

地球環境に寄与する高炉スラグ微粉末

Contribution to the Global Environment by Using Ground Granulated Blast Furnace Slag

甲田憲司/Kenji Kota・技術本部 地球環境部 参事

遊佐一巳/Kazumi Yusa・鹿島製鉄所 環境エネルギー部 環境・リサイクル室 参事補

山口孝史/Takashi Yamaguchi・住金鹿島鉱化(株) 生産技術部 担当部長

要 約

地球温暖化、天然資源の枯渇等、地球環境問題が大きく取り上げられてきている中で、地球環境保全への貢献という観点から、鉄鋼スラグのリサイクルによる省資源、省エネルギーおよびCO₂発生抑制の効果がにわかに注目されてきた。今回は高炉スラグ微粉末を用いた高炉セメントの地球環境保全への貢献ならびに、高度利用として開発した高炉スラグ超微粉末を用いた商品開発状況について紹介する。

Synopsis

People have generally spoken of global environmental issues, such as the global warming effect and natural resource impoverishment. Therefore, from the viewpoint of preservation of the global environment, slag recycling has attracted the attention of many people, because slag recycling has effects on resource conservation, energy saving, and inhibition of carbon dioxide generation.

This paper deals with how blast furnace slag cement mixed with ground granulated blast furnace slag can preserve the global environment and the results of product development studies using super-fine ground granulated blast furnace slag.

1. 緒 言

製鉄所の高炉や転炉、電気炉において、銑鉄や溶鋼から分離回収される溶岩状の物質を鉄鋼スラグと総称し、また、各々のスラグを高炉スラグ、転炉スラグ、電気炉スラグと称している。平成9年度の当社の鉄鋼スラグ生成量は年間515万トンで、その内訳は高炉スラグ345万トン、転炉スラグ148万トン、電気炉・ステンレススラグ22万トンであった。

高炉スラグは、高炉から出た直後では約1500℃程度の熔融状態にあり、その後の冷却方法の違いにより、異なった性状のスラグが製造される。高炉から熔融状態でヤードやドライピットに流し出されたスラグをゆっくり冷却し、結晶質の岩石状の固まりとなったものが高炉徐冷スラグであり、道路用材、土木工事用材、セメントクリンカーの原料等として利用されている。一方、高炉からの熔融スラグに多量の加圧水を噴射し、急激に冷却して製造したガラス質の粒状(砂状)のスラグが高炉水砕スラグであり、冷却時のスラグ温度、冷却水量、水圧等の条件により、セメント原料に適した軽量(軟質)の水砕スラグと、細骨材(砂の代替品)に適した重い(硬質)水砕スラグに造り分けることができる。現在、水砕スラグのほとんどが軽量のものであり、高炉セメントやポルトランドセメントの原料として活用さ

れている。更に、水砕スラグを乾燥・粉砕したものが高炉スラグ微粉末であり、高炉セメントの原料として利用されている。平成9年度の全国の鉄鋼スラグの利用状況は第1図および第2図に示す。

鉄鋼スラグのリサイクルについては、「廃棄物の処理および清掃に関する法律(略称：廃棄物処理法)」および「再生資源の利用の促進に関する法律(略称：リサイクル法)」上の制約から、主として産業廃棄物の処理処分という位置づけのもとに取り組んできた。しかし、昨今の地球環境問題のクローズアップにより、地球環境保全への貢献という観点から、鉄鋼スラグリサイクルによる省資源、省エネルギーおよびCO₂発生抑制の効果が注目されてきている。既に、地域によっては砂、碎石等の天然資材の採取規制が強化されてきているが、それらの代替として粒状、あるいは塊状の鉄鋼スラグを利用することで省資源が図れる。また、セメント製造において原料として高炉スラグを使用することは、省資源以外に、省エネルギーやCO₂発生抑制にも貢献すると言われている。

本稿では、高炉スラグ微粉末を用いた高炉セメントの省資源、省エネルギーおよびCO₂発生抑制の効果について紹介するとともに、スラグの高度利用として開発した高炉スラグ超微粉末を用いた商品開発試験の結果について報告する。

