

製鋼スラグの迅速炭酸化処理技術の開発

Development of Rapid Stabilization Process for Steelmaking Slag

堤 直 人*
Naoto TSUTSUMI
久 末 治
Osamu HISASUE

田 中 誠
Makoto TANAKA
山 本 充
Takashi YAMAMOTO

田 崎 智 晶
Tomoaki TASAKI
山 田 祐 輝
Hiroki YAMADA

天 田 克 己
Katsumi AMADA
遠 藤 公 一
Koichi ENDOH

抄 録

鉄鋼製造時に副生物として発生する製鋼スラグの用途拡大に向けた課題の一つである、石灰成分に起因する高アルカリ水の溶出抑制に対して、炭酸化反応のメカニズム解明に関する基礎実験を行った。この結果、反応サイトとしてスラグを湿潤状態に維持できるようにスラグへの添加水分、雰囲気相対湿度、炭酸ガス供給速度等を制御することにより常温下でも短時間に炭酸化反応が進行し、スラグとガスの接触が十分に確保されれば、実機規模でも数時間で炭酸化処理が可能であることが各製鉄所での炭酸化試験から確認された。

Abstract

Fundamental experiments concerning about carbonation of steelmaking slag have been examined to solve the high pH water problem caused by alkaline contents from slag. We can find that slag carbonation reaction proceed easily at room temperature under the optimized conditions for additional water content to the slag, relative humidity of atmosphere and flow rate of gas containing CO₂. And we can also confirm that slag carbonation will be finished in a few hours even in the full-scale experiments in the works.

1. 緒 言

鉄鋼製造時に副生物として発生する製鋼スラグの用途拡大に向けた課題の一つに、含有成分のうち遊離石灰とも称する可溶性石灰(以下、f-CaOと略す)に起因する高アルカリ水の溶出抑制(海域利用時の白濁抑制)が挙げられる¹⁾。このf-CaOを不溶化(無害化)しうる手段である炭酸化処理は古くから試みられてきたが、本現象を利用したスラグ固形化に関する報告²⁻⁵⁾が多く、そもそも炭酸化反応の速度論的な検討⁶⁻⁷⁾は数少ない。

そこで著者らは、実用化レベルでの製鋼スラグの効率的な安定化処理プロセスの構築を目的に、従来の炭酸化に関する知見のレビューから、改めて反応速度に及ぼす各種操作因子の影響に関する基礎実験⁸⁻⁹⁾に着手、反応メカニズムをほぼ明らかにし、さらにスケールアップ実験¹⁰⁾を経て、常温下でも迅速に炭酸化する技術を確立するに至った。

2. 従来知見のレビュー

製鋼スラグの炭酸化は、1999年にNKK(現JFEスチー

ル)から“マリブロック”と称する大型ブロック化が報告²⁾されたが、スラグの固形化に関してはこれ以前に下記のように複数の報告がある。

東京工業大学 近藤ら³⁾: 転炉スラグを水で練って圧縮成形後、炭酸ガス養生して固形化(1977)

新日本製鐵 春名ら⁴⁾: 転炉スラグ微粉体を水で混練後、炭酸化処理し硬化現象を調査(1979)

NKK 小山ら⁵⁾: 転炉スラグ微粉末を湿潤状態で加圧成形後、低CO₂濃度ガスで硬化体化(1980)

これらはいずれも、炭酸化により転炉スラグが固形化する現象に関する報告であり、炭酸化反応の速度に関する技術的検討には乏しい。

炭酸化速度について、製鋼スラグ以外に対象を拡大して調べると、1989年に東京工業大学の島、大門ら⁶⁾がセメント中性化の視点からセメント硬化体の二酸化炭素吸収速度を報告しているが、試料の乾燥状況と雰囲気相対湿度が炭酸化にどのように影響するかの検討であり、反応速度の支配因子までは触れられていない。

さらに遡ると、1968年に九州工業技術試験所の松田、山

* 環境・プロセス研究開発センター 無機材料研究開発部 主幹研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2118

田⁷⁾が、消石灰Ca(OH)₂の炭酸化速度に及ぼす共存水分ならびに雰囲気相対湿度(以下、RHと略す)の影響に関する報告をしている。これによれば、共存水分が低い(3%)場合、雰囲気相対湿度が炭酸化速度に影響し、RH = 100%では80%に比べて速度が倍増し、2gの消石灰が7日でほぼ100%炭酸化し、更にこのRH = 100%の条件下で消石灰に水を添加すると速度が増加し、水分量25%近傍で最も炭酸化が速く、反応完了が7日から3日にまで短縮する、との興味深い報告がなされている。

3. 実験方法

上記のように、消石灰の炭酸化反応に水の存在および雰囲気相対湿度が影響することは判明しており、本現象が製鋼スラグの炭酸化反応にも当てはまるかどうか、これらを変化させて反応に伴う製鋼スラグの重量変化を逐次測定できれば、炭酸化反応の支配因子を分離・解明することが可能であることが伺われた。そこで、まず製鋼スラグの炭酸化挙動を観察できる100g規模の基礎実験に着手し、さらに研究室レベルでkg規模のスケールアップ実験を経て、炭酸化反応のメカニズム究明を試みた。

3.1 100g 規模の基礎実験方法

上面に10mm径の穴をあけたアクリル製チャンパー(30cm × 30cm × 50cm)の上に電子天秤(AND GX-600)を配置し、底に100meshのSUS製篩い(径45mm)が備わった市販ロートを天秤に吊るしてスラグホルダーとした。炭酸ガスは市販1級ポンペを用い、流量計から水を封入したガス洗浄瓶(1000ml)を2本、さらに容量10リットルのガス溜を介して水蒸気飽和とさせ、ボックス下部から導入する構造とした。実験データは重量と同時に、温度と湿度を逐次採取できるようにボックス内の上下2か所に温湿度モニター(T&D TD-72S)を設置した。

実験中のボックス内の相対湿度は、実験開始時にボックス内へのミスト散布と供給する炭酸ガスで、適宜、必要条件を一定に満たすように調整し、またボックス内の温度についても、基本条件は常温(20℃)に保持できるよう空調を行いながら、一部の水準では、雰囲気加熱が可能な乾燥用ボックスを用いて制御した。基礎実験装置の概要を写真1に示す。

新日本製鐵社内の製鐵所にて製造され、2か月ほど大気

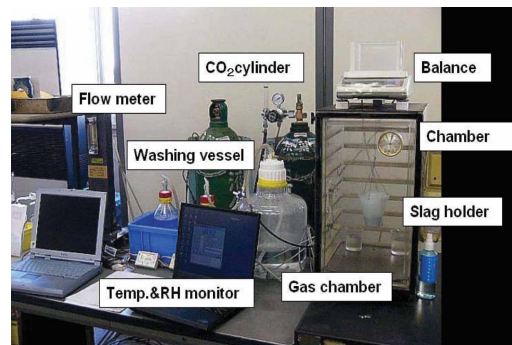


写真1 基礎実験装置概観
Summary of basic experimental apparatus

下で自然エージングされた製鋼スラグを採取し、乾燥・分級後にスラグ組成を分析した。この結果を表1に示す。f-CaOは1mm以下の粉末を含む小塊部分に多く存在することがわかったので、アルカリ溶出に関して被表面積(容量係数)の点から支配的と考えられる1mm以下のスラグを主に用いることとした。

このスラグ100gに、任意量の水分を添加してスパーテルでよく混合し、上述の容器(ロート)内にセットした後に、水蒸気飽和の炭酸ガスを任意量流して、反応に伴うスラグの重量を逐次測定した。また、反応後のスラグについても、f-CaO量の分析を実施した。

