

脱りん・いおうスラグの土質安定材への利用に関する基礎的実験

喜田 大三 久保 博
泊 正雄
(日本磁力選鉱株式会社)

Fundamental Experiments on Utilization of Slag Produced in Phosphorus and Sulfur Removing Process for Soil Stabilization

Daizo Kita Hiroshi Kubo
Masao Tomari

Abstract

Recently, at iron mills, a preparatory treatment process for molten pig iron has been developed, and slag is produced at the stage of phosphorus and sulfur removal treatment in the process. It is demanded that uses for this slag be found. Fundamental experiments were conducted on use of the slag as material for soil stabilization.

(1) The slag contains much more CaO than blast-furnace slag and converter slag. And, it shows relatively strong hydraulic properties on mixing with water after merely pulverizing.

(2) Slag powder (Blaine value 4,000 cm²/g) solidified soils to low strength when used alone, but blending gypsum (CaSO₄·2H₂O) at a ratio of 80 to 20 for slag to gypsum resulted in high strength. This blended powder solidified ordinary alluvial clays, reclaimed sea area clays, and Kanto loam to strengths of practical level.

概 要

近年、製鉄所では、溶銑予備処理工程を新たに付加する技術が開発され、それに伴う脱りん・いおう処理時にスラグ（脱PSスラグ）が発生している。このスラグは、有効な利用法が見出されていないため、用途の開発が要望されている。そこで、脱PSスラグの利用法の一つとして、土質安定用の固化材としての利用に関する基礎的実験を行なった。

(1) 脱PSスラグは、高炉スラグや転炉スラグに比べてCaOを多量含み、微粉碎するだけでかなり強い水硬性を発現する。

(2) 脱PSスラグ粉末（ブレン値4000cm²/g）は、単独では土に添加混合した際の固化強度が小さいが、それと二水石膏を80：20の比率で配合して用いると、かなり大きな強度を発現した。そして、この配合による固化材は、一般的な沖積粘性土、埋立地の粘土、関東ロームなどに対して実用性のある固化強度を示した。

1. まえがき

化学的地盤改良工法の一つとして、土に石灰やセメントなどを添加混合する工法は、土の物理的・力学的性質を改善するために、また場合によっては環境保全のためにも広く採用される工法である。この工法で用いる添加材料（以下、固化材ともいう）は、石灰系、セメント系、瀝青材系などに分類される。これらの中で、特にセメント系は、多く用いられ、各セメントメーカーから色々な製品が販売されている。

一方、製鉄所では、近年、従来の製鋼工程において溶銑予備処理工程を新たに付加して、けい酸、りん、いおうを効率よく除去する技術が開発され、急速に普及している。この工程では、脱けい酸スラグや脱りん・いおうスラグが発生する。それらのうち、特に脱りん・いおうスラグ（以下、脱PSスラグという）は、有効な用途が見出されていないため、すべて埋立て廃棄処分されており、用途の開発が要望されている。

そこで、この報告では、脱PSスラグの利用法の一つとして、土質安定用の固化材への利用について基礎的実

験を行なったので、以下に述べる。

2. 脱PSスラグの発生と性状

2.1. 脱PSスラグの発生

溶鉄予備処理工程を導入した製鋼法における各種スラグの発生工程を図-1に示す。溶鉄予備処理は、高炉で造られた熔融鉄鉄を転炉に移すまでの途中段階で行なわれる。

脱PSスラグの発生量は、鉄鉄1トン当たり数十kgである。

2.2. 脱PSスラグの性状

脱PSスラグの性状は、溶鉄予備処理の方法などによって若干異なる。代表的な脱PSスラグの性状を、高炉スラグや転炉スラグの性状と対比させて表-1に示す。また、同表における脱PSスラグのX線回折図を図-2に示す。

脱PSスラグの最大の特徴の一つは、CaO含有量が非常に多いことである。このCaOは、SiO₂やAl₂O₃との結晶鉱物も形成しているが、遊離のCaOとしても多く存在している。遊離CaOの作用によって、脱PSスラグは、水と接触すると徐々に吸水して膨張崩壊するので長期間のエイジングを行わなければ路盤材などとして利用し難い。

