

◇論文◇

成分調整および再結晶化による 高炉水砕スラグのケイ酸溶解特性の向上

Silicate Solubility Improvement of Granulated Blast Furnace Slag by Chemical Adjustment and Recrystallization

今井 敏夫

IMAI, Toshio

要 旨

高炉スラグは製鉄過程で発生する副生物であり、肥料取締法によりケイ酸質肥料として利用できることが認められている。しかしながら、作物に対する実際のケイ酸肥効のばらつきが大きいことが拡販の障害となっている。

本研究は、高炉水砕スラグおよび高炉徐冷スラグの化学組成、鉱物組成とそれらのケイ酸溶解特性を比較することにより、高炉スラグのケイ酸肥効の評価が定まっていないことの原因を考察した。

また、 SiO_2 、 CaO 、 MgO などを添加することで高炉水砕スラグの化学組成を調整し、焼成することで各種のケイ酸塩を合成し、それらの鉱物組成とケイ酸溶解との関係について調査した。

その結果、高炉水砕スラグに MgO を添加し、1,300ないしは1,350℃で焼成し、メルビナイトおよびモンティセライトを再結晶化させると、ケイ酸の溶解が顕著に向上することが明らかとなった。

キーワード：高炉水砕スラグ、ケイ酸質肥料、ケイ酸溶解性、メルビナイト、
モンティセライト、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法

ABSTRACT

Blast furnace slag and steelmaking slag are by-products produced in steel plants and legally approved as slag silicate fertilizers. However, the reliability of their efficacy has been low due to their unstable silicate solubility.

In this study, granulated and air cooled blast furnace slags were compared for chemical and mineral compositions and silicate solubilities, and some possible reasons for the inconsistent efficacy of the fertilizers were discussed. Solubility improvement was examined by treating granulated blast furnace slag with chemical adjustment and recrystallization and investigating the relationship between mineral composition and silicate solubility. It was found that silicate solubility could be significantly improved by adding MgO to granulated blast furnace slag and reheating it at 1,300 or 1,350°C for recrystallization of merwinite and monticellite.

Keywords : Granulated blast furnace slag, Silicate fertilizer, Merwinite, Monticellite, Silicate solubility, Water-resin extraction method

1. はじめに

窒素，リン酸および加里は，肥料の3要素として良く知られているが，これらの他にケイ酸，苦土，カルシウム，ホウ素，マンガンなどの供与を目的としたものがある。

イネをはじめとする，麦類，トウモロコシ，サトウキビ，タケ，ススキなどのイネ科植物は，ケイ酸を大量に吸収することにより，光合成が促され，根の活性および耐倒伏性が向上するため，特に可給態ケイ酸に乏しい農用地に対しては，ケイ酸質肥料の施肥が有用である。また，地球温暖化による高温気候環境においても，ケイ酸の施肥が有効であるとされている¹⁾。

近年，米価低迷や労働力不足のため水田へのケイ酸資材の供給が低減している。また，かんがい水のケイ酸濃度が減少していることもあり，水田のケイ酸は不足傾向にある^{2)~6)}。そのため，少量の施肥であってもケイ酸肥効の高い熔成ケイ酸リン肥のような資材が望まれている。

日本国内で製造，販売することができるケイ酸質肥料には，けい灰石(ウォラストナイト)肥料，鉍さいケイ酸質肥料，軽量気泡コンクリート(ALC)粉末肥料，シリカゲル肥料およびシリカヒドロゲル肥料の5種類に限られる。これらのうち，市場に流通しているものは，ほぼ鉍さいケイ酸質肥料のみである。鉍さいケイ酸質肥料の原料は，高炉(水冷および徐

冷)スラグ，製鋼(転炉および電気炉)スラグである。鉄鋼協会の統計によれば，2017年度に肥料および土壤改良材用途に利用された高炉スラグおよび製鋼スラグは，それぞれ13.8および11.2万トンであった。Fig. 1に示すとおり，2008年度以降の利用量の推移についてみてみると，それぞれ11~19万トンおよび6~12万トンの範囲で，年度ごとで増減はあるものの全体としては横ばいで推移している⁷⁾。鉍さいケイ酸質肥料は副産物であるため安価に市場に提供されてはいるものの，品質が安定しておらず，普及の妨げとなっているようにみえる。安藤ら⁸⁾は

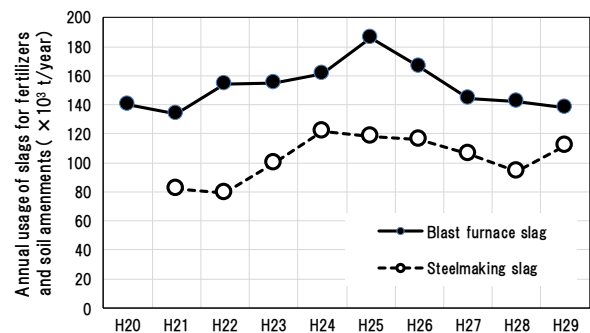


Fig. 1 Annual usage of blast furnace slag and steelmaking slag for fertilizers and soil amendments in Japan (日本における高炉スラグおよび製鋼スラグの肥料，土壤改良材の利用量の推移)

さまざまなスラグのケイ酸溶解特性を調査し、そのなかで水砕スラグと徐冷スラグのケイ酸溶解の差について述べており、0.5モル塩酸に対してもクエン酸アンモニウム溶液に対しても、徐冷スラグのケイ酸可溶率が低いことを報告している⁸⁾。そもそも高炉スラグは目的生産物ではないため、排出のロットごとにガラス、鉍物組成が異なることが、品質が安定しないことの理由のひとつとして考えられる。

肥料のケイ酸肥効の評価は、0.5モル塩酸を用いる溶解法が公定法となっているが、この方法で定量される可溶性ケイ酸と水稲のケイ酸吸収量とは相関しないことはよく知られている⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾。このケイ酸肥効の評価方法の問題について、加藤らは0.5モル塩酸溶解法よりも妥当なケイ酸肥効が評価できるとして、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法を提案した⁹⁾。

