The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鉄鋼スラグを有効活用するための密度および形状を制御する冷却凝固プロセスの開発に関する研究
Author(s)	當房, 博幸
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34412
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

鉄鋼スラグを有効活用するための
密度および形状を制御する
冷却凝固プロセスの開発に関する研究

當　房　博　幸

２０１４年１月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

鉄鋼スラグを有効活用するための密度および形状を制御する冷却凝固プロセスの開発に関する研究

目　次

第 1 章　序論　1

1.1 鉄鋼プロセスで発生するスラグとその役割　1

1.1.1 高炉スラグ　1

1.1.2 製鋼スラグ　3

1.2 鉄鋼スラグの特性と用途　5

1.2.1 高炉水砕スラグの特性と用途　5

1.2.2 高炉徐冷スラグの特性と用途　8

1.2.3 高炉スラグの利用状況　9

1.2.4 製鋼スラグの特性と用途　11

1.2.5 製鋼スラグの利用状況　12

1.3. 鉄鋼スラグ利用における課題　13

1.3.1 膨大な発生量　13

1.3.2 コンクリート用粗骨材への利用と課題　14

1.3.3 コンクリート用細骨材への利用と課題　17

1.3.4 スラグ顕熱の有効利用と課題　19

1.4 本研究の目的　25

1.5 本論文の構成　26

参考文献　26

第 2 章　高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固条件の検討　31

2.1 緒言　31

2.2 実験方法　33

2.2.1 徐冷スラグの気孔存在状態の調査方法　33

2.2.2 徐冷スラグの気孔再現実験方法　35

2.2.3 凝固厚みの影響調査方法　37

2.2.4 スラグ板状凝固実験方法　38

2.2.5 スラグ板状凝固パイロット実験方法　41

2.3 実験結果 43
2.3.1 高炉徐冷スラグの絶乾密度と吸水率 43
2.3.2 気孔生成再現実験結果 49
2.3.3 密度，吸水率に及ぼす凝固厚みの影響 52
2.3.4 冷却中のスラグの厚み方向温度分布 54
2.3.5 スラグ板状凝固パイロット実験結果 56
2.4 考察 62
2.4.1 スラグ，鋳型の伝熱解析 62
2.4.2 気孔率に及ぼす冷却速度の影響 67
2.4.3 気孔率低減による耐摩耗性の向上 69
2.4.4 排水性舗装アスファルト混合物用骨材への適用 70
2.4.5 高炉スラグ連続凝固プロセス 73
2.5 結言 75
参考文献 76

第 3 章　高炉水砕スラグの密度および粒度を制御する冷却条件の検討 77
3.1 緒言 77
3.2 実験方法 79
3.2.1 水砕スラグ品質の調査方法 79
3.2.2 水砕スラグ製造実験方法 80
3.2.3 水砕設備でのノズル形状変更実験方法 82
3.3 実験結果 83
3.3.1 水砕製造条件と品質の関係 83
3.3.2 スラグ温度，冷却水温度の影響 87
3.3.3 ノズル形状の影響 88
3.3.4 密度に及ぼす添加材の影響 89
3.3.5 水砕設備でのノズル変更実験結果 90
3.4 考察 92
3.4.1 粒径推定式の適用性 92
3.4.2 水砕スラグの粒状化状況 95
3.4.3 ニューラルネットワークによる水砕スラグ密度の推定 96
3.4.4 ニューラルネットワークによる水砕スラグ粒径の推定 101
3.4.5 粗粒高密度細骨材用水砕スラグの製造 104

3.5 結言 111
参考文献 112

第 4 章　顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを凝固する条件の検討 113
4.1 緒言 113
4.2 実験方法 113
4.2.1 単ロールによるスラグ薄板成形実験方法 113
4.2.2 双ロールによるスラグ薄板成形実験方法 117
4.2.3 スラグの熱伝導度，比熱，粘度測定方法 122
4.3 実験結果 124
4.3.1 単ロールによる薄板状スラグ成形実験結果 124
4.3.2 顕熱回収実験結果 127
4.3.3 双ロールによる薄板状スラグ成形実験結果 128
4.3.4 スラグの熱伝導度，熱容量，粘度の測定結果 133
4.4 考察 135
4.4.1 伝熱解析による顕熱回収率に及ぼすスラグ厚みの影響の評価 135
4.4.2 ロール成形の対象となるスラグ 139
4.4.3 薄板状スラグの厚み 140
4.5 結言 145
参考文献 146

第 5 章　総括 147
5.1 本研究の総括 147
5.2 今後の課題 151

本研究に関する成果 152

第 1 章　序論

1.1 鉄鋼プロセスで発生するスラグとその役割

1.1.1 高炉スラグ

鉄鋼製造プロセスでは，製銑および製鋼工程で副産物として鉄鋼スラグが発生する。製鉄工程と発生するスラグを Fig.1-1 に示す。鉄鋼スラグは，高炉で鉄鉱石を溶融・還元し溶銑を作る際に発生する高炉スラグと，溶銑を精錬して溶鋼を作る際に発生する製鋼スラグに大別できる。高炉スラグは，溶銑 1 t 製造する際に約 300kg 発生する。製鋼スラグは，溶鋼 1t 製造する際に約 120kg 発生する。

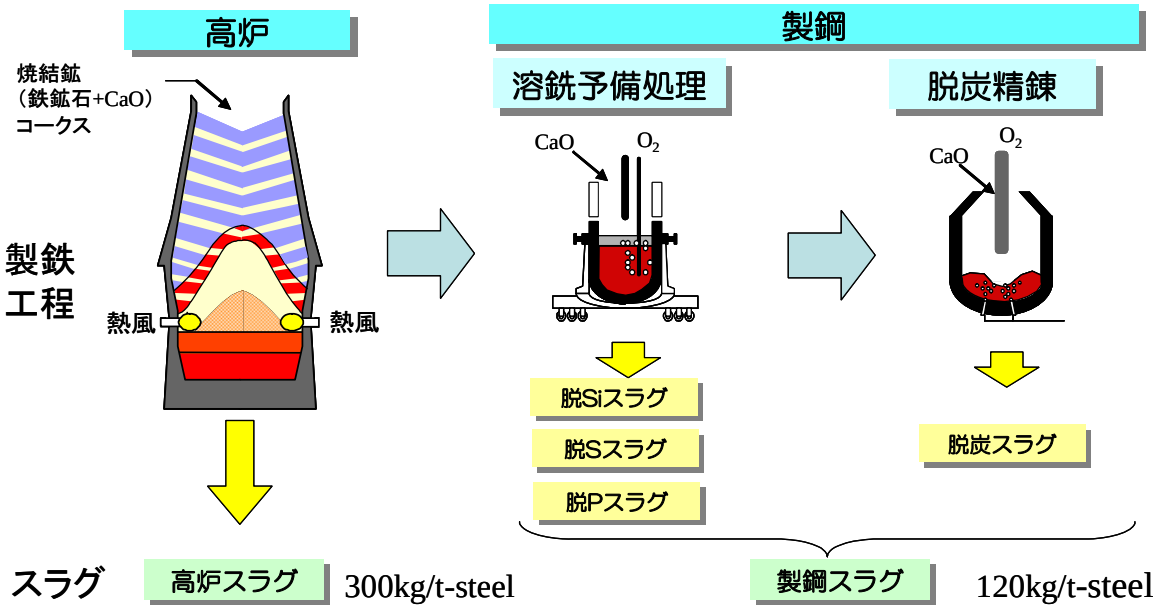


Fig. 1-1.　Ironmaking and steelmaking process and slag.

高炉スラグは，高炉内で鉄鉱石が溶融，還元される際に，鉄鉱石に含まれるシリカなどの鉄以外の成分や還元材として使われるコークスの灰分が，副原料の石灰石と結合したものである。Table 1-1 に高炉スラグの化学組成の例を示す [1)]。高炉スラグは，成分調整材として添加される石灰石，ドロマイト由来の CaO，還元材として用いられる石炭由来の SiO_2，鉄の原料である鉄鉱石由来の Al_2O_3 を主成分としている。

Table 1-1.　Example of chemical composition of blast furnace slag[1].　　(mass%)

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	T.Fe	MnO	P_2O_5	S	f-CaO
42.1	34.7	14.0	6.6	0.1	0.4	<0.1	0.8	0

高炉スラグの生成および加工方法を Fig.1-2 に示す。Fig.1-2 の上側が徐冷スラグの製造工程，下側が水砕スラグの製造工程を示している。同図中で，左上は高炉の内部の模式図，右下はコンクリート中の粗骨材と細骨材を示している。高炉では炉頂から焼結鉱，コークスが装入される。一方，下部の羽口から 1273K 程度の熱風と微粉炭が吹き込まれコークスと反応して CO ガスが生成し，高温の還元性ガスとなる。炉上部の塊状帯では，焼結鉱，鉄鉱石が下部に降下するに従い，昇温され CO ガスにより還元され，メタルとスラグが生成する。その後，メタル，スラグが溶融してコークス充填層内を適下しながら，さらに還元が進む。炉下部では，溶融メタル上に溶融スラグが溜まった状態で存在し，出銑孔を開口して炉外に排出する。出銑孔から排出される溶銑，スラグの温度は約 1773K になっている。高炉内での焼結鉱の還元性，溶融性や溶融スラグの流動性，出銑孔からの排出性を最適な状態に保つため，液相線温度が低く，粘度が低くなるよう高炉スラグの組成は調整されている。高炉スラグ組成の制御は，高炉の生産性，安定操業に最も重要な操業因子である。

高炉スラグは溶融状態からの冷却方法で，徐冷スラグと水砕スラグに分類できる。Fig.1-2 の上側に示すように，ドライピットまたは放流ヤードに溶融スラグを流し，放冷した後散水して冷却，凝固したものを徐冷スラグと呼んでおり，冷却速度が遅いため結晶質になっている。高炉徐冷スラグは，路盤材，コンクリート用粗骨材(砂利)に用いられる。一方，Fig.1-2 の下側に示すように，溶融スラグを水流で吹き飛ばして粒状にしたものを水砕スラグと呼び，水で急冷されるためガラス質になっている。高炉水砕スラグは，高炉セメント，コンクリート用細骨材(砂)に用いられる。

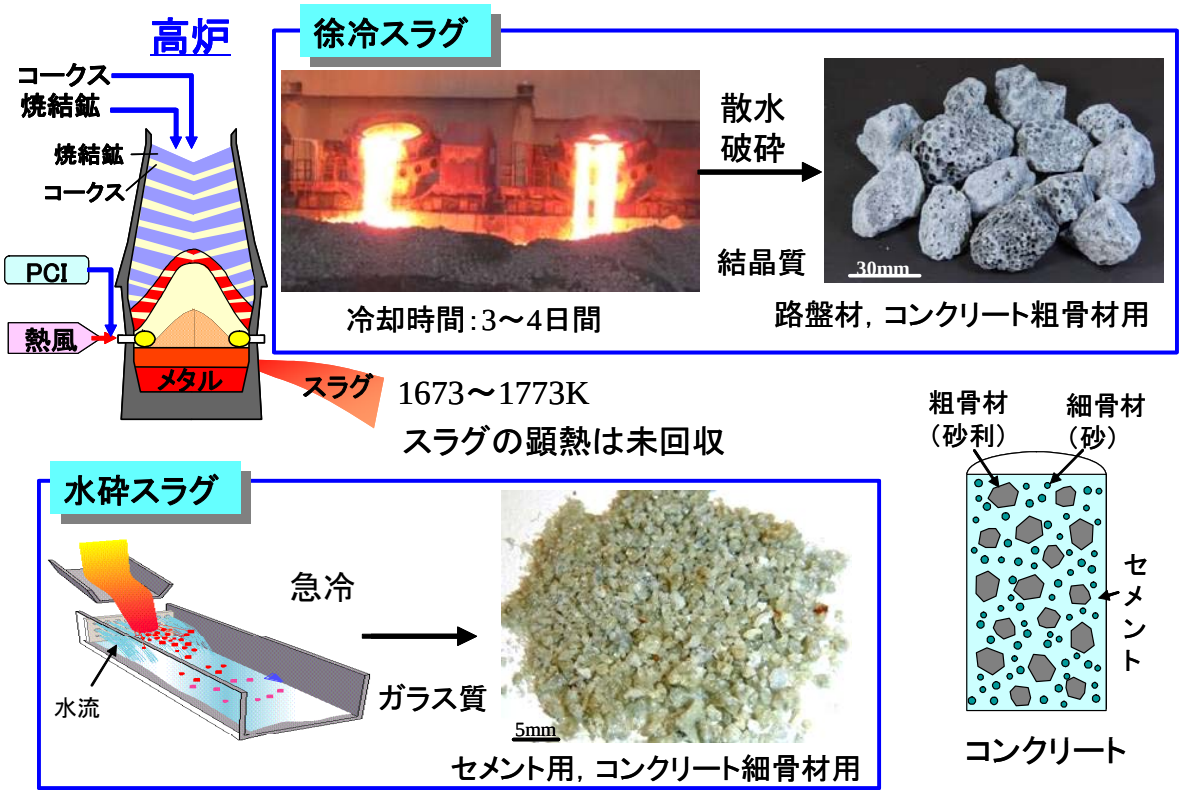


Fig.1-2.　Water granulated blast furnace slag and air cooled blast furnace slag.

1.1.2 製鋼スラグ

製鋼スラグは，高炉で鉄鉱石を還元してできた銑鉄を，精錬して靭性，加工性の高い「鋼」にする製鋼工程で生成される。製鋼スラグの化学組成の例を Table 1-2 に示す。脱りん剤，脱硫剤として添加された石灰石に由来する CaO が主で，脱炭，脱りん，脱珪のため溶鉄に吹きつける酸素や酸化剤として投入する鉄鉱石，ダストに由来する酸化鉄，酸素や酸化剤の投入により溶鉄中の Si が酸化して発生する SiO_2 などからなる。

Table 1-2.　Example of chemical composition of steelmaking slag[1].　(mass%)

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	T.Fe	MnO	P_2O_5	S	f-CaO
42.4	11.1	1.8	6.1	22.5	3.5	2.2	0.03	6.1

製鋼工程と発生するスラグの例を Fig.1-3 に示す。製鋼スラグには大きく分けると脱炭スラグと溶銑予備処理スラグがある。溶銑予備処理スラグには，脱珪工程で発生する脱珪スラグ，脱りん工程で発生する脱りんスラグ，脱硫工程で発生する脱硫スラグに分けられ

る。予備処理の順序は，製鉄所によって異なっている。

脱珪処理では，溶銑に酸化鉄を投入または酸素を吹き込んで，溶銑中 Si を酸化して SiO_2 としスラグに分離する。そのため，脱珪スラグの塩基度は CaO/SiO_2＝1 程度と低く，酸化鉄含有量が高い。

脱硫処理では，溶銑中に石灰を投入し，溶銑中 S を CaS としてスラグに分離する。スラグと溶鉄の S 分配比は塩基度が大きいほど大きくなる。塩基度は CaO/SiO_2＝4 程度と大きく，酸化鉄含有量が低い。

脱りん処理では，溶銑に石灰と酸化鉄を投入または酸素を吹き込んで，溶銑中 P を酸化して P_2O_5 としてスラグに分離する。スラグと溶鉄の P 分配比は塩基度が大きいほど大きい。そのため，塩基度は CaO/SiO_2＝ 1 ～2 程度で脱珪スラグよりも大きく，酸化鉄含有量が高い。

転炉では酸素を上吹きランスにより鉄浴表面に吹き付けたり，炉底の羽口から鉄浴内に吹き込んだりして，溶鉄中の C を酸化して CO ガスとして除去する脱炭処理を行う。その際同時に，溶鉄から脱りん，脱硫するために石灰を投入している。そのため，塩基度は CaO/SiO_2＝3～4 程度で，酸化鉄含有量が高い。

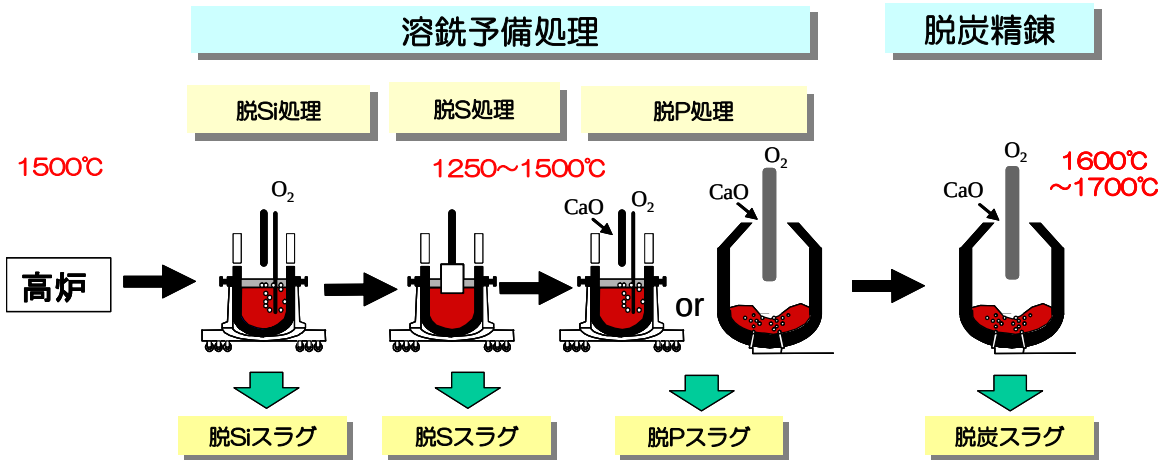


Fig.1-3.　Schematic diagram of steelmaking process and generating slag.

Fig.1-4 に鉄鋼スラグ製品毎の製造工程の概略を示す [1)]。高炉および転炉では，基本的には溶銑，溶鋼の成分，温度を優先して操業しているが，スラグ製品の用途によって必要なスラグ成分の調整を行っている。次にスラグの冷却・凝固後の破砕・粒度調整工程では，用途，形状に応じた破砕機を用いて破砕し，要求される粒度分布範囲内になるように篩目を設定して分級している。破砕･粒度調整後にエージングする場合もある。最後に，製品品質を検査後，出荷する。

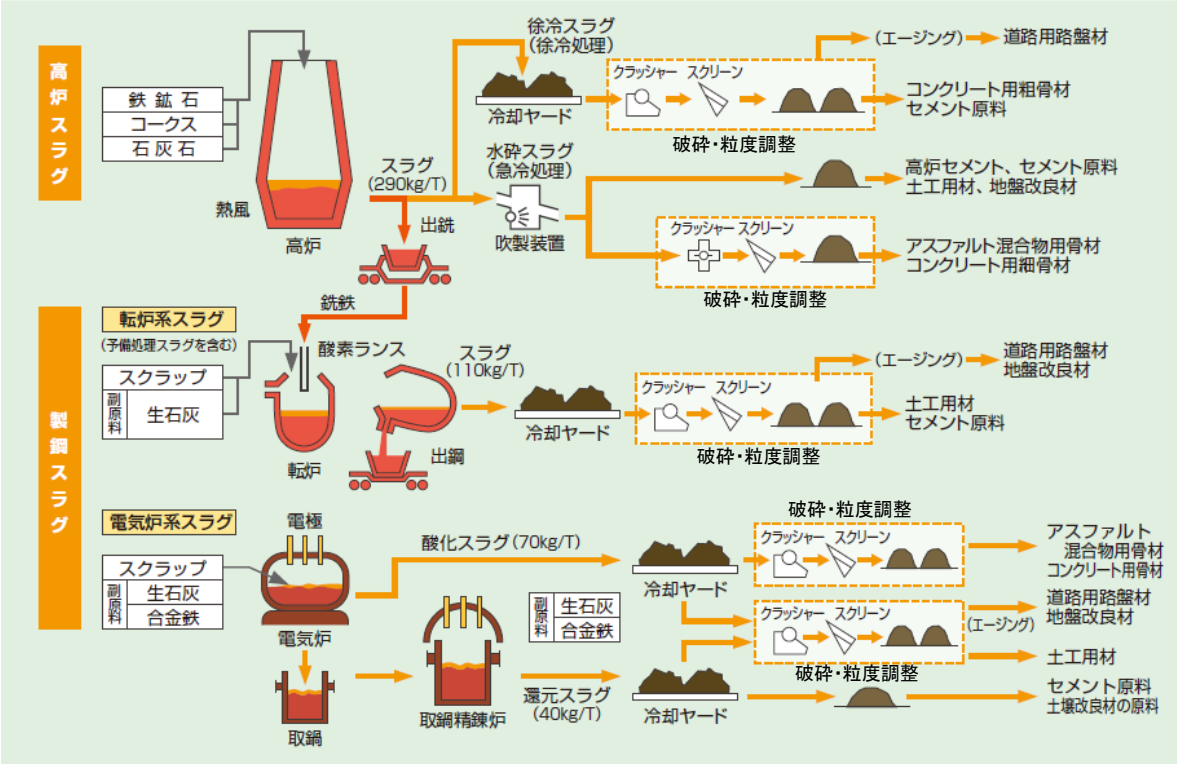


Fig.1-4. Iron and steel slag products and production process[1].

1.2 鉄鋼スラグの特性と用途

1.2.1 高炉水砕スラグの特性と用途

高炉水砕スラグの外観を Fig.1-5 に示す。水砕スラグは，細粒状で角ばった形状をしている。ガラス質であるが，内部に多数の気泡が存在しているため，外観は不透明に見える。

Fig. 1-5. Water granulated blast furnace slag.

高炉水砕スラグの特性とその用途を Table 1-3 に示す。高炉水砕スラグは，微粉砕するとアルカリ刺激により強い潜在水硬性を発揮する。そのため，高炉スラグ微粉末は，セメントと混合することで普通セメント（ポルトランドセメント）と同等の性能を持つ高炉セメントとなり,①長期間にわたり強度が増進される,②水との反応時の発熱速度が小さい,③化学的な耐久性が高いなどの特徴を活かし，港湾などの大型土木工事をはじめとして幅広く使われている。また，高炉スラグはアルカリ骨材反応が生じる恐れがなく，コンクリート用細骨材にも利用されている。

高炉セメントは，普通ポルトランドセメントと高炉水砕スラグを微粉砕した高炉スラグ微粉末を混合して製造される。高炉セメントに混合できる水砕スラグの品質は厳格に規定されている。成分は塩基度で規定され，粉末度はブレーン値（比表面積）で規定されている。

Table 1-3. Characteristics and applications of water-granulated blast furnace slag[1)].

特性	用途
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_2O，低K_2O	セメントクリンカ原料（粘土代替）
潜在水硬性	土工用材・地盤改良材（裏込め材，覆土材，盛土材，路床改良材，グラウンドの排水層等）
軽量	
せん断抵抗角大	
透水性大	
塩化物を含まない	コンクリート用細骨材
非アルカリ骨材反応	
肥料成分 (CaO, SiO_2)	珪酸石灰肥料（ケイカル）
	土壌改良材

高炉水砕スラグから高炉セメント向けの微粉末を製造する際，必要なセメント強度を得るため，高炉スラグの成分を調整している。高炉セメントは普通ポルトランドセメントと比べ水和反応が遅いため，反応による発熱を抑制できる。そのため，温度上昇によるひび割れを防止する目的で土木工事の大型構造物に高炉セメントが用いられる。ただし，所定

の期間内に目標の強度が発現している必要があるため，水和反応が遅すぎてもいけない。強度の指針として 1-1 式の活性度指数で評価されており，例えば材齢 7 日で活性度指数 70%以上，材齢 28 日で活性度指数 90%以上とセメントメーカー毎に基準が決められている。

$$\text{活性度指数}(\%) = \frac{\text{高炉スラグ微粉末50\%，ポルトランドセメント50\%のモルタル強度}}{\text{ポルトランドセメント100\%のモルタル強度}} \times 100 \qquad (1\text{-}1)$$

活性度指数の基準を満足するため，高炉水砕スラグの 1-2 式，1-3 式で示す塩基度で水砕スラグ成分が管理されている。

$$B3 = (CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2 \qquad (1\text{-}2)$$

$$Bm = (CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2 - 0.13TiO_2 - MnO \qquad (1\text{-}3)$$

活性度指数の基準値を満足するよう B3 または Bm の下限値が管理基準として設定されている。水砕スラグの塩基度は，焼結の段階でドロマイト，石灰石等を添加して，高炉スラグの成分を調整して管理している。日本国内向けは塩基度が高めで，海外向けは塩基度が低めに設定されている。高炉セメントは普通ポルトランドセメントに比べゆっくりと水和反応が生じ,強度も徐々に増加する特徴があり,塩基度が高いほど初期強度が高くなる。東南アジア等の気温の高い地域では，水和反応が早く塩基度による初期強度の差はなくなり，塩基度が低めの方が適している。

以上のように，セメント向け水砕スラグは，自身の持つ特徴である潜在水硬性をさらに活かすため,要求品質に応じた作り込みが行われている。Fig.1-6 にセメント用水砕スラグ，微粉末の製造フローを示す。同図に示すように，塩基度は焼結鉱製造工程でドロマイトや石灰石の配合量によって調整する。高炉で溶融後，排出された溶融スラグを，大量の水で吹き飛ばして急冷し，ガラス化する。できた水砕スラグは，成分を分析し，塩基度毎にクラス分けする。ミルで水砕スラグを微粉砕する際,高塩基度品と低塩基度品を混合粉砕し，一定の塩基度の高炉スラグ微粉末を製造している。

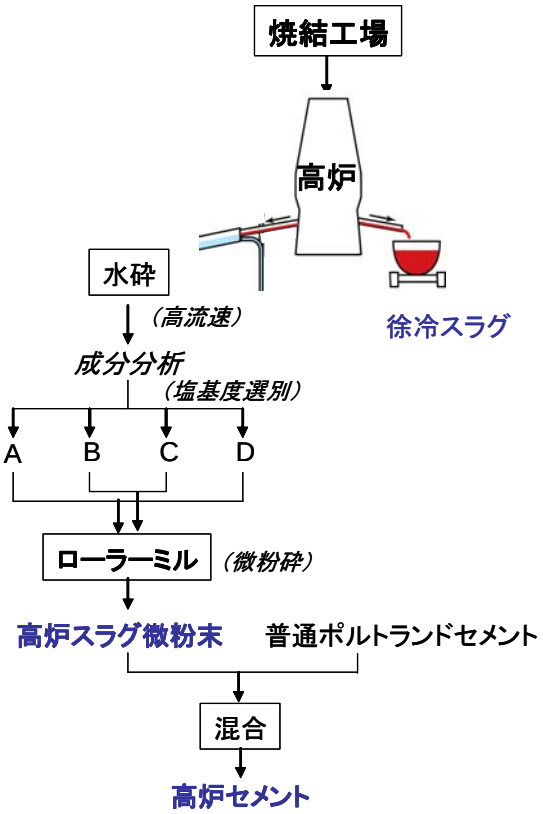


Fig. 1-6. Production flow of blast furnace cement.

1.2.2 高炉徐冷スラグの特性と用途

高炉徐冷スラグの外観を Fig.1-7 に示す。徐冷スラグは表面に数 mm 径の孔が多数存在する多孔質体である。高炉徐冷スラグの特性とその用途を Table 1-4 に示す。高炉徐冷スラグも水と反応して固まり,時間とともに強度が向上する水硬性を有している。そのため,大きな支持力が期待できることから路盤材に使用されている。また，高炉徐冷スラグはアルカリ骨材反応を生じる恐れがなく，さらには粘土・有機不純物を含まない。そのため天然骨材と同様に，コンクリート用粗骨材としても利用されている。

Fig. 1-7.　Air cooled blast furnace slag.

Table 1-4.　Characteristics and applications of air-cooled blast furnace slag[1].

特性	用途
水硬性	路盤材
非アルカリ骨材反応	コンクリート用粗骨材
低Na_2O，低K_2O	セメントクリンカ原料（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

1.2.3 高炉スラグの利用状況

Fig.1-8 に年度毎の日本全国の高炉スラグの販売量の推移[2]を，Table 1-5 に 2012 年度の高炉スラグの用途毎の販売量を示す[2]。水砕設備の増加に伴い，水砕スラグ比率が 82.1%に増加し，徐冷スラグ，特にセメント向け徐冷スラグが減少した。

日本では社会資本の整備が進み，公共事業が縮減されてきたため，国内のセメント生産量は 1996 年度の 99 百万 t をピークに 2012 年度は 59 百万 t まで減少している[3]。高炉セメントの比率は 21～23%であり，全体のセメント生産量の減少に伴い，高炉セメントの生産量も減少し，国内での高炉水砕スラグ需要が減少した。一方，中国を初めとするアジアのセメント需要は旺盛で高炉水砕スラグの需要も多い。そのため，水砕スラグの輸出量は年々拡大し，2012 年度には全高炉スラグ販売量の 38.6%に達している。輸出開始当初は，

韓国，台湾等の近隣諸国への出荷が主体であった。その後，韓国，台湾で高炉の建設が相次ぎ，水砕スラグの製造も行われるようになった。そのため，最近では東南アジアや中東等の遠方に輸出するようになった。

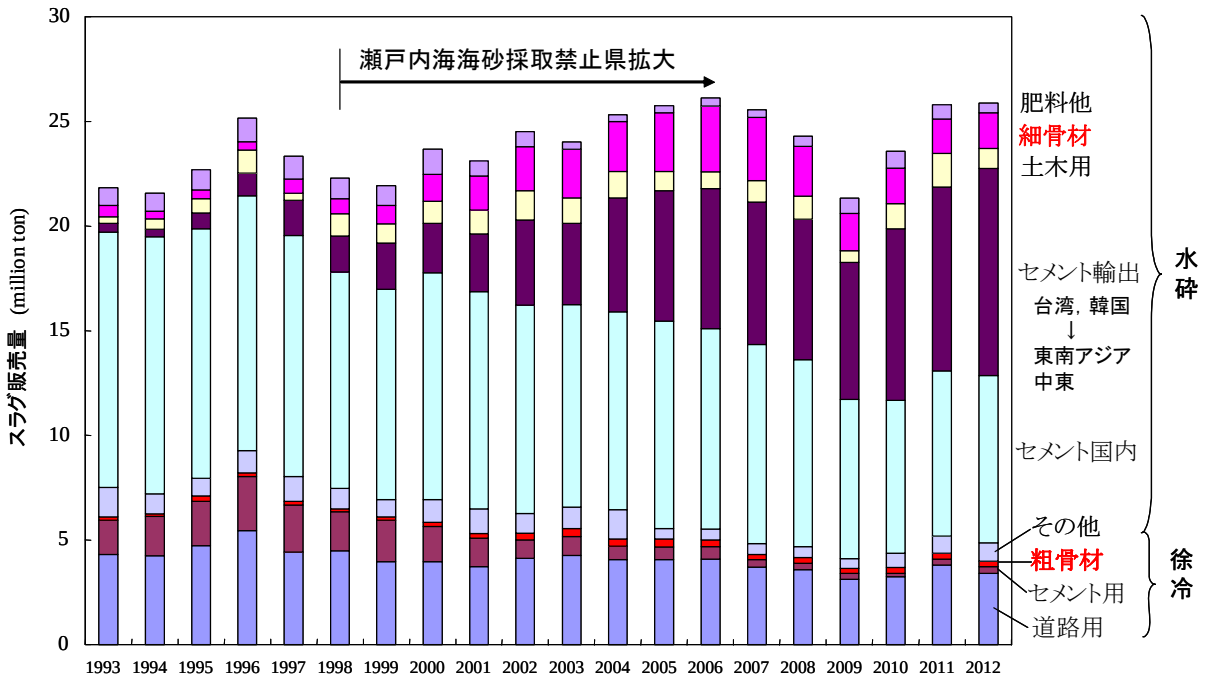


Fig.1-8.　Amounts of blast furnace slag for various applications in Japan[2)].

Table 1-5.　Application and sales of blast furnace slag in Japan[2)].

	用途	販売量（千t）	JIS規格
水砕スラグ	セメント	17,898	JIS R5211 高炉セメント JIS A6202 コンクリート用高炉スラグ微粉末
	細骨材	1,710	JIS A5011-1　コンクリート用スラグ骨材 －第1部：高炉スラグ骨材
	土木用	959	
	その他	463	
徐冷スラグ	道路用	3,403	JIS A5015 道路用鉄鋼スラグ
	セメント	320	
	粗骨材	269	JIS A5011-1　コンクリート用スラグ骨材 －第1部：高炉スラグ骨材
	ロックウール	212	
	その他	651	
合計		25,616	

国内のセメント需要は減少したとはいえ，2012 年度の国内の生コンクリート出荷量は 92 百万 m^3 あり [4]，その 8 割を占める粗骨材，細骨材には硬質砂岩，石灰石等の天然資源が用いられている。瀬戸内海では自然環境保護の観点から，1998 年以降周辺各県が海砂の採取を順次禁止し，2006 年には全面禁止となった。海砂の代替に主として天然石を砕いた砕砂が用いられている。高炉スラグ細骨材の利用も徐々に進んできたが，まだまだその比率は少ない。

高炉スラグをコンクリート用骨材に利用すれば，天然資源の消費を抑制できる。しかしながら，セメント向けの水砕スラグと異なり，粗骨材，細骨材に対しては，要求される品質に改善する努力が不足していたことが，普及の妨げになった大きな原因と考えられる。

1.2.4 製鋼スラグの特性と用途

製鋼スラグの一つ，転炉スラグの外観を Fig.1-9 に示す。転炉スラグは岩石状で，高炉スラグと異なり酸化鉄の含有量が多いため，破面は黒っぽい色をしている。製鋼スラグの特性とその用途を Table 1-6 に示す。製鋼スラグも水硬性があり大きな支持力が期待できることから，路盤材として用いられる。ただし，CaO 相が存在すると水と反応して $Ca(OH)_2$ になる際に膨張する問題がある。そのため，蒸気エージング，加圧蒸気エージングなどを行い，事前に水和反応させている。製鋼スラグの形状は稜角に富み，表面は粗であるため，すべりに対する抵抗力であるせん断抵抗角が大きい。さらに，粒子密度と単位体積重量が大きいことから，土工用材・地盤改良材（サンドコンパクションパイル用材）としても使用されている。

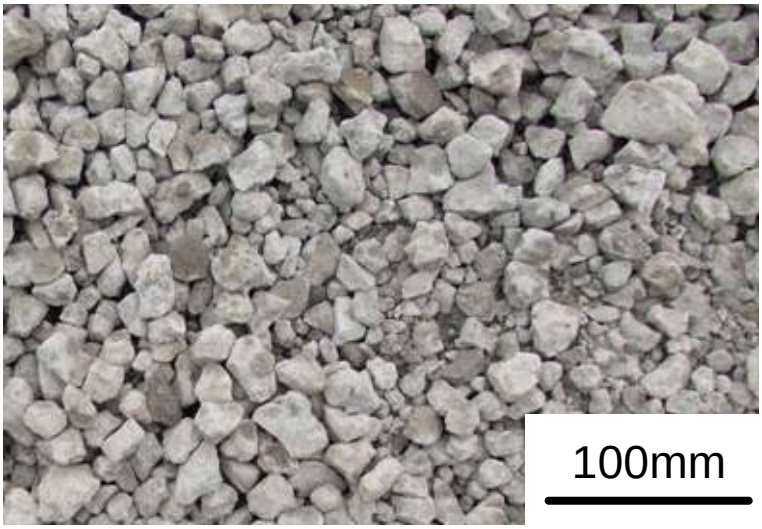


Fig. 1-9.　Steelmaking slag.

Table 1-6.　Characteristics and applications of steelmaking slag[1].

特性	用途
硬質，耐磨耗性	アスファルトコンクリート用骨材
水硬性	路盤材
せん断抵抗角大	土工用材・地盤改良材
FeO, CaO, SiO_2 分	セメントクリンカ原料
肥料成分 (CaO, SiO_2, MgO, FeO)	肥料用および土壌改良材

1.2.5 製鋼スラグの利用状況

Fig.1-10 に年度毎の日本全国の製鋼スラグの販売量の推移を，Table 1-7 に 2012 年度の製鋼スラグの用途毎の販売量を示す。現在，製鋼スラグは土工用材の利用量が最も多い。製鋼スラグは粒子密度と硬度が高く耐磨耗性に優れていることから，アスファルトコンクリート用骨材に使用された実績があるが，現在はその利用量はごくわずかである。

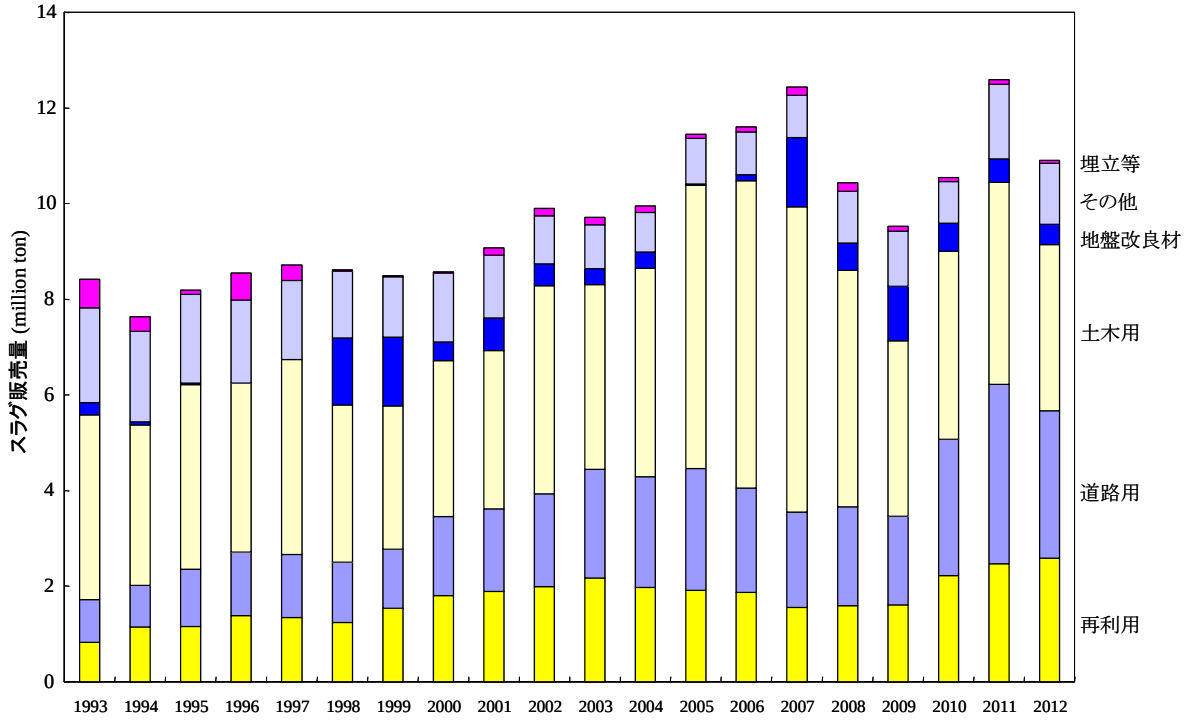


Fig.1-10.　Amounts of steelmaking slag for various applications in Japan[2].

Table 1-7.　Application and sales of steelmaking slag in Japan[2].

	用途	販売量（千t）	規格
利用	リサイクル	2,584	
	路盤材	2,597	JIS A5015 鉄鋼スラグ路盤材
	土工用	3,474	JSTM H8001: 土工用製鋼スラグ砕石
	セメント	525	
	地盤改良材	426	
	肥料および土壌改良用	103	
	アスファルトコンクリート骨材	19	JIS A5015 道路用鉄鋼スラグ
	その他	1,088	
埋め立て		85	
合計		10,901	

1.3 鉄鋼スラグ利用における課題

1.3.1 膨大な発生量

日本国内で製造される鉄鋼スラグ製品の年間販売量は,約 4 千万 t の膨大な量になる [2]。国内で工業的に製造された材料の 2012 年度の生産量を比較して Fig.1-11 に示す。鉄鋼スラグは，砕石，粗鋼，セメントに次いで多く，ガソリンとほぼ同じ量である [6~9]。

セメントの年間生産量は，1990 年頃は 1 億 t 程度あったが，現在は 5 千万 t 程度まで減少している [3]。一方，粗鋼生産量は 1.1 億 t で全く減少していない。全セメントに占める高炉セメントの比率は 20～25%程度であり，高炉セメント中の水砕スラグの比率は 40～45%程度である。国内ではセメント向けの水砕スラグは余っている。そのため，現在は鉄鋼製品と同様に水砕スラグを輸出している。しかしながら，海外においても大型の臨海製鉄所の建設が進められており,水砕スラグの製造量が今後増えると予想される。そのため，セメント以外の用途への適用を積極的に進める必要がある。特に需要の多さから考えると，コンクリート用粗骨材，コンクリート用細骨材，アスファルトコンクリート用骨材等の砕石の代替が最も可能性がある。

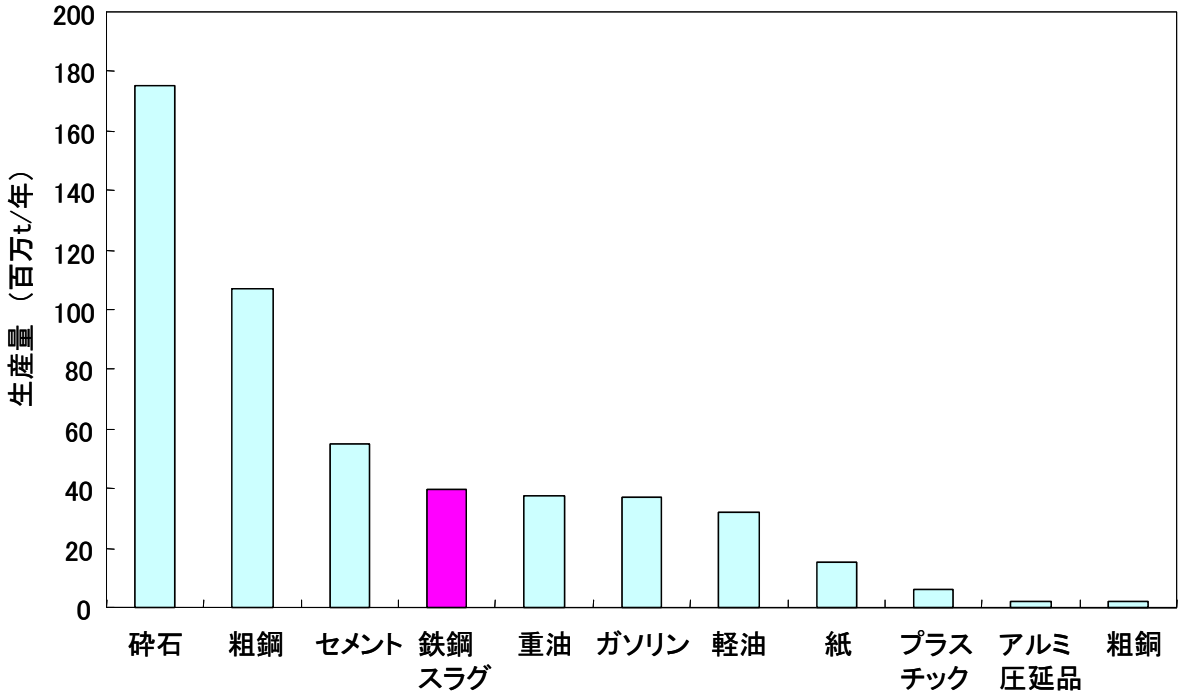


Fig.1-11. Comparison of the annual production of industrial materials.

1.3.2 コンクリート用粗骨材への利用と課題

高炉スラグに関しては，コンクリート用骨材としての特性が評価され， 1977 年に「JIS A5011 コンクリート用スラグ粗骨材」，1981 年に「JIS A5012 コンクリート用スラグ細骨材」の JIS 規格が制定された。1992 年に鉄鋼スラグ以外の非鉄スラグも本 JIS 規格に統一され，高炉スラグ骨材は粗骨材，細骨材を統合して「JIS A5011 コンクリート用スラグ骨材　第 1 部：高炉スラグ骨材」となっている[10)]。

高炉スラグ粗骨材の特性は，JIS 制定前に多数の研究者により研究された。その後の使用結果も含めて，その成果は Yoshida[11)], Kishitani[12)], Numata ら[13)], Kokubu[14)], Numata[15)], Mukai[16)]によってまとめられている。高炉スラグ粗骨材の特性を川砂利と比較して整理すると以下のようになる。

- 徐冷スラグは多孔質であるため，吸水率が大きい。
- 表乾密度は 2.2～2.7kg/l で，製鉄所間だけでなく，ロット間でもばらつきが大きい。
- 多くの場合，充填性を示す実積率が 60%以上あり，良好な粒形をしている。
- スラグ自身の強度は低い。
- 気孔，凹凸があるため，生コンクリートの流動性が低下し，成形する際の作業性（ワーカビリティー）が劣る。
- 生コンクリートを型枠に成形する際の作業性（ワーカビリティー）を確保するため

には，単位水量，細骨材率をやや多くするといい。

- 凝固前の生コンクリートの流動性（スランプ）の低下が大きく，事前に骨材内部を飽水状態に吸水させておく操作（プレウェッティング）が必要である。
- 密度 2.3kg/l 以上では圧縮強度はほぼ一定。密度 2.2kg/l 以下のものは著しく強度が低下する。
- 凍結融解性は，AE コンクリート（空気連行剤（AE 剤）を添加したコンクリート）の場合同等。プレーンコンクリートでは低下する。
- スラグ砕石を用いたコンクリートのヤング係数は若干小さい。
- スラグ砕石を用いたコンクリートの耐熱性は高い。

JIS 規格が制定されているにもかかわらず，先に述べたように高炉スラグ粗骨材利用量は伸びていない。現在日本国内では 27 万 t /年程度しか利用されておらず [2)]，全国のコンクリート用粗骨材需要約 1 億 t の 1%にも満たない。高炉スラグ粗骨材が利用されない最大の理由は，高炉スラグが多孔質であるため，吸水率が高く，かつそのばらつきが大きいことである。砕石等の天然骨材の吸水率は 1%以下であるのに対し，高炉徐冷スラグから製造した粗骨材の吸水率は 2～4%と高い [17,18)]。Akaji らが測定した製造ロット毎の表乾密度，吸水率を Fig.1-12 に示す [17)]。吸水率が高いとロット毎だけでなく，ロット内の吸水率のばらつきも大きくなる。吸水率のばらつきは，コンクリートを混練する際の水量の調整を難しくする。混練する前に骨材が十分吸水していない場合，吸水率が高いほど配合した水を骨材が吸水し，生コンクリートの流動性（スランプ）が設定した値よりも低下する。吸水率が高く，ばらつきが大きいと，生コンクリートの流動性が安定しなくなり，施工性や強度のばらつきの原因になる。

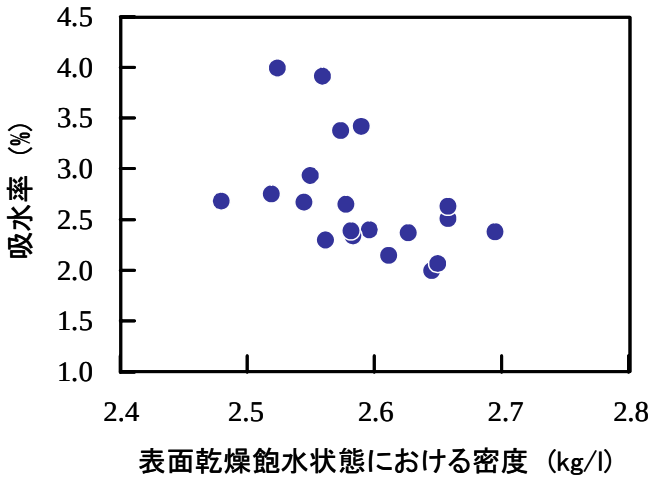


Fig.1-12.　Water absorption and surface dry density of each production lots[17)].

コンクリート混練水量に影響しないようにするためには，高炉スラグ粗骨材に対して散水し，骨材内部を飽水状態に保つプレウェッティングが必要になる [17,18]。吸水率が高く，そのばらつきも大きい高炉スラグ粗骨材を，プレウェッティングにより飽水状態に保つのは難しく，Akaji らの散水試験結果では，骨材重量の 6%以上の散水が必要であった [17]。

また，高炉スラグ粗骨材をコンクリートに粗骨材として配合した場合，ポンプで圧送する際に配管内で閉塞する場合がある [18,19]。東京電力富津火力発電所の建設にあたり，高炉スラグ粗骨材を使用するコンクリートのポンプ圧送性の調査が行われた。ポンプ圧送試験のコンクリート配合を Table 1-8 に示す。ポンプ圧送テストは，高炉スラグ骨材の配合率を 0%，50%，100%の 3 種類で実施した。Fig.1-13 にポンプ圧送試験の概要を示す。高さ 10m の盛土上から，ポンプ圧送車を用いて総配管延長約 62m（鋼管＋フレキシブル管）にてコンクリートを打設した。粗骨材の 100%を高炉スラグ粗骨材とした場合，ポンプ内で閉塞した。体積比で高炉スラグ粗骨材と天然石粗骨材の混合比を 50:50 とした場合，ポンプ閉塞は生じなかったため, 工事では高炉スラグ粗骨材が 50%の配合が採用された [18~19]。

Table 1-8. Ratio of concrete in mixing with aggregates for a pumping test[20].

記号	W/C	s/a	設計値			単位量 (kg/m^3)					
			圧縮強度(28日)	スランプ	空気量	水	セメント	細骨材	粗骨材G		混和剤
	(%)	(%)	(N/mm^2)	(cm)	(%)	W	C	S	天然	スラグ	AD
GS-0	55	42	24	12±2.5	4.5±1.5	159	289	758	1104	-	0.723
GS-50		45				159	289	808	520	492	0.723
GS-100		47		15		170	310	821	-	921	0.775

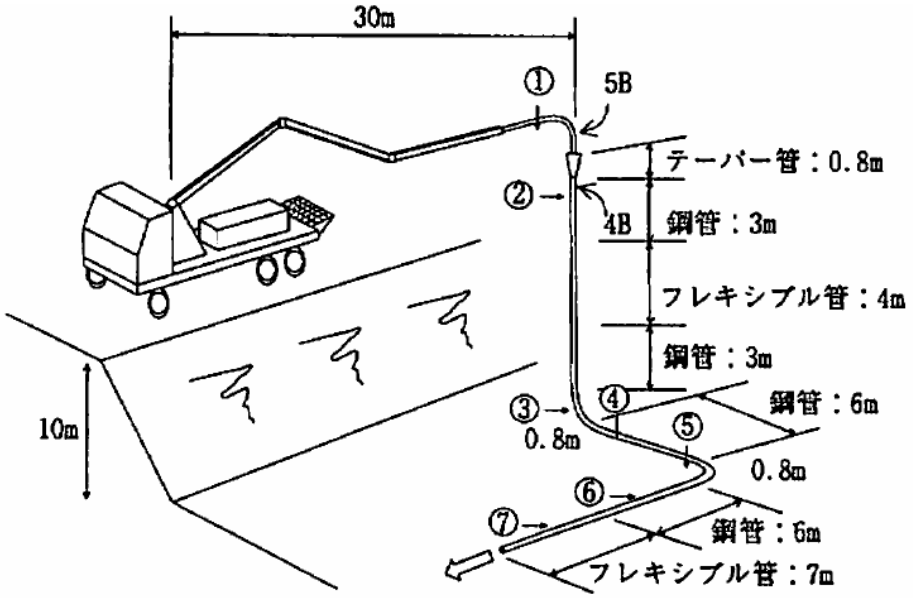


Fig.1-13. Schematic diagram of a pumping test of ready-mixed concrete[20].

プレウェッティングを行っても高炉スラグ粗骨材内部に気孔が残っており，加圧によって吸水するためモルタル（粗骨材を除いた細骨材，セメント，水の混合物）部分の水分が減少して，生コンクリートの流動性が低下する[18,21]。

吸水率が高いこと，ポンプ圧送性が劣ることは，高炉徐冷スラグが多孔質であることに起因する問題点である。一方，吸水率を従来の半分の 1.42%にした試作高炉スラグ粗骨材を用いたコンクリートは，川砂利，砕石を粗骨材として用いたコンクリートよりも圧縮強度が高くなることが確認されている[22]。したがって，高炉徐冷スラグの気孔率低減により，フレッシュコンクリートの取り扱いが天然骨材と同等に行えることと同時に強度も高くなり，高炉スラグ粗骨材品質の向上が期待できる。

これまでは，土木，建築関係の研究者を中心に現状の高炉徐冷スラグを，コンクリート用粗骨材として使用するための検討がなされてきた。粗骨材の原料となる高炉徐冷スラグの品質改善が十分なされて来なかった。

高炉徐冷スラグの気孔は，スラグ中の硫黄が空気で酸化して SO_2 ガスが発生すること[23,24]，スラグ中溶解窒素が空気および水で酸化され N_2 ガスが発生すること[25-27]等が原因で生成すると報告されている。高炉徐冷スラグを低気孔率，高密度にする方法としては，水に濡れていない傾斜のある床面上に溶融スラグを流し，凝固層厚を薄くする薄層多層法[11]や，溶融スラグに酸化鉄を投入する方法[24-26]が知られている。しかしながら，薄層多層法では広大な面積の冷却ヤードが必要であること，酸化鉄投入法ではスラグ中の硫黄の酸化による SO_2 ガスの発生[24]やスラグの粉化崩壊のおそれがあることから，これらの方法は粗骨材製造方法として普及していない。コンクリート用粗骨材の JIS 規格を制定する前の研究結果から，高炉徐冷スラグが多孔質であるがために生じる問題は認識されていた。しかしながら，高炉スラグを生成する高炉メーカーは，JIS 規格に適合する吸水率が 4%以下になるように作り込むことまでしか検討しなかった。天然砕石と同様にコンクリート粗骨材に適用するためには，低気孔率で緻密な高炉徐冷スラグを製造する技術の開発が必要である。

1.3.3 コンクリート用細骨材への利用と課題

自然環境保護の観点から西日本地区でコンクリート用細骨材として用いられてきた海砂の採取規制が拡大している。そのため，細骨材が海砂から砕砂を主体としたものに変わってきている。また，海砂はアルカリ骨材反応により，コンクリートのひび割れを起こすことからも使用が控えられる傾向にある。それに合わせて 2000 年以降，高炉スラグ細骨材の販売量は増加している。

高炉水砕スラグは潜在水硬性を有し,細骨材に利用したコンクリートは10年経過後[28],20年経過後[29]でも圧縮強度が増大していることが確認されている。2013年に高炉スラグ細骨材を使用するコンクリートの調合設計・施工指針が改定された[30-32]。高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの乾燥収縮ひずみは，陸砂を用いた場合よりも 2，3 割小さくなることも確認されている[33]。最近では，高強度コンクリートへの高炉スラグ細骨材の使用についての研究も進められている[34]。

コンクリート用細骨材向けの水砕スラグは，セメント向けと異なり，単位容積質量が 1.45×10^3kg/m^3 以上の高密度のものが要求される。水砕スラグの内部には閉気孔が多数存在し，高密度化には水砕スラグ内部の気孔を減少させる必要がある。

1970年代に国内の鉄鋼各社が水砕スラグ製造設備の導入を始めたころ,コンクリート用細骨材向けの水砕スラグの製造条件が多数の研究者によって研究された[35-45]。その結果,水砕スラグの結晶化率が高いほど,密度が高いことがわかった[35-37]。結晶化率向上のため,添加材を投入する方法とスラグ温度を低下させる方法が検討された。添加材投入法では,水砕スラグ[38]，増核材[39]，冷却材[40]の添加が試みられ，密度増加効果が得られた。スラグ温度を低下させる方法に関しては，水冷ロールで冷却した後水砕する方法[41]，水冷樋を通過させる方法[42]，水冷ドラムで造粒後水中に落下させる方法[43]，鋼板を連続的に浸漬してスラグ温度を低下させる方法[44,45]が検討された。

Monna ら[46]，Fuwa ら[47]によると気孔生成原因は，水砕中に水蒸気が溶融スラグに溶解し，スラグ中の窒素と反応し，窒素ガス，水素ガスが発生することである。水で吹き飛ばして粒状化するのではなく，高圧空気で吹き飛ばして粒状化する風砕法の場合，水砕スラグのように発泡した状態にはならない。したがって，水砕スラグの気孔生成には水が関与している。

凝固後のスラグ内部の気孔を減少することは難しい。気孔率を低減するためには，溶融スラグから冷却，凝固過程で内部からガスを発生させない必要がある。熱伝導度の小さいスラグの冷却，凝固速度を向上するためには，粒径が小さいほど有利である。言い換えると，粒径が大きくなると冷却速度は低下し，気孔率が大きくなる。

高炉スラグ細骨材は単体で使用されることが少なく，天然骨材と混合して使用されることが多い。産出する天然骨材の粒度分布は地方により異なるため，混合材である高炉スラグ細骨材に要求される粒度分布は地方により異なる。例えば，瀬戸内海地方の海砂代替には中間粒度の中目砂が求められる。一方，Fig.1-14 に示すように，関東地方では粒径の小さい天然骨材が産出されるため，北海道や海外で算出される粒径の大きい細骨材を混合して粒度分布を調整している[48]。水砕スラグをコンクリート用細骨材として利用する場合は，角張っている部分を丸くする磨鉱処理が行われる。磨鉱処理により，クラックや脆弱

な部分が砕かれ強度が向上し，角が取れることで充填性が向上して単位容積質量は大きくなる。したがって，粒径の小さい細骨材は通常のセメント向け水砕スラグから磨鉱処理を行うことで容易に製造できる。しかし，磨鉱処理によって粒径が小さくなるため，粒径の大きい細骨材を従来のセメント向け水砕スラグから製造することは難しい。

水砕スラグの粒度に関する検討，特に粗粒化についての検討は少ない。水砕スラグの粒度を求める式としては，Sano ら[49] が低融点合金，および高炉スラグを用い実験室規模で実験し，粒径の推定式を見出している。しかしながら，スラグ温度，水温の影響は Sano らの推定には含まれていない。また，粒径の大きいコンクリート用細骨材に適した水砕スラグを製造する技術は，現在確立されていない。

以上のことから，高比重でかつ大粒径のコンクリート用細骨材を水砕スラグから製造することは難しい。

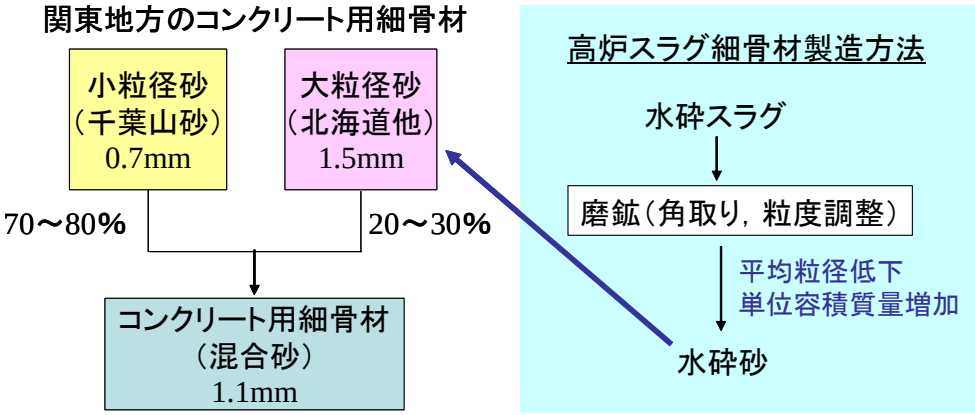


Fig.1-14.　Production method of fine aggregate for concrete.

