

溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出挙動

水渡 英昭*・井上 亮*

Behavior of Fluorine Dissolution from Hot Metal Pretreatment Slag

Hideaki SUITO and Ryo INOUE

Synopsis : Based on the results for the time dependence of F, Ca, Si and Al amount dissolved from hot metal pretreatment slags, the behavior of fluorine dissolution has been examined. It was found that the amount of fluorine dissolved from hot metal pretreatment slag depends on CaO/SiO₂ mass ratio and fluorine content in slag. This trend is obvious in the case of synthetic slags. Fluorine ion in solution is incorporated into CaO-SiO₂-H₂O and CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O gels during the formation of these gels. Therefore, it was found difficult to estimate the amount of fluorine in solution from the amount of F-containing mineral phases and slag compositions.

Key words: hot metal pretreatment slag; synthetic slag; fluorine; slag basicity; fluorine content.

1. 緒言

製銑、製鋼工程ではスラグの流動性、反応性の向上のために蛍石が添加されることがあり、発生するスラグにはフッ素を含む鉱物相が存在する。前報¹⁾では、溶銑予備処理スラグ中にはCaF₂、Fluorapatite (Ca₅F(PO₄)₃)、Cuspidine (3CaO·2SiO₂·CaF₂)および2CaO·SiO₂-CaF₂の含フッ素相が存在することを明らかにした。この溶銑予備処理スラグを土木工事や埋め立てに用いる場合には、雨水や地下水によりスラグからのフッ素の溶出が起こる。水質汚濁法では、路盤材や埋立て材として鉄鋼スラグを用いる場合にはフッ素溶出量に規制値は定められていないが、環境調和型製鉄プロセスの前提となる環境保全の観点からは、埋め立て後のスラグからのフッ素の溶出を抑制し、環境汚染の防止に十分に配慮する必要がある。

このフッ素溶出の抑制法を開発するためには、まずスラグからのフッ素溶出挙動を明らかにすることが重要である。本研究では、鉄鋼スラグからのフッ素溶出を抑制する研究の一環として、溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出挙動を明らかにした。

2. 実験方法

現場で採取した溶銑予備処理スラグ（以下、HMスラグと称す）、および、前報¹⁾で合成したCaO-SiO₂-Fe₂O₃-MgO-P₂O₅系合成スラグ試料を振動ミルを用いて粉碎し、0.5~2.0 mmおよび0.1 mm以下にふるい分けして溶出試験に供した。これらスラグ試料の化学組成は前報¹⁾のTable 1に与えた。

埋立て材等が土壌環境基準に適合するかを判定する方法としては、環境庁告示46号による溶出試験法が制定されている。しかし、この試験法では、1) スラグ試料の粒度（環境庁告示46号では2 mm以下）²⁾、2) 振とう時間（同6 h一定）²⁾、3) ろ過材（同開孔径0.45 mmのメンブランフィルター）、4) ろ過後の検液の放置時間（同規定なし）がフッ素定量値に影響を与えるとみなされ、さらに、スラグ試料の不均一性もフッ素溶出量のばらつき的主要原因として考えられた。これらの検討結果をもとに、本研究ではFig. 1に太い矢印で示す方法に従って、室温を約20°Cに保ちながら以下の溶出試験を行った。なお、図中の細い矢印の操

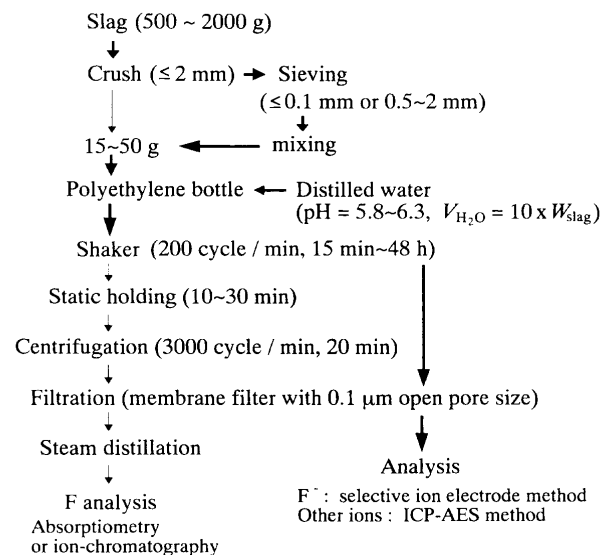


Fig. 1. Flow chart of leaching test used in this work: Thin arrow represents the procedure according to the Japanese standard test (codified as Environment Agency Notice 46).

