普通鋼精錬プロセスから排出された電気炉酸化スラグの淡水への繰返し溶出試験

横山 誠二*・鈴木 玲人*²・ニク ヒシャムディン ビン ムハンマド ノル*³
兼松 秀行*⁴・小川 亜希子*⁵・高橋 利幸*⁶・伊崎 昌伸*・梅本 実*

Serial Batch Elution of Electric Arc Furnace Oxidizing Slag Discharged from Normal
Steelmaking Process into Fresh Water

Seiji YOKOYAMA, Akito SUZUKI, NIK Hisyamudin Bin Muhd Nor, Hideyuki KANEMATSU, Akiko OGAWA,
Toshiyuki TAKAHASHI, Masanobu IZAKI and Minoru UMEMOTO

Synopsis : The serial batch leaching test of an electronic arc furnace oxidizing slag was performed on the basis of JIS K 0058-1 to investigate the safety of the slag and to clarify the elution mechanism. The slag which was discharged at the time of refining of normal steel was used for this experiment. The slag was dissolved in water whose initial pH was 6.0. After that, the slag was naturally dried. This operation was performed 12 times successively.

The dissolution behaviors of Ca and Mg were expressed by the parabolic law. That of Si was expressed by the linear law. The dissolutions of them from the slag were controlled by the diffusion through pore and the surface layer through the surface layer where compositions of FeO and Al₂O₃ were high. Generally, the dissolve concentrations decreased with the increase in the number of the elution times. The environmentally regulated substances were not detected or less than the levels of the environmental quality standards for soil. Ba, Mn, Mo, K, Na, Sr and W were detected as minor element except for the environmentally regulated elements. Generally, the detected environmentally regulated substances and the other minor elements decreased with the number of the elution times. During the elution of the slag, the pH of the aqueous solution steeply increased initially, and it decreased afterwards. The pH decreased with the increase in the number of the elution times.

Key words: elution; oxidizing slag; environmentally quality standards; pH.

1. 緒言

鉄鋼業ではスラグが恒常的に排出されている。日本では、スラグは年間約35.6百万トン生産され、そのうち約8.5%が電気炉スラグである。スラグはこれまでセメント原料、路盤材やコンクリート骨材などに使用されてきた。しかし、公共事業の削減に伴いこれらの需要が減少し、工場敷地内に野積みされている。そのためスラグの新たな用途開発が進められており、海域での使用が検討されている。

鉄鋼スラグは植物に必須な元素を多く含んでいる。そのため、スラグは土壌改良材や肥料として使用されてきた。スラグを海域で使用した場合、スラグからの鉄とシリコンの溶出は植物プランクトンの増加につながる。シリコンは珪藻の殻の形成に必要な元素である。海洋には硝酸、リン酸、ケイ酸濃度が高いにもかかわらず植物プランクトンの

少ない、高栄養素低生産海域(HNLC)が存在する²⁾。水域では鉄イオンの不足が植物プランクトンの増殖を抑制する。スラグの溶解による水域へのシリコンや鉄イオン濃度の増加は植物プランクトンの増殖につながり、それが海域への二酸化炭素吸収量を増加させると考えられる。しかしながら、スラグは環境基準によって規制された重金属を含む。そのため、スラグの溶出には多くの研究がある³⁻⁸⁾。

前報では、スラグからの環境規制された重金属の溶出濃度と溶出機構を明らかにするために、スラグの溶出挙動におよぼす初期pHとスラグの初期粒度の影響について調査した^{9,10)}。スラグは実使用前に含有量試験や溶出試験によって安全を確認しなければならない^{11,12)}。しかし、これらの試験に適合しても、スラグを実使用した場合に溶出濃度が環境基準を超える場合がごく稀にある。本研究では、スラグの水への溶出に関する基礎研究の一環として、スラ

原著論文: ISIJ Int., Vol. 50 (2010), No. 4, pp. 630-638

平成22年6月21日受付 平成22年9月6日受理 (Received June 21, 2010; Accepted Sep. 6, 2010; originally published in ISIJ Int., Vol. 50, 2010, No. 4, pp. 630-638)

* 豊橋技術科学大学機械工学系 (Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi Aichi 441-8580)

* 2 豊橋技術科学大学大学院 (現: (株) 神戸製鋼所) (Graduate school of Toyohashi University of Technology, now Kobe Steel, Ltd.)

