

鉄鋼スラグ水和固化体から海水への鉄の溶出挙動に関する研究

○宮崎大学大学院 学生会員 本田 寛樹 宮崎大学工学研究教育部 正会員 尾上 幸造
宮崎大学工学研究教育部 正会員 鈴木 祥広 宮崎大学大学院 非会員 濱崎 祥大

1. はじめに

製鋼スラグは生物生育の必須元素である鉄を豊富に含んでいることから、製鋼スラグを利用した礫焼け回復技術の開発・研究¹⁾が進められている。しかし、スラグからの鉄溶出に関するデータは少なく、製鋼スラグを用いて製造する鉄鋼スラグ水和固化体²⁾(Steel-making Slag Concrete; 以下 SSC と称す)からの鉄溶出に関するデータはない。本研究はスラグからの鉄溶出に関するデータの蓄積及び SSC からの鉄溶出挙動の把握を目的として行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

使用材料を表-1 に示す。高炉スラグ微粉末の水硬性を促進させるためのアルカリ刺激材には消石灰を用いた。表-2 に多孔質型 SSC(以下 POSSC)及びポルトランドセメントを使用したポーラスコンクリート(以下 POC)の配合を示す。骨材は 10～5mm の粗骨材を使用した。水結合材比を 25%に設定し、目標空隙率は 25%とした。

2.2 スラグを用いた鉄溶出試験

粒径 5mm 以下、10～5mm、20～10mm の溶銑予備スラグ及び表-2 の配合で供試体を打設した際に生じた 10～5mm のペースト被膜スラグを用いて鉄溶出試験を行った。鉄は水に対する溶解度が極めて低いため、溶出した鉄イオンは速やかに酸化鉄や水酸化鉄に変化する。本実験では、Standard Methods に従って作製した人工海水に PDTS(鉄の比色試薬: 同仁化学製品)0.1g を溶解させた溶媒を使用した。スラグ 150g と溶媒(5mm 以下、10～5mm、20～10mm の溶銑予備スラグ及びペースト被膜スラグに対する溶媒の比率は、それぞれ 25, 20, 15, 5 倍)を 5L のポリタンクに投入し、スターラーを用いて回転速度 7.5cm/s で攪拌させた。鉄の溶出により着色した溶液を分光光度計 UV-2450(島津製作所)で測定することで鉄溶出量及び鉄溶出速度を算定した。

2.3 固化体を用いた鉄溶出試験

試験供試体は、Φ75×150mm の供試体を 3 等分にカットし、切断面をエポキシ樹脂系接着剤でコーティングした上下端面とした。

SSC の長期鉄溶出試験の流れを図-1 に示す。実験は脱型直後から海水浸漬を行う気中曝露なしの場合と脱型直後から2週間気中曝露を行う気中曝露ありの場合の2パターンで行った。気中曝露の利点として、海水浸漬初期のアルカリ溶出低減効果³⁾が挙げられる。これら養生条件の違いが鉄溶出に及ぼす影響について検討した。鉄溶出試験は 2L のポリ容器に人工海水 1.5L と SSC を入れ、浸漬開始から 72 時間後に溶液を採取し、人工海水の入替えを行い、このサイクルを 60 日間繰り返した。採取した溶液の半分は 0.45μm メンブレンフィルターで濾過し、未濾過の溶液から全鉄濃度を、濾過した溶液から溶存鉄濃度をそれぞれフェロジン法⁴⁾で測定した。また溶出試験時の攪拌回転速度は 7.5cm/s、海水 pH は 7.8～8.2 に調整(pH が 8.2 まで上昇したら、10 倍希釈の塩酸を用いて pH を 7.8 まで下げる)し、水温は 25℃で一定とした。鉄溶出速度の算定は、スラグと同様の方法で行った。また、比較用として石灰石とぼらを用いた POC-L、POC-P も同時に試験した。

