

## 製鋼スラグ中のカルシウム化合物の安定化技術

## Stabilization of Calcium Compounds in the Steelmaking Slag

松井俊介\*  
Shunsuke MATSUI

## 抄 録

製鋼スラグの主成分はCaOであり、水と触れると塩基性を示す。有効利用の際は環境中へのアルカリ流出について配慮が必要となる。そこでアルカリ溶出低減に向けたCa化合物の安定化技術として炭酸化処理に関する基礎実験を実施した。その結果、炭酸化処理の初期はスラグ中のCa化合物のうち、遊離石灰が選択的に反応することが判明した。反応初期は未反応核モデルに基づく界面反応律速で進行し、その後は生成物であるCaCO<sub>3</sub>層内の拡散律速になることが示唆された。また、反応速度はCO<sub>2</sub>圧力にほぼ比例し、小粒径のものほど見かけの炭酸化反応速度定数は大きい。有効比表面積は大粒径のものの方が大きく、反応性が高いことが示唆された。

## Abstract

The steelmaking slag contains CaO, which generates basic solution when in contact with water. For effective use, it is necessary to consider the alkali elution into the environment. Therefore, a basic experiment on carbonation treatment was conducted as a stabilization for Ca compounds to reduce the alkali elution. As a result, it was found that free lime in the steelmaking slag reacts selectively at the early carbonation reaction. It was suggested that the interfacial reaction based on the un-reacted core model is the rate-determining step in early stage of carbonation treatment, and after that, it regulated by diffusion in the CaCO<sub>3</sub> product layer. In addition, the reaction rate is almost proportional to the pressure of CO<sub>2</sub>, the higher apparent reaction rate constant is observed at smaller particle size of steelmaking slag, but in accordance with increase of particle size of steelmaking slag, reaction rate constant which excludes the effect of particle size is increased. It is affirmed with this result that reactivity of steelmaking slag with bigger particle size is better than that of steelmaking slag with smaller particle size.

## 1. 緒 言

銑鉄中の不純物を除去する精錬工程においてCaOを主成分とする製鋼スラグが生成する。製鋼スラグは酸化物からなり、遊離石灰(以下f-CaO)と呼ばれる単体のCaOを含有し、これが製鋼スラグの有効利用上の課題となることも多いが、製鋼スラグはおもに路盤材等の土木用資材、セメントクリンカ等のほか、製鉄所内で石灰原料などとしてもリサイクルされ、生成したスラグのほとんどが有効利用されている。

主成分であるCaO成分によって、溶解した水のpHが10~12.5程度の塩基性を示すため、製鋼スラグの有効利用の際は環境中へ高pHの溶出水流出(アルカリ溶出)を防ぐ必要性から使用する際には注意が必要となる。Ca化合物

の中和、不溶化など、製鋼スラグ自体のpHを低減する処理は、有効利用のうへで使用用途の拡大などにつながるため、有効な手段となる。

このような観点から、スラグ中のCa化合物、特に溶出水のpHに最も影響するf-CaOに対して、無機材料工学的なアプローチによる用途開発や製造品質の向上に取り組んできた。本報告では一般的なスラグ処理方法を概説し、その中でもCO<sub>2</sub>による炭酸化処理を中心に検討した内容について述べる。特にf-CaOの反応に着目して速度論的な解析を実施した検討は少ないため、製鋼スラグ中のf-CaOの炭酸化に関する反応速度について検討を行った。

## 2. 製鋼スラグの有効利用と処理方法

製鋼スラグの外観は一般的な碎石様であるが、天然碎石

\* 関西製鉄所 製鋼部 炉材室 炉材整備課長 博士(工学) 和歌山県和歌山市湊1850 〒640-8555

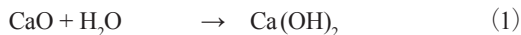
の主成分が  $\text{SiO}_2$  であるのに対し、製鋼スラグの主成分は  $\text{CaO}$  である。また、製鋼スラグはポルトランドセメントに近い組成を持つため水分によって固まる水硬性を有する。用途開発にはこれらのほかに以下に示すスラグの様々な特徴を踏まえ、有効利用が進められてきた。