* 3 トゥン フセイン オン マレーシア大学 機械生産工学科 (現: 豊橋技術科学大学大学院) (Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University Tun Hussein Onn Malaysia, now Graduate School of Toyohashi University of Technology)

* 4 鈴鹿工業高等専門学校材料工学科 (Department of Materials Science and Technology, Suzuka National College of Technology)

* 5 鈴鹿工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology)

* 6 都城工業高等専門学校物質工学科 (Department of Chemical Science and Technology, Miyakonojo National College of Technology)

グの安全性の確認と溶出機構の調査を目的として、スラグの連続回分溶出試験を行った。

2. 実験方法

2.1 スラグ

実験には電気炉普通銅溶製時に排出された酸化スラグを使用した。スラグは粉碎後、粒径1~2mmにふるい分けられたものを溶出試験に使用した。Table 1にスラグの化学組成を示す。組成はスラグをアルカリ融解後、ICPで分析し、得られた金属成分を表に示す酸化物に換算した。スラグ表面の組成はEPMAで求め、同様に酸化物に換算して表に示した。両組成はほぼ等しかった。Fig. 1に、スラグのXRD分析の結果を示す。スラグは FeO 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 MgFeAlO_4 および $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ より構成されていた¹⁰⁾。

2.2 実験方法

実験装置と方法は前報¹⁰⁾で詳述したので、ここでは略記する。溶出試験はJIS K 0058-1（スラグ類の化学物質試験方法—第1部：溶出量試験方法「利用有姿による試験」）にもとづいて行った。Fig. 2に装置の概略図を示す。装置の中で水と接触する部分はすべてPTFE製である。装置は、塵などの混入を防ぐため、ビニールシート製の簡易グロー

ブボックス内に置かれている。スラグ100gを容器に入れたのち、純水と超精密分析用塩酸で $\text{pH}=6.0$ になるようにあらかじめ調製された水溶液を容器に静かに注いだ。その後、容器内の水溶液を100rpmの回転速度で攪拌した。スラグは攪拌中静置していた。水溶液はホールピペットで採取した後、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを通して分析に供した。

スラグの主要元素であるAl, Ca, Fe, MgおよびSiの溶出濃度測定については溶出試験を48h行った。その後、スラグは前述したフィルターを通して分離した。分離されたスラグは濾紙上で約48h自然乾燥した。スラグに水の付着がないことを確認した後、上述した方法で再び溶出試験に供した。シリアルバッチテスト中は同一のスラグを使用した。溶出1, 2, 3, 5, 7, 12回目のろ液についてはICPで分析した。水素イオン濃度指数(pH)をpHメーターで測定した。

環境規制元素などのほかの微量元素についてはJISにもとづいてスラグの溶出試験は6h行った。その後スラグはフィルターを通して分離され、それを48h自然乾燥した。この微量元素についての溶出試験は溶出1, 2, 4, 9回目について行った。そのほかの溶出回数の溶出試験は主要元素についてのそれと同様に行った。このシリアルバッチ溶出試験は同一のスラグについて行ったが、主要元素の溶出に用

Table 1. Chemical compositions of slag before elution test and after 12 times of elution test, and pulverized slag particle after elution test (Average and confidence limit of 95%)

	Particle size, d / mm	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	ZnO	NiO	CuO
Slag before experiment*	1 - 2	35.1 ±3.2	19.2 ±2.5	20.8± 2.3	15.2± 2.0	4.1± 1.2	5.1 ±1.1	0.43± 0.12	0.071 ± 0.023	0.028 ± 0.012	0.025 ± 0.011
Slag before experiment**	1 - 2	36.0 ±2.9	17.9 ±1.2	20.8 ±1.6	15.7 ±1.5	3.2 ±0.7	6.2 ±0.5	0.4 ±0.2			
Slag after 12 times of elution test**	0.6 - 2	38.3 ±2.9	19.5 ±1.5	12.9 ±1.2	19.5 ±1.4	4.0 ±0.5	5.5 ±0.5	0.3 ±0.1			
Pulverized slag particle after elution test**	< 0.1	26.3 ±3.0	24.8 ±1.6	17.6 ±1.3	21.2 ±1.5	5.6 ±0.4	4.2 ±0.4	0.3 ±0.2			