1.3.4 スラグ顕熱の有効利用と課題

スラグの冷却，凝固過程では，スラグの保有する顕熱は現在有効に活用されていない。省エネルギー，CO_2 発生量削減の観点から見れば，スラグの顕熱は製鉄所内の最も高温の未利用熱源である。製鉄プロセスから発生するスラグの保有するエネルギーは，世界中で合計すると，370×10^3TJ/y と推定されている[50]。スラグの顕熱回収については，これまでも種々のプロセスが検討されてきた。高炉スラグの顕熱回収では，風砕方式[51-58]，回転ドラム粒化方式[59,60]，撹拌造粒方式[57]でスラグを粒状化し，スラグの充填層を作って空気と熱交換する方法が実用化に近い規模で実験が実施された。近年もロータリー・カップ・アトマイザー方式[63-72]，流動層直接投入方式[73]が検討されている。

高炉スラグの風砕設備は，Kojima らにより 1979 年に新日本製鉄の堺製鉄所に建設され，

実際に高炉で発生したスラグの風砕が行われた[51]。風砕設備の概要を Fig.1-15 に示す。本設備は，スラグ流量を調整するタンディッシュ，高圧空気で溶融スラグを粒状化するための粒化ブロアーおよび粒化ノズル，風砕スラグの飛散防止と回収のための風洞，回収用のホッパーで構成されている。風砕スラグは表面張力で球形になるが，風速が大きい場合，高炉スラグではウール状のものが発生した。したがって，本設備ではウールの発生を抑制するため，風速は 60～90m/s と低速にしている。その後，100t/h 規模の高炉に直結した風砕設備，風洞と多段流動層が 1989 年に名古屋製鉄所に設置され，高炉スラグの顕熱回収技術が開発された[52-58]。本試験の結果では，平均熱回収率は 48%弱と高い熱回収が得られており，熱風温度はほぼ 773K であった[58]。風砕スラグの用途は，水砕スラグと同じくセメント用原料をターゲットにしているが，ガラス化率は 96～98%と，水砕スラグのガラス化率の 99%以上と比べて若干低い値であった[58]。

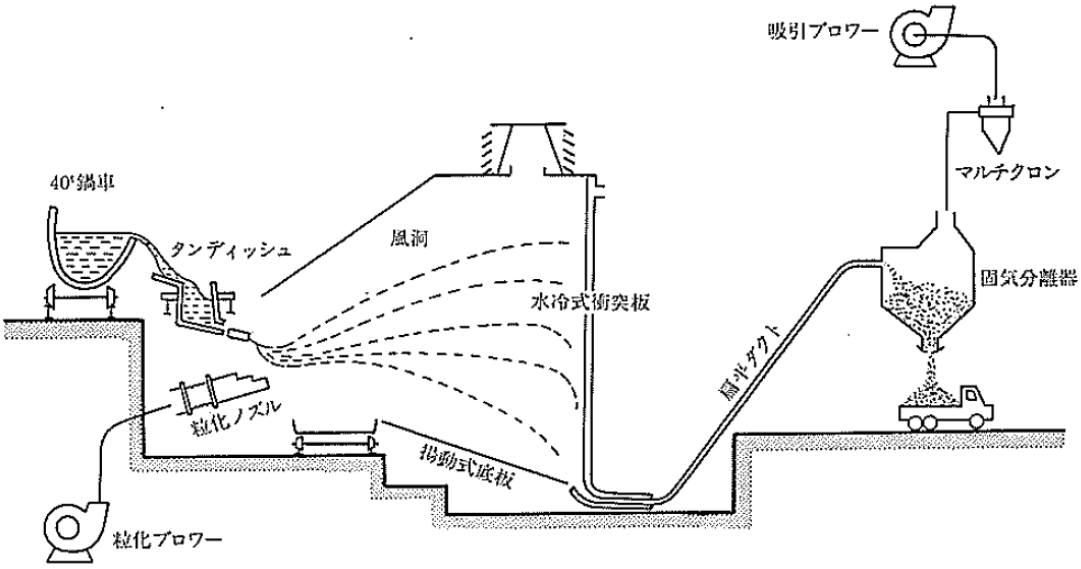


Fig.1-15.　Schematic diagram of air-granulated blast furnace slag system[51].

製鋼スラグの顕熱回収では，日本鋼管㈱福山製鉄所の転炉スラグ風砕システムが唯一実用化されたプロセスであった[74-80]。Fig.1-16 に転炉スラグ風砕システムのフロー[79]を，Fig.1-17 に設備全体の概要[80]を示す。本システムは 1980 年に建設され，高速空気流で溶融スラグを吹き飛ばす風砕部，飛翔中のスラグ粒子からの放射熱，落下した粒子からの伝導熱，高温空気からの対流熱を回収する熱回収部と集積，分級，貯蔵する後処理部，さらに熱回収部から排出されるガスを用いるミルスケール乾燥機からから構成されていた[79,80]。本システムでは，熱回収部で回収した熱で，蒸気を製造しており，顕熱回収率は 41%に達していた。本設備では，熱回収部からの排ガスをミルスケールの乾燥に用いており，さらにスラグ顕熱の 5%分の熱を回収していた[79]。

転炉風砕スラグも直径数 mm の球状粒子になったが，高炉スラグのようにウールが発生することはなかった。転炉風砕スラグの用途開発は，コンクリート用細骨材[81]，モルタル用プレミックス材[82]，制振塗布材[82]，重量グラウトモルタル用骨材[83]，鋳物砂用[84]，遮音材用[85]等が検討され，それぞれ利用可能であることが確認された。直径数 mm の球状粒子であるため利用用途が限定され風砕販売量が増加しなかったこと，球状で流動性がよすぎるため通常のダンプトラックで輸送できなかったこと，コークスの顕熱を回収するコークス乾式消火設備（CDQ）等の他にコスト的に優位な排熱回収設備ができたことから，1997 年に風砕設備は廃止された。

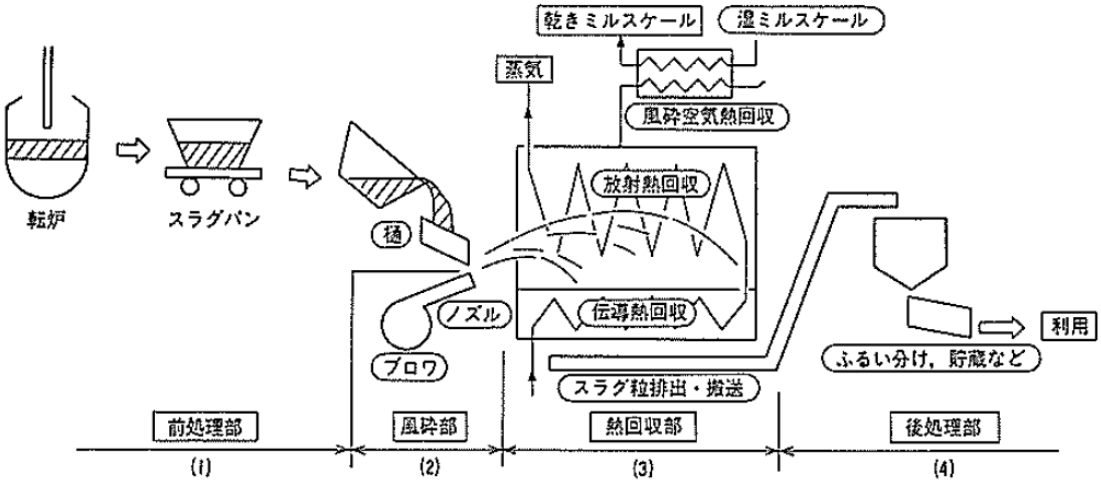


Fig.1-16.　Flow of air-granulated steelmaking slag system[79].

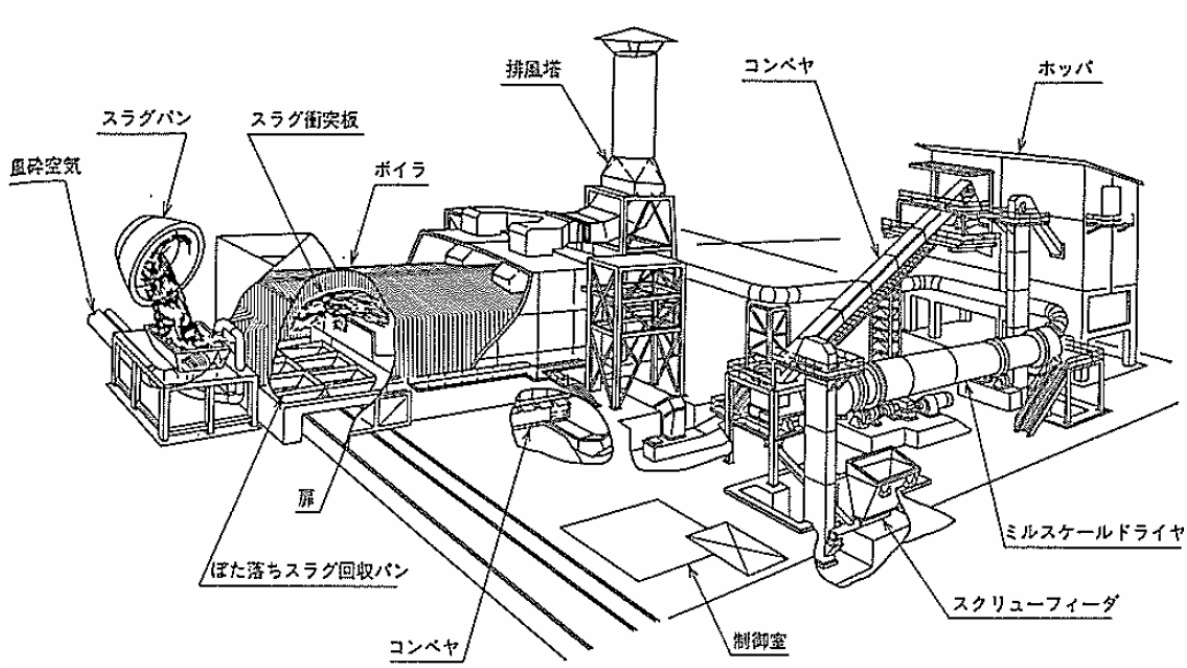


Fig.1-17.　Schematic diagram of air-granulated steelmaking slag plant[80].

近年，スラグの顕熱回収で最も盛んに研究されているプロセスは，ロータリー・カップ・アトマイザー方式である。1985 年に Pickering らは，Fig.1-18 の装置を作製して実験を行っている[63]。本設備では，中央部に回転するカップがあり，そこに供給された溶融スラグは，遠心力により球状粒子になる。球状粒子は，回転カップから 360° 方向に飛翔し，壁に当たって落下する。落下した粒子によって形成される流動層部分で熱回収を行うプロセスである。流動層部分での熱回収を単純な空気との熱交換を行うのではなく，ガスの改質[65-67]やプラスチックのガス化[68-70]に利用する研究も行われている。また，回転するカップの替わりに，単孔や多孔の回転シリンダーにする方式[68-71]も検討されている。

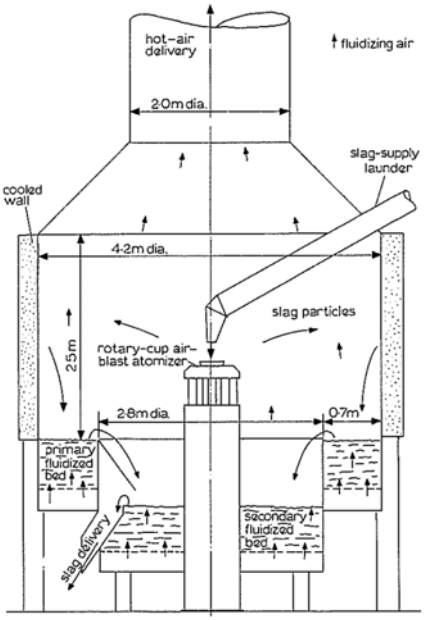


Fig.1-18. Schematic diagram of Rotary Cup Atomizer[63].

日本の製鉄技術は既に世界最先端の水準にあり，廃熱や副生ガスの利用による省エネルギーも極限に達している。地球温暖化問題への対応として，世界規模での CO_2 削減を実現するためには，革新的な製鉄プロセスの開発が必要とされている。これを受けて，日本の高炉メーカーでは製鉄所から発生する CO_2 を大幅に削減する技術の開発プロジェクトとして，「環境調和型製鉄プロセス技術開発（COURSE50：CO_2 Ultimate Reduction in Steelmaking process by innovative technology for cool Earth 50)）」[86,87]に取り組んでいる。COURSE50 プロジェクトの全体概要を Fig.1-19 に示す。COURSE50 では，製鉄所から発生する CO_2 量を現状より 30%削減することを開発の目標としている。CO_2 削減手段として，1）高炉での鉄鉱石還元材への水素の活用[88]と 2）発生した CO_2 の分離回収[89,90]の 2 つの技術を開発中である。

1）の水素活用については，コークス炉の 1073K の未利用廃熱を利用しコークス炉ガスの水素量を増幅する改質技術の開発，高炉で水素を用いて鉄鉱石を還元する反応制御技術の開発，水素還元下で使用できるコークス製造技術の開発を進めている。

2）の CO_2 の分離回収には，化学吸収法と物理吸着法の 2 つの方式を検討している。

Fig.1-20 に化学吸収法のシステムの概要を示した。本システムは，CO_2 をアミン液で吸収する吸収塔とアミン液から CO_2 を分離する再生搭から構成されている。再生搭では，CO_2 を吸収するアミン液を再生利用するため，加熱して吸収液から CO_2 ガスを分離する必要がある [91]。

わが国の製鉄所では，Fig.1-21 に示すように製鉄プロセスから発生する排熱の大部分を既に蒸気や電力として回収し，有効に利用している [82]。高炉ガスから CO_2 を分離・回収するためには，蒸気や電力などのエネルギーを必要となる。しかし，これらを外部より調達すると，そのエネルギーを生み出す場所で新たに CO_2 が発生する問題がある。

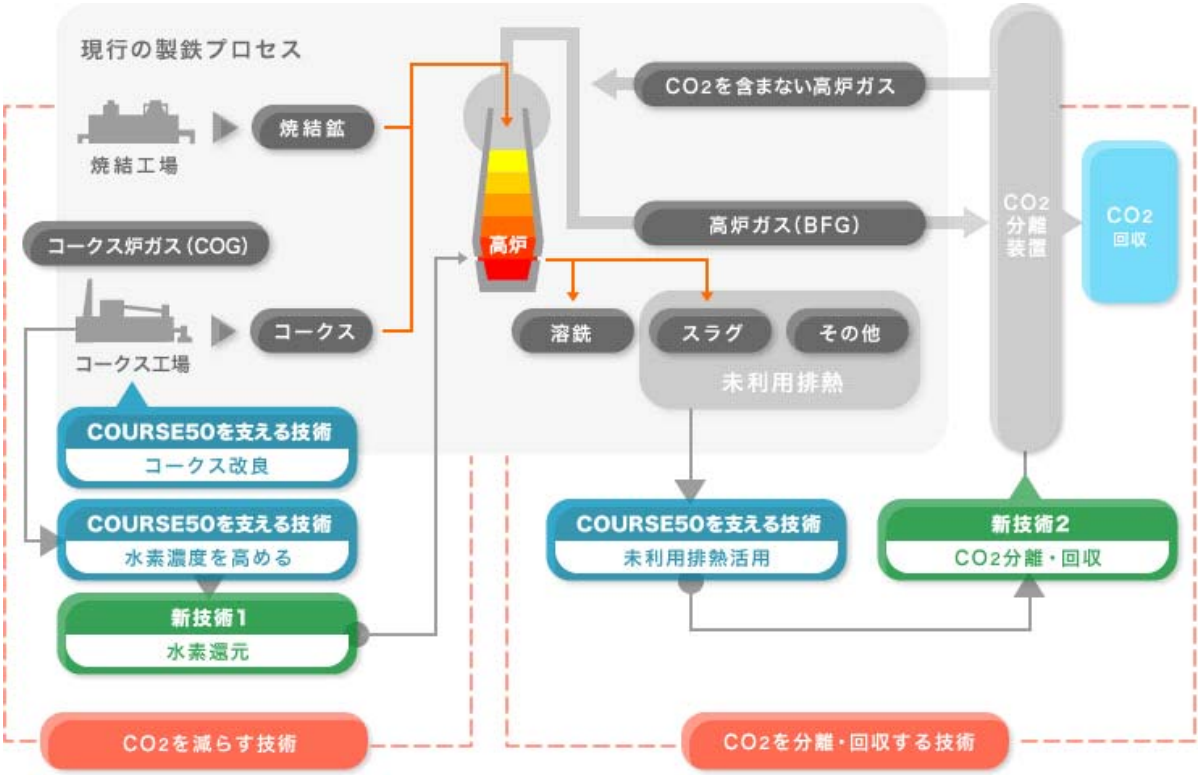


Fig.1-19.　Outline of “COURSE50” project[86].

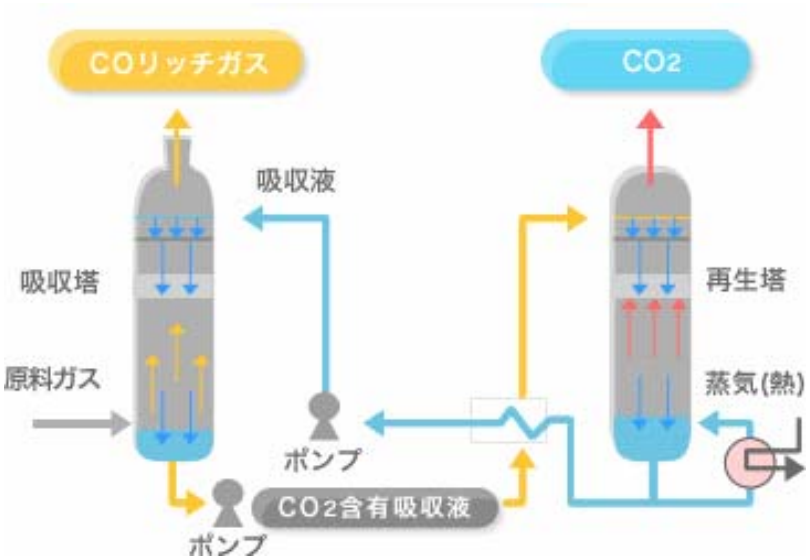


Fig.1-20.　Schematic diagram of CO_2 chemical absorption system[86].

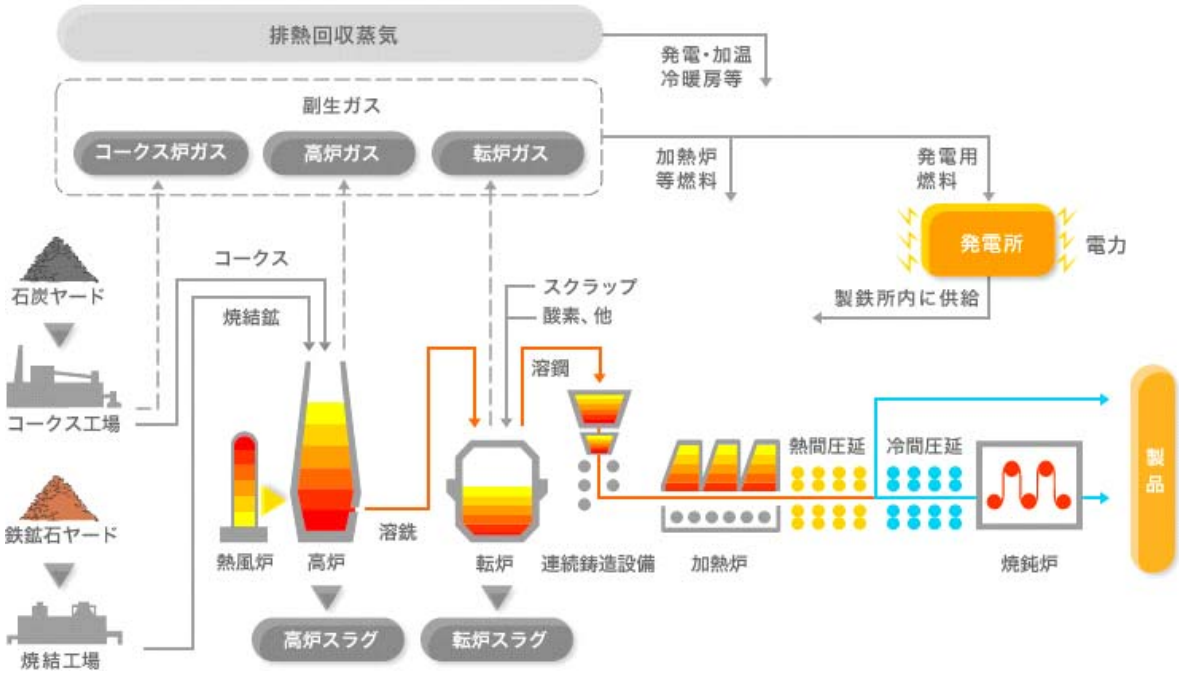


Fig.1-21.　Current waste heat recovery in steel works[92].

日本鉄鋼業のエネルギー効率は世界で最も高いが，その技術力をもってしても利用できていない排熱がまだ多く残っている。現在，利用されていない熱エネルギーは，Fig.1-22 に示すように 400℃程度以下の低温排熱や，高温であっても熱発生量の変動が大きいなど，利用の困難なものに限られている。COURSE50 では，この熱エネルギーに製鉄所内の未利用の顕熱・排熱を有効活用する技術の開発も実施している。カリーナ発電，ヒートポンプ，PCM などの排熱利用技術の開発とともに，製鉄所内の未利用排熱の中で，最も高温

であり発生量も多い製鋼スラグの顕熱を回収する技術を開発している。

製鋼スラグから顕熱を回収する場合，熱伝導度の小さいスラグから，いかに効率的に熱を回収するかが課題となる。そのため，風砕法のように細粒化して熱伝導度の影響を小さくすることが試みられて来た。ただし，球状にすると用途が限定され，輸送が困難になる。熱伝導度の小さい製鋼スラグから，効率的に顕熱を回収しつつ利用し易い形態に加工することが課題である。

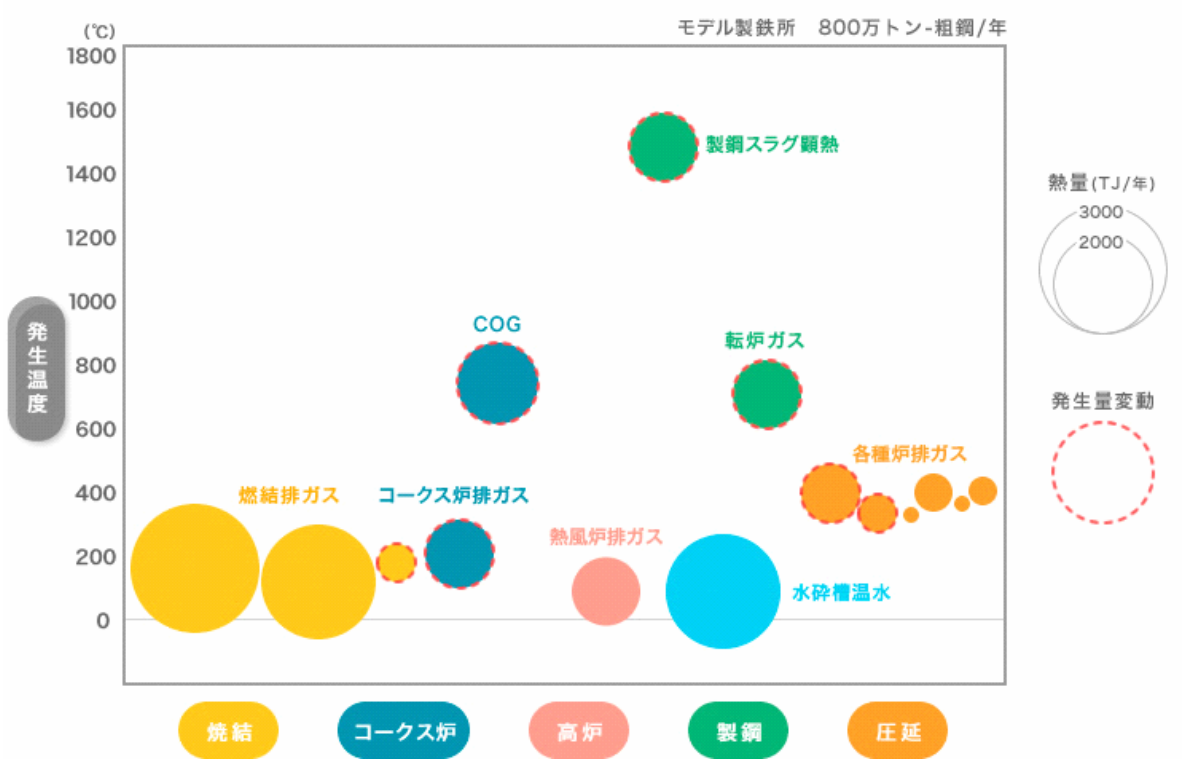


Fig.1-22.　Current waste heats unused in steel works[92].

1.4 本研究の目的

以上の背景を踏まえて，用途，ニーズに応じた密度，形状の鉄鋼スラグに加工するためには，溶融スラグを冷却・凝固する過程が重要と考えた。凝固後では，気孔の低減や形状の制御は困難になる。そこで本研究では，溶融スラグを凝固する過程について，以下の 3 項目について検討することを目的とした。

1）　天然骨材と同等の品質となる高炉スラグ粗骨材を製造するため，高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固条件を検討

2）　コンクリート用細骨材の混合材に適した高炉スラグ細骨材を製造するため，水砕スラ

グの密度および粒径を制御する冷却条件を検討

3） 低熱伝導度のスラグから高効率で熱回収するため,顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを凝固する条件を検討

1.5 本論文の構成

本論文は以下の 5 章より構成される。

第 1 章は序論であり，本研究の背景として，鉄鋼プロセスにおけるスラグの役割，スラグ成分の調整, 加工方法, およびスラグの特性について述べた。従来の高炉スラグ粗骨材，細骨材製造技術，およびスラグ顕熱回収技術について整理した。その上でスラグの有効利用を図るための課題と，品質向上や用途に応じた作り込みの重要性について述べた。最後に本研究の目的である，溶融スラグを冷却，凝固する条件の検討について記した。

第 2 章では, 高炉徐冷スラグの気孔生成条件を調査し, 気孔率を低減し緻密化する冷却・凝固条件を明らかにした。その結果，低熱伝導率の高炉スラグを急冷するため，連続的に板状に凝固する新たなプロセスを提案した。

第 3 章では，水砕スラグの密度および粒度を制御する条件を検討した。ラボおよび実機水砕設備でスラグ温度，冷却水温度，冷却水流速，ノズル形状の影響を検討した。互いに影響し合うこれらの条件から, 単位容積質量, 粒度の推算を試みた。これらの結果を基に，従来製造できなかった高密度かつ大粒径のコンクリート用細骨材に適した水砕スラグを製造するプロセスを開発した。

第 4 章では，熱伝導度の小さい製鋼スラグの顕熱を効率的に回収するための製鋼スラグの凝固条件を明らかにした。水冷双ロール方式で薄い板状にスラグを凝固後，向流式充填層で空気と熱交換するプロセスを想定した。また，伝熱解析により熱回収に適した厚みを検討した。ロール方式のラボおよびパイロット設備で製鋼スラグを薄い板状に凝固する実験を行い，熱回収に適した凝固厚みに制御する条件を明らかにした。

第 5 章では，本研究の内容を総括した。

参考文献

1) 環境資材　鉄鋼スラグ, 鐵鋼スラグ協会, (2008)

2) 鉄鋼スラグ統計年報（平成 24 年度実績）: 鉄鋼スラグ協会 HP

3) セメント統計（平成 24 年度実績）: セメント協会 HP

4) 生コンクリート出荷量統計（平成 24 年度実績）: 全国生コンクリート工業組合連合 HP

5) F. Tsukihashi and H. Matsuura：*J MMIJ*, 129(2013), 185.
6) 資源･エネルギー統計年報 2012：経済産業省 HP
7) 鉄鋼･非鉄金属・金属製品統計年報 2012：経済産業省 HP
8) 窯業･建材統計年報 2012：経済産業省 HP
9) 紙･プラスチック統計年報 2012：経済産業省 HP
10) 鉄鋼スラグのコンクリート骨材への利用, 鐵鋼スラグ協会, (2004)
11) Y.Yoshida：*Concrete Journal*,14(1976)No.9, 31.
12) K.Kishitani：*Cement Concrete*, 370(1977), 2
13) S.Numata, A.Maeda, N.Endo, M.Okimoto, T.Kawamoto and T.Nagase：*Seitetsu Kenkyu*, 302(1980)13476
14) M.Kokubu：*Tetsu-to-Hagane*, 66(1980), 1199.
15) S.Numata：*Concrete Journal*,19(1981)No.5, 24.
16) T.Mukai：*Cement Concrete*, 415(1981), 135.
17) Y.Akaji, M.Yokosaka, K.Shoji, M.Ogawa and T.Mizobuchi：*JSCE Annual Meeting*, 55(2000), V-430.
18) Y.Inoue, H.Yoshida, N.Umeo and T.Mizobuchi：*Concrete Journal*,38(2000)No.8,56.
19) A.Fukuda, Y.Uehara, H.Yoshida, H.Naka and K.Katagiri：*JSCE Annual Meeting*, 55(2000), V-428.
20) Y.Takano, Y.Akaji, M.Sanazawa, K.Katagiri, S.Takeda and A.Matsui：*Nippon Steel Technical Report*, 376(2002),45.
21) T.Mizobuchi, S.Tsuchiyama, A.Matsui, H.Nemoto and K.Katagiri：*JSCE Annual Meeting*, 55(2000), V-431
22) R.Ando, S.Araki and H.Hoshi：*Tetsu-to-Hagane*, 65(1979),S632.
23) H.v. Ende, K.Grebe and E.Hofmann：*Stahl und Eisen*, 84(1964)23,1511.
24) W.A.Archibald, L.A.Leonald and A.M.A.Mincer: *J. Iron Steel Inst.,* 200(1962),113.
25) W.Fix, A.Moradoghli-Haftwani and K.Schwertdfeger：*Arch.Eisenhuttenw.*, 46(1975)6,363.
26) E.Futamura, A.Okamoto, A.Niida, H.Ito, A.Hoshino and I.Monna：*Seitetsu kenkyu*,301(1980),13355.
27) E.Futamura, K.Kawamura, H.Oka and Y.Fukumoto：*Tetsu-to-Hagane*, 66(1980), S116.
28) Y.Shimoyama and K.Kokubu：*Cement Concrete*, 584(1995),18.
29) K.Kokubu and Y.Shimoyama：*Cement Concrete*, 714(2006),27.

30) 高炉スラグ細骨材を使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説第 2 版，日本建築学会編，東京，(2013), 13.

31) M.Abe, K.Mano and T.Kage：*Concrete Journal*,51(2013),551.

32) R.Yamanaka：*Concrete Journal*,51(2013) 558.

33) T.Kiyohara, K.Imamoto, Y.Sato and D.Syo：*Proc. Japan Concrete Inst.,* 35(2013), No.1, 49.

34) D.Shi, Y.Masuda and Y.Lee：*AIJ J. Techno*l, 17 (2011),787.

35) Y.Urakawa, K.Kamei and H.Koizumi：*Tetsu-to-Hagane*, 64(1978), S44.

36) T.Kawada, K.Nagano, M.Harada and A.Adachi：*Tetsu-to-Hagane*, 63(1977), S422.

37) M. Yoshinaga, K. Fujii, T. Shigematsu, H. Maruyama and K. Tanabe：*Tetsu-to-Hagane*, 64(1978), S43.

38) H.Hayashi, A.Inoue, H.Harada and K.Yokoe：*Tetsu-to-Hagane*, 64(1978), S45.

39) K.Yamamoto, M.Awaji, H.Morimoto, S.Yamamoto, K.Kawabata and A.Yamada：*Tetsu-to-Hagane*, 64(1978), S46.

40) K.Tanabe , H.Kawara, T.Shigematsu, S.Ono and T.Tomioka：*Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S537.

41) T.Kawada, K.Nagano and S.Fujita：*Tetsu-to-Hagane*, 63(1977), S423.

42) S.Kajikawa, T.Miyamoto, K.Kanai and H.Ito：*Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S536.

43) O.Sato , S.Morimoto, K.Fujii, A.Komuro and A.Hiroshige：*Tetsu-to-Hagane*, 66(1980), S661.

44) T.Baba , T.Ishihara, I.Hanamizu, H.Tanaka, M.Aoki and S.Takebayashi：*Tetsu-to-Hagane*, 64(1978), S557.

45) T.Baba , T.Ishihara, H.Tanaka, I.Hanamizu, S.Takebayashi, M.Aoki and H.Hata：*Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S629.

46) I.Monna, A.Okamoto, S.Suzuki, Y.Nagao, H.Tokumaru and S.Myozin：*Tetsu-to-Hagane*,68(1982),81.

47) T.Fuwa, S.Banya, Y.Iguchi and F.Ishi：*Tetsu-to-Hagane*,69(1983),371.

48) Y.Shimada, M.Hattori, K.Kajiya and K.Kokubu：Cement Science and Concrete Tecnology,53(1999),501.

49) K.Sano and H.Sato：*Tetsu-to-Hagane*,68(1982), S747.

50) E.A.Alvarez, A. J.G.Trashorras, J.M.S.Cuesta and J.X.Berrat：*Clean Tech Environ Policy*, 14(2012), 869.

51) Y.Kojima, H.Matsui and T.Chikakiyo：*Seitetsu Kenkyu*, 301(1980), 13415.

52) M.Fujiura and M.Sakakibara : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), S840.

53) M.Fujimoto, Y.Nagao, M.Sakakibara and M.Muranaka : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), S841.

54) K.Inayama, T.Egami, H.Kato and M.Muranaka : *Tetsu-to-Hagane*, 70(1984), S106.

55) M.Muranaka, K.Inayama, H.Kato and T.Egami : *Tetsu-to-Hagane*, 70(1984), S886.

56) M.Muranaka, K.Inayama and H.Kato : *Tetsu-to-Hagane*, 71(1985), S101.

57) T.Igarashi : *Tekkoukai*, 72(1986), No.6, 18.

58) M.Sakakibara : *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 1587.

59) K.Fujii, T.Nakamura, T.Iwahashi, S.Furuya and T.Kohno : *Tetsu-to-Hagane*, 68(1982), S93.

60) T.Kagawa, M.Tanabe, T.Iwahashi, K.Fujii, T.Shigematsu and T.Nakamura : *Sumitomo Met.,* 34(1982), 520.

61) S.Hashizume, T.Fujita, Y.Shinozaki, R.Okuno, H.Fujii, Y.Toyota and K.Kurokawa : *Tetsu-to-Hagane*, 66(1980), S660.

62) H.Fujii : *Kawasaki Technical Review*, 76(1980), 115.

63) S.J.Pickling, N.Hay, F.Roylance and G.H.Thomas : *Ironmaking Steelmaking*,12(1985), 14.

64) I.McDonald, E.Long and A.Werner : *AISTech. Proc.*,(2011), 69.

65) N.Maruoka, T.Mizuochi, H.Purwanto and T.Akiyama : *ISIJ Int.*, 44(2004), 257.

66) H.Purwanto, T.Mizuochi, H.Tobo, M.Takagi and T.Akiyama : *Materials Transactions*, 45(2004), 3286.

67) N.Maruoka, H.Purwanto and T.Akiyama : *ISIJ Int.*, 50(2010), 1311.

68) Y.Qin, X.Lv, C.Bai, G.Qiu, and P.Chen : *JOM*, 64(2012), 997.

69) Y.Qin, X.Lv, G.Bai, G.Qiu, and C.Bai : *Ironmaking Steelmaking*, 40(2013), 335.

70) Y.Qin, X.Lv, C.Bai, P.Chen and G.Qiu : *Steel Research*, 64(2013), 852.

71) Y.Kashiwaya, Y.In-naimi and T.Akiyama : *ISIJ Int.*, 50(2010), 1245.

72) T.Norgate, D.Xie and D.Jahanshahi : *AISTech. Proc.*, (2012), 35.

73) T.Shimizu, G.Mikami, K.Horinouchi and T.Takahashi : *J.Jpn.Inst.Energy*, 47(2010), 98.

74) H.Funanokawa, K.Taguchi, A.Ozeki, S.Ono, W.Sato and T.Usuda : *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S143.

75) R.Imai, Y.Miyashita, T.Koyama, R.Ando and K.Tsukagishi : *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S144.

76) T.Maeda, J.Konishi, T.Kaihara, K.Ogawa, T.Nakahara and S.Ichimura : *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S145.

77) J.Ando, T.Nakahara, S.Tajiri, S.Ichimura, F.Ijima and M.Kondo : *Technical Review Mitsubishi Heavy Industries*, 17(1980), 915.

78) K.Taguchi, M.Hanmyo, S.Kinoshita, M.Matsui, K.Tamura and S.Murata : *Tetsu-to-Hagane*, 68(1982), S237.

79) S.Ono, H.Tsujimatsu, S.Kinoshita and M.Hirano : *Nippon Kokan Tech.Rep.*, 96(1982), 133.

80) J.Ando, T.Nakahara, H.Onoue, S.Ichimura and M.Kondo : *Technical Review Mitsubishi Heavy Industries*, 21(1985), 800.

81) M.Sakai, M.Miyamoto and H.Tsujimatsu : *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S145.

82) M.Sakai, M.Yoshida, N.Nakamura, T.Ikeuchi, H.Tsujimatsu and N.Kobayashi : *Nihon Kokan Tech.Rep.*, 94(1982), 50.

83) K.Arai, Y.Takei, T.Suenaga and M.Sakai : *Summaries of technical papers of annual meeting Architectural Institute of Japan*, 57(1982),81

84) J.Kashima, H.Seki, H.Tsujimatsu and M.Oguro : *Imono*, 56(1984), 231.

85) Y.Yagi, H.Makita, N.Kobayashi and M.Hara : *Clean Japan*, 110(1995), 9.

86) T.Miwa and H.Okuda : *J.Jpn.Inst.Energy* , 89(2010), 28.

87) S.Tonomura : *Proc. 11th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-11)*, (2012), 1G-1.

88) S.Matsuzaki, K.Higuchi, A.Shinotake and K.Saito : *SCANMET Ⅳ*, (2012), 45.

89) M.Hayashi and T.Mimura : *Proc. 11th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-11)*, (2012), 517.

90) H.Saima, Y.Mogi and T.Haraoka : *Proc. 11th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-11)*, (2012), 518.

91) F.A.Chowdhury, H.Yamada, T.Higashi, Y.Matsuzaki and S.Kazama : *Proc. 11th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-11)*, (2012), 30.

92) COURSE50：日本鉄鋼連盟 HP

第 2 章　高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固条件の検討

2.1　緒言

本章では，高炉スラグを低気孔率の緻密なものに凝固する条件を検討した。高炉徐冷スラグは, Fig.2-1 に示す外観からわかるように多孔質である。徐冷スラグを樹脂に埋め込み，その断面を観察すると，Fig.2-2 のように表面だけでなく，内部まで多数の孔が存在している。この徐冷スラグの多数の気孔が原因となり，吸水率が大きく，かつ変動するため，コンクリートの粗骨材として使用した場合に，生コンクリートの流動性の変動 [1]や，生コンクリートをポンプで圧送する際に配管内でつまりが生じる [2]という問題が発生している。

高炉徐冷スラグの気孔の原因については, いくつかの研究がある。Ende ら [3]，Archibald ら [4]は，スラグ中の硫黄が空気で酸化されて生成する SO_2 ガスが気孔生成の原因であるとしている。Fix ら [5]，Futamura ら [6]は，スラグ中に溶解している N が酸化され N_2 ガスが生成し気孔を形成していると考えている。気孔生成原因となる反応やガスについては検討されているが，高炉徐冷スラグの気孔の状態は詳細に調査されていない。

本研究ではまず，この気孔が生成する条件について検討するため，高炉徐冷スラグを冷却ヤードから回収し, 吸水率, 絶乾密度および徐冷スラグ中の気孔の存在状態を調査した。高炉徐冷スラグの気孔存在状態の調査結果から，冷却速度の影響が示唆されたため，次に小型溶解炉での溶解・凝固実験および実高炉スラグで厚みを変更した凝固実験を行い，気孔率に及ぼす冷却速度の影響を検討した。しかしながら，高炉スラグの熱伝導度は，鉄などの金属と比べて小さいため [7], 冷却速度を大きくすることは難しい。そこで本研究では，低気孔率の高炉スラグを製造するプロセスとして, 金属製鋳型を用いて厚さ 20～30mm 程度の板状にスラグを凝固するプロセスを提案した。このプロセスを検討するため，まず，スラグを冷却する 1 つの鋳型をシミュレーションできる実験装置を作製し，スラグの凝固条件を検討した。さらに，板状凝固スラグの温度分布の測定と伝熱解析を行い，その結果を基にパイロット設備を設計，製作した。パイロット設備を用い，実用化規模で溶融高炉スラグから低気孔率のスラグを製造する条件を確認し，粗骨材を試作，評価した。当初はコンクリート用粗骨材に適したスラグの製造が目的であったが，気孔率が低下するとスラグ骨材の耐摩耗性が向上することも明らかになった。そこで，低気孔率の高炉徐冷スラグを耐摩耗性が要求されるアスファルト混合物用骨材への適用することを検討した。

Fig. 2-1.　Appearance of air cooled blast furnace slag.

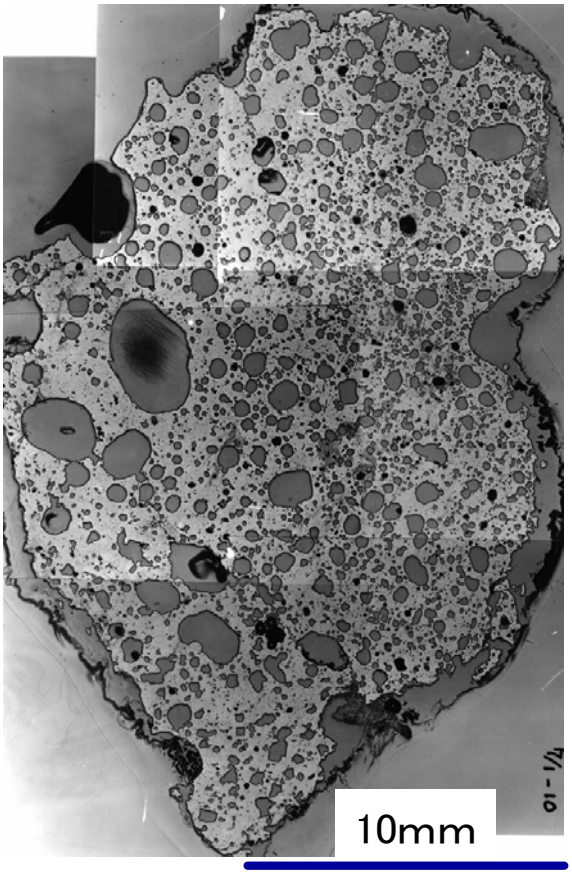


Fig. 2-2.　Cross-sectional photograph of air cooled blast furnace slag.

2.2 実験方法

2.2.1 徐冷スラグの気孔存在状態の調査方法

徐冷スラグには気孔率が高い部分と低い部分が存在するが，凝固中の気孔形成条件は明らかではない。また，徐冷スラグの気孔径分布，気孔数を調査した結果も見当たらない。Fig.2-3 に示す冷却ヤード内では，下層は前に流したスラグの温度影響が小さく，上層は放冷，散水により表面側から冷却され易く，中層は上下にスラグがあり最も冷却されにくい。どの部分で密度が高く，吸水率が低いかがわかれば，粗骨材向けに分別回収することもできる。そこでまず，高炉徐冷スラグの絶乾密度，吸水率の冷却ヤード内での高さ方向分布を調査した。

本研究において調査した冷却ヤード方式で徐冷スラグを製造する方法について，以下に説明する。1 回の出銑で排出される 300～400t の溶融スラグを，55t 程度装入した鍋を 2,3 台づつ 3,4 回に分けて，高炉から冷却ヤードまで 20～30min で運搬した。このスラグ鍋を傾転して，溶融スラグのみを冷却ヤードに流した。鍋からの冷却ヤードへの溶融スラグ注入状況を Fig.2-4 a)に示す。スラグ流の落下の勢いでスラグがかなり飛び散っている。鍋から流出するスラグの温度は 1643～1673K で，冷却ヤード内でスラグは積層された状態で凝固した。1 サイクルは約 3～6 時間であった。1.5～3 日間で高さ 2m，総量約 4000t の冷却ヤード 1 面が満杯になった。その後，6 時間放冷した後， 24 時間以上散水冷却した。散水冷却状況を Fig.2-4 b)に示す。最表面に散水しており，蒸気が多量に発生している。散水冷却後，重機で粗破砕後に，上，中，下の各層から塊状のスラグを採取した。満杯になった冷却ヤード 5 面で塊状スラグを回収した。

採取したスラグを 40mm 以下に破砕し，吸水率，絶乾密度を測定した。吸水率，絶乾密度は，JIS A 1110 粗骨材の密度および吸水率試験方法により測定した。

次に，冷却ヤードで凝固したスラグの最表面からボーリングを行い，深さ方向の気孔率，気孔径分布を調べた。ボーリング径は 100mmφ，深さは 400～800mm で，計 3 ヶ所実施した。そのボーリングサンプルの上面から数 10mm 毎にサンプルを切り出した。

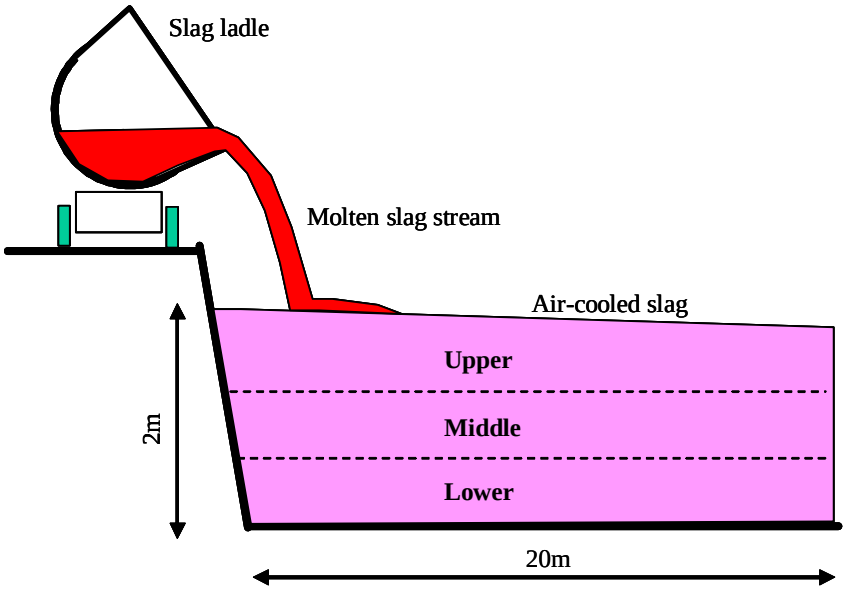


Fig. 2-3. Sampling point in slag cooling yard.

Fig. 2-4. View of air cooling blast furnace slag in slag cooling yard.

a) Poring from slag ladle. b) Water cooling.

従来，気孔径分布は水銀ポロシメーターを用いて測定されているが，閉気孔やスラグ中に多く見られる数 mm の大きな気孔は測定することができない。天然骨材と比べ吸水率が高いことやフレッシュコンクリートのワーカビリティが低下することは，徐冷スラグの粗大気孔の影響も大きいと考えられる。そこで，画像解析により気孔径分布を測定することにした。

スラグ粒毎に見掛け気孔率を測定した後，約 10mm 角に切り出した。その試料を樹脂に埋め込み，研磨後，光学顕微鏡を用いて断面を撮影した。Fig.2-5 に徐冷スラグの断面写真の例を示す。この写真を 2 値化して，気孔とスラグを区別した。2 値化画像から，気孔の数，各気孔の面積・円相当径を測定した。

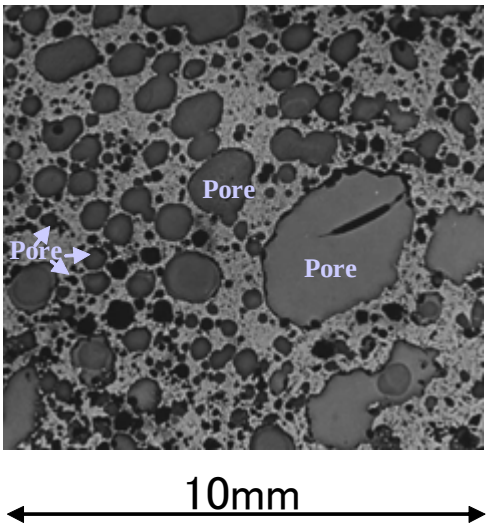


Fig. 2-5.　Cross-sectional photograph of air-cooled blast furnace slag for image analysis.

2.2.2　徐冷スラグの気孔再現実験方法

従来の研究から気泡生成ガスが S 起因であっても N 起因であっても，酸素との接触による酸化反応により，スラグ中でガスが発生している。本研究では，高炉徐冷スラグの気孔を再現する実験を行い，N_2 ガス雰囲気で昇温，溶解し，冷却過程で大気雰囲気とした。気孔を再現するために用いた実験装置の模式図を Fig.2-6 に示す。縦型管状炉を用いて，白金ルツボ中で高炉水砕スラグ 300g を 1773K で溶解した。本実験における昇温，冷却パターンを Fig.2-7 に示す。昇温中は炉下部から N_2 ガスを $5\times10^{-3}m^3/min$ 流して N_2 雰囲気とし，常温から 1773K まで 5 時間で昇温した。昇温中にスラグから脱 N する心配があったため，1773K で 15 分間保持した後，溶融スラグ中にアルミナ保護管を浸漬して，上部か

ら N_2 ガスを $1\times10^{-3}m^3/min$ で 15 分間吹き込んだ。スラグのサンプリングを行った後，炉の底部から導入している雰囲気ガスを N_2 から同流量の Air に切り替え，所定の冷却速度にて冷却した。スラグが凝固する 1473K まで所定の冷却速度で冷却後，ヒータの電源を停止して放冷した。

冷却速度の影響以外に，気孔生成原因を調査するため，N_2 ガス雰囲気での冷却，大気雰囲気での溶解，合成スラグ，溶解温度，バブリング有無，るつぼ材質の影響を調べた。

溶解したスラグはそのままるつぼ内で凝固させ，取り出して縦方向に半分に切断し，切断面の気孔の状態を観察した。残り半分のサンプルを上段，中段，下段の 3 つに分け，気孔率を測定し，化学成分を分析した。

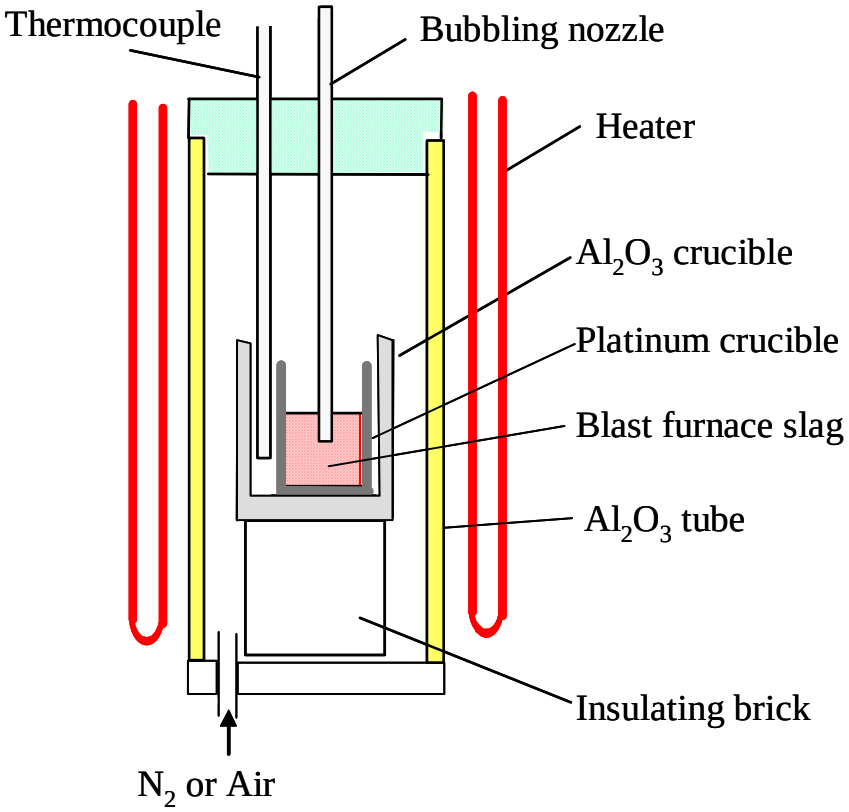


Fig.2-6. Experimental apparatus to reproduce pores of air-cooled blast furnace slag.

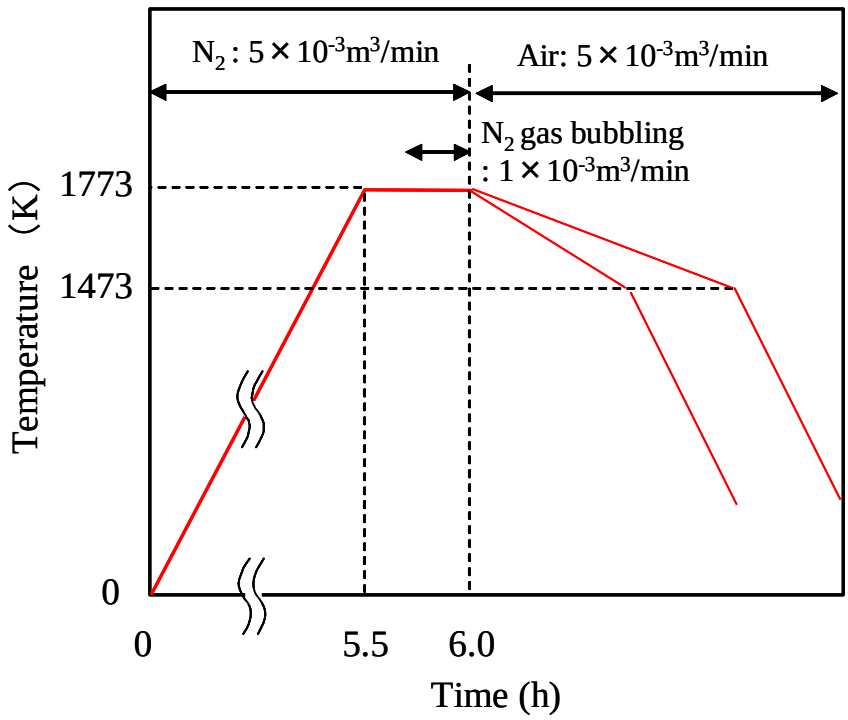


Fig.2-7. Pattern of heating and cooling temperature to reproduce pores of air-cooled blast furnace slag.

2.2.3 凝固厚みの影響調査方法

スラグの熱伝導度は小さいため，冷却速度に及ぼすスラグの凝固厚みの影響が大きいと考えられる。そこで，実際の高炉から発生したスラグで，凝固厚みと冷却速度，絶乾密度，吸水率の関係を調査した。

Fig.2-8 のように，厚さ 9mm の SS400 製鉄板で幅 1.5m，長さ 3m，角度 5 度の傾斜板を作製し，架台上に設置した。溶融スラグを流した際に鉄板の錆中の水分蒸発によって，気孔が生成する現象が見られたため，シュートの傾斜面の鉄板上には，厚み 6mm の SUS304 板を貼った。

高炉で排出された溶融スラグを輸送するスラグ鍋を傾動して，傾斜板上に溶融スラグを流した。スラグ鍋から流れる溶融スラグの温度は，放射温度計を用いて測定した。傾斜板上のスラグ温度は， 外径 21.7mm，内径 16.1mm の鉄パイプ内に先端を 10mm 出して装入した K タイプのシース熱電対を用いて測定した。Fig.2-8 のように溶融スラグを流した後，熱電対先端が凝固スラグ内になるように鉄パイプを設置した。

凝固したスラグは，傾斜板の上部では薄く，先端では厚くなっていた。傾斜板上の厚みの異なる位置から凝固スラグを数 kg 回収し，絶乾密度，吸水率を測定した。

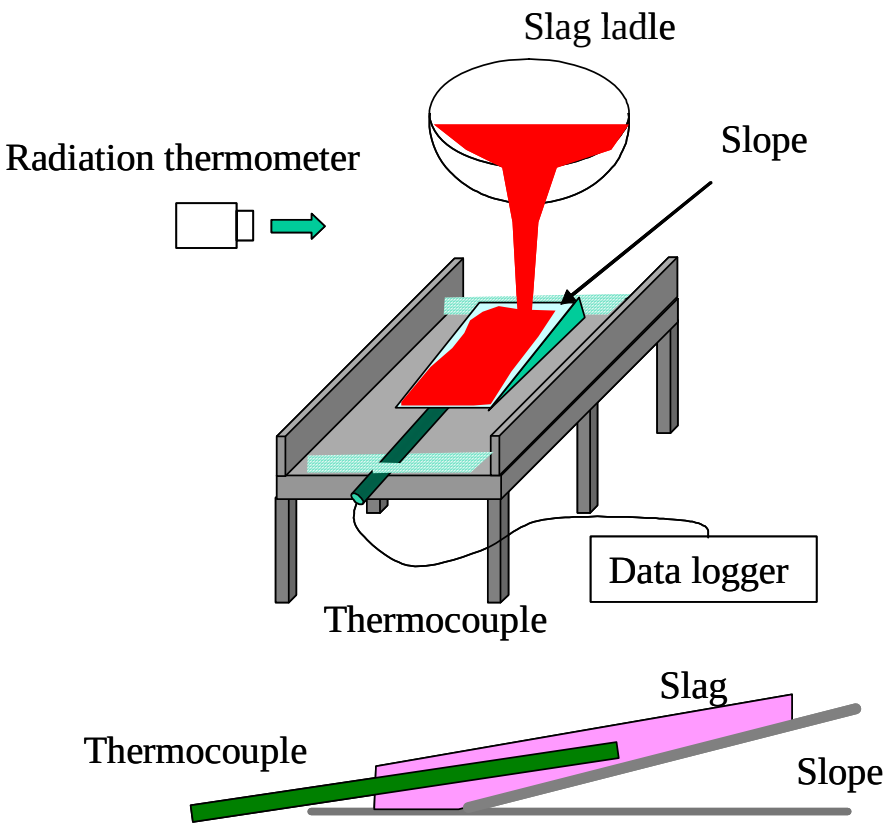


Fig. 2-8.　Schematic diagram of slag solidification test on slope.

