海水中相安定図を用いたスラグ成分溶出挙動の解析

三木 貴博*・桑田 清輝*²・佐間田 優輔*³・長坂 徹也*・日野 光元*

Consideration of Dissolution Behavior of Elements in Steelmaking Slag Based on Their Stability Diagram in Seawater

Takahiro MIKI, Kiyoteru SHITOGIDEN, Yusuke SAMADA, Tetsuya NAGASAKA and Mitsutaka HINO

Synopsis : Stability diagrams for Ca, Mg, CO₂, P, Si, Fe and F in seawater have been estimated to understand the dissolution behavior of steelmaking slag constituents into seawater as nutrition for phytoplankton propagation. Dissolution behavior of each element from crystal phase present in steelmaking slags into seawater has been discussed based on the stability diagram. The presence of 4CaO·P₂O₅ phase in steelmaking slag is preferred for effective phosphorus dissolution into seawater. Increase of pH value by Ca elution and buffering action of Mg in seawater against it have been clearly explained by using stability diagram. Elution behavior of environmentally restricted elements from steelmaking slag into seawater was also estimated. It was confirmed that stability diagram was a powerful tool to understand dissolution behavior of steel-making slag.

Key words: stability diagram; steelmaking slag; seawater; nutrition; environmentally restricted element.

1. 緒言

燃焼排ガスなどによる地球環境問題がクローズアップされてきており、1997年に日本で開催された地球温暖化防止京都議定書 (COP3) でも、各国は互いにいっそうのCO₂ガス削減を求めるなど地球規模での環境問題に取り組もうとしている。日本は2008-2012年の間に地球温暖化ガスを1990年に比べて6%削減することを決定しており、CO₂ガスの削減に向けて根本的な対策が必要である。CO₂ガス削減の方法として、省エネルギー技術改良や資源循環型社会システム構築によるCO₂排出量削減、森林生態系の修復や液化CO₂の深海投棄などによる大気中CO₂削減が考えられる。しかし、中には別の難処理廃棄物を生じたり、食料生産と矛盾したり、生態系破壊を引き起こしかねない方法も提案されている。地球生態系との共存を目指すならば、徹底した資源循環と広域生態系の修復保全が必要である。

海洋植物プランクトンが細胞分裂で増殖する際の栄養塩利用比は原子比でC:N:Si:P:Fe=106:16:15:1:0.001 (Redfield's Ratio)である。海洋中の栄養塩存在比は平均で原子比でC:N:Si:P:Fe=106:2.2:4.7:0.13:0.000045であり¹⁻⁴⁾、Cに対し他の栄養塩が不足している。また、Nは肥料、輸入食品、水産食品などを合わせると、日本に新しく毎年300万トン以上輸入されており、これはやがてほとんどが、下水処理などを通して海へと排出される。現状の海洋環境では都市生活排水から供給されるN系栄養塩過剰に起因して、無酸素化や他生物種の死滅が起こっている。

海洋植物プランクトン増殖のために不足している栄養塩はSi, P, Feである。これらの栄養塩を鉄鋼業で多量に発生する製鋼スラグから海洋に溶出させて補給し、バランスの取れた富栄養海域を提供できれば、CO₂の削減・固定化につながる²⁻⁴⁾。鉄鋼スラグから海水への栄養塩の供給をバランス良く制御するためには、海水中での栄養塩の存在形態あるいは栄養塩の溶解度を理解することは不可欠である。また、製鋼スラグ中の環境規制元素に関しては、溶出させないような技術開発が必要である。本研究では、海水中でのCa, Mg, CO₂, P, Si, Fe, Fの溶解形態を知るために、水溶液化学を用いて相安定図を作成した。

2. 相安定図の計算方法

相安定図の計算は以下の(1)式の反応式をもとに行なった。

ここで、a, b, c, mは化学量論係数であり、A, Bは水溶液中のイオンあるいは水溶液と共存する固体 (液体)、H⁺は水素イオンである。(1)式の平衡定数Kは次式で与えられる。

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、ΔG°は(1)式の自由エネルギー変化、Rは気体定

平成14年8月1日受付 平成15年1月8日受理 (Received on Aug. 1, 2002; Accepted on Jan. 8, 2003)

* 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, 02 Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

*² 東北大学大学院生 (現: 日本冶金工業 (株) 川崎製造所) (Graduate Student, Tohoku University, now Kawasaki Works, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