*: ICP, **EPMA

Fig. 1. XRD pattern of electric arc furnace oxidizing slag.¹⁰⁾

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

いたそれとは異なっている。環境規制物質および微量元素の分析は外部機関に委託した。

3. 結果および考察

3.1 pHの変化

溶出試験中のpHの経時変化をFig. 3に例示する。全般的に見て、溶出試験開始後pHは急激に増大した後、時間とともに徐々に減少した。これより、スラグには緩衝作用があるようである¹⁰⁾。Fig. 4に溶出回数によるpHの変化を示す。pHは溶出回数の増加とともに減少した。

生活環境の保全に関する環境基準のpHの許容範囲をFig. 3に、Fig. 4にはその上限値を示した。この許容範囲は、工業用水2級、3級、および環境保全を除いた河川、湖沼に適用される。全般的に見て、pHは溶出初期に環境基準の上限を超えた。水質汚濁防止法には溶出試験も含有量試験もなく、水質を監視する法律である。したがって、本条件でのpHが環境基準を超えていても法律に抵触するわけではない。しかし、スラグを水域で使用する場合には、pHに注意しなければならない。また、これらの結果は、本シリアルバッチ試験のようにスラグを水洗いすればpHの増加を防げることを示している。

3.2 主要元素の溶出

3.2.1 溶出挙動

Fig. 5~Fig. 7にスラグから水へのCa, Si およびMgの溶出挙動を示した。全般的に見て、それらの溶出濃度は溶出試験開始直後に急激に増大した後、緩やかに増加した。

Fig. 5に示したように、溶出2回目の最終のCa濃度は溶

Fig. 3. Example of change in pH with time. EQS is the environmental quality standards.

Fig. 4. Change in pH with number of elution times.

出1回目のそれよりも小さい。溶出3回目の最終のCa濃度は溶出2回目のそれよりも大きい。溶出5回目の最終のCa濃度は溶出3回目のそれよりも小さく、その濃度は溶出2, 7, 10回目のそれとほぼ同じであった。溶出12回目のCaの溶出最終濃度は10回目のそれとよりも小さかった。Fig. 6に示したように、溶出2回目のSiの溶出最終濃度は溶出1回目のそれよりも小さかったが、溶出2, 3, 5回目のそれはほぼ同じであった。溶出7回目のSiの最終溶出濃度は溶出5回目のそれよりも大きく、これ以降溶出回数の増加とともにSiの最終溶出濃度は減少した。溶出回数のCaとSiの溶出濃度におよぼす影響は明確ではないが、全体的な傾向として、それらの濃度は溶出回数の増加とともに減少している。Mgの溶出濃度は、Fig. 7に示すように、溶出回数とともに減少した。ここで、溶出12回目のCaの溶出濃度は溶出試験初期に時間遅れが見られる。

Fig. 5. Change in concentration of Ca with time.

Fig. 6. Change in concentration of Si with time.

Fig. 7. Change in concentration of Mg with time.

Fig. 8にスラグから水へのAlの溶出挙動を示す。全般的に見て、溶出Al濃度の経時変化は上に凸な曲線で表される。前報¹⁰⁾で述べたように、 Al_2O_3 の溶解は、

で表される。ここで、下付きのsは固体を表す。Fig. 3に示したように、pHは溶出初期に増加した後、溶出の進行に伴い減少する。したがって、溶出初期に溶出したAlイオンは、pHの減少に伴い、

式(2)の反応が進行して減少する。したがって、溶出Alの溶出挙動は極大値をもつ曲線で表される。溶出回数と溶出Al濃度には明瞭な関係はなかった。

Fig. 9にFeの溶出挙動を示す。ここで、溶出7回目と12回目のFeの溶出濃度はICPの分析下限であった。全般的に見て、Feの溶出濃度の経時変化は、溶出5回目のそれを除いて、2つの極大をもつ曲線で表される。Feの溶出挙動は

Fig. 8. Change in concentration of Al with time.

Fig. 9. Change in concentration of Fe with time.

