

強熱法を用いた製鋼スラグの 炭酸塩含有率の測定に関する一考察

大分工業高等専門学校	学生会員	○仲野 瞬	大分工業高等専門学校	正会員	佐野博昭
福井工業高等専門学校	正会員	山田幹雄	新日鐵住金 株式会社	非会員	柏原 司
新日鐵住金 株式会社	非会員	金子敏行	新日鐵住金 株式会社	非会員	澄川圭治
株式会社 製鉄鉱業大分	非会員	中村貴敏			

1. はじめに

製鉄所産副産物である製鋼スラグは、排出直後、数%の遊離石灰 (f-CaO) を含んでおり、水と反応すると水酸化カルシウムCa(OH)₂が生成され膨張現象が生じる。このため、冷却固化後の製鋼スラグを破碎、ふるい分けした後、屋外で一定期間山積みをし、遊離石灰を水や空気と反応させ、製鋼スラグを安定化させるエージングが行われている。

エージング工程を経た製鋼スラグは、路盤材料などの土木材料として有効に利用されているが、その一方でpH12程度の高アルカリ性を有することから、アルカリ水の浸出が懸念されるような環境問題も指摘されており、これを改善するために製鋼スラグに二酸化炭素を散布して炭酸化を促進させる技術が検討されている¹⁾。しかしながら、任意の状態での炭酸化の程度を数値的に表現するまでには至っていない。

この点に関連して、海野ら²⁾は、温室効果ガスの削減を目的とし、製鋼スラグの二酸化炭素固定量を調べるためにガス圧定量法を用いた炭酸塩含有量試験を行っている。

そこで、本研究では、製鋼スラグの炭酸化の進行状況を定量的に評価するために、炭酸塩含有量試験のひとつである強熱法を用いた製鋼スラグの炭酸塩含有率を求める方法について検討を行ったのでその結果について報告する。

2. 強熱法を用いた炭酸塩含有量試験の概要

炭酸カルシウムを定量する方法としては、通常、X線回折や蛍光X線分析で検量線を作成する方法が用いられる。この方法によれば炭酸カルシウムを直接確認することができるが、妨害成分や直線性の確認などの検討が必要となり、分析期間も長く、かなりの費用を要する。このため、比較的簡便な方法で炭酸カルシウムの含有量を測定できる強熱法が提案されている³⁾。ここで、強熱法とは、炭酸カルシウムCaCO₃に強熱を加えると次式(1)のような熱分解により二酸化炭素ガスCO₂を放出する性質を利用したものである。



この試験方法をさんご堆積物に適用した事例³⁾は報告されているが、製鋼スラグへの適用性について検討した例は見当たらない。

そこで、以下では、強熱法を用いた炭酸塩含有量試験の製鋼スラグへの適用性を検討するにあたって、強熱温度と強熱時間を確認するために試薬を用いた強熱試験を行ってみる

ことにした。

試験には市販の炭酸カルシウム (関東化学 (株) 試薬, 特級, 含有量99.5%以上) を用い、まず、炭酸カルシウムを恒温乾燥炉に入れて110°Cで一定質量になるまで炉乾燥し、その後、デシケータでほぼ室温になるまで冷ましたものを試料とした。なお、試料の量は、30mLのるつぼを用いて約1gとした。

強熱には電気マッフル炉を使用し、200~900°Cまで段階的に加熱した。なお、500~700°Cでは文献³⁾を参考にして20°Cずつ増加させた。さらに、強熱時間は文献³⁾を基にして4時間とし、比較のために1時間についても検討を行った。

図-1は、強熱温度 T と強熱にともなう質量減少率 L との関係を示す。図中には、併せて、計算により求めた炭酸カルシウム含有量99.5%に相当する質量減少率を示す。

