

溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出抑制

井上 亮*・水渡 英昭*

Immobilization of Fluorine Dissolved from Hot Metal Pretreatment Slag

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis : The immobilization of fluorine dissolved from hot metal pretreatment slag has been studied by using synthesized compounds such as calcium aluminates, calcium silicates, calcium aluminum silicates and calcium aluminum ferrites. Fluorine ion can be immobilized strongly by $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, and moderately by $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. The F immobilization capability of calcium aluminum silicates decrease with increasing SiO_2 content. Fluorine is effectively immobilized by calcium aluminum ferrites due to low hydration rate. The immobilization of fluorine proceeds effectively by using a secondary refining slag with low contents of SiO_2 and total Fe.

Key words: hot metal pretreatment slag; fluorine immobilization; calcium aluminate; calcium silicate; calcium aluminum silicate; calcium aluminum ferrite; secondary refining slag.

1. 緒言

フッ素を含む製鋼スラグ中の鉱物相をX線回折およびEPMAにより同定した研究結果¹⁾によれば、溶銑予備処理スラグおよび転炉スラグの場合、フッ素は主に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相中に含まれ、さらに cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$), ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)₂·CaF₂, ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)₃·CaF₂, fluoapatite ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$), CaF₂の含フッ素化合物相が存在する。また、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相中にもフッ素が検出された。一方、二次精錬スラグ中では $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などのカルシウムアルミネート相、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 相あるいは $12\text{CaO}\cdot(7-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相の中に主に含まれ、 $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaF}_2$, ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)₂·CaF₂のフッ素化合物相も観察されている。これらの含フッ素鉱物相を含む製鋼スラグについて溶出試験を行い、F, Ca, Si, Alの各溶出量の経時変化を調べた結果²⁾から、溶液中でCaO-SiO₂-H₂O系ゲル、CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系ゲルおよびCaO-P₂O₅-H₂O系化合物が生成し、これら生成物の中にわずかにフッ素が取り込まれることがわかった。とくに、Al₂O₃濃度が高い二次精錬スラグの溶出においては、時間とともにフッ素溶出量が減少することが見出され、F, CaおよびAl溶出量の間に顕著な相関が見られたことから、CaO-Al₂O₃-H₂O系化合物中にフッ素が効率よく取り込まれることが明らかになった³⁾。

水和反応によって生成する沈殿物は、大別して(1) C-S-Hゲル (C=CaO, S=SiO₂, H=H₂O), (2) (tricalcium-) aluminate ferrite·tri (sulfate, hydroxide, etc.)·hydrate, (3) (tricalcium-) aluminate ferrite·mono (sulfate, hydroxide, etc.)·hydrate (以下、AFm相と略称す), (4) cubic hydrate, (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⁴⁻⁷⁾。水溶液中のフッ素イオンの固定化についての研究⁸⁾からは、cubic hydrate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_{12}$), AFm相 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH}, \text{F})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$) および C-S-H-Fゲルが生成することにより、水溶液中のフッ素イオン濃度が減少することが報告されている。また、後2者のフッ素イオン固定化速度は遅いことが示されている。

本研究では、溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出の抑制を目的として、カルシウムアルミネート、カルシウムシリケート、カルシウムアルミニウムシリケート、およびカルシウムアルミニウムフェライトの各合成化合物による溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出量の低減を試みた。これらの結果をもとに、カルシウムアルミネートおよびカルシウムアルミニウムシリケートを主要鉱物相として含有する二次精錬スラグを溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出抑制に用いる実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験で用いた現場溶銑予備処理スラグ (HMスラグ) および二次精錬スラグ (SRスラグ) の化学組成、含フッ素鉱物相については前報¹⁾に示した。転炉スラグ (BOFスラグ) の組成は42%CaO-10%SiO₂-19%T.Fe-9%MgO-0.2%F、高炉スラグの組成は41%CaO-33%SiO₂-14%Al₂O₃-0.1%Fである。これらスラグを粉碎しふるい分けすることにより、それぞれについて0.5~2mmおよび0.1mm

以下の2種類のスラグ試料を得た。

フッ素の安定化剤として用いたカルシウムアルミネート、カルシウムシリケート、カルシウムアルミニウムシリケート、およびカルシウムアルミニウムフェライトは以下の方法により合成した。CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃の各試薬粉末を所定量秤量し、混合、圧粉した後、白金るつぼを用いて大気中900°Cで3h以上加熱することにより、CO₂を除去した。その後、1300~1400°Cで1d焼成し、粉碎および混合を行ってから再度圧粉し、1300~1400°Cで1d焼成した。これらの操作を再度繰り返した後に、粉碎しふるい分けすることにより、0.1mm以下の合成化合物を得た。それぞれの化合物はX線回折により確認した。

2.2 溶出試験および分析

土壤環境基準の判定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、この試験法には溶出液中のフッ素定量値に大きく影響を与える因子があることが明らかになった²⁾。このため、本研究では環境庁告示46号による溶出試験法をもとにした方法²⁾により、室温を約20°Cに保ちながら溶出試験を行った。

溶出液の採取法、およびその中の各イオン濃度の定量法は前報²⁾に記した。

フッ素イオンの固定化反応によって生成した化合物は粉末X線回折法およびEPMA-EDX法により同定した。なお、EPMA-EDX法において、定量値の補正にはZAF法を用いた。各鉱物相中のF濃度はEPMA-WDX法により定量した。

3. 結果および考察

3.1 合成鉱物利用によるF溶出抑制

(a) カルシウムアルミネートおよびカルシウムシリケート

HMスラグ-D (CaO/SiO₂重量比=3.9, (% F)=3.3, 粒度0.5~2mm) とカルシウムアルミネート (≦0.1mm) を配合比3:2~9:1 (重量比) で混合し、溶出試験を行った結果をFig. 1に示す。配合比3:2と比較すると、3CaO·Al₂O₃によるフッ素イオンの固定化作用が最も大きいことがわかる。カルシウムアルミネートの配合量が少ない場合、固定化はゆっくりと進行し振とう後期ではフッ素溶出量は増加する。24h振とう後に溶出液中に懸濁していた粒子をろ別し、X線回折およびEPMAによる同定を行ったところ、3CaO·Al₂O₃を添加した実験では、Ca₃Al₂(OH, F)₁₂、3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oが認められ、フッ素を含まない3CaO·Al₂O₃·xH₂O (x=8~10) も検出された。それらの量はCa₃Al₂(OH, F)₁₂>3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂O≧3CaO·Al₂O₃·xH₂Oの順であった。

