

鉄鋼スラグ製品の有効利用



近年の粗鋼生産量の増大を受けて、関心が集まっているのが製鉄プロセスで発生する鉄鋼スラグである。現在、鉄鋼スラグは約99%が再利用されている。しかし公共工事の減少や他のリサイクル材の進出が活発化し、スラグを取り巻く環境が変化している。そのため業界をあげて鉄鋼スラグ製品の有効利用を図る多角的な取り組みが進められている。今号はそのなかでも最近進められている新たな用途開発に絞って、その数例を紹介する。

中部国際空港セントレアの空港造成工事において滑走路をはじめ様々な用途で鉄鋼スラグ製品が約190万トン使用された。
(写真提供:中部国際空港(株))

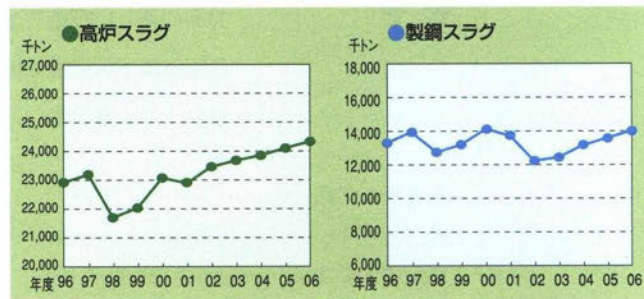
優れた鉄鋼スラグ製品の特性

鉄鋼スラグは発生する過程によって、高炉スラグと製鋼スラグに分かれる。高炉スラグは高炉において銑鉄を製造する過程で生成し、銑鉄1トンあたり約290kg副生される。高炉スラグは冷却方法によりさらに高炉徐冷スラグ(徐冷処理)と高炉水砕スラグ(急冷処理)に分かれる。高炉徐冷スラグは結晶質の岩石状で、道路路盤材、コンクリート用粗骨材等に使用されている。高炉水砕スラグはガラス質(非晶質)の砂状で、気泡があり軟質で軽いものと気泡がなく硬質で砂と同程度の重さのものがあ、いずれも角張っていて内部摩擦角が大きいという特長がある。高炉セメント原料、コンクリート混和材等に用いられている。需要が大きいことから現在では高炉水砕スラグが高炉徐冷スラグに比べ圧倒的に多く生産されている。

一方、製鋼スラグは転炉または電気炉において鋼を製造する過程で生成される。粗鋼1トンあたり約110kg副生される。製鋼スラグは鉄分を含んでいるため重く、形状は岩石状である。道路の路盤材、地盤改良材等に用いられている。

鉄鋼スラグはCaO、SiO₂を主成分とし、さらに高炉スラグはAl₂O₃、

鉄鋼スラグ生成量の推移

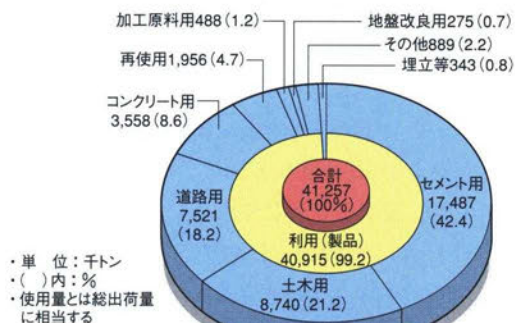


鉄鋼スラグ協会「鉄鋼スラグ統計年報(平成18年度実績)」より

MgO、製鋼スラグはFeO、MgO、MnOをそれぞれ含有する。これらの化学成分は自然の岩石や鉱物に含まれるものと同様で、また化学組成は普通セメント(ポルトランドセメント)に類似している。鉄鋼スラグは水に接するとCaOがわずかに溶出しアルカリ性を示す。さらに微量のSiO₂やAl₂O₃の溶出によって表面に緻密な水和生成物を形成し、これがスラグの粒子をつなぐ結合材となって時間とともに硬化する。特に高炉水砕スラグは非晶質のため微粉末とすることで活性が強化され、アルカリ刺激によって硬化しやすい。この性質は潜在水硬性と呼ばれ、この特性から高炉水砕スラグはセメント原料として多用されている。

