

製鋼スラグから人工海水への成分溶出挙動

二塚 貴之*・桑田 清輝*²・三木 貴博*³・長坂 徹也*³・日野 光兀*³

Dissolution Behavior of Elements in Steelmaking Slag into Artificial Seawater

Takayuki FUTATSUKA, Kiyoteru SHITOGIDEN, Takahiro MIKI, Tetsuya NAGASAKA and Mitsutaka HINO

Synopsis : Suppression of CO₂ and slag discharged from iron- and steelmaking processes are some of the typical biggest issues for the protection of global environment and sustainable growth of steelmaking industry. Utilization of active phytoplankton propagation will be one of the best options, to stabilize and reduce carbon dioxide with great efficiency.

Inorganic minerals such as C, N, Si, P, and Fe are necessary, for phytoplankton to grow. It is crucial for effective supply of nutrition to understand the dissolution mechanism of elements from steelmaking slags into seawater. At first, the morphology of the precipitated phases in steelmaking slags during cooling period was investigated in the present work. It was continued to compare the dissolution behavior of some elements from steelmaking slags and pure substances such as 4CaO·P₂O₅, 3CaO·P₂O₅ and 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ (2.8 mass% P) solid solution phase into artificial seawater for understanding their dissolution possibility.

The dissolution behavior of elements such as phosphorus are strongly dependent of phase present in steelmaking slag. It was confirmed that the dissolution of component in steelmaking slag was observed such that enough amount of nutrition for phytoplankton multiplication can be supplied from steelmaking slag.

Key words: steelmaking slag; phytoplankton; nutrition; seawater; carbon dioxide.

1. 緒言

CO₂による地球温暖化の問題は深刻であり、我が国も具体的な対応をせまられている。現在、地球温暖化対策として、省エネルギー技術改良や資源循環型社会システム構築などによってCO₂排出量を低下させるか、CO₂を固定・回収する技術が必要不可欠なものとなってきている。この技術は簡易的に物理的固定化技術（廃坑、油田、深海への貯蔵など）、化学的固定化技術（炭酸塩化、人工光合成、メタノール生成など）、生物的固定化技術（森林生態系修復による植生による光合成能の利用など）の3つに分けることができ、現在、さらに海洋を利用したCO₂固定が提案されている。しかし、中には、別の難処理廃棄物を生じたり、食糧生産と矛盾したり、生態系破壊を生じかねない方法もある。地球生態系との共生を目指すならば、徹底した資源循環と広域生態系の修復保全が必要であろう。環境や生態系にやさしい方法は、概して遅効的であり、また、巨大規模でなければ実際的な効果を発揮し得ない。そのためには慎重に基礎研究を積み重ねる忍耐と、巨額の実施コストを要する。もしCO₂削減のほかに、廃棄物再資源化、食糧生産、広域生態系の修復保全なども同時に実現できれば、コストパフォーマンスは格段によくなる。

海洋を利用したCO₂固定技術は、光合成を利用する藻類

等のCO₂固定能の高い生物を育成することによってCO₂を吸収させ、CO₂を固定化させるとともに、有用物質として再資源化する方法であり、現在多くの基礎研究がなされている¹⁻³⁾。光合成の過程は、クリーンかつ省エネルギー的な、自然界の二酸化炭素固定化システムであり、それと同時に、有用物質の効率的生産をも行う極めて優れたシステムといえることができる。よって、微細藻類の大量培養技術開発は、地球環境改善に役立つとともに、これを利用して食糧あるいは燃料油等エネルギー資源の生産にも寄与するものとして、大きな期待が寄せられている。

海洋性植物プランクトンの多くは、夏場などの好気象条件下では、1日で1、2回細胞分裂を起こし増殖する。その時プランクトンが体内に取込む栄養素は、元素比でFe:P:Si:N:C:O=0.001:1:15:16:106:212 (Redfield's ratio)⁴⁻⁷⁾である。すなわち、鉄を海水中に1モル供給すると、もしこれをすべてプランクトン増殖に利用できたとすると、その体内にCO₂を106000モル吸収できることになる。しかし実際の海域では、海域により、不足している栄養素の種類は異なるが、増殖のために必要なマイクロ栄養塩である鉄や、マクロ栄養塩であるりん酸、珪酸、アンモニア、硝酸などのイオン濃度が極端に不足していて、それらの貧栄養素の供給が律速となり、増殖が困難となっている。

一方、鉄鋼産業の副産物である鉄鋼スラグは「天然資源

平成 14 年 8 月 1 日 受付 平成 14 年 12 月 16 日 受理 (Received on Aug. 1, 2002; Accepted on Dec. 16, 2002)

* 東北大学大学院生 (現: NKK 福山製鉄所) (Graduate Student, Tohoku University, now Fukuyama Works, NKK Corp.)

