

博士学位請求論文

無機系産業副産物の浅場造成材としての  
利用に関する研究

(The study on application of inorganic by-product as construction material  
of shallow sea area)

広島大学院工学研究科  
化学工学専攻  
矢野 ひとみ

# 目次

## 第1章 緒言

- 1-1 研究背景…5
- 1-2 干潟と藻場の機能及び人工干潟の土壌環境の検討…7
- 1-3 無機系産業副産物の性状及び海砂代替材としての利用における課題…9
- 1-4 浚渫土のシルト分としての利用可能性…12
- 1-5 無機系産業副産物の海域利用の既往研究…13
- 1-6 研究の目的…14
- 1-7 研究の流れ…15
- 1-8 参考文献…17

## 第2章 6種類の産業副産物の海洋環境におけるアルカリ溶出挙動及び物理的安定性の調査

- 2-1 研究背景…21
- 2-2 実験方法…21
- 2-3 結果と考察…23
- 2-4 結論…30
- 2-5 参考文献…31

## 第3章 脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化挙動の調査及び固化メカニズムの解明

- 3-1 研究背景…34
- 3-2 実験方法…34
- 3-3 結果と考察…37
- 3-4 結論…51
- 3-5 参考文献…52

## 第4章 脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化抑制方法の検討

- 4-1 研究背景…55
- 4-2 実験方法…55
- 4-3 結果と考察…57
- 4-4 結論…64
- 4-5 参考文献…65

## 第5章 脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価

- 5-1 研究背景…68
- 5-2 実験方法…68
- 5-3 結果と考察…71

- 5-4 結論…82
- 5-5 参考文献…82

## 第6章 炭酸化脱炭スラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価

- 6-1 研究背景…87
- 6-2 実験方法…87
- 6-3 結果と考察…90
- 6-4 結論…95
- 6-5 参考文献…96

## 第7章 総括…98

## 研究業績…101

# 第 1 章

## 緒言

## 1-1 研究背景

我が国では埋め立てや干拓により高度経済成長以降に自然の沿岸域が大きく減少し、干潟面積は約35%、藻場面積は約50%消失した(長尾, 1987; 向井, 2001; 堤ら, 2010; 環境省, 2013)。これに伴い多数の河口域において干潟の固有の動物相や植物相が失われ、日本に残された最大の干潟を有する有明海でも近年の干拓計画により諫早湾の巨大な干潟(29 km<sup>2</sup>)は消失した(Sato, 2010)。また、干潟や藻場の喪失は日本だけではなく、中央太平洋、東シナ海等世界の沿岸で広範囲にわたり確認されている(Hamasaki ら, 2006)。

これに対し干潟や藻場は水質の浄化、生物多様性の維持、親水域や環境学習の場としての機能を有しているため、近年は沿岸域の価値の見直しが行われてきた。その結果、干潟や藻場の再生事業が全国的に展開され、干潟と藻場の造成面積の合計は年々増加している(水産庁, 2015)。加えて、干潟や藻場の再生事業だけではなく生態系サービスの評価や干潟の消失による影響を調査する研究も行われている(Beaumont ら, 2007)。

水質浄化能の評価に関して、瀬戸内海の干潟において現在は懸濁物捕食者による有機物の無機物化が盛んであるが、懸濁物食者が不在となった場合は水質浄化能力が低下することで有機態窒素の流出が5%増加し、懸濁物捕食者による水質浄化が機能していたときと比較して植物プランクトン濃度が約2.3倍程度となり赤潮の発生を引き起こすとの報告もある(Yara ら, 2007)。

沿岸域からの生態系サービスを安定した状態で維持するには、生物多様性を高くすることが必要であることが報告されている(Worm ら, 2006)。よって、沿岸域において特に生物多様性が高い干潟や藻場を再生することは、生態系サービスを維持する上で重要であると考えられる。

過去に干潟や藻場が存在していた場所では、これらの成立を支える条件が整っている可能性が高く創出しやすい場所と見られる。しかしながら、一度開発した場所を戻そうとすると防災や土地利用といった点から地域住民の理解を得ることは困難であり、現在行われている干潟や藻場の再生事業は新たな場所に造成することが主立っている。新規に干潟を造成する場合には、基本的に河川からの土砂供給が無く、自然な成長が望めないため、最深部をより深みまで延ばし、潮間帯から始まる勾配の緩やかな海底を造る必要がある(寺脇ら, 2005)。加えて、干潟において底生生物の種数が多く出現するとされるシルト・粘土の含有率が5~20%であると報告されているため、生物多様性が高い人工干潟を造成するには大量の砂質土が必要である(篠崎ら, 2006)。また、新規に藻場を造成する際には、藻類に十分な光量が得られるように土壌の嵩上げを行う必要がある。これらの理由により、干潟や藻場を造成するには大量の土砂が必要である。

これまで沿岸域の再生には海砂が使用されてきたが、採取地の環境を破壊するという理由から全国的に海砂の採取禁止区域が増え、再生に必要な量を確保することが困難となった(樫田ら, 1991; 樫田ら, 1994; Fielder ら, 1995; 大木, 2001)。海砂の代替として山砂等山間部の開発に伴って排出される天然砂を使用することも考えられる。海砂や山砂、川砂を含む天然砂は専ら細骨材として利用されている。各天然砂の細骨材としての供給量の推移(独立行政法人産業技術総合研究所, 2008)において、海砂採取禁止に加え、川砂利も災害対策以外では採取が許可されなくなったこと、さらには陸砂利や山砂利の供給量の漸減により、天然砂の確保が困難となってきたことが示されている。また、ここ10年で骨材の全国的な価格指数が上昇しており、骨材として利用される天然砂の価格も上昇していることから、大量の土砂を必要とする浅場の造成に天然砂を用いることは困難な状況となっている(一般財団法人経済調査

会，2015)。よって，近年は大量かつ安定的な供給が可能である無機系産業副産物が新たな海砂代替材として着目されている。

## 1-2 干潟と藻場の機能及び人工干潟の土壌環境の検討

### 1-2-1 干潟と藻場の機能

干潟は、波浪の影響を受けにくい穏やかな入り江や湾内で、砂泥を供給する河川が流入する場所に多く発達する。干潟の多くは、河口付近に広がっており、陸上から河川を通じて栄養塩や有機物が供給される。栄養塩は付着藻類や植物プランクトンの餌となり、有機物はバクテリアの餌になる。さらに豊富な栄養で増殖した付着藻類や植物プランクトン、バクテリアは、動物プランクトン、ゴカイ類、二枚貝等多くの底生性小動物の良い餌となり、そして小動物は、魚や鳥の餌となる。このように、干潟は餌を生み出し、生物の餌場として重要な役割を果たしている。

また海には、生活廃水等の汚れ(大量の栄養塩や有機物)を含む河川水が毎日大量に流れ込んでいる。そのうちの栄養塩は、砂泥表面に付着する付着藻類や植物プランクトンによって消費され、残りの有機物は、潮汐によって砂泥中に堆積し、砂泥中のバクテリアによって分解される。干潟での潮汐による干出と水没の繰り返しは、海水中に大量の酸素を供給し、バクテリアを活性化させ、有機物の分解を促進し、干潟の砂泥は、海に流れ込む大量の汚れを浄化している(Seguchi ら, 2004)。加えて二枚貝が粒子有機物の分解を促進し、生分解性が高いより低分子の化合物に変化させることで硝酸塩除去プロセスを加速すること、大型底生生物の巣穴が底質中への酸素の供給に重要な役割を果たしていること、ドロエビの巣穴が有機物のトラップとして機能し干潟からの炭素と窒素の流出を防止していることも報告されている(Kinoshita ら, 2003; Hasanudin ら, 2004; Sato, 2010)。ウミナナ等の腹足類には濾過食を行う際に有機物を底質表面に堆積させる一方で、堆積物食も行うことで堆積物を回収する働きをするものも存在する(Kamimura ら, 2006)。加えて、有機物は潮流により底生の微細藻類に運ばれ吸収された後に摂食されることで生物へとその姿を変えて行き、例えば貝に姿を変えた有機物は、人間に採集されることで海から取り除かれ、鳥に姿を変えた有機物は、干潟の外へ飛び立って行くことで海から取り除かれる(Itou ら, 1995)。この例として富士前干潟の河口における渡り鳥の主要なエサが多毛類であることが報告されている(Iwamatsu ら, 2007)。

藻場は内湾や入り江において波が静かで平坦な砂泥底や岩礁域に形成される。藻場は、その構成種から見て「アマモ場」(アマモの仲間から構成される)、「ガラモ場」(ホンダワラの仲間から構成される)、「アラメ場」(アラメから構成される)、「カジメ場」(カジメから構成される)、「コンブ場」、「ワカメ場」等に分類される。アマモ場は、主として内湾や入り江の平坦な砂泥底に、ガラモ場やアラメ場、カジメ場は岩礁域に形成される。また、ガラモ場、アラメ場、カジメ場は、水深によって分布が分かれていることがある。これは、波や光量に関係しており、ガラモ場、アラメ場は比較的浅い場所に、カジメ場は比較的深い場所に分布している。海藻が作る茂みは、波や潮流による水の流動を緩和すると共に幼稚魚に、外敵から身を守る隠れ場所を与える。そして、海藻上や根の間等には幼稚魚の餌となる小型生物が豊富に生息している。さらにアイナメやイカ、ニシン等のように藻場を産卵場所とする生物もいる(Polte ら, 2006)。有明海の干潟の潮間帯において藻場はカイアシ類を主として捕食するスズキの稚魚の重要な成育場として機能していると考えられている(Hibino ら, 2006)。また、ガラモ場の構成種であるホンダワラ類は、海底から離れると海面を漂う「流れ藻」となり、トビウオやサンマの産卵床やモジャコ(ブリの幼魚)等の生育場等として重要な働きをする(Uehara ら, 2006)。

### 1-2-2 人工干潟の土壌環境の検討

干潟や藻場の生態系サービスを十分発揮させるには生物多様性を高くすることが必要である(Worm ら, 2006)。天然干潟あるいは人工干潟において生物の種数が多く出現するとされる土壌の条件は、砂質土が主体であること(シルト・粘土の含有率が 5~20%), COD が 1~5 mg/g であること, 強熱減量が 1~4% であること, 地下水位の低下幅が 10 cm 以下であることが報告されている(篠崎ら, 2006)。このうち, COD と強熱減量に関して, シルト分を適度に含む土壌(5~20%)を造成材として用いることで, 造成後の増加が見込まれる。また, 地下水位に関して, 保水性のあるシルト分を含む土壌を利用すること, 勾配の緩やかな干潟を造成することで低下が抑制されると考えられる。よって, 無機性産業副産物の利用においては, シルト分を含有する添加材を加えて, シルト・粘土の含有率を調整する必要があると考えられる。

