

技術論文

水田におけるスラグ肥料からの植物栄養元素の溶出

Elution of Plant Nutrition Elements from Steel Slag Fertilizers in Paddy Field

伊藤 公夫*
Kimio ITO

抄 録

高炉水砕スラグ、熔銑予備処理脱りんスラグ、転炉脱炭スラグをそれぞれ原料とする3種類の粒状肥料の断面を露出させた水田静置用試料を作製した。75日間水田土壌に静置して試験前後での肥料断面に含まれる植物栄養元素の分布、量をEPMA解析した。高炉水砕スラグを原料とする肥料はCa, Si, Mg, Alが共存する非結晶性の物質で構成されていると考えられた。製鋼スラグである熔銑予備処理脱りんスラグおよび転炉脱炭スラグを原料とする肥料では、多様な微細組織が観察されたが、“Ca, Si, Pが共存する”組織がCa, SiのみならずPの溶出に重要な役割を担っていることが明らかになった。この“Ca, Si, Pが共存する”組織の構成物質として $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体が考えられる。

Abstract

Three fertilizer specimens, made from granulated blast furnace slag, dephosphorization slag or decarburization slag, were prepared to expose their cross section plane to paddy water. These fertilizer specimens were set in paddy soil for 75 days. Distribution and amounts of plant nutrition elements in the cross section plane before and after setting in paddy soil were analyzed by EPMA. Granulated blast furnace slag was composed of non-crystalline matters containing Ca, Si, Mg and Al homogeneously. There were many microstructures in dephosphorization slag and decarburization slag which are categorized as steel-making slag. Ca, Si and P-coexisting microstructures are important for P elution as well as Ca and Si elution from dephosphorization slag and decarburization slag. Candidate matter composing Ca, Si and P-coexisting microstructures is $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ solid solution.

1. 緒 言

高炉を用いる製鉄プロセスで発生する鉄鋼スラグには高炉スラグと製鋼スラグがある。

高炉でコークスと焼結鉱から熔銑がつくられる際、副産物として得られるのが高炉スラグである。高炉スラグには水をかけて急冷して得られる高炉水砕スラグと大気下で徐冷して得られる高炉徐冷スラグがある。熔銑に石灰等を加えてりんやけい素を取り除く際、副産物として得られるのが熔銑予備処理スラグである。予備処理した熔銑を転炉で酸素や石灰を加えて脱炭して鋼をつくる際、副産物として得られるのが転炉スラグである。熔銑予備処理スラグと転炉スラグは製鋼スラグともいう。製鋼スラグには大気下で徐冷されるものと水冷されるものがある。2019年度の鉄鋼スラグ統計年報によると、わが国では粗鋼の生産量が年

間9843万トンであるのに対して、高炉水砕スラグは年間1911万トン、高炉徐冷スラグは年間364万トン、製鋼スラグは年間1342万トン発生している。粗鋼1トン当たり高炉スラグが231kg、製鋼スラグが136kg、合計367kgの鉄鋼スラグが発生している計算になる。

高炉スラグと製鋼スラグは肥料取締法で定められた特殊肥料、普通肥料の原料として用いられている。2019年度の鉄鋼スラグ統計年報によると肥料・土壌改良材に用いられる高炉スラグは年間14万トン、製鋼スラグは12万トンであり、それぞれ高炉スラグ発生量の0.9%、製鋼スラグ発生量の0.6%と極めて少ない。高炉スラグにはCa, Si, Mg、製鋼スラグにはCa, Si, P, Mg, Fe, Mn, Bなどの植物の栄養となる元素が含まれている。高炉スラグと比較して製鋼スラグは多種類の植物に有効な元素を含むことから、製鋼スラグを肥料用途に活用できないかということ

* 日鉄テクノロジー(株) 富津事業所 資源・プロセスソリューション部 専門主幹 工学博士 千葉県富津市新富20-1 〒293-0011

表1 肥料分析法(1992)²⁾に記載された溶出試験に用いる試料の粒径と溶出液Particle size and eluent for elution test described in methods of fertilizer analysis (1992)²⁾

Analysis item	Particle size of sample	Eluent
Soluble silicate Soluble lime Soluble magnesia	Passing through 210 μ m sieve	0.5N HCl
Citric acid soluble phosphate Citric acid soluble magnesia Citric acid soluble manganese Citric acid soluble boron		2% citric acid

本研究を実施した。植物学や農業分野では植物に栄養となる元素を“植物栄養素”と表記するが、本稿では“植物栄養元素”と表記する。また、高炉スラグと製鋼スラグを原料とする肥料を“スラグ肥料”と表記する。

肥料に含まれる植物栄養元素の含有量の多くは、肥料分析法(1992)²⁾で定められた溶出試験により分析されている。スラグ肥料の溶出試験による分析で用いられる試料の粒径と溶出液を表1に示す。

