

主論文の要約

論文題目 炭酸化処理による製鋼スラグ中のカルシウム化合物の安定化に関する工学的研究

氏名 松井 俊介

論文内容の要約

わが国では、鉄鋼スラグが年間約 4,000 万トン生成され、そのほぼ全量が有効利用されている。鉄鋼スラグは鉄鉱石の還元処理過程において、鉄鉱石やコークス等の原料中に含まれる脈石成分、および、精錬プロセスにおいて Si、S、P 等の不純物を取り除く際に生成する。高炉スラグおよび製鋼スラグの主成分はそれぞれ CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、および CaO、SiO₂、FeO、Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO、MnO 等である。これらのスラグは組成成分がセメント組成に比較的近いことからセメント原料として用いられ、優れた機械的特性を有することから、路盤材や土工用資材等、様々な用途において有効活用されている。

その一方で、製鋼スラグの主成分である CaO 成分は、水と接触するとカルシウム化合物が水へ溶解し、生成する Ca²⁺により pH が 10~12.5 程度の塩基性を示すため、スラグを用いる場合には環境中へ高 pH の溶出水が流出する事態（アルカリ溶出）を避ける工夫が必要である。この対策としては、使用上の制約を設け、用途の厳選・管理の厳格化以外に、スラグ中のカルシウム成分の安定固化あるいは、カルシウム成分をスラグから取り除くなど、スラグからのアルカリ溶出を防ぐための無害化処理が行われている。

このような観点から、本論文では鉄鋼スラグの有効利用を促進するために、スラグ中の遊離石灰 (f-CaO) をはじめとするカルシウム化合物に対して、CO₂ ガスによる炭酸化処理に着目し、本法によるスラグ中のカルシウム化合物の化学的安定化あるいはスラグからのカルシウム化合物の炭酸抽出特性を明らかにし、スラグの安定・無害化のための最適条件を見出した。

本論文は序章、終章を含む全 6 章で構成されている。

序章では、製鉄プロセスにおける鉄鋼スラグの生成に関する概説と、我が国における鉄鋼スラグの生産量とその有効利用の現状と、利用を取り巻く課題について、市場動向や環境規制の動向などについて述べる。高 pH 水の溶出は鉄鋼スラグの主成分であるカルシウム化合物が水に溶解することが原因で発生するため、溶出水の pH を低減するにはカルシウム化合物の中和、不溶化あるいは除去することが重要となる。この処理に対して、CO₂ を用いたスラグ中のカルシウム化合物の安定化（炭酸化）処理

の有効性について述べる。

既往の研究では炭酸化処理による pH の低減に言及した例は少なく、炭酸化方式に関しても湿潤法に関する研究は限られている。簡易で安価な設備で処理でき、常温で大量処理が可能な湿潤方式は、大量に製造される製鋼スラグの処理方法として適している。そこで本論文では、湿潤法の炭酸化に関する検討を実施し、pH 低減への有効性について述べる。

また、抜本的なアルカリ溶出リスクの解消を狙った、炭酸抽出についても検討した。炭酸抽出による Ca^{2+} の抽出について、これまでは、カルシウム含有資材からのカルシウム分の資源回収、または CO_2 の貯留の観点で研究がなされてきた。そのため、抽出残渣の溶出 pH について研究された例はない。本論文では、アルカリ溶出リスク解消の観点から、カルシウム分の完全抽出を目標にその反応特性について検討を実施した。

第 1 章では、製鋼スラグの炭酸化に及ぼす水分の影響について検討した。その結果、カルシウム化合物の炭酸化には、水分の存在がきわめて重要であることが明らかにされた。すなわち、スラグ外部に付着した水にカルシウム化合物が Ca^{2+} として、また CO_2 ガスは炭酸 (H_2CO_3) として溶解し、その後 CaCO_3 として析出する溶解析出反応が起こると言われている。そこで本研究では、19 mm 以下の粒子径の製鋼スラグを対象に、製鋼スラグ粒子内部への湿潤状態と炭酸化の関係について実験的に検討した。

その結果、粒子径が 1 mm 以上の製鋼スラグでは、炭酸化後も f-CaO がある一定量残存することが判明した。このとき粒子内部には、水にほとんど濡れない領域が存在することを認め、この部分の f-CaO は水分が十分でないため、ほとんど炭酸化が進まないことを明らかにした。一方、この未反応の f-CaO は水に浸潤しないことから、長期間純水に浸漬させた場合でも溶出に影響を与えない事を確認した。以上より、スラグ内部に存在するカルシウム化合物を炭酸化によって溶出抑制する場合には、おもに湿潤部分に存在するカルシウム化合物を処理することによって溶出 pH を低減できることが示唆された。

第 2 章では、製鋼スラグの炭酸化に関する速度論的解析を検討した。具体的には第 1 章で述べたカルシウムの溶出抑制に必要なスラグ粒子内部の湿潤領域の炭酸化について、反応の進行に伴う鉱物相の変化に基づいて反応メカニズムの推定を行った。さらに、粒径の影響及び CO_2 圧力の影響を考慮し、スラグ中のカルシウム化合物の炭酸化反応を未反応核モデルを用いて評価した。