### 1-3 無機系産業副産物の性状及び海砂代替材としての利用における課題

#### 1-3-1 脱炭，脱リンスラグおよびスラグ固化物

スラグとは製鉄工程や精銅工程で発生する不純物を分離したものである。このうち鉄鋼スラグは製鉄工程から排出される産業副産物であり，日本における年間の生産量は約 3000 万 t である(鐵鋼スラグ協会，2015)。鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグの 2 種類に大別される。本研究ではその中でも転炉で発生する製鋼スラグに着目した。転炉系製鋼スラグは高炉で生成された銑鉄を転炉で鋼に精錬する際に分離した不純物であり，不純物の分離工程により脱炭スラグ，脱リンスラグ，脱マンガンスラグなどと分類される。転炉系製鋼スラグは年間で約 1000 万 t 程度と大量に排出されているが，高炉スラグなど道路基盤材として再利用の進んでいるスラグと比べると再利用率が低く，2013 年には約 14 万 t の製鋼スラグが有効利用されずに処分されている。転炉系製鋼スラグの再利用率が低い原因として，細骨材として用いた場合，アルカリ溶出による膨張や劣化が起こることが挙げられる。

各々の不純物分離工程により排出されるスラグの成分は異なり，海域利用する際もその差が見られると考えられる。本研究では脱炭スラグと脱リンスラグに着目している。スラグ固化物は転炉系製鋼スラグと高炉スラグを混ぜて水和固化させたものである。脱炭スラグ，脱リンスラグ及びスラグ固化物の外観を図 1-1~1-3 に示す。



図 1-1 脱炭スラグの外観



図 1-2 脱リンスラグの外観



図 1-3 人工石の外観

#### 1-3-2 石炭灰造粒物，クリンカアッシュ

石炭灰は火力発電所などから排出される産業副産物であり，日本における年間の生産量は約 1000 万 t である。石炭灰はボイラーの燃焼により生成される灰が塊状となり，ボイラーの底部に落下するクリンカアッシュ（ボトムアッシュ）と，ボイラーの燃焼により生成される細粒灰で，燃焼ガス中で浮遊するフライアッシュに大別される。生産量はクリンカアッシュ:フライアッシュ=1:9 であり，石炭灰の大部分をフライアッシュが占めている。フライアッシュはセメント材料等，クリンカアッシュは盛土材や路盤材等に利用されてきた(金津，2001; 若槻ら，2008)。しかしながら，近年は石炭灰の発生量が増加傾向にあり，新たな有効利用法が求められている。石炭灰造粒物はフライアッシュを造粒したものであり，覆砂材等の環境改善材および地盤改良材として電力会社が創作したものである。石炭灰造粒物，クリンカアッシュの外観を図 1-4, 1-5 に示す。



図 1-4 石炭灰造粒物の外観



図 1-5 クリンカアッシュの外観

### 1-3-3 一般廃棄物溶融スラグ

一般廃棄物溶融スラグとは家庭ごみ等の一般廃棄物を焼却した際に発生する一般廃棄物焼却灰を溶融させガラス化させたもので、一般廃棄物焼却灰の再利用のため造られたものであり、日本における年間の生産量は約 80 万 t と少ない。一般廃棄物溶融スラグの再利用率は 60%程度と低く、残りは有効利用されることなく埋立処分されている(中村ら, 2012)。一般廃棄物溶融スラグの外観を図 1-6 に示す。



図 1-6 一般廃棄物溶融スラグの外観

### 1-3-4 無機系産業副産物の海砂代替材としての利用における課題

本研究で対象とした 6 種の無機系産業副産物は一般的に Ca を含有しており、Ca の一部は CaO として存在していると考えられる。CaO は海水中で水和して、 $\text{Ca}^{2+}$ と  $\text{OH}^-$ を放出するため、海砂代替材として利用する際に周辺環境の pH を上昇させる可能性がある(日本鉄鋼連盟, 2008)。加えて pH の上昇は海砂代替材と海水あるいは底質との様々な化学反応を誘発する。その具体例として  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出やポゾラン反応が起こる場合があることが報告されているが、これらの化学反応により地盤強度が上昇する可能性がある(Miki ら, 2004; Futatsuka ら, 2004)。一方で、底生生物には生息可能 pH や潜砂限界強度が存在することから、pH や地盤強度の上昇は生物の移入や定着に悪影響を与えられた(佐々ら, 2009)。佐々らの報告によると干潟に生息するベントスの潜砂限界強度は、ゴカイ(環形動物: 0.35~1.35 kN/m<sup>2</sup>)、チロリ(環形動物: 0.25~0.57 kN/m<sup>2</sup>)、スナモグリ(節足動物: 0.30~0.35 kN/m<sup>2</sup>)、テッポウエビ(節足動物: 0.30~0.45 kN/m<sup>2</sup>)、アサリ(軟体動物: 0.05~0.15 kN/m<sup>2</sup>)、シオフキ(軟体動物: 0.13 kN/m<sup>2</sup>)と動物門により異なること、同じ動物門でも大きさによって異なることが示されていた。よって、各種の生物ではなく、多種多様な生物が生息している天然干潟のせん断強度の調査を行った。広島県の天然干潟(広西大川, 三津口湾, 松永湾)の各 9 地点においてせん断強度及びマクロベントスの調査を行った結果、

せん断強度は  $0.4\sim 3.3 \text{ kN/m}^2$  (平均値  $1.1\pm 0.6 \text{ kN/m}^2$ ) であり、少なくともゴカイ、チロリを含む環形動物が 18 種、テッポウエビを含む節足動物が 21 種、アサリを含む軟体動物が 33 種、星口動物が 1 種、棘皮動物が 1 種確認された(未発表データ)。天然干潟の調査において、佐々らが報告した種も含め、潜砂限界強度よりも高いせん断強度において多種・多様な生物が確認されたことから、佐々らの研究において示された潜砂限界強度が必ずしも、実際の生物の生息環境を反映しているわけではないことが明らかとなった。よって、無機系産業副産物を用いて人工干潟を造成する際のせん断強度の目標値を多種・多様な生物が確認された広島県の天然干潟の範囲内である  $3.3 \text{ kN/m}^2$  以下とした。

さらに、無機系産業副産物を海域に敷設した場合の物理的安定性は不明であり、天然砂では起こりえないような早さで細粒化が起り、海砂代替材として現場に敷設した後、砂質土から泥質土へと変化する可能性も考えられたため、海水中における物理的安定性を検証する必要がある。加えて、無機系産業副産物にはシルト分が不足しており、水分や栄養塩の保持が困難であることも解決すべき問題となっている。

以上より、無機系産業副産物を浅場造成材として用いるには、海水に浸漬した場合のアルカリ溶出能、地盤強度、物理的安定性の把握とシルト分の添加を行う必要があると考えられる。

#### 1-4 浚渫土のシルト分としての利用可能性

浚渫土とは港湾維持活動によって発生する堆積土であり，日本では概ね毎年 2000~3000 万 m<sup>3</sup> 発生している(田邊，2005)。浚渫土は粒径組成により砂質土，粘性土及びこれらの中間的なものに大別される。砂質土は海砂として各用途に使用されているが，粘性土及び中間的なものは含水比が高く，軟弱であるため港湾埋立に用いられる他は土砂処分場で処分されることが多い(国土交通省，2004; 中瀬ら，2007)。以降では浚渫土のうち主に図 1-7 に示すような粘性土に関して記載した。

1-3 で述べたように無機系産業副産物には水分や栄養塩の保持に欠かせないシルト分が不足していることから，粘性の浚渫土は無機系産業副産物に添加するシルト分として期待される。加えて，一般的に粘性浚渫土には有機物や栄養塩が多く含まれるため，無機系産業副産物に添加することでこれらの補給も行うことができる。実際，近年では人工干潟の造成材料として浚渫土を利用した研究が行われており，人工干潟を造成する際の添加材として浚渫土を利用することが可能であることが示されており，以下に具体的な研究例を記載した。浚渫土と山砂を混合した土壌を用いて干潟シミュレータ内に人工干潟を造成した研究では，最終的な(159 日後)マクロベントスの個体数と種数は天然干潟土壌を用いた系列と同等以上となることが報告されている(中野ら，2008)。現地盤土(砂質土)に浚渫土を混合して人工干潟を造成したフィールド実験では，人工干潟造成 6 ヶ月後には天然干潟と同レベルの多様性を有した干潟底生生物の成育環境が形成されること，放流したアサリが天然干潟と同様に成長をすることが確認されている(上野ら，2001)。浚渫土と山砂を混合して人工干潟を造成したフィールド実験では，人工干潟は天然干潟と比較して，マクロベントスの個体数が多くなったことが報告されている(Nakai ら，2009)。



図 1-7 粘性浚渫土の外観

## 1-5 無機系産業副産物の海域利用の既往研究

製鋼スラグによる沿岸域の再生に関する既往の研究では、大型の製鋼スラグブロックを用いた藻場・魚礁マウンドの造成が行われ、造成された基盤への藻類の付着及び二枚貝やナマコ等のマクロ・メガロベントスの着生が報告されている(宮田ら, 2011)。また、中央粒径 0.6 mm の製鋼スラグと底質土とを混合したものを水槽に設置して海水を導入した例では、47 日まで製鋼スラグを用いた系列にてメイオベントスの育成が阻害されたが、その後は海砂よりも多くの個体数の出現が認められている(鶴谷ら, 2005)。石炭灰造粒物を富栄養化した海域の底質に敷設した実験では、石炭灰造粒物がリン酸塩や硫化水素の溶出抑制に効果的であることが確認されている(Kim ら, 2012)。また、石炭灰造粒物を用いてアサリ育成場を造成した研究では、石炭灰造粒物で覆砂を行うことでアサリの生息が可能な環境を創出できる可能性が示されている(藤原ら, 2013)。

これらの研究より、無機系産業副産物を海域で利用することができる可能性が示されたが、無機系産業副産物を主体として新規に浅場を造成する研究は乏しい。また、今回対象とした脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、一般廃棄物溶融スラグを海域に投入した際のアルカリ溶出能や物理的安定性は明らかとなっていない。実際に浅場の再生材として使用する際にこれらの情報が不足していることから、安心して活用できず、浅場の再生に必要な海砂が不足しているにも関わらず、その代替材候補である無機系産業副産物は少なくない量が有効利用されずに処分されている。

## 1-6 研究の目的

無機系産業副産物の浅場再生材としての適性を評価することを目的とし、まず、海水中における無機系産業副産物のアルカリ溶出挙動及び物理的安定性を評価した。その結果、評価した 6 つの海砂代替材の中で生産量が多く、スラグ固化物や石炭灰造粒物よりも物理的安定性が高いことが示された。

よって脱炭スラグと脱リンスラグについて、海水中に浸漬した際の固化挙動とその原因を明らかにすると共に固化の抑制方法を検討し、脱炭スラグあるいは脱リンスラグと浚渫土との混合材を用いて造成した人工干潟上に形成される底質環境を評価することとした。