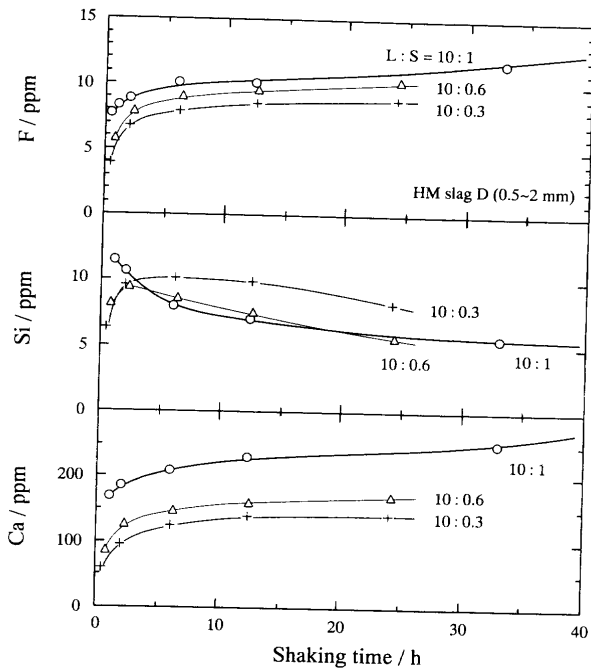


Fig. 2. Effect of solution/hot metal slag ratio (L:S=10:1, 10:0.6, 10:0.3) on F, Si and Ca contents in solution.

作は環境庁告示46号によるものである。

溶出液中の各イオン濃度の経時変化を調べるために、所定時間ごとに5cm³ポリエチレン製ホールピペットで試料液を採取し、メンブランフィルター(開孔径0.1μm)を用いて吸引ろ過後、フッ素定量用試料液は緩衝液40cm³をあらかじめ入れておいたポリエチレン製またはポリカーボネート製メスフラスコに、フッ素以外の元素定量用試料液は硝酸(1+1)5cm³をあらかじめ入れておいたポリエチレン製メスフラスコに保存した。溶出液中のフッ素定量は選択イオン電極法(JIS-K-0101)により行ったが、その際、フッ素の蒸留分離は行わず、また、緩衝液として0.4w/v% 1,2-シクロヘキサジアン四酢酸-5.8w/v% NaCl-5.7v/v% 酢酸溶液を用いた。フッ素以外の元素は高周波誘導結合プラズマ-発光分光光度法により定量した。

3. 結果および考察

3.1 現場スラグおよび合成スラグからの溶出挙動

(1) 現場スラグ

前報¹⁾のTable 1に与えた0.5~2.0mmのHMスラグ-D ((CaO)/(SiO₂)重量比=3.9, (mass% F)=3.3)を用い、Fig. 1に示した溶出試験法により、溶出液重量10に対して1, 0.6および0.3のスラグ重量で溶出試験を行った。その結果をFig. 2に示す。図から、スラグ重量を1から0.6または0.3に減じても、溶出液中のフッ素濃度は0.6倍または0.3倍まで低下しないことがわかる。以後の溶出試験では、環境庁告示46号に準じて固/液比=1/10とした。

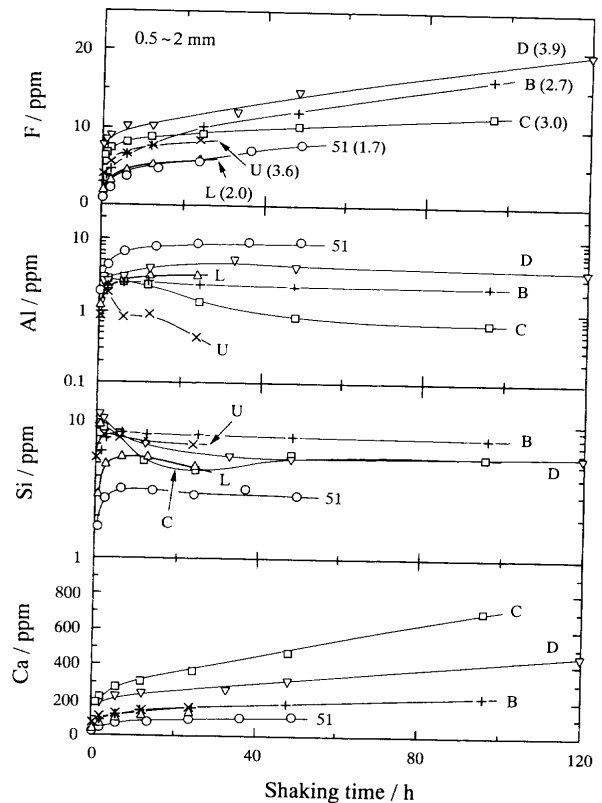


Fig. 3. Variation of solute contents dissolved from hot metal slag particles (0.5~2 mm) with shaking time. (): (% CaO)/(% SiO₂).

前報¹⁾のTable 1に与えたHMスラグ(0.5~2.0mm)について溶出試験を行った際の溶出液中フッ素, Al, Si, Ca濃度の経時変化をFig. 3に示す。また、同じHMスラグを用いてスラグ粒度を0.1mm以下とした溶出試験の結果をFig. 4に示す。Fig. 3において、HMスラグの粒度が0.5~2mmの場合、溶出液中のフッ素濃度およびCa濃度は時間とともに増加している。ここで注目すべき点は、Ca濃度の増加量に比べてAlおよびSi濃度の増加量が極端に少ないことである。Ca溶液にSi溶液またはAl溶液を滴下し攪拌した実験³⁾において、X線回折およびEPMA測定から、CaO-SiO₂-H₂O系ゲルの生成はCaO-Al₂O₃-H₂O系化合物より速やかに進行することが認められたことと併せて考えれば、HMスラグを振とうした際に溶出液中でCaO-SiO₂-H₂O系またはCaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系ゲルが速やかに生成していることが予想される。