製鋼スラグの強度の高さと水硬性、高い支持力を生かして路盤材に用いられ、硬く耐摩耗性に優れることから、アスファルトコンクリート用の骨材として用いられている。他にも石灰の代替として地盤改良材に用いたり、高炉スラグ微粉末と混合して固化させる水和固化体<sup>1,3)</sup>や、 $\text{CO}_2$  と反応させ固化させる炭酸固化体<sup>4,5)</sup>などのブロックが開発されてきた。これらはブロックとしての利用のほか、海中では生物が着生しやすいことから天然石の代替材料として、ブロック成形後に破碎し割りぐり石として藻場や漁礁用に利用されている<sup>5,6)</sup>。他にも、磯焼けした海域(石灰藻で覆われ海藻が生えない海域)の藻場造成として、腐植土中の腐植酸とともに混合することで、安定的に鉄イオンを海中に供給する鉄源として海域で使用されている例もある<sup>7)</sup>。

こうした利用に際し、各用途先に適合した品質となるようスラグに対して様々な処理が検討、実施されており、以下に概要を述べる。

### 2.1 エージング処理

製鋼スラグは  $f\text{-CaO}$  を含み、これが環境中の水分と反応することで(1)式の水和反応が生じる。この反応は体積膨張を伴うことからスラグ自体またはスラグ施工体を膨張させ、問題となることがある。



この膨張を抑制するために、出荷前にエージングと呼ばれる事前処理を実施している。これはあらかじめ(1)式の反応を進めておく方法で、降雨や大気中の水分によって一定期間水と反応させる大気エージングや、高温の蒸気や温水で反応を促進させる蒸気エージング、温水エージング、加圧エージング等の促進エージング方法が実用化されている<sup>7)</sup>。

### 2.2 固化体処理

スラグ固化体には高炉スラグ微粉末と製鋼スラグを混練して固化させた水和固化体と、 $\text{CO}_2$  ガスを通じ  $\text{CaCO}_3$  をバインダとして固化させた炭酸固化体とがある。

前者は硬化反応時に  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (C-S-H ゲル) および  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (C-A-H ゲル) が生成し、その過程で  $f\text{-CaO}$  が消費され、さらにこれらの生成物によってゲル状に被覆・緻密化するためアルカリ溶出が抑制される<sup>8)</sup>。

後者は強度発現の際、緻密な  $\text{CaCO}_3$  がスラグ粒子を覆うように析出し、接触する粒子同士を接着するため著しい強度を有するブロックになると報告されている<sup>8)</sup>。

### 2.3 炭酸化処理

炭酸化は  $\text{Ca}$  化合物中の  $\text{CaO}$  と  $\text{CO}_2$  が反応して  $\text{CaCO}_3$  となる現象で、高温では(2)式のように、直接  $\text{CaO}$  と  $\text{CO}_2$  が反応し、常温では水の存在下で(3)~(5)式に従い反応が促進される。

高温条件下



常温、水存在下



$\text{CaCO}_3$  は大理石や石灰大地として自然界に多く存在することからも分かるように、 $\text{Ca}$  化合物の中では難溶性の鉱物である。そのため、可溶性の  $\text{Ca}$  化合物を難溶性の  $\text{CaCO}_3$  に炭酸化することで、 $\text{Ca}^{2+}$  の溶出が抑制され、溶出水 pH を低減することができる。

炭酸化処理の手法は大きく3つあり、高温条件下でスラグに  $\text{CO}_2$  を作用させる方法(直接法)、スラグを水に浸漬させ  $\text{CO}_2$  を吹き込む方法(浸漬法)、湿潤させたスラグに  $\text{CO}_2$  を通気する方法(湿潤法)である。中でも浸漬法が広く検討が行われている。

たとえば、Lekakh ら<sup>9)</sup>によると、炭酸化は  $\text{Ca}$  溶出に比べて反応が遅く、このときの反応は、生成した  $\text{CaCO}_3$  内の拡散律速で表され、見かけの拡散係数は炭酸化の進行とともに急速に小さくなると述べている。

Chang ら<sup>8)</sup>は製鋼スラグの一種である転炉スラグの炭酸化が収縮コアモデルに基づいて、 $\text{CaCO}_3$  の生成に伴う生成物層内の拡散律速であると報告している。

また、Huigen ら<sup>10)</sup>はスラグを炭酸化すると表面に  $\text{CaCO}_3$  の生成物層ができ、内部に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系鉱物が残存するが、炭酸化率 60%以上で  $\text{pH} < 10$  となると報告している。