また、脱PSスラグは、鉄鉄からのりん(P)やいおう(S)の除去工程で発生するので、当然、P₂O₅やSを比較的多く含んでいる。

なお、環境庁告示の方法に従って溶出試験を行なった結果、脱PSスラグから基準値以上の有害重金属(Hg, Cd, Pb, As, Cr⁶⁺)の溶出は、認められなかった。

3. 供試材料

3.1. 固化材

固化材として、つぎの4種類の材料をそれぞれ単独または組合わせて使用した。

(1) 脱PSスラグ 脱PSスラグは、塊状のままでは固化材として使用できないので、粉砕して用いた。

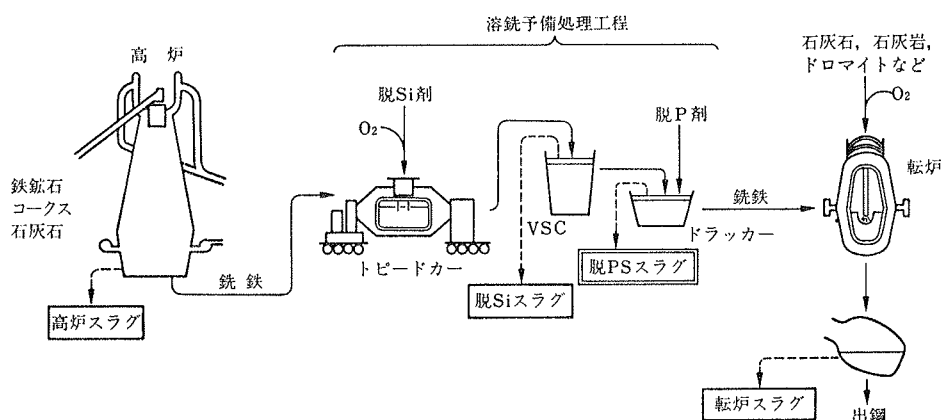


図-1 各種スラグの発生工程の模式図

	比重	PH*	化学成分 (%)											含有鉱物
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Mn	Cl	
脱PSスラグ	3.13	11.3	8.4	1.9	16.3	62.8	2.6	0.4	0.0	3.5	0.94	0.8	0.016	free-CaO, 2CaO·SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Ca(OH) ₂ など
高炉スラグ	2.90	11.3	30 31	14 15	0.3 0.5	40 42	3 4	0.2 以下	0.05 以下	0.3 以下	1 1.5	-	-	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ~ 2CaO·MgO·2SiO ₂ など 但し、水津の場合ガラス質
転炉スラグ	3.50	11.2	8 14	0.7 3	17 22	40 48	5 12	0.2 以下	0.05 以下	1.0 1.5	0.5 1.1	-	-	β-2CaO·SiO ₂ , 2CaO·Fe ₂ O ₃ , 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ , FeO, free-CaO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄

*水に懸濁させて測定

表-1 各種スラグの性状例

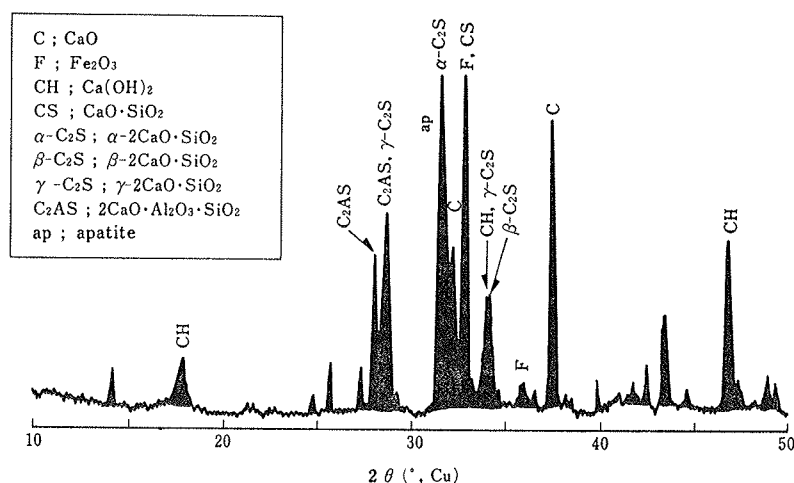


図-2 脱PSスラグのX線回折図の例

その粉末度は、予備実験の結果に基づきブレン値約4,000cm²/gとした。化学成分は、表-1のとおりである。

(2) 高炉水滓スラグ 市販の高炉水滓スラグ粉末(ブレン値3,800~4,200cm²/g)を用いた。

(3) 消石灰 工業用を用いた。

(4) 二水石膏 食品添加物用を用いた。

3.2. 供試土

供試土として、表-2に示す7種類の土を用いた。これらの土のうち、有楽町粘土、築地粘土、横浜粘土は陸上での掘削工事に際して採取した沖積粘性土であり、ま

た南港粘土，荊田粘土，七尾粘土は海面埋立地において採取した海底の浚渫土である。

いずれの土でも，その含水比を液性限界よりも高くし，固化材混合後に突き固めを行わずに供試体を作製できる程度に調整した。

4. 実験方法

実験は，土質工学会基準「締固めを伴わない安定処理土の試験方法」に準じて行なった。すなわち，土に固化材を粉体のまま添加し，ホバート型ミキサーによって混合した試料をφ5cm×h10cmのモールドに充てんし，20℃で所定期間養生したのち，一軸圧強度などを測定した。

また，一部の固化試料について，X線回折によって生成鉱物の分析を行なった。

5. 結果と考察

5.1. 脱PSスラグ粉末の水硬性

粉砕処理した脱PSスラグ（以下，単に脱PSスラグともいう）の水硬性を調べるため，JISに準じてモルタルを作製し，一軸圧縮強度を測定した。結果の詳細を省略するが，脱PSスラグを用いたモルタルの強度は，7日で約5kgf/cm²，28日で約18kgf/cm²であった。このように，脱PSスラグの水硬性は，普通ポルトランドセメントや高炉セメントなどに比べて低いものであったが，高炉水滓スラグに比べて非常に高いものであった。

なお，この水硬性は，粉末度とともに増大したが，粉砕に要する費用，すなわち経済性も考慮してプレーン値4,000cm²/g程度が適当と判断した。

5.2. 脱PSスラグと二水石膏を併用する場合の最適比率

脱PSスラグは，それ単独でも土を固化する能力を有するが，その場合には強度が小さいことが認められた。そこで，脱PSスラグの固化能力を高めるための助材として，数種類の材料を試験した。その結果，二水石膏および無水石膏(anhydrite)がそれぞれ同程度の効果を発揮し，最も優れていた。両者の材料費を考慮し，この実験では以下，二水石膏を用いた。二水石膏は，排煙脱硫工程やりん酸製造工程において大量に発生す

	採取地	含水比	比重	コンシステンシー(%)			粒 度(%)		
				LL	PL	PI	粘土	シルト	砂
有楽町粘土	東京都千代田区	80	2.61	52	22	30	40	36	24
築地粘土	東京都築地	80	2.61	56	20	36	39	28	33
横浜粘土	横浜市	110	2.68	79	35	44	43	42	15
南港粘土	大阪府南港	90	2.64	64	20	44	52	45	3
荊田粘土	福岡県荊田	140	2.64	89	29	60	50	39	11
七尾粘土	石川県七尾	240	2.53	142	28	114	44	54	2
関東ローム	東京都清瀬市	170	2.69	153	72	81	28	67	5

表-2 供試土の性状

るものを利用できるので，安価であり，土質安定用として適している。

横浜粘土，築地粘土，南港粘土，関東ロームを対象とし，脱PSスラグと二水石膏の比率を変えて同量ずつ(10%)添加した際の固化強度を図-3に示す。同図には，比較のために行なった「高炉水滓スラグ+二水石膏」および「消石灰+二水石膏」の結果も示している。

