

R1106

X線吸収微細構造法による鉄鋼スラグ中のFe, Caの分析 Fe and Ca analysis 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

^a J F E スチールスチール研究所, ^b J F E スチールスチール研究所 (現 星薬科大学),
^c J F E 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 神戸大学内海域環境教育研究センター

^a JFE Steel Corporation, ^b JFE Steel Corporation, now Hoshi University, ^c JFE Mineral Company,
^d Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, ^e Graduate School of Engineering,
Hiroshima University and ^f Research Center for Inland Seas, Kobe University,

製鋼スラグによる硫化物低減機構の解明のため、硫酸イオンを含まないNaCl溶液に添加した硫化物を製鋼スラグと反応させ、反応生成物などについてXAFS分析を行った。その結果、硫化物を含む金属鉄や酸化鉄を含むスラグ添加により溶存硫化物はFeと反応してFeSやFeS₂になることに加え、大気や酸化物から酸素が供給されると、硫化物は酸化されて硫酸イオンになることが示唆された。

To clarify sulfide removal mechanism of steelmaking slag, reaction products between steelmaking slag and sulfide in NaCl solution were examined. studied with X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis spectroscopy. It was revealed results indicated that the reaction products contained FeS, FeS₂, sulfur and sulfate. These results suggested that hydrogen sulfides level in seawater is are basically reduced by direct reaction with iron ion in steelmaking slag. In addition, it is possible that under small amount of oxygen supply, hydrogen sulfide would be oxidized by small amount of oxygen supply under coexistence with the slag.

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

背景と研究目的: 近年、製鉄プロセスの副産物である製鋼スラグに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焼け対策[1]や閉鎖性海域の底質改善対策[2][3]への利用が報告されている。

筆者らは、前報[4]において製鋼スラグと硫化物イオンの反応生成物の分析を行い、製鋼スラグ中の鉄分が海水中の硫化物を低減する可能性を示唆した。生成した反応物(ろ紙上の沈殿物)についてX線吸収微細構造(XAFS)分析を行った結果では、硫酸イオン(SO₄²⁻)と単体硫黄に合致するピークが認められた。しかし、これらのピークに対応する物質が海水中の硫酸イオンか添加した硫化物に起因するものか明らかにできなかった。そこで本研究では、海水の代わりにNaCl溶液を用いることにより硫酸イオンの影響が無い状態で製鋼スラグに含まれる鉄と硫化物イオンの素反応を考察し、製鋼スラグによる溶存硫化物低減機構を検討した。

実験: 純水310 mlに塩化ナトリウム(キシダ化学社製, 特級) 19.3 gを溶解したNaCl水溶液を、窒素ガスで溶存酸素(DO)が2 mg/L以下になるまで曝気した。その後、Na₂S・9H₂Oを添加して0.225 mg-S/L溶液とし、これに1 mol/LのHClを滴下してpHを8.2±0.1に調整した。このNaCl水溶液を250 mlのポリエチレン瓶に注ぎ入れた後、製鋼スラグA(≦0.5 mm, 化学成分は前報[4]に示した)、純鉄粉(粒度0.075-0.15 mm)またはFeO粉(≦0.1 mm)を1.0 mass%添加して、ロータリーシェーカーにて20°C, 40 rpmで攪拌した。24時間後、NaCl水溶液中に生成した浮遊物質をろ過し、ろ紙上に回収された浮遊物質試料とスラグ、鉄粉、FeO粉について、立命館大学SRセンターのBL-3にてFe吸収端XAFS測定を、硫黄のK殻に関するXAFS分析(広島大学放射光科学研究センターのBL-11)を行った。

結果および考察:

ろ紙上の浮遊懸濁物質(反応生成物)につい

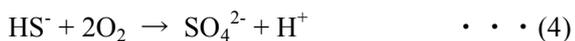
て、XAFS 分析結果を Fig. 1 に示す。製鋼スラグ A の反応生成物から FeS₂, 単体硫黄に合致するピークと硫酸塩のピークに近いピークが、FeO の反応生成物から FeS₂, 単体硫黄のピークに近いピークと硫酸塩に合致するピークが、純鉄粉の反応生成物から FeS₂, 単体硫黄, 硫酸塩のピークに近いピークが、それぞれ認められた。

