

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18270

研究課題名(和文) 製鋼スラグの組成と結晶構造制御による農業資材への適用

研究課題名(英文) The application of steelmaking slag as agricultural material through the control of composition and structure

研究代表者

高 旭 (GAO, XU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80707670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：現在日本の水田土壌は、pH低下、珪酸不足、遊離酸化鉄の貧化の問題に直面している。これに対して、鉄鋼生産プロセスの副産物である製鋼スラグは、CaやSiを供給できる安価な土壌改質肥料として期待されている。一方、製鋼スラグにはFeが含まれるが、水田土壌に対するFeの供給は不十分である。これに対して、CaO-SiO₂-FeO_x系非結晶相からFeが溶け易い現象を利用し製鋼スラグ系肥料のFe溶出能を向上させるため、非結晶相の水溶性に及ばず組成、構造の影響を明らかにした。更に、組成、冷却条件を制御することによって、Ca、Si、Feの高い供給能を同時に持つ新規製鋼スラグ系水田土壌改良材の作製可能性を検証した。

研究成果の概要(英文)：Nowadays, the decrease in soil pH, lack of silicate and free iron ion in soil solution are occurring in the paddy fields of Japan. Therefore, the steelmaking slag, a by-product from steelmaking process, has been expected as a costless solution. Both Ca and Si can be easily dissolved from steelmaking slag, however, the water-soluble amount of Fe is not enough even though the content of iron oxides in slag are high. To improve the water solubility of Fe, the use of a glassy phase majorly consists of CaO-SiO₂-FeO_x has been proposed in this study. The relation among the water solubility of glassy phase, chemical composition, and structure has been studied. In addition, through the control of chemical composition and cooling method, a slag which can simultaneously supply Ca, Si, and Fe with large amounts has been successfully synthesized, and this indicate it is possible to achieve a new type of fertilizer made of steelmaking slag which can easily supply Ca, Si, and Fe into paddy fields.

研究分野：基盤素材プロセッシング

キーワード：製鋼スラグ系肥料 水田 遊離酸化鉄 非結晶相

1. 研究開始当初の背景

近年、米価の低迷及び土壌改良資材価格の高騰のため、水田土壌 pH の低下、珪酸の不足、遊離酸化鉄の貧化の問題が深刻になっており、玄米の原単位収量が低下している。今後 TPP の合意により海外からの輸入が増える中で、食糧自給の維持が困難になると想定される。水田土壌を復興するには、廉価且つ充足なアルカリ、ケイ酸、遊離酸化鉄の供給資材が必要である。

これらの要求を同時に満たすのは、主に $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ により構成される製鋼スラグである。水田に製鋼スラグの施用効果の研究について、土培養実験を用いて製鋼スラグにより水田土壌中の Ca, Si 濃度での増加を確認し¹⁾、Fe の溶出量は低いと報告した²⁾。一方、申請者らは、最近、津波被災水田の復興を目的として、製鋼スラグの農業利用に関して共同研究を行っており、Ca, Si の溶出機構を明らかにした^{3, 4, 5, 6)}。しかし、現行の製鋼スラグにおいても、鉄の溶出能が改善されていないことも分かった⁵⁾。Fig. 1 に示すように、現在数社の実製鋼スラグ系肥料では、攪拌により加速溶解にしても Fe の溶出量が僅か 5mg/L 以下であり、実際の劣質水田には速く且つ十分に遊離 Fe を供給することが困難と考えられる。その原因とは、Fig. 1 に示すように、Fe が主に濃縮されている $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系や MgO-FeO_x 系固溶体からの Fe 溶出能が低いことである⁶⁾。