一方、12CaO·7Al₂O₃またはCaO·Al₂O₃を添加した場合にも同様にCa₃Al₂(OH, F)₁₂、3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂O、

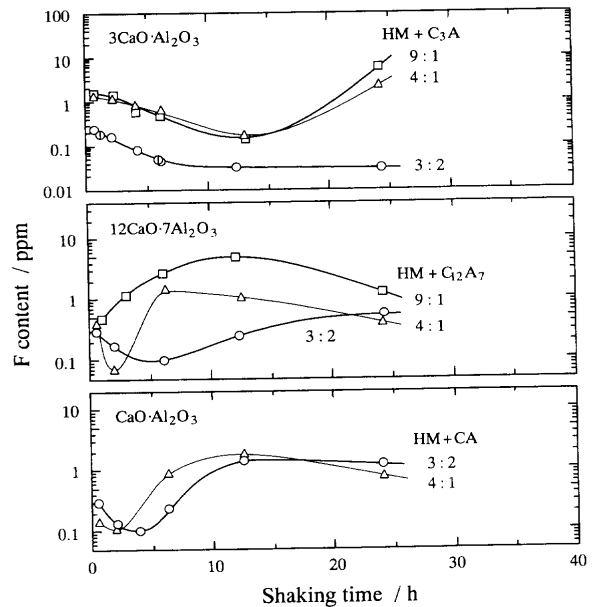
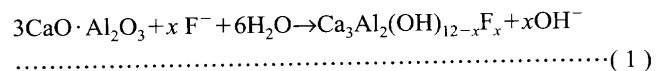


Fig. 1. Effect of calcium aluminates on fluorine content dissolved from hot metal slag.

3CaO·Al₂O₃·xH₂Oが認められたが、それらの量は3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂O>3CaO·Al₂O₃·xH₂O≫Ca₃Al₂(OH, F)₁₂の順であった。フッ素水溶液におけるカルシウムアルミネート固定化実験⁸⁾の結果と同様に、Ca₃Al₂(OH, F)₁₂が大きいフッ素固定化作用を有することが明らかである。

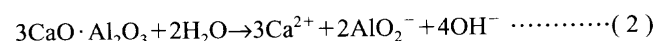
フッ素の固定化機構について以下に考察する。

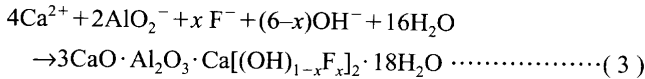
3CaO·Al₂O₃塊をフッ素溶液に浸漬して長時間放置した実験結果⁸⁾によれば、3CaO·Al₂O₃塊の縦断面のSEM観察から、表面に生成した反応層は表面から20μm厚であり、その中にはCa₃Al₂(OH, F)₁₂と3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oが含まれていた。また、Fig. 1に示した実験におけるCa溶出量およびAl溶出量は3CaO·Al₂O₃<12CaO·7Al₂O₃≡CaO·Al₂O₃であった。これらのことから、Ca₃Al₂(OH, F)₁₂の生成反応は3CaO·Al₂O₃表面における直接反応(1)式が主であると考えられる。



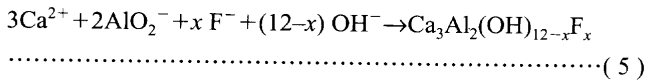
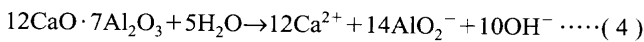
従来、3CaO·Al₂O₃の水和反応は3CaO·Al₂O₃→Ca₄Al₂O₇·19H₂O+Ca₂Al₂O₅·8H₂O→Ca₃Al₂(OH)₁₂のプロセスで進行すると述べられている⁹⁾が、後段の反応が速やかであるため、見かけ上は3CaO·Al₂O₃→Ca₃Al₂(OH)₁₂の反応で考えてよいことになる。

3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oの生成反応は、3CaO·Al₂O₃中のCa/Alモル比が3/2であるのに対し、3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂O中のそれは4/2であることから、(2)式の溶解反応と(3)式の溶液内反応の組合せで考えられる。





12CaO·7Al₂O₃塊をフッ素溶液に浸漬して長時間放置し12CaO·7Al₂O₃塊の表面に成長した反応層(厚さ約20μm)についてのSEM観察およびEPMA測定⁷⁾の結果, 反応層には多量の3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oと少量のCa₃Al₂(OH, F)₁₂が含まれていた。さらに, 3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oの生成反応は, 12CaO·7Al₂O₃中のCa/Alモル比が12/14であるのに対し, 3CaO·Al₂O₃中のそれは4/2, 3CaO·Al₂O₃中では3/2であることから, (4)式の溶解反応と(3)式および(5)式の溶液内反応の組合せで考えられる。



CaO·Al₂O₃の場合も同様に, CaO·Al₂O₃の溶解反応と(3)式および(5)式の溶液内反応で説明される。

HMスラグ-L (CaO/SiO₂重量比=2.0, (% F)=3.5, 粒度0.5~2mm) とカルシウムシリケート粉末(≦0.1mm)を配合比3:2~9:1(重量比)で混合し, 溶出試験を行った。フッ素溶出量の経時変化をFig. 2に示す。3CaO·SiO₂によるフッ素の固定化作用が大きいが, 振とう初期のフッ素溶出量はカルシウムアルミネート(Fig. 1)より高く, 時間が経過するにつれて少なくなっている。また, 3CaO·SiO₂の配合量の影響は顕著ではない。2CaO·SiO₂のフッ素固定化作用は小さい。24h振とう後に溶出液中に懸濁していた粒子をろ別し, EPMAによる定量およびX線回折による同定を行ったところ, 3CaO·SiO₂を添加した実験ではC-S-Hゲルの他にCa₅(SiO₄)₂(OH, F)₂, Ca₆(Si₂O₇)(OH, F)₆が認められ, 未反応の3CaO·SiO₂も存在した。また, 2CaO·SiO₂を添加した場合にも同様にC-S-Hゲル, 未反応の2CaO·SiO₂, Ca₅(SiO₄)₂(OH, F)₂, Ca₆(Si₂O₇)(OH, F)₆が認められたが, 後2者の量は3CaO·SiO₂の場合より少なかった。24h振とう後も未反応のカルシウムシリケートが存在していたことから, フッ素固定化効果が長期間にわたって持続することが期待される。