*³ 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

数、 T は絶対温度である。平衡定数 K と自由エネルギー変化 ΔG° にはそれぞれ(3)、(4)式の関係が成り立つ。

$$K = \frac{(a_B)^b \cdot (a_{H^+})^m}{(a_A)^a \cdot (a_{H_2O})^c} = \frac{(\gamma_B)^b (c_B)^b \cdot (a_{H^+})^m}{(\gamma_A)^a (c_A)^a \cdot (a_{H_2O})^c} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = b\mu_B^0 + m\mu_{H^+}^0 - a\mu_A^0 - c\mu_{H_2O}^0 \quad (4)$$

式中の a は活量、 γ は活量係数、 c は水溶液中モル濃度(mol/l)、 μ^0 は標準化学ポテンシャルである。溶液中の成分の活量基準はモル濃度基準、固体は純物質基準である。(3)式中 a_{H_2O} は1とおき、 $pH = -\log a_{H^+}$ の関係を代入することにより、以下の式が得られる。

$$\log \frac{(c_B)^b}{(c_A)^a} = \log K + m \text{ pH} - \log \frac{(\gamma_B)^b}{(\gamma_A)^a} \quad (5)$$

本研究では(5)式を用いて、海水中のイオンの溶解度あるいはイオンの濃度比を求めた。一部の金属イオンに関しては、錯イオン(MI)が生成するため錯安定度定数 K' を用いて海水の錯イオン濃度を計算した。

$$M + I = MI \quad (6)$$

$$K' = \frac{a_{MI}}{a_M \cdot a_I} = \frac{\gamma_{MI} c_{MI}}{\gamma_M c_M \cdot \gamma_I c_I} \quad (7)$$

海水中の活量係数はデータが報告されているものは実測値を用いた。実測されていないイオンについては、次式に示す拡張デバイ-ヒュッケルの式を用い推定した。

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}} \quad (8)$$

A, B は温度、溶媒により決まる定数、 z はイオンの価数、 $a^0(\text{\AA})$ はイオン径パラメータ、 I はイオン強度である。本研究では、 $A=0.509$ 、 $B=0.329$ 、 $I=0.676^{5,6)}$ を用い、イオン径パラメータはKlotz⁷⁾の値を用いた。また、イオン径パラメータが未知である $H_3PO_4^0$ 、 $H_2SiO_3^0$ 、 $HSiO_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 $HFeO_2^-$ 、 $FeOH^{2+}$ 、 $Fe(OH)_3^0$ のイオン種については、価数が同じイオン種と活量係数が等しいと仮定して計算を行った。本研究で用いた標準化学ポテンシャル μ^0 、活量係数 γ 、錯安定度定数 K' の緒数値については、別報^{8,9)}を参照されたい。

3. 計算結果および考察

本研究では、相安定図の計算はすべて298Kで行った。理由としては、水溶液中の各イオンの化学ポテンシャルが298K以外の温度での報告値が少ないためである。また、計算の際には、pHと目的元素の濃度のみを変数とし、海中の他成分の濃度¹⁾は固定した。これ以降に示す図中の丸

Fig. 1. Stability diagram of calcium in seawater at 298K.

括弧は海水中的の溶存イオン形態を表し、角括弧は海水と平衡する固相種を示す。

298Kにおける海水中的のカルシウムの相安定図をFig. 1に示す。横軸はpH、縦軸は海水中イオン種のモル濃度、あるいは、元素の重量濃度である。本計算では固体として $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 CaO 、 $3CaO \cdot SiO_2$ 、 $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $4CaO \cdot P_2O_5$ 、 $CaSO_4$ を、カルシウム含有イオン種として6種類考慮した。 $4CaO \cdot P_2O_5$ および $CaSO_4$ と平衡する際の海水中 Ca^{2+} 濃度は非常に高いため、図中には示すことはできない。また、 $Ca(OH)_2$ と平衡する際の海水中 Ca^{2+} 濃度(図中点線)は、 $CaCO_3$ と平衡する際の Ca^{2+} 濃度に比べ、常に8桁以上大きいため、 $Ca(OH)_2$ は海水とは平衡できず、カルシウムの溶解度は $CaCO_3$ が飽和している条件で満足されている。言い換えると、 $Ca(OH)_2$ は海水中では不安定であり、製鋼スラグ中の CaO が水和し、 $Ca(OH)_2$ がスラグ表面に生成した場合、 $Ca(OH)_2$ は溶出する。同様に、 $3CaO \cdot SiO_2$ 、 $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $4CaO \cdot P_2O_5$ の場合も海水中では不安定であるため、海水に溶出する。カルシウム含有イオンの総和を太線で示す。海水中カルシウム溶解度はpHの上昇とともに減少し、pHが10以上ではカルシウム溶解度は一定となる。pHが9.7までは海水中では Ca^{2+} イオンが最も多く、それ以上では $CaCO_3^0$ の存在が支配的となる。従って、現実的には海水は $CaCO_3$ の飽和条件に近いと考えられる。

