

各種の製鋼スラグ表面の炭酸化機構の解明

Carbonization mechanism of steel-making slag

浅岡 聡^{a,b}, 稲田康宏^c, 西嶋 渉^dSatoshi Asaoka^{a,b}, Yasuhiro INADA^c, Yasuto Miyata^d, Wataru Nishijima^e^a 広島大学大学院統合生命科学研究科, ^b 広島大学瀬戸内 CN 国際共同研究センター,^c 立命館大学生命科学部, ^d JFE スチール, ^e 広島大学環境安全センター^a Graduate School of Integrated Sciences for Life, Hiroshima University, ^b Seto Inland Sea Carbon-neutral Research Center, Hiroshima University, ^c College of Life Sciences, Ritsumeikan University,^d Environmental Research and Management Center, Hiroshima University.

e-mail: stasaoka@hiroshima-u.ac.jp

エージング前の製鋼スラグ表面のカルシウムの化学形態はアパタイト、カルサイト、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウムであった。自然海水を用いて製鋼スラグをエージングさせると、スラグ表面の水酸化カルシウムが消失しカルサイトの組成比が上昇したことから、スラグ表面の水酸化カルシウムと遊離炭酸より、スラグ表面にカルサイトが形成されたことが示唆された。エージングによってスラグ表面のカルサイトの組成比が上昇したことでスラグ表面のpHは弱塩基性にシフトした。

Calcium species of steel-making slags before aging were identified as apatite, calcium hydroxide, calcite, and calcium silicate by XAFS. In contrast, calcium hydroxide was not identified on the surface of aged steel-making slags by natural seawater treatments. Furthermore, composition of calcite increased on the surface of aged steel-making slags, indicating that calcite formed on the surface of the steel-making slags from calcium hydroxide and free carbonic acid. The surface pH of the steel-making slags shifted to weak alkaline due to formation of calcite on the surface of the slags.

Keywords: Artificial seaweed bed, Ca K-XANES, Steel-making slag**背景と研究目的**

鉄鋼スラグとは、鉄鉱石から鉄を製造する過程で発生する副産物で、高炉で鉄鉱石を熔融・還元する際に発生する高炉スラグと粗鋼を精錬する製鋼段階で発生する製鋼スラグに分けられる[1]。この製鋼スラグを人工石として海底に投入して人工藻場を造成するプロジェクトが各地で試みられている。製鋼スラグは、カルシウム含有量が20-50%と多く、製鋼スラグをそのまま海底に投入すると初期にアルカリ溶出によってスラグ近傍の海水のpHが上昇する。そのため、製鋼スラグを一定期間、海中でエージングさせることでスラグ近傍の海水のpH上昇を抑制することができる。本研究では、製鋼スラグの表面のpHはカルシウムの化学形態に依存することから、製鋼スラグのエージング前後における、製鋼スラグ表面のカルシウムの化学形態変化を解明することを目的とする。

実験

試料は下記の手順で作製した。製鋼スラグ6種とスラグの水和固化体を篩分けし、粒径2-4.75 mmに分級し、それぞれ15 gをポリスチレン製シャーレ(φ 87mm, 12mm)に敷き詰めて100 Lの黒色ポリエチレン水槽の底に浸漬した。黒色ポリエチレン水槽に広島県竹原市地先の砂ろ過海水を5回転/日で3か月半、連続でかけ流して、現場海域を模擬して製鋼スラグをエージングさせた。製鋼スラグを乾燥後、大気に触れぬようにXAFS分析まで真空パック内で保管した。また、製鋼スラグ表面のpHを先行研究[2]を参考に以下のとおり測定した。コンパクトpHメーター(LAQUA twin ; HORIBA)の電極上にCMF製フィルター (Y100A13; Advantec)を敷き、その上にスラグ粒子を乗せ、純水2-3滴を滴化

