

## 論 文

## ガラスの分相現象を利用した高炉水砕スラグの再資源化技術の開発

崎田真一<sup>1\*</sup>・三上修平<sup>2</sup>・難波徳郎<sup>2</sup>・三浦嘉也<sup>2</sup><sup>1</sup>岡山大学保健環境センター環境安全部門, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1<sup>2</sup>岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

(平成 19 年 8 月 16 日受理)

## Material recycling of blast furnace slag by phase separation of glass

Shinichi Sakida<sup>1\*</sup>, Syuuhei Mikami<sup>2</sup>, Tokuro Nanba<sup>2</sup> and Yoshinari Miura<sup>2</sup>

Environmental Management and Safety Section, Health and Environment Center, Okayama University, 3-1-1,

Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530, Japan<sup>1</sup>Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530, Japan<sup>2</sup>

**Abstract:** A novel recycling process of blast furnace slag was developed in order to obtain colorless silica-rich solids by using phase separation of borosilicate glass.  $B_2O_3$  was added to blast furnace slag to promote the phase separation. The slag glasses were heat-treated above glass transition temperatures. The slag glass prepared from blast furnace slag gelled after the heat treatment and the subsequent three types of acid treatment. The ratios of  $SiO_2$  component in the gels were 40 – 60mass%. On the other hand, phase separation was observed on the surface of the slag glasses prepared from pre-treated slag by 2.5N HCl after the heat treatment. After soaking in acid, they did not gel and changed to insoluble colorless solids. According to compositional analyses, it was found that the insoluble colorless solids contained 70 - 90mass%  $SiO_2$ . No colored ions such as Cr, Mn, and Fe were confirmed in the remaining insolubles by optical absorption measurement. Therefore, the colorless silica-rich solids were successfully obtained in the present process. The end products obtained in the present process are expected as material of glass.

**Key words:** Blast furnace slag, Recycling, Colorless silica-rich solids, Phase separation, Glass

## 1. 緒 言

岡山県では、平成 14 年度に「ごみゼロガイドライン」を策定し、発生量・最終処分量が特に多い産業廃棄物(汚泥、鉍さい、ばいじん・燃え殻)を循環資源として指定してきた。これらの廃棄物は砂や小石の代替品として、アスファルトやコンクリートの骨材などに利用されているが、その大半は埋め立て処分されている。また、産業廃棄物処分場の残余年数も逼迫してきているため、これらを改善する資源循環サイクルの構築が急務となっている。

当研究室では、一般廃棄物(都市ゴミ)の高温熔融処理により排出された熔融スラグをガラスの相分離現象を利用して再資源化する技術を既に開発している [1]。  $SiO_2$  と  $B_2O_3$  を主成分とするガラスは、  $Na_2O$  などのアルカリ含有量が低い組成領域では低温の熱処理により  $SiO_2$  に富むガラス相(シリカリッチ相)と

$B_2O_3$  に富むガラス相(ボレートリッチ相)の 2 相に相分離することが知られている [2,3]。当研究室では、アルカリ、アルカリ土類金属イオンはもちろん、熔融スラグ中に含まれる鉄イオンも相分離後、ボレートリッチ相に選択的に取り込まれることを見出した [1]。ボレートリッチ相は酸に可溶なため、酸処理により鉄や遷移金属イオンを含まない、無色透明なシリカリッチ相を固体の状態 で分離・回収することができる。

無機質汚泥や炉さいなどの産業廃棄物の多くは、有機成分を除けば  $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$  が主成分である。これに  $B_2O_3$  を添加しガラスを作製すれば、熔融スラグと同様にガラスの相分離現象を利用してシリカリッチ相を分離・回収することができると考えた。無色透明なシリカリッチ相は板ガラスや光学ガラスなどのガラス原料として、また着色が残っている場合でもロックウールなどの断熱建材としての再利用が見込まれる。そこで本研究では、高炉熔融スラグに加圧水等を用いて急冷することで得られる水砕スラグ

\*連絡先, Corresponding author

を廃棄物として選択し、これに  $B_2O_3$  を加えて作製したガラスを熱処理後、酸処理することによりシリカ成分の回収を試みた。

## 2. 実験

水砕スラグはJFEスチール株式会社から提供されたものを用いた。後述する蛍光X線分析(XRF)測定で得られた水砕スラグの組成をTable 1に示す。

Table 1 Analyzed compositions (mass%) of blast furnace slag and pre-treated slag by 2.5N HCl.

