

Ca・pH 同時イメージングによるスラグ構成相の水への溶出機構の解明

研究代表者 京都大学大学院エネルギー科学研究科 准教授 川西 咲子

共同研究者 東北大学大学院工学研究科 大学院生 藤田 真由

共同研究者 北海道大学大学院理学院 准教授 川野 潤

共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 教授 柴田 浩幸

1. 緒言

製鋼スラグの利材化を促進する上での課題は、① Ca^{2+} の溶出による高 pH 化、②フリー CaO 、フリー MgO の水和に伴う膨張、③厳しい環境基準の存在するフッ素の溶出、④強度への要求を満たす材料の提供、である。なかでも Ca^{2+} の溶出は、過酷な屋外環境に晒されるスラグにおける重要な課題であり、路盤材や土工用材料への使用時には地下水や周辺水の高 pH 化という長期的リスクの根源となる。さらに、海域での浅場造成等への利用時には、排水基準($\text{pH} \leq 9$)を満たすことは勿論、施工時の pH 上昇に伴う白濁($\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出)という短期的なリスクもつきまとう。したがって、Ca の水中への溶解挙動とそれに伴う pH 変化を理解することは、製鋼スラグの利材化の上で重要な課題である。単相鉱物の場合、ケイ酸塩の骨格構造が複雑であるほど Ca の溶解が抑制され、pH が上昇しにくいことが報告されている[1, 2]。しかし、溶解過程では表面に水和相の形成も生じるため、ケイ酸塩鉱物の水和および溶解には様々な複雑なダイナミクスが混在している。溶解メカニズムに関して、実験的な溶出試験による評価[1, 3]に加え、最近では分子動力学[4, 5]によって議論されている。しかし、鉱物相と水との界面近傍で生じるミクロな現象の詳細は未だに明らかにされていない。加えて、実際のスラグは様々な鉱物相から構成されており、ガラス相を含む場合もあるため、その溶解現象はより複雑である。

近年、 OH^- を蛍光プローブ HPTS ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$)[6]で標識することにより、方解石(CaCO_3)周囲の水溶液の pH 分布を可視化する蛍光イメージング技術が開発された[7]。方解石の溶解界面付近での pH の急激な上昇が観察され、溶液中での OH^- の拡散により溶解挙動が説明された。さらに、HPTS に加えて、 Ca^{2+} の蛍光プローブである Rhod-5N ($\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_{13} \cdot 3\text{K}$)[8, 9]を用いて、pH と $[\text{Ca}^{2+}]$ の同時イメージングが達成された[10]。このような蛍光イメージングは、溶解界面近傍におけるミクロな現象を直接可視化することができるため、製鋼スラグに含まれるカルシウムケイ酸塩鉱物の溶解挙動の解明にも有効であると期待される。一方、Rhod-5N による蛍光強度には pH 依存性が確認された[10]ことから、種々の pH における Rhod-5N の蛍光特性を理解し、種々の溶液における $[\text{Ca}^{2+}]$ の定量評価を行うためには、Rhod-5N と Ca^{2+} との解離平衡を詳細に検討する必要がある。そこで本研究では、種々のイオン状態における解離平衡を考慮することで $[\text{Ca}^{2+}]$ による蛍光特性を明らかにし、 $[\text{Ca}^{2+}]$ と pH の同時イメージング技術を確立することを試みた。加えて、製鋼スラグ中に存在する Wollastonite ($\beta\text{-CaSiO}_3$)[11]の溶解挙動を可視化し、その機

構を調査した。

2. pH と $[Ca^{2+}]$ の同時イメージング

$[Ca^{2+}]$ の評価に用いる Rhod-5N は Ca^{2+} の存在する水溶液中で 5 つの形態(L, LM, LHM, LH, LH_2)をとることが報告されている[9]。L (Ligand)は Rhod-5N, M (Metal)は Ca^{2+} 、H はプロトンを示す。各解離平衡と解離定数は以下のように報告されている[9]。

$$LM = L + M, K_{dLM} = 0.00014 \text{ mol/L} \quad (1)$$

$$LH = L + H, pK_{dLH} = 7.7 (K_{dLH} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}) \quad (2)$$

$$LHM = LH + M, K_{dLHM} = 0.0045 \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$LH_2 = LH + H, K_{dLH_2} = 0.000015 \text{ mol/L} \quad (4)$$