表-1 使用材料

使用材料	物性値
高炉スラグ微粉末4000	比表面積: 4280cm ² /g 密度: 2.89g/cm ³
溶銑予備スラグ粗骨材	表乾密度: 2.89g/cm ³ 実積率: 55.1%, 吸水率: 5.93%
フライアッシュ	JIS II 種, 密度: 2.28g/cm ³
消石灰	密度: 2.20g/cm ³
普通ポルトランドセメント	JISR5210 普通ポルトランドセメント 密度: 3.15g/cm ³
石灰石	密度: 2.68g/cm ³ , 実積率: 58.7% 吸水率: 0.34%
ぼら	密度: 1.34g/cm ³ , 実積率: 66.5% 吸水率: 83.3%

表-2 POSSC 及び POC の配合

記号	骨材	目標 全空隙率 (%)	水結合 材比 W/B (%)	単位量(kg/m ³)					
				水 W	高炉スラグ 微粉末 BF	消石灰 CH	フライ アッシュ FA	ポルトランド セメント C	単位 粗骨材量 G
POSSC	スラグ	25%	25%	83	207	41	83	0	1561
POS-L	石灰石			76				303	1541
POS-P	ぼら			43	0	0	0	174	873

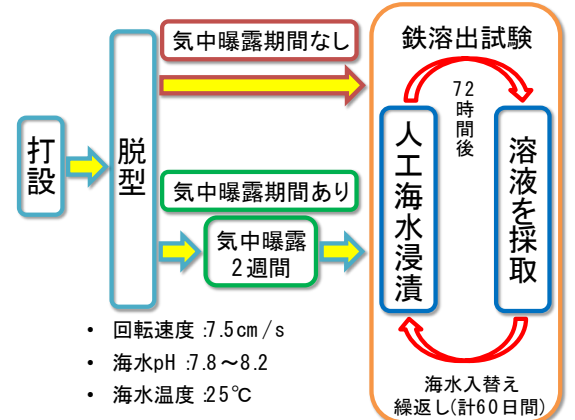


図-1 長期鉄溶出試験の流れ

3. 実験結果

図-2 にスラグを用いた鉄溶出試験の結果を示す。同グラフにおいて、開始後 2 分から 60 分までの傾きを鉄溶出速度とした。鉄の溶出量，溶出速度ともに 5mm 以下 > 10～5mm > 20～10mm となった。これは粒径が小さくなるほど単位重量当たりの表面積が大きくなることが影響していると考えられる。また，ペーストで被膜することで鉄の溶出量は終了時点で約 1/3.5，溶出速度は約 1/4 程度になったが，ペースト被膜スラグからも鉄が溶出することが確認された。このことから SSC から鉄が溶出することが示唆される。

図-3 に POSSC, POC-L, POC-P の鉄溶出試験結果を示す。POSSC から鉄が溶出することが確認できる。また，石灰石，ぼらを用いた POC からは鉄が溶出しないことから，SSC は生物生育に必要な鉄の供給源になる材料であるといえる。

図-4 に長期鉄溶出試験の結果を示す。60 日間の溶出試験において，気中曝露なしの場合の全鉄濃度は浸漬開始から 30 日目までの間に 50 μ g/L 前後まで緩やかに減少し，30 日以降は一定であった。気中曝露ありの場合の全鉄濃度も浸漬開始から 30 日目までは気中曝露なしの場合と同様の傾向を示したが，30 日目以降も緩やかに減少し，60 日経過時には 25 μ g/L となった。溶存鉄濃度は気中曝露の有無に関わらず，25 μ g/L 前後存在した。気中曝露なしの場合に比べ気中曝露ありの場合の鉄濃度はやや低いが，その差は小さく，養生条件の違いが鉄溶出に及ぼす影響は小さいと考えられる。

図-5 に SSC を人工海水に浸漬後 30 日及び 60 日経過した時点の鉄溶出試験の結果を示す。同グラフにおいて，開始後 4 時間から 72 時間までの傾きを鉄溶出速度とした。30 日経過時に比べ 60 日経過時の鉄溶出速度はやや小さくなるものの，鉄は溶出し続けていることが確認できた。

以上より，SSC からは長期的に鉄が溶出すると考えられる。今後は溶出した鉄の酸化沈殿を防ぎ，溶存鉄濃度を上昇させるため，腐食物質との錯体生成を利用した検討が必要である。

