

難溶性化合物の生成制御によるステンレススラグおよび 二次精錬スラグの安定化

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 有山達郎

共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 准教授 井上 亮

1. 緒言

重金属は種々の毒性を有しており、特に六価クロムは鼻中隔穿孔や肺ガン・副鼻腔ガン、接触性皮膚炎の原因となる¹⁾。また、ホウ素は植物や動物の成育に必須な元素であるが、土壤に吸着しやすく、過剰量の摂取は農作物の生理障害等の毒性を示す²⁾。他方、フッ素は歯牙フッ素症、骨硬化症、甲状腺障害、腎臓障害等の原因となることが報告されている^{3,4)}。

クロムを含む廃棄物として、製鉄所から排出されるステンレススラグやステンレス鋼板の酸洗スラッジ、都市ゴミを焼却処理した際にダストフィルターから回収される飛灰等があげられる。これら廃棄物のうち、ステンレススラグ中の酸化クロムは還元炉によって還元され、Fe-Cr-Cメタルとして回収されるが、工場の操業条件によっては大量に排出されるステンレススラグの一部が還元処理されるに過ぎないため、還元処理されなかったスラグは管理型埋立地に搬送される。しかし、近年、この管理型埋立地の枯渇が懸念され、処理費の高騰が続いている。これらの産業廃棄物からの六価クロム溶出量を土壤環境基準値以下に安定化処理できれば、管理型埋立地への搬送が不要となり、路盤材等の土木材料に活用できる。すなわち、スラグ処理コストの削減が達成されるとともに、環境調和型ステンレス製造プロセスの構築が可能となることから、効果的な六価クロム安定化処理法の開発が強く望まれている。

一方、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、Fe 酸化物が含まれていない製鋼スラグを冷却した際には、 $2CaO \cdot SiO_2$ 鉱物相の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態によりスラグが粉化し、スラグ処理作業が著しく困難になることが知られている。このスラグ粉化は還元性の二次精錬スラグに特徴的な現象であり、その粉化抑制剤として酸化ホウ素が有効であることが報告されている⁵⁾が、二次精錬スラグを路盤材等の土木材料に利用するためには、ホウ素溶出量の環境基準をクリアする必要がある。

これらの理由から、路盤材等の土木材料として製鋼スラグの利材化を図る場合、製鋼スラグからの有害元素の溶出を抑制することは、環境保全のために重要である。本研究は、クロム、ホウ素およびフッ素を含む合成スラグを対象に、1) 高温からの冷却・凝固条件、2) スラグ組成、3) 水和処理条件、が各元素の溶出値におよぼす影響を検討した。

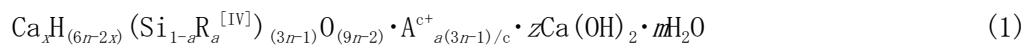
2. イオン固定化の原理

水和反応生成物は大別して ① $CaO-SiO_2-H_2O$ 、② (tricalcium-)aluminat ferrite・tri

(sulfate, hydroxide, etc.)·hydrate(以下, AFt 相と略称す), ③ (tricalcium-) aluminate ferrite·mono (sulfate, hydr oxide, etc.)·hydrate (以下, AFm 相と略称す), ④ cubic hydration product, ⑤ simple hydrate, および⑥ apatite であり, これら水和物中の各イオンサイトと固定化させたい陽イオンや陰イオンが置換することにより安定化が起こる。以下に, それぞれの水和物によるイオン固定化機構を述べる。

2.1 CaO-SiO₂-H₂O (C-S-H) 相

3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂等の水和反応性に富む calcium silicate が水と反応することにより, また, 溶液中で Ca²⁺イオンと Si⁴⁺イオン (pH=10~12 では HSiO₃⁻, pH>12 では SiO₃²⁻として存在⁶⁾) が反応することにより生成する不溶性相である。Richardson-Groves model⁷⁾によれば, C-S-H 相による陽イオンまたは陰イオンの固定化は(1)式で表される。



ここで, $x=0.5(6n-w)$, $z=0.5\{w+n(y-2)\}$, $0 < a < 2/3n-1$ であり, w は y に応じて種々の値となる。 (1)式において R は四面体配位の 3 価陽イオンであり, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺等が置換する。A^{c+} は 1 価または 2 価の陽イオンであり, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, U²⁺等が置換する。また, OH サイトには Cl⁻, I⁻, F⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻が置換する。

