ガス圧定量法を用いた製鋼スラグの炭酸カルシウム 含有率試験結果に及ぼす温度と体積の影響

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND VOLUME ON THE RESULTS OF CALCIUM CARBONATE CONTENT TEST USING A GASOMETRIC METHOD FOR STEEL MAKING SLAG

佐野博昭*、山田幹雄**、稲積真哉***、柏原 司****、金子敏行*****、澄川圭治******、中村貴敏******

by Hiroaki SANO, Mikio YAMADA, Shinya INAZUMI, Tukasa KASHIWABARA, Toshiyuki KANEKO, Keiji SUMIGAWA and Takatoshi NAKAMURA

1. まえがき

製鉄所より発生する主な副産物として製鋼スラグがある. 製鋼スラグには、排出直後、数%の遊離石灰 (f-CaO) が含まれており、水と反応すると次式(1) に示すように水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ が生成¹⁾され、約2倍の体積膨張が生じる.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 15.6kcal/mol$$
 (1)

遊離石灰を含んだままの状態で路盤材料などに用いると、施工後、膨張にともなう路面の隆起が発生するなどの懸念が生じる.このため、冷却固化後の製鋼スラグを破砕、ふるい分けした後、製鉄所構内の屋外で一定期間山積みをし、遊離石灰を水や空気と反応させ、製鋼スラグを安定化させる処理としてエージングが行われている²⁾.

ここで、エージング処理工程中(6か月から1年)にCaOが水と反応してCa(OH)₂となった後 (膨張促進効果)、Ca(OH)₂は大気中の二酸化炭素CO₂ (濃度0.03~0.04%) と接触する機会がある。このことより、次式(2)に示すような反応を経て炭酸カルシウム CaCO₃が生成¹⁾されている可能性が高い (炭酸化促進効果) .

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
 (2)

さらに、製鋼スラグ内で式(2)の反応が進行しているとすれば、製鋼スラグのpHが低下していることに

*大分工業高等専門学校 教授 都市・環境工学科(〒870-0152 大分市大字牧1666番地), ***福井工業高等専門学校 教授 環境都市工学科, ****明石工業高等専門学校 講師 都市システム工学科, ****新日鐵住金(株)大分製鐵所 生産技術部 資源技術室長, *****新日鐵住金(株)大分製鐵所 生産技術部 主幹, ******新日鐵住金(株)大分製鐵所 生産技術部, *******(株)製鉄鉱業大分 営業部 第二営業課 課長代理

なる(pH低減効果).

エージング処理工程中の「pH低減効果」に着目すると、求めるべき指標は、その過程に大きく関与している炭酸塩、主として炭酸カルシウムCaCO3の量である。この量を測定し、製鋼スラグの具体的な炭酸化の程度を把握する必要があるが、現時点では数値的に表現するまでに至っていない。

炭酸カルシウム含有率試験には、ガス圧定量法 3 ~ 7),強熱法 8 ~ 10),検知管法 11 1, 12)が提案されている。その中でもガス圧定量法 3 ~ 7)は,簡便で必要な装置も安価で作製でき,測定時間も数分と短く,炭酸カルシウム含有量を測定する方法としては非常に有用であることから多くの研究者がこの方法を用いている。しかしながら,試験結果に影響を及ぼす要因については不明な点がある。

そこで、本研究では、既往の研究事例を参考にして炭酸カルシウム含有率試験の概要を述べるとともに、ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験に気体の状態方程式を適用して数値計算を行い、試験結果に及ぼす容器内の温度および容器、液体、気体の体積の影響について考察する.

2. ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験方法について

炭酸カルシウム含有率試験のひとつであるガス圧 定量法 3 $^{-7}$ は、炭酸カルシウムに塩酸を加えると次式(3)のような反応が速やかに生じ、二酸化炭素ガスを発生する性質を利用したものである 1).