「脱PSスラグ+二水石膏」の図に示すように，脱PSスラグのみでは，28日強度が南港粘土で4kgf/cm²，その他の粘土で0.3~0.5kgf/cm²であった。そして，いずれの粘土でも，二水石膏を併用すると強度が増大し，脱PSスラグ：二水石膏=80：20の場合に最大強度を発現した。

一方，「高炉水滓スラグ+二水石膏」の場合，いずれの配合比率でも固化強度は極めて小さかった。従って，脱PSスラグは，土質安定用の固化材として高炉水滓スラグにない特長を有している。

また，「消石灰+二水石膏」の場合，消石灰のみではほ

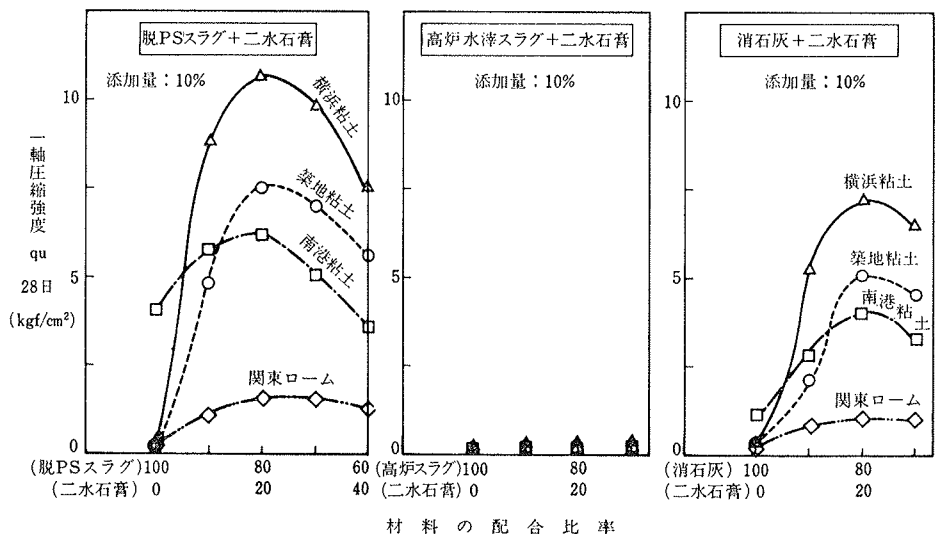


図-3 固化材としての各材料の配合比率と固化強度の関係

とんど固化しなかったが、二水石膏を併用すると強度が増大し、80：20の比率で最大強度を発現した。そして、この傾向は、「脱PSスラグ+二水石膏」の場合と類似しており、また強度は全般に「脱PSスラグ+二水石膏」よりもやや小さかった。従って、脱PSスラグは、粘土を固化する際の機構として、それ自体の有する水硬性と、二水石膏との併用における消石灰と類似的作用を保持すると考えられる。

5.3. 脱PSスラグと二水石膏を併用した固化材の添加量と強度の関係

7種類の粘性土を対象とし、脱PSスラグ：二水石膏=80：20の固化材の添加量と強度の関係を図-4に示す。

一般的な沖積粘性土である横浜粘土、築地粘土、有楽町粘土では、7.5%添加で3~6 kgf/cm²まで固化できた。これらの土では、7.5%添加は、100~120 kg/m³の添加に相当し、実用的な添加量で通常の地盤改良の強度を得られると判断される。

つぎに、埋立地の粘土である南港粘土、荻田粘土、七尾粘土では、7.5%添加で2~3 kgf/cm²まで固化できた。これらの土では、7.5%添加は、95~110 kg/m³に相当し、埋立地の表層地盤改良の強度が通常1~3 kgf/cm²であることを考慮すると、当固化材はこのような粘土に対しても実用的であると考えられる。

また、関東ロームでは、10%添加で1.5 kgf/cm²であった。関東ロームは、一般にセメントによる固化強度が小さい土として知られている。当固化材の場合にも、他の粘土に比べて関東ロームの強度は小さかった。しかし、図中に示すように、当固化材は、普通ポルトランドセメントに比べて非常に大きい強度を発現し、関東ロームに対しても有効であることが示唆された。