また、それぞれの濃度を $[L]$, $[LM]$, $[LHM]$, $[LH]$, $[LH_2]$ とすると、その合計($[L]_{\text{total}}$)は以下で示される。

$$[L]_{\text{total}} = [L] + [LM] + [LHM] + [LH] + [LH_2] \quad (5)$$

このうち、 Ca^{2+} の配位した形態である $[LM]$ および $[LHM]$ が蛍光特性を示すとされる。(1)-(4)の各解離平衡の関係をを用いると、各濃度は解離定数および活量係数 γ_i を用いて示すことができる。なお、 γ_i は以下の Debye-Hückel の式を用いてイオン強度 I より推算した。

$$\log(\gamma_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (6)$$

ただし、 A は温度に依存する定数であり、本研究では 25°C における 0.509 を用いた。 z_i はイオンの電荷であり、 $z_L = 3$, $z_{LM} = 1$, $z_{LH} = 2$, $z_{LH_2} = 1$, $z_{LHM} = 0$ である。よって、 Ca^{2+} 濃度($[M]_{\text{total}}$)、Rhod-5N 濃度($[L]_{\text{total}}$)および pH(プロトン濃度: (H))が既知であれば、(1)-(5)式の関係より、 $[L]$, $[LM]$, $[LHM]$, $[LH]$, $[LH_2]$ を求めることができる。ただし、 $[M] = [M]_{\text{total}}$ との仮定を置いており、これは Ca^{2+} 濃度が Rhod-5N 濃度と比べ十分に高ければ ($[M]_{\text{total}} > 100[L]_{\text{total}}$ が望ましい)問題の無い仮定である。本研究では Rhod-5N 濃度($[L]_{\text{total}}$)を $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ と低くすることで、この仮定が広範な Ca^{2+} 濃度において満足するようにした。種々の pH における各濃度の一例として、Ca が 60 ppm (0.0015 mol/L)の場合の pH 依存性を計算した結果を図 1 に示す。pH > 7.5 ではフリープローブである L が大半を占めるのに対し、 $5 < \text{pH} < 6.5$ では 1 つのプロトンが配位した LH が安定となり、pH < 4 では 2 つのプロトンが配位した LH_2 が安定となる。Ca は高 pH の領域では LM として一定量存在し、 $5 < \text{pH} < 7$ 程度では LHM としても僅かではあるが存在する。蛍光特性を示すのは、LM と LHM であることから、両イオンの合計を示す赤線の値が比較的高い pH > 6.5 の領域での定量化を目指す。

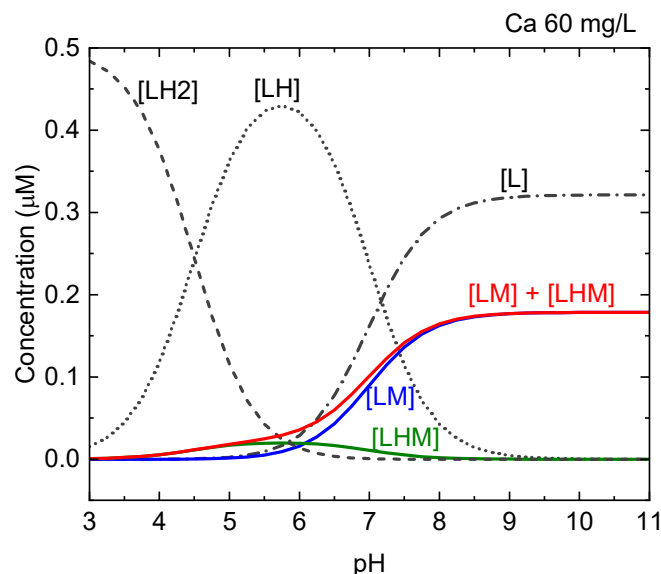


図1 $[\text{Ca}^{2+}] = 60 \text{ mg/L}$ の際の Rhod-5N の各形態の濃度
 $([\text{L}_{\text{total}}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol/L})$ であり、 $I = 0.1$ の溶液を用いた場合の結果を示す)