スラグからの溶出挙動は、Fig. 4に示すように、スラグ粒度が0.1mm以下と微細な場合により特徴的である。(CaO)/(SiO₂)重量比が低いHMスラグ-51 ((CaO)/(SiO₂)重量比=1.7, (mass% F)=1.9)およびB ((CaO)/(SiO₂)重量比=2.7, (mass% F)=4.2)の場合にはフッ素濃度は時間とともに増加し、長時間振とう後にわずかに低下する(HMスラグ-51)が、(CaO)/(SiO₂)重量比が高いHMスラグ-C ((CaO)/(SiO₂)重量比=3.0, (mass% F)=6.3), D, E ((CaO)/(SiO₂)重量比=4.1, (mass% F)=2.7)の場合には初期に増加してから減少

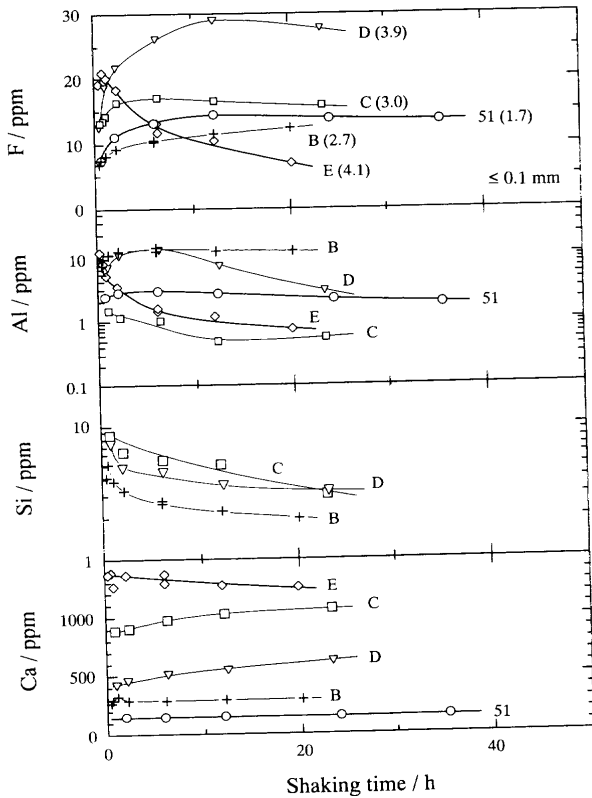


Fig. 4. Variation of solute contents dissolved from hot metal slag particles (below 0.1 mm) with shaking time. (○): (% CaO)/(% SiO₂).

する。この傾向は(CaO)/(SiO₂)重量比が高いHMスラグ-Eの場合に顕著である。いずれのスラグにおいても、溶出液中のCa濃度は粗粒の場合より高い。しかし、粗粒の場合と同様に、Ca濃度に比べてAlおよびSi濃度が極端に少ないことから、粗粒スラグの場合と同様に溶出液中でCaO-SiO₂-H₂O、またはCaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系ゲルが速やかに生成していると考えられる。

Fig. 4において、HMスラグ-Eでは溶出液中のCa濃度が極めて高く、フッ素濃度が時間とともに著しく低下している。溶出試験後の溶出液中の懸濁物をろ過してX線回折を行った結果、懸濁物中には微量のCaF₂が検出された。一方、HMスラグ-Cでは溶出液中のCa濃度が高いにもかかわらず、溶出液中の懸濁物にはCaF₂が検出されなかった。Fig. 4に示したHMスラグ-Eについてのフッ素およびCa濃度を用いてCaF₂生成反応式 $Ca^{2+} + 2F^{-} = CaF_2$ の平衡定数 K° を計算したところ、フッ素濃度が最も高いときの $\log K^{\circ} = -7.4$ であり、平衡値 ($\log K^{\circ} = -10.41^{(4)}$) より著しく高い値となった。このことから、溶液中でのCaF₂生成には大きな過飽和度が必要であることが明らかである。

(2) 合成スラグ

前報¹⁾のTable 2に示したCaO-SiO₂-Fe₂O₃-MgO-P₂O₅系合成スラグ試料について振とう試験を行った結果をFig. 5, 6に示す。Fig. 5は、(CaO)/(SiO₂)重量比を1.8と一定にしてスラグ中フッ素濃度を0.5~5.0 mass%の範囲で変化させた

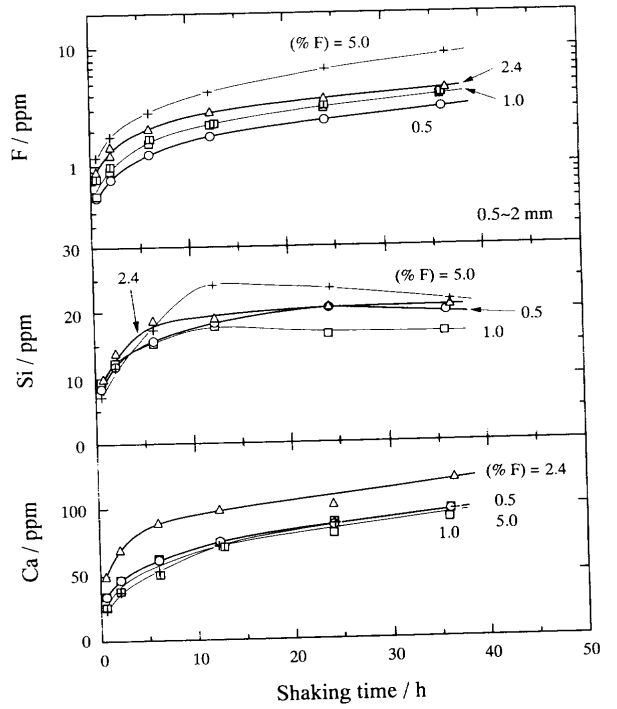


Fig. 5. Variation with shaking time of solute contents dissolved from synthesized slags ((% T.Fe)=5, (% P₂O₅)=3, (% CaO)/(% SiO₂)=1.8) as a function of fluorine content in slag.