3.2 kg 規模のスケールアップ実験方法

内径180mm × 高さ700mmのプラスチック製外筒に、内径153mm × 高さ400mmのSUS製円筒かご状容器を内装し、この中に任意量の水分を添加した2~10kgの製鋼スラグを入れ、全体を電子天秤上にセットした。なお、SUS容器にスラグを充填する際に、高さ方向に2か所、市販の温湿度センサー(T&D TD-72S)を埋設させた。この装置の外筒底部から、上述と同様に水蒸気飽和とした炭酸ガス(市販1級)を供給して炭酸化処理を開始し、逐次、全体の重量ならびに高さ報告の温度、湿度をモニタリングした。スケールアップ実験装置の概要を写真2に示す。

いずれの実験においても、反応に伴うスラグの炭酸化率については、表1にてスラグ中のf-CaO量が既知のため、これがCaCO₃に変化するとして、増加重量Wから換算した。

$$\text{炭酸化率(\%)} = \frac{W}{\{\text{スラグ量} \times \%(\text{f-CaO}) \times 0.786\}} \times 100 \quad (1)$$

表1 実験室実験に使用したスラグの粒度別分析結果(%)
Analytical results of slag composition

	t-Fe	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	t-S	f-CaO	C/S
-1mm	16.8	39.6	15.5	2.81	4.68	1.80	0.07	2.41	0.32	5.87	2.55
1-2.5mm	18.8	40.1	18.2	3.80	3.08	2.44	0.10	2.39	0.22	2.25	2.20
2.5-5mm	19.1	39.5	19.4	4.67	2.98	2.55	0.12	2.44	0.18	1.98	2.04
5-10mm	15.6	41.6	20.0	5.64	3.07	2.84	0.14	3.84	0.17	1.37	2.08
+10mm	13.5	45.2	18.4	5.84	5.91	1.86	0.15	2.45	0.14	4.79	2.46

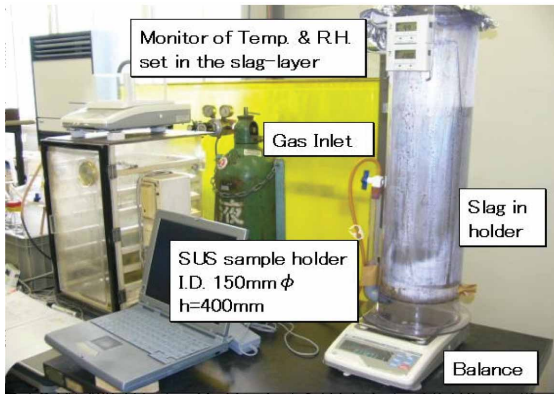


写真2 スケールアップ実験装置概観
Summary of scale-up experimental apparatus

また、f-CaO低減に伴うアルカリ溶出の抑制効果については、地盤工学会の土懸濁液のpH試験方法¹¹⁾に基づき測定を行った。

4. 実験結果ならびに考察

4.1 炭酸化速度に及ぼす諸因子の影響

(1) 雰囲気相対湿度 (RH) の影響

まず、スラグへの添加水分を20%、炭酸ガス量を0.5l/minと同一にし、ボックス内のRHを実験中、任意の値に制御した条件における炭酸化挙動を図1に示す。この図からRHが100%であれば常温下でも3時間程度で炭酸化率が100%に到達すること、またRHが80%と100%の炭酸化挙動を比較すると、松田らの報告⁷⁾と同様、6時間後の炭酸化率が倍以上も異なることがわかる。なお、図中で炭酸化率が100%を越えているが、炭酸化後のf-CaOの分析結果は0.9%と皆無ではなく、f-CaO以外にf-MgO等が炭酸化されているためと推察される。

(2) スラグへの添加水分量の影響

次に雰囲気相対湿度RHを100%に保ち、1mm以下のスラグへの添加水分量を0から30%（外掛け）に変化させた際の炭酸化挙動を図2に、同じく添加水分量を0～10%と変化させた場合の1～2.5mmの製鋼スラグを用いた際の炭酸化挙動を図3に示す。いずれの図からも、水分を添加

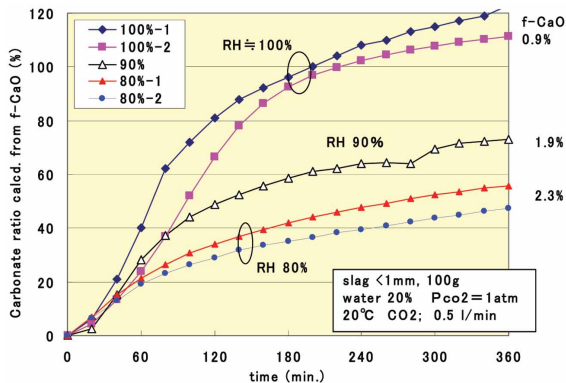


図1 炭酸化挙動に及ぼす相対湿度の影響
Influence of relative humidity on slag carbonation

しない場合には炭酸化はほとんど進行しないが、添加水分量の増加に伴い炭酸化速度が増加し、炭酸化率に応じて処理後のf-CaOも減少することがわかる。しかしながら、例えば図2において、水分を15%以上に増加してゆくと、逆に炭酸化速度が減少することがわかる。この図2および図3の結果に、炭酸ガス流量を0.2l/minと増加させた場合のデータも併せ、添加水分量に対してそれぞれ3時間後の炭酸化率をプロットした結果を図4に示す。各粒径ごとにその数値は異なるものの炭酸化反応には最適な添加水分量が存在することが明らかとなった。

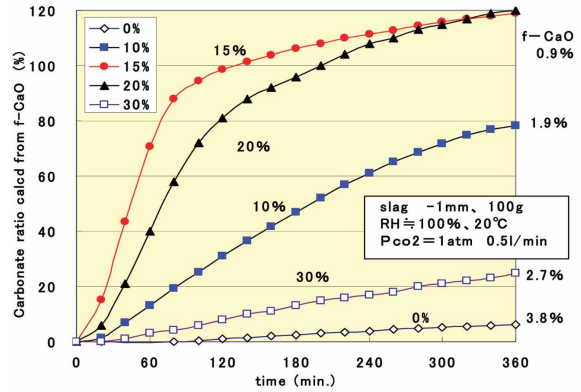


図2 炭酸化挙動に及ぼす添加水分の影響-1
Influence of additional water on slag carbonation-1

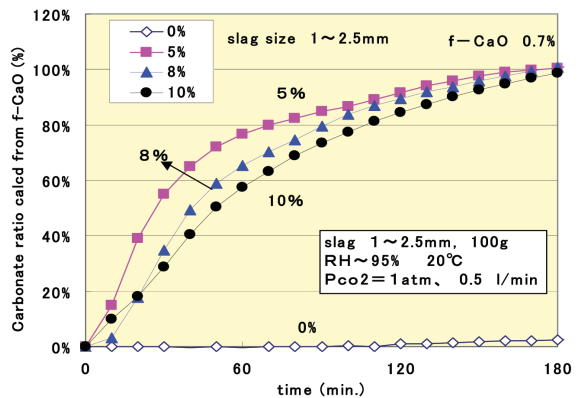


図3 炭酸化挙動に及ぼす添加水分の影響-2
Influence of additional water on slag carbonation-2

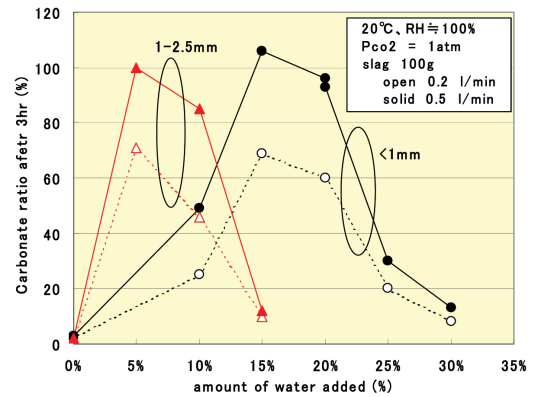


図4 添加水分と3時間後の炭酸化率の関係
Relationship between additional water and carbonation ratio after 3 hours

