

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14189

研究課題名(和文) 組織制御による製鋼スラグの多機能肥料としてのリボーン

研究課題名(英文) Reborn of steelmaking slag as multi-functional fertilizer by the control of mineralogical structure.

研究代表者

北村 信也 (KITAMURA, SHINYA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80400422

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：稲穂の生育が秋口に急に悪くなる「秋落ち」対策にはFeを供給する必要がある。一方、製鋼スラグには酸化鉄が含まれ、Feを供給しやすい鉱物相がガラス相であるという知見を得ていた。本研究では、様々な組成のスラグを急冷し合成したガラス相の溶出試験により、Fe供給能力を高める要件を明らかにした。実験は、灌水初期を模した酸化性でpH=5を基本とし、pH、酸化還元電位、酸の種類を変えた。その結果、Fe供給能を高めるには、CaO-SiO₂-FeO_x系ガラス相の塩基度を0.67～0.84、酸化鉄濃度30%以上、鉄の価数を2+とする必要があることがわかった。また、pHや酸化還元電位は低い方が溶出しやすかった。

研究成果の概要(英文)：The supplement of Fe iron is imperative to suppress the “Aki-ochi” which means the sudden deteriorate of paddy growth in the early autumn. Steelmaking slag contains much Fe oxide and Fe ion mostly supplied from the glassy phase. In this research, dissolution behavior of Fe ion from glassy phase which synthesized by quenching of slags with various composition was investigated and clarified the condition to improve the dissolution efficiency. The basic condition of experiment was set as pH=5 and oxidation condition which simulated the early period after irrigation of paddy field and pH, oxidation-reduction potential (ORP) and acid to control pH were changed. The results showed that to improve the efficiency of Fe supply, the basicity (CaO/SiO₂) should be controlled between 0.67 to 0.84, Fe oxide content should be larger than 30 mass% and the valence of Fe should be 2+ in CaO-FeO_x-SiO₂ glassy phase. In addition, the lower pH and lower ORP promoted the dissolution of Fe.

研究分野：金属資源生産工学

キーワード：製鋼スラグ 肥料 溶出 鉄イオン ガラス

1. 研究開始当初の背景

「秋落ち」とは稲穂の生育が秋口に急になる事で、施肥の少ない痩せた水田で見られる現象であり、かつては「秋落ち」水田は国内の約 24%に達していた。その後含鉄資材の施用により一旦は回復していたが、近年、米価の低迷や消費者の米離れ、農家の高齢化等から施肥量が減ってきているため東北各地で問題が顕在化している。秋落ちは土壌の酸化還元電位が極端に低く遊離酸化鉄が不足するために起こり、Fe を供給する資材の施用が必要である。含鉄資材と称されるものにはスラグ、ダスト、使用済み使い捨てカイロ等があり、作物の生育に対する銘柄毎の良否は農学分野で研究されているものの各資材から Fe が供給されるメカニズムは全く研究されていない。米価の低迷によって農家の経営は悪化しているため、高価な資材を大量に使う事はできず、少量で効果的に供給できる安価資材が必要である。一方、鉄鋼製錬の副産物である製鋼スラグは、ケイ酸肥料、石灰資材の他に、非常に少量ではあるが含鉄資材としても使われている。スラグからの Fe の供給は肥料だけでなく海洋利用でも注目されているが、Fe を供給する鉱物相や形態については知見がほとんどない。申請者は予備実験で Fe を供給しやすい鉱物相がガラス相であるという知見を得た。製鋼スラグから水溶液への成分溶出は環境分野で多くの知見があるが、水溶性鉱物相からの溶出が主体であり、ガラス相からの溶出は全く考えられていなかった。

2. 研究の目的

製鋼スラグ系肥料の水溶液への溶出試験では、Fe の溶出量はカルシウムフェライト等の鉱物相の体積率ではなく、ガラス相の体積率と相関がある事が明らかになった。しかし、Fe の供給能力を高めるための必要条件は何ら明らかにはなっていない。製鋼スラグは精錬温度では、Fe は FeO として液相に存在しているが、冷却中に液相から様々な相が析出したり、大気雰囲気での冷却中に FeO の一部が Fe₂O₃ に酸化されたりする。したがって、Fe の供給に優れたガラス相組成や冷却速度を明らかにする必要がある。また、土壌溶液へ溶出する場合は Fe だけでなく Ca、Si 等のガラス相を構成する他の成分も同時に起こるため、溶液側や土壌の条件も重要な因子となる。そこで、本研究では実験室的に合成した様々な組成のスラグを、速度や雰囲気を変化させて冷却し、それを、pH や酸化還元電位、pH 調整用酸の種類を変化させた水溶液へ浸出させ、Fe や Ca、Si の溶出挙動を調査する。この結果に、ガラス構造の差も考慮して、Fe の供給能力が高いスラグを生産するための基本的要件を明らかにする。