Component	Blast furnace slag	Pre-treated slag
CaO	50.4	39.1
SiO <sub>2</sub>	25.1	34.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	16.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.31	3.96
MgO	3.77	2.14
S	2.21	1.38
K <sub>2</sub> O	0.83	0.80
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.61

Component below 0.5mass% : MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, BaO, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

水砕スラグの主成分であるCaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、それぞれ約50、25、12mass%であり、この3つだけで全体の約87%を占めている。特に約半分がCaOであり、SiO<sub>2</sub>のほぼ2倍あるのが特徴である。他にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、Sが2~4mass%あり、1.0mass%以下の成分は8種類観察された。この水砕スラグにおける着色成分と考えられるMnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はいずれも0.5mass%以下と極微量であった。しかし、これらの遷移金属酸化物は1 mass%程度含んだだけでも着色が明らかに分かるものであり、今回の水砕スラグについてもこれらの遷移金属酸化物による薄い着色が認められた。

本研究における実験操作手順は以下の通りである。

- 10g バッチになるように、水砕スラグまたは酸洗前処理した水砕スラグに酸化ホウ素( $B_2O_3$ )を添加した混合物を白金るつばにて1500°C、30分熔融する。
- 融液をプレス急冷し、バルク体のガラス試料を得る。
- 得られたガラスをガラス転移温度( $T_g$ )と結晶化開始温度( $T_x$ )の中間温度で一定時間熱処理を施し、その後室内で自然放冷する。
- メノウ乳鉢で600 μm以下に粉碎し、2.5N塩酸に浸漬する。(酸処理)
- 吸引ろ過後、乾燥させ、固体試料を回収する。

手順1の前に行った酸洗前処理は、水砕スラグ1 g に対し2.5 N塩酸1 mlの割合で加え酸洗することにより行った。手順1, 2で作製したガラスの組成をTable 2

Table 2 Nominal compositions (mass%) of the slag glasses prepared using blast furnace slag, pre-treated slag by 2.5N HCl and  $B_2O_3$  reagent.

Sample name	Nominal composition (mass%)
[s8b2]	Blast furnace slag 80 : $B_2O_3$ 20
s9.5b0.5	Pre-treated slag 95 : $B_2O_3$ 5
s9b1	Pre-treated slag 90 : $B_2O_3$ 10
s8.5b1.5	Pre-treated slag 85 : $B_2O_3$ 15
s8b2	Pre-treated slag 80 : $B_2O_3$ 20
s7b3	Pre-treated slag 70 : $B_2O_3$ 30
s6b4	Pre-treated slag 60 : $B_2O_3$ 40
s5b5	Pre-treated slag 50 : $B_2O_3$ 50

に示す。表中のsはスラグ、bは $B_2O_3$ を示している。バッチは10 gなので、[s8b2]は水砕スラグ8g+ $B_2O_3$ 2gから成るガラスを意味している。また、例えばs9.5b0.5は酸洗前処理した水砕スラグ9.5g+ $B_2O_3$ 0.5gから成るガラスを示している。手順3における熱処理は650~745°Cで16時間行った。手順4における酸処理は熱処理後のサンプルを粒径600 μm以下に粉碎したのについて行った。[s8b2]ガラスにおいては、サンプル5 gを濃度0.5、1.0Nの塩酸200 ml、2.5N塩酸25 mlの3種類の溶液に24時間浸して酸処理を施した。酸洗前処理したサンプルについては、サンプル1 gにつき2.5N塩酸1 mlを添加した溶液に72時間浸して酸処理を施した。