低液固比条件下の湿潤法による炭酸化処理については、コンクリート分野の中性化に関する報告が多く、例えば鈴木ら<sup>11)</sup>はセメント鉱物である C-S-H ゲルの中性化機構では、 $\text{Ca/Si}$  比が大きいと炭酸化が遅いことを明らかにしている。また渡邊ら<sup>12)</sup>によると、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  添加セメント系材料の炭酸化において、 $\text{CO}_2$  濃度の増大によって炭酸化深さが減少し、生成した  $\text{CaCO}_3$  が空隙を塞ぐ効果が大きくなると報告されている。

製鋼スラグの炭酸化処理に関しては、堤ら<sup>13)</sup>が処理の各諸条件の指針についてまとめている。特に水分が極めて重要であり、スラグの炭酸化処理には最適水分量が存在することを示した。湿潤法は浸漬法と比較して、処理後の製品と処理液の固液分離や乾燥が不要で、処理水槽や処理後廃液の処理なども不要であることから、比較的簡易な設備で製造可能である。

### 3. 炭酸化実験

製鋼スラグ中のCa化合物の炭酸化反応に関する速度論的な検討については、いくつか報告がある。例えばCa(OH)<sub>2</sub>に比べCaO-SiO<sub>2</sub>相、CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の反応は遅いため、最終的にはかなりの割合が残存することが報告されている<sup>10)</sup>。一方、スラグの安定化処理において重要なf-CaOの反応に着目した報告は少ない。そこで炭酸化反応の進行に伴う製鋼スラグ中のf-CaOの相変化について、反応メカニズムの推定を行い、スラグ粒径の影響およびCO<sub>2</sub>圧力の影響について検討し、スラグ中のf-CaOの炭酸化反応の挙動については未反応核モデル<sup>14)</sup>を用いて評価した。

#### 3.1 実験方法

表1に、それぞれのスラグ中に含まれるおもな酸化物の蛍光X線分析測定(ZSX Primus II, リガク製)結果を、さらに図1にはスラグ試料の常温粉末X線回折(Ultima IV, リガク製)の結果を示す。これらの結果より、製鋼スラグ中に含まれるCa化合物はおもにCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、CaFeSiO<sub>4</sub>、Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、FeOなどの鉱物相が確認された。

#### 3.2 炭酸化処理

##### 3.2.1 炭酸化処理方法

製鋼スラグの炭酸化処理装置の構成を図2に示す。ビーカー(内容積100ml, ステンレス鋼製)の中にステンレス鋼製のボール(直径3mm)と試料を加え、真空デシケータ(内径60mm, 内容積160ml)の中に設置し密閉したものを炭酸化反応容器とし、この炭酸化反応容器を用いて炭酸化処理を実施した。

実験条件を表2に示す。なお、炭酸化反応は発熱反応であり、試験中の温度変化が5K以下となるようステンレ

表1 使用した製鋼スラグの主成分の組成  
CaO, SiO<sub>2</sub>, t-Fe and f-CaO compositions in steelmaking slag employed

Chemical composition	mass%
CaO	29.5
SiO <sub>2</sub>	17.5
t-Fe	24.0
f-CaO	1.7

ス鋼製ボールの量を定めた。また、最適水分量に関しては、本実験の予備実験として、使用した粒径ごとに添加水分を変化させたときの重量増加を測定し、最も重量増加が大きいものを最適水分量として決定した。

製鋼スラグを383Kの恒温槽にて絶乾状態とし、篩を用いて粒径ごとに分級したものを炭酸化実験に供した。炭酸化処理の手順を下記の(1)~(5)に示す。

- (1) ビーカー内でスラグを所定量の純水と混合し、蓋をして30分間静置する。
- (2) 真空デシケータにビーカー、所定量のステンレス鋼製ボールを入れ密閉する。
- (3) 炭酸化反応容器内の空気を脱気する。

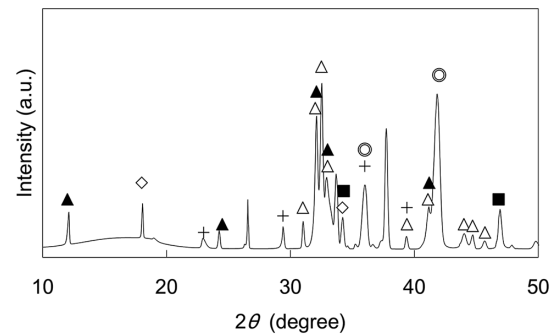


図1 使用した製鋼スラグ試料のX線回折パターン  
X-ray diffraction pattern of the steelmaking slag specimen before carbonation treatment

