

電気炉還元期スラグを利用した漁礁ブロックの開発

笹本 博彦*・坪根 聡*・上谷 泰彦*・佐野 和也*²

Development of Fishing Block Using EAF Refining Slag

Hirohiko SASAMOTO, Akira TSUBONE, Yasuhiko KAMIYA and Kazuya SANO

Synopsis : The steel-making slag in the EAF industry is generated 3.2 million t/year in the Japanese whole as a waste. The most of the steel-making slag are aging, and are used as a roadbed material. But, recently those futures are very severe situation by the rivalry with the use of construction waste materials. Therefore that promoted the theme of 'the development of the fishing block using refining slag', because it was a pressing need to aim for high value added-ization in the above now.

It found out the following as that result.

- (1) The block which made the ATK cement mixed plaster with refining slag powder have a good properties as a base material.
- (2) The leaching of the iron ion was effective in the growth of the marine organisms, and it could get a good result by this iron ion being leached, when oxidizing slag was applied to the fishing block.
- (3) CO₂ emission in Portland cement manufacture doesn't only become a "zero", but also this block fixes CO₂ through the marine organism's growth, and it can be said as the effective block from viewpoint of a decrease in CO₂.

Key words : slag; hardenability; recycle.

1. 緒言

電気炉プロセスにおける製鋼スラグの発生工程を Fig. 1 に示す。電気炉プロセスから発生する製鋼スラグは酸化期・還元期合わせて 321 万 t/年である。現状の処理方法としては、酸化期・還元期スラグを混合して、仮設路盤材に利用されることが多い。一部はエージング処理の後、路盤材に利用される。

しかしこれらの利用方法は近年建設廃材の利用との競合によりその将来性は憂慮される状況にある。そこで最近では酸化期スラグをコンクリート骨材に利用するための JIS 化の取り組みが行われている。しかし、還元期スラグについてはその膨張特性等からその利用方法が限定されている。

このような背景があり、著者らはこの還元期スラグを 2.5 mm 以下の乾燥状態の粉末で回収するプロセスを稼働させている。その還元期スラグ粉末を回収する工程を Fig. 2 に示す。回収するスラグは炭素鋼、合金鋼、軸受鋼を対

象としている。乾燥粉末の成分と鉱物組成を Table 1 に、Fig. 3 にその還元期スラグ粉末の利用状況について示す。塗料原料、電気炉へのインジェクション用の石灰の代替、およびアスファルト合材用材料等に現在利用されている。また最近ではスラグの硬化特性を生かした還元期スラグセメントを開発し、そのセメントを利用したコンクリート代替品（主にガーデニング製品、漁礁ブロック）、重金属無害化固材、土壌改良材などの製品を開発している。今回

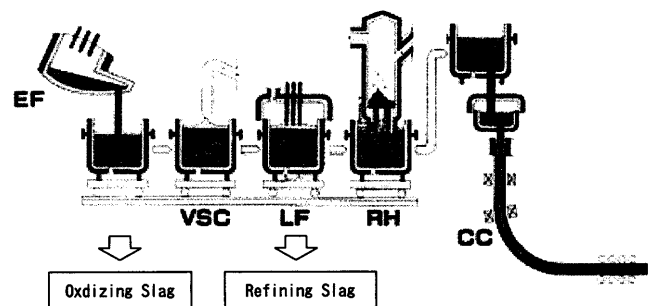


Fig. 1. Generation process of the EAF steelmaking slag.

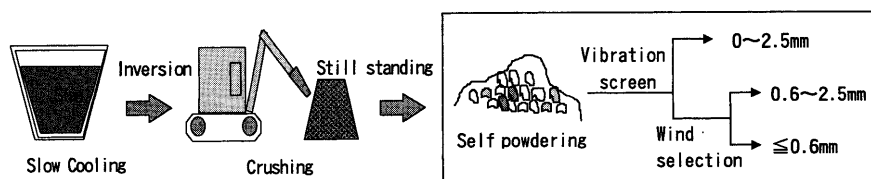


Fig. 2. Recovery process of dried EAF refining slag powder.

平成 14 年 7 月 30 日受付 平成 14 年 11 月 27 日受理 (Received on July 30, 2002; Accepted on Nov. 27, 2002)

* 愛知製鋼(株)生産技術部 (Production Engineering Div., Aichi Steel Corp., 1 Wanowari Araomachi Tokai 476-8666)

* 2 (株) 豊田中央研究所有機材料研究室 (Organic Material Lab., Toyota Central R&D Labs. Inc.)