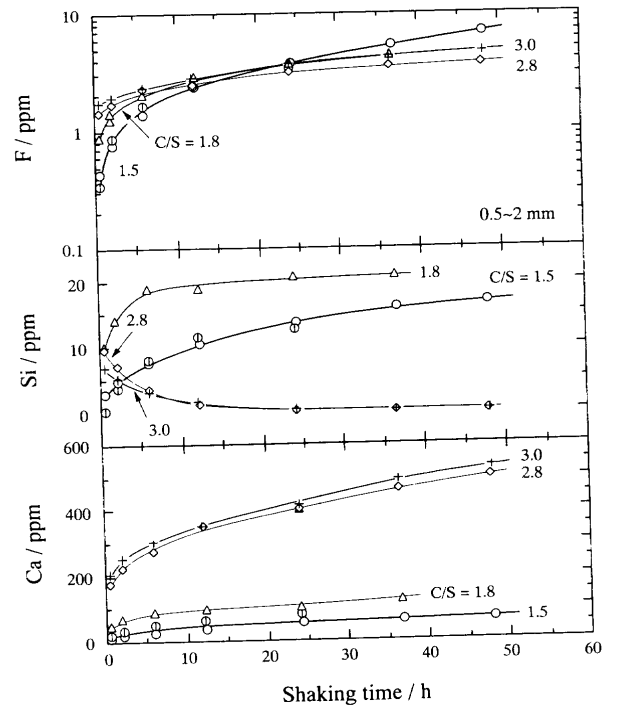


Fig. 6. Variation with shaking time of solute contents dissolved from synthesized slags ((% T.Fe)=5, (% P₂O₅)=3, (% F)=2.4) as a function of CaO/SiO₂ mass ratio.

試料についての結果であり、Fig. 6は、スラグ中フッ素濃度を2.4 mass%と一定にして(CaO)/(SiO₂)重量比を1.5~3.0と変化させた結果である。スラグ中のフッ素濃度が高いほど溶出液中フッ素濃度は高くなる。また、(CaO)/(SiO₂)重

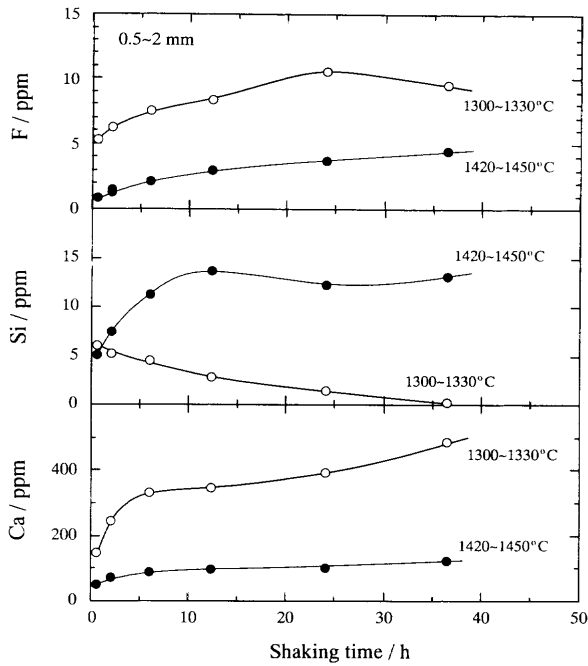


Fig. 7. Effect of production temperature in synthesizing hot metal slag (CaO/SiO_2 mass ratio=1.9, (% F)=1.0) on solute contents in solution.

量比が高いほど振とう初期の溶出液中フッ素濃度は高くなるが、振とう時間の経過とともにフッ素濃度への $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比の影響は小さくなっている。

スラグの性状がフッ素溶出に及ぼす影響を調べるために、前報¹⁾の Table 2 に示した合成スラグ試料 No. 24 ($(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比=1.9, (mass% F)=1.0)と同じ組成のスラグを1300~1330°Cで溶銑した。得られたスラグは完全には溶融しておらず、スラグ表面に多数の気孔が存在していた。また、スラグ断面をEPMA観察した結果、遊離 CaF_2 および遊離 CaO が認められた。この試料を0.5~2 mmに粉碎し、振とう試験を行った結果を Fig. 7 に与える。スラグが完全に溶融していなかったことにより、溶出液との接触面積が増大し、フッ素溶出量は著しく高くなっている。

3.2 スラグの $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比およびフッ素濃度とフッ素溶出量の関係