◇: Ca(OH)<sub>2</sub>, ○: FeO, +: CaCO<sub>3</sub>, △: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ■: CaFeSiO<sub>4</sub>, ▲: Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

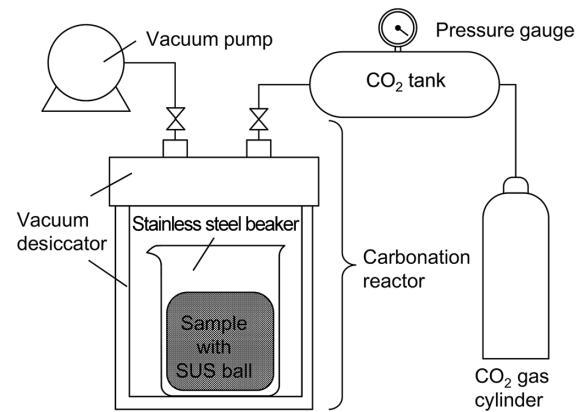


図2 製鋼スラグの炭酸化処理装置の概観  
Apparatus for carbonation treatment of steelmaking slag

表2 製鋼スラグの炭酸化実験条件  
Experimental conditions of carbonation treatment of steelmaking slag specimen

Amount of slag	(g)	5.00			
Amount of stainless steel ball	(g)	400			
Temperature	(K)	298			
Time	(s)	4800			
Particle size	(mm)	2.36-1.65	1.16-0.84	0.6-0.425	0.325-0.212
Amount of water	(g)	0.10	0.15	0.20	0.40
CO <sub>2</sub> pressure	(kPa)	80	80	80	10   20   40   80

- (4) 炭酸化反応容器に CO<sub>2</sub> を通気する。(この時点をと t=0 とする。)
- (5) 所定時間ごとに炭酸化反応容器の重量と CO<sub>2</sub> の流入量を測定する。

### 3.2.2 炭酸化処理後の定量方法

炭酸化処理後のスラグは 383 K で絶乾し、各種分析試験に供した。

炭酸化処理によって生成したスラグ試料中の CaCO<sub>3</sub> は、熱重量分析装置 (DTG-60/60H, 島津製作所製) を用いて、Ar 流通下で室温 ~ 1273 K まで昇温した時の (昇温速度 10 K·min<sup>-1</sup>), 873 ~ 1073 K 付近での CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸反応に伴う重量減少から求めた。また、CaO および Ca(OH)<sub>2</sub> はエチレングリコール抽出によって定量し、Ca(OH)<sub>2</sub> を CaO に換算した値を足し合わせた値を f-CaO として求めた。

### 3.3 結果および考察

単位重量当たりのスラグに吸収された CO<sub>2</sub> 量を CO<sub>2</sub> 吸収率  $w$  とする。CO<sub>2</sub> 圧力を 80 kPa で一定としたときの各スラグ粒径ごとの  $w$  の時間変化を図 3 に示す。また、スラグ粒径 0.212 ~ 0.325 mm を用いたときの各 CO<sub>2</sub> 圧力における  $w$  の時間変化を図 4 に示す。

ここで、熱重量分析によって算出した CO<sub>2</sub> 吸収重量と試料重量変化がほぼ等しい結果であったことから、試料重量変化はすべて CO<sub>2</sub> との反応によるものと仮定し、CO<sub>2</sub> 吸収率  $w$  を式 (6) で求めた。

$$w = (W_t - W_{\text{initial}}) / W_{\text{slag}} \quad (6)$$

ここで  $W_{\text{initial}}$  は脱気後の炭酸化反応容器の重量 (g),  $W_t$  は炭酸化時間  $t$  (s) における炭酸化反応容器の重量 (g),  $W_{\text{slag}}$  は試験前のスラグ試料重量 (g) である。

