

# 中国の各種鉍滓の構造と溶解性

徐 光莹

## Constituents and Solubility of Chinese Iron Slags

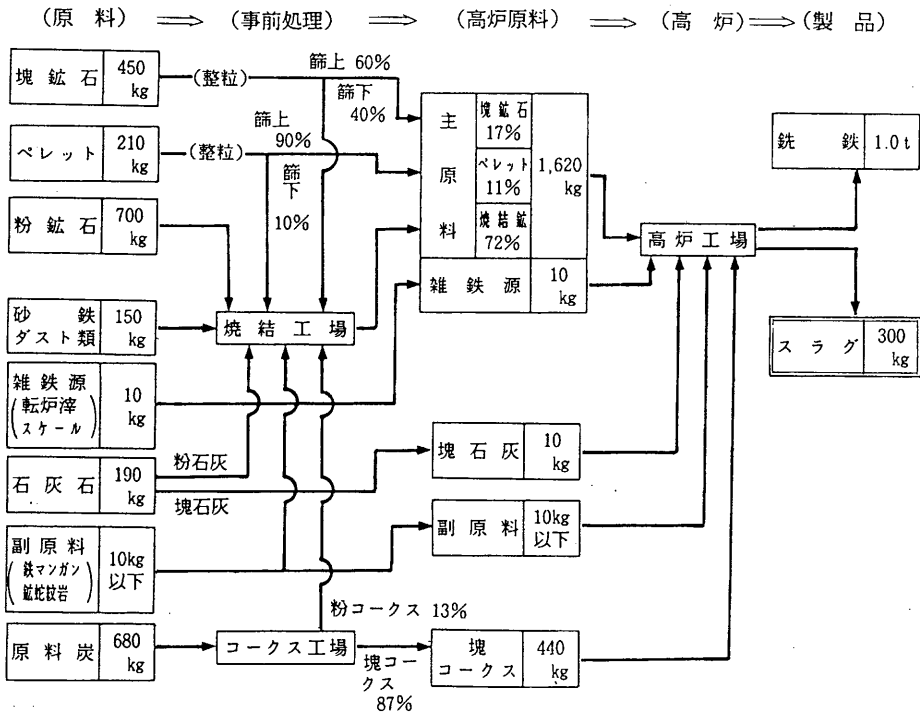
Xu Guang Ying

### 1 前 が き

鉄鋼、非鉄金属または合金を製造する際に多量の鉍滓が副生する。例えば、高炉法によって銑鉄をつくる場合は、第1図に示すように、鉍滓は銑鉄1 tあたり約300kg得られる<sup>1)</sup>。これらの鉍滓は従来、道路用路盤材、土木用材、セメント用原料、コンクリート用骨材などに広く活用され、今日では肥料用としても利用されている<sup>2,3)</sup>。

また、秋山は日本国における高炉滓、非鉄金属滓、合金滓および製機滓の鉍物組成と溶解性をしらべ<sup>4)</sup>、安藤らは石炭火力発電所で排出するフライアッシュの構造と性質について報告している<sup>5)</sup>。

筆者は、これらの研究を踏まえて、中国四川省で得られる種々の高炉滓の鉍物組成と溶解性をしらべた。日本国の主な鉍滓についても同様



第1図 高炉法における主原燃料の流れ

にしらべて比較検討した。

## 2 実験

### 2・1 化学分析

中国四川省の種々の製鉄工場で排出する11種の鉍滓と日本国で入手した3種の鉍滓について、いずれも6N-塩酸で溶解させ、不溶解残分をろ別し、十分に水洗した。得られた溶液を用いてカルシウム(CaO)、マグネシウム(MgO)、

鉄(FeO)、アルミニウム( $Al_2O_3$ )およびシリカ( $SiO_2$ )の定量分析を行った<sup>9)</sup>。不溶解残分量はろ紙ごと800°Cで強熱・灰化させて求めた。

### 2・2 X線分析

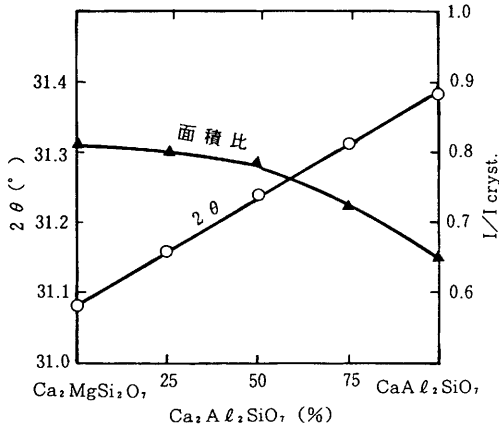
上述の14種の鉍滓および不溶解残分について、X線回析によって含有鉍物を同定し、さらにクリストバライトを内部標準として含有鉍物の量を求めた<sup>9)</sup>。X線定量分析の際に用いた各種鉍物の検量線の値を第1表に示す。また、これら