4. まとめ

本研究はスラグ及び SSC からの鉄溶出挙動の定量化を初めて行った。スラグからの鉄溶出量，鉄溶出速度は粒径が小さいほど大きく，表面積に依存していた。また，スラグがペーストで被膜されている POSSC からも鉄の溶出が確認できた。さらに，60 日間の溶出試験において全鉄濃度，溶存鉄濃度は一定量存在し，60 日経過後も鉄は溶出し続けることから，SSC から鉄は長期的に溶出すると考えられる。

参考文献

- 1) 山本光夫，福嶋正巳 ほか：製鋼スラグを利用した薬場再生技術における腐植物質の鉄溶出への影響，鉄と鋼，Vol.97，No.3，pp.159-164，2011
- 2) 松永久宏，小菊史男 ほか：鉄鋼スラグを利用した環境に優しい固化体の開発，コンクリート工学，Vol.41，No.4，pp.47-54，2003
- 3) 尾上幸造，本田寛樹 ほか：鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性と力学特性に及ぼすポズランの種類および配合条件の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1577-1582，2011
- 4) Stooky,L.L：Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron, *Analytical Chemistry*, 42, pp.79-78, 1970

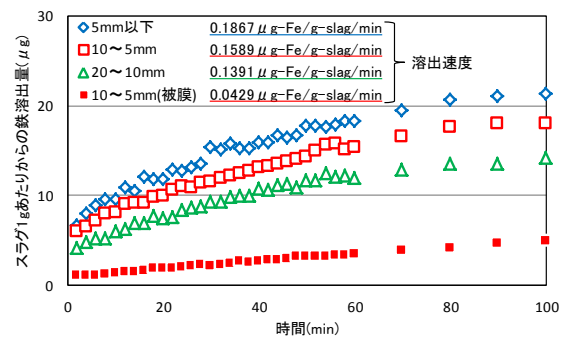


図-2 スラグを用いた鉄溶出試験結果

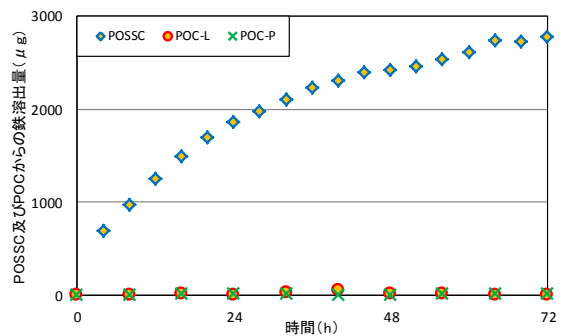


図-3 POC を用いた鉄溶出試験結果

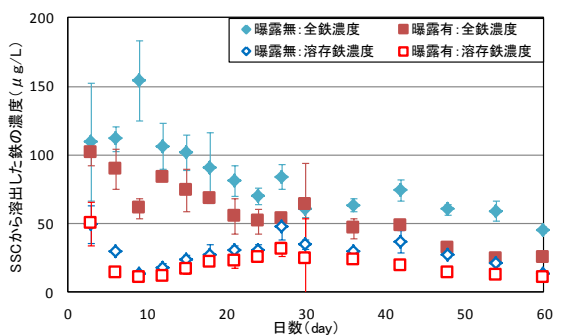


図-4 長期鉄溶出の試験結果

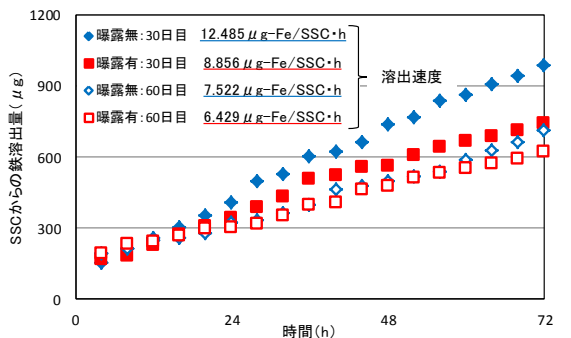


図-5 30 日及び 60 日経過時の鉄溶出試験