各試料の組成分析をSII社製蛍光X線分析装置SEA2210ASにより行った。理学電機Thermoflex TAS 300 TG 8110D TG-DTAを用いて昇温速度10 K/minの条件でDTA測定を行うことにより、各試料の $T_g$ 、 $T_x$ を求めた。ガラス表面の分相の様子を観察するために、熱処理後の試料表面を2.5N塩酸で軽く洗った表面を日本電子製走査型電子顕微鏡(JSM-600)を用いて観察した。実験により得られた白色個体の透明性を評価するため拡散反射スペクトルを(株)日本分光製V-570型紫外可視分光光度計を用いて測定し、求められたデータより光吸収スペクトルを算出した。

## 3. 結果と考察

DTA測定により求めた $T_g$ と $T_x$ の値をTable 3に示す。酸洗前処理を行った水砕スラグへの $B_2O_3$ 添加量が増加するにつれて、 $T_g$ 、 $T_x$ 共に低くなっていくことが分かる。これは $B_2O_3$ の融点が低いことに起因するものである。

水砕スラグに $B_2O_3$ を添加して作製した[s8b2]ガラス試料を、 $T_g$ と $T_x$ の間で温度と時間を変えながら熱処理を行なったが、酸処理により全てゲル状になり固まってしまった。このようなゲルがスラグから生

Table 3 Glass transition temperatures ( $T_g$ ) and crystallization temperatures ( $T_x$ ) of the slag glasses.

Sample name	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)
[s8b2]	632	729
s9.5b0.5	700	790
s9b1	662	742
s8.5b1.5	680	715
s8b2	630	710
s7b3	625	700
s6b4	620	690
s5b5	620	680

成する現象は、高炉スラグからのシリカゲルの回収に関する研究ですでに報告されている[4]。この原因として、水砕スラグ中に約 50mass%も存在する CaO の影響が挙げられる。即ちガラス中の多量の CaO が  $\text{SiO}_2$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  によるネットワーク形成を阻み、反応性の高い非架橋酸素が多く生成していると考えた。これにより  $\text{SiO}_2$  成分も酸処理により溶出し、溶液中でゲル化したものと考えられる。

Fig. 1 に、異なる酸処理条件の下で得られたゲル化試料の XRF 測定結果を示す。これより  $\text{SiO}_2$  成分の割合は 40~60%程度であり、期待した程増えていないことが分かった。この値は、都市ゴミ熔融スラグを同様にガラス相分離を利用して再資源化したときの値(約 95%)よりも低い[1]。これらの結果から、熱処理による分相が起きていないと判断した。水砕スラグ中の多量の CaO のため、作製したガラス組成が分相域に無かったものと考えられる。

そこで、水砕スラグから CaO などのアルカリ土類及びアルカリ金属を取り除くことを目的として酸洗前処理を行った水砕スラグの組成を Table 1 に示す。

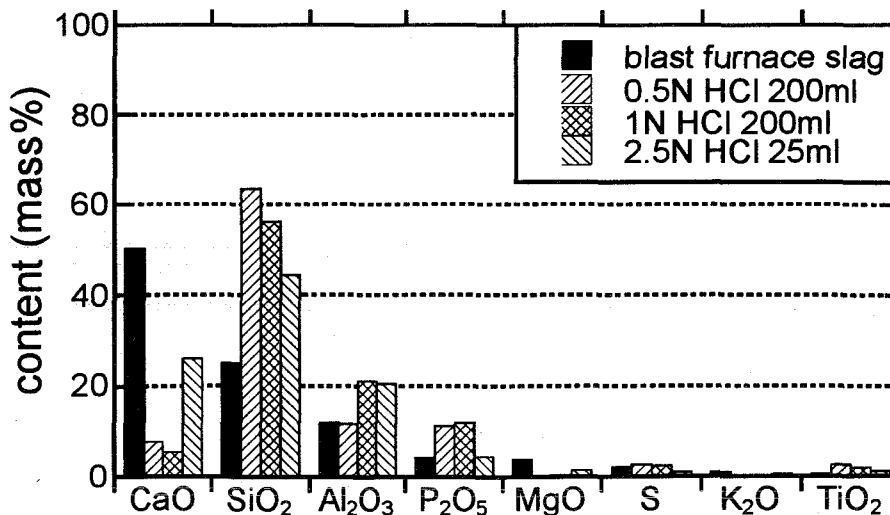


Fig. 1 Analytical composition of blast furnace slag and three types of gel after the heat treatment at 655°C-16 hr and the subsequent three types of acid treatment by XRF measurements.

