

CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中の塩素の存在形態と水溶液への溶出挙動

伊藤 真明*・森田 一樹*

Chlorine-containing Phases in CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags and Their Dissolution Behavior into Aqueous Solution

Masaaki ITO and Kazuki MORITA

Synopsis : In order to clarify the possibility of utilization of blast furnace slag containing chlorine, chlorine bearing phases in the synthetic CaO-SiO₂-Al₂O₃-Cl slags were characterized and their dissolution behavior was investigated. The synthetic slags with various crystallinity were identified by XRD and SEM-EDX. Chlorine was found to condense in the amorphous phase and 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂, whereas it was hardly detected in the other crystallized phase, such as CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, CaO·Al₂O₃·2SiO₂. The dissolution behavior of chlorine into aqueous solution was studied to grasp the stability of chlorine in the slag. Experimental time (Shaking time) and pH dependences on the solute dissolved from the two main chlorine containing phase, amorphous phase and 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂, were measured. The amount of chlorine dissolved from amorphous phase was smaller than that from 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂. The amount of solute dissolved from the slag tended to increase with the fraction of crystallization. Furthermore, the crystal phases in blast furnace slags were identified by XRD and SEM-EDX, and there were two main crystal phases, melilite (Ca₂(Al, Mg)(Si, Al)₂O₇) and 9CaO·6SiO₂·CaCl₂ in it. The similarity between synthetic slag and BF slag was that the amount of Cl dissolved from slag increased with crystallizing.

Key words: chlorine; blast furnace slag; crystallization; dissolution test; aqueous solution.

1. 緒言

近年、新たな廃棄物再利用プロセスの一環として、製鉄所内での廃棄プラスチックのリサイクルが試みられており、2002年度において年間約25万トンが油化、ガス化、高炉原料化で処理されている。それらのプロセスには高炉還元剤としての利用^{1,2)}とコークス炉原料化³⁾があるが、PVCなどの塩素含有プラスチックは処理されないか、または塩素を予め除去した上で供給されている^{4,6)}。しかし、予備処理負荷の低減や今後の処理対象の拡大へ向けて、高炉内での塩素の挙動は把握される必要がある。

著者ら⁷⁻⁹⁾は系内に共存する塩素は熔融スラグ中にCl⁻イオンの形で溶解し、その気相との分配や耐火物に与える影響を定量的に評価した。多くの高炉水砕スラグの用途であるセメント中に塩素が混入した場合、鉄筋の腐食を招くなど有害であると考えられ、塩素濃度に関するJIS規格¹⁰⁾もある。また、部分的に結晶化した高炉徐冷スラグにもコンクリート骨材をはじめとする多くの用途があり、塩素溶出に対する制約も大きい。したがって、固化したスラグ中での塩素の存在形態¹¹⁾や水溶液への溶出挙動¹²⁾についての知見はスラグのリサイクルの用途を広げる上で重要である。

一方、Mizukamiら¹³⁾はフッ素含有スラグの結晶化率(冷却速度)と水溶液への溶出挙動の関係を調査し、結晶

化率の減少に伴うフッ素の溶出量の増加傾向を見出した。このことからスラグ中の塩素の安定性に対しても結晶化率が大きく影響することが予測される。

そこで、本研究では高炉スラグを模擬したCaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグを用いて、結晶化に伴う塩素含有相を明らかにし結晶化がスラグ中塩素の水溶液への溶出挙動に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 スラグの作製と結晶化(熱処理)

所定組成になるように、試薬のCaCO₃を焼成して得たCaOおよび試薬のSiO₂, Al₂O₃, CaCl₂を約10g秤量混合し、グラファイト坩堝中、Ar雰囲気下で1673~1773Kにて予備溶解し、試料を空冷した。作製したスラグについてはSiO₂を二酸化けい素重量法、CaOおよびAl₂O₃をICP発光分光分析法、ClをMohr法により分析し組成の確認を行った。

スラグ10gをバルク状(直径2cmの円柱)、20メッシュ(840μm)以下200メッシュ(74μm)以上の粒状、200メッシュ(74μm)以下の粉末という3種類のサイズに分類した。それぞれをグラファイト坩堝に入れ、Ar雰囲気下1423Kで所定時間保持した後に炉外に取り出し、Arガスを吹き付けて冷却した。結晶化処理温度の1423KはCaO-SiO₂-