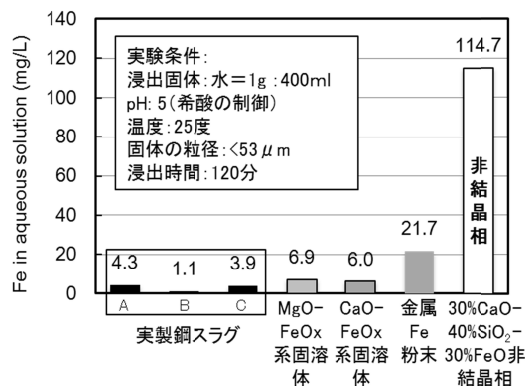


Fig. 1 攪拌浸出実験により実製鋼スラグ、Fe を含む鉱物相、M.Fe、非結晶相から Fe 溶出能の比較

これに対し、代表者らは、酸化鉄が Fe^{2+} で存在する $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相から Fe が溶出し易いことを発見し⁵⁾、製鋼スラグの Fe 溶出能を大幅に増加する可能性を示した。その $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相からの Fe 溶出能は、Fig. 1 に示すように、製鋼スラグ系肥料の約 20 倍以上、金属 Fe の約 5 倍以上である。更に、Fig. 2⁵⁾ に示すように、非結晶相から Fe の溶出は Fe 価数に大きく依存することが分かった。従って、非結晶相から Fe の溶出し易い現象を利用することによって、Ca, Si の供給に加えて、製鋼スラグ系肥料からの Fe 供給能が大幅に向上できる可能性示唆し

た。しかしながら、鉄鋼精錬温度において、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相は熔融酸化物相であり、精錬目的等の条件により組成が変化するため、冷却後非結晶相の水溶性に影響することが推察される。一方、実際の製鋼スラグでは三元系のみならず、 P_2O_5 や MnO 等の酸化物も存在するため、それらの添加酸化物による非結晶相の水溶性が変化すると考えられる。

従って、非結晶相から Fe の溶出し易い現象を利用するため、非結晶相の組成、構造、水溶性の関連性を解明する必要がある。既に、ホウ酸やアルカリ金属の Na 等による珪酸ガラスの構造変化、及び水溶反応機構が研究されているが^{7, 8)}、遷移金属鉄の酸化物が多く含まれる多元系非結晶相の水溶反応機構がほとんど研究されていない。更に、製鋼スラグに非結晶相の存在率を制御するため、冷却前の

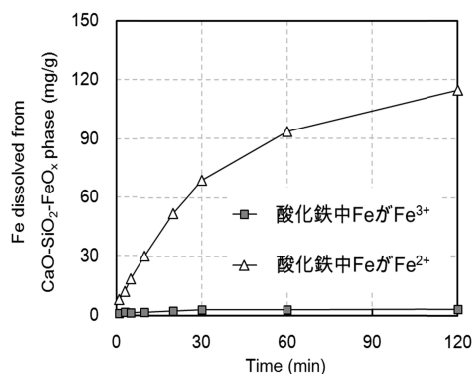


Fig. 2 酸化鉄価数により $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 非結晶相から Fe 溶出能の変化⁵⁾
組成条件や冷却条件を検討する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、Fe が溶出し易い $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相を利用し製鋼スラグ系肥料の Fe 溶出能を向上させるため、(1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相の構造及び水溶性に影響するファクタ、即ち酸化鉄価数、酸化鉄濃度、 CaO/SiO_2 、その他添加酸化物の作用メカニズムを明らかにする。そして、(2) 製鋼スラグに $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相が多く含まれるよう、適切なスラグ組成、冷却条件を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 系非結晶相の水溶性調査
組成と水溶性の関係を明らかにするため、酸化鉄中 Fe^{2+} の割合 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Total-Fe}$)、塩基度 (CaO/SiO_2)、酸化鉄含有量 (FeO mass\%) が異なる $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ 三元系非結晶相試料を実験室で合成し、その水溶性を調査した。一方、三元系のベース組成に P_2O_5 、 MnO 、 MgO 、 Al_2O_3 をそれぞれ 5 mass% 含める非結晶相試料も合成し、その水溶性を調査した。

