

マグネシウムの緩衝作用を考慮した沈降スラグの pH 予測モデル

日本大学工学部土木工学科 学生会員 ○齋藤 圭一
日本大学工学部土木工学科 正会員 金山 進

1. はじめに

転炉系製鋼スラグは、高炉で鉄鉱石から取り出される「銑鉄」と呼ばれるものから、転炉にて鋼を生成する際に、余分な鉄以外の成分を熔融状態から分別し冷却することで生成される。このスラグの特徴として、リン酸塩・窒素化合物の溶出低減や硫化水素の発生抑制の効果が、海域の青潮や富栄養化の防止に繋がることなどが挙げられ、これを利用して浅場を造成することは、循環型社会の促進と海域の環境創造という2つの側面から役立つとされる。

図-1のような浅場造成の施工の際、製鋼スラグを海水に投入することで、カルシウムイオンが溶出し pH に影響を与えることが予想されるが、着底直前までの沈降中スラグによる沈降経路内の pH 変化予測については、結城¹⁾の研究にて解析されている。そこで本研究では、新たに肴倉²⁾の pH 緩衝モデルを用いることで、pH 変化の予測精度を向上させることを目的として検討した。なお、今回用いる pH 緩衝モデルが結城¹⁾のものよりも精度が向上するという根拠は、ホウ酸と炭酸マグネシウムを考慮した場合、計算値で実測値をより良好に再現可能という結果が肴倉²⁾の研究で明らかにされているためである。

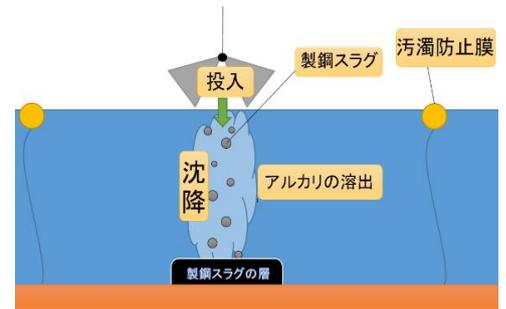


図-1 浅場造成の概要図

2. 単粒子沈降モデルとは

玉貴³⁾の関係式における製鋼スラグの単位表面積から溶出するアルカリ度発生量は、流速 u の $1/3$ 乗に比例する。単粒子沈降モデルでは流速 u を粒径 d (cm) のスラグの沈降速度 w (cm/s) として考え、水深 h (m) の水柱に空隙率 λ 、厚さ T_h (m) のスラグ堆積層を形成する場合の沈降経路内に溶出するアルカリ度増加量 C_A (mol/L) を算出する。沈降速度 w (cm/s) は沈降速度の運動方程式から求めるが、スラグは球形を仮定したため付加質量係数 C_M は 0.5 とし、海水の比重は 1.03 、スラグの比重は 2.65 、抵抗係数 C_D は池田⁴⁾を用いて検討した。

3. アルカリ度とは

本研究におけるアルカリ度は $[D_{C-A}]$ 、結城¹⁾におけるアルカリ度は ALK とし、 $[D_{C-A}]$ と ALK の関係については式(1)に示し、 Mg_T は全マグネシウムを表す。アルカリ度とは海水中の保存量である強塩基から強酸を引いた値であり、本研究ではその値から水素イオン活量を求めることで pH を検討した。ここで用いる保存量とは、他のイオン濃度の変化による影響を受けないものであり、海水中の電化バランス式(2)における左辺の値を示す。また(1)、(2)式における $[]$ は各化学種モル濃度を示す。

$$[D_{C-A}] = [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2BO_3^-] - 2[Mg^{2+}] \quad (1)$$

$$ALK = [D_{C-A}] + 2Mg_T \quad (2)$$

4. 解析方法

pH 変化予測には、スラグ投入後の $[D_{C-A}]$ から多変数のニュートンラプソン法を用いて水素イオン活量を求める。ニュートンラプソン法における算定は、変数 x_1, x_2 をそれぞれ水素イオン活量と炭酸イオン濃度として計算した。 $[D_{C-A}]$ はスラグ投入前の海水中アルカリ度 C_0 と単粒子沈降モデルを用いて求められる沈降中スラグから溶出するアルカリ度増加量 C_A を足した値となり、初期海水 pH(8.0, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5) 水深(5, 7, 10, 12, 15m) スラグ粒径(5, 10, 20, 50, 100mm) の各条件で検討した。本研究で用いた「炭酸マグネシウムを含む炭酸イオン系及びホウ酸イオン系の解離を考慮した pH 緩衝モデル」は、結城¹⁾のモデルに非保存量としてホウ酸と炭酸マグネシウムを考慮したものであり、これを単粒子沈降モ