■鉄鋼スラグ製品の用途別総使用量

現在、鉄鋼スラグはその99%が再利用されている。



鉄鋼スラグ協会資料より

■鉄鋼スラグ製品の特性と用途

	特 性	用 途
高炉スラグ	徐冷スラグ	水硬性 道路用路盤材
	非アルカリ骨材反応	コンクリート用粗骨材
	低Na ₂ O、低K ₂ O	セメントクリンカー原料(粘土代替)
	繊維化すれば断熱・保温・吸音性	ロックウール原料
	肥料成分 (CaO、SiO ₂)	珪酸石灰肥料(ケイカル)
水砕スラグ	微粉砕による強い潜在水硬性	高炉セメント原料、ポルトランドセメント混合材、コンクリート用混和材
	低Na ₂ O、低K ₂ O	セメントクリンカー原料(粘土代替)
	潜在水硬性	土工用材・地盤改良用材(裏込め材・覆土材・盛土材・路床改良材・サンドコンパクション用材・グラウンドの排水層等)
	軽量、内部摩擦角大、透水性大	コンクリート用細骨材
	塩化物を含まない	珪酸石灰肥料(ケイカル)、土壌改良材
製鋼スラグ	非アルカリ骨材反応	アスファルトコンクリート用骨材
	肥料成分 (CaO、SiO ₂)	路盤材
	硬質、耐摩耗性	土工用材・地盤改良用材(サンドコンパクションバイル用材)
	水硬性	セメントクリンカー原料
	内部摩擦角大	肥料用および土壌改良材

鉄鋼スラグ協会資料より作成

鉄鋼スラグ製品の安全性と適正管理

●環境基準への適合性

鉄鋼スラグ製品の安全性は、以前から、陸域での使用に関しては土壤環境基準で、また海域および埋立地での使用に関しては、海洋汚染防止法による水底土砂基準で評価が行われ、安全性が十分確保されてきた。最近ではさらに「スラグ類の化学物質試験方法(JIS K0058-1,-2) (2005年制定)」に基づき、現状有姿や利用形態に応じた鉄鋼スラグ製品の適切な評価が行われている。

●管理の徹底をめざした取り組み

鉄鋼スラグ製品は十分な安全性が確保されているものの、ごく一部で適切な管理が行われていない例があったため、よりいっそう適切な管理をめざして、鉄鋼スラグ協会では「鉄鋼スラグ製品の管理に関するガイドライン」を制定し、需要家が適切に鉄鋼スラグ製品を利用できるよう、販売者として遂行すべきことを定めている。このガイドラインに基づき、各社マニュアルを整備し管理の徹底が進められている。

近年の環境ニーズに応える鉄鋼スラグ製品

環境ニーズの高まりから鉄鋼スラグ製品の環境特性に期待が集まっている。天然資材の代替として鉄鋼スラグ製品を活用すれば天然資源の保護やCO₂排出量の低減など、環境負荷低減を図ることができる。優れた環境特性から鉄鋼スラグ製品はグリーン購入法の特選調達品目に数多くの製品が指定されている。

なかでも近年、天然砂代替材として注目されているのが高炉スラグ細骨材である。2006年、環境悪化の懸念から瀬戸内海沿岸での海砂採取が全面禁止となり、良質なコンクリート細骨材の入手が困難になってきていることから、天然砂の代替として高炉スラグ細骨材の需要が伸びている。

また、高炉スラグを使用した高炉セメントは普通セメントに比べ製造時のCO₂排出量低減に大きく貢献することから注目されている。高炉セメントとは普通セメントに高炉スラグ微粉末を混合したもので、長期強度が大きい*1、アルカリ骨材反応を抑制する*2、耐塩害性や化学抵抗性に優れる等の特性を持ち、耐久性が高い。現在では国内セメント販売量の1/4を高炉セメントが占めている。