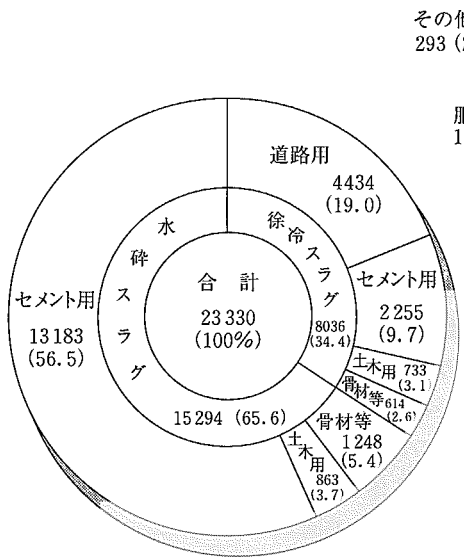
第1図 高炉スラグの用途別使用量¹⁾

Fig. 1 Consumption by uses of blast furnace slag

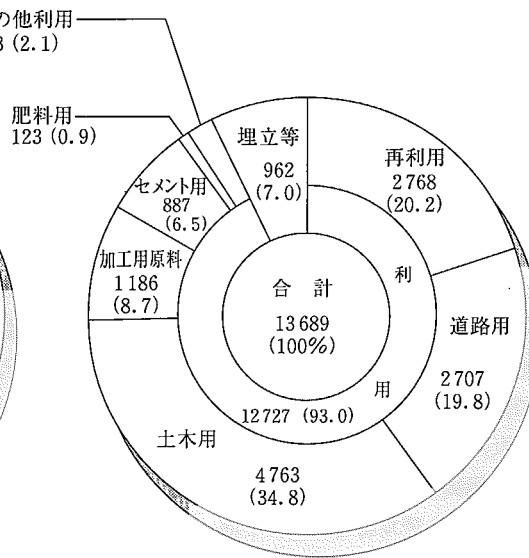
第2図 製鋼スラグの用途別使用量¹⁾

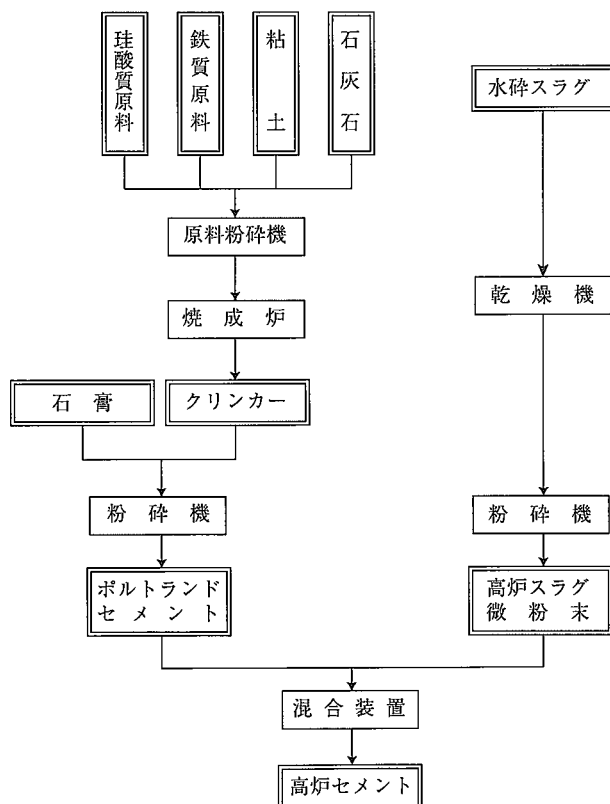
Fig. 2 Consumption by uses of steelmaking slag

(注)

1. 単位: 千トン
2. ()内は構成比%
3. 自家使用を含む。
4. 道路用には鉄道用を、土木用には地盤改良材を含む。セメント用には輸出を含む。(高炉水砕スラグ)
5. 加工用原料とは、鉄分回収用、路盤材等の原料として外部のスラグ加工業者へ譲渡するもの。