* 2 東北大学大学院生 (現: 日本冶金工業 (株) 川崎製造所) (Graduate Student, Tohoku University, now Kawasaki Works, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

* 3 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, 02 Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

保護による環境保全」の観点から重要な資源である。その利用はセメント用原料などとして促進されているが、日本ではまだ年間100万トンは産業廃棄物として処理されているのが現状であり、今後さらなる有効利用技術開発が望まれている。製鋼スラグは、海洋植物プランクトン増殖に必要な栄養塩を多く含んでおり、しかも、安価で大量に発生しているが、まだこの分野では十分に利用されていない。製鋼スラグはイオン性結晶から構成されていることから、海水への栄養塩溶出も容易であると考えられる。実際、Nakamura *et al.*⁸⁾によって、鉄鋼スラグに含有される各元素を海水中に溶出させると植物性プランクトンの増殖能力が高まったという報告もなされている。

日本鉄鋼協会学術部門社会鉄鋼工学会「製鋼スラグを栄養源として利用した海洋植物プランクトン増殖によるCO₂固定化研究会」では、海洋植物の光合成機能を利用する際、循環型経済システム構築過程の中に、製鉄産業における副産物である、鉄鋼スラグのさらなる有効利用を、地球環境保護対策用のために組み込み、鉄鋼スラグを海洋に投入し、海洋プランクトンの増殖用栄養源として利用し、大気中のCO₂を大量に固定化することを提案している。著者らの研究グループでは、製鋼スラグ中の各構成元素の存在形態および人工海水へのスラグ成分の溶出挙動を調査した。

2. 実験方法

実験試料としては、日本国内高炉メーカー6社から提供された14種の溶銑予備処理スラグ、13種の転炉スラグを使用した。製鋼スラグを樹脂埋めした後、精密カッターで適当なサイズに切断し、断面をエメリー紙(#F1~#4000)で研磨し、炭素蒸着してチャージアップを防止した後、EPMAでP, Ca, Si, Feの4元素について定量分析した。また、一部の試料に関しては、Fの分析も行った。

製鋼スラグからの溶出試験は振動装置と水温調節装置を用い、293Kで実験を行った。海水保持容器としてテフロン製容器を用い、270メッシュ以下に整粒したスラグ粉末試料各1.0gを容器内に入れ、人工海水(千寿製薬株式会社, MARINE ART SF) 500mlを注入し、装置内で振動速度80rpmで振動させた。また、実験環境を実際の海水に近づけるため、塩酸をマイクロピペットで加え、Caの溶出によるpH上昇を抑え、溶出実験中のpHを常に8に保持した。また、実験中はテフロン製容器に栓をして、密閉状態で行った。人工海水中のFe, P, Ca, Si, Mn, Mgの溶出濃度変化をICP(高周波誘導結合プラズマ発光分析)法により定量した。また、F濃度はフッ素イオン電極を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

まず、溶銑予備処理スラグのEPMA分析の組織写真を示す。組成が大きく異なる試料P10, P11のEPMAによるマッピング図をFig. 1, 2に示す。試料P10, P11を比較すると、平均りん濃度が高い試料P11では、りんが約十数%にも濃縮された相が観察される。このようなりん濃縮相にはほとんど鉄、シリコンが観察されない。一方試料P10については、P11ほど高いりん濃度を含有する相は認められないが、りんを数%含有する相がかなり均一に分散している様子が観察される。この相でも鉄はほとんど含まれていないことが観察された。