この高炉セメントの原料となる高炉スラグ微粉末は、製造にあつ

*1: 高炉セメントは、高炉スラグの潜在水硬性が普通セメントの水和反応より緩やかなため初期強度は小さいが長期強度が大きいという特性を持つ。

*2: アルカリ骨材反応とは、セメント中に含まれる水酸化アルカリと骨材の反応性鉱物との化学反応で、異常膨張やひび割れ等を起こす。高炉セメントはアルカリ量が普通セメントより少ないためこの反応を抑制する効果がある。

■セメント1トンあたりのCO₂排出量の比較



■高炉セメントの使用実績例



東京湾アクアライン(写真提供:東京湾横断道路(株))



セグメント(写真提供:東京湾横断道路(株))



ダム(写真提供:中国地方整備局弥栄ダム管理事務所)

て焼成が不要である。普通セメントの製造では石灰石や粘土などの原料を高温で焼成しクリンカ(中間製品)をつくるが、この焼成時に大量のエネルギーが消費されるとともに、原料の石灰石からの脱炭酸に伴いCO₂が発生する。高炉セメントは焼成の不要な高炉スラグ微粉末を普通セメントに混合するため(スラグ分量5~70%)、その分エネルギー由来、及び石灰石由来のCO₂を低減することができる。例えば広く使用されている高炉セメントB種(スラグ分量40~45%)の場合、普通セメントに比べCO₂排出量はセメント1トンあたり41%削減できる。また普通セメントでは石灰石や珪石などの天然資源を使用するが、高炉スラグの使用で省資源が図れる。

京都議定書目標達成計画では混合セメント(普通セメントをベースに混合材料を混ぜたもの)の生産比率を2010年には2004年実績から16%向上させることを目標としている。最近では混合セメントのほとんどが高炉スラグを混合した高炉セメントとなっており、今後の高炉セメントの使用拡大が期待されている。

海域への利用を図る鉄鋼スラグ水和固化体の開発

近年、新たな用途開発の一つとして、積極的に進められているのが港湾・海域における鉄鋼スラグ製品の有効利用である。(社)日本鉄鋼連盟が中心となり進めている「スラグ利用に係る研究開発」(2004~2007年度)では、「鉄鋼スラグ水和固化体による直立護岸用環境修復技術の開発」、「鉄鋼スラグ水和固化体の適用拡大技術の開発」、「石灰灰等を用いた製鋼スラグ安定化改

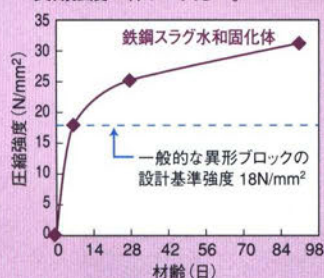
質技術の開発」、「製鋼スラグを海域に利用するための安全性・環境改善効果の検討・評価」をテーマに研究開発を進めている。

なかでも「鉄鋼スラグ水和固化体」は、課題となる製鋼スラグの利用拡大を図るものとして期待されている。鉄鋼スラグ水和固化体は、骨材に製鋼スラグを使用し結合材に高炉スラグ微粉末を用いて水と混合し固化させたものである(必要に応じて混和材としてフライアッシュ(石炭火力発電所の副産物)を用いる場合もある)。骨材に天然骨材よりも高密度な製鋼スラグを用いることで、単位容積質量が大きく、波浪安定性に優れる。コンクリートと同等の強度を持ち、耐摩耗性にも優れる。鉄や珪素等のミネラルを含むため生物付着性が良好、アルカリ成分の溶出が小さい等の海洋環境にやさしい特性も持つ。消波ブロック、被覆ブロックなどの異形ブロック、ケーソンの上部工*3、石材などの港湾土木材料に適している。

