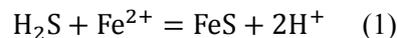


製鋼スラグによる水田土壌からの硫化水素発生抑制

代表研究者 東北大学 多元物質科学研究所 助教（研究特任） 高旭
共同研究者 東北大学 多元物質科学研究所 助教 丸岡伸洋
東北大学 多元物質科学研究所 教授 北村信也
東北大学 農学研究科 准教授 伊藤豊彰

1. 緒言

老朽化水田では、水稻の生育初期は順調であるのが後期に至ると不良になる、いわゆる「秋落ち」という現象が昔から報告されていた¹⁾。その原因は、土壌中遊離酸化鉄の貧化により、盛夏の時期に硫化水素が過剰となり、養分吸収の阻害や極端な場合には、根腐れ等の障害を惹起することである²⁾。この現象は老朽水田に限らず、津波で打ち上げられた底泥により被害した沿岸水田にも同じように起こっている。その解決策は、式(1)に示すように、還元された硫化水素を FeS として固定するため、土壌溶液中に一定程度の遊離酸化鉄を維持する事と、土壌の酸性を改善することである。



このような原理を用いて、水田現場において多くの改善策が検証された。例えば、褐鉄鉱を³⁾、または鉄を含む客土を用い^{4, 5)}、硫化水素の固定を評価した例がある。これまで提案された改善方法により、一時的に秋落ちという問題が緩和された。しかし、近年、米価の継続的に下落により、ケイ酸カルシウムなど塩基性肥料の使用量が低減し、土壌がより強く酸性化になってきている。また、水田排水設備の老朽化、春期の温度上昇などにより、有機物質が加速分解され、異常還元が発生する事もある。そのため、生成された硫化水素を固定するために鉄資材の施用が必要となっているが、米価が低下するため十分な資材施用が困難になっている。そこで、鉄、アルカリを含み、更に珪酸、リン酸など栄養元素も含有する廉価な製鋼スラグが注目されている。

製鋼スラグの期待効果を発揮するためには、水田環境への元素溶出挙動や環境安全性を評価しなければならない。そこで本研究では、まず市販転炉スラグ系肥料の現状を把握した。そして、水田に発生する硫化水素を抑制することを目標とし、転炉スラグ系肥料及び肥料中の鉄濃縮相から鉄の溶出挙動を、水環境または水田環境で調査した。

2. 市販転炉スラグ系肥料の調査

鉄の溶出挙動を調査するため、鉄のトータル含量とスラグ中にある各鉱物相間の分配率を把握する必要がある。本研究では、3種類の市販転炉スラグ系肥料を選び、それぞれの化学組成と鉱物組成について調査を行った。

化学組成分析は(株)日鉄テクノリサーチで行い、T・Fe、CaO、SiO₂は蛍光X線分析法、M・FeとFeOは滴定法、f・CaOはエチレングリコール溶解法を、それぞれ用いた。その結果をTable1に示す。Aは塩基度が低くfree-CaOも少ないがT・Feがやや高い特徴を持つ。また、Cは塩基度が高くfree-CaOも多いがT・Feがやや低い特徴を持ち、Bは両者の中間的な特徴を持つ⁹⁾。

Table 1 Chemical composition of fertilizer made of steelmaking slag (mass%)

Brand of Fertilizer	CaO	f-CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	M.Fe	T.Fe
A	31.3	1.6	17.5	20.7	7.2	1.8	22.9
B	42.6	6.9	11.4	10.3	14.0	1.2	19.0
C	47.6	8.5	11.5	10.9	11.0	1.4	17.6

XRDを用い鉱物相の特定した、その結果をFig.1に示す⁷⁾。いずれの転炉スラグ系肥料でも主な鉱物相は、f-CaO、2CaO・SiO₂-3CaO・P₂O₅固溶体(以下にC2S-C3Pと称する。)、2CaO・SiO₂固溶体(以下にC2Sと称する。)、CaO-Fe₂O₃系固溶体(以下にCFと称する。)、MgO-FeO系固溶体(以下にMFと称する。)である。