CaSiO_3 の水溶液への溶解では、主として下記の反応に伴い pH が上昇する。



過去の報告より、粉末状態の CaSiO_3 を pH = 6 程度の水中に投入すると、数分間で pH=10 程度まで急激に上昇することが知られている[1]。よって、溶出時の pH は Rhod-5N での評価対象領域(pH>6.5)に相当し、 Ca^{2+} 濃度の算出に必要な $[\text{LM}] + [\text{LHM}]$ を求めることができる。両イオンの濃度は蛍光強度と線形の関係をもつとされ、以下の式で示される。

$$I_{\text{FL}} = ([\text{LM}] + [\text{LHM}]) C_{\text{FL}} + C_{\text{FL}0} \quad (8)$$

ただし、 C_{FL} および $C_{\text{FL}0}$ は濃度係数および切片の定数である。なお、LM と LHM のそれぞれによる蛍光強度は、実際には異なる濃度係数をもつ可能性があるが、図1より、評価に供する pH 領域では $[\text{LM}]$ が $[\text{LHM}]$ と比べて十分に高いため、(8)式を仮定しても大きな影響はない。そこで、 Ca^{2+} 濃度(0 – 50 ppm)および pH を調整した水溶液(Rhod-5N: $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $I = 0.1$)を用意し、蛍光顕微鏡を用いて蛍光強度を測定した。得られた蛍光強度と $[\text{LM}] + [\text{LHM}]$ との関係を図2に示す。ばらつきは見られるものの、蛍光強度と $([\text{LM}] + [\text{LHM}])$ には直線関係が認められた。図2の直線関係および(1)–(5)式に示した関係を用いることで、pH 既知の溶液での蛍光強度より、 Ca^{2+} 濃度 $[\text{M}]$ および $[\text{L}]$, $[\text{LM}]$, $[\text{LHM}]$, $[\text{LH}]$, $[\text{LH}_2]$ を求めることができる。よって、pH および $[\text{Ca}^{2+}]$ の評価用プローブである HPTS および Rhod-5N を所定量添加した溶液をケイ酸塩鉱物と接触させ、蛍光顕微鏡を

用いて溶解界面の近傍の溶液から得られる蛍光像を取得することで、pH および $[\text{Ca}^{2+}]$ の同時イメージングが可能となる。

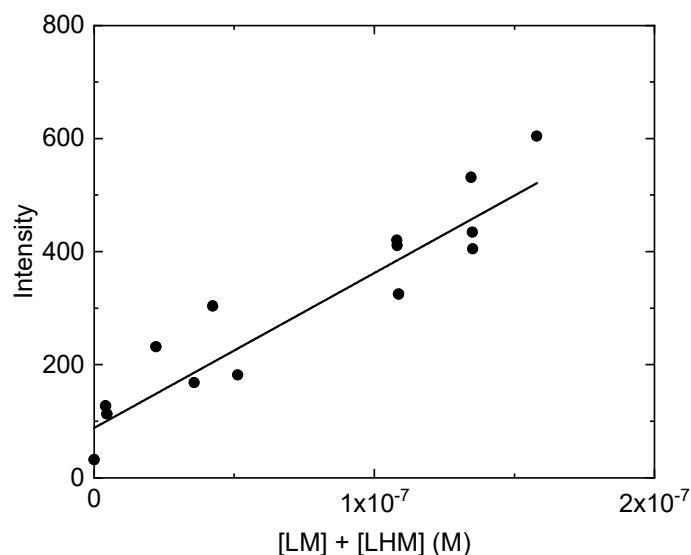


図2 種々の $[\text{Ca}^{2+}]$ の溶液を用いて得られた Rhod-5N による蛍光強度と、計算により得られた $([\text{LM}] + [\text{LHM}])$ の関係