2.2 AFt 相

3CaO·Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃等の水和反応性に富む calcium aluminate, 2CaO·Fe₂O₃等の calcium ferrite あるいは Ca₂(Al, Fe)₂O₅等の calcium aluminium ferrite が水中で硫酸イオン等と反応することにより, また, 溶液中で Ca²⁺イオンと Al³⁺イオン (pH≧5.1 では AlO₂⁻として存在⁶⁾) が硫酸イオン等と反応することにより生成する不溶性相であり, 一般式として Ca₆[M(OH)₆]₂(SO₄, RO₄)₃·mH₂O で表される。M³⁺は Al³⁺, Fe³⁺であるが, Cr³⁺, Mn³⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Si⁴⁺等と置換する。また, Ca²⁺サイトに Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺等の 2 価金属陽イオンが, OH サイトに F⁻, O²⁻が, RO₄ サイトに OH⁻, Cl⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, VO₄³⁻, AsO₄³⁻等が置換する。

2.3 AFm 相

calcium aluminate, calcium ferrite が水中で陰イオンと反応することにより, また, 溶液中で Ca²⁺イオン, Al³⁺イオンが陰イオンと反応することにより生成する不溶性相であり, 一般式として [Ca₂M(OH)₆OH]₂·mH₂O で表される。ここで, M³⁺は Al³⁺, Fe³⁺である。F⁻, Cl⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻等の陰イオンは [Ca₂M(OH)₆OH]セル中の 7 番目の OH サイトと置換することによって, 固定化される。

2.4 Cubic hydration product

3CaO·Al₂O₃が水和反応することにより生成する不溶性相であり, 一般式として C₃AH_mで表され

る体心立方結晶である。また、 Al^{3+} の一部が Fe^{3+} と、 OH の一部が SiO_3^{2-} と置換した $C_3(A, F)_mH_{(6-2m)}$ で表されることもある。ここで、 C は CaO 、 A は Al_2O_3 、 F は Fe_2O_3 、 S は SiO_2 、 H は H_2O を表す。代表的な化合物は $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ であり、 Al^{3+} の一部が Fe^{3+} 、 Cr^{3+} と、 OH の一部が F^- 、 Cl^- と置き換わることにより、これらイオンは固定化される。フッ素溶液に $3CaO \cdot Al_2O_3$ 合成化合物を添加することにより $Ca_3Al_2(OH, F)_{12}$ が生成し、フッ素濃度が急激に減少することが見出されており⁸⁾、フッ素固定化作用は著しい。

2.5 Simple hydrate

水和物の最も単純な形であり、 $M^+(OH)_c$ で表される。 M は2価および3価の金属陽イオンであり、また、 OH サイトは F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} と置き換わる。これらの化合物による固定化作用は一般的に小さく、single ppm以下のオーダーの環境基準値をクリアするための安定化化合物としては適さない。 OH サイトが他イオンと置き換わった代表的な化合物は $CaCO_3$ 、 CaF_2 であるが、水溶液中での CaF_2 生成には大きな過飽和度を必要とする⁹⁾。

2.6 Apatite

$M_5X(RO_4^b)_{9/b}$ で表される化合物であり、水和反応では X は OH^- となる。 M は Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等の2価金属陽イオンである。 RO_4 としては PO_4^{3-} が知られているが、他に VO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} が適合する。これらの化合物による固定化作用は一般的に小さく、pH値に大きく依存する。

3. 実験方法

3.1 スラグ試料

$CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Cr_2O_3 、 B_2O_3 特級試薬を所定量秤量・混合し、マッフル炉中 $1000^\circ C$ で6時間加熱することにより $CaCO_3$ を分解して CaO とした。これを高純度黒鉛るつぼ中でアルゴン気流中 $1600^\circ C$ で溶解し、黒鉛棒で攪拌しながらタブレット状 CaF_2 を添加した。その後、60、150または $600^\circ C/h$ の冷却速度で $500^\circ C$ まで冷却し、その後は室温まで炉冷した。

得られた合成スラグ組成をTable 1に示すが、これらのスラグは還元期電気炉スラグに対応している。合成したスラグを振動ミルで粉碎後篩分けし、 $0.5 \sim 2$ mmとした。

Table 1. Chemical compositions of synthesized slags. (mass%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃	F	C/S
A	46.2	25.7	15.0	10.0	0.50	0.64	0.98	1.80
B	49.4	22.5	15.1	10.0	0.50	0.64	0.98	2.20
C	52.4	19.5	15.0	10.0	0.50	0.64	1.00	2.70