非結晶相の合成は、1723K において試薬の混合物を溶かし、水によって急冷した。それぞれの条件で非結晶相試料を合成した後、

X-ray diffraction (XRD) を用いて非結晶質特有のブロードピークを確認し、Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) を用いて均一相であると確認した。非結晶質であることを確認した。その後、合成した非結晶相試料を 53 μ m 以下に粉碎し、水溶性を調査する浸出実験に用いた。

浸出実験の条件について、本研究は水田の湛水初期環境を模擬するため¹⁾、溶液は pH=5、空気飽和条件とした。実験手順について、400ml のイオン交換水をテフロン容器に入れて恒温槽を用いて水温を 298K に調整し、空気をイオン交換水に吹き込み続けた。次に、1g の非結晶相粉末の投入と同時に pH 制御システムを稼働し、攪拌による浸出をスタートした。pH を制御するため希硝酸を用いた。浸出中に一定時間に浸出液を採取し、浸出液中各元素濃度の経時変化を Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) を用いて分析した。120 min 後、浸出液と非結晶相残渣を分離し、EPMA 及び XRD を用いて残渣を分析した。

非結晶相の構造と水溶性の関係を検討するには、浸出前後の非結晶相に対して、固体 NMR、ラマン分光分析装置を用いて、非結晶相の構造解析を行った。浸出前後にシリケート員環構造単位である Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 の存在率の変化を定量することによって、溶けやすい構造を特定し、構造的に水溶性変化メカニズムを検討した。

(2) 非結晶相が多く存在する製鋼スラグ系肥料の作製及び鉄溶出能向上の検証

製鋼スラグに鉄の溶出し易い CaO-SiO₂-FeO_x 系非結晶相が多く含まれるように、実験室で模擬スラグを合成し、その水溶性を調査した。その水溶性を実際の製鋼スラグ系肥料と比較して、Fe 溶出能の向上を検証した。模擬スラグの化学組成は、塩基度凡そ 1.3、FeO 濃度は約 20mass% であり、MgO、MnO、P₂O₅ 等添加酸化物の濃度は実際の製鋼スラグ系肥料と同レベルであった。その合成方法について、前記(1)で得られた Fe 溶出能の最も高い非結晶相粉末に CaO 粉末を室温で混合し、MgO 坩堝に装入して 1873 K、Ar 雰囲気において 2 時間を加熱し溶かした。スラグ中酸化鉄を FeO に保つため、MgO 坩堝の底部に金属鉄のバルクを設置した。スラグは溶融した後、3K/min の降温速度で 1723 K に下げて、2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固溶体を析出させた。温度は 1723 K に達したら、模擬スラグを MgO 坩堝と共に素早く電気炉から取り出して水で急冷した。その後、合成したスラグを粉碎し、ICP-AES、EPMA、XRD を用いて組成及び組織を確認し、溶出実験に用いた。

4. 研究成果

(1) CaO-SiO₂-FeO_x 系非結晶相の水溶性に及ぼす組成、構造の影響

酸化鉄価数が変化した非結晶相試料を用いて 120 min における浸出実験の結果、酸化鉄は 3 価のみの場合、非結晶相から Fe の溶出は殆どなく、Fe²⁺/Total-Fe は 0.5 以上になると Fe の溶出率が大幅に上昇することが分かった。Ca、Si の溶出率にも同様な傾向が見られた。

塩基度が変化した非結晶相の浸出実験結果、塩基度は 0.37~0.67 の範囲内に増加することによって、Ca、Si、Fe の溶出率は共に増加した。Fe、Si の溶出率は最大値が塩基度 0.67 のときに現れて、塩基度 0.84 で Ca の溶出率は最大値に至った。

FeO 含有量が変化した非結晶相では、FeO 含有量の増加によって Fe 溶出率が上昇し、Ca、Si の溶出量は FeO 含有量が 30mass% の条件で最大値に至った。