図より、強熱温度500°Cまでは質量の変化はほとんど認められなかったが、540°Cを越えると質量減少率は徐々に増加し、さらに、600°C以上になると急激に増加していることがわかる。この点については、文献³⁾と同様の結果が得られた。また、強熱時間が4時間では、700°Cで炭酸カルシウムがほぼ完全に分解しているが、1時間では800°Cで分解していることになり、炭酸カルシウムの分解温度が700°Cであることを考慮に入れると、強熱時間が1時間では炭酸カルシウムが完全に分解されていないことになる。

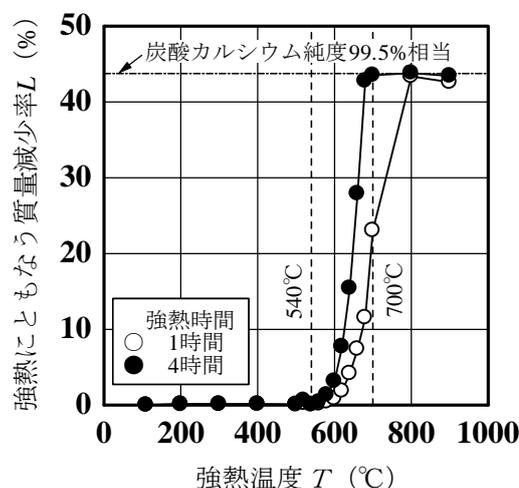


図-1 強熱温度と強熱にともなう質量減少率との関係 (炭酸カルシウム)

3. 強熱法を用いた炭酸塩含有量試験の製鋼スラグへの適用性

試験には、新日鐵住金(株)大分製鐵所産の蒸気エージングが終了した製鋼スラグを用いた。なお、製鋼スラグを実験室内に搬入した時点では含水比が約4.5%と湿潤状態にあり、保管中の炭酸化の進行を極力抑制⁴⁾するために、直ちに110°Cの恒温乾燥炉で炉乾燥を行った。

強熱法による炭酸塩含有量試験は、「強熱減量試験」(JIS A 1226)⁵⁾を参考にして行うものとした。強熱減量試験に用いる試料は、「目開き2mmのふるいに残留する粉砕が困難な土粒子は除く」と規定されているが、今回試験に用いた製鋼スラグは、粒度試験の結果より、最大粒径が37.5mmとなっており、粒径が2mm以上の粒子(礫に相当)が占める割合も71%と多いことから、2mm以上の粒子についても炭酸塩含有量試験の対象とした。

強熱法を用いた炭酸塩含有量試験を製鋼スラグに適用するにあたって、炉乾燥した最大粒径37.5mmの製鋼スラグを粒径ごとに8種類に分け、それぞれの試料から試験用試料を採取した。

るつぼの容量については、粒径2mm未満の試料では30mL、2mm以上は50mL、100mL、155mLを使用するものとした。また、試験時の炉乾燥試料の質量は、強熱減量試験⁵⁾によれば容量50mLのるつぼを用いるときは2g~10g、30mLのるつぼを用いるときは約2gと記載されているが、今回は試験結果に及ぼす試料の質量の影響を確認するために、2mm未満では1gと2g、2mm以上については10gと20gを用いることにした。

製鋼スラグの炭酸塩含有率は、110°Cで炉乾燥した製鋼スラグを温度540°Cと700°Cでそれぞれ4時間強熱し、減少した質量から計算により求めた。なお、試験はデータのばらつきを考慮に入れて3つの試料に対して行った。

図-2は、粒径 d と炭酸塩含有率 C_{Ca} との関係を示す。図より、粒径0.425mm未満では、炭酸塩含有率は、試料質量が2gで6.9%、1gで8.0%となり、粒径が小さいほど炭酸塩含有率が大きいことがわかる。これは、粒径が小さいほど比表面積が多くなるためであり、この点については解体コンクリートを用いた文献⁶⁾でも同様の結果が報告されている。

一方、粒径が4.75~9.5mmでは、強熱後の質量が増加する傾向を示した。700~800°Cでは酸化物の生成により質量が増加する場合があることが指摘⁵⁾されていることから、このような理由により強熱後の質量が増加したものと推察される。なお、粒径が9.5~37.5mmでは試料中に含まれている空気(ガス)が温度540°Cでの強熱中に膨張し、試料が破裂して試験を行うことができなかった。