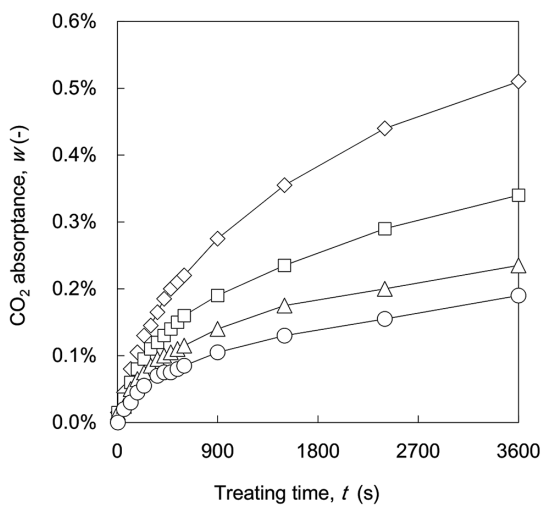


図3 CO<sub>2</sub> 圧力 80 kPa における CO<sub>2</sub> 吸収率  $w$  の時間変化に及ぼすスラグ粒径の影響  
Effect of particle size of steelmaking slag for CO<sub>2</sub> absorptance under 80 kPa in CO<sub>2</sub> pressure  
◇: 0.212-0.325, □: 0.425-0.6, △: 0.84-1.16, ○: 1.65-2.36 (mm)

CO<sub>2</sub> 吸収率  $w$  は、粒径が小さいほど、また CO<sub>2</sub> 圧力が高いほど大きくなることが認められた。また、いずれの条件でも  $w$  は初期に急激な増加がみられ、炭酸化反応は反応初期に急激に進行することが分かった。

次に炭酸化時間  $t=1500$  s の試料に関して、吸収した CO<sub>2</sub> 量と、炭酸化処理前後の f-CaO 分析値から求めた f-CaO の減少量を図 5 に示す。

炭酸化処理の前後で増加した CO<sub>2</sub> と、炭酸化処理の前後で減少した f-CaO の量がほぼ一致することから、少なくとも 1500 s までの炭酸化反応では、スラグ中に含まれる Ca 化合物のうち f-CaO が優先的に反応することが確認できた。

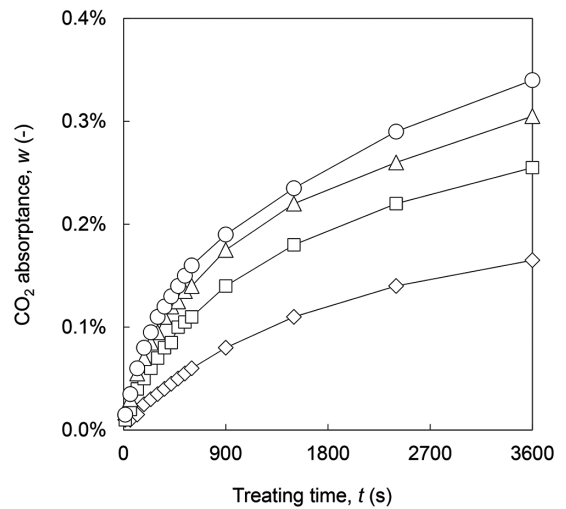


図4 スラグ粒径 0.212 ~ 0.325 mm における各種 CO<sub>2</sub> 吸収率  $w$  の時間変化に及ぼす CO<sub>2</sub> 圧力の影響  
Effect of CO<sub>2</sub> pressure for CO<sub>2</sub> absorptance of 0.212-0.325 mm in particle size of steelmaking slag  
◇: 10 kPa, □: 20 kPa, △: 40 kPa, ○: 80 kPa in CO<sub>2</sub> pressure

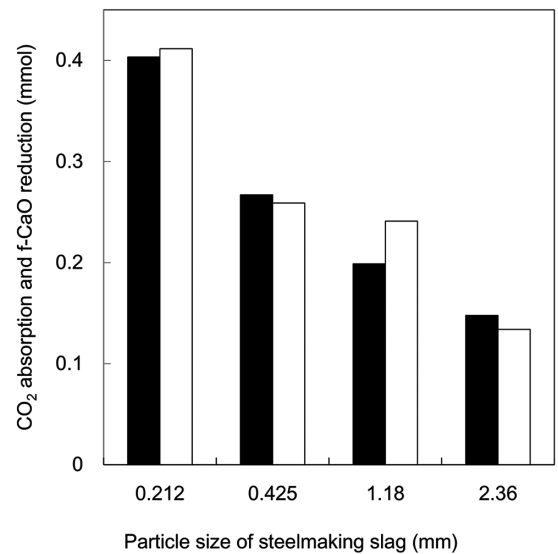


図5 CO<sub>2</sub> 圧力 80 kPa, 1500 s における CO<sub>2</sub> 吸収量と f-CaO 減少量の関係  
Amount of CO<sub>2</sub> absorption and f-CaO reduction between raw and carbonated steelmaking slag for 1500 s under 80 kPa in CO<sub>2</sub> pressure  
■: CO<sub>2</sub> absorption, □: f-CaO reduction



