

鉄鋼スラグ利材化技術

New Application of Iron and Steelmaking Slag

高橋 達人 鉄鋼技術センター 主幹 工博
藪田 和哉 基盤技術研究所 無機工学チーム 主査 工博

Tatsuhito Takahashi
Kazuya Yabuta

鉄鋼スラグは、鉄鋼製造工程において副産物として発生する。これまで、鉄鋼スラグは、セメントや土木用骨材として広く利用されている。当社および当社グループでは、スラグの有用成分に着目し、他社に先駆けた新しい利用技術を開発してきた。本稿では、高炉スラグの新しい利用例として、コンクリート用細骨材（高炉水砕砂「サンディエス」）と高炉水砕スラグ覆砂材について、製鋼スラグの新しい利用例として、製鋼スラグを排ガスで固化させた炭酸固化体「マリンプロック」、製鋼スラグにカリ源を添加して製造される緩効性カリ肥料について紹介する。

Iron and steelmaking slag is a by-product of iron and steelmaking process. Slag has been used for cement and aggregate conventionally. NKK has been promoting effective use of slag and leading other companies. In this paper, fine aggregate for concrete, "Sandy S" and materials for sand capping are introduced as the new use of blast furnace granulated slag. And also as the new use of steelmaking slag, large carbonic solid "Marine blocks" produced by blowing carbon dioxide into the slag and potash fertilizer which is produced by adding potassium source in steelmaking slag are introduced.

1. はじめに

鉄鋼スラグは、高炉スラグと製鋼スラグに分類される。高炉スラグは、高炉炉内で鉄鉱石をコークスで還元する過程で、鉄分以外の鉄鉱石中の岩石成分と成分調整のために添加される石灰成分が溶融して生成し、多くはセメントの原料として利用されてきた。製鋼スラグは、高炉で製造された銑鉄を鋼にする過程で副生するスラグであり、主として道路の路盤材として利用されてきた。

当社では、高炉スラグ 製鋼スラグの有用成分に着目し、従来のセメント原料や路盤材への利用に加えて、社会ニーズの強い材料をリサイクル材料として供給することを目指し、研究開発を進めている。特に、当社で実施している世界に先駆けた精錬方法「ゼロスラグ新製鋼プロセス」¹⁾では、スラグ排出量を極限まで低減させるとともに、溶銑予備処理時に生成するスラグ成分の安定化が達成され、幅広い用途開拓が可能となり、本稿で記載する緩効性ケイ酸カリ肥料もその一つである。

2. 高炉水砕砂「サンディエス」

2.1 コンクリート用細骨材

自然環境保護の観点から、すでに、瀬戸内海では、海砂の採取を禁止している地域もあり、無尽蔵に存在すると思われていた天然の砂も、年々入手が困難となってきている。一方、山陽新幹線のトンネル崩落に見られるように、コンクリート構造物の耐久性が大きな社会問題となってきてお

り、良質なコンクリート用細骨材が社会的ニーズとなっている。

当社および当社グループでは、高炉から取り出された約1500 の溶融状態のスラグに加圧水を噴射し、急冷して得た水砕スラグからコンクリート用細骨材を製造する技術を開発した。この細骨材は、水砕スラグを軽破碎し、粒度と粒形を整え、固結防止剤を添加することにより得られ、高炉水砕砂「サンディエス」として販売している。

2.2 「サンディエス」の特長

十分な品質管理のもとで製造された工業製品であるため、以下の特長を有する。

- (1) JIS 規格（JIS A 5011-1：コンクリート用スラグ骨材）に適合する。
- (2) コンクリートの強度や耐久性に悪影響を及ぼす塩化物、有機不純物、粘度、貝殻などを含まず、アルカリ骨材反応も生じない。
- (3) 材齢7日、28日のモルタルでは、天然の砂と同程度の圧縮強度が得られ、材齢を経るほど強度が向上する。
- (4) 独自の固結防止材の添加により、優れた固結防止性能を実現する²⁾⁻⁴⁾。

