

X線吸収微細構造法による鉄鋼スラグ中のS,Caの化学状態分析 S and Ca analyses of steelmaking slag by XAFS

宮田 康人^a, 林 明夫^b, 渡辺 哲哉^c, 山本 民次^d, 金キョンヘ^e, 浅岡 聡^f
Yasuhito Miyata^a, Akio Hayashi^b, Tetsuya Watanebe^c, Tamiji Yamamoto^d,
Kyunghoi Kim^e, Satoshi Asaoka^f

^aJFEスチールスチール研究所, ^bJFEスチールスチール研究所 (現 星薬科大学),

^cJFEミネラル技術研究所, ^d広島大学大学院生物圏科学研究科, ^e広島大学大学院工学研究院,
^f神戸大学内海城環境教育研究センター

^aJFE Steel Corporation, ^bJFE Steel Corporation, now Hoshi University, ^cJFE Mineral Company,

^dGraduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, ^eGraduate School of Engineering, Hiroshima University and ^fResearch Center for Inland Seas, Kobe University,

製鉄プロセスの副産物である製鋼スラグを用いた海水中の硫化物除去に関する検討を行った。人工海水に添加した硫化物を製鋼スラグおよびその比較材と反応させ、反応生成物等について硫黄およびカルシウムに関するXAFS分析を行った。その結果から、溶存酸素が低い領域において、製鋼スラグ、純鉄粉、FeOから溶出した鉄分は、溶存硫化物イオンと反応し、Troilite (FeS), Pyrite (FeS₂)等になると考えられた。

Sulfide removal ability of steelmaking slag from seawater was examined. X-ray absorption fine structure (XAFS) analyses regarding S and Ca were conducted to steelmaking slag and other reference materials (pure iron powder and FeO). The results suggested that Troilite (FeS) and Pyrite (FeS₂) were formed by the reaction of iron eluted from steelmaking slag and other reference materials with dissolved sulfides.

Keywords: steelmaking slag; hydrogen sulfide; sediment; seawater environment; XAFS

背景と研究目的: 製鉄プロセスでは多くの副産物が生成され、中でも年間4,000万t発生する鉄鋼スラグについては、従来より100%近く再利用が図られているが、さらに付加価値の高い有効利用を目指す技術開発が進められてきている。近年、製鋼スラグに20%近く含まれている鉄分に着目した研究が進められており、製鋼スラグから溶出する鉄イオンを活用した磯やけ対策[1]や閉鎖性海域の底質改善対策[2]への利用の可能性が報告されている。さらに製鋼スラグは、Sを吸着または固定することが報告されているが[3]、そのメカニズムは十分明らかにされていない。そこで、S含有溶液中に浸漬した鉄鋼スラグの表面をXAFS測定することにより、鉄鋼スラグによるS吸着・固定メカニズムを解明することを目的とした。

実験: 人工海水(八洲薬品株式会社製)310mlを窒素ガスで溶存酸素(DO)が2mg/l以下になるまで曝気した後、溶存硫化物濃度が30mg-S/lになるようにNa₂S・9H₂Oを添加し、6N HClにてpHを8.2±0.1に調整した(この溶液の

溶存硫化物濃度の測定結果は、28mg/Lであった)。この人工海水を250mlのポリエチレン瓶に静かに投入した後、第1表に示す製鋼スラグ(粒度-5mm)を0.1wt%添加し、20℃に保ち、ロータリーシェーカーにて40rpmで攪拌した。比較として純鉄粉(メディアン径0.1mm)を同量添加した試験も行った。各試験材の化学成分をTable 1に示す[4]。反応後の懸濁物(メンブランフィルターでろ過して採取)、反応後のスラグまたは鉄粉、反応後の溶液、および反応前のスラグまたは鉄粉について、立命館大学SRセンターのBL-10にて、硫黄およびカルシウムのK殻に関するXAFS分析を行った。

結果および考察:

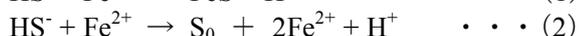
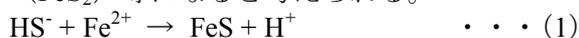
製鋼スラグA、製鋼スラグBおよび鉄粉を用いた実験において、ろ紙上の浮遊物質について、硫黄のK殻に関するXAFS分析を行った結果[4]をFig. 1に示す。製鋼スラグAの反応生成物からFeS₂、単体硫黄に合致するピークと硫酸塩のピークに近いピークが、FeOの反応生成物からFeS₂、単体硫黄のピークに近いピークと硫酸塩に合致するピークが、純鉄

