

(10) 高炉スラグの経時変化による黄色水の溶出

川崎製鉄 技術研究所 ○板谷 宏 荒谷復夫
船越督己

1 緒 言

高炉スラグは潜在水硬性を有し、その特性を利用して路盤材などに多く使用されるが、使用条件によつては黄色水を溶出することがある。黄色水の溶出はスラグ中の遊離硫黄と硫化物が原因であると言われるが、その挙動には不明の点が多い。スラグの凝固時に生成する遊離硫黄と水に溶出する S^{2-} を除去すれば黄色水の溶出は防止できるとの報告¹⁾があるが、スラグ中の硫化物硫黄単独でも黄色水を溶出する。本研究では高炉スラグの経時変化による黄色水溶出とスラグに含まれる硫化物硫黄の挙動について検討を行なつた。

2 黄色水濃度の測定

黄色水濃度の測定は溶出液の吸光度によつた。試料 200g を 400ml の蒸留水で 30 分間煮沸後ただちに冷却濾過し蒸留水で 500ml に希釈して 30 分以内に波長 375m μ で吸光度を測定した。吸光度 0.1 以下では肉眼的に着色は認められない。

3 スラグの経時変化による黄色水の溶出

種々の条件で製造した黄色水を溶出しないスラグを 100 メッシュ以下に粉砕し、実験に供した。この試料を 2 分し、一方はデシケータ内に、他方は大気中に放置し所定日数ごとに吸光度を測定し以下の結果を得た。①デシケータ内に保存したスラグの吸光度は時間経過に対し変化は認められない。②大気中に放置すると水淬と 6 ヶ月野積したスラグを除き数日後には濃厚な黄色水を溶出する。(図 1) ③加熱処理をしたスラグを同様な条件下に置き硫化物硫黄を分析した結果を図 2 に示す。デシケータ中のスラグの硫化物硫黄濃度は変化しないが、大気中では時間とともに減少している。

また試薬 CaS を用いた実験により以下の事を確認した。① CaS を湿らせた状態で大気中に置くと約 10 日後に表面に遊離硫黄が析出する。② CaS を蒸留水中に沈殿させ大気中に置くと約 2 週間後に気液界面に黄色水が発生する。③ CaS を蒸留水中に沈殿させ N_2 雰囲気中に置くと 3 ヶ月後でも着色しない。

一方、黄色水中には多量のチオ硫酸や亜硫酸イオンが存在することを考慮すると、以上の実験結果から経時変化による黄色水の溶出はスラグ中の硫化物が常温で大気中の湿分、酸素と反応し、チオ硫酸などの不安定な化合物を経由して遊離硫黄を生成するためと考えられる。従つて高炉スラグからの黄色水溶出を防止するには凝固時に生成する遊離硫黄を除去するだけでは不十分で硫化物も除去する必要がある。しかし硫化物は上記の経時変化により最終的には硫酸塩となり安定化するので黄色水を防止するにはウエザリングが効果的と考えられる。

1) 小舞, 他: 鉄と鋼, 63(1977), 561

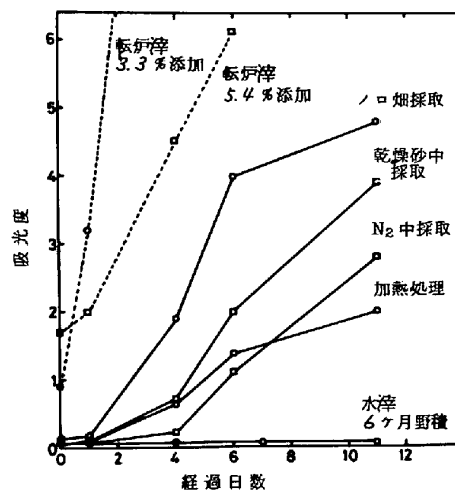


図1 大気中放置時間と吸光度の関係

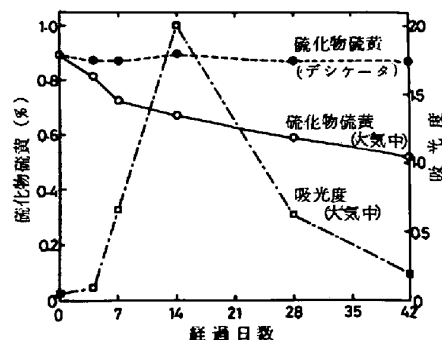


図2 時間経過による吸光度と硫化物硫黄の変化