また、試料を樹脂に埋め込み断面を研磨した後、それぞれの鉱物相の組成をEPMAにより分析した。多くの断面を観察し、得た組成を統計処理して各鉱物相の平均組成を求めた。この結果とTable1に示す化学組成を比較し、マスバランス計算により各鉱物相の存在分率を算出した。その結果をTable2に示す。Othersという相は、XRDにより特定出来ず

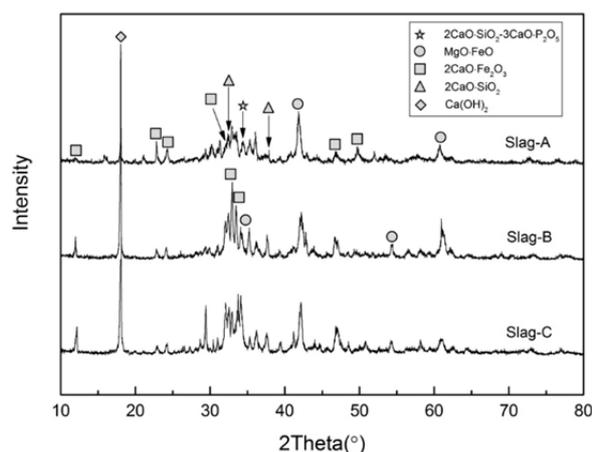


Fig.1 XRD results for fertilizer made of steelmaking slag

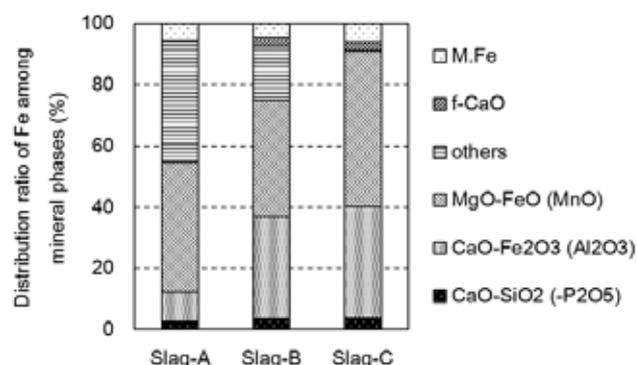


Fig.2 Distribution of Fe among mineral phases

EPMA により観察されたものの総称である。塩基度が低い A は、B と C より、C2S-C3P と CF が低く、others が高いという特徴が示された。また、いずれの肥料にも MF は同じ程度であった。B と C 鉱物相分率はほぼ同じであった。

更に、鉱物相分率、鉱物相組成と肥料化学組成を用い、各鉱物相間での鉄の分配率を求めた。その結果を Fig.2 に示す。いずれの肥料でも鉄はほぼ CF、MF、others に存在したが、A だけは鉄が CF 中に低く、others 中に高い事がわかった。

Table 2 Ratio of mineral phases in each fertilizer made of steelmaking slag (mass%)

Brand of Fertilizer	CaO-SiO ₂ (-P ₂ O ₅)	CaO-Fe ₂ O ₃ (-Al ₂ O ₃)	MgO-FeO (-MnO)	others
A	32.49	7.23	17.98	38.87
B	46.92	20.42	18.14	6.46
C	49.46	20.16	18.22	0.88

3. 実験方法

3.1 転炉スラグ系肥料に含む主要鉱物相の合成

Table 3 Composition of synthetic mineral phases (mass%)

Mineral phase	CaO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
CaO-SiO ₂ (-P ₂ O ₅)	63.1	27.3		6.1		1.4		0.5
CaO-Fe ₂ O ₃	38.6						55.8	5.5
f-CaO	82		1.1		6.4	10.5		
MgO-FeO	3.2		26.1		9.6	61.1		

鉱物相から鉄の溶出挙動の差異を調査するため、前述で求めた各鉱物相の組成と同じ酸化物を、実験室で化学薬品を用いて合成した。合成酸化物の目標組成を Table3 に示す。合成原料として、CaO は 1273K で CaCO₃ を焼成して得、FeO は 1723K で金属鉄と Fe₂O₃ の反応により作製した。これ以外は全部市販化学試薬を用いた。また、P₂O₅ は室温で不安定のため、3CaO·P₂O₅ を用いた。それぞれの合成方法を以下に示す。(1) C2S-C3P : CaO と SiO₂ を 1873K で 48 時間焼結し C2S を合成したあと、C3P と少量の FeO、

