

# 環境問題から見た鉄鋼スラグの組織と元素の分布に関する研究

環境システムコース・エネルギー環境学

96608 寺内 啓

## 1. 緒言

日本の鉄鋼業では、1年間に約1億tの鋼が生産されている。それに伴い発生するスラグの量は約3500万tになる。廃棄物として処理されるスラグには処分場が必要となる。ところが、処分場が不足しているという現実問題、さらには、廃棄物に対する環境の基準も厳しくなるという問題により、今後スラグの処分の困難性がますます増大すると思われる。したがって、スラグをできる限り有効利用する手法の構築が望まれる。

日本の鉄鋼生産量のうち、1999年は、約70%の6800万tが高炉 転炉プロセスで、約30%の2930万tが電気炉プロセスで製造された。発生するスラグの量と成分は製造プロセスによって大きく異なる。そこで製造プロセスにより、鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグに大別される。

高炉スラグは、冷却方法により水砕スラグと徐冷スラグに大別される。スラグの利用目的により水砕か徐冷かの冷却方法が選ばれる。高炉スラグは水和物を形成して硬化する性質があるため、道路の路盤材として多く用いられている。

製鋼スラグには、転炉製鋼プロセスから発生するスラグと電気炉製鋼プロセスから発生するスラグとがある。さらに転炉プロセスでは、溶銑予備処理、転炉、二次製錬の各段階で発生するスラグに分けられる。転炉スラグには金属鉄が多量に含まれているので、金属鉄は磁選により分離されて鉄原料として利用される。

スラグの大部分は土木用、道路用、加工原料用などに用いられているが、6.6%は埋め立て地用であり資源として利用しているとは言えない。さらに、すべてのスラグが直ちに何らかの方法で利用されているわけではなく、利用待ちのスラグが製鉄所内に保管されている。

ところで、近年スラグ中のフッ素が問題となってきている。

フッ素は地球上に広く分布している元素であり、地殻存在度が625ppmである。しかしながら1974年の国連人間環境委員会でフッ素は、公害物質として認識されており、しかも、肺がんの原因となることで有名なアスベストや発ガン性が問題のヒ素よりも危険な公害物質として定められている。フッ素は、植物に対する被害のほかに、人体への影響として、摂取しすぎると斑状歯や骨軟化症、さらに脳の障害やガンなどの症状も引き起こすといわれている。現在、鉄製錬過程において溶剤(flux)として蛍石( $\text{CaF}_2$ )を使用する方法が日本で多用されている。このフッ素が酸化物系スラグに濃集する。

フッ素の多い鉄鋼スラグ中ではその含有量が3%に達する。フッ素の土壤環境基準値は現在検討中である。その値が地下水の水質基準値である0.8mg/lを参考に決められるとすると、スラグからのフッ素溶出量はその値を大幅に越えてしまう。ちなみに、蛍石の溶解度は16mg/lであり水質基準の20倍に当たる。以上の観点からも、スラグの利用が将来的に容易ではなくなると予想され、スラグ利用のみならず、スラグ利用後の環境問題を含め、様々な課題がそこに内在している。

以上の背景を踏まえると、鉄鋼スラグを有効に利用するため、さらに近年のスラグ中のフッ素問題にも対応するためには、スラグの組織と元素の分布に関する鉱物学的特徴を明らかにする必要がある。そこで、本研究は、このための基礎的データを得ることを目的とした。

## 2. 製錬工程

原料として焼結鉱と塊鉱石、原燃料としてコークス、副原料として石灰石を高炉に装入し、加熱空気と微粉炭をふきこんで製銑を行う。この過程で鉱石中の酸化鉄は還元され、炭素を4~5%含む銑鉄となる。この時に高炉スラグが同時に発生する。溶銑予備処理工程では、反応の効率化、

品質の向上、スラグ原単位の減少を目的として、銑鉄中に含まれる珪素、リン、硫黄等の不純物を除去する。その後、転炉に予備処理後の銑鉄と鉄くずを装入し、酸素を吹き込んで炭素分を除去し合金を加えて、所定組成の鋼を生成する。二次精錬では、さらに ppm オーダーで水素、酸素、不純物を取り除き、高級鋼を製造する。これらの各過程で、製鋼スラグが発生する。

### 3. 試料

本研究では新日本製鉄(株)君津製鉄所産のスラグを使用した。高炉スラグとしては、炉前水砕スラグ、炉外水砕スラグ、徐冷スラグ (MS (Mechanically stabilized Slag) 25 と CS (Crusher run slag) 40) の 4 種類、製鋼スラグとして、ORP (Optimizing Refining Process) スラグ、転炉スラグ、2次精錬スラグ、混合スラグの 4 種類である。Fig1 と Fig2 に代表として炉外水砕スラグ、転炉スラグのサンプル写真を載せる。