2.2.4 スラグ板状凝固実験方法

板状の凝固スラグを製造する方法として，鋳銑機タイプのスラグ凝固設備を想定した。スラグ凝固設備の実機イメージを Fig.2-9 に示す。製造プロセスを確立するためには，本設備で凝固厚みを制御できること，凝固に必要な冷却時間を確保できること，鋳型から剥離・排出できること，排出後のスラグの融着がないこと，鋳型の耐久性があることなどが要求される。

そこで，スラグ凝固設備の仕様を検討するため，Fig.2-10 のスラグ板状凝固実験装置を作製し，実験を行った。本装置は，エアー駆動により軸を中心に 180°回転できる鋳型固定テーブル，鋳型，凝固スラグ回収台，回転角度指示計から構成され，スラグ凝固設備の一つの鋳型の状況を再現できる。本装置での実験の目的は，スラグ凝固条件，鋳型からの剥離性，連続処理による鋳型の温度上昇を確認することである。

実験の状況を Fig.2-11 に示す。実験方法は，まず N_2 雰囲気の高周波炉の黒鉛ルツボ内で高炉水砕スラグ 10kg を 1723K まで昇温して溶解した。溶融したスラグは，Fig.2-11 a)のように鋳型に注入した。60～120s 後に Fig.2-11 b)のように鋳型固定テーブルを回転し

て鋳型を傾動し，凝固スラグを落下させた。その際，ビデオで撮影し，スラグが鋳型から落下し始めた時の角度を回転角度指示計から読み取った。鋳型を元の位置に戻し，溶融スラグの注入，鋳型反転を連続 3 回繰り返した。回収したスラグは，凝固厚みを測定し，破面からの溶融物の流れ出しの有無を確認した。

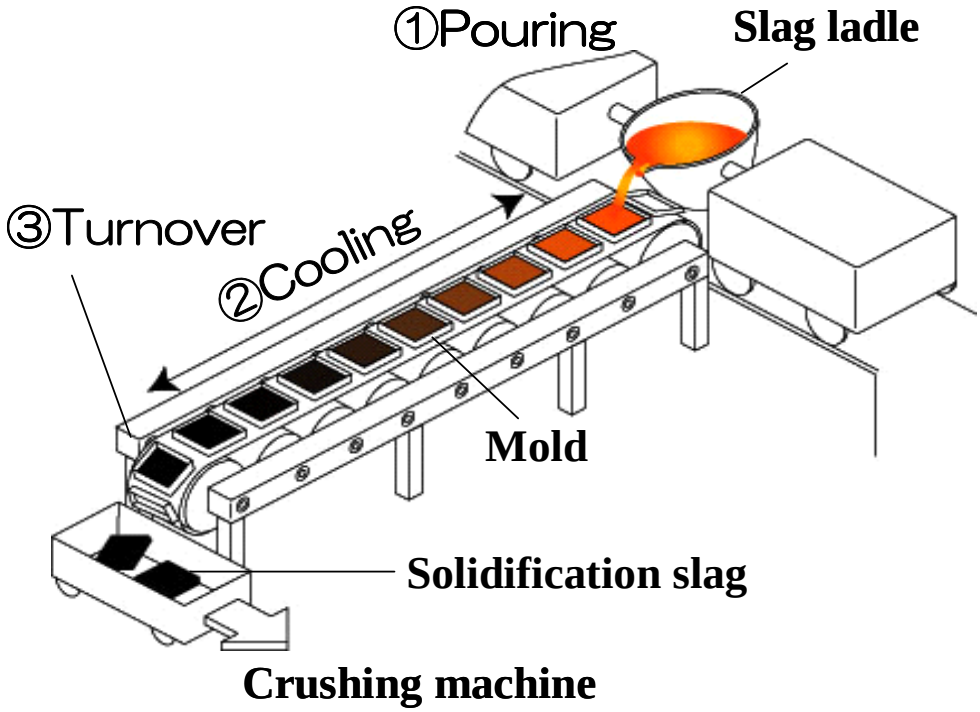


Fig.2-9.　Image of blast furnace slag solidification plant.

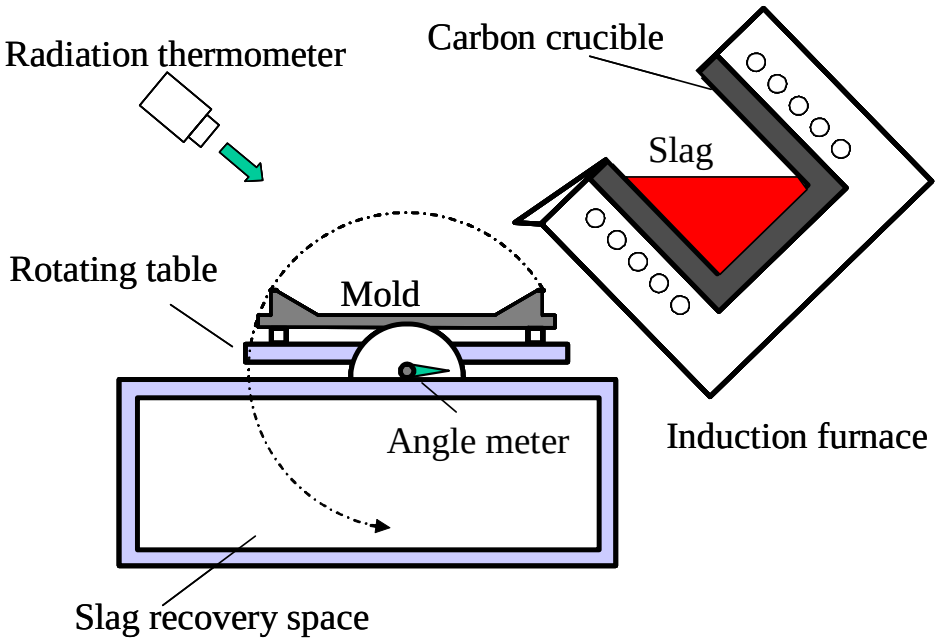


Fig.2-10.　Schematic diagram of simulation equipment for slag solidification process.

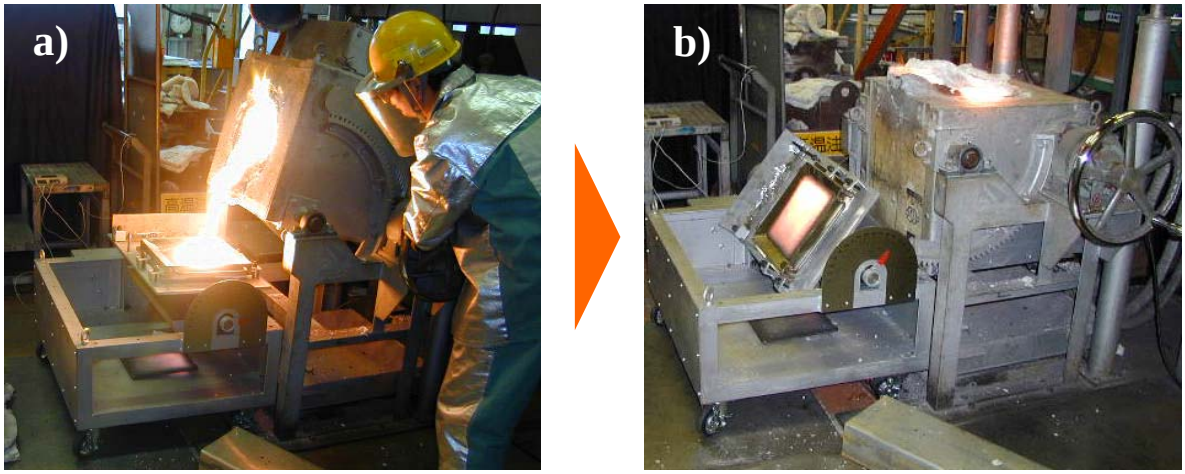


Fig.2-11.　View of experiment for slag solidification process.

a) Pouring molten slag into mold.

b) Turning mold and dropped solidified slag.

スラグ内部の冷却速度とその制御条件であるスラグ厚み，鋳型材質，鋳型初期温度の影響を把握するため，スラグ内部，表面，鋳型背面の温度測定も本装置で行った。熱電対の設置位置を Fig.2-12 に示す。高炉水砕スラグ 3.5kg を 1723K まで昇温して溶解し，溶融スラグを鋳型上に流し，冷却中のスラグ内部の温度を R シース熱電対で，鋳型背面，スラグの鋳型接触面を K 熱電対，スラグ表面を放射温度計で測定した。放射温度計の放射率は 0.92 とした。スラグ内部の温度を測定する際は，鋳型へのスラグ注入は 1 回のみとした。鋳型材質は熱伝導度の異なる SS400 と SUS304 の 2 種を用いた。鋳型初期温度の影響を確認する実験では，バーナーで鋳型を予熱した。

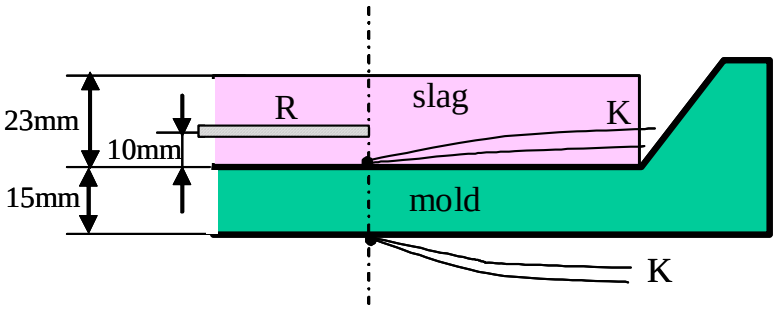


Fig.2-12. Method for measurement of slag and mold temperature.

2.2.5 スラグ板状凝固パイロット実験方法

小型実験の結果を基に，幅 2m×長さ 1m×深さ 20mm の鋳型を 3 枚備えたスラグ板状凝固パイロット実験設備を建設した。パイロット実験設備の概要を Fig.2-13 に，その外観を Fig.2-14 に示す。Table 2-1 には，パイロット実験設備の設備仕様を示す。3 枚の鋳型を備えた台車がレール上を移動し，ガイドレールによって鋳型が反転する構造になっている。本パイロット設備では実用化設備を想定し，スラグ鍋から溶融スラグを移動する鋳型に直接注入でき，鋳型台車を水平に移動し，鋳型を反転することにより，スラグを鋳型から剥離・落下させる方式とした。Fig.2-15 にモールドの外観を示す。2m×1m のフラットな形状で，縁の高さは 20mm とした。3 枚のモールドは重なる部分がないため，本パイロットプラントでは，モールドから溢れたスラグはモールド間の隙間から下に流れ落ちた。

Fig.2-16 にパイロット実験の状況を示す。パイロット実験は，以下の手順で実施した。まず，Fig.2-16a)のように，スラグ鍋から移動する鋳型上へ溶融スラグを流す。鋳型移動速度と鍋の傾転速度を変更することで，鋳型内に入るスラグ量を調整し，凝固厚みを制御した。鋳型反転位置まで台車を移動後，スラグ注入から 60～120s 経過後に鋳型を反転し，Fig.2-16 b)のように，板状の凝固スラグを落下させた。スラグを落下させた後，さらに鋳型を移動し，Fig.2-16 c)のように下方のノズルから 20～40s 間散水して鋳型のみを冷却した。これらの工程を最大 6 回繰り返した。本実験により，凝固厚みの制御，冷却時間，剥離条件，鋳型変形抑制条件および品質の確認を行った。落下したスラグには散水せずに放冷し，翌日に回収した。回収したサンプルの凝固厚み，見掛け気孔率を測定した。

また，本設備を用いて，40t の緻密化した板状凝固スラグを製造し，破砕して試験舗装用の骨材を作製した。骨材粒度毎に絶乾密度，吸水率，すりへり減量を測定した。すりへり減量は，JIS A 1121 ロサンゼルス試験機による粗骨材のすりへり試験方法により測定した。

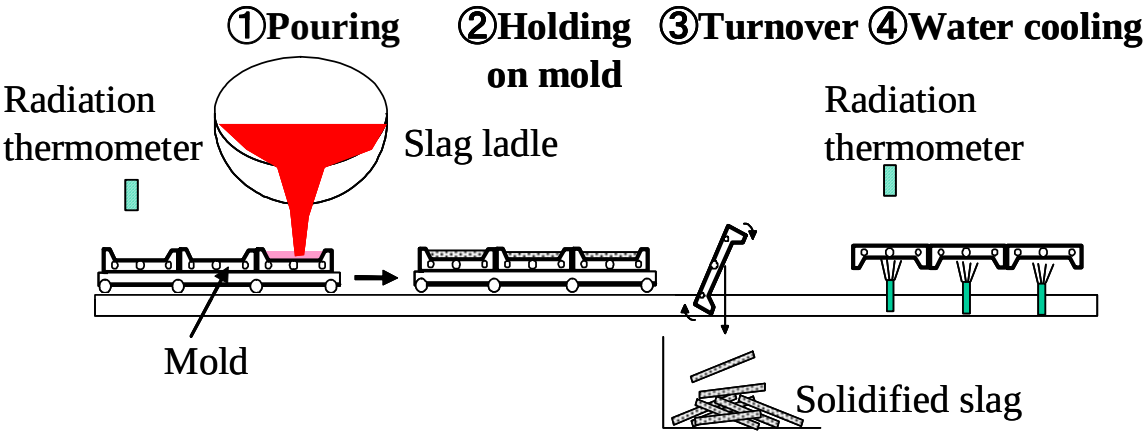


Fig. 2-13. Schematic diagram of pilot plant for slag solidification process.

Fig. 2-14. View of pilot plant for slag solidification process.

Fig. 2-15. Molds of pilot plant.

Table 2-1. Specification of pilot plant.

Dimensions of mold	W2m×L1m×t0.04m Depth 20mm
Number of mold	3
Mold material	SC450
Ratio by weight of mold/slag	10
Rotation angle of mold	180deg.
Length of rail	18.8m
Mold moving speed	10～29m/s
Water spray nozzle	2 nozzle/mold
Water flow rate	0.070～0.083m^3/min/nozzle

Fig. 2-16. View of pilot scale experiments.

2.3 実験結果

2.3.1 高炉徐冷スラグの絶乾密度と吸水率

スラグ冷却ヤード内で高さ方向の絶乾密度，吸水率の分布を調査した結果を Fig.2-17 に，回収したスラグの化学組成の平均値を Table 2-2 に示す。絶乾密度，吸水率共にばらつきが大きく，吸水率は 1.5～4%で平均値は 3%前後であった。絶乾密度は上層ほど大きい。JIS A5011-1 コンクリート用スラグ骨材 第 1 部：高炉スラグ骨材の高炉スラグ粗骨材の N 区分では，絶乾密度 2.4g/cm^3 以上，吸水率 4.0%以下と規定されている。Fig.2-17 の測定結果から，冷却ヤード内では上層部分から粗骨材用徐冷スラグを選別すべきである。ただし，天然砕石並みの吸水率 1 %以下のスラグは，冷却ヤード内には存在しないことがわかった。

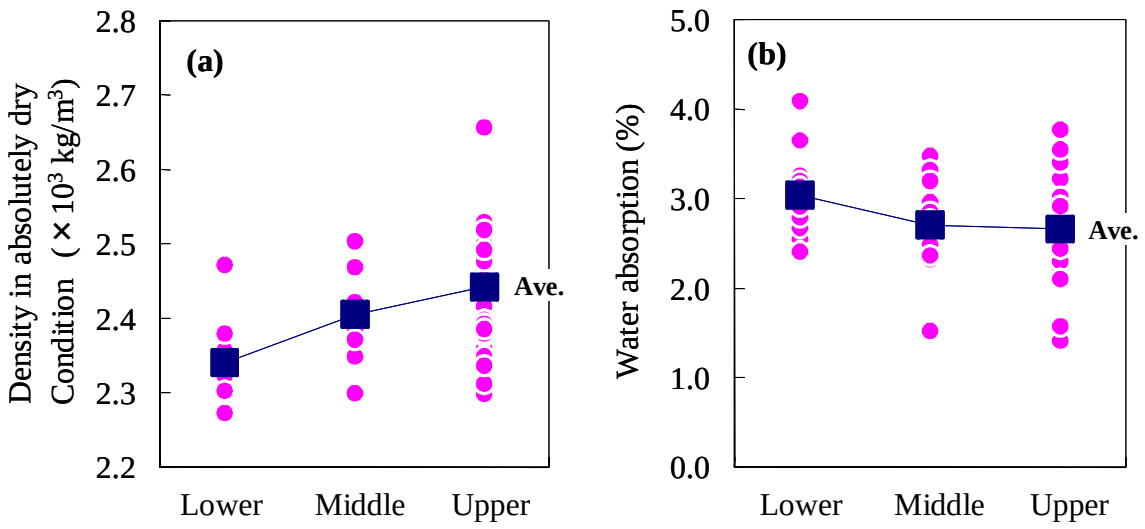


Fig.2-17. Density (a) and water absorption (b) of different layers in slag yard.

Table 2-2. Chemical compositions of blast furnace slag. (mass%)

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	FeO	S	CaO/SiO_2
41.9	33.9	14.4	7.2	0.29	0.58	0.23	0.73	1.24

徐冷スラグ中の気孔には開気孔と閉気孔が存在するが，吸水率に影響するのは開気孔だけである。徐冷スラグ内部に存在する全ての気孔と吸水率の関係を検討した。開気孔と閉気孔を合わせた全気孔率 Pt (%)および全ての気孔が吸水したと仮定した最大可能吸水率 Qt [%]は，真密度 Dt [kg/m³]，絶乾密度 Dd [kg/m³]と 2-1 式，2-2 式の関係にある。ここで，ρ w [kg/m³] は水の密度である。

$$Pt = (1 - \frac{Dd}{Dt}) \times 100 \qquad (2\text{-}1)$$

$$Qt = \frac{\rho w Pt}{Dt} \qquad (2\text{-}2)$$

Fig.2-18 に高炉徐冷スラグの吸水率と絶乾密度の関係を示す。図中の直線は，(2-1),(2-2)式から求めた最大可能吸水率 Qt を示している。Fig.2-18 中の Qt の線上の値と実測値を比較することにより，実際に吸水している気孔は，全気孔の 35～65%，平均すると 50%程度であることがわかる。絶乾密度の増加に伴い吸水率も低下していることから，全気孔率 Pt の低下による密度増加が吸水率低下に有効である。

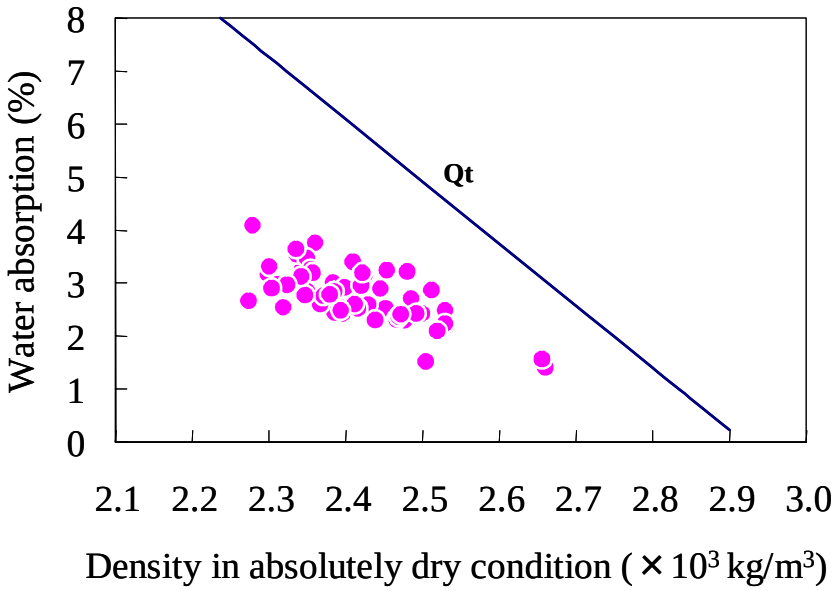


Fig.2-18. Relationship between water absorption and density in absolutely dry condition.

コアボーリングサンプルの外観を Fig.2-19 に示す。コンクリートやアスファルト層と異なり，ボーリング中にサンプルが砕けたため，円筒状の形状で回収できなかった。そこで，50～100mm 毎にスラグの破片を回収し，後でその破片を繋ぎ合せて元の位置が解るようにした。場所によって気孔量が異なり，空間が存在する部分もあった。

深さ方向の気孔率分布を Fig.2-20 に示す。ボーリングサンプルの気孔率は数百 mm 周期で高い部分と低い部分が存在し，2%～30%まで変動した。サンプルによっては低い気孔率を示す場合があることから，緻密なスラグになる条件が存在すると考えられる。

このボーリングサンプルについて，画像解析によりスラグ内部の気孔のサイズを測定した結果を Fig.2-21～Fig.2-23 に示す。Fig.2-21 は平均気孔径と測定断面積に占める気孔総面積の比率の関係である。気孔面積比率が大きくなると，平均気孔径は大きくなる。すなわち，気孔率が高いスラグは，粗大気孔が多い。Fig.2-22 は気孔数と測定断面積に占める気孔総面積の比率の関係である。気孔面積比率が大きくなると，気孔数は減少する。すなわち，気孔率が高いスラグは，気孔数が少ない。気孔数と平均気孔径の関係は Fig.2-23 のようになった。平均気孔径が大きくなると，気孔数は減少した。

Fig.2-21～Fig.2-23 から，溶融スラグ内部でガスが発生する際，まず小さな気泡が多数生成し，時間とともにガスの生成量が増え，気泡が大きくなりつつ合体して数が減少していると推測される。よって，高炉徐冷スラグの気孔生成状況は Fig.2-24 のように考えられる。すなわち，溶融スラグ中で発生した気泡は，スラグが凝固すると気孔として残る。冷却速度が速いと，小さな気孔が多数存在するが気孔率が小さい状態で凝固する。冷却速度

が遅いと，気泡が成長，合体し粗大な気孔となり，気孔率が大きい状態で凝固する。したがって，高炉徐冷スラグの気孔率低減には，溶融スラグの急冷凝固が有効であると考えられる。

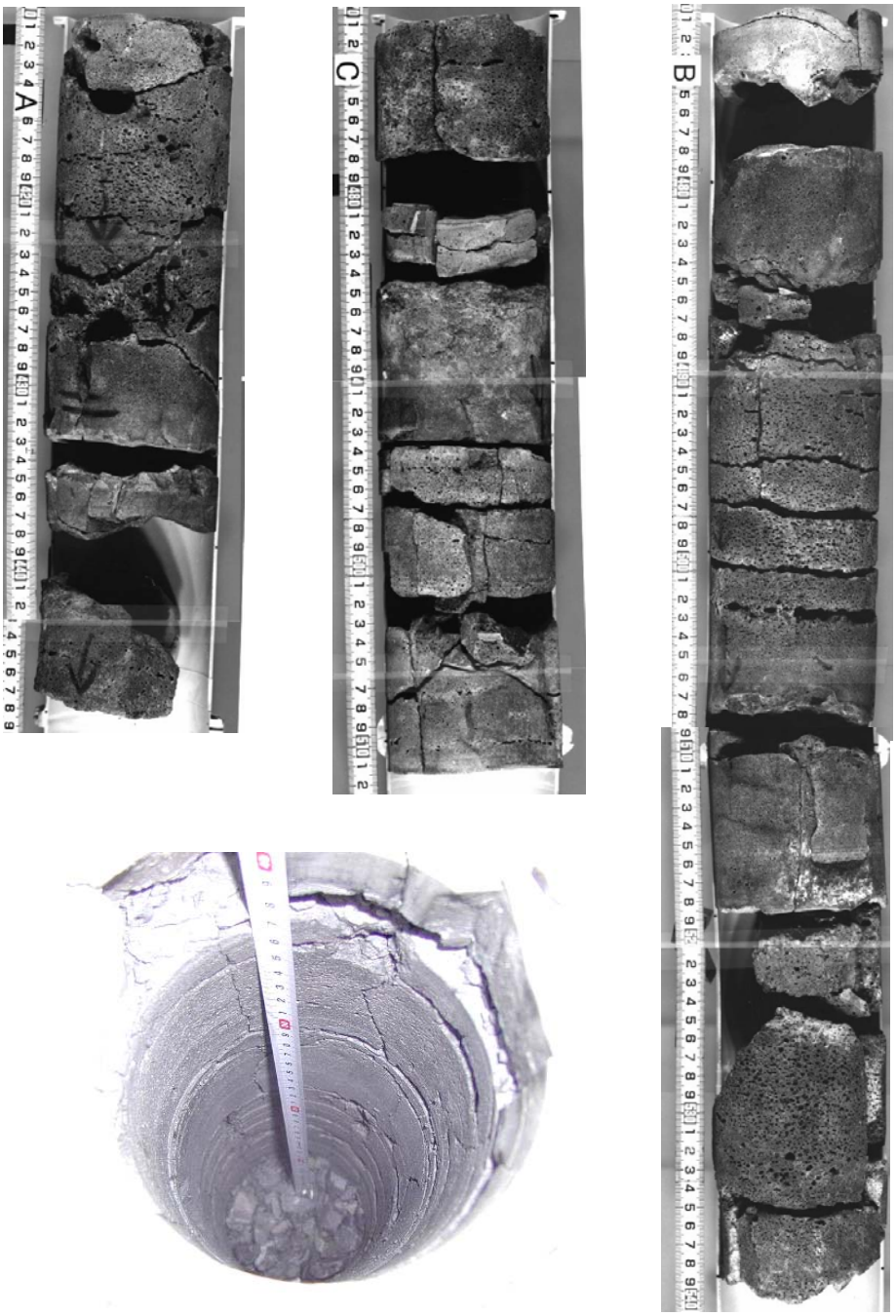


Fig.2-19.　Appearance of boring samples in slag cooling yard.

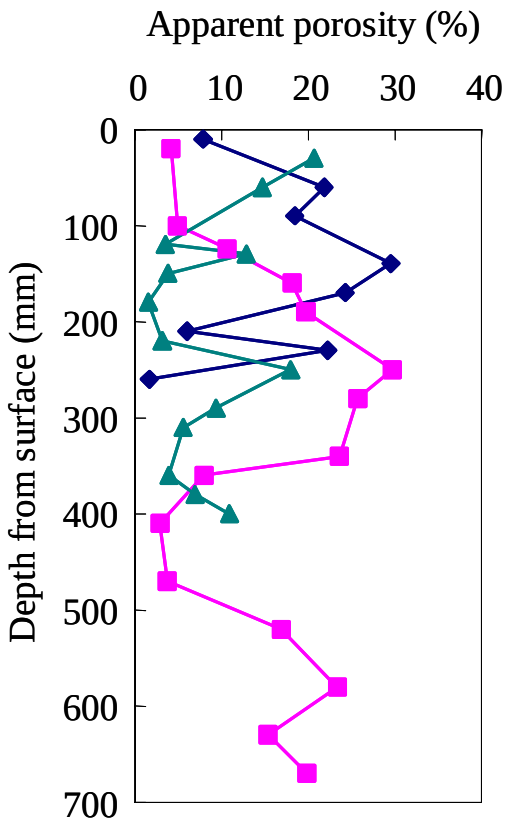


Fig. 2-20. Porosity distribution in depth direction in the slag cooling yard.

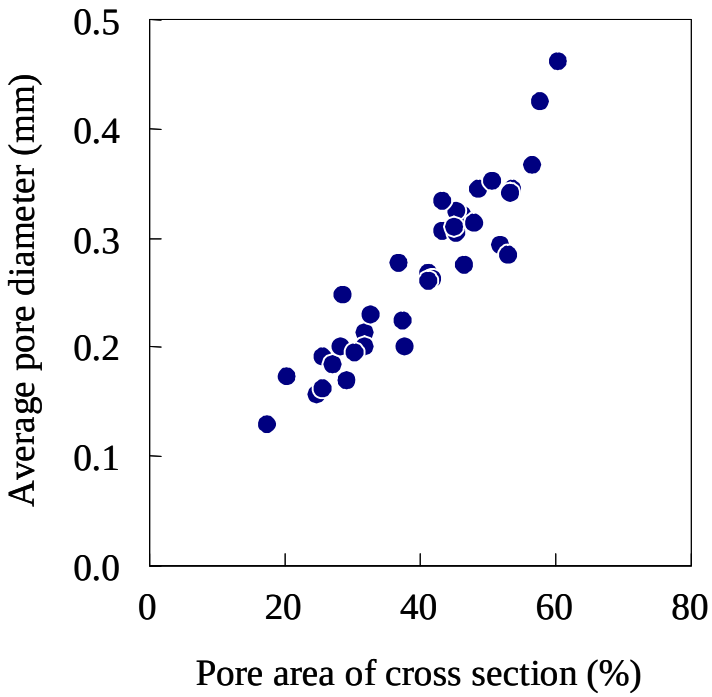


Fig. 2-21. Relationship between pore diameter and pore area.

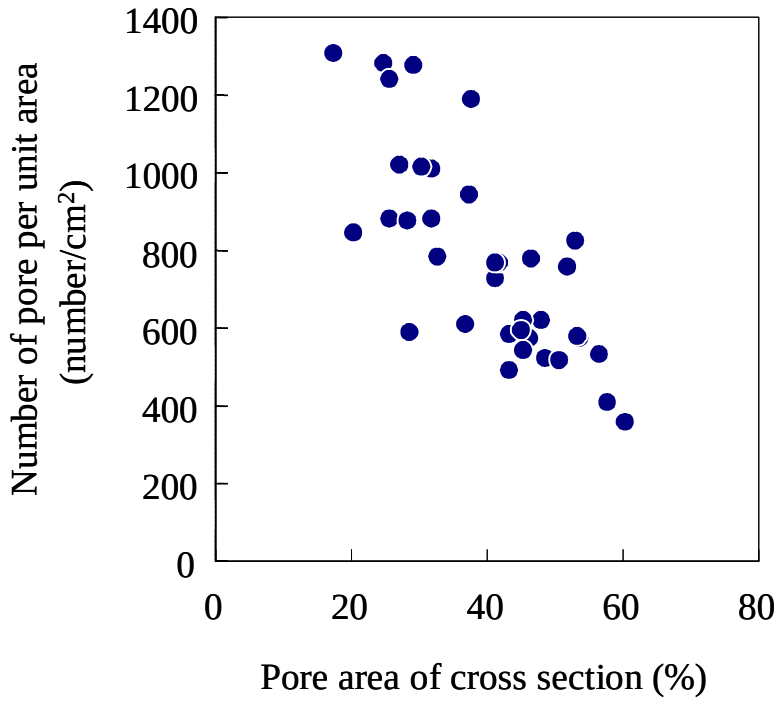


Fig. 2-22. Relationship between pore number and pore area.

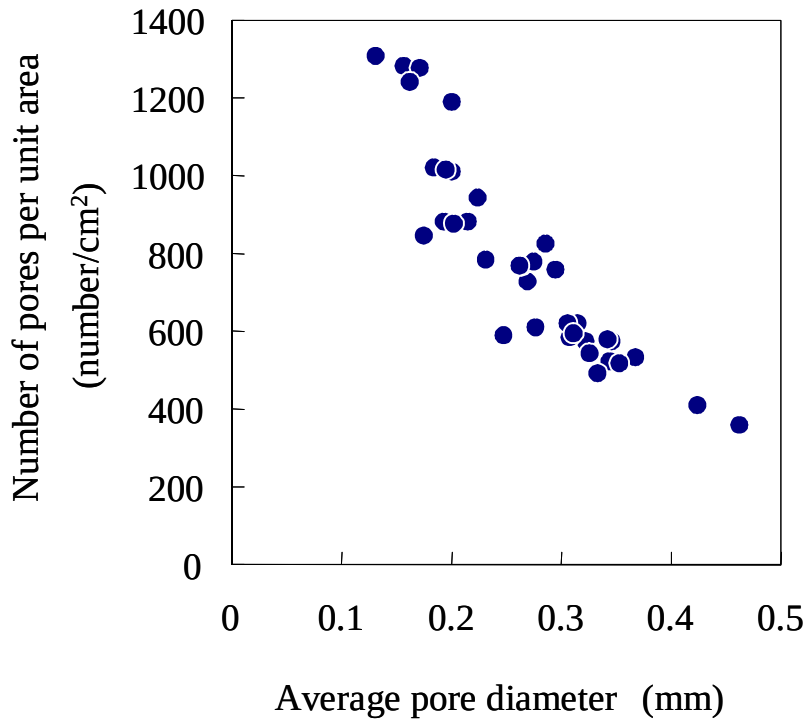


Fig. 2-23. Relationship between pore number and pore diameter.

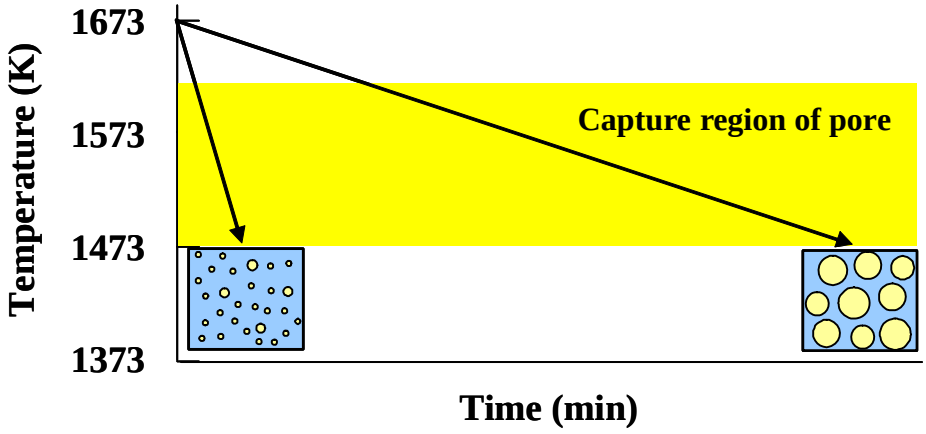


Fig. 2-24.　Pore generation in slag.

2.3.2 気孔生成再現実験結果

縦型管状炉を用いた気孔再現実験における，冷却速度毎の凝固スラグ断面を Fig.2-25 に示す。徐冷スラグと似た多孔質な状態になったのは，冷却速度 0.48K/min，1.3K/min という条件で徐冷された場合であった。冷却速度 3.6K/min では上段のみが多孔質で，冷却速度 7.5 K/min では，ほとんど粗大な気孔は見られなかった。

Fig.2-26 に冷却速度と見掛け気孔率との関係を示す。冷却速度が遅いほど気孔率が大きく，上段の気孔率が高い。同じ冷却速度では，中段と下段の気孔率はほぼ同じであった。本再現実験の結果から，8K/min 以上の冷却速度であれば，緻密なスラグが得られることがわかった。

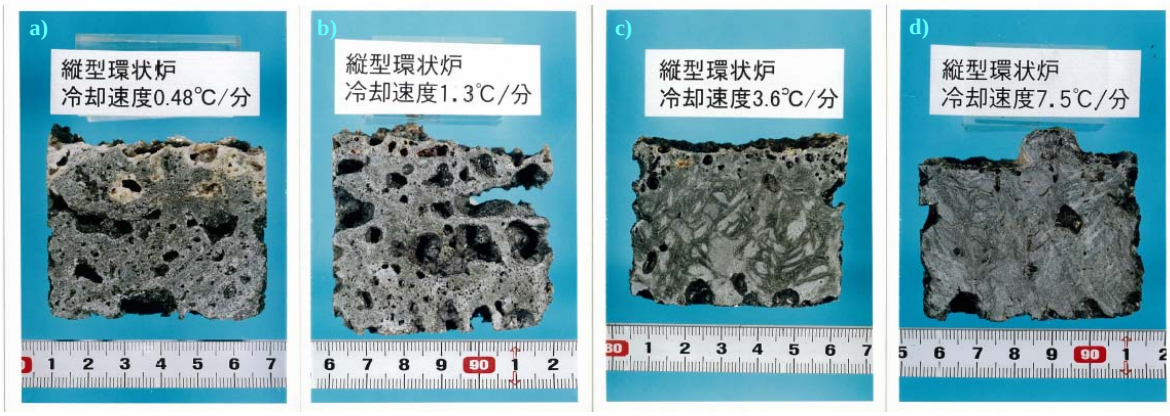


Fig.2-25.　Effect of cooling rate on pore generation.

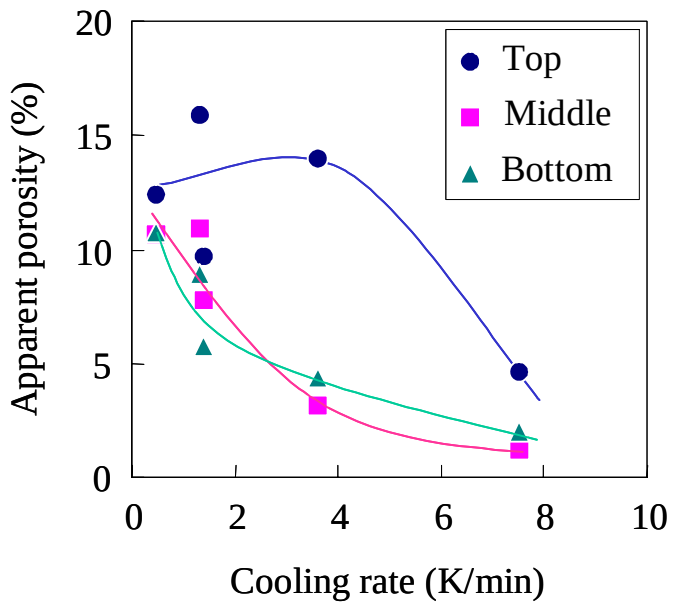


Fig.2-26. Effect of cooling rate on apparent porosity.

気孔再現実験における溶解および冷却雰囲気を変更した場合の凝固スラグと試薬を用いた S を含有しない合成スラグの場合の凝固スラグの断面写真を Fig.2-27 に示す。冷却速度は，気孔が生成しやすい 1.4～1.5K/min とした。Fig.2-27a)の N_2 ガス雰囲気で昇温，バブリング，冷却した場合，気孔は生成しなかった。冷却中の Air 中の O_2 と接触が気孔生成に必要である。Fig.2-27b)の大気雰囲気で昇温し，Air をバブリングし，大気雰囲気冷却した場合も気孔が生成しなかった。大気雰囲気で溶解し，Air をバブリングするとスラグ中の S が溶解中に酸化され，SO_2 ガスとなってスラグ中から除去された。Fig.2-27c)の試薬を用いて S を含有しない合成スラグを溶製した場合も,気孔が生成しなかった。大気雰囲気で溶解した実験および試薬を用いた S を含有しない合成スラグの結果から，冷却中の雰囲気に O_2 ガスがあってもスラグ中に S を含有しない場合は気孔が生成しないことがわかった。冷却中のスラグからの脱 S 率と見掛け気孔率の関係を Fig.2-28 に示す。スラグからの脱硫率が高いほど気孔率が高く，脱硫率 50%以上では気孔率が 10～15%になった。ただし，本実験でのスラグからの脱硫量は非常に大きく，実際の溶融高炉スラグからの脱硫量とは大きく異なる。しかしながらこれらの結果から，スラグ中の S の酸化による SO_2 ガス発生が，高炉徐冷スラグ中の気孔生成原因であると考えられる。

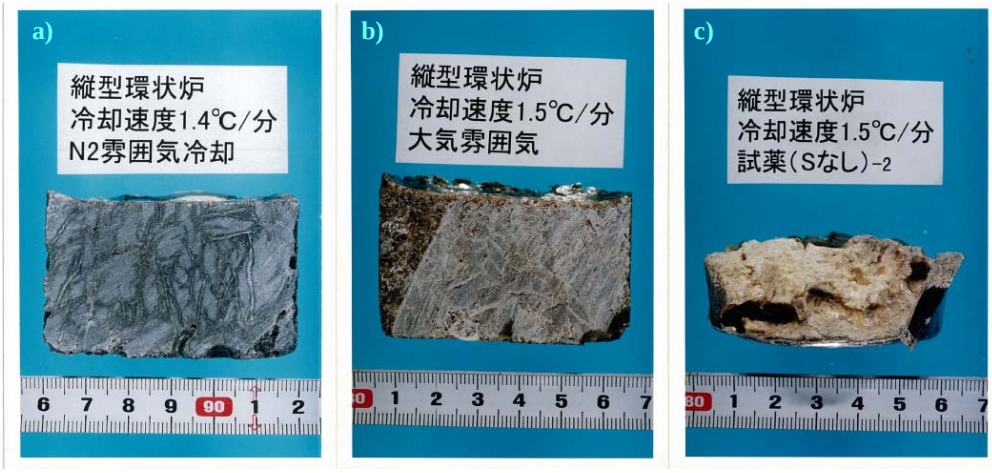


Fig.2-27. Effect of atmosphere and sulfur content on pore generation.

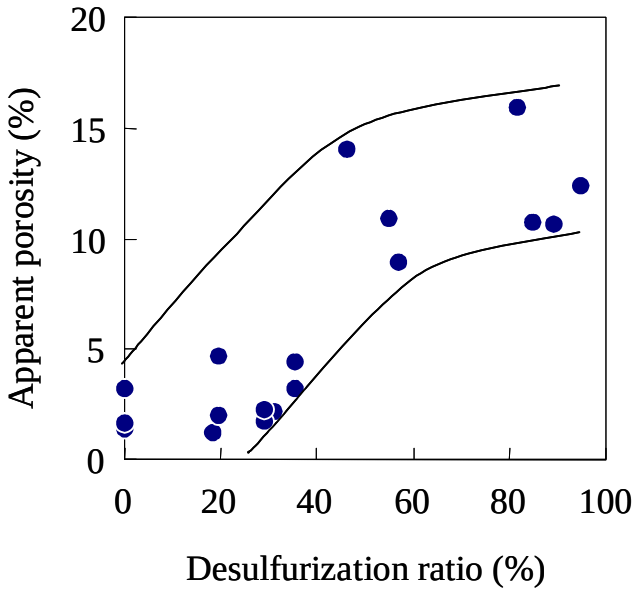


Fig.2-28. Relationship between porosity and desulfurization ratio.

Fig.2-29 には，その他の条件の影響を示した。Fig.2-29a)のスラグの溶解温度を 100K 低下し 1673K とした場合，上面とルツボ接触面周辺に気孔が見られるが，内部に気孔はない。スラグ温度の低下により，気孔生成量が低減できることがわかる。Fig.2-29b)の N_2 バブリングをしなかった場合の凝固スラグは， N_2 バブリングを行った場合に対する Fig.2-25b)の結果と同じく，徐冷スラグと同じ状態の多孔質となる。したがって，N_2 バブリングは特に気孔生成に影響を与えていない。ルツボ材質を白金ルツボからアルミナルツボに変更した場合の凝固スラグ断面を Fig.2-29c)に示す。アルミナルツボとの接触面から内部に向けて気孔が生成したように見え，白金ルツボとは気孔の状態が異なっている。

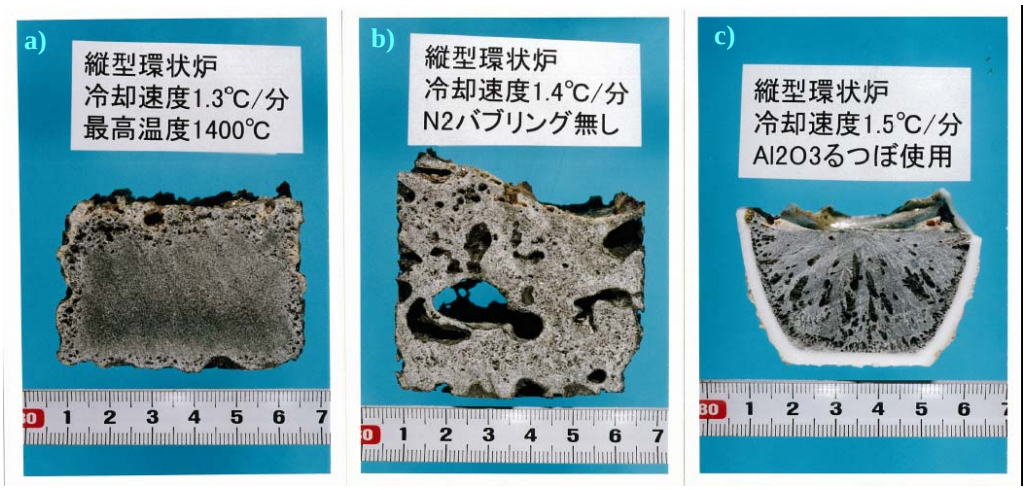


Fig.2-29. Effect of temperature and N_2 gas bubbling content on pore generation.

2.3.3 密度，吸水率に及ぼす凝固厚みの影響

溶融高炉スラグを傾斜板上に流して凝固した実験における，絶乾密度，吸水率に及ぼすスラグ凝固厚みの影響を Fig.2-30 に示す。スラグの凝固厚みが薄くなるほど，絶乾密度が大きくなり，吸水率が低下した。スラグ層厚が 60mm 以下になると絶乾比重 2.4 以上のスラグが得られるとする Futamura らの結果[6)]とほぼ同様の傾向になっている。本実験の結果から，凝固厚みを 25mm 以下にすれば，通常の冷却ヤードでは得られない絶乾密度が 2.65g/cm^3 以上，吸水率が 1.5%以下の緻密なスラグが得られることがわかった。

スラグ凝固厚みとスラグの内部の温度測定値から求めた初期の冷却速度との関係を Fig.2-31 に示す。ここで図中のプロットは傾斜板に流し初めてから 1～2 分後のスラグ内部の温度の測定値から求めた冷却速度である。同図に示すように，凝固厚みが薄くなると冷却速度が大きくなる。実測値から求めた冷却速度は，凝固厚み 25mm で約 75K/min であった。

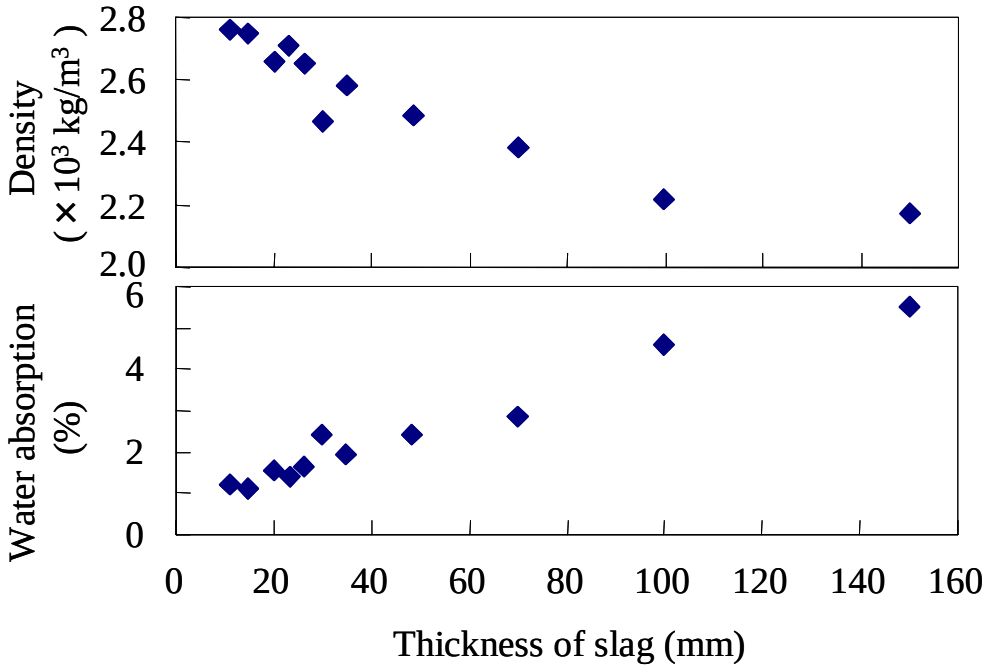


Fig. 2-30. Dependency of density in absolutely dry condition and water absorption on slag thickness.

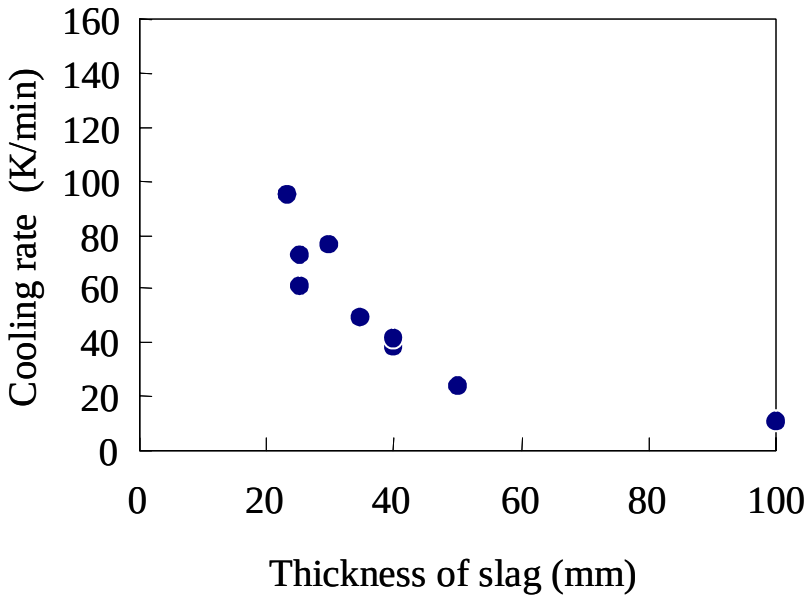


Fig. 2-31. Effect of slag solidification thickness on slag cooling rate.

2.3.4 冷却中のスラグの厚み方向温度分布

ガス発生による気泡の成長・合体を抑制するため，スラグ内部まで完全に凝固する鋳型上での保持時間を明らかにする必要がある。そこで，スラグ板状凝固実験において，鋳型上に保持する時間に対して，鋳型から落下後のスラグ破面から溶融スラグが流れ出したものは未凝固，そうでないものを凝固と判定する実験を行った。Fig.2-32 に凝固，未凝固の判定結果を示す。図中で○印は完全に凝固していたもの，●印は中心部が未凝固であったものである。Fig.2-32 から，鋳型上の保持時間が 90s では凝固厚み 24mm 以下，保持時間が 120s では凝固厚み 30mm 以下でスラグ内部まで凝固することがわかった。

鋳型に溶融スラグを流し込み，凝固後に鋳型を反転する操作を繰り返すと，3 回目では 180 度傾転しても鋳型からスラグが落下しなかった。そのとき，鋳型背面は赤熱していた。鋳型背面温度と凝固スラグが鋳型から落下した傾動角度の関係を Fig.2-33 に示す。鋳型背面温度が 925K 以下で反転した場合，傾転角度 60～120 度でスラグが鋳型から落下したが，967K 以上になると 180 度傾転しても凝固スラグは鋳型に付着し落下しなかった。ただし，鋳型に付着したスラグも，時間が経過し鋳型の温度が低下すると落下した。冷却後の板状スラグの断面を観察すると，鋳型と接触していた面から厚さ 1mm 程度はガラス質になっていた。落下しないときのスラグの鋳型接触面温度は，1000K 以上になっていると推定され，まだガラス質部分が軟化状態にあるため，鋳型に付着したと考えられる。

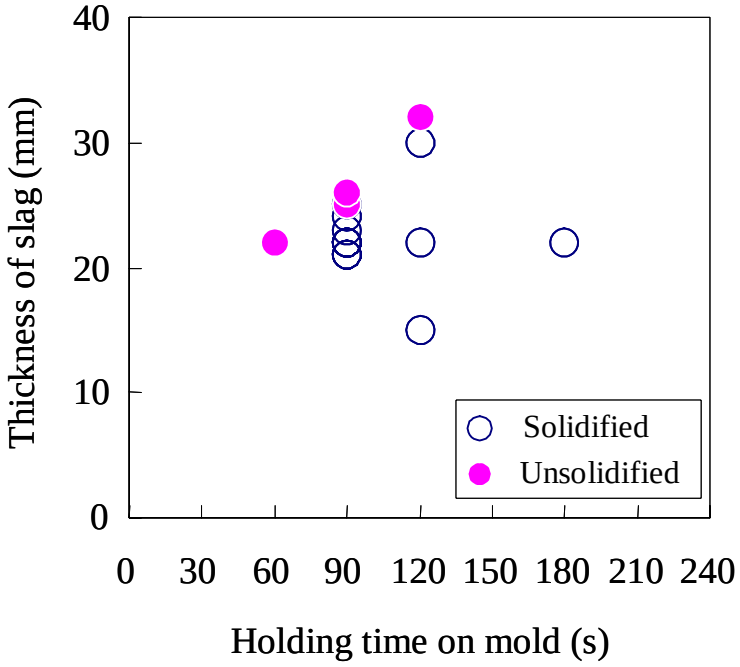


Fig. 2-32.　Effect of holding time on mold upon thickness of solidified slag.

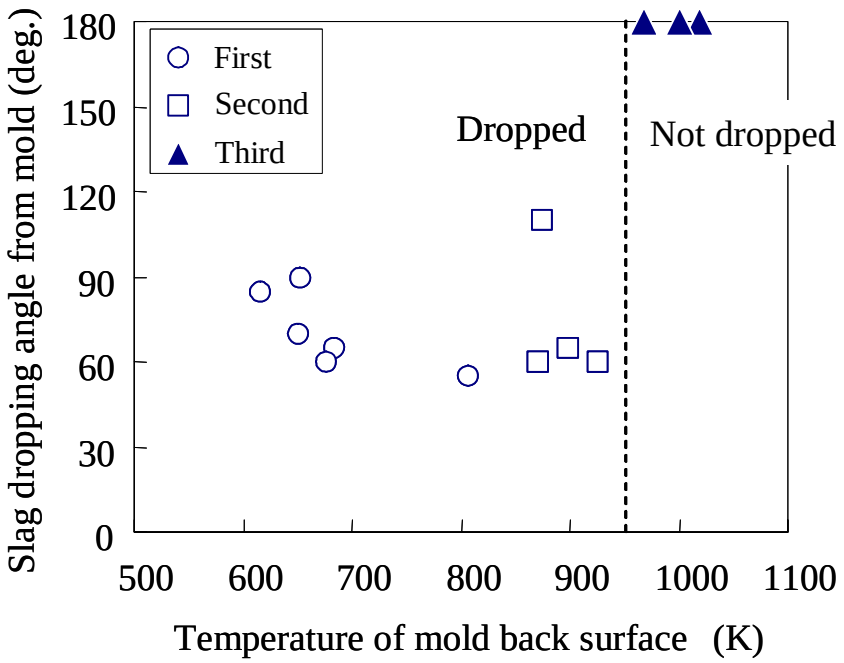


Fig. 2-33. Relationship between slag dropping angle from mold and temperature of mold back surface.

次にスラグの冷却速度に及ぼす鋳型の熱伝導度，初期温度の影響について調べた。SUS304 と SS400 の 2 種の材質の鋳型を用い, SUS304 ではスラグ注入前に鋳型を予熱した実験も行った。Fig.2-34 に鋳型への溶融スラグ注入から 90s 後の，スラグ表面から鋳型背面までの温度測定値を示す。同図に示すように，鋳型材質を変更すると熱伝導度の影響で鋳型背面およびスラグと鋳型の界面温度は異なるが，スラグ内部はほぼ同じ温度であった。また，鋳型表面温度を 464K に予熱した場合，鋳型の背面温度は 200K 程度上昇するが，スラグ内部の温度はほとんど変化しなかった。スラグの熱伝導度が小さいため，スラグ内部の冷却速度は，鋳型材質，鋳型初期温度の影響を受けない。したがって，スラグ内部の冷却速度の増加には，凝固厚みを薄くしスラグ内部の熱伝導の影響を小さくすることが最も有効である。

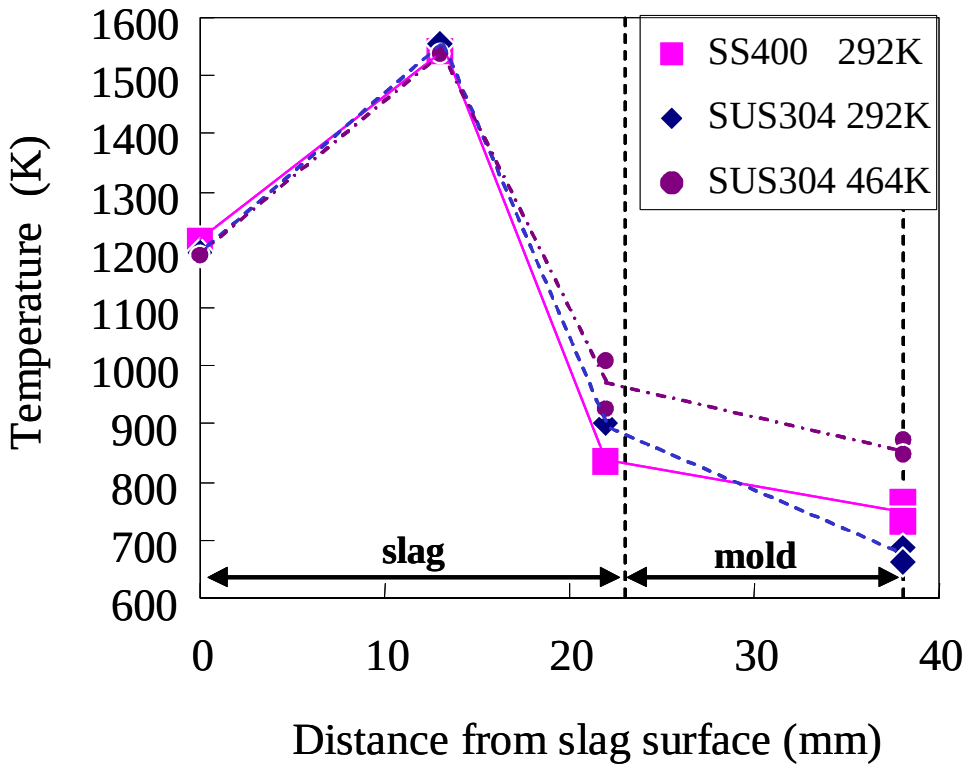


Fig. 2-34. Temperature of slag and mold at 90sec after pouring molten slag in mold.

2.3.5 スラグ板状凝固パイロット実験結果

スラグ板状凝固パイロット実験において，スラグの凝固厚みはスラグ鍋からの溶融スラグ供給速度と鋳型台車の移動速度で制御した。スラグ供給速度は，スラグ鍋の傾転速度を調整して制御した。鋳型移動速度とスラグ凝固厚みの関係を Fig.2-35 に示す。凝固厚みは±5mm 程度のばらつきはあるが，鋳型台車の移動速度とスラグ供給速度を調整して，スラグ凝固厚みを 20～30mm にできた。凝固厚みが鋳型の縁の高さの 20mm より大きくなるのは，溶融スラグが鋳型の縁を越えて鋳型から溢れる際，縁上で凝固する部分があり，その部分が縁の役割をしたためである。本パイロット設備で緻密なスラグを製造するため，スラグ供給速度を 2.0～2.5 t /min, 鋳型台車移動速度を 20m/min に設定した。その結果，本パイロット設備では，平均凝固厚みが 23.5mm の板状スラグが得られた。

スラグの凝固に必要な時間を調査するため，凝固スラグを回収し，鋳型から床面に落下した際に破面から溶融物が流れ出た形跡や落下時の衝撃で上下に 2 枚に割れたものの有無を確認した。スラグの凝固厚み，鋳型へのスラグ注入から剥離までの時間とスラグの凝固状態の関係を Fig.2-36 に示す。図中で○印は完全に凝固していたもの，●印は中心部が未凝固であったものである。Fig.2-36 から凝固厚み 25mm では，90s 間鋳型上で冷却する時間が必要であることがわかった。

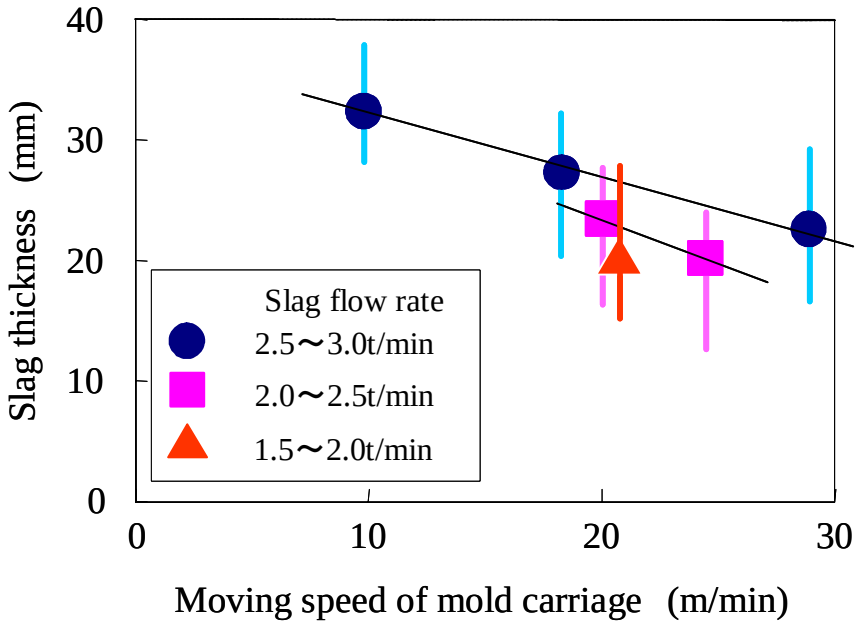


Fig. 2-35. Relationship between slag thickness and moving speed of mold carriage.