5.4. 固化土中の生成鉱物

脱PSスラグ：二水石膏=80：20の固化材による固化機構を検討するため、固化土のX線回折を行なった。土の種類による相違は、ほとんどなかったため、一例として横浜粘土の場合を図-5に示す。

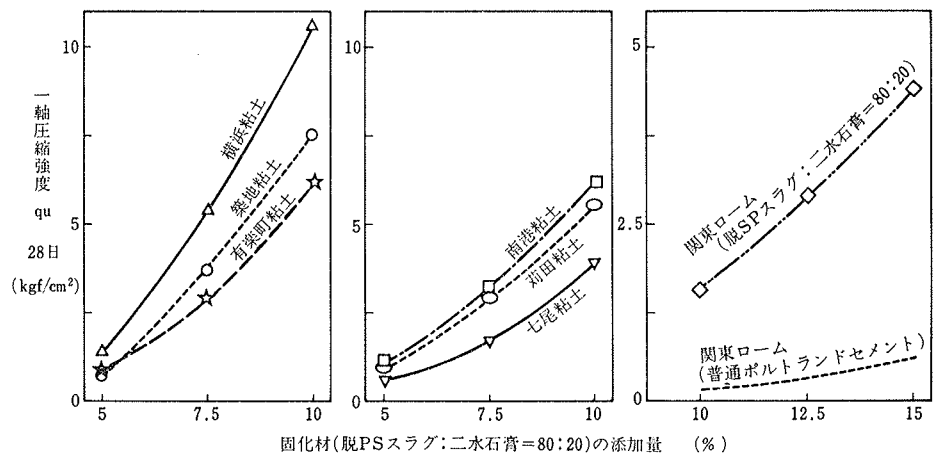


図-4 各種粘性土に対する固化材の添加量と強度の関係

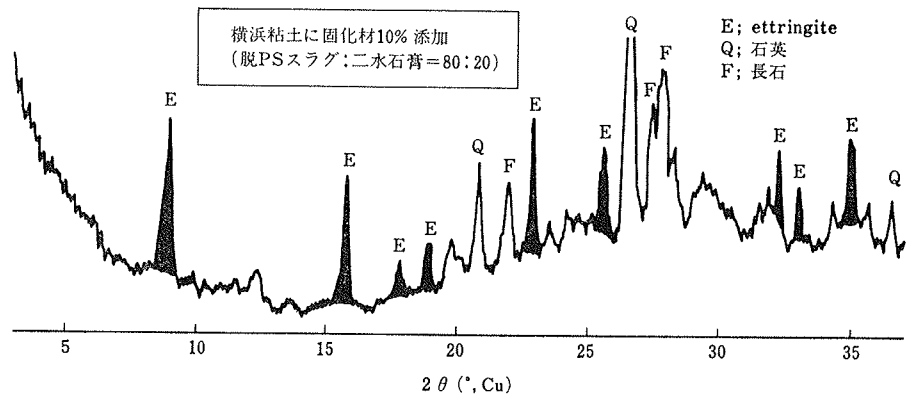


図-5 固化土のX線回折図例

図のように多量のエトリンジャイト (ettringite, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) の生成が認められ、これが強度増大に重要な役割を果たしている。なお、エトリンジャイト生成が軟弱粘土の固化に極めて有効であることは、既報¹⁾に述べた。なお、このエトリンジャイトは、脱PSスラグから供給されるCaO, Al_2O_3 , 土からの Al_2O_3 , H_2O , 二水石膏からの CaSO_4 , H_2O によって生成されたと考えられる。

6. あとがき

近年の新しい製鋼工程で発生し、有効な利用法が見出されていない脱PSスラグを土質安定材として利用することを検討した。その結果、脱PSスラグを粉砕処理し、これに二水石膏を80：20の比率で配合したものは、各種の粘性土に対して実用的な固化材になることを認めた。今後、試験工事などで確認していく必要がある。

参考文献

- 1) 喜田, 久保, 辻, 漆原: 汚泥の処理処分に関する研究(第11報), 大林組技術研究所報, No. 20, (1980), pp. 77~84