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$
 (3)

加藤・岡部⁵⁾は、炭酸カルシウムの高精度迅速ガス定量法として、その原理や方法について詳細に報告している。この反応によって発生する二酸化炭素ガスの圧力は炭酸カルシウムの質量と比例関係にあることから、事前に両者の関係(検量線)を求めて

容器			添加する酸			試験対象試料			体	
直径 (cm)	高さ (cm)	体積 (cm³)	種類	濃度 (mol/L)	体積 (mL)	種類	粒径 (mm)	質量 (g)	積 比	出展
6.98	8.5	325	塩酸	6	10	堆積物	-	1	0.031	Schink et al. (1979) ⁴⁾
8	-	約220	塩酸	3	10	堆積物	<0.074 <0.125	0.2 ~ 2	0.045	加藤・岡部 (1988) ⁵⁾
8	5	251	塩酸	3	20	堆積物	-	5	0.080	福江ほか (2001) ⁶⁾
6	5.4	153	塩酸	3	20	堆積物	粉末状	5	0.131	藤森ほか (2007) ⁷⁾
7.5	4.5	199	塩酸	3	20	高炉徐冷スラグ 製鋼スラグ	0.45~ 2	2	0.101	海野ほか (2012 ¹³⁾ ,2013 ¹⁴⁾)
10	5.5	432	塩酸	3	20	製鋼スラグ	<4.75	2~5	0.046	本研究

表1 既往の研究によるガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験装置の概要

備考)体積比:容器の体積に対する塩酸の体積の比

おくことにより、二酸化炭素ガスの圧力から炭酸カルシウムの含有量を求めるものである.

なお、著者らは、加藤・岡部⁵の研究を基にして 装置の作製を行い、試験方法についても参考にして 研究を行ってきたが、試験の方法から判断すると、 名称としては「ガス定量法」よりも「ガス圧定量法」 が適当であると判断し、本研究では「ガス圧定量法」 の名称を用いることとする.

福江ら⁶,藤森ら⁷⁾は,堆積環境の評価を行うためにガス圧定量法を用いて炭酸カルシウム含有量を求めている。また,海野ら^{13),14)}は,製鋼スラグの二酸化炭素固定量を調べるためにガス圧定量法を用いた試験を行っている。

今回,ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験を行うにあたって,装置の作製および試験方法を参考にするために過去の文献調査を行った.表1は,ガス圧定量法に用いられている装置の概要を文献により調べた結果を示す.

表より、容器の形状についてはすべてが円筒形である。また、容器の体積は153~432cm³となっており、約2.8倍異なっていることがわかる。次に、添加する酸の種類は全てが塩酸となっており、その濃度と添加量は、加藤・岡部⁵⁾が「濃度3mol/L、添加量10mL」なっているが、それ以外の文献6)、7)、13)、14)では、「3mol/L、20mL」となっている。

一方、加藤・岡部⁵が参考にしているSchink et al.⁴ の研究では、「濃度6mol/L、添加量10mL」となっているが、これは「濃度3mol/L、添加量20mL」と塩酸のモル数は等しくなる。この塩酸の濃度と添加量では炭酸カルシウム3gを溶解することが可能であるが、適用する試料に含まれている炭酸カルシウム含有量

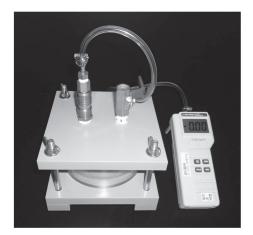


写真1 本研究に用いたガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験装置(左側:反応容器,右側:圧力測定装置)

によっては濃度、添加量の調整が必要となる.

次に、容器の体積と塩酸の体積との比を求めたところ、0.031~0.131 (3.1~13.1%) となった.この値が大きくなると容器内に占める塩酸の体積の割合が大きくなり、結果として気体部分が占める体積が小さくなることを意味している.このことは、後述する気体の状態方程式を検討する上において重要な要因となる.

著者らは、これまでに**写真1**に示すようなガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験用の装置を作製し、4.75mm未満の製鋼スラグに対して試験を行ってきた。装置の設計にあたっては、寸法についての基準がとくになかったことより過去の研究事例(前出**表1**参照)を参考にして決定した。

写真1に示した装置によりガス圧定量法を用いた 炭酸カルシウム含有率試験を行うにあたっては、事 前に検量線を求める必要がある. そこで, 以下の方法により検量線を作成した.