この結果から、約10mass%も CaO が除去できたことが分かる。しかも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  がそれぞれ10、5%弱増大した。この酸洗前処理水砕スラグを用いて作製した試料については、酸処理後、容器の中には白色固体が確認でき、ゲル状にはならなかった。吸引ろ過により白色固体を回収後、乾燥させた。

Fig. 2 に得られた白色固体の XRF 測定結果を示す。図より、 $\text{SiO}_2$  の割合が処理前の約25、35%から約70~90%へと飛躍的に高くなっていることが分かる。このことから、水砕スラグを前処理することにより CaO 割合が低下したため、作製したガラスが分相域に入り、熱処理により相分離が起こったと推察できる。水砕スラグへの  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量を増加させていくにつれて、 $\text{SiO}_2$  の割合は増加し、CaO の割合は急激に減少した。この結果は、分相により選択的に CaO がボレートリッチ相に取り込まれたことを示している。

他の成分に着目すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は CaO ほどではないが、処理後の割合が減少しており、しかも  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量の増加とともに減少している。従って、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  も分相によりボレートリッチ相に取り込まれているものと考えられるが CaO ほど選択的ではないように思われる。それに対して、 $\text{P}_2\text{O}_5$  は処理によって逆に割合が増加し、その割合は  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量の多少に関わらずほぼ同じであった。このことは、 $\text{P}_2\text{O}_5$  はボレートリッチ相よりもむしろシリカリッチ相に取り込まれていることを示唆している。従って、ガラス相分離を利用したこの手法では、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の除去は極めて難しいと考えられる。

$\text{MgO}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  の4成分に関しては、存在割合が低いためこの実験だけで結論を出すのは早計であるが、大まかな傾向はつかめるであろう。 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  は処理後の割合が減少傾向を示しているので、分相によりボレートリッチ相に取り込まれると推察される。

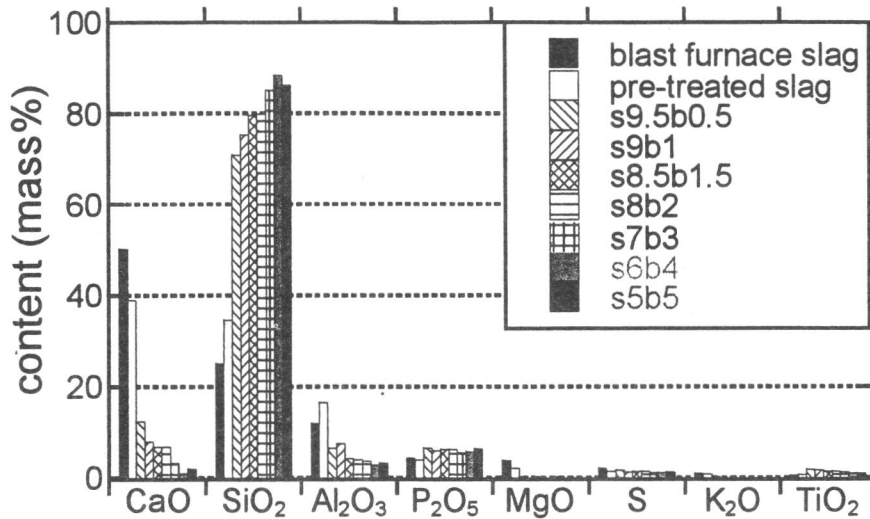


Fig. 2 Analytical composition of blast furnace slag, pre-treated slag by 2.5N HCl, and the insoluble end products obtained from the slag glasses prepared from the pre-treated slag after the heat treatment and the subsequent acid treatment by XRF measurements.