(3) 炭酸化反応における水分添加の意味合い

前記においてスラグに添加する水がCaOの水和に寄与しているのか、炭酸化反応に寄与しているのかをクリアにするため、松田らと同様に100meshのCa(OH)₂試薬を用いて、本装置にて水分添加有無による炭酸化挙動を観察した結果を図5に示す。この図から水和が完了したCa(OH)₂でも水を添加しない場合(図中)は少しずつ雰囲気から水分を吸収し、あるところで急速に炭酸化が進行するのに対して、水を添加すると(図中)初期から円滑に炭酸化反応が進むことがわかり、水分はスラグの水和のみならず、炭酸化反応そのものに必要であることがわかった。(図中には炭酸ガスの湿潤有無による違いも示したが、いずれの場合も炭酸ガス中の水蒸気も反応に寄与していることも併せてうかがわれる。また、炭酸化率が80%程度で反応が停滞するが、試薬の一部が既に炭酸化していたためと推定される。)

(4) 添加水分増加時の反応停滞原因について

添加水分を増加した場合に炭酸化速度が減少する理由を明らかにする目的から、1mm以下のスラグで炭酸化速度が比較的速い添加水分20%の条件で、容器の底部に蓋をして炭酸ガスが流れないようにした際の挙動を、蓋がないものならびに水分量30%のものと一緒に図6に示す。この図から、ガスがスラグ内を流れない表面反応だけの場合でも、炭酸化速度は半減する程度であるのに対して、さらに水分を30%添加した場合には、この表面反応さえも進行せず、すなわちスラグの周囲に水が過剰に存在し、ガスが通気しないと炭酸化反応は著しく停滞することがうかがわれる。セメントの中性化に関する研究で、細孔が全て水で満たされた飽水試料は二酸化炭素が拡散浸入できず、乾燥の進行とともに炭酸化反応が進行するとの報告⁴⁾もあり、本実験の結果も同様の挙動であると考えられる。

(5) 炭酸化反応の最適添加水分量の定量化

図2で炭酸化速度が最も速い添加水分量15%と幾分遅い20%(後の含水率測定で正確には22%)の処理後試料

を、100 で24時間乾燥後にホルダーから取り出した外観を写真3に示す。この写真から、20%では試料表面がペースト状のCaCO₃で覆われ、全体が固結したのに対し、15%の場合には指で触ればスラグ粒が脱落する程度の軽い結合状態であることがわかった。マリンプロックの固化には、スラグ間のキャピラリー水の存在が重要との報告²⁾もあり、本実験の1mm以下のスラグを用いた実験条件と照らし合わせると、20%程度の添加水分量でもスラグ粒子間にある厚みの水膜(自由水)が存在(偏在)しており、図6で30%のような過剰水分の条件ほどではないにしても、これら自由水の存在が、炭酸化速度を幾分なりとも減少させていることがうかがわれる。

セメントや不定形耐火物の施工(流し込み)において、ペースト状粉粒体の流動特性は重要なファクターであり、この特性には粉体に添加された混練水が大きく影響する。この混練水は、大きくは拘束水(水和水および包含水)と自由水に区分され、後者が流動に寄与する。この流し込み易さ(流動特性)を定量的に評価するためにフロー値という指標がJISで規定¹²⁾されていることから、製鋼スラグに種々の水分を添加した場合の自由水存在の評価ができると考え、タップフロー測定を試みた。タップ振動を与えた後の測定時のスラグ群の状態を写真4に示す。

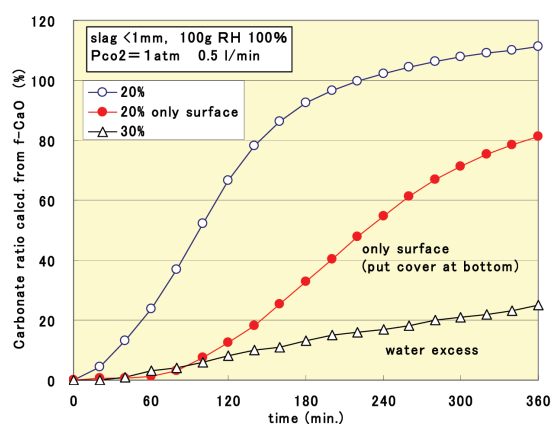


図6 ガス通気性を変化させた際の炭酸化挙動
Behavior of carbonation of slag under several gas condition

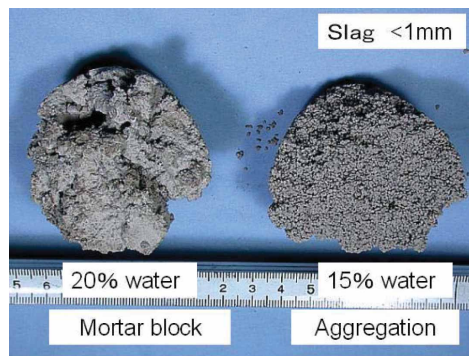


写真3 添加水分の違いによる反応後スラグ外観
Influence of additional water on outlook of slag after carbonation

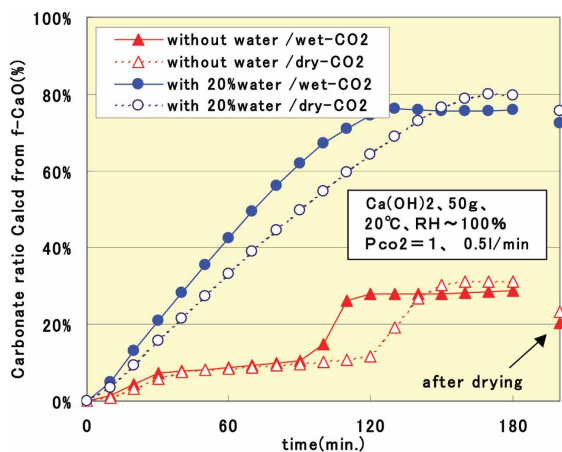


図5 Ca(OH)₂の炭酸化への水分の影響
Influence of additional water on carbonation of Ca(OH)₂

これらの写真から、10%の水分添加ではまだ湿気が感じられず、15%～20%の水分添加でスラグ粒が黒く湿潤して徐々に締め固まっていく(但し、振動を与えると成形体が崩れる)のに対し、25%以上では振動を与えても成形体が保持され、水分の増加に伴い流動性を示して自由水が存在することがわかった。この測定から得られたタップフロー値(振動付与後のスラグ群の広がり長さ)を、添加水分に対してプロットしたものを図7に示す。この図から、本実験に用いた1mm以下の製鋼スラグに関しては、添加水分23%以上でタップフロー値の測定が可能、すなわち自由水が存在することがわかり、この値は、先に写真3に示した水分20%(正確には22%)添加で自由水が存在し固結を示したこととほぼ良い合致を示す。

また、図3に示した炭酸化速度と水分の関係を照らし合わせると、この自由水が存在し始める水分値よりも8～10%程度少ない条件が、スラグ粒同士を固結させることなく、効率的に炭酸化を進めることができる最適添加水分範囲であると推察する。実際には、各種スラグ毎に気孔率や粒度分布が異なるため、炭酸化反応に最適な添加水分量はこのタップフロー試験(粗粒を含む場合にはコンクリート用スランプ評価¹³⁾)によって、自由水が存在する条件を把握すればよいものと考えられる。