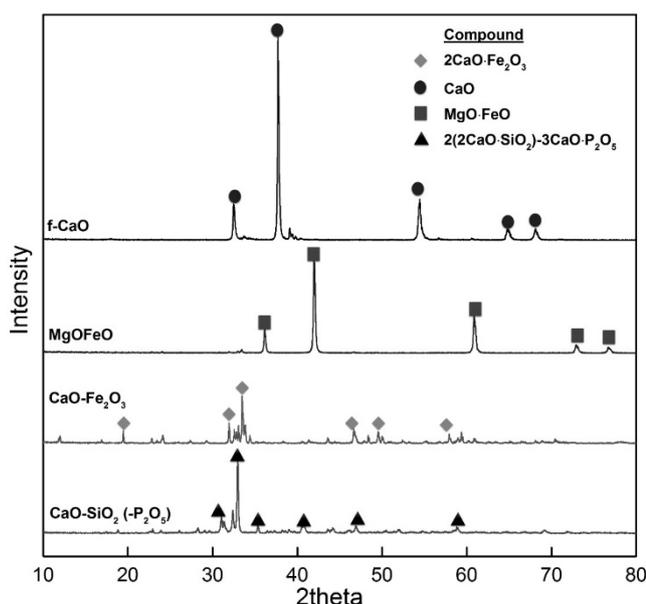


Fig.3 XRD results of synthetic mineral phases

Al₂O₃を加え、再び 1873K で 48 時間焼結した。(2) CF : 1473K で CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃ の混合物を 48 時間で焼結した。(3) MF : 1573K で MgO、FeO、MnO の混合物 48 時間で焼結した。(4) f-CaO : 事前に合成した CaO に少量の FeO、MnO、MgO を加え、1283K で 48 時間焼結した。合成したそれぞれの鉱物相の XRD 結果を Fig.3 に示すが、目標鉱物相のピークが確定された。

3.2 水環境での溶出実験

転炉スラグ系肥料を施用する前に、水との反応による鉄の溶出性を評価する必要がある。調査した 3 種類の転炉スラグ系肥料と、合成した鉱物相を用いて、水環境での攪拌溶出実験を行った。実験装置を Fig.4 に示す。400ml のイオン交換水をテフロンコンテナに入れ、恒温槽で 298K に保温し、空気バブリングにより空気飽和状態を維持した。その後、水を攪拌しながら、1g のスラグ系肥料或いは鉱物相(粒径<53μm)を投入し、pH を制御するため希硝酸を滴下した。pH が目標値になった時点から、シリンジにより水サンプリングを開始し、その後一定時間隔で続けた。120min まで攪拌とサンプリングを続けた後、ろ過し溶液を真空吸引して残渣を回収した。本研究の pH 目標値は、灌水前期土壌溶液の pH、即ち pH=5 で設定した⁸⁾。サンプリングした溶液を ICP-AES により Fe 濃度を測定した。また、スラグ系肥料を投入した時点から実験終了まで、溶液の pH と ORP の変化を記録した。

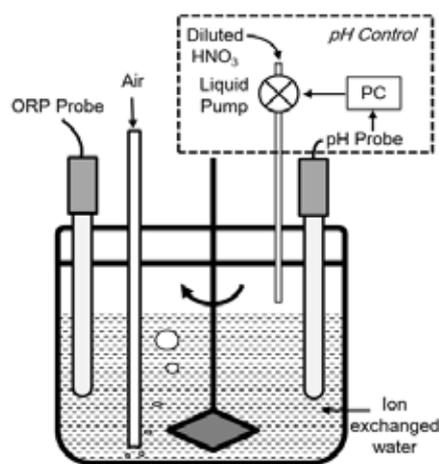


Fig.4 Experimental set-up for studying the dissolution behavior of fertilizer in water

3.3 水田環境での溶出実験

実際の水田でも転炉スラグ系肥料の施用効果を評価するため、土インキュベーション実験を採用した。実験装置を Fig.5 に示す。土壌 283g と転炉系スラグ肥料 0.44g を十分に混合し、エンビ管で作ったカラムに装填した。土の特性を Table4 に示す⁹⁾。肥料の施用量は一般に水田で施用される標準量(200kg/10a)とした。その後、土表面を深さ 5cm 程の水で覆われるように、空気飽和のイオン交換水(ほぼ 283ml)を投入した。pH、ORP、温度を測定し 0 日目として記録した。土壌溶液は

