

Development of Stabilizer to Prevent Dusting of Stainless Steel Slag



関 明
Akira Seki
川鉄鉱業(株) 本社研
究室 参与



阿曾 良雄
Yoshio Aso
川鉄鉱業(株) 本社研
究室 掛長



大久保 慎
Makoto Okubo
川鉄鉱業(株) 千葉製
造所管理課



数土 文夫
Fumio Sudo
鉄鋼技術本部 鉄鋼技
術部製鋼技術室 主査
(課長)



石坂 邦彦
Kunihiko Ishizaka
千葉製鉄所 製鋼部製
鋼技術室

1 緒 言

ステンレス鋼スラグは冷却時に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶転移により、粉末状態にまで崩壊し、スラグ冷却ヤードの環境を悪化させるばかりでなく、スラグの利用範囲を狭めている。このスラグを固めることはステンレス鋼メーカーの積年にわたる課題であった。

粉化を防止する方法としては、 SiO_2 成分を加えて $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の形にするか、あるいは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶転移を防止する方法が考えられる。前者の場合には、多量の SiO_2 添加材が必要である。後者は成分調整でなく、結晶転移に関する助剤を少量添加するだけで効果を上げることができる。少量の添加であればスラグへの溶解が良いので後者の方法を採用し、かつ添加剤に拡散力を付与することで、スラグに対し 0.5 wt% で効果を上げる粉化防止剤 (安定化剤) を開発した。

2 スラグの粉化について

冷却、粉化後のステンレス鋼スラグの鉱物相は $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が

要旨

塩基度 1.5 以上のステンレス鋼スラグは冷却時に粉化し、スラグヤードの環境を悪化させるとともに、スラグの二次利用を妨げている。この問題を解決するために、少量 (約 0.5 wt%) の安定化剤 (粉化防止剤) をスラグに添加して固化する方法を開発した。安定化剤にはホウ酸塩系を使い、熔融スラグ中に均一拡散、溶解するよう安定化剤の結晶水量をコントロールした。結晶水量は K-BOP において、7% が最も効果的であった。得られた固化スラグは、3箇月エージングすることにより高炉スラグ並みの道路用骨材として使用しうるが見出された。

Synopsis:

Stainless steel slag with a basicity of over 1.5 pulverized into fine particles during cooling in the past. Such pulverization was liable to cause environmental problems and disturbed further utilization of slag. To solve such problems, a stabilizing agent has been developed which can prevent pulverization of the slag with only 0.5% addition. Borate is used as a stabilizer, and the content of its crystal water is adjusted to obtain more homogenous diffusion and resolution in molten slag.

Best result is achieved for K-BOP slag at 7% crystal water content, and the stabilized stainless steel slag after 3 months aging period becomes equivalent to blast furnace slag in its quality, thereby making it applicable to aggregate for road construction.

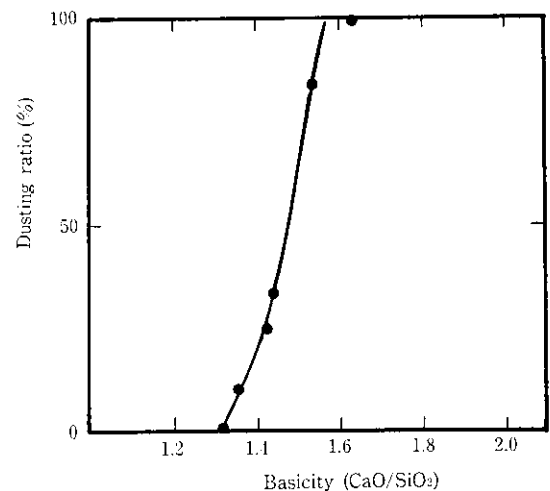
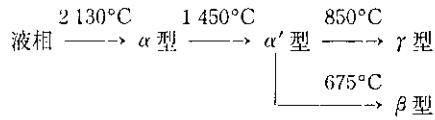