溶出試験ではスラグ肥料を粉砕して210 μ mの篩を通過した微細な試料が用いられる。比表面積が大きいので、溶出しやすい形状といえる。溶出液には0.5N塩酸や2%クエン酸(pH2.1)のような、溶出性の高い溶液が使用され、かつ、振り混ぜる条件で1時間程度溶出を行うことが多く、加速試験となっている。実際の水田においては肥料は静置されており、水田の水のpHは通常、中性近傍であることから、分析で用いる溶出試験とは異なる穏やかな条件でスラグ肥料から植物栄養元素が長期間かけて徐々に溶出していると考えられる。そこで、実際の水田においてスラグ肥料からの植物栄養元素の溶出を調べることにした。本稿の試験内容は、参照文献3)で報告している。参照文献3)では3mm×3mmの肥料断面のEPMA画像を用いて元素溶出を説明した。本稿では、350 μ m×350 μ mのEPMA画像を用いてスラグ微細組織からの植物栄養元素の溶出を詳細に説明する。

2. 本 論

2.1 スラグ肥料水田静置試験の準備

2.1.1 水田静置用試料の作製

水田に静置するスラグ肥料として、3種類のスラグ(高炉水砕スラグ(granulated blast furnace slag)、熔銑予備処理脱りんスラグ(dephosphorization slag)、転炉脱炭スラグ(decarbonization slag))を原料とする肥料を用意した。いずれも各スラグを粉砕して微細粒にしたものをペレタイザーを用いて粒径約3mmの球形に造粒したものである。粉砕して微細粒にしたのち造粒したスラグ肥料を試験に用いることで、各スラグを構成する多様な微細組織を造粒した肥料に含ませることができ、かつ、比表面積を高めることで、

多様な微細組織からの元素溶出をEPMAで効率的に調べることができると考えた。

各スラグ肥料の粒を10粒ずつ底面からの距離がほぼ同じになるように円柱状の樹脂(エポキシ)に包埋した。これらスラグ肥料を包埋した円柱状の樹脂を上面から平面研削して円形の肥料断面を露出させた。肥料断面が露出した面をガラス板上でダイヤモンドペーストを用いて研磨し、平滑な肥料断面が露出したスラグ肥料の樹脂包埋試料を作製した。樹脂包埋試料の肥料断面が露出した面をコーターを用いて金蒸着した。割れ等が発生していない肥料粒を選んで、肥料の露出断面の全域(円状)が入る3mm×3mmの領域と、微細組織を観察する350 μ m×350 μ mの領域のCa, Si, P, Fe, Mn, Mg, Al, O元素分布のEPMA画像をJXA-8621MX(JEOL)を用いて取得した。EPMA画像取得後、ティッシュペーパーとダイヤモンドペーストを用いて金蒸着膜を除去した。金蒸着膜を除去したスラグ肥料の樹脂包埋試料を水田静置試験に用いた。

2.1.2 水田への静置と回収

スラグ肥料の樹脂包埋試料(水田静置前)を図1に示す。湛水した水田土壌に肥料露出面が土壌表面と同じレベルとなるように樹脂包埋試料を設置して水田静置状態でのスラグ肥料の溶出試験を開始した(図2)。



図1 スラグ肥料の樹脂包埋試料(水田静置前)
Steel slag fertilizers – embedded resin specimen before setting in paddy soil



図2 水田に設置したスラグ肥料の樹脂包埋試料
Steel slag fertilizers – embedded resin specimen after setting in paddy soil

75日間水田に静置後、各スラグ肥料の樹脂包埋試料を回収した。蒸留水で樹脂包埋試料をすすいで付着した泥等を除いたのち、肥料露出断面に付着物がある場合は、ピンセット、蒸留水で湿らしたキムワイプ、脱脂綿等を用いて付着物を丁寧に取り除いた。各スラグ肥料の樹脂包埋試料の上面を、再び、コーターを用いて金蒸着した後、水田静置前に解析したものと同一肥料粒断面の同じ位置で、3mm×3mmの領域と350 μ m×350 μ mの領域で、水田静置後の各元素のEPMA画像を取得した。本稿では350 μ m×350 μ mの領域のEPMA解析結果を示す。

2.2 EPMA 解析結果

水田静置試験前後のEPMA画像を比較することにより、スラグ肥料のどの微細組織から植物栄養元素が溶出しているのかを調べた。EPMA画像では、元素の量が多い順に、白 (white)、ピンク (pink)、赤 (red)、オレンジ (orange)、黄 (yellow)、黄緑 (yellowish green)、青緑 (turquoise blue)、水色 (light blue)、青 (blue)、濃青 (dark blue)、黒 (black) (黒は不検出) と色付けされている。各元素ごとに試験前後の比較をしやすくするために色付けたため、異なる元素間では、元素量の比較はできないことに注意いただきたい。以下に各スラグ肥料の水田静置試験前後のEPMA画像を示すが、高炉水砕スラグを原料とする肥料についてはCa, Si, Mg, Al, O、製鋼スラグを原料とする肥料についてはCa, Si, P, Fe, Mn, Mg, Al, Oを解析対象の元素とした。同じ位置で水田静置試験前後の各元素量を比較し、試験後の元素量が試験前の元素量より減少している場合、この元素が溶出したものとみなした。