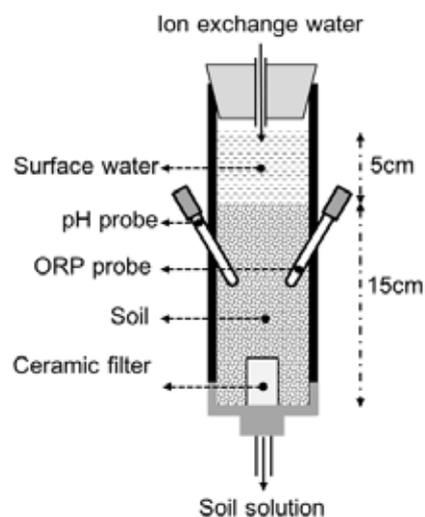


Fig.5 Experimental set-up for soil incubation

カラム内表面水の水位が1日当たり約0.5cm低下する量を、下部のセラミックフィルターを通して吸引採取した。採取後に同量の空気飽和水をカラム上部から補充した。採集した溶液中のCa、Feの濃度をICP-AESにより分析した。また、インキュベーション中に生成されたH₂Sの定量が難しいため、採集溶液中SO₄²⁻濃度をICにより測定した。つまり、H₂Sの生成源であるSO₄²⁻の濃度変化からH₂Sの生成が推定出来ると考えられる。サンプリングの頻度は2日に1度とし約2か月間に渡って行った。

Table 4 Characteristic of soil used in current research

Soil property (%)			Exchangeable cation (cmol(+)/kg)			
Clay	Silt	Sand	Ca	Mg	K	Na
12.0	31.0	57.0	5.00	1.20	0.31	0.02
18.0	48.0	34.0	5.10	3.50	0.94	0.62
29.0	55.0	16.0	10.20	4.60	0.92	0.72

4. 結果及び考察

4.1 水環境における合成鉱物相から鉄の溶出挙動

pH=5で400mlの水に対し、1gの各鉱物相につきFe溶出量の経時変化をFig.6に示す。ここで、Fe溶出量の計算方法を式(2)に示す。

$$\text{Fe 溶出量(mg/g)} = \frac{\text{採集溶液中 Fe 濃度(mg/L)} \times \text{溶液体積(L)}}{\text{鉱物相投入量(g)}} \quad (2)$$

固溶体の中では、MFからの鉄溶出量がやや高かったが、濃度単位に変換すると10mg/Lに過ぎなかった。C2S-C3Pは水に溶けやすい相であると報告されているが^{10, 11)}、その中に含有する鉄濃度が少ないため¹²⁾、溶出量も少なかった。つまり、溶液が弱酸性の場合、C2S-C3P固溶体、CF固溶体、MF固溶体から鉄の供給能は高くない事が分かった。一方、1gの金属鉄粉末を用いて同じ実験を行った。鉄の溶出挙動は固溶体と

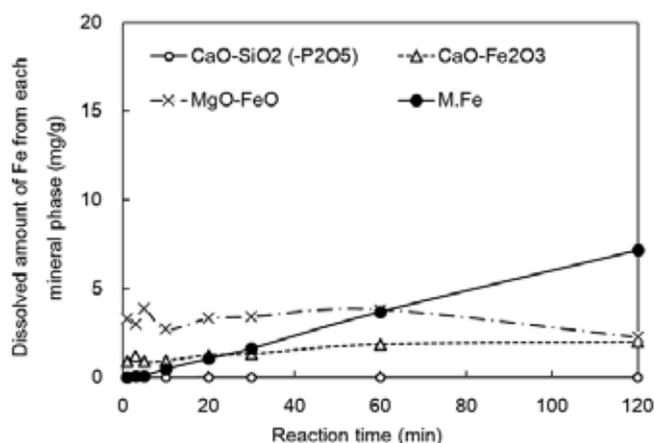


Fig.6 Dissolution behavior of Fe from synthetic mineral phases and Fe powder

異なり時間とともに増えて行き、120minにおいて8mg/g (20mg/L)まで溶けた。この結果に基づきスラグ系肥料に含まれる金属鉄により鉄が溶出されるとも考えられるが、ス