本研究は、日本国内で製造、販売することができるケイ酸質肥料の組成とケイ酸溶解特性をレビューするとともに、高炉スラグのケイ酸肥効の評価が定まっていないことの理由を考察した。また、ケイ酸肥効の高い肥料を開発するため、シリカ、カルシア、マグネシアなどで成分調整した高炉水砕スラグから、各種のケイ酸塩を合成し、それらの鉍物組成とケイ酸溶解特性との関係について調査した。

2. 試料および実験方法

2.1 高炉スラグ、その他ケイ酸質肥料の特徴

まず始めに、肥料取締法によりケイ酸質肥料として認められているけい灰石(ウォラストナイト)肥料、鉍さいケイ酸質肥料および軽量気泡コンクリート(ALC)粉末肥料の鉍物組成およびケイ酸溶解特性を調査した。鉍さいケイ酸質肥料は市販されている「ケイカル」、鉍さいケイ酸質肥料の原料である高炉水砕スラグ(**Table 2**の**A**および**B**)および高炉徐冷スラグを、けい灰石肥料には天然ウォラストナイト(関西マテック株式会社)および合成ウォラストナイト(太平洋マテリアル株式会社)、軽量気泡コンクリート粉末肥料には、エースライト(太平洋マテリアル株式会社)およびエスカリュウ(小野田化学工業株式会社)を用いた。さらにエスカリュウを1,200℃で焼成したウォラストナイト化物も作製した。

2.2 焼成による各種ケイ酸塩の合成

安藤らは、高炉水砕スラグを加熱、再結晶化させることで、水稲の栽培試験の結果、高炉徐冷スラグよりもケイ酸吸収率が向上することを報告した¹¹⁾。

本研究でも、非晶質の高炉水砕スラグを1,150℃で再加熱することで結晶化物を作製した。

次に高炉スラグの成分調整および再結晶化により、鉍物組成がケイ酸溶解特性に及ぼす影響について検討した。高炉スラグには、**Table 2**の**A**を用いた。成分調整材には、二酸化けい素(関東化学社、沈降性、非晶質3N 純度99.9%)、炭酸カルシウム(関東化学社、4N 純度99.99%)、酸化マグネシウム(関東化学社、4N 純度99.99%)およびリン酸(関東化学社、鹿1級 純度85%)を用いた。

高炉水砕スラグ(GBS)および成分調整した試料の化学組成の相対的位置関係を**Fig. 2**のCaO-MgO-SiO₂三元系ダイアグラムに示すが、ウォラストナイト(W)、ビーライト(CS-1, CS-2, CS-3)、オケルマナイト(Ak-1, Ak-2, Ak-3)およびメルビナイト(M-1, M-2, M-3, M-4, M-5)が再結晶化するように**Table 1**に示す割合で上記の試薬により高炉水砕スラグの成分を調整した。

けい灰石(ウォラストナイト)は、ケイ酸質肥料としての利用が認められている。高炉水砕スラグにSiO₂を添加してウォラストナイト(CaSiO₃)を再結晶化させることで、ケイ酸溶解特性の向上が見込める。高炉水砕スラグにSiO₂濃度が45mass%となるように非晶質二酸化ケイ素を添加した。

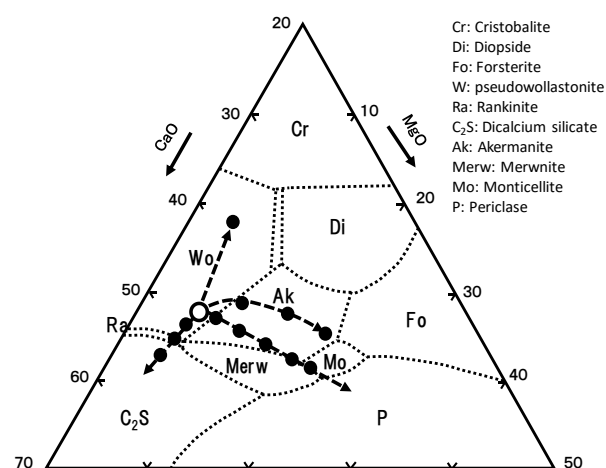


Fig. 2 Chemical composition of the raw blast furnace slag and the examined mixtures in CaO-SiO₂-MgO ternary diagram (高炉スラグおよびその成分調整後の混合物のCaO-SiO₂-MgO三元系組成ダイアグラム中での位置)

Table 1 Raw mix proportion and experimental conditions
(原料の配合割合および実験条件)

Symbol	Raw mix proportion				Chemical composition mass%			Molar ratio		Temp. (°C)
	BBS	CaCO ₃	SiO ₂	MgO	CaO	MgO	SiO ₂	Mg/Ca	Ca/Si	
GBS	100.0				46.1	5.5	31.4	0.16	1.57	
GBS-RH	100.0				46.1	5.5	31.4	0.16	1.57	1150
W	80.6		19.4		37.5	4.5	45.0	0.16	0.89	1250
CS-1	95.5	4.5			48.0	5.4	30.9	0.15	1.66	1300
CS-2	89.4	10.6			50.0	5.2	29.7	0.14	1.80	1300
CS-3	83.5	16.5			52.5	5.0	28.2	0.13	1.99	1300
Ak-1	87.6		7.2	5.2	40.8	10.0	35.0	0.34	1.25	1350
Ak-2	79.4		10.0	10.6	37.0	15.0	35.2	0.56	1.13	1300
Ak-3	75.1		9.0	15.8	35.0	20.0	32.9	0.78	1.14	1300
M-1	97.4			2.6	45.4	8.0	30.9	0.24	1.57	1300
M-2	93.2			6.8	43.4	12.0	29.5	0.38	1.58	1350
M-3	90.0			10.0	41.9	15.0	28.5	0.49	1.58	1350
M-4	86.8			13.2	40.5	18.0	27.5	0.61	1.58	1350
M-5	84.7			15.3	39.5	20.0	26.9	0.69	1.57	1350