次に、転炉スラグのEPMA分析による組織写真の典型的な例をFig. 3(C2, 急冷), Fig. 4(C13, 徐冷)に示す。これらのスラグは、3.1から3.5のほぼ一定の塩基度(CaO/SiO₂ in mass%)であり、酸化鉄濃度も同程度であるが、りん酸濃度は異なっている。

Fig. 3に示したC2の組織は、今回調査した転炉スラグにおける代表的組織である。すなわち、各成分の偏析が顕著に認められるが、各相は極めて微細に混在しているのが共通の特徴であった。極端にりんが濃縮された相が認められる場合もあったが、数ミクロン程度の微細粒子として分散しており、数百ミクロン程度に粗大化した相が認められることは希であった。これに対してFig. 4に示したC13は、各組織が明瞭に区別できる程度に粗大化している。しかしながら、トータルのりん酸濃度が2.1mass%と低いこともあり、りんが高濃度で濃縮した相は認められない。このように、スラグの冷却速度が相の大きさに、極めて大きな影響を及ぼすことがわかった。

同様の観察をすべての試料に対して行ったところ、スラグ中に存在する相を、A:りんが10mass%以上に濃縮され、鉄、シリコンをほとんど含有しない相、B:カルシウム、シリコンが主成分でりんを数mass%程度含有し、鉄をほとんど含有しない相、C:ほとんど純粋なFe₂O₃に近い組成の相、D:そのほかの相、の4つに大別できることがわかった。その分類した表をTable 1に示す。BとDの相は、組織が非常に微細であり、複数の結晶相より構成されているように観察される。Dの相は、鉄に富み、りんをほとんど含有しないのが特徴である。AとBの相の組成分析値をCaO-SiO₂-P₂O₅系、CとDの相の組成分析値をCaO-SiO₂-Fe₂O₃系の両3元系に組成換算し、両状態図上にプロットした。それらをFig. 5, 6に示す。ただし、CaO, SiO₂, P₂O₅もしくはCaO, SiO₂, Fe₂O₃のmass%の合計が80mass%未満の相は、3元系状態図上にはプロットしなかった。

これらの図より、りんが著しく濃縮したA相の組成は4CaO·P₂O₅の組成に近いことが判明した。また、B相の組成は、2CaO·SiO₂および3CaO·SiO₂に相当する組成の周囲に分布していることが判明した。4CaO·P₂O₅にはSiO₂が固

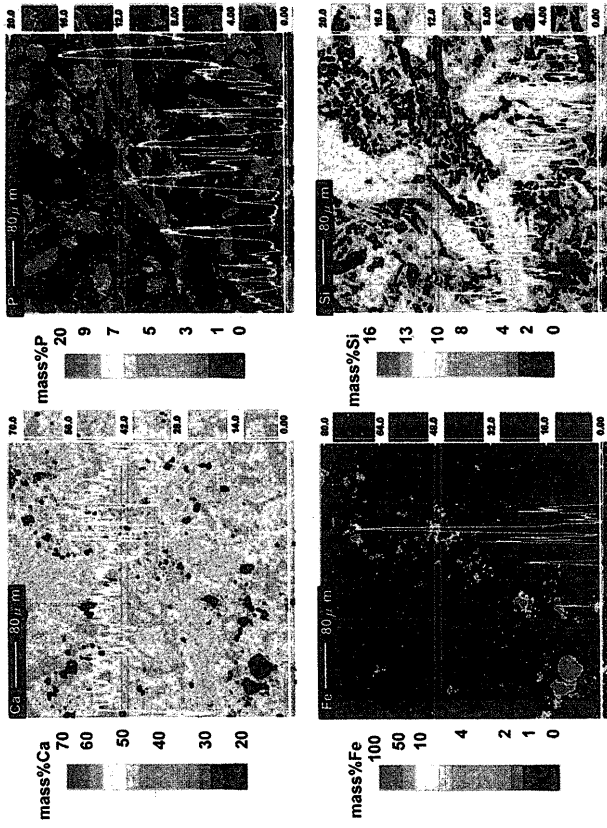


Fig. 2. EPMA mapping image of hot metal treatment slag sample P11.