ラグ系肥料中の金属鉄含有量は低いため(肥料 A、B、C にいずれも 2%以下)、pH=4 で 120min においても肥料中の金属鉄から溶ける鉄の量は 0.16mg/g に過ぎない。

4.2 水環境における転炉スラグ系肥料から鉄の溶出挙動

水環境における市販転炉スラグ系肥料から鉄の溶出挙動を Fig.7 に示す。鉄の溶出率は、B、C、A の順に高くなっていった。特に A は、120min になったとき、前述の金属鉄より高い溶出率を示した。この原因について、前述の合成鉱物相や金属鉄以外の鉄含有相の溶出であったと考えられる。再び Fig.3 に示した鉱物相間の鉄の分配を見てみると、Fig. 8 に示すように、others 相が多い程、鉄の溶出率が高くなっていった。更に、EPMA に測定された肥料 A、B、C の others 相の組成を CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 三元系にプロットすると、Fig.9 に示すように、肥料 A だけ、1673K 液相の組成領域に存在する相が良く検出された。従って、肥料 A から Fe が良く溶けた理由とは、この 1673K 液相組成を持つ相の溶出であると考えられる。本研究では、この 1673K での CaO-SiO₂-FeOx 三元系液相組成を持つ相を CaO-SiO₂-FeOx 系アモルファスと定義し、その溶出特性について調査をし続けている。

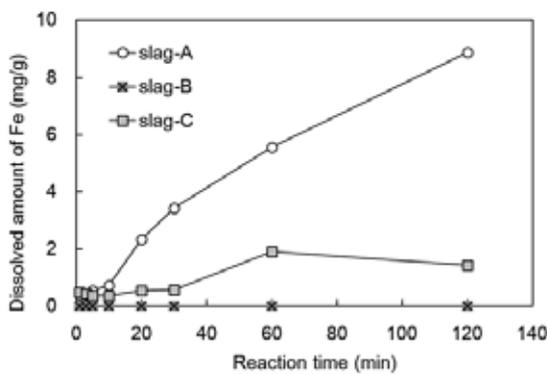


Fig.7 Dissolution behavior of Fe from fertilizer made of steelmaking slag

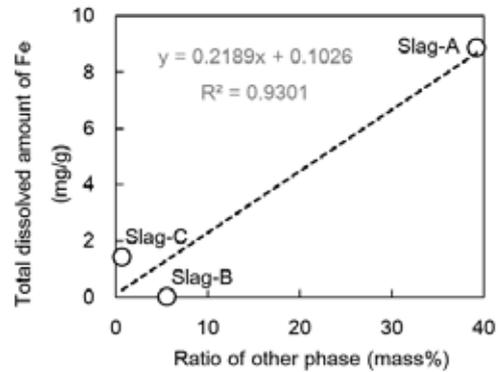


Fig.8 Relation between Fe dissolution ratio and the ratio of other phases

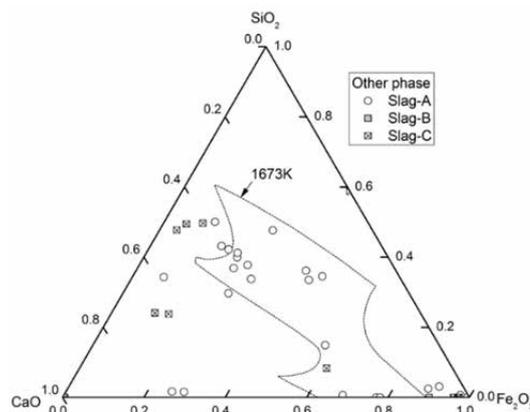


Fig. 9 Projection of the chemical composition of other phases on CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary system

4.3 水田環境における転炉スラグ系肥料から鉄の溶出挙動

まず肥料 B の結果を用いて、典型的な結果を紹介する。肥料 B の施用有無での、土壌 pH 及び ORP の経時変化を Fig.10(A)に、水田溶液中の Fe 濃度の経時変化を Fig.10(B)に、それぞれに示す。ここに示した Fe 濃度の経時変化の特徴に基づき、全灌水期間は、鉄濃度が低い(I)期、Fe 濃度が明確に上昇し続ける(II)期、Fe 濃度が下がり続ける(III)期と分けられる。それぞれの時期に起こった現象を以下で考察する。