現場および合成スラグの6h振とう時における溶出液中フッ素濃度とスラグの $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比およびフッ素濃度との関係を、スラグ粒度0.5~2.0 mmの場合について Fig. 8 に示す。Fig. 8(a)において、現場スラグおよび合成スラグのいずれの場合も $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比が高いほどフッ素濃度は増加している。また、Fig. 8(b)においてスラグ中フッ素濃度との相関は合成スラグにおいてのみ認められる。なお、現場スラグからのフッ素溶出量が合成スラグのそれより高 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比ほど高いのは、Fig. 7 で示したように、現場スラグは $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比が高いほど完全に溶解していなかったためと考えられる。

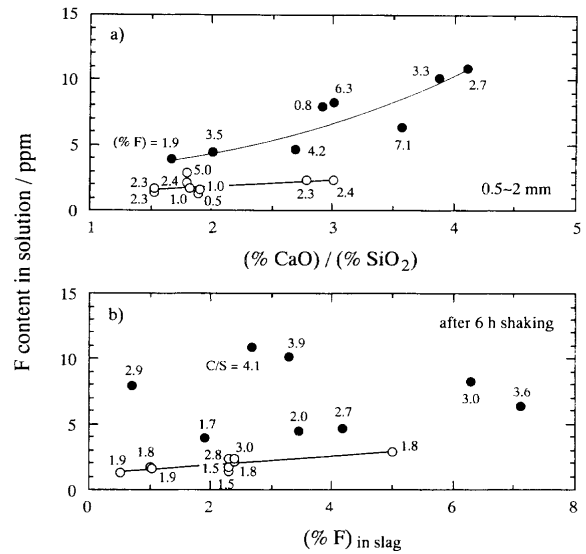


Fig. 8. Fluorine content in solution plotted against CaO/SiO_2 mass ratio (a) and fluorine content in slag (b) after 6 h shaking: ○ synthetic slag, ● plant slag.

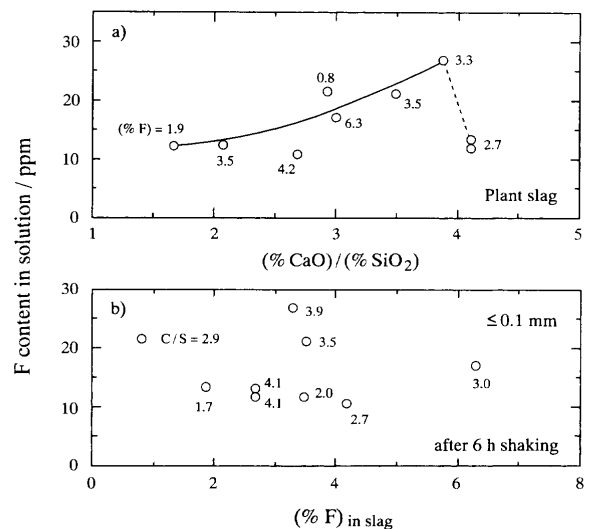


Fig. 9. Fluorine content in solution plotted against CaO/SiO_2 mass ratio (a) and fluorine content (b) in plant slag after 6 h shaking.

粒度0.1 mm以下の現場スラグを6h振とうした際の溶出液中フッ素濃度とスラグの $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比およびフッ素濃度との関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a)において、 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比が高いほどフッ素濃度は増加しているが、この比が4を超えると著しく減少する。これは、Fig. 4 に示したように、高 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比のHMスラグ-Eを用いた振とう試験においては、フッ素濃度が振とう初期に急激に増加してから減少するためである。Fig. 9(b)においてスラグ中フッ素濃度との相関は明らかではないことから、スラグ中のフッ素濃度を少なくすることによりフッ素溶出量を効果的に低減することは困難である。

高い $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ 重量比のHMスラグ中には遊離 CaO が多量に存在する。この遊離 CaO がフッ素溶出に及ぼす影

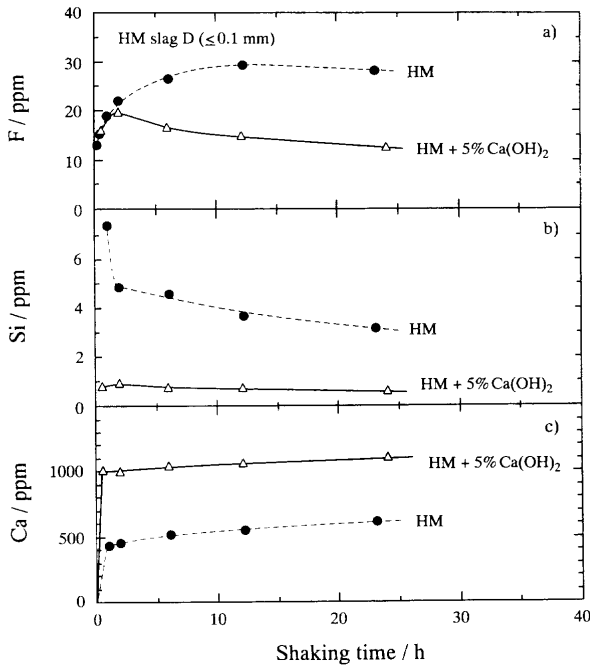


Fig. 10. Effect of Ca(OH)_2 addition to hot metal slag (CaO/SiO_2 mass ratio=3.9, (% F)=3.3) on solute contents in solution.