フッ素の固定化機構について, 以下に考察する。

3CaO·SiO₂が0~100°Cで水と反応することにより, C_{1.5-2.0}SH₂組成のゲルとCa(OH)₂が生成する⁹⁾。3CaO·SiO₂塊を水に浸漬して長時間放置した実験⁹⁾においても, C/S(モル比)=1.7~2.3のC-S-HゲルとCa(OH)₂が認められた。また, 2CaO·SiO₂が0~100°Cで水と反応する場合にもC_{1.5-2.0}SH₂組成のゲルが生成する⁹⁾。このC-S-Hゲルによるフッ素イオンの固定化の反応は, (6)式で一般的に表される。

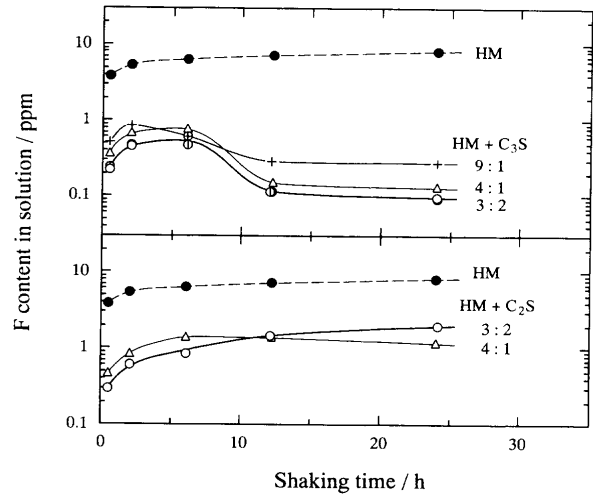
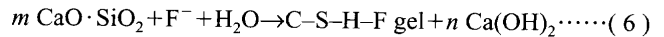


Fig. 2. Effect of calcium silicates on fluorine content dissolved from hot metal slag.



ここで, 0~100°Cにおいて $m \leq 2$ では $n=0$ である。本実験では溶出液中の懸濁物として, C-S-Hゲルの他にCa₅(SiO₄)₂(OH, F)₂, Ca₆(Si₂O₇)(OH, F)₆が認められている。C-S-HゲルやC-S-H化合物の生成反応は極めて速い⁹⁾ことから, カルシウムシリケート表面での水和反応が直接進行することも考えられる。

前述したように, カルシウムシリケートを溶銑予備処理スラグとともに振とうした実験において, 24h後でも未反応のカルシウムシリケートが検出された。普通ポルトランドセメントクリンカー中の鉱物相の水和反応速度を調べた報告¹⁰⁾では, 研究者によって3CaO·Al₂O₃ ≫ 3CaO·SiO₂ > 2CaO·SiO₂ または 3CaO·SiO₂ > 3CaO·Al₂O₃ > 2CaO·SiO₂ となっているが, 本研究結果からは前者の傾向が支持される。また, Fig. 2において3CaO·SiO₂の方が2CaO·SiO₂よりフッ素溶出量の低減効果が大きかったのは, 3CaO·SiO₂の水和反応性が強く, C-S-Hゲル生成が速やかに起こることによると考えられる。

(b) カルシウムアルミニウムシリケートおよびカルシウムアルミニウムフェライト

カルシウムアルミニウムシリケートによるフッ素の固定化作用はSiO₂濃度に大きく依存し, SiO₂濃度が低い場合にはカルシウムアルミネートのフッ素固定化機構に類似し, SiO₂濃度が高ければカルシウムシリケートのそれに近くなると考えられる。

CaO/Al₂O₃(モル比)=3と一定にし, SiO₂濃度を9~27mass%に変化させた3CaO·Al₂O₃·xSiO₂(x=0.4~1.6)を高温焼成した。X線回折により同定された主な鉱物相は, 9mass% SiO₂(x=0.4)の場合3CaO·Al₂O₃, 19mass% SiO₂(x=1.1)の場合2CaO·Al₂O₃·SiO₂ および2CaO·SiO₂, 27mass% SiO₂(x=1.6)の場合2CaO·Al₂O₃·SiO₂(および少量の

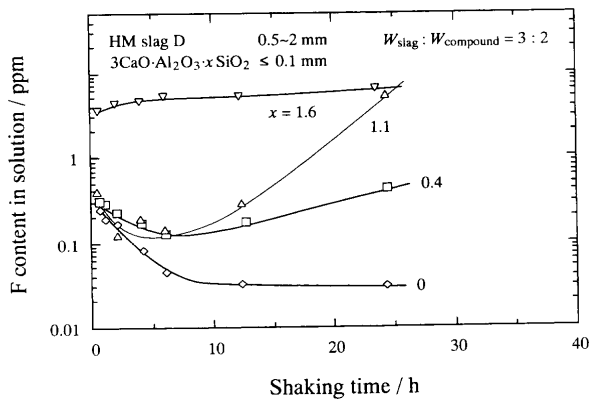


Fig. 3. Effect of calcium aluminum silicates on fluorine content dissolved from hot metal slag.