(I)期：灌水初期から、スラグ系肥料の施用により初期 pH の上昇効果が顕著であり、微生物活動が促進され¹³⁾、ORP はより速くマイナスに下がったが、ORP が-0.1V 付近より高い時期に採集された溶液中の Fe 濃度は 1mg/L 以下であった。採集液中の Fe 濃度が増えない理由とは、灌水初期に少量で溶出した Fe が、土壌環境における Fe が係る反応により消費されたためと考えられる。ここで、Fe が係る反応とは、例えば初期生成した H₂S との反応や、土壌粒子表面の吸着反応等である。

(II)期：いずれの場合でも pH の上昇とともに ORP が下がり続けた。土だけの場合と比べ、スラグ系肥料の施用により Fe 濃度の増加効果が最も顕著な時期であった。

(III)期：いずれの場合も ORP が-0.2V に、pH が 6.4-6.5 に安定し始めた。Fe 濃度は ORP が還元雰囲気を表す値であるにも関わらず徐々に減少した。これは pH の上昇が起因であると考えられる。

これらの現象を、Fig.11 に示す HSC Chemistry 6.1 で計算した 298K、100kP での Fe-H₂O 系の電位-pH 図を用いて考察する。実験開始(Initial)

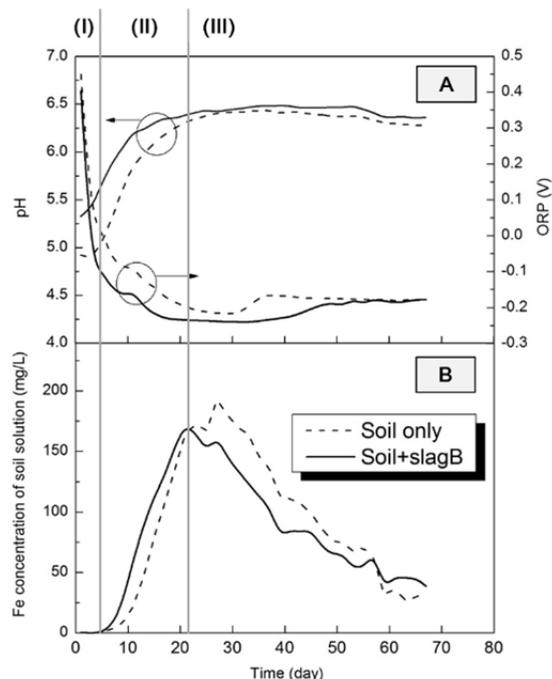


Fig.10 Soil incubation results for fertilizer B

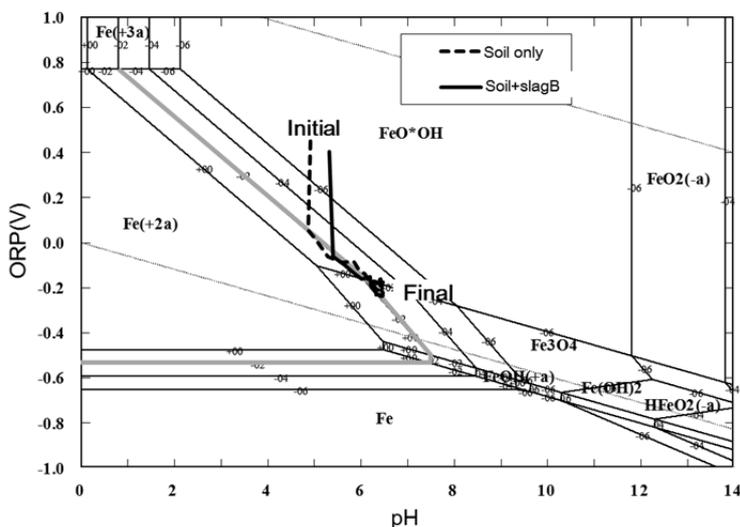


Fig.11 Pourbaix diagram for Fe-H₂O system

から ORP が 0V 付近まで低下すると Fe^{2+} の安定領域に入るが、-0.1V に到達するまでは溶液中に Fe 濃度が増えなかった。その後 pH の上昇とともに ORP が減少したが、 Fe^{2+} と $FeO \cdot OH$ の平衡線に沿って移動した。pH が 6.4-6.5 になると、再び鉄酸化物の安定領域に戻ったため Fe 濃度が下がった。つまり、Fe 濃度の安定条件とは、初期 pH の上昇段階では ORP が -0.1V 以下、pH 及び ORP の安定期では pH が 6.4-6.5 以下であった。スラグ系肥料の施用による Fe 濃度の改善効果も同じ条件で発現した。