3.2 水熱処理

0.1mm以下に粉碎したスラグ試料に $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 試薬を20 mass%混合して円柱状に圧粉成型し、

蒸留水共存下でオートクレーブ中で加温することにより水熱処理を行った。得られた水熱処理試料を大気乾燥し、0.1mm 以下に粉砕してから溶出試験に供した。

3.3 溶出試験

近年、環境 JIS 制定に伴って製鋼スラグを路盤材として用いる際の JIS の改訂が検討されており、タンクリーチング法による溶出試験が標準法として制定されると思われるが、本研究ではタンクリーチング法より厳しい溶出試験法である環境庁告示 46 号に準じた。即ち、スラグ試料を 10 倍量の蒸留水と共に密閉容器に装入し、200 回/分で振とうしながら所定時間毎にポリエチレン製ホールピペットでサンプリングを行って、メンブランフィルター(開孔径 0.1 μm)でろ過後、分析に供した。溶出試験法の詳細については別報¹⁰⁾で述べた。

3.4 分析

溶出液中のフッ素はイオン電極法 (JIS-K-0101) により、他のイオンは高周波誘導プラズマ- 発光分光光度法 (ICP-AES) または高周波誘導プラズマ- 質量分析法 (ICP-MS) により定量した。合成スラグ試料中の鉱物相、および溶出試験において溶出液に懸濁した反応生成物の同定には粉末 X 線回折法を用いた。

4. 結果および考察

4.1 冷却速度の影響

Table 1 に示したスラグ B(C/S=2.2) について、1600°C から 500°C までの冷却速度を 60, 150, 600°C/h と変化させて実験を行い、合成スラグを作成した。それらスラグを用いて溶出試験を行った際の溶出液中の B, 全 Cr および F 濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。ここで、六価 Cr の代わりに全 Cr を定量した理由は、溶出液中の全 Cr 濃度が六価 Cr 濃度の環境基準値(6h 振とう後に 0.05ppm) 以下であれば、溶出液中で $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ の反応が起こっても環境基準値をクリアできると考えたからである。

Fig. 1 上図において、溶出液中の B 濃度は冷却速度が小さいほど低値を示し、150°C/h 以下の緩冷却で環境基準値(6h 振とう後に 1ppm) をクリアしている。また、振とう時間に依存せず B 濃度がほぼ一定であり、24h 振とう後でも環境基準値

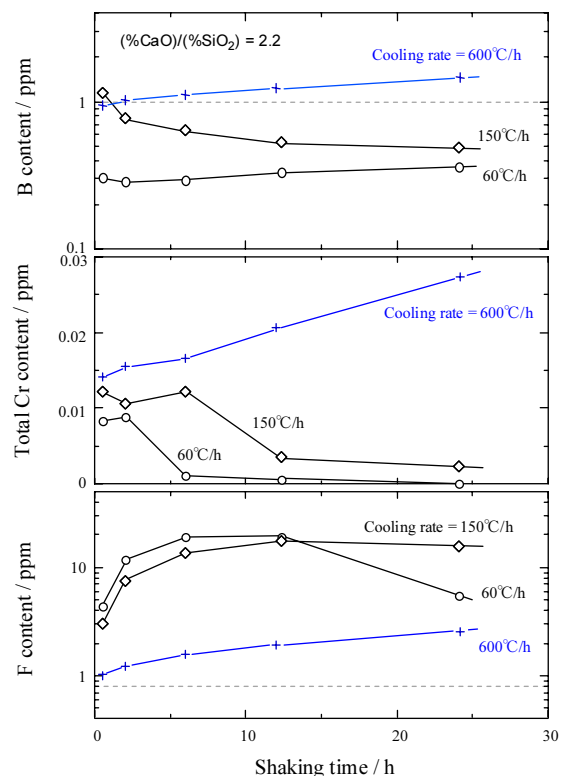


Fig. 1 Variation of contents of B, total Cr and F in solution with time.