写真4 水分添加量による製鋼スラグ群の流動状況
Influence of additional water on flow situation of slag

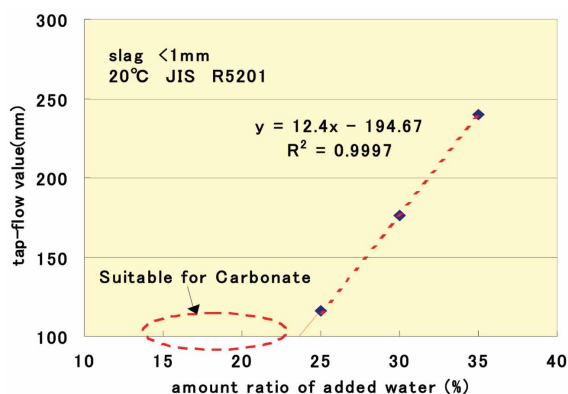


図7 タップフローから求めた自由水存在状況
Relationship between additional water and tap-flow value of slag

(6) 炭酸化速度に及ぼすガス流量の影響

1mm以下のスラグへの添加水分量を15%とし、炭酸ガス流量を変化させた場合の炭酸化挙動を図8に示す。この図から、流量を0.1 l/minから増加させると、0.5 l/minまでは流量の増加に伴い炭酸化速度が増加することがわかる。しかしながら、さらに炭酸ガス量を0.75 l/min, 0.9 l/minと増やすと、初期の炭酸化速度は増加するものの、途中でその速度が停滞し、最終の炭酸化率は必ずしも高くないこともわかった。この際、炭酸化反応の進行に伴い容器内の雰囲気温度が増加すること、また処理後のスラグを観察すると流量が0.75 l/min以上の場合はスラグ表面が乾いていることが観察された。

ここで、ガス流量増加に伴いガス流れによるスラグの乾燥が懸念されたため、炭酸ガスに代えて窒素ガスを流した場合のスラグ重量変化を測定したところ、少なくとも流量が0.75 l/minまではスラグの減量はなく、むしろ重量が増加し水蒸気飽和ガスからスラグ側に水分が供給される傾向にあることを確認できた。すなわち、ガス流れによるスラグの乾燥は生じておらず、上記の炭酸ガス流量が0.75 l/min以上の場合には、初期の急速な炭酸化反応に伴う発熱により雰囲気温度の上昇ならびにスラグ表面の乾燥が生じてしまい、スラグ表層近傍の湿潤相を介しての炭酸イオン供給が遮断され、炭酸化反応の停滞につながるものと推定される。

(7) 炭酸化速度に及ぼす温度の影響

前節にて、ガス流量増加に伴い炭酸化反応時の発熱に伴う雰囲気温度上昇が確認されたため、次に雰囲気温度が炭酸化に及ぼす影響を把握すべく、初期から温度を変更させた実験を行った。この際の炭酸化挙動を図9に示す。この図から、これまで一連の実験を行ってきた常温(20)に比べ、40、60と温度が高くなるほど途中から反応が停滞し、温度の低い方が、反応が継続できるという興味深い結果が得られた。

但し、図9中の凡例に、各温度における定常状態時のRHを記載したが、初期にボックス内のRHを100%で実験

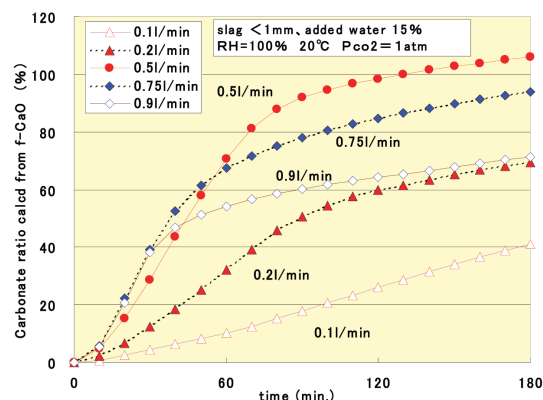


図8 炭酸化挙動に及ぼす炭酸ガス流量の影響
Influence of gas flow rate on slag carbonation

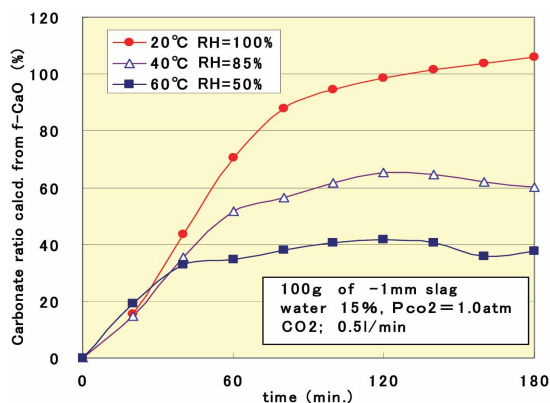


図9 炭酸化挙動に及ぼす温度の影響
Influence of temperature on slag carbonation

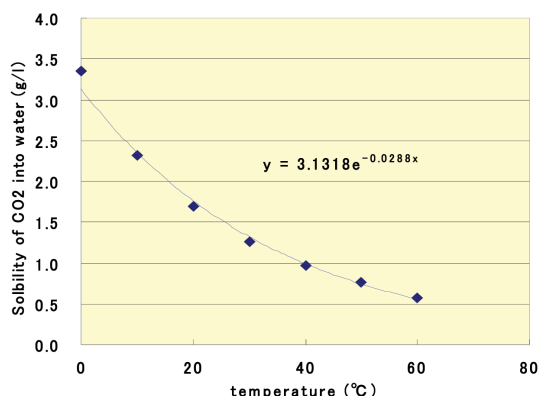


図10 温度と水への炭酸ガス溶解量の関係
Relation between temperature and solubility of CO₂ in water

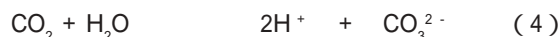
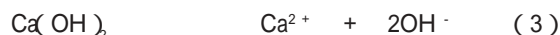
を開始しても、高温ほど徐々にRHが低下してしまい水蒸気飽和に維持できず、図1に示したようにRHが炭酸化反応に及ぼす影響が大きいことから、本現象は、温度とRHの影響が交錯した結果になっていることは否定できない。

しかし、図10に示す水への炭酸ガスの溶解量と温度の関係¹⁴⁾から、炭酸ガスは温度が低いほど水へ溶解しやすいことは周知であり、スラグ中の湿潤部分を介しての炭酸イオン供給(反応駆動力)という点から低温ほど有意であ

る、炭酸化反応そのものが発熱反応であり速度論的には低温の方が反応は進行しやすい、ならびに先述のように、低温ほど供給ガスや雰囲気相の相対湿度を飽和に維持しやすい、等を鑑みると、製鋼スラグの炭酸化反応は総合的には常温でも十分に、むしろ常温の方が優位に進行するという興味深い反応プロセスであることが判明した。

4.2 炭酸化反応のメカニズムについて

以上、種々の操作因子の影響に関する実験結果から、水分添加は明らかに炭酸化反応そのものを促進しており、本反応はスラグの水和反応を経由しながらほぼ同時に、下記のような素過程で進行しているものと推定される。



炭酸化処理後のスラグを樹脂に埋め込み、断面を研磨し、E.P.M.A.で各種元素の分布状態を測定した結果を写真5に示す。Ca-Si-O相の湿潤していたと考えられる部分にCが存在(青色)し、可溶性のCa分が炭酸化されていることや、多孔質なスラグほど内部まで湿潤し、断面のほぼ全面にCが分布していることがわかった。