この現象はいずれの  $\text{CO}_2$  圧力条件下でも同様であることが確認された。そこで 1500 s までの反応は f-CaO が選択的に反応すると仮定し、f-CaO の反応について、未反応核モデルを用いて検討を行った。

なお、f-CaO 反応率  $X$  は (7) 式で求めた。

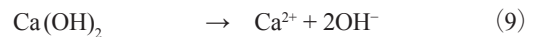
$$X = \frac{(W_t - W_{\text{initial}})/m_{\text{CO}_2}}{W_{\text{slag}} \cdot C_{\text{f-CaO}}/m_{\text{CaO}}} \quad (7)$$

ここで  $m_{\text{CO}_2}$ ,  $m_{\text{CaO}}$  はそれぞれ  $\text{CO}_2$  および  $\text{CaO}$  の分子量 ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $C_{\text{f-CaO}}$  は炭酸化処理前の製鋼スラグ試料の f-CaO 含有率 (mass%) である。

製鋼スラグ中の f-CaO の炭酸化反応は、水に溶解した  $\text{CO}_2$  と f-CaO との反応が未反応核モデルに基づくとして仮定し、(8) 式に示す未反応核モデル式<sup>14)</sup>を用いて反応速度を評価した。 $F_1$  を炭酸化処理時間に対してプロットした結果を図 6 と図 7 にそれぞれ示す。

$$F_1 = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

いずれの結果も、反応初期の  $F_1$  は炭酸化処理時間に対して直線を示した。 $\text{CO}_2$  圧力が高くなるにつれ、直線から外れるまでの時間が短くなるのが分かる。また、図 7 に示す粒径の影響に関しては、 $\text{CO}_2$  圧力が 80 kPa の条件下ではいずれも 200 s から 300 s 程度で直線から外れることが確認された。これらは炭酸化反応で生成した  $\text{CaCO}_3$  が、スラグの微構造に影響を与えているためと考えられる。炭酸化初期は f-CaO が反応し、ほぼ相当量の  $\text{CaCO}_3$  の生成が確認されたことから、(9)~(12) 式で示す炭酸化反応に伴う  $\text{CaCO}_3$  の生成物層が生じていると考えられ、これが溶解した  $\text{CO}_2$  または  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散抵抗になっているものと考えられる。



(10) 式の  $\text{H}_2\text{CO}_3$  は高 pH 条件では (11) 式に従い解離する。



スラグから溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  と、 $\text{CO}_2$  が水中に溶解して生成した  $\text{CO}_3^{2-}$  と反応し、溶解析出反応によって  $\text{CaCO}_3$  が析出する。



この  $\text{CaCO}_3$  の生成物層は Zomeren ら<sup>15)</sup> の浸漬法における炭酸化でも製鋼スラグ粒子表面に析出する様子が見られ、また、Lekakh ら<sup>9)</sup> は炭酸化処理や溶出によって生成する生成物層が  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散抵抗になることを報告しており、本実験の湿潤法における炭酸化処理方法でも同様に生成物層が拡散抵抗になることが示唆された。

図 6、図 7 の直線の傾きから算出される反応完了時間  $\tau$  の逆数 ( $\tau^{-1}$ ) は、f-CaO の炭酸化反応の見かけの反応速度とみなせる。そこで各  $\text{CO}_2$  圧力条件における  $\tau^{-1}$  を算出した結果を図 8 に示す。

(8) 式において、 $F_1$  は  $t \cdot \tau^{-1}$  と表すことができるため、 $\tau^{-1}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) は (13) 式のように表される<sup>16)</sup>。

$$\tau^{-1} = b \cdot C_A \cdot k_s \cdot \rho_B^{-1} \cdot R^{-1} \quad (13)$$

ここで、 $\rho_B$  は f-CaO のモル密度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $R$  は粒径 (m),  $b$  は化学量論係数 (-),  $C_A$  は溶液中の  $\text{CO}_2$  濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $k_s$  は単位表面積当たりの反応速度定数 ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) である。

このうち、 $\rho_B$ ,  $k_s$ ,  $b$  は同一組成のスラグを用いた場合は一定値であると仮定できる。 $\text{CO}_2$  圧力の  $\tau^{-1}$  への影響に関しては、圧力の増加とともに  $\tau^{-1}$  の増加がみられ、 $\text{CO}_2$  圧力と概ね直線関係であった。 $\text{CO}_2$  の水への溶解度は  $\text{CO}_2$  圧力