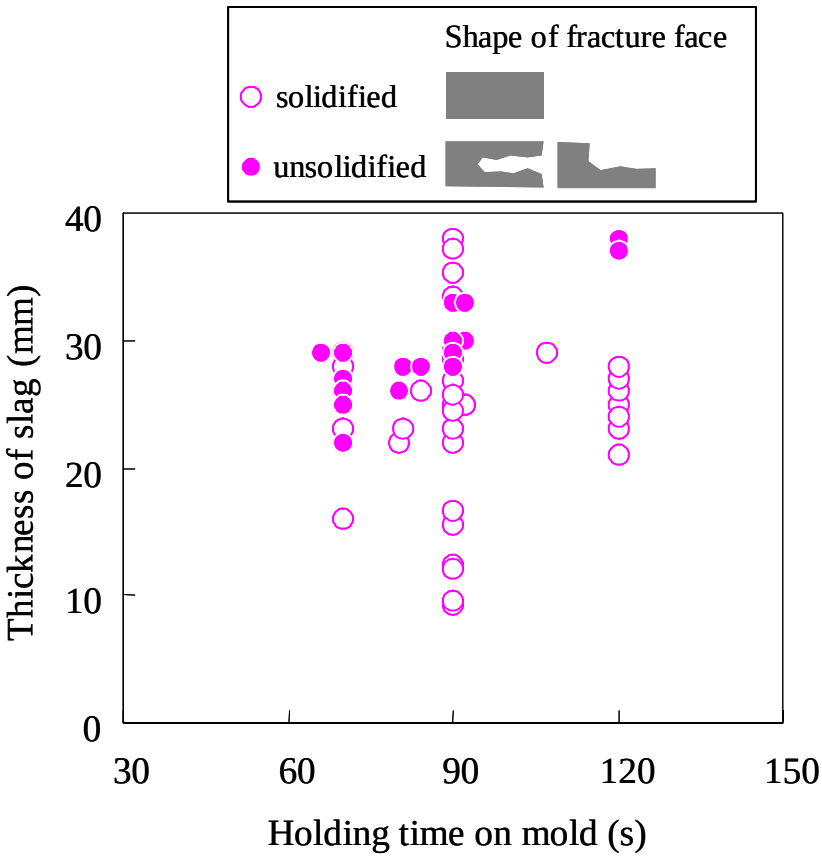


Fig. 2-36. Effect of holding time on mold upon thickness of solidified slag with pilot plant.

本パイロット設備で約 40t の板状スラグを作製した。1 枚の鋳型当たり約 120 回溶融スラグを注入したが，鋳型を反転してもスラグが鋳型に付着して剥離しないということはなかった。

スラグの冷却および鋳型の耐久性の観点から，鋳型温度の上昇とその冷却は重要である。鋳型の散水冷却を行わない場合の，溶融スラグ注入回数と鋳型表面，背面温度の関係を Fig.2-37 に示す。連続 4 回，溶融スラグを注入すると鋳型温度は 673K 程度まで上昇した。スラグの凝固厚みにバラツキがあるため，鋳型温度上昇のバラツキは大きいものの，Fig.2-37 のデータを回帰すると 2-3 式のように表すことができる。ここで，T は鋳型表面または背面の温度[K]，n は鋳型への溶融スラグの注入回数[回]である。1 回の溶融スラグ注入で鋳型表面および背面の温度は 89K 上昇する。

$$T = 88.633n + 320.556 \qquad (2\text{-}3)$$

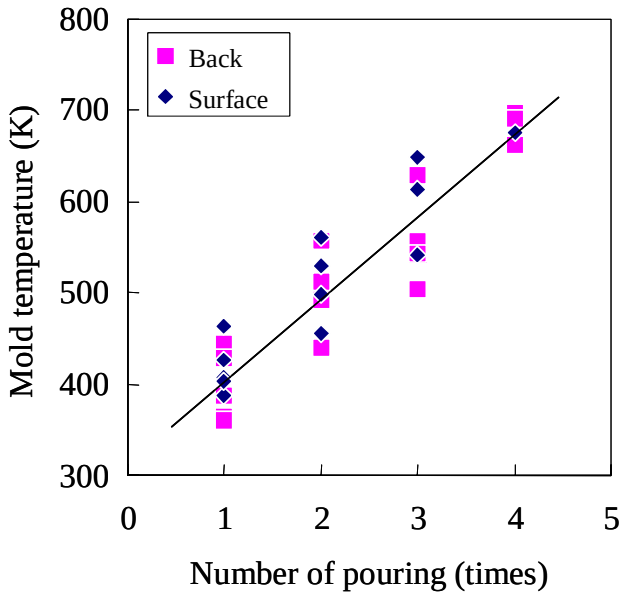


Fig. 2-37.　Change in mold temperature with number of pouring.

散水冷却による鋳型表面温度の低下については Fig.2-38 の結果が得られた。冷却水圧力を高めることにより，より大きい冷却効果を得ることができ，冷却水圧力 0.3MPa(82.6×$10^{-3}m^3$/min/本)で散水した場合の冷却能力は，以下の 2-4 式で表わすことができる。ここで，ΔT は散水 1 回当たりの鋳型背面の温度降下[K]，W は鋳型 1 枚当たりの散水量[m^3]である。

$$\Delta T = 809.35W + 5.4127 \qquad (2\text{-}4)$$

2-4 式から，冷却水圧力が 0.3MPa で鋳型を散水冷却する場合，溶融スラグ注入 1 回分の鋳型の温度上昇 89K を低下するためには，鋳型 1 枚当たり 0.103m³ の散水量が必要であると計算される。

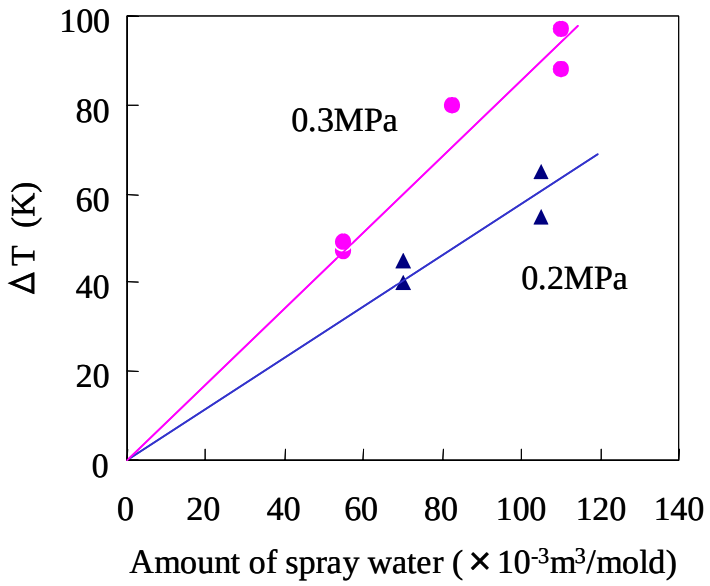


Fig. 2-38.　Effect of spray water on mold cooling.

板状に凝固したスラグの外観を Fig.2-39 に示す。通常の高炉徐冷スラグと異なり，粗大な気孔の存在は著しく少ない。鋳型へのスラグの注入を 4～6 回繰り返した場合，落下した後のスラグは山状に積み重なり，長時間赤熱した状態に保たれた。積み重なった表面のスラグは冷却速度が速いため，鋳型との接触面側に厚み 1mm 程度のガラス質部分が残り，1m 程度の高さから落とすだけで簡単に砕けた。一方，積み重なった内部のスラグは，赤熱状態から徐冷され，ガラス質であった部分も結晶質に変化し，クラックがなく，叩くと磁器質の音がする硬質のものが得られた。

板状に凝固したスラグの断面写真を Fig.2-40 に示す。Fig.2-41 の通常の高炉徐冷スラグの断面写真と比べて分かるように，粗大な気孔は著しく少ない。中央よりも上側に，大き目の気孔がいくつか見られる。鋳型上でスラグは上下から冷却され凝固するため，中央部が溶融状態にあるとき発生した気泡が浮き上がりつつ凝固するため，中央より上に気孔が多いと推定される。一方，Fig.2-41 の高炉徐冷スラグでは粒毎に気孔の大きさは異なるが，一つの粒内では気孔径がほぼ同じ大きさで，全体に分布している。

Fig. 2-39.　Appearance of plate-like solidified slag with pilot plant.

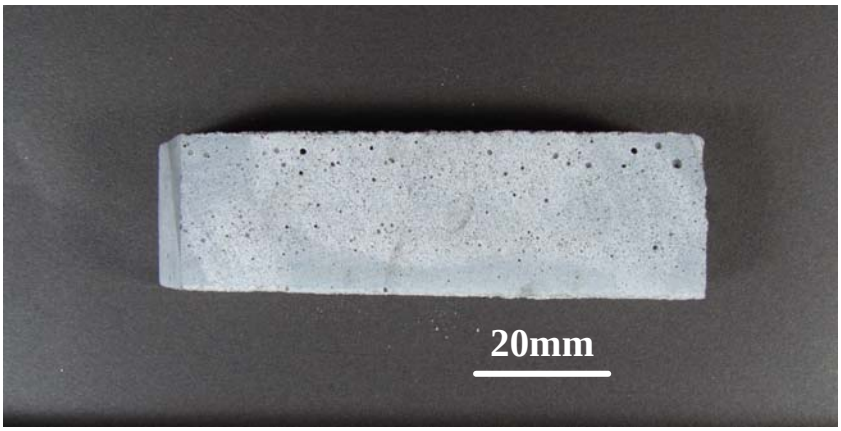


Fig. 2-40.　Cross-sectional photograph of plate-like solidified slag with pilot plant.

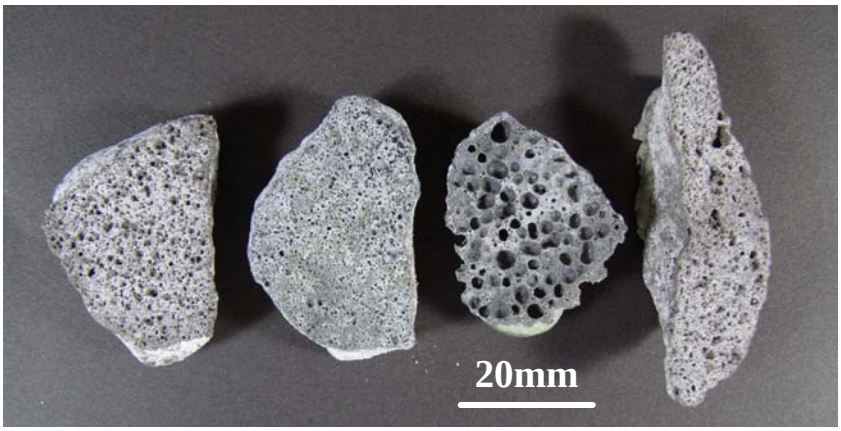


Fig. 2-41.　Cross-sectional photograph of air cooled slag.

パイロット設備で製造した板状凝固スラグ約 40t を，インパクトクラッシャーで破砕して骨材を作製した。13～5ｍｍに破砕・分級した骨材の外観を Fig.2-42 に示す。粗大な気孔はほとんど見られず，破砕した骨材は天然砕石と似た外観をしていた。

Table 2-3 にパイロット製造スラグを破砕した骨材の絶乾密度，吸水率，すりへり減量を高炉徐冷スラグ,硬質砂岩と比較して示す。破砕後の粒度が粗いほど絶乾密度が大きく，吸水率が小さくなった。これは破砕により，気孔が多く強度の小さい部分が優先的に細粒になったためと考えられる。粒径が 13～5mm の骨材は，吸水率が 0.66%，すりへり減量が 15%と従来の高炉徐冷スラグから大きく改善され，コンクリート用粗骨材，アスファルト舗装用骨材として用いられている硬質砂岩と同等の品質が得られた。

Fig. 2-42. Appearance of crushed aggregate made from plate-like solidified slag.

Table 2-3. Quality of slag aggregate made by pilot plant.

	Grain size (mm)	Density in absolutely dry condition ($\times 10^3$ kg/m^3)	Water absorption (%)	Abrasion loss (%)	Ratio after crushed (%)
Aggregate made from pilot plant slag	13～5	2.81	0.66	15.0	60.9
	5～2.5	2.76	1.08	—	17.0
	2.5～0	2.77	1.43	—	22.1
Blast furnace slag coarse aggregate	20～5	2.36～2.52	2.22～3.41	25.0～33.6	—
Asphalt concrete aggregate (Tight sands)	13～5	2.62～2.69	0.60～0.97	11.0～13.4	—

2.4 考察

2.4.1 スラグ，鋳型の伝熱解析

伝熱解析によりスラグ内部の冷却速度を検討した。本プロセスではスラグを板状に凝固するため,冷却･凝固過程での温度推移は単純な平板の非定常一次元熱伝導と考えてよい。したがって，基礎式は 2-5 式となる。

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\lambda}{\rho Cp}\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \qquad (2\text{-}5)$$

ここで，λは熱伝導度[W/(m･K)], ρは密度[g/cm^3],Cp は比熱[J/(kg･K)],T はスラグまたは鋳型の温度[K]，X は厚み方向の長さ[m]， t は時間[s]である。

Fig.2-43 に示すように，スラグ，鋳型の厚み方向をスラグで 10 分割，鋳型で 5 分割して計算を行った。ここで，大気－スラグ界面の熱伝達係数 hs，鋳型－大気界面の熱伝達係数 hm，スラグ－鋳型界面の熱抵抗 R をパラメーターとし，温度計算値が小型実験の実測値に合うようパラメーターの値を決定した。鋳型へ溶融スラグを注入した直後のスラグ表面は 1300K 以上の高温であるため，大気－スラグ界面については熱放射を考慮した。スラグ内部の対流と気孔の影響は無視した。雰囲気温度 Ta は 293K 一定とし，温度上昇はないものとした。⊿t=0.5s として，陽解法により計算した。

スラグの熱伝導度は小さく，1400K 程度で最大値を示すことが知られている。Nagata らが高炉スラグの熱伝導度を測定している [8]が，1600K 以上で 0.2W/(m･K)と極端に小さいため，この値を計算に用いると中心部の温度はほとんど低下せず，実測値と合わない。そこで本計算では 1400K 以上では Kang ら [9]の，1400K 未満では Nagata ら [8]の合成スラグの熱伝導度測定結果を基に，以下の 2-6 式，2-7 式から計算した熱伝導度λ[W/(m･K)]を用いた。

T＞1400K のとき，

$$\lambda=-5.0\times10^{-3}T+9.20 \qquad (2\text{-}6)$$

T≦1400K のとき，

$$\lambda=7.78\times10^{-4}T+1.11 \qquad (2\text{-}7)$$

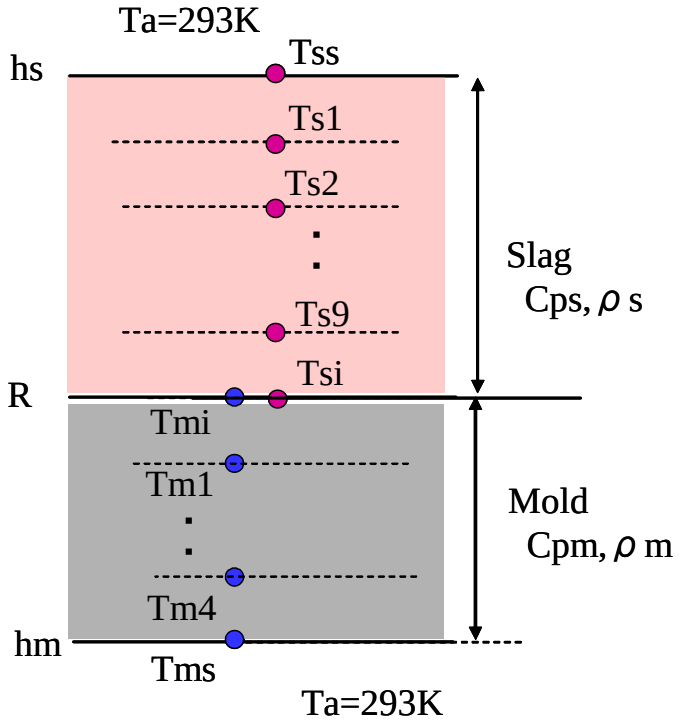


Fig. 2-43. Heat transfer calculation model of slag and mold temperature distribution.

スラグの比熱は Ogino ら [10]の高炉スラグの熱容量測定結果から，T＜1443K のとき Cp＝1.039×10^3J/(kg･K)，　1443K≦T＜1673K のとき Cp＝2.2425×10^3J/(kg･K)，1673K≦T＜1773K のとき Cp＝1.326×10^3J/(kg･K)とした。

SUS304 鋳型を用いた場合の，スラグ板状凝固ラボ実験の条件での計算結果を Fig.2-44 に示す。1673K の溶融スラグ注入から 90s 後，120s 後の計算値と実測値を示した。スラグ表面，鋳型背面の熱伝達率を h_s=30W/(m^2･K)，h_m=10W/(m^2･K)，スラグ－鋳型界面の熱抵抗を R=9×$10^{-4}$$m^2$･K/W と設定することにより，計算結果の温度を実測値とほぼ一致させることができた。スラグ－鋳型界面の熱抵抗である R=9×$10^{-4}$$m^2$･K/W は，渡辺らがモールドパウダー－銅製鋳型の温度測定結果から求めた値である R=4～5×$10^{-4}$$m^2$･K/W[11] と比べて 2 倍の値である。

ここで，計算で設定した熱伝達係数を最も近い条件と考えられる水平平板の自然対流熱伝達と比較してみる。上向き加熱または下向き冷却の場合，水平平板の自然対流熱伝達は，2-8 式が提案されている [12]。

$$Nu = 0.13(Gr\,\mathrm{Pr})^{1/3} \qquad (2\text{-}8)$$

また，下向き加熱または上向き冷却の場合，水平平板の自然対流熱伝達については，2-9

式が提案されている[13)]。

$$Nu = 0.6(Gr\,\mathrm{Pr})^{1/5} \tag{2-9}$$

スラグ表面の熱伝達係数は，2-8 式から 10W/(m²･K)と計算される。一方，モールド表面の熱伝達係数は，2-9 式から 4W/(m²･K)と計算される。実測値から得られた熱伝達係数 h_s, h_m は,自然対流熱伝達から計算される値よりも 2,3 倍大きい。これは溶融スラグ注入直後の非定常状態であるためである。

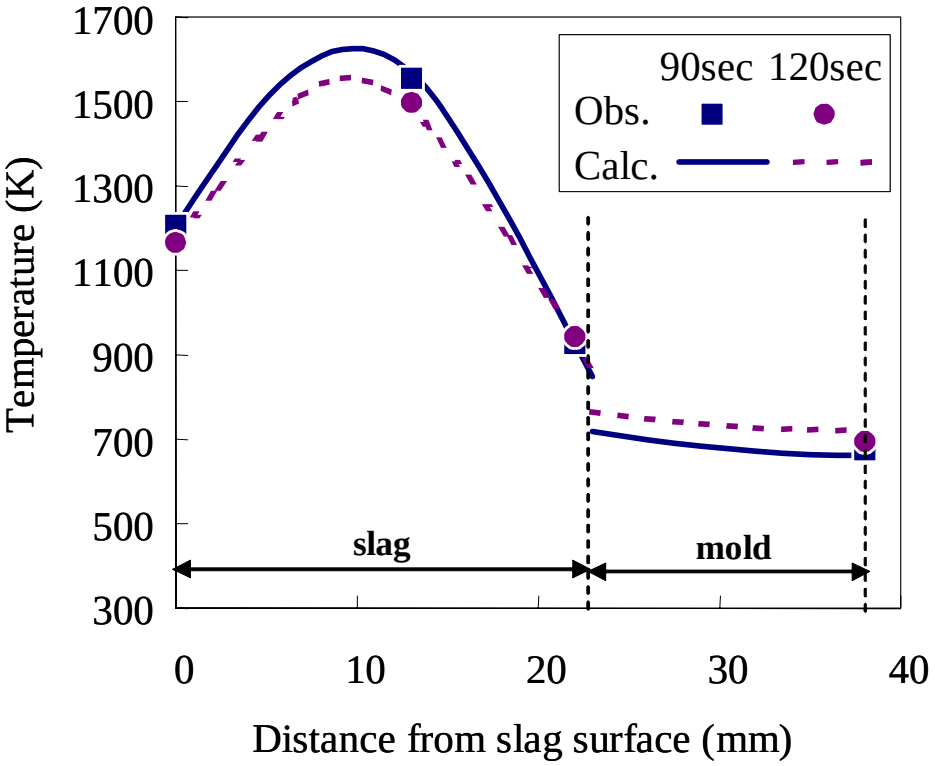


Fig.2-44. Heat transfer calculation result of slag and mold temperature distribution.

この h_s,h_m,R の値を用い，非定常 1 次元熱伝導解析モデルで計算した溶融スラグ注入から 2min 後の温度から求めたスラグの表面，中心，鋳型接触面および厚み方向の平均の冷却速度の計算結果を，Fig.2-31 の実スラグを傾斜板に流した際の温度測定結果とともに Fig.2-45 に示した。同図において，平均冷却速度は，溶融スラグ注入から 2min 後の温度分布計算値のスラグ厚み方向 11 点の平均値から求めた。Fig.2-45 に示すように凝固厚みが 25mm 以下になると，どの位置でも厚みが小さいほど冷却速度は大きくなる。また，表面，鋳型接触面の冷却速度は，凝固厚み 25mm 以上では一定値になる。中心部の冷却速度は凝固厚み 40mm 以上では冷却速度はほぼゼロになる。一方，平均冷却速度は凝固厚み

25mm 以上では，厚み増大とともに緩やかに低下する。熱電対の位置が必ずしも凝固厚みの中心ではないため，実測値は中心付近の冷却速度よりも少し高めを示している。

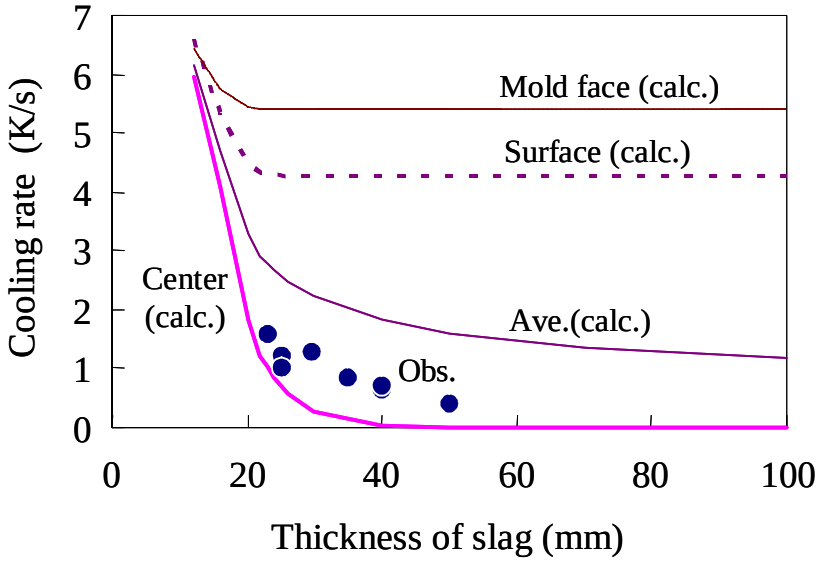


Fig. 2-45.　Effect of slag solidification thickness on slag cooling rate.

次に非定常一次元伝熱解析モデルをパイロット実験の条件に適用し，凝固厚み，保持時間から中心部の温度を計算した。計算結果を Fig.2-36 の実測値に併せて示すと，Fig.2-46 のようになる。破面から判定した凝固，未凝固の境界温度は，完全に固相になっている 1473K ではなく，1633K であった。1633K は，高炉スラグの固相率が 20%程度で，まだ完全に凝固していないが，粘度が急激に上昇し始める温度である [14)]。

本計算モデルを基に，熱伝導率の小さいスラグの冷却速度向上方法を検討した。まず，スラグ表面，鋳型背面を空冷して冷却を促進する場合を想定して，熱伝達係数 $h_s=h_m=40$～1000W/(m²･K)範囲での 90s 後,120s 後のスラグ温度を計算した。スラグ厚み 25mm の計算結果を Fig.2-47(a)に示す。同図に示すように，スラグ，鋳型表面の熱伝達係数が大きくなると，スラグ表面の温度は大きく低下するが，中心部の温度は緩やかに低下し，鋳型接触面の温度はほとんど変化しない。

凝固厚みの影響を同様に計算した結果を，Fig.2-47(b)に示す。ここで，h_s=30W/(m²･K)，h_m=10W/(m²･K)とした。同図に示すように凝固厚みが 25mm 以下になると，厚みが薄くなるとともに中心部の温度が著しく低下する。また，中心ほどではないものの，表面温度も凝固厚みが 25mm 以下になると低下するが，鋳型接触面温度はほとんど変化しない。

以上のことから，熱伝導度が 1W/(m･K)程度と小さいスラグ内部の冷却速度を増加するためには，凝固厚みを薄くすることが有効であることがわかった。

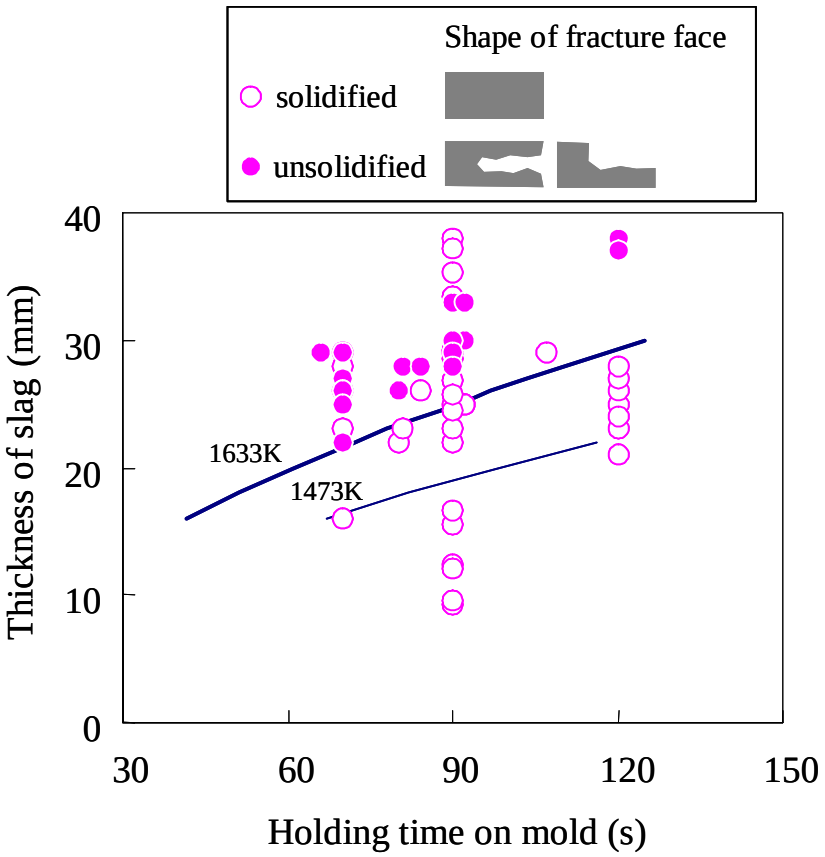


Fig. 2-46. Effect of holding time on mold upon thickness of solidified slag with pilot plant.

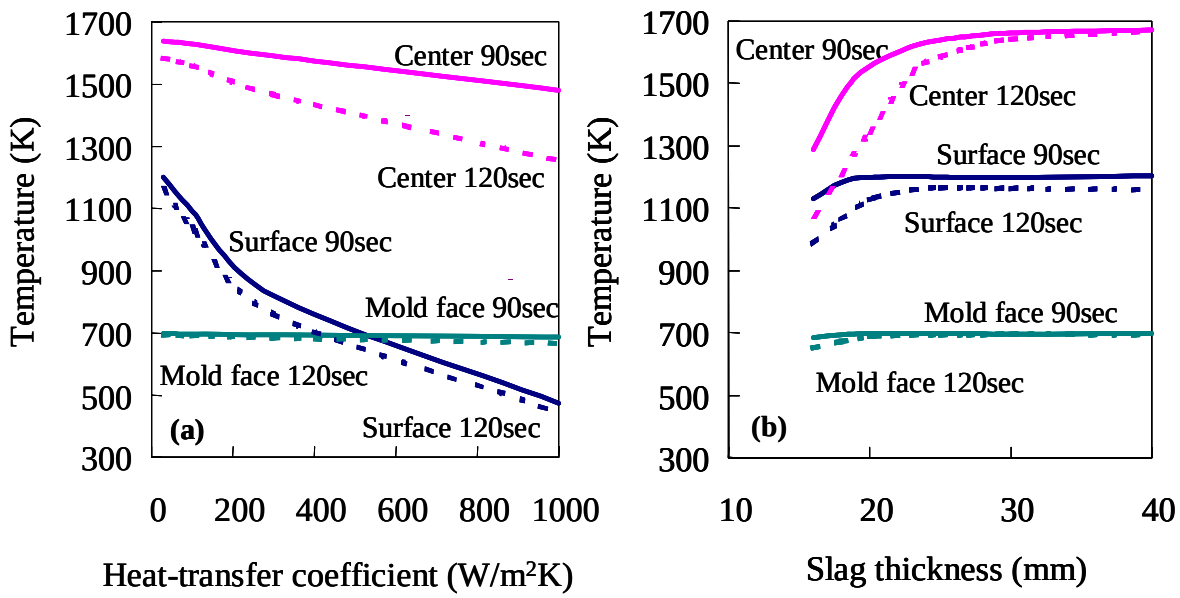


Fig. 2-47. Effect of heat transfer coefficient(a) and slag thickness(b) on slag temperature by heat transfer calculation.

2.4.2 気孔率に及ぼす冷却速度の影響

冷却ヤード回収スラグの気孔径，気孔数の測定結果から，気孔の成長による気孔率の増加が認められ，凝固厚みを薄くすることで気孔率が低減できた。このことは，スラグの冷却速度の増加が気孔率低減に有効であることを示している。

Fig.2-45，Fig.2-47(b)で示したように，高炉スラグの中心と表面で冷却速度は大きく異なるが，表面，鋳型接触面や中心部の冷却速度は凝固厚みの影響を受けにくい。表面，鋳型接触面からスラグは冷却,凝固していくが，その凝固比率が気孔率に影響する。そこで，スラグの凝固比率を示すと考えられる，厚み方向の温度分布から計算した平均冷却速度で気孔率を整理した。気孔の生成，成長には初期の冷却速度の影響が大きいと考えられるため，ここでは溶融スラグ注入から 2min 後の温度分布計算値から，2 分間の平均冷却速度を求めた。Fig.2-45 に示した傾斜板に溶融スラグを流した実験およびパイロット実験の絶乾密度の値から全気孔率 Pt を求め，凝固厚みから非定常一次元熱伝導解析モデルを用いて計算した平均冷却速度との関係を Fig.2-48 に示す。Fig.2-48 から平均冷却速度 3K/s までは冷却速度が大きくなるほど全気孔率は小さくなることがわかる。それ以上の冷却速度では，全気孔率は約 5%で一定となる。

Fig.2-26 に示したように，縦型管状炉を用いて高炉スラグ 300g を N_2 ガス雰囲気で溶解し，大気雰囲気で冷却した場合，冷却速度が 2K/min 以下の時に，通常の高炉徐冷スラグと同様の気孔が生成した。気孔率を 10%以下にするには，縦型管状炉では冷却速度が 8K/min 以上必要であった。一方，スラグ鍋から傾斜板にスラグを流して凝固する実験では， Fig.2-48 に示したように，平均冷却速度が 3K/s 以上が必要であった。

気孔の生成原因がスラグ中の硫黄の酸化であっても，スラグ中に溶解している窒素の酸化であっても，大気中の酸素との接触によりスラグ内部でガスが発生している。小型の溶解炉での実験とスラグ鍋から傾斜板にスラグを流す実験で冷却速度の影響が異なること，冷却ヤード内では上部ほど絶乾密度が大きくなっていることから，スラグと大気の接触時間，スラグ内の撹拌が，スラグ内部からのガス発生量に大きく影響し，気孔率を決定していると考えられる。溶融スラグと大気との接触状況の影響を受けるが，気孔生成原因に寄らず冷却速度の増加は高炉スラグの気孔率低下に有効であることが明らかになった。

これまでの実験，解析結果から，高炉スラグを 25mm の板状に凝固する場合のスラグの凝固と気孔の生成は，Fig.2-49 のようになっていると推定される。スラグ鍋から鋳型に注入する際，溶融スラグ流は大気中の酸素と接触し，その酸素とスラグ中の硫黄が反応し，スラグの内部から SO_2 ガスが発生し，微細な気孔が多数生成する。鋳型に注入直後（0 s）のスラグは，鋳型と接触した面が凝固し，時間とともに鋳型接触面と大気面から冷却されス

ラグは凝固する。初期に固まった部分は微細な気孔しか存在しない。中心付近に近いほど凝固が遅く，液相の多い部分では，気孔の成長，合体が生じ，気孔が大きくなる。比較的大きくなった気孔はその液相の多い部分で浮上する。よって，中心部分よりも上側に比較的大きめの気孔が残ると考えられる。120s で鋳型を反転して落下後のスラグは，高温のスラグが積層されるため，300s ではスラグ内部の温度は 1173K 程度のほぼ均一な温度になる。その時点では完全に凝固しているため，気孔の径，分布は決定されている。通常の徐冷スラグの場合，放流ヤード内の厚みは 100mm 程度あり，下にはスラグ層があるため，大気面から冷却が主であり，内部の凝固は遅くなる。凝固するまでの時間がかかるほど，ガス発生量が増加し，大きな気孔となりその量も多くなる。

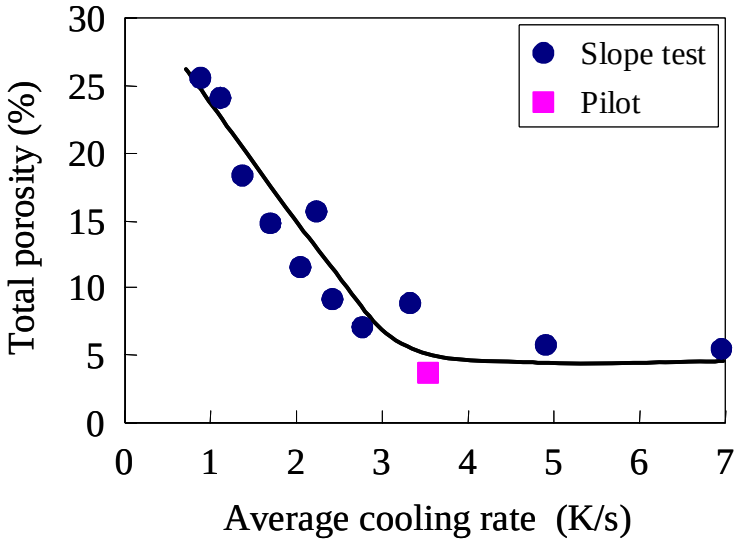


Fig.2-48. Effect of cooling rate on total porosity of slag.

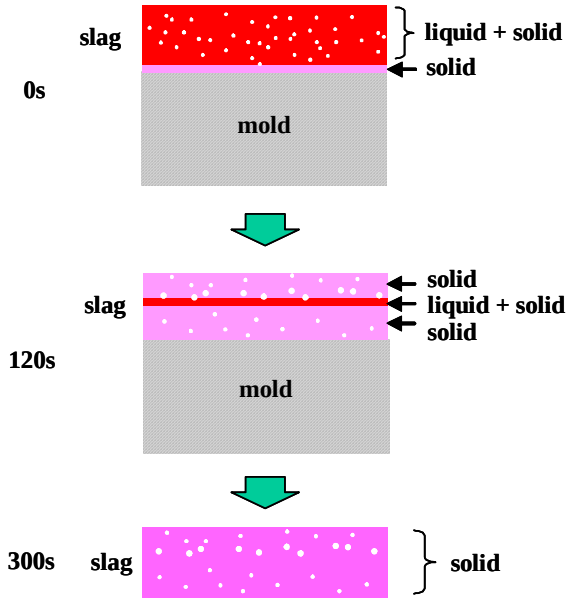


Fig.2-49. Image of pore generation in plate-like slag.

2.4.3 気孔率低減による耐摩耗性の向上

高炉徐冷スラグの絶乾密度とすり減り減量の関係を Fig.2-50 に示す。同図に示すように，絶乾密度が高くなるほどすり減り減量は小さくなる。すなわち，高密度になると耐摩耗性が向上する。すりへり減量 R_a[%]と絶乾密度 D_d[kg/m^3]との関係は，以下の 2-10 式で示される。

$$R_a = -0.0372D_d + 119.84 \qquad (2\text{-}10)$$

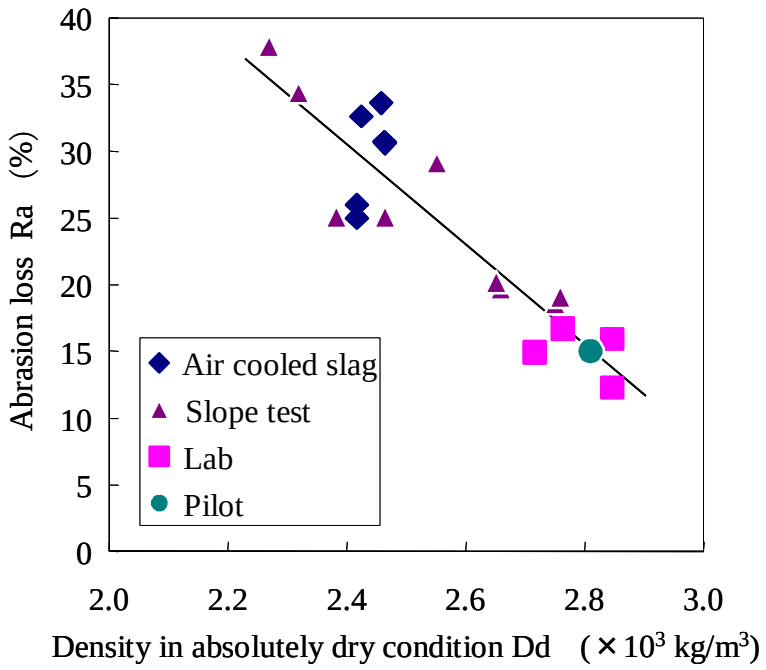


Fig. 2-50. Effect of density on abrasion resistance of slag aggregate.

耐摩耗性の向上が，気孔構造に変化によるものか，それともスラグ自身の硬度変化によるものかを明らかにするため，マイクロビッカースで硬さを測定した。パイロット製造スラグに対する硬度の測定結果を Fig.2-51 に示す。図の横軸はモールド接触面からの距離を示しており，0mm はモールド接触面，10mm はほぼ厚み方向の中央部である。同図では，モールド接触面にガラス質が残らないものを Crystal，モールド接触面にガラス質が残るものを Glass と区別して示している。Fig.2-51 に示すように，最も急冷される部分であるモールド接触面は他の部分よりも硬度が大きくなっており，ガラス質の方が高硬度である。中央部は硬度が小さい。モールド接触面を除くと，ガラス質の残らないものの方が硬度は大きい。硬度の平均値は，Hv=376 であった。越田らの高炉徐冷スラグの測定値は Hv=151～348[15]であり，パイロット製造スラグの方が若干高硬度になっている。一方，アスファ

ルト混合物の骨材に用いられる硬質砂岩の硬度は，Hv=63～986 と場所によって大きく異なっており，平均値は Hv=345 であった。すりへり減量の低下は，気孔が減少したこととスラグ自身の硬度が少し大きくなった効果によるものと考えられる。

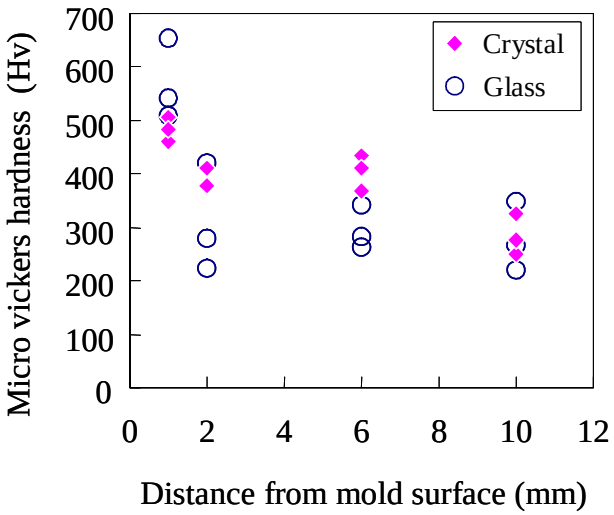


Fig. 2-51.　Micro Vickers hardness of plate-like solidified slag.

2.4.4 排水性舗装アスファルト混合物用骨材への適用

パイロット製造スラグは耐摩耗性が高いことから，アスファルト混合物の骨材への適用を検討した。排水性舗装は骨材の 80%以上に 13－5mm の 6 号砕石を配合し，骨材の残りの部分に細目砂を配合した骨材粒度が単粒度に近い舗装で，水を通過させる空隙を持つ。6 号砕石部分を,硬質砂岩砕石からパイロット製造スラグを破砕した骨材で置き換えた。

試験舗装は，JFE スチール㈱東日本製鉄所千葉地区内に施工した。Fig.2-52 に試験舗装の配置を示す。排水性舗装，密粒度舗装，再生密粒度舗装の 3 種類の舗装を，それぞれ長さ 10m×幅 5m で施工した。耐久性を比較するため，通常の硬質砂岩砕石を配合した舗装も施工した。同一種類の舗装は，同じ車線に施工した。Fig.2-53 に施工中，施工後の試験舗装の状況を示す。通常の舗装と同じく，ローラーで転圧して仕上げた。右上の舗装表層の写真から分かるように,排水性舗装はアスファルトで結合された骨材間に空隙が存在し，雨水が通過できる。

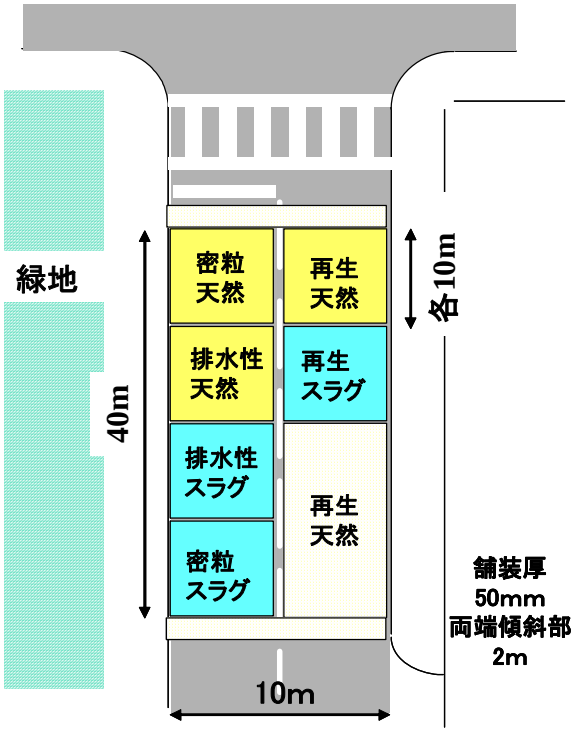


Fig.2-52.　Location of test pavements.

Fig.2-53. View of test pavements after construction.

Table 2-4 に排水性舗装材の設計配合，現場配合を示す。評価項目は，アスファルト量，密度，空隙率，フロー値，安定度，残留安定度，動的安定度である。現場配合の安定度，残留安定度，動的安定度は配合設計段階とほぼ同一で，全て目標値を満たしていた。動的安定度については，硬質砂岩配合舗装材の 7000 回/mm には及ばなかったが，現場配合の動的安定度は設計配合よりも向上し 5000 回/mm を超えた。アスファルト量は 0.3%減少した。

各舗装について 10 ヶ月間の追跡調査を行った。調査項目は，表面クラック発生量，わだち掘れ，すべり抵抗，現場透水性の 4 項目とした。排水性舗装に関する測定結果を Table 2-5 に示す。施工後 10 ヶ月を経過した時点でも，全舗装ともクラックの発生は見られず，わだち掘れもなかった。

路面が滑りやすいと交通事故が生じ易いため，路面が所要の滑り抵抗性を備えることは重要である。一般道路の滑り抵抗値は 55BPM 以上必要で，65BPM 以上あれば良好と判定される。パイロット製造スラグを破砕した骨材を用いた排水性舗装のすべり抵抗値は，施工直後で 62BPM，10 ヶ月後で 65BPM であった。

排水機能が第一の目的の排水性舗装においては，現場透水量が設計値を満足していることが重要である。パイロット製造スラグを破砕した骨材を用いた排水性舗装の施工直後の現場透水量は，1193ml/15s となり目標値である 1000ml/15s 以上の条件を満足した。

以上の結果から，板状凝固スラグを破砕して作製した骨材が，排水性舗装用骨材として使用できることを確認できた。

Table 2-4. Evaluation result of asphalt mixture for drainage pavement.

Evaluation items		Design mix proportion	Mix proportion at job site		Target value
		Pilot slag	Pilot slag	Tight sands	
Slag in aggregate	(%)	87	87	0	-
Asphalt content	(%)	4.5	4.5	4.8	-
Density	($\times 10^3$kg/m^3)	2.094	2.095	1.964	-
Void in total mix	(%)	20.3	20.3	21.2	20
Flow value	(1/m)	28	29	31	20～40
Stability	(kN)	5.42	5.50	5.98	≧3.43
Retained stability	(%)	80.6	80.4	81.9	≧75
Dynamic stability	(times/mm)	4650	5215	7058	≧3000

Table 2-5.　Result of drainage pavement after paved.

Evaluation items		Aggregate of drainage pavement		Target value
		Pilot slag	Tight sands	
Surface crack		none	none	none
Rutting		none	none	none
Skid resistance (%)	after paved	62	63	≧55
	after 10 months	65	75	―
Water permeability (ml/15s)	after paved	1193	1183	≧1000
	after 10 months	576	639	―

2.4.5 高炉スラグ連続凝固プロセス

試験舗装の結果，本研究で開発した緻密な高炉スラグをアスファルト舗装用骨材へ適用できることが確認できた。そこで，パイロット実験での緻密なスラグの製造技術の検討結果から，コンクリート用粗骨材，アスファルト舗装用骨材に適した緻密な高炉スラグを製造する工業的製造プロセスに発展させた設備を開発した。開発した回転平板鋳型式連続スラグ凝固プロセス PACSS®（Pan type Continuous Slag Solidification process）の概要を Fig.2-54 に示す。本設備は，移動台車上に鋳型 50 枚が円形に配置され，溶融スラグ注入用の樋と凝固スラグ回収用ピットおよび鋳型冷却用散水ノズルから構成されている。1 周 3min で回転し，約 2t/min で溶融スラグを供給し，厚み約 25mm に流し込み，2min 間鋳型上で冷却，凝固させることができる。2min 後に鋳型を反転してピットに凝固スラグを落下させる。その後，鋳型のみを両面から散水冷却する。

PACSS での板状スラグ製造状況を Fig.2-55, Fig.2-56 に示す。Fig.2-55 はスラグ鍋から溶融スラグを鋳型に注入し，移動する鋳型上でスラグが冷却されている状況である。溶融高炉スラグは粘度が小さいため，鋳型内を容易に広がり厚み 25mm 程度の板状に凝固される。鋳型上を蒸気が見えるが，これは鋳型のみを冷却するために散水する際に発生している蒸気である。Fig.2-56 は鋳型を反転して落下したスラグのピット内での堆積状況である。鋳型からピットに落下する際に，板状スラグは割れて積み重なる。積み重なったスラグの内部は高温に維持され，ピット内でスラグは徐冷される。冷却後，この板状スラグを破砕，分級して粗骨材を作製した。

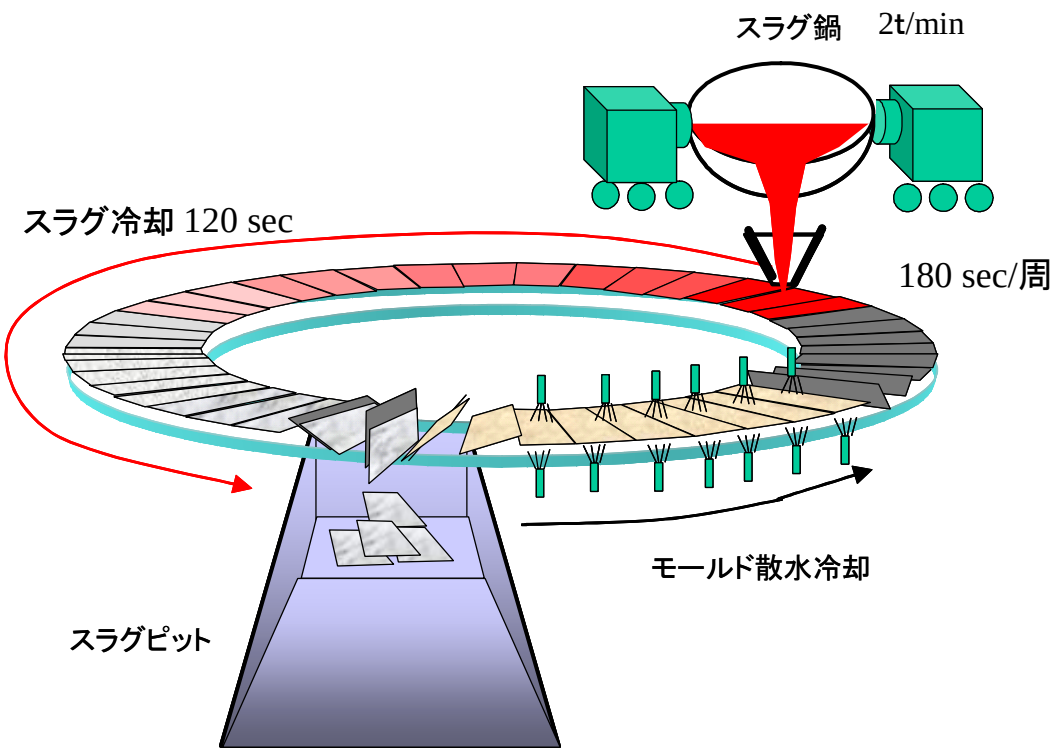


Fig.2-54.　Schematic diagram of PACSS®.

Fig.2-55.　View of operational aspect of PACSS®.

Fig.2-56.　Solidified slag with PACSS®.

2.5 結言

高炉徐冷スラグ中の気孔の生成条件を調査し，気孔率を低減する凝固条件を検討した。さらに低気孔率の高炉徐冷スラグを製造する方法を検討した。その結果，以下の結論を得た。

1) 高炉徐冷スラグ中の気孔は，気孔率が高いほど径が大きく，数が少なくなる。気孔率低減のためには，気孔の成長の抑制が必要である。
2) 高炉スラグの熱伝導度が小さいため，スラグ内部の冷却速度は遅い。スラグ内部の冷却速度を大きくするためには，凝固厚みを薄くすることが有効である。
3) 平均冷却速度の増大により，高炉徐冷スラグの気孔率を低減できる。
4) 気孔率が低下して密度が増加すると，高炉徐冷スラグの耐摩耗性は向上する。
5) 低吸水率の高炉徐冷スラグを製造する方法として，鋳鋼製鋳型に溶融スラグを注入し，120s 程度の短時間で 20～30mm の板状に凝固する方法を開発した。本方法で製造した板状スラグを破砕，分級し，吸水率が 1 %以下，すりへり減量が 15%の緻密で耐摩耗性の高いスラグ骨材が得られた。
6) 試験舗装を施工し，平均凝固厚み 23.5mm の板状凝固スラグを破砕して作製した骨材が，排水性舗装用骨材として使用できることを確認した。

以上の結果を基に，低気孔率の高炉徐冷スラグの大量製造プロセスとして，回転平板鋳型式高炉スラグ連続凝固プロセス PACSS®を開発した。

参考文献

1) Y.Akaji, M.Yokosaka, K.Shoji, M.Ogawa and T.Mizobuchi：*JSCE Annual Meeting*, 55（2000）V-430.

2) Y.Inoue, H.Yoshida, N.Umeo and T.Mizobuchi：*Concrete Journal*,38(2000)No.8,56.

3) H.Vom Ende,K.Grebe and E.Hofmann : *Stahl und Eisen*, 84(1964)23,1511.

4) W.A.Archibald, L.A.Leonald and A.M.A.Mincer: *J. Iron Steel Inst.*, 200(1962)113.

5) W.Fix, A.Moradoghli-Haftwani and K.Schwertdfeger :*Arch.Eisenhuttenw*, 46(1975)6,363.

6) E.Futamura, A.Okamoto, A.Niida, H.Ito, A.Hoshino and I.Monna：*Seitetsu Kenkyu*, 301(1980),13355.

7) K.Nagata, M.Susa and S.Goto：*Tetsu-to-Hagane*, 69(1983),1417.

8) K.Nagata and S.Goto：*Proc. 2nd Int. Symo. On Metallugical Slags and Fluxes*, (1984),875.

9) Y.Kang and K.Morita : *ISIJ Int*., 46(2006),420.

10) K.Ogino and J.Nishiwaki：*Physical and chemical Data book for Iron-and Steelmaking*, (2006), 350.

11) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T.Shiomi : *Tetsu-to-Hagane*, 83(1997),115.

12) T.Fujii and H.Imura：*Int. J. Heat Mass Transfer*, 15(1972), 755.

13) T.Fujii, H.Honda and I.Morioka：*Int. J. Heat Mass Transfer*, 16(1973), 611.

14) T.Koshida, T.Ogasawara and H.Kishidaka：*Tetsu-to-Hagane*, 67(1981),1491.

15) T.Koshida, T.Ogasawara and S.Ito：*Tetsu-to-Hagane*, 67(1981),S746.

第 3 章　高炉水砕スラグの密度および粒度を制御する冷却条件の検討

3.1 緒言

本章では，高密度かつ大粒径の水砕スラグ製造を目的に，密度および粒度に及ぼす水砕条件の影響について検討した。水砕スラグは，Fig.3-1 のように数 mm 径の細粒状で，内部に多数の閉気孔を有するガラス質の発泡体である。

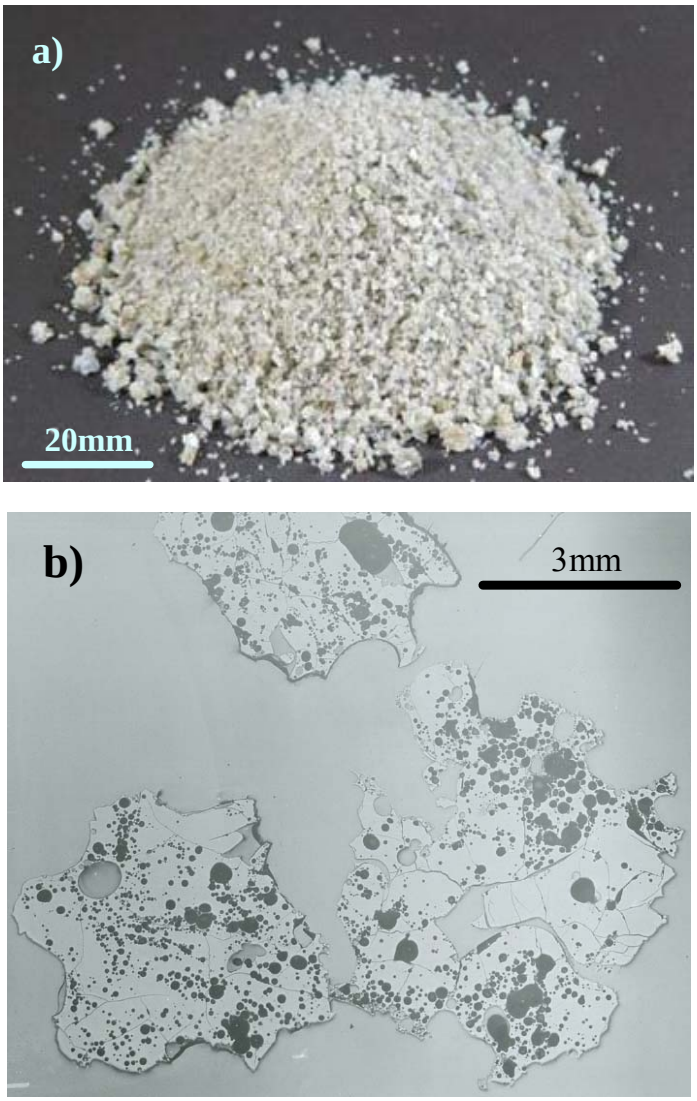


Fig. 3-1.　Water granulated slag. a) Appearance, b) Cross sectional photograph.