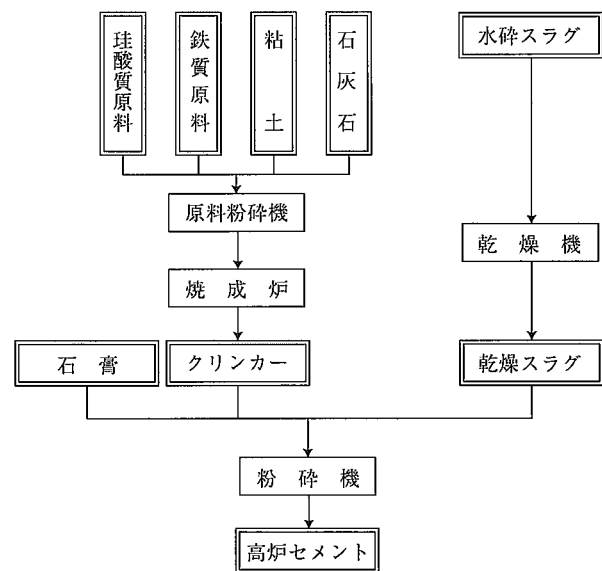
2. 高炉セメントの地球環境への貢献

高炉セメントの製造プロセスには分離粉碎方式と混合粉碎方式の2種類がある。各方式は第3図および第4図に示す。分離粉碎方式は、クリンカー、高炉水砕スラグおよび適量の石膏を別々に、または適宜に組み合わせて粉碎した



第3図 分離粉碎による高炉セメント製造プロセス

Fig. 3 Production process for blast furnace slag cement by separate crushing



第4図 混合粉碎による高炉セメント製造プロセス

Fig. 4 Production process for blast furnace slag cement by mixed crushing

ものを均一に十分混合して高炉セメントを製造する方式であり、一方、混合粉碎方式は、クリンカーと高炉水砕スラグに適量の石膏を加え、同時に粉碎して製造する方式である。高炉水砕スラグとクリンカーは被粉碎性が異なるので、後者の方式ではスラグとクリンカーの粉末度に差が生じるため、製造上の品質管理の容易さから前者の方式が一般的である²⁾。

分離粉碎方式では、高炉水砕スラグは乾燥・粉碎して高炉スラグ微粉末に加工した後、セメントクリンカーに石膏を加えて粉碎したポルトランドセメントと所定の割合で混合して高炉セメントを製造する。混合するスラグ分量は、JISにより第1表のように規定されている。

第1表 高炉セメントの高炉スラグ分量

Table 1 Blast furnace slag content in blast furnace slag cement

種 類	高炉スラグの分量(%)
高炉セメント A 種	5 を超え30以下
高炉セメント B 種	30を超え60以下
高炉セメント C 種	60を超え70以下

高炉スラグ微粉末は、当社においては関係会社の住金鹿島鉱化(株)、住金と歌山鉱化(株)が高炉水砕スラグを大型ローラーミルやボールミルで乾燥・粉碎して製造しており、「スミットメント」の商品名で販売している。この微粉末は、平均粒子径が約3～10 μ m(比表面積(粉末1gが有する表面積)が8000～4000cm²/g)の粉末で、アルカリ刺激剤を加えることにより、水和物が生成されて硬化する特性(潜在水硬性)を持っていることから、高炉セメントや建築材料の原料として、また軟弱地盤を固化、強化する地盤改良材として利用されている。

高炉スラグ微粉末を用いた高炉セメントは、ポルトランドセメントに比べ、長期的な強度が伸びる、発熱が少なく、海水等に対する耐久性が向上する、緻密なコンクリートができる等の特長があり、ダム、港湾施設、海洋構造物等、公共工事を主体に広く使用されている。そのシェアは全セメントの約20%になる。

また、地球環境保全への貢献という観点から、高炉セメントは高炉スラグ微粉末を使用している分だけ、セメント製造で使用する石灰石や燃料が削減でき、併せて焼成工程で石灰石の熱分解や燃料の燃焼に伴い発生するCO₂量が減少する³⁾。ポルトランドセメントに対する高炉セメントの省エネルギーおよびCO₂削減率は第2表に示す。

第2表 ポルトランドセメントに対する高炉セメントの省エネ・CO₂削減率³⁾

Table 2 Effects of blast furnace slag cement on energy saving and inhibition of carbon dioxide generation (Compared with Portland cement)

セメントの種類	スラグ分量(%)	JIS 規格	省エネ率(%)	CO ₂ 削減率(%)
高炉セメント	10	A 種	7.9	9.4
	30		23.8	28.3
	40	B 種	31.8	37.8
	60		47.7	56.6
	70	C 種	55.6	66.1

3. 高炉スラグ超微粉末を用いた高度利用商品の開発

高炉スラグ微粉末を更に粉碎し、平均粒子径が1～3 μ m(比表面積15000～10000cm²/g)の粉末を中心に分離回

収したものが超微粉末である。前述の微粉末に比べて、粒子径が小さく、単位重量当たりの比表面積が大きいため、反応がより速くしかも均一に反応するという特長を有している。この特長を活かした特殊分野への適用が期待される。