逆にS, TiO<sub>2</sub>では、処理後の割合がほとんど変わらないか増加している感じなので、分相させてもボレートリッチ相に取り込まれない可能性があるように思われる。いずれにしてもこの4成分に関しては、もっと多量に含ませたサンプルで評価すべきものであり、今後の課題といえる。

Fig. 3には、バルク状のガラスをT<sub>g</sub>以上の温度で16 h熱処理し、2.5N塩酸で軽く洗った試料表面のSEM写真を示している。ここで、s9b1\_702°C\_16hはs9b1スラグガラスを702°Cで16 h保持した試料を表す。写真から、前処理した水砕スラグを用いたガラス(a)~(c)では分相が確認できた。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が減少するほどSiO<sub>2</sub>の割合が減少する原因をXRF測定結果とSEM写真とを合わせて考察すると、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量が減少するにつれて分相の様子がはっきりしなくなることからB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が低い領域では、ボレートリッチ相に取り込まれるCaOが飽和に達しているために、ボレートリッチ相寄りの

シリカリッチ相にもCaOが存在していると考えられる。そのため、酸処理によりシリカ成分が溶出したのであろう。

着色成分であるMnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はXRF測定の結果、処理後の割合は処理前に比べかなり減少していた。しかし、いずれも0.5mass%以下であり、測定誤差を考慮すると数値自体は鵜呑みにはできない。そこで、分相によるこれらの着色成分の除去をより正確に評価するために、光吸収スペクトル測定を行った。Fig. 4は1：水砕スラグを熔融しガラス化したもの、2：熱処理前のs6b4ガラス、3：s6b4ガラスを655°Cで16h熱処理後、2.5N塩酸に72時間浸漬し溶け残った固体の光吸収スペクトルを示している。サンプルはいずれも粉末状のため、通常の透過法でなく拡散反射測定により得たスペクトルを吸収スペクトルに変換した。サンプル1, 2では約3eV付近に3価の鉄による吸収が見られたのに対し、処理を施したガラス(サンプル3)では、可視光領域(約1.5~3 eV)での吸収が見ら

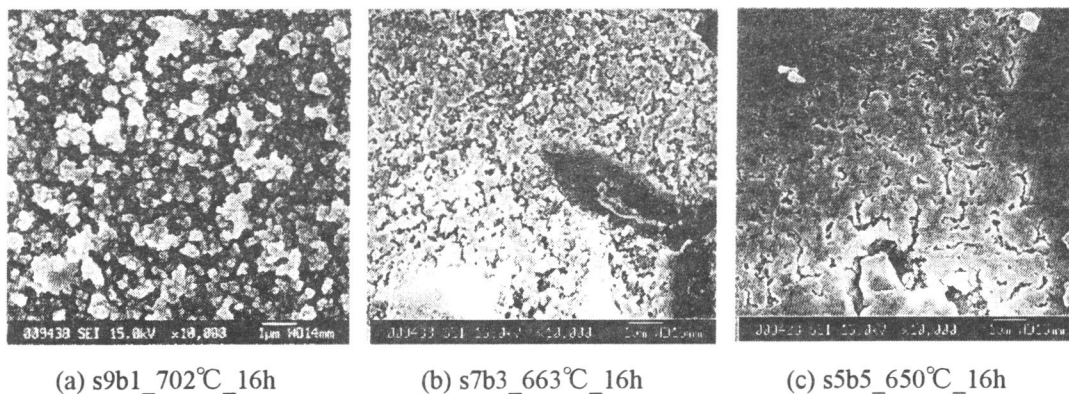


Fig. 3 SEM photographs of the (a) s9b1, (b) s7b3, and (c) s5b5 slag glasses after the heat treatments at 702, 663 and 650°C, respectively, for 16 hr.