市販の炭酸カルシウム (関東化学 (株) 試薬特級, 含有量99.5%以上)を恒温乾燥炉に入れて110℃で一定質量になるまで炉乾燥し、その後、デシケータでほぼ室温になるまで冷ましたものを試料とした。この炭酸カルシウムを0.02~0.12gまで0.02gずつ増加させて正確に計量(最小読み0.01g)し、写真1に示した反応容器(写真1左側、内径10cm、外径12cm、高さ5.5cm、容積432cm³の円筒形)の中央付近に散布した。次に、塩酸(関東化学(株)試薬特級、濃度35.0~37.0%)を用いて濃度を3mol/Lに調整した後、正確に20mLを量り採り、2つの容器に10mLずつ分取して反応容器(写真1左側)の底に置いた。なお、この2つの容器は、試験時に試料を撹拌する役目も有している

続いて、反応容器の排気弁を開いたまま、上蓋のねじを確実に締め、圧力測定装置であるデジタルマノメーター(写真1右側)(アズワン(株)製、M-382、測定範囲:0~20.00kPa、分解能:0.01kPa、精度:±2.0%フルスケール)と反応容器を接続する。次に、デジタルマノメーターの読みが0(ゼロ)を示していることを確認した後に排気弁を閉じる。反応容器を両手に持ち、静かに水平に振動させて塩酸を入れた2つの酸容器を転倒させ、炭酸カルシウムと塩酸を反応させる。その後、デジタルマノメーターの読みが落ち着くまで静置し、このときに発生するガス圧力を測定し、記録する。この操作を繰り返し、炭酸カルシウムの質量とガス圧力との関係から検量線を作成する(図1)。

なお、試験はデータのばらつきを考慮に入れて同じ炭酸カルシウムの質量に対して3回行った.さらに、試験者の違いによる影響を確認するために2011年と2012年の計2回実施した.

図より、炭酸カルシウムと圧力との間には次式(4)、(5)に示すように、非常に相関性の高い関係が認められる.

$$p_{CO2} = 60.89 m_{CaCO3} (r = 0.996)$$
 (4)

$$p_{CO2} = 60.45 m_{CaCO3} (r = 0.997)$$
 (5)

ここに, p_{CO2}: 圧力(kPa)

*m*CaCO3: 炭酸カルシウムの質量(g)

これより、試験者の違いによる影響はほとんどなく、非常に再現性の高い結果が得られた. さらに、検量線作成月は2011年が12月(冬季)、2012年が7月(夏季)と異なっているが、検量線にとくに差はなく、温度による影響も認められなかった.これは、

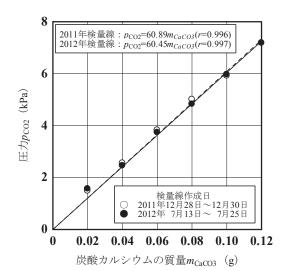


図1 2011年,2012年に作成した検量線 (炭酸カルシウム(試薬))

実験室内には空気調和設備が備えられており、実験 室使用時の室温は季節によらず概ね20~30℃に調整 されていることによるものと推察される.

次に、炉乾燥した粒径4.75mm未満の製鋼スラグ約 $2\sim5$ gを正確に計量(最小読み0.01g)し、反応容器の底に置いて先に検量線を作成した要領でガス圧を測定し、図1に示した検量線から炭酸カルシウムの質量を求める.なお、炭酸カルシウム含有率 $C_{\rm Ca}$ は次式(6)によって算出する.

 $C_{Ca} = m_{Ca}/m_s \times 100 \quad (6)$

ここに, C_{Ca} : 炭酸カルシウム含有率(%) m_{Ca} : 試料に含まれる炭酸カルシウムの質量(g)

ms: 試料の炉乾燥質量(g)

このように試験自体は非常に簡単であり、反応容器,圧力計,薬品が揃えば簡単に試験を行うことが可能である.試験に要する時間も反応過程は1分程度で終わり,試料の準備も簡単であることから1試料の試験を約5分で行うことができる.

ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験において、反応容器内の気体については「気体の状態方程式」が適用できるものと考えられる。また、容器内に圧力が発生した場合、圧力の大きさに応じて気体が溶媒(塩酸)に溶解する現象が生じており、これを支配する法則として「ヘンリーの法則」が挙げられる。

これより、とくに、容器の体積、言い換えれば反応が生じる体積や圧力の発生にともなう二酸化炭素の塩酸への溶解量を検討しておく必要がある.