3-1 超微粉末による飛灰処理技術⁴⁾

都市ごみ焼却施設から排出される集塵灰(以下、焼却飛灰という)や、焼却残渣の熔融処理において発生する飛灰(以下、熔融飛灰という)には、重金属類等の有害物質が含有されており、埋立処分に際して重金属類の溶出防止が課題となっている。

これら飛灰の安定化処理、すなわち重金属類の固定に有効な超微粉末を主体とした粉末固化材「イズミファイン」を住友重機械工業(株)と共同で開発した。

3-1-1 焼却飛灰の安定化処理試験

供試飛灰には都市ごみ焼却施設のダストサイロから採取した飛灰を用いた。供試飛灰の性状は第3表に示す。供試飛灰を超微粉末の粉末固化剤およびポルトランドセメントにより固化処理し、各固化物についてPb溶出試験を実施した。粉末固化剤に用いた超微粉末は8000および15000cm²/gであった。また、溶出試験は環境庁告示13号により実施した。溶出試験結果は第4表に示す。

各固化剤とも固化物の養生期間が長いほどPb溶出量は減少しているが、あまり長期間の養生は実用的でない。粉末固化剤Rは短い養生期間でPb溶出量を基準以下に抑えており、より効果的な処理剤であると言える。

第3表 供試飛灰の性状

Table 3 Analysis data of fly ash

成 分	含有量(mg/kg)	溶出量(mg/ℓ)	(参考) 埋立処分基準(mg/ℓ)
Cd	28	<0.005	≤0.3
Pb	1200	36	≤0.3
Cr	—	<0.02	≤1.5
T-Cr	150	0.1	—
T-Hg	3.4	0.0026	≤0.005
pH	—	12.3	—

第4表 固化剤と固化物からのPb溶出

Table 4 Pb-release of solidified fly ash 単位: mg/ℓ

固化剤	配 合	3日養生			30日養生		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%
ポルトランドセメント		1.3	0.67	0.39	0.50	0.25	0.11
粉末固化剤Q (微粉末8000cm ² /g)		2.4	0.99	0.34	0.14	0.07	<0.05
粉末固化剤R (微粉末15000cm ² /g)		0.52	0.16	0.20	0.12	0.11	<0.05

3-1-2 熔融飛灰の安定化処理試験

供試飛灰には電気式の灰溶融炉から発生する飛灰を用い

た。3-1-1と同様、供試飛灰を超微粉末の粉末固化剤 Q,R およびポルトランドセメントにより固化処理し、各固化物について Pb 溶出試験を実施した。

固化剤の配合ならびに、溶出試験結果は第5表、第5図に示す。固化物の養生には、100℃前後の蒸気養生方法を採用した。

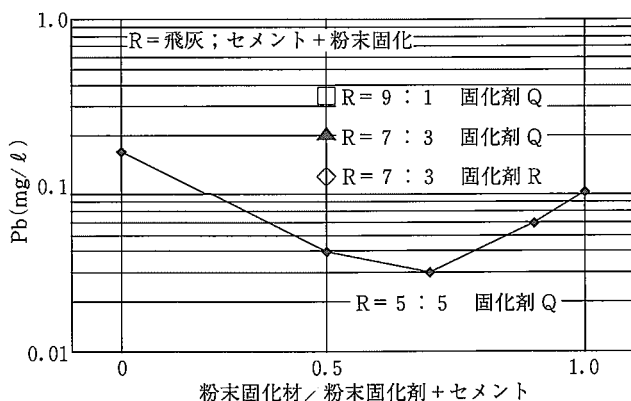
また、粉末固化剤を使用し養生方法を変化させた場合の試験結果を第6表に示す。蒸気養生は室温養生に比べて極めて有効であり、粉体固化剤+蒸気養生処理で溶融飛灰の安定化処理が可能であると考えられる。

第5表 固化溶融飛灰からの Pb 溶出

Table 5 Pb-release of AMF (Ash-Melting-Furnace) fly ash

試験 No.	配 合 (%)			Pb 溶出量 (mg/ℓ)
	飛 灰	粉末固化剤	ポルトランドセメント	
1	50	0	50	0.16
2	50	25	25	0.04
3	50	35	15	0.03
4	50	45	5	0.06
5	50	50	0	0.09
6	70	0	30	0.96
7	70	15	15	0.21
8	90	5	5	0.35
9	70	15	15	0.11
埋立処分基準				≤0.3