Al₂O₃系のTTT線図¹⁴⁾から最も結晶化しやすいと考えられる温度である。熱処理（結晶化）後の試料についてはX線回折（XRD）測定による結晶相の同定、およびSEM-EDXによる観察、元素分析を行った。

実際の高炉スラグを用いた一部の実験では、粉碎した高炉水砕スラグと試薬CaCl₂を混合し、上述の模擬スラグの場合と同様に熔融することで塩素含有高炉スラグを作製した。熔融後の冷却条件を変化させること（空冷、グラファイト基板上に滴下、水中に滴下）により、スラグの結晶化率を制御した。試料に関しては模擬スラグの場合と同様にXRDおよびSEM-EDXにより、同定および分析を行った。

2.2 結晶相の定量

本研究では内部標準法¹⁵⁻¹⁷⁾を用いて結晶相の割合を測定した。測定においては内部標準物質としてTiO₂を選択し、結晶化スラグとTiO₂の重量比を5:1とし、それぞれの結晶相に対してTable 1に示す回折線を選択した。定量に用いる検量線の作製には単一結晶相と非晶質スラグを混合して所定の割合にしたものを用いた。

2.3 溶出試験

本研究では、まず予備実験として土壌溶出試験の基準である環境庁告示46号法に倣い溶出試験を行った。しかしながら、この試験条件では比表面積が小さく、また振とう時間が短いために塩素の水溶液への溶出量が定量限界付近であったので、より溶出速度が大きく、また長時間の振とうができる条件を以下のように設定した。

ポリエチレン製の試薬瓶（100 mL）に溶出液を100 mL入れた。溶出液は純水（pH=6）とし、初期pHの調整には希硝酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いた。9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相またはスラグを200メッシュ（74 μm）以下に粉碎し、9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相の場合は0.3 g、スラグの場合は0.5 gを秤量し、試薬瓶の中に加え栓をした。溶出試験に用いた9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相の量はこの相中の塩素濃度とスラグ中の塩素濃度とを比較し、固相中の塩素量がほぼ等しくなるように定めた。

振とう浴を予め298Kに設定しておき、試薬瓶を浴内に固定し、120 rpmで所定時間振とうした。試験後、溶出液のpHおよびCa, Al, Si, Clの濃度の測定を行った。Ca, Al, Siに関してはICP発光分光分析法、Clに関しては低濃度領域の測定が可能なイオン電極法を用いた。

3. 結果と考察

3.1 スラグ中の塩素の存在形態

本研究で作製した模擬高炉スラグの組成をTable 2に示す。また、Table 3には熱処理条件、熱処理後の結晶相の割合を示す。

本研究で対象にする4成分系スラグにおいては、各試料に関するXRD測定の結果からCS, C₂AS, CAS₂, 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂の4相が主要な結晶相として析出している。例としてFig. 1にA-1-2のXRDパターンを示す。

これらのことから、微量に存在する相を無視することで、結晶化の程度を示す尺度として、次のような値*F*を定め、結晶化率とした。

Table 1. XRD peaks selected for the crystal phase quantification.

Crystal phase	Lattice spacing <i>d</i> (Å)	Miller indices <i>hkl</i>
CaO·SiO ₂	2.784	214
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3.0629	201
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4.04	202
9CaO·6Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·CaCl ₂	3.27	211
TiO ₂	3.247	110

Table 2. Compositions of the synthetic slags.

Sample	Composition (mass%)			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cl
A	37.2	43.5	17.0	2.4
B	35.7	42.3	17.3	4.6
C	34.9	42.3	16.5	6.3

Table 3. Heat treatment conditions, content of the crystal phases in the heat-treated slags, and fraction of crystallization defined by Eq. (1).

Sample	Shape	Heat treatment time (h)	Content of crystal phase (mass%)				Fraction of Crystallization (mass%)
			CS	C ₂ AS	CAS ₂	Cl	
A-1-1	Powder	2	42.1	20.4	12.9	19.3	94.6
A-1-2	Powder	5	42.2	12.1	7.9	29.8	91.9
A-2-1	Bulk	5	21.5	0	0	25.5	46.9
A-2-2	Bulk	7	34.1	7.1	9.0	29.9	80.1
A-3-1	-	0	0	0	0	0	0
A-3-2	Particle	0.25	5.7	9.8	9.8	7.9	33.2
A-3-3	Particle	0.5	17.9	15.5	12.7	11.0	57.1
A-3-4	Particle	1	25.2	18.9	15.0	15.5	74.6
A-3-5	Particle	3	34.3	20.0	13.4	20.4	88.1