2CaO·SiO₂)であった。

これらを0.1 mm以下に粉砕したものとHMスラグ-D (0.5~2 mm)を配合比2:3 (重量比)で混合し、溶出試験を行った。フッ素溶出量の経時変化をFig. 3に示す。比較のために、純粋な3CaO·Al₂O₃粉末を用いた結果 (Fig. 1)も示す。図から、SiO₂濃度0~19 mass%では振とう初期のフッ素溶出量の低下に差はないが、その後は3CaO·Al₂O₃中にSiO₂が存在することによりフッ素溶出量は上昇する。SiO₂濃度27 mass%では、溶銑予備処理スラグのみの溶出試験結果 (Fig. 2)と比べ、フッ素溶出量の低減効果はほとんどない。

24 h振とう後に溶出液中に懸濁していた微粒子をろ別し、EPMAによる定量を行ったところ、C-A-H-F化合物の他にC-A-S-HおよびC-S-Hゲルが認められた。後2者の量はカルシウムアルミニウムシリケート中のSiO₂濃度が高いほど多かった。カルシウムアルミニウムシリケート中のSiO₂濃度が高くなるほどSiイオンの供給量が増加し、さらに、C-A-S-HはC-A-Hより速やかに生成するためにC-A-S-H生成量が増加する。C-A-S-Hの生成にCaイオンおよびAlイオンが消費されるために、フッ素の固定化に有効なC-A-H生成量が減少し、結果的にフッ素イオンの固定化が起りにくくなる。Fig. 2に示したように、C₂S相から生じるC-S-Hゲルによるフッ素固定化効果は小さく、むしろ、C-S-Hゲル生成にCaイオンが消費されることから、C-A-H生成量はさらに減少する。

カルシウムアルミニウムフェライトの水和反応挙動はカルシウムアルミネートと類似している⁹⁾ことから、カルシウムアルミニウムフェライトもフッ素の固定化に効果があると考えられる。

CaCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ 特級試薬を混合し1300°Cで焼成することにより、3CaO·0.8Al₂O₃·0.2Fe₂O₃ (T.Fe=7.9%) 組成および12CaO·6.1Al₂O₃·0.9Fe₂O₃ (T.Fe=7.0%) 組成の固定剤を作成した。X線回折によれば、前者の固定剤は3CaO·Al₂O₃ およびCa₂(Al, Fe)₂O₃、後者はCa₁₂(Al, Fe)₁₄O₃₃からなる。

3CaO·0.8Al₂O₃·0.2Fe₂O₃ および 12CaO·6.1Al₂O₃·0.9Fe₂O₃

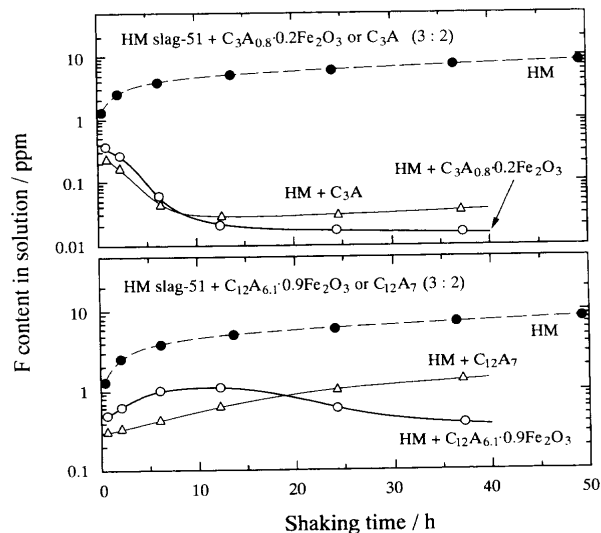


Fig. 4. Effect of calcium aluminum ferrites on fluorine content dissolved from hot metal slag.

を0.1 mm以下に粉砕し、HMスラグ-51 (CaO/SiO₂重量比=1.7, (% F)=1.9, 粒度0.5~2 mm)と配合比2:3 (重量比)で混合して、溶出試験を行った。フッ素溶出量の経時変化をFig. 4に示す。3CaO·0.8Al₂O₃·0.2Fe₂O₃粉末を用いた結果は3CaO·Al₂O₃粉末によるそれとほぼ同じレベルまでフッ素溶出量が低減しているが、12CaO·6.1Al₂O₃·0.9Fe₂O₃粉末を用いた場合には振とう後期にフッ素溶出量が低下する。

36 h振とう後に溶出液中に懸濁していた微粒子をろ別し、X線回折およびEPMA測定を行ったところ、3CaO·0.8Al₂O₃·0.2Fe₂O₃からはCa₃Al_{1.54}Fe_{0.46}(OH)_{12-x}F_x, Ca₃(Al, Fe)₂(OH)_{12-x}F_x, 3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oが生成し、12CaO·6.1Al₂O₃·0.9Fe₂O₃からはCa₁₁(Al, Fe)₁₄O₃₂·Ca(OH, F)₂および3CaO·Al₂O₃·Ca(OH, F)₂·18H₂Oが生成していた。また、いずれの場合も未水和の固定剤が残存していた。3CaO·Al₂O₃·20%Fe₂O₃塊を20 ppm F溶液に添加し、24 h振とうする実験を行い、実験後の試料の断面についてEPMA観察を行った。その結果、表面から5~10 μmの深さまで水和が進行していることが見出された。この水和層の深さは前述した3CaO·Al₂O₃塊の場合 (約20 μm)より小さいことから、カルシウムアルミニウムフェライトの水和反応がカルシウムアルミネートよりゆっくり進行することが明らかである。つまり、カルシウムアルミニウムフェライトの水和反応がゆっくり進行することにより、溶液中のフッ素イオンが効率よく固定化されたことになる。

3.2 二次精錬スラグ利用によるF溶出抑制

3.2.1 二次精錬スラグ

合成鉱物を溶銑予備処理スラグに添加し溶出試験を行った結果から、溶銑予備処理スラグから溶出したフッ素イオンの固定化には3CaO·Al₂O₃およびCa₃(Al, Fe)₂O₃が効果的であることが明らかとなった。そこで、CaOおよびAl₂O₃