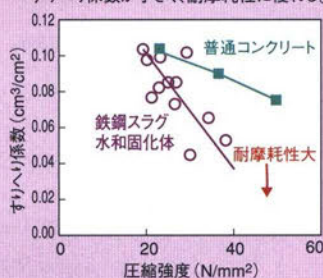
鉄鋼スラグ水和固化体の開発は(財)沿岸技術研究センター、(独)港湾空港技術研究所、民間企業による共同で行われたが、課題となったのが製鋼スラグの膨張安定性を考慮した品質基準値の設定であった。製鋼スラグは膨張する性質があり、これは化学的に不安定な遊離CaOおよびMgO (free-CaO, free-MgOと記す)が製鋼スラグに一部残存し、これが水と反応して体積が膨張するため、一般的に利用前にはエージング*4し安定化してから用いられている。エージング後の製鋼スラグの膨張量は、水浸膨張試験等*5で平均的な膨張評価をするが、一部の残存膨張性を有する粒子が原因となって固化体にひび割れを発生させる可能性がある事がわかり、新たな品質指標「製鋼スラグの粉化率」が加えられた。この方法は細粒径の製鋼スラグを膨張促進し破

■鉄鋼スラグ水和固化体の開発

●圧縮強度の経時変化の測定例 長期強度の伸びが大きい。

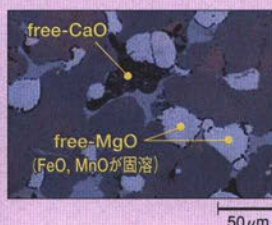


●すりへり係数と圧縮強度の関係 すりへり係数が小さく、耐摩耗性に優れる。



消波ブロック(左)、被覆ブロック(右)への適用。施工後、被覆ブロックには多様な海藻が着生し、生物付着性が確認された。

●未エージング製鋼スラグ中のfree-CaOおよびfree-MgOの存在形態の例 (高CaO/SiO₂、高MgOスラグ)



●鉄鋼スラグ水和固化体へ適用可能な製鋼スラグの品質基準値



項目	基準値
最大粒径	≦25mm
MgO含有率	≦8.5%
粉化率	≦2.5%

壊粒の発生率を測るもので、製鋼スラグ中に残存するfree-CaOやfree-MgOにより、固化体にひび割れを起こす製鋼スラグがどの程度含まれるかを知ることができる。製鋼スラグは発生する製鉄所やプロセス、エージング条件等によって品質が異なるため、全国の製鉄所から多数の製鋼スラグを集め試験を行った結果、固化体にひび割れが生じない品質基準値が見出された。これによりどの製鉄所の製鋼スラグでも品質基準値を満たしていれば適用が可能となり(ただし電気炉還元スラグは除く)、今後の適用拡大が期待されている。

- *3: ケーソンとは防波堤などの水中構造物として使用されるコンクリート製の大型の箱。上部工は波による被害を防止するためケーソンの上部にコンクリートを打設したもの
- *4: 野外で長期間養生し、自然の降雨などでスラグ膨張の安定化を促す「自然エージング」と、蒸気を用いて短期間に安定化させる「蒸気エージング」がある。
- *5: 実際に水と製鋼スラグを接触させた後の膨張量を確認する(JIS A 5015「道路用鉄鋼スラグ」に規定)。

海洋環境改善に役立てられる鉄鋼スラグ製品

鉄鋼スラグは鉄や珪素等のミネラルを含むため、生物付着性や海藻生育促進効果があることが明らかになっている。例えば、前述の鉄鋼スラグ水和固化体を破碎して製造した人工石材は、港の護岸用捨石として施工後に海藻が速やかに着生することが確認されている。このような特性を生かした鉄鋼スラグ製品の開発が行われている。