3. $\beta\text{-CaSiO}_3$ の溶出挙動

3-1. 実験方法

平坦な界面からの溶出挙動を調査するために、粉末を用いた固相焼結[12]に代わり、以下の方法で緻密なバルクの $\beta\text{-CaSiO}_3$ 試料を作製した。 SiO_2 と CaO の混合粉末を白金るつぽ中で 1600°C で溶融し、急冷して CaSiO_3 組成のガラス相とした。その後、急冷ガラスを 1000°C で72時間保持し、 1125°C 以下で安定な $\beta\text{-CaSiO}_3$ を合成した[13]。試料は $4 \times 3 \times 0.7 \text{ mm}^3$ の大きさに成形し、 $4 \times 0.7 \text{ mm}^2$ の平面を鏡面研磨して溶液と接触させる面とした。図3に実験装置の概略図を示す。試料はガラスボトムディッシュの底面に固定し、その上にカバーガラスを静置した。 NaCl でイオン強度を $I=0.1$ に調整し、HPTSおよびRhod-5N濃度をそれぞれ $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 、 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ に調整した水溶液 $150 \text{ }\mu\text{L}$ を、試料と接触するようにカバーガラスの隙間から静かに注いだ。溶液が試料に触れた直後から、HPTSとRhod-5Nの蛍光画像を30秒ごとに50分間、表1にまとめた蛍光条件で撮影した。MATLABを用いて得られた蛍光画像への画像処理を行い、pHと $[\text{Ca}^{2+}]$ のイメージング像を得た。

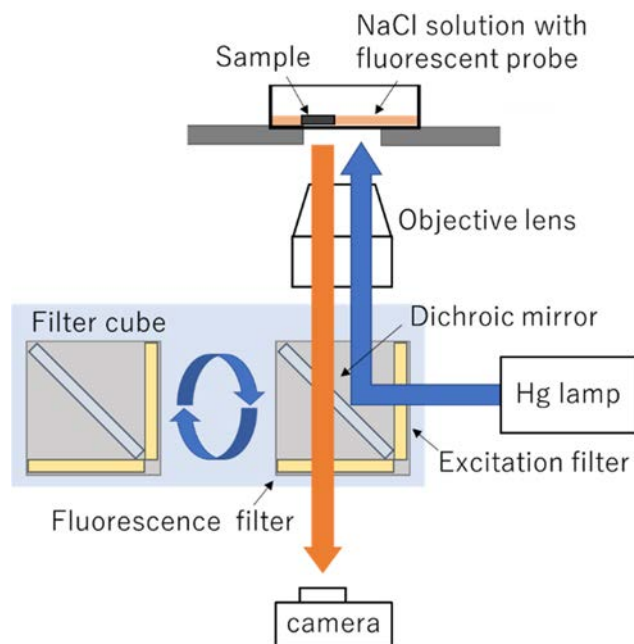


図3 蛍光イメージングの模式図
(表1に示した3条件で30秒ごとに撮影し、
pHおよび $[\text{Ca}^{2+}]$ イメージング像を得た)

表1 pH および $[\text{Ca}^{2+}]$ の同時イメージングの撮影条件

	濃度 (mol/L)	励起波長* (nm)	蛍光波長* (nm)	露光時間 (msec)	備考
HPTS	5×10^{-6}	400 (25)	512 (30)	600	蛍光強度の比を用いて pH を評価
		450 (25)	512 (30)	600	
Rhod- 5N	5×10^{-7}	549 (15)	578 (16)	3000	図2 の関係を用いて $[\text{Ca}^{2+}]$ を評価

* 使用したバンドパスフィルターの中心波長および半値幅(括弧内の値)を示す

3-2. 実験結果および考察

pH イメージング像を図4に示す。 $\beta\text{-CaSiO}_3$ が水溶液と接触すると、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ の溶解に伴う(7)式の反応により界面近傍において pH が上昇することが確認され、徐々に遠方の pH も上昇した。 $\beta\text{-CaSiO}_3$ の溶解は続き、40 分後には観察視野全体(界面から 2.5 mm まで)の pH が 9.0 以上になった。pH より求まる $[\text{OH}^-]$ は、各時間において、溶解界面付近で最も高く、界面から遠ざかるにつれて徐々に低下することが確認された。得られた濃度