Fig.12 に採集溶液中 SO_4^{2-} 濃度の経時変化を示す。スラグ系肥料を施用した場合、初期 pH の増大につれ、促進された微生物活動による有機物質の分解が加速され、初期 SO_4^{2-} 濃度が土だけの場合より 2 倍程高かった。 SO_4^{2-} 濃度のピーク値もスラグ系肥料が施用した場合が高かったが、ピーク値での安定時間が短く、またはそのからの減少速度が速くなった。

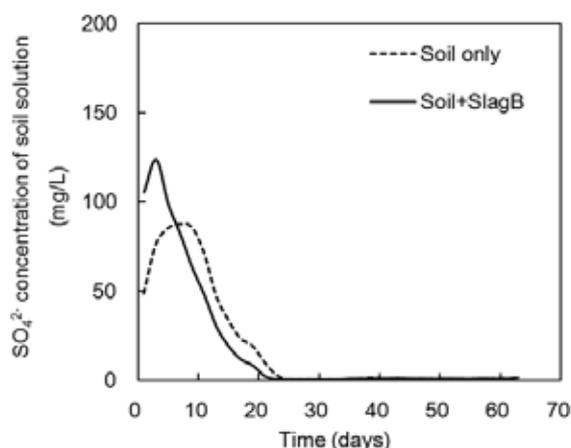


Fig.12 Change of SO_4^{2-} concentration in soil solution with time during incubation

H_2S は SO_4^{2-} が還元され生成するため、測定前後日における SO_4^{2-} の変化量 ΔSO_4^{2-} から H_2S の生成量が推定できる。そして、

作土層中の遊離鉄濃度と採集溶液の鉄濃度は同じであると仮定すると、推定した H_2S の生成量に対し土壤溶液中に十分な遊離鉄があるかどうかを評価できる。

具体的には式(3)に示すように、測定前後日における採集溶液中の Fe モル濃度変化量 ΔFe^{2+} を用いて、 SO_4^{2-} のモル濃度変化量に対する Fe^{2+} の過剰率が計算できる。この計算により、 $R=1$ のときは、土壤溶液中 Fe と S のモル濃度比は 1 : 1 という意味を示し、 $R>1$ になれば土壤溶液中の遊離 Fe が十分であることを示すと考えられる。算出した結果を Fig.13 に示す。

$$R = \frac{\Delta Fe^{2+}}{\Delta SO_4^{2-}} = \frac{(Fe^{2+})_{Day A} - (Fe^{2+})_{Day A-1}}{(SO_4^{2-})_{Day A-1} - (SO_4^{2-})_{Day A}} \quad (3)$$

いずれの場合でも実験開始後の早い時期で R は 1 より大きくなったが、 SO_4^{2-} の濃度がほぼ 0 になった時点(マスバランスで考えると H_2S 濃度が最も高い時点)では、スラグ系肥料が施用した場合の R の値は無施用の場合より約 3 倍高かった。つまり遊離酸化鉄が豊富であったと考えられる。