## 1-7 研究の流れ

本研究は、図 1-8 に示すように 7 つの章から構成されている。各章の構成は以下のとおりである。

第 1 章は「緒言」であり、研究の背景と目的を示す。

第 2 章は「6 種類の産業副産物の海洋環境におけるアルカリ溶出挙動及び物理的安定性の調査」である。ここでは、Ca を含有する 6 種の産業副産物(脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、クリンカアッシュ、石炭灰造粒物、熔融スラグ)を海中でエージングして、海水中におけるアルカリ溶出挙動及び物理的安定性を比較調査した。Ca が海水に溶解すると pH を上昇させ、産業副産物と海水あるいは底質の成分との様々な化学反応の引き金となる。従って、これら無機系産業副産物からの Ca の最大溶出量と溶出挙動を把握すると共に、これらの海水中での化学的組成の変化を追求した。加えて、産業副産物は天然砂では起こりえないような早さで細粒化を起こす可能性も考えられたため、物理的安定性の評価も行った。

第 3 章は「脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化挙動の調査及び固化メカニズムの解明」である。ここでは生産量が多く、スラグ固化物や石炭灰造粒物よりも物理的安定性が高いことが示された脱炭スラグと脱リンスラグに関して、海水中での固化挙動とその原因を調査した。海水との接触を促進させるため、カラムに充填した両スラグに海水を連続通水することで固化挙動及び固化原因物質の特定を行った。

第 4 章は「脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化抑制方法の検討」である。ここでは、脱炭スラグと脱リンスラグに対し、浚渫土添加による固化抑制効果の検証を行った。また、特に Ca 溶出が多く、CaCO<sub>3</sub> が固化の原因となっている脱炭スラグに関しては、予め炭酸化を行うことにより Ca の溶出抑制を試み、炭酸化による固化抑制効果の検証も行った。

第 5 章は「脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価」である。ここでは、脱リンスラグ 92wt% に対し、浚渫土を 8 wt % 混合した土壌を用いて人工干潟を造成した。造成した人工干潟の物理化学的特性と共に一次生産者である藻類及び消費者であるマクロベントスを調査し、底生生物の生息基盤としての評価を行った。

第 6 章は「炭酸化脱炭スラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価」である。ここでは、炭酸化脱炭スラグ 95wt% に対し、浚渫土を 5wt % 混合した土壌を用いて人工干潟を造成した。造成した人工干潟の間隙水 pH や土壌硬度等の物理化学的特性及びマクロベントスの個体数や二枚貝の成長等、底生動物の生残性を調査し、底生動物の生息基盤としての評価を行った。

第 7 章は「総括」であり、研究全体の結果から脱リンスラグ及び脱炭スラグの固化抑制方法とこれらのスラグに浚渫土を添加した土壌を用いた浅場造成について述べる。

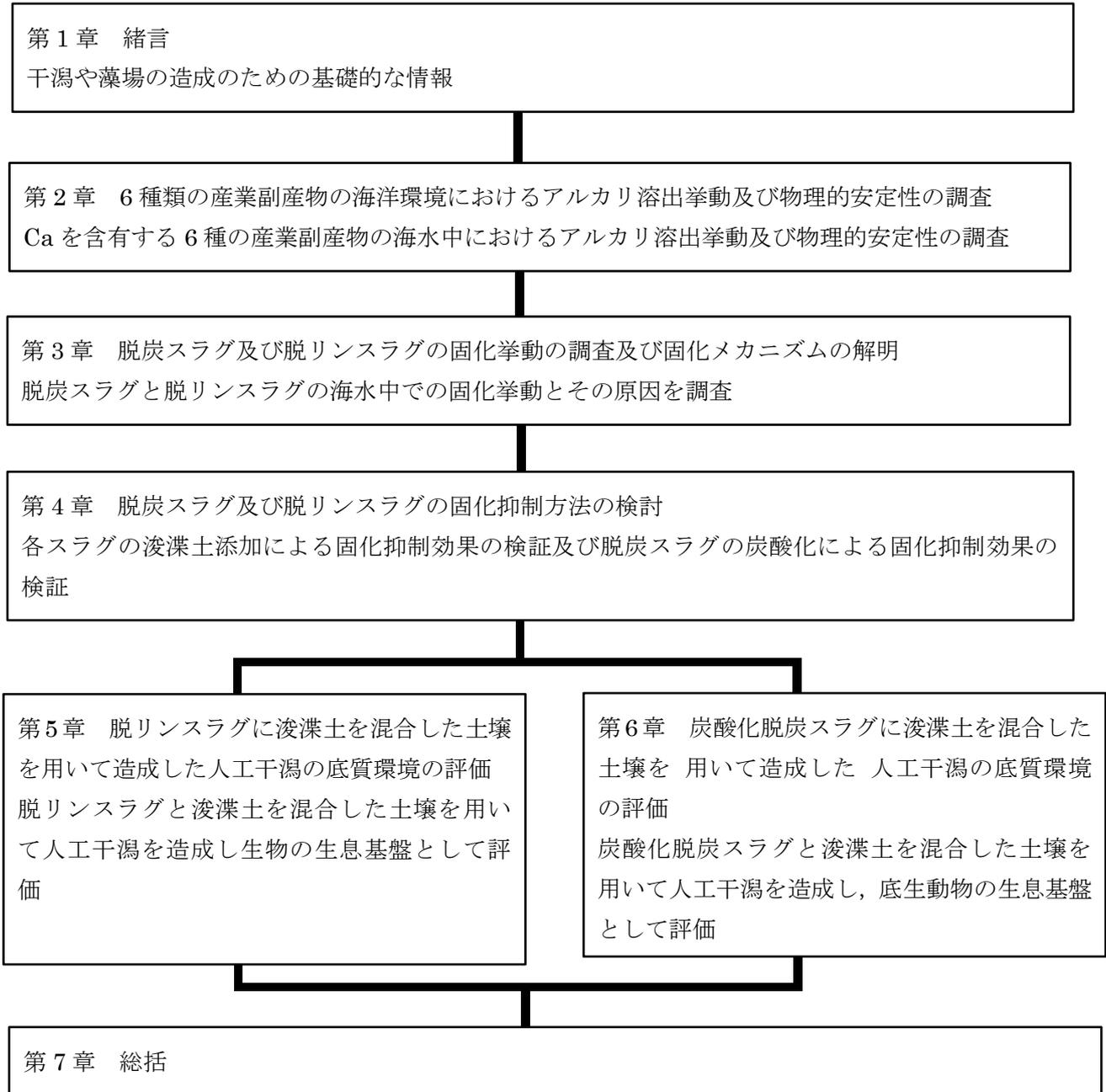


図 1-8 研究のフロー

## 1-8 参考文献

Beaumont, N. J., Austen, M. C., Atkins, J.P., Burdon, D., Degraer, S., Dentinho, T. P., Derous, S., Holm, P., Horton, T., van Ierland, E., Marboe, A. H., Starkey, D. J., Townsend, M., Zarzycki, T. (2007) Identification, definition and quantification of goods and services provided by marine biodiversity: Implications for the ecosystem approach, *Marine Pollution Bulletin*, 54, 253-265.

独立行政法人産業技術総合研究所 (2008) 平成 19 年度骨材資源調査報告書, 地圏資源環境研究, 2 章, 44-53.

Fielder, H., Hutzinger, O., Lau, C., Cikryt, P., Hosseinpour, J. (1995) Case study of a highly dioxin contaminated sports field: Environmental risk assessment and human exposure, *Journal of Hazardous Materials*, 43, 217-227.

藤原哲宏, 中本健二, 日比野忠史, 齋藤直 (2013) 地下水が遮断された河口干潟でのアサリ育成場の構築, *土木学会論文集 B3(海洋開発)*, 69, 1024-1029.

Futatsuka, T., Shitogiden, K., Miki, T., Nagasaka, T., Hino, M. (2004) Dissolution behavior of nutrition elements from steelmaking slag into seawater, *ISIJ International*, 44, 753-761.

Hamasaki, K., Kitada, S. (2006) A review of kuruma prawn *Penaeus japonicus* stock enhancement in Japan, *Fisheries Research*, 80, 80-90.

Hasanudin, U., Kunihiro, T., Fujita, M., Hu, H. Y., Fujie, K., Suzuki, T. (2004) The contribution of clams on tidal flat purification capacity, *Journal of Water and Environment Technology*, 2, 83-90.

Hibino, M., Ohta, T., Isoda, T., Nakayama, K., Tanaka, M. (2006) Diel and tidal changes in the distribution and feeding habits of Japanese temperate bass *Lateolabrax japonicus* juveniles in the surf zone of Ariake Bay, *Ichthyological Research*, 53, 129-136.

堀正和, 上村了美, 仲岡雅裕 (2007) 内海性浅海域の保全・持続的利用に向けた生態系機能研究の重要性, *日本ベントス学会誌*, 62, 46-51.

一般財団法人経済調査会 (2015) 建設資材価格指数

[http://www.zai-keicho.or.jp/activities/price\\_relative.php](http://www.zai-keicho.or.jp/activities/price_relative.php)

Itou, K., Okata, A. (1995) Functional relationships between benthic animals and their habitats in tidal flat, *Tohoku Journal of Agricultural Research*, 46, 47-60.

Iwamatsu, S., Suzuki, A., Sato, M. (2007) Nereidid polychaetes as the major diet of migratory shorebirds on the estuarine tidal flats at fujimae-higata in Japan, *Zoological Science*, 24, 676-685.

Kamimura, S., Tsuchiya, M. (2006) Effects of opportunistic feeding by the intertidal gastropods *Batillaria zonalis* and *B. flectosiphonata* on material flux on a tidal flat, *Marine Ecology Progress Series*, 318, 203-211.

金津努 (2001) フライアッシュの有効利用, *環境技術*, 30, 300-304.

環境省 (2013) 自然環境に関する情報.

[http://www.env.go.jp/water/heisa/heisa\\_net/setouchiNet/seto/kankyojoho/sizenkankyo/moba\\_higata.htm](http://www.env.go.jp/water/heisa/heisa_net/setouchiNet/seto/kankyojoho/sizenkankyo/moba_higata.htm)

Kim, K., Hibino, T., Yamamoto, T., Hayakawa, S., Mito, Yugo., Nakamoto, K., Lee, I. (2012) Field experiments on remediation of coastal sediments using granulated coal ash, *Marine Pollution Bulletin*, 83, 132-137.

Kinoshita, K., Wada, M., Kogure, K., Furota, T. (2003) Mud shrimp burrows as dynamic traps and processors of tidal-flat materials, *Marine Ecology Progress Series*, 247, 159-164.

国土交通省 (2004) 港湾・空港等整備におけるリサイクル技術指針, 港湾・空港等リサイクル推進協議会, 2章, 6-30.