はこの中で『電気炉還元期スラグを利用した漁礁ブロックの開発』について述べる。

2. 還元期スラグを利用したコンクリート代替品の開発

2.1 還元期スラグセメントの性質

電気炉還元期スラグは石膏 (CaSO₄) と混合すると、セメント材としての硬化特性を有するという知見が著者らによ

Table 1. Example of component and mineral composition of the EAF refining slag.

Component (mass%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	T-Fe	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃
21.6	16.2	0.4	53.2	5.2	0.1	0.1	2.7
Mineral composition							
12CaO·7Al ₂ O ₃ (Mayerite), γ-2CaO·SiO ₂ (Shannonite), CaF ₂ (Fluorite)							

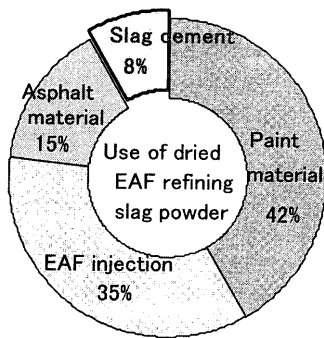


Fig. 3. Use of dried EAF refining slag powder.

り得られている^{1,4)}。その硬化特性は高い早強性を示すジェットセメントに類似しており、普通セメントよりも施工上での生産性が上がることが期待されている。この還元期スラグの特性を生かして、早強性の高いセメント材を開発し、コンクリート代替品の開発を行っている。

還元期スラグセメント、普通セメント、ジェットセメントの化学成分および鉱物組成を Table 2 に示す。鉱物組成は 12CaO·7Al₂O₃ と γ型の 2CaO·SiO₂ が大半であり石膏との混合により Fig. 4 のような硬化反応を示す⁴⁾。

2.2 還元期スラグセメントの特長

初期強度発現 (早強性) にエトリンガイトの生成が寄与し、高強度化にアルミン酸ゲルの生成が寄与している⁴⁾ (Fig. 4)。また普通セメントに比べて硬化後も無収縮に近い寸法安定性を持っている事や溶出水の pH が 10.5 前後と低い事が特長として上げられる。またアルカリ成分が少ないことからガラス繊維補強なども可能となる等の特長を有する。Table 3 に還元期スラグセメントの特長をまとめて示す。さらに、還元期スラグセメントを使用して Table 4 のような配合によりコンクリートサンプルを作製し、他のコンクリートとの圧縮強度を比較した結果を Fig. 5 に示す。還元期スラグセメントがジェットセメントと同様の早強性を有することが確認できた。

2.3 漁礁ブロックへの利用

2.3.1 漁礁ブロックの海中設置試験方法

還元期スラグセメントが他のセメントと比較して低 pH であるとともに還元期スラグセメント中に含まれる鉄分が海洋動植物の生育に良い影響を及ぼすこと²⁻⁷⁾を期待して、

Table 2. Component and mineral composition of the EAF refining slag cement.

Kind of cement	Component (mass%)				Mineral composition (mass%)			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₁₂ A ₇	CaSO ₄
EAF refining slag Cement	50	15	13	9.1	-	(γ-)36	34	20
Jet Cement	59.1	13.8	11.4	10.2	50.7	1.7	20.6	22.4
Portland Cement	66.2	22.2	5.1	1.6	52.7	29.9	--	3.5

C₃S : 3CaO·SiO₂ C₂S : 2CaO·SiO₂ C₁₂A₇ : 12CaO·7SiO₂

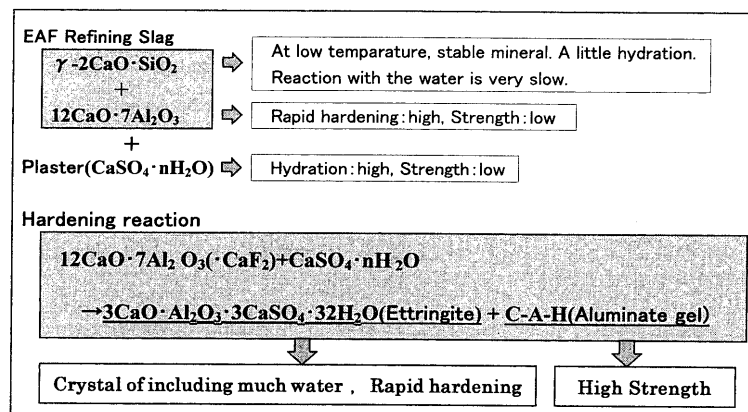


Fig. 4. Mechanism of EAF refining slag cement hardening.

Table 3. EAF refining slag cement properties.

1. Ultra-high-Strength, and Early Hardening
2. Good dimension accuracy on low shrinkage
3. White powder makes for easy coloring
4. The leaching of the heavy metals can be prevented.
5. Low pH(pH=10-11)

Table 4. Recipe of EAF refining slag cement test piece.

	Weight(kg)	Mixing Ratio(mass%)
EAF refining slag	11.25	22.5
Plaster	3.75	7.5
BF granulated slag	5.00	10.0
BF balas	30.00	60.0
Water	4.72	—

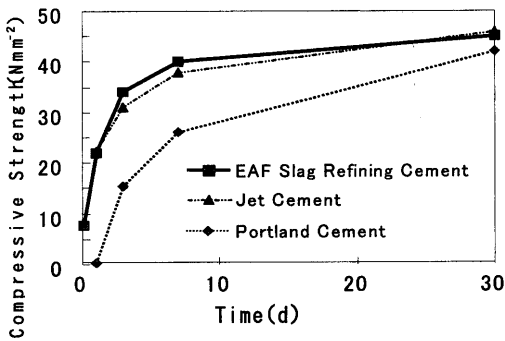


Fig. 5. Compressive strength of cements.

Table 5. Cement and Surface finish of the fishing block.

Fishing Block No.	Used cement	Surface finish
No.1 (Comparative material)	Normal Portland cement (24-8-20)	Smooth surface
No.2	EAF refining slag cement	Smooth surface
No.3	EAF refining slag cement	FeSO ₄ coating
No.4	EAF refining slag cement	EAF slag

※) The summary of fishing block
 ・ Measurements: 690mm×900mm×500m
 ・ Weight: 624kg/block



Fig. 6. Appearance of the fishing block (the right figure: appearance of No. 4).

三重県南島町古和浦漁港区域内の水深3mの海中において還元期スラグセメントを用いた漁礁ブロックの海中設置試験を実施した。設置した漁礁ブロックに用いたセメントの種類、および表面の仕上げ方法を Table 5 に、Fig. 6 に今回の試験で使用した漁礁ブロックの外観を示す。今回使用したブロックには鉄分の溶出を目的とした硫酸第1鉄を塗布したブロックや酸化鉄を30%前後含有している酸化期スラグで表面を仕上げたブロックについても実施した。

No. 1~4のブロックを98年12月から02年2月までの約3年間海中に暴露し観察した。この間それぞれ99年4月、10月、12月、00年5月、9月、02年2月の計6回海中より引き上げ観察を行った。観察項目は、主に写真による漁礁ブロックへの海洋生物の付着状況と付着した生物の同定である。

2.3.2 海中設置試験の結果

目視による海藻・貝類等の付着状況を、非常に多く(被覆率80%以上)付着しているブロックを「5」と定義し、ほとんどついていない(被覆率がほぼ0%)ブロック「1」までの五段階で評価した。経時変化を Fig. 7 に示し、Fig. 8 にその外観を示す。

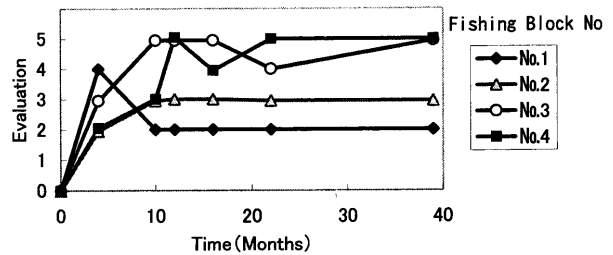


Fig. 7. Evaluation of sticking to fishing block.

普通ポルトランドセメントを用いたブロックは設置初期では海洋動植物の付着は多かったが、着水時間が長くなるにつれて他のブロックに比べて付着量が少なくなった。一方還元期スラグセメントを利用した漁礁ブロックは着水時間が長くなるにつれて海藻の成育状況、貝・生物等の付着が増加し、表面を硫化鉄や酸化期スラグで仕上げをしたブロックはさらにその効果が大きくなっている。還元期スラグセメントはpHが低いため、海洋環境に与える影響が小さく海藻や貝類などが住みやすい環境を提供できたためと考えられる。

付着した海洋生物と海洋植物の種類の査定を普通ポルト

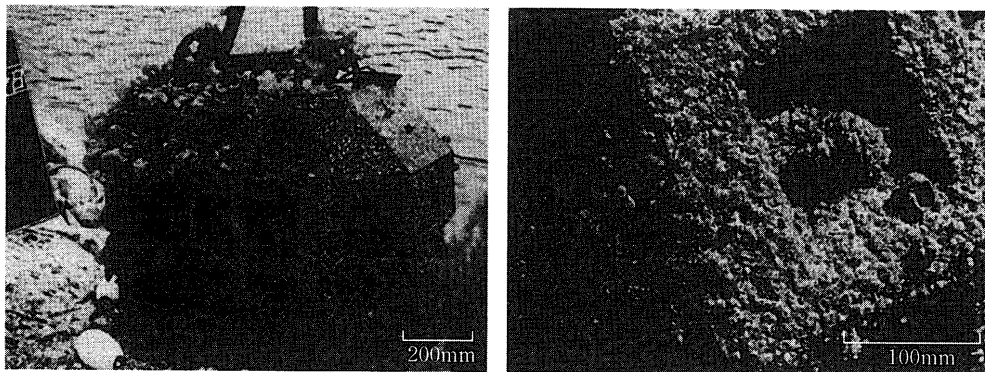
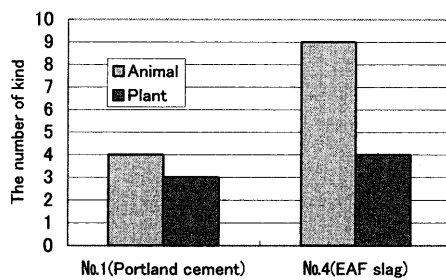


Fig. 8. Appearance of fishing block (appearance of No. 4).



Phylum	The number of kind		
	No. 1	No. 4	
Animal	Mollusca	3	7
	Annelida	0	1
	Arthropoda	1	1
	Tentaculata	0	0
	Prochordata	0	0
Plant	Chlorophyceae	0	2
	Phaeophyceae	2	2
	Rhodophyta	1	0

Fig. 9. The result of animals and plants cling to fishing block.

ランドセメントと酸化期スラグで表面仕上げしたブロックで比較した結果をFig. 9に示す。酸化期スラグで表面仕上げしたブロックの方が海洋生物の出現種類数が多く、鉄イオンの溶出が影響していると考えられる。

2.3.3 海水中での溶出物質の調査

次に、鉄イオンの溶出を定量的に把握するために海水中への溶出調査を実施した結果を示す。

還元期スラグセメント、酸化期スラグおよび普通ポルトランドセメント材についてそれぞれ固化体の海水中での溶出調査を行い、海洋生物の生育に影響すると予想されるFe, Si, Caイオンの溶出とpHを確認した。試験方法と条件は以下の通りである。

(1) 試験試料

- ① 還元期スラグセメント：40×40×160mm直方体試験片3本
- ② 普通セメント：40×40×160mm直方体試験片3本
- ③ ①, ②とほぼ同体積の酸化期スラグの塊を使用

(2) 試験方法

- ① 天然海水10l中に浸析し密閉する。
- ② 1週間後、1ヶ月後の水中での溶出物質濃度 (Fe, Si, Ca) およびpHを測定

Fe, Si, およびCaイオンの溶出試験値をFig.10, 11, および12に、pH値の経時変化をFig.13に示す。今回の試験では次の事が確認できた。

- ① Feイオンの溶出は酸化期スラグにのみ認められた。(Fig.10)

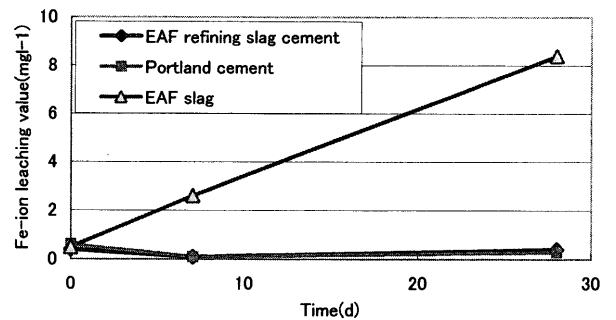


Fig. 10. Result of leaching test (Fe-ion).