明らかではないが、FeOの溶解、溶出した Fe^{2+} の酸化、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の生成と溶解がその溶出挙動に関与していると思われる¹⁰⁾。

ここで、Al, Ca, Fe, MgおよびSiの溶出濃度を比較すると、Caの溶出濃度が最も高く、SiとMgのそれはほぼ同等で、Caに次いで高い。次に、Al, Feの濃度の順に小さくなる。

3・2・2 スラグの観察

前述したように、スラグの初期の大きさは1~2mmである。溶出試験前のスラグ断面と元素の分布をFig.10に示す。Al, Ca, Fe, MgとSiはスラグ全体に存在しているが、その濃度の高い相が局在している。溶出12回後のスラグ粒子と元素の分布をFig.11に示す。溶出12回後のスラグ粒子は、Table 1に示したように、0.6~2mmの大きさであった。AlとFeの濃度の高い相がスラグ粒子表面に部分的に存在している。AlとFeは水にほとんど溶解しないので、それらは溶けずにスラグ表面に残っている。Siはスラグ全体に分布しているが、その濃度の高い部分はスラグ表面ではなく内部に位置している。Ca濃度の高い相はSi濃度の高い相よりもより粒子内部に存在している。Mg濃度の高い相はスラグ表面に存在していない。ここで、気孔の大きさとその長さはスラグの溶出により大きくなると思われるが、Fig.10とFig.11に示した粒子の比較からはそれは判

Fig. 10. SEM image of cross section of initial slag and distributions of main elements.

Fig. 11. SEM image of cross section of porous surface of slag and distributions of main elements of slag after 12 times of elution test.

Fig. 12. SEM image of cross section of smooth surface of slag and distributions of main elements of slag after 12 times of elution test.

Fig. 13. Change in weight of slag with number of elution times.

Fig. 14. Relation between dissolved weight a elution test and number of elution times.

断できない。

Fig.12に示したように、Fig.11とは異なる滑らかなスラグ表面がある。スラグの溶出の有無にかかわらず、スラグの表面は全体あるいは部分的に滑らかである。滑らかな表面をもつスラグにはFeO濃度の高い多数のデンドライトが均質に分散しているという特徴がある。巨視的に見れば、Al, Ca, Fe, MgとSiは均質に分布しているが、スラグ外周部に沿ってFeが存在している。デンドライト近傍のスラグ相は溶出するので、スラグの断面観察ではFeがスラグ表面を覆っているかのように見える。

Al, Ca, Fe, Mg およびSiの濃度分布を求めるためにEPMAの線分析も行ったが、使用したEPMAの分析精度内で有意な分布は求められなかった。そこで、溶出を12回行った後のスラグ表面の化学組成を求めた。Table 1にその組成を初期の組成とともに示した。Al₂O₃とFeOの組成は実験前の組成よりも大きい。線分析で濃度分布が求まらなかったのも、これらの成分で構成された層は薄いと考えられる。溶出12回後のスラグのXRDパターンはFig. 1に示した溶出前のそれとほぼ同じであった。熱力学的に見て生成が予想される水酸化物や炭酸塩などはXRDでは同定できなかった。しかしながら、12回溶出した後の数個のスラグは赤褐色をしており、Fe(OH)₃などが生成していることを示唆している。したがって、水酸化物や炭酸塩の生成

Fig. 15. Pulverized slag particles, (a), and magnification of surface of it, (b).

量はそれらが生成していたとしても小さいと推定される。

3・2・3 スラグの重量変化

Fig.13に示したように、スラグの溶出により溶出回数の増加とともにスラグの重量は減少した。JIS K 0058-1にもとづく本法では、溶出試験にスラグは $100 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 必要である。溶出12回後のスラグは $99.2 \times 10^{-3} \text{ kg}$ であるので、スラグ重量はほとんど変化していないといえる。溶出回数ごとの溶出量はスラグの重量変化から算出できる。溶出1回ごとの溶出重量と溶出回数との関係をFig.13に示す。溶出重量は溶出回数の増加とともに減少した。Al, Ca, Fe, Mg およびSiの溶出濃度から算出される1回の溶出における溶出重量も同図に併せて示してある。スラグの重量変化から得られた溶出重量は濃度から得られたそれよりも大きく、両者の差は溶出回数とともに減少した。この溶出重量の差は容器、フィルターおよびろ紙上に付着した回収できないスラ

Fig. 16. Adaptability of elution behavior of Ca to parabolic law given by Eq. (3).

Fig. 18. Adaptability of elution behavior of Si to linear law given by Eq. (4).