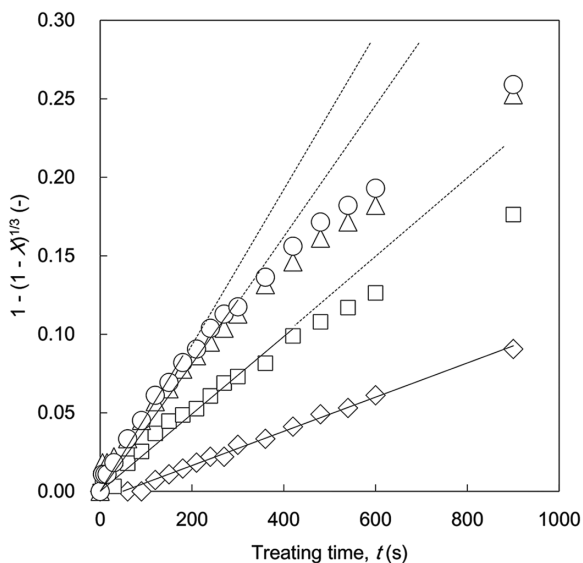


図 6 スラグ粒径 0.212~0.36 mm の炭酸化反応の  $F_1$  プロット

$F_1$  plot for carbonation of 0.212–0.36 mm in particle size of steelmaking slag

◇: 10 kPa, □: 20 kPa, △: 40 kPa, ○: 80 kPa in  $\text{CO}_2$  pressure

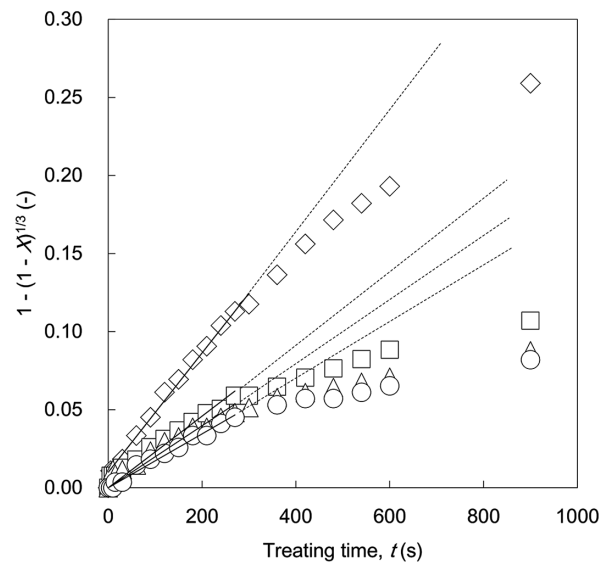


図 7  $\text{CO}_2$  圧力 80 kPa における各スラグ粒径の炭酸化反応の  $F_1$  プロット

$F_1$  plot for carbonation treatment under 80 kPa in  $\text{CO}_2$  pressure

◇: 0.212–0.325, □: 0.425–0.6, △: 0.84–1.16, ○: 1.65–2.36 (mm)

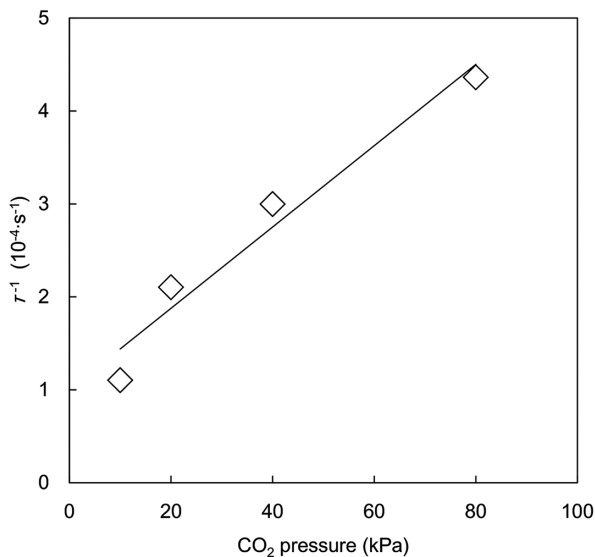


図8 スラグ粒径 0.212~0.325mmにおける各 CO<sub>2</sub> 圧力条件下での見掛けの反応速度定数  $\tau^{-1}$   
Effect of CO<sub>2</sub> pressure for  $\tau^{-1}$  of 0.212-0.325 mm in particle size of steelmaking slag