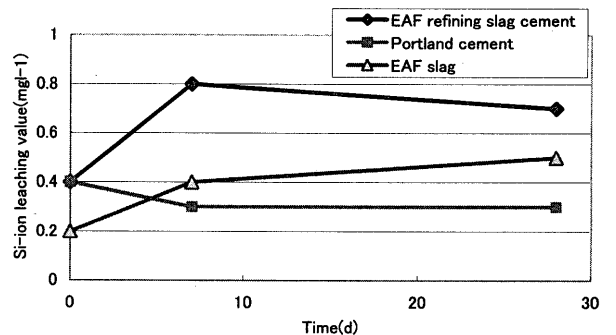


Fig. 11. Result of leaching test (Si-ion).

- ② Siイオンの溶出は還元期スラグセメントにのみ認められた。(Fig.11)
- ③ Caイオンの溶出が普通セメントでは起こり、それとともに海水のpH上昇が認められた。酸化期スラグおよび還元期スラグセメントではpHの上昇は認めら

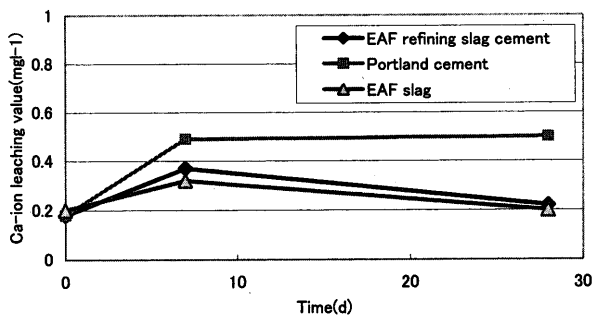


Fig. 12. Result of leaching test (Ca-ion).

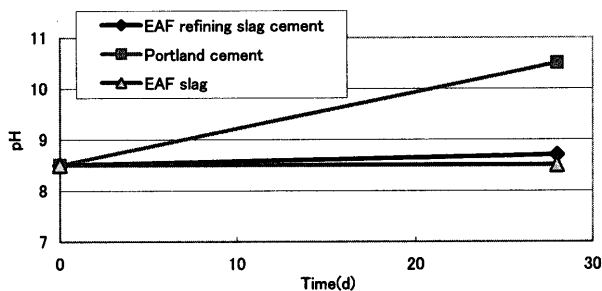


Fig. 13. Result of leaching test (pH).

れなかった。(Fig.12, 13)

以上より還元期スラグセメントで施工した固化体はSiイオンの溶出が認められる。また還元期スラグセメントは海水のpH値の上昇が見られないため、周辺環境へ与える影響が小さいと考えられる。

酸化期スラグについては表面からFeイオンの溶出があることから漁礁ブロックの表面に設置すれば、多種類の海

洋生物の生育に有効と考えられる。

3. 結言

電気炉還元期スラグを利用した漁礁ブロックの開発を行い、次のことを結論とした。

(1) 還元期スラグの乾燥粉末と石膏を混合して得られる還元期スラグセメントをベースにしたブロックは漁礁ブロックのベース素材として良い性質を有している。(低pHであること、Siの溶出が多いこと)

(2) 鉄イオンの溶出が多種類の海洋生物の生育に有効であり、漁礁ブロックの表面に酸化期スラグを処理すると、鉄イオンが溶出することにより海洋生物の付着に対して良好な結果を得ることができた。

以上のごとく、電気炉工程で発生するスラグを用いた漁礁ブロックを開発した。このブロックを使用すれば普通ポルトランドセメントを使用しないため、セメント相当分のCO₂発生が削減できるばかりでなく、海洋生物の生長を通じてCO₂を固定することになり、CO₂低減の観点からも有効であると言える。

文 献

- 1) H.Sasamoto, Y.Kamiya and K.Sano: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 943.
- 2) H.Iwasaki: *J. Oceanogr.*, (1970), 152.
- 3) S.Takeda: *Bull. Plankton Soc. Jpn.*, **27** (2002) No. 1, 21.
- 4) 佐野和也: 特開昭57-129849.
- 5) 松永勝彦: 森が消えれば海も死ぬ, 講談社, 東京, (1993), 160.
- 6) 海と地球環境-海洋学の最前線, 日本海洋学会, 東京, (1991), 209.
- 7) 水産学シリーズ(34), 日本水産学会, 東京, (1980), 15.