島田は、Ca/Siモル比が異なる複数のCaO-SiO₂系化合物を合成し、それらの0.5モル塩酸によるケイ酸溶解率を比較した結果、Ca/Siモル比の高いものほど溶解率が高まることを報告した¹²⁾。また、國西らは、下水汚泥焼却灰に炭酸カルシウムを添加して焼成する場合、CaO濃度が高いものほど、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法によるケイ酸溶解が向上することを報告した¹³⁾。高炉水砕スラグに炭酸カルシウムを添加してビーライトを再結晶化させることで、ケイ酸溶解特性の向上が見込めるため、高炉水砕スラグにCaO濃度が48, 50および52.5mass%となるように炭酸カルシウムを添加した。

オケルマナイト(Ca₂MgSi₂O₇)とゲーレンナイト(Ca₂Al₂SiO₇)は、Ca/Mgモル比が異なるメリライトと呼ばれる連続固溶体を形成するが、メリライト中のマグネシウムの固容量によりケイ酸溶解率が変化することが報告されている¹¹⁾。そこで、MgO濃度が10, 15および20mass%となるように、高炉水砕スラグに非晶質二酸化けい素および酸化マグネシウムを添加し、Ca/Mgモル比が異なる三種類を作製した。

カルシウムマグネシウムケイ酸塩のうち、メルビナイト(Ca₃MgSi₂O₈)が最もケイ酸溶解に優れることが報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。高炉水砕スラグにMgOを添加してメルビナイトを再結晶化させることで、ケイ酸溶解特性の向上が期待できるため、高炉水砕スラ

グにMgO濃度が8, 12, 15, 18および20mass%となるように酸化マグネシウムを添加した。

これらの混合粉末原料20gを内径が45mmの金型で一軸加圧することで、円盤状のペレットを成形し、株式会社モトヤマ社製高速昇温炉NLV-1515Dを使用して大気雰囲気中にてTable 1に示す温度で10分間保持することで焼成し結晶化物を作製した。約1, 100℃までの冷却速度は毎分30℃とし、それ以下では自然冷却とした。

2.3 再結晶化物の評価方法

焼成により得られた再結晶化物の化学組成は、蛍光X線(理学電気工業社製、RIX3100)ファンダメンタルパラメータ法により求めた。鉱物組成は、粉末X線回折法(以下XRD法と記す)により測定した。XRD法はBruker社製、D8 Advanceを使用し電流350 mA, 電圧35kV, ステップサイズ2θ = 0.02°, スキャンスピード0.13sec/step, 測定範囲2θ = 10~65°の条件で行った。

再結晶化物のうち、特にメルビナイト化物については、同定された鉱物をリートベルト法により半定量した。リートベルト解析にあたり、オケルマナイト-ゲーレンナイトおよびメリライトなどの連続固溶体はオケルマナイトで代表させた。

ケイ酸質肥料およびその原料物質、本研究の再結

晶化物の溶解特性の評価は、全ケイ酸(T-SiO₂), 0.5モル塩酸への溶解で評価される可溶性ケイ酸(S-SiO₂), 水-弱酸性陽イオン交換樹脂法による水溶性ケイ酸(W-SiO₂), 再結晶化物については全苦土(T-MgO)およびク溶性苦土(C-MgO)を分析した。なお、水溶性ケイ酸の分析の陽イオン交換樹脂にはアンバーライト(オルガノ社製)を使用した。本論では、ケイ酸可溶率(S/T-SiO₂), ケイ酸水溶率(W/T-SiO₂)および苦土ク溶率(C/T-MgO)は、それぞれ(可溶性ケイ酸/全ケイ酸), (水溶性ケイ酸/全ケイ酸)および(ク溶性苦土/全苦土)で定義した。

3. 結果および考察

3.1 高炉スラグ, その他ケイ酸質肥料の特徴

Table 2および3に、それぞれケイ酸質肥料とその原料物質の化学組成およびケイ酸溶解試験の結果を示す。

まず、ケイ酸質肥料として市販されている鉱さいけい酸質肥料(ケイカル), その原料に用いられる高炉水砕スラグおよび高炉徐冷スラグのケイ酸溶解特性を比較する。ケイカルのケイ酸可溶率およびケイ酸水溶率は、それぞれ94および18%であった。高炉水砕スラグのケイ酸可溶率は排出のロットで異なり、水砕スラグAは94%と高かったが、水砕スラグBは79%であった。ケイ酸水溶率については、ともに10%程度であった。高炉徐冷スラグのケイ酸可溶

率およびケイ酸水溶率はそれぞれ79および8%であった。安藤らは⁸⁾¹¹⁾¹⁴⁾, 概して徐冷スラグのケイ酸溶解は水砕スラグよりも劣ることを報告したが、本研究の結果では、徐冷であるか水砕であるかに関わりなくケイ酸溶解率はばらついた。Al₂O₃濃度が10.90から14.07mass%でばらつくことや、Ca/Siモル比が1.34から1.57の範囲でばらつくことなどから、化学組成に応じてスラグごとでケイ酸の結合状態が異なるためであると考えられる。これらのXRDパターンをFig. 3に示すが、高炉水砕スラグはAおよびBともに非晶質、徐冷スラグにはメリライト、オケルマナイト、メルビナイトが同定された。ケイカルには、メリライト、カルシウムシリケート(CaSiO₃), ゲーレンナイトなどが同定されるとともに、非晶質の存在が認められた。本研究で使用したケイカルは結晶化していることから、高炉徐冷スラグを原料にして製造されたものであると判断されるが、本研究の高炉徐冷スラグの鉱物組成とわずかに異なっていた。高炉徐冷スラグのMgO濃度が、ケイカルよりも2mass%程度富んでいるため、ウォラストナイトに変えてメルビナイトが結晶化しやすかったと考えられる。ケイカルのケイ酸水溶率は18%と、他のスラグよりもかなり高かったが、ケイ酸の溶解を阻害するAl₂O₃がゲーレンナイトとして固定され、メリライト中のオケルマナイトの割合が高くなったためであると考えられる。