図3は高炉水砕スラグ、図4は熔銑予備処理脱りんスラグ、図5は転炉脱炭スラグを原料とするスラグ肥料の水田静置試験前後のEPMA画像である。

図3～図5より、水田静置試験前の各肥料の組織については、以下の特徴がみられた。

高炉水砕スラグを原料とする肥料の組織の特徴

- “Ca, Si, Mg, Alが共存する”同一組成の均質な組織で構成されている。

熔銑予備処理脱りんスラグを原料とする肥料の組織の特徴

- Siは“Caが存在する”組織に検出される。
- Pは“CaとSiが共存する”組織に検出される。
- “Ca, Si, Pが共存する”組織は、“Feを含む”組織と接する位置に存在する。

転炉脱炭スラグを原料とする肥料の組織の特徴

- Siは“Caが存在する”組織に検出される。
- Pは“Caが存在する”組織に検出される。そのうち、ほとんどのPは“CaとSiが共存する”組織に検出される。
- Mnは“Feが存在する”組織に検出される。
- “Ca, Si, Pが共存する”組織は、“Feを含む”組織、あるいは“FeとMnが共存する”組織と接する位置に存在す

る。

各スラグ肥料からの元素の溶出に関して、以下考察する。

2.3 考察

高炉水砕スラグは水で急冷することにより得られるため、Ca, Si, Mg, Al, Oを含む均質な非結晶性物質で構成されている³⁾。図3で試験前後のEPMA解析を比較すると、Caの含有量が減っており、水田静置によりCaが溶出したと考えられる。Siに関しては若干減っているが、水田静置によるSi溶出量は多くはないことが考えられる。

熔銑予備処理スラグを原料とする肥料と転炉脱炭スラグを原料とする肥料に関しては、図4、図5より、Ca, Siが溶出するのはPと共存する組織に多いことがわかった。そこで、水田静置試験前に“Ca, Si, Pが共存する”組織で観察された元素とEPMA画像での色、および、Ca, Si, Pの溶出性(○溶出した、×溶出しなかった)を表2に整理した。表2の1列目の丸囲い番号は各スラグを原料とする肥料のEPMA画像(図3～図5)の図中に記入した各組織の番号を表す。

今回試験に用いた熔銑予備処理スラグを原料とする肥料と転炉脱炭スラグを原料とする肥料において“Ca, Si, Pが共存する”組織が観察され、3種類あった。どの“Ca, Si, Pが共存する”組織からも、75日間の水田静置によってCa, Si, Pが溶出した。したがって、熔銑予備処理スラグを原料とする肥料と転炉脱炭スラグを原料とする肥料において、“Ca, Si, Pが共存する”組織がCa, Si, Pの溶出に重要な役割を担っていると考えられる。

この“Ca, Si, Pが共存する”組織の構成物質の候補として $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体が考えられる⁴⁾。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体に関連する結晶性物質としてSilicocarnotite ($5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) と Nargelschmittite ($7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) が知られているが、X線回折で調べたところ、これらは検出されなかった。

転炉脱炭スラグを原料とする肥料には“Ca, Fe, Mn, Alが共存する”組織があり、この組織の中に“Ca, Si, Pが共存する”組織が島状に点在していた。75日間水田静置後に“Ca, Si, Pが共存する”組織は溶出して消失したが、“Ca, Fe, Mn, Alが共存する”組織は溶出せず残っていた。

“Ca, Si, Pが共存する”組織を内含する“Feを含む”組織に含まれる元素の溶出性(○溶出した、×溶出しなかった)を表3に整理した。表3において1列目のアルファベット記号は図5に記入した組織のアルファベット記号である。

転炉脱炭スラグを原料とする肥料には“Ca, Fe, Mn, Mgが共存する”組織があり、この組織と接して“Ca, Si, Pが共存する”組織が観察された。75日間水田静置後にこの“Ca, Si, Pが共存する”組織は溶出して消失したが、“Ca, Fe, Mn, Mgが共存する”組織は溶出せず残っていた。