Fig. 1 Relation between stainless steel slag basicity and dusting ratio (Dusting ratio (%) means proportion of ~ 5 m/m particles after cooling)

* 昭和60年10月15日原稿受付

主体となっている。スラグの粉化有無と塩基度との間には相関関係があり、Fig. 1 に示すように塩基度約 1.4 から粉化が起り、1.55 以上ではすべて粉化する。スラグ中の組成で $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比が 2 : 1 に近づくと $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の量が多くなると考えられる。

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の相転移に関しては高温から α 型、 α' 型、 β 型、 γ 型が知られており¹⁾、転移順序と転移温度は次のようになっている。



通常は、 α 型 \rightarrow α' 型 \rightarrow γ 型へと転移するが、ある条件下では α' 型 \rightarrow β 型へと転移することが知られている。それぞれの密度は、 α 型 3.07、 α' 型 3.31、 β 型 3.28、 γ 型 2.97 である。 α 型から α' 型へは、スラグでは融液中での転移のため膨張および収縮の問題はないが、 α' 型から γ 型の転移時には約 14% もの大きな体積膨張を伴い²⁾、その結果スラグ全体が粉化、崩壊する。

3 粉化防止

α' 型から β 型への転移時にはほとんど体積変化を起さなから、粉化を防止するには β 型に転移させてやればよい。 α' 型から β 型への転移に関しては、無機化学の分野では古くから研究が行われ、種々の方法が紹介されている。

- (1) Si^{4+} イオンよりイオン半径の小さいイオンで置換するか、 Ca^{2+} よりイオン半径の大きいイオンで置換する³⁾。
- (2) 置換イオンの電価 C とイオン半径 R の比 C/R が 2 より小さいか、9.5 より大きいもので置換する⁵⁾。
 B^{3+} , P^{5+} , Si^{4+} の 4 配位でのイオン半径
 B^{3+} P^{5+} Si^{4+}
 $0.22 < 0.33 < 0.4$ (Å)
 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} の 6 配位でのイオン半径⁶⁾
 Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+}
 $1.36 > 1.16 > 0.99$ (Å)
- (3) Fe_2O_3 5% 添加で β 型ができる。しかし価数の問題があり、 FeO は γ 型を促進するという説もある⁷⁾。
- (4) Al , Mo を添加し、アルミン酸塩、あるいはモリブデン酸塩で $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子を包みこんで β 型とする⁸⁾。
- (5) 添加物なしで高温から急冷することにより、結晶粒子を小さくすることで β 型とする⁹⁾。

これらのなかで、(1) の Si^{4+} よりイオン半径の小さなイオン、すなわち、 B^{3+} , P^{5+} で Si^{4+} を置換する方法が有効、かつ確実性があり、 B^{3+} や P^{5+} が β 型への安定化剤と称されている。

スラグを安定化させる上で、ホウ酸塩とリン酸塩の効果について実験室レベルで比較を行った。Fig. 2 に示すように、ホウ酸塩はリン酸塩にくらべ、1/4 以下の少ない量で安定化させることができ、かつ安価であるため、スラグの粉化防止剤としてホウ酸塩を選択した。

なお、ステンレス鋼スラグと転炉スラグの組成を Table 1 に示す。成分差はあるにせよ両者共、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が存在するが、転炉スラグは粉化しない。その理由は、転炉スラグでは P_2O_5 が β 型への安定化剤の役割を果たしていると考えられる。

スラグの粉化を防止するもう 1 つの方法は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ でなく、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の形にすることが考えられるが、そのためには SiO_2 を約 20% 加える必要がある。しかし溶融スラグに SiO_2 を約 20% 添加して、かつ均一に溶解させることは至難である。