試験 No.2～8：粉末固化剤 Q No.9：粉末固化剤 R 蒸気養生3時間



第5図 固化溶融飛灰からの Pb 溶出量

Fig. 5 Pb-release of solidified AMF fly ash

第6表 養生方法の違いによる Pb 溶出量の変化

Table 6 Test data for AMF fly ash (Special aging)

試験 No.	配 合 (%)		Pb 溶出量 (mg/ℓ)			
	飛 灰	粉末固 化剤 Q	室温養生		蒸気養生	
			1 日	48 日	3 時間	18 時間
10	50	50	200	42	1.7	≤0.05
12	70	30	380	180	≤0.05	≤0.05

3-2 超微粉末を用いた高流動 コンクリート⁵⁾

阪神大震災以降、耐震性、耐久性、動的荷重・強度にも優れた、より安全なコンクリート構造物が要求されてきており、鉄筋の密度の高い、緻密な構造物が増えてきている。しかし、従来のコンクリートではコンクリート打設が難しいため、流動性に優れ、かつ強度にも問題ない経済的な「高流動コンクリート」へのニーズが高まってきた。

高炉スラグ微粉末は高流動コンクリートの混和材料^(*)1)として既に実用化されているが、比表面積が10000cm²/g 以上の高炉スラグ超微粉末を用いた高流動コンクリートについてはあまり報告がない。したがって、今回、高炉スラグ超微粉末を用いた高流動コンクリートについて(株)鴻池組と共同で各種試験を実施し、そのフレッシュ性状^(*)2)を調査した。

その結果、比表面積8000および11500cm²/g の高炉スラグを高流動コンクリートの混和材料に用いたとき、フレッシュ性状が実用的に安定することが判った。

試験に用いたセメントおよび、混和材料としての高炉スラグは第7表に示す。また、コンクリートの配合については、6種類の比表面積を持つ高炉スラグに対し、スラグ置換率を15、30、50および70%に変化させた。

高流動コンクリートの流動性および凝結特性を評価する指標として、今回、スランプフロー、L 型フローおよび凝結時間を採用したが、これ以外の特性としてはブリーディング量^(*)3)、初期強度発現性、材料分離抵抗性も一般では用いられている。

第7表 セメントおよび高炉スラグの物理的性質

Table 7 Physical properties of the materials
(Portland cement and ground granulated
blast furnace slag)

種 類	物 理 的 性 質
セメント	普通ポルトランドセメント、比重：3.15、 比表面積：3320cm ² /g
混和材料	高炉スラグ微粉末、比重：2.92 比表面積：4000、6000、8000、11500、15000、 22100cm ² /g

3-2-1 スランプフロー試験

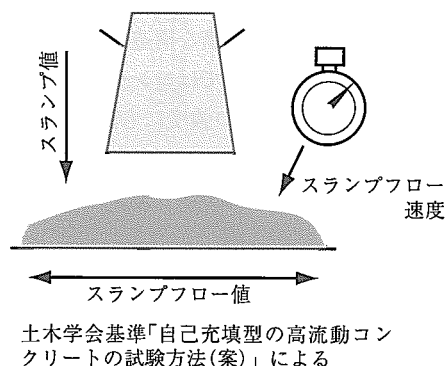
スランプフロー試験は、流動性を評価する一種の試験方

(*)1) 混和材料：コンクリートの製造時に混ぜ合わせて所定の性質を付与または改善するための材料

(*)2) フレッシュ性状：練り混ぜて打込むまでのまだ固まらないコンクリートの性状

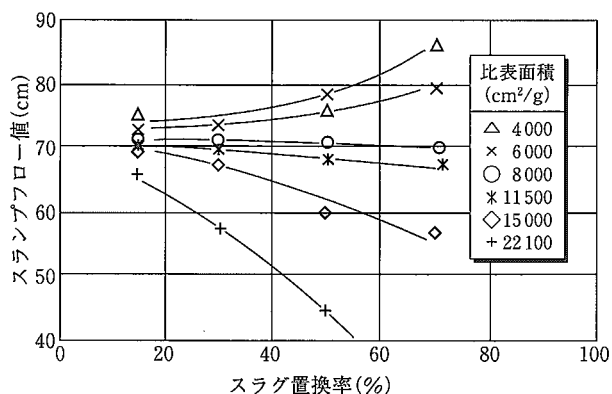
(*)3) ブリーディング：まだ固まらないコンクリートにおいて、固体材料の沈降、分離によって練り混ぜ水の一部が遊離して上昇する現象。その時の水の分離量がブリーディング量

