

# 転炉スラグによる硝酸塩の化学的還元

九州大学大学院・工・正 大石京子  
同 フェロー 楠田哲也

## 1. はじめに

製鉄過程の副産物である転炉スラグ（以下スラグ）はCaO、SiO<sub>2</sub>、Fe、AlO<sub>2</sub>、MgOなどから構成され、水中でアルカリ成分、Ca、Si、Al、Mg等を長期間に渡って溶出する。一方で、アルカリ性及び無酸素条件下において、Fe<sup>2+</sup>はCu<sup>2+</sup>を触媒としてNO<sub>3</sub>-NをNH<sub>4</sub>-Nに還元できることが報告されている。底泥中ではスラグはNH<sub>4</sub>-NやNO<sub>2</sub>-Nの生成、及びNO<sub>3</sub>-Nの減少を促進させたことから、スラグは底泥における化学的・生物学的窒素変換能に関与しているものと考えられる。

本研究は、スラグの構成成分や溶出特性を利用したNO<sub>3</sub>-Nの化学的還元能について検討するものである。スラグは水中でアルカリ成分を溶出してpHを上昇させる。また、スラグには主要成分としてFeが含まれるが、Cuの含有率は極めて低い。従って、NO<sub>3</sub>-Nの還元条件のうちCu<sup>2+</sup>を除いてスラグに期待できる。そこで、Cu<sup>2+</sup>に代わってスラグに含有率の高いMgOについてNO<sub>3</sub>-Nの還元触媒として機能を検討した。また、スラグにはリン吸着能があり、スラグ表面でのリンの吸着部位はCa、Mg、Al、Mnなどであることが報告されている。そこで、リンの存在がNO<sub>3</sub>-Nの還元に与える影響についても検討した。

## 2. 実験方法

70mlのバイアルに、粒径が0.85-1.20mmのスラグを3g、10mg/lのNO<sub>3</sub>-N溶液を20ml、1MのFeSO<sub>4</sub>を1ml、0.1gのMgOを表1のような組み合わせで封入し、N<sub>2</sub>ガスで置換した。NO<sub>3</sub>-Nを1/15Mリン酸緩衝液、1/30Mリン酸緩衝液、及び1/5Mフタル酸水素カリウムとNaOHの緩衝液の3種類の緩衝液に10mg/lになるように調整した。20℃で3日間培養した後、気相部のN<sub>2</sub>Oと液相部のpH及び各無機態窒素の濃度を測定した。

## 3. 実験結果及び考察

表1の組み合わせで1/15Mリン酸緩衝液、1/30Mリン酸緩衝液、及び1/5Mフタル酸水素カリウム緩衝液中における各態窒素濃度をそれぞれ図1のa)、b)、c)に示す。1/15Mリン酸緩衝液中（図1a）では、F（スラグ+NO<sub>3</sub>-N+Fe）とG（スラグ+NO<sub>3</sub>-N+Fe+MgO）の系列でNH<sub>4</sub>-Nの生成が認められた。NO<sub>2</sub>-NはA系列（NO<sub>3</sub>-N）以外のすべての系で認められ、Gが最も高い濃度の48.5µgN/lであった。N<sub>2</sub>O-Nはスラグを含むE（スラグ+NO<sub>3</sub>-N）、F及びGの各系列で認められた。1/30Mリン酸緩衝液中（図1b）ではA以外のすべての系でNO<sub>2</sub>-N、N<sub>2</sub>O-N、NH<sub>4</sub>-Nの生成が認められた。特にスラグを含むFとGの系列で顕著であり、前者では添加したNO<sub>3</sub>-Nの1/3が、後者では1/2がNH<sub>4</sub>-Nへ還元された。N<sub>2</sub>O-N濃度は各系列とも1/15Mリン酸緩衝液中と大差なかったが、FとG系列ではTNの減少も認められた。1/5Mフタル酸水素カリウム緩衝液中（図1c）では、A系列以外のすべての系でNH<sub>4</sub>-Nの生成が認められ、特にD（NO<sub>3</sub>-N+Fe+MgO）、F、Gの各系列で顕著であった。リン酸緩衝液中と異なり、スラグを含まないDでも添加したNO<sub>3</sub>-Nの1/2がNH<sub>4</sub>-Nへ還元された。N<sub>2</sub>O-Nはスラグを含むF及びGの各系列で生成され、これらの系ではTN