Fig 1 炉外水砕スラグ



Fig 2 転炉スラグ

### 4. キャラクターゼーション方法

各試料について薄片を作成し、顕微鏡で組織を観察した。また、粉末X線回折 (XRD) により鉱物を同定し、各試料の鉱物組成を決めた。蛍光X線分析 (XRF) によりバルク分析を行って、それぞれのスラグの主成分と微量成分の含有量を調べた。微量成分としては特にフッ素に着目した。

フッ素の量の多かったORPスラグについては、元素分布を知るためにX線検出器付走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) による面分析 (mapping) と  $\text{CaSiO}_4$  の定量分析を行った。

### 5. キャラクターゼーション結果

#### 5-1 構成鉱物

同定された鉱物とそれらの相対的量比を、Table 1 に示す。高炉スラグのうち、炉前水砕スラグと炉外水砕スラグはガラスを主とするが、結晶性物質である akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )-gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) 固溶体 (以下 gehlenite) も少量含む。徐冷スラグは主として gehlenite、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  で構成されている。

製鋼スラグは、gehlenite、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、金属鉄、wollastnite ( $\text{CaSiO}_3$ ) magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及び少量のガラスからなる。これらの鉱物以外に、ORPスラグには merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ )、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ 、転炉スラグには  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  が含まれている。

Table 1 鉱物同定結果

	高炉スラグ				製鋼スラグ			
	炉前水砕	炉外水砕	MS25	CS40	ORP	転炉	二次精錬	混合
ガラス相	◎	◎			-	△	-	
Akermanite	△	△	◎	◎	△	△		
Gehlenite								
Iron					△	◎	△	△
Magnetite					△	◎	△	○
Hematite						△		◎
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$								
Wollastnite					◎	◎	○	
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$			◎	◎	◎	◎	◎	◎
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$								
Merwinite					○			

major > > > - minor

混合スラグは他の製鋼スラグと異なり、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  と、多量の hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、更に magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 及び金属鉄を含む。

## 5-2 化学組成

Fig 3 に各スラグの主成分を棒グラフで示す。

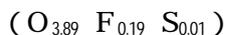
高炉スラグは  $\text{CaO}$  を主に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  よりなり、他に少量の  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を含有する。製鋼スラグも同様に  $\text{CaO}$  を主とするが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  に加えて  $\text{FeO}$  が主成分となる。また  $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  が少量含まれる。全体として高炉スラグは製鋼スラグより  $\text{SiO}_2$  の量が多い。ORP スラグは他のスラグに比べて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$  が少ない。微量成分のうち、フッ素の含有量は高炉スラグより製鋼スラグの方に多い。特に ORP スラグは 3% に達するその他の微量元素としては、硫黄が主に高炉スラグと ORP スラグに比較的多量に含まれていた。

## 5-3 元素分布

フッ素が多く含まれる ORP スラグについて SEM により、O、F、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ca、Ti、Fe の分布状態を調べた。Fig 4 に顕微鏡写真を Fig 5 から Fig 8 にそれぞれ Ca、Si、O、F の X 線像を示す。

これらのうち Ca、Si、O、F は類似した分布状態を示した。このことからフッ素は、Ca と Si を主とする鉱物を構成していると考えられる。そこで、ORP スラグの主要鉱物である  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  を定量分析した。その結果の代表例を Table 2 に示す。

SEM による定量分析は、強度から組成を求め、全体が 100% になるように計算されている。また、O、F といった元素は分析精度が悪く、分析誤差はかなり大きいはずである。そのことを踏まえ、陽イオンを +8、陰イオンを -8 として、これらの分析値から組成式を計算した。以下にその式を示す。



上の式は、電荷バランスを考慮して計算したもので、この値が実際の組成を表しているかは定かでない。

次に P、S、Ti、Fe が濃集している部分の定量分析をした。その結果を Table 3 に示す。その結果、Fe に富む相は、金属鉄であることがわかった。P に富む相、Mn、S に富む相、Fe、Mn に富む相、Ti に富む相については、該当する鉱物を決めるには至らなかった。しかし、これらの相にフッ素は存在していないことから、フッ素は P、Mn、Fe、Ti を主とする鉱物には含まれていない。