この断面観察結果や反応機構から得られた重要な知見として、スラグ内部に存在する水相内でCaイオンと炭酸イオンが反応するため、固相中に比べ拡散が速く常温下でも反応が促進されること、ただし、炭酸化反応は発熱を伴うため、この水相が常時存在することが必要であり、水分の供給に雰囲気や炭酸ガス中に存在する水蒸気が関与している^{6,7)}こと等が挙げられ、すなわち製鋼スラグを常温下で迅速かつ持続的に炭酸化処理するためのポイント(必要ないし適正条件)は、以下のように整理される。

- 水相(反応サイト)確保かつ炭酸ガスの均一供給
- スラグ粒子間に自由水が存在しない水分調整
- 発熱に伴う水相欠乏の抑制かつ適宜の水分供給

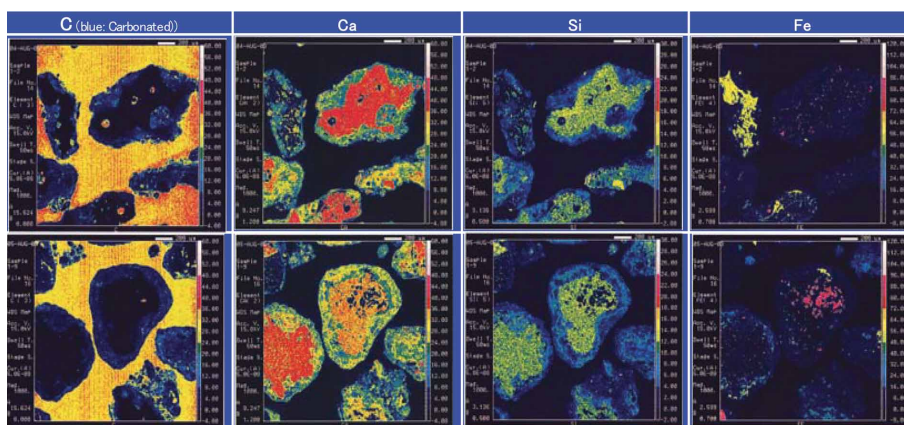


写真5 炭酸化処理後のスラグ断面の各元素分布状況(E.P.M.A.測定結果)
Distribution of each element in a section of slag particle(E.P.M.A.)

適正ガス流量ならびに相対湿度の高位確保
水中炭酸イオン濃度および相対湿度の高位維持
処理（雰囲気，ガス）温度の上昇抑制

4.3 炭酸化によるアルカリ溶出の抑制

こうして炭酸化処理がなされた製鋼スラグからのアルカリ溶出挙動を把握するため、先に図2に示した、添加水分量を変化させた場合の炭酸化処理後のスラグ10gを、海水50mlに浸漬させて6時間放置した際の状況を写真6に示す。この写真から、水分量が10%ならびに20%の場合は海水の白濁は生じず、それ以外の場合は白濁が生じる結果となった。

海水白濁が生じる条件を把握すべく、炭酸化処理を行ったスラグを含む種々のf-CaO量のスラグを海水に浸漬し、f-CaO量と海水のpHならびに白濁の有無を整理した結果を図11に示す。この図から海水のpHがほぼ9.5以上の場合に、白濁が発生することがわかるが、この理由としては図12に示す海水中の種々のイオンの溶解度とpHの関係¹⁵⁾から、pHが9.5以上ではMg²⁺イオンの溶解度が減少してMg(OH)₂として析出するためであると推察される。

炭酸化有無の製鋼スラグならびに比較材として高炉水砕スラグを、液固比3のさらに厳しい条件で海水に浸漬した

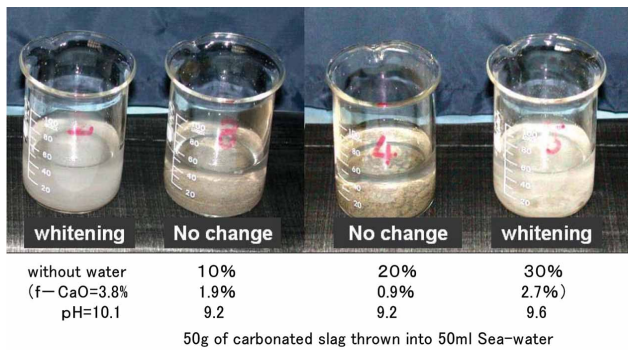


写真6 各種炭酸化スラグ海水浸漬時の白濁発生状況
Influence of carbonation for slag on whitening of sea water

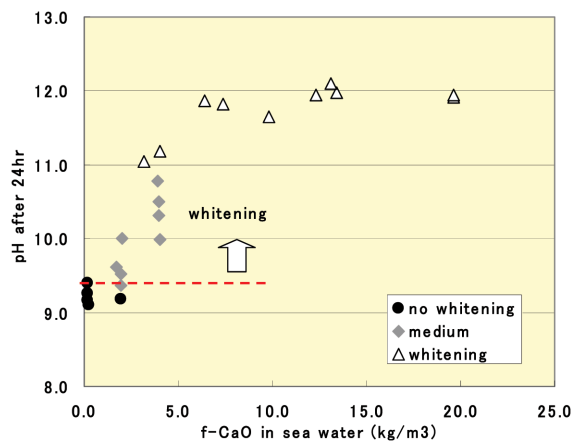


図11 スラグ海水浸漬時のf-CaOとpHの関係
Relationship between f-CaO contents and pH in sea water

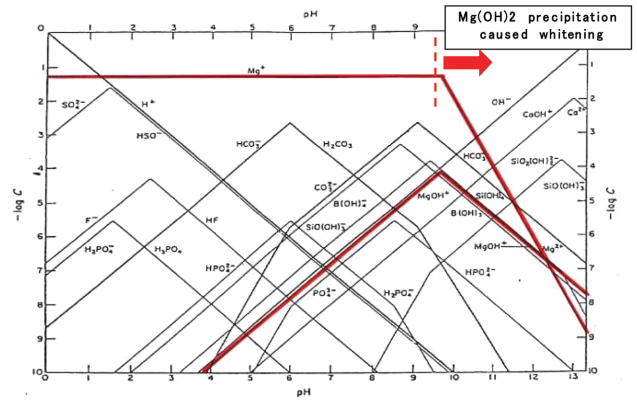


図12 海水のpHと各種イオンの溶解度の関係
Relationship between pH value and content of several ion

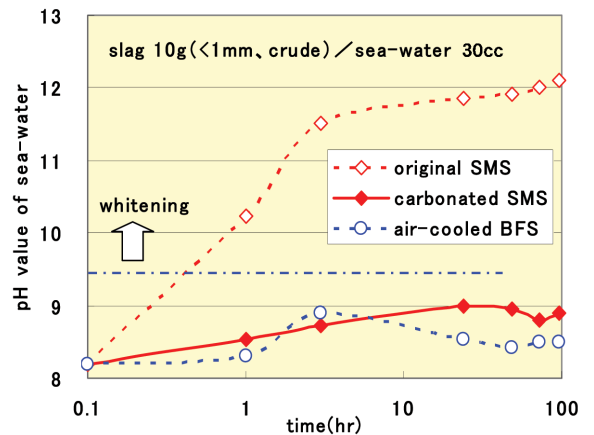


図13 各種スラグからのアルカリ溶出状況
Behavior of alkaline elution from several slag

際の経過時間とpHの関係を図13に示す。炭酸化処理スラグからのアルカリ溶出挙動は、高炉水砕スラグとほぼ同様で96時間を経過してもpHが9.5以下であり、十分に海水白濁の抑制が可能であることが確認された。

4.4 スケールアップ実験による反応所要時間の検討

前節まで、スラグの炭酸化反応が常温下でも十分に行えることは平衡論的に把握できたが、一般的にスケールアップに伴いトータルの反応に要する時間は増大するためこの度合いを定量化する目的で、また図14に示すように、小