298Kにおける海水中的のマグネシウムの相安定図をFig. 2に示す。本計算では固体として $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$ を、マグネシウム含有イオン種として図中に示した7種類を考慮した。 $MgSO_4$ と平衡する際の海水中 Mg^{2+} 濃度は非常に高いため、図中には示すことはできない。 $Mg(OH)_2$ と平衡する際の海水中 Mg^{2+} 濃度(図中点線)は、 $MgCO_3$ と平衡する際の Mg^{2+} 濃度に比べ、常に3桁以上大きい。このことから、海中のMg濃度が増加した際には、常に $MgCO_3$ が析出することを意味している。このことから、

Fig. 2. Stability diagram of magnesium in seawater at 298K.

海水と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が平衡することあり得ない。よって、マグネシウムの溶解度は MgCO_3 が飽和している条件で求められる。しかしながら、pHが9.4以上に急激に上昇した場合、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が沈殿し、pHの上昇を緩和する働きをすることがわかる。マグネシウム含有イオンの総和を太線で示す。海水中Mg溶解度はpHの上昇とともに減少し、pHが10以上になるとMg溶解度は一定値を持つ。pHが9.5までは Mg^{2+} イオンが最も多く、それ以上では MgCO_3^0 の存在が支配的となる。現実の海水は太線上にあることから、海水中のマグネシウムは MgCO_3 と平衡に近い状態であると思われる。

海水中で最も安定なカルシウムを含有する固体は CaCO_3 である。よって、海水中の Ca^{2+} 濃度は、 CaCO_3 、 CO_2 、 Ca^{2+} 間の平衡で規定されている。しかしながら、製鋼スラグには CaO 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 相が存在し、海水ではこれらの相は CaCO_3 に比べて不安定である。Fig. 1中の Ca^{2+} と CaO 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 相が平衡する直線は、 Ca^{2+} と CaCO_3 が平衡する線よりも高 Ca^{2+} 側にある。そのため、 CaO 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 相が含まれる製鋼スラグが海水に添加された場合、Fig. 1中の矢印のように Ca^{2+} が溶出し、pHの上昇が起こる。例えば、未溶解 CaO の場合は以下の反応が起こる。

海水中の Ca^{2+} 濃度は OH^- 濃度よりもはるかに大きいので、矢印のようにわずかな Ca^{2+} 濃度の上昇でpHは大きく増加する。海水に CaO を添加し、海水が完全に CaO （または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）飽和となった場合のpHは12.2まで上昇する。しかし、海水にはマグネシウムイオンが大量に存在することから、カルシウム溶出による海水のpH上昇を緩和することができる。海水は MgCO_3 と飽和しているが、カルシウム溶出によるpHの上昇が起こった場合は、Fig. 2中の矢印

Fig. 3. Stability diagram of carbon dioxide in seawater at 298K.

のように、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の飽和線まで海水中マグネシウム濃度は変わらないまま、pHが上昇する。海水のpHが約9.4で OH^- 基を消費して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出が起こり、pHの上昇は緩和される。更にカルシウムが溶出した場合は、以下の反応によりpHの上昇は抑えられる。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ が大量に析出した場合は、海水中の Mg^{2+} 濃度が減少し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積の関係から、図中の矢印のように海水中 Mg^{2+} 濃度とpHは変化する。

淡水に CaO を添加した場合は、pHは12.2まで上昇するが、海水の場合はマグネシウムの緩衝作用により、pHは9.4以上にはなりにくい。そのため、製鋼スラグを海水に添加した場合のpH上昇は、淡水の場合ほど問題とならない。