第1表 各種鉍物の検量線\*

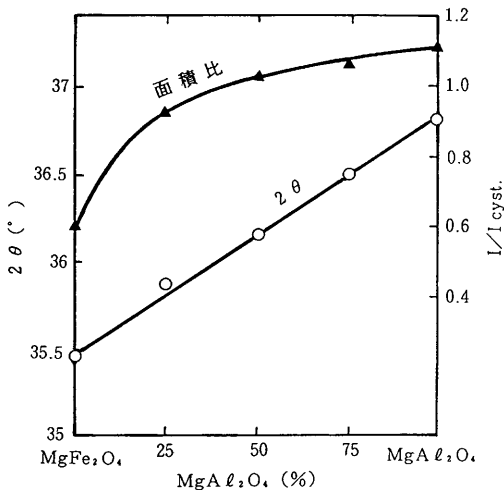
鉍物名	化学式	使用した回折ピーク2θ(°)	クリストバライトとの強度比 I/I crist	
ウラストナイト	珪灰石	CaSiO <sub>3</sub>	27.5	0.71
			31.9	0.69
			45.8	0.66
ラーナイト	珪酸二石灰	$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	32.0	0.53
			41.2	0.26
	珪酸三石灰	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	34.4	0.27
ライム	生石灰	CaO	29.5	0.24
			37.4	0.69
			31.0	0.33
エンスタタイト	頑火石	MgSiO <sub>3</sub>	29.9	0.25
			28.0	0.21
			28.0	0.21
フォルステライト	苦土橄欖石	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	35.7	0.21
			22.8	0.16
ペリクレーズ		MgO	42.9	2.72
ジオプサイド	透輝石	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	27.5	0.23
アケルマナイト	オーケルマン石	Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	31.1	0.81
メルウィナイト		Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	33.3	0.51
アノーサイト	灰長石	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	27.9	0.42
ゲーレナイト	ゲーレン石	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	31.4	0.65
スピネル		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.8	1.12
スピネル		MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	35.5	0.57
ピロプスカイト		CaTiO <sub>3</sub>	33.1	1.19
フルオライト	螢石	CaF <sub>2</sub>	28.2	1.14
クォルツ	石英	SiO <sub>2</sub>	26.5	2.25

\* 鉍物がそれぞれ25%含有する場合の値

の鋳物のうち、固溶体のメリライト（アケルマナイト $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ とゲーレナイト $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ との固溶体）とスピネルの検量線をそれぞれ第2図、第3図に示す。



第2図 メリライト $\text{Ca}_2(\text{MgSi}, \text{Al}_2)\text{SiO}_7$ の検量線



第3図 スピネル $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ の検量線

### 3 結果および考察

#### 3・1 供試鋳滓の化学組成

中国四川省の11種の鋳滓と日本国の代表的な3種の鋳滓について化学分析を行った結果を第2表に示す。表中で、試料A-4は塩酸に難溶のペロブスカイトを多量に含み、したがってカ

ルシウム分析値が見かけ上かなり低くなっている。

試料A-1, A-2, A-3およびA-4は四川省西部の攀で得られたもので、これらのうちA-1~3はカルシウムの含有量が50%以上で著しく多く、マグネシウムやシリカが比較的少ない。A-4は塩酸に難溶のペロブスカイトが主成分である。

A-5~A-10は四川省の中心部の成都で得られたもので、カルシウムが30~40%程度、マグネシウムが12~16%程度、シリカが15~28%程度で、塩酸不溶解残分量はA-1~A-4にくらべて少ない。A-11は徳陽で得られたもので、塩酸に完全に溶解し、水砕品と思われる。

B-1~B-3は日本国で得られたもので、B-1が代表的な高炉滓である。B-2はステンレス滓でカルシウムの含有量が多い。B-3はフェロクロム滓で、カルシウムが著しく少なく、マグネシウムとシリカの含有量がかかなり多い。

#### 3・2 鋳物組成

上述の14種の鋳滓についてX線定量分析を行った結果を第3表に示す。

表中で、試料A-1は生石灰10%、珪酸三石灰28%、珪酸二石灰10%、メルウィナイト6%、アケルマナイトとゲーレナイトの重量比が10:90の固溶体メリライトが8%、ベリクレーズ7%、フルオライト1%およびペロブスカイト1%を含み、さらに少量の未知の鋳物（最強X線回析ピーク $2\theta=37.7^\circ$ ）も認められた。分析値の合計が100%に達しないのは無定形の部分が存在しているためである。A-2とA-3も高塩基性で、A-1の場合とほぼ同様の鋳物組成である。A-4ではカルシウムの大部分が塩酸難溶のペロブスカイトを形成しているので、高塩基性鋳物の珪酸三石灰やメルウィナイトは認められなかった。