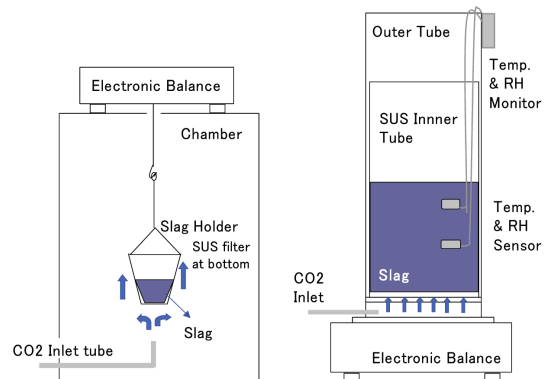


図14 実験装置の違いによるガス流れの模式
Image of gas flow under several experimental apparatus

規模実験方法ではボックス内に底部からガスを導入したため、容器内スラグにどの程度のガスが流れているかが厳密には把握できていないという指摘もあり、導入したガスが全てスラグ内を通過する構造としたkg規模の実験に移行した。

(1) 炭酸化速度に及ぼす添加水分やガス流量の影響

初めに、2及び4kgの細粒スラグ(1~5mm)を用いて、小規模実験と同様に添加水分やガス流量を変化させた場合の炭酸化率の経時変化を図15, 16に示す。図15からスラグ量が2kgの場合に添加水分が7.5%と多すぎると初期の炭酸化速度が遅くなることや、図16から最適添加水分5%の場合、炭酸ガス流量増加に伴い炭酸化速度も増加するもののガス流量が多すぎても途中から反応が停滞するなど、先の基礎実験で得られた知見と同様の現象が見られた。

また、100g規模の実験では炭酸化がほぼ完了するまでに120分程度を要していたのに対し、スラグ量を20倍以上に増加させたにもかかわらず約40分程度と、より短い時間で完了することも判明した。

図17には、この実験においてスラグの高さ方向2か所

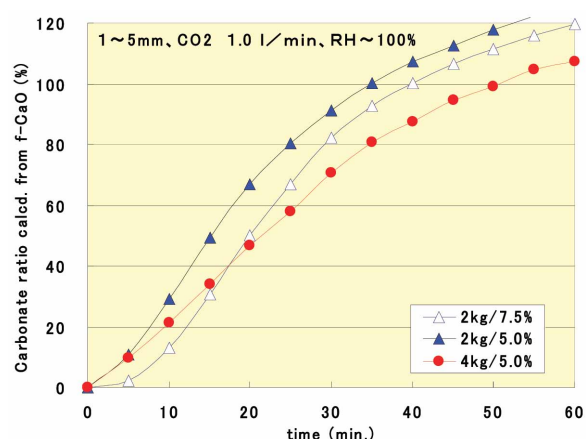


図15 炭酸化挙動に及ぼす水分の影響
Influence of additional water on slag carbonation

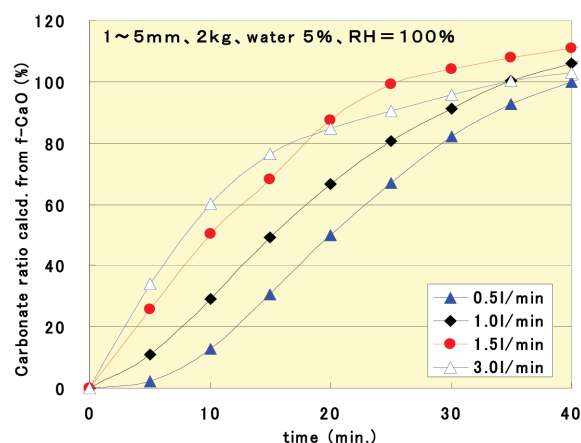


図16 炭酸化挙動に及ぼすガス流量の影響
Influence of gas flow rate on slag carbonation

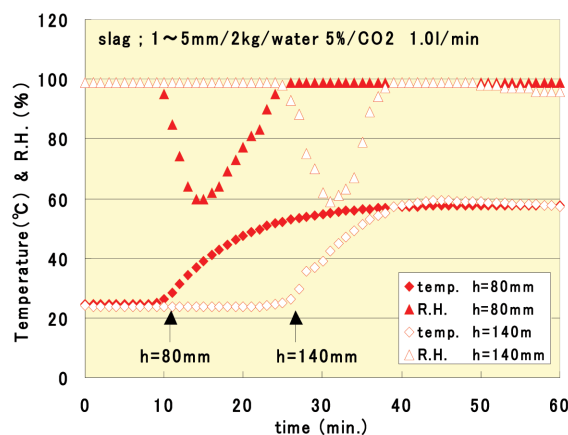


図17 炭酸化処理時の温度、RHの挙動(2kg)
Behavior of temperature and RH during carbonation (2kg)

に設置したセンサーで測定した温度と相対湿度の経時挙動の例を示す。この図から、実験開始から約10分後に、底部から約80mmのセンサー部にガスが到達することで周辺スラグの炭酸化反応が始まり、反応に伴う発熱によって、雰囲気温度の上昇ならびに相対湿度の一時的低下と回復(反応の終了)が観察された。さらに約25分後には底部から140mmの上部センサー部でも全く同様の挙動が観察され、すなわち、スラグの充填層内をガスが徐々に上昇することによって炭酸化の反応サイトが移動していることや、ある部分での炭酸化は約15分程度と非常に短い時間に起こっていること等が明らかとなった。

(2) 炭酸化反応に必要な炭酸ガス流量(原単位)について

そもそも100g規模の基礎実験時には、スラグを入れた容器を専用チャンバー内に吊り上げてチャンバー内に炭酸ガスを導入したため、容器内スラグにどの程度のガスが流れているかは全く把握できない状況であった。これに対し、図16に示したように、本実験でも基礎実験と同様、ガス流量増加に伴い炭酸化が停滞するという現象が観察された。また、図16の条件での炭酸ガス原単位は、最大で約60Nm³/t-slagであり、スラグ中f-CaOの減少量からマスバランスを求めても、炭酸ガス利用率は未だ50%程度と低い状況にあることがわかったため、次に0~25mmの粒度分布を有する未分級のスラグを10kgまで増量させた実験を行った。この実験のスラグ内高さ方向で測定した温度、湿度の経時変化を図18に示す。

この図18から、微粉分を含むスラグで、かつ増量に伴い静圧が増加したこと等によるものと推定されるが、改めてスラグ層中を炭酸ガスがゆっくり上昇する反応挙動が観察され、見かけのガス上昇速度で8~10mm/min程度の条件下であれば、反応ゾーンがスラグ層の下から上に移動し、スラグ量が10kgの規模でも1時間程度で炭酸化反応がほぼ完了することが判明した。

すなわち、本開発技術における炭酸化メカニズムの基本反応は、スラグ中に含まれる水相内でのCaイオンと炭酸

イオンの気液反応であるため、反応界面となる湿潤スラグと炭酸ガスが効率よく接触する状況が確保できれば、スケールアップ時でも極端な反応時間の増大にはつながらないという興味深い事象が確認できた。

さらに、同一ガス流量条件下でスラグ量を 2 kg から 5 kg と増加させた場合の炭酸化反応に伴う重量増加量を図 19 に示す（ここで絶対値を用いたのは、炭酸化率表示で