298Kにおける海水中の二酸化炭素の相安定図をFig. 3に示す。計算の際には、海水が空気中の二酸化炭素 ($P_{\text{CO}_2} = 0.0003$ (atm)) と平衡していると仮定した。本研究では二酸化炭素含有イオン種を9種考慮して計算を行った。

図中の細線は各種イオンの濃度を示しており、各イオンの総和が図中の太線である。空気と平衡している本条件では、pHが5までは二酸化炭素の溶解度は一定であるが、pHが5以上ではpHとともに二酸化炭素溶解度は増加する。pHが6.7以下では二酸化炭素は H_2CO_3 として主に存在し、pHが6.7から8.9までは HCO_3^- が存在比としては最も大きくなる。また、pHが8.9以上では、 MgCO_3^0 の錯体が最も多い。図中の黒丸は実際の海水のpHと二酸化炭素濃度である。黒丸が太線の上にあることから、計算上は、海水中の二酸化炭素が過飽和状態であることになる。しかし、本計算は298Kと比較的高い温度での計算であるので、より低い温度での計算では太線は上方にシフトするので、空気中の二酸化炭素と海水中の二酸化炭素は平衡状態に近い

Fig. 4. Stability diagram of phosphorus in seawater at 298K.

と思われる。

海水中のカルシウム、マグネシウム、炭素の相安定図の計算から、実際の海水は CaCO_3 、 MgCO_3 、 CO_2 間の平衡により、pHは8.25付近に維持されているものと推定される。

298Kにおける海水中のリンの相安定図をFig. 4に示す。本計算では固体として $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ （フッ素アパタイト）、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ （水酸アパタイト）を、P含有イオン種として10種類考慮した。煩雑になるため、各P含有イオン種の濃度は相安定図には示さなかった。海水中のリンは安定なアパタイト類と平衡すると考えられるが、現実には海水中リン濃度はアパタイト類と平衡する濃度よりも高い。この理由としては、リン濃度は飽和状態にあっても、構造が複雑なアパタイト類の析出が室温では困難であるためと考えられる。図中の黒丸は $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ よりも上方に位置するため、これら化合物からリンは溶出せず、逆に析出する駆動力を有する。しかしながら、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の場合は黒丸は飽和曲線の下に位置するためリンは溶出する。このリンの溶出挙動は前報¹⁰⁾の単相化合物からの溶出試験の結果と完全に一致している。

298Kにおける海水中の珪素の相安定図をFig. 5に示す。本計算では固体として $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を、珪素含有イオン種として3種類考慮した。煩雑になるため、各珪素含有イオン種の濃度は相安定図には示さなかった。実際の海水中の珪素（黒丸）は非晶質（vitreous） SiO_2 との平衡状態に近い。黒丸よりも下に飽和溶解度が位置する $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が製鋼スラグに存在しても、海水中に珪素は溶出しないが、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が製鋼スラグに存在する場合は、珪素は容易に海水に溶出することが

Fig. 5. Stability diagram of silicon in seawater at 298K.

Fig. 6. Stability diagram of iron in seawater at 298K.

推察される。海水中の珪素の存在形態としては、pHが9.9以下では H_2SiO_3^0 、pHが9.9から11.3までは HSiO_3^- 、pHが11.3以上では SiO_3^{2-} が支配的となる。

298Kにおける海水中の鉄の相安定図をFig. 6に示す。本計算では海水中の鉄が2価の場合と3価の場合の双方について計算を行った。海水中の鉄が2価の場合は、鉄の溶解度は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の飽和条件で決まる。鉄の溶解度はpHの増加とともに減少し、pHが10.5で溶解度は最小となり、pHが10.5以上ではpHの増加とともに鉄溶解度は増加する。pHが10.5以下では Fe^{2+} 、10.5以上では HFeO_2^- の存在が支配的である。

一方、海水中の鉄が3価の場合は、鉄溶解度は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の飽和条件で決まる。pHは5以下ではpHの増加とともに鉄溶解度は減少する。pHが5以上ではFeの溶解度は一定となる。pHが3.2以下では Fe^{3+} 、pHが3.2から4.5までは FeOH^{2+} 、pHが4.5以上では $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ の存在が支配的になる。海水中の鉄は、電気化学的には3価が安定である。実際の海水中の鉄濃度は溶解度を超えていると報告されている

Fig. 7. Stability diagram of fluorine in seawater at 298K.