より低いことから、長期安定性にも優れていると考えられる。Fig. 1 中図において、全 Cr 濃度も冷却速度が小さいほど低値を示しているが、いずれの冷却速度でも環境基準値(6h 振とう後に 0.05ppm Cr⁶⁺)をクリアしている。また、150°C/h 以下の緩冷却で振とう時間に伴って全 Cr 濃度が低下していることから、長期安定性に優れている。これに対し、Fig. 1 下図において、溶出液中の F 濃度は冷却速度が大きいほど低値を示すが、600°C/h の冷却速度でも環境基準値(6h 振とう後に 0.8ppm F)をクリアしていない。

Table 1 に示したスラグ C (C/S=2.7) について、同様のスラグ試料合成および溶出試験を行った。溶出液中の B、全 Cr および F 濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。Fig. 2 上図において、溶出液中の B 濃度は冷却速度が小さいほど低値を示し、いずれの冷却速度でも環境基準値(6h 振とう後に 1ppm)をクリアしている。しかし、振とう時間と共に B 濃度は上昇しており、12h 振とう以降は環境基準値を超えていることから、長期安定性は劣る。Fig. 2 中図において、全 Cr 濃度は冷却速度によらずほぼ同じ傾向を示しており、長期安定性にも優れている。これに対し、Fig. 2 下図において、溶出液中の F 濃度は初期に大きく上昇した後に低下している。高塩基度の溶銑予備処理スラグの溶出試験¹⁰⁾においても、溶出液中の F 濃度は初期に大きく上昇した後に低下する現象が報告されており、本実験結果と一致する。12h 振とう以降は冷却速度が小さいほど低値を示すが、振とう時間と共に F 濃度は上昇しており、長期安定性は劣る。

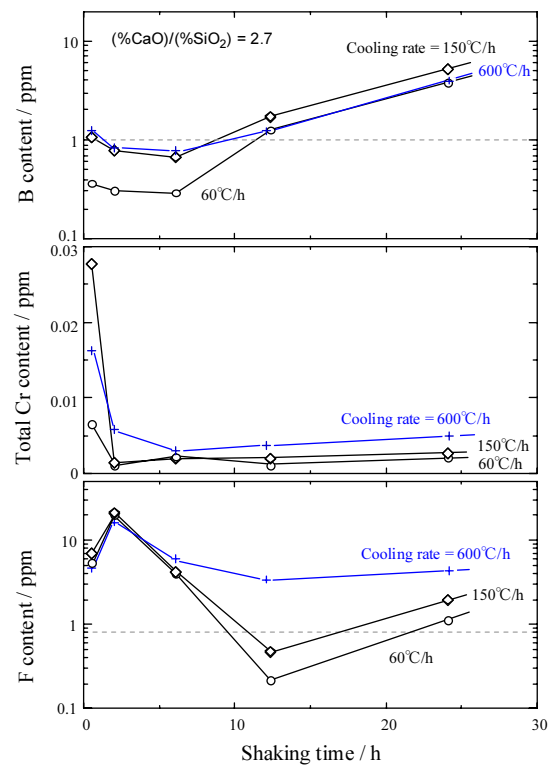


Fig. 2 Variation of contents of B, total Cr and F in solution with time.

4.2 塩基度の影響

Table 1 に示したスラグ A (C/S=1.8) について、1600°C から 500°C まで 60°C/h で冷却した実験を行い、合成スラグを作成した。その溶出試験結果と、スラグ B (C/S=2.2) および C (C/S=2.7) についてのそれとを比較することにより、溶出液中の B、全 Cr および F 濃度におよぼす塩基度の影響を調べた。

Fig. 3 上図に示した B 濃度の経時変化から、塩基度が高いほど 6h 振とう後の B 濃度は低く、また、いずれの塩基度でも環境基準値(6h 振とう後に 1ppm)をクリアできることがわかる。塩基度 2.2 以下では振とう時間に依存せず B 濃度がほぼ一定であり、長期安定性に優れている。

Fig. 3 中図の全 Cr 濃度の経時変化において、いずれの塩基度でも環境基準値(6h 振とう後に

0.05ppm)をクリアしている。塩基度が高いほど 6h 振とう後の全 Cr 濃度は低く、また、塩基度 2.2 以上では振とう時間と共存せず全 Cr 濃度がほぼ一定であり、長期安定性に優れている。

F 濃度の経時変化を表す Fig. 3 下図において、低塩基度スラグでは振とう時間と共に F 濃度が徐々に上昇するのに対し、高塩基度ほど初期 F 濃度が高く、振とう時間と共に低下する傾向が明らかである。いずれの塩基度でも環境基準値(6h 振とう後に 0.8ppm)をクリアできないが、Fig.1 下図に示した結果から、低塩基度 (C/S=1.8) で冷却速度を大きくすることにより、環境基準値をクリアできる可能性がある。