Miki, T., Shitogiden, K., Samada, Y., Hino, M. (2004) Elution mechanism of fluorine from steelmaking slag into seawater, *ISIJ International*, 44, 935-939.

宮田康人, 本田秀樹, 藪田和也, 林明夫, 山本民次 (2011) 製鋼スラグ製品を用いた藻場・魚礁マウンドへの生物着生, *土木学会論文集 B3(海洋開発)*, 67, 394-399.

向井宏 (2001) 干潟と海草藻場の保全, *日本ベントス学会誌*, 56, 49pp.

長尾義三 (1987) 沿岸域問題と土木計画, *土木計画学研究・論文集*, 5, 1-13.

Nakai, S., Imai, D., Ishis, R., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M. (2009) Evaluation of dredged sediment as a silt and clay source for artificial tidal flats, *Journal of Water and Environment Technology*, 7, 187-199.

中村竜太, 貴嶋沙久, 清山史郎, 徳楽清孝 (2012) 廃棄物溶融スラグの水防腐剤としての機能評価, *廃棄物資源循環学会論文誌*, 23, 25-32.

中野陽一, 石井亮, 中井智司, 西嶋渉, 岡田光正 (2008) 浚渫土を活用して造成した干潟生態系の評価, *水環境学会誌*, 31, 603-607.

中瀬浩太, 鶴飼亮行, 岩本裕之 (2007) 粘性土よりなる浚渫土砂の干潟への適用性に関する研究, *海洋開発論文集*, 23, 591-596.

日本鉄鋼連盟, 転炉系製鋼スラグ海域利用の手引き (2008) 1-86.

大木公彦 (2001) 鹿児島県における埋め立てと海砂採取の問題, *日本ベントス学会誌*, 56, 21-27.

Polte, P., Asmus, H. (2006) Intertidal seagrass beds (*Zostera noltii*) as spawning grounds for transient fishes in the Wadden Sea, *Marine Ecology Progress Series*, 312, 235-243.

佐々真志, 渡部要一, 梁順普 (2009) 多種多様な干潟底生生物の住活動性能と適合・限界場の相互関係, *土木学会論文集 B2(海洋工学)*, 65, 1226-1230.

Sato, M (2010) Anthropogenic decline of the peculiar fauna of estuarine mudflats in Japan, *Plankton and Benthos Research*, 5(suppl.), 202-213.

Seguchi, M., Koriyama, M. (2004) Water purification function and removal characteristics of inorganic nitrogen in a tidal mud flat, *Saga Daigaku Nogakubu Iho*, 89, 157-168.

水産庁 (2015) 干潟・藻場ビジョン検討会最終とりまとめ(案) 参考資料, [http://www.jfa.maff.go.jp/j/study/keikaku/pdf/moba3\\_siryos5.pdf](http://www.jfa.maff.go.jp/j/study/keikaku/pdf/moba3_siryos5.pdf)

田邊俊郎 (2005) 港湾における浚渫土砂処分の実際, *廃棄物学会誌*, 16, 61-65.

鉄鋼スラグ協会 (2015) 鉄鋼スラグ統計年報(平成26年度実績), <http://www.slg.jp/statistics/report.html>

寺脇利信, 吉田吾郎, 内田基晴, 濱口昌巳 (2005) 瀬戸内海の干潟・藻場の現状と順応的管理, *海洋開発論文集*, 21, 83-88.

鶴谷広一, 中川雅夫, 木曾英滋, 古川恵太 (2005) 鉄鋼スラグの干潟材料への適用性に関する水槽実験, *海岸工学論文集*, 52, 986-990.

堤裕昭, 竹口知江, 丸山渉, 中原康智 (2010) アサリの生産量が激減した後の緑川河口干潟に生息する底生生物群集の季節変化, 日本ベントス学会誌, 55, 1-8.

Uehara, S., Taggart, C. T., Mitani, T., Suthers, I. M. (2006) The abundance of juvenile yellowtail (*Seriola quinqueradiata*) near the Kuroshio: the roles of drifting seaweed and regional hydrography, Fisheries Oceanography, 15, 351-362.

上野成三, 高橋正昭, 原条誠也, 高山百合子, 国分秀樹 (2001) 浚渫土を利用した資源循環型人工干潟の造成実験, 海岸工学論文集, 48, 1306-1310.

櫛田操, 松永信博, 宗方鉄生, 小松利光 (1991) 九州における海砂採取の現状と沿岸環境に及ぼす影響調査, 海岸工学論文集, 38, 916-920.

櫛田操, 松永信博, 小松利光 (1994) 西日本沿岸域における海砂採取の現状に関する調査報告, 土木学会論文集, 486, 27-34.

若槻好孝, 田中等, 内田裕二, 入江功四郎, 兵動正幸, 吉本憲正 (2008) クリンカアッシュの材料特性と適用性の検討, 地盤工学ジャーナル, 2, 271-285.

Worm, B., Barbier, E. B., Beaumont, N., Duffy, J. E., Folke, C., Halpern, B. S., Jackson, J. B. C., Lotze, H. K., Micheli, F., Palumbi, S. R., Sala, E., Selkoe, K. A., Stachowicz, J. J., Watson, R. (2006) Impacts of biodiversity loss on ocean ecosystem services, Science, 314, 787-790.

Yara, Y., Yanagi, T., Montani, S., Tada, K. (2007) Role of tidal flat in material cycling in the coastal sea, La mer, 45, 117-134.

## 第 2 章

### 6 種類の産業副産物の海洋環境におけるアルカリ溶出 挙動及び物理的安定性の調査

## 2-1 研究背景

6種の産業副産物は一般的にCaを含んでおり、Caの一部はCaOとして存在していると考えられる。この具体的な例を以下に記載する。製鋼スラグは銑鉄を鋼に精錬する工程でCaOを添加することにより生成することから、脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物にもCaOが含まれていると考えられる。また、石炭灰造粒物の原料であるフライアッシュは原料由来のCaOを含有しており、フライアッシュを石炭灰造粒物に加工する際にはCaを含むセメントを約10%添加している(村山ら, 2001; 浅岡ら, 2008)。CaOは、「遊離石灰」とも呼ばれ、水と反応してCaと水酸化物イオンを放出することにより、間隙水pHの上昇を引き起こす。pH上昇は、産業副産物と海水あるいは底質との様々な化学反応の引き金となるため、産業副産物の海洋環境におけるCaとアルカリの溶出挙動を理解することは重要である(Mikiら, 2004; Futatsukaら, 2004)。Caとアルカリの溶出挙動は海水の流動特性に依存する。従って、産業副産物を干潟や藻場の造材として用いた場合に海水中への浸漬で起こる化学変化を理解することは重要である。加えて、環境影響を評価するために、各々の産業副産物の溶出深さ及び溶出速度を考慮した現場における最大Ca溶出量を定量化することも重要である。しかしながら、本研究室で対象とした各々の産業副産物を海中に投入した際の経時挙動に関する情報は無い。本研究では、Caを含む6種の産業副産物の海域における化学変化を定量化するとともに、産業副産物から溶出するCaの最大量を定量化し、海水中におけるCaの溶出挙動を調査した。また、産業副産物を海域に敷設した場合の物理的安定性が不明であるため、海域におけるエージング前後での粒子の形状の変化に基づき物理的安定性の調査を行った。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 産業副産物

脱炭スラグと脱リンスラグ及びスラグ固化物は日本の製鉄プラント、クリンカアッシュと石炭灰造粒物は日本の火力発電所、熔融スラグは四国地方の一般廃棄物焼却プラントから各々入手した。各産業副産物の化学組成の測定及び粒子断面の元素マッピングを(EPMA; JXA-8200, JEOL)を用いて行った。粒子断面の元素マッピングは産業副産物を粒子の中心を通るように切断して、研磨した断面で行った。元素マッピングは粒子表面の4箇所に対して行った。化学組成は原子量が22(Na)以上の元素に関して、半定量分析で測定した。化学組成の分析では、各々の産業副産物を高エネルギー遊星ボールミル(Fritsch Japan Co., Pulverisette-7)とジルコニア製のボールを用いて粉碎した後、250 µmの篩にかけた試料を分析した。これら6種類の産業副産物の主成分はリン酸塩, Mn, Al, Ti, Ca, Siであった(表2-1)。化学組成の分析の結果、脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、熔融スラグのCa含有率は各々61, 44, 31, 17, 3, 29%-atomであり、脱炭スラグと脱リンスラグの値は他の研究で報告された値よりも高かった(Hizon-Fradejasら, 2009; 宇田川ら, 2008; 菅原ら, 2010)。表2-1には原子量22以上の原子を示した。

表 2-1 産業副産物の化学組成

元素 [%-atom]	脱炭 スラグ	脱リン スラグ	スラグ 固化物	石炭灰 造粒物	クリンカ アッシュ	溶融 スラグ
Ca	61 (8) <sup>a</sup>	44 (29)	31 (5)	17 (8)	3 (0.3)	29 (1)
Si	17 (13)	9 (16)	40 (6)	44 (20)	67 (2)	32 (1)
Mg	N.D. <sup>b</sup>	7 (10)	7 (3)	3 (2)	1 (0.3)	3 (0.2)
Fe	14 (21)	30 (30)	6 (5)	4 (2)	5 (1)	6 (0.3)
Al	4 (5)	7 (11)	3 (5)	25 (12)	21 (2)	17 (1)
Na	N.D.	N.D.	N.D.	0.5 (1)	N.D.	7 (1)
その他	4	4	14	6	2	7

<sup>a</sup> 括弧内の数値は標準偏差

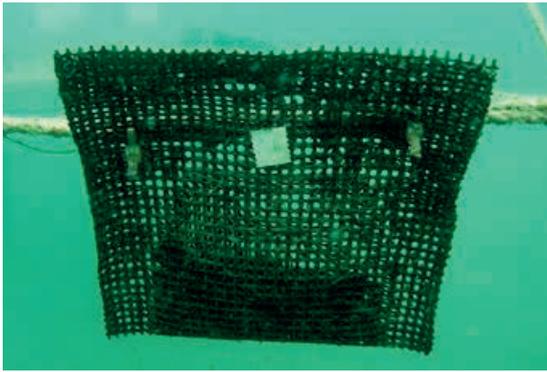
<sup>b</sup> 不検出

### 2-2-2 Ca の最大溶出能

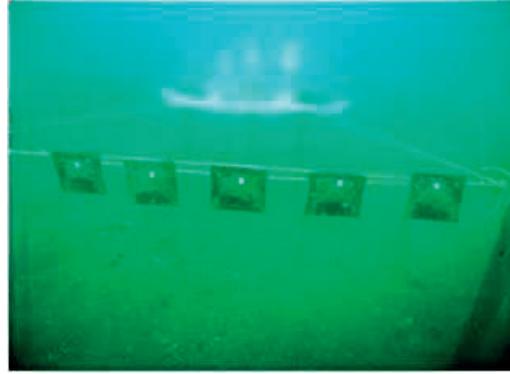
産業副産物の Ca の最大溶出能を連続的に海水を交換するバッチ溶出試験を行って調査した。溶出試験には JIS K 0058-1(スラグ類の化学物質試験方法 第 1 部：溶出量試験方法)に基づき、溶出可能な全ての Ca を溶出させるために粒径 250 μm 未満の粉末状の産業副産物を使用した。溶出試験は 25±1℃において、700 mL の容器に塩濃度 30‰の人工海水 200 mL(SEALIFE, 株式会社日本海水)と 20 g の粉末試料を投入し、ロータリーシェーカーを用いて 100 rpm で攪拌して行った。人工海水は 6 時間おきに交換した。人工海水の交換の際には、人工海水(溶出液)と試料粉末とを孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター(Millipore, HAWP04700)でろ過することで分離した。各々の 6 時間で溶出した Ca の量は誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP)(720-ES, VARIAN)を用いて分析した。理論上、この方法では 1 μg/L の Ca を検出することができるが、海水中には Ca が多量に含まれるため測定誤差により、試料から溶出した Ca の検出が制限される。繰り返し測定(n=3)の標準偏差は 25.0 mg/L であったため、海水の濃度との有意差に基づく溶出 Ca の検出限界は 50 mg/L である。ICP-AES の半定量モードで海水を分析した際の Ca 以外の元素の検出限界と分析誤差は、Mg とその他の元素に関して各々 10, 1 mg/L であった。