成都の製鉄工場で作られた試料A-5~A-10では、A-5, A-6, A-7, A-9および

第2表 各種鉍滓\*の化学組成(%)

記号	CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	6N-HCl <sup>**</sup> 不溶解分	合計
A-1	53.2	7.4	2.8	15.9	14.5	4.6	98.4
A-2	50.0	3.5	6.8	17.9	18.2	4.5	100.9
A-3	53.9	5.2	6.8	14.3	14.0	6.3	100.3
A-4	9.4	3.9	1.8	3.2	14.5	67.5	100.3
A-5	32.7	16.7	6.6	13.1	26.6	3.9	99.6
A-6	36.1	15.6	5.2	17.3	22.5	3.5	100.2
A-7	31.1	13.7	12.3	13.1	28.5	1.0	99.7
A-8	39.3	13.6	8.8	16.7	19.4	1.7	99.5
A-9	42.2	12.3	9.5	18.0	15.8	2.3	100.1
A-10	41.8	14.0	6.1	15.5	20.2	2.8	100.4
A-11	43.7	3.4	1.9	13.9	36.6	0	99.5
B-1	36.5	9.5	2.2	13.8	31.9	1.9	95.8
B-2	47.2	6.0	1.8	12.3	29.7	3.1	100.1
B-2	2.9	31.4	0.9	12.7	44.6	8.4	100.9

\* Aは中国四川省で得られたもので、Bは日本国で得られたもの

\*\*主としてペロブスカイトCaTiO<sub>3</sub>からなる。

A-10の場合に高塩基性鉍物の珪酸三石灰やメルウィナイトを含む。試料A-8ではカルシウムの多くがフルオライトを形成しているの、珪酸三石灰やメルウィナイトが生成しない。

徳陽の製鉄工場で得られた試料A-11はほぼ完全に無定形で、結晶性の鉍物は認められなかった。

他方、日本国で入手した試料B-1は大部分がメリライトからなり、B-2ではメリライトと高塩基鉍物のメルウィナイトが主体で、B-3は難溶性のフォルステライト、フルオライト、アノーサイトおよび石英からなることが認められた。

### 3・3 鉍滓の溶解性

前述の14種の鉍滓について0.5N-塩酸と2%クエン酸に対する溶解率を測定した結果を第4表に示す。表中には6N-塩酸に対する溶解率

も示してある。

第4表で、多くの鉍滓は0.5N-塩酸に80%以上溶解し、2%クエン酸に50%以上溶解することが示された。試料A-8は溶解率がやや低くなっているが、これは第5表に示すように0.5N-塩酸や2%クエン酸などの希薄酸に難溶のフルオライトやスピネルがかなり含まれていることによる。フルオライトは6N-塩酸によく溶けるので<sup>7)</sup>、この鉍滓の6N-塩酸に対する溶解率は98%程度で高い。

試料A-4とB-3はいずれの希薄酸に対しても溶解率が著しく低い。これはA-4では酸に難溶のペロブスカイトが多量に存在することによる(第3表, 第5表参照)。B-3では酸に難溶のスピネルと石英、希薄酸に難溶のジオプサイド、アノーサイトおよびフォルステライトをかなり多く含有するで溶解率が低い。

中国の各種鋳滓の構造と溶解性

第3表 各種鋳滓の鋳物組成 (%)

	A - 1 鎮静鋼	A - 2 沸騰鋼	A - 3 鋼滓 (攀)	A - 4 IBF 下渣	A - 5 成鋼(平1)	A - 6 成鋼(平2)	A - 7 成鋼(平3)
CaO	10	4	8				
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	28	36	35			2	
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	10	2	2				15
Ca <sub>3</sub> MgSiO <sub>8</sub>	6	18	18		30	20	16
Ca <sub>2</sub> (MgSi, Al <sub>2</sub> ) SiO <sub>7</sub>	8(10:90)	7(10:90)		8(80:20)	8(10:90)		4(20:80)
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				15	13	13	28
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>							
MgO	7			1	3	5	
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		2					
CaF <sub>2</sub>	1	1	1	3	1	2	1
Mg(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					7(55:45)	8(55:45)	3(60:40)
CaTiO <sub>3</sub>	1	1	1	64	2	2	1
その他	未知化合物 (2θ 37.7°)		未知化合物 (2θ 37.7°)	未知化合物 (2θ 37.7°)			未知化合物 (2θ 37.7°)
合計	71	71	65	91	64	52	68