4.3 冷却速度による鉱物相の相違

スラグ B (C/S=2.2) 組成で冷却速度が異なる 3 種類の合成スラグの鉱物相を XRD により測定した。その結果を Fig.4 に示す。冷却速度が大きくなるにつれて $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 相 (Δ 印) が少なくなり、 $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 相 (\circ 印) が増えていることがわかる。XRD による同定では、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 相と $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ 相のピーク位置が同じであるために、両者を区別して同定することができないが、二次精錬スラグの鉱物相についての研究¹¹⁾では 0~1.9%F を含む $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 相と $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ 相が共存することが報告されている。つまり、F を溶出液中に供給するこれら鉱物相が冷却速度の上昇によって少なくなったために、Fig. 1 下図で冷却速度が大きいほど F 溶出量が少なくなったと考えられる。また、 B^{3+} 、 Cr^{3+} は AFt 相や AFm 相に取り込まれ易いが、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 相と $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ 相が減量すると AFt・AFm 相生成量が少なくなるために、冷却速度の上昇によって溶出液中の B および全 Cr 濃度は上昇する。

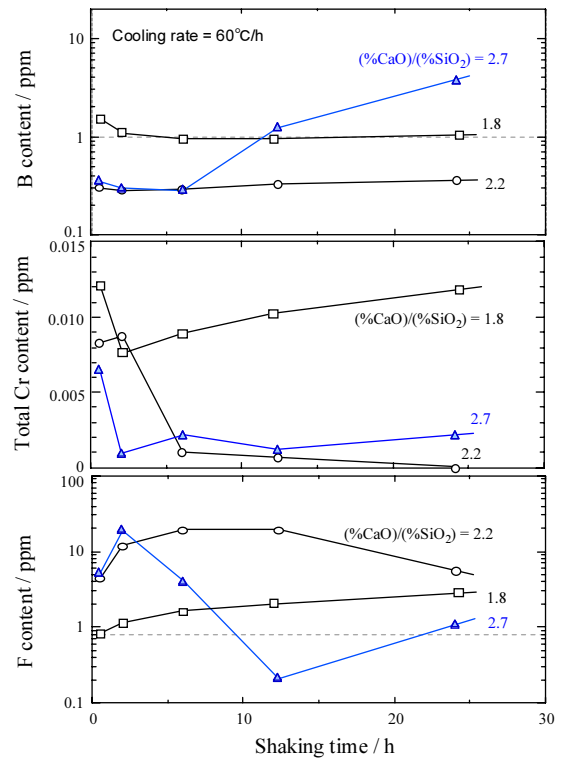


Fig. 3 Variation of contents of B, total Cr and F in solution with time.

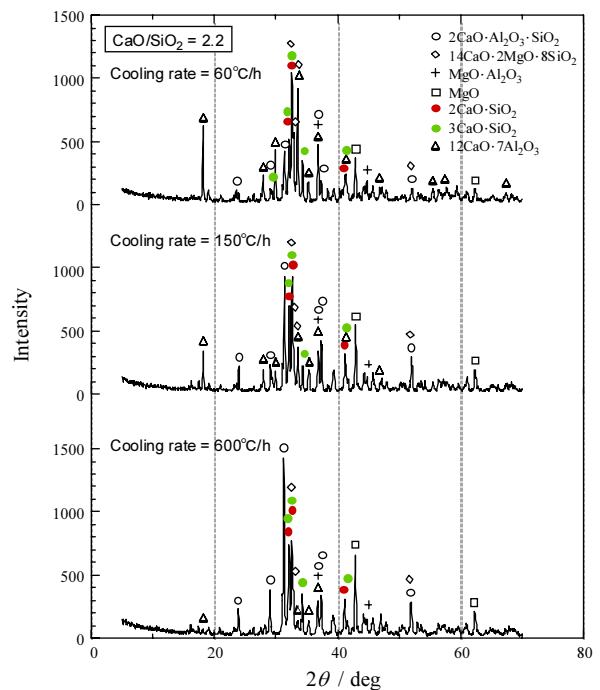


Fig. 4 XRD charts of slag B obtained at different cooling rate.