### 2-2-3 最大溶出深さ及び物理的安定性

エージングは瀬戸内海の岩国市沿岸の海域で 2010 年の春に開始した。エージングを行った場所の水深は 1.0~3.0 m である。エージング期間中の海水の平均 pH, COD, DO は各々 8.2, 2.4 mg/L, 8.9 mg/L であった。エージング実験は粒径が約 10 mm の産業副産物を用いて行った。網目の大きさが 3 mm のポリプロピレン製のネットに産業副産物を約 10 個入れ(図 2-1(a)), 底質表面の状態を模して、産業副産物が入ったネットをロープに取り付けて海水に浸漬した(図 2-1(b))。エージングは約 500 日間行い、エージング中の Ca の溶出深さの進行から Ca の最大溶出深さを求め、エージング前後での粒子の形状を比較することで物理的安定性を評価した。



(a)



(b)

図 2-1 ポリプロピレン製のネットに入った産業副産物(a)及び産業副産物が入ったネットをロープに取り付けて海水に浸漬した様子(b)

#### 2-2-4 分析方法

pH は pH メーター(F-51, Horiba)を用いて測定した。産業副産物は各分析の前に予め窒素雰囲気下にて 1 時間以上乾燥させた。Ca の溶出深さは、各産業副産物を粒子中心部を通るように切断して、切断面を研磨した後、EPMA (JXA-8200, JEOL)を用いて、粒子表面から中心部にへかけての垂直方向の Ca 分布のマッピングすることにより測定した。全細孔容積を自動蒸気吸着分析器(BELSORP-28, BEL JAPAN)にて BET 法を用いて分析した(Brunauer ら, 1938)。粒子表面の Ca の種組成は、広島大学放射光科学研究センターの BL11 ビームラインにて Ca K-edge の X 線吸収微細構造スペクトル(4030~4090 eV)を測定することで調査した。

### 2-3 結果と考察

#### 2-3-1 Ca の最大溶出能

人工海水中での産業副産物からの積算溶出 Ca 量を図 2-2 に示す。全ての産業副産物からの Ca の溶出は海水交換 10 回までにはほぼ完了している。溶出試験前の人工海水を測定した際の繰り返し測定の標準偏差( $\pm 25$  mg/L)より、産業副産物から Ca が溶出したと見なされるのは、溶出試験後の人工海水の Ca 濃度が溶出試験前の人工海水よりも 50 mg/L 以上上昇した場合である。よって本溶出試験の条件から、図 2-2 において産業副産物からの Ca の溶出が認められるのは、産業副産物 1 g 当たりの Ca 溶出量が 7.5 mg 以上のときである。クリンカアッシュ、溶融スラグの Ca 溶出量は各々 6, 5 mg/g と検出限界(7.5 mg/g)以下であったため、Ca の溶出は無かったと判断した。よって、図 2-2 中のクリンカアッシュ及び溶融スラグの値は参考値として示した。これに対し、脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物の Ca の最大溶出能は各々 204, 75, 26, 19 mg/g であり、Ca の溶出が確認された。

図 2-2 に示す結果より、脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物に含まれる全 Ca のうち 33%, 17%, 8%, 11%が溶出したことが示された。脱炭スラグから溶出した Ca 量は過去に報告された値(250~500 mg/g)より僅かに低かった(Futatsuka ら, 2004)。最大溶出能が最も高い 2 種類のスラグ中の Ca の化学種を調査したところ、Ca は主に  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  と  $\text{CaO}$  として存在していた。 $\text{CaO}$  は製鉄工程において、酸化精錬の際に添加されるため、脱炭スラグと脱リンスラグは共に、 $\text{CaO}$  を大量に含有している(34~38%)。JCAS 法でケイ酸カルシウム( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )の最大 Ca 溶出量を測定したところ 0.064 wt%と

非常に低かった(Asaoka ら, 2013)。ケイ酸カルシウム(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)はセメント(水砕スラグと灰由来)、フライアッシュ、クリンカアッシュに含有する Ca の主な形態である(Blissett ら, 2012)。よって、石炭灰造粒物、クリンカアッシュの Ca 溶出能が低い理由は Ca が主に溶出しにくいケイ酸カルシウム(Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)として存在しているためであると考えられる。アルカリ性の水溶液中では Mg<sup>2+</sup>が不溶化して Mg(OH)<sub>2</sub>となるため、脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、熔融スラグの1回目の溶出試験後の海水の Mg 濃度は初期の 1194 mg/L から溶出試験後には 25, 6, 90, 855, 1196, 961 mg/L へと低下していた。各々の産業副産物に関して、他の元素(Al, Cd, Cr, Fe, K, Mn, P, Si, Zn)の溶出も測定したが、Fe や Si といった主要な元素でさえ溶出試験前後で人工海水中の濃度に顕著な変化は見られなかった。Ca は海水中で水と反応して Ca(OH)<sub>2</sub>を生成し(式 (2.1)), pH の上昇を引き起こす(Barca ら, 2012)。脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、熔融スラグの溶出試験初期(1 回目の溶出試験後)の pH は各々12.7, 12.7, 10.2, 9.1, 8.1, 9.2 であった。これらの数値は Ca 濃度と式 (2.1)を基に計算した理論値よりも 0.3~3 低い値となったが、これは人工海水の緩衝能によるものであると考えられる。2 種のスラグの溶出液 pH がより高かったのは、これらの最大 Ca 溶出量が他の産業副産物よりも高かったためであると考えられる。

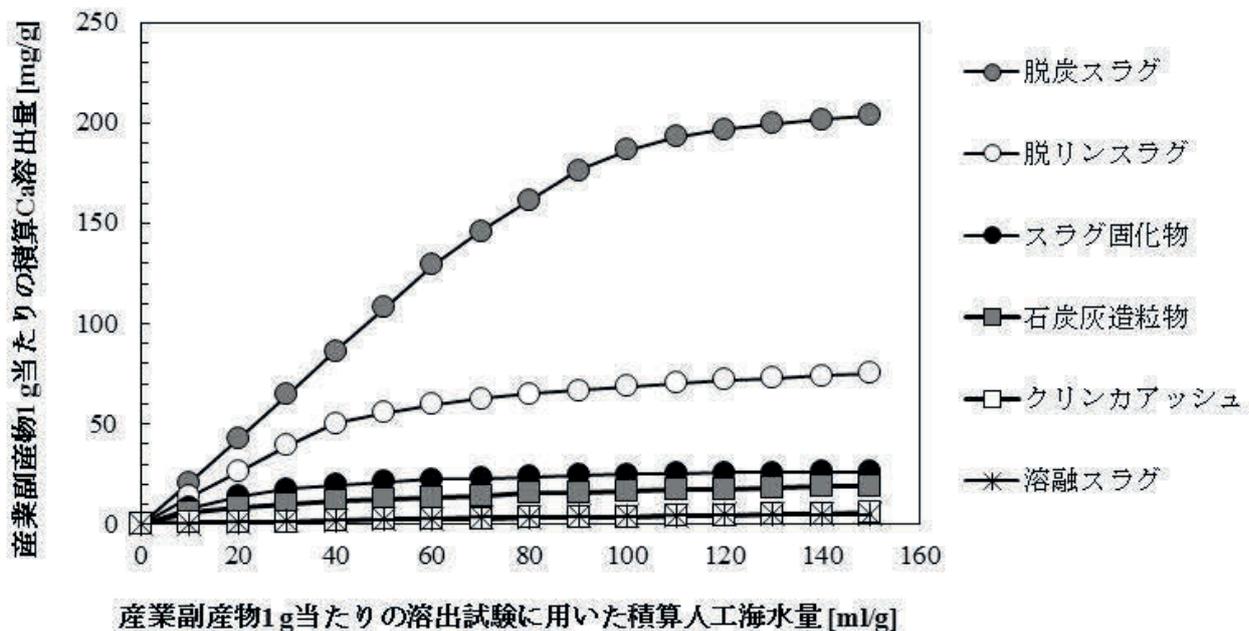
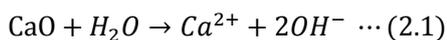


図 2-2 人工海水中での産業副産物からの積算溶出 Ca 量

### 2-3-2 最大溶出深さ及び物理的安定性

産業副産物からの Ca 溶出は時間の経過とともに粒子表面から内部に進行する。産業副産物の粒子断面の Ca 分布の経時変化を見ることで産業副産物の Ca 溶出状態を調査した。本実験では海中に浸漬した産業副産物の粒子断面の Ca 分布をマッピングすることで溶出深さのプロファイルを行った。実際の例として図 2-3 に脱リンスラグの Ca マッピングを示す。Ca 濃度の違いは色の違いで示されており、色が明る

いほど高濃度である。つまり赤は最も高濃度であることを示しており、黄色、緑、青、黒と色が暗くなるにつれて濃度が低いことを示している。Ca が溶出した層の深さは粒子表面から Ca 濃度が高濃度であることを示す赤い部分の境界までである。Ca 溶出層の平均深さの経時変化を図 2-4 に示す。クリンカアッシュと熔融スラグに関しては、粒子表面と内部の Ca 濃度に違いは見られなかった。脱炭スラグの Ca 溶出深さの増加は海水に浸漬後 56 日で停止したが、約 0.14 mm であり、半径の 14~28%に留まっていた。一方で、他の 3 種類の産業副産物(脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物)は 56 日後も Ca 溶出深さが増加していた。脱リンスラグの場合、Ca 溶出層の深さの増加は 504 日まで続いた後(0.3 mm)に停止した。スラグ固化物及び石炭灰造粒物の Ca 溶出層の最大深さは測定限界以上(粒子の半径 3 mm 以上)に達した。これより、スラグ固化物及び石炭灰造粒物に関して、本研究で用いた粒径においては溶出可能な全ての Ca が溶出することが示された。

なお、スラグ固化物と石炭灰造粒物に関して、エージングを行う前の粒径が 10 mm であったにも関わらず、最大溶出深さの測定限界が 3 mm になったのは、エージング前のスラグが球形ではなく粒子の中心から粒子表面までの距離が最長で 1.4 mm、最短で 0.7 mm といったように粒子中心から粒子表面までの距離にバラつきがあり、中心から粒子表面までの最短距離が 10 mm 以下であったこと、エージングにより粒子が細粒化し、粒径が小さくなったことによるものである。図 2-5 に実験開始前、及び実験開始 336 日後の脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物の写真を示す。336 日後、脱炭スラグと脱リンスラグの粒径は殆ど変化していないのに対し、スラグ固化物と石炭灰造粒物は明らかな細粒化がみられた。よって、海水中におけるスラグ固化物と石炭灰造粒物の物理的安定性は低いことが明らかとなった。

2 種類のスラグに関して、Ca の溶出が粒子表面(脱炭スラグ 0.14 mm, 脱リンスラグ 0.3 mm)に留まっていた理由として、スラグと海水との接触により孔隙へ析出物が生成、堆積することで海水の粒子内部への浸透が阻害されたことが考えられた。孔隙内に生成した可能性のある物質として、海水中の  $Mg^{2+}$  と産業副産物に含まれる Ca の水和反応により生成する  $OH^-$  とが反応する水酸化により生成する水酸化マグネシウム( $Mg(OH)_2$ )が考えられる(Alamdari ら, 2008)。図 2-6 に脱炭スラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物の Ca 及び Mg のマッピングを示す。図 2-3 及び図 2-6 より 2 種のスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物の全てにおいて Ca が溶出した部分に Mg が析出している様子が確認できることから孔隙内に  $Mg(OH)_2$  が析出していることが裏付けられた。 $Mg(OH)_2$  は pH が約 10 以下となると再溶解するが、表層に Mg が蓄積していることから、他の析出物が Mg 上に析出することで、Mg が直接海水と接触することを妨げていると考えられた。4 つの産業副産物の表層に低濃度の Ca が残っていたことから、Mg 上に析出した物質としてカルシウムシリケート水和物、 $Ca(OH)_2$  や  $CaCO_3$  といった溶解度の低いカルシウム塩が考えられる。これらは海水中において  $Ca^{2+}$  と水あるいは  $CO_3^{2-}$  とが反応することにより生成する。

図 2-7 に 504 日間の海水浸漬における脱リンスラグ表面のカルシウムの種組成の変化を示す。フィッティングエラーは 1.8~6.8%であり、これはここに表記していない他の塩が含まれている可能性があることを示している。溶解度の高い酸化カルシウム(CaO) (1.4 g/L)は溶解し、海水浸漬後 112 日後には検出されなくなった。一方で、 $Ca(OH)_2$  と  $CaCO_3$  の比率は経時的に増加した。58 日のみ前の測定日である 28 日より CaO の割合が増加し、 $CaCO_3$  の割合が減少していたが、実際に CaO の増加や  $CaCO_3$  の減少が起こったわけでは無く、スラグ粒子自体が不均質なものであるため、58 日に測定した粒子の実験開始前の CaO 含有率が 28 日に測定した粒子よりも高かったと考えられる。 $CaCO_3$  は蒸留水と浮遊スラグ(転

炉スラグと取鍋炉スラグの混合物)との反応で生成することが知られており、CaOの加水分解に伴い生成する(Navarroら, 2010)。以上より粒子表面の細孔に難溶性のCa(OH)<sub>2</sub>(0.17 g/L)やCaCO<sub>3</sub>(0.02 g/L)が析出することによって、脱リンスラグの粒子内部への海水の浸透が阻害され、Caの溶出が阻害されたことが示唆された。

今回表面のカルシウムの種組成の分析を行ったのは脱リンスラグのみであるが、表 2-1 に示すように脱リンスラグよりもCaの含有量が多い脱炭スラグに関しても粒子表面にCa(OH)<sub>2</sub>やCaCO<sub>3</sub>が析出することで粒子空隙が閉塞し、Caの溶出が妨げられたと考えられた。Caの溶出深さが測定限界以上に達したスラグ固化物と石炭灰造粒物に関しても、粒子表面にMgが蓄積していたことから、何らかの難溶性塩の析出が考えられた。スラグ固化物及び石炭灰造粒物は共に、高炉スラグあるいはフライアッシュをセメントと他の材料で固形化処理することで作られたものであり、多孔質であるため、Mgや難溶性塩が析出した場合も孔隙の閉塞が起こりにくいと考えられる(宇田川ら, 2008)。実際にスラグ固化物及び石炭灰造粒物の全空隙容積(19, 19 mm<sup>3</sup>/g)は脱炭スラグや脱リンスラグ(12, 7 mm<sup>3</sup>/g)よりも大きかった。一方で、Caの溶出深さが測定限界以上に達したスラグ固化物及び石炭灰造粒物の全空隙容積は、Caの溶出が粒子表面(0.14 mm)に留まっていた脱炭スラグの2倍にも満たないことから、全空隙容積の違いのみでは溶出深さの違いを説明できないと考えられる。

今回の実験では、各産業副産物のエージング後のCa溶出部とMg析出部に存在する難溶性塩の定量は行っていないが、2-3-1で示したように、脱炭スラグ及び脱リンスラグはスラグ固化物や石炭灰造粒物よりも、Caの最大溶出能が大きいことから、空隙においてより多くの難溶性塩が析出したと予測される。

よって、スラグ固化物や石炭灰造粒物の最大溶出深さが脱炭スラグや脱リンスラグよりも大きくなったのは、脱炭スラグや脱リンスラグと比較して空隙容積が大きく、析出物の粒子孔隙への堆積による閉塞が起こりにくいことに加えて、脱炭スラグや脱リンスラグと比較してCaの最大溶出能が小さく、粒子孔隙へ析出した難溶性塩の量も少なかったためであると考えられる。

### 2-3-3 エージング後のCa溶出能

2-3-1と同様の方法にて連続抽出による追加のバッチ溶出試験を行い、海域でのエージング後のCa溶出能を調査した。実験では溶出限界を確認するために粉碎していない10 mmの産業副産物を使用した。脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物のエージング1日後のCa溶出量は18.0, 22.0, 38.0, 64.0 mg/gであった。一方で、504日後において、Caの溶出が確認されたのはスラグ固化物と石炭灰造粒物のみであったが、各々9.3, 11.0 mg/gとCa溶出能はほぼ無くなっていた。脱炭スラグと脱リンスラグに関しては、504日後においてCaの溶出は検出限界以下となった。これより、今回用いた全ての産業副産物からのCa溶出は504日間エージングを行うことでほぼ停止することが確認された。

また、エージングに伴うpH上昇ポテンシャルの変化を海水よりも感度の高い超純水を用いた溶出試験により調査した(図 2-8)。その結果、海水に約500日浸漬することで全ての産業副産物のCa溶出能はほぼ消失することが確認された。