3. 研究の方法

水田土壌が存在した場合には自由度が増

え評価しにくい上に試験期間が長期になるため、水溶液浴への溶出実験を行い基本的な条件を絞り込んだ。水稻生育の時期によって水田の pH や酸化還元電位は大きく異なるが、基本的には灌水初期を模した、酸化性で pH=5 の条件で様々な組成のガラス相からの溶出実験を行い、最適組成で pH や酸化還元電位の影響も検討した。また、pH の調整は無機酸である硝酸を用いるが、土壌を考えた場合には有機酸の影響も検討する必要があるため、pH 調整用の酸を変更した実験も行った。

ガラス相は CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 系を基本とし、それに MgO、P₂O₅ 等を 5mass% 混合したものも作成した。各酸化物試薬を所定組成となるよう混合したのち、酸化鉄が FeO の場合は鉄坩堝に入れ、Fe₂O₃ 又は FeO と Fe₂O₃ の両方がある場合は白金坩堝に入れ、FeO の場合はアルゴン雰囲気下、それ以外の場合は CO-CO₂ 雰囲気下、1723K で 2 時間保持し溶融させた。溶融後、坩堝を炉内から取り出し、溶融した試料を水中へ流しだすことにより急冷しガラス状の試料を得た。

浸出試験では、固液比を 1g:400mL に設定した。まず、テフロン製容器にイオン交換水 400mL を入れ、エアポンプで空気を吹き込み攪拌をしながら恒温槽で 30 分保持した。その後、粉碎し粒径を 53μm 以下に調整した粉末状のガラス相試料を投入し、設定時間経過時に溶液の採取と pH、ORP の記録を行った。酸化還元電位を変化させる場合には、酸化剤として、0.005M 過マンガン酸カリウム、還元剤として 0.1M のアスコルビン酸を用いた。pH 調整のために使用する酸は、希硝酸、希塩酸、0.1M シュウ酸、クエン酸と変化した。

以上の実験で、クエン酸で pH=5 の条件で非常に高い溶出量を記録した。そこで、製鋼スラグ中に存在するガラス相以外の鉱物相を人工的に作成し、この条件での浸出試験を行った。

4. 研究成果

(1) ガラス相組成の影響

塩基度 (mass%CaO/mass%SiO₂)、鉄価数 (Fe²⁺/T-FeO) および酸化鉄含有量 (mass% FeO) をそれぞれ変化させた CaO-FeO_x-SiO₂ 系ガラス相および CaO-FeO-SiO₂ 系に加え MgO、MnO、P₂O₅、Al₂O₃ を含有する 4 元系ガラス相を作成し、硝酸を用いて pH=5 で一定に保った空気飽和イオン交換水での浸出試験を行い、ガラス相の水溶性に対する組成の影響を明かにした。浸出試験の結果より、塩基度の変化に対し、ガラス相からの各元素の溶出量・溶出率は塩基度 0.67 ~ 0.84 で最大値をとることが判明した。鉄価数の変化に対し、ガラス相からの各元素の溶出量は Fe²⁺ の割合の上昇に比例し増加した。酸化鉄含有量の変化に対し、ガラス相からの Fe の溶出量は酸化鉄含有量の増加に伴い増加したが、溶出

率でみると、各元素とも酸化鉄含有量が 30% において最大値をとることが判明した。したがって、Fe 供給能を高めるためには、CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相の塩基度を 0.67 ~ 0.84 かつ、酸化鉄濃度 30% 以上で二価鉄の比率が高くなるよう組成を制御すべきであるという結論を得た。特に Fe の価数の影響は図のように大きかった。また、MgO、MnO、P₂O₅、Al₂O₃ を加えたガラス相の浸出試験の結果より、これらの添加は各元素の溶出量を若干減少させることと、ガラス相中の Mg と Mn は溶出しやすく、P と Al は溶出しにくい