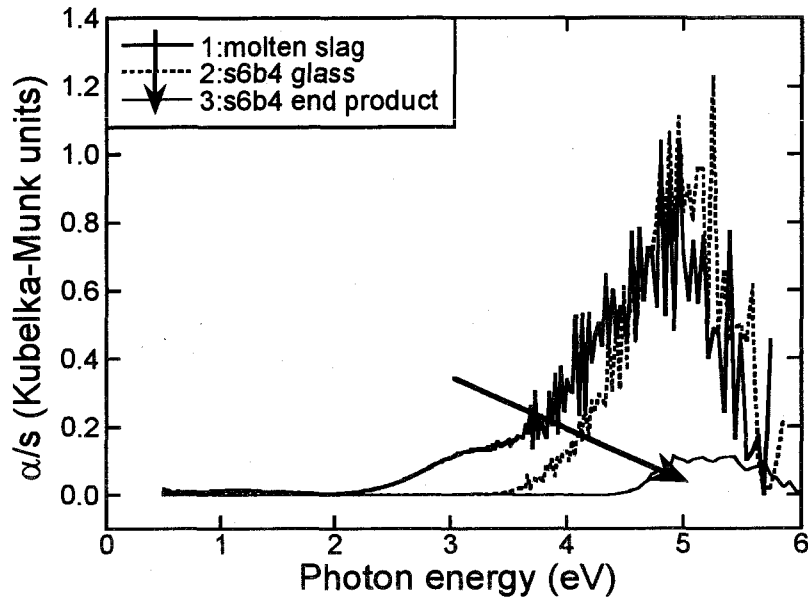


Fig. 4 Optical absorption spectra of 1. molten slag, 2. s6b4 slag glass before heat treatment and 3. s6b4 end product after the heat treatment and the subsequent acid treatment.

れないことから、分相により着色元素がほぼ完全に  
取り除かれたことが分かる。目視で見ても、サンプ  
ル3は水砕スラグで見られた薄い着色が消失した白  
色の粉末(実際は無色透明であるが、光散乱のため白  
く見える)であった。

本研究で得られた白色固体は、 $\text{SiO}_2$  割合が 70~90  
mass%と高く、着色元素がほぼ完全に  
取り除かれているので、安定した組成のものが得られるよ  
うになれば、板ガラス、ロックウール、放射性廃棄物ガラ  
ス固化体材料などの原料として幅広い用途があると思  
えられる。

#### 4. 結論

高炉熔融スラグに加圧水等を用いて急冷すること  
で得られる水砕スラグを前処理なしでそのまま用いた  
分相実験では、全ての熱処理・酸処理条件において  
ゲル体しか得られなかった。シリカ成分の組成変化  
が大きいことから分相が起こっていないと判断  
した。この原因として、水砕スラグ中に約 50 mass%  
も存在する  $\text{CaO}$  の影響が挙げられ、ガラス中の多量  
の  $\text{CaO}$  が  $\text{SiO}_2$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  によるネットワーク形成を阻  
み、反応性の高い非架橋酸素が多く生成していると  
考えた。これにより  $\text{SiO}_2$  成分も酸処理により溶出し、  
溶液中でゲル化したものと考えられる。

酸洗前処理した水砕スラグを用いた実験では、  
XRF 分析と SEM 観察から分相が起こったと判断し  
た。また、酸処理により、着色元素をほぼ完全に分  
離・除去し、無色透明な固化体を得ることができた。  
また、溶け残った固化体中の  $\text{SiO}_2$  割合は 70~90

mass%で、前処理したスラグの 35 mass%から大幅に  
高くなっていた。

以上のように、水砕スラグを酸で前処理し、アル  
カリ土類成分をある程度溶出させ、その割合を低下  
させた後、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を加えてガラス化し、分相熱処理+  
酸処理を施すことで、 $\text{SiO}_2$  を主成分とする無色透明  
な固化体を回収できた。これより、水砕スラグの再  
資源化が可能な処理プロセスの開発に成功したと言  
える。

#### 参考文献

1. 今岡卓也, 崎田真一, 難波徳郎, 三浦嘉也, ガラスの相  
分離を利用した都市ゴミ熔融スラグのマテリアルリサ  
イクル, 岡山大学環境理工学部研究報告, **12**, 161 (2007).
2. R. J. Charles and F. E. Wagstaff, Metastable immiscibility in  
the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 16 (1968).
3. W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, and R. J. Charles,  
Metastable immiscibility surface in the system  
 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 34 (1970).
4. M. Seggiani and S. Vitolo, Recovery of silica gel from blast  
furnace slag, *Resources, Conservation and Recycling*, **40**, 71  
(2003).

#### 謝 辞

本研究は平成 18 年度循環資源有効利用推進研究  
委託事業として岡山県産業振興財団の助成により実  
施された。ここに謝意を表します。