Table 2 Chemical composition of silicate fertilizer and its raw materials (by XRF-FP method)
(ケイ酸質肥料およびその原料の化学組成(XRF-FP法で測定))

		mass%								
	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Granulated slag A	"+"0.08	31.35	12.93	0.27	46.08	5.46	2.18	0.22	0.37	0.01
Granulated slag B	"+"0.08	32.63	14.07	0.46	40.91	6.00	2.36	0.14	0.38	0.02
Air cooled slag	0.76	32.37	13.29	0.29	41.72	7.06	2.48	0.24	0.39	0.02
Keikaru	4.03	29.81	10.90	0.58	40.67	4.63	4.13	3.88	0.33	0.03
Natural wollastonite	3.15	48.57	0.35	0.28	50.08	0.25	0.10	0.02	0.08	0.00
Synthesized wollastonite	0.51	52.59	2.59	0.82	42.27	0.44	0.27	0.05	0.26	0.04
Acelite	13.67	42.44	0.11	0.03	42.11	0.17	0.08	0.15	0.12	0.00
Eskaryu	16.99	47.55	3.64	1.51	25.41	0.78	2.71	0.20	0.62	0.14

Table 3 Silicate solubilities of commercial fertilizer and its raw materials
(肥料分析法による市販肥料およびその原料のケイ酸溶解性試験の結果)

	T-SiO ₂	S-SiO ₂	S/T-SiO ₂ %	W-SiO ₂	W/T-SiO ₂ %
Granulated slag A (GBS)	36.61	34.58	94	3.64	10
Granulated slag B	40.05	31.71	79	4.42	11
Air cooled slag	38.39	30.52	79	6.02	8
Keikaru	33.69	31.51	94	5.90	18
Natural wollastonite	54.11	31.53	58	23.65	44
Synthesized wollastonite	57.26	37.98	66	21.76	38
Eskaryu heated at 1,200 °C	66.64	20.96	31	18.30	27
Eskaryu	57.36	18.14	32	13.43	23
Acelite	50.05	22.38	45	30.62	61

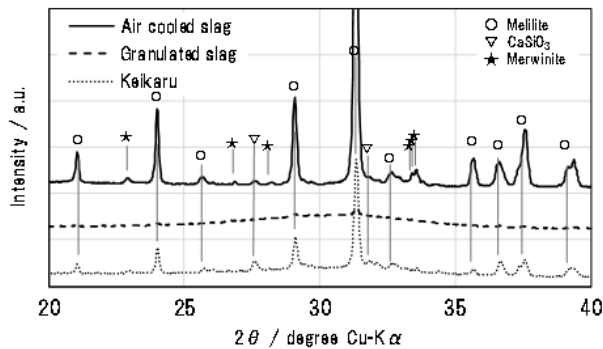


Fig. 3 XRD patterns of blast furnace slags and commercialized fertilizer (Keikaru)
(高炉スラグとケイカル(XRD)パターン)

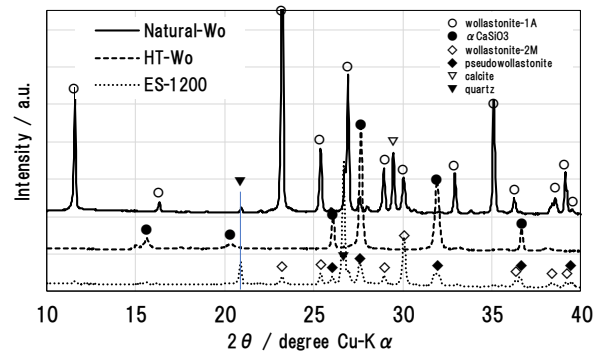


Fig. 4 XRD patterns of wollastonites and reheated ALC (Eskaryu)
(ウオラストナイトと再加熱したALC (エスカリュウ)のXRDパターン)

次にけい灰石(ウオラストナイト)系の材料について述べる。天然ウオラストナイト、高温合成ウオラストナイトおよび軽量気泡コンクリート(エスカリュウ)を焼成したもののケイ酸可溶率は、それぞれ58, 66%および31%, ケイ酸水溶率はそれぞれ44, 38%および27%であった。それぞれのXRDパターンをFig. 4に示すが、天然ウオラストナイトにはwollastonite-1A(β 型)、カルサイトおよび微量の石英が同定された。一方、高温合成ウオラストナイトは α -CaSiO₃の単相であった。エスカリュウの焼成物は、石英、wollastonite-2M(β 型)およびpseudowollastonite(α 型)の混合物であった。エスカリュウの焼成物のケイ酸溶解率が低いのは、すべてが α 型ウオラストナイトに相転移しておらず一部が β 型ウオラストナイトであることおよび未反応の

石英が残留するためであると考えられる。天然ウオラストナイトと高温合成ウオラストナイトとを比較すると、天然ウオラストナイトのケイ酸可溶率は高温合成ウオラストナイトを下回るが、逆にケイ酸水溶率は上回った。天然ウオラストナイトのケイ酸可溶率が低いのは、SiO₂が長く連結した構造をとるためであると考えられる¹⁶⁾。高温で合成したウオラストナイトのケイ酸水溶率が低いのは、焼結助剤として添加したAl₂O₃がSiO₂と連結してAlSiO₇⁻⁷を形成することが原因の一つに考えられる。仮に、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法で評価される水溶性ケイ酸のほうが、より実際のケイ酸肥効を反映するならば、ケイ酸質肥料としての効果は天然ウオラストナイトのほうが高いといえる。

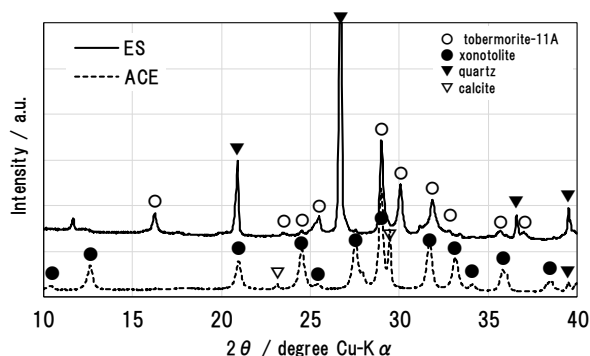


Fig. 5 XRD patterns of Eskaryu and Acelite (エスカリュウとエースライトのXRDパターン)