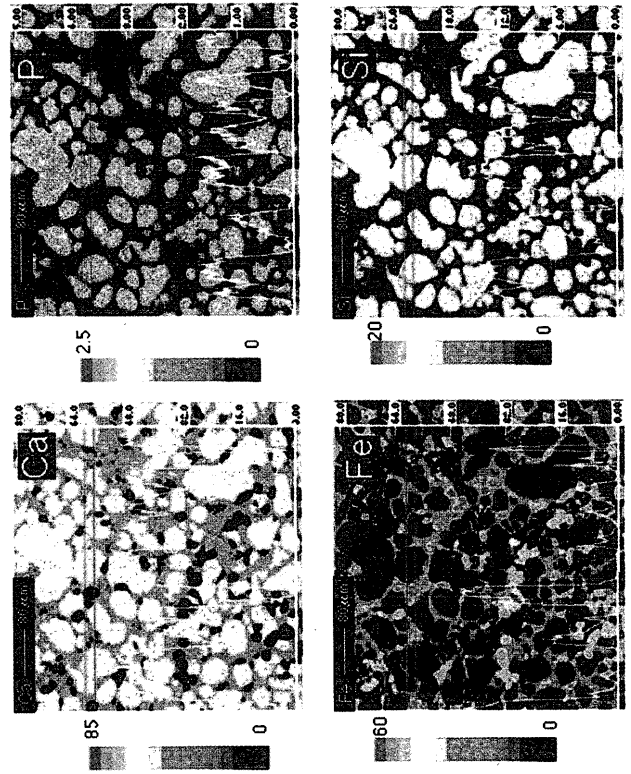


Fig. 4. EPMA mapping image of converter slag sample C13.

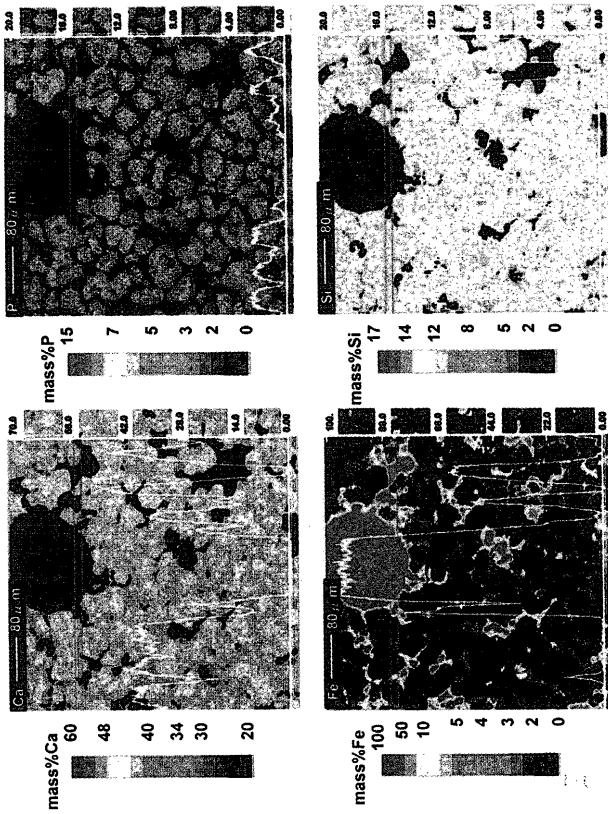


Fig. 1. EPMA mapping image of hot metal treatment slag sample P10.