スラグ C (C/S=2.7) 組成の合成スラグの鉱物相を XRD により測定した結果を Fig. 5 に示す。冷却速度による鉱物相の変化は Fig. 4 ほど顕著ではない。これが、Fig. 2 において、各元素濃度の冷却速度依存性が小さい理由である。

冷却速度 60°C/h のスラグ A, B, C の鉱物相を比較した結果を Fig. 6 に与える。塩基度が高くなるにつれて 3MgO·MgO·2SiO₂, 14CaO·2MgO·8SiO₂, 11CaO·4SiO₂·B₂O₃ 相が減少し、12CaO·7Al₂O₃ 相 (および 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ 相) が増量している。12CaO·7Al₂O₃ 相 (および 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ 相) の増加に伴う F 濃度の上昇 (Fig. 3 下図), B 濃度 (Fig. 3 上図) および全 Cr 濃度 (Fig. 3 中図) の低下は上述した理由による。

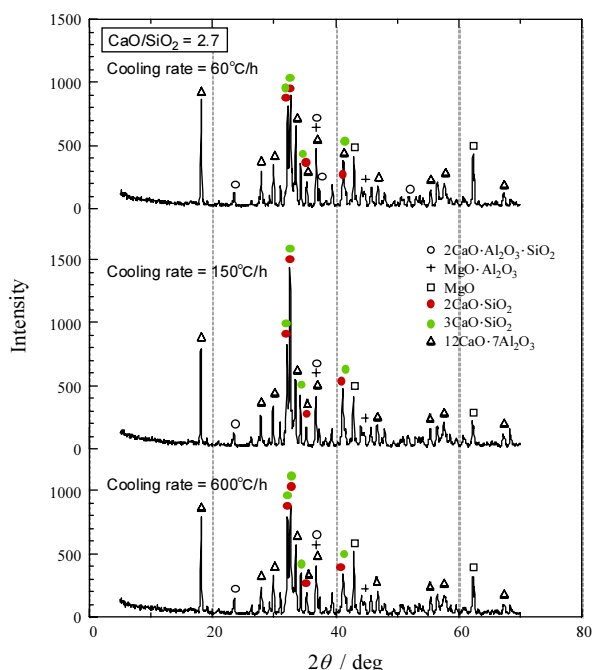


Fig. 5 XRD charts of slag C obtained at different cooling rate.

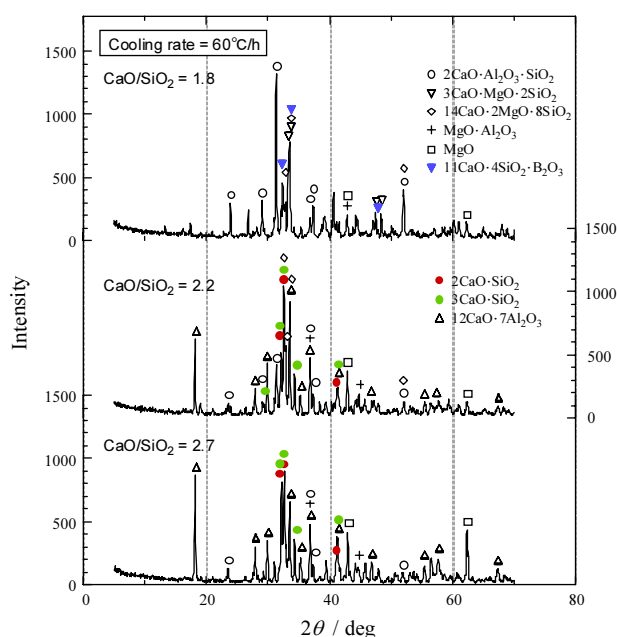


Fig. 6 XRD charts of slags with different basicity.

4.4 振とう中の水和による鉱物相変化

スラグ B (C/S=2.2) 組成のスラグを 60°C/h で冷却した試料を 24h 振とう試験した際、溶出液中に懸濁していた粒子について XRD 分析を行った結果を Fig. 7 に示す。図中の上図に示した振とう前のスラグの XRD 測定結果と比べ、振とう中の水和による鉱物相は CaCO₃ と未反応の 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 相 (○印), 12CaO·7Al₂O₃ 相 (および 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ 相) (△印), 2CaO·SiO₂ 相 (赤丸印) であることがわかる。

スラグ C (C/S=2.7) 組成のスラグを 60 および 150°C/h で冷却した試料を 6 ないし 12h 振とうし、溶出液中に懸濁していた粒子について XRD 分析を行った。その結果をそれぞれ Fig. 8 および 9 に示す。いずれのスラグ試料においても、6h 振とう後の鉱物相は CaCO₃ と未反応の 2CaO·