化学成分および物性の代表値を Table 1 に示す。

3. 高炉スラグ覆砂材

3.1 覆砂の概要

覆砂とは、海底の有機物（ヘドロ）を砂によって覆うことで、海中の富栄養化の原因となる栄養塩や、青潮の原因

Table 1 Qualities of fine aggregate for concrete

	Chemical compositions (mass%)			
	CaO	S	SO ₃	FeO
"Sandy S"	43.1	1.03	0.04	0.27
JIS A 5011-1	45.0	2.0	0.5	3.0

	Specific gravity	Coefficient of water absorption (%)	Mass of unit volume (kg/l)
JIS A 5011-11	2.5	1.28	1.45

となる硫化水素の海底からの発生を抑える環境改善技術である (Fig.1)。覆砂することによって、底泥中の有機物分解に伴う溶存酸素量低下の抑制および海底の粒度改善による底生生物の棲息しやすい環境が創出される。覆砂材には、天然砂が主として用いられてきたが、新たな環境破壊に繋がることから新しい材料が求められている。

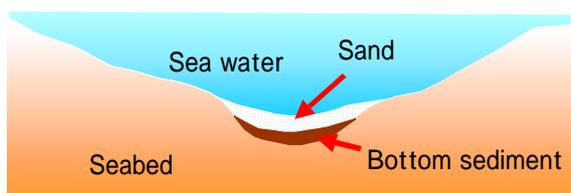
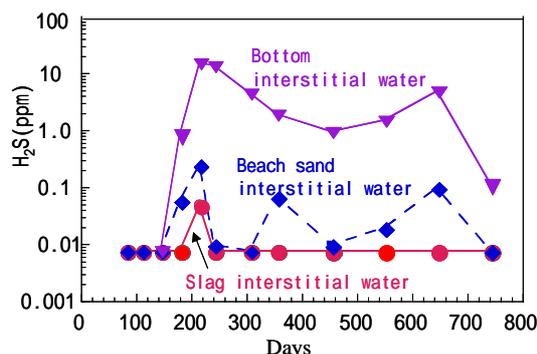


Fig.1 Scheme of sand capping on the seabed

3.2 高炉水砕スラグの覆砂材特性

(1) 硫化水素発生抑制特性

高炉水砕スラグを底泥の堆積した海底に設置し、水砕スラグ間隙水などの硫化水素濃度を測定した結果⁵⁾を Fig.2 に示す。水砕スラグ間隙水の硫化水素は、2年間にわたり、底泥間隙水、海砂間隙水よりも大幅に小さい値で推移した。水砕スラグは、間隙水のpHが8.2~8.6で推移しており⁵⁾、硫酸還元菌の活性を弱め⁶⁾、硫酸還元菌による海水中硫酸イオンの還元を抑制したものと考えられる。これは、水砕スラグが硫化水素の発生を積極的に抑制する特性を有し、天然砂以上の青潮発生抑制効果があることを示唆している。

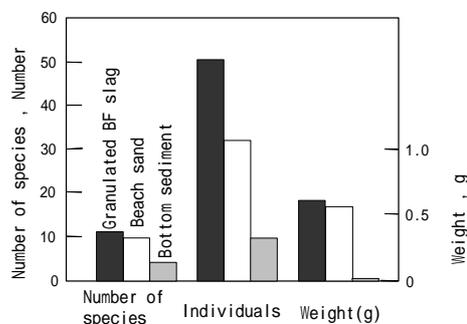
Fig.2 Change of H₂S in seawaters

(2) ケイ酸塩供給効果

底泥が堆積した海底に水砕スラグを設置して黒色アクリル容器で覆い、容器内部の海水のケイ酸塩濃度を測定した結果、水砕スラグ設置区は底泥区よりも高いケイ酸塩濃度を示し、海水中へケイ酸塩を供給することが明らかになった⁷⁾。海水のケイ酸塩濃度は、海の一次生産者であるケイ藻の増殖に重要で、0.28ppm以上が増殖の目安となる⁸⁾。また、ケイ藻は渦鞭毛藻の競合種であり、ケイ藻類による赤潮予防の可能性も指摘されている⁹⁾。水砕スラグのケイ酸塩供給効果は、海の生産性向上と渦鞭毛藻赤潮抑制の可能性を有している。