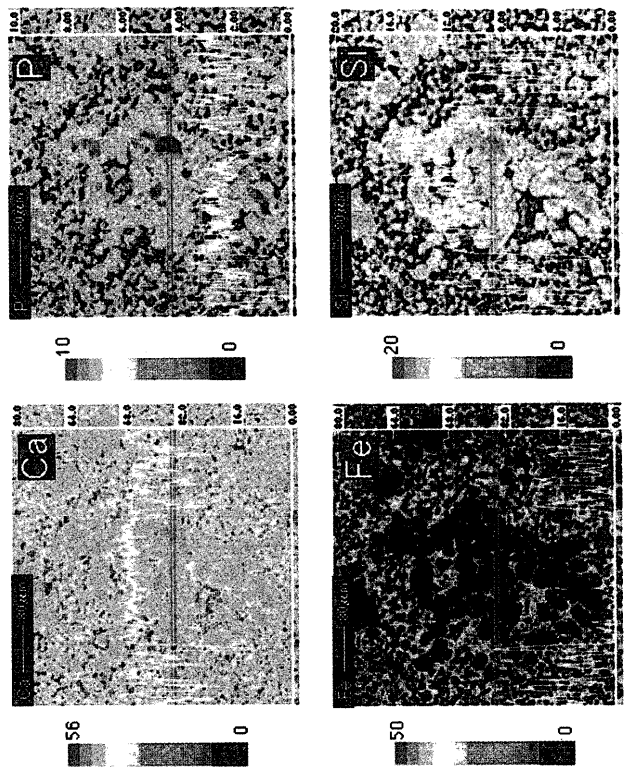
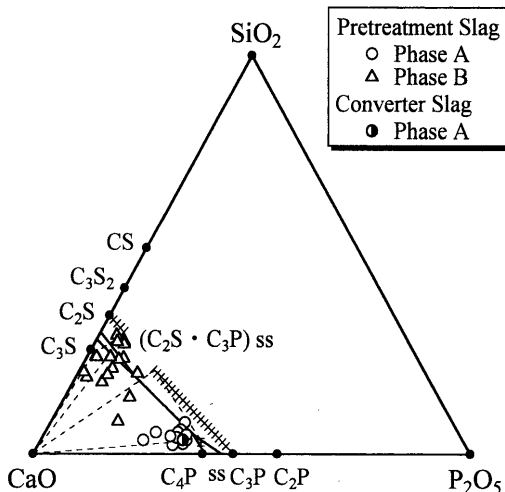
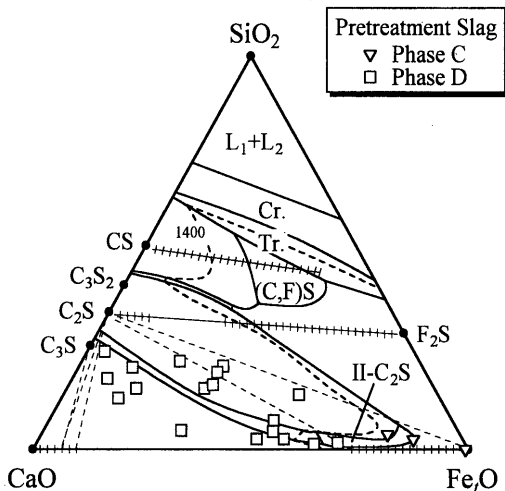


Fig. 3. EPMA mapping image of converter slag sample C2.

Table 1. Phases observed in steelmaking slags.

Phase	P	Ca	Si	Fe
A	◎	○	△	×
B	○	○	○	×
C	×	×	×	◎
D	△×	○	○△	○△

Fig. 5. Composition of phase A and B in steelmaking slags regarded as CaO-SiO₂-P₂O₅ ternary system.Fig. 6. Composition of phase C and D in steelmaking slags regarded as CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary system.

溶することが知られており、また $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と広い組成範囲にわたって固溶体を形成することが報告されており、Fig. 5 上でも、定量したスラグ組成は、これら固溶体と CaO との混合相として、状態図上に分布していることがよく確認できた。ところで、CaO-SiO₂ 系状態図によれば、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は 1250°C 以上で安定であり、定量したスラグ相の一部の組成は凝固過程で $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ から CaO と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に分解した可能性もある。

また Fig. 6 にプロットした点については、極端に酸化鉄濃度が高い相は凝固中に析出したと思われるウスタイト相

と推定された。それ以外のプロットは、スラグが冷却される過程で初晶として析出した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ や $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ や $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体、あるいは未浄化 CaO より成る混合組織と考えられた。特徴的なことはこの液相と思われる相にりんがほとんど含有されないことであった。