粉の反応生成物から FeS₂, 単体硫黄, 硫酸塩のピークに近いピークが, それぞれ認められた。また, 反応後の粒子表面から, 硫酸塩に合致するピークが製鋼スラグ A, B ともに観測されたが, その由来 (反応生成物か海水中の硫酸塩か) の判断はできなかった。

一方, 製鋼スラグ A のろ紙上の浮遊物質についてカルシウムの K 殻に関する XAFS 分析を行った結果, 黒色沈殿・スラグ粒とも CaS などのピークに合致するピークは確認できなかった。

本研究および著者らの硫化物低減に関する検討結果から[4] [5], 製鋼スラグ A については, スラグ中の金属鉄や酸化鉄が硫化物イオンと反応し FeS や FeS₂ になるとともに, ORP の上昇[5]により硫化物イオンが硫酸イオンにまで酸化されたことにより, 硫化物の濃度が低下したと考えられる。一方, 製鋼スラグ B については, スラグ中の酸化物により ORP が高くなり, 硫化物イオンが硫酸イオンまで酸化されたことが, 硫化物濃度低下の主な要因と考えられる。

本実験結果および酸化還元電位-pH 図から[5], 製鋼スラグ, 純鉄粉, FeO から溶出した鉄分は, 溶存酸素濃度が低い領域では, (1), (2) および (3) 式の反応にしたがって溶存硫化物イオンと反応し, Troilite (FeS), Pyrite (FeS₂) 等になると考えられる。



謝辞: XAFS による計測にあたり, 立命館大学総合理工学研究機構 SR センターの片山真祥氏, 中西康次氏 (当時) の協力を得た。ここに記して謝意を表します。

文献

- [1] E. Kiso, N. Tsutsumi, M. Shibuya and M. Nakagawa: 20th Ocean Engineering Symp., JFOES, JASNAOE, Tokyo., (2008).
 [2] Y. Miyata, Y. Sato, S. Shimizu and K. Oyamada: JFE Technical Report, 19 (2008), 1.
 [3] K. Ito, W. Nishijima, E. Shoto and M. Okada: J. of Japan Society on Water Environment, 20(1997) 670.
 [4] A. Hayashi, S. Asaoka, T. Watanabe, R. Kaneko, K. Takahashi, Y. Miyata, K. Kim, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama, Tetsu-to-Hagané, 98 (2012) ページ
 [5] A. Hayashi, T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T.

Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama, ISIJ International, 53 (2013)1894.

論文・学会等発表

- 1) A. Hayashi, T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama, Tetsu-to-Hagané, 98 (2012) 207.
 2) A. Hayashi, T. Watanabe, R. Kaneko, A. Takano, K. Takahashi, Y. Miyata, S. Matsuo, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama, ISIJ International, 53 (2013) 1894.

Table 1. Chemical composition of steelmaking slag, iron powder and FeO. [4]

	(mass %)			
	Slag A	Slag B	M-Fe	FeO
T-Fe	51.7	26.9	>98	>50.0
M-Fe	37.1	1.51	>98	-
FeO	12.2	19.9	-	>64.3
Fe ₂ O ₃	7.34	14.2	-	-
SiO ₂	14.1	10.1	-	-
CaO	16.3	36.7	-	-
T-S	0.08	0.06	0.005	-

M-Fe: Metal iron

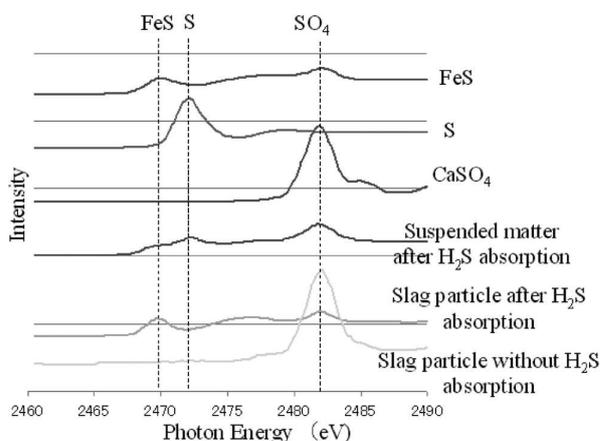


Fig. 1. Sulfur K-edge XAFS spectra of several sulfide compounds, slag particles with and without H₂S absorption, and suspended material after H₂S absorption. [4]