表1 実験条件

|   | スラグ | NO <sub>3</sub> -N | FeSO <sub>4</sub> | MgO |
|---|-----|--------------------|-------------------|-----|
| A | -   | ●                  | -                 | -   |
| B | -   | ●                  | ●                 | -   |
| C | -   | ●                  | -                 | ●   |
| D | -   | ●                  | ●                 | ●   |
| E | ●   | ●                  | -                 | -   |
| F | ●   | ●                  | ●                 | -   |
| G | ●   | ●                  | ●                 | ●   |

キーワード：転炉スラグ、硝酸塩還元、MgO、リン酸イオン、Fe<sup>2+</sup>イオン

連絡先：〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学大学院工学研究科 TEL092-642-3303 FAX 092-642-3322

の減少も認められた。

いずれの緩衝液中でも、スラグのみ (E系列) は $\text{NO}_3\text{-N}$ の化学的還元能は極めて小さかった。スラグに $\text{FeSO}_4$ を加える (F系列) と $\text{NO}_3\text{-N}$ の化学的還元能は増加し、さらに $\text{MgO}$ を加える (G系列) とその還元能はさらに増加した。この傾向はリン酸緩衝液の濃度が低いほど顕著であった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元には、高 pH 条件下で $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Fe}/\text{N}=8$  (モル比) が必要といわれている。本研究では $\text{NO}_3\text{-N}$ に対し過剰の $\text{Fe}^{2+}$ を加えており、さらにスラグから溶出する $\text{Fe}^{2+}$ も考慮すると $\text{Fe}^{2+}$ 不足はない。スラグは入らないが $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{MgO}$ が共存する場合 (D系列) でもリン酸緩衝液の濃度が低いほど $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元能は高かった。リン酸緩衝液中では $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ が形成して遊離の $\text{Fe}^{2+}$ 濃度が低下したものと考えられ、リン酸イオンは $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元の妨害因子のひとつと考えられる。またスラグにはリン酸イオンの吸着能があり、スラグ表面の $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ の化合物がその主な吸着部と言われている。リン酸イオンの吸着と $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元をめぐって競合する可能性も考えられる。 $\text{MgO}$ のみ (C系列) では、いずれの緩衝液中でも $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元は生じないか極めて小さく、 $\text{Fe}^{2+}$ の共存下で $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元が生じることから、 $\text{MgO}$ は $\text{Cu}^{2+}$ の代替物質として $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元の触媒となり得ると考えられる。 $\text{Fe}^{2+}$ による $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元は pH の影響が大きいので、本実験では $\text{NO}_3\text{-N}$ の還元反応が可能な $\text{pH}=10\sim 12$ に調整した。したがって、各系における $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元能に pH の影響はないと考えられる。ただし、 $1/15$ リン酸緩衝液とフタル酸水素カリウム緩衝液の $\text{Fe}^{2+}$ のみの場合 (B系列) は pH が約7と低くなってしまったため、他の系と比較できなかった。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{MgO}$ の共存下において $\text{NO}_3\text{-N}$ は $\text{NH}_4\text{-N}$ へ還元されたが、 $\text{N}_2\text{O-N}$ の生成量や $\text{TN}$ の減少はほとんど認められなかった。これにスラグが加わると還元能が増加し、 $\text{N}_2\text{O-N}$ の生成量や $\text{TN}$ の減少量もやや増加した。以上の結果から、スラグは $\text{Fe}^{2+}$ や $\text{MgO}$ の共存下において脱窒を促進するものと考えられる。