	A - 8 加鋳前 電炉	A - 9 加鋳後 電炉	A - 10 電炉下 白渣	A - 11 徳陽鋼	B - 1 高炉滓 (日本)	B - 2 不銹鋼滓 (日本)	B - 3 フェロム滓 (日本)
CaO							
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>		13	1			1	
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		2	14			5	
Ca <sub>3</sub> MgSiO <sub>8</sub>		18	15			26	
Ca <sub>2</sub> (MgSi, Al <sub>2</sub> ) SiO <sub>7</sub>	6(10:90)	8(10:90)	7(10:90)		82(55:45)	30(40:60)	
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>							3
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	16	6	23				6
MgO		5	8				
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>					3	1	34
CaF <sub>2</sub>	42	16	10				
Mg(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9(60:40)	4(60:40)					15(85:15)
CaTiO <sub>3</sub>		1	2		1	2	
その他	未知化合物 (2θ 37.7°)						SiO <sub>2</sub> 6
合計	73	73	80	0	86	65	64

(注) マグネシウム含有鋳物では、マグネシウムの一部が鉄 (II) で置換固溶していると推定される。

第4表 各種鉍滓の酸溶解性

記号	酸 溶 解 率 (%)*		
	$\frac{1}{2}$ N - HC $\ell$	2%クエン酸	6N - HC $\ell$
A-1	90.6	81.4	95.4
A-2	97.9	78.6	95.5
A-3	98.4	78.1	93.7
A-4	24.6	21.0	32.5
A-5	80.0	62.4	96.1
A-6	92.7	61.9	96.5
A-7	87.7	53.5	99.0
A-8	68.6	49.4	98.3
A-9	86.6	61.8	97.7
A-10	98.8	71.9	97.2
A-11	100	100	100
B-1	82.7	59.1	98.1
B-2	92.2	84.1	96.9
B-3	4.4	3.3	91.6

\*試料1gに対して $\frac{1}{2}$ N - HC  $\ell$ または2%クエン酸150m  $\ell$ を加え30min振とうした場合、および試料1gに対して6N - HC  $\ell$  50m  $\ell$ を加えて80°Cで30min加温して求めた場合の値

第5表 各種鉍物の溶解率の比較

鉍物	溶 解 率 (%)		鉍物	溶 解 率 (%)	
	$\frac{1}{2}$ N - HC $\ell$	2%クエン酸		$\frac{1}{2}$ N - HC $\ell$	2%クエン酸
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	99.5	99.2	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	11.0	9.6
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	97.6	88.8	$\text{CaF}_2$	10.8	4.6
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	89.2	69.9	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	10.2	4.6
$\text{CaSiO}_4$	87.6	81.7	$\text{MgSiO}_3$	0.9	0.6
$\text{CaMgSiO}_4$	76.2	62.3	$\text{CaTiO}_3$	0.1	0
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	38.0	17.6	$\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$	0	0
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	25.0	14.1			

- (注) 1. 試料1gに対して酸液150m  $\ell$ を加えて30min振とうして求めた  
 2. 試料の結晶の大きさはいずれも5~50  $\mu\text{m}$   
 3. 溶解後ゲル状シリカが析出する場合があります、溶解率の値は必ずしも鉍物の溶解率を意味しない

3・4 鉍滓の利用についての検討

第2表に示す化学組成、第3表に示す鉍物組成および第4表に示す酸溶解率の値に基いて鉍滓の利用方法の検討を行った。

珪酸三石灰と珪酸二石灰は、それぞれセメントの主成分のアリットとベリットに相当し、これらを多く含む高塩基性の試料A-1は弱い水硬性を示し、これはセメントの原料として使用可能と推察される。試料A-2、A-3およびA-9も同様にセメントの原料になり得ると考えられる。

試料B-1やB-2は日本国で土壌改良剤や特殊な肥料として使用されているが、これと類似の化学組成、鉍物組成および酸溶解性の鉍滓A-5、A-6、A-7およびA-10も同様に土壌改良剤などに使用可能と思われる。試料A-11は希薄酸によく溶けるので肥料として使用できる。

他方、試料A-4、A-8およびB-3は土木用材やコンクリート骨材などに使用可能と思われるが、同時にA-4はチタンの資源として、A-8はフッ素の資源としてそれぞれ活用することが望ましい。

謝 辞

本研究を行うに際して御指導いただいた東京家政大学教授秋山 堯博士に厚く謝意を表します。

文 献

- 1 日本鉄鋼協会：“鉄鋼業におけるスラグの発生とその利用について”，第43回西山記念技術講座，P.3(1977)
- 2 日本鉄鋼協会特定基礎研究会：“鉄鋼スラグの性質と利用”，P.203(1982)
- 3 太田道雄：“鉍滓の肥料的利用に関する研究”，風間書房(1964)
- 4 秋山 堯：農水省肥検回報37, No.1, P.11 (1984)
- 5 安藤淳平ら：日土肥誌61, No.3, P.282(1990)

6 平野四藏：“工業分析化学実験”下巻，P.485(1963)

7 日本化学会：“化学便覧”，基礎編，P.115，丸善(1966)