製鋼スラグ成型体にCO₂を吹き込むことで、多孔質の炭酸固化体が製造されている。この固化体の組織は、スラグ粒子の周囲に数十～百μm厚さの珊瑚や貝殻と同じ炭酸カルシウムを主成分とする被膜を有しており、これがネットワーク状に広がる構造となっている。比較実証試験では海中に設置7か月後、コンクリートブロックにはほとんど藻が発生しないのに対し、炭酸固化体には藻が密に発生した。これは炭酸固化体表面の炭酸カルシウムの生物親和性が高いためと考えられている。藻場造成礁への利用が期待されている。

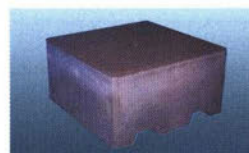
港湾工事での利用が広がる高炉水砕スラグ

高炉水砕スラグは、気泡があり単位容積重量が小さく、また角張っているため内部摩擦角が大きいという特長がある。そのため岸壁裏込材などに用いると土圧を低減できる利点がある。この特性を生かして港湾・空港工事において、護岸・岸壁などの裏込、覆土、路床改良、盛土、サンドコンパクション材への使用が進んでいる。阪神・淡路大震災で被災した神戸港の岸壁復旧工事では土圧の低減(岸壁の耐久性強化)を目的として高炉水砕スラグが約120万トン利用され、その有用性が確認された。最近では港湾工事で使用された高炉水砕スラグがその後の調査で固結していることが明らかとなり、この高炉水砕スラグの水硬性の有効活用が進められている。



鉄鋼スラグ水和固化体を破碎して製造した人工石材への海藻付着状況とイシモチの群れ。(資料提供:JFEスチール(株)、新日本製鐵(株))

炭酸固化体は、スラグ粒子の周囲に数十～百μm厚さの炭酸カルシウム(珊瑚や貝殻と同成分)を主成分とした被膜が存在する。(資料提供:JFEスチール(株))



鉄鋼スラグユニットを埋設したところ、埋設部から沖合30mほどの海域にコンブが生育し、2、3年後もその効果が継続することが確認された(資料提供:新日本製鐵(株))

藻類の生育に必要な鉄分(二価鉄)を鉄鋼スラグで供給し「磯焼け」の防止を図る試みも進められている。「磯焼け」とは多種の海藻群落が減少し代わりに白色小型藻類に覆われる状態をいい、日本各地の沿岸で発生している。磯焼けの原因は海温の上昇や水質汚濁など様々な要因があると言われているが、上流付近の木々の伐採により落ち葉の腐植土中の腐植酸鉄がなくなり、鉄分が減少したことも要因の一つと考えられている。そこでスラグと腐植土との混合物を袋詰めしたユニットを埋設したところ、埋設後にコンブが生育しその効果が継続することが確認できた。今後各地での藻場再生事業への適用が期待される。

強磁場固体NMRを用いたスラグの化学構造解析

鉄鋼スラグ製品は、長年の努力の結果、今日ではほぼ全量が再利用されるほど、リサイクルが進んでいる。しかし今後、さらなる用途を開発するにはスラグの諸特性を把握したうえで、付加価値の高い製品を開発していかなければならない。そこで重要性が高まっているのがスラグの化学構造の解析である。これまでスラグは成分や組成のみの理解にとどまり、化学構造についての詳細な解析はあまり行われてこなかった。そのためスラグの特性に

回転炉床炉によるダスト、スラッジのリサイクル

鉄鋼スラグに加えて、粗鋼生産量の増大に伴いダスト、スラッジの発生量も増加し、リサイクルの必要性が高まっている。製鉄プロセスで発生するダスト、スラッジは鉄分、炭素を含む。これまでも製鉄所で発生するダスト、スラッジは焼結原料等として再利用されてきたが、高炉装入亜鉛量に制限があるため、特に亜鉛含有量の多いダストは全量再資源化は困難であった。

ダスト、スラッジの処理プロセスとして、近年注目されているのが回転炉床炉である。もともと回転炉床炉は還元鉄製造プロセスとして開発されたものであるが、脱亜鉛、有価金属および鉄分の回収等が可能ことからダスト・スラッジの処理に応用されている。