Fig. 17. Adaptability of elution behavior of Mg to parabolic law given by Eq. (3).

Fig. 19. Relation between parameter of parabolic law given by Eq. (3), α , and number of elution times.

グ粒子に起因する。それらの粒子をFig.15(a)に示した。それらの粒子は約50 μm の大きさであった。したがって、溶出回数が少ない場合はそれらの粒子の生成量が大きく、溶出回数の増加とともにそれらの生成は小さくなるといえる。Fig.15(b)にそのスラグ粒子の表面を示す。前述したように、デンドライト周囲のスラグの溶解により、デンドライトが浮き彫りになっている。この粒子表面全体の化学組成をTable 1に示した。 Al_2O_3 と SiO_2 の濃度は初期のスラグ組成より大きい、 FeO と CaO は初期の組成よりも小さかった。

3・2・4 溶出速度

スラグ中のCa, MgとSiの溶解挙動は放物線則と直線則で表すことができた¹⁰⁾。そこで、溶出機構を調査するため、Ca, MgとSiの溶出濃度の経時変化をそれら2つの法則に適用してみた。ここで、放物線則と直線則は

$$\text{Parabolic law: } C_i = \alpha t^{1/2} + \beta \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Liner law: } C_i = \alpha' \log t + \beta' \dots\dots\dots (4)$$

で表される。ここで、 C_i は時間 t における成分 i の濃度 $[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、 α は定数 $[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}]$ 、 β 、 α' と β' は定数 $[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$ である。通常、放物線則は変数 β をもたないが、溶出初期のpH上昇に伴う急激な濃度上昇を考慮した。金属の高温酸化における直線則はその速度が化学反応で律速される場合の式として知られている¹³⁾。ここでの式(4)で与えられる直線則は、スラグの拡散層が直線的に増加するとして導出した¹⁰⁾。

Fig.16とFig.17にCaとMgの溶出濃度を放物線則に適用

した結果をそれぞれ示す。良い直線関係が得られており、それらの溶出挙動は放物線則で表わされることを示している。Fig.18にSiの溶出濃度を直線則にあてはめた結果を示す。直線関係が得られており、Siの溶出挙動は直線則で表されること示している。したがって、Ca, MgとSiのスラグからの溶出速度は拡散によって律速されている。スラグの溶出はスラグのち密な部分と多孔質な部分の両方で起こっている。Fig.11とTable 1に示したように、溶出12回後のスラグ表面での Al_2O_3 と FeO 組成は実験前のそれらよりも大きい。スラグの溶出はこれらの成分で構成された表面層と気孔を通しての拡散によって律速されていると考えられる。

Fig.16~Fig.18に示した直線の切片と傾きから変数 α 、 β 、 α' および β' が得られる。放物線則の変数 α は溶出の速度に関係している。Fig.19に放物線則の変数 α と溶出回数との関係を示す。Caの変数 α と溶出回数との関係は振動曲線で表される。全体的な傾向として、変数 α は溶出回数に影響されていないように思える。Mgの変数 α は溶出2回目で急激に低下し、その後溶出回数とともに緩やかに減少した。Fig.20に放物線則の変数 β と溶出回数との関係を示す。Caについての変数 β は溶出回数の増加とともに直線的に減少した。Mgについての変数 β は溶出3回目までに急激に減少した後、緩やかに減少した。

ここで、溶出12回目のCaの変数 β は負であったが、これは溶出初期における溶解の遅れに起因する。表面層と気孔を通しての非定常拡散がこのCaの変数 β に影響してい

ると考えられる。

前述したように、Caの溶出濃度は溶出回数の増加とともに減少する傾向にある。このことは、変数 β と溶出回数との関係に依存しているようである。Mgの溶出濃度が溶出回数の増加とともに減少するのは、変数 α と β の両方が溶出回数の増加とともに減少することによる。

Fig.21に直線則の変数と溶出回数との関係を示す。両変数と溶出回数との関係は、それぞれ、振動しながら小さくなる曲線で表される。溶出速度に関する変数 α' と溶出

Fig. 20. Relation between parameter of parabolic law given by Eq. (3), β , and number of elution times.

Fig. 21. Relation between parameters of linear law given by Eq. (4), α' and β' , for elution of Si and number of elution times.