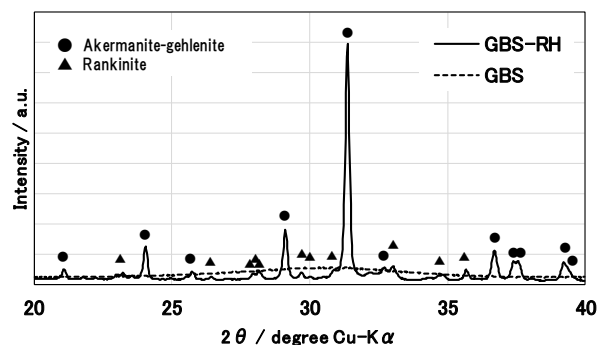


Fig. 6 XRD patterns of granulated blast furnace slag and its recrystallized product (高炉水砕スラグとその再結晶化物のXRDパターン)

Table 4 Solubility analysis results of recrystallized products after chemical adjustment (成分調整した再結晶化物の溶解性試験の結果)

Symbol	Molar ratio		SiO ₂ solubility					MgO solubility		
	Mg/Ca	Ca/Si	T-SiO ₂	S-SiO ₂	S/T-SiO ₂ %	W-SiO ₂	W/T-SiO ₂ %	T-MgO	C-MgO	C/T-MgO %
GBS	0.16	1.57	36.61	34.58	94	3.64	10	5.51	5.51	100
GBS-RH	0.16	1.57	36.20	36.20	100	7.99	22	6.06	4.67	77
W	0.16	0.89	48.19	38.99	81	8.93	19	4.81	3.62	75
CS-3	0.13	1.99	32.74	28.46	87	16.77	51	5.20	4.90	94
Ak-1	0.34	1.25	39.01	28.43	73	3.48	9	10.20	4.82	94
Ak-2	0.56	1.13	39.85	34.85	87	9.43	24	12.50	9.60	77
Ak-3	0.78	1.14	37.24	34.52	93	10.52	28	18.56	14.81	80
M-1	0.24	1.57	35.39	33.78	95	10.14	29	7.67	7.67	100
M-2	0.38	1.58	34.10	31.92	94	14.35	42	9.90	7.79	79
M-3	0.49	1.58	36.15	30.10	83	17.32	48	11.86	10.02	84
M-4	0.61	1.58	36.74	29.62	81	22.39	61	13.38	12.12	91
M-5	0.69	1.58	34.12	28.56	84	24.50	72	14.49	13.34	92

続いて、軽量気泡コンクリートであるエースライト(ACE)およびエスカリュウ(ES)について比較する。両者はともにケイ酸カルシウムを主成分とするが、水熱合成条件が異なるため、Fig. 5に示すとおり鉱物組成が異なっており、エースライトにはゾノトライトおよびカルサイトが、他方、エスカリュウには石英およびトバモライトが同定された。エースライトおよびエスカリュウのケイ酸可溶率はそれぞれ45および32%、ケイ水溶率はそれぞれ61および23%であった。高炉スラグと比較すると、軽量気泡コンクリートには、ケイ酸可溶率は低いケイ酸水溶率が高いという特徴があった。この結果から、ゾノ

ライトを主成分とするエースライトのほうがケイ酸肥効の高いことが期待される。

3.2 高炉水砕スラグの再結晶化物の組成と溶解特性

高炉水砕スラグの各種再結晶化物の溶解試験の結果をTable 4に示す。水砕スラグを失透(再加熱、再結晶化)すると、ケイ酸溶解が向上することが報告されている¹¹⁾。これを確認するため、水砕スラグを1, 150℃で10分間再加熱し、徐冷再結晶化した。そのXRDパターンをFig. 6に示すが、再結晶化物にはオケルマナイト-ゲーレンナイトおよびランキナイ

ト ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) が同定された。徐冷再結晶化物 (GBS-RH) のケイ可溶率およびケイ水溶率はそれぞれ 100 および 22% であり、いずれも再加熱していないもの (GBS) と比較すると、ケイ酸溶解特性が向上した。GBS 中のケイ酸の形態が、 SiO_4^{4-} が一次的に無限連結した $(\text{SiO}_3^{2-})_\infty$ から成り、再加熱、再結晶化 (安藤ら¹¹⁾ の失透品に相当したもので、2量体の $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ から成るオケルマナイトおよび連結体の SiAlO_7^{7-} から成るゲーレンナイトへ結晶分化したことにより、オケルマナイトとして結晶化した部分の溶解がケイ酸水溶率の向上に寄与したと考えられる⁸⁾¹¹⁾。

3.1で示したとおり、ウォラストナイトのケイ酸可溶率は水砕スラグよりも低く、ケイ酸水溶率は高い。水砕スラグに SiO_2 を加えて焼成することで、ウォラストナイトを結晶化させれば、ケイ酸水溶率が向上することが期待される。再結晶化物のXRDパターンを Fig. 7 に示すが、オケルマナイト、 α -シュードウォラストナイト ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$) およびクリストバライト (SiO_2) が同定された。Ca/Si モル比が 0.89 となるように配合したので、本来クリストバライトは析出しないはずである。天然ウォラストナイトおよび高温合成ウォラストナイトと比較して、水砕スラグには Al_2O_3 が 14mass% 程度含まれることにより、オケルマナイト-ゲーレンナイトの生成に Ca が消費された結果、Ca/Si モル比が低下して相対的に SiO_2 が過剰となり、クリストバライトが結晶化したと考えられる。ウォラストナイト化物のケイ可溶率およびケイ酸水溶率は、それぞれ 81 および 19% であった。天然ウォラストナイトおよび高温合成ウォラストナイトよりも、ケイ酸可溶率は向上したがケイ酸水溶率は低下した。メリライトを主成分とする徐冷スラグのケイ酸溶解結果によれば、メリライトはケイ酸可溶率が高くケイ酸水溶率が低いので、メリライトと同様のオケルマナイト-ゲーレンナイトがより多く生成した結果であると考えられる。未処理の高炉水砕スラグと比較すると、ケイ酸可溶率は低下したが、ケイ酸水溶率は向上したため、再加熱により非晶質であったものを結晶化させることで、ケイ酸肥効が向上することが期待できる。