回転炉床炉によるダスト、スラッジの処理方法は、まず前処理工程で混練・成形したダスト・スラッジ類を回転炉床炉に装入しドーナツ型の回転炉床上に敷き詰める。回転炉床炉内はバーナーの燃焼熱で高温になっており、成形されたダスト・スラッジ類は内包する炭素分を還元剤として還元される。こ



回転炉床炉を利用した再資源化により、2006年度ダストリサイクル率96%、スラッジリサイクル率64%を達成したところもある。

の時、亜鉛その他不純物は還元、気化により除去され、二次ダストとして回収される。一方残った還元鉄は高い金属化率を持ち、高炉、転炉、電気炉等の鉄源として再利用が可能となる。製鉄プロセスでは多種多様なダスト、スラッジが発生するが、回転炉床炉はこの再資源化に有効なプロセスとして、ゼロエミッション化に大きく寄与するものと期待されている。

資料提供:新日本製鐵(株)

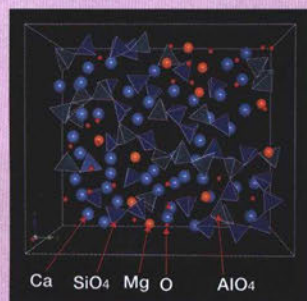
影響を与える化学構造は不明な点が多い。

一般的に構造解析法には、X線回折や赤外分光、ラマン分光等の実験的手法や分子動力学、量子化学計算のような計算手法がある。これらの解析法に対して近年注目されているのが核

■NMRによるスラグ化学構造解析

明らかになった急冷スラグの3次元立体構造

- ガラス状態であるスラグの基本構造は TO_4 ($T=Si, Al$) の四面体ネットワークで、あまり長くない鎖状に連なっている。
- Ca, Mg イオンは主にガラス構造のネットワーク修飾するものとして機能する。
- Ca イオンの環境は多彩で配位環境も六配位～八配位まで分布していることが示された。
- Mg イオンの配位環境は六配位のみと結論付けられた
- O はそれぞれの元素間で多サイトを構成している。



強磁場固体NMR

資料提供:新日本製鐵(株)

磁気共鳴法(NMR)*6である。NMRは、結晶質だけでなく非晶質の構造解析に対しても有効である。また短距離(分子)レベルの構造情報が得られ、局所的な化学構造変化を知ることができる。

本来NMRは周期律表の90%の元素に対して分析可能であるが、実際は水素など観測容易な主要4核種に限られてきた。これは核種の多くがNMRで計測しにくい四極子核*7であるためで、スラグの構成元素も Si 以外は四極子核である。これを解決する方法としてNMRの強磁場化がある。測定磁場強度が高くなるほど感度が大幅に向上することがわかっている。(独)物質・材料研究機構では民間と共同で20T(テスラ)を超える世界最高の磁場を用いた固体NMR分析システムの開発を進めている。

この強磁場固体NMRを使用し、かつ新たな高分解能化を実現する手法開発を経て、スラグの化学構造の解析が実施されている。幾つかの成果が挙がっているが、例えばスラグを構成する全ての原子核種について強磁場下でNMR測定を行い、包括的なスラグの立体構造情報を得ることに成功している。このようなスラグの立体構造が材料の特性に影響を与えている可能性があり、今後の研究成果が注目されている。

鉄鋼スラグ製品の用途開発が大きな課題となる今、ニーズにあわせた製品開発が重要となっている。いまだ未知の可能性を秘めた鉄鋼スラグ。業界をあげた積極的な開発によって、環境ニーズという追い風を力に新たな道が拓かれることを期待する。

*6: Nuclear Magnetic Resonance 原子核を磁場中に置くことで生じたエネルギー分裂を、ラジオ波と共鳴させることによって化学構造の情報を得る方法

*7: 酸素、アルミ等の電気四重極モーメントを持つ核種