法であり、第6図のようにスランプ試験(*4)でコンクリートの流動が止まった時のコンクリートの広がり直径を測定する。



第6図 スランプフロー試験
Fig. 6 Slump flow test

種々の比表面積を有する高炉スラグに対するスランプフロー値とスラグ置換率との関係については、第7図に示す。比表面積8000および11500 cm^2/g の高炉スラグ微粉末は、スラグ置換率を変化させてもスランプフロー値は70cm一定となり、ほとんど変化が認められない。すなわち、スランプフロー値がスラグ置換率に対して安定しているため、高流動コンクリートを施工する場合、事前に行われる配合設計において、高炉スラグ量の選定に伴う配合の管理が容易に行えることになる。



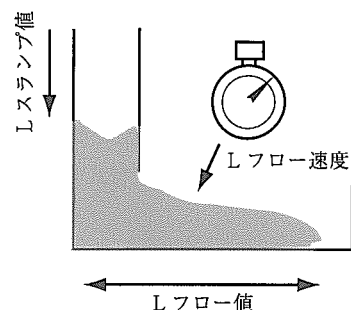
第7図 スランプフロー値とスラグ置換率の関係
Fig. 7 Relationship between value of slump flow and slag content

3-2-2 L型フロー試験

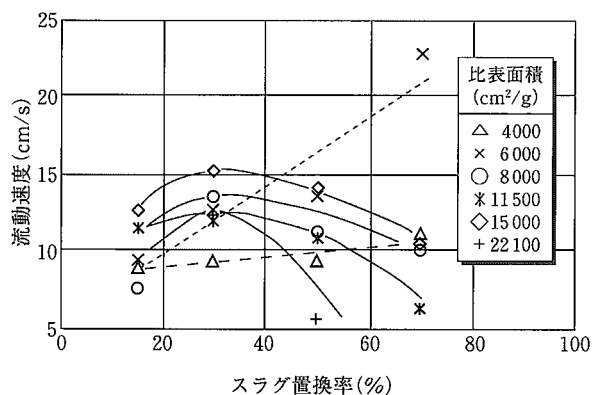
L型フロー試験も、流動性を評価する一種の試験方法であり、第8図のようにL型の試験容器にコンクリートを流し込み、開口ゲートからコンクリートが流動する速度を測定する。(流動速度は、試験容器の開口ゲート端部から3cmの位置と8cmの位置の2箇所に、コンクリートの先端が到達する時間を光電検出器により測定し、速度に換算して求めたものである。)

種々の比表面積を有する高炉スラグ微粉末に対する流動

速度とスラグ置換率との関係については、第9図に示す。比表面積が8000, 11500, 15000および22100 cm^2/g のものは、置換率30%近傍でピーク値を有する放物線を描いており、流動速度が最も速くなる。



第8図 L型フロー試験
Fig. 8 L type flow test



第9図 流動速度とスラグ置換率の関係
Fig. 9 Relationship between velocity of fresh concrete and slag content

3-2-3 凝結試験

セメントに適量の水を加えて練り混ぜると、はじめの間は流動性を保っているが、時間の経過に伴い、次第に流動性を失って固まり始める。この現象が凝結である。凝結の開始を始発、硬化の始まる凝結の末期を終結といい、それぞれに要した時間を始発時間、終結時間と呼んでいる。

種々の比表面積を有する高炉スラグ微粉末に対する凝結の始発時間とスラグ置換率との関係については、第10図に

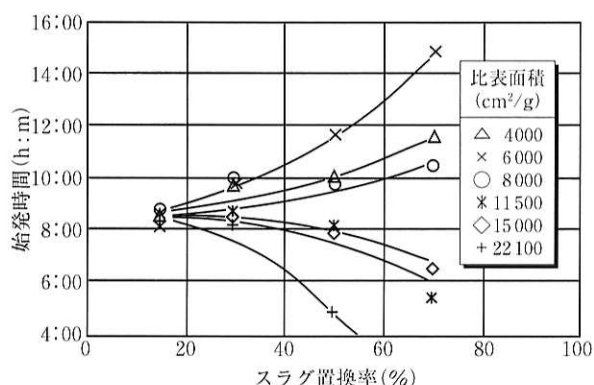
(*4) スランプ試験：混合し終わったコンクリートをスランプコーン(上端径10cm、下端径20cm、高さ30cmのコーン型の鉄製の容器)に3層に分けて詰め、各層を突き棒でならしたのち、25回均等に突く。