ビーライトの再結晶化を意図して、水砕スラグに CaO の添加率を変化させて 1,300℃ で焼成したものの XRD パターンを Fig. 8 に示す。CaO = 48mass% とした CS-1 には、メリライト、ランキナイトおよびビーライトなどが同定された。CaO = 50mass% とした CS-2 には、ゲーレンナイトおよびブレディジャイト ($\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{SiO}_4$) が同定された。さらに CaO = 52.5

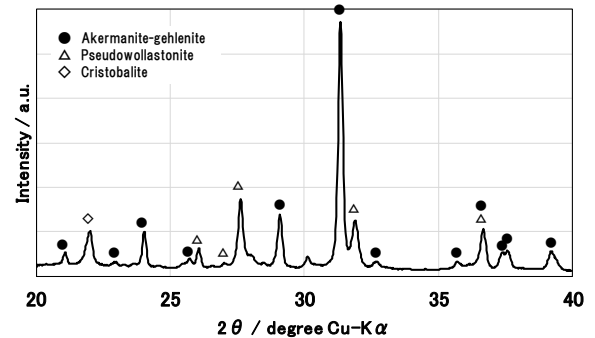


Fig. 7 XRD patterns of wollastonite composite recrystallized granulated slag with SiO_2 (SiO_2 を添加した高炉水砕スラグの再結晶化物の XRD パターン)

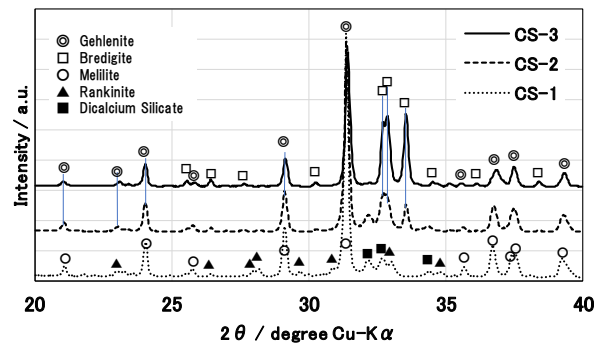


Fig. 8 XRD patterns of calcium silicate composite recrystallized granulated slag with CaO (CaO を添加した高炉水砕スラグの再結晶化物の XRD パターン)

mass% とした CS-3 は、CS-2 よりもゲーレンナイトおよびブレディジャイトのピーク強度が高くなった。CaO 濃度を 52.5mass% まで高めた場合、ビーライトのみが結晶化することを予想したが、ビーライトは同定されなかった。水砕スラグ中に、ブレディジャイトを生成するのに十分な量の MgO が存在したためであると考えられる。CS-3 のケイ酸可溶率およびケイ水溶率は、それぞれ 87 および 51% といずれもが高かった。高炉水砕スラグのケイ酸の溶解を阻害する Al_2O_3 が、ゲーレンナイトとして固定され、同時に結晶化したブレディジャイトのケイ酸溶解性が高いためであると考えられる。國西らによると、CaO = 52.5mass% のリン酸が固溶したビーライト (最もリン酸濃度が低い下水汚泥焼却灰を用いて焼成したも

の)のケイ酸可溶率およびケイ酸水溶率はそれぞれ100および79%であった¹³⁾。國西らが合成したベアライトよりもCS-3のケイ酸可溶率が劣るのは、ケイ酸の一部がゲーレンナイトに固定されたためであると考えられる。高炉水砕スラグにCaOを添加し、Ca/Si比の高いブレディジャイトを結晶化させることにより、ケイ酸肥効が向上することが期待できる。

Mg/Caモル比の異なるオケルマナイトの再結晶化を意図したAk-1, Ak-2およびAk-3のXRDパターンをFig. 9に示す。Ak-1およびAk-2はともにオケルマナイトの単相であった。MgO濃度を20mass%まで高めたAk-3にはオケルマナイト、モンティセライト(CaMgSiO₄)およびペリクレス(MgO)の三相が同定された。ケイ酸可溶率およびケイ酸水溶率は、Mg/Caモル比の増加に伴いともに増加した。特にMg/Ca比を0.78まで高めたAk-3のケイ酸可溶率およびケイ酸水溶率は、それぞれ93および28%まで向上した。メリライト中のオケルマナイトとゲーレ

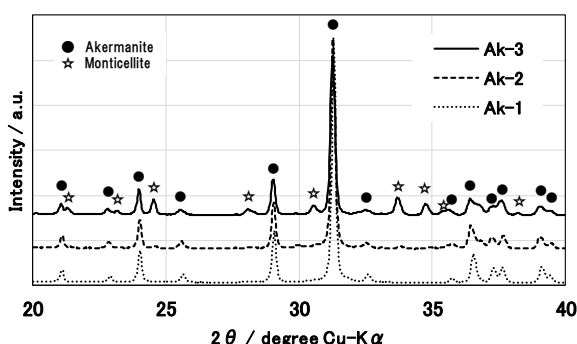


Fig. 9 XRD patterns of akermanite composite recrystallized granulated slag with MgO and SiO₂
(MgOとSiO₂を添加した高炉水砕スラグの再結晶化物のXRDパターン)

ナイトの比率とケイ酸溶解との関係については、オケルマナイトの比率が高いほどケイ酸可溶率が高くなることが報告されており¹¹⁾、本研究の結果も同様であった。ケイ酸可溶率とケイ酸水溶率とが連動するのは、Ak-1, Ak-2およびAk-3がほぼオケルマナイト-ゲーレンナイトの単相であり、この連続固溶体中にケイ酸が均一に分布しているためであると考えられる。高炉水砕スラグにSiO₂およびMgOを添加し、メリライト中のオケルマナイトの割合を高めるように結晶化させることで、ケイ酸肥効が高まることが期待できる。