更に、Fig. 14 に示すように、Fe の供給能が異なる 3 種類転炉スラグ系肥料を施用し

た場合の Fe 濃度の経時変化を比べると、初期ではほとんど差がなかったが、ピーク値では前述の結果と同じように、Fe 濃度は B、C、A の順で高くなった。

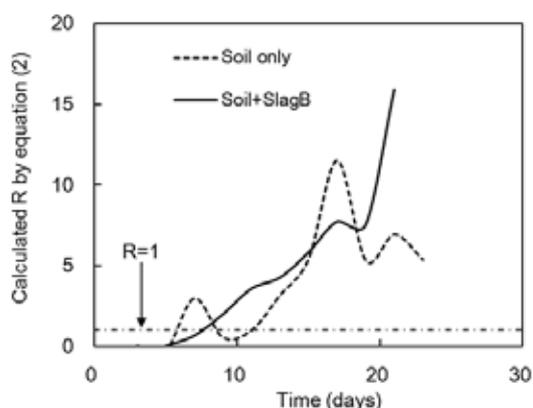


Fig.13 Change of the ratio R calculated by equation (2) with time

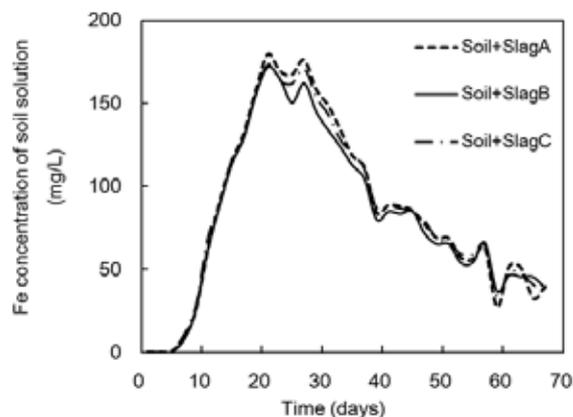


Fig.14 Comparison on the concentration of Fe after applying fertilizer A, B, and C during incubation

5. 結論

本研究では、水田に発生する硫化水素を抑制することを目標とし、市販転炉スラグ系肥料の現状を把握した上で、転炉スラグ系肥料及び肥料中の鉄濃縮相に対し、水環境または水田環境中での鉄の溶出挙動を調査した。その結果、水環境では、CaO-SiO₂-FeOx アモルファス相が多い程、Fe の溶出量が高くなる傾向が見られた。調査した 3 種類市販スラグ系肥料では、水環境では B、C、A の順で Fe 供給能が増加した。水田環境では、pH の上昇期では、ORP が -0.1V になると採集溶液中の鉄濃度が増え始め、pH が 6.4-6.5 に安定し始めると Fe 濃度が徐々に下がった。Fe 濃度のピーク値は、B、C、A の順で高くなった。SO₄²⁻の還元により推定した H₂S 量に対し、スラグ系肥料施用により十分に遊離鉄が供給できる事が分かった。

参考文献

- 1) 浅見輝男：農土誌、60 (1)、1992、51
- 2) 塩入松三郎、吉田稔：日本土壌肥料学雑誌、19(2)、1948、45
- 3) 野本龜雄：本土壌肥料学雑誌、20(3)、67
- 4) 弘法健三、浅見輝男：日本土壌肥料学会講演要旨集(6)、13
- 5) 北海道立上川農業試験場研究部栽培環境科、北海道立中央農業試験場農業環境部環境基盤科：平成 14 年 (第 20 回) 農業新技術発表会要旨、4
- 6) 大久保道正、丸岡伸洋、柴田浩幸、高旭、伊藤豊彰、北村信也：鉄と鋼、投稿中。

- 7) 高旭、大久保道正、丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也、伊藤豊彰: *CAMP-ISIJ*, 2014, 27, 320.
- 8) 丸岡伸洋、大久保道正、高旭、柴田浩幸、北村信也、伊藤豊彰: *CAMP-ISIJ*, 27(2014), 319
- 9) 茄子川恒: *東北大学大学院農学研究科修士論文*, 2014
- 10) T. Teratoko, N. Maruoka, H. Shibata, and S. Kitamura: *High Temp. Mate. Proc.*, 2012, 31, 329
- 11) M. Numata, N. Maruoka, S. Kim and S. Kitamura: *ISIJ Int.*, 2014, 54(8), 1983
- 12) X. Gao, H. Matsuura, I. Sohn, W. Wang, D. Min and F. Tsukihashi: *Meta. and Mate. Tran. B*, 2012, 43, 694
- 13) 伊藤豊彰、茄子川恒、齋藤雅典、北村信也: *CAMP-ISIJ*, 2014, 27, 322.

謝辞

本研究を遂行するに当たっては、公益財団法人 JFE 21 世紀財団により研究助成を頂き、深甚なる謝意を表する。