(3) 生物着生基盤としての特性

水砕スラグ実海域実験において、水砕スラグ表面には、エビ類、ハゼ類などの動物、ケイ藻類などの植物、ゴカイ類の棲管などが観察された⁵⁾。また、Fig.3に示す水砕スラグの底棲生物の観察結果から、水砕スラグは、出現種数、個体数および湿重量は底泥を大きく上回り、海砂と比較しても同等以上であった。底質の粒度は、底棲生物の棲息量、種類数に影響し、砂質域では粒度が大きいほど種類数が多いこと¹⁰⁾が報告されている。水砕スラグは、中間粒度が1.0~1.5mmと一般的な天然砂の中間粒度(0.3~1.0mm)よりも大きく、多様な底棲生物の棲息に適する可能性がある。以上より、水砕スラグは生物着生生物としても好適であると考えられる。

Fig.3 Observational results of benthonic organisms (Sampling area : 50cm²)

3.3 実用化例

水砕スラグ覆砂材は、国土交通省中国地方整備局出雲工事事務所管轄の「中海浄化覆砂工事」において実用化された。Photo 1にその施工風景を示す。

4. 藻場造成礁「マリンプロック」

4.1 製造技術

製鋼工程から発生するスラグを原料として成型し、この成型体にCO₂を吹き込むことにより1m大のブロック(登録商標:「マリンプロック」)の製造に成功した。このブロックの製造技術とその特性、製造したブロックを海底に沈設して海藻の育成を試みた事例などについて紹介する。



Photo 1 Construction of sand capping with granulated blast furnace slag in Nakaumi, Shimane

気密性のある型の中に、適量の水分を加えた原料スラグを充填し、所定の圧力で CO_2 を成形体下部より導入する手法により大型炭酸固化ブロックの製造が可能である。反応は下部より始まり、次第に上部へ移動し、上辺に達したとき炭酸化反応が完結する。なお、反応中に導入する排ガスによりスラグが乾燥することを防ぐため、ガス中の水蒸気が常に飽和を維持した。このような方法で製造した炭酸固化体を Photo 2 に示す。これは、 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$ の立方体(重量約 2.4 トン)ブロックであり、炭酸固化体としては、過去に報告されている中で最大のものである。

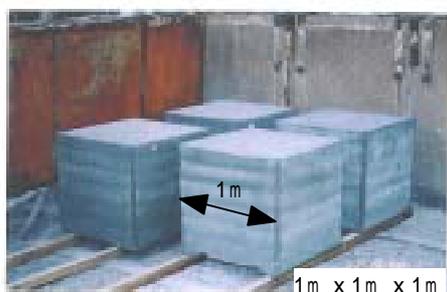


Photo 2 One cubic meter large steelmaking slag blocks produced by carbonation

この炭酸固化体の微構造を Photo 3 に示す。開気孔への CO_2 の導入により、その流路周辺の粒子が炭酸化することによって、スラグが CaCO_3 にコーティングされ、開気孔が成形体内で均一に存在している。固化体全体にわたってこのような組織となっているため、海水へ浸漬した直後でもコンクリートブロックを用いたときのように強アルカリ性とはならない。炭酸化反応率は、固化体内部の位置とは無関係にほぼ一定であった。気孔率は 25%、圧縮強度は 19MPa、密度はコンクリートブロックとほぼ同じ $2.4\text{t}/\text{m}^3$ となった。Photo 2 のブロックは約 5 年を経過した現在も、従来炭酸固化体を使用する上で障害となっていた膨張崩壊は認められず、長期間安定であることを確認している。