し、スラグ表面のpHを測定した。

製鋼スラグ表面および標準試料のカルシウムの化学形態分析は、立命館大学SRセンターのBL3で行った。放射光をSi(220)の2結晶モノクロメーターで分光し、X線の入射角に対して45°でポリエチレンパックに入れた試料からのカルシウムK殻XANESスペクトル(4020-4080 eV)を3素子SSD蛍光検出器(GUL0110S: Canberra)を用いて測定した。エネルギー校正は、Ca(OH)₂のピークトップを4050 eVとした。得られたスペクトルについてREX2000(Ver.2.6)を用いてデータ処理を行った。また、製鋼スラグのトータルカルシウム濃度を波長分散型蛍光X線分析装置(Supermini200、Rigaku)で測定した。

結果、および、考察：

自然海水浸漬前の製鋼スラグ表面のカルシウム K 殻 XANES スペクトルの例を Fig. 1 に示す。製鋼スラグ表面のカルシウムの化学形態は、主としてケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、カルサイトであった。製鋼スラグ 2 ではアパタイトとしてリンが濃縮されていた。製鋼スラグに含まれるトータルカルシウム濃度と XANES スペクトルの組成比から、製鋼スラグ表面の化学形態別のカルシウム濃度を算出した(Table 1)。

Table 1 Calcium species of the surface of steel-making slag

Concentration (wt.%)	Apatite a-TCP	CaSiO ₃	Ca(OH) ₂	Calcite
Steel-making slag 1	0	5.2	0	28.1
Steel-making slag 2	9.3	3.8	2.6	11
Steel-making slag 3	0	8.5	0	14.2
Steel-making slag 4	0	6.9	11.1	12.7
Steel-making slag 5	0	8.9	14.4	5.3
Steel-making slag 6	0	10.3	5.1	16.8
Steel-making slag concrete	0	8.3	0	18.8

海水浸漬によるエージング前後の製鋼スラグ表面の形態別のカルシウムの組成比を Fig. 2 に示す。精度の良い XANES スペクトルが得られた製鋼スラグ 2、製鋼スラグ 3、水和固化体、製鋼スラグ 6 についてエージング前後のスラグ表面のカルシウムの化学形態を比較すると、製鋼スラグ 2 は海水でエージングさせると Ca(OH)₂ が消失し Calcite の組成比が上昇したことから、製鋼スラグ 2 表面の水酸化カルシウムと遊離炭酸より、スラグ表面にカルサイトが形成されたと考えられた。加えて、製鋼スラグ 2 に含まれるアパタイトの組成比がエージング後では減少したことから製鋼スラグ 2 のアパタイトが海水へ溶解したと考えられた (Fig.2a)。製鋼スラグ 3 (Fig. 2b) および水和固化体 (Fig. 2c) についてはスラグ表面においてカルサイトの組成比が増加した。製鋼スラグ 6 は製鋼スラグ 2 と同様に、スラグ表面の水酸化カルシウムと遊離炭酸よりスラグ表面にカルサイトが形成されたと考えられた (Fig.2d)。製鋼スラグ表面のカルシウムの組成においてカルサイトが増加したことから製鋼スラグの表面の pH はそれぞれ、製鋼スラグ 2 で pH11.1 から pH7.5 へ、製鋼スラグ 3 で pH9.4 から pH7.4 へ、水和固化体で pH10.5 から pH7.7 へ、製鋼スラグ 6 では pH11.2 から pH8.1 へ、それぞれ低下した。ただし、一般的な海水の pH8.1-8.2 よりも、表面の pH が低下した要因の一つに、製鋼スラグ表面にカルサイトが形成され、アルカリ

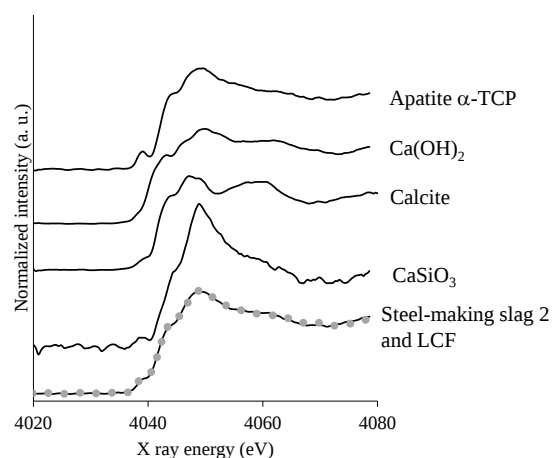


Fig. 1 Calcium K edge XANES spectra of standards and steel-making slag 2. Dot line shows the linear combination fit of the slag fitting by the calcium species standards.