Cl: 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂

Powder: <200mesh, Bulk: cylinder (φ=2cm), Particle: 200mesh - 20mesh

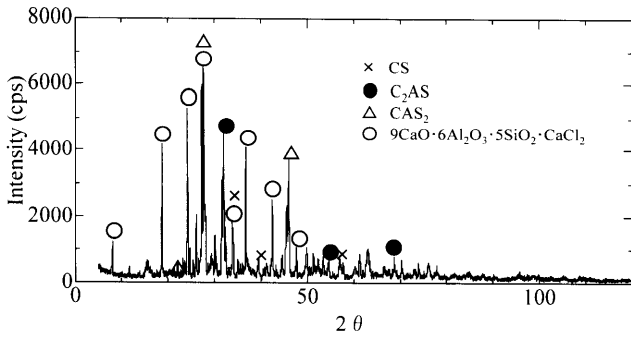


Fig. 1. XRD pattern of the sample A-1-2.

Table 4. SEM-EDX analysis results of the sample A-1-1.

	Composition				Phase
	Ca	Si	Al	Cl	
I	10.00	9.44	3.94	0.46	Amorphous (Glass)
II	10.00	10.78	0.90	0.08	CaO·SiO ₂
III	10.00	22.30	20.59	0.10	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
IV	10.00	7.31	9.86	0.08	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (+SiO ₂)
V	10.00	9.12	11.48	2.79	9CaO·6Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·CaCl ₂ (+SiO ₂)

Concentration in this table was represented by the ratio of the molar number normalized by Ca=10.00.

Table 5. SEM-EDX analysis results of the sample A-1-2.

	Composition				Phase
	Ca	Si	Al	Cl	
I	10.00	7.29	2.75	4.75	Amorphous (Glass)
II	10.00	10.06	1.86	0.38	CaO·SiO ₂
III	10.00	21.30	19.41	0.31	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
IV	10.00	9.23	10.85	2.72	9CaO·6Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·CaCl ₂ (+SiO ₂)

Concentration in this table was represented by the ratio of the molar number normalized by Ca=10.00.

$$F = [\text{mass}\%C_2AS] + [\text{mass}\%CS] + [\text{mass}\%CAS_2] + [\text{mass}\%9CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot CaCl_2] \dots\dots\dots(1)$$

Table 3には各試料に対する結晶化率も示している。

Table 4および Table 5には A-1-1 および A-1-2 の SEM-EDX による点分析結果を示す。各表の元素分析の値は Ca=10.00 を基準としたモル比である。これらの結果から、塩素を含有できるのは非晶質相および 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相であり、CS, C₂AS, CAS₂ は塩素をほとんど含まないことがわかる。また、Table 5 の相 I には結晶化が進行するにつれて、非晶質相中に塩素が濃化する現象も見ることができる。これらは他の試料に対しても同様に見られる傾向であるため、塩素の大部分は、非晶質相および 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相に存在すると考えることができる。

3.2 結晶化速度

Fig. 2 には結晶化率と熱処理時間の関係を示す。スラグの粒度が小さいほど、すなわち比表面積が大きいほど、結晶化速度が増加していることから、表面が核生成のサイト

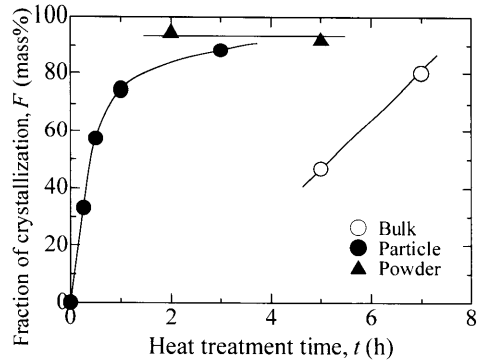


Fig. 2. Relationship between the heat treatment time at 1423K and the fraction of crystallization.

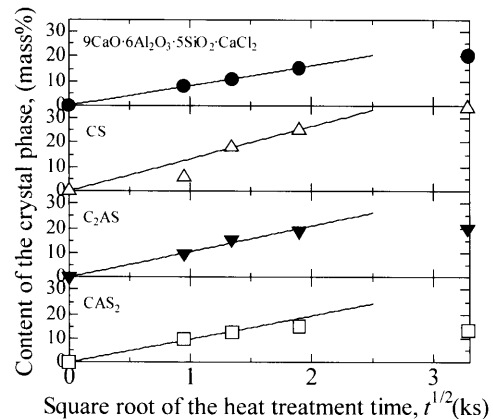


Fig. 3. Relationship between square root of the heat treatment time $t^{1/2}$ and content of the crystal phase.