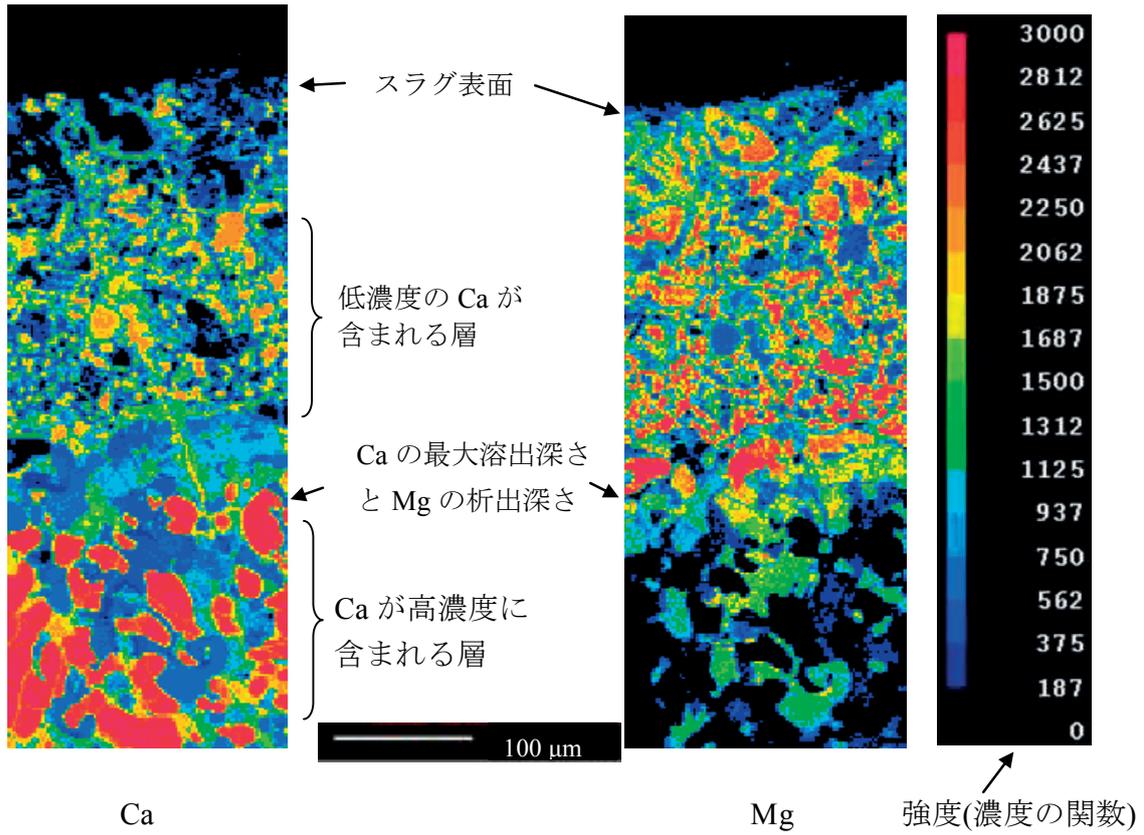


図 2-3 脱リンスラグの粒子断面の Ca 及び Mg マッピング

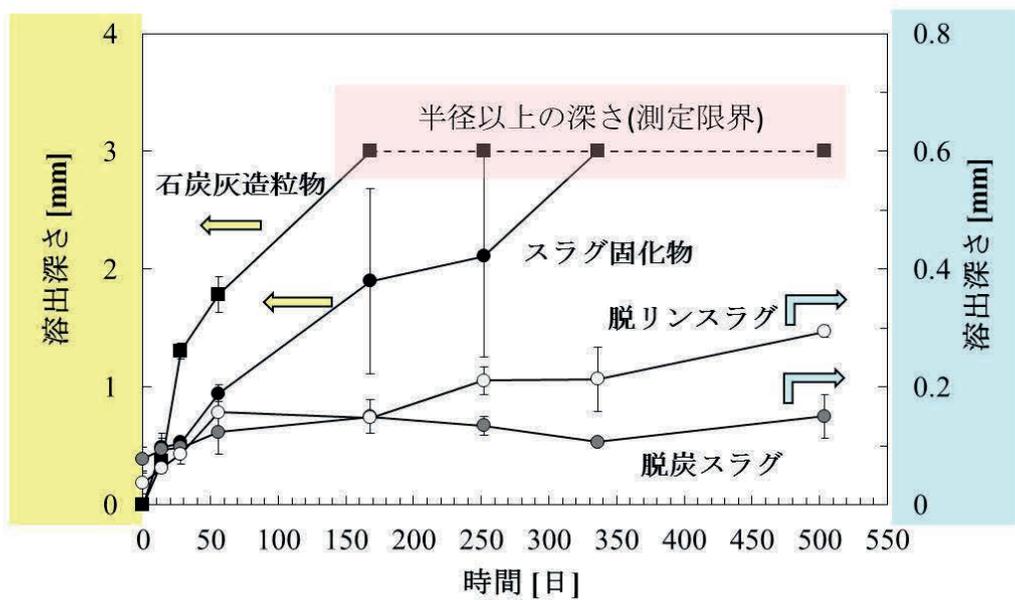
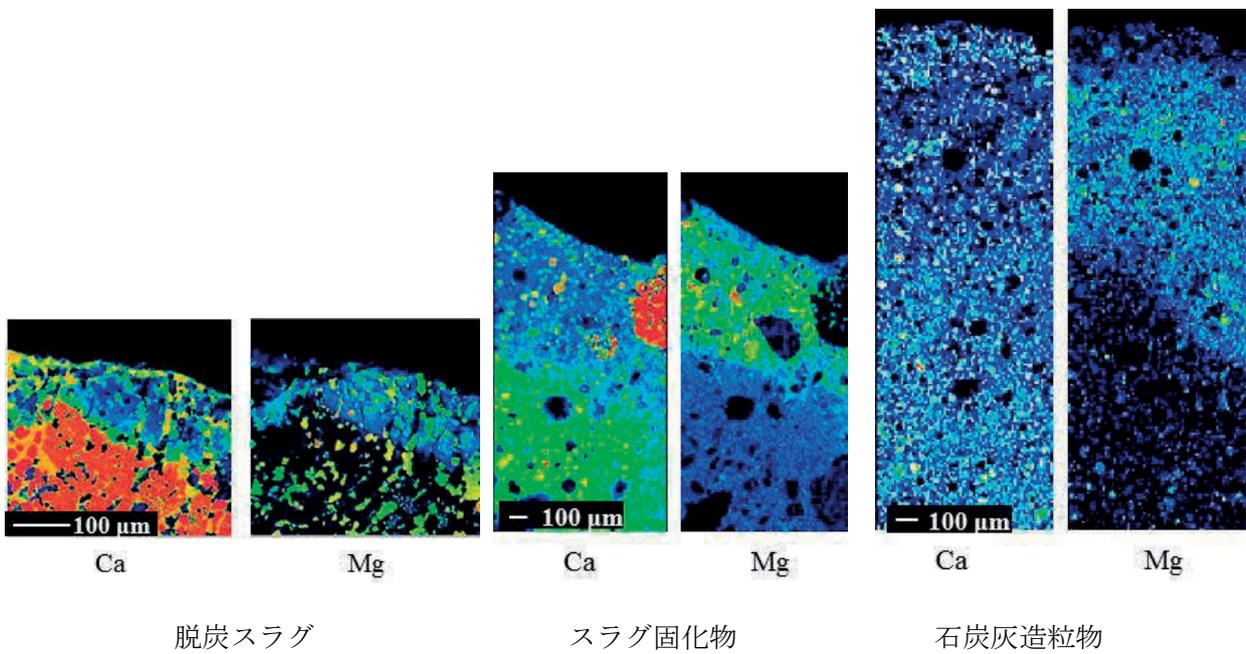


図 2-4 Ca 溶出層の平均深さの経時変化



図 2-5 実験開始前, 及び実験開始 336 日後の脱炭スラグ, 脱リンスラグ, スラグ固化物, 石炭灰造粒物の写真



脱炭スラグ                      スラグ固化物                      石炭灰造粒物  
 図 2-6 脱炭スラグ, スラグ固化物, 石炭灰造粒物の Ca 及び Mg のマッピング

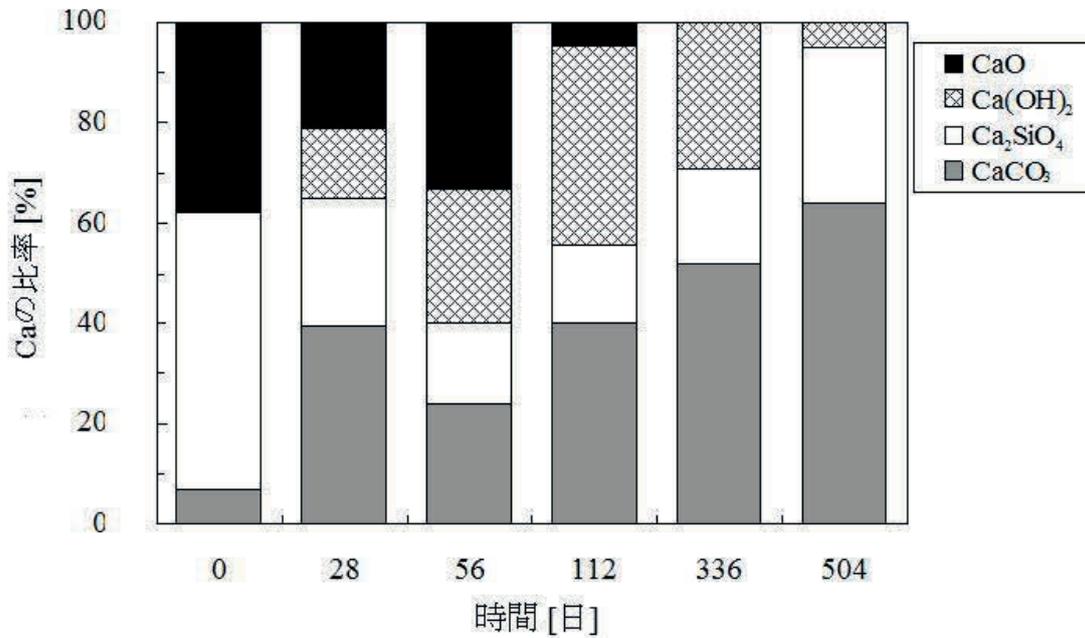


図 2-7 504 日間の海水浸漬における脱リンスラグ表面のカルシウムの種組成の変化

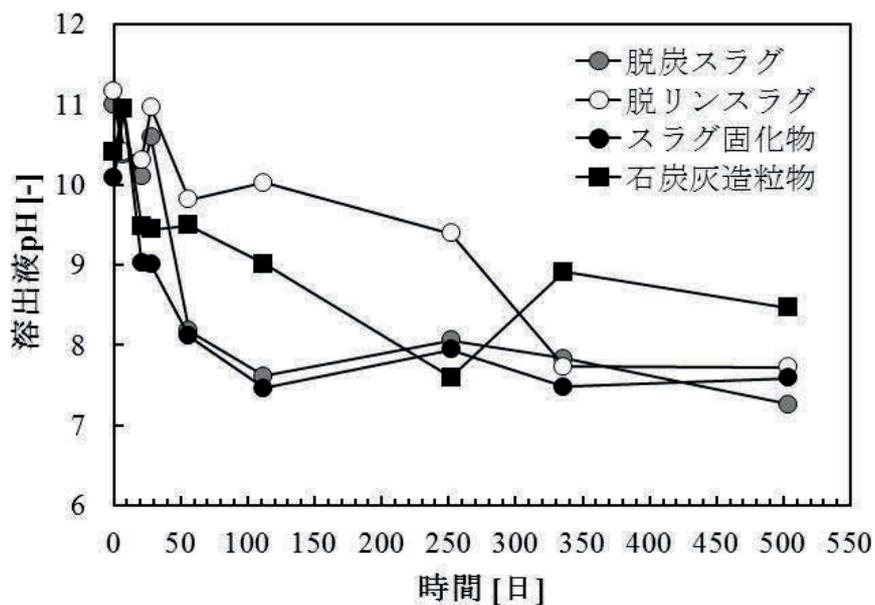


図 2-8 海域でのエイジングに伴う pH 上昇ポテンシャルの変化

#### 2-3-4 海水中に溶出する Ca 量の評価

理論上、各々の産業副産物に関して、海水中で溶出する Ca 量(mg)は「最大 Ca 溶出量(mg/g)」と「最大溶出体積(mm<sup>3</sup>)」及び密度から計算することができ、最大溶出体積は「最大溶出深さ(mm)」と粒子径から求められる。従って、「Ca の最大溶出量」は次に示す式 (2.2)により計算可能である。式 (2.2)において  $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $D_{\max}$  は各々産業副産物の半径, 密度, 最大溶出深さ(cm)であり,  $E_{\max}$  は連続バッチ試験で得られた Ca の最大溶出能である(表 2-2, mg/g)。産業副産物が細かい粒子から粗大な粒子まで含んでいる

(2.00~4.75 mm 粒径)と仮定した場合 $\gamma$ の値は1.00~2.38 mmである。粒径はCaの最大溶出量に影響し、比表面積はCaOの溶解とCaの溶出速度に影響する。しかしながら、連続バッチ試験は最大溶出深さ(0.14 mm)よりも小さな半径の粒子(0.125 mm)を用いて、Ca溶出能が無くなるまで行ったため(2-2-1項参照)、粒径と比表面積はCaの最大溶出能とCaの最大溶出量に影響を与えない。海水に投入する前の各々の産業副産物の密度を表2-2に示す。式(2.2)で計算したCaの最大溶出量は、粒径2.00~4.75 mmの脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物から溶出したCaの量とほぼ同量(32~74, 24~49, 26, 19 mg/g)であった。なお、クリンカアッシュと熔融スラグは $E_{max}$ の値が0であったため式(2.2)で計算したCaの最大溶出量も0となった。2-3-2で示したように脱炭スラグ、脱リンスラグのCaの最大溶出深さは小さいが、2-3-1で示したようにこれらのCaの最大溶出能はスラグ固化物や石炭灰造粒物の3~10倍であるため式(2.2)で計算した粒径2.00~4.75 mmの脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物のCaの最大溶出量は非常に良く類似していた。しかしながら、Caの最大溶出能が他の産業副産物と比較して高い脱炭スラグと脱リンスラグにおいて、初期のCa溶出(図2-2)とpHの上昇は、他の産業副産物よりも大きくなった。これに対し、Caの溶出深さを考慮した場合、脱炭スラグや脱リンスラグの長期的なCa溶出量はスラグ固化物や石炭灰造粒物と同じであると考えられる。表2-2の値はCa溶出の反応と組み合わせることで、これらの産業副産物の環境影響評価を行うために有益な情報であると考えられる。

$$\frac{\left(r^3 \times \frac{4}{3} \pi - (r - D_{max})^3 \times \frac{4}{3} \pi\right) \times \rho \times E_{max}}{\frac{4}{3} \pi \times r^3 \times \rho} \dots (2.2)$$

