

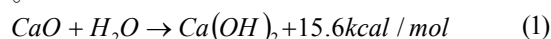
室内エージング試験における製鋼スラグの pH 低減効果

明石工業高等専門学校 学生会員 ○野本 拓哉
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 金子 敏行
株式会社 製鉄鉱業大分 非会員 中村 貴敏

明石工業高等専門学校 正会員 佐野 博昭
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 澄川 圭治

1. まえがき

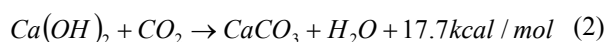
製鉄所より発生する主な副産物として製鋼スラグがある。製鋼スラグには、排出直後、数%の遊離石灰 (f-CaO) が含まれており、水と反応すると次式(1)に示すように発熱して水酸化カルシウム Ca(OH)_2 が生成される¹⁾。



CaO が水と反応することによって2倍の体積膨張が生じるため、遊離石灰を含んだままの状態では路盤材料などに用いると、施工後、膨張によって路面が隆起する恐れもあることから冷却固化後の製鋼スラグを破碎、ふるい分けした後、製鉄所構内の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処理が行われている²⁾。

エージング処理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、これを緩和するために、製鋼スラグに二酸化炭素を散布して炭酸화를促進させる「迅速炭酸化処理技術」が検討されている³⁾。

ここで、エージング処理工程中に CaO が水と反応して Ca(OH)_2 となった後、 Ca(OH)_2 は大気中の二酸化炭素 CO_2 (濃度 0.03~0.04%) と接触する機会があることより、接触の程度の差は別にして次式(2)に示すような反応を経て炭酸カルシウム CaCO_3 が生成¹⁾されている可能性が高いものと推察される。



さらに、式(2)の反応が進行しているとすれば、製鋼スラグの pH が低下していることになる。

そこで、本研究では、室内エージング試験を最長 1 年間行い、エージング日数の経過にともなう $\text{pH(H}_2\text{O)}$ 、電気伝導率、炭酸カルシウム含有率の測定を行った。この際、エージング期間中の加水および攪拌の有無が炭酸化の進行に及ぼす影響について検討を行った。

2. 室内エージング試験の概要

試験には、新日鐵住金 (株) 大分製鉄所産の排出直後の未エージング製鋼スラグを用いた。製鋼スラグの最大粒径が 37.5mm となっていることから、今回は粒径 4.75mm ふるい通過分を試験の対象とした。

採取した試料をバット (外形寸法: 間口 374mm×奥行 273mm×高さ 64mm, 容量 4.6L) に入れ、以下の要

領で室内エージング試験を行った。

表-1 は、室内エージング条件として製鋼スラグの含水比状態と攪拌の有無の組合せを示す。

室内エージング試験は、試験開始時にあらかじめ質量を測定したバットに製鋼スラグ約 3kg を入れて再度質量を測定し、加水の場合はその後 1 週間に 1 回の頻度で容器ごとの質量を測定して乾燥により減少した水の質量を求め、必要量の水を加えて含水比が均一になるようにハンドスコープで 1 分 30 秒間攪拌を行った。また、自然含水比および炉乾燥で攪拌有の製鋼スラグについては、1 週間に 1 回の頻度で 1 分 30 秒間攪拌のみを行った。室内エージング日数としては、最長 360 日とした。

所定の日数が経過した時点で試料を採取し、含水比 w 、 $\text{pH(H}_2\text{O)}$ 、電気伝導率 χ 、炭酸カルシウム含有率 C_{Ca} を測定した。

3. 加水および攪拌操作が製鋼スラグの炭酸化挙動に及ぼす影響

図-1 は、室内エージング日数の経過にともなう

表-1 室内エージング試験時における製鋼スラグの含水比の状態と攪拌の有無の組合せ

含水比の状態	攪拌の有無
自然含水比 w_n (採取時の状態)	無
	有
炉乾燥 $w=0\%$ (採取後、直ちに 110°C で炉乾燥)	無
	有
1 週間に 1 回加水 ($w=3\%$)	有
1 週間に 1 回加水 ($w=7\%$)	有

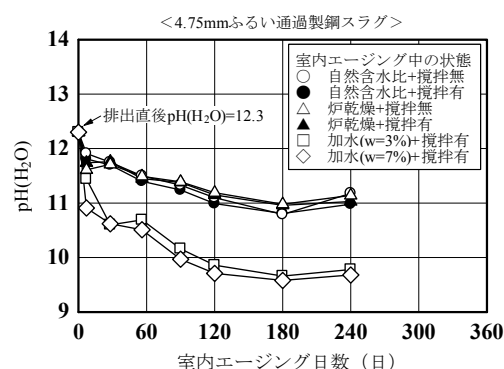


図-1 室内エージング日数の経過にともなう $\text{pH(H}_2\text{O)}$ の推移

pH(H₂O)の推移を示す。図より、排出直後の製鋼スラグの pH(H₂O)は12.3 とアルカリ性を呈しているが、エージング日数の経過にともなういずれの条件下でも pH(H₂O)が低下していることがわかる。

ここで、pH(H₂O)の推移に及ぼす含水比の違いに着目すると、自然含水比状態（記号○●）と炉乾燥状態（△▲）で室内エージング試験を行った場合、攪拌の有無によらず pH(H₂O)は徐々に低下し、180 日時点で pH(H₂O)11 程度を示しており、排出直後の pH(H₂O)と比較すると約 1.3 低下していることになる。