#### 4. 結論

1. スラグは $\text{NO}_3\text{-N}$ の $\text{N}_2\text{O-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、及び $\text{NH}_4\text{-N}$ への還元能を示した。
2.  $\text{MgO}$ はスラグによる $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元の触媒として機能した。
3. リン酸イオンはスラグによる $\text{NO}_3\text{-N}$ 還元を阻害した。

#### <参考文献>

- 1) 大石、楠田：底泥の窒素変換能に及ぼす転炉スラグの影響、第34回日本水環境学会年会講演集、p26、2000。

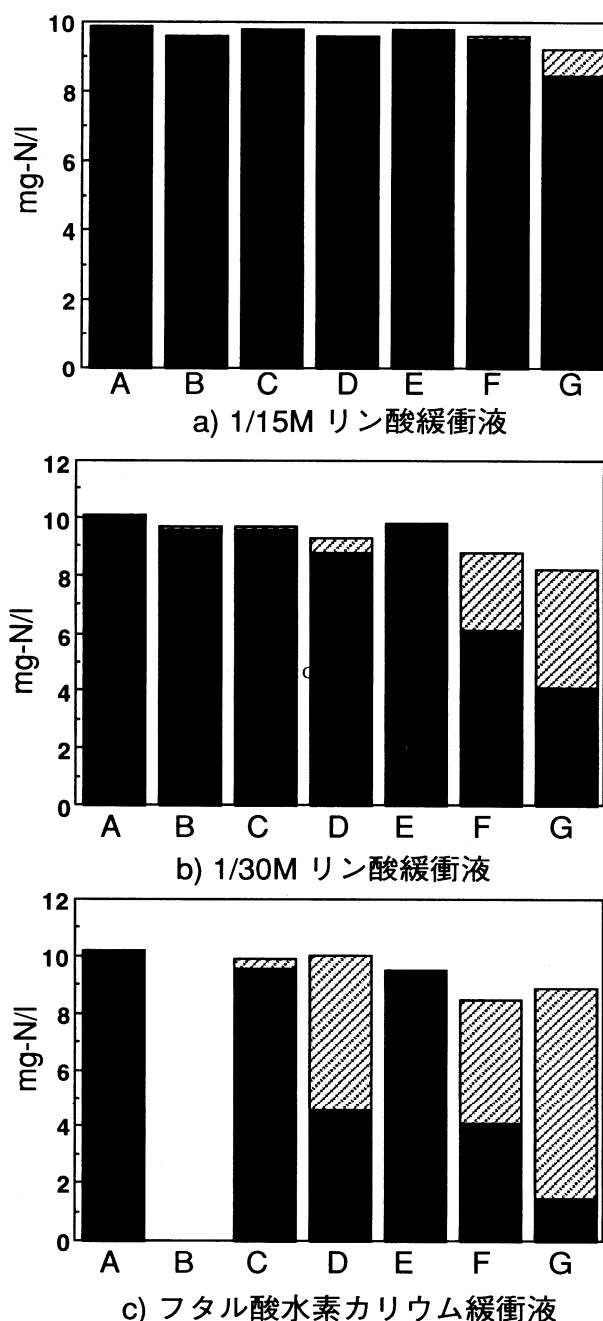


図1 転炉スラグによる硝酸塩の化学的還元を与える影響因子

A:  $\text{NO}_3\text{-N}$   
 B:  $\text{NO}_3\text{-N} + \text{Fe}^{2+}$   
 C:  $\text{NO}_3\text{-N} + \text{MgO}$   
 D:  $\text{NO}_3\text{-N} + \text{Fe}^{2+} + \text{MgO}$   
 E: Slag +  $\text{NO}_3\text{-N}$   
 F: Slag +  $\text{NO}_3\text{-N} + \text{Fe}^{2+}$   
 G: Slag +  $\text{NO}_3\text{-N} + \text{Fe}^{2+} + \text{MgO}$

$\square$   $\text{NH}_4\text{-N}$   
 $\square$   $\text{N}_2\text{O-N}$   
 $\square$   $\text{NO}_2\text{-N}$   
 $\blacksquare$   $\text{NO}_3\text{-N}$