そこで,以下では,ガス圧定量法を用いた炭酸カ

ルシウム含有率試験を行った場合の反応容器内の空間に存在する炭酸カルシウム,塩酸,二酸化炭素に対して「気体の状態方程式」を適用し、炭酸カルシウム含有率試験結果に及ぼす影響要因について検討を行う.なお、今回は「ヘンリーの法則」を適用した溶解量の影響については割愛し、別報にて報告するものとする.

3. ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験への気体の状態方程式の適用および結果に及ぼす影響要因

3. 1 気体の状態方程式

先の検量線を求めた際の容器内の現象は気体の状態方程式が支配していることより、この状態を理想 気体と仮定すると次式(7)が成り立つ.

pv = nRT (7)

ここに, p: 圧力(Pa)

v: 体積(m³)

n:物質量(mol)

R: 気体定数($m^3 \cdot Pa/(K \cdot mol)$)

T: 絶対温度(K)

なお, 気体定数はR=8.314472m $^3\cdot$ Pa/($K\cdot$ mol), 絶対温度は次式(8)で表すことができる.

$$T=t(^{\circ}C) + 273.15)(K)$$
 (8)

ここで、容器の中の気体中には二酸化炭素などが存在するため、次式(9)に示す分子の大きさや分子間力を考慮に入れた実際の気体(実在気体)の状態方程式「ファンデルワールスの状態方程式」を適用すべきである。

$$(p + an^2/v^2)(v - nb) = nRT$$
 (9)

ここに, a: ファンデルワールス定数(Pa·m⁶/mol²)<math>b: ファンデルワールス定数(m³/mol)

しかしながら,今回は圧力範囲も数10kPaと小さく,理想気体の状態方程式と実在気体の状態方程式との差も僅かであることを事前に確認したことより,式(7)を適用した.

試験開始時にはゲージ圧を0とし、その後炭酸カルシウムと塩酸とを反応させて、二酸化炭素を発生させており、このときの二酸化炭素のゲージ圧を p_{CO2} 、炭酸カルシウムの物質量を n_{CaCO3} とすると、次式(10)が成り立つ.

$$p_{CO2}v = n_{CaCO3}RT \qquad (10)$$

ここに、p_{CO2}: 圧力(Pa)

n_{CaCO3}:物質量(mol)

なお,以後,図および文章中の体積の表記は[cm³]を用いるものとする.

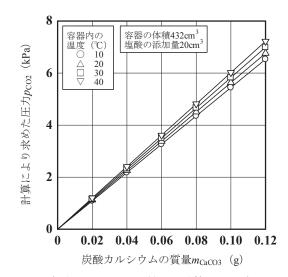


図2 炭酸カルシウムの質量と計算により求めた 圧力との関係(温度の影響)

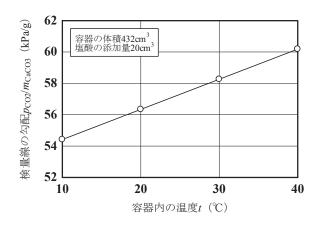


図3 容器内の温度と計算により求めた検量線の 勾配との関係

3.2 温度の影響

図2は、著者らが使用している装置(容器の体積432cm³)を用いて塩酸の添加量を20cm³とした場合の炭酸カルシウムの質量と計算により求めた圧力との関係を示す. なお、温度は容器内の温度を意味しており、10, 20, 30, 40°C04種類を想定した.

図より、温度が高くなると検量線の勾配が急になり、圧力は僅かに大きくなる.ここで、温度が $10\sim 40\%$ の場合の圧力 p_{CO2} と炭酸カルシウムの質量 m_{CaCO3} との関係を求めたところ、次式(11) \sim (14)が得られた.

$$p_{CO2(T=10^{\circ}C)} = 54.42 m_{CaCO3}$$
 (11)

$$p_{CO2(T=20^{\circ}\text{C})} = 56.34 m_{CaCO3}$$
 (12)

$$p_{CO2(T=30^{\circ}C)} = 58.26 m_{CaCO3}$$
 (13)

$$p_{CO2(T=40^{\circ}C)} = 60.18 m_{CaCO3}$$
 (14)

これより、検量線は温度によって異なっており、10°C(記号○)の検量線と40°C(∇)の検量線とでは、圧力が約10%異なることが示された.なお、実験時の温度の影響については、加藤・岡部 5 も指摘しており、室温16°Cと21°Cで比較したところ、21°Cの方が最大で2%増加していることを報告している.