一方、加水条件下（w=3%, 7%）の製鋼スラグでは、w=3%（□）は排出後 1 週間で pH(H₂O)が 11.4、w=7%（◇）は 10.9 と pH(H₂O)が 0.9~1.4 低下しており、エージング初期段階（1 週間）では含水比の高い方が pH(H₂O)の低下割合は大きいことがわかる。しなしながら、28 日以降では含水比の違いによる差はとくに認められず、両者とも日数の経過にともなう pH(H₂O)は徐々に低下しており、180 日時点では pH(H₂O)9.6 となり、排出後の pH(H₂O)12.3 と比較すると約 2.7 低下したことになる。

なお、180 日以降、僅かに pH(H₂O)が高くなる現象が認められたが、これは製鋼スラグ粒子の崩壊によりアルカリ分が溶出した可能性も考えられるため、現在原因を確認中である。

これより、エージング中の含水比の高低により「pH 低減効果」に差が生じていることから、pH の低下には水の存在が必要不可欠であることが明らかとなった。

図-2 は、エージング日数の経過にともなう電気伝導率 χ の推移を示す。図より、排出直後の製鋼スラグの χ は 282.3mS/m と高い値を示しているが、エージング日数の経過にともなう pH(H₂O)と同様に電気伝導率は小さくなっていることがわかる。

図-3 は、エージング日数の経過にともなう炭酸カルシウム含有率 C_{Ca} の推移を示す。図より、排出直後の炭酸カルシウム含有率は 1.7%であったが、エージング日数の経過にともなう増加していることがわかる。

ここで、 C_{Ca} の推移に及ぼす含水比の違いに着目すると、自然含水比状態（記号○●）と炉乾燥状態（△▲）で室内エージング試験を行った製鋼スラグは、攪拌の有無によらず 28 日経過時点で 2~2.5%と増加しており、その後はデータにばらつきが認められるものの、僅かに増加する傾向が認められる。

一方、加水条件下（w=3%, 7%）の製鋼スラグでは、w=3%（□）は排出後 240 日では C_{Ca} が 2.7%、w=7%（◇）は 4.6%と増加していることがわかる。

図-4 は、炭酸カルシウム含有率 C_{Ca} と pH(H₂O)との関係を示す。図より、炭酸カルシウム含有率が増加すると pH(H₂O)は低下しており、両者の間には図に示すような相関性の高い直線関係が成立している。

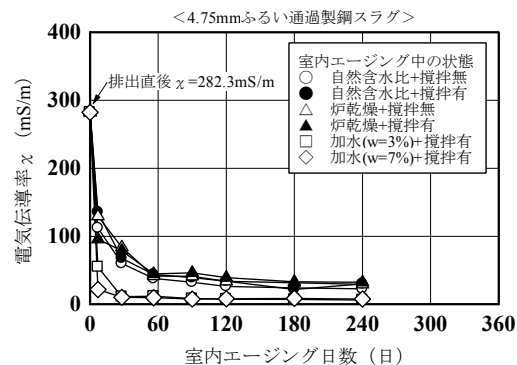


図-2 室内エージング日数の経過にともなう電気伝導率の推移

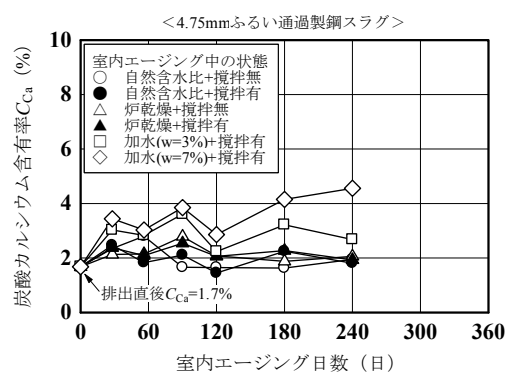


図-3 室内エージング日数の経過にともなう炭酸カルシウム含有率の推移

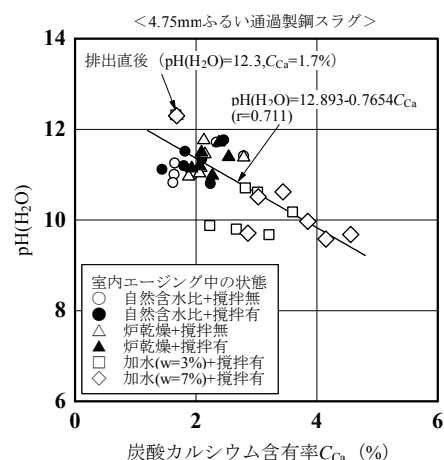


図-4 炭酸カルシウム含有率と pH(H₂O)との関係

4. まとめ

室内エージング処理を施した製鋼スラグの炭酸カルシウム含有率と pH(H₂O)の間には直線関係が認められ、炭酸カルシウム含有率の増加にともない pH(H₂O)が低下することが明らかとなった。

【参考文献】1) 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，技報堂出版，1996. 2) 鉄鋼スラグ協会・製鋼スラグ共同研究委員会：製鋼スラグ路盤設計施工指針，1985. 3) 堀井和弘，堤 直人，北野吉幸，加藤敏朗：製鋼スラグ処理と資源化技術，新日鉄技報，第 394 号，pp. 125-131，2012.