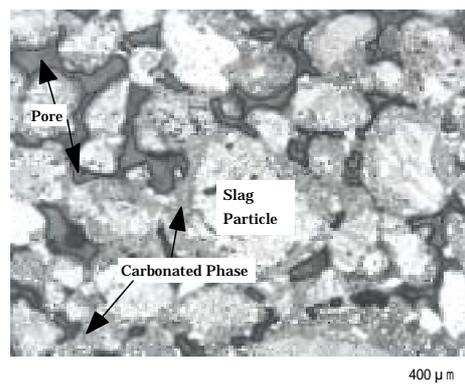


Photo 3 Microstructure of carbonated steelmaking slag block

4.2 炭酸ガス吸収効果

スラグの炭酸固化技術においては、理論的には、炭酸化反応により、 CaO 1mol (56g) に対して、 CO_2 1mol (44g) を固定化することができる。 CaO 源としては、スラグ中の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ や $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ などのカルシウムシリケート化合物が主であり、炭酸化反応により炭酸カルシウムとシリカゲルが生成する¹⁾。製鋼スラグは、その処理プロセスにより多様な組成を持つが、 CaO 成分を 50% とし、反応率を 50% とするとスラグ 1 トン当たり、200kg の CO_2 を吸収することができる。全国で発生する製鋼スラグの内、400 万トンを CO_2 の吸収固定に利用すると 80 万トンの CO_2 が固定できることになる(炭素換算で 22 万トン-C)。これは、1997 年の COP3 京都会議を受けて鉄鋼連盟が設定した 1995 年ベースでの鉄鋼業の削減目標の 1/10 に相当する。

4.3 海藻着生試験

固化体の気孔の表面は、珊瑚や貝殻と同じ CaCO_3 であることから、この炭酸固化体を海産資源(主に海藻)の再生と養殖のために使用することを試みた。

1997 年 11 月に 25cm 角の立方体ブロックを広島県瀬戸田町の沿岸へ沈設し、ブロックの表面を観察したところ、1998 年の 1 月末には、シワランソウモドキやサザエの付着が確認され、1998 年の夏には Photo 4 に示すように、緑藻類(アオサ類)が繁殖していた。固化体の周辺の転石にも同様に藻が繁殖しており、固化体を設置したことによる好影響と考えられる。



Photo 4 A look around steelmaking slag block

さらに、同海域における自然石（花崗岩）とコンクリートブロックとの生物着生比較試験を実施した¹²⁾。各ブロックを10cm×10cm×1cmの大きさに加工したものを試料とし、1998年4月より1999年1月までの9ヶ月間試験を行った。ホンダワラ類の着生個体数の結果をFig.4に示す。炭酸固化体の平均着生数が多い傾向が認められた。

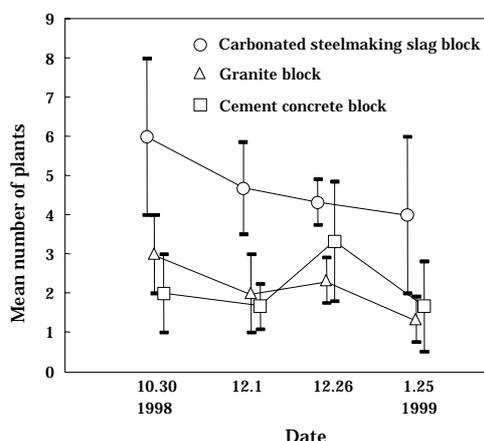


Fig.4 Mean number of Sargassum plants on the carbonated steelmaking slag, granite and cement concrete blocks

その理由としては、炭酸固化体はポーラス体であり、その表面粗度が328μmとコンクリートブロック(273μm)や自然石(67μm)よりも大きく、ホンダワラ類の幼胚の大きさ(100~300μm)より大きな凹凸が多く存在するため着生しやすくなったと推定している。また、pHが強アルカリ性とはならないことが幼胚へ好影響を及ぼしたものと考えられる。

1999年4月には、Photo 5に示すように、底面が1m角、高さが50cmの炭酸固化体15個を、水深5mの海底にピラミッド状に積み上げて、大型海藻を含めた藻の植生や生物の状況を調査する試験を実施している。Photo 6に示すように海藻の繁殖したブロックの隙間には魚が多数集まっている様子がわかる。



Photo 5 A pile of steelmaking slag blocks



Photo 6 A look among steelmaking slag blocks

4.4 鉄鋼スラグを組み合わせた浅場造成による環境改善技術

埋め立てのための浚渫、海砂採取などにより、浅場が消失した沿岸海域が増加している。このような海域において、浅場を造成することにより、(1) 藻場材への海藻類の着生、魚介類の生育場の形成、(2) 海藻類・ケイ藻類などによる酸素生産、(3) ヘドロからの栄養塩溶出抑制などの覆砂効果、(4) 砂地への底棲生物の棲息場の形成、(5) 底棲生物による栄養塩固定・有機物分解による海水・底質浄化効果などの環境修復効果が期待できる。