にほぼ比例することから、添加水中への CO<sub>2</sub> 溶解度は CO<sub>2</sub> 圧力によって変化し、 $\tau^{-1}$  へ影響しているものと考えられる。

続いて粒径の影響に関して、CO<sub>2</sub> 圧力一定条件下において  $C_A$  を一定値と仮定すると、見掛けの反応速度定数  $k'$  は (14) 式で表される。

$$k' = \tau^{-1} \cdot R (= b \cdot C_A \cdot k_s \cdot \rho_B^{-1}) \quad (14)$$

各スラグ粒径ごとに算出した  $k'$  の結果を図9に示す。 $k'$  はスラグ粒径の増加に伴い増加する。このことから、小粒径の製鋼スラグに比べ、大粒径の製鋼スラグは粒径から求めた単位表面積当たりの反応性が高いことが確認された。製鋼スラグは気孔率が比較的高く、幅広い気孔径分布を持つため、大粒径のスラグほど有効比表面積が大きく、反応性が高いことが示唆される。

#### 4. 結 言

湿潤法の炭酸化処理において、炭酸化初期ではスラグ中に存在する各種 Ca 化合物のうち、f-CaO が選択的に反応することが判明した。初期の f-CaO の炭酸化は未反応核モデルに基づく界面反応律速で進行し、炭酸化反応に伴う

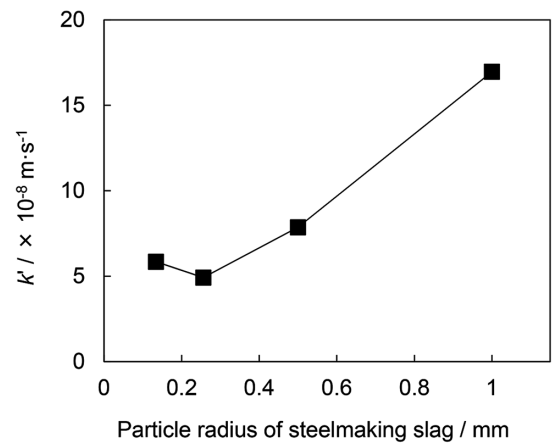


図9 CO<sub>2</sub> 圧力 80kPa における各スラグ粒径に対する  $k'$   
Effect of particle size to  $k'$  under 80 kPa in CO<sub>2</sub> pressure

CaCO<sub>3</sub> の形成により、その後は生成物層が溶解した CO<sub>2</sub> または Ca<sup>2+</sup> の拡散抵抗になっていることが示唆された。

また、反応速度は CO<sub>2</sub> 圧力にほぼ比例し、小粒径のものほど見かけの炭酸化反応速度定数は大きい。有効比表面積は大粒径のものの方が大きく、反応性が高いことが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 松永久宏 ほか：鉄と鋼. 89, 454 (2003)
- 2) 松田応作 ほか：石膏と石灰. 125, 170 (1973)
- 3) 松田応作：石膏と石灰. 170, 35 (1981)
- 4) 近藤連一 ほか：石膏と石灰. 147, 61 (1977)
- 5) 高橋達人：コンクリート工学. 38, 3 (2000)
- 6) 高野良広 ほか：新日鉄住金技報. (399), 42 (2014)
- 7) 堀井和弘 ほか：新日鉄住金技報. (399), 3 (2014)
- 8) Chang, E. E. et al.: J. Hazardous Mater. 186, 558 (2011)
- 9) Lekakh, S. N. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 39B, 484 (2008)
- 10) Huigen, W. J. J. et al.: Environ. Sci. Technol. 39, 9676 (2005)
- 11) 鈴木一孝 ほか：コンクリート工学論文集. 1, 39 (1990)
- 12) 渡邊賢三 ほか：Mater. Lett. 68, 157 (2012)
- 13) 堤直人 ほか：新日鉄技報. (388), 99 (2008)
- 14) 橋本健治：反応工学. 初版. 東京, 培風館, 1993, p.255
- 15) van Zomeren, A. et al.: Waste Management. 31, 2236 (2011)
- 16) 草壁克己 ほか：反応工学. 初版. 東京, 三共出版, 2010, p.99



松井俊介 Shunsuke MATSUI  
関西製鉄所 製鋼部 炉材室  
炉材整備課長 博士(工学)  
和歌山県和歌山市湊1850 〒640-8555