Fig. 22. Relation between ratio of parameter, α , for Mg to that for Ca and number of elution times.

Table 2. Eluted concentration of environmentally regulated substances and the other minor element, and environmental quality standards. [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]

Number of elution times	1	2	4	9	RDL ^{*1}	Environmental quality standards		
	Slag size, d/mm	1~2	1~2	1~2		Soil pollution ^{*2}	Marine pollution ^{*3}	Water pollutant ^{*4}
Regulated substances	Total As	ND	ND	ND	ND	0.01	0.1	0.01
	Total B	0.28	0.04	0.017	ND	0.01	1	1 ^{*9}
	Total Be	ND	ND	ND	ND	0.0005	2.5	
	Total Cd	ND	ND	ND	ND	0.0001	0.01	0.01
	Total Cr	ND	ND	ND	ND	0.005	2	
	Chromium (VI)	ND	-	-	-	0.005	0.05	0.5
	Total Cu	ND	0.004	0.006	0.003	0.001	3	
	Total Pb	ND	ND	ND	ND	0.0005	0.01	0.01
	Hg	ND	ND	ND	ND	0.0001	0.0005	0.005
	Total Ni	ND	ND	ND	ND	0.001	1.2	
	Total Se	0.003	ND	ND	ND	0.002	0.01	0.01
	Total V	0.01	0.002	0.003	0.002	0.001	1.5	
	Total Zn	0.014	0.013	0.006	0.007	0.005		2 ^{0.03^{*6}, 0.02^{*7}, 0.01^{*8}}
	F ⁻	0.5	0.5	0.1	ND	0.1	0.8	15
	Total CN	ND	-	-	-	0.005	not detectable	1
Other minor elements	Total Sb	ND	ND	ND	ND	0.0005		
	Total Ba	0.094	0.15	0.035	0.026	0.005		
	Total Bi	ND	ND	ND	ND	0.001		
	Total Co	ND	ND	ND	ND	0.005		
	Total Li	ND	ND	ND	ND	0.05		
	Total Mn	ND	0.006	0.004	0.029	0.002		
	Total Mo	0.007	0.001	ND	ND	0.001		
	Total P	ND	ND	ND	ND	0.1		0.005-0.1
	Total K	4.8	120	2.8	1.2	0.2		
	Total Ag	ND	ND	ND	ND	0.0001		
	Total Na	3.6	1.9	0.73	0.52	0.1		
	Total Sr	0.074	0.089	0.036	0.023	0.001		
	Total S	1.4	0.6	ND	ND	0.5		
	Total Tl	ND	ND	ND	ND	5E-05		
	Total Sn	ND	ND	ND	ND	0.001		
	Total Ti	ND	ND	ND	ND	0.005		
	Total W	0.056	0.016	0.009	0.005	0.001		

*1RDL: Reportable detection limit

*2: Environmental quality standards for soil pollution

*3: Law relating to the prevention of marine pollution and maritime disaster

*4: Environmental quality standards for water pollutants (Environmental quality standards for human health)

*5ND: Not detected

*6: Habitable river or lake for an aquatic (Environmental quality standards for conservation of the living environment)

*7: Habitable coastal water for an aquatic (Environmental quality standards for conservation of the living environment)

*8: Habitable coastal water that needs conservation in particular for nidus and nursery ground (Environmental quality standards for conservation of the living environment)

*9: Standard values are not applicable for marine areas

回数との関係は不明瞭であるが、溶出濃度の大きさに関与する変数 β' は溶出回数の増加とともに減少する。したがって、Siの溶出濃度は溶出回数の増加とともに減少するように思われる。

変数 α , α' , β' と溶出回数との関係は振動曲線で表わされている。前述したように、スラグは溶出中に粉化する。この関係はスラグ表面積の影響や粉化により生成した新生表面の組成に影響されていることも考えられる。

Fig.22にMgの変数 α とCaのそれとの比と溶出回数の関係を示す。放物線則の変数 α は溶出速度に関係しているので、この変数の比はMgとCaの溶出速度の比に相等しい。溶出1回目におけるこの変数の比はスラグに含まれるMgとCaの重量比にほぼ等しく、溶出回数の増加とともに比は小さくなる。12回溶出後のMgとCaの重量比はTable 1にした表面組成から算出でき、その値は0.26となる。変数の比はこのスラグ重量の比よりも小さい。したがって、スラグの溶出はその表面組成に影響されない。Ca, MgとSiの溶解はスラグ表面層を通しての拡散律速と推定されている。Fig. 1に示したように、使用したスラグは4つの酸化物で構成されている。この結果はスラグの溶出が合同に進行していないことを示している。