当社は、「マリブロック」と高炉水砕スラグ覆砂材を組み合わせた浅場造成による環境改善技術を開発中である。Fig.5にイメージ図を示す。この技術は、天然資材を用いないこと、前述した高炉水砕スラグ、「マリブロック」の特性が活用できることを特徴としている。

現在、広島県因島において、広島県の補助事業として浅場造成モデル試験を実施中である。Photo 7に沈設工事風景を示す。



Fig.5 Scheme of demonstration test using iron and steelmaking slag and blocks



Photo 7 Construction for marine environment improvement tests in Hiroshima Prefecture

この事業では、当社福山製鉄所にて製造した高炉水砕スラグ覆砂材（約 1000 トン，800m³）および「マリンプロック」（20 個）が使用されており、およそ 600m² の海域の環境改善を図っている。海域環境改善試験では、今後も追跡調査を行い、メンテナンスフリーの藻場が造成されることを確認していく予定である。

5. 緩効性カリ肥料

5.1 製造技術

シリカ（二酸化珪素 SiO₂）は、水稻の植物体を強くし、病気や害虫に対する抵抗性を向上させるため、農業用肥料として注目されている。このシリカを主成分とした脱珪処理工程で発生するスラグを原料に、水に溶け難く植物の根が放出する弱酸に緩やかに溶解する緩効性の肥料、ケイ酸カリ肥料を開発した。

緩効性カリ肥料は、脱珪スラグとカリ原料を反応させ、スラグ中のシリカを植物が利用しやすく、かつカリウムを水溶性塩から緩効性にした肥料である。Fig.6 に示す脱珪ステーションで、脱珪処理終了後、窒素ガスによる攪拌を継続させながら、炉上ホッパーより炭酸カリウム（K₂CO₃）を連続的に添加し、均一に溶融した肥料を製造した。この肥料を溶銑鍋から回収し、冷却固化後、粉碎処理し 2～4mm の粒状物とする¹³⁾。

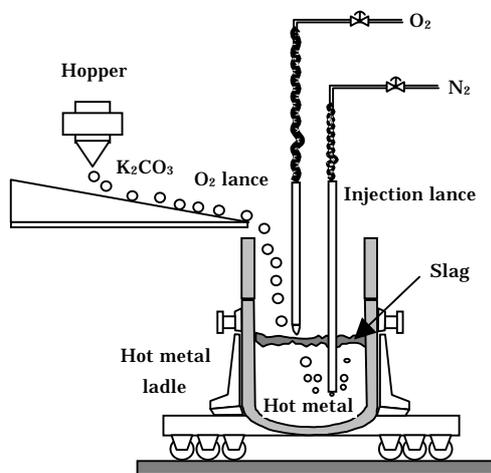


Fig.6 Production of potassium silicate fertilizer from steelmaking slag

5.2 肥効特性

緩効性カリ肥料の成分を Table 2 に示す。炭酸カリウム由来のカリ（K₂O）とスラグ由来のシリカ（SiO₂）を主成分とし、全カリの 93%，全シリカの 75%が緩効性である。そのほかにスラグ由来の CaO，MgO，MnO，FeOなどを緩効性成分として含有する¹³⁾。

Table 2 Chemical composition of NKK potassium silicate fertilizer (g kg⁻¹)

K ₂ O	SiO ₂	CaO	MnO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃
221	377	213	37	9	31	35

緩効性カリ肥料はガラス質部と K₂Ca₂Si₂O₇¹⁵⁾といった結晶質部より構成されており、両者はいずれも緩効性化合物である。このため、肥料は水に溶け難く緩やかに溶解する特徴を有する。

作物に対する肥効は、水稻、キャベツ、ホウレンソウなどを対象に、(財)日本肥糧検定協会などに試験を依頼して検討した。いずれの栽培試験においても、本肥料はケイ酸カリ肥料として水準以上の肥効が確認された。一例として水稻栽培試験の結果を Table 3 に示す。緩効性カリ肥料は市販ケイ酸カリ肥料ならびに塩化カリとケイ酸カルシウム（ケイカル）を供試した試験区と同等の肥効を確認した¹⁴⁾。