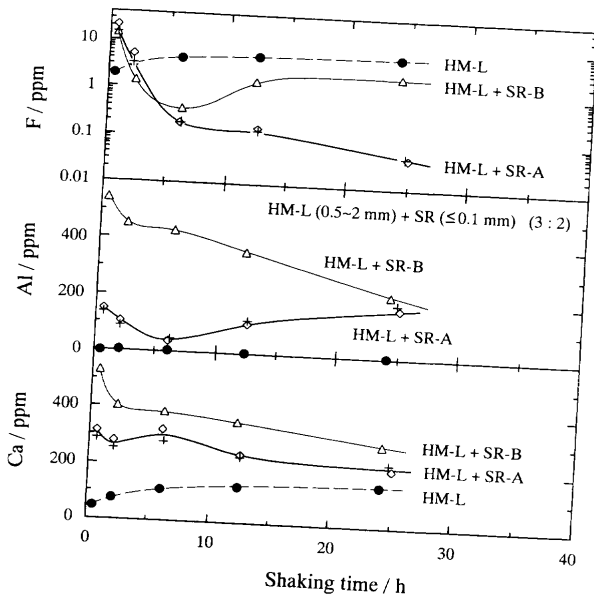


Fig. 5. Effect of secondary refining slag with low SiO_2 and low T.Fe contents on solute contents in solution.

を多量に含む二次精錬スラグをフッ素固定化剤に用いる実験を行った。

現場二次精錬スラグ (SR スラグ) は組成の面から大別して (1) 低 SiO_2 濃度で低 T.Fe 濃度 (A, B), (2) 低 SiO_2 濃度で高 T.Fe 濃度 (C, E), (3) 高 SiO_2 濃度で低 T.Fe 濃度 (D) の 3 種類である。現場二次精錬スラグ A~E の組成は前報¹⁾に与えた。このなかで、 SiO_2 濃度が高い (3) の二次精錬スラグは、冷却中に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の変態による粉化が起ることから粉末試料である。本実験ではこれらスラグを粉碎しふるい分けすることにより、0.1 mm 以下とした。

(a) 低 SiO_2 濃度、低 T.Fe 濃度の二次精錬スラグ

HM スラグ-L (0.5~2 mm) と低 SiO_2 濃度で低 T.Fe 濃度の SR スラグ (A, B) を重量比 3:2 で混合し、溶出試験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。鉱物相として $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を有する SR スラグ-A (51%CaO-5% SiO_2 -33% Al_2O_3 -1.6%T.Fe-1.3%F) のフッ素低減効果は著しい。また、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する SR スラグ-B (43%CaO-9% SiO_2 -29% Al_2O_3 -0.6%T.Fe-0.8%F) を用いた場合には、フッ素濃度は約 6h で極小値を示した後に上昇しており、Fig. 1 における $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加の場合と同様な挙動である。溶液中の Al 濃度は SR スラグ-A を用いた場合に著しく低いことから、3.1 (a) 項で述べたように、SR スラグ-A の表面でフッ素イオンの固定化反応が起っているとみなされる。SR スラグ-A および B を他の溶銑予備処理スラグに対して用いた結果において、溶銑予備処理スラグ中のフッ素濃度および塩基度 (CaO/ SiO_2 重量比) の影響は認められなかった。また、HM スラグ-D と SR スラグ-A の混合比を 4:1 にして溶出試験を行ったが、この混合比でも SR スラグ-A はフッ素イオンを十分固定化できることがわかった。これらの理由は、溶銑予備処理スラグ量に対する二次精錬スラグ

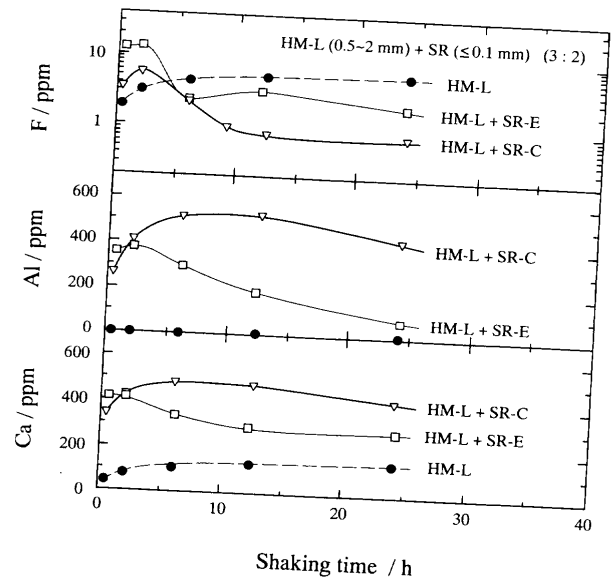


Fig. 6. Effect of secondary refining slag with low SiO_2 and high T.Fe contents on solute contents in solution.

量が多く、二次精錬スラグのフッ素イオン固定化能力に余裕があるためと考えられる。24h 振とう後に懸濁していた微粒子の X 線回折および EPMA 分析からは $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が同定された。

(b) 低 SiO_2 濃度、高 T.Fe 濃度の二次精錬スラグ

HM スラグ-L と低 SiO_2 濃度で高 T.Fe 濃度の二次精錬スラグ SR スラグ-C (39%CaO-8% SiO_2 -15% Al_2O_3 -14%T.Fe-0.1%F) または SR スラグ-E (46%CaO-6% SiO_2 -30% Al_2O_3 -5.3%T.Fe-0.7%F) を重量比 3:2 で混合し、溶出試験を行った結果を Fig. 6 に示す。フッ素溶出量の経時変化は $12\text{CaO} \cdot 6.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合 (Fig. 4) と同様の傾向を示している。フッ素イオンの固定能は Fig. 5 における SR スラグ-A, SR スラグ-B と比べて小さい。また、T.Fe 濃度が高い SR スラグ-C を用いた方がフッ素溶出量は低い。この理由として、T.Fe 濃度が高いことによりカルシウムアルミニウムフェライトが多量に存在するためと考えられるが、本実験からは明らかでない。SR スラグ-C をステンレスボールミルにより粉碎して 0.02 mm 以下とした粉末を用いても、フッ素溶出量は Fig. 6 に示した 0.1 mm 以下の場合よりわずかに小さい程度であった。