プロファイルより、 OH^- の輸送は水溶液中での拡散により進行していることが示唆された。

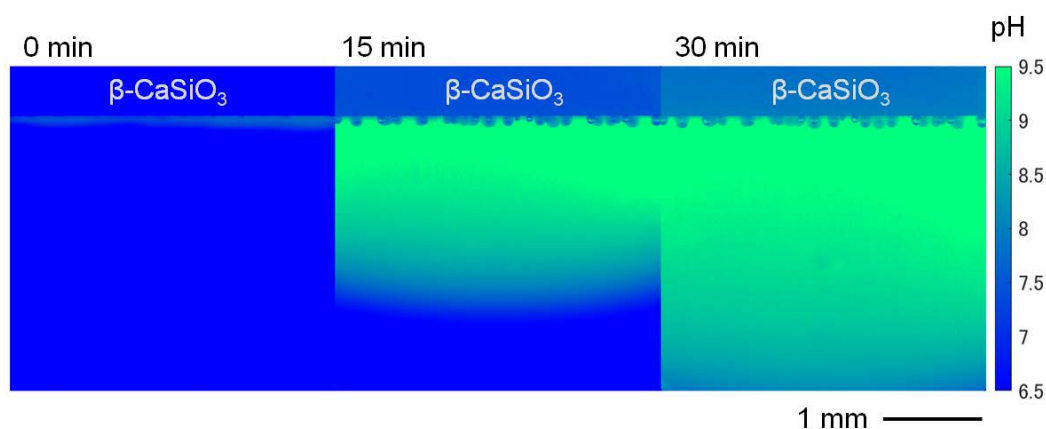


図4 pH イメージングの結果

(溶解界面に存在する微細な気泡は溶解開始直後に発生したものであり、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ に存在したクラック内の圧力差によって生じたものと推測される。また、定量の範囲は $6.5 < \text{pH} < 9.5$ であるため、界面近傍には pH が 9.5 以上の領域も存在しうる。)

$[\text{Ca}^{2+}]$ イメージング像を図5に示す。pH イメージングと同様に、溶解界面近傍にて高い $[\text{Ca}^{2+}]$ が観察され、時間の経過とともに Ca^{2+} が遠方まで輸送されていることが確認された。溶解界面近傍で確認された $[\text{Ca}^{2+}]$ の最大値は約 60 mg/L であり、これは粉末の $\beta\text{-CaSiO}_3$ を用いた 60 分間の溶出試験での報告値($\text{pH} = 9.82$, $[\text{Ca}^{2+}] = 14.9 \text{ mg/L}$ [1])と比べ約 4 倍大きな値であった。溶解界面付近の $[\text{Ca}^{2+}]$ には、pH の変化との対応関係が認められ、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ が溶液に接触すると急激に増加し、その後 15 分間で徐々に増加した後、60mg/L 付近で一定になった。界面近傍の pH および $[\text{Ca}^{2+}]$ が徐々に増加したことは、溶解界面において水和相の形成による状態変化を伴っていたことを示唆している。また、

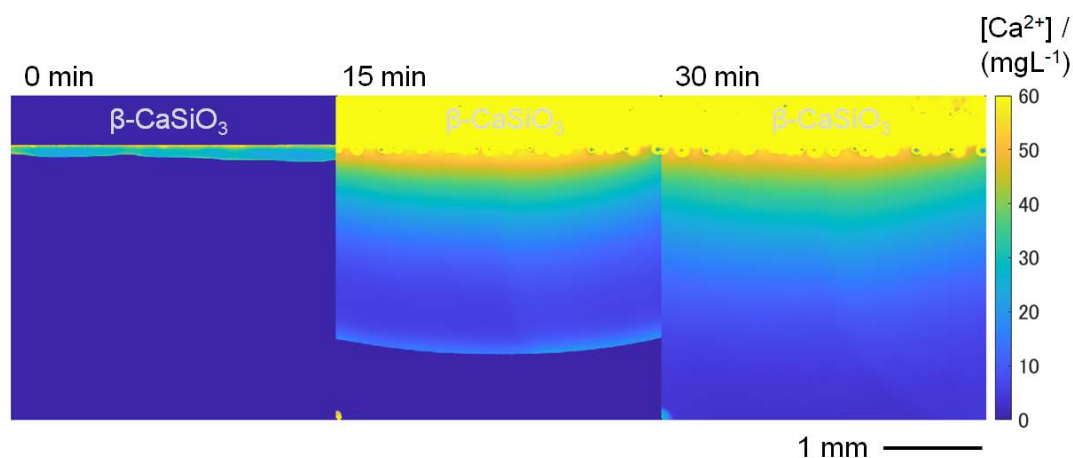


図5 $[\text{Ca}^{2+}]$ イメージングの結果
($\text{pH} > 6.5$ の領域のみを評価の対象とした)

