

R1327

ダイカルシウムシリケート中に固溶したリンおよびクロムの局所構造解析 Local structure analysis of phosphorous and chromium ions dispersed in dicalcium silicate compound

鈴木 賢紀^a, 石田 裕也^a, 与儀 千尋^b, 小川 雅裕^b, 小島 一男^c, 梅咲 則正^a, 田中 敏宏^a
Masanori Suzuki^a, Yuya Ishida^a, Chihiro Yogi^b, Masahiro Ogawa^b, Kazuo Kojima^b,
Norimasa Umesaki^a, and Toshihiro Tanaka^a

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター, ^c立命館大学生命科学部
^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University, ^cCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University

鉄鋼精錬プロセスから副生物として生じるスラグ中に含まれるダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) は、種々の異種元素を固溶することが知られているが、複雑に歪んだ結晶構造を有する化合物であることから固溶元素の極微存在形態は明らかではない。本研究ではスラグに含まれるリンおよびクロムについて、ダイカルシウムシリケートへの固溶状態を明らかにするために、これらの成分を固溶したダイカルシウムシリケート化合物について X 線吸収微細構造の評価を行った。

It is known that slag generated in iron and steelmaking processes consist of dicalcium silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) compound, which forms solid solution with various kinds of other ionic compounds. However, local structure of dispersed ions in dicalcium silicate has been still unclear because dicalcium silicate itself forms very complex crystal structure which depends on temperature and concentration of dissolving agent. In this study, local structures of phosphorous and chromium ions dispersed in dicalcium silicate are investigated by P and Cr K-edge X-ray fine absorption structure of P- or Cr-containing dicalcium silicate.

Keywords: phosphorous resource, iron & steelmaking, dicalcium silicate, X-ray absorption fine structure.

緒言: 我が国における鉄鋼精錬ではリンを含む鉄鉱石を原料としており、鋼材からリン成分を除去するために、溶融酸化物 (スラグ) を用いた溶銑脱リンプロセスが行われている。近年、リン回収後のスラグを新たなリン資源として利用する提案もなされており、リン回収効率の向上のためにスラグへのリン固定化機構を詳細に理解する必要がある。溶銑脱リンプロセスにおいて、スラグ中にはダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 固相が生成し、一方溶鉄中のリン成分は酸化されて P_2O_5 となり、スラグ中では $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ としてダイカルシウムシリケート中へ固溶する。しかし、ダイカルシウムシリケート中に固溶したリン成分の化学形態は明らかにされていない。

一方で、Cr 成分を含むスラグからは Cr(VI) イオンの溶出が問題とされ、Cr 含有スラグの再資源化のためにはスラグ中 Cr 成分の存在形態を明らかにする必要がある。我々の最近の研究から、Cr 含有スラグの構成相であるダイカルシウムシリケートに対して、酸化性雰囲気中で Cr が価数の高い状態で固溶することがわかった⁽¹⁾。しかしながら、ダイカルシウ

ムシリケート中における Cr イオンの固溶形態は必ずしも明らかになっていない。特に、高温においてのみ生成し、歪んだ結晶構造を持つ β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を母相とした場合の Cr イオンの局所構造は不明である。

本研究では、種々の磷酸組成を持つ ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 固溶体中のリン、および Cr 含有ダイカルシウムシリケート中の Cr に対する化学存在形態を明らかにするために、これらの固溶体中におけるリンおよび Cr - K 線近傍の X 線吸収微細構造の測定に基づく局所構造の分析を行った。

実験: ダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) は温度と異種元素の固溶度によって安定な結晶構造が異なり、低温では斜方晶の整然とした構造を持つ γ 相が、高温では単斜晶の歪んだ構造を持つ β 相が安定となる⁽¹⁾。

はじめに、各種固溶体試料の母相であるダイカルシウムシリケート化合物を以下の手順によって作製した。まず、特級試薬の CaCO_3 粉末を空气中、1223K で 12h 以上焼成して CO_2 を除去し、 CaO 粉末を作製した後、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の化学量論組成に一致するように、特級試薬

の SiO_2 粉末を CaO 粉末と混合・圧粉し、空気雰囲気、1673Kで18h以上保持して空冷することによって、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を得た。

次に、上述の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を母相として、種々の磷酸組成を持つ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)固溶体ならびにCr含有ダイカルシウムシリケート試料の作製を行った。リン固溶体の場合は $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 粉末(添加量1~35 mass%)を、Cr固溶体の場合は Cr_2O_3 粉末(添加量0.5 mass%)を粉末状態の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と混合し、圧粉後に空気またはArガス雰囲気下、 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が安定となる1673Kで18h焼成し、急冷して、目的の試料を作製した。