響を調べるために、0.1 mm以下のHMスラグ-Dに5 mass%の Ca(OH)_2 を混合し、溶出試験を行った。その結果をFig.10に与える。 Ca(OH)_2 が存在することにより溶出液中のCa濃度は著しく上昇し、フッ素濃度は低下している。フッ素濃度が最も高いときの $\log K^0 = -7.5$ であった。このことから、溶出液中でのCa濃度上昇に伴って CaF_2 が生成したことにより、フッ素濃度が低下したと推測される。このように遊離CaOによってフッ素溶出値は大きく影響を受けることから、溶出試験用にスラグ試料を調整する際には、スラグ中に存在する遊離CaOを取り除くことが再現性の向上のために重要である。

3.3 溶出液中の各溶質成分濃度およびpHの相関

微細な現場HMスラグ(0.1 mm以下)の振とう試験を行った際の、各溶質成分濃度およびpHの相関をFig.11に示す。溶出液のpH値はCa濃度と良い相関をもつ(Fig.11(a))ことから、溶出液のpHはCaイオン量によってコントロールされていることが明らかである。フッ素濃度はCa濃度と共に上昇する傾向を示すが、 CaF_2 析出の臨界過飽和度に達するとCa濃度と共に低下する(Fig.11(b))。また、Ca濃度が高いにもかかわらずAlおよびSi濃度が低い(Fig.11(c)および(d))ことから、前述したように、溶出液中で $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系または $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ゲルが速やかに生成していると考えられる。この図において、フッ素濃度がpH値、AlおよびSi濃度に対して相関をもたないことから、高pH域で $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系または $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ゲルが多量に生成しても、これらのゲル中に取り込まれるフッ素量は少ないとみなされる。

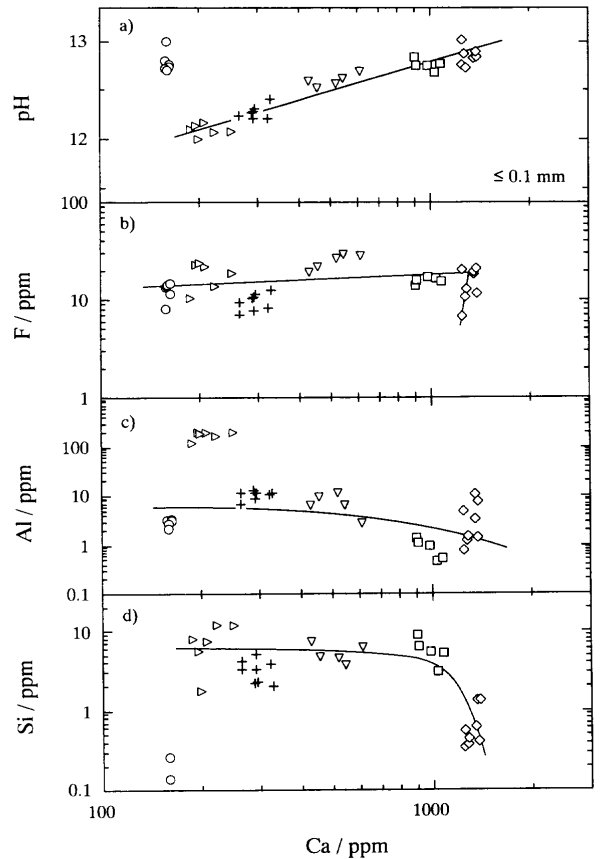


Fig. 11. pH value and the contents of F, Al and Si plotted against Ca content in solution for HM slags with below 0.1 mm: ○ HM slag-51, + -B, ▽ -A, □ -C, ▽ -D, ◇ -E.

粗粒の現場HMスラグ(0.5~2.0 mm)の振とう試験を行った際の、各溶質成分濃度およびpHの相関をFig.12に示す。Fig.11(a)と同様に、Ca濃度が高いほど溶出液のpH値は高くなっている(Fig.12 (a))。フッ素濃度は各スラグ試料においてCa濃度とともに上昇している。また、粗粒の場合もCa濃度が高いにもかかわらずAlおよびSi濃度が低い(Fig.12 (c)および(d))ことから、溶出液中で $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系または $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ゲルが速やかに生成していると考えられる。

(CaO)/(SiO₂)重量比を一定にしてフッ素濃度を变化させた合成スラグを用いた溶出試験結果(Fig. 5)について、各溶質成分濃度およびpHの相関をFig.13に示す。ここで、スラグ粒度は0.5~2.0 mmである。図において、溶出液中のCa濃度が高いほど溶出液のpH値、フッ素濃度、Si濃度は高くなっている。とくに溶出液中のフッ素濃度は、スラグ中のフッ素濃度が2.4 mass%以下ではCa濃度との相関はほぼ同程度であるとみなせるが、スラグ中のフッ素濃度が5.0 mass%の場合には高くなっている。これは、前報りでも述べたように、スラグ中のフッ素濃度が5.0 mass%と高い場合に CaF_2 相が多く観察されたことから説明される。Fig. 6に示した、フッ素濃度を一定にして(CaO)/(SiO₂)重量比を变化させた合成スラグを用いた溶出試験結果について、