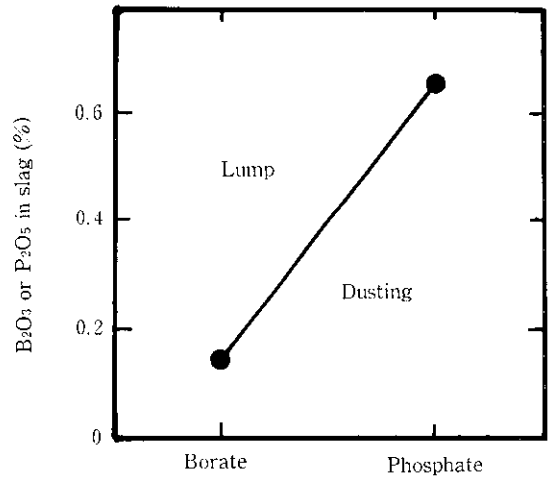


Fig. 2 Comparison of borate with phosphate for stabilization of slag

Table 1 Chemical composition of LD and K-BOP slag

	Component (%)					Mineral composition
	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	T. Fe	
LD slag	40-50	10-15	2-5	2-9	15-20	2CaO·SiO ₂ , 2CaO·Fe ₂ O ₃ , MgO
K-BOP slag	48-54	32-33	0.02	10-11	0.7-0.9	2CaO·SiO ₂ , MgO

4 スラグ中における安定化剤の働き

安定化剤がスラグ中の $2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2$ に対してどのような働きをしているか EPMA で調査した。スラグ中の添加されたホウ素は微量で、かつ特性 X 線強度が弱く、その存在状況が不明瞭のため、同様の作用をするリンについて調べた。リン酸塩を添加して安定化したステンレス鋼スラグの EPMA 観察を Photo 1 に示す。各元素の存在状況から、鉱物相は 3 相に大別できる。

- 第 1 相: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
- 第 2 相: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{F}$
- 第 3 相: $\text{MgO} \cdot \text{Fe}$