“Ca, Si, Pが共存する”組織と接する“Feを含む”組織と、

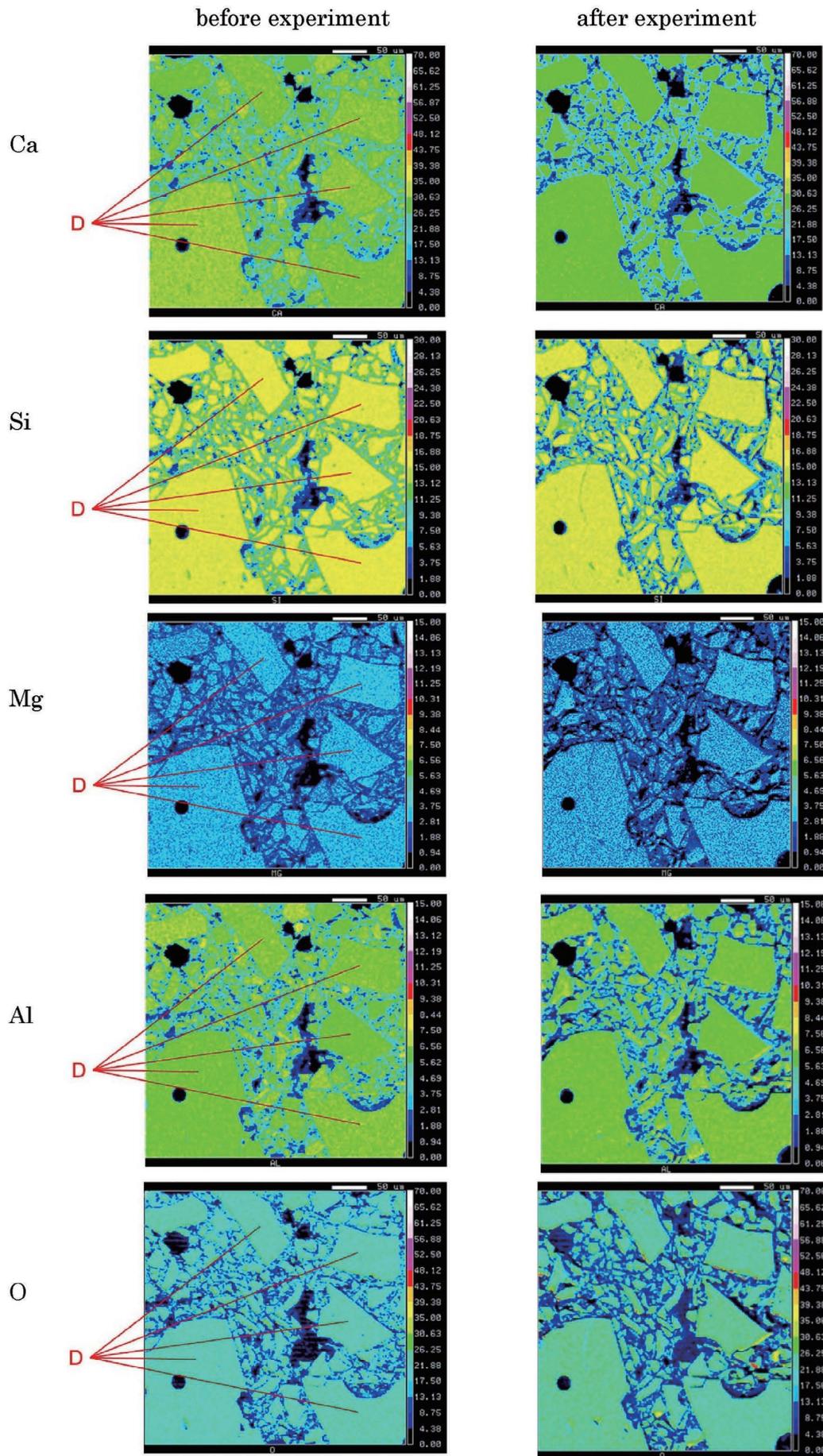


図3 高炉水砕スラグを原料とする肥料のEPMA画像 (350 μ m \times 350 μ m)
EPMA mapping (350 μ m \times 350 μ m) of fertilizer made from granulated blast furnace slag

この組織に含まれる元素の溶出性 (○溶出した, ×溶出しなかった)を表4に示す。表4において1列目のアルファベット記号は図5に記入した組織のアルファベット記号である。

次に, 各スラグを原料とする肥料で試験前に観察された“Ca, Siは含むがPは含まない”組織におけるCa, Siの溶出性 (○溶出した, ×溶出しなかった)を表5に示す。表5において1列目のアルファベット記号は各スラグを原料とする肥料のEPMA画像ごと(図3~図5)に, 図中に記入した各組織のアルファベット記号である。

スラグからCa, Siが溶出する原因物質として, ダイカルシウムシリケート $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が知られている。参照文献3)でもX線回折により結晶性物質である Ca_2SiO_4 が検出されたことを報告した。しかし, 表5からわかるように, “Ca, Si, Oのみが共存する”組織は今回EPMA解析したスラグ肥料には観察できなかった。ダイカルシウムシリケート $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ はスラグの構成物質としてよく知られている物質ではあるが, EPMAの観察結果より, 本研究で解析した熔銑予備処理脱りんスラグ, 転炉脱炭スラグでは少なくと