が、Fe濃度が非常に低いため、この矛盾は海水中的鉄濃度分析の誤差によるものと考えられる。

298Kにおける海水中的フッ素の相安定図をFig. 7に示す。本計算では固体として CaF_2 、フッ素含有イオン種として3種類考慮した。 CaO を含むスラグが海水に添加された場合、(9)式に従い、 Ca^{2+} 濃度とpHは上昇する。よって、 CaF_2 の溶解度積からpHの増加とともにフッ素溶解度は減少する。海水中的 Ca^{2+} 濃度は OH^- 濃度よりもはるかに大きいので、pHは9.4までフッ素溶解度はほとんど変化しない。pHが9.4以上で Mg(OH)_2 が析出するため MgF^+ 錯イオン濃度が減少し、それに伴い全フッ素溶解度は減少する。pHが12.2以上で Ca(OH)_2 が析出し、(11)式に従ってpHとともにF濃度は増加する。

しかしながら、pHの上昇は Ca(OH)_2 等の溶解によって引き起こされることを考えると、 Ca(OH)_2 の溶解が起こらない状態では、つまり、 Ca(OH)_2 が析出したところで、それ以上のpH上昇は起こらず、海水中的フッ素濃度は初期のF濃度を超えることはない。そのため、製鋼スラグを海水に添加する場合はフッ素の溶出についての問題はない。

4. 結言

298Kにおける海水中的各元素の相安定図を作成し、各元

素の溶解度を整理した。相安定図から製鋼スラグ中の栄養成分を効率的に添加させるために必要な結晶相を明らかにすることができた。望ましい結晶相を製鋼スラグ中で安定に存在するように制御できれば、植物プランクトン増殖による炭酸ガス固定化の実現化に大きく前進することができる。例えば、リンの効果的な添加のためには、 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 相が最も最適であるため、この相を積極的に析出させることが効果的である。また、鉄に関しては、スラグ中の FeO は海水に溶解するものの、長時間経過すると鉄のイオンは空気中では Fe^{3+} が安定なため、 Fe(OH)_3 が沈殿し、いったん上昇した海水中的Fe濃度は再び減少する。そのため、溶出した Fe^{2+} が速やかにプランクトンに消費されるような工夫が必要であると考えられる。

また、製鋼スラグを淡水に添加した場合に比べて、海水の場合は二つのメリットがある。まず、 CaO 等からのカルシウム溶出によるpH上昇が、海水中的Mgの存在により緩和され、更に環境規制元素であるFが含まれる製鋼スラグ中を海水に添加しても、フッ素は溶出しない。そのため、製鋼スラグを安定化して廃棄処分するよりも、海水に添加して植物プランクトンの増殖を促進させるための栄養源として利用した方が、コスト的にもメリットがある。

文 献

- 1) K.K.Turekian: Handbook of Geochemistry, ed. by K.H.Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin, (1969), 309.
- 2) 平成11年度国庫補助事業、廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, 東京, (2000), 33.
- 3) 平成12年度国庫補助事業、廃棄物の高度再資源化処理技術等の調査・検討事業報告書(溶銑予備処理スラグ), クリーン・ジャパン・センター, 東京, (2000), 1.
- 4) 平成12年度製鋼スラグを用いた二酸化炭素の削減・固定化に関する調査報告書, 日本機械工業連合会, 日本鉄鋼連盟, 東京, (2001), 9.
- 5) S.Okabe, I.Hirota and K.Shimizu: Chemistry of Ocean, Tokai University Press, Tokyo, (1980), 32.
- 6) S.Okabe, S.Kanamori, Y.Kitano, K.Saruhashi, Y.Sugiyura, Y.Sugimura, M.Tsuchiya, H.Tsubota, Y.Horibe, S.Matsuo and Y.Miyake: Chemistry of Seawater, Tokai University Press, Tokyo, (1970), 57.
- 7) I.M.Klotz: Chemical Thermodynamics, W. A. Benjamin, NY, (1964), 415.
- 8) T.Miki, T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, to be submitted.
- 9) T.Miki, T.Futatsuka, K.Shitogiden, Y.Saitou, Y.Nakamura, A.Taniguchi, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, to be submitted.
- 10) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *Tetsu-to-Hagane*, **89** (2003), 382.