であると考えられる。

Fig. 3 に示す A-3-1~A-3-5 の各結晶相の割合 x (mass%) と熱処理時間 t (ks) の平方根の関係において各結晶相の割合と熱処理時間の平方根の間にはよい線形性が成立している。これは CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中での CAS₂ 相の成長¹⁸⁾に見られるように、結晶成長の過程が構成成分のガラス相中の拡散律速であることを示唆している。

3.3 塩素含有相の水溶液への溶出挙動

3.3.1 溶出量の時間依存性

3.1 で示したように組成 A のスラグを結晶化した場合、塩素は主に非晶質相と 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相に濃化される。すなわち塩素の水溶液への溶出は主にこの 2 相からによるものと考えられる。そこで、各相からの溶出挙動を明らかにするため、A-3-1 (結晶化率が 0 の組成 A のスラグ) および 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相について溶出試験を行った。

Fig. 4 および Fig. 5 には A-3-1 および 9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相に対して、溶出量の時間変化を示す。9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂ 相に関しては初期 pH を変化させた場合の結果も示している。

両者を溶出液を純水とした場合 (初期 pH=6) で比較すると、A-3-1 が見かけ上で一定の値を示すのには 168h 以上

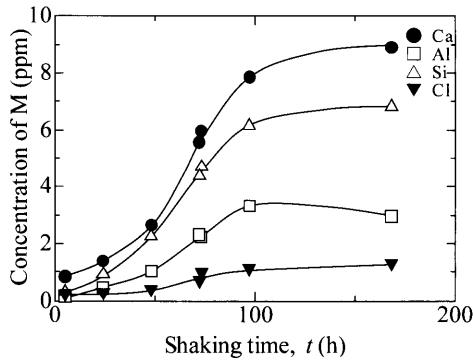


Fig. 4. Effect of shaking time on the concentration of the solute dissolved from the synthetic slag A-3-1.

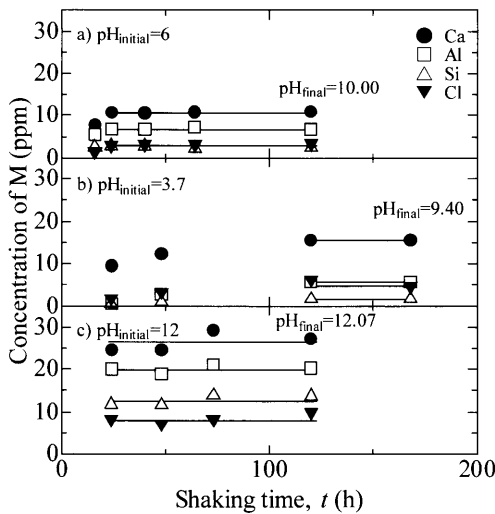


Fig. 5. Effect of shaking time on the concentration of the solute dissolved from the $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ phase.

の時間を要するのに対して、 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ は24 h以下で十分であることから、非晶質相は $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相に較べて溶出速度が小さいことがわかる。また、その一定となる溶出濃度も非晶質のほうが低い。

一方、溶出実験中に水溶液中にて別相が生成析出する可能性があるが、 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相からの溶出では、Fig. 5の(c)に示すようなpH 12程度のアルカリ領域においても、相の析出に伴う濃度変化(濃度の減少)は確認できなかった。また、溶出実験後の残渣のXRD測定からも、異相の同定はされなかった。

3.3.2 溶出量のpH依存性

溶出量の時間依存性の結果(Fig. 4, Fig. 5)から、見かけ上、溶出量が一定に到達するためには、A-3-1には168 h、 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相には24 hを必要とすると判断し、それぞれ実験時間を168 h, 24 hとした。

溶出液の初期pHを制御した場合の溶出試験後のpHと溶出量の関係について、A-3-1の結果をFig. 6に、 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相の結果をFig. 7にそれぞれ示す。ど

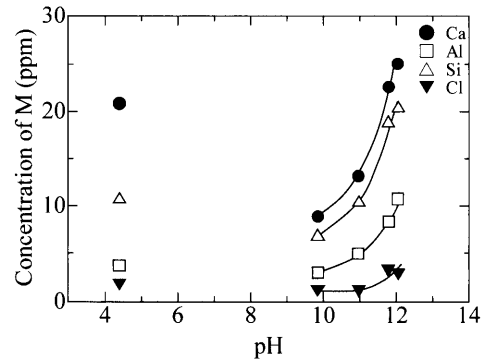


Fig. 6. Dependence of the concentration of the solute dissolved from the synthetic slag A-3-1 on pH of aqueous solution.