転炉スラグから人工海水への成分溶出挙動を Fig. 7 に示す。溶銑予備処理スラグからの溶出挙動は転炉スラグからのものと同様であった。Fe の溶出挙動については、各試料間の差はほとんど認められなかった。またどの試料も溶出速度が非常に遅く、30 日経過しても最大値が 0.2 ppm 程度であった。Mn の溶出挙動も Fe と同様に溶出量は微量であった。Mg の溶出については、人工海水中での Mg 濃度が顕著に高く、Mg はほとんど溶出していなかった。Ca 濃度についてみると、溶出濃度はどの試料も最初の 1~2 日で大きく増加していた。この Ca 溶出による人工海水の pH 上昇を抑えるために塩酸を加えたので、累積塩酸滴下量もこの時大きく増加した。しかし約 1 週間程度経過すると、溶出 Ca 濃度はほぼ一定値になった。この値は、試料によって、約 500 から 1100 ppm の幅で出現したが、これは各スラグに含有される Ca 量に差異が存在したためと考えられる。F の溶出挙動について見てみると、初期に速く溶出し、時間の経過とともに溶出速度が遅くなっていくことが判明した。F に関しても、スラグ中含有 F 濃度によって、最終溶出濃度は、1 から 4 ppm の幅がでてきていた。Si に関しては、試料によって溶出量は異なっているが、溶銑予備処理スラグの場合、最大で約 18 ppm、転炉スラグでは 9 ppm に達するものがあつた。P の溶出挙動について調査したところ、どの試料も時間の経過と共にりんの溶出量が増加しているが、スラグ試料ごとに溶出速度にかなり大きな差異が認められた。

Fig. 8 に溶銑予備処理スラグおよび転炉スラグ中の CaO、P₂O₅、SiO₂ 含有量と溶出試験後の人工海水中の最終 Ca、P、Si 濃度の関係を示す。Ca の場合、ややばらつきがあるものの直線関係が確認できた。一方、P、Si の場合はスラグの P₂O₅、SiO₂ 含有量と最終 P、Si 濃度の間には明確な直線関係はみられなかった。この理由としては、スラグ中のりん、珪素がどのような結晶相として存在しているかによると考えられる。

結晶相の違いが海水への溶出挙動に及ぼす影響を明確にするため、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を固溶させた試料 (2.8 mass% P) の 3 種類の単相合成鉱物相を準備して、人工海水中への溶出挙動を調査した。 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ および $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ としては生体材料用試料を用い、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体は CaCO_3 、SiO₂、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を所定量混合し、圧粉成形後、1773K 空気雰囲気中で 24 時間保持し、焼結させた。溶出試験は前述の装置を用いて行った。溶出試験の結果を Fig. 9 に示す。 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ および $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体からは、P の溶出はほ