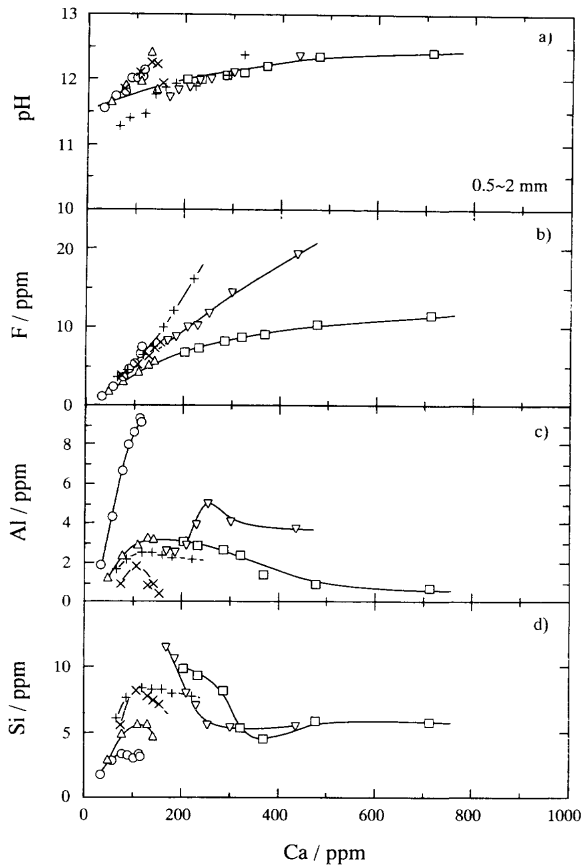


Fig. 12. pH value and the contents of F, Al and Si plotted against Ca content in solution for HM slags with 0.5 to 2 mm: ○ HM slag-51, △ -L, + -B, □ -C, × -U, ▽ -D.

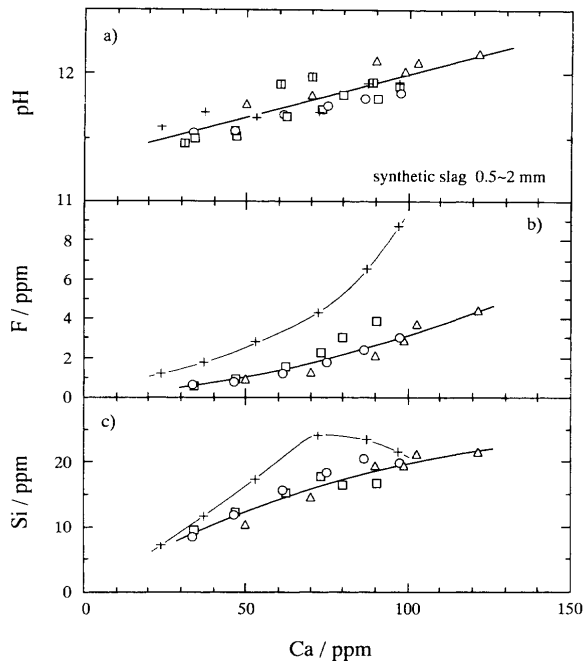


Fig. 13. pH value and the contents of F and Si plotted against Ca content in solution as a function of F content in slags for synthetic slags ((% T.Fe)=5, (% P₂O₅)=3, (% CaO)/(% SiO₂)=1.8): ○ (% F)_{in slag}=0.5, □□ 1.0, △ 2.4, + 5.0.

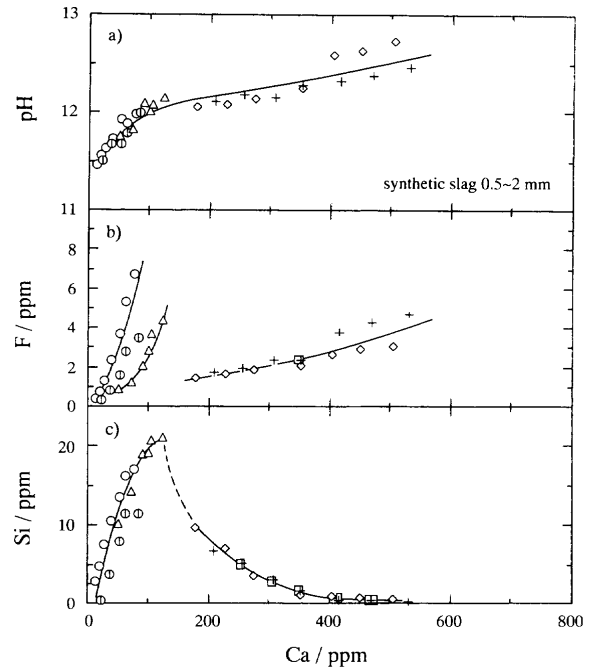


Fig. 14. pH value and the contents of F and Si plotted against Ca content in solution as a function of (% CaO)/(% SiO₂) ratio for synthetic slags ((% T.Fe)=5, (% P₂O₅)=3, (% F)=2.4): ○◇ (% CaO)/(% SiO₂)=1.5, △ 1.8, ◇ 2.8, + 3.0.