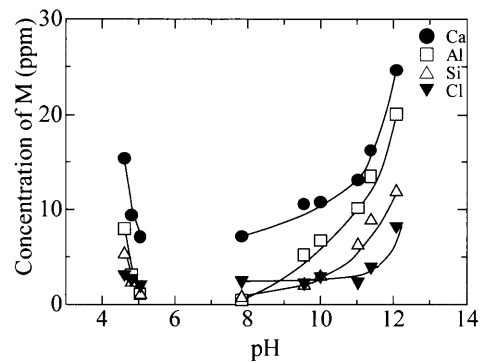


Fig. 7. Dependence of the concentration of the solute dissolved from $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ phase on pH of aqueous solution.

ちらの場合でも酸性側とアルカリ性側で溶出量が増加するという共通の傾向が見られる。

塩素に関しては、非晶質相A-3-1に較べて $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相の方が溶出量が多いという傾向が見られ、結晶化率の増加は水溶液中への塩素の溶出を促進することが予測される。

3.3.3 溶出量のスラグ中塩素濃度依存性

3.1で示したように、スラグの結晶化が進むにつれて、非晶質相A-3-1への塩素の濃化が生じることから、より高塩素濃度の非晶質相からの塩素の溶出挙動に対する調査が必要と考えられる。そこで、Table 2に示す組成B, Cのスラグに対してAと同様に溶出実験を行った。溶出液が純水で実験時間168 hの結果(Fig. 8)から、スラグ中塩素濃度の増加に伴い、水溶液中塩素濃度も増加するという傾向が見られる。したがって、結晶化による非晶質相への塩素の濃化は水溶液中への塩素の溶出量を増加させると予測される。

3.3.4 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相の溶解反応機構

Fig. 7に示した $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相からの溶解量のpHに対する依存性を元に溶解反応機構を以下に考察する。Ca, Si, Al, Clに関する電位-pH図¹⁹⁾から水溶液中での安定イオン種を考慮し、溶解反応式を推測すると、酸性水

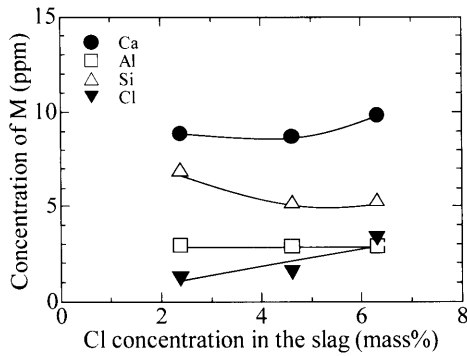
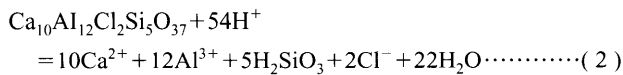
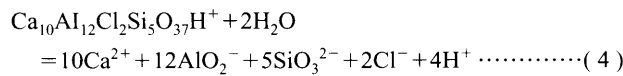
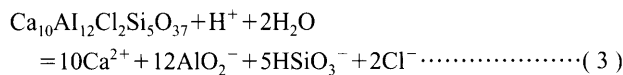


Fig. 8. Relationship between the concentration of the solute dissolved in aqueous solution and that of chlorine in slag.

溶液中で



アルカリ性水溶液中で



となる。式(2)は酸性側での溶解量の増加を定性的に示しており、実験データとの比較から妥当であると考えられる。HSiO₃⁻とSiO₃²⁻とが等量になるのがpH=12.00¹⁹⁾であるので、アルカリ性側ではSiのイオン種をどちらの場合も考慮し式(3)および式(4)とした。しかし、9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相のアルカリ側での溶解量の増加を説明するために適切である式(4)を溶解反応として推定した。