これらの結果によって、CaO-SiO₂-FeO_x 三元系における組成変化による非結晶相水溶性の差異が確認されて、Fe 溶出に最適な非結晶相組成を把握した。

CaO-SiO₂-FeO_x 三元系における Fe 溶出率が最も高い非結晶相組成をベースにし、MgO、Al₂O₃、P₂O₅、MnO のいずれを 5mass% で添加した非結晶相の浸出実験の結果から、いずれの酸化物を加えることによって、Fe、Ca、Si の溶出率が三元系の結果より低下したことが分かった。各添加酸化物の効果を比較した結果、MgO と Al₂O₃ による非結晶相溶出率の低下が小さく、P₂O₅ と MnO による溶出率の低下が大きいと分かった。この結果によって、実際の製鋼スラグ系肥料のような多元系の場合では、CaO-SiO₂-FeO_x 三元系より水溶性が低いと考えられて、Fe 供給の観点からはなるべくそれらの添加酸化物、特に P₂O₅ や MnO が非結晶相に分配されないことが望ましい。これに対して、製鋼スラグを凝固する前に、りん濃縮相である 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ 固溶体と、MnO が濃縮され易い MgO-FeO_x 系固溶体の析出を促進すること等が考えられるが、今後の実験で検証する必要がある。

以上の非結晶相の組成と水溶性の関係を調査した結果、CaO-SiO₂-FeO_x 非結晶相を利用し製鋼スラグ系肥料から Fe の供給能を向上するには、凝固したスラグに非結晶相の存在率を保つことと共に、Fe₂O₃ により FeO が多く含まれること、精錬温度における液相の塩基度を 0.67 近傍に制御することが重要であると判明した。

化学組成による非結晶相水溶性変化の構造的な原因について、従来の非結晶相構造の知見により、塩基度、Fe²⁺/Total-Fe、FeO 濃度の上昇は NWM (Network modifier) の増加を意味し、非結晶相構造が脆弱となり、水に溶け易くなると考えられる。しかしながら、前記の非結晶相の浸出実験の結果から、塩基度 0.67 以上に上昇による溶出率の低下、Fe²⁺/Total-Fe は 0.5 から溶出率の急劇的上昇が観測されて、従来通りの非結晶相構造的考察では説明できないと分かった。

浸出前後の非結晶相を用いて、固体 NMR 及びラマン分光分析により構造解析した結果、

いずれの非結晶組成においても、架橋酸素数の少ない員環構造 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 が優先的に溶出されており、非結晶相に優先的に溶出する局所構造が存在することが明らかになった。更に、ラマンスペクトルから得られた SiO_4 四面体を持つ架橋酸素数の平均値は、塩基度は 0.67 以上、または $Fe^{2+}/Total-Fe$ は 0.5 以上の場合、組成から求められる計算値と乖離し、予測計算より高い値を示した。これは、非結晶相に FeO 濃度が高いため、 SiO_2 濃度の低下によって一部の Fe^{2+} が NWM から NWF(Network former) へと変化したことを示唆していると考えられる。この仮説を検証するため、現在では XAFS 等を用いて Fe の構造に対する調査を進んでいる。

(2) Ca、Si、Fe の高い供給能同時に持つ製鋼スラグ系肥料の作製

EPMA により観察された模擬スラグ中各鉱物相の平均組成を求めて、スラグ全体組成とのマスバランスから各相の存在率を推定した。その結果を Table 1 に示す。合成スラグが主に $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ 固溶体と $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系非結晶相で構成されたことが分かって、目標組織が得られたと考えられる。

Table 1 合成した模擬スラグの鉱物組成, mass%

Phase	Ratio
C_2S-C_3P	41.4
Glassy phase	52.0
MgO-FeO low MgO	6.1
MgO-FeO high MgO	0.5