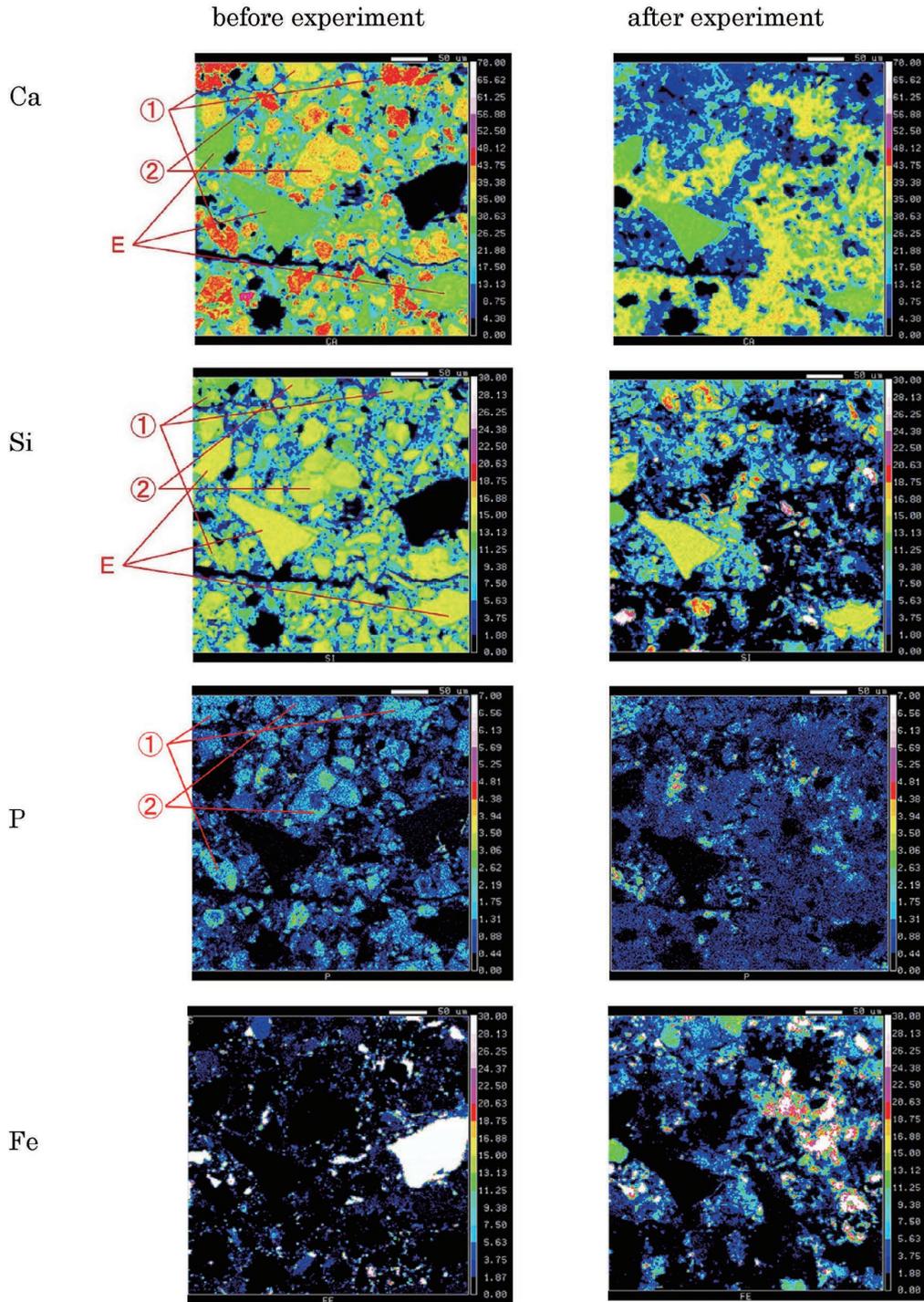


図4 熔銑予備処理脱りんスラグを原料とする肥料のEPMA画像 (350 μm ×350 μm)
EPMA mapping (350 μm ×350 μm) of fertilizer made from dephosphorization slag

もダイカルシウムシリケート $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のみからなる微細組織は存在していないと考えられる。

表2と表5を比較するとわかるように表5の“Ca, Siを含みPを含まない”組織はいずれもAlを含んでおり, Ca, Siは溶出しなかった。Pの代わりにAlが共存することでCa, Siの溶出が抑制される可能性も考えられる。