実験後の試料では析出が確認できなかったものの異相の析出の可能性もあり、さらなる検討の余地はあるが、以下では水溶液中での9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相の溶解反応を式(4)として平衡定数を評価する。式(4)の溶解反応の平衡定数は次式によって計算することができる。

$$\begin{aligned} \log K_4 &= \log \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}^{10} \cdot a_{\text{AlO}_2^-}^{12} \cdot a_{\text{SiO}_3^{2-}}^5 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ &= \log(C_{\text{Ca}^{2+}}^{10} \cdot C_{\text{AlO}_2^-}^{12} \cdot C_{\text{SiO}_3^{2-}}^5 \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 \cdot C_{\text{H}^+}^4) \\ &\quad + \log(f_{\text{Ca}^{2+}}^{10} \cdot f_{\text{AlO}_2^-}^{12} \cdot f_{\text{SiO}_3^{2-}}^5 \cdot f_{\text{Cl}^-}^2) - 4 \text{pH} \dots (5) \end{aligned}$$

ここでa_iは1 mol/L無限希薄溶液を基準としたiイオンの活量、C_iはiイオンのモル濃度 mol/L、f_iは活量係数である。水の活量は1として取り扱い、C_p、pHには実験値を用い、f_iはDebye-Hückelの式²⁰⁾を用いて推算した。

Debye-Hückelの式は希薄溶液に対して成立し、298Kの

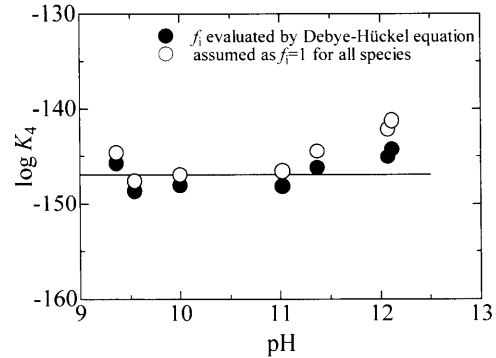


Fig. 9. Equilibrium constant of Eq. (4).

水溶液中ではイオン強度μとi成分の活量係数f_iとの間に以下の関係が成立する。

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \dots (6)$$

$$\log f_i = \frac{-0.509 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \dots (7)$$

ここで式(6)は水溶液中の全イオンに対して加算され、Z_iはi成分の電荷である。

このようにして計算された式(5)の平衡定数K₄をFig. 9に示す。図にはすべてのイオンに対してf_i=1とした見かけの平衡定数も併せて示すが、活量係数を考慮することで平衡定数はほぼ一定となっている。本研究より、式(4)の平衡定数として

$$\log K_4 = -147 \pm 3 \dots (8)$$

が得られた。なお、K₄に5~6桁の幅があるが、これはK₄が30乗に及ぶ活量の積であると考えると活量係数の見積りの誤差範囲としてよいとの判断ができる。

また、平衡定数K₄からと各イオンの標準化学ポテンシャルの間には以下の関係が成立する。

$$\log K_4 = - \frac{\Delta G_4^\circ}{2.303RT} \dots (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_4^\circ &= (10\mu_{\text{Ca}^{2+}}^\circ + 12\mu_{\text{AlO}_2^-}^\circ + 5\mu_{\text{SiO}_3^{2-}}^\circ + 2\mu_{\text{Cl}^-}^\circ + 4\mu_{\text{H}^+}^\circ) \\ &\quad - (2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \mu_{9\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2}^\circ) \dots (10) \end{aligned}$$

ここでμ_i[°]はiイオン(化合物)の標準化学ポテンシャル、はΔG₄[°]化学反応式(4)の標準Gibbsエネルギー変化である。

本研究により得られたK₄の値と標準化学ポテンシャルの既報告データ^{19,21)}を用いて式(9)、(10)から9CaO·6Al₂O₃·5SiO₂·CaCl₂相の298Kにおける標準化学ポテンシャルとして以下の値が得られた。

$$\mu_{9\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2}^\circ = -20660 \pm 17 \text{ kJ} \dots (11)$$

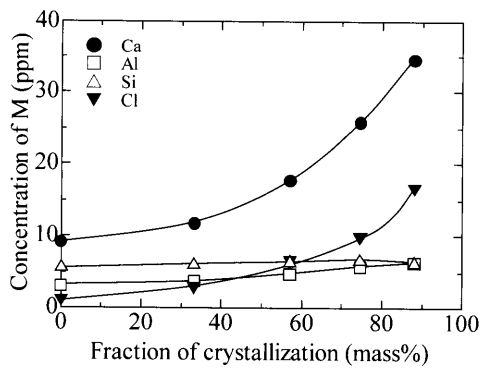


Fig. 10. Relationship between the fraction of crystallization and the concentration of the solute dissolved.