さらに詳しく、Photo 1 の SE 像に示す A-A' ラインの分析をした結果を Fig. 3 に示す。

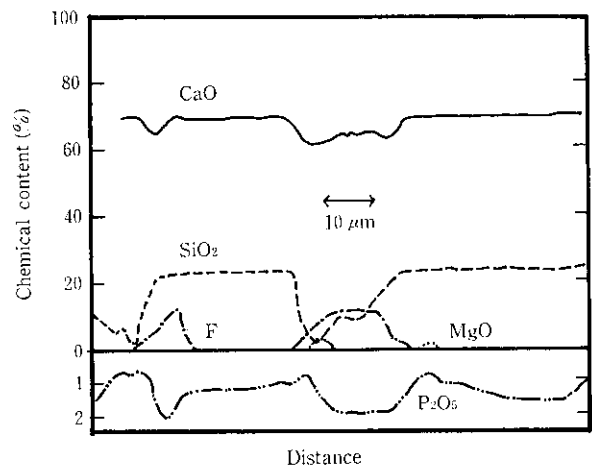


Fig. 3 Analysis of A-A' line in Photo 1

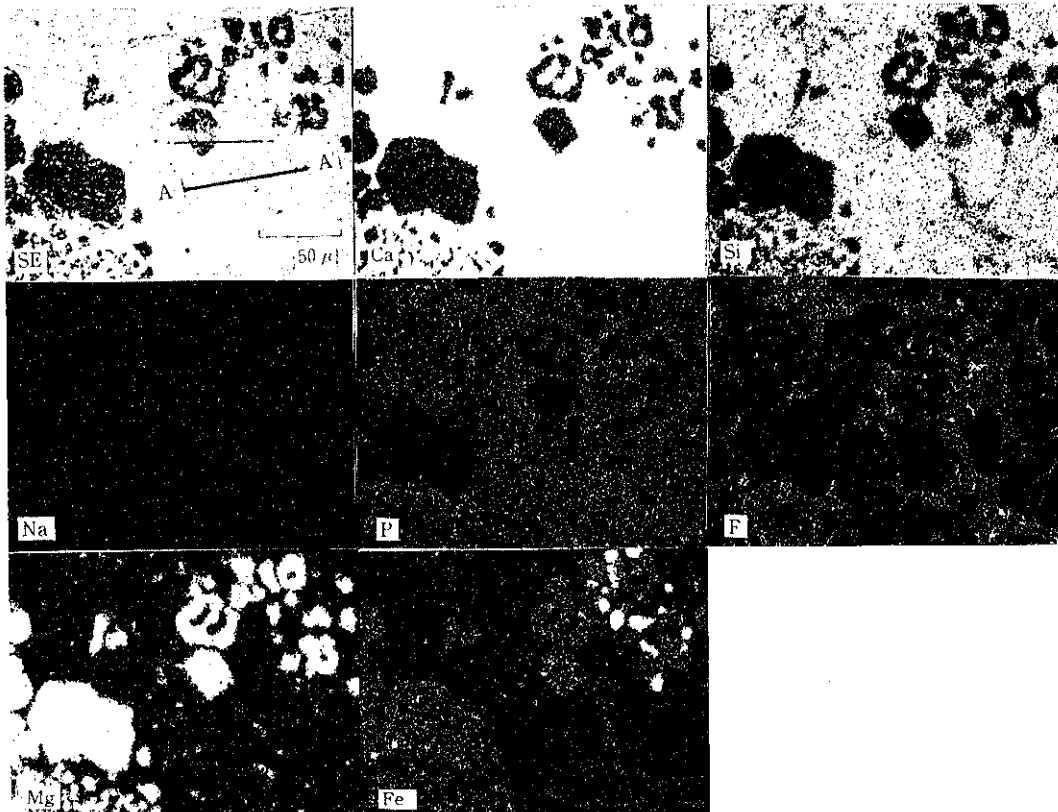


Photo 1 Photograph and EPMA X-ray area for elements in stabilized slag

写真とライン分析から、次のことが見出された。

- (1) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の粒径は $20\sim 40\ \mu\text{m}$ である。第 1 相に相当する。
- (2) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の粒界にフッ素アパタイトと思われる F があり、第 2 相に相当する。
- (3) P は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に P_2O_5 として $1\sim 1.5\%$ 固溶し、それ以上の量は粒界にはき出されている。

以上、 P_2O_5 の存在状況から推定すると、 B_2O_3 も $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へ固溶し、 γ 型への転移を防止しているのではないかとと思われる。また、安定化剤は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の粒径 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ 内まで拡散されなければならないといえる。

5 安定化方法

安定化剤を熔融スラグ中に均一に拡散させるにはバブリングによ

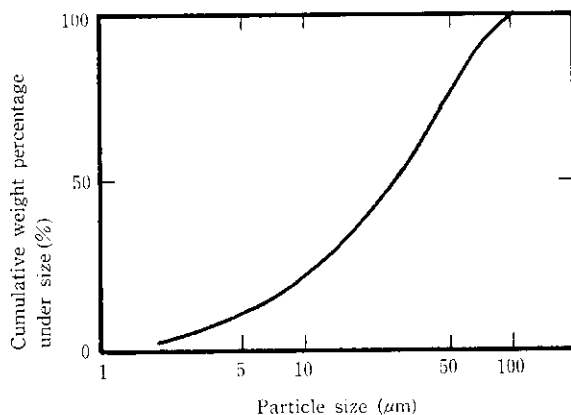


Fig. 4 Particle size distribution of stabilizer

る攪拌、インペラーによる機械的な攪拌などの方法がある。しかし、これらは炉周辺に専用の設備を新たに必要とし、設置はスペース的に容易でない。新たな専用設備によらない方法としてスラグポット内に安定化剤を前置し、そこへ排滓するだけで安定化剤が均一に拡散するよう、安定化剤に拡散力として必要かつ十分な結晶水量を付与した。