表3と表5を比較すると, “Ca, Siが共存する”組織からCa, Siが溶出する第一の条件は“Pが共存する”ことである。

製鋼スラグを原料とする肥料において, “Ca, Si, Pが共存する”組織がCa, SiのみならずPの溶出に重要な役割を果たしていると結論付けられる。

3. 結 言

高炉水砕スラグ, 熔銑予備処理脱りんスラグ, 転炉脱炭スラグをそれぞれ原料とする3種類の粒状肥料の断面を露出させた水田静置用試料を作製した。75日間水田土壌に

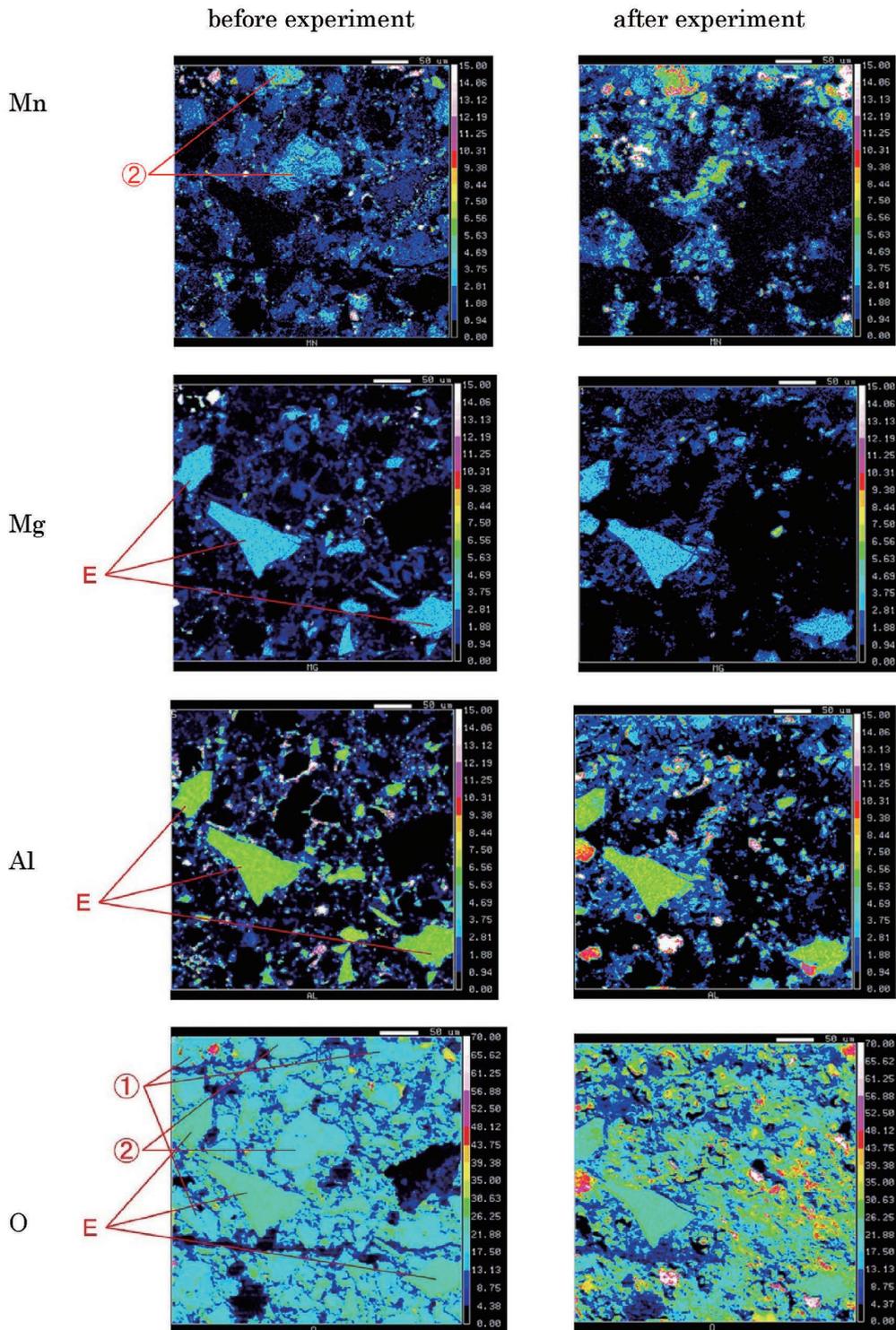


図4 熔銑予備処理脱りんスラグを原料とする肥料の EPMA 画像 ($350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$) (続き)
EPMA mapping ($350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$) of fertilizer made from dephosphorization slag (Continued)

静置して試験前後での肥料断面に含まれる植物栄養元素の分布、量をEPMA解析した。高炉水砕スラグを原料とする肥料はCa, Si, Mg, Alが共存する非結晶性の物質で構成されていると考えられた。製鋼スラグである熔銑予備処理脱りんスラグおよび転炉脱炭スラグを原料とする肥料では、多様な微細組織が観察されたが、“Ca, Si, Pが共存す

る”組織がCa, SiのみならずPの溶出に重要な役割を担っていることが明らかになった。この“Ca, Si, Pが共存する”組織の構成物質として $2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$ 固溶体が考えられる。