デルに適用させることで $[D_{C-A}]$ を算出し、pH の算定を行った。

5. 検討結果・考察

水深の条件がアルカリ度に変化を与えなかったため、pH の変化予測の結果は水深が 10m の条件に限定して表-1 にまとめた。

本研究と結城¹⁾の水深 10m、初期 pH8.0 における pH 変化予測の検討結果を図-2 に示す。今回の pH 算定結果では結城¹⁾の値と比較すると、スラグ粒径 5mm で pH が 0.400 程の差があった。粒径が小さなものほど pH の値が塩基側なのは、溶出する C_A が単位体積あたりの表面積の大きさに比例するためである。

図-3 の各水深のスラグ粒径と C_A の関係について考察する。前述した通り、スラグ粒径が大きいものほど C_A の溶出量は少なくなることがわかる。しかし、水深(5,7,10,12,15m)の条件では、どの水深においても C_A の値に殆ど差は無い。これは図-4 に示したように、ある一定の水深から沈降速度が終末速度を迎えるためであると考えられ、この速度に達するにはスラグ粒径が大きなものほど沈降距離を要する。

初期 pH8.0、水深 10m の条件でニュートンラプソン法における修正計算回数ごとの pH の算定結果を図-5 に示す。計算の結果、18~21 回の修正で確定値の算出が終了した。

表-1 初期 pH ごとのスラグ投入後の pH 変化

水深10m d(mm)	初期pH8.0 pH	初期pH8.1 pH	初期pH8.2 pH	初期pH8.3 pH	初期pH8.4 pH	初期pH8.5 pH
5	8.259	8.327	8.399	8.474	8.552	8.634
10	8.112	8.198	8.284	8.373	8.463	8.555
20	8.046	8.140	8.234	8.329	8.425	8.522
50	8.014	8.112	8.210	8.309	8.408	8.507
100	8.006	8.105	8.204	8.304	8.403	8.503

6. まとめ

本研究の結果から、「炭酸マグネシウムを含む炭酸イオン系及びホウ酸イオン系の解離を考慮した pH 緩衝モデル」を単粒子沈降モデルに適用させ、初期 pH8.0、水深 10m で検討した場合、結城¹⁾の pH 変化予測結果に対して、粒径が 5mm の場合 0.400、100mm で 0.016 ほど pH の値が減少し、pH 上昇率にして約 3 割~4 割程度であった。緩衝モデルの高度化により沈降中の製鋼スラグによる pH 上昇の予測値は低下した。

謝辞

本研究に際して、鉄鋼スラグ協会より知見の提供を受けました。ここに記して深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 結城愛実(2016):海中を沈降する製鋼スラグからのアルカリ発生と pH への影響、pp.5-22
- 2) 肴倉宏史ほか(2014):水酸化物イオンに対する海水による pH 緩衝メカニズムの考察、25 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿、pp.399-400
- 3) 玉置寛典ほか(2013):回文法による製鉄スラグから海水中へのアルカリ溶出挙動、鉄と鋼 No.1、pp.42-48
- 4) 池田駿介ほか(1988):鉛直振動を受ける流体中の球の沈降速度、土木学会論文集、第 393 号/II-9、pp.57-66

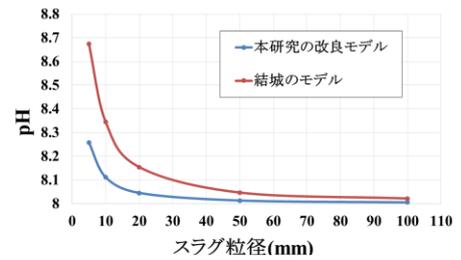


図-2 スラグ粒径と pH の関係

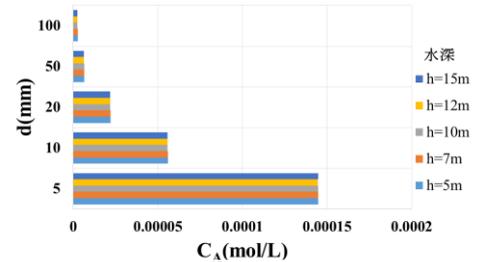


図-3 各水深の粒径と C_A の関係

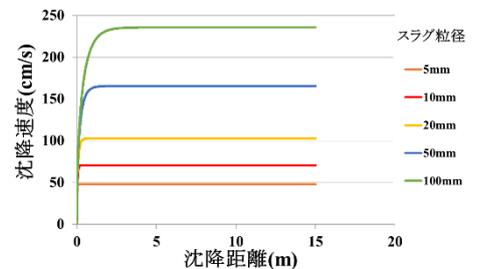


図-4 沈降速度と沈降距離の関係

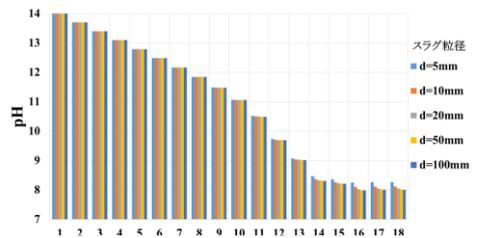


図-5 ニュートン法の収束計算