安定化剤はホウ酸塩を主にしたもので、粒度は Fig. 4 に示す。細かすぎるのは飛散を招き好ましくない。

添加方法は Fig. 5 に示すように、スラグポット中に安定化剤(スラグに対し 0.5 wt%) を前置して、熔融スラグを排滓する。

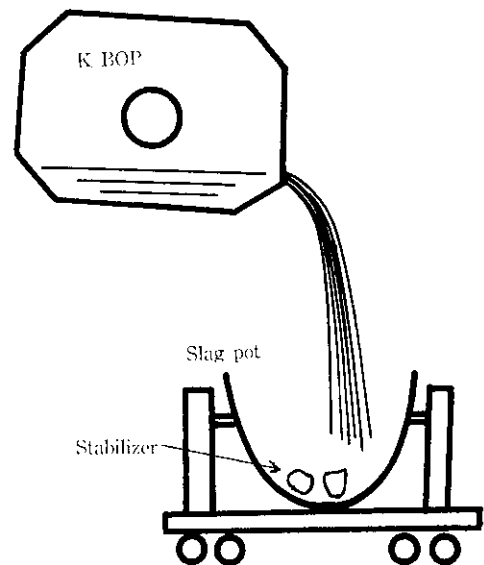


Fig. 5 Method of addition

6 結果と考察

6.1 安定化

安定化剤の添加により固化したスラグのスラグポット中の現場写真を Photo 2 に示し、スラグ冷却ヤード内の状況を Photo 3 に示す。次に、鉱物相の同定を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の (a) は粉化スラグ、(b) は文献値の γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を示す。これから粉化スラグは γ 型であることがわかる。(c) は文献値の β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、(d) は安定化剤により固化したスラグを示す。これから安定化剤により固化したスラグはほぼ β 型であると言える。



Photo 2 Appearance of stabilized slag in pot

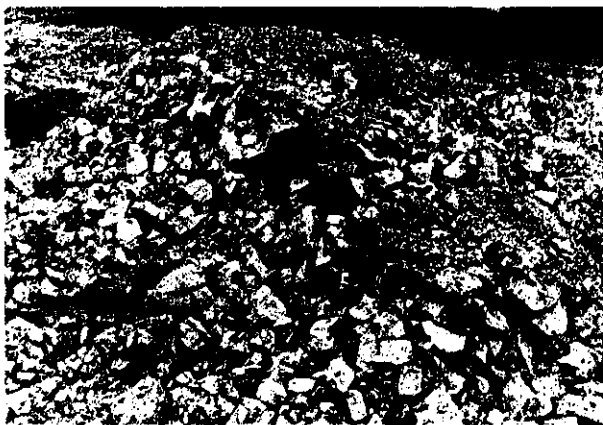


Photo 3 Appearance of stabilized slag in cooling yard

6.2 安定化剤の拡散

安定化剤の結晶水はおよそ 550°C で脱水、気化するので、千数百度のスラグ中では瞬間的に脱水、気化して、莫大な圧力エネルギーを生ずる。従って、スラグ中で安定化剤が最も良く拡散するより、そのエネルギーを適切な量に調節すればよい。結晶水量とその安定化効果について Fig. 7 に示す。K-BOP において、最も少ない B_2O_3 量で最も良い安定化効果を得るための結晶水量は 7% であった。結晶水量の少ない方では拡散不足で B_2O_3 量を多く必要とし、逆に結晶水量の多い方では融液中で気泡が集中して、あたかも柱状をなして吹き抜ける現象が観察された。