(c) 高 SiO_2 濃度、低 T.Fe 濃度の二次精錬スラグ

HM スラグ-L と高 SiO_2 濃度、低 T.Fe 濃度の SR スラグ-D (37%CaO-14% SiO_2 -30% Al_2O_3 -1.4%T.Fe-0.3%F) を重量比 3:2 で混合し、溶出試験を行った結果を Fig. 7 に示す。また、同様に高 SiO_2 濃度、低 T.Fe 濃度の SR スラグ-13 (44%CaO-16% SiO_2 -27% Al_2O_3 -0.6%T.Fe-0.6%F) を HM スラグ-L に対して用いた結果も Fig. 7 に与える。図より、いずれの高 SiO_2 濃度、低 T.Fe 濃度の二次精錬スラグを用いた場合もフッ素イオンの固定化はゆっくり進行し、大きな

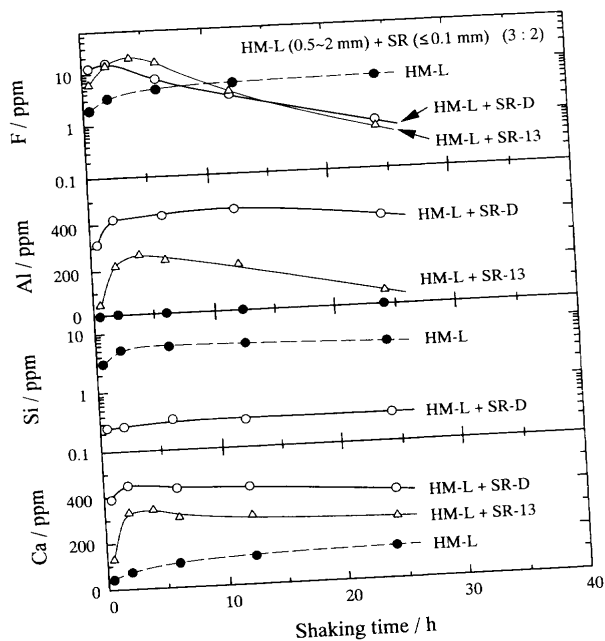


Fig. 7. Effect of secondary refining slag with high SiO₂ and low T.Fe contents on solute contents in solution.

フッ素イオン固定化効果は期待できないことがわかる。

Fig. 7において、スラグ中のSiO₂濃度が高いにもかかわらず溶出液中のSi濃度が低いことから、C-S-Hゲルとして沈殿していることがわかる。Fig. 3において、2CaO·Al₂O₃·SiO₂相を多く含む3CaO·Al₂O₃·1.6SiO₂ (27 mass% SiO₂) によるフッ素イオンの固定化はわずかしき起こらなかったことから、C-A-S-HゲルやCaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O系化合物が生成してもフッ素溶出量の低減効果は小さい。一方、C-A-S-HゲルやCaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O系化合物、およびC-S-Hゲルの生成にCaイオンおよびAlイオンが消費されるために、フッ素の固定化作用が大きいCaO-Al₂O₃-H₂O系化合物の生成量は少なくなる。よって、フッ素イオンはC-S-Hゲル生成に伴ってゆっくり固定化されると考えられる。

(d) HMスラグの粒径の影響

以上の溶出試験では0.5~2 mmのHMスラグ粒を用いたが、HMスラグの粒度が小さくなるとフッ素溶出量が増加することから、HMスラグの粒度によってフッ素固定化作用が影響を受けると考えられる。そこで、0.5~2 mmのHMスラグ-Dに0.1 mm以下のそれを種々の割合で混合し、SRスラグ-Aを添加して溶出試験を行った。その結果をFig. 8に示す。ここで、HMスラグ-DとSRスラグ-Aの重量比は3:2とした。R値 (= (0.1 mm以下のHMスラグ-D量) / (全HMスラグ-D量)) が高くなるほど、Fig. 8上図に示したフッ素濃度の経時変化曲線は高フッ素濃度側に位置している。環境庁告示46号で規定された6h振とう後の溶出液中フッ素濃度とR値の関係をFig. 8下図に示す。R値がゼロから0.1までわずかに変化することによって、溶

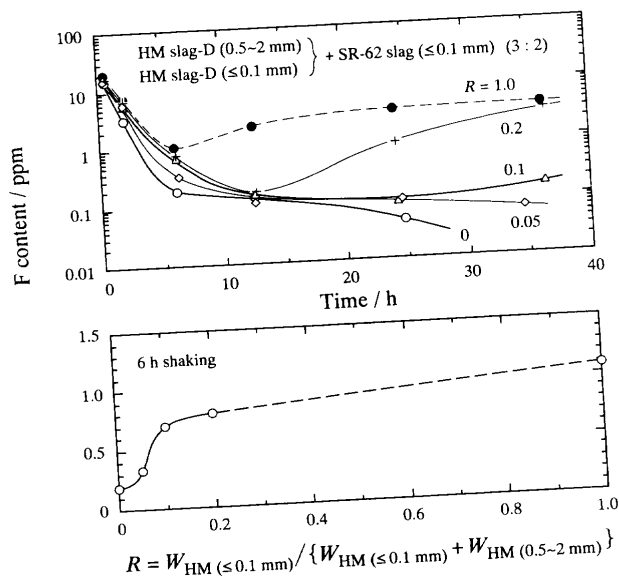


Fig. 8. Effect of grain size of hot metal slag on fluorine content immobilized by secondary refining slags containing low SiO₂ and low T.Fe contents.