反応後の製鋼スラグ A の表面について、鉄の吸収端に関する XAFS 分析を行った結果を Fig. 2 に示す。反応生成物は Fe(OH)₃ に近いピークが観察された。一方、反応前後のスラグ表面のピークは明確ではないが、Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, M-Fe が混在していると推察された。

本研究および前報[4]の海水を用いた硫化物低減に関する知見から、硫化物を含む金属鉄や酸化鉄を含むスラグ添加により無酸素や溶存酸素が極めて低い状況下では、式(1)~(3)に示すように HS⁻や H₂S は Fe と反応して FeS や FeS₂ になると考えられる。



さらに、新しい知見として、大気や酸化物から酸素が供給され、溶液の ORP が高くなると、硫化物は酸化されて硫酸イオン (式(4)) に、FeS や FeS₂ は酸化されて酸化鉄と硫酸塩に変化する可能性がある。



謝辞: 本研究の一部は広島大学放射光科学研究センター共同利用研究によって行われた。また、XAFS による計測の一部は、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] Y. Miyata, A. Hayashi, T. Watanebe, T. Yamamoto, K. Kim and S. Asaoka: 立命館大学 S R センター成果報告書.
 [5] 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) 618.

論文・学会等発表

1) 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) 618.
 2) A. Hayashi, S. Asaoka, T. Watanabe, R. Kaneko, K. Takahashi, Y. Miyata, K. Kim, T. Yamamoto, R. Inoue and T. Ariyama, ISIJ International, 54 (2014) (予定)

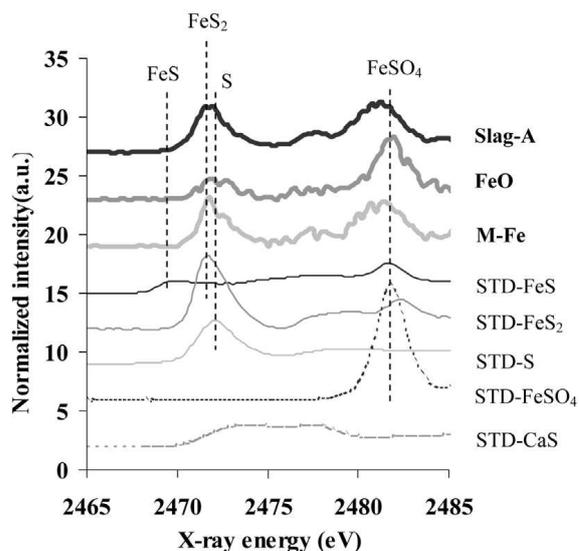


Fig. 1. S K-edge XAFS of the suspended fine particles formed in the sulfide containing NaCl solution after the addition of slag-A, slag-B and iron powder respectively. [5]

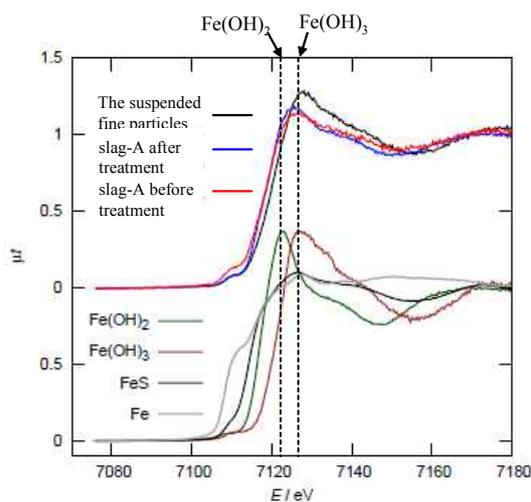


Fig. 2. Fe K-edge XAFS of the suspended fine particles formed in the sulfide containing NaCl solution after the addition of slag-A, slag-B and iron powder respectively.