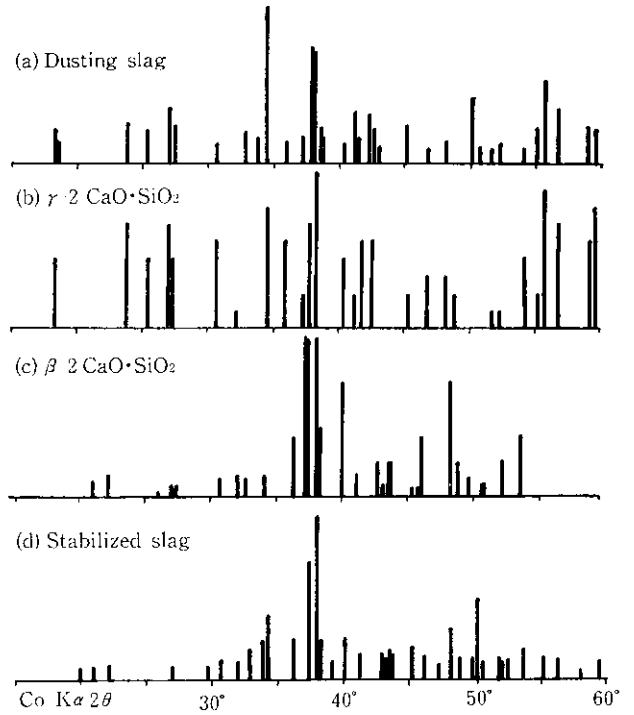


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of dusting and stabilized slag

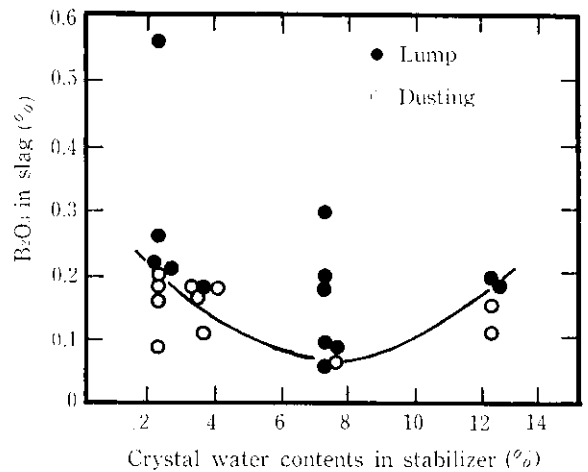


Fig. 7 Effect of crystal water in stabilizer

6.3 安定化スラグの物性値

6.3.1 スリヘリ試験

固化させることにより岩石並みのスラグが得られる。その硬さを道路用材の骨材試験におけるスリヘリ試験で測定した結果、13~31%、平均で 19.3% を得た。これは高炉スラグや石灰石 (約 30%) よりやや硬く、花崗岩や玄武岩 (約 20%) と同等の値である。

6.3.2 フリー CaO, MgO の影響

スラグ中には未反応の CaO 、 MgO があるので、固化後これらの水和反応による経時変化がある。粗粒率を 8 に調整したスラグについて、24 週までの経時変化を調べた結果を Fig. 8 に示す。多くのサンプルは経時変化が少なかったが、中には粗粒率 7.6 まで変化するものがある。それらはフリーの CaO 、あるいは MgO の多いものにその例がみられる。しかし、いずれにしても 3 箇月間大気中に