Table 3 Growth and production of paddy

Fertilizer	Yield(g)	Absorbed	
		K ₂ O(mg)	SiO ₂ (mg)
NKK potassium silicate fertilizer	63.3	1134	1423
Commercial potassium silicate fertilizer	61.5	983	1326
Potassium chloride + Calcium silicate	68.0	1114	1222
Control (K-free, Si-free)	41.0	319	795

以上の結果をもって、鉄鋼スラグを原料としたケイ酸カリ肥料については 2000 年 1 月に農林水産省が告示第九十一号で新たに肥料取締法に基づく肥料公定規格「熔成けい酸加里肥料」を交付した。当社は、2000 年 4 月に農林水産省に「マンガン入り 20.0 熔成けい酸加里肥料」として登録し、2001 年 12 月より販売している。

5.3 新しい肥料への展開

鉄鋼スラグは、高炉水砕スラグがケイカル肥料、転炉スラグが土壌改良剤として古くから農業分野で使われてきた。当社においては、「ゼロスラグ新製鋼プロセス」¹⁾の確立に伴い、溶銑予備処理工程で発生するスラグの成分がより単純化され、スラグの肥料として有効に利用できると考えている。

6. おわりに

我が国の鉄鋼スラグは、年間約 4000 万トン生成している。リサイクル社会の到来とともに、鉄鋼スラグを有効活用することがますます重要になってきている。

当社は、本稿で述べた新しい用途開拓をさらに進め、リサイクル社会に貢献したいと考えている。

参考文献

- 1) 田中秀栄ほか. “ゼロスラグ新製鋼プロセスの確立”. NKK 技報. No.169, pp.6-10(2000).
- 2) 光藤浩之ほか. “コンクリート用高炉スラグ細骨材の固結防止剤の開発”. 材料とプロセス. 第 139 回日本鉄鋼協会講演論文集. Vol.13, No1, p.101,(2000).
- 3) 白石力ほか. “コンクリート用高炉スラグ細骨材の固結に及ぼす温度の影響”. 材料とプロセス. 第 140 回日本鉄鋼協会講演論文集. Vol.13, No4, p.851,(2000).
- 4) 高橋智雄ほか. “高炉スラグ細骨材用固結防止剤の開発”. 第 54 回セメント技術大会講演要旨. pp.66-7(2000).
- 5) 宮田康人ほか. “高炉水砕スラグの海底設置実験”. 日本造船学会第 15 回海洋工学シンポジウム要旨集. pp.339-346(2000).
- 6) 関政夫ほか. “昭和 57 年英虞湾真珠養殖漁場改良事業効果調査”. 三重県浜島水産試験場年報 1982. pp.28-44(1984).
- 7) 沼田哲始ほか. “高炉水砕スラグの海域適用性”. 日本海水学会第 52 年回講演要旨集. pp.43-44(2001).
- 8) 角皆静男ほか. 海洋化学-化学で海を解く(西村雅吉編). 産業図書. p.286(1983).
- 9) 今井一郎. “赤潮生物の防除”. 赤潮セミナー・赤潮発生とその対策講演要旨集(日本海水学会西日本支部主催). pp.49-68(1997).
- 10) 北森良之介. “マクロベントス相の変化”. 内湾の環境科学 下(西條八束編). 培風館. pp.93-115(1984).
- 11) 後藤誠史ほか. “カルシウムシリケート化合物の炭酸化による硬化”. 無機マテリアル. 5, pp.22-27(1998).
- 12) 磯尾典男ほか. “藻場造成用基質としての炭酸固化体の評価”. 水産学会誌. 66, pp.647-650(2000).
- 13) 渡辺圭児ほか. “鉄鋼スラグから製造した緩効性カリ肥料の特性”. CAMP-ISIJ, 13 p.859(2000).
- 14) 八尾泰子ほか. “鉄鋼スラグを利用したケイ酸カリ肥料の肥効”. 日本土壌肥料学会誌. 72(1) pp.25-32(2001).
- 15) 濱田悦男ほか. “カリ肥料中の新規化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ ”. CAMP-ISIJ, 14 p.934(2001).

<問い合わせ先>

鉄鋼技術センター

Tel. 03 (3217) 3280 高橋 達人

E-mail address : Tatsuhito_Takahashi@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp