

製鋼スラグ中の free-MgO 分析技術

Development of Analytical Methods for free-MgO in Steelmaking Slag

花田 一利 HANADA Kazutoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
猪瀬 匡生 INOSE Masao JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副課長)
藤本 京子 FUJIMOTO Kyoko JFE テクノリサーチ ソリューション本部 (千葉) 分析部長・博士 (工学)

要旨

製鋼スラグは、スラグの膨張挙動を十分に考慮した上で、コンクリート骨材、路盤材などに利用されている。スラグの膨張要因の一つに、スラグ中の遊離酸化マグネシウム (free-MgO) の水和が挙げられる。スラグの膨張挙動を把握するには、スラグ中の free-MgO を正確に定量することが重要である。スラグ中の MgO および Mg(OH)₂ はヨウ素-エタノール-エチレングリコールで溶解可能であること、およびエチレングリコール処理後のスラグ試料を用いる熱重量測定法で Mg(OH)₂ が定量可能であることを見出した。上記2つの方法を組み合わせた製鋼スラグ中の 0.1 mass% レベルの free-MgO の定量方法を開発した。

Abstract:

Steelmaking slags have been widely used as aggregate for road bed and civil engineering. As a result of hydration slag sometimes expand, resulting in the evolution of cracks at surfaces of roads when used as aggregate. Free magnesium oxide (free-MgO) as well as free calcium oxide in the slag is a potential cause of the expansion, and this requires analytical methods to determine the free-MgO in the slag for the accurate evaluation of the expansion. Based on the combination of chemical extraction and thermogravimetry (TG), an accurate method to determine the free-MgO in steelmaking slag has been developed. Free-MgO and magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) in steelmaking slag are dissolved into an ethyleneglycol solution containing iodine and ethanol when heated. The amount of the magnesium species dissolved in the solution is determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The amount of Mg(OH)₂ in the slags determined by thermogravimetry (TG) independently is subtracted from that of the dissolved in ethyleneglycol to yield the amount of free-MgO. The established method can quantify less than 0.1 mass% free-MgO in steelmaking slag.

1. はじめに

製鉄プロセスで副生される製鋼スラグはコンクリート骨材、路盤材などに利用されている。鉄鋼スラグ路盤材は、スラグの膨張挙動を十分に考慮した上で利用されている¹⁾。この膨張はスラグ中の遊離酸化カルシウム (free-CaO) や遊離酸化マグネシウム (free-MgO) などの水和が主要因とされる^{2,3)}。

スラグの膨張挙動を把握するには、スラグ中の free-CaO および free-MgO を定量することが重要である。free-CaO の定量法としては、エチレングリコール (EG) 抽出による定量方法⁴⁻⁷⁾ が広く知られている。抽出法以外の定量法としては、X線回折法 (XRD) による定量^{8,9)}、重水水和後の赤外吸収から算出する方法¹⁰⁾ などの報告がある。これに対して、スラグ中の free-MgO を定量する方法としては、硝酸アンモ

ニウムを用いた抽出法¹¹⁾、固体²⁵Mg-核磁気共鳴 (NMR) 法¹²⁾、重水水和後の赤外吸収から算出する方法¹³⁾ などが報告されている。硝酸アンモニウムを用いた free-MgO の定量は、MgO 以外の Mg 化合物も抽出されてしまう点や MgO が完全に抽出されないといった問題があり、再現性に乏しい。²⁵Mg-NMR による方法は、高機能な NMR 装置・設備が必要なことと、測定に長時間を要するため汎用的ではない。また、重水水和後の赤外吸収から算出する方法は、完全に MgO を水和させて Mg(OH)₂ に変化させる必要があるため、やはり長い時間が必要で実用的でない。

一方、セメントクリンカ中の CaO および MgO の分析法として、EG に I₂ を添加し、添加前後の電気伝導度を測定して CaO と MgO を定量する報告¹⁴⁾ がある。また、鋼中介在物の分析では I₂-アルコール溶解法は標準的な酸化物抽出法^{15,16)} として知られている。以上のことから、I₂-アルコール-EG 溶液はスラグ中の free-MgO を抽出可能な溶媒であると考えた。しかしながら、この溶液をスラグ中の MgO 分析

2015年7月30日受付

法として検討した例はない。そこで、I₂-アルコール-EG 溶液を用いてスラグ中の free-MgO の分別定量を検討した。その結果、標準試薬および実スラグを用いて最適な free-MgO および Mg(OH)₂ の溶解条件を見出した。また、MgO と一緒に溶解される Mg(OH)₂ の定量には、熱重量測定が適用できることがわかった。本論文では、以上により確立したスラグ中 free-MgO の定量方法について報告する。

2. 実験

2.1 試薬および試料

2.1.1 試薬

MgO は関東化学(株)製の高純度試薬を用いた。Mg(OH)₂ は(株)高純度化学研究所製高純度試薬を用いた。また、Mg 系化合物の溶解挙動調査用の Al 複合酸化物、Si 複合酸化物、Fe 複合酸化物として、和光純薬工業(株)製および(株)高純度化学研究所製の Mg(AlO₂)₂、Mg₂Si₃O₈・5H₂O、MgFe₂O₄ を用いた。

2.1.2 スラグ

free-MgO 分析検討用に、表 1 に示す製鋼スラグ 4 種(Slag A~D) を用いた。分析に供する場合は、直前に 0.075 mm 以下に粉砕した。

2.2 実験方法

2.2.1 スラグ中 MgO+Mg(OH)₂ の溶解および定量方法

0.075 mm 以下に粉砕したスラグ試料 0.1 g を共栓付三角フラスコ (100 ml) 内に秤量し、フラスコ内にエチレングリコール 17 ml、25 mass% I₂-エタノール 8 ml を加える。フラスコを 80±5℃ に調節した湯浴中に入れ、スターラーで攪拌しながら 60 分間加熱する。60 分経過後、流水で室温まで冷却する。チューブを先端に取り付けたシリンジを用いて、抽出液約 5 ml を吸入、排出してシリンジおよびチューブ内部を洗浄する。抽出液 5 ml 以上を吸入した後、チューブを外してメンブランフィルター(孔径 0.45 μm) を装着してろ過し、最初の約 1 ml を捨ててフィルターを洗浄する。その後のろ液 1 ml をマイクロピペットで分取し、100 ml の全量フラスコに移し入れる。フラスコに塩酸 (1+1) 10 ml、エタノール 3 ml および Y (100 μg/ml) 標準液 5 ml を添加し、水で

100 ml に定容する。誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) で検量線溶液および試料溶液中の Mg、Y の発光強度を測定し、Y 内標準法により、試料溶液中の Mg 濃度を求める。ここで、得られた結果は Mg as(MgO+Mg(OH)₂) となる。

2.2.2 スラグ中 Mg(OH)₂ の定量

スラグ中に含まれる Mg(OH)₂ は、以下の手順で定量した。

(1) Ca(OH)₂ の除去

0.075 mm 以下に粉砕したスラグ試料 0.15 g を共栓付三角フラスコ (100 ml) 内に秤量し、エチレングリコール 25 ml を加える。70±5℃ に調節した湯浴中に入れ、スターラーで攪拌しながら 60 分間加熱する。60 分経過後、流水で室温まで冷却する。ろ過後のスラグをエタノールで十分に洗浄し、真空デシケーター中で乾燥させる。

(2) 熱重量測定 (TG)

上記方法で Ca(OH)₂ を除去したスラグを下記条件で TG 測定する。

試料量：0.1 g

雰囲気：Ar

昇温条件：常温～500℃ (10℃/min)

350～415℃の重量変化を求める(TG①(%))とする。

285～350℃の重量変化を求める(TG②(%))とする。

(3) MgO および Mg(OH)₂ 量の算出

TG 測定により得られた結果を下式により、Mg(OH)₂ および free-MgO 量として算出する。

Mg(OH)₂ 量の算出

$$\text{Mg(OH)}_2 = [\text{TG ①}(\%)] - [\text{TG ②}(\%)]$$

→ Mg as Mg(OH)₂ を算出

free-MgO 量の算出

$$[\text{Mg as free-MgO}]$$

$$= [\text{Mg as (MgO+Mg(OH)}_2)] - [\text{Mg as Mg(OH)}_2]$$

3. 結果および考察

3.1 スラグ中 Mg の存在形態

スラグ中に含まれる Mg 化合物を明らかにするため、走査電子顕微鏡 (SEM)-エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) による組成分析を行なった。製鋼スラグ中の Mg は O、Fe、

表 1 スラグ試料の組成¹⁷⁾
Table 1 Composition of slag samples¹⁷⁾

	Ca	Fe	Si	Mn	Mg	Al	P	S
Slag A	32.0	21.5	6.3	3.2	1.4	1.6	0.8	N. D.
Slag B	29.9	22.9	6.5	2.8	3.6	1.5	0.9	N. D.
Slag C	30.6	22.4	6.2	2.4	3.8	1.7	1.0	N. D.
Slag D	30.8	21.7	5.9	2.3	3.6	1.2	1.1	N. D.

N. D.: Not detected

Si, Al と同位置に検出された。このことから、製鋼スラグ中の Mg の主要形態としては、Mg の酸化物あるいは水酸化物と Fe, Si, Al との複合酸化物であることが推測された。また、用いたスラグ試料では、Mg が P や S と同位置に検出されなかったことから、リン酸塩、硫化物、硫酸塩はほとんど存在しないものと考えられる。以上の結果から、スラグ中の Mg 化合物の溶解法の検討用物質として、2.1.1 項に示す試薬を選定した。

3.2 MgO および Mg(OH)₂ の溶解方法

セメントクリンカ中の CaO および MgO の分析法¹⁴⁾では、EG に 2.5 mass% I₂ を添加し、電気伝導度の変化から CaO および MgO を定量している。また、金属中介在物の分析^{15,16)}においては、10~20 mass% I₂-アルコール溶液が用いられるものの、金属の種類により最適な I₂ 濃度や溶媒組成、溶解温度、溶解時間が異なり、溶解挙動も変化する。そこでまず、スラグ中の Mg の主要形態である、MgO, Mg(OH)₂ と各種複合酸化物試薬を用い、I₂-エタノール (C₂H₅OH) 溶液による MgO 分別定量の可能性を検討した。

3.2.1 試薬を用いた Mg 化合物の溶解挙動

EG に飽和 I₂-C₂H₅OH 溶液 (25 mass% I₂-C₂H₅OH) を段階的に添加して、MgO の溶解率を定量した。検討には MgO 試薬を 10 mg 用いた。MgO 試料に対して、I₂-C₂H₅OH 溶液と EG は併せて 25 ml で一定となるように調製した溶液を添加して溶解率を調査した。加熱条件は 80°C×60 分とした。結果を図 1 に示す。

I₂ 濃度が 7 mass% 以上の溶液で MgO の全量が溶解されたことから、MgO の溶解に必要な溶液組成は 8 mass% I₂-24 mass% C₂H₅OH-EG と決定した。この溶液を用いて Mg 系化合物の溶解性を調査した。その結果、上記溶液で MgO, Mg(OH)₂ はほぼ全量溶解し、スラグ中のその他の主要な Mg 存在形態である Mg と Fe, Si, Al との複合酸化物はほとんど溶解しないことがわかった。このことから製鋼スラグ中の MgO+Mg(OH)₂ の溶解用の溶液は、8 mass% I₂-

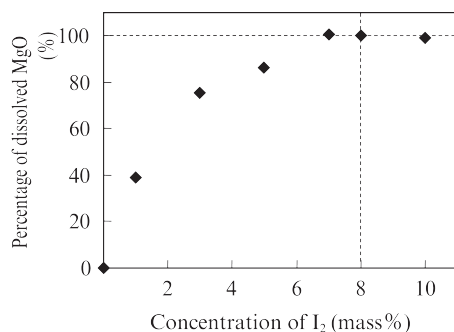


図 1 MgO 溶解への I₂ 濃度の影響¹⁷⁾

Fig. 1 Effect of concentration of I₂ for dissolution of MgO (MgO: 10 mg, Solvent: 25 ml of I₂-C₂H₅OH-ethyleneglycol, Temperature: 80°C, Heating time: 60 min)¹⁷⁾

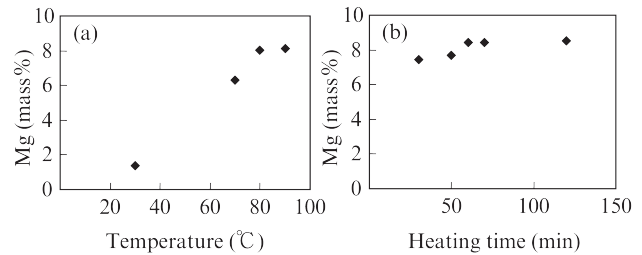


図 2 スラグ中 MgO 溶解への溶解温度 (左図) および溶解時間 (右図) の影響¹⁷⁾

Fig. 2 Effect of (a) heating temperature and (b) heating time on dissolution of MgO in slags (Slag: 0.1 g, Solvent: 25 ml of 8 mass% I₂-24 mass% C₂H₅OH-ethyleneglycol)¹⁷⁾

24 mass% C₂H₅OH-EG とした。

3.2.2 模擬スラグを用いた

MgO および Mg(OH)₂ の溶解条件の最適化

MgO 溶解の検討用に模擬スラグを作製した。CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ および MgO の試薬の混合物を溶融した後、冷却・粉碎し、模擬スラグ試料とした。合成した模擬スラグ中の全 Mg 量は 10.6 mass% であった。模擬スラグを用いて、8 mass% I₂-24 mass% C₂H₅OH-EG 溶液での最適な溶解温度および時間を検討した。結果を図 2 に示す。

溶解温度は 80°C 以上、溶解時間は 60 分以上で模擬スラグからの Mg 溶解率は一定となった。以上より、スラグ中の MgO および Mg(OH)₂ を 8 mass% I₂-24 mass% C₂H₅OH-EG に溶解させる条件は、80°C, 60 分間と決定した。

3.3 熱重量測定による Mg(OH)₂ の定量

8 mass% I₂-24 mass% C₂H₅OH-EG で溶解した溶液中の Mg を、ICP-AES で分析することで、MgO と Mg(OH)₂ の濃度の和を定量することができる。ただし、この方法では MgO を直接定量することは困難である。この値から Mg(OH)₂ 量を差し引くことで MgO の含有量を決定することができる。そこで、TG による Mg(OH)₂ の定量を検討した。一般に、製鋼スラグ中の Ca(OH)₂ 量は Mg(OH)₂ より多いため、Ca(OH)₂ の存在は、TG によるスラグ中の Mg(OH)₂ の定量精度を阻害する。図 3 中の点線で示すように、製鋼スラグでは、400~460°C にかけて Ca(OH)₂ の分解に伴う重量減少が生じる。Mg(OH)₂ の熱分解温度は 350~415°C であり、Ca(OH)₂ の分解温度と重なる。Ca(OH)₂ による Mg(OH)₂ 定量への影響を抑制するためには、事前にスラグ試料から Ca(OH)₂ を取り除いた試料を TG に用いばよい。そこで、スラグ中の CaO 溶解法⁵⁾に準拠して EG で Ca(OH)₂ を除去した試料を測定に用いることを検討した。EG 処理後の TG 曲線を図 3 中に実線で示す。

スラグを EG で処理することで、Ca(OH)₂ の熱分解に伴う重量減少は見られなくなることから、Ca(OH)₂ が除去されていることがわかる。EG 処理試料で 350~415°C の減量を

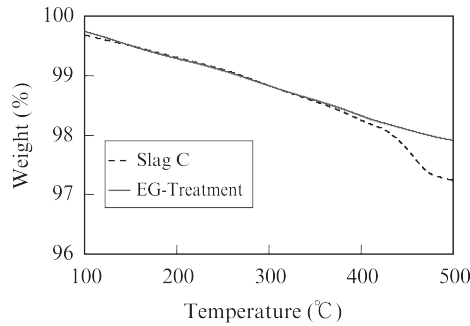


図3 スラグCのエチレングリコール処理前後のTG(熱重量) 曲線¹⁷⁾

Fig. 3 Thermogravimetry curves of slag C before and after the treatment with ethyleneglycol (Slag: 0.1 g, Heating rate: 10°C/min, Atmosphere: Ar)¹⁷⁾

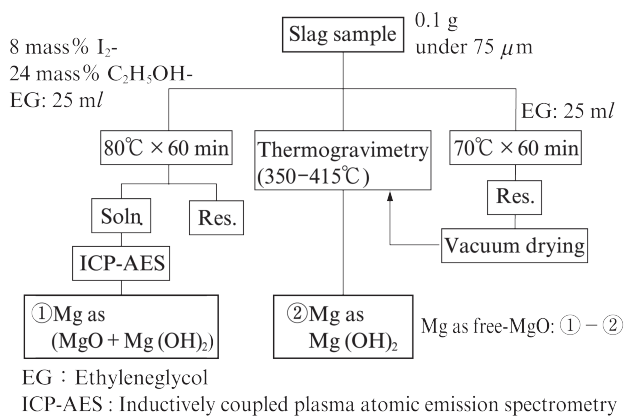


図4 スラグ中 free-MgO 分析スキーム¹⁷⁾

Fig. 4 Scheme of analytical methods for free-MgO in slags¹⁷⁾

計測すると同時に、285~350°Cの重量減量をバックグラウンドとして補正することで、TGでスラグ中のMg(OH)₂の高精度な定量が可能となる。実際にスラグCにおいて、Mg(OH)₂を定量したときの併行3回の分析値の平均は0.054 mass%，標準偏差(σ)は0.008 mass%であり、実用的には十分な精度であった。

3.4 確立した free-MgO の分析フロー

以上の検討により確立した製鋼スラグ中 free-MgO 分析法の概要を図4に示す。

3.5 製鋼スラグ中 free-MgO の定量

実スラグであるスラグAに、試薬のMgOをそれぞれ1 mass%および5 mass%添加したものをスラグA'およびスラグA''とし、これらのスラグに含まれるMgOを確立した方法で定量した結果を表2に示す。

本分析法でスラグA中の free-MgO は1.10 mass%と定量された。スラグAにMgOを1 mass%添加したスラグA'中のMgO分析値は2.12 mass%，5 mass%添加したスラグA''中のMgO分析値は6.06 mass%であった。MgOの添加量か

表2 スラグ試料AおよびMgO添加スラグの分析結果¹⁷⁾

Table 2 Analytical results of free-MgO in slag A¹⁷⁾

	Total Mg (mass%)	Added MgO (mass%)	Mg(OH) ₂ (mass%)	free-MgO (mass%)	Recovery (%)
Slag A	1.42	—	<0.01	1.10	—
Slag A'		1.0	<0.01	2.12	102
Slag A''		5.0	<0.01	6.06	99

表3 実スラグ試料の分析結果¹⁷⁾

Table 3 Analytical results of free-MgO in slags¹⁷⁾

	Total Mg		① Mg as (MgO + Mg(OH) ₂)	② Mg as Mg(OH) ₂	Mg as free-MgO
Slag B	3.64	Ave.	0.434	<0.01	0.43
		σ	0.033	—	
Slag C	3.83	Ave.	0.487	0.054	0.43
		σ	0.005	0.008	
Slag D	3.56	Ave.	0.274	<0.01	0.27
		σ	0.013	—	

ら回収率を求めるとそれぞれ、102%、99%である。スラグに添加した既知量のMgOが正確に定量できていることがわかる。つまり、本法でスラグ中の free-MgO を定量できていることを示している。

さらに、開発した方法を用いてスラグB、C、D中の free-MgO の定量を行なった。結果を表3に示す。

表3には各試料3回の併行分析を行なったときの分析結果の平均値(Ave.)と標準偏差(σ)を示す。いずれの試料においてもMg as (MgO+Mg(OH)₂) 定量値における繰り返し精度は、相対標準偏差で10%以下であり、良好な分析精度であることがわかる。このことから、本法でスラグ中の0.1 mass%レベルのMgO+Mg(OH)₂およびMgOを高精度に定量可能であるといえる。また、スラグB~DのMg全量はほとんど差がないが、スラグB、CとスラグDでは free-MgO 量は大きく異なっていることがわかった。

4. おわりに

製鋼スラグ中 free-MgO 分析法を検討し、I₂添加エチレングリコール溶解による[MgO+Mg(OH)₂]の分別溶解法およびエチレングリコール処理後の試料をバックグラウンド補正に用いる熱重量測定法によるMg(OH)₂の定量法を確立した。両者の差分から free-MgO 量が求められる。本法によりスラグ中の free-MgO を評価可能となった。本技術は、エージング処理条件の検討やスラグの出荷判定基準の指標などへ適用可能である。

参考文献

- 1) JIS A 5015. Iron and steel slag for road construction. 2013.
- 2) Narita, K.; Onoye, T.; Takata, Z. Tetsu-to-Hagané. 1978, vol. 64, p. 1558.
- 3) Suito, H.; Yokomaku, T.; Hayashida, Y.; Takahashi, Y. Tetsu-to-Hagané, 1977, vol. 63, p. 2316.
- 4) Sasaki, M.; Niida, A.; Otsuki, T.; Tsuchiya, K.; Nagao, Y. Tetsu-to-Hagané. 1982, vol. 68, p. 641.
- 5) 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会製鋼スラグ専門委員会. 製鋼スラグの安定性評価方法に関する試験報告書. 1981, p. 37.
- 6) 日本鉄鋼協会. “鉄鋼スラグ中フリー CaO のキャラクターゼーション技術の標準化” 最終報告書. 2013.
- 7) Inui, M.; Oda, M.; Tanaka, T. Bull. Iron Steel Inst. Jpn. 2014, vol. 19, p. 569.
- 8) Nishinohara, I.; Kase, N.; Maruoka, H.; Hirai, S.; Eba, H. Tetsu-to-Hagané. 2013, vol. 99, p. 552.
- 9) Tanaka, K.; Narita, M.; Watanabe, K. Tetsu-to-Hagané. 2014, vol. 100, p. 1386.
- 10) Fujioka, Y.; Aimoto, M.; Nishifuji, M. CAMP-ISIJ. 2009, vol. 22, p. 683.
- 11) Aryunan, P.; Kumar, A. Cem. Conc. Res. 1994, vol. 24, p. 343.
- 12) Kanehashi, K.; Aimoto, M. Tetsu-to-Hagané. 2013, vol. 99, p. 543.
- 13) Nishifuji, M.; Fujioka, Y.; Aimoto, M. 日本分析化学会第 62 年会講演要旨. 2013, vol. 62, p. 3120.
- 14) Yu, J. H.; Wu, X. Fenxi Huaxue. 1998, vol. 26, p. 1075.
- 15) Maekawa, S.; Ebihara, M. Bunseki Kagaku. 1957, vol. 6, p. 715.
- 16) Maekawa, S. Tetsu-to-Hagané. 1969, vol. 55, p. 381.
- 17) Hanada, K.; Inose, M.; Sato, S.; Watanabe, K.; Fujimoto, K. Tetsu-to-Hagané. 2016, vol. 102, p. 24.



花田 一利



猪瀬 匡生



藤本 京子