3.4 スラグからの溶出挙動の結晶化率依存性

Table 3に示すA-3-1~A-3-5について、純水中への溶出試験結果をFig.10に示す。初期pH=6、実験時間は168hである。図より結晶化率の高い試料の方がClおよびCaの溶出が顕著である。一方でAl, Si濃度は顕著な増加をしていない。

本研究の結果はMizukamiら¹³⁾が報告したフッ素含有スラグの結晶化率とフッ素溶出量との関係と逆の傾向を示すが、これは結晶相自身の安定性の差によるものと考えられる。すなわち、フッ素を含む結晶相が非晶質相に比べて溶出しにくいのに対し、 $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相は逆に溶出を促進するためと判断できる。

特にClに注目し、pHとCl濃度の関係をFig.11に示す。図には非晶質相A-3-1および $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相についての結果も示しているが、結晶化スラグからの塩素溶出量は、主要な塩素含有相である非晶質相および $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相のどちらよりも大きい。この傾向については結晶化によって起こる剥離などによる比表面積の増加、溶解度の高い微量な化合物の析出（塩素の濃化された非晶質相、CaO-Cl系、CaO-SiO₂-Cl系など）などの原因が考えられる。

3.5 塩素含有高炉スラグ中での塩素の存在形態と水溶液への溶出挙動

次に実際の高炉スラグに塩素を添加した塩素含有高炉スラグ中での塩素の存在形態と水溶液への溶出挙動を調査した。Table 6に本研究で用いた塩素含有高炉スラグの組成Dを示す。

組成Dのスラグを徐冷した試料D-1ではTable 7にEDX分析結果を示す相Iおよび相IIが主に観察された。これらの2相は、分析結果およびCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系の状態図²²⁾から、Iが $9\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 、IIがmelilite ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$) であると考えられる。実際の高炉スラグ中でのAl₂O₃濃度は本研究で用いた模擬スラグに比べて低いために、塩素含有相が $9\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相ではなく $9\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$ 相になったものと考えられる。

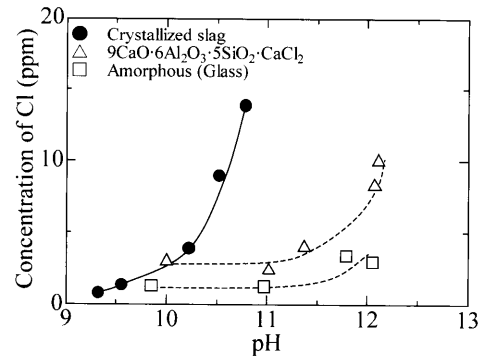


Fig. 11. Dependence of chlorine dissolution on pH.

Table 6. Compositions of the BF slag added chlorine.

Sample	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cl
D	41.9	36.9	13.5	4.4	2.0

Table 7. SEM-EDX analysis results of the sample D-1.

	Composition					Phase
	Ca	Si	Al	Cl	Mg	
I	10.00	7.14	2.06	2.70	0.71	$9\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{CaCl}_2$
II	10.00	9.71	5.67	0.08	3.31	melilite

Concentration in this table was represented by the ratio of the molar number normalized by Ca=10.00.

Table 8. Cooling method, ratio of intensity $I_{\text{melilite}}/I_{\text{TiO}_2}$ in the Cl containing BF slags.

Sample	Cooling method	Ratio of intensity $I_{\text{melilite}}/I_{\text{TiO}_2}$
D-1	Gradually cooling	0.221
D-2	Dropped on graphite	0.218
D-3	Dropped in water	0.179

XRD測定結果にはC₂ASの顕著なピークが見られるが、これはmeliliteがC₂ASの一部を他の元素で置換した結晶相であるためと考えられる。そこで、Table 1に示したC₂ASのピークに対応するmeliliteのピークとTiO₂のピークで強度比 $I_{\text{melilite}}/I_{\text{TiO}_2}$ を考え、それを結晶化の指標として考えた。Table 8には冷却方法の違いに起因する強度比の変化を示す。

Fig.12にはTable 8におけるD-1~D-3に対する溶出実験の結果を示す。結晶化率の増加によって特にClとCaは顕著に溶出しやすくなる。これは模擬高炉スラグと同様の結果である。