図3は、図2の容器内の温度と検量線の勾配との関係を示す.図より、温度が高くなるにつれて検量線の勾配は直線的に増加している.

先にも述べたように、計算に用いた温度は室温ではなく容器内の温度であるが、検量線作成時の温度は室温の影響を受けた上での結果である。今後は試験の前に検量線を求めるか、事前に温度ごとに検量線を作成しておき、室温に合わせて検量線を選択するのも1つの方法である。

3.3 体積の影響

図4は、容器の体積を前出表1を参考にして100~500cm³と仮定し、塩酸の添加量を20cm³、容器内の温度を20℃とした場合の炭酸カルシウムの質量と計算により求めた圧力との関係を示す。併せて、塩酸の体積を考慮に入れなかった場合を実線、入れた場合を破線でそれぞれ示している。

図より、容器の体積が小さくなるほど圧力が大きくなり、体積が100cm³の場合、500cm³の5~6倍になっている. また、塩酸の容積を考慮に入れた場合、気体体積が小さくなるため、圧力が大きくなっている.

これより、容器内の圧力は、容器の体積の大小により大きく異なることが明らかとなった.

ここで、気体の状態方程式を適用するにあたって体積として考慮すべきは、「容器の体積」、「塩酸の体積」、「試料の体積」の3種類である. 試料の体積は今回の検量線作成においては0~0.12gであり、炭酸カルシウムの密度を2.711g/cm³とすると体積は最大でも0.044cm³と僅かであることから今回の計算においては考慮しなかった.

図5は、図4の容器の体積と検量線の勾配との関係を示す. 図中には、併せて既往の研究で用いられている容器の体積を前出表1を参考にして表記している.

図より、容器の体積が小さくなると検量線の勾配は大きくなっているが、この傾向は必ずしも直線的ではなく、200cm³以下になると急激に大きくなる. さらに、塩酸の体積を考慮に入れた場合にはその傾

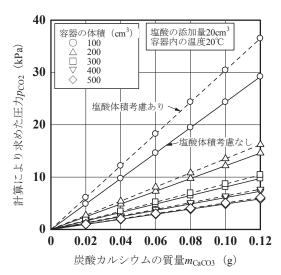


図4 炭酸カルシウムの質量と計算により求めた 圧力との関係(体積の影響)

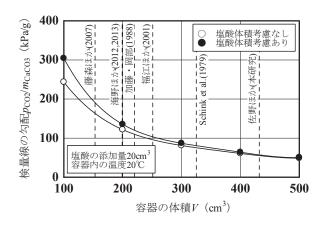


図5 容器の体積と計算により求めた検量線の 勾配との関係

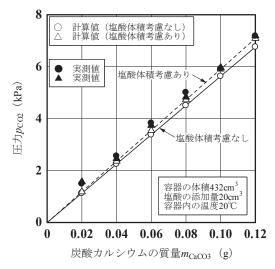


図6 炭酸カルシウムの質量と実験および計算により 求めた圧力との関係

向が顕著となり、容器の体積が100cm³では塩酸の体積を考慮に入れた場合の方が1.25倍大きくなっている.

これより、容器の体積と塩酸の体積との比率により検量線への影響の度合いが異なるということが明らかとなった.

なお、**図5**は、得られた実験結果を数値計算によって確認するためには考慮すべき要因があるということを示しているものであり、既往の研究成果の精度を問うものではないということを付記しておく.

本研究の目的は、あくまでもガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験への影響要因やその程度を計算結果により示すことにある. 試料の炭酸カルシウム含有量を求める試験においては、それぞれの条件下で得られた検量線を用いることによって簡単かつ短時間で精度の高い試験結果を得ることができる.

図6は、著者らが作成した前出図1の検量線に塩酸の体積を考慮に入れなかった場合(記号○)と考慮に入れた場合(△)の計算結果(容器内の温度を20℃と仮定)を示す.

図より,塩酸の体積を考慮に入れた計算結果と実 測値とがほぼ一致していることが示され,実験の精 度ならびに計算の有効性がある程度確認された.

4. まとめ

本研究では、ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験の概要をまとめるとともに、炭酸カルシウム含有率試験に気体の状態方程式を適用して数値計算を行い、結果に及ぼす容器内の温度および容器,液体,気体の体積の影響について検討を行った.