上面をならしてからコーンを鉛直に引き抜き、コンクリート頂の下がり量を測定する。

(同時にコンクリートの広がり測定し、これをスランプフロー値とする。)

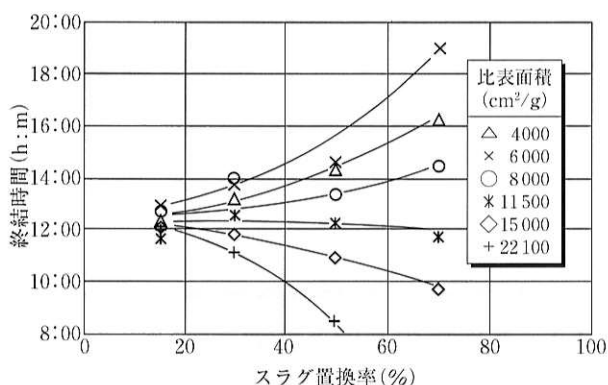
示す。比表面積11500, 15000および22100 cm^2/g のものは、スラグ置換率の増加に伴い、始発時間が早くなる傾向にある。

一方、種々の比表面積を有する高炉スラグ微粉末に対する凝結の始発時間とスラグ置換率との関係については、第11図に示す。比表面積15000および22100 cm^2/g の超微粉末は、スラグ置換率の増加に伴い、終結時間が早くなる傾向にあるが、比表面積11500 cm^2/g のものはスラグ置換率が変化しても、終結時間がほとんど変化していない。すなわち、この比表面積を有する高炉スラグを用いたコンク



第10図 始発時間とスラグ置換率の関係

Fig. 10 Relationship between initial setting time and slag content



第11図 終結時間とスラグ置換率の関係

Fig. 11 Relationship between final setting time and slag content

リートの終結時間は、スラグ置換率の影響をほとんど受けないため、型枠脱型時期の判定等の施工管理を安定的に行うことができる。

4. 結 言

高炉スラグ微粉末は高炉セメント原料として利用され、地球環境保全の観点から、省資源、省エネルギーおよびCO₂発生抑制に貢献している。また、高炉スラグ超微粉末を用いて開発した飛灰用粉末固化材や高流動コンクリートも従来製品以上に優れた特性を有している。これら商品を更に普及させていくことがこれからの課題である。

また、転炉スラグ、電気炉・ステンレススラグについては、現状、投棄処分されているものもあり、省資源という観点からリサイクル率を向上させていく必要がある。鉄鋼スラグの完全リサイクルを目指した技術開発に今後も取り組んでいく所存である。

なお、今回の高炉スラグ超微粉末による飛灰処理技術の研究に当たり、京都大学酒井助教授ならびに、東北大学水渡教授より御指導賜りましたことに厚くお礼申し上げます。



甲田憲司/Kenji Kota

技術本部
地球環境部
参事

(問合せ先: 03(3282)6233)

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会: パンフレット「鉄鋼スラグの特性と有用性」, p.17, 1998.7, 第9版
- 2) 鉄鋼スラグ協会: 「鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用について(平成3年版)」, p.15-16, 1992.3
- 3) 寺田 剛, 坂本浩行: 「省エネセメント, その利用技術の開発」, セメント・コンクリート, No.611, Jan, p.41-49, 1998.1

- 4) 江崎正和, 河上 勇, 鉄山一州, 住友 実: 「粉末硬化剤による飛灰処理技術」, 日本機械学会, 第6回環境工学総合シンポジウム'96, p.189-191, 1996.7
- 5) 為石昌宏, 上村和也, 山口孝史, 川上正史: 「高炉スラグ超微粉末が高流動コンクリートのフレッシュ時の性状に及ぼす影響について」, コンクリート工学年次論文報告集, 日本コンクリート工学協会, Vol.19, p.79-84, 1997.6