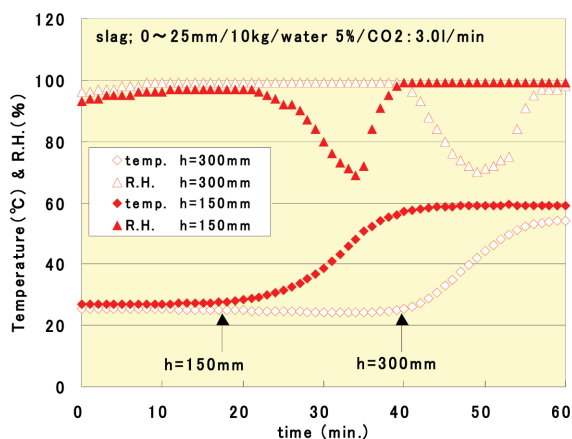


図 18 炭酸化処理時の温度、RHの挙動 (10kg)
Behavior of temperature and RH during carbonation (10kg)

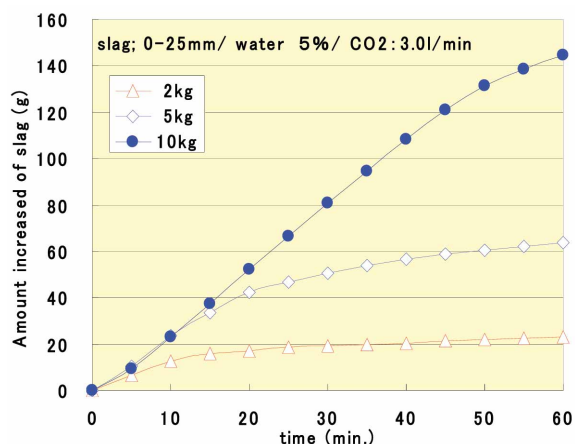


図 19 スラグ量を変化させた際の重量変化
Comparison of weight change under several amount of slag

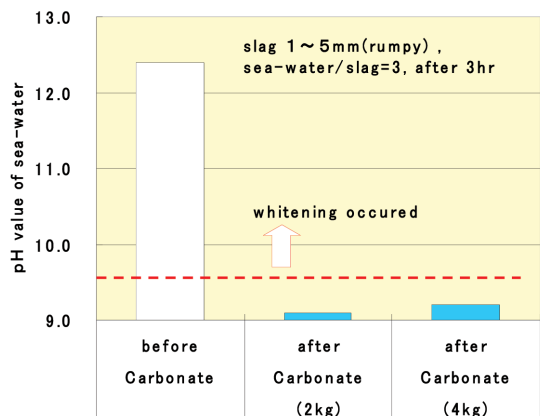


図 20 スケールアップ試験時のアルカリ溶出
Behavior of alkaline elution from slag in scale-up test

は何れも100%に漸近して有意差が見にくいためである)。スラグを 10kg 規模まで増量することにより、ようやくスラグ中のf-CaO当量に相当するガス利用効率を確認することができ、初期のf-CaOが 4 ~ 5 %のスラグであれば、CO₂ガス換算で20Nm³/t-slag程度の原単位で炭酸化処理ができることが明らかとなった。

このkg 規模の炭酸化実験前後のスラグから海水へのアルカリ溶出に伴うpH測定結果を図20に示す。スラグを増量しても、海水白濁を抑制できる pH で9.5以下のレベルまでアルカリ溶出が抑制できていることを確認することができた。

4.5 製鉄所での実用化にむけた応用検討

(1) 製鉄所の排ガスを利用した炭酸化挙動の確認

前節で、炭酸化処理は 10kg 規模にスケールアップを行った場合でも、常温下で迅速に(むしろ少量規模の基礎実験よりも短時間に)行なえることが判明した。本法を現場に展開する際には、製鉄所内で排出している各種排ガス中のCO₂を有効に活用すべきであるとの観点から、炭酸化速度に及ぼすCO₂分圧の影響について実験室ベースでも検討を行なったが、さらに写真 2 に示した実験装置を製鉄所に持ち込み、構内の製鋼原料用石灰焼成キルン排ガス(CO₂約 16%)を用いた現場検証実験を行なった。

実験装置の概要を図 21 に、石灰キルン排ガスをを用いた炭酸化処理時の重量変化を図 22 に、また炭酸化前後のスラグの分析結果を表 2 に示す。図 22 には、現場実験の後にCO₂分圧を揃えて実験室で追試した結果も併せて示したが、製鉄所構内の排ガスをを用いてもスラグの炭酸化が十分に可能であることを確認することができた。

ただし、排ガス温度が40 と若干、高めで、結露に伴いスラグが濡れがちになってしまったこと等から反応は途中で停滞気味となり、表 2 に示すように処理後f-CaOは目標の 1%を切るには至らず、実用化に向けては更なる改善の余地があることも示唆された。

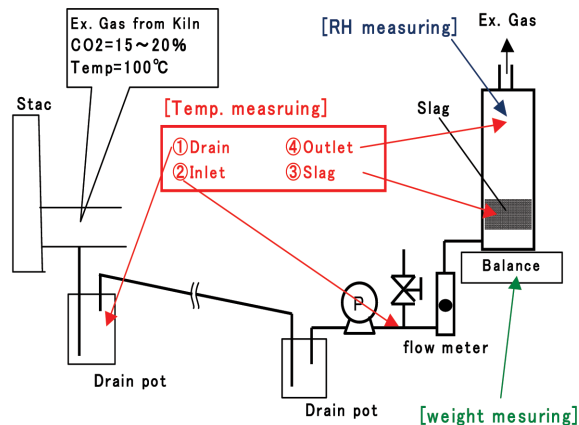


図 21 製鉄所での排ガス利用実験方法
Experimental apparatus using exhaust gas in the works

表2 製鉄所の排ガスを用いた炭酸化実験前後のスラグ分析結果(%)
Analytical results of slag before and after carbonation using exhaust gas in works

	FeO	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	t-S	f-CaO
Before test	19.00	41.10	17.00	2.63	2.20	2.47	0.13	2.26	0.256	3.23
After test	17.12	41.50	16.40	2.68	2.19	2.30	0.14	2.22	0.265	1.88

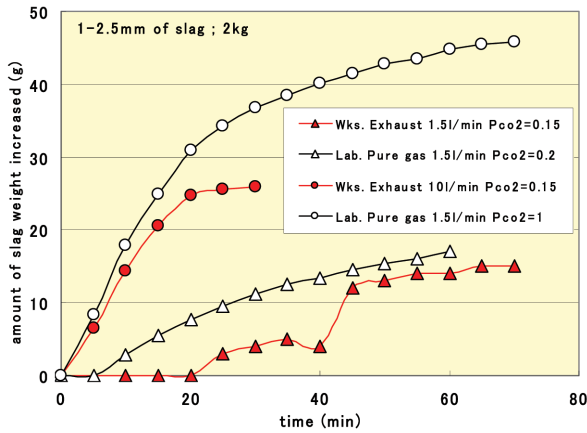


図22 排ガスを用いた場合の炭酸化挙動
Behavior of slag carbonation with exhaust gas in the works

(2) 更なる炭酸化速度の向上に関するシーズ探索実験

これまで述べてきた実験室ベースでの炭酸化実験は、例えば既設の蒸気エージング設備におけるエージングの後段処理といった静置充填式で下部からガスを供給するプロセスを想定してきた。一方、図17に示したスケールアップ実験によって、浸潤スラグと炭酸ガス(炭酸化ガス含有排ガス)が効率良く接触する条件が確保されれば、その部分では見かけの炭酸化反応は15分程度で完了することも判明し、すなわち炭酸化処理時に機械的に攪拌を付与し、スラグ・ガス界面を積極的に更新すれば、全体反応をより促進できるのではないかという速度論的解釈に基づき¹⁶⁾、研究室にて小型のミキサーに浸潤スラグを入れ、上部空間に炭酸ガスを供給する追加実験を行なった。この実験時のf-CaO(化学分析値)の推移を図23に示す。