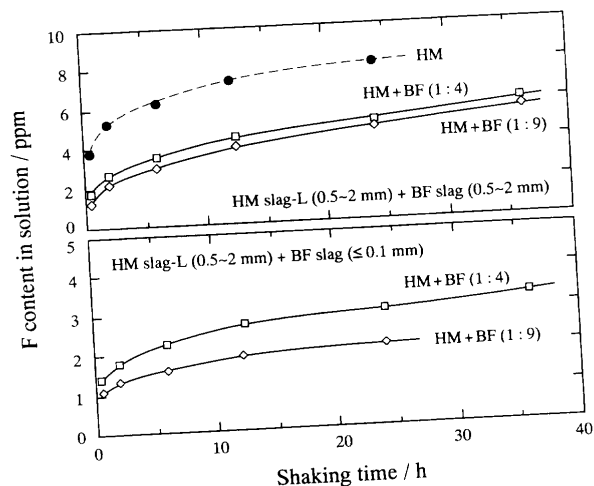


Fig. 9. Effect of grain size of blast furnace slag on fluorine content in solution as a function of weight ratio of BF slag to HM slag.

出液中フッ素濃度が急激に増加することがわかる。この結果からも、良い再現性を得るためにはスラグ試料粒度の制御が重要である。

3.2.2 二次精錬スラグと高炉スラグ (転炉スラグ, 石炭灰)

(a) 高炉スラグ

高炉スラグも二次精錬スラグよりは少ないものの、高濃度のAl₂O₃を含んでいることから、フッ素固定剤としての利用が考えられる。しかし、高炉スラグの鉱物相は2CaO·Al₂O₃·SiO₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, 2CaO·SiO₂などであり、前述した実験結果を考えれば、いずれの鉱物相もフッ素イオンとの反応性が低いと思われる。

0.5~2 mmまたは0.1 mm以下の高炉スラグ粉末をHMスラグ-Lの4倍量または9倍量添加し、溶出試験を行った結果をそれぞれFig. 9上図および下図に示す。高炉スラグを

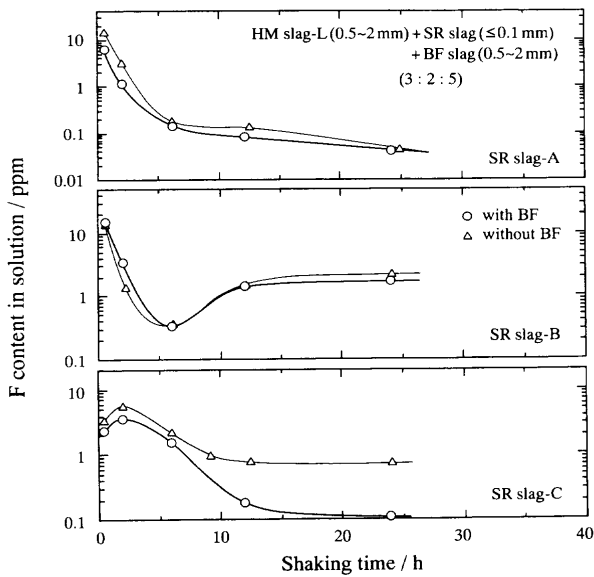


Fig. 10. Effect of the addition of blast furnace slag on fluorine content in solution immobilized by various secondary refining slags.

0.1 mm以下と微細にすることによりC-S-HあるいはC-A-S-Hの生成量が増加し、0.5~2mmの高炉スラグを用いた場合よりフッ素溶出量は低い。高炉スラグ粉末を添加しない場合と比べ、9倍量の高炉スラグ粉末を添加することによって、フッ素溶出量は約1/4まで減少している。しかし、Fig. 5に示した低SiO₂濃度、低T.Fe濃度の二次精錬スラグと比べ、フッ素イオン固定化作用は小さい。

HMスラグ-L (0.5~2mm) にSRスラグ-A, BまたはC (0.1mm以下) と高炉スラグ(0.5~2mm)を重量比3:2:5で混合し、溶出試験を行った。その結果をFig.10に示す。溶銑予備処理スラグとの組合せでフッ素溶出量の低減効果があった低SiO₂濃度、低T.Fe濃度のSRスラグ-A, Bでは、Fig. 10上図および中図に示すように、高炉スラグの添加にかかわらずフッ素溶出量に差がない。Fig.10下図は低SiO₂濃度、高T.Fe濃度のSRスラグ-Cを用いた場合であり、フッ素溶出量の減少はゆっくり進行するものの、高炉スラグを混合することによりフッ素イオン固定化がより進んでいる。

(b) 転炉スラグ

HMスラグと同様に転炉スラグ (BOFスラグ) からフッ素が溶出することが報告されている²⁾が、BOFスラグ中のフッ素濃度は0.2~1%が主であり、HMスラグより著しく低いため、溶出試験におけるフッ素溶出量はHMスラグより低い。BOFスラグもHMスラグとともに土木材として用いられるため、HMスラグとBOFスラグの混合物に二次精錬スラグ (フッ素固定剤) を添加して溶出試験を行った。

Fig.11は、HMスラグ-U (CaO/SiO₂重量比=3.6, (% F)=7.1, 粒度0.5~2mm) とBOFスラグ (0.5~2mm) にSRスラグ-A (0.1mm以下) を加えて溶出試験を行った際の、溶

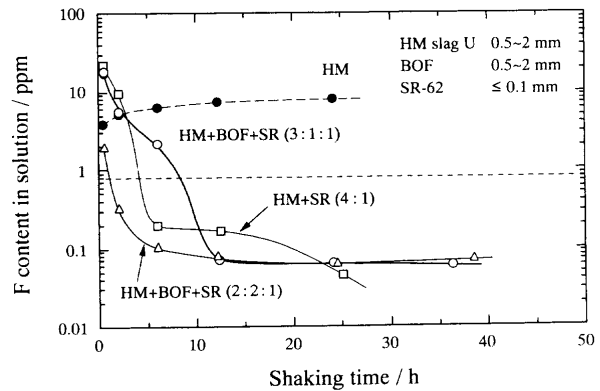


Fig. 11. Effect of amount of blast furnace slag on fluorine content in solution immobilized by secondary refining slag.