表-1は、粒径加積曲線より求めた製鋼スラグの粒径範囲(37.5mm未満)ごとの残留率、炭酸塩含有率および補正炭酸塩含有率を示す。これより、製鋼スラグの炭酸塩含有率は1.13%という計算結果が得られたことになる。

この結果の妥当性を実験的に確認するために、炭酸塩含有

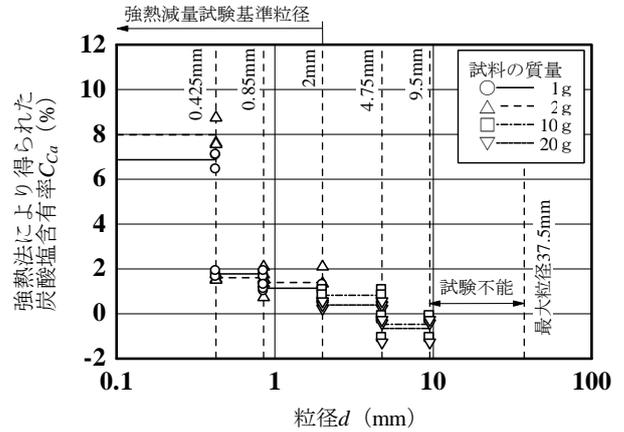


図-2 粒径と炭酸塩含有率との関係(製鋼スラグ)

表-1 製鋼スラグの粒径範囲ごとの炭酸塩含有率

粒径範囲 (mm)	残留率 (%)	炭酸塩含有率 (%)	補正炭酸塩含有率 (%)
26.5~37.5	3.0	試験不能	—
19~26.5	6.0	試験不能	—
9.5~19	19.0	試験不能	—
4.75~9.5	22.7	—	—
2~4.75	20.3	0.61	0.13
0.85~2	12.7	1.27	0.16
0.425~0.85	6.6	1.70	0.12
0.425 未満	9.7	7.43	0.72

備考 1)補正炭酸塩含有率: 残留率を考慮に入れた炭酸塩含有率

量試験が可能であった4.75mm未満の製鋼スラグ20gに対して強熱時間を4時間として試験を行った。得られた結果より、炭酸塩含有率は1.80%となり、粒径ごとに求めた補正炭酸塩含有率の合計である1.13%の約1.6倍となった。

以上の結果より、強熱法を用いた炭酸塩含有量試験によって製鋼スラグの炭酸塩含有率を求めるためには、粒径4.75mm未満の試料20gを4時間強熱する必要があるものと考えられる。詳細については、今後さらに検討する予定である。

4. まとめ

以上の結果より、強熱法を用いた炭酸塩含有量試験の製鋼スラグへの適用の可能性がある程度明らかとなった。

【参考文献】 1)堤 直人, 田中 誠, 田崎智晶, 天田克己, 久末治, 山本 充, 山田祐輝, 遠藤公一: 製鋼スラグの迅速炭酸化処理技術の開発, 新日鉄技報, 第388号, pp.99-109, 2008. 2)海野 円, 小峯秀雄, 村上 哲, 瀬戸井健一: 高炉スラグおよび製鋼スラグの二酸化炭素固定化量と生成炭酸塩量の定量的評価, 土木学会第67回年次学術講演会講演概要集, VII-108, pp.215-216, 2012.9. 3)新城俊也, 小宮康明, 宮城調勝, 与那嶺盛明: 強熱減量試験による石灰質土の炭酸カルシウム含有量の測定, 土と基礎, Vol.51, No.3, pp.32-34, 2003.4. 4)中村秀三: 炭酸化の機構に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.48, 1994. 5) (社)地盤工学会 地盤調査法改訂編集委員会編: 地盤材料試験の方法と解説—二分冊の1—, 2009.11. 6)黒田泰弘, 菊池俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定, コンクリート工学論文集, 第20巻, 第1号, pp.15-22, 2009.1.