本研究により得られた主要な結果を以下に列挙する.

- (1)温度が高くなると二酸化炭素の圧力は高くなり、容器内の温度が 10° と 40° とでは得られる圧力が約 10° 異なる.
- (2)塩酸の量を一定にした条件下で容器の体積が小さくなると二酸化炭素の圧力は大きくなる.
- (3)二酸化炭素の圧力は,塩酸の体積を考慮に入れた場合,塩酸の体積を考慮に入れなかった場合と比較して大きくなる.
- (4)ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験に気体の状態方程式を適用することが可能である.

以上の結果より,ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率試験結果に及ぼす容器内の温度や容器,液体,気体の体積の影響を気体の状態方程式を適用することによって明らかにすることができた.

一方、より正確な計算を行うためには、気体の状

態方程式の種類の選定や溶解量の考慮などの課題が 残されている.これらについては機会を改めて報告 するものとする.

謝辞:本研究を遂行するにあたり,各種の室内試験 および結果の整理には,明石工業高等専門学校 都市 システム工学科5年・野本拓哉君,濱野 幹君のご協 力をいただいた.ここに,深甚なる謝意を表する.

参考文献

- 1) 無機マテリアル学会編:セメント・セッコウ・ 石灰ハンドブック,技報堂出版,1996.
- 2) 鐵鋼スラグ協会・製鋼スラグ共同研究委員会: 製鋼スラグ路盤設計施工指針,1985.
- Presley, B. J.: A simple method for determining calcium carbonate in sediment samples, Journal of sedimentary petrology, Vol. 45, No. 3, pp. 746-746, 1975.
- Schink, J. C., Stockwell, J. H. and Ellis, R. A.: An improved device for gasometric determination of carbonate in sediment, Journal of sedimentary petrology, Vol. 49, pp. 651-653, 1979.
- 5) 加藤義久, 岡部史郎:海洋堆積物中の炭酸塩の 高精度迅速ガス定量法, 東海大学紀要海洋学部, 第27号, pp. 1-8, 1988.
- 6) 福江正治,加藤義久,中村隆昭,森山登:土 の炭酸塩含有量の測定方法と結果の解釈,土と 基礎, Vol. 49, No. 2, pp. 9-12, 2001.
- 7) 藤森雄一,福江正治,加藤義久,増渕和夫,笹島卓也:炭酸カルシウム含有量による地盤形成過程評価,土木学会論文集C, Vol. 63, No. 4, pp. 1163-1174, 2007.
- 8) Shorten, G. G.: Quasi-overconsolidation and creep phenomena in shallow marine and estuarine organo-calcareous silts, Fiji, Canadian Geotechnical Journal, Vol. 32, No. 1, pp. 89-105, 1995.
- 9) 新城俊也,与那嶺盛明:強熱減量による土の炭酸カルシウム含有量の測定,第34回地盤工学研究発表会,D-2,pp.723-724,1999.
- 10) 新城俊也,小宮康明,宮城調勝,与那嶺盛明: 強熱減量試験による石灰質土の炭酸カルシウム 含有量の測定,土と基礎, Vol. 51, No. 3, pp. 32-34, 2003.
- 11) Than, A. A., Shoji, K. and Wada, S.: Determination of carbonate content of soils and clays by using CO₂ detector tube-improvement of the method and some applications-, Clay Science, 14, pp. 141-146, 2010.

- 12) 森下智貴,金子敏行,柏原 司,原 良治,和 田信一郎:二酸化炭素検知管を用いた炭酸塩含 有量測定法の製鋼スラグへの適用,環境資源工 学,Vol. 60, No. 4, pp. 167-173, 2013.
- 13) 海野 円,小峯秀雄,村上 哲,瀬戸井健一: 高炉スラグおよび製鋼スラグの二酸化炭素固定 化量と生成炭酸塩量の定量的評価,土木学会第 67回年次学術講演会講演概要集,VII-108, pp. 215-216, 2012.
- 14) 海野 円,小峯秀雄,村上 哲:製鋼スラグを 用いた二酸化炭素固定化層の層厚設計法の提案, 第10回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp. 185-190, 2013.

(2013年12月3日受付 2014年3月20日受理)