SiO₂相 (赤丸印) 等であるが、12 振とう後には AFm 相 (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·16H₂O), MgAlSi₄O₁₀(OH)·4H₂O 相, CaAl₂(OH)₈ 相が認められている。これらの中では B, Cr, F の固定化に作用するのは主に AFm 相である。

懸濁粒子の EPMA 測定では、上記鉱物相以外に非晶質の C-S-H 相も観察されており、イオンの固定化におよぼす C-S-H 相の作用は大きいと思われる。

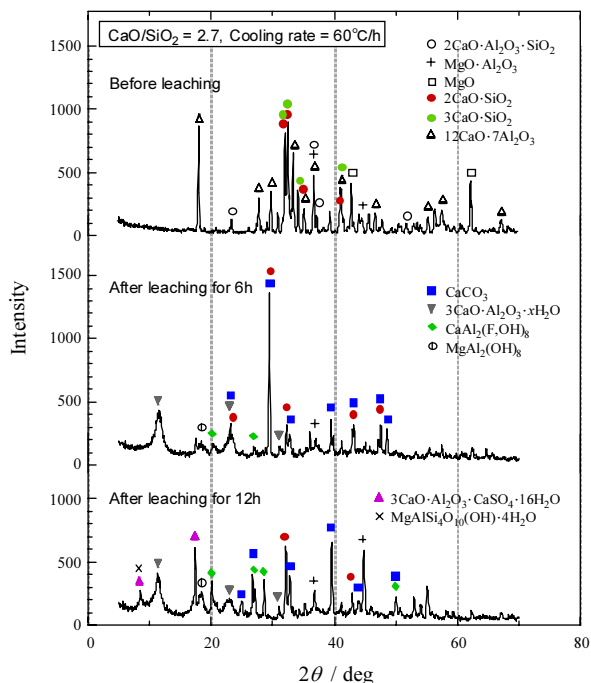


Fig. 8 XRD charts of slag C before and after leaching.

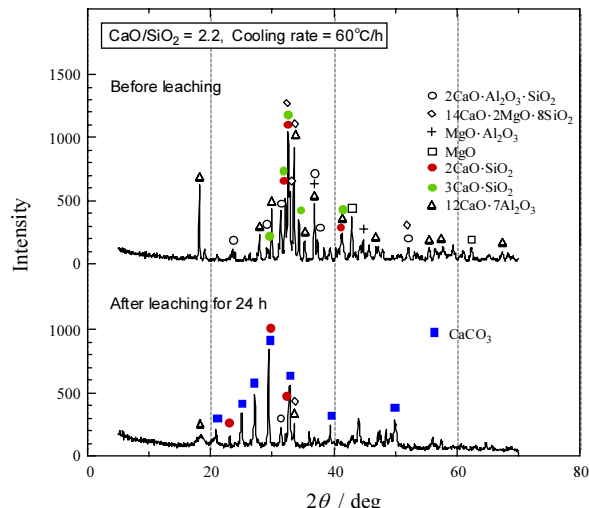


Fig. 7 XRD charts of slag B before and after leaching.

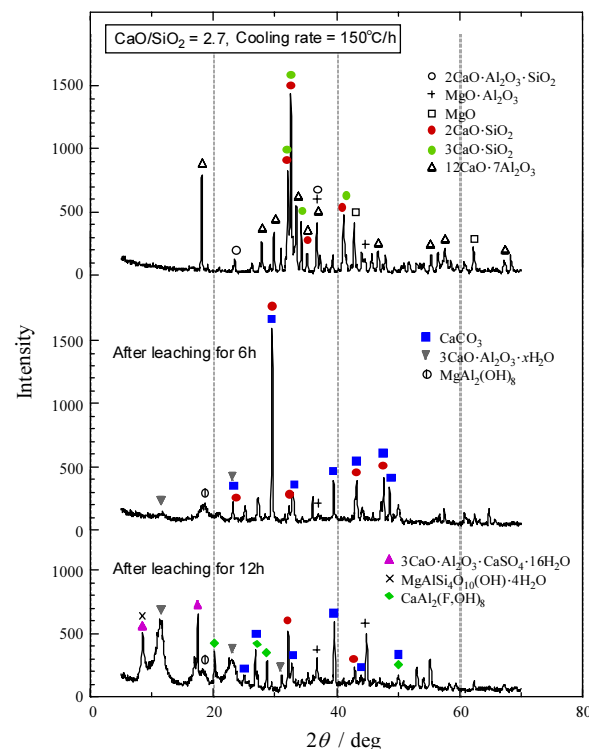


Fig. 9 XRD charts of slag C before and after leaching.