浸出実験の結果を Fig. 3 に示す。120 分間における浸出で溶液中 Fe 濃度は凡そ 64 mg/L に上昇し、Ca、Si は 500 mg/L、200 mg/L に超えた。浸出時間が更に長くなると Ca、Si、Fe の濃度はまだ上昇し続けていた。Fe の溶出率について、同じ実験条件で最も溶けやすい非結晶相からの約 84 mg/g に対し、合成スラグからはやや低めの約 26 mg/g であった。これは $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ 固溶体と MgO-FeO 固溶体の析出による非結晶相の組成変化により水溶性は低下したと考えられるが、実機製鋼スラグ系肥料の 5mg/g 以下の結果と比べて、約 5 倍の増加が確認できた。一方、Ca、Si の溶出率は実機製鋼スラグ系肥料とほぼ同レベルであった。

この結果によって、製鋼スラグの組織を制御することによって、Ca、Si、Fe の高い供給能を同時に持つ製鋼スラグ系多機能水田土壌改良材の作製可能性が検証できた。

参考文献

(1) Nozoe ら: Japan Society of soil Science and Plant Nutrition, 74 (1), 81-83;

(2) Nozoe ら: Soil Sci. Plant Nutr. 43 (2), 329-341;

(3) N. Maruoka ら: Tetsu to Hagane, 101 (8),

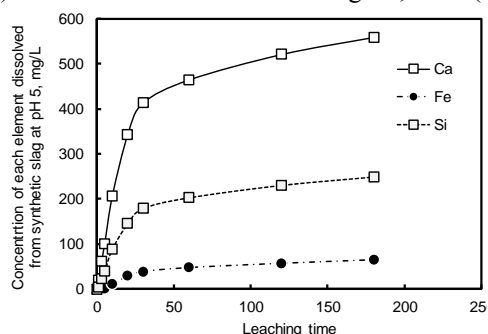


Fig. 3 pH 5 における模擬スラグから Ca、Si、Fe の溶出挙動

445;

(4) M. Okubo ら: Tetsu to Hagane, 101 (8), 457.

(5) X. Gao ら: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 124 (2), 116-124;

(6) X. Gao ら: Journal of sustainable metallurgy,

1 (4), 304-313.

(7) McGrail B.P. ら: Journal of Non-Crystalline Solids, 296 (1-2), 10-26.

(8) Hellmann R. ら: Natural Mater. 14, 307-311.

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)

Xu Gao, Sun-joong Kim, Hideomi Minoshima, Toyoaki Ito, Shin-ya Kitamura, Effect of the Mineralogical Phases in Steelmaking Slag Fertilizer on the Dissolution Behavior of Nutritious Elements and Rice Growth, Journal of Sustainable Metallurgy, 査読有, Vol. 3, 2017, 207-218. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0064-6>.

〔学会発表〕(計 4 件)

小泉匠平、高旭、植田滋、北村信也、金橋康二、高橋貴文、 $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系ガラス相の溶出挙動に及ぼす構造の影響、CAMP-ISIJ、日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会、(2018)

Shohei Koizumi, Xu Gao, Shigeru Ueda and Shin-ya Kitamura, Dissolution Behavior of Fe from Glassy Oxides Phase in Steelmaking Slag, Proceedings of the 8th International Symposium on high temperature metallurgical proceedings, (2017), San Diego, USA.

小泉匠平、高旭、植田滋、北村信也、 $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系非結晶相からの Fe 溶出に対する pH、ORP、及び酸の種類の影響、CAMP-ISIJ、日本鉄鋼協会第 173 回春季講演大会、(2017)

小泉匠平、高旭、植田滋、北村信也、 $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系非結晶相からの Fe の溶出に

対する組成の影響、CAMP-ISIJ、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、(2016)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

高 旭 (GAO, XU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：80707670

(2) 連携研究者

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

伊藤 豊彰 (ITO, TOYOAKI)

東北大学・大学院農学研究科・准教授
研究者番号：10176349

(3) 研究協力者

柴田 浩幸 (SHIBATA, HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：50250824