水砕スラグ内部の気孔量を低減し高密度にするためには，溶融スラグから冷却，凝固する過程で内部からガスを発生させない必要がある。熱伝導度の小さいスラグの冷却，凝固速度を向上するためには，粒径を小さくするほど有利である。言い換

えると，粒径が大きくなると冷却速度は低下し，気孔率が大きくなる。水砕スラグをコンクリート用細骨材として利用する場合は，角張っている部分を丸くする磨鉱処理が行われる。磨鉱処理により，クラックや脆弱な部分が砕かれ強度が向上し，角が取れることで充填性が向上して単位容積質量は大きくなる。したがって，粒径の小さい細骨材は通常のセメント向け水砕スラグから磨鉱処理を行うことで容易に製造できる。一方，磨鉱処理によって粒径が小さくなるため，従来のセメント向け水砕スラグから粒径の大きい細骨材を製造することは難しい。高密度の状態で粒径を大きくする水砕スラグの製造方法は確立されておらず，新たに開発する必要がある。

水砕スラグの平均粒径を求める式としては，Sano ら[1] が低融点合金，および高炉スラグを用い実験室規模で実験し，粒径の推定式を見出している。しかしながら，Sano らの推定式では，スラグ温度，水温の影響は考慮されていない。

本研究では，実験室規模で溶融高炉スラグの水砕実験を行い，スラグ温度，冷却水温度，ノズル形状が密度，粒径に及ぼす影響を調査した。その結果，水砕スラグの密度および粒径へのノズル形状の影響を見出した。そこで，水砕設備で種々の孔配置のノズルを適用し，水砕スラグの密度および粒度に及ぼすノズル孔径，孔間隔の影響を確認した。

実際の水砕スラグ製造においては，スラグ流量，スラグ温度は出銑中に刻々と変化し，それに伴い水スラグ比，冷却水温度も変化する。水砕スラグの品質に及ぼすこれらの製造条件は多変数であり，その各変数が相互に影響している。このように多くの条件が関与する場合の当該目標と，それらの諸条件の間の相関関係を検討する手段として，ニューラルネットワークによる解析手法がある。鉄鋼関係の物性値とそれを支配する要因との相互関係を明らかにするため，溶融酸化物の粘度[2]，表面張力[3]，脱硫能[4] 等について，ニューラルネットワークの手法を利用した推算が試みられている。ニューラルネットワーク計算によると，多変量の入出力値を精度良く回帰演算でき，回帰結果から新たな条件の結果を予測できる。そこで，ニューラルネットワーク計算により，水砕スラグの単位容積質量，粒径の推算を試みた。そして，水砕スラグの密度，粒度に及ぼす溶融スラグおよび冷却水の諸条件の影響を推定した。

これらの結果を基に，従来の水砕スラグ製造設備では得られない，単位容積質量 1.40×10^3kg/m^3 以上，平均粒径 2mm 以上の高密度かつ粗粒のコンクリート用細骨材原料となる水砕スラグを製造する設備を開発した。本章では上述の基盤的検討と開発経緯について詳述する。

3.2 実験方法

3.2.1 水砕スラグ品質の調査方法

水砕スラグの製造におけるスラグ温度，水温，スラグ流量，水スラグ比と粒度，密度の関係を調査するため，出銑中一定時間毎に水砕スラグサンプルを回収した。同時に出銑時間中の製造データを収集した。

水砕スラグサンプルの回収は，JFE スチール㈱東日本製鉄所千葉地区第 6 高炉の水砕スラグ製造設備で実施した。水砕スラグ製造設備の概要を Fig.3-2 に示す [5]。本設備は，水砕スラグを作製し搬送する吹製函，コールドランナー，撹拌槽，脱水機，コンベア，製品槽と冷却水を循環する吹製ポンプ，温水槽，冷却塔から構成される。高炉鋳床に設置された吹製函において，スラグ樋から落下する溶融スラグ流を高圧水で吹き飛ばして粒状化する。粒状化したスラグは水と共にコールドランナーを流れ，撹拌槽から脱水機に入り，横型円筒状の回転ドラムフィルターで脱水される。脱水後はコンベアで製品槽に装入され，さらに脱水される。

水砕製造条件と粒度，密度の関係を調査するためのスラグサンプルの回収は，脱水機出側の排出コンベアと輸送コンベアの間に設置されたサンプリング装置で行なった。サンプルは，スラグ流出開始からは 20min 毎に，20kg 採取した。サンプル回収と同時に，スラグ温度，吹製水の流量と温度，撹拌槽の温度，ベルトコンベア上水砕スラグ輸送量の各データを収集した。スラグ温度は，溶融スラグが吹製水に吹き飛ばされる直前の，スラグ樋からの流出するスラグ表面の温度を，放射温度計で測定した。水スラグ比は，吹製水流量とベルトコンベアで秤量した水砕スラグ輸送量から算出した。

JIS A 1104 骨材の単位容積質量及び実積率試験方法により，単位容積質量を測定し，水砕スラグの密度を評価した。JIS A 1102　骨材のふるい分け試験方法により粒度分布を測定し，水砕スラグの平均粒径を算出した。

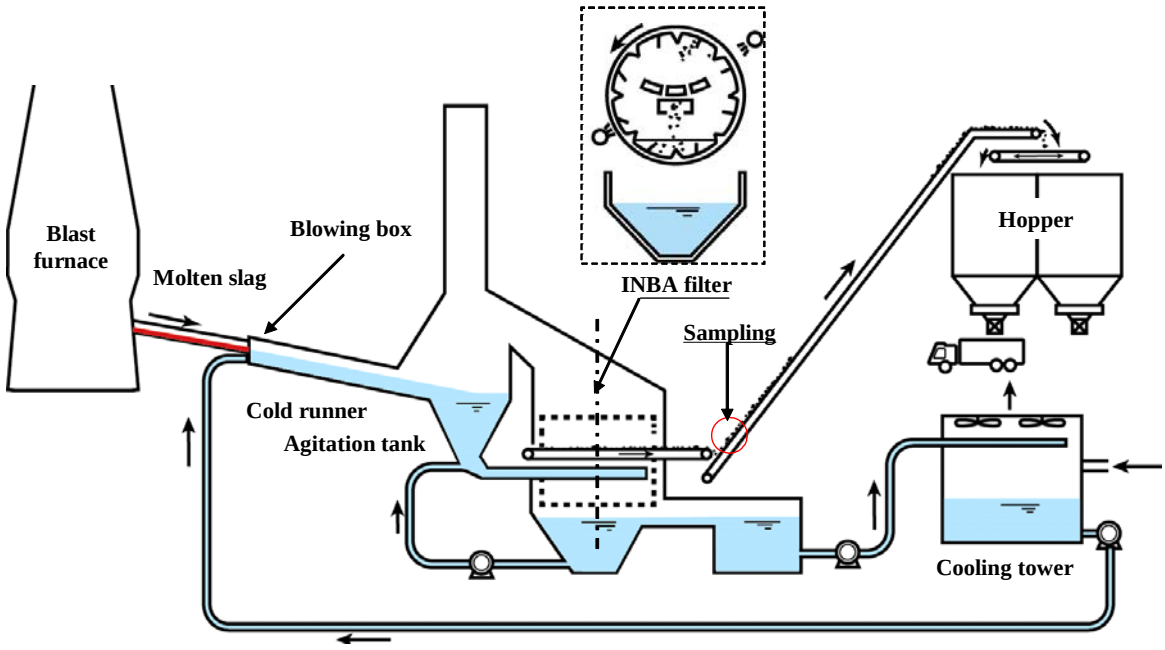


Fig. 3-2.　Schematic diagram of slag water granulation system.

3.2.2 水砕スラグ製造実験方法

水砕設備では，出銑開始からの時間に伴い高炉出銑孔から流出するスラグ流量，スラグ温度が変化する。そのため，水砕スラグの粒度に及ぼす水スラグ比，水温等の影響を独立して評価することは難しい。そこで，水砕スラグの粒度，密度に及ぼす溶融スラグ温度および冷却水温度の影響を検討するため，Fig.3-3 の水砕実験装置を作製した。本装置は 50kW の高周波誘導溶解炉と冷却水タンク，昇圧ポンプ，ノズル，コールドランナー，回収槽から構成される。溶解炉の底から流出する溶融スラグを水流で吹き飛ばし，水と共にコールドランナーを流して回収槽に落下させて冷却する。

溶解用ルツボは，外径 240ｍｍ，内径 200ｍｍ，深さ 250ｍｍの黒鉛製を用いた。高周波誘導加熱により，カーボンルツボを加熱し，その発熱で水砕スラグ 5kg を溶解した。水砕スラグの気孔生成にはスラグ中の溶解 N 濃度の影響が大きいため，溶解時の雰囲気ガスは窒素とした。

スラグは 1673～1823K まで昇温し，30 分以上保持した。その後，ストッパーを引き上げ，ルツボ底の 10ｍｍΦの孔から，溶融スラグを水砕樋上に流出させた。スラグの流出時間は約 1min であった。水砕樋の片側に設けた冷却水噴射用ノズルから，樋に接する直前のスラグ流に，冷却水を吹き付けて水砕した。水砕実験の状況を Fig.3-4 に示す。粒状化したスラグは，水流と共に回収槽内に貯水した冷却水

内に落下するが，この時点ではまだ赤熱した高温の状態であった。

冷却水圧力は，昇圧ポンプで昇圧し，0.03～0.20MPa の範囲に調整した。冷却水温度は，タンクに貯水した水に直接水蒸気を吹き込んで加熱し，303～353K に調整した。溶融スラグの水砕終了後，回収槽内の網を引き上げて，水砕スラグを回収し，383K で 12 時間以上乾燥後，粒度分布，単位容積質量を測定した。

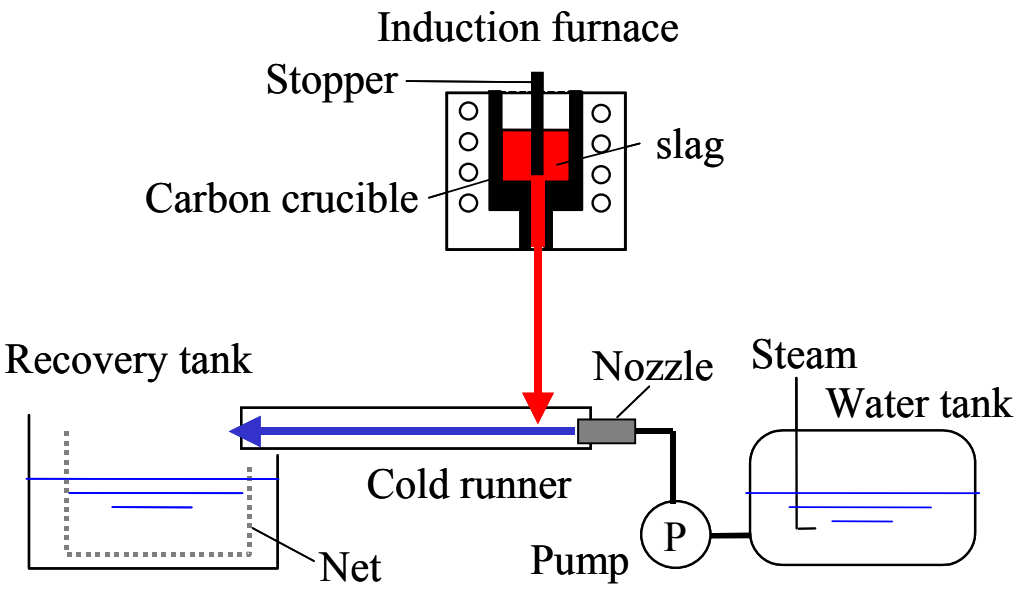


Fig. 3-3. Schematic diagram of experimental apparatus to make water granulated slag.

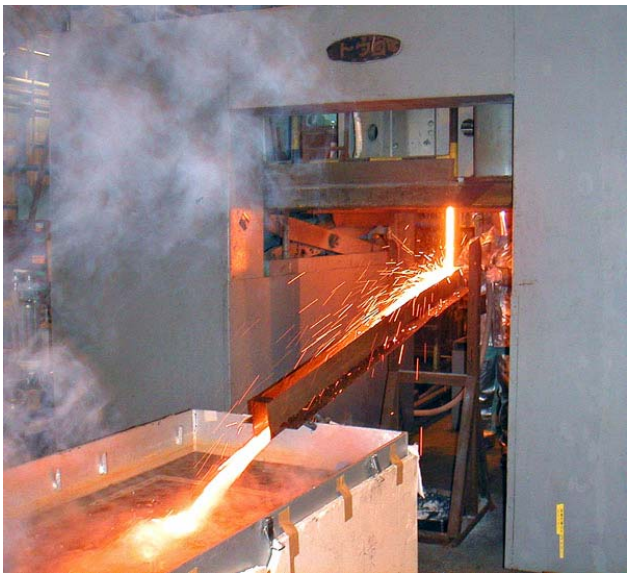


Fig. 3-4. View of laboratory scale water granulation experiment.

ノズル形状の影響を検討するため，Fig. 3-5 に示す多孔ノズル，スリットノズルを用いた。白抜きの部分がノズル孔で，ノズルから噴出した水流がノズル形状を維持させるため孔の奥行きは 40mm とした。多孔ノズルでは，孔径を 2～5mm，孔間隔を 5～12mm，スリットノズルでは幅 30mm，高さ 4mm とした。

一部の実験では,気孔生成原因である溶融スラグ中の N 濃度を低下させるため，添加材による脱 N を試みた。スラグ中 N を除去するため，熱分解により CO_2 を発生する石灰石とドロマイトを添加する実験を行い，単位容積質量に及ぼす影響を調査した。これらはスラグ中に溶解すれば CaO,MgO になり，元来高炉スラグに含まれる成分である。従来，酸化鉄を投入して気泡生成を抑止する方法が実施されていることから，比較として FeO 試薬を添加する実験も実施した。

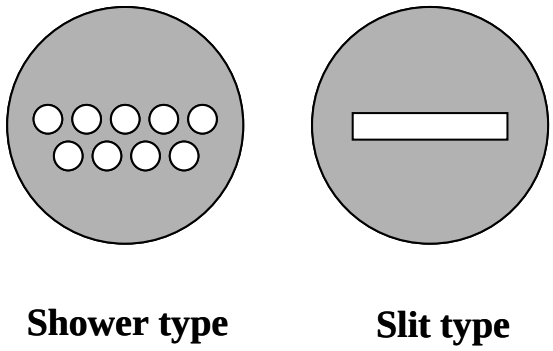


Fig. 3-5.　Shapes of nozzles used in laboratory scale experiment.

3.2.3 水砕設備でのノズル形状変更実験方法

水砕実験装置の実験結果を受け，水砕スラグ製造設備でノズル形状を変更する実験を実施した。水砕スラグ製造設備ではノズル部分は吹製函と呼ばれ，多孔またはスリット形状の孔を持つノズルプレートが取り付けられている。このノズルプレートの孔の径，配置，数を変更することにより，平均粒径，単位容積質量が制御できるかどうかについて調査した。Fig.3-6 のように孔の直径を D[mm]，孔の中心の間隔を L[mm]として，D と L を種々変更した。また，ノズルの開口面積を調整することで，冷却水流速を調整した。本実験においても，水砕開始から 20 分毎にサンプルを約 20kg 採取した。

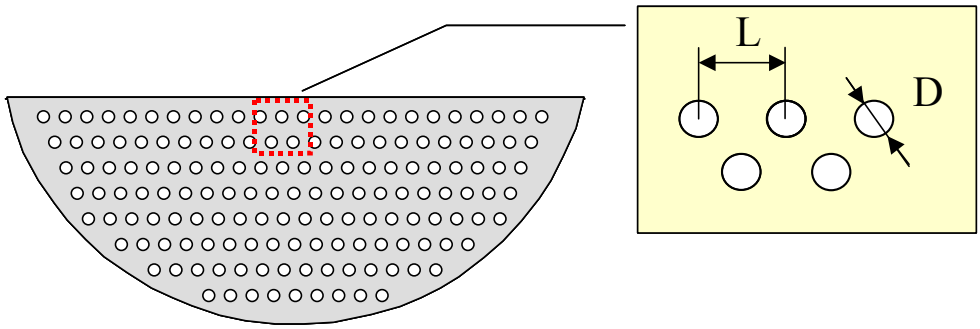


Fig. 3-6.　Shape of nozzle used in slag water granulation system.

3.3 実験結果

3.3.1 水砕製造条件と品質の関係

1 回の出銑中におけるスラグ温度，水温，スラグ流量，水スラグ比（重量比）と水砕スラグの単位容積質量，平均粒径の経時変化の例を，Fig.3-7 に示す。同図から，出銑初期はスラグ流量が少なく，スラグ温度も低く，出銑後期になるほどスラグ流量が多くなり，スラグ温度も高くなることがわかる。これは，出銑初期は出銑孔の径が小さく，高炉内下部に溜まった溶銑が優先的に出銑孔から排出されることから，スラグ流量が少ないためである。時間の経過と供に出銑孔が拡大し，スラグ流量は増加し，水スラグ比が小さくなっていく。スラグ流量の影響を受け，スラグ温度，冷却水温度は，初期には低く，後半には徐々に高くなった。水砕スラグの単位容積質量は，出銑初期に大きく，後期は小さくなった。一方，水砕スラグの平均粒径は，後半若干大きくなった。

水砕直前のスラグ温度と水砕スラグの単位容積質量の関係を Fig.3-8 に示す。同図から，1673K を超えるとスラグ温度の上昇と共に単位容積質量は低下することがわかった。スラグ温度が 1673K 以下では，単位容積質量は 1.4×10^3kg/m^3 でほぼ一定であった。

Fig.3-7 から，水砕スラグの粒度に最も相関があるのは，冷却水温度であった。冷却水温度と水砕スラグの平均粒径の関係を Fig.3-9 に示す。同図に示すように，冷却水温度が高いほど水砕スラグは粗粒になった。水砕スラグの単位容積質量と平均粒径の関係を Fig.3-10 に示す。同図から，水砕スラグは，粗粒では低密度で，細粒では高密度になることがわかる。即ち，粗粒になる条件と高密度になる条件は相反するものとなる。

高密度の細粒や，低密度の粗粒を選別することはできるが，高密度かつ粗粒の細

骨材を製造することは，現状の水砕スラグ製造設備では困難で，特別な条件を作る必要がある。

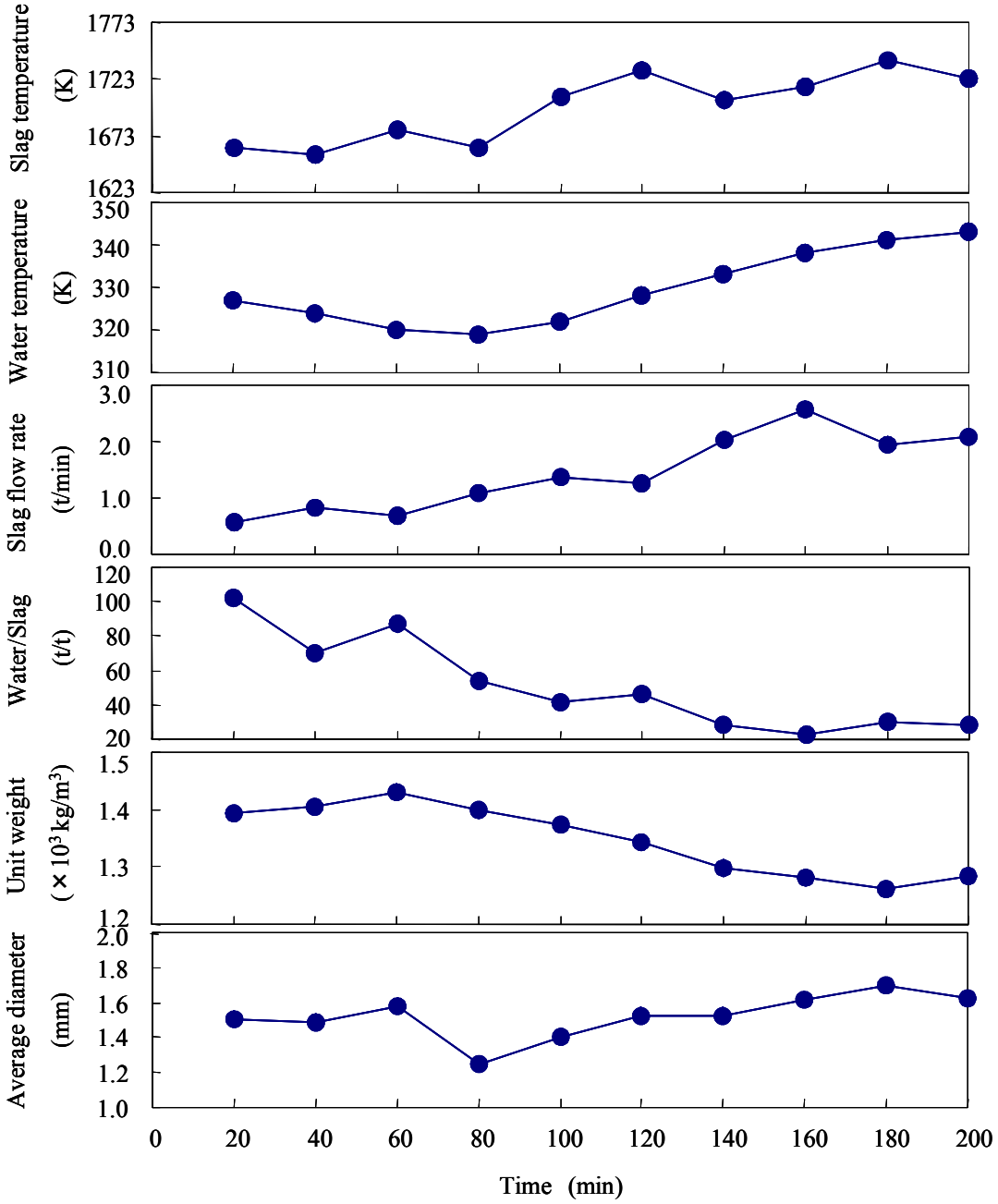


Fig. 3-7. Change in conditions and qualities of granulated blast furnace slag with time in a tap.

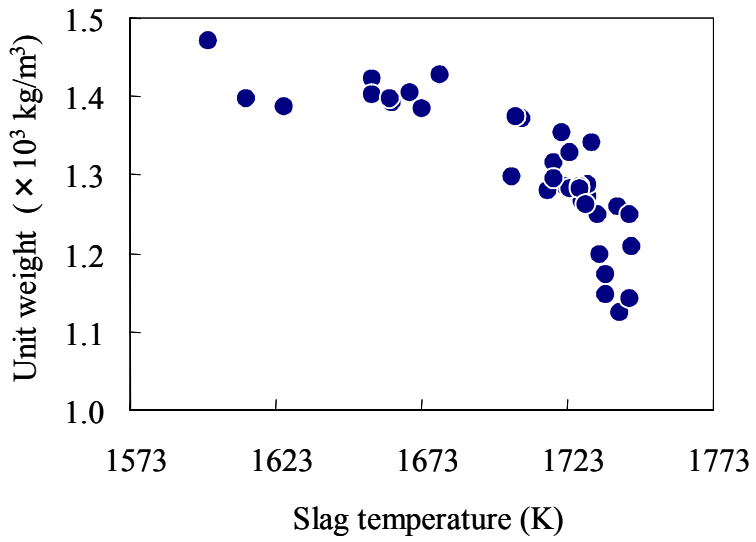


Fig. 3-8. Relationship between unit weight of water granulated slag and slag temperature.

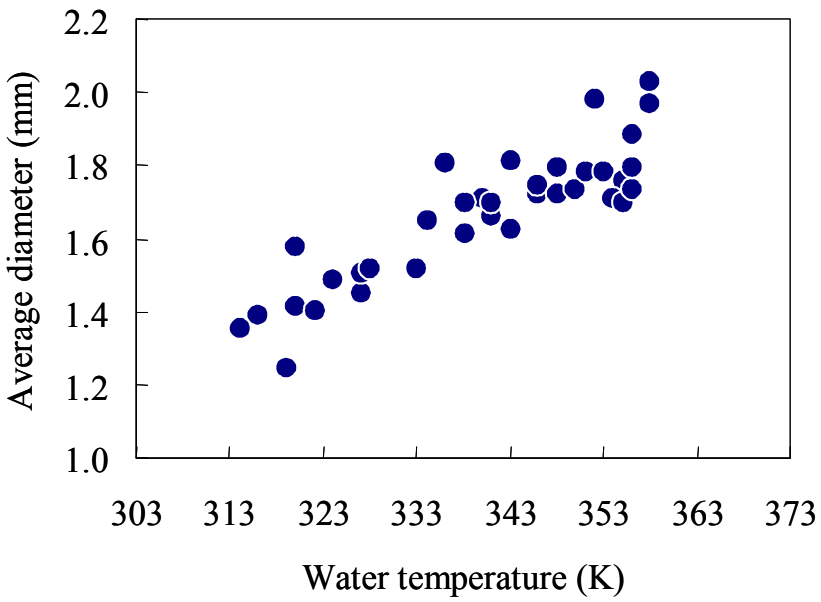


Fig. 3-9. Relationship between grain size of water granulated slag and cooling water temperature.

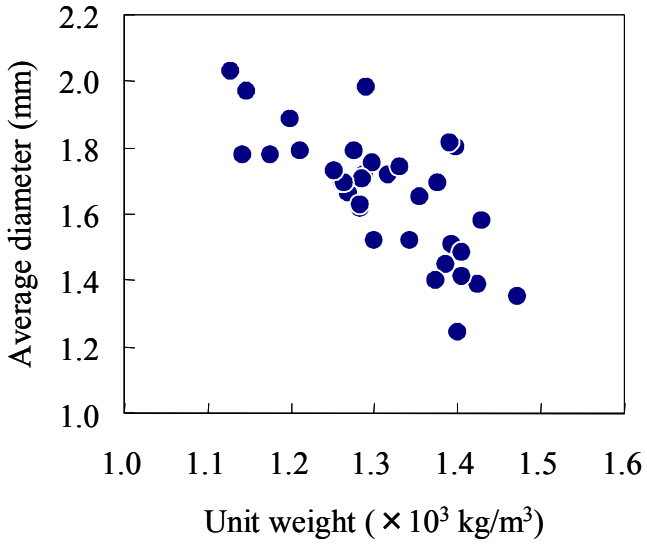


Fig. 3-10. Relationship between grain size and unit weight of water granulated slag.

Monna らは，水砕スラグ中の気孔生成原因は，スラグ中の溶解Nと水蒸気の反応によるものと結論している [6]。そこで，スラグ樋を流れる溶融スラグに鉄棒を浸漬し，急冷ガラス化して採取し，スラグ中N濃度を分析した。急冷サンプルと同じタイミングで溶融スラグ温度の測定と水砕スラグの回収を行なった。

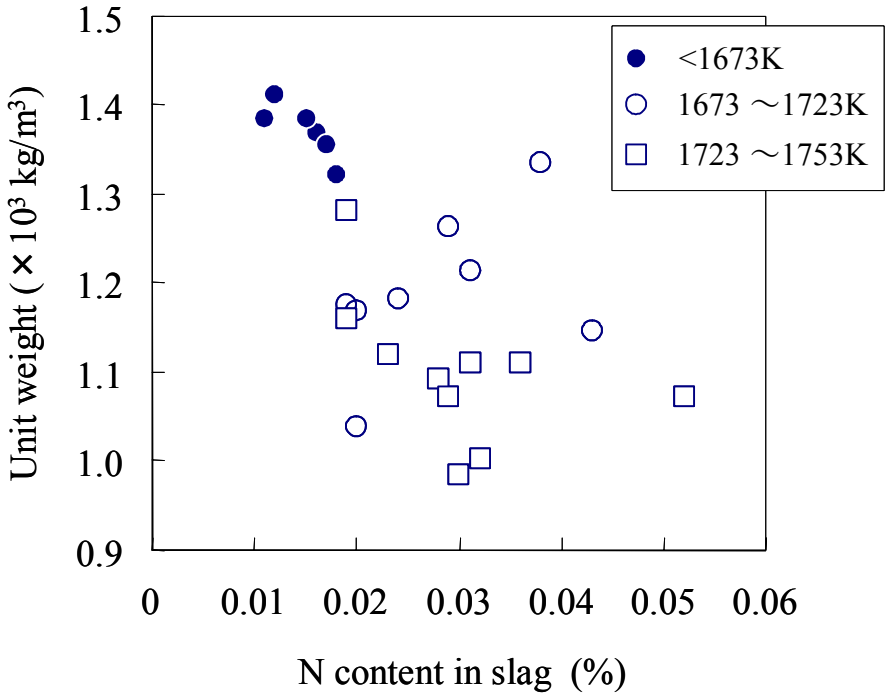


Fig. 3-11. Effect of N content in molten slag on unit weight of water granulated slag

急冷スラグ中N濃度と水砕スラグの単位容積質量との関係を Fig.3-11 に示す。N濃度 0.02%未満，スラグ温度 1673K 未満では，N 濃度が低下すると単位容積質量は増加している。しかし，N 濃度が 0.02% 以上では N 濃度と単位容積質量には明確な関係がない。同図から，むしろスラグ温度で層別できる可能性があり，密度に及ぼす影響は，N 濃度よりもスラグ温度の影響が大きいと考えられる。

3.3.2 スラグ温度，冷却水温度の影響

水砕スラグの単位容積質量，平均粒径に及ぼすスラグ温度の影響を調べた水砕実験装置の実験結果を Fig.3-12 に示す。ノズル形状や水温で絶対値に差はあるが，スラグ温度が 1773K から 1673K に 100K 低下すると，単位容積質量が 0.1～0.2×10^3kg/m^3 増加し，同時に平均粒径が 0.2～0.7mm 増加した。Fig.3-12 に示すように，φ4mm×9 孔のノズルよりもφ8mm×3 孔のノズルの方が，水砕スラグの単位容積質量が大きくなった。水砕スラグの平均粒径に関しては，スラグ温度が低くなるとφ4mm×9 孔のノズルの方が大きくなる傾向であった。

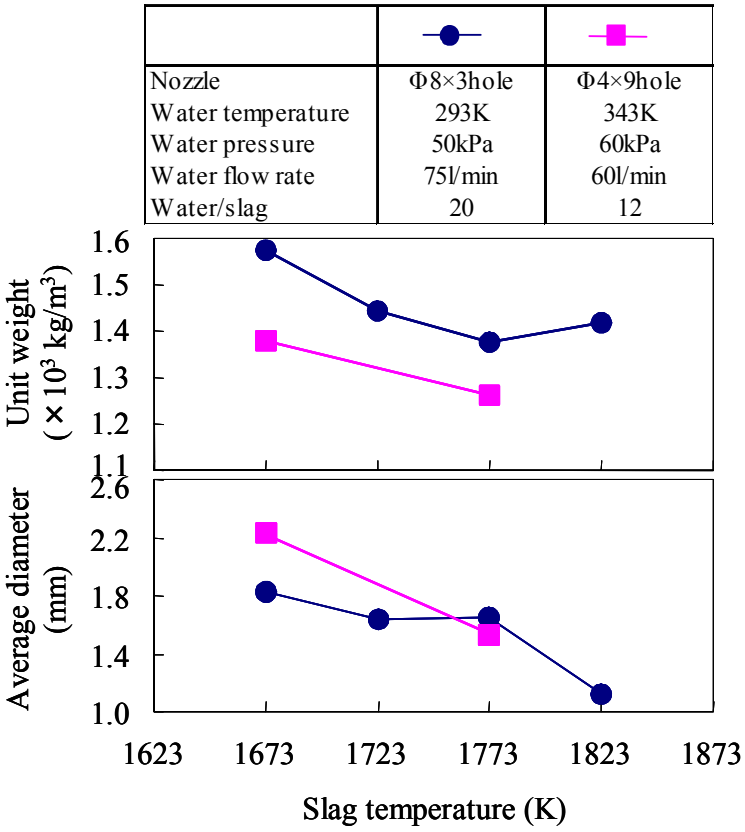


Fig. 3-12. Effect of slag temperature on grain size and unit weight of water granulated slag.

Fig.3-13 に，水砕実験装置での実験における水砕スラグの単位容積質量，平均粒径に及ぼす冷却水温度の影響を示す。スラグ温度は 1673K 一定の条件で実験した。同図から冷却水温度が高いほど粗粒になるが，逆に単位容積質量は低下することがわかった。冷却水温度が 20K 低下すると，単位容積質量が 0.05～0.25×10^3kg/m^3 増加し，平均粒径は 0～0.3mm 小さくなった。φ8mm×3 孔，φ4mm×19 孔，φ3mm×35 孔の 3 つのノズルを比較すると，Fig.3-13 に示すように φ4mm×19 孔のノズルが最も水砕スラグの単位容積質量が大きく，平均粒径が大きくなった。

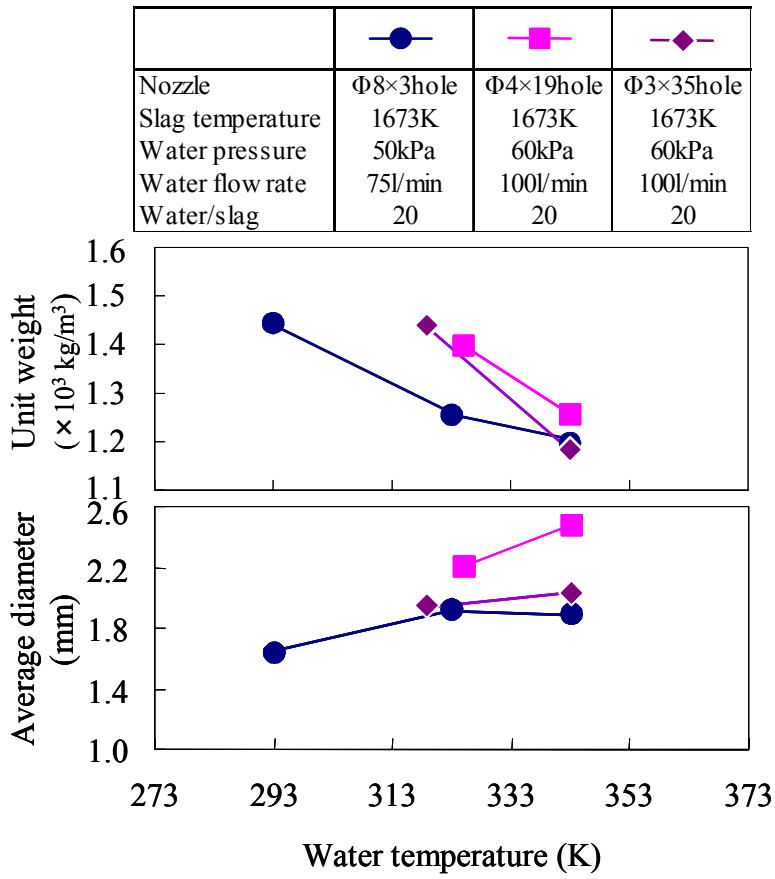


Fig. 3-13. Effect of water temperature on grain size and unit weight of water granulated slag.

3.3.3 ノズル形状の影響

ノズル形状の影響を検討するため，水砕実験装置でスリット形状，シャワー形状のノズルを用いて実験した。実験条件は，スラグ温度 1673K，冷却水圧力 60kPa，冷却水温度 343K，冷却水流量 60l/min，水スラグ比 12t/t で一定とした。

ノズルの直径 D[mm]とノズル孔間隔 L[mm]との比である D/L と単位容積質量，

平均粒径の関係を Fig.3-14 に示す。スリット形状のノズルの場合は，低密度かつ細粒になった。平均粒径は，D/L=0.5 が最も粗粒になっている。単位容積質量については，D/L の最適値は明確ではない。

実験中の溶融スラグと水が衝突している状況を，目視及びビデオで観察した結果から，次のことが言える。スリットノズルの場合，スラグと水が衝突するとスラグが粒状になり勢いよく飛び散る。吹き飛ばされたスラグ粒は，水流に取り込まれずに，水流上を飛ぶものが多く見られる。一方，シャワー状ノズルの場合，スラグ粒は水流の中に取り込まれて，コールドランナーを流れて行く。溶解炉から流出した溶融スラグ流は，水と衝突する位置では直径が 3～4mm 程度になっており，孔の間隔が 4mm までは最上段のノズルからの水流と必ず衝突するが，それ以上では衝突しない場合がある。そのため，スラグ流の径に対する D/L に最適値があるものと推定される。

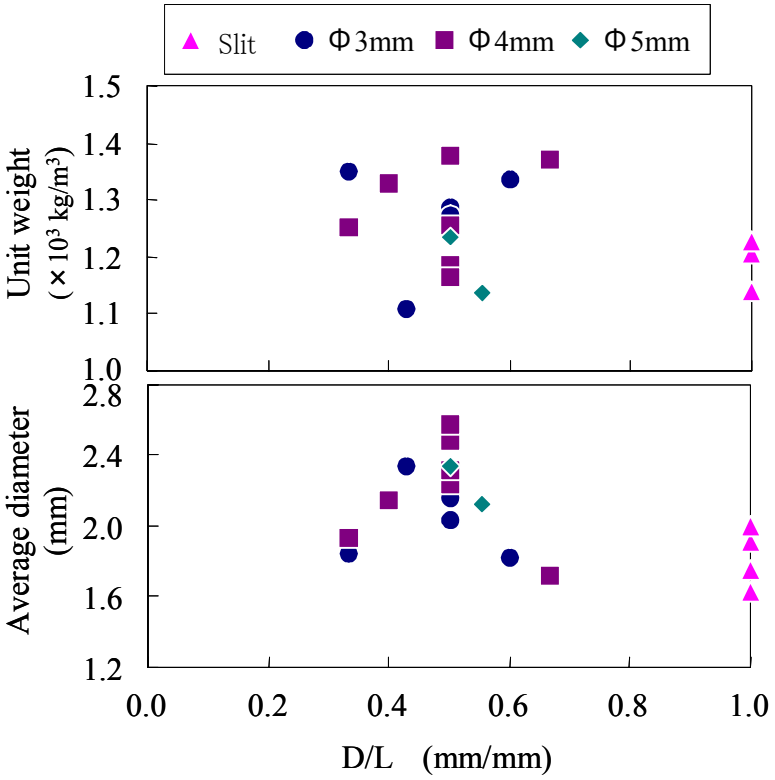


Fig. 3-14. Effect of nozzle shape on grain size and unit weight of water granulated slag.

3.3.4 密度に及ぼす炭酸化物，酸化鉄添加によるスラグ脱 N の影響

気泡生成抑止のため，炭酸化物および酸化鉄添加によるスラグの脱 N を検討した。スラグ温度は 1723K，水温は 293K で水砕した。添加材の投入前と投入後にス

ラグ中に鉄棒を浸漬して急冷したサンプルを回収した。

単位容積質量に及ぼす炭酸化物および酸化鉄添加量の影響を Fig.3-15 に示す。石灰石は FeO と同様に，添加量を増加するほど単位容積質量が増加したが，ドロマイトの添加は効果がなかった。添加前の N 濃度は 0.025～0.027%で，FeO を 3%添加すると N 濃度は 0.001%まで低下したが，石灰石 3 %の添加では 0.014%と脱 N 量が小さかった。

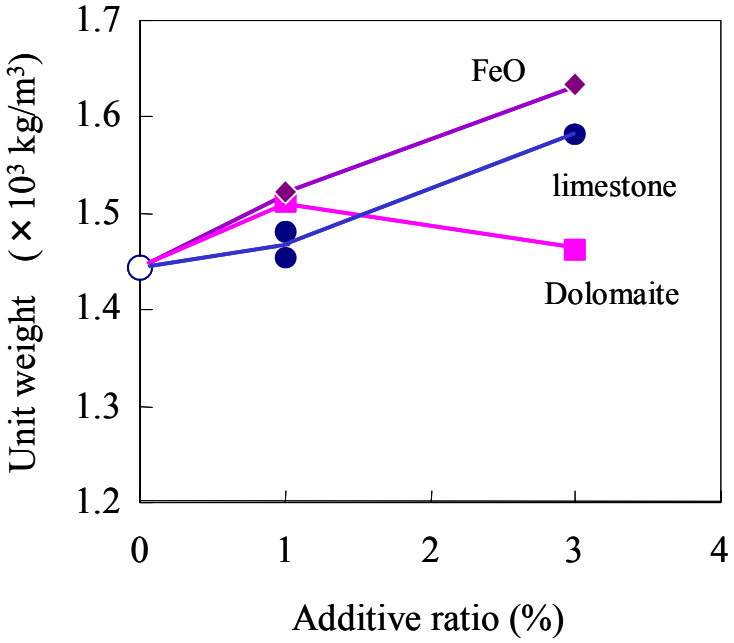


Fig. 3-15. Effect of added material on unit weight of water granulated slag.

3.3.5 水砕設備でのノズル変更実験結果

スリット形状，シャワー形状で孔径，孔間隔を変更したノズルを実機水砕スラグ製造設備の吹製函に取り付け，水砕スラグを製造した。

単位容積質量と平均粒径の関係を，多孔ノズルとスリットノズルで比較した結果を Fig.3-16 に示す。図中の右上に点があるほど，粗粒かつ高密度の水砕スラグが製造できることになる。水砕実験装置の結果と同様，多孔ノズルと比べスリットノズルでは，単位容積質量，平均粒径が共に低下した。

多孔ノズルで，孔径 D,孔間隔 L と冷却水流速の影響を調べた結果を Fig.3-17 に示す。水砕スラグの単位容積質量は，孔径 D が 20mmΦの方が，35mmΦよりも大きくなった。水砕スラグの平均粒径は，冷却水流速が低速の方が粗粒になる傾向であった。同図から，D20mmΦ-L45mm ノズルを用い，冷却水流速が 11m/s の条件

の場合が，最も粗粒かつ高密度の水砕スラグが得られることがわかった。ただし，単位容積質量が 1.4×10³kg/m³ 以上，かつ平均粒径が 2mm 以上の水砕スラグが得られる条件は見つからなかった。

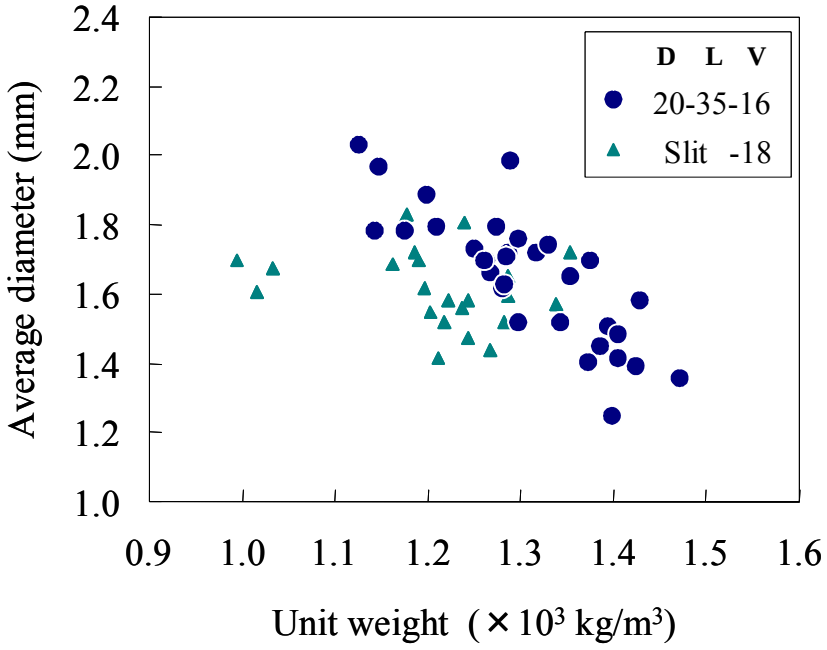


Fig. 3-16. Effect of nozzle shape on quality of water granulated slag in water granulation system.

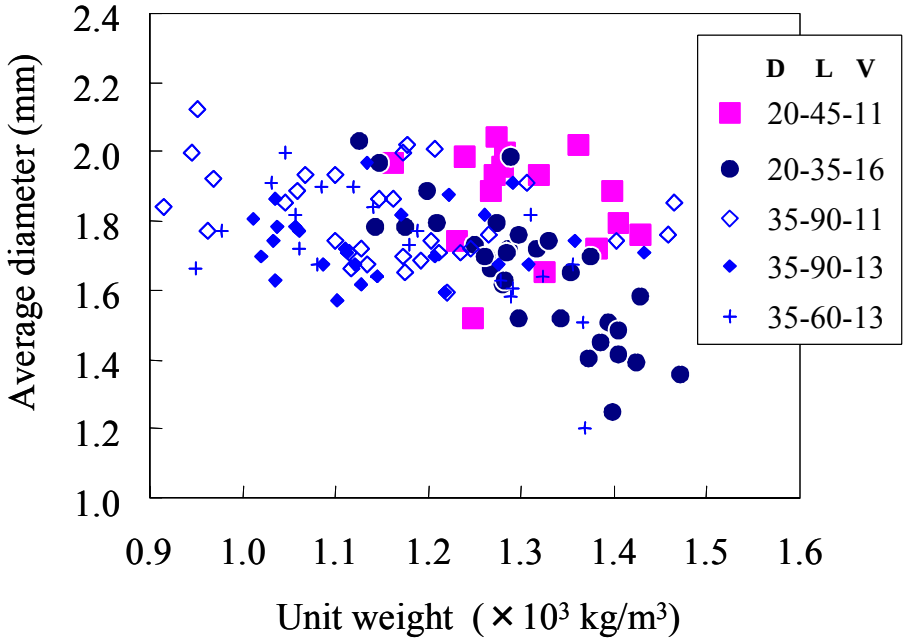


Fig. 3-17. Effect of multihole nozzle and blowing water velocity on quality of water granulated slag in water granulation system.

3.4 考察

3.4.1 粒径推定式の適用性

水砕スラグの粒度を求める式としては，Sano らは低融点合金，および高炉スラグを用い実験室規模で実験し，水砕条件と粒径の関係を検討した。Sano らは平均粒径 d[mm]を推定する 3-1 式を提案している [1)]。

$$d = A \cdot \left(\frac{Vw}{Vs}\right)^{1.312} \cdot \left(\frac{Ww}{Ws}\right)^{0.3743} \qquad (3\text{-}1)$$

ここで, Vw は冷却水流速[m/s], Vs はスラグ流速[m/s], Ww は冷却水流量[kg/s], Ws はスラグ流量[kg/s]である。本式において水砕スラグの平均粒径は，冷却水とスラグの流速比と流量比で決まることになる。Sano らは，スラグの場合，パラメータ A は 155 になるとしている。ただし，パラメータ A は低融点合金と高炉スラグでは異なっており，粒状化する対象物の物性値や噴射ノズルに依存する量としている。

3-1 式を Fig.3-16, 3-17 の水砕設備でのノズル形状変更実験の結果に適用した。平均粒径に対する 3-1 式による推定値と実績値を比較した結果を Fig.3-18 に示す。推定値と実績値の誤差が最も小さくなるように，パラメータ A は 28 とした。本図からわかるように，推定値は実績値と比べて変化が大きく，推定精度は悪い。3-1 式では，水砕スラグの平均粒径に影響すると考えられるノズル形状，スラグ温度，冷却水温度などの条件が全く考慮されないことが，推定精度が悪い原因と考えられる。

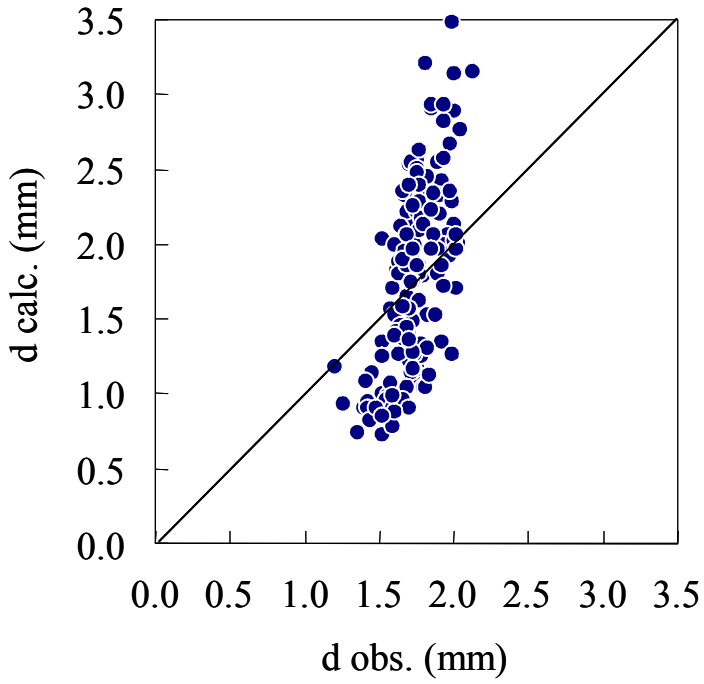


Fig. 3-18. Comparison between observed diameter and result of the calculation by Sano's equation.

2 つの流体の衝突により粒子を製造するプロセスとしては，金属粉末製造法の一つにアトマイズ法がある。ガスアトマイズにおいては， Lubanska によって提案された粒径推定式が最も広く用いられている [7]。Lubanska は従来の研究結果を 3-3 式のウエーバー数 We を用いて整理し，ガスアトマイズ法における金属粉末の粒径推定式として 3-2 式を提案した。ここで，d は粒子径[m]，Ds は溶融金属流の直径[m]，ν_m は溶融金属の動粘度[m²/s]，ν_g は噴霧ガスの動粘度[m²/s]，σ_m は溶融金属の表面張力[N/m], ρ_m は溶融金属密度[kg/m³]，W_m は溶融金属流量[kg/s]，W_g は噴霧ガス流量[kg/s]，V はガス流速[m/s]である。得られる金属粉末の平均粒径は，溶湯および噴霧媒の物性値と流量，噴霧媒の速度で決定される。ここで用いたデータの金属粉末の平均粒径の範囲は 30μm～3000μm であった。

$$d / D_s = K\left[\frac{\nu_m}{\nu_g \mathrm{We}}\left(1+\frac{W_m}{W_g}\right)\right]^{0.5} \qquad (3\text{-}2)$$

$$\mathrm{We} = \frac{\rho_m V^2 D_s}{\sigma_m} \qquad (3\text{-}3)$$

Lubanska の式を水アトマイズに適用するため，Hiraga らは噴霧水流量および溶湯ノズル径の影響を，噴霧水流量をエネルギーとして考慮し，整理しなおしている[7]。Sekino らは噴霧過程をガスの持っている運動エネルギーが噴霧によって生じる粒滴の表面エネルギーに比例していると考え，環帯式ノズルの実験結果から粒径推定式を導出している[9]。これらの推定式は，同一のノズル形状にのみ有効である。

水砕実験装置の実験結果から，溶融スラグの温度が低いほど，冷却水温度が高いほど粒径が大きくなることがわかった。スラグ温度，水温の影響が含まれるのは，動粘度の項が含まれる Lubanska の式のみである。平均粒径に対する 3-2 式による推定値と実績値を比較した結果を Fig.3-19 に示す。ここで，表面張力は Koshida らの測定結果を用いた[10]。Lubanska の式は，複数の研究者の d/D が 2 桁異なる範囲のデータから求めた実験式である。水砕スラグの平均粒径は 1.2～2.0mm，d/D は 0.02～0.05 の狭い範囲のデータであるため，Lubanska の式での粒径推定精度は高くない。

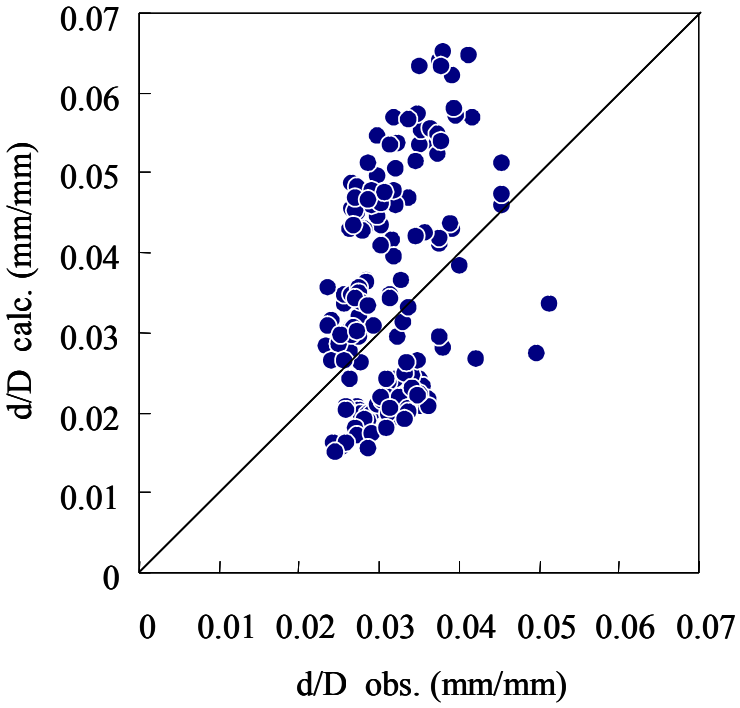


Fig. 3-19. Comparison between observed diameter and result of the calculation by Lubanska's equation.

3.4.2 水砕スラグの粒状化状況

水砕実験装置および水砕設備でのノズル変更実験の結果から，水砕の状況は Fig.3-20 のように考えられる。まず，溶融スラグ流は水流が衝突して砕かれ粒状になる。この粒子は風砕のように表面張力で球状になるのではなく，引きちぎられて角張った形状になる。この粒子が水流内で水と接触して冷却される。粒子の周囲には水蒸気の膜が形成され，水蒸気が溶解する。Sakaeda らもホットサーモカップル実験で，水温が高いときは溶融スラグと水が濡れないことを確認している [11]。スラグ表面が膜沸騰の状態になっており，溶解した水蒸気が溶融スラグ中の N と反応して，N_2,H_2 ガスを生成する。このガスが気泡となり，スラグは発泡した状態になり，粒径が大きくなる。

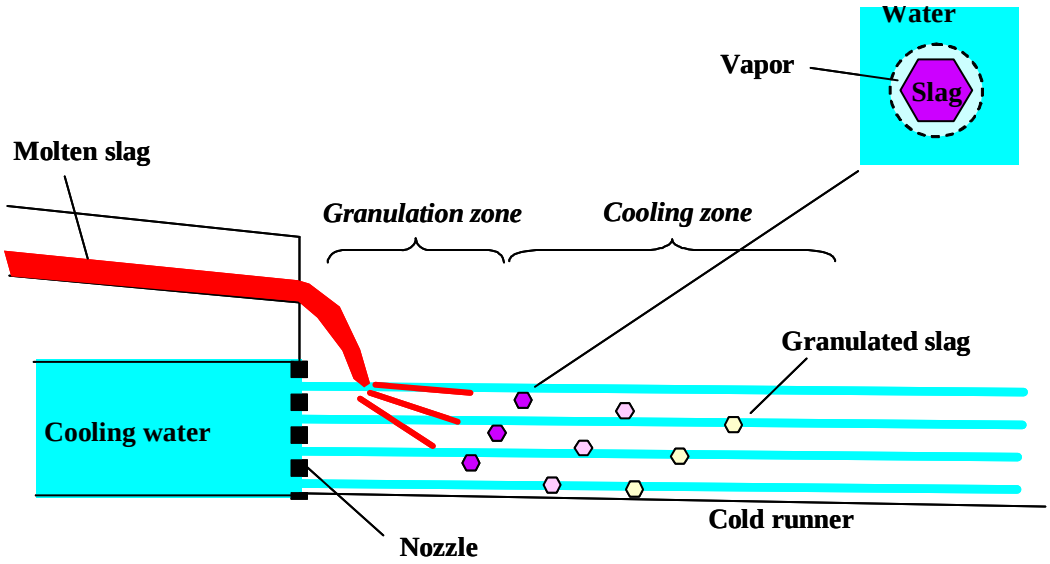


Fig. 3-20.　Image of slag granulation and cooling by blowing water.

Banya らは，高炉スラグと組成の近い CaO-SiO_2-Al_2O_3 系スラグの水蒸気溶解度および溶解速度を測定している [12]。水蒸気溶解度$(\%H_2O)_S$ [ppm]は 3-4 式で表すことができ，水蒸気分圧 P_{H2O}[mmHg]で決まる。

$$K' = (\%H_2O)_S / P_{H2O}^{1/2} \qquad (3\text{-}4)$$

水砕スラグの周囲に水蒸気膜が生成した状態では，P_{H2O}＝1atm(=760mmHg)と考えてよい。Banya らの測定結果から，高炉スラグ組成に最も近い塩基度

$CaO/SiO_2=1$ の平衡定数 $K'=10^{-1.09}$ を 3-4 式に代入すると，$(\%H_2O)_S$＝813ppm になる。スラグ温度が高いと，スラグ粒の表面が凝固するまでの時間が長くなるため，水蒸気溶解量が増え，気孔生成量が多くなり，密度が低下すると考えられる。

一方，Imai らが測定した FeO 濃度の高い製鋼系スラグへの水蒸気溶解度は，塩基度 1 程度の溶融スラグでは約 10ppm であった [13)]。還元状態の高炉スラグでは，水蒸気溶解度が高く発泡しやすい。

スラグ粒子の周囲の水蒸気の発生量とその水蒸気との接触時間により，スラグ中への水蒸気の溶解量が決まると考えられる。スラグ温度，水温が高くなると，また水スラグ比が小さくなると水蒸気発生量が増加する。一方，冷却水流速が大きい，水スラグ比が大きいとスラグ粒子周囲の水蒸気を引き剥がして水と接触しやすくなると考えられる。粒径に関しては，溶融スラグを吹き飛ばして粒状化しているため，溶融スラグ流に対する水流のエネルギーである冷却水流速や水スラグ比が水砕スラグの粒径に影響を与える。冷却水温度やスラグ温度が高いと水蒸気が生成しやすく，冷却水のエネルギーが低下すると共に水砕スラグが発泡して粗粒になると考えられる。そのため，これらの条件が水砕スラグ中の気孔生成量，すなわち密度を決める要因になると考えられる。したがって，スラグ温度，冷却水温度，水スラグ比，冷却水流速が水砕スラグの密度，粒度に影響を与える可能性が大きい。

3.4.3 ニューラルネットワークによる水砕スラグ密度の推定

水砕スラグ製造においては，スラグ流量，スラグ温度は出銑中に刻々と変化し，それに伴い水スラグ比，冷却水温度も変化する。Fig.3-16,17 の結果から，単位容積質量や平均粒径には，ノズル形状，冷却水流速の影響も見られる。水砕スラグの品質に及ぼすこれらの製造条件は多変数であり，その各変数が相互に影響している。ニューラルネットワークコンピューティングを用いると，多変数の入出力値に対して信頼度の高い既存の情報を精度よく回帰演算でき，回帰結果から新たな条件の結果を予測できる。

ニューラルネットワークコンピューティングは，脳の中に 100 億個以上存在すると言われているニューロンを模擬した演算手法である。ニューロン間の信号伝達では，信号が閾値を超えると信号が伝わるが，これをニューラルネットワークでは，3-5 式のシグモイド関数を用いて表す。

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-\eta \cdot x}} \qquad (3\text{-}5)$$

多数の入力信号を入力し，シグモイド関数を利用して発火した結果，すなわち閾値を超えた結果を Fig.3-21 に示すように中間層に出力する。次に中間層において，シグモイド関数を再度利用して閾値を超えた結果を最終的に出力する。中間層を設置することで，クロスタームも考慮できる。

入力値 x_i を使って中間層に出力する値 a_k は 3-6 式で表される。

$$a_k = f(\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot W_{ki} - W_{ko}) \qquad (3\text{-}6)$$

3-6 式において，xi は入力値，xi は入力値，W_{ki} はその重み，W_{ko} は閾値を表している。関数 $f(\sum_{i=1}^{n} x_i \cdot W_{ki} - W_{ko})$ はシグモイド関数である。

同様に中間層に出力した結果 a_i を新たな入力値 a_i として，3-7 式の関数に代入し，最終的な出力 y を得る。

$$y = f(\sum_{i=1}^{n} a_i \cdot V_i - V_o) \qquad (3\text{-}7)$$

3-7 式において，a_i は入力値，V_i はその重み，V_o は閾値を表している。

Fig.3-21 に示すように，測定値をあらかじめ教師信号 t として保管しておき，上記の演算で得られた出力値 y と比較する。その際，y と t の誤差の大きさに応じて重みの変化分を計算し，その重みの変化分を加えて新たな計算を行う。設定した誤差範囲内に収まるまで，この計算を繰り返す。最終的に得られた各重みが設定された関数とその組み合わせを用いて，新たな入力値に対して出力値の推算が可能になる [14)]。

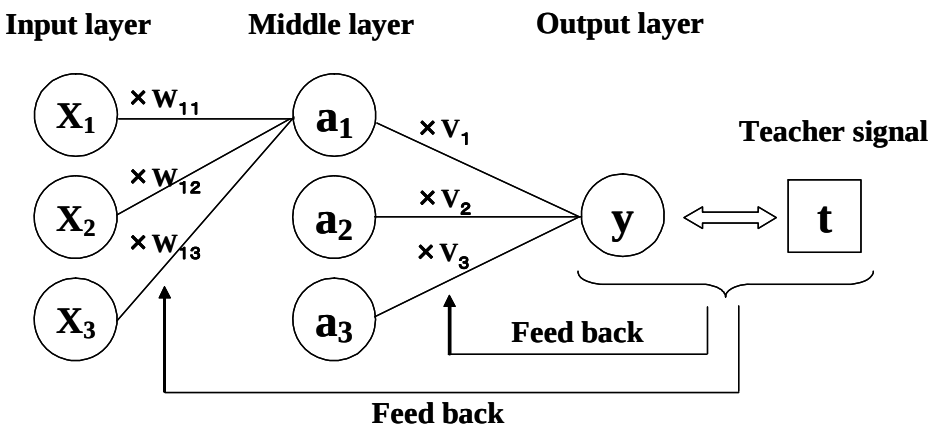


Fig. 3-21.　Structure of neural network computation.

このニューラルネットワークを利用して，水砕スラグの単位容積質量の推算を試みた。Fig.3-16, 3-17 の水砕設備でのノズル形状変更実験結果の 153 個のデータのうち，通常の水砕条件から極端に外れる水スラグ比が 80t/t 以上，またはスラグ温度が 1640K 以下の 3 データを除く 150 個のデータを用いて計算した。入力条件は，水スラグ比，冷却水流速（ノズル出口流速），冷却水温度，スラグ温度，ノズルの D/L，出力条件は単位容積質量とした。ニューラルネットワーク計算に用いる中間ユニット数は 5 ユニットとし，平均誤差が 5%以下の 0.05×10^3kg/m^3 以下となるまで計算した。単位容積質量の実績値と計算値の関係を Fig.3-22 に示す。本計算では反復回数 4378 回で収束した。計算値は実測値を精度よく推定できる。この計算結果に対するニューラルネットワーク計算の各パラメータのリストを Table 3-1 に示す。

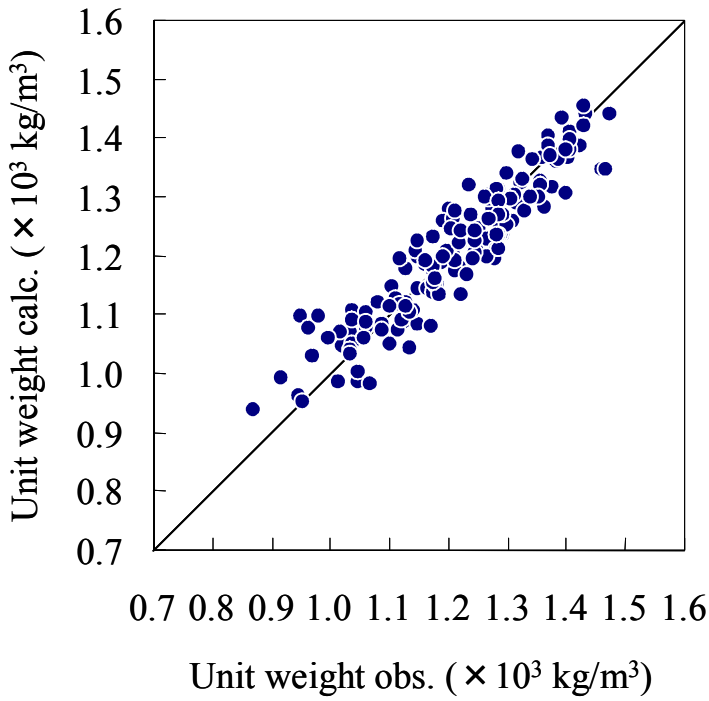


Fig. 3-22. Comparison between observed unit weight and result of the calculation by neural network computation.

Table 3-1. List of parameter values for unit weight.

Number of Input Unit			5		
Number of Middle Unit			5		
Weight Matrix of INPUT to MIDDLE layer : W_{ki}					
Components	W_{1i}	W_{2i}	W_{3i}	W_{4i}	W_{5i}
Water/slag	16.091949	3.87006	0.812757	4.705324	3.241892
Water velosity	5.412087	-3.63222	2.93967	1.126513	-2.933721
Water temperature	0.032177	-0.952206	-5.067539	-8.458968	-0.947308
Slag temperature	0.553824	0.239442	-0.843562	13.069121	3.005437
D/L	-5.181974	-1.692928	-2.064522	-0.011525	-15.371742
Threshold for MIDDLE layer : W_{k0}					
	W_{10}	W_{20}	W_{30}	W_{40}	W_{50}
	0.132283	0.626573	-2.623762	0.791736	1.929385
Weight vector of MIDDLE to OUTPUT layer : V_i					
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
	6.022087	3.320196	1.787458	-6.059613	-2.310761
Threshold for OUTPUT layer : V_0			0.288377		

各条件の水砕スラグ密度に対する影響を，Table 3-1 のニューラルネットワーク回帰計算結果から推定した。推定計算値と実測値を比較して Fig.3-23 に示す。ここで平均的な水砕条件である Table 3-2 を標準条件とし，5 つの条件のうち 4 つの条件を一定とし，1 つの条件のみを変更して単位容積質量に及ぼす各条件の影響を推算した。Fig.3-23 のスラグ温度の影響を示す図の推定計算値から， スラグ温度が 1723K から 1673K に 50K 低下すると，単位容積質量は 0.22×10³kg/m³ 増加することがわかる。ニューラルネットワーク計算で推定される単位容積質量の増加量に及ぼすスラグ温度の影響は，Fig.3-12 の水砕実験装置の実験結果よりも大きい。

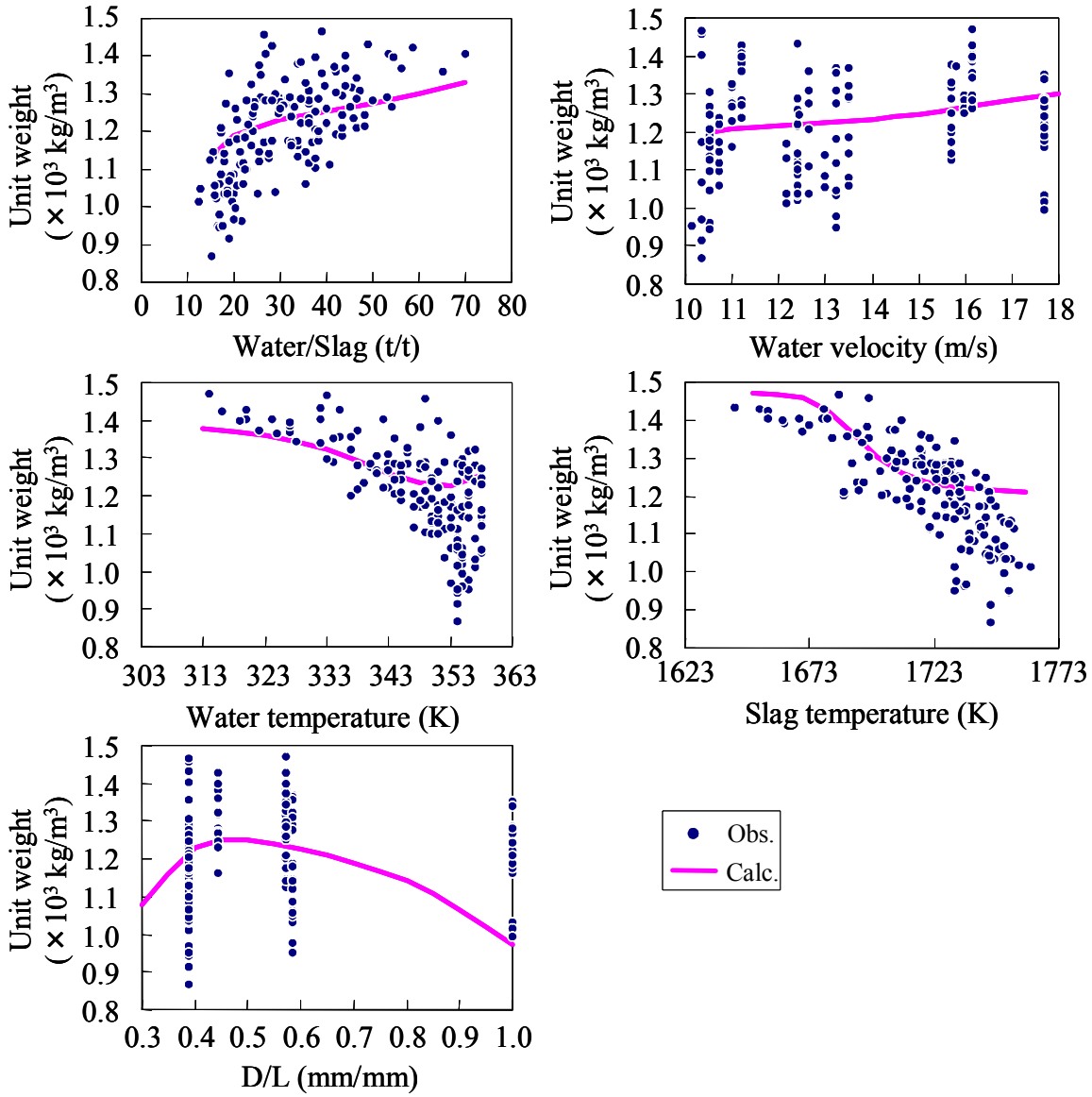


Fig. 3-23. Effect of water granulation conditions on unit weight by neural network computation.

Table 3-2. Base conditions to estimate effect of each condition on unit weight by neural network computation.

Water/slag (t/t)	Water velocity (m/s)	Water temperature (K)	Slag temperature (K)	D/L (m/m)
30	14	348	1723	0.571

Fig.3-23 の冷却水温度の影響を示す図の推定計算値から，冷却水温度が 343K から 323K に 20K 低下すると，単位容積質量が 0.1×10^3kg/m^3 増加する。単位容積質量の増加量に及ぼす冷却水温度の影響は，Fig.3-13 の水砕実験装置の実験結果と同程度である。単位容積質量に及ぼす冷却水流速の影響は，スラグ温度や冷却水温度の影響に比べると小さい。D/L は 0.45 に極大値を持つ。水スラグ比は大きくなるほど単位容積質量が増加する。

3.4.4 ニューラルネットワークによる水砕スラグ粒径の推定

密度と同様に，ニューラルネットワーク計算により，水砕スラグの粒径の推算を試みた。Fig.3-16, 3-17 の水砕設備でのノズル形状変更実験結果を用い，水スラグ比，冷却水流速（ノズル出口流速），冷却水温度，スラグ温度，ノズルの D/L を入力条件，平均粒径を出力条件とした。平均誤差 5%以下の 0.087ｍｍ以下なるまで計算した。ニューラルネットワーク計算に用いる中間ユニット数は，反復回数が最も少なくなる 6 ユニットとした。水砕スラグの平均粒径の実績値と計算値の関係を Fig.3-24 に示す。本計算では，反復回数 9002 回で収束した。Sano らの推定式 [1] や Lubanska の式 [7]で整理した結果よりも，本ニューラルネットワーク計算の方が，水砕スラグの平均粒径の推定精度は高い。この計算結果に対するニューラルネットワーク計算の各パラメータのリストを Table 3-3 に示す。

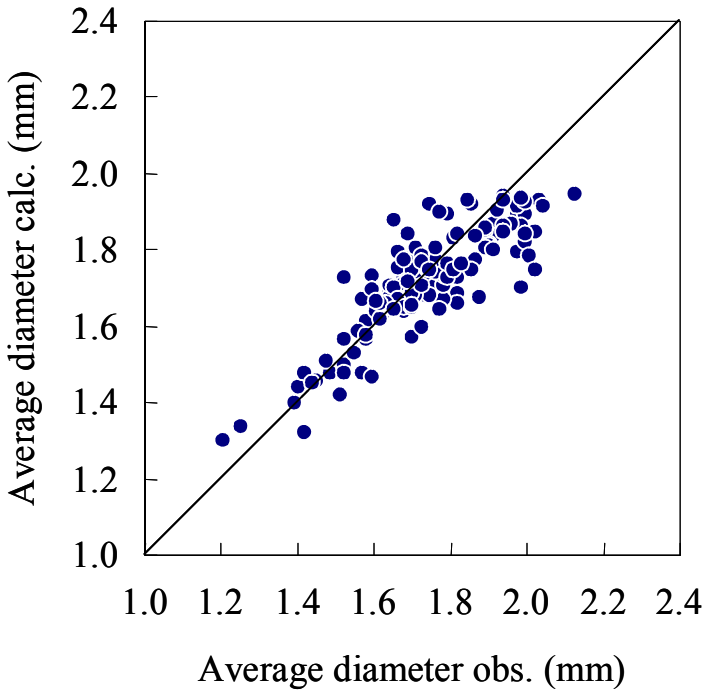


Fig. 3-24. Comparison between observed diameter and result of the calculation by neural network computation.

Table 3-3. List of parameter values for grain size.

Number of Input Unit			5			
Number of Middle Unit			6			
Weight Matrix of INPUT to MIDDLE layer : W_{ki}						
Components	W_{1i}	W_{2i}	W_{3i}	W_{4i}	W_{5i}	W_{6i}
Water/slag	-3.863173	8.310304	-7.123713	10.054397	4.095436	3.546344
Water velocity	-13.135866	1.077602	5.991301	-0.755393	0.791933	1.982512
Water temperature	8.394529	0.09753	2.81849	-6.498744	-2.196593	0.068588
Slag temperature	2.66004	-4.678781	4.055833	2.449656	-1.91708	-7.119845
D/L	6.702109	2.391121	3.591397	-2.977008	-1.06546	10.406311
Threshold for MIDDLE layer : W_{k0}						
	W_{10}	W_{20}	W_{30}	W_{40}	W_{50}	W_{60}
	7.65614	2.410095	11.552577	3.82521	3.562869	2.831193
Weight vector of MIDDLE to OUTPUT layer : V_i						
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
	1.794398	2.520443	3.34451	-2.756549	5.453109	-3.57254
Threshold for OUTPUT layer : V_0			0.133437			

水砕スラグの粒径に対する各条件の影響を，Table 3-3 のニューラルネットワーク回帰計算結果から推定した。Table 3-2 を標準条件とし，5 つの条件のうち 4 つの条件を一定とし，1 つの条件のみを変更して平均粒径を推算した。それぞれの条

件における推定値を，実測値と比較して Fig.3-25 に示す。同図より，水スラグ比 30t/t 以下，冷却水温度 343K 以上，スラグ温度 1723K 以上の条件では，粒径はほぼ一定値を示す。粒径に及ぼす冷却水温度の影響は，343K 以下では 20K の上昇で，0.1mm 大きくなり，Fig.3-13 の水砕実験装置の実験結果とほぼ一致する。スラグ温度の影響については，1673K から 1723K への 50K 上昇に対して， 0.2mm 大きくなる。これは，Fig.3-12 の水砕実験装置の実験結果と逆の傾向を示した。D/L は 0.6 以下に設定すれば，粒径が大きくなる。冷却水流速は，12m/s 以下になると流速の低下とともに粒径が大きくなる。

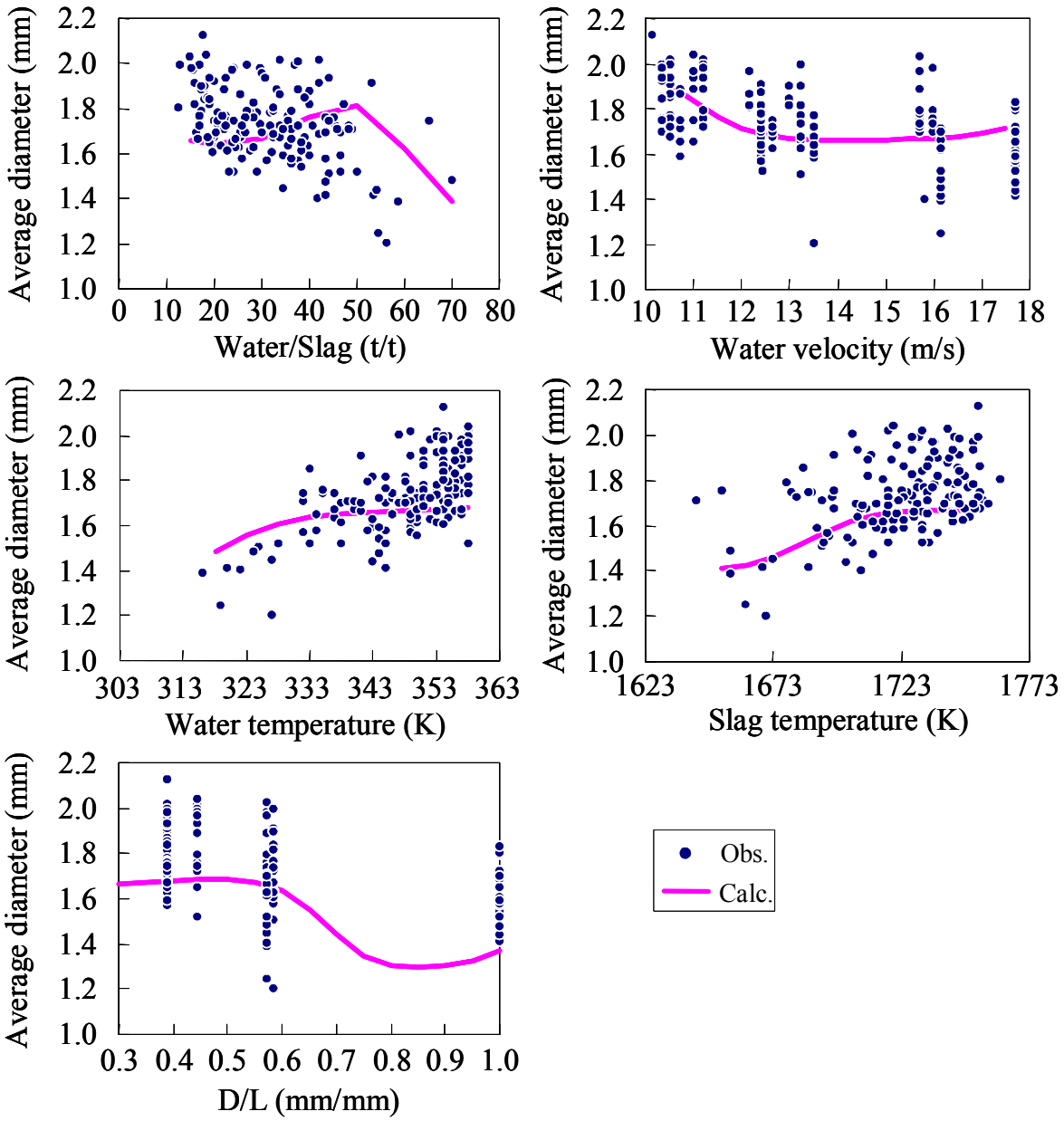


Fig. 3-25. Effect of water granulation conditions on grain size by neural network computation.

3.4.5 大粒径高密度細骨材用水砕スラグの製造

関東地区での混合材としての使用を想定し，細骨材の品質目標を，平均粒径 1.5mm 以上，単位容積質量 1.45×10³kg/m³ 以上とした。水砕スラグは尖った角が多い形状をしており，フレッシュコンクリートのワーカビリティーやコンクリートの圧縮強度を確保するため，コンクリート細骨材として利用する際には，角を取る工程が必要となる。角取り後の水砕スラグは，粒径が小さくなり，密度が大きくなる。そのため，角を取る前の水砕スラグの粒径をさらに大きくしておく必要がある。したがって，角取り前の水砕スラグの品質は，平均粒径 2.0mm 以上，単位容積質量 1.40×10³kg/m³ 以上を目標とした。

ニューラルネットワーク計算による解析結果を基に，高密度かつ粗粒の水砕スラグを製造する設備の条件を決定した。開発した設備の概要を Fig.3-26 に示す。専用の吹製函と撹拌槽を新たに設置した。撹拌槽から既存の水砕スラグ製造設備コールドランナーに水砕スラグと水を戻す配管とポンプも設置した。コンクリート細骨材用の粗粒高密度水砕スラグを製造する場合，溶融スラグをスラグ鍋に装入して新設備に輸送し，鍋から溶融スラグを流して水流で水砕した。新撹拌槽から水と共に既存の水砕スラグ設備に戻し，回転式の脱水槽で脱水した。2 つの製品槽では，セメント用とコンクリート細骨材用の水砕スラグを分けて貯槽した。

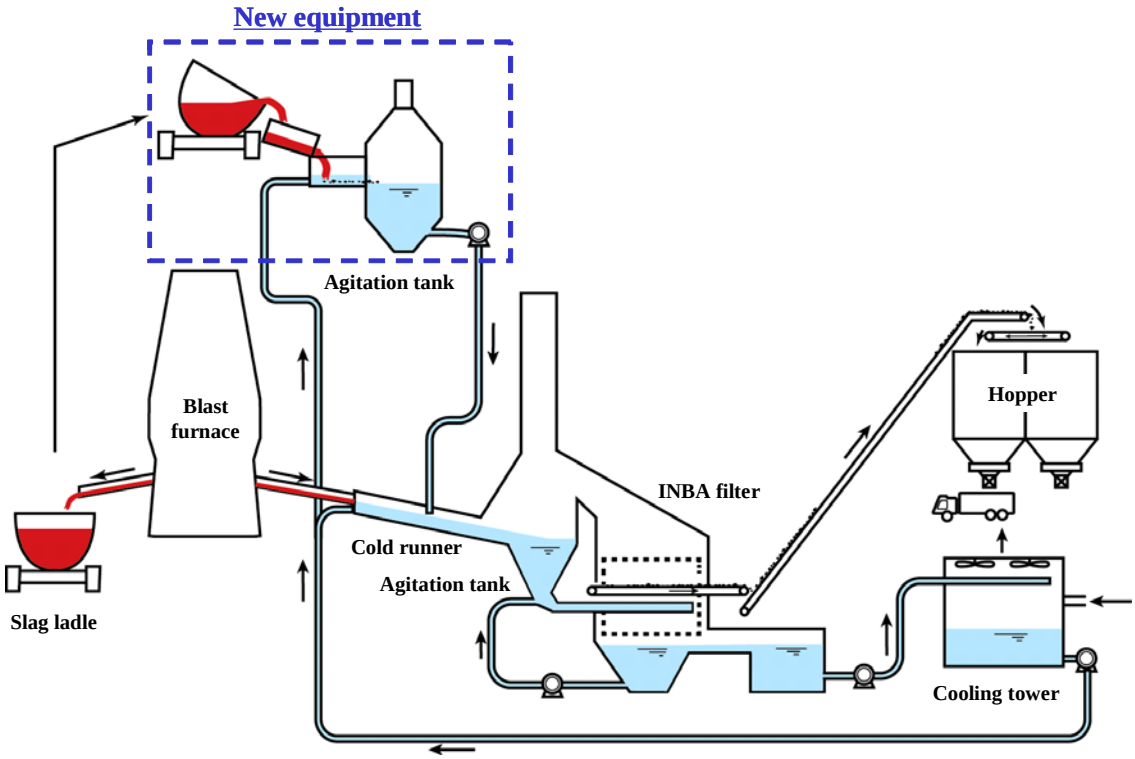


Fig. 3-26. Schematic diagram of new slag granulation system.

水砕状況を Fig. 3-27 に示す。本設備においては，スラグ鍋を傾動して，溶融スラグを一定流量で樋を介して流し，水流で吹き飛ばして粒状化する。この新設備では，コールドランナー部分は短く，水砕スラグは水流と共に撹拌槽内の水中に入り，冷却される。スラグ鍋内のスラグ表面は凝固しているため，一定の流量とするためには，溶融スラグを流す前に重機で破砕しておく必要がある。

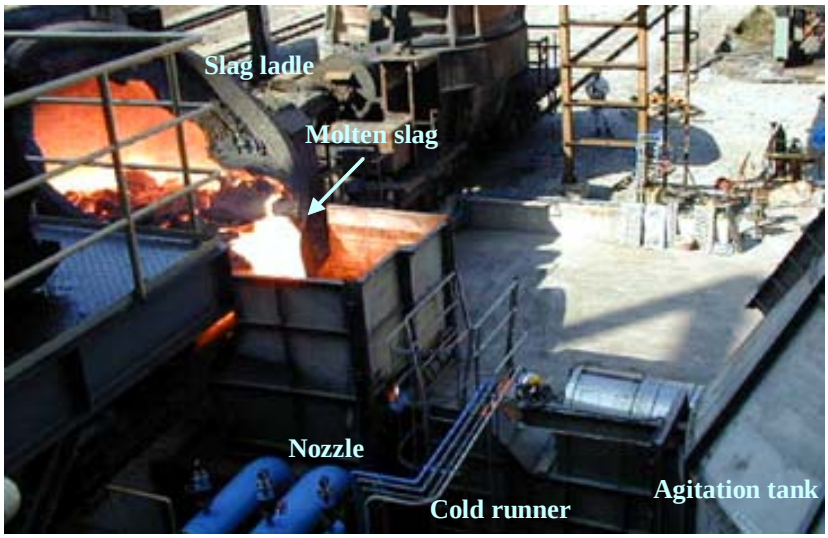


Fig. 3-27. View of new equipment for water granulation.

ニューラルネットワーク計算を用いて単位容積質量を解析した Fig.3-23 のスラグ温度の影響を示す図から，単位容積質量を 1.40×10^3kg/m^{3}以上にするためには，スラグ温度を 1673K 以下にすることが有効であることがわかる。新設備では，スラグ温度を 1673K 以下に低下させるため，溶融スラグを一旦スラグ鍋に装入し，スラグ鍋から溶融スラグを流して水砕する方式とした。高密度化のため，D/L=0.44 のノズルプレートを使用した。粗粒化のため，水スラグ比を 10t/t に設定し，水温は 303K 以上になるように調整した。

新設備で製造した水砕スラグの単位容積質量とスラグ温度の関係を Fig.3-28 に示す。スラグ温度はほぼ想定した 1673K 以下になっており，その結果，目標通りの単位容積質量 1.40×10^3kg/m^{3}以上の水砕スラグが得られた。

従来の水砕設備では得られない平均粒径 2.0mm 以上の粗粒の水砕スラグを製造するため，冷却水流速の低速化を試みた。新設備で製造した水砕スラグの平均粒径と冷却水流速の関係を Fig. 3-29 に示す。冷却水流速の低下が粗粒化に有効であることが解る。Table 3-3 のデータから，ニューラルネットワーク計算による推定値も Fig.3-29 に実線で示した。ニューラルネットワーク計算による推定は，測定デ

ータ範囲内に限られるため，冷却水流速の下限は 10.5m/s までとした。冷却水流速 10.5m/s での平均粒径推定値は 1.8mm になるが，さらに冷却水流速を低下することで平均粒径 2mm 以上の水砕スラグが得られた。目標の平均粒径 2mm 以上の水砕スラグを製造するため，冷却水流速は 7m/s に決定した。

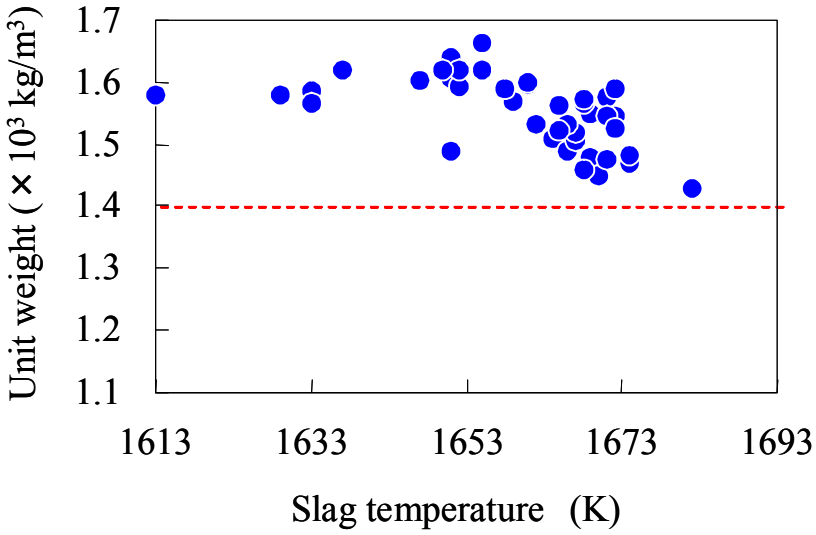


Fig. 3-28. Effect of slag temperature on unit weight in new slag granulation system.

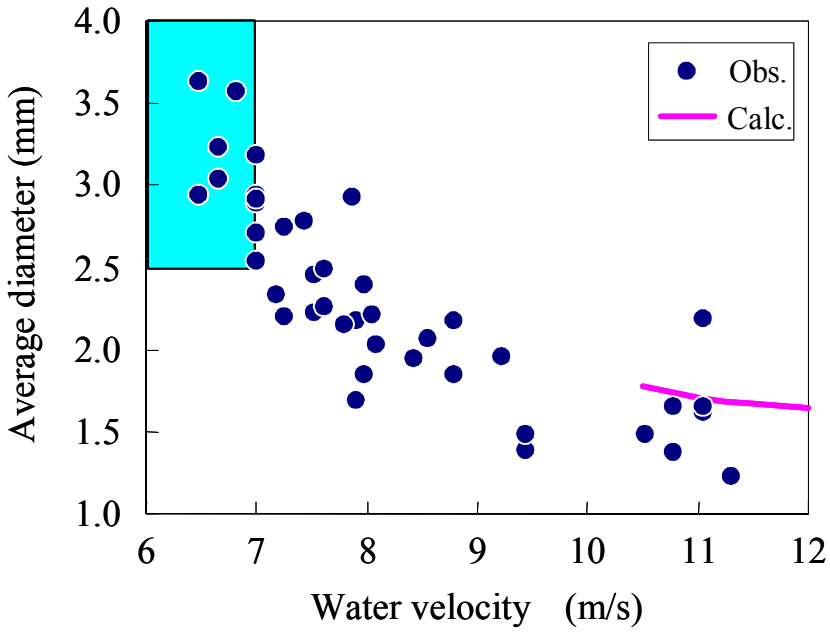


Fig. 3-29. Effect of blowing water velocity on grain size in new slag granulation system.

開発した粗粒かつ高密度の水砕スラグの平均粒径および単位容積質量を Fig.3-30 に示す。従来の設備で製造したセメント向けの水砕スラグと比べ，粒径も単位容積質量も大きいものができている。単位容積質量は 1.43～1.63×10^3kg/m^3 であり，目標値に達していた。

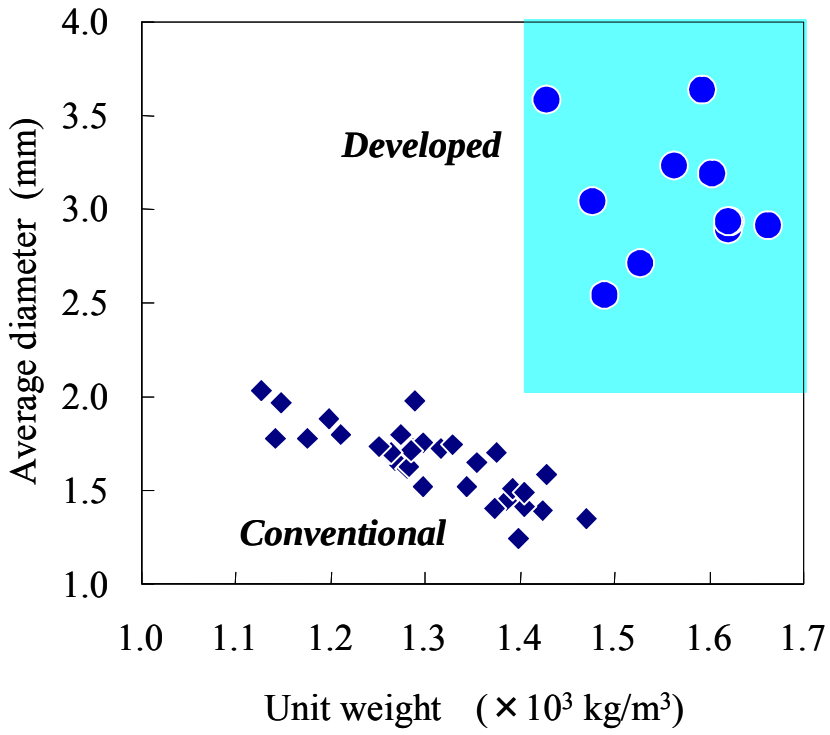


Fig. 3-30. Comparison between water granulated slag for fine aggregate and water granulated slag for blast furnace cement.

コンクリート用スラグ細骨材の製造フローを Fig.3-31 に示す。細骨材用の専用水砕設備を設けたことで，セメント用と細骨材用を作り分けることが可能になった。細骨材用水砕設備で製造した大粒径の水砕スラグを脱水後，磨鉱機で角を取ると同時にクラックの入った弱い部分を砕いて細骨材に加工する。目標品質を満足する単位容積質量が 1.5～1.7×10^3kg/m^3，平均粒径が 1.5～1.7mm（粗粒率 3.3～3.5），吸水率が 0.2～0.5%の細骨材を製造することができた。

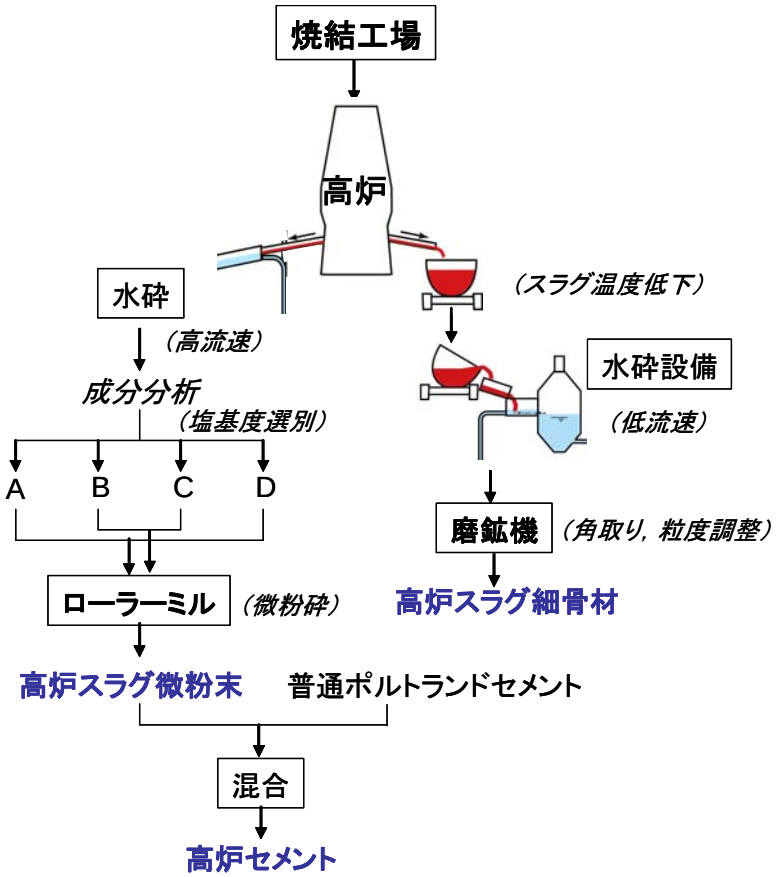


Fig. 3-31.　Flow of water granulation slag production process for fine aggregate and for blast furnace cement.

開発した粗粒細骨材向け水砕スラグの外観を，セメント向け水砕スラグと比較して Fig.3-32 に示す。Fig.3-32 の a)は通常のセメント向け水砕スラグ，b)は新設備で製造した粗粒細骨材向け水砕スラグ，c)は b)の水砕スラグを磨鉱した粗粒の高炉スラグ細骨材である。本研究において開発した b)の粗粒細骨材向け水砕スラグは，a)の通常のセメント向け水砕スラグよりも遥かに大きい粒になっている。b)の粗粒細骨材向け水砕スラグを磨鉱した c)の粗粒高炉スラグ骨材は，a)よりも粗粒で角のない形状になっている。

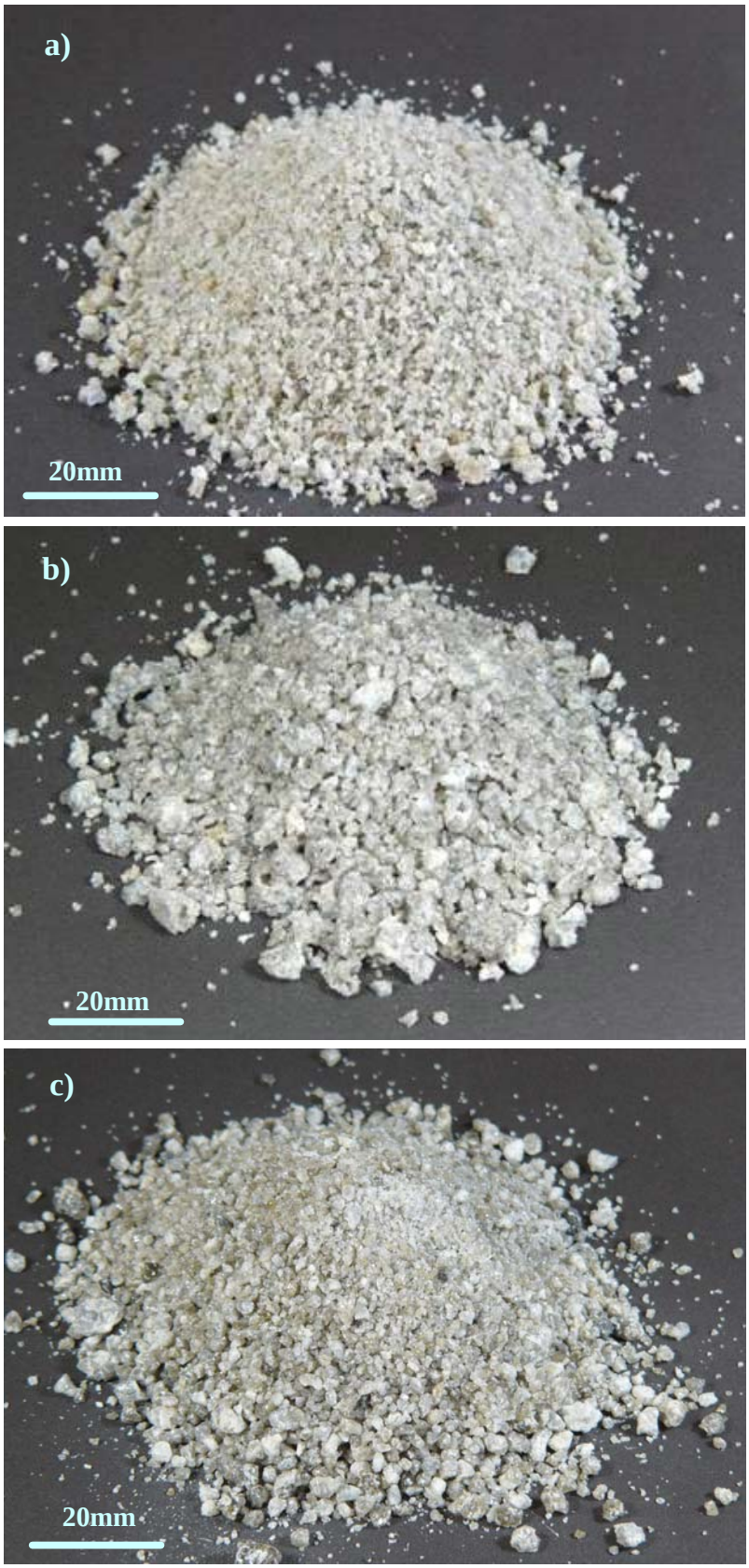


Fig. 3-32. Appearance of water granulated slag. a) Conventional water granulated slag for blast furnace cement. b) Developed water granulated slag for fine aggregate. c) Coarse fine aggregate after grinding developed water granulated slag.

X 線回折の測定結果を Fig.3-33 に示す。Fig.3-33 a)はセメント向け水砕スラグの測定結果で，非晶質である。それに対し，Fig.3-33 b)の細骨材向け水砕スラグは，ゲーレナイトが一部晶出している。これはスラグ鍋に装入して温度が 1673K 以下に低下し，液相線温度以下になって固相が析出してから水砕しているためである。

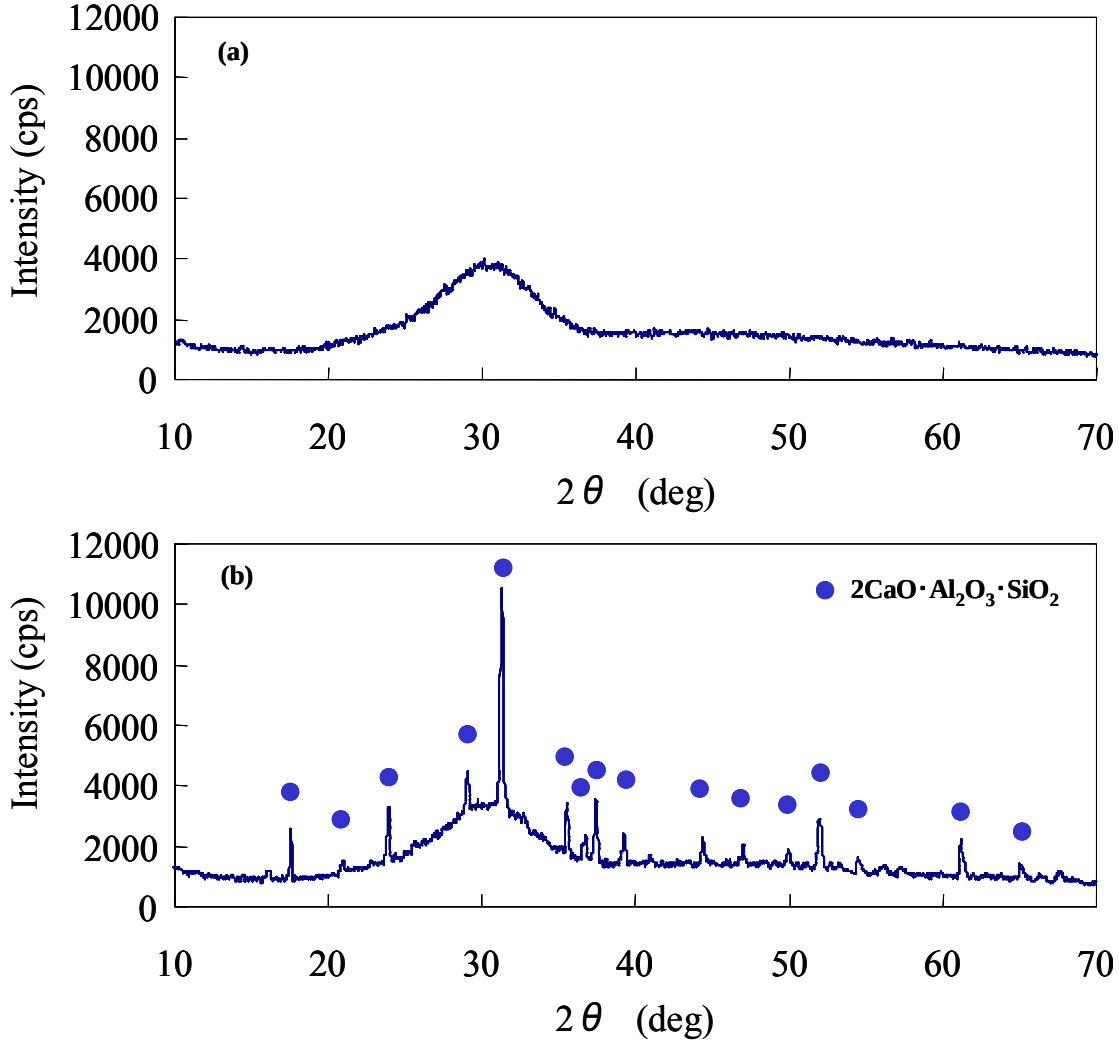


Fig. 3-33. X-ray diffraction pattern of water granulated slag. a) For blast furnace cement. b) For fine aggregate.

従来の設備で製造した水砕スラグと，新設備で製造した水砕スラグを磨鉱して加工したスラグ細骨材の断面写真を Fig.3-34 に示す。Fig.3-34 の 2 つの写真を比べてわかるように，新設備では水砕時に内部の気孔生成量が少ないものが製造できた。

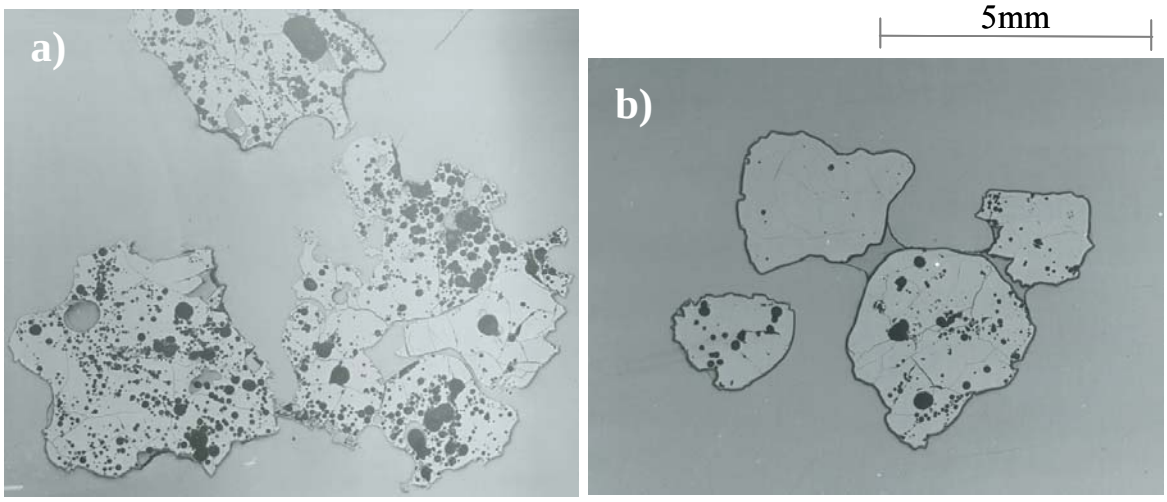


Fig. 3-34.　Cross sectional photographs of water granulated slag.　a) Ordinary water granulation slag. b) Developed fine aggregate.

３．５．結言

コンクリート細骨材に適した高密度かつ大粒径の高炉水砕スラグを製造する条件を検討した。水砕設備では，スラグ流量，スラグ温度の変化に伴い水スラグ比，冷却水温度が変化し，一定の条件に制御することは難しい。実験室規模の実験，水砕設備での実験から，平均粒径，単位容積質量に及ぼすスラグ温度，冷却水温度の影響を明らかにした。また，多孔ノズルの孔径，孔間隔を調整することで，粗粒化，高密度化できることを見出した。

ニューラルネットワーク計算を適用することで，水砕スラグの単位容積質量，平均粒径を，精度よく推定できた。さらに,ニューラルネットワーク計算により，個々の条件の影響を把握することも可能であった。

これらの結果を基に，高密度かつ大粒径の水砕スラグ製造プロセスを提案し，専用の新設備を建設した。通常よりも冷却水流速を低下させることで，単位容積質量 1.40×10^3kg/m^3 以上，平均粒径 2.0mm 以上の高密度かつ大粒径の水砕スラグを製造した。この水砕スラグを磨鉱し，単位容積質量 1.5～1.7×10^3kg/m^3，平均粒径 1.5～1.7mm のコンクリート用細骨材を得た。

ニューラルネットワーク計算は，水砕スラグ製造条件の最適化，設備設計に関しても有効な手段であることがわかった。

参考文献

1) K.Sano and H.Sato：*Tetsu-to-Hagane*,68(1982), S747.

2) M.Hanao, M.Kawamoto, T.Tanaka and M.Nakamoto：*ISIJ Int.*, 46(2006),346.

3) M.Nakamoto, M.Hanao, T.Tanaka, M.Kawamoto, L.Holappa and M.Hamalainen：*ISIJ Int.*, 47(2007),1075.

4) B.Derin, M.Sizuki and T.Tanaka：*ISIJ Int.*, 50(2007),1059.

5) M.Kimura, M.Saino, E.Akimoto, J.Furuya, Y.Ikeda and T.Harada：*Kawasaki Steel Giho*,18(1986), 230.

6) I.Monna, A.Okamoto, S.Suzuki, Y.Nagao, H.Tokumaru and S.Myozin：*Tetsu-to-Hagane*,68(1982),81.

7) H.Lubanska：*J. Metals*,22(1970),45.

8) Y.Hiraga, Y.Murakami, T.Ushiro, Y.Nakajima, Y.Yashima and K.Takahashi：*Nisshin Steel Tech. Rep.*, Mar.(1993) 20.

9) S.Sekino, M.Masao and T.Nishida：*Tetsu-to-Hagane*,67(1981),541.

10) T.Koshida, T.Ogasawara and H.Kishidaka：*Tetsu-to-Hagane*,67(1981),1491.

11) M.Sakaeda, H.Ide, K.Morinaga and T.Yanagase：*Tetsu-to-Hagane*,66(1980), S115.

12) S.Banya, Y.Iguchi and S.Nagata：*Tetsu-to-Hagane*,71(1985),55.

13) M.Imai, H.Ooi and T.Emi：*Tetsu-to-Hagane*,48(1962),111.

14) T.Tanaka：*Electr. Furn. Steel*, 78(2007), 29

第 4 章　顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを凝固する条件の検討

4.1 緒言

本章では，低熱伝導度のスラグから高効率で熱回収を行うため，顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを凝固する条件について検討した。細粒の風砕スラグでは，表面積が大きく熱回収効率が高いが，球状であるためハンドリングが難しく，用途が限定されるという問題があった。そこで，熱伝導度の小さいスラグから効率的に熱回収するため，薄い板状に凝固して熱回収し，その後破砕して砂状にして利用することを計画した。具体的には本研究では，銅製の水冷双ロール方式で薄い板状にスラグを凝固後，充填層で空気と熱交換するプロセスを提案した。双ロール方式は，内部が冷却された 2 つのロールを接触させた状態で，上向きに回転させるプロセスである。溶融スラグをロール間の凹み部分に供給し，ロール表面で冷却して薄い板状にスラグを凝固させる。双ロール式のスラグ凝固設備は，高炉スラグでは実用化には至らなかった [1,2]ものの，都市ごみの焼却残渣の溶融スラグの冷却固化技術として実用化されている [3,4]。ただし，この双ロール方式は，高炉スラグ，都市ごみ溶融スラグ等の低塩基度スラグには実績があるが，塩基度の高い製鋼スラグに適用された例はない。また，都市ごみ溶融スラグの場合，設備能力は 2～3t/h 程度であるが，製鋼スラグに適用する場合，発生量が多いため，1t/min 程度の設備能力が必要になる。

本研究では，高塩基度かつ多量の製鋼スラグを，顕熱回収に適した形状に連続的に凝固するプロセスを開発するため，水冷ロールによるスラグ成形条件について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 単ロールによるスラグ薄板成形実験方法

製鋼スラグがロールで板状に成形できるかどうかについて確認するため，単ロール方式の実験装置を製作した。Fig.4-1 に実験装置の概要を，Fig.4-2 に実験装置全体の配置を，Table 4-1 に実験装置の仕様を示す。本装置は，プラズマ溶解炉と冷却ロール，形状制御ロール，コンベア，顕熱回収容器が一体となった台車で構成されている。スラグの顕熱は，プラズマ溶解炉で溶解した製鋼スラグを冷却ロールに

供給し，ロールに表面で薄板状に冷却，凝固した後，コンベアで顕熱回収装置に投入し，空気と熱交換することで回収した。冷却ロール，形状制御ロールは，内部を水冷構造としており，冷却水を 0.08m^3/min 流した。Fig.4-3 に，スラグ凝固厚みの制御方法を示す。凝固厚みは，冷却ロールの回転速度で調整した。スラグがロール幅の一部にしか広がらず凝固厚みが大きくなる場合に，スラグを幅方向に広げるため，自重で圧延する形状制御ロールを設けた。形状制御ロールと冷却ロールとのギャップは，5mm とした。以下，本装置による実験を単ロールラボ実験と呼ぶことにする。

実験は以下の手順で行った。まず製鋼スラグ 30～40kg を，プラズマ溶解炉で溶解した。溶解温度は，1873K とした。次に，プラズマ炉に接する位置に台車を移動して，ロール，コンベアを回転させた。樋を介して，溶融スラグをプラズマ炉から冷却ロールに供給し，回転する冷却ロール表面で凝固させた。薄片状に凝固したスラグは，ロール上を約半周して，コンベア上に落下した。コンベアで運ばれ，コンベア末端から落下したスラグを回収した。スラグ流量は，プラズマ溶解炉から溶融スラグがほぼ一定流量になるように，炉体を傾動して調整した。ロール表面とコンベア末端のスラグの温度を，2 台の赤外線サーモグラフィーで測定した。

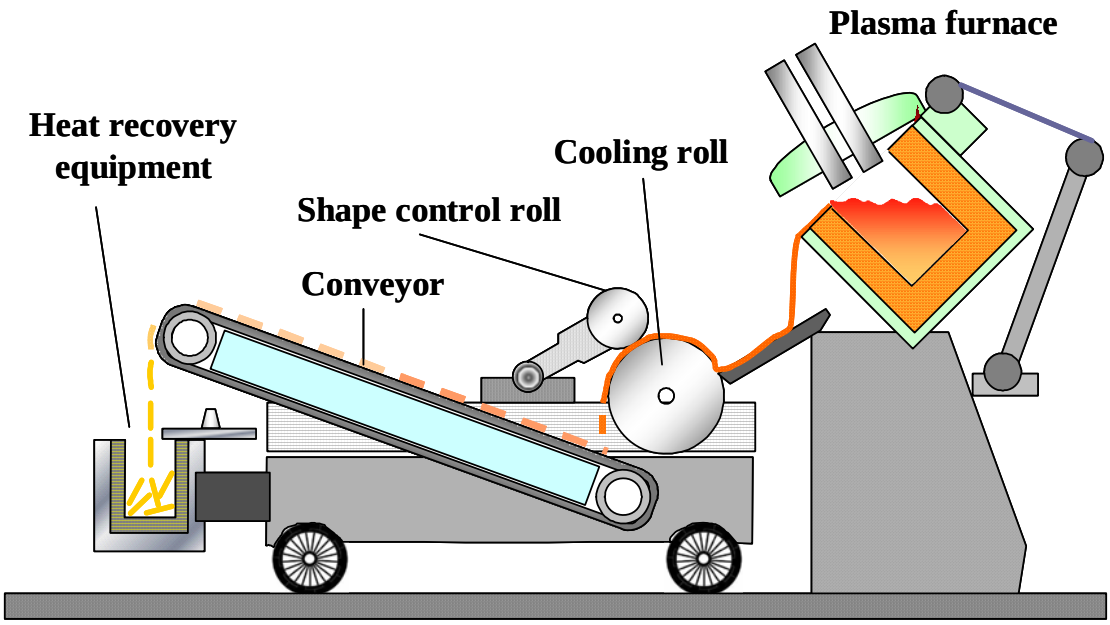


Fig. 4-1. Schematic diagram of single roll type slag solidification and heat recovery apparatus.

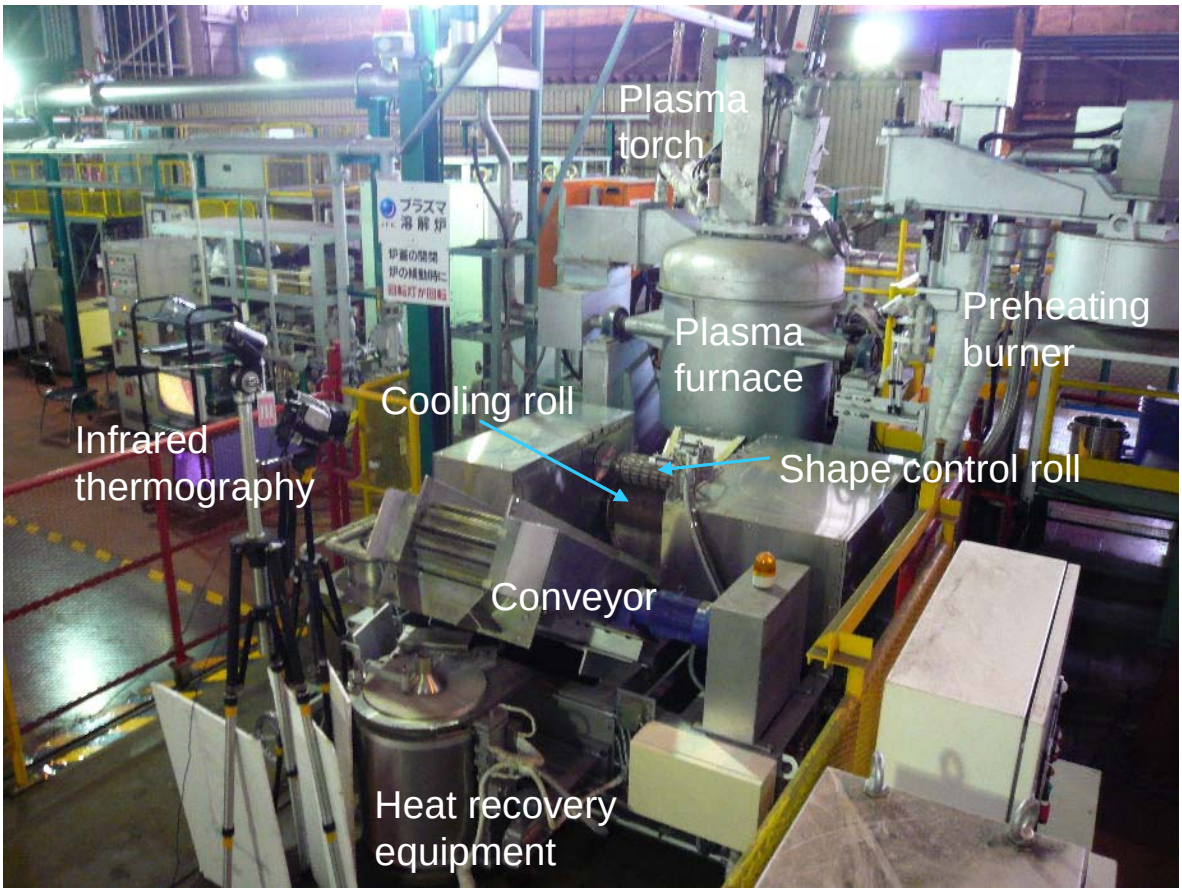


Fig. 4-2. View of single roll type slag solidification and heat recovery apparatus.

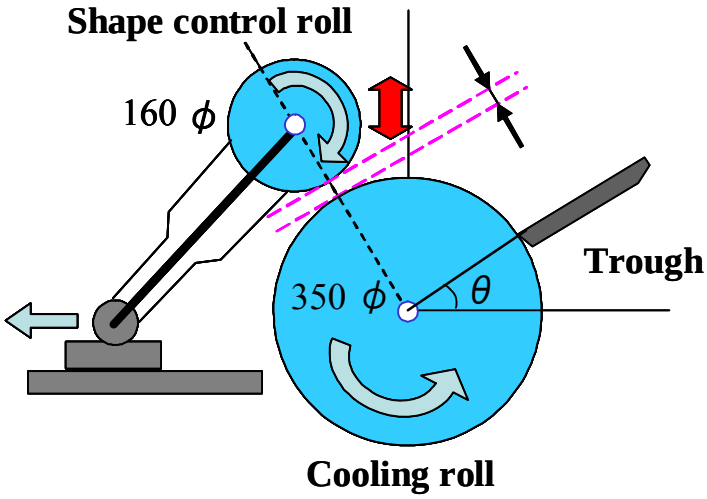


Fig. 4-3. Schematic diagram of slag thickness control method.

Table 4-1. Specification of single roll type slag solidification and heat recovery apparatus.

Equipment	Specifications	
Cooling roll	Dimensions	Φ0.35m×W0.5m
	Material	SS400
	Rotation speed	3.4～20.5rpm
	Cooling water flow rate	80L/min
Shape control roll	Dimensions	Φ0.16m×W0.5m
	Material	SS400
	Rotation speed	7.7～46.9rpm
Conveyer	Dimensions	W0.37m×L2.0m
	Material	SUS304
	Speed	5.2～31.4m/min
Heat recovery apparatus	Dimensions(inner)	Φ0.3m×D0.65m
	Air flow rate	0.02～0.2m^3/min
Plasma furnace	Heating method	Nontransfer type plasma
	Torch electric power	100kW×2
	Plasma gas	Ar
	Gas flow rate	0.10～0.16m^3/min×2
	Furnace dimensions(inner)	Φ0.4m×D0.35m

実験には，転炉精錬で発生した高塩基度の脱炭スラグ（スラグ A）と低塩基度のクロム鉱石溶融還元炉スラグ（スラグ B）の 2 種類のスラグを用いた。実験に用いたスラグの化学組成を Table 4-2 に示す。

スラグから顕熱を回収する実験では，コンベア末端から落下したスラグを Fig.4-4 の熱回収容器に投入した。スラグの成形が終了後，熱回収容器の蓋を閉め，Air を流し，入口，出口を通過する Air 温度，鉄皮温度を 1s 毎に測定した。Air 流量は 0.2m^3/min とした。

Table 4-2.　Chemical composition of steelmaking slag.

Slag	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	P_2O_5	T.Fe	M.Fe	FeO	S	F.CaO	CaO/SiO_2
A	42.4	11.1	1.8	6.1	3.5	2.2	22.5	2.1	13.2	0.03	6.1	3.8
B	34.2	15.7	17.1	15.6	0.3	0.03	4.1	1.1	3.3	0.55	0.9	2.2

(mass%)

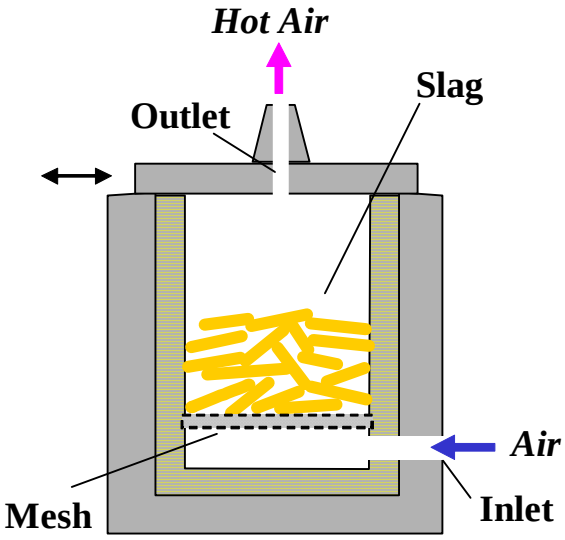


Fig. 4-4.　Schematic diagram of heat recovery equipment.

4.2.2 双ロールによるスラグ薄板成形実験方法

単ロールに樋を接触させる方式では，ロールと樋の隙間から溶融スラグが漏れる問題があったため，実用化規模のパイロット実験設備では双ロール方式を採用した。2 つのロールが内向きに回転し，ロール間を通して板状にスラグを凝固する方式も近年開発されている [5,6]。しかし，本研究では冷却ロールとスラグの接触時間をより長く確保するため，2 つのロールが接触し外向きに回転し，スラグがロールとともに巻き上がる Akashi ら [4]と同様の方式とした。パイロット設備の概要を Fig.4-5 に，設備仕様を Table 4-3 に示す。本設備はスラグを連続的に凝固する 2 つのロール，溶融スラグを一定流量で供給するためのスラグ鍋傾転装置およびロールで成形されたスラグを搬送するコンベアから構成されている。設備全体は Fig.4-6 に示すように配置した。スラグ鍋は製鋼工場で使用しているもので，中に入っている溶融スラグは製鋼工場で発生したものである。

スラグの冷却を強化するため，冷却ロールの材質は銅とし，内部を水冷した。1t/min で溶融スラグを供給し，厚み約 5mm に連続的に凝固することを想定し，ロ

ールは外径 1.6m，幅 1.5m の大型ロールとした。傾転装置は，製鋼工場の溶融スラグを輸送するスラグ鍋を直接搭載でき，油圧シリンダーで一定速度に傾転できる。ロール成形後の高温の凝固スラグを輸送するため，コンベアはステンレス鋼製のものとし，背面側に散水ノズルを設置した。本設備では，クロム鉱石溶融還元炉スラグを対象とした。以下，本設備による実験を双ロールパイロット実験と呼ぶことにする。

双ロールパイロット実験は以下の手順で実施した。油圧シリンダーを一定速度で押し上げ，傾転装置の傾動角度の変化をほぼ一定にすることで，溶融スラグをスラグ鍋から樋に一定流量で流した。溶融スラグは，樋を介して 2 つのロールの谷間に供給した。2 つの対向するロールは外向きに回転し，ロール表面で冷却凝固したスラグはロールに付着して巻き上げられ，半周後にコンベア上に落下した。凝固スラグはコンベアで搬送され，コンベア末端から貯水したピットへ落下した。ピット内のスラグは冷却後，ショベルで搬出した。鍋から流出する溶融スラグの温度は放射温度計で測定し，ロール上，コンベア上の凝固スラグ温度は赤外線サーモグラフィーで測定した。放射温度計，赤外線サーモグラフィーともに，放射率は 0.92 とした。

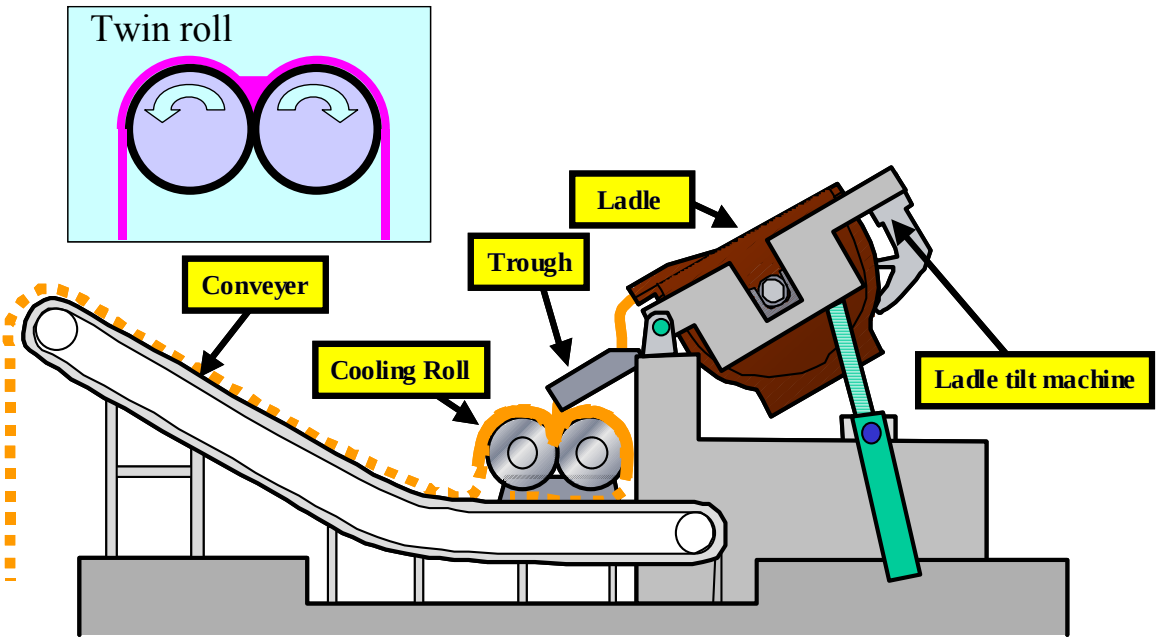


Fig. 4-5. Schematic diagram of twin roll type continuous slag solidification pilot plant.

Table 4-3. Specification of twin roll type continuous slag solidification pilot plant.

Equipment	Specifications	
Cooling roll	Dimensions	Φ1.6m×W1.5m
	Number of rolls	2
	Material	Cu
	Rotation speed	Max.20rpm
	Cooling water flow rate	125～130m^3/h･roll
Ladle tilt machine	Tilt speed	Max.6.5deg./min
	Load	Max.140t
Conveyer	Dimensions	W1.3m×L14.5m
	Lifting height	5.5m
	Speed	25m/min
	Material	SUS304

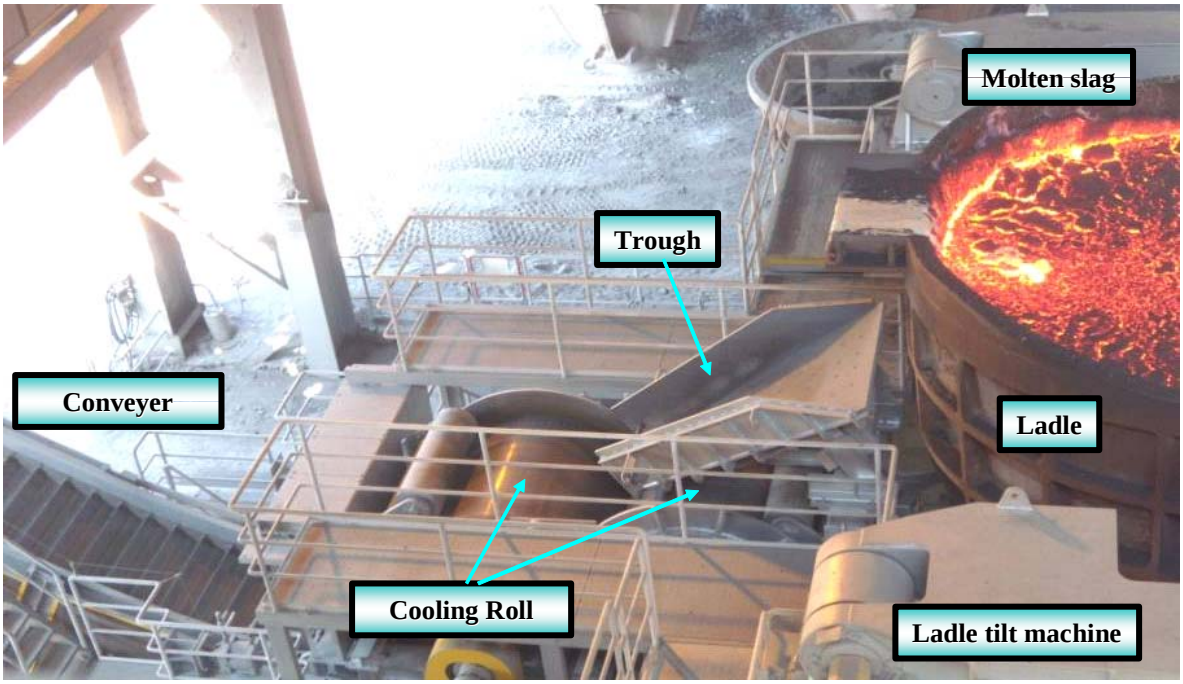


Fig. 4-6. View of twin roll type continuous slag solidification pilot plant.

冷却ロールは，熱伝導度が大きい銅製とした。冷却能力が高く，かつ耐久性のあるロール構造を検討するため，FEM 解析によりスリット型，ロータス型，スパイラル型の 3 種の水路形状の銅ロールについて，温度，応力分布を比較した。1773K

のスラグが半周ロールと接触していると仮定し，冷却水量は 125t/h，冷却水入口温度，外気温度は各々303K とした。

Fig.4-7 に FEM 解析の結果を示す。どの流路形状も銅板の表面温度は耐力を維持できる 573K 以下となり，冷却能力は十分である。熱応力の最大値は，スパイラル型が最も小さい値になった。最も簡単な構造のスパイラル型が，加工性でも優位である。よって，冷却ロールの流路形状はスパイラル型に決定した。

ただし，スパイラル型は他の形状と比べ，熱膨張量が大きい。熱膨張により銅ロールとステンレス鋼製中子の間に隙間が生じると，流路中央部の流速が極端に小さくなり，ロールを冷却する能力が低下し，銅ロールの温度が上昇する問題が生じる。所定の冷却水流速を維持するため，冷却水流路が 1 系統の場合と 2 系統の場合ついて，汎用熱流体解析ソフト FLUENT 6.3 を用いて解析した。ロール全体の冷却水流量は 125t/h 一定とし，外筒と中子の隙間は 2.5mm として検討した。

解析結果を Fig.4-8 に示す。冷却水流路が 1 系統の場合，冷却水はロール内部のスパイラル状の流路の一方から入って他方から排出される。冷却水流路が 2 系統の場合，冷却水の流路は 2 重のスパイラル状流路になっている。冷却水は 2 つの流路に分かれて入り，隣合う流路では異なる入り口から入った冷却水が流れている。同図には，流路内の冷却水流速分布の解析結果を示している。隙間が 2.5mm での流路中央部を流れる平均流速は，2 系統で 2.0m/s，1 系統で 1.5m/s となり，2 系統の方が冷却水流速が大きく，冷却能力が高い。これは冷却水流路が 2 系統の場合は，隣合う流路の圧力差が 1 系統の場合よりも小さいため，隙間部分を流れる流量が少なくなるからである。以上の結果より，冷却水流路は 2 系統の 2 重スパイラル型を採用した。製作した冷却ロールの外観を Fig.4-9 に示す。

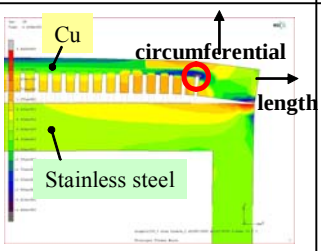
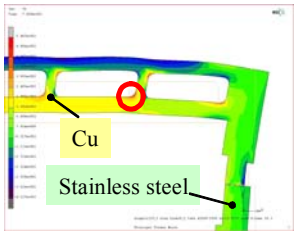
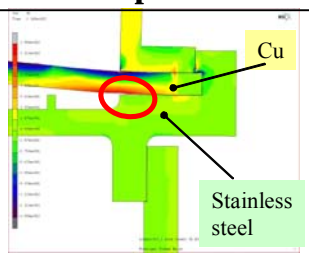
	Slit	Lotus	Spiral
FEM			
Max Cu Temp.	442K	484K	492K
Max Stress	1,060MPa	548MPa	217MPa
Workability	fair	fair	good
Thermal expansion	0.72mm	1.08mm	2.5mm
	1.18mm	0.97mm	2.5mm

Fig. 4-7. Comparison of channel shape in roll.

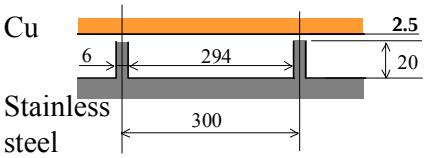
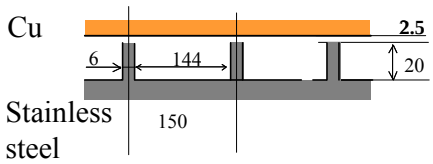
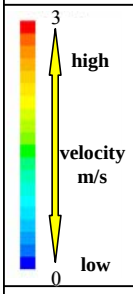
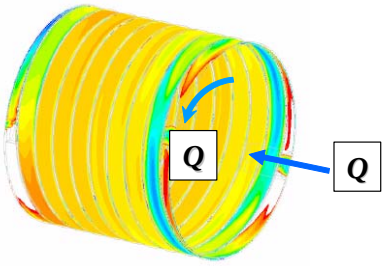
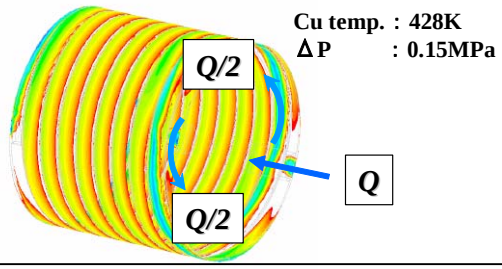
	1 channel	2 channel
		
		
Flow volume	**125t/h ×1**	**62.5t/h ×2**
Flow velocity	**1.5 m/s**	**2.0 m/s**

Fig. 4-8. Effect of water velocity by channel on flow volume and flow velocity.

Fig. 4-9.　View of cooling roll.

4.2.3 スラグの熱伝導度，熱容量，粘度の測定方法

後述のスラグ充填層の熱回収率およびロール上でのスラグ凝固厚みの解析に必要となる熱伝導度、熱容量、粘度の測定については、COURSE 50 プロジェクトにおいて実施された物性値を用いることとした。それぞれの物性値の測定方法は下記の通りである。

COURSE50 プロジェクトにおいて，東京大学森田教授らが「製鋼スラグの熱伝導度測定」の研究を実施し，各種製鋼スラグの熱伝導度を測定した [7]。熱伝導度は，Fig.4-10 に示す熱線法 [8]により測定された。内径 43mm のジルコニアルツボにスラグ約 200g を入れ，1773K まで昇温して溶解した後，熱伝導度を測定し，その後，50K 降温毎に 573K まで測定した。

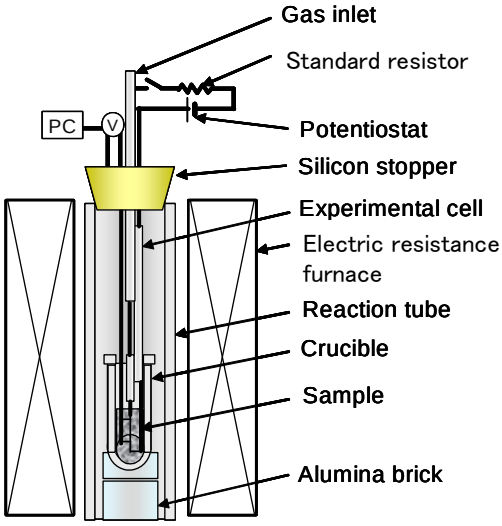


Fig. 4-10.　Schematic diagram of apparatus for hot wire method to measure thermal conductivity[8].

COURSE50 プロジェクトにおいて，東京大学松浦准教授，月橋教授が「スラグの熱容量に及ぼす組成の影響の検討」の研究を実施し，各種製鋼スラグの熱容量を測定した[9]。熱容量測定に用いた落下型熱量計を Fig.4-11 に示す[9]。12g のスラグを白金ルツボに入れ，962～1825K に昇温し，1 時間保持した。その後，白金ルツボごと炉の下部に設置した落下型熱量計内に降ろし，水温上昇を測定して熱容量を求めた。

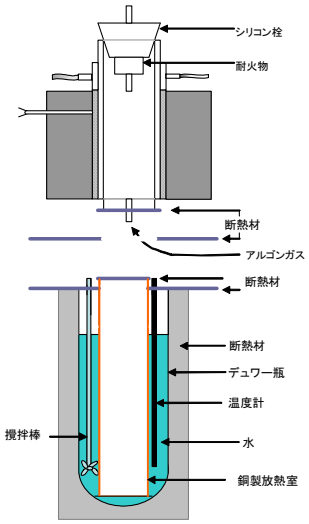


Fig. 4-11.　Schematic diagram of calorimeter[9].

スラグの粘度は，Fig.4-10 のローター回転式の高温粘度計を用いて測定した。ルツボ，ローターは，黒鉛製のものを用いた。ルツボにスラグ B を 230g 入れ，1823K まで昇温して溶解し，回転させたローターを浸漬して，回転速度とローターにかかるトルクの関係を測定した。その後，50K 降温毎に測定し，粘度が高くなり測定できなく温度まで実施した。

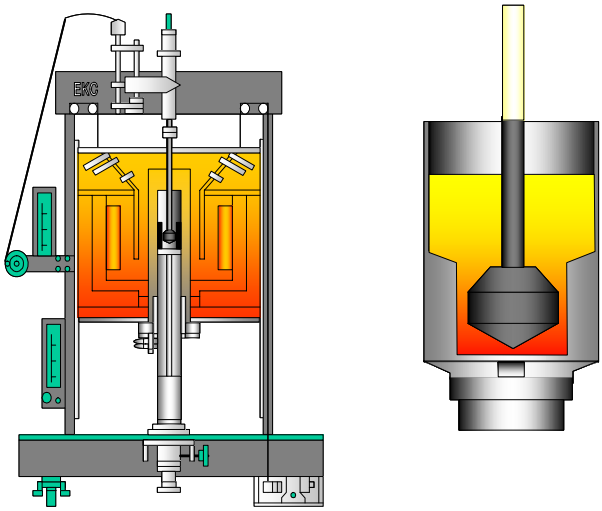


Fig. 4-12.　Schematic diagram of high-temperature rotating viscometer.

4.3 実験結果

4.3.1 単ロールによる薄板状スラグ成形実験結果

単ロールラボ実験の状況を Fig.4-13 に示す。樋に供給された溶融スラグは，ロール表面に付着して巻き上がり，まだ赤熱した高温の状態でコンベア上に落下した。ロール上でのスラグは，完全に凝固した部分だけでなく，半溶融で粘性の高い部分もロールに巻き付き板状に成形されることが観察された。コンベア末端から落下する時点でスラグは凝固しており，落下の衝撃で 20～80 mm 程度の大きさに割れた。板状に成形され凝固したスラグ A，スラグ B の外観を Fig.4-14 に示す。平板上ではなく，表面は凹凸があり，曲がった形状のものもあった。

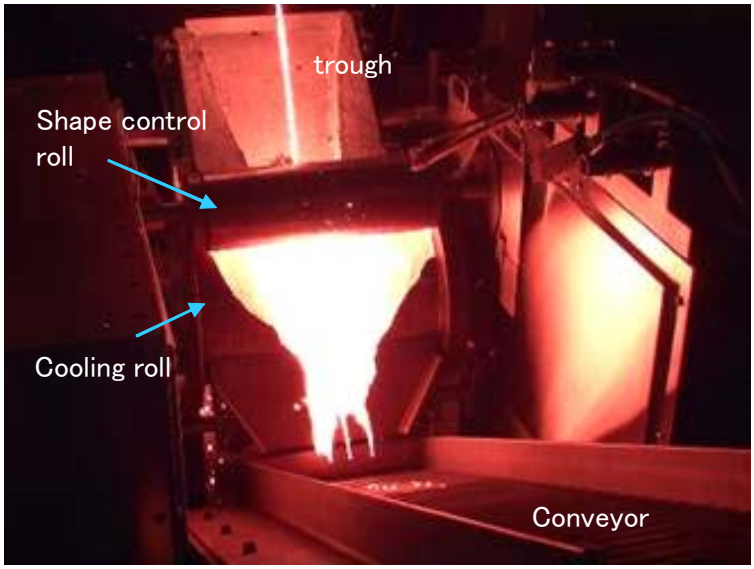


Fig. 4-13. View of laboratory scale experiment by single roll.

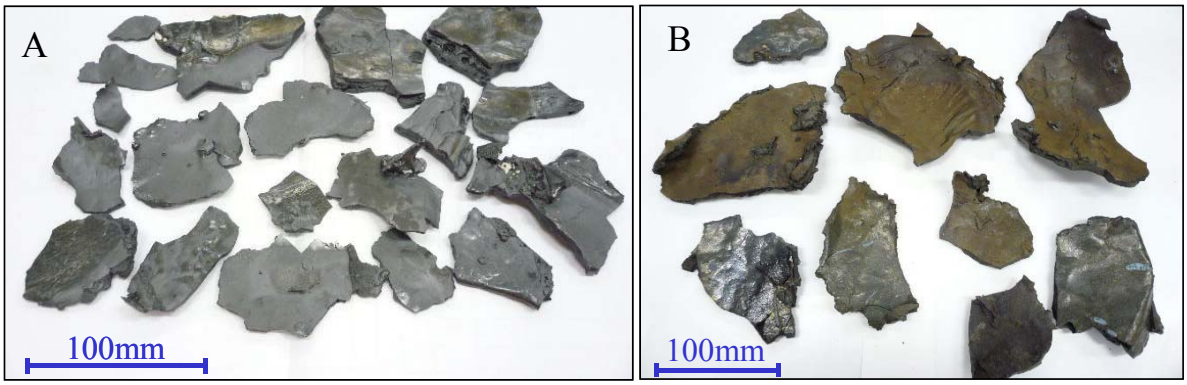


Fig. 4-14. Appearance of sheet-like slag obtained by laboratory scale experiment.

スラグ A の冷却ロール回転速度と凝固厚みの関係ならびに薄板状スラグの凝固厚み毎の発生頻度を Fig.4-15 に示す。Fig.4-15(b)において，薄板状スラグの凝固厚み毎の発生頻度は，ロール回転数 5,7,10rpm に変化させた場合の結果を示している。同図に示すように，ロール回転速度を増加するほど，スラグ凝固厚みは小さくなり，厚みのばらつきも減少した。スラグ A は，どの回転数でも厚み 1～2mm が最も多く，回転数 5rpm では冷却ロールと形状制御ロールのギャップ 5mm よりも厚いものもできた。厚み 5mm 以上のものはロール上のスラグが 1 度途切れ，時間が経過した後にロール上を巻き上がってきたもので，形状制御ロールを持ち上げてロール間を通過した。

スラグ B の冷却ロール回転速度と凝固厚みの関係ならびに薄板状スラグの凝固厚み毎の発生頻度を Fig.4-16 に示す。同図に示すように，スラグ B はスラグ A よりも流動性が低く，凝固厚みは厚く，割れた後の破片が大きくなる傾向にあった。

スラグ B で樋の位置を変更した場合の，冷却ロール回転速度と凝固厚みの関係ならびに薄板状スラグの凝固厚み毎の発生頻度を Fig.4-17 に示す。樋位置を θ ＝60 度にした場合，溶融状態のままロール上を乗り越えるスラグがあった。樋の位置を θ ＝35 度まで下げた場合，付着，凝固したスラグのみがロールで巻き上げられ，Fig.4-17(b)に示すように厚みが小さくなり，厚み 2~3mm が最も多くなった。

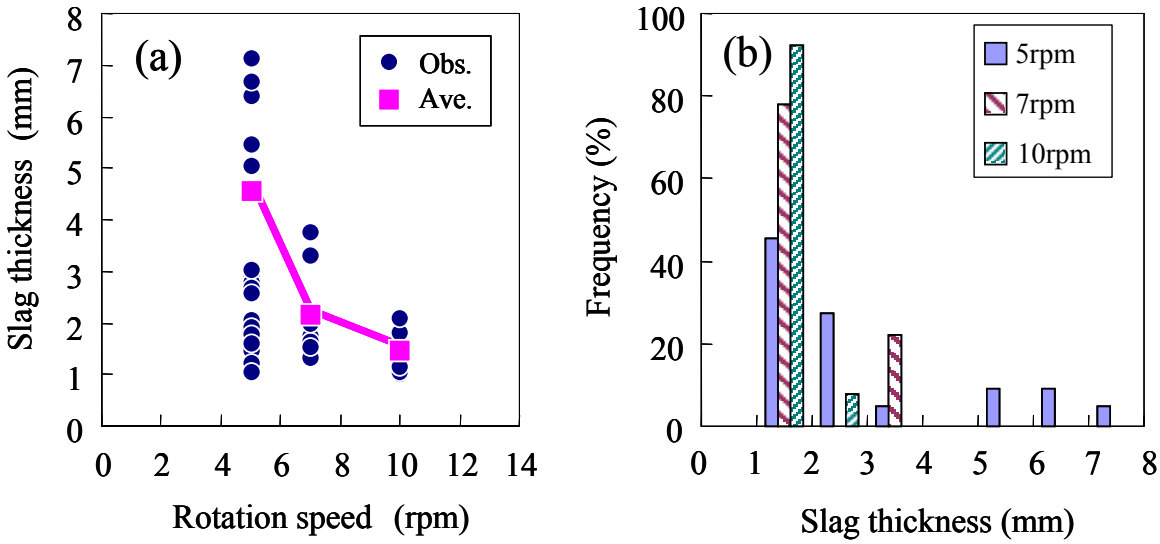


Fig. 4-15. Relationship between cooling roll rotation speed and slag thickness of slag A ((a) thickness, (b) frequency).

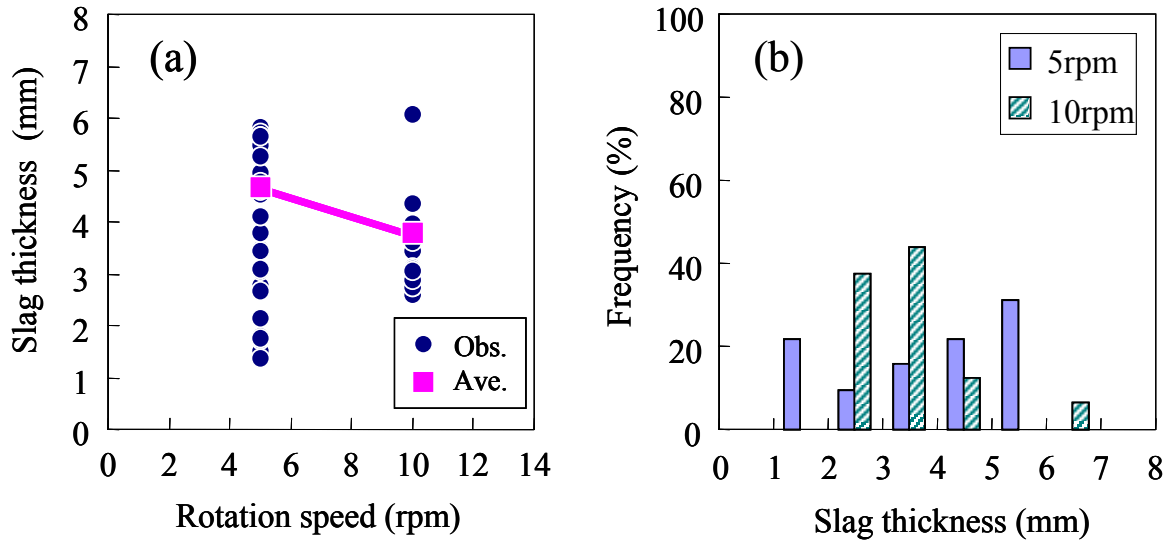


Fig. 4-16. Relationship between cooling roll rotation speed and slag thickness of slag **B** ((a) thickness, (b) frequency).

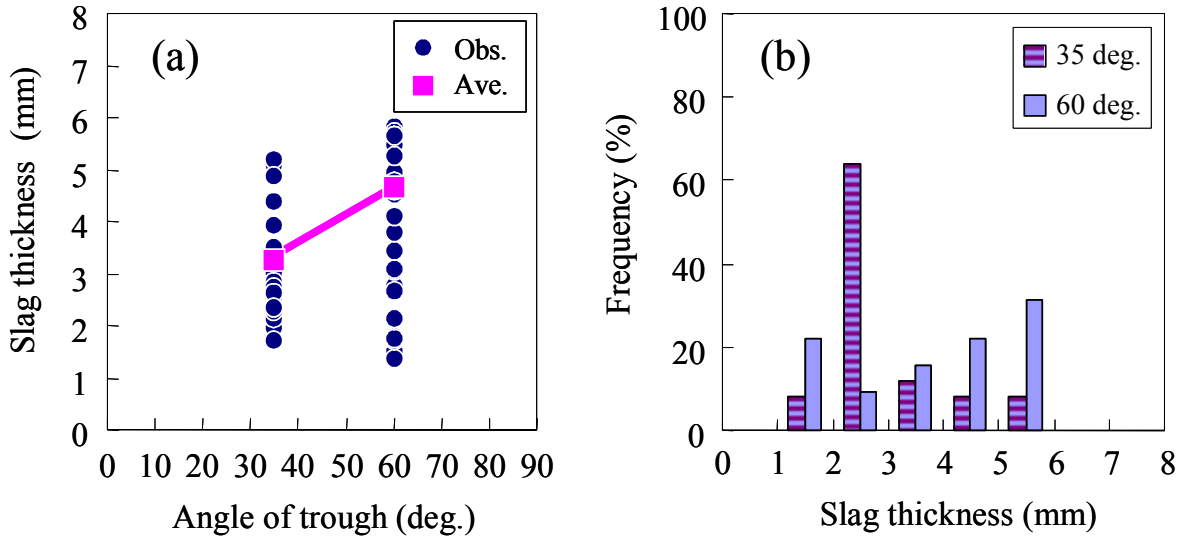


Fig. 4-17. Effect of molten slag supply position on slag thickness of slag B ((a) thickness, (b) frequency).

赤外線サーモグラフィーで測定したコンベアから落下する時点でのスラグの表面温度を Fig.4-18 に示す。Fig.4-18 の横軸はロールへ溶融スラグを供給開始した時点からの時間を示す。ロール回転数が 5rpm と 10rpm で温度に差がなく，熱回収前でほぼ 1300K 以上のスラグ温度が確保できることがわかった。

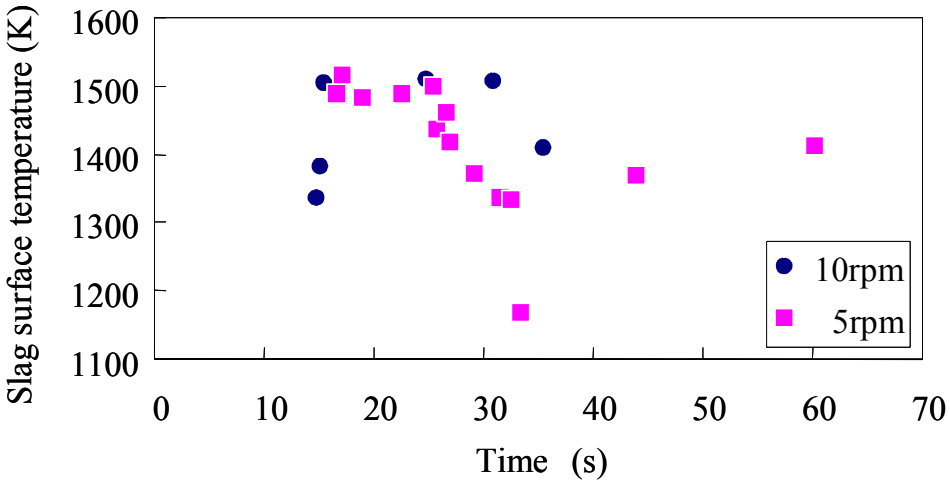


Fig. 4-18. Slag surface temperature at end of conveyer.

4.3.2 顕熱回収実験結果

熱回収実験結果の一例を Fig.4-19 に示す。Fig.4-19 の上の図は熱回収容器の入口, 出口の Air 温度, Fig.4-19 の下の図は熱回収率の推移を示す。熱回収率は 1823K のスラグの熱容量を 100% として，出口 Air 温度と化学吸収液からの CO_2 分離に有効な 413K との差から算出した。本実験では，容器内への薄板状スラグの装入量 6.55kg，平均層厚 69mm であった。スラグが板状であるため，厚み 69mm のスラグ層におけるスラグ片の充填率は 0.41 と小さかった。Fig.4-19 に示すように，出口 Air の最大温度は 860K，熱回収率は 31.2%であった。

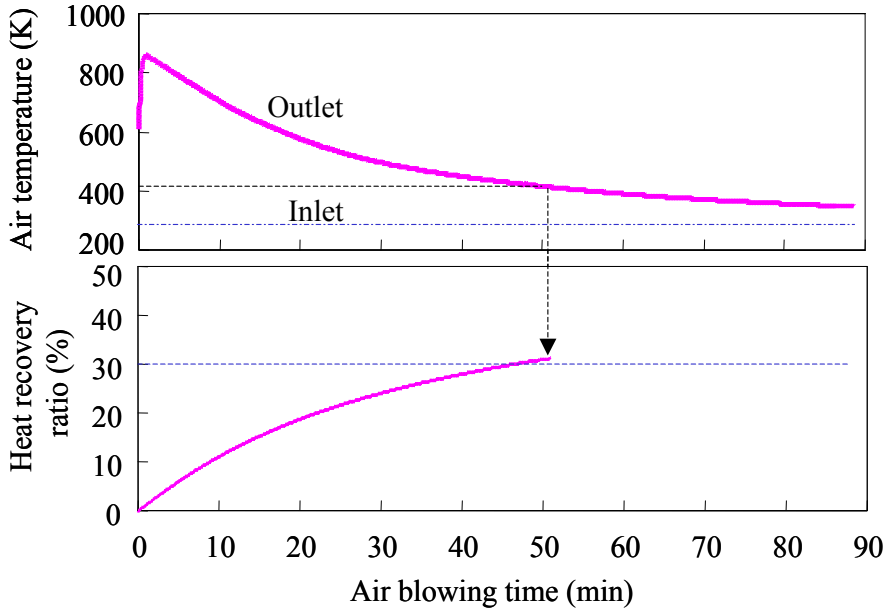


Fig. 4-19. Heat recovery result in laboratory scale experiment.

Fig.4-19 の実験における熱バランスを Fig.4-20 に示す。図の上から熱回収槽に入る前に損失する熱量，熱回収できない 413K 未満のスラグの保有する顕熱，装置への熱損失，ガス温度 413K までのスラグとの熱交換で回収した熱量を示す。熱回収率は溶融スラグの持つ顕熱の 31.2%に対し，凝固潜熱，ロールへの抜熱等の回収槽に入る前に損失する熱量が 42.6%と大きい。よって，顕熱回収装置にいかに高い温度でスラグを装入するかが熱回収率向上に最も重要である。次に装置へのヒートロスが 17.4%を占めており，設備の断熱性能を高める必要がある。

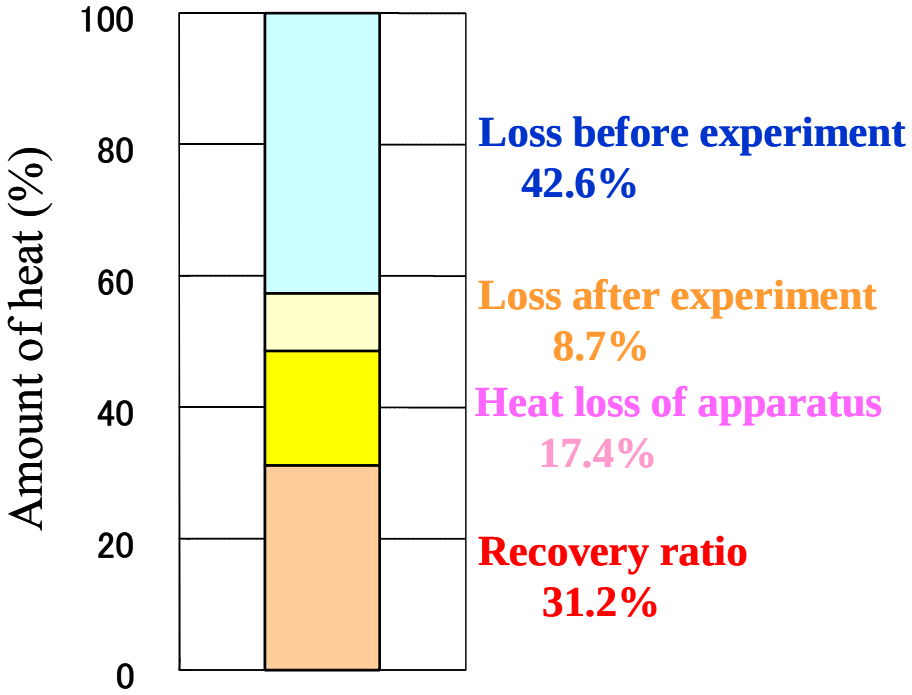


Fig. 4-20.　Heat balance of heat recovery experiment in laboratory-scale.

4.3.3 双ロールによる薄板状スラグ成形実験結果

双ロールパイロット実験において，溶融スラグがロール幅全体に広がり連続して板状に成形できたときの状況を Fig. 4-21 に示す。双ロールパイロット実験の開始当初は，スラグの流動性が低かったため，鍋からスラグが流出しないことやロール間でスラグが凝固することがあった。Al_2O_3 濃度を増加し溶融スラグの流動性を改善することで，ロールで連続的に板状に成形できるようになった。双ロールパイロット実験におけるスラグの成形性に及ぼす Al_2O_3 濃度と鍋から流出するスラグ温度の影響を Fig.4-22 に示す。図中の○はロール幅全体に広がってロール成形できた条件，△はロール幅の 1/2～1/3 程度に広がってロール成形できた条件，×はロール

で巻き上がらないまたは鍋から流出量が少なくロール間で凝固した条件を示す。Al_2O_3濃度が高く，スラグが高温の場合にロール全幅で連続して板状に成形できた。

Fig.4-22 には，熱力学データベース FactSage6.3 で計算したスラグの液相率が 40%，60%, 80%のラインも示した。データベースは FT oxid を用いた。FeO 濃度は数％と低いことから，CaO,SiO_2,Al_2O_3,MgO の 4 成分で計算し，塩基度 CaO/SiO_2=2.2, MgO 濃度は 20%で一定とした。Fig.4-22 から，ロール全幅にスラグが拡がり薄板状にするためには，60%以上の液相率が必要であることがわかる。

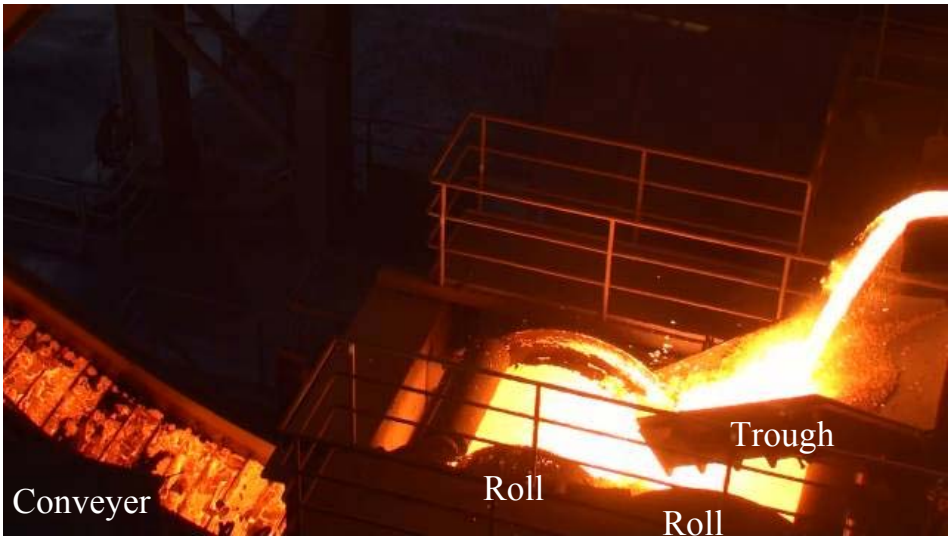


Fig. 4-21. View of pilot experiment by twin roll type continuous slag solidification process.

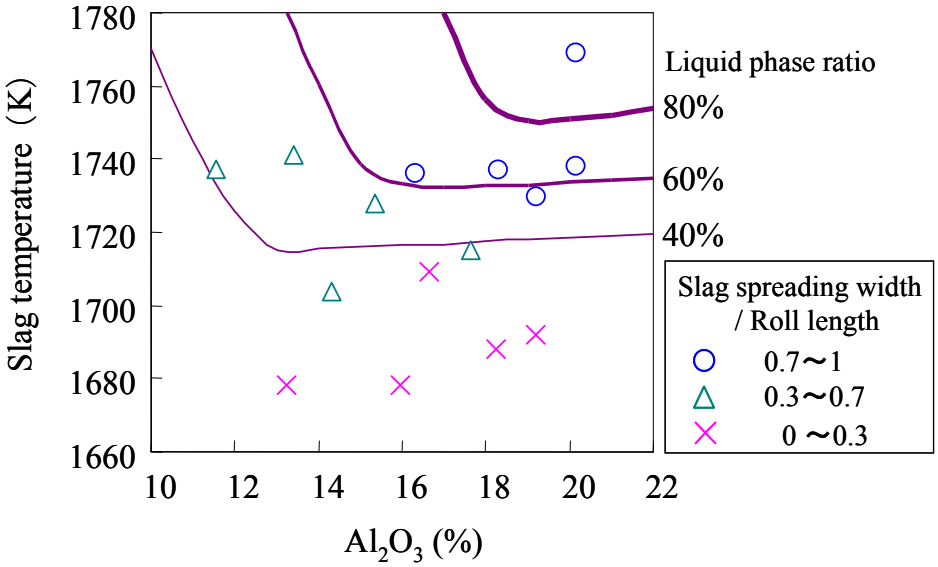


Fig. 4-22. Effect of Al_2O_3 content and slag temperature on formability of slag in pilot experiment.

冷却後のピット内のスラグの状態を Fig. 4-23 に，板状に成形されたスラグの外観を Fig. 4-24 に示す。Fig. 4-23 に示すように，スラグはコンベア末端から落下する際に割れて落下し，さらにピットで砕けた。また，回収したスラグを観察すると，ロール接触面側は硬くてフラットで，自由表面側は気孔が多く凹凸が大きかった。

Fig. 4-23.　Solidified slag in pit.

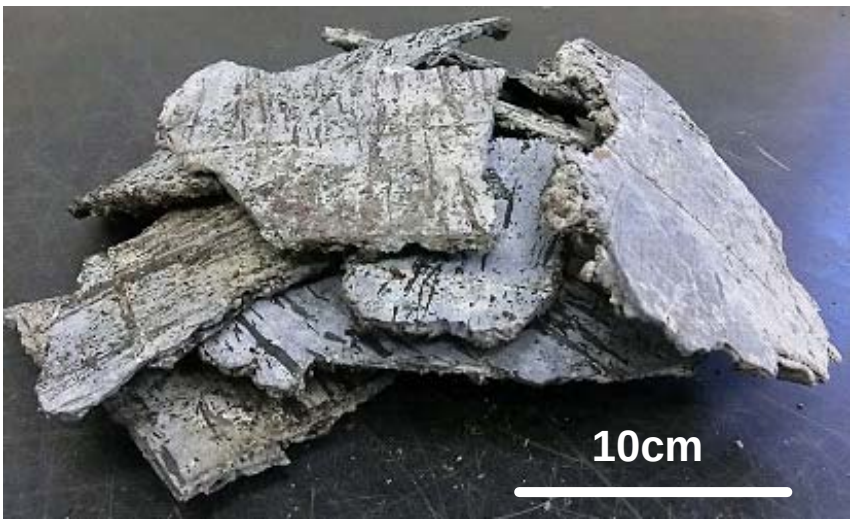


Fig. 4-24.　Appearance of solidified slag after twin roll process.

スラグの厚みに及ぼす冷却ロール回転数の影響を Fig. 4-25 に示す。単ロールラボ実験から，厚み 5mm のスラグ薄片を得るためには，冷却ロール回転数を 5rpm と想定していた。しかしながら，パイロット実験では，冷却ロール回転数が 5rpm のとき，平均凝固厚みは約 10mm になった。単ロールラボ実験と比較すると，双

ロールパイロット実験で成形された板状スラグの厚みは約 2 倍になっている。そこで，凝固厚みを薄くするため，冷却ロール回転数を 10rpm まで増加して実験した。ロール回転数が 8～10rpm では，平均スラグ厚みは 7～8mm になった。

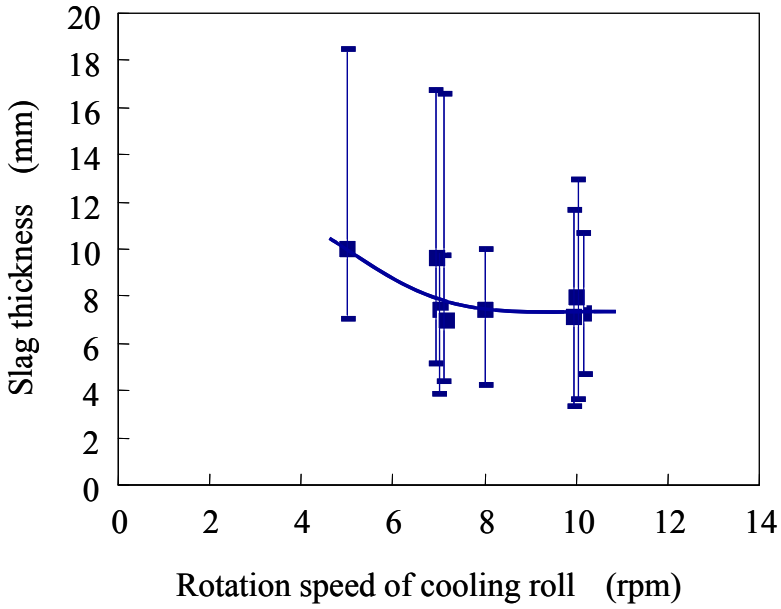


Fig. 4-25. Relationship between cooling roll rotation speed and slag thickness in pilot experiment.

赤外線サーモグラフィーで測定した実験中のスラグ温度の測定例を Fig. 4-26 に示す。この測定結果を用いて，ロール成形中のスラグ樋上からコンベア末端までのスラグ表面の温度推移を求めた結果を Fig. 4-27 に示す。同図に示すように，スラグ表面温度はロール上で凝固する際に 200～250K 程度低下する。また，コンベア上でのスラグ温度の低下は小さく，コンベア末端では 1373K 程度であった。

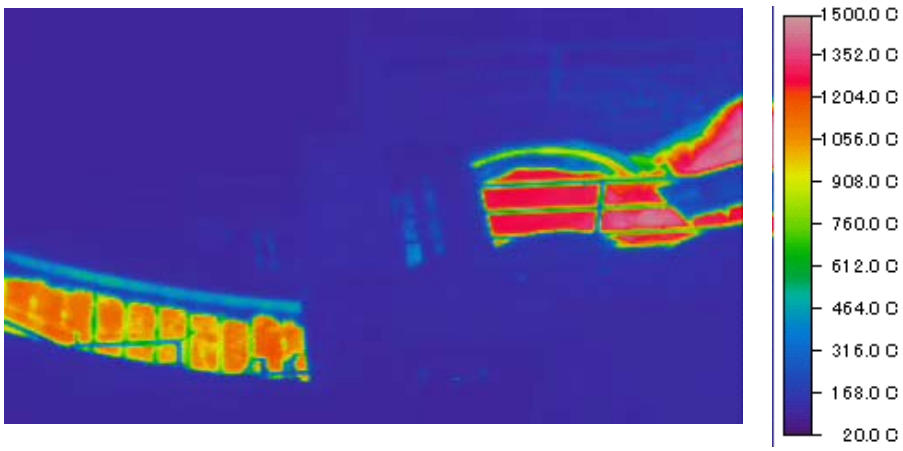


Fig. 4-26. Slag temperature on roll and conveyor by infrared thermography.

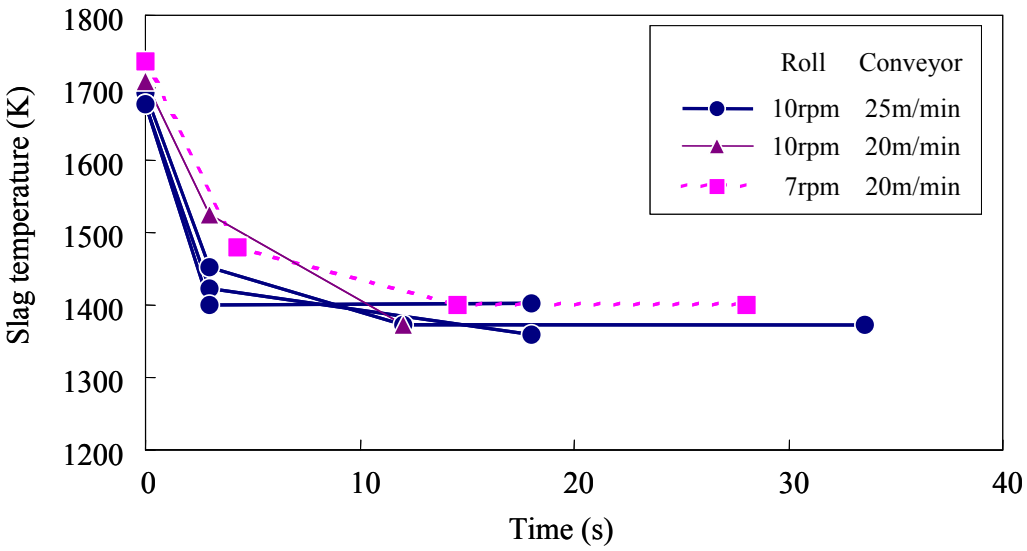


Fig. 4-27. Change of slag surface temperature in twin roll process with different transfer rates.

本実験の対象のスラグ B は，リンやボロンを含有しないため，通常の徐冷処理では冷却後，粉化する [10]。一方，ロール成形後のスラグ B は，冷却後も薄板状の形状を保っている。生成鉱物相の変化を確認するため，粉末 X 線回折法（θ-2θ 法）による鉱物相の同定を行った。X 線源には CuKα（1.5418Å）を用いた。Fig.4-28 に，徐冷スラグ(a)とロール成形後の薄板状凝固スラグ(b)の粉末 X 線回折の結果を示す。どちらも主要な鉱物相は，Dicalcium silicate($2CaO \cdot SiO_2$)，Gehlenite（$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$），Akermanite（$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$），Periclase(MgO)，Spinel($MgO \cdot Al_2O_3$)から構成されている。ただし，(a)の徐冷したスラグでは γ-$2CaO \cdot SiO_2$ が存在しているが，(b)のロール成形後のスラグでは γ-$2CaO \cdot SiO_2$ は確認されなかった。Dicalcium silicate は，冷却過程で γ 型に相変態する際に密度が変化して粉化する。(b)のロール成形後のスラグは，水冷ロールで溶融状態から急冷されたため，Dicalcium silicate は γ 型に相変態せずに β 型になり，冷却後のスラグは粉化せずに板状の形状を維持していると推定される。

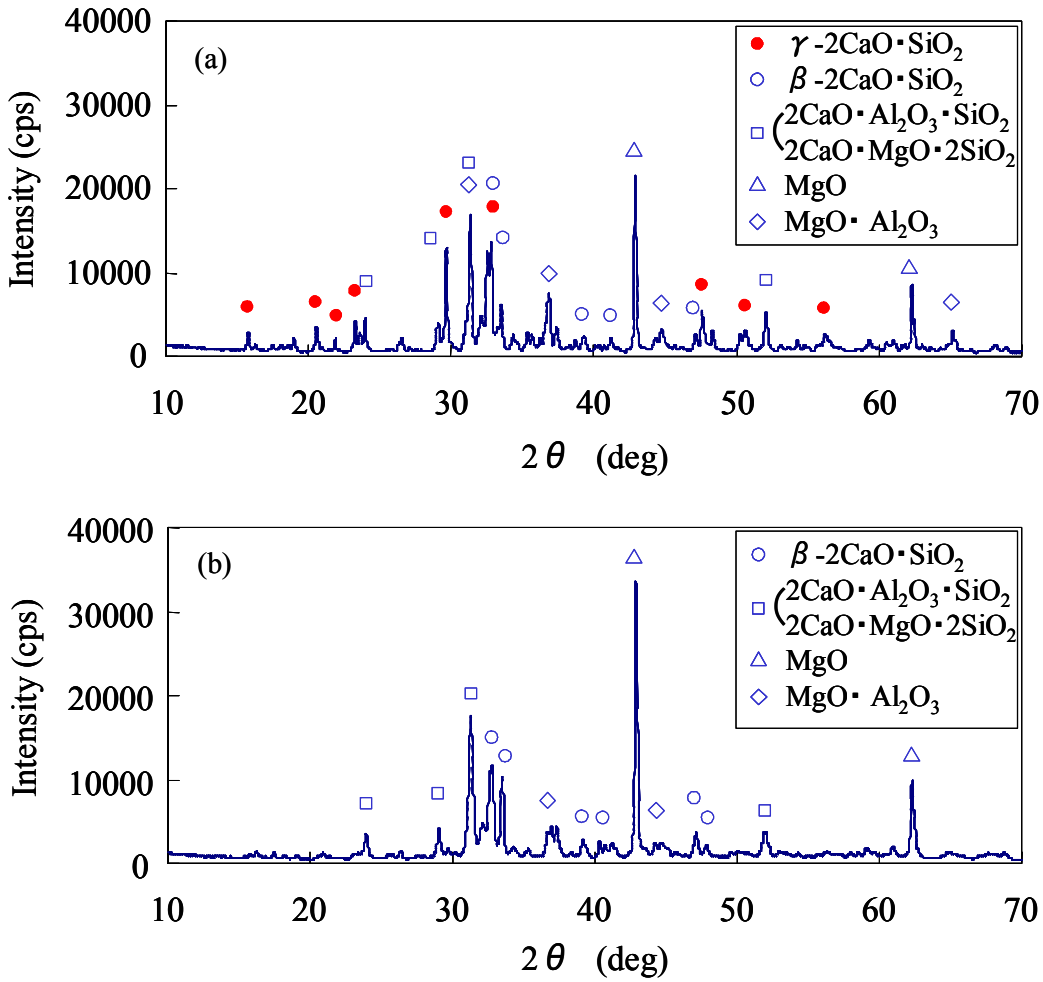


Fig.4-28. X-ray diffraction pattern of solidified slag. (a) Slow cooled slag, (b) Sheet-like slag made by twin roll process.

4.3.4 スラグの熱伝導度，熱容量，粘度の測定結果

クロム鉱石溶融還元炉スラグであるスラグ B の熱伝導は，含有しているカーボン分が白金線と反応するため測定できなかったが，脱炭スラグの熱伝導度は測定可能であった。森田らが測定した塩基度が $CaO/SiO_2=3.3$ の脱炭スラグの熱伝導度を Fig. 4-29 に示す [7,11]。同図に示すように，熱伝導度は 1500K 程度で最大値を示し，温度が高くなっても低くなっても熱伝導度は低下し，大部分の温度領域で 0.5W/(m･K)以下の小さい値であった。

松浦，月橋が測定したスラグ B の単位質量あたりの熱含量と温度の関係を Fig. 4-30 に示す [9,11]。ここで熱含量は，室温を基準とした値である。同図に示すように，スラグ温度 969K から 1574K，1723K から 1825K の範囲で，スラグの熱含量は温度に対して直線的に増加している。直線の傾きは，この温度範囲における平均定圧

熱容量 Cp であり，969K から 1574K の Cp は 1.01×10³J/(g･K)，1723K から 1825K の Cp は 0.503×10³J/(g･K)であった。

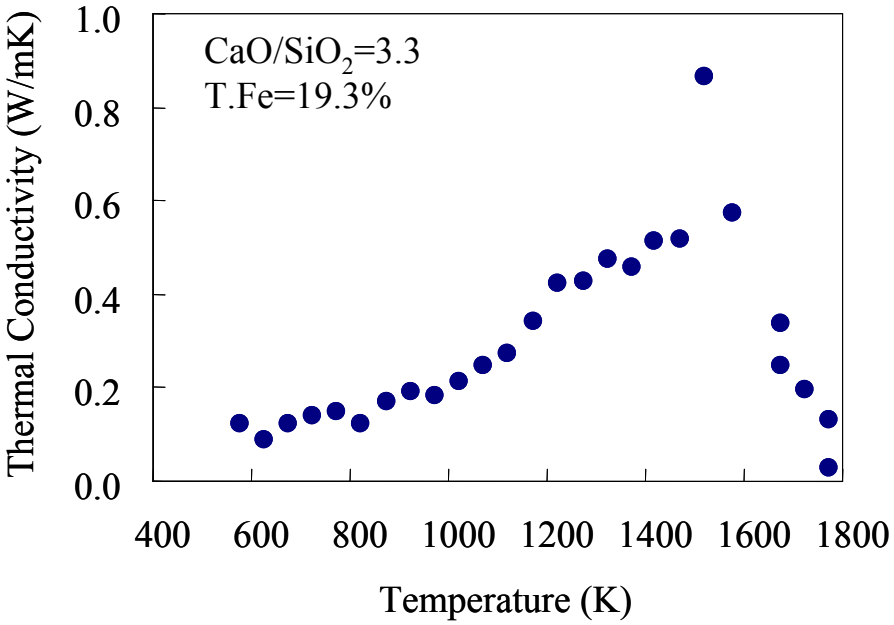


Fig.4-29. Effect of temperature on thermal conductivity of steelmaking slag[7,11].

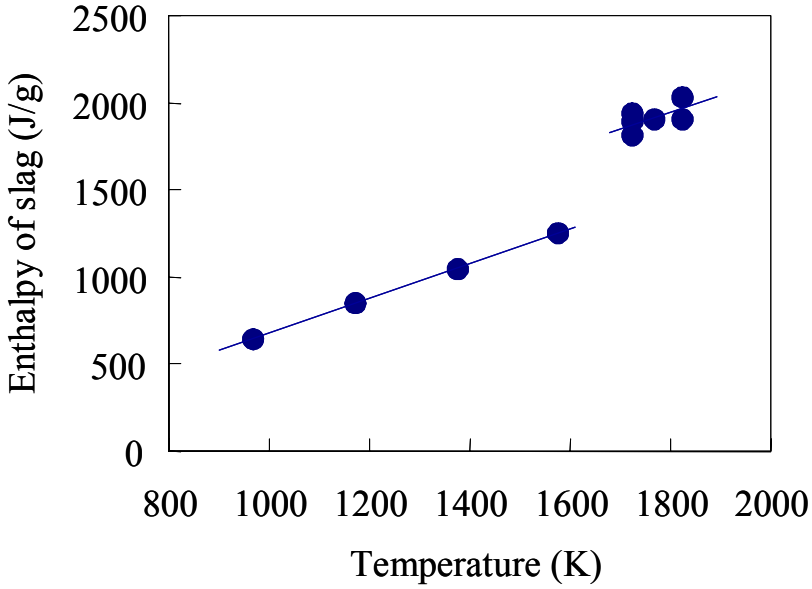


Fig.4-30. Relationship between enthalpy of slag B and temperature[9,11].

スラグ B の粘度測定結果を Fig. 4-31 に示す。温度が 1673K では，スラグ B の粘度は 1.61Pa･s であった。1650K 以下では粘度が高過ぎて，高温回転粘度計では測定できなかった。

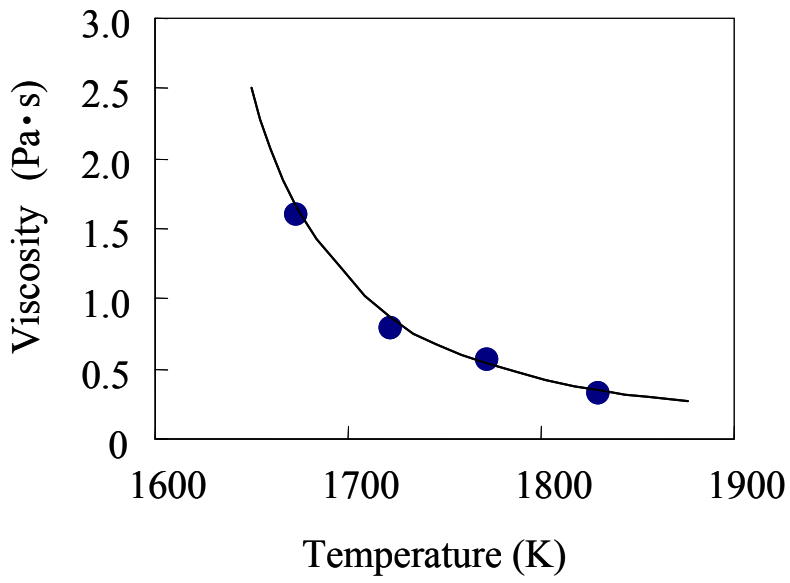


Fig.4-31. Effect of temperature on viscosity of slag B.