4.5 水熱処理の効果

高 SiO₂ 濃度で全 Fe 濃度が低い二次精錬スラグに石膏を混合し、水熱処理を施すことにより、F 溶出量が著しく低下することが報告されている¹²⁾。そこで、スラグ A (C/S=1.8) 組成のスラグを 60°C/h で冷却した試料を 0.1mm 以下に粉砕し、CaSO₄·2H₂O 試薬を 20mass%混合して円柱状に圧粉成型した。これを 120°C, 3h 水熱処理した後に 0.1mm 以下に粉砕し、溶出試験を行った。その結果を Fig. 10 に与える。比較のために、水熱処理を行わないスラグ A (0.5~2mm) の溶出試験結果を同図中に示す。水熱処理した試料は粒子径が小さいにもかかわらず、水熱処理を行

わない試料より低い溶出値となっており、水熱処理の効果は大きいことがわかる。

5. 結言

塩基度および冷却速度を変化させた還元期電気炉スラグを合成し、溶出試験および鉱物相同定を行った結果、以下の知見を得た。

- 1) B 溶出量は冷却速度が小さいほど、塩基度が高いほど低値を示し、振とう時間に依存せずほぼ一定であることから、長期安定性に優れている。
- 2) 全 Cr 溶出量は塩基度が高いほど低値を示し、冷却速度に依存しない。また、長期安定性に優れている。
- 3) F 溶出量はスラグ塩基度によって異なる傾向を示し、低塩基度では冷却速度が大きいほど低値を示すが、高塩基度では逆となる。長期安定性は劣る。
- 4) 石膏を混合し水熱処理を施すことにより、B、全 Cr、F 溶出量は低値となり、長期安定性が向上する。

参考文献

- 1) 不破敬一郎：生体と重金属，1981，講談社サイエンティフィク。
- 2) R. O. Nable, G. S. Banuelos and J. G. Paull: Plant Soil, 193(1997), 181.
- 3) 角田文男：日本公衆衛生学雑誌，38(1991)Suppl. 1, 31.
- 4) 佐藤 勉，丹羽源男：日本臨床，54(1996)，67.
- 5) E. S. Newman and L. S. Wells: J. Res. National Bureau of Standards, 36(1946)No. 2 137.
- 6) Atlas D'Equilibres Electrochimiques, ed, M. Pourbaix, N. de Zoubov, and J. V. Muyllder, Gauthier-Villars & C, Editeur-Imprimeur-Libraire, PARIS, 1963.
- 7) I. G. Richardson and G. W. Groves: Cem. & Concr. Res., 23 (1993), 131.
- 8) H. He and H. Suito: ISIJ Int., 41(2001), 506.
- 9) R. Inoue and H. Suito: ISIJ Int., 42(2002), 785.
- 10) 井上 亮，水渡英昭：鉄と鋼，88(2002)，340.
- 11) H. Suito and R. Inoue: ISIJ Int., 42(2002)，921.
- 12) 井上 亮，水渡英昭：材料とプロセス，19(2006)，220.

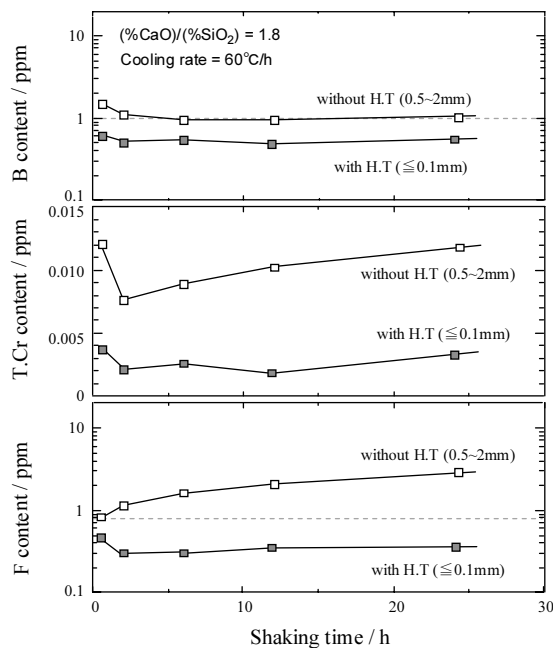


Fig. 10 Variation of contents of B, total Cr and F in solution with time.