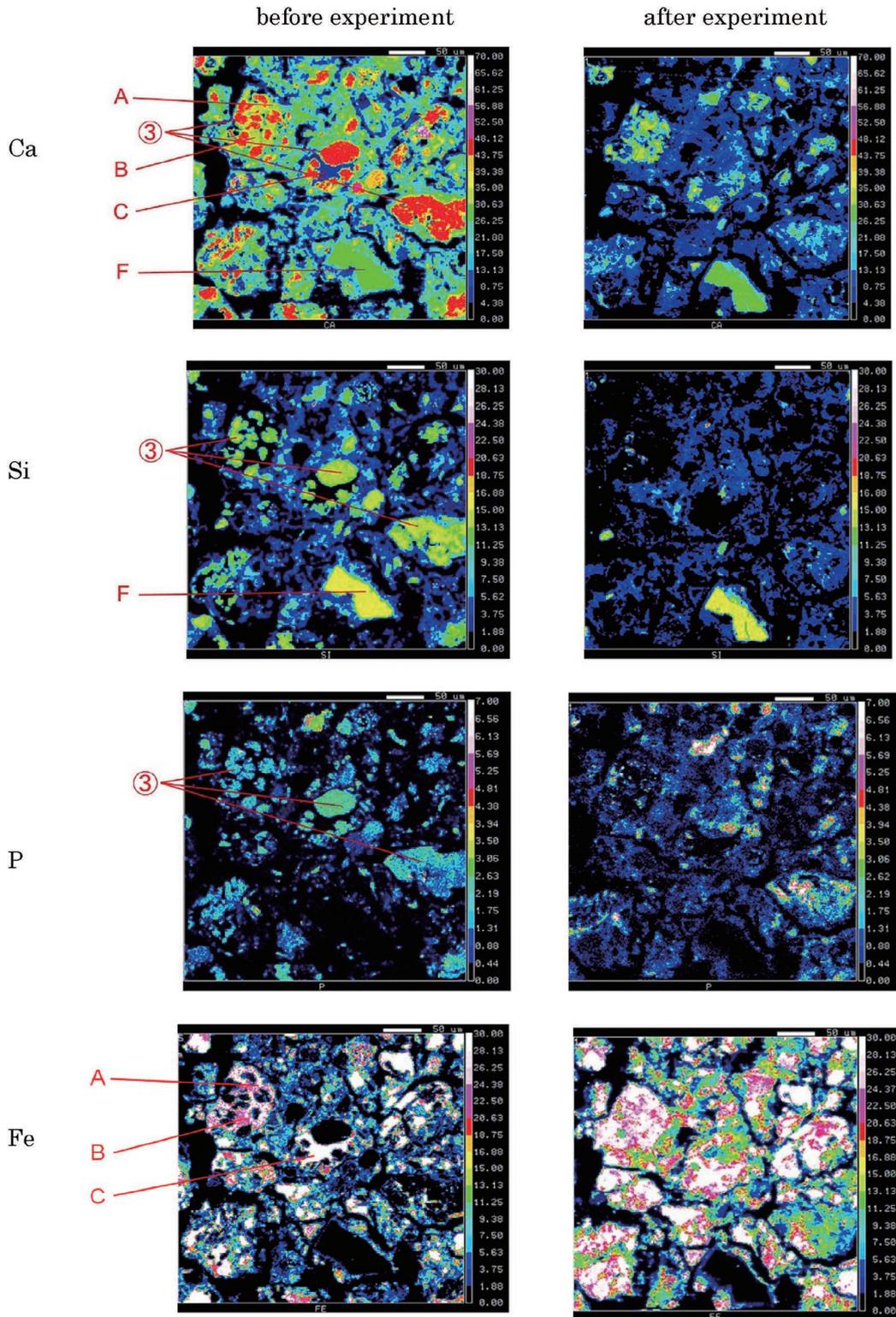


図5 転炉脱炭スラグを原料とする肥料のEPMA画像(350 μ m \times 350 μ m)
EPMA mapping (350 μ m \times 350 μ m) of fertilizer made from decarburization slag