[Ca²⁺]のプロファイルおよびその時間変化より、Ca²⁺の輸送も水溶液中での拡散により進行していると推測された。

4. 結言

蛍光プローブに HPTS および Rhod-5N を用いた pH と [Ca²⁺] の同時イメージング技術に関して、Rhod-5N の解離平衡を考慮した手法を確立した。本イメージングにおいては、pH は 6.5–9.5 の範囲で、[Ca²⁺] は 0–60 mg/L の範囲での定量評価ができた。本技術を用いて β-CaSiO₃ の水溶液への溶解挙動を可視化した結果、溶解界面近傍において pH および [Ca²⁺] の高い領域が確認された。また、溶解反応の進行に伴い、Ca²⁺ および OH⁻ は溶液中での拡散により輸送されたと推測された。界面近傍で確認された最大の [Ca²⁺] は 60mg/L 程度であり、粉末溶出試験による報告値よりも高濃度の [Ca²⁺] の領域が界面近傍に存在することが確認された。界面近傍における pH および [Ca²⁺] は時間とともに上昇したことから、溶解界面における水和相の形成による表面状態の変化を生じたことが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施したものです。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] F. Ruan, S. Kawanishi, S. Sukenaga, H. Shibata, Effect of the Silicate Structure on Calcium Elution Behaviors of Calcium-silicate Based Mineral Phases in Aqueous Solution, *Isij International* 60(3) (2020) 419-425.
- [2] F. Ruan, S. Kawanishi, S. Sukenaga, H. Shibata, Inhibitory Effect of MgO, FeO, CaF₂, and Al₂O₃ Additives on the Dissolution Behavior of Ca from Silicate Mineral Phases into Water, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science* 53(1) (2022) 407-417.
- [3] X. Gao, N. Maruoka, S.J. Kim, S. Ueda, S.Y. Kitamura, Dissolution Behavior of Nutrient Elements from Fertilizer Made of Steelmaking Slag, in an Irrigated Paddy Field Environment, *Journal of Sustainable Metallurgy* 1(4) (2015) 304-313.
- [4] H. Manzano, E. Durgun, I. López-Arbeloa, J.C. Grossman, Insight on Tricalcium Silicate Hydration and Dissolution Mechanism from Molecular Simulations, *Acs Applied Materials & Interfaces* 7(27) (2015) 14726-14733.
- [5] K.M.S. Uddin, B. Middendorf, Reactivity of Different Crystalline Surfaces of C₃S During Early Hydration by the Atomistic Approach, *Materials* 12(9) (2019).
- [6] Z. Zhujun, W.R. Seitz, A Fluorescence Sensor for Quantifying pH in the Range from 6.5 to 8.5, *Analytica Chimica Acta* 160(JUN) (1984) 47-55.

- [7] J. Kawano, T. Toyofuku, K. Nishimura, A. Ueda, Y. Nagai, S. Kawada, H. Teng, T. Nagai, Direct Two-Dimensional Time Series Observation of pH Distribution around Dissolving Calcium Carbonate Crystals in Aqueous Solution, *Crystal Growth & Design* 19(8) (2019) 4212-4217.
- [8] R.R. Gangidi, L.E. Metzger, Ionic calcium determination in skim milk with molecular probes and front-face fluorescence spectroscopy: Simple linear regression, *Journal of Dairy Science* 89(11) (2006) 4105-4113.
- [9] A.C. Ribou, J.M. Salmon, J. Vigo, C. Goyet, Measurements of calcium with a fluorescent probe Rhod-5N: Influence of high ionic strength and pH, *Talanta* 71(1) (2007) 437-442.
- [10] J. Kawano, in preparation.
- [11] M. Bodor, R.M. Santos, L. Kriskova, J. Elsen, M. Vlad, T. Van Gerven, Susceptibility of mineral phases of steel slags towards carbonation: mineralogical, morphological and chemical assessment, *European Journal of Mineralogy* 25(4) (2013) 533-549.
- [12] F. Ruan, S. Kawanishi, S. Sukenaga, H. Shibata, Effect of the Silicate Skeleton Structure on the Dissolution Kinetics of Calcium Silicate Mineral Phases in Water, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science* 52(2) (2021) 1071-1084.
- [13] B. Phillips, A. Muan, Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide-SiO₂ in Air, *Journal of the American Ceramic Society* 42(9) (1959) 413-423.