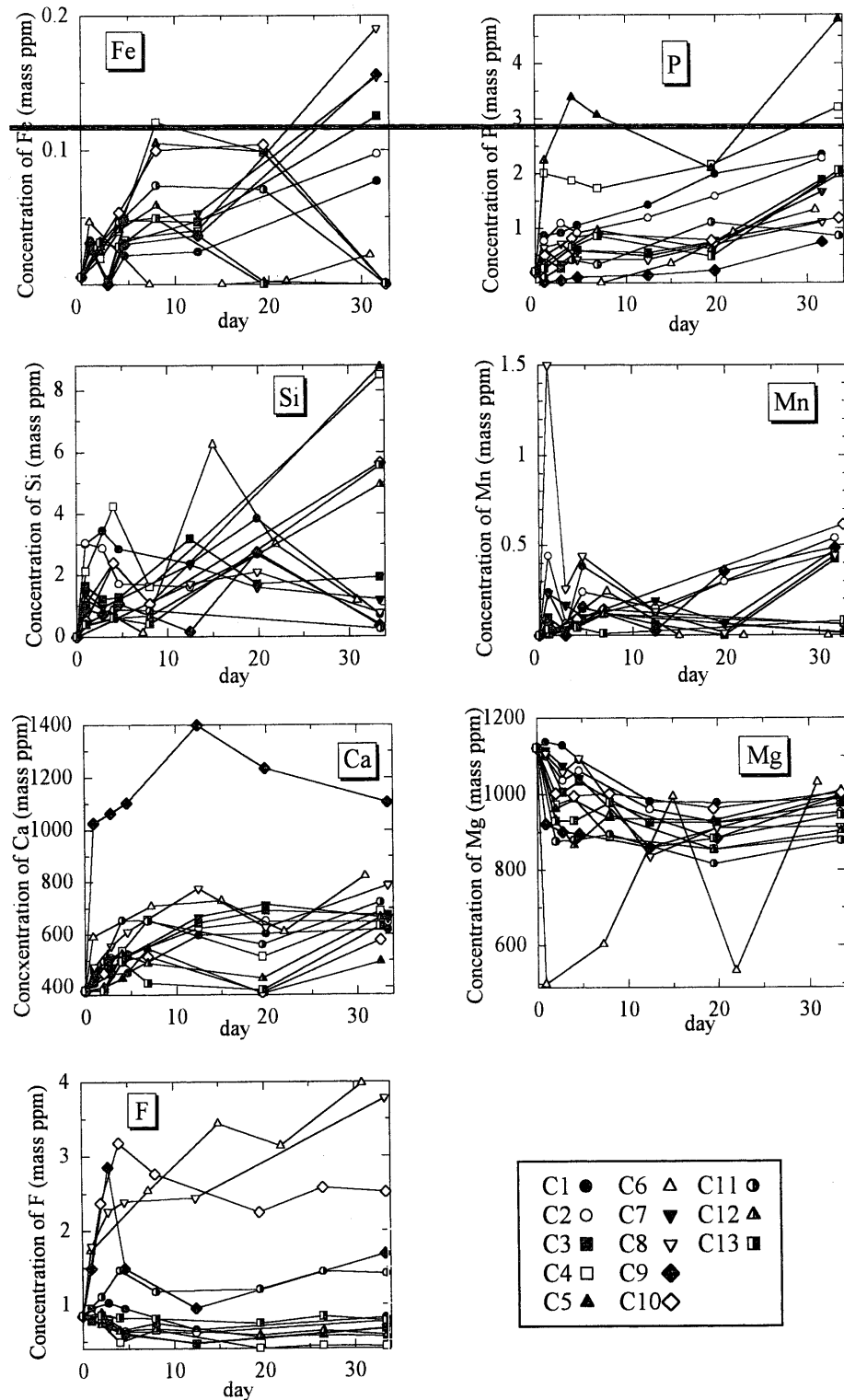


Fig. 7. Dissolution behavior of elements into artificial seawater from converter slags.

とんどみられないのに対し、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ からはりんは約16 ppmまで溶出した。この3種の化合物のうち $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が最もPを多く含有するが、Pは $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相からPは最も多く溶出した。このことから、Pの溶出挙動はスラグ中のP濃度ではなく、Pの存在する結晶相の種類に依存することがわかった。また、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ から珪素が溶出することが確認できた。結晶相の海水中での安定性については、続

報⁹⁾で詳細に考察する。

海洋性植物プランクトン増殖により、熱帯多雨林帯と同程度の、炭素換算で $2\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ の CO_2 を固定化するために必要な鉄鋼スラグの必要量は、これまでの実験室規模での1ヶ月間での成分最大溶出スラグ種での結果に基づいて算出すると、対象海域が鉄供給律速域ならば僅か $1.25\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ 、りん供給律速域ならば $21\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ 、珪素供給律速域ならば

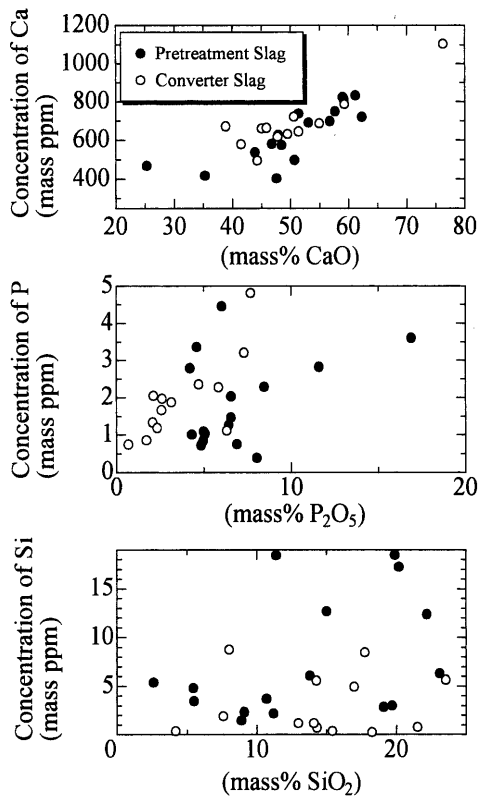


Fig. 8. Relation between CaO, P₂O₅, SiO₂ concentration and steelmaking slags and final Ca, P, Si concentration in artificial seawater after dissolution experiment.