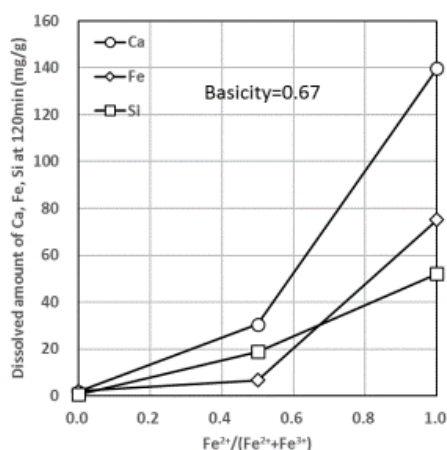


図 非結晶相からの溶出挙動に対する Fe²⁺, Fe³⁺ の影響

ことが明らかになった。

(2) 溶出に対する水溶液側の影響

最も溶出しやすかった組成の試料を用いて、浸出液の ORP、pH、酸の種類を変化させて浸出試験を行ったところ次のことが明らかになった。まず、浸出液の ORP の低下に伴い Fe、Si の溶出量が増加すること、Ca の溶出は ORP の変化に依存しないことが判明した。次に pH の低下に伴い各元素の溶出量が増加することが判明した。また、ガラス相は、塩酸や硝酸といった無機酸と比較し、根酸として想定されているクエン酸に対し、溶解しやすいことが判明した。

以上のことから、水田において Fe は pH の低い湛水初期によく供給され、ORP が低下している生育後期では、Fe²⁺ イオンとして存在しているため、硫化水素被害抑制が期待できる。また、クエン酸によく溶解することから、稲の根近傍では、Fe などの有効成分の供給が進みやすい可能性が示唆された。

(3) クエン酸による溶出試験

製鋼スラグ中に存在する鉱物相のうち、Fe 含有量の高い結晶相にクエン酸を用いた pH=5 で一定の浸出試験を行い、結晶性鉱物相、及び CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相の Fe 溶出挙動を明らかにした。その結果、いずれの鉱物相においても、Fe の溶出量は非常に低く、ガラス相を用いた場合のような高い Fe 溶出量は確認できなかった。従って、クエン酸のような、根酸が存在するような条件にお

いても CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相は Fe 供給において優位であると言える。

以上の結果より、製鋼スラグ肥料の Fe 供給能を高めるためにはスラグ中に含まれる CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相の組成が塩基度 0.67 に近づくよう制御し、酸化鉄を二価鉄で留めるため、スラグが酸化しないよう冷却することが重要であると言える。また、CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相は pH が低いほど溶出量が大きいため、CaO-SiO₂-FeO_x 系ガラス相を含む製鋼スラグ肥料は湛水初期の pH が高い状態で素早く、多くの成分を供給し、湛水後は pH は上昇するが、ORP の低下や根から有機酸の分泌が起こるため、溶出が緩やかに続くことが考えられる。また、本研究ではガラス相の組成を変化させ、ガラス構造が異なる試料を作成したが、その構造の変化と溶出挙動の関係については、詳細を明らかにすることができず、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. X. Gao, T. Ito, H. Nasukawa, S. Kitamura, Application of Fertilizer Made of Steelmaking Slag in the Recovery of Paddy Fields Damaged by the Tsunami of 2011, ISIJ International 査読有 56 [6](2016), p.1103-1110, DOI:10.2355/isijinternational. ISIJINT-2015-640

〔学会発表〕(計 2 件)

1. S. Koizumi, X. Gao, S. Ueda, S. Kitamura, Dissolution Behavior of Fe from Glassy Oxide Phase in Steelmaking Slag, Proceedings of the 8th International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing, 2017 TMS Annual Meeting & Exhibition, USA(San Diego) (2017.2.28)

2. 小泉匠平, 高旭, 植田滋, 北村信也, CaO-SiO₂-FeO_x 系非結晶相からの Fe の溶出に対する組成の影響、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、大阪大学(大阪府豊中市) (2016.9.23)、材料とプロセス, 29(2016), 666

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kitamura/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 信也 (KITAMURA SHIN-YA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80400422

(2)研究分担者

高 旭 (XU GAO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80707670