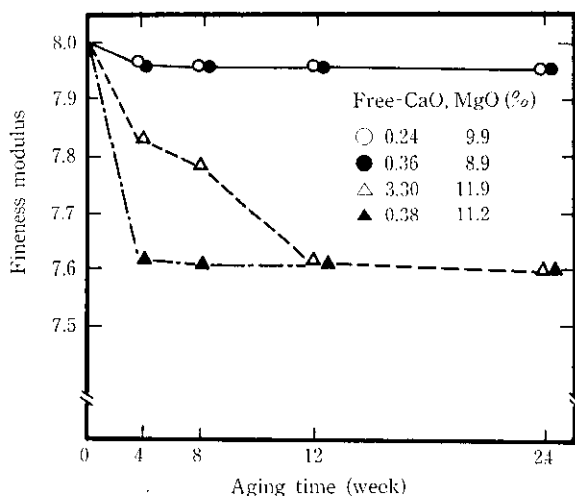


Fig. 8 Relation between fineness modulus and aging time of stabilized slag

放置しておけば、その後粒度変化を起こさないことから、3箇月放置すれば道路用材として使用できることが見いだされた。

6.3.3 一軸圧縮強さ

γ 型 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は水和反応しないが、 β 型は緩慢な水和反応をする。Table 2 に路盤材としての一軸圧縮強さ試験結果を示す。材令14日での一軸圧縮強さは平均で 12 kg/cm^2 あり、高炉スラグのHMS材（水硬性粒度調整材）に匹敵する値を得た。なおサンプルは24週間エージングしたものをHMS-25の粒度にして測定したものである。このように γ 型では水硬性がないのでまったく固まらないが、安定化剤の添加により β 型としたため水硬性が出現し、強度を発生するようになる。

6.3.4 溶出試験

Table 3 に代表的な3本のサンプル試験結果を示す。安定化スラグは現状の粉化スラグと同様に有害物質は不検出であった。Fについては規制値以下であるが若干量溶出が認められた。

Table 2 Unconfined compression strength of core sample cured for 14 days

Sample	Compressive strength (kg/cm^2)			Average (kg/cm^2)
1	12.1	12.7	8.2	11.0
2	12.1	12.5	14.8	13.0
3	15.0	12.4	11.0	12.8
4	10.2	12.0	11.2	11.1
\bar{X}				12.0

Table 3 Elution test

Sample	Cr^{6+}	T. Cr	As	CN	F
1	ND	ND	ND	ND	5.54 (ppm)
2	ND	ND	ND	ND	9.84
3	ND	ND	ND	ND	3.23
*	<0.05	<0.5	<0.05	ND	<10

*: Effluent standards

ND: None detection

7 結 言

以上述べたように、ステンレス鋼スラグの $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の結晶転移を β 型にすることで、塊状スラグが得られ、用途が拡大した。また、スラグの冷却ヤード内での発塵が抑えられ、環境が改善される。本方法の特徴を要約すると以下のとおりである。

- (1) 成分調整方法と異なり、結晶を β 型に安定化させる方法であるため、粉化防止の安定化剤は微量（約0.5 wt%）ですみ、添加操作が容易であり、かつスラグ量が増加しない。
- (2) 安定化した塊状スラグには粗粒率の経時変化が若干あり、骨材等に使用するには約3箇月間のエージングが必要である。
- (3) 安定化したスラグは β 型 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ であり、水和反応をするので、道路用等の土木用材として使用する場合、水硬性が期待できる。

参 考 文 献

- 1) M. A. Bredig: "Polymorphism of Calcium Orthosilicate", J. Am. Ceram. Soc., **33** (1950) 6, 188-192
- 2) 吉木文平: 「鋳物工学」, (1960), 491, [技報堂]
- 3) 吉木文平: 「耐火物工学」, (1962), 388, [技報堂]
- 4) H. E. Schwiete, W. Krönert, K. Deckert: "Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperaturremodifikationen des Dicalciumsilikats", Zem.-Kalk-Gips, **21** (1968) 9, 359-366
- 5) I. M. Pritts, K. E. Daugherty: "The Effect of Stabilizing Agents on the Hydration Rate of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ", Cem. Concr. Res., **6** (1976) 6, 783-796
- 6) 「窯業ハンドブック」, (1973), 1934, [技報堂]
- 7) 柴田純夫, 岸 和博, 浅賀喜与志, 大門正機: 窯業協会誌, **92** (1984) 2, 71
- 8) K. Niesel, P. Thormann: "Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats", Tonind.-Ztg., **93** (1969) 6, 197-209
- 9) 山口悟郎, 鈴木一孝, 宮部久子: セメント技術年報, **11** (1957), 28-31