以上で作製したP, Cr固溶体試料に対して、立命館大学SRセンター BL-10, BL-3にてそれぞれP, CrのK吸収端XAFS測定を行った。標準試料には $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、3価クロムとして Cr_2O_3 、6価クロムとして CaCrO_4 化合物を用い、目的試料と標準試料のXAFS結果を比較し、ダイカルシウムシリケート中に固溶したPおよびCrの存在形態について検討した。

結果及び考察: まず、($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)固溶体中Pイオンの存在形態について、Fig. 1にはP K吸収端XANES測定の結果を示す。磷酸濃度が1~35mass%と大幅に異なるにもかかわらず、各固溶体試料に対するXANESの結果はいずれも $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 化合物の場合と結果とほぼ同等であった。この結果から、ダイカルシウムシリケート($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)中に固溶したPイオンは正四面体の酸素4配位構造を持つSiイオンに一部置換した状態で存在するが、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 中のP局所構造と同様、隣接した Ca^{2+} イオン位置が空孔の状態であるとされる。

次に、Cr含有ダイカルシウムシリケートにおけるCrイオン近傍の局所構造について、Fig. 2にCr K吸収端XANES測定の結果を示す。本研究では特に、 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ へCrイオンが固溶した場合の存在形態および雰囲気条件の影響に着目した。Arガス雰囲気中で焼成し作製したCr含有ダイカルシウムシリケートに対するCr K吸収端XANESの結果は Cr_2O_3 の場合とほぼ同等であるが、空気雰囲気にてダイカルシウムシリケート中へCrを固溶させた場合、 CaCrO_4 の場合と同様に(Cr-O)4配位構造に対応するPre-edge peakの存在が見出された。したがって、空気雰囲気中で作製したCr含有 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体において、Crイオンは6価を含む価数の高い状態で存在する可能性が考えられる。さらに、

空気雰囲気中で作製したCr含有 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は、室温まで徐冷した場合もその相状態は安定であり、Crイオン近傍の局所構造も急冷の場合と大きな差はないことがわかった。

なお、Cr-O原子間距離の評価など、厳密な構造解析を行うためにはEXAFS測定の結果も必要であるが、本研究で測定に用いたBL-3においてはCr K吸収端に対応するエネルギー領域(約6 keV)のX線強度が小さく、EXAFS領域の正確な測定は困難であった。したがって厳密な構造的情報を得るためには、Cr K吸収端に対応するエネルギー領域においても高いX線強度を持つ放射光の利用が必要であるといえる。

文 献

[1] Y.J.Kim, I.Nettleship, W.M.Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 222.

論文・学会等発表

(1) 鈴木賢紀, 金兒晋太郎, 梅咲則正, 田中敏宏, 松井純爾, 横山和司, 野瀬惣市: 兵庫県ビームライン年報・成果集, 2 (2013) 53.

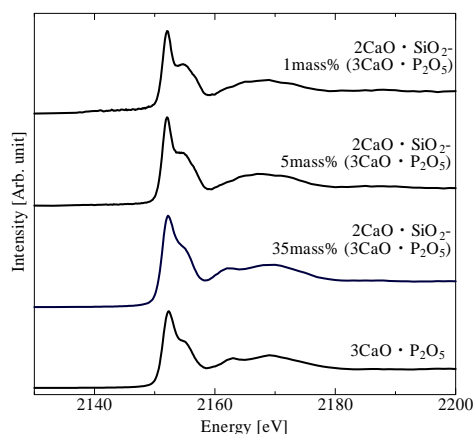


Fig. 1. P K-edge XANES spectra of ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) solid solution samples.

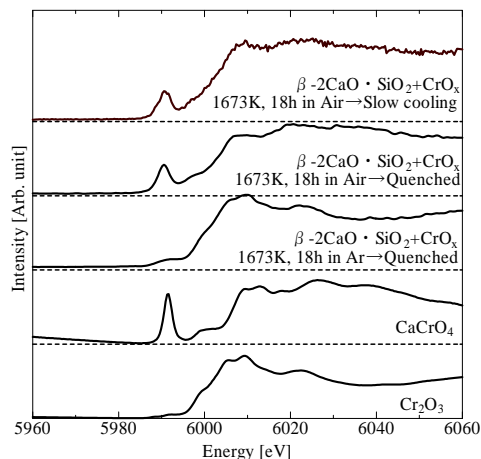


Fig. 2. Cr K-edge XANES spectra of Cr-containing β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ samples.