メルビナイトの再結晶化を意図したM-1からM-5のXRDパターンをFig. 10に示す。MgO濃度が8mass%のM-1はオケルマナイト-ゲーレンナイトの単相であったが、MgO濃度の増加に伴い、オケルマナイトは減少し、メルビナイト、モンティセライトおよびスピネル(MgAl₂O₄)から成る混合物へと鉱物組成が変化した。リートベルト法による構成鉱物の半定量結果をTable 5に示す。MgO濃度の増加に伴う鉱物組成

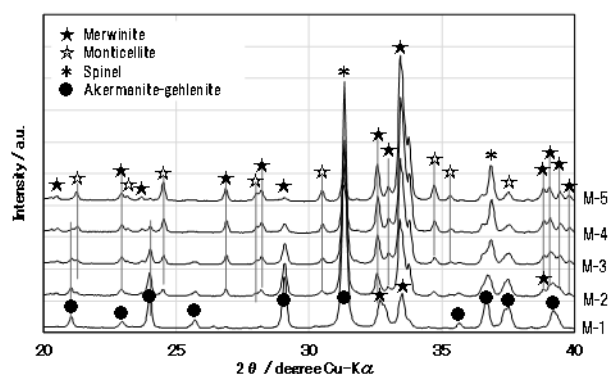


Fig. 10 XRD patterns of merwinite composite recrystallized granulated slag with MgO (MgOを添加した高炉水砕スラグの再結晶化物のXRDパターン)

Table 5 Mineral composition of synthesized merwinite composite by Rietveld analysis
(メルビナイト合成物のリートベルト解析結果)

Symbol	mass%						
	Akermanite	Merwinite	Monticellite	C ₂ S-beta	Bredigite	Spinel	Periclase
M-1	74.5	7.4	1.4	1.8	14.4	0.2	0.3
M-2	51.1	33.8	6.8	1.3	1.5	5.3	0.3
M-3	32.5	45.3	8.8	0.7	1.4	10.7	0.7
M-4	6.6	69.9	1.9	2.2	7.0	8.0	4.4
M-5	3.7	59.8	16.4	0.6	0.6	17.3	1.6

の変化を大局的にみると、オケルマナイト、ビーライト、ブレディジャイトは減少、メルビナイト、モンティセライト、スピネル、ペリクレスには増加する傾向が認められた。ところが、メルビナイトの生成が最大の70mass%となったM-4に着目すると、増加傾向であったモンティセライト、スピネルが減少、減少傾向にあったビーライト、ブレディジャイトが増加した。CaO-MgO-SiO₂三元系ダイアグラムから予測されるように、本来であればメルビナイトもしくはモンティセライトの生成量が増加するはずである。ビーライトおよびブレディジャイトが増加したことと、ペリクレスが顕著に増加していることから、メルビナイトあるいはモンティセライトが生成するための温度が不足したためであると考えられる。

メルビナイト化物のケイ酸溶解特性は、Mg/Ca比の増加に伴い、ケイ酸可溶率には減少する傾向が、ケイ酸水溶率には増加する傾向が認められた。特に、Mg/Ca比を0.69まで高めたM-5のケイ酸水溶率は79%まで顕著に向上した。MgOを含有する鉱物がメリライトから、ケイ酸溶解性の高いメルビナイトおよびモンティセライトに変化したためであると考えられる。ケイ酸可溶率の減少傾向は、メリライト中のゲーレンナイトの割合が増加したためであると考えられる。

リートベルト法の半定量結果から、Fig. 11にメルビナイトとモンティセライトの合計量と水溶性ケイ酸およびケイ酸水溶率との関係を図示する。メルビナイトとモンティセライトの合計量の増加に伴い、

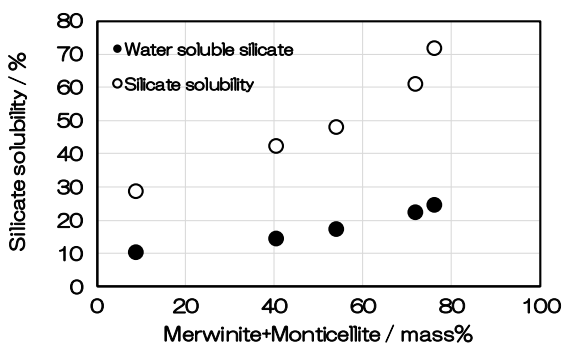


Fig. 11 Relationship between the amount of merwinite, monticellite and silicate solubility (メルビナイトとモンティセライトの合計量とケイ酸溶解性との関係)

水溶性ケイ酸およびケイ酸水溶率も単調に増加した。マグネシウムカルシウムシリケートのケイ酸溶解については、メルビナイトのケイ酸溶解がモンティセライトよりも高いことが報告されている^{14) 17) 18)}。ところが、本研究のM-4とM-5とを比較すると、M-5のメルビナイト濃度が低下しているにも関わらず水溶性ケイ酸の溶解量およびケイ酸水溶率は増加した。0.5モル塩酸で評価される本研究のケイ酸可溶率と、これらの鉱物の量比との間に明瞭な関係は認められなかったが、少なくとも水-弱酸性陽イオン交換樹脂法で評価される水溶性ケイ酸についてはモンティセライト中のケイ酸も寄与していると考えられる。高炉水砕スラグにMgOを添加し、メルビナイトおよびモンティセライトを結晶化させるとケイ酸水溶率が顕著に向上するため、より効果的なケイ酸肥効が期待できる。

4. まとめ

ケイ酸質肥料のケイ酸肥効は0.5モル塩酸に溶け得るケイ酸の量により評価されるが、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法のほうが、より実際の作物への効果を反映するとされている。本研究では、肥料取締法によりケイ酸質肥料としての利用が認められている高炉スラグ、けい灰石および軽量気泡コンクリート粉末、高炉水砕スラグの成分調整を行い種々の再結晶化物のケイ酸溶解特性を、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法により評価した。