3.3 微量元素の溶出

Table 2に微量元素の溶出濃度を示す。土壤汚染、海洋汚染および水質汚濁防止法に対する環境基準も参考として併せて同表に示した。JIS K 0058-1での溶出試験では、初期pH=6.0の水にスラグを6時間溶出させる。本条件で得られた溶出濃度は土壤汚染に関する環境基準を参照しなければならない。環境規制物質の中でB, Cu, V, ZnとFが検出されたが、これらの濃度は土壤および海洋汚濁防止法による環境基準以下であった。全般的に見て、これらの濃度は溶出回数の増加とともに減少した。Znの溶出濃度は水質汚濁防止法の環境基準を超えている。前述したように、水質汚濁防止法には溶出試験ではなく、水質を監視する法律である。したがって、本条件で得られたZn濃度が水質汚濁防止法の環境基準を超えていても問題とはならない。しかし、本スラグを水域で実使用する場合には注意を払わなければならない。

Table 2の下段に示したように、環境規制元素以外にBa, Mn, Mo, K, Na, SrとWが検出された。全般に見て、Mnを除くこれらの濃度は、環境規制物質の濃度と溶出回数との関係と同様に、溶出回数の増加とともに減少した。

環境規制物質とそのほかの微量元素がスラグのどこにどれくらい存在しているかは明らかにできない。単純に、これらの元素がスラグに均質に存在していると仮定すると、これらの溶出濃度はスラグの溶出重量が増加すると増加す

るだろう。Fig.14に示したように、スラグの溶出重量は溶出回数の増加とともに減少しているの、それら微量成分の溶出濃度も溶出回数の増加とともに減少したと考えられる。

4. 結論

普通鋼溶製時に電気炉から排出された酸化スラグの連続回分溶出試験をJIS K 0058-1にもとづいて行った。得られた結果を要約して以下に記す。

(1) 環境規制物質の溶出濃度は土壤汚染に関する環境基準以下であった。したがって、電気炉酸化スラグを陸上で使用できる。全般的に見て、それらの濃度は溶出回数の増加とともに減少した。

(2) 水溶液のpHは溶出初期において急激に増加した後、徐々に減少した。pHは溶出回数の増加とともに減少した。

(3) CaとMgの溶出挙動は放物線則で、Siのそれは直線則でそれぞれ表された。それらの溶出はスラグ表面を通しての拡散に律速されていると推定される。全般的に見て、溶出濃度は溶出回数の増加とともに減少した。

(4) スラグ溶出時に約50 μm の微細スラグ粒が生成した。その粒子の発生は溶出回数の増加とともに減少した。

本研究は、科研費20560692の助成を受けたものである。これを記し、謝意を表します。また、研究の一部を援助し、酸化スラグを提供していただいたトピー工業株式会社に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) Nippon Slag Association: Tekko Sulagu Toukeinennpyou, (2009), 12.
- 2) J.H.Martin: *Paleoceanography*, **5** (1990), 1.
- 3) T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (2004), 34.
- 4) T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 775.
- 5) T.Miki, T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 753, 762, 935.
- 6) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 382, 388.
- 7) R.Inoue and H.Suito: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 340, 347.
- 8) H.Suito and R.Inoue: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 785, 921.
- 9) S.Yokoyama, A.Suzuki, M.Kawakami, M.Izaki and M.Umemoto: *Proc. of ICS 2008*, (2008), 191.
- 10) S. Yokoyama, A. Suzuki, M. Izaki and M. Umemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), No. 5, 48.
- 11) Public Announcement of Ministry of the Environment, (2003), No. 19.
- 12) Public Announcement of Environment Agency, (1973), No. 14.
- 13) N. H. Uhlic and R. W. Revie (Supervisor: S.Matsuda, Translator: T. Okamoto, I. Matushima): *Husyokuhannou to Sonoseigyo* (Dai3ban) Sangyoutosyo, Tokyo, (1989), 190.