その結果、炭酸化初期ではスラグ中に存在する各種カルシウム化合物のうち、f-CaO が選択的に反応することを明らかにした。これによって、高 pH を示す f-CaO を効率的に不溶化でき、スラグからのカルシウム溶出を大幅に抑制できることを明らかにした。このとき、初期の f-CaO の炭酸化は界面反応律速で進行することが明らかとなった。また、反応速度は CO_2 圧力にほぼ比例し、 CO_2 圧力が高いほど炭酸化は進行することを確認した。つぎに粒径の影響に関しては、大粒径のものほど見かけの炭酸化反応速度定数は大きいことを認めた。

第 3 章では、製鋼スラグ中のカルシウム化合物の抽出除去に関する検討を行った。第 1 章および第 2 章で明らかにしたように、炭酸化によっておもに f-CaO などのカルシウム化合物は CaCO_3 として中和・難溶化できるが、 CaCO_3 は $\text{pH} = 10$ 程度の弱アルカリ性を示すことから、さらなる pH 低減にはスラグ中に含有するカルシウム化合物中のカルシウム分を除去する必要がある。

CaCO_3 は純水には難溶性であるが、 CO_2 分圧の上昇に伴い溶解度が増加することから、ここでは加圧 CO_2 雰囲気下で、製鋼スラグに含まれるカルシウム分が Ca^{2+} として全量溶液側に抽出されても不飽和領域となる水分過剰条件下において、製鋼スラグから Ca^{2+} の CO_2 による抽出特性の評価を行った。

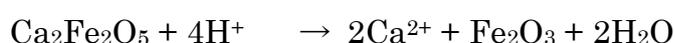
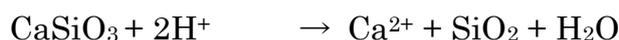
その結果、 CO_2 圧力が上昇するほど Ca^{2+} 抽出率は増加することを認め、2.0MPa においてスラグ中のカルシウム含有量を最大 95%抽出除去でき、さらに抽出残渣の溶出 pH についても環境基準を十分下回るまで低減することができた。加圧 CO_2 条件下におけるカルシウム抽出では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaCO_3 は比較的容易に抽出されるが、その他のカルシウム複合酸化物の抽出速度は相対的に小さいことが分かった。XRD 分析より、残渣中のカルシウム化合物として、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 系複合酸化物ならびに $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物の残存が確認された。

第 4 章では、第 3 章での検討より、スラグからの加圧炭酸抽出後の残渣中には $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 系複合酸化物と $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物が残存することが確認されることから、これらの単体鉱物に対する加圧炭酸抽出特性について検討した。すなわち、ここでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 CaSiO_3 、 CaFe_2O_4 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ について、市販の試薬、ならびに各種試料を混合焼成して得られたものを用いて、これらカルシウム化合物からの加圧 CO_2 雰囲気下での Ca^{2+} の抽出速度の解析を実施した。

その結果、いずれの試料についても Ca^{2+} 抽出速度は CO_2 圧力の増加に伴って増加し、抽出速度は $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaSiO}_3 > \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 > \text{CaFe}_2\text{O}_4$ となった。

つぎに、未反応核モデルを用いて Ca^{2+} 抽出における速度解析を実施した結果、 CaCO_3 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は表面反応律速で進行するが、カルシウム複合酸化物はいずれも生成物層内の拡散律速の式で整理されることが明らかになった。抽出残渣物の XRD および表面元素分析の結果からも、カルシウム複合酸化物からはカルシウム分の選択抽出が認められ、 CaSiO_3 では SiO_2 およびシリカゲルが、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物では Fe_2O_3 の生成を確認した。

以上の結果から、カルシウム複合酸化物からの Ca^{2+} の抽出反応はそれぞれ下記の反応に従うものと推察された。



つぎに各種カルシウム複合酸化物からの Ca^{2+} の有効拡散係数を求めたところ、いずれもの試料でも水中における拡散係数の値に比べて十分小さく、生成物層を通して Ca^{2+} の拡散が抽出速度に大きく影響することが分かった。

終章では、序章から第4章までの本研究で得られた成果のまとめと今後の課題について述べる。

本研究によって、遊離石灰 ($f\text{-CaO}$) をはじめとするカルシウム化合物に対して、 CO_2 ガスを用いた炭酸化処理ならびに加圧条件下における炭酸抽出処理を行った結果、スラグからのアルカリ溶出低減に有効であることを見出した。とくにスラグ中のカルシウム化合物のほとんどは炭酸抽出によって除去することができ、スラグの低 pH 化が達成でき、この過程において各種カルシウム化合物と CO_2 との反応メカニズムを検討し、速度パラメータを評価することが出来た。

また、本研究では高 pH の主要因となる $f\text{-CaO}$ の炭酸化処理による、アルカリ溶出抑制が有効であることを見出した。本処理法は比較的短時間で水分調整と CO_2 ガス通気に基づく簡便な設備を用いることによってスラグからのアルカリ溶出リスクを大幅に低減できることから、大量に生成されるスラグの処理に対して工学的にもきわめて有効であることが認められた。

一方、アルカリ溶出リスクを抜本的に解決しうるカルシウム分の炭酸抽出に関しては、本研究の水過剰条件下において得られた基礎知見は十分有益と考えられるが、実機プロセス化に対しては、水分量の最適化、設備サイズ、さらには処理プロセス後段における抽出液からの Ca^{2+} の回収など、実機化レベルでさらなる検討が必要となる。

今後の検討課題としては、スラグのさらなる pH 抑制にむけて、本研究で明らかにされたスラグ中に含まれる $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系などの炭酸化反応性の低いカルシウム化合物の炭酸化反応促進法の検討が必要となる。