本研究により得られた結論を以下に要約する。

(1) 高炉スラグのケイ酸可溶率は、けい灰石および軽量気泡コンクリートよりも高かったが、水-弱酸性陽イオン交換樹脂法により評価されるケイ酸水溶率はこれらを下回り22%未満であった。概して、水砕スラグよりも徐冷したものや再結晶化したもののケイ酸水溶率が高かったが、化学組成のわずかな違いが鉱物組成に反映された。高炉スラグを用いて製造される鉱さいケイ酸質肥料のケイ酸肥効の評価が定まっていないことの原因は、原料に用いた高炉スラグが非晶質であるか結晶質であるかだけでなく、化学組成のばらつきによる鉱物組成の差に起因すると考えられた。

(2) 非晶質の高炉水砕スラグを再加熱してメリライトを結晶化させることのみによっても、ケイ酸溶解特性を向上させることができるが、シリカ、カルシア、マグネシアなどを添加して、ウォラストナイト、ブレディジャイト、オケルマナイト、メルビナイト

などとして結晶化させることでケイ酸水溶率がより向上した。とりわけ、高炉水砕スラグにMgOのみを添加して、Mg/Caモル比を0.69(M-5)まで高めてメルビナイトおよびモンティセライトを結晶化させたもののケイ酸水溶性は72%にまで顕著に向上した。

以上、成分調整を行い再結晶化させることで、ケイ酸水溶率が低かった高炉スラグを、ケイ酸肥効の高い肥料に転換できることが示された。

参考文献

- 1) 金田吉弘, 高橋大悟, 坂口春菜, 金 和裕, 高階史章, 佐藤 孝. ケイ酸質肥料が登熟期の高温処理水稻の葉温・気孔コンダクタンスおよびケイ酸吸収に及ぼす影響. 日本土壤肥料学雑誌. 2010, 81(5), p. 504-507.
- 2) 宮森康雄. 低タンパク米生産におけるケイ酸の役割とその診断指標. 日本土壤肥料学雑誌. 1996, 67(6), p. 696-700.
- 3) 熊谷勝巳, 今野陽一, 黒田 潤, 上野正夫. 山形県における農業用水のケイ酸濃度. 日本土壤肥料学雑誌. 1998, 69(6), p. 636-637.
- 4) 後藤英次, 三浦 周, 野村美智子, 稲津 脩. 北海道の水田土壌における化学性の現状とその問題点. 日本土壤肥料学雑誌. 2003, 74(4), p. 475-483.
- 5) 山下耕生, 小宮山鉄平, 新妻成一. ケイ酸質資材の開発の変遷と現場での資材利用の現状. 日本土壤肥料学雑誌. 2012, 83(5), p. 613-619.
- 6) 久野智香子, 大橋祥範, 糟谷真宏. 愛知県内水田土壌の可給態ケイ酸含量及び水稻のケイ酸濃度の実態. 愛知県農業総合試験場研究報告. 2018, 50, p. 51-54.
- 7) 鉄鋼スラグ協会. 鉄鋼スラグ統計年報(平成29年度実績). 2018.
<http://www.slg.jp/statistics/report.html>, (accessed 2019-12-01).
- 8) 安藤淳平, 竹村和夫, 松島文明, 渡辺正人. 高炉さいと製リンさいのケイ酸の溶出(各種鉱さいの構造・溶解性と肥効(第2報)). 日本土壤肥料学雑誌. 1982, 53(4), p. 299-305.
- 9) Naoto Kato; Naoto Owa. Evaluation of Si Availability in Slag Fertilizers by an Extraction Method Using a Cation Exchange Resin. Soil Science and Plant Nutrition. 1997, 43(2), p. 351-359.
- 10) 佐藤之信, 熊谷勝巳, 中川文彦, 長沢和弘. 水-弱酸性陽イオン交換樹脂抽出法による各種ケイ酸資材の可給態ケイ酸量評価とこれを用いた資材施用基準の策定. 日本土壤肥料学雑誌. 2005, 76(5), p. 593-598.
- 11) 安藤淳平, 竹村和夫, 三幣正巳. 製鉄高炉さいの構造・溶解性と肥効(各種鉱さいの構造・溶解性と肥効(第1報)). 日本土壤肥料学雑誌. 1981, 52(6), p. 523-529.
- 12) 島田欣二. 火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質とその応用的研究: 第23報 CaO-SiO₂系化合物のN/2塩酸溶解性. 鹿児島大学工学部研究報告. 1961. 1, p. 81-87.
- 13) 國西剛基, 戸田雅也, 美濃和信孝, 今井敏夫. 下水汚泥焼却灰を原料の一部に用いて作製した肥料のケイ酸溶出特性. 太平洋セメント研究報告. 2018, 175, p. 40-51.
- 14) 安藤淳平, 堀尾幸子, 小山泰宏. 各種鉱さいの可溶率の向上(各種鉱さいの構造・溶解性と肥効(第4報)). 日本土壤肥料学雑誌. 1987, 58(2) p. 166-171.
- 15) 安藤淳平, 池信 剛. 転炉さいの含有鉱物と溶解性(各種鉱さいの構造・溶解性と肥効(第7報)). 日本土壤肥料学雑誌. 1990, 61(4), p. 386-389.
- 16) 安藤淳平, 松野清一. 製リンスラグおよびケイ酸一石灰の構造と溶解性. 工業化学雑誌. 1959, 62(10), p. 1481-1484.
- 17) F. Engström; D. Adolfsson; C. Samuelsson; Å. Sandström; B. Björkman. A study of the solubility of pure slag minerals. Minerals Engineering. 2013, 41, p. 46-52.
- 18) I. Strandkvist; B. Björkman; F. Engström. Synthesis and dissolution of slag minerals—a study of β -dicalcium silicate, pseudowollastonite and monticellite. Canadian Metallurgical Quarterly. 2015, 54(4), p. 446-454.