溶出が緩和された後、製鋼スラグ表面にバイオフィームが形成されたことで、有機物の生産・分解に伴う有機酸生成が考えられる。したがって、製鋼スラグを海中でエージングさせることで表面にカルサイトが形成され、表面の pH が下がり、生物の親和性が高まると考えられる。

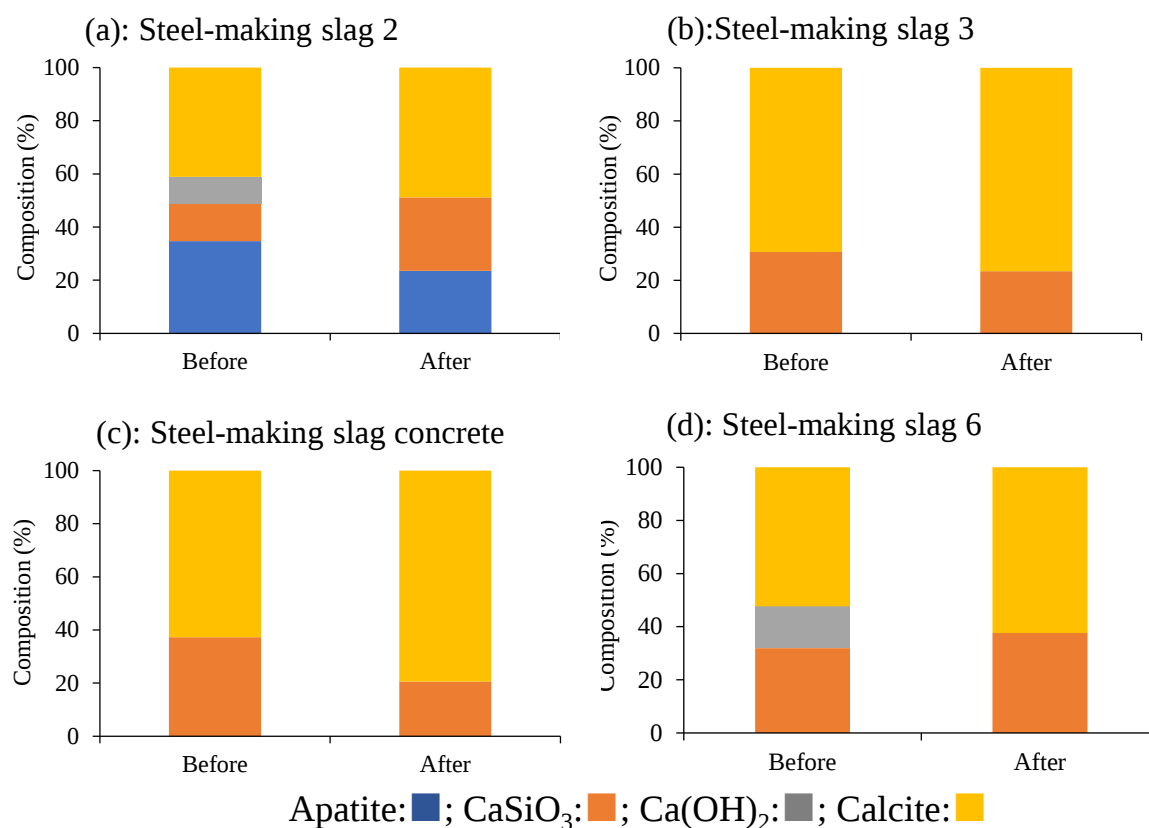


Fig. 2 Composition of calcium species of slag surface before and after aging by natural seawater

参考文献

- [1] 鉄鋼スラグ協会, 鉄鋼スラグとは, <https://www.slg.jp/pdf/fs-148-01.pdf>
 [2] S. Asaoka, H. Okamura, K. Kim, Y. Hatanaka, K. Nakamoto, K. Hino, T. Oikawa, S. Hayakawa, and Okuda, Chemosphere 168(2017)384-389.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は国際誌に投稿予定である。

謝辞

本研究は JFE スチール株式会社との共同研究で実施した。