4. 結言

CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中の塩素の存在形態と水溶液への溶出挙動を調査し、以下の知見を得た。

(1) 37.2 mass%CaO-43.5 mass%SiO₂-17.0 mass%Al₂O₃-2.4 mass%Clスラグの結晶化により析出した塩素含有結晶

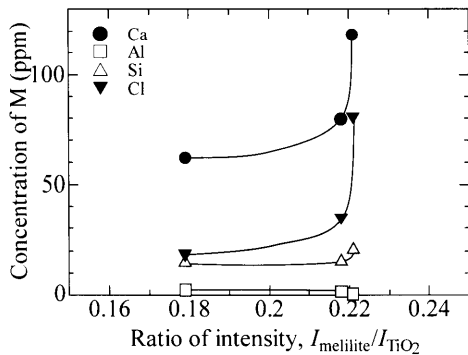


Fig. 12. Relationship between the ratio of intensity and the concentration of the solute dissolved.

相は $9\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ であり、非晶質相にも塩素は含まれていた。

(2) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ などの析出結晶相への塩素の固溶は見られなかった。

(3) 非晶質スラグおよび $9\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ 相からの塩素の溶出挙動は pH に関して同様の溶出傾向を示すが、溶出量としては後者の方が多く、結晶化スラグについては結晶化率の増加とともに塩素の溶出量は顕著に増加した。

(4) 高炉水砕スラグに塩素を添加した場合、主要な結晶相として $9\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ および melilite ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$) が析出し、模擬スラグの場合と同様に結晶化に伴い塩素の水溶液への溶出量は増加した。

なお、本研究の一部は平成 16 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「高炉スラグを利用した海砂代替人工砂（エコサンド）製造技術の開発」プロジェクト（経済産業省 中国経済産業局）の一環として行われたものである。

文 献

- 1) K.Wakimoto, H.Nakamura, M.Fujii, Y.Yamada, K.Nemoto and K.Tomioka: *NKK Tech. Rep.*, **160** (1997), 1.
- 2) Y.Ogaki: *J. Jpn. Inst. Energy*, **81** (2002), 74.
- 3) H.Kondo, H.Kuwatori and K.Soyama: *J. Jpn. Inst. Energy*, **81** (2002), 81.
- 4) Y.Ogaki, K.Akiu, T.Takuwa, S.Yamazaki, T.Tatefuku and M.Asano: *NKK Tech. Rep.*, **164** (1998), 37.
- 5) M.Asanuma, T.Ariyama, M.Iemoto, K.Kawasaki and T.Yamawaki: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 186.
- 6) M.Asanuma, T.Ariyama, M.Iemoto, S.Wakamatsu, S.Masuko and K.Suyama: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **2** (2001), 326.
- 7) T.Hirosumi and K.Morita: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 943.
- 8) M.Miwa and K.Morita: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1065.
- 9) M.Ito and K.Morita: *Mater. Trans.*, **45** (2004), 2712.
- 10) 日本工業標準調査会: JIS A6206.
- 11) F.Patsiogiannis, U.B.Pal and K.Chou: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1119.
- 12) 井上亮, 水渡英昭: 日本学術振興会 未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書「環境調和型新製鉄プロセスに関する研究」, (2001), 229.
- 13) H.Mizukami, M.Ishikawa, T.Hirata, T.Kamiyama and K.Ichikawa: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 623.
- 14) P.Rocabois, J.N.Pontoire, J.Lehmann and H.Gaye: *J. Non-Cryst. Solids*, **282** (2001), 98.
- 15) L.Alexander and H.P.Klug: *Anal. Chem.*, **20** (1948), 886.
- 16) H.P.Klug and L.E.Alexander: *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1973), 531.
- 17) H.P.Klug, L.Alexander and E.Kummer: *Anal. Chem.*, **20** (1948), 607.
- 18) R.G.Duan, K.M.Liang and S.R.Gu: *Mater. Res. Bull.*, **33** (1998), 1143.
- 19) Atlas D'Equilibres Electrochimiques, ed. by M.Pourbaix, N.de Zoubov and J.V.Muylder, Gauthier-Villars & C, Editeur-Imprimeur-Linraire, Paris, (1963), 150, 171, 461, 596.
- 20) W.J.Moore: *Physical Chemistry*, 3rd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, (1962), 451.
- 21) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 753.
- 22) K.C.Mills: *Slag Atlas*, 2nd Ed., Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 157.