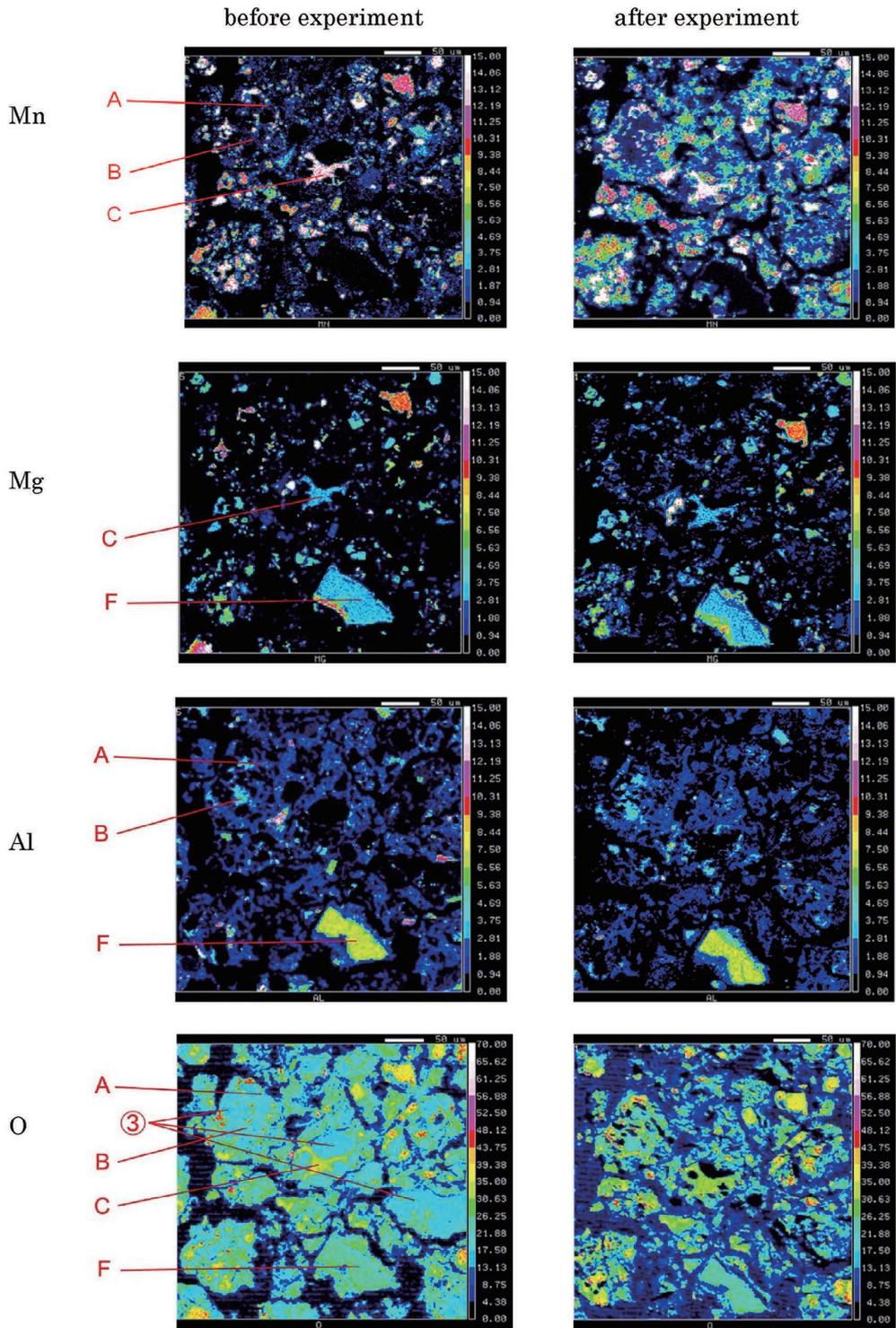


図5 転炉脱炭スラグを原料とする肥料の EPMA 画像 (350 μm×350 μm) (続き)
 EPMA mapping (350 μm×350 μm) of fertilizer made from decarburization slag (Continued)

表2 “Ca, Si, P が共存する” 組織
Ca, Si, P - coexisting microstructure

	Ca	Si	P	Fe	Mn	Mg	Al	O	solubility
dephosphorization slag (2 types)									
①	Ca	Si	P					O	○
②	Ca	Si	P		Mn			O	○
decarburization slag (1 type)									
③	Ca	Si	P					O	○

表3 “Ca, Si, P が共存する” 組織を内含する “Fe を含む” 組織
Fe - containing microstructure in which Ca, Si, P - coexisting microstructure exists

	Ca	Si	P	Fe	Mn	Mg	Al	O	solubility
decarburization slag (2 types)									
A	Ca			Fe	Mn		Al	O	X
B	Ca			Fe	Mn		Al	O	X

表4 “Ca, Si, P が共存する” 組織と接する “Fe を含む” 組織
Fe - containing microstructure which contacts with Ca, Si, P - coexisting microstructure

	Ca	Si	P	Fe	Mn	Mg	Al	O	solubility
decarburization slag (1 type)									
C	Ca			Fe	Mn	Mg		O	X

表5 “Ca, Si を含み P を含まない” 組織
Ca, Si - containing microstructure which does not contain P

	Ca	Si	P	Fe	Mn	Mg	Al	O	solubility
granulated blast furnace slag (1 type)									
D	Ca	Si				Mg	Al	O	X
dephosphorization slag (1 type)									
E	Ca	Si				Mg	Al	O	X
decarburization slag (1 type)									
F	Ca	Si				Mg	Al	O	X

参照文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会：2019 年度 鉄鋼スラグ統計年報
<http://www.slg.jp/slag/statistics/index.html>
- 2) 肥料分析法（農林水産省農業環境技術研究所法）1992 年版
- 3) Ito K., Endoh K., Shiratori Y., Inubushi K.: Soil Science and Plant Nutrition. 61, 835-845 (2015)
- 4) Gao X., Maruoka N., Kim S.J., Ueda S., Kitamura S.: Journal of Sustainable Metallurgy. 1, 304-313 (2015)



伊藤公夫 Kimio ITO
日鉄テクノロジー(株)
富津事業所 資源・プロセスソリューション部
専門主幹 工学博士
千葉県富津市新富20-1 〒293-0011