液中フッ素濃度の経時変化である。図において、HMスラグ-UとBOFスラグとSRスラグ-Aの配合比が2:2:1の場合、HMスラグ-UとSRスラグ-Aのみの混合物 (配合比4:1) よりフッ素溶出量は低いとみなせる。これは、同図中に示したBOFスラグからのフッ素溶出量がHMスラグからのそれより著しく低いことから、粗粒のBOFスラグが前述の高炉スラグと同様に希釈材として作用したことを示している。また、BOFスラグ中のSiO₂濃度 (10.0%) は高炉スラグ (32.3%) より低く、転炉スラグのみを振とうした際の溶出液中Si濃度はゼロであった。このことから、高炉スラグ添加の場合と異なり、フッ素固定化に関与しないC-A-S-H生成が起こらず、Alイオンが浪費されずに効率よくC-A-H生成に関与したため、フッ素イオンが固定化されたものと考えられる。

(c) 石炭灰

石炭灰は、常温の高pH域でカルシウムイオンと反応し安定なカルシウムシリケートを作るポラゾン活性体であるが、その反応速度は遅い¹⁰⁾。SRスラグによりHMスラグを安定化し、土木材料として用いる際に石炭灰を混合することを考え、HMスラグ-U, SRスラグ-A (フッ素固定剤) および石炭灰 (5%CaO-57%SiO₂-24%Al₂O₃-0%F) の混合物について溶出試験を行った。その結果、HMスラグの一部を石炭灰で置き換えても、SRスラグのフッ素イオン固定化作用は損なわれなかった。

(d) セメント

普通ポルトランドセメント中には47~62%の3CaO·SiO₂, 11~25%の2CaO·SiO₂と並んで11%の4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃および12~14%の3CaO·Al₂O₃が存在するとみなされる¹⁰⁾。つまり、フッ素イオンの固定化に効果が確認された3CaO·SiO₂ (Fig. 2) および3CaO·Al₂O₃ (Fig. 1) を多量に含有することから、セメントによりHMスラグから溶出したフッ素を固定化できると思われる。

HMスラグ-D (0.5~2mm) と普通ポルトランドセメントを重量比3:2または9:1で混合し、溶出試験を行った結果

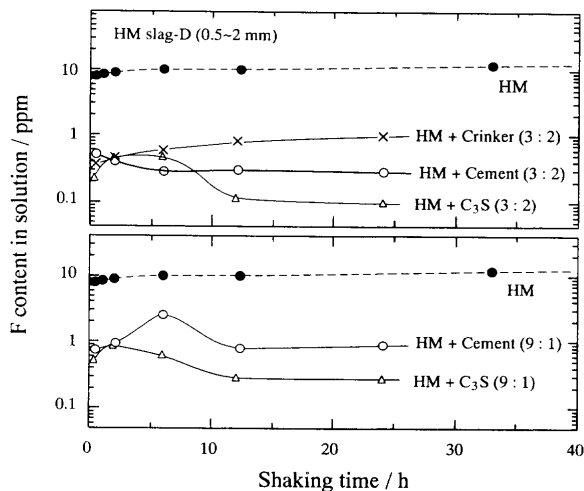


Fig. 12. Effect of cement and cement crinker on fluorine contents in solution dissolved from hot metal slag.

をそれぞれFig.12上図および下図に示す。また、セメントの代わりに石膏を添加する前のセメントクリンカーを用いた結果をFig.12上図に記す。いずれの場合も $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 合成化合物を用いた場合よりフッ素溶出量は多いが、HMスラグのみを振とうした場合と比べ、フッ素が固定化されていることがわかる。Fig.12上図において、セメントを用いた際の溶出液中フッ素濃度はセメントクリンカーのそれより低くなっているが、これはセメントに含まれている石膏の影響によるものと考えられる。石膏の作用については別報で述べる。

4. 結言

カルシウムアルミネート、カルシウムシリケート、カルシウムアルミニウムシリケートおよびカルシウムアルミニウムフェライトの各合成化合物を用いて溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出量の低減を試みた。また、カルシウムアルミネートおよびカルシウムアルミニウムシリケートを

主要鉱物相として含有する二次精錬スラグを溶銑予備処理スラグからのフッ素溶出抑制に用いる実験を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) 溶銑予備処理スラグから溶出したフッ素イオンは、カルシウムアルミネート合成化合物により著しく固定化された。その固定化機構は $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合には $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_{12}$ の生成により、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合には $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH}, \text{F})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の生成により説明された。

(2) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ によるフッ素イオンの固定化はC-S-H-Fゲルの生成によって進行するが、その固定化速度はカルシウムアルミネートより穏やかであった。

(3) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に SiO_2 が固溶したカルシウムアルミニウムシリケートでは、 SiO_2 濃度の上昇に伴って、フッ素固定化作用は低下した。

(4) カルシウムアルミニウムフェライトを用いた場合、その水和反応がゆっくり進行することにより、溶液中のフッ素イオンは効率よく固定化された。

(5) 低 SiO_2 濃度で低T.Fe濃度の二次精錬スラグによるフッ素イオンの固定化は速やかであったが、高 SiO_2 濃度で低T.Fe濃度の二次精錬スラグによるそれはゆっくり進行した。

文 献

- 1) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, to be submitted.
- 2) H.Suito and R.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 340.
- 3) H.Suito and R.Inoue: *ISIJ Int.*, **42** (2002), Aug., to be published.
- 4) I.G.Richardson and G.W.Groves: *Cem. Concr. Res.*, **23** (1993), 131.
- 5) A.Kindness, E.E.Lachowski, A.K.Minocha and F.P.Glasser: *Waste Management*, **14** (1994), 97.
- 6) A.Kindness, A.Macias and F.P.Glasser: *Waste Management*, **14** (1994), 3.
- 7) D.Bonon and S.L.Sarkar: *Advances Cement & Concrete*, Proc. of an Engineering Foundation Conf., ed. by M.W.Grutzeck and S.L.Sarkar, American Society of Civil Engineers, New York, (1994), 481.
- 8) H.He and H.Suito: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 506, 513.
- 9) F.M.Lea: *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd ed., Edward Arnold (Publishers) Ltd., Glasgow, (1973).
- 10) セメント・コンクリート用混和材料, 笠井芳夫, 小林正几編, 技術書院, 東京, (1986).