各溶質成分濃度およびpHの相関をFig.14に示す。Fig.14(c)において、溶出液中のSi濃度はCa濃度が高いほど高くなるが、Ca濃度が120 ppmを超えると減少する。これは、120 ppm Ca以上で、急激にCaO-SiO₂-H₂O系ゲルが生成し始めることを示すものである。また、Si濃度が減少し始めるとFig.14(b)においてフッ素濃度が急激に減少するとみなせるが、さらにCa濃度が上昇すると、すなわちpH値が上昇すると、フッ素濃度は上昇する。これは、高pHほど溶出液中でCaO-SiO₂-H₂O系ゲルの生成が急激に進行し、フッ素イオンの捕集に寄与しないCaO-SiO₂-H₂Oゲル量が増加するためと考えられる。

3.4 溶出機構に関する検討

前報¹⁾では、HMスラグ中にはフッ素鉱物相としてCaF₂、Fluorapatite (Ca₅F(PO₄)₃)、Cuspidine (3CaO·2SiO₂·CaF₂)および2CaO·SiO₂-CaF₂の各相が存在することを示し、これら各相の溶解度のpH依存性を求めた。これらの値と、0.5~2.0 mmまたは0.1 mm以下のHMスラグを6h振とうした後の溶出液中フッ素濃度との比較結果をFig.15に与える。HMスラグを振とうした際の溶出液のpH値は11.4~12.9に収斂しており、フッ素濃度はCuspidineによる値とFluorapatiteによる値の間に位置し、2CaO·SiO₂-1(または2) mass%CaF₂による値に近い。前報¹⁾で述べたように、HMスラグ中の鉱物相としては0~5 mass%のフッ素を含む2CaO·SiO₂が大部分を占めており、その他にもフッ素を含む3CaO·2SiO₂, 3CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂相が存在する。HMスラグからのフッ素溶出を考える際にはCaF₂,

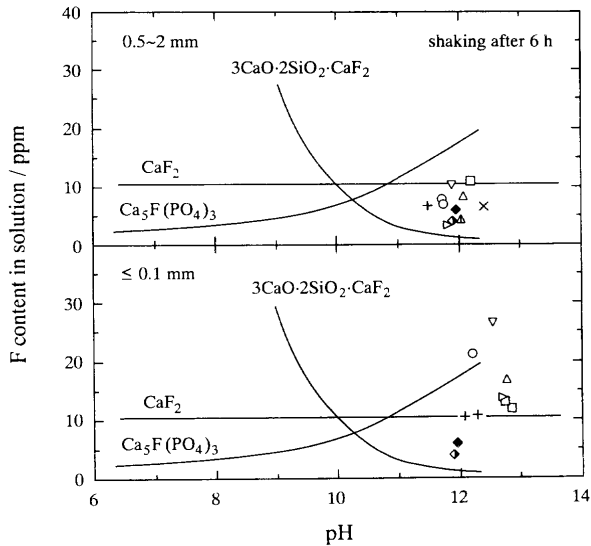


Fig. 15. Fluorine contents dissolved from hot metal slag and fluorine compounds after 6 h shaking plotted against pH value: ▷ HM slag-51, △ -L, + -B, ○ -A, △ -C, × -U, ▽ -D, □ -E, ◇ C₂S-1% CaF₂, ◆ C₂S-2% CaF₂.

Fluorapatite および Cupidine 以外に、これらの鉱物相からのフッ素溶出も考慮すべきである。溶銑予備処理スラグからはフッ素の他に Ca, Si, Al, P が溶出し、溶液中で CaO-SiO₂-H₂O 系, CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系ゲルおよび CaO-P₂O₅-H₂O 系化合物が生成するが、これら生成物の中にもわずかにフッ素が取り込まれる¹⁾。また、高 Ca 濃度域では CaF₂ の生成がゆっくり進む。このように、HM スラグからフッ素が溶出する一方でフッ素の固定化を伴った溶液内反応も進行するため、溶出液中でのフッ素濃度の理論的な推定は困難である。

HM スラグを海域に埋め立てた際のスラグからのフッ素溶出を検討するために、擬似海水を用いて HM スラグからの溶出挙動が調べられている⁵⁾。この研究によれば、HM スラグにより海水の pH が上昇し海水中の Mg²⁺ イオンが Mg(OH)₂ として沈殿するが、その際にフッ素イオンを取り込んで Mg(OH,F)₂ が生成することにより、HM スラグからのフッ素溶出量は純水の場合より低くなっている。

4. 結言

本研究では、環境庁告示 46 号の溶出試験法を基にした方法を用いて溶銑予備処理スラグからの諸元素の溶出量の経時変化を求め、溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出挙動を明らかにした。

溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出量はスラグの (CaO)/(SiO₂) 重量比およびフッ素含有量に関係し、この傾向は合成スラグにおいて明らかであった。溶液内で CaO-SiO₂-H₂O 系および CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 系ゲルが析出する際に、これら水和物中に一部のフッ素が取り込まれるため、各含フッ素鉱物相の存在量あるいはスラグ組成からフッ素溶出量を推定することは困難であると考えられる。

文 献

- 1) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, to be submitted.
- 2) R.Inoue and H.Suito: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 347.
- 3) R.Inoue and H.Suito: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 149.
- 4) M.A.Elrashidi and W.L.Lindsay: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49** (1985), 1133.
- 5) H.He and H.Suito: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 132.