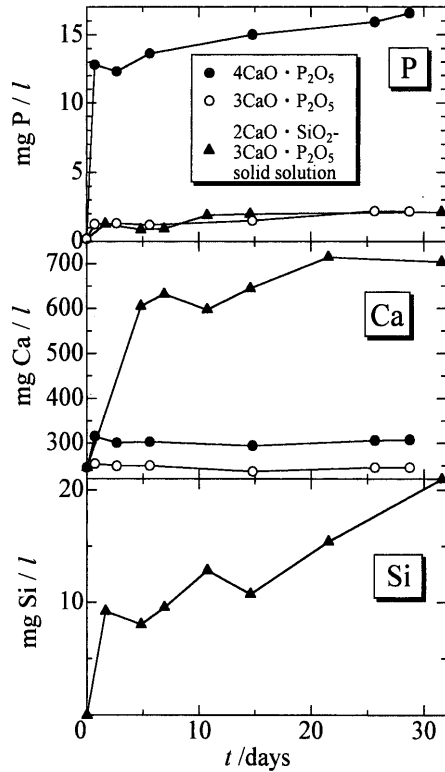


Fig. 9. Dissolution behavior of elements from single-phase substances into artificial seawater.

74 kg/m²/年である。これらの効果を試算してみると、製鉄所が多く立地している太平洋の沿岸海域を活用し、琵琶湖10個分の面積の海域に本技術を適用した場合、13メガトン/年の炭素が固定できる可能性があり、これは鉄鋼業のCO₂排出量(97年度:炭素換算で4670万トン)の約28%に相当する。50万km²の海域(日本海の面積よりはるかに狭い)で、植物プランクトン増殖により2kg/m²/年の炭素固定化を実現できれば、この海域だけで1年間に1ギガトンの炭素を固定できることになり、これは日本の年間排出量の3倍のCO₂の固定化が可能となる見積りになる。以上のことから、製鋼スラグを海洋植物プランクトンの栄養源として利用し、炭酸ガスの固定化を行うことは、十分に可能であると結論することができる。

4. 結言

国内大手鉄鋼メーカー6社より提供された製鋼スラグの組織分析を行った結果、A:りんが10mass%以上に濃縮され、鉄、シリコンをほとんど含有しない相、B:カルシウム、シリコンが主成分でりんを数mass%程度含有し、鉄をほとんど含有しない相、C:ほとんど純粋なFe₂O₃に近

い組成の相、D:そのほかの相、の4つに大別できることがわかった。また、製鋼スラグ中りんや珪素の人工海水への溶出挙動は、製鋼スラグ中でのりんや珪素の存在形態によって大きく異なることがわかった。海洋植物プランクトンの増殖に必要な栄養成分は十分に溶出可能であることが確認できた。

文 献

- 1) A.Taniguchi: *J. Jpn. Solar Energy Soc.*, **18** (1992), 20.
- 2) Y.Nakamura, Y.Suzuki and A.Taniguchi: Proc. Int. Marine Science Symp., Japan Marine Science Foundation, Tokyo, (1999), 94.
- 3) K.Itoh, W.Nishijima, E.Shoto and M.Okada: *J. Jpn. Soc. Water Environment*, **19** (1996), 501.
- 4) K.K.Turekian: Handbook of Geochemistry, ed. by K.H.Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin, (1969), 309.
- 5) 平成11年度国庫補助事業, 廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, 東京, (2000), 33.
- 6) 平成12年度国庫補助事業, 廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, 東京, (2001), 1.
- 7) 平成12年度製鋼スラグを用いた二酸化炭素の削減・固定化に関する調査報告書, 日本機械工業連合会, 日本鉄鋼連盟, 東京, (2001), 9.
- 8) Y.Nakamura, A.Taniguchi, S.Okada and M.Tokuda: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 390.
- 9) T.Miki, K.Shitogiden, Y.Samada, T.Nagasaka and M.Hino: *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 388.