4.4 考察

4.4.1 充填層の伝熱解析による顕熱回収率に及ぼすスラグ厚みの影響の評価

スラグからの熱回収は，板状に凝固したスラグの充填層と空気を熱交換の伝熱解析モデルの概要を Fig.4-32 に，計算条件を Table 4 に示す。60t/h 規模の連続処理とし，熱回収槽の直径は 3m，スラグ片の充填高さは 3m，充填率は 0.41 とした。スラグの形状は 50mm×20mm の平板と仮定し，厚みは 3～20mm で計算した。形状の影響を比較するため，直径 5mm の球形粒子の計算も行った。熱伝導度は Fig.4-29[7,11]の値，比熱は Fig.4-30[9,11]の 969K から 1574K の温度範囲の Cp である 1.01×10^{3}J/(g･K)を用いた。

スラグ粒子内部の熱伝導については，板状スラグの場合，板厚を 2x とし，以下の式から求めた。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad (4\text{-}1)$$

スラグ粒子内部の熱伝導については，球状スラグの場合，半径を r とし，以下の式から求めた。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r} \right) \qquad (4\text{-}2)$$

ここで，ρはスラグの密度[kg/m³], Cp はスラグの比熱[J/(kg･K)]，λはスラグの熱伝導度[W/(m･K)]である。

板状スラグの熱伝達係数は平板の乱流熱伝達に対する Jhonson-Rubesin の式[12]から求めた。

$$Nu = 0.037\,\mathrm{Re}^{4/5}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \qquad (4\text{-}3)$$

球状スラグの熱伝達係数は球の乱流熱伝達に対する Ranz-Marshall の式[13]から求めた。

$$Nu = 2 + 0.60\,\mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \qquad (4\text{-}4)$$

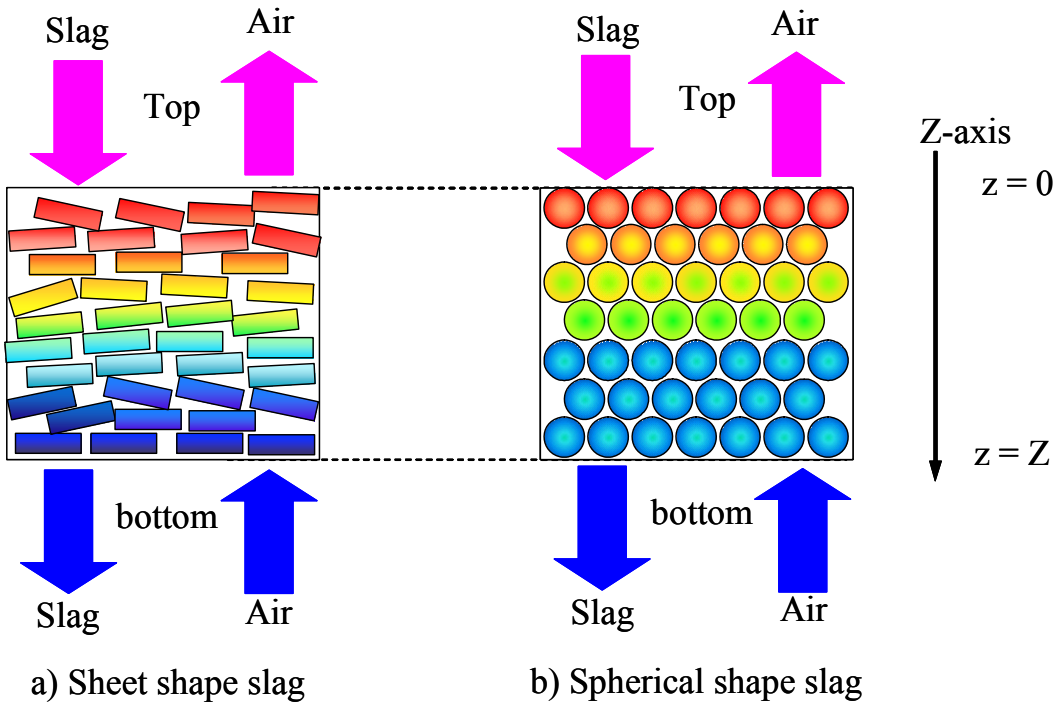


Fig. 4-32. Calculation method of heat transfer for heat exchange between slag and air.

Table 4-4. Conditions of heat transfer calculation for heat recovery plant.

Heat transfer system	Countercurrent flow
Size of heat recovery chamber	Φ3m×H3m
Heat loss from chamber wall	10kW/m^2
Feed rate of hot slag	60t/h
Residence time	20min
Filling fraction	0.41
Temperature of input slag	1373K
Shape of slag	W50mm×L20mm
Thickness of slag	3, 4, 5, 7, 10, 15, 20mm
Air flow rate for heat exchange	50,000m^3/h
Temperature of input air	298K

直径 5mm の球状スラグと厚み 5mm の板状スラグの，スラグ及び空気の充填層高さ方向の温度分布の計算結果を Fig.4-33 に示す。同図には，スラグの表面温度，スラグの平均温度と空気の温度の計算値を示した。Fig.4-33 の左の図に示すように，球状スラグの場合，表面積が大きいため，表面と内部に温度差がなく，下端で槽から排出されるスラグの温度はほぼ常温まで冷却される。熱交換が効率的に進み，熱回収率は 52%，充填層上端部の空気温度は 1210K になる。Fig.4-33 の右の図に示すように，5mm の板状スラグの場合，表面と内部に温度差はそれほどないが，球状スラグと比べ表面積が小さいため，熱回収率は 43%，充填層上端部の空気温度は 1131K になる。

板状スラグにおいて，厚み 7mm と 15mm の場合のスラグおよび空気の充填層高さ方向温度分布の計算結果を Fig.4-34 に示す。Fig.4-34 の左の図に示すように，厚みが 7mm の場合は，スラグの表面温度と平均温度の差が小さく，充填層上端の空気温度は 1090K になる。一方 Fig.4-34 の右の図に示すように，厚みが 15mm の場合は，スラグの表面温度と平均温度の差が大きく，充填層上端の空気温度は 934K まで低下する。スラグの熱伝導率が小さいため，厚みが大きくなると表面と内部で温度勾配がつき，内部の熱は回収できなくなり熱回収に不利となる。

Fig. 4-35 に熱回収率，回収ガス温度に及ぼすスラグ厚みの影響を示す。同図に示すように，スラグ厚みが薄くなるほど，熱回収率，回収ガス温度は高くなる。これはスラグの厚みが大きいと，内部が高温のまま充填層下部から排出され，未回収のスラグ顕熱が多くなるためである。双ロールパイロット実験において，ロール回

転数 7～10rpm でできる厚み 7mm の板状スラグでは，熱回収率は 40%と算出された。スラグの保有する顕熱，潜熱のうち 45%は，ロール上及びコンベア上で冷却される間に失われる。残りの 55%の熱量をできるだけ効率よく回収するためには，スラグの厚みは薄いほど有利である。

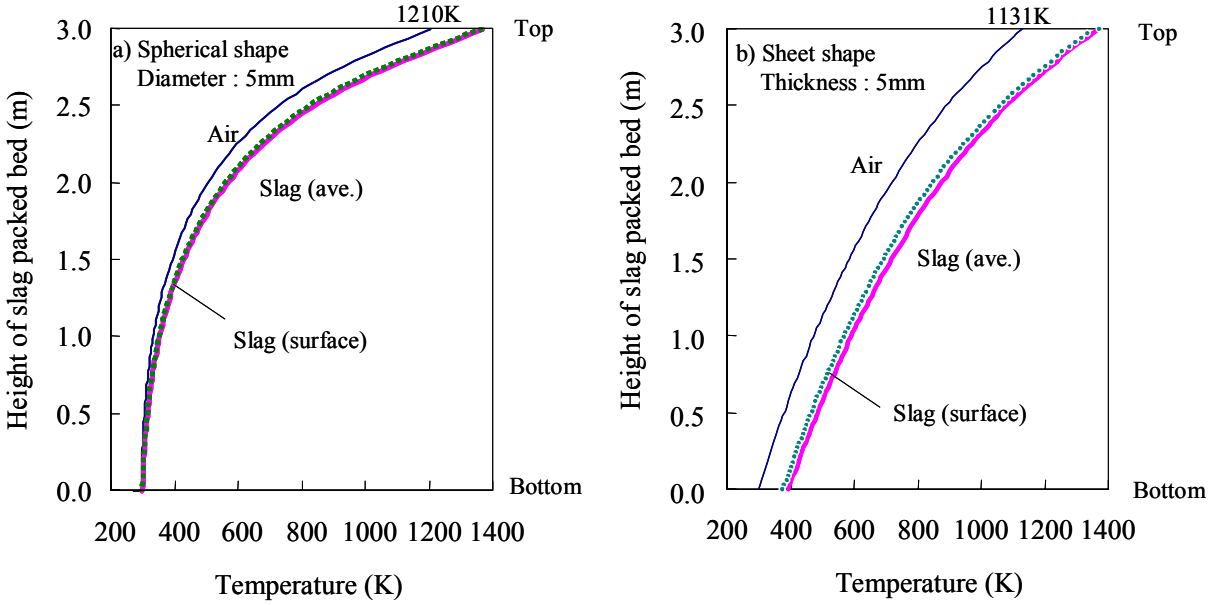


Fig.4-33. Slag and gas temperature distribution in heat recovery chamber by heat transfer calculations.

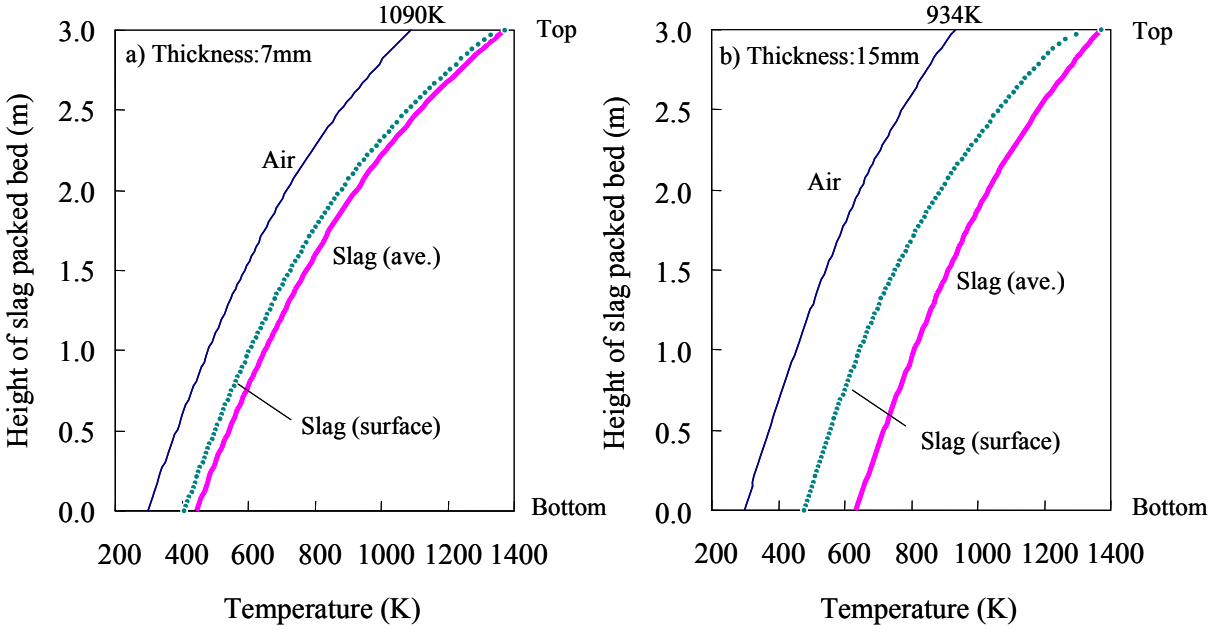


Fig.4-34. Slag and gas temperature distribution in heat recovery chamber by heat transfer calculations.

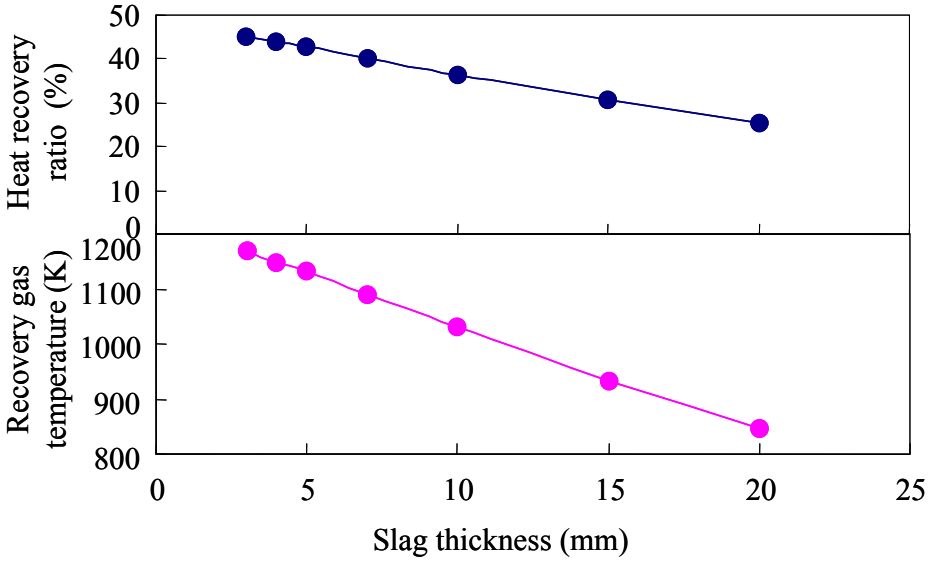


Fig.4-35. Effect of slag thickness on heat recovery ratio and recovery gas temperature by heat transfer calculation.

4.4.2 ロール成形の対象となるスラグ

双ロールパイロット実験の結果から，ロール成形の対象となる製鋼スラグの塩基度，温度条件を推定した。スラグの温度が低下し固相が析出し始めるとスラグの粘度は急激に上昇し，スラグの流動性は低下する。双ロールパイロット実験では Fig.4-22 の結果が示すように，液相率 60%がロール成形性の境界値になっている。スラグの流動性の低下のためにロール成形できなくなるのは，クロム鉱石溶融還元炉スラグも脱炭スラグも同様と考えられるため，製鋼スラグのスラグ組成範囲で液相率が 60%以上になる領域を検討した。スラグ温度が 1673K，1773K，1873K において，塩基度が CaO/SiO_2=2～5，FeO 濃度が 0～30%のスラグの液相率を FactSage で計算した。CaO, SiO_2, FeO 以外の化学組成は，Fe_2O_3=15%, MgO=6%, Al_2O_3=2%，MnO=2%で一定とした。

Fig.4-36 に FactSage で計算した 1673K, 1773K, 1873K における液相率が 60%になる FeO 濃度を示す。各ラインよりも高い FeO 濃度では液相率が 60%以上となる。塩基度が CaO/SiO_2=2.5～5 の範囲では，液相率に及ぼす塩基度の影響はほとんどなく，1873K 以上では FeO 濃度が 2%以上，1773K 以上では FeO 濃度が 13%以上あれば液相率が 60%以上となる。転炉脱炭スラグの FeO 濃度は 10～15%程度であるので，1773K 以上の温度でスラグをロールに供給できれば，ロールで薄板状に成形することが可能であると推定される。

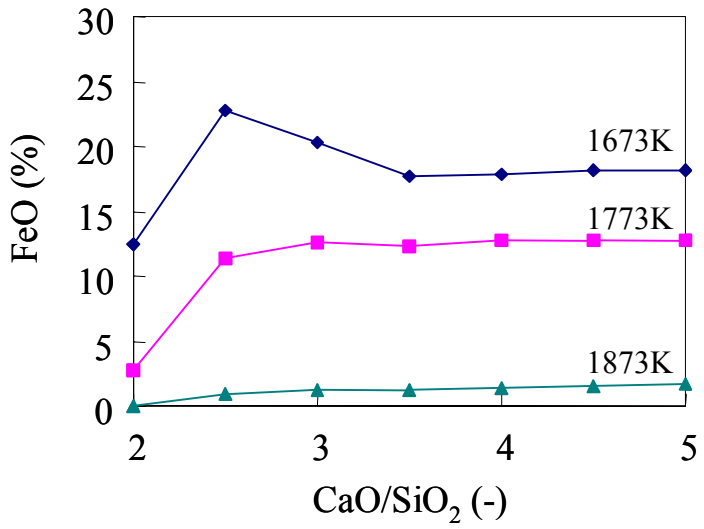


Fig. 4-36 Estimation of slag composition and temperature for over 60% of liquid phase ratio by FactSage.

4.4.3 薄板状スラグの厚み

ロールで成形してできる薄板状スラグの厚みがどのように決まるか，また単ロールラボ実験と双ロールパイロット実験でできるスラグの厚みの差について検討した。Fig.4-25 の双ロールパイロット実験の結果では，ロール回転速度 10rpm では凝固厚みは 7～8mm であった。単ロールラボ実験の結果と比較すると，双ロールパイロット実験の凝固厚みは約 2 倍になっている。目視観察では両実験とも，ロール上のスラグは完全には凝固せずに半溶融状態でロールに付着して巻き上がっているように見えた。そこで，ロール成形の状況を Fig.4-37 のように考えて検討した。同図に示すように，ロールとの接触面は冷却されて凝固する。その凝固スラグに粘度の高い溶融スラグが付着し，ロールの回転とともに巻き上がる。巻き上がった後，ロール面と大気面から冷却されて凝固していくと考えた。

まず，ロール接触面での凝固厚みについて検討した。一次元非定常伝熱解析で双ロールパイロット実験におけるスラグ凝固厚みに及ぼすロール回転速度の影響を検討した。スラグはロール半周の 180 度の間，ロール面と接触して冷却される。ロール間のスラグ浴深さは 2 つのロールの接触位置から 30 度回転するまでとした。スラグの厚みは 7mm と仮定し，スラグ浴内ではロールからの冷却のみとし，スラグ浴を出てからは大気側の面も熱伝達と輻射で冷却されるとした。スラグ浴の初期温度は 1673K, 凝固温度は 1400K とした。熱伝導度は Fig. 4-29[7,11]の値を用いた。定圧熱容量は Fig.4-30[9,11]の値を用い，スラグの溶融温度範囲である 1574K から

1723K の間は直線で近似し，Cp は 4.42 J/(g･K)とした。

スラグ浴面の θ ＝30 度，半周してロールから剥離する θ ＝180 度での，スラグ凝固厚みの計算結果を Fig. 4-38 に示す。同図に示すように，ロール回転速度が増加すると 30 度，180 度のどちらも凝固厚みは薄くなる。計算凝固厚みは回収した板状スラグの厚みに比べて小さい値となっている。ロール回転速度 10rpm では，θ ＝30 度で 0.5mm，θ ＝180 度でも 1mm 程度である。ロール接触面近傍のみが急冷されていることになる。

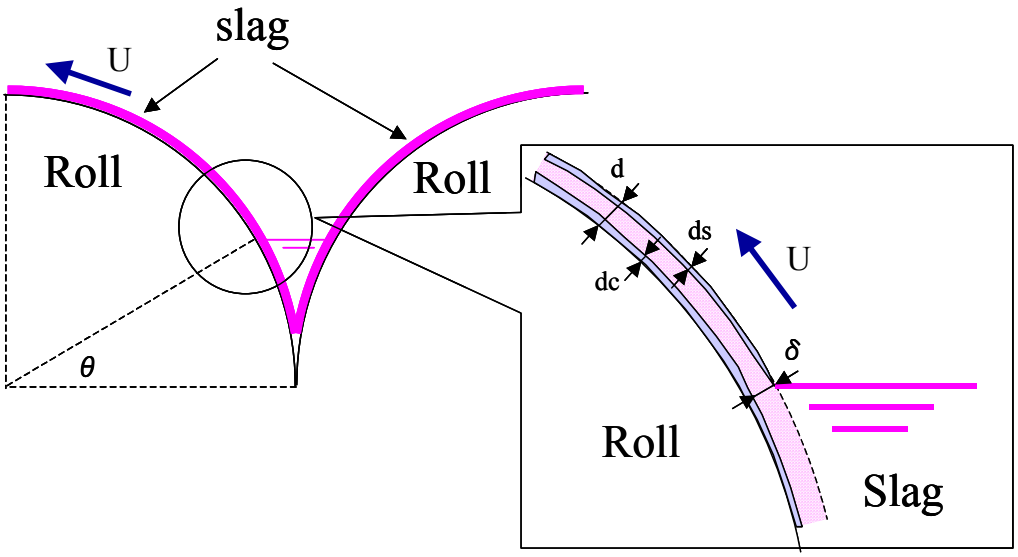


Fig.4-37. Schematic diagram of slag shaping on cooling rolls.

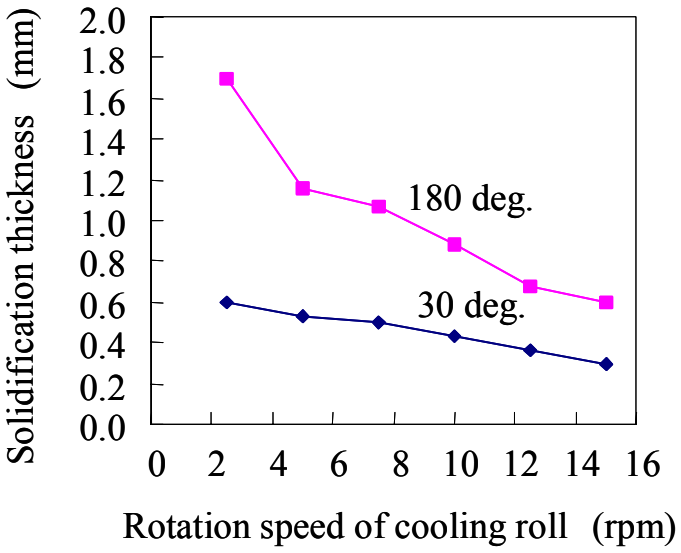


Fig.4-38. Calculation results of slag solidification thickness on cooling roll.

スラグの厚み方向断面の EPMA 分析結果を Fig.4-39 に示す。Fig.4-39 の上段は大気面付近，中段は中心部，下段はロール接触面付近の測定結果である。同図に示すように，ロールに供給するスラグは 100%液相ではないため，どの位置にも初晶 MgO 相の析出が見られる。ロール接触面では，10μm 程度の $2CaO\cdot SiO_2$ の結晶の析出部以外は，Ca, Si, Al がほぼ一様に分布している。

一方，大気面，中心部の順で，$2CaO\cdot SiO_2$ 相と $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ 相が明確に分かれてくる。スラグの冷却速度は，中心部，大気面，ロール接触面の順に大きくなることが，断面観察からも解る。特にロール接触面は結晶粒が小さいことから，急冷されていることがわかる。

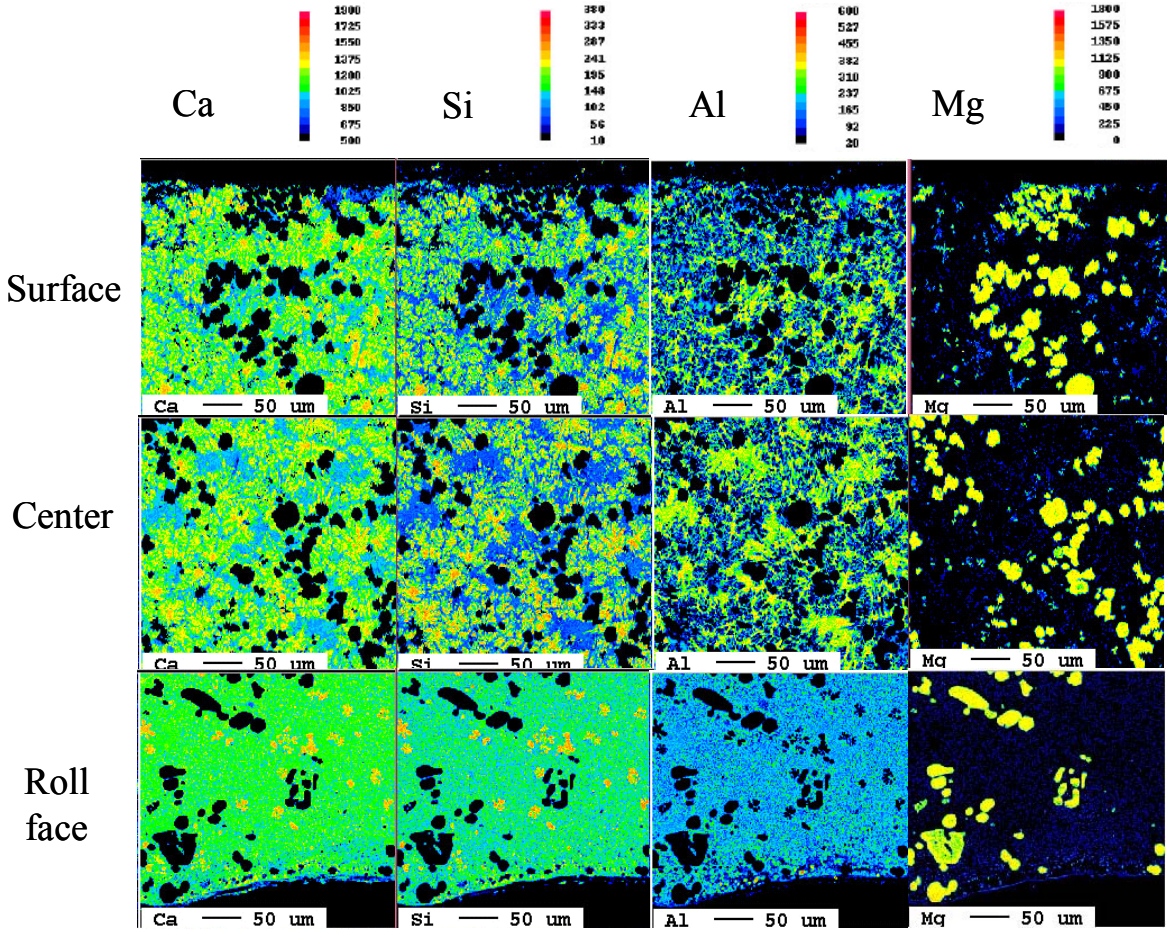


Fig.4-39　Image analysis of slag cross section by EPMA.

溶融亜鉛メッキでは，板またはロールの速度が大きくなるほど付着厚みは大きくなることが知られている [14]。また回転円板方式で海面の油を回収する技術を検討した Ueda らは，Fig.4-40 に示すように，垂直に上昇する板に付着する液体の厚みをナビエ・ストークスの式から以下のように導出している [15]。ここで，δ は液体の厚

み[m]，μ は液体の粘度[Pa･s]，ρ は密度[g/cm^3]，g は重力加速度[m/s^2]，U は板の上昇速度[m/s]である。

$$\delta = \sqrt{\mu U / \rho g} \qquad (4\text{-}5)$$

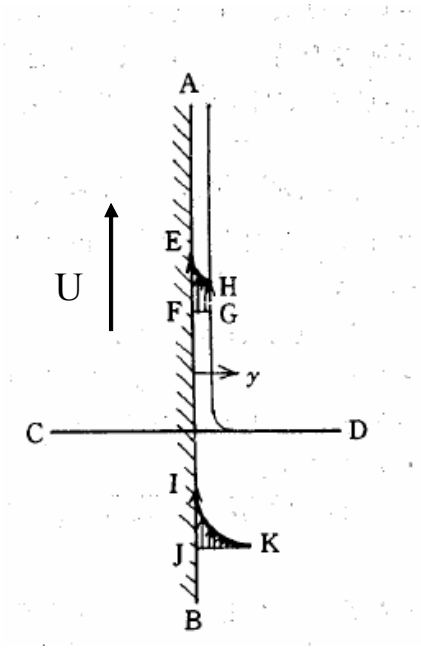


Fig.4-40. Model of adhered liquid film[15].

ロールは回転しており，付着厚みが一定になる位置が不明であるが，ここではスラグ浴の上面で付着厚みが一定になると仮定する。Fig.4-37 からロール周速度を U[m/s]とすると，スラグの付着厚み δ はスラグ浴上面までの角度 θ と以下の関係にある。

$$\delta = \sqrt{\mu U / \rho g \cos\theta} \qquad (4\text{-}6)$$

この 4-6 式を用いて，付着厚みを推定した。ここで，溶融スラグの粘度は Fig.4-31 ト実験時の温度から決定した。Fig.4-41 に単ロールラボ実験および双ロールパイロット実験の条件での，回転速度と付着厚みの関係を示す。同図に示すように，付着厚みは，凝固厚みよりも大きく，回転速度が大きいほど厚くなる。双ロールパイロット実験は，ロール径が大きいため周速 U が大きく，スラグ温度が低いためスラグ粘度 μ が大きい。そのため，双ロールパイロット実験の条件の方が，単ロールラボ実験の条件よりも付着厚みが大きくなる。

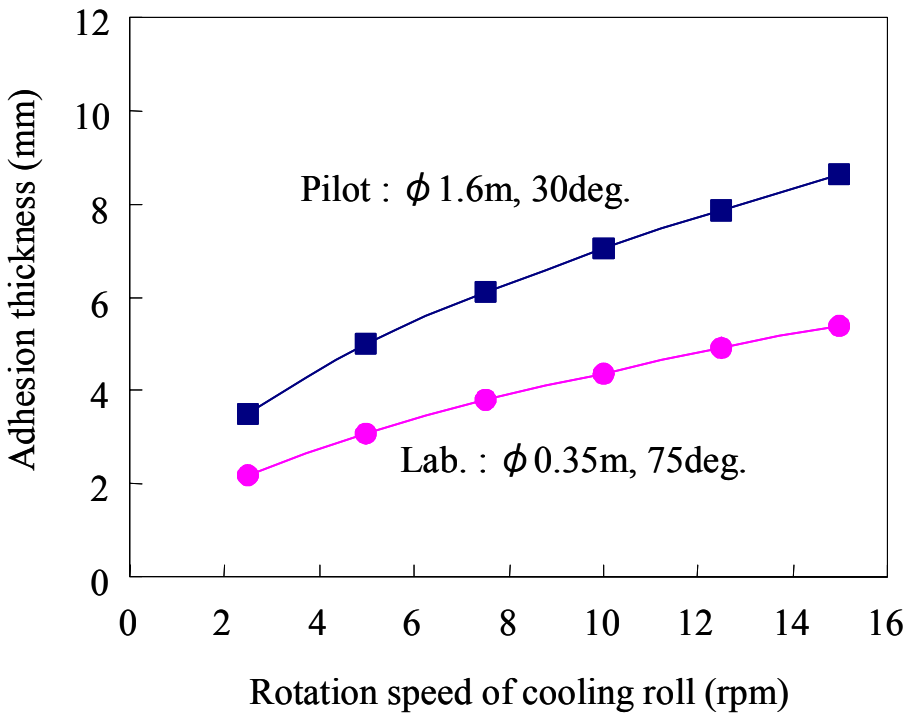


Fig.4-41. Calculation results of slag adhesion thickness on cooling roll.

付着厚みδと接触面の凝固厚み dc との和と，実験後に回収した板状スラグの実測厚みとの関係を Fig.4-42 に示す。Fig. 4-42 から，得られたスラグ薄板の厚みは，ロールに付着したスラグの厚みによってほぼ決まると考えられる。回転速度が同じであれば，単ロールラボ実験と双ロールパイロット実験でロールとスラグの接触時間は同じであり，ロール面で接触した凝固厚みは差がない。一方，付着厚みは大きく異なる。ロールの径は，単ロールラボ実験装置でΦ0.35m，双ロールパイロット実験装置でΦ1.6m と異なるため，双ロールパイロット実験装置のロール周速は，単ロールラボ実験装置の 4.6 倍となる。スラグ温度は単ロールラボ実験では 1873～1973K，双ロールパイロット実験では 1673～1773K と異なり，双ロールパイロット実験でのスラグの粘度は単ロールラボ実験スラグの約 3 倍の値となる。ロール周速と粘度が異なることが，単ロールラボ実験と双ロールパイロット実験とのスラグ付着厚みの差になっている。Fig.4-42 では，計算値と実測値の差が大きい場合もある。これは，ロール間での滞留時間やスラグ流量によってスラグ温度が変化し粘度が変動することや，ロール間のスラグ浴面レベルが変動することが原因と考えられる。

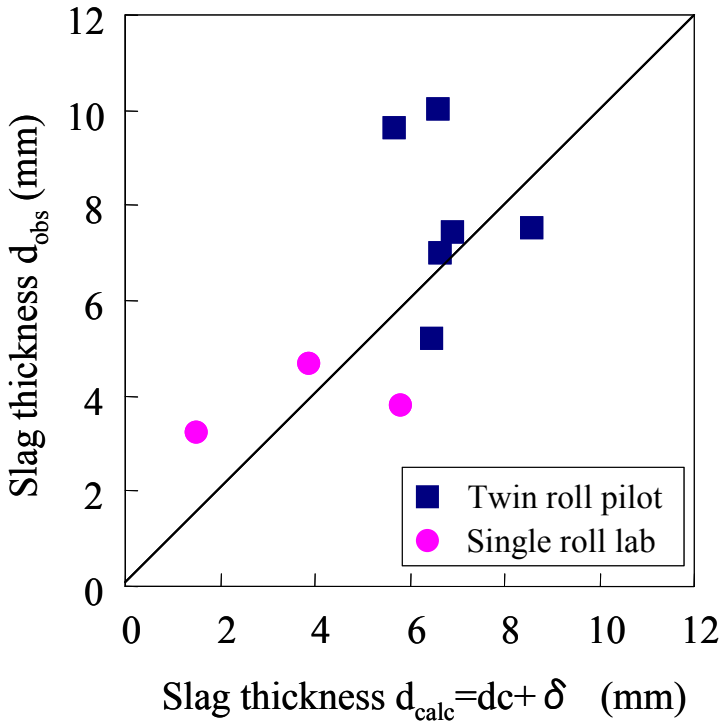


Fig.4-42. Comparison of measured and calculated slag thickness.

4.5 結言

熱伝導度の小さい製鋼スラグの顕熱を効率的に回収することを目的に，双ロール方式で連続的にスラグを板状に凝固するプロセスを開発した。得られた主な結果を以下に示す。

1）双ロール方式で，塩基度 2 以上の製鋼スラグを連続的に板状に成形できた。直径 1.6m の大型ロールにおいても，溶融スラグがロール表面で広がって付着し，半周回転後にロールから剥離して，連続的に薄板状にすることが可能であった。

2）銅ロールで成形後の板状スラグの温度は，1373K 程度と高温状態にある。

3）伝熱解析から，向流式充填層で空気と熱交換する場合，厚みが薄いほどスラグからの熱回収率は増加し，回収ガス温度は高くなることがわかった。

4）双ロール方式で水冷銅ロールを用いて連続的にスラグを板状に成形するためには，スラグの流動性が重要で，液相率 60%以上のスラグが適している。

5）ロールで成形されたスラグの厚みは，ロールとの接触で冷却され凝固した厚みよりも，ロールに付着して巻き上がる溶融スラグの厚みの方が大きい。ロール周速とスラグ粘度が，付着厚みに大きく影響する。

参考文献

1) J.Ando, T.Nakahara, H.Onoue, S.Ichimura and M.Kondo : *Technical Review Mitsubishi Heavy Industries*, 21(1985), 800.

2) S.Kajikawa, Y.Takahashi, K.Kanai, H.Ito, S.Shinoda and K.Ohgoshi : *Tetsu-to-Hagane*, 68(1982), S755.

3) A.Ohta, H.Sato, Y.Sato, H.Ito and Y.Yanagida: *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), S844.

4) T.Akashi, S.Doi, T.Kikuchi, N.Suzuki M.Saruta and T.Teramoto : *Symposium on Environmental Engineering*, No.06-10(2006), 214.

5) R.Roberti, F.Uberto, M.Svanera, G.Altenburger and F.Cabra : *5th Global Slag Conf*, (2009),10.

6) M.Gelti, G.Cornacchia, R.Roberti, M.Svanera and F.Uberto : *7th Global Slag Conf*, (2011),10.

7) 平成 20 年度～平成 24 年度成果報告書　環境調和型製鉄プロセス技術開発, NEDO, (2013), 管理番号 20130000000911, Ⅱ - 247.

8) Y.Kang and K.Morita : *ISIJ Int.*, 46(2006), 420.

9) 平成 20 年度～平成 24 年度成果報告書　環境調和型製鉄プロセス技術開発, NEDO, (2013), 管理番号 20130000000911,Ⅱ - 266.

10) A.Seki, Y.Aso, M.Okubo, F.Sudo and K.Ishizaka : *Kawasaki Steel Giho*, 18(1986), 20.

11) H. Tobo, Y. Ta, M. Kuwayama, Y. Hagio, K. Yabuta, H. Tozawa, T. Tanaka, K. Morita, H. Matsuura, F. Tsukihashi : *Tetsu-to-Hagane*, 99(2013), 683.

12) H.A.Johnson and M.W.Rubesin : *Transactions of the ASME*, 71-5(1949), 447.

13) W.E.Ranz and W.R.Marshall : *Chem. Eng. Prog*, 48 (1952), 141.

14) T.Fujiwara, T.Kanamaru and M.Nakayama : *Hyomen Gijutsu*, 46(1995), 1060.

15) K.Ueda, S.Tokuda and N.Isshiki : *Journal of the M.E.S.J.*, 10(1975),748.

第 5 章　総括

5.1 本研究の総括

鉄鋼スラグの用途，製造方法，顕熱回収等について，1980 年代初め頃までは精力的に研究されていた。その頃の研究者の努力で，高炉徐冷スラグがコンクリート用粗骨材に，高炉水砕スラグがコンクリート用細骨材に適用できることが確認され，コンクリート用高炉スラグ骨材の JIS 規格が制定されている。しかしながら，高炉スラグ骨材は多孔質であるため，生コンクリートの流動性が低下するなど天然骨材と同様に扱えないことから，高炉スラグ骨材は残念ながら普及していない。スラグの顕熱回収においても，唯一実用化された風砕法でもスラグの利用用途が確保できずに，現在は実施されていない。鉄鋼スラグ製品は副産物であるため，主産物である鉄鋼製品と比べて，利用者の要求に応じた品質の作り込みや，そのための技術開発が十分されてきたとは言えない。

本研究では鉄鋼スラグ製品の品質向上の観点から，『鉄鋼スラグの有効活用のための密度および形状を制御する冷却・凝固プロセスの開発に関する研究』を行った。本研究においては，実操業における製造条件と品質の関係の調査，実験室規模の実験，および伝熱計算，ニューラルネットワーク計算による解析から，目的に応じた新しい鉄鋼スラグの冷却・凝固プロセスの新設備またはパイロット実験設備を提案し，建設した。そして，その新設備またはパイロット実験設備で製造したスラグの品質確認までを本研究の範囲とした。

本論文はこれらの成果をまとめたもので 5 章から構成されており，以下のように総括できる。

第 1 章では，序論として本研究の背景を述べ，鉄鋼スラグの課題について整理した。本研究の背景として，まず鉄鋼プロセスにおけるスラグの役割，スラグ成分の調整，加工方法，およびスラグの特性について述べた。鉄鋼スラグは製鉄副産物として日本国内で年間約 4 千万 t 発生しているが，現状ではほぼ 100%有効に利用されている。しかしながら，高炉スラグの用途はセメント向けに偏っており，国内のセメント需要が大きく減少したため，高炉水砕スラグは国内で消費しきれなくなり，現在では高炉スラグ発生量の約 4 割のを輸出している。

高炉スラグ粗骨材の販売量は現在年間 269 千 t で，全高炉スラグの約 1%と非常に少ない。高炉徐冷スラグから製造される高炉スラグ粗骨材は，多孔質であるため，吸水率が高く，そのばらつきが大きいこと，表面の凹凸があるなどの欠点がある。そのため，高炉スラグ粗骨材を用いた生コンクリートは，ポンプで圧送する際に配管内で閉塞する問題があ

る。

高炉スラグ細骨材の販売量は現在年間 1,710 千 t で全高炉スラグの約 7%と少ない。地域によっては,粒径の大きな細骨材が必要とされるが,粒径が大きくなると密度が低下し,コンクリート用細骨材の規格を満たさなくなる。

スラグ顕熱回収技術については，数多くの研究が実施されたが，現在実用化設備として稼動している設備はない。熱回収効率の観点から，風砕法のように細粒が有利であるが，球状だと利用用途が限定される。スラグが利用し易く，かつ熱回収効率が高い形状に加工する技術が必要である。

用途，ニーズに応じた密度，形状の鉄鋼スラグに加工するためには，溶融スラグを冷却・凝固する過程が重要と考えた。凝固後では，気孔の低減や形状の制御は困難になる。粗骨材，細骨材，顕熱回収，それぞれの用途，目的に応じた新たなスラグ冷却・凝固プロセスの開発が必要である。そこで本研究では，”天然骨材と同等の品質となる高炉スラグ粗骨材を製造するための高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固プロセスの開発”,”コンクリート用細骨材の混合材に適した大粒径かつ高密度の高炉スラグ細骨材の製造プロセスの開発”,”低熱伝導度のスラグから高効率で熱回収するため，製鋼スラグを顕熱回収に適した形状に凝固するプロセスの開発”について研究を行うことにした。

第 2 章では，「高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固条件の検討」についての研究結果について述べた。天然骨材と同等の品質となる高炉スラグ粗骨材を製造するため，高炉徐冷スラグの気孔を低減し高密度化する凝固条件を検討した。

まず，現状の高炉徐冷スラグ内部の気孔の状態を調査した。その結果，高炉徐冷スラグ中の気孔は、気孔率が高いほど径が大きく、数が少なくなっていた。気孔率低減のためには，気孔の成長・合体の抑制，すなわち急冷凝固が必要であることが示唆された。

次に小型溶解炉で高炉徐冷スラグの気孔を再現する実験を実施した。通常の徐冷スラグと同様の多孔質なものは，スラグ中に S が含まれ，冷却過程で酸素との接触があり，冷却速度が 2K/min 以下のような遅い場合に得られることがわかった。冷却速度を 10K/min 以上にすれば，気孔の少ない緻密なスラグが得られた。

実際の高炉スラグで絶乾密度，吸水率に及ぼす冷却速度の影響を調べるため，傾斜した鉄板上に溶融スラグを流して，厚みの異なるスラグを作製した。厚みが薄いほど，絶乾密度は大きく，吸水率は小さくなった。緻密なスラグにするには，小型溶解炉での実験結果と異なり，3K/s 以上の冷却速度が必要であった。本実験の結果から，平均冷却速度の増大により高炉徐冷スラグの気孔率を低減でき，また高炉スラグの熱伝導度が小さいため，スラグ内部の冷却速度増加には凝固厚みを薄くすることが有効であることが明らかとなった。

気孔率が低下して密度が増加すると，高炉徐冷スラグの耐摩耗性は向上する。

これらの結果から，20～30mm の板状に凝固するプロセスを想定し，板状にスラグを凝固し，凝固に必要な時間や温度分布を測定する実験を行った。温度測定実験と一次元非定常伝熱解析により，スラグの中心部の冷却速度は遅く，熱伝導度が小さいため，スラグの厚みを薄くすることが冷却速度増加に最も有効であることがわかった。

深さ 20mm の平板状鋳型を 3 枚備えた高炉スラグ板状凝固パイロット設備を作製し，低吸水率の高炉徐冷スラグを試作した。鋳鋼製鋳型に溶融スラグを注入し，120sec 程度の短時間で 20～30mm の板状に凝固させた。本方法で製造した板状スラグを破砕，分級し，吸水率が 1 %以下，すりへり減量が 15%の緻密で耐摩耗性の高いスラグ骨材が得られた。

試作骨材は，耐摩耗性が高いことから，アスファルト混合物用骨材への適用を検討した。試験舗装を施工し，排水性舗装用骨材として使用できることを確認した。

以上の結果を基に，低気孔率の高炉徐冷スラグの大量製造プロセスとして，50 枚の鋳鋼製鋳型を円形に並べた回転平板鋳型式高炉スラグ連続凝固プロセス PACSS®を開発した。

第 3 章では，「高炉水砕スラグの密度および粒度を制御する冷却条件の検討」についての研究結果について述べた。コンクリート用細骨材の混合材に適した高炉スラグ細骨材を製造するため，水砕スラグの密度および粒径を制御する冷却条件を検討した。

水砕設備で水砕スラグを回収し，水砕条件と水砕スラグの単位容積質量，平均粒径を調査した。その結果，スラグ流量，スラグ温度の変化に伴い水スラグ比，冷却水温度が変化し，単位容積質量や平均粒径も変化し，一定の条件に制御することは難しいことがわかった。そこで，実験室規模の水砕スラグ製造実験を実施し，単位容積質量，平均粒径に及ぼすスラグ温度，冷却水温度の影響を明らかにした。また，多孔ノズルの孔径，孔間隔を調整することで，単位容積質量，平均粒径が変化することを見出した。

次に，水砕設備で孔径，孔間隔を変更したノズルでの水砕を実施し，高密度化，大粒径化に有効なノズル形状，冷却水流速を調査した。単位容積質量増加にはノズル孔径とノズル孔間隔の比 D/L に最適な値があること，平均粒径増大には冷却水流速を低下させることが有効であることがわかった。しかしながら，本実験では目標とする単位容積質量，平均粒径の水砕スラグを得られる条件は見つからなかった。

この水砕設備で孔径，孔間隔を変更したノズルでの水砕実験データに，従来の粒径推定式を適用しても推定精度は悪い結果となった。そこで，多変数の入出力値に対して信頼度の高い既存の情報を精度よく回帰演算できるニューラルネットワーク計算を適用することにした。その結果，ニューラルネットワーク計算の適用により，水砕スラグの単位容積質量，平均粒径を精度よく推定できた。さらに，ニューラルネットワーク計算により，個々

の条件の影響を把握することも可能であった。

ニューラルネットワーク計算により水砕条件が密度，粒径に及ぼす影響を推定し，高密度かつ大粒径の水砕スラグ製造プロセスを提案した。スラグ鍋に装入した溶融スラグを低冷却水流速で水砕する専用の新設備を建設した。スラグ温度を低下させることで単位容積質量が 1.40×10^3kg/m^3 以上となり，さらに通常の水砕設備よりも冷却水流速を低下させることで平均粒径が 2.0mm 以上とすることができ，高密度かつ大粒径の水砕スラグを製造できた。この水砕スラグを磨鉱し，単位容積質量が $1.5\sim1.7\times10^3$kg/m^3，平均粒径が 1.5～1.7mm のコンクリート用細骨材を得ることができた。

以上のことから，ニューラルネットワーク計算は，水砕スラグ製造条件の最適化，設備設計に関しても有効な手段であることがわかった。

第 4 章では，「顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを凝固する条件の検討」についての研究結果について述べた。熱伝導度が小さいスラグから高効率で熱回収するため，顕熱回収に適した形状に製鋼スラグを連続的に凝固する条件を検討した。

熱伝導度の小さい製鋼スラグの顕熱を効率的に回収するため，水冷双ロール方式で薄い板状にスラグを凝固後，向流式充填層で空気と熱交換するプロセスを想定した。スラグの厚みを薄くすることで，熱伝導の影響をできるだけ小さくすることを考えた。また，薄板状に凝固したスラグは，破砕して細骨材形状にすれば，球状粒子よりも利用し易い。

まず，単ロール方式の小規模実験で，塩基度 2 以上の製鋼スラグをロールで板状に凝固できることを確認した。スラグの厚みは 5mm 以下になった。

充填層の伝熱解析により，熱回収に適した板状スラグの厚みを検討した。伝熱解析から，向流式充填層で空気と熱交換する場合，厚みが薄いほどスラグからの熱回収率は増加し，回収ガス温度は高くなることがわかった。目標スラグ厚みは 5mm，装入前スラグ温度は 1273K 以上と設定した。

以上の実験，解析結果を基に，水冷銅製双ロール方式のパイロット設備を建設した。実際の製鋼スラグを適用でき，目標能力は 1t/min に設定した。実施した双ロール方式のパイロット実験では，直径が 1.6m の大型ロールで溶融製鋼スラグを連続的に薄板状に成形できた。本設備ではスラグの厚みが約 7mm になり，単ロール方式の小規模実験よりも厚くなった。銅ロールで成形後の板状スラグの温度は，1373K 程度と目標温度以上の高温状態にあった。水冷銅ロールを用いて連続的にスラグを板状に成形するためには，スラグの流動性が重要であり，液相率が 60%以上のスラグが適していることが解った。

伝熱解析および付着厚みの解析結果から，ロールで成形されたスラグの厚みは，ロールとの接触で冷却され凝固した厚みよりも，ロールに付着して巻き上がる溶融スラグの厚み

の方が大きいことがわかった。ロール周速とスラグ粘度が，付着厚みに大きく影響し，解析結果から小規模実験とパイロット実験の厚みの差を説明することができた。

第 5 章では，本研究の内容を総括した。

5.2 今後の課題

本研究により，鉄鋼スラグの品質向上を図る 3 つの新プロセスを開発した。大粒径かつ高密度の水砕スラグ製造設備は，既に商用化設備となり，粒径の大きいコンクリート用細骨材の原料となる水砕スラグを大量に製造している。回転平板鋳型式高炉スラグ連続凝固プロセス PACSS®と双ロール式製鋼スラグ連続凝固設備はほぼ実用化規模であるが，まだ研究開発設備の位置づけである。

低吸水率の高炉スラグ粗骨材を製造する回転平板鋳型式高炉スラグ連続凝固プロセス PACSS®では，試作骨材でコンクリート用粗骨材としての評価を実施している。圧縮強度では，ほぼ通常粗骨材として使用されている石灰石，硬質砂岩と同等の強度が得られている。乾燥収縮等のコンクリートの耐久性に関わる評価も実施後，実際の構造物の試験施工を行い長期的に評価していく計画である。PACSS®で板状に凝固した後のピット内での冷却速度によって，衝撃に対する強度が異なってくることが解ってきた。さらに強度が向上できる方法がわかれば，圧縮強度 150N/mm^2 以上の高強度コンクリート用粗骨材として利用できる可能性がある。PACSS®では，鋳型接触面と大気面から冷却され，内部の冷却速度は遅い。そのため，表面と内部で結晶粒径も大きく異なっている。結晶粒径の強度への影響がわかっていないが，結晶粒径の制御がスラグの品質の制御につながる可能性があると考えている。今後，詳細に検討したい項目である。

双ロール式製鋼スラグ連続凝固設備では，現在スラグの顕熱を回収する実験を実施している。双ロールで板状に凝固したスラグから，充填層で空気と熱交換する方式で顕熱回収率を最大にする条件を検討している。顕熱回収と共に，熱回収後の板状スラグの性状を調査し，利用用途を検討する必要がある。

本研究では，熱伝導の影響をできるだけ小さくするため厚みを薄くして凝固させている。一方，スラグの利用用途では，鉄鋼スラグ水和固化体のように岩石状のものやブロック状のものもある。本研究結果をスラグの冷却・凝固技術の第 1 歩として，スラグを鋳造して大型のものを製造する技術に拡大して行きたいと考えている。

本研究に関する成果

本論文に関する投稿論文

第 2 章：

（1）當房博幸，宮本陽子，渡辺圭児，桑山道弘，小澤達也，田中敏宏
粗骨材用高炉徐冷スラグの気孔率低減のための凝固条件
鉄と鋼, Vol.99, (2013), No.8, p.532-541.

（2）H. Tobo, Y. Miyamoto, K. Watanabe, M. Kuwayama, T. Ozawa, T. Tanaka
Solidification Conditions to Reduce Porosity of Air-cooled Blast Furnace Slag for Coarse Aggregate
ISIJ International, Vol.54, (2014), No.3, p.704-713.

第 3 章：

（1）當房博幸，渡辺圭児，桑山道弘，後藤滋明，後藤弘樹，田中敏宏
高炉水砕スラグの粒度および密度に及ぼす製造条件の影響
鉄と鋼, Vol.100, (2014), No.6

（2）H. Tobo, K. Watanabe, M. Kuwayama, S. Goto, H. Goto, T. Tanaka
Effect of Water Granulation Conditions on Grain Size and Density of Granulated Blast Furnace Slag
ISIJ International 投稿予定

第 4 章：

（1）當房博幸，田　恵太，桑山道弘，萩尾勇樹，薮田和哉，戸澤宏一，田中敏宏，森田一樹，松浦宏行，月橋文孝
顕熱回収に適した製鋼スラグ連続凝固プロセスの開発
鉄と鋼, Vol.99, (2013), No.12, p.683-692.

（2）H. Tobo, Y. Ta, M. Kuwayama, Y. Hagio, K. Yabuta, H. Tozawa, T. Tanaka, K. Morita, H. Matsuura, F. Tsukihashi
Development of Continuous Steelmaking Slag Solidification Process Suitable for Heat Recovery
ISIJ International 投稿予定

学会発表（国際会議）

第 4 章：

（1） Y. Ta, H. Tobo, Y. Hagio and M. Kuwayama
Development of Heat Recovery System from Steelmaking slag(COURSE50)
TMS, (2012), p.181-185

（2） Y. Hagio, K. Hayashi and H. Tobo
Development of Roll Type Continuous Slag Solidification Process
Iron Steel Technol Conf Proc., (2012), Vol.1, p.211.

（3） S. Ozawa, N. Sigaki and H. Tobo
Development of a heat recovery system from steelmaking slag
8TH Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, (2012)

（4） K. Hagihara, Y. Hagio, N. Shigaki, Y. Ta and H. Tobo
Continuous Slag Solidification and Heat Recovery Process as a New Application of Steelmaking Slag-1　Mechanical Designing of Slag Solidification and Heat Recovery Pilot Plant
9th Grobal Slag Conf.,(2013)

（5） Y. Ta, H. Tobo, N. Shigaki and S. Ozawa
Continuous Slag Solidification and Heat Recovery Process as a New Application of Steelmaking Slag-2　Results of Pilot-scale Experiment
9th Grobal Slag Conf.,(2013)

学会発表（国内会議）

第 1 章：

（1） 當房博幸，戸澤宏一，高橋達人
鉄鋼スラグの利用と開発の動向
CAMP-ISIJ, Vol.18,(2005)-1060.

第 2 章：

（1） 當房博幸、宮本陽子
冷却速度制御による高炉徐冷スラグの気孔率低減

CAMP-ISIJ, Vol.19, (2006), 718.
（２）當房博幸，田　恵太，渡辺圭児，桑山道弘
緻密な高炉スラグ骨材を用いた舗装の耐久性
第 30 回日本道路会議, (2013), 3139.

第 3 章：
（１）當房博幸、後藤滋明、鎌野秀行、小澤達也、石原直樹、国分春生
コンクリート細骨材用硬質水砕スラグの粒径制御
CAMP-ISIJ, Vol.15, (2002), 773.

第 4 章：
（１）當房博幸，田　恵太，戸澤宏一
ロール成形法による製鋼スラグの凝固条件
(COURSE50 製鋼スラグ顕熱回収技術開発－1)
CAMP-ISIJ, Vol.24, (2011)-762
（２）田　恵太，當房博幸，薮田和哉
顕熱回収率に及ぼすスラグ形状の影響
(COURSE50 製鋼スラグ顕熱回収技術開発－2)
CAMP-ISIJ, Vol.24, (2011)-763
（３）萩尾勇樹，林康一，矢加部正嗣，高橋岳彦，當房博幸
製鋼スラグロール成形プロセスの開発
(COURSE50 製鋼スラグ顕熱回収技術開発－3)
CAMP-ISIJ, Vol.24, (2011)-764.
（４）田　恵太，當房博幸，桑山道弘，萩尾勇樹
双ロール方式による製鋼スラグ連続凝固試験結果
(COURSE50 製鋼スラグ顕熱回収技術開発－4)
CAMP-ISIJ, Vol.25, (2012)-86.
（５）紫垣伸行，壁矢和久，當房博幸，田　恵太
板状スラグ充填層の伝熱特性に関する検討
(COURSE50 製鋼スラグ顕熱回収技術開発－5)
CAMP-ISIJ, Vol.25, (2012)-87.

他の報告書

第 1 章：

（1）當房博幸

鉄鋼スラグ製品の開発と製造

生産と技術, Vol.66,(2013), No.1 p.50-53.

第 4 章：

（1）當房博幸，紫垣伸行，萩尾勇樹

製鋼スラグ顕熱回収技術開発

JFE 技報, No.32, (2013) , p.38-43.

謝辞

本研究論文の作成にあたり，終始懇切丁寧なご指導ならびにご教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　田中敏宏博士に心から感謝し，厚く御礼申し上げます。

本論文作成にあたり，有益なる御教示，御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　竹内栄一博士，同教授　山下弘巳博士，同准教授　小野英樹博士に深く感謝申し上げます。

COURSE50 プロジェクトにおいて共同研究のご指導ならびに測定結果の本論文への記載を許可いただきました東京大学大学院新領域創成科学研究科教授　月橋文孝博士，同准教授　松浦宏行博士，東京大学大学院工学系研究科教授　森田一樹博士に深く感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり御助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科招へい教授　山本高郁博士，大阪大学大学院工学研究科准教授　勝山茂博士，同助教　中本将嗣博士，同助教　鈴木賢紀博士，田中研究室の皆様には深く感謝申し上げます。特に田中研究室の学生の皆様が，実験，研究に真摯に取り組んでいる姿を見て，研究者として大いに刺激を受けました。

本研究は JFE スチール株式会社において実施した研究をまとめたものです。本論文の執筆を許可して頂きました JFE スチール株式会社　関田貴前副社長（現 JFE ミネラル株式会社社長），スチール研究所　津山青史所長，曽谷保博副所長には厚く感謝申し上げます。

本研究の実施を推進し，指導していただきました JFE スチール株式会社スチール研究所スラグ・耐火物研究部　田口整司元部長，熊谷正人元部長，高木正人元部長，戸澤宏一元部長，薮田和哉前部長，桑山道弘部長，渡辺圭児 GL に深く感謝申し上げます。

研究遂行にあたり，実験，評価にご協力いただきました JFE スチール株式会社スチール研究所スラグ・耐火物研究部　若佐洋二氏，小沼洋氏，三浦紀雄氏，鈴木隆氏，横山昌史氏，瀧川宣明氏をはじめとする技術員の皆様，田恵太研究員，宮本陽子係長をはじめとする研究員の方々に感謝申し上げます。

本研究のパイロット設備，実機設備の建設，実験にご協力いただきました JFE スチール株式会社東日本製鉄所千葉地区　後藤滋明部長，小澤達也課長，萩尾勇樹係長，矢加部正嗣副課長，高橋岳彦課長，仲正洋係員，三津山玲司係員，本社製鋼技術部　鍋島祐樹理事，JFE ミネラル株式会社　村井高室長，角田真喜氏，上田典弘元部長，池田繁樹取締役，佐藤幸男元部長，JFE テクノリサーチ株式会社　岩崎克博部長に厚く御礼申し上げます。

第 4 章に関する成果は，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の「環境調和型製鉄プロセス技術開発（COURSE50）」の開発テーマの一つとして実施した研究の結果得られたものです。本論文の公表の許可をいただき感謝いたします。

最後に，本論文は 18 年間に渡るスラグの作り込み技術，新プロセス開発に関する研究成果をまとめたものです。本論文が，今後スラグの研究や開発に携わる方たちのお役に立つことができれば幸いです。

2014 年 1 月　當房博幸