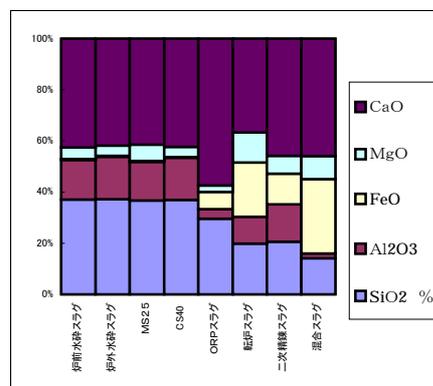


Fig 3 各スラグの主成分

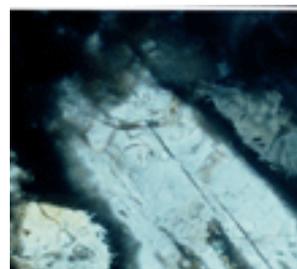


Fig 4 顕微鏡写真

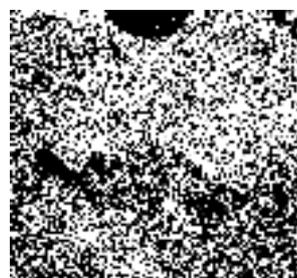


Fig 5 Ca 分布

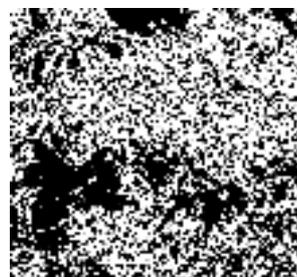


Fig 6 Si 分布

Table 2 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>相の定量分析結果 Table 3 P,S,Ti,Fe を主とする各相の定量分析結果

測定ポイント	4-1	4-4	4-33	4-34	4-39
O %	23.9	23.6	24.5	35.8	21.2
F	0.68	1.78	3.15	2.99	2.21
S	0.21	0	0.16	0.2	0
Cl	0	0	0	0	0
Mg	0.37	0.22	0.41	1.79	3.65
Al	0.54	0.58	0.8	4.59	5.93
Si	19.8	19.6	18.7	17.3	14.3
P	0.41	0.55	0.84	1.67	0.4
Ca	53.8	53.6	51.4	34.1	41
Ti	0.31	0	0	0.18	0.25
Mn	0	0	0	1.42	6.52
Fe	0	0	0	0	4.44
Total	100	100	100	100	100

測定ポイント	4-32	4-7	4-9	4-17	4-19
O %	25.1	4.36	17.3	25.0	1.35
F	0	0	0	0	0
S	0.14	31.0	0.24	0.00	0.00
Cl	0	0.17	0	0	0
Mg	0.18	0.40	14.9	2.13	0.00
Al	0.65	1.82	1.01	3.16	0.44
Si	3.04	0.67	0.63	6.24	0.32
P	21.6	1.54	0.16	0.69	0.00
Ca	49.3	3.55	1.81	37.7	1.27
Ti	0	0	0	24.6	0
Mn	0	40.4	30.1	0.49	0
Fe	0	16.2	33.9	0	96.6
Total	100	100	100	100	100

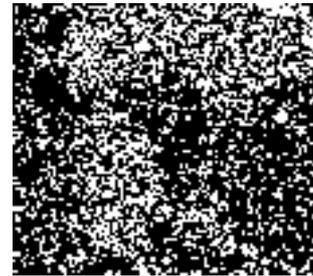


Fig 7 O 分布

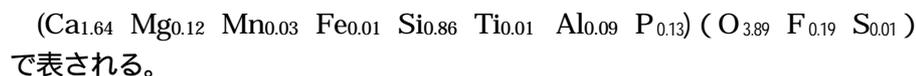


Fig 8 F 分布

## 6. 結論

鉄鋼スラグを鉱物学的に調べた結果、次のことが判明した。

- ・ 高炉スラグのうち、炉前水砕スラグと炉外水砕スラグは、ガラスと少量の gehlenite で構成され、徐冷スラグは gehlenite 及び Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> で構成されている。
- ・ 製鋼スラグは、gehlenite、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、金属鉄、wollastnite、magnetite、hematite 及び少量のガラスから構成され、これらの鉱物以外に、ORP スラグには Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>、転炉スラグには Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、merwinite が含まれている。
- ・ 混合スラグは他の製鋼スラグと異なり、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と多量の hematite、更に magnetite 及び金属鉄から構成されている。
- ・ 高炉スラグは CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO を主成分とする。製鋼スラグは CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO に加えて FeO が主成分となる。製鋼スラグは高炉スラグより SiO<sub>2</sub> の量が多く、ORP スラグは他のスラグに比べて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MgO が少ない。
- ・ 微量成分のうちフッ素の含有量は高炉スラグより製鋼スラグの方に多い。特に ORP スラグに多い。
- ・ フッ素は、Ca、Si、O、と類似した挙動を示し、P、Mn、Fe、Ti とは排他的である。このことからフッ素は、Ca 及び Si と鉱物を構成していると結論できる。
- ・ ORP スラグの主要構成鉱物である Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の組成式は、



## 7. 参考文献

- 「鉄系スラグ」 クリーンジャパンセンター編
- 「鉄鉱便覧 製鉄・製鋼」 日本鉄鋼協会編
- 「鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について」 日本鉄鋼協会
- 「鉄鋼製錬の基礎」 盛利貞編 朝倉書店