図23から、スラグ量10kgで、図18に示した3 l/minというガス流量においては20分程度で、さらに10 l/minま

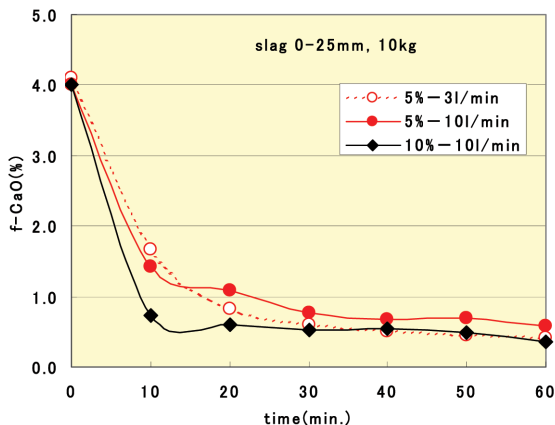


図23 スラグ攪拌時の炭酸化挙動(10kg)
Behavior of slag carbonation using stirrer

でガス流量を増加すると(ガス利用効率低下するもの)図18や図19で見られた部分的な反応ゾーンにおける見かけの炭酸化完了時間に相当する15分程度で、f-CaOが1%以下まで炭酸化処理が可能であることが確認できた。

(3) 製鉄所での実機レベルでの炭酸化試験

以上のような研究室での各種実験結果を受け、社内製鉄所において、製鋼原料用石灰キルンの排ガス(場合によって人工的な模擬排ガス)と既存のコンクリートミキサー車あるいは海砂乾燥用キルン(外部遊休品)を改造した試験設備を用いて、数トンに至る実機規模でのスケールアップ試験を行なった。試験設備の一例を写真7に示す。

図24に、コンクリートミキサー車(バッチ処理)ならびに連続式ミキサーを用いた場合の炭酸化処理に伴うf-CaOの変化を示す。いずれのプロセスにおいても2~4時間程度で、当該スラグを海水に投入しても白濁が生じない1%以下のレベルまでスラグ中のf-CaO値が制御(低



写真7 製鉄所での実機規模試験設備例
Example of full-scale carbonation equipment in the works

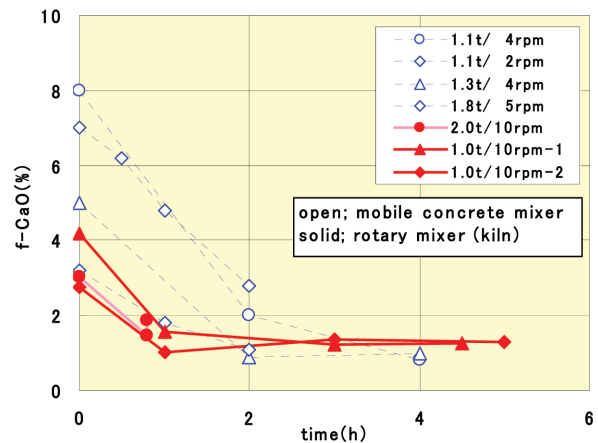


図24 実機規模炭酸化試験時のf-CaO挙動
Behavior of f-CaO during full-scale carbonation test in the works

減)できていることを確認するに至っている。

このようにしてアルカリ溶出が抑制された炭酸化製鋼スラグは、将来的な海域利用に向けた探索調査用サンプルとして大学を始めとする公的機関に試供され、製鋼スラグ中の鉄分が藻類の生育にいかにか影響するかといった評価¹⁷⁾に使用され、あるいは各地での実海域における製鋼スラグ利用のための探索実験に用いられ¹⁸⁾、従来、問題であった海水白濁といった問題も解消し、新たな製鋼スラグの付加価値創出に向けてその活用が検討され始めている。

5. 結 言

鉄鋼製造時に副生物として発生する製鋼スラグ用途拡大に向けた課題の一つである、f-CaOに起因する高アルカリ水の溶出抑制に関して、実用可能な炭酸化プロセスの構築に向けた研究結果をまとめた。鉄鋼スラグに対する環境面での要求は年々厳格化しており、この恒久的対策と同時に、新たな市場開拓が求められる中、地球温暖化防止の観点から排出抑制が叫ばれている、同じく製鉄所から発生する各種排ガス中CO₂を有効活用し、とりわけ製鋼スラグが有する従来の問題点を安価に解消できるという本開発成果への期待は大きい。今後も、現場を始めとした関係部門との連携を密に本技術開発の波及に努め、新日本製鐵の環境への取り組みの一環として応えていきたい。

参考文献

1) 藤原 稔:鉄鋼スラグの有効利用の現状と今後の課題 第44

回白石記念講座 ,1(2001-1)

- 2) 高橋達人:コンクリート工学 38(2) 3(2002)
- 3) 近藤連一 阿曾良雄:石膏と石灰 ,(147) 61(1977)
- 4) 鈴木章平 春名淳介 新井勝利:鉄と鋼 65, S633(1979)
- 5) 小山達夫 久保寺正二:鉄と鋼 66 S917(1980)
- 6) 島 裕和 浅賀喜与志 大門正機 後藤誠史:セメント技術年報 43, 552(1989)
- 7) 松田心作 山田英夫:石膏と石灰 ,(97) 245(1968)
- 8) 堤 直人 澤野清志:CAMP-ISIJ 18 ,1116(2005)
- 9) 堤 直人 田中 誠:CAMP-ISIJ 18 ,1117(2005)
- 10) 堤 直人 遠藤公一 久末 治 山本 充 田崎智晶 山田祐輝:CAMP-ISIJ ,19 ,883(2006)
- 11) (社)地盤工学会著:土質試験の方法と解説 p.159
- 12) 耐火物用アルミナセメントの物理試験方法 JIS R 2521
- 13) コンクリートのスランプ試験方法 JIS A 1101
- 14) (社)日本化学会:化学便覧 基礎編 I 丸善 p.110
- 15) (財)沿岸開発技術研究センター 鉄鋼スラグ協会:製鋼スラグの覆砂材としての適用技術の調査・研究報告書 p-II-α 図面の出典は John M Edmond(1970)と記載されている ,1997-3
- 16) 日本国特許公開特開2005-200234 2005-07-28
- 17) 山本光夫 濱砂信之 福嶋正巳 沖田伸介 堀家茂一 木曾英滋 渋谷正信 定方正毅:Journal of the Japan Institute of Energy . 85 ,971(2006)
- 18) 木曾英滋 長谷部廣行 渋谷正信 堀家茂一 定方正毅:豊かな沿岸を造る生態系コンクリート研究調査小委員会シンポジウム論文集 .コンクリート技術シリーズ ,72 ,182(2006)



堤 直人 Naoto TSUTSUMI
環境・プロセス研究開発センター 無機材料
研究開発部 主幹研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2118



田中 誠 Makoto TANAKA
名古屋製鐵所 厚板工場 厚板体質強化グ
ループ グループリーダー



田崎智晶 Tomoaki TASAKI
名古屋製鐵所 製鋼工場 転炉課
マネジャー



天田克己 Katsumi AMADA
名古屋製鐵所 設備部 プロセス技術グル
ープ マネジャー



久末 治 Osamu HISASUE
室蘭製鐵所 製品技術部 プロセス技術グ
ループ マネジャー



山本 充 Takashi YAMAMOTO
君津製鐵所 設備部 プロセス開発グル
ープリーダー



山田祐輝 Hiroki YAMADA
八幡製鐵所 設備部 土建技術グル
ープ マネジャー



遠藤公一 Koichi ENDOH
本社 スラグセメント事業推進部 スラグ
営業グループ グループリーダー