表 2-2 各産業副産物の密度、Caの最大溶出能、Caの最大溶出深さ及び式(2.2)から計算したCaの最大溶出量

	脱炭 スラグ	脱リン スラグ	スラグ 固化物	石炭灰 造粒物	クリンカ アッシュ	熔融 スラグ
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.6	3.6	2.3	1.8	1.7	3.1
Caの最大溶出能 [mg/g]	204	75	26	19	0	0
最大溶出深さ [mm]	0.14	0.30	2.50	2.50	0.00	0.00
Caの最大溶出量 [mg/g]	32-74 <sup>a</sup>	24-49 <sup>a</sup>	26	19	0	0

<sup>a</sup>初期の反応深さは除去していない

## 2-4 結論

6種の産業副産物の海域における挙動の調査を行った。本研究ではCaの溶出とpHの上昇に焦点を当てた。脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物のCaの最大溶出能は各々、204, 75, 26, 19 mg/gであった。脱炭スラグと脱リンスラグはCaOの含有量が多いためCaの溶出能が大きい。しかしながら、これら2つのスラグからのCa溶出はスラグ粒子表面から0.14あるいは0.30 mmの深さ

に限られている。これに対し、空隙容積の大きなスラグ固化物と石炭灰造粒物は少なくとも粒子表面から 3 mm 以上の深さまで Ca 溶出が起ること、エージングにより、細粒化が見られることから海水中における物理的安定性が低いことが示された。脱炭スラグと脱リンスラグは粒子表面からの最大溶出深さが浅いのに対し、スラグ固化物と石炭灰造粒物は脱炭スラグや脱リンスラグの 3~10 倍の深さまで溶出が起ること、粒径 4.75 mm(実際に海砂として使用する際の粒径)の産業副産物を海水に浸漬した場合、500 日後の Ca の最大溶出量は 4 つの産業副産物(脱炭スラグ, 脱リンスラグ, スラグ固化物, 石炭灰造粒物)ではほぼ同じであると推定された。以上より、今回対象とした 6 つの産業副産物の中では生産量が多く、スラグ固化物や石炭灰造粒物よりも物理的安定性が高いことが示された脱炭スラグと脱リンスラグを海砂代替材として用いることが望ましいと考えられた。

## 2-5 参考文献

Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., Nourafkan, E. (2008) Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 215-221.

Asaoka, S., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W. (2013) Determination method for maximum calcium releasing potential from steel slags, marine sands alternatives in seawater, *ISIJ International*, 53, 1888-1893.

浅岡聡, 山本民次, 山本杏子 (2008) 石炭灰造粒物を用いた沿岸底質環境改善材開発のための基礎的研究: 栄養塩溶出試験および *Skeletonema costatum* の増殖試験, *水環境学会誌*, 31, 455-462.

Barca, C., Gérente, C., Meyer, D., Chazarenc, F., Andrès, Y. (2012) Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe, *Water Research*, 46, 2376-2384.

Blissett, R.S., Rowson, N.A. (2012) A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel* 97, 1-23.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

Futatsuka, T., Shitogiden, K., Miki, T., Nagasaka, T., Hino, M. (2004) Dissolution behavior of nutrition elements from steelmaking slag into seawater, *ISIJ International*, 44, 753-761.

Hizon-Fradejas, A. B., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W., Okada, M. (2009) Anchorage and resistance to uprooting forces of eelgrass (*Zostera marina* L.) shoots planted in slag substrates, *Journal of Water and Environment Technology*, 7, 91-101.

Miki, T., Shitogiden, K., Samada, Y., Hino, M. (2004) Elution mechanism of fluorine from steelmaking slag into seawater, *ISIJ International*, 44, 935-939.

村山憲弘, 山川洋亮, 小川和男, 山本秀樹, 芝田隼次 (2001) 石炭灰および焼却灰のゼオライト原料としての評価, *資源と素材*, 117, 501-505.

Navarro, G., Dfaz, M., Carcia, M.A.V. (2010) Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions, *Environmental science and technology*, 44, 5383-5388.

菅原弘次, 近藤晶夫, 秋山勝哉, 朴海洋 (2010) 石炭火力発電所におけるボイラ内灰付着およびクリンカの発生抑制技術, *神戸製鋼技報*, 60, 67-70.

宇田川悦郎, 松永久宏 (2008) 鉄鋼スラグ水和固化体製人工石材「フロンティアロック™」, JFE 技報, 19, 18-22.

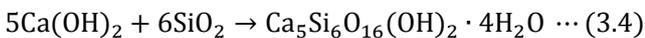
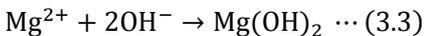
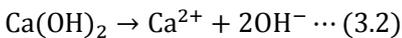
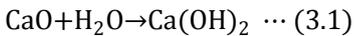
## 第 3 章

# 脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化挙動の調査及び 固化メカニズムの解明

### 3-1 研究背景

近年、浅場の造材材として着目されている製鋼スラグは、その排出工程によって酸化スラグや還元スラグ、脱珪スラグ、脱硫スラグ、脱リンスラグ、脱炭スラグ等に分類されるが、各々の成分には差異があり、遊離 Ca (CaO)の溶出能も異なる(Asaoka ら, 2013)。遊離 Ca の溶出が著しい場合、pH は 12 を上回り、海水中の成分とスラグの成分とが反応にすることで土壌硬度が増加することもある(Yong ら, 2007; Zang ら, 2012; Okuda ら, 2014)。pH の上昇は式(3.1), (3.2)の化学反応式に示すように、遊離 Ca が海水中に溶出することで OH<sup>-</sup>が放出され起こることが報告されている(日本鉄鋼連盟, 2008)。また、pH が上昇することで式(3.3)のように海水中の Mg<sup>2+</sup>が OH<sup>-</sup>と結合し析出する(佐々木ら, 1982)。また、Ca(OH)<sub>2</sub>の加水分解に伴い放出された Ca<sup>2+</sup>と珪酸塩やアルミン酸塩により固化のメカニズムの 1 つと考えられるポゾラン反応(式(3.4))が起こる可能性があることが報告されている(Asaoka ら, 2013)。一方で、底生生物には潜砂限界強度があるため、地盤強度の上昇は生物の移入と定着に不利となる可能性がある(佐々ら, 2009)。地盤強度の上昇を効果的に抑制するには、スラグを海水に投入した場合の固化の挙動とそのメカニズムを明らかにすることが重要であると考えられる。

本研究では製鋼スラグのうち、2 章において、海水中に浸漬した場合の Ca 溶出量がスラグ固化物や石炭灰造粒物と同等であると示され、これらの産業副産物よりも物理的安定性が高いことが確認された脱炭スラグと脱リンスラグに着目した。脱炭スラグと脱リンスラグの海水中における固化挙動及びそのメカニズムの解明を行った。



### 3-2 実験方法

#### 3-2-1 脱炭スラグ及び脱リンスラグ

スラグは粒径 0.85~4.75 mm(図 3-1)の脱炭スラグ及び脱リンスラグ(JFE スチール)を用いた。各スラグの化学組成を表 3-1 に示す。

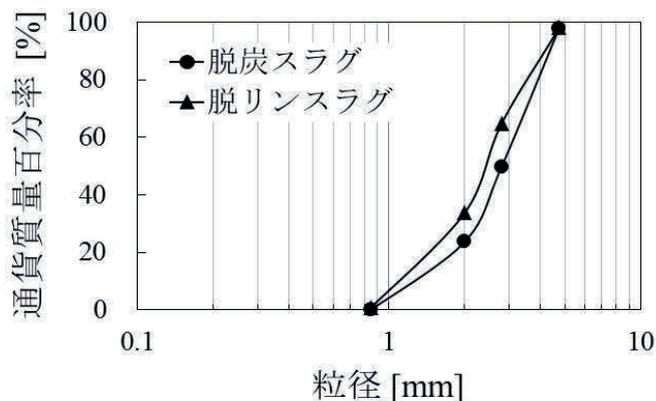


図 3-1 各スラグの粒度分布

表 3-1 各スラグの化学組成

	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	その他
脱炭スラグ	47.9%	14.7%	13.8%	8.0%	6.2%	9.4%
脱リンスラグ	32.1%	33.0%	13.5%	5.6%	2.7%	13.0%

### 3-2-2 連続通水時の各スラグの固化挙動

海水との接触を促進させるため、底に 6 個の穴(φ 9 mm)を開けたポリプロピレン容器(φ10.5×16 cm)にスラグを詰め、容器の底から上向流にて砂ろ過海水(pH 7.98~8.11)を連続的に供給(15 ml/s)してエージングを行った。砂ろ過海水は広島大学大学院生物圏科学研究科附属瀬戸内圏フィールド科学教育研究センター(広島県竹原市)から採取した。容器に入ったスラグの上部から深さ 4 cm までのベーンせん断強度を実験開始直後及び経時的に測定して固化挙動の追跡を行った。また、ポリプロピレン容器上部からの流出水を採取し、pH 及び Ca 濃度の測定を行った。

### 3-2-3 脱炭スラグの固化メカニズム

3-3-1 で記述するように、脱炭スラグの固化原因は主にスラグ間隙における CaCO<sub>3</sub>の析出であったが、スラグの接着部に Mg(OH)<sub>2</sub>の析出も確認された。Mg の析出が CaCO<sub>3</sub>の析出に影響を与えている可能性が考えられたため、海水中の Mg の有無が固化に与える影響と共に、スラグからの Ca の溶出が固化に与える影響を調査した。Mg の有無の影響は脱炭スラグに人工海水(表 3-2)あるいは Mg を抜いた人工海水を通水して調査した。スラグからの Ca の溶出が固化に与える影響は脱炭スラグあるいは洗浄した脱炭スラグに対し、人工海水を通水して調査した。洗浄した脱炭スラグに人工海水を通水した際には Ca 溶出能の低下に伴い pH の上昇も抑制されたため、NaOH を添加して pH を Mg(OH)<sub>2</sub>の析出が起こる 9.5 まで上昇させた。これらの調査は、図 3-2 のように水槽内に人工海水を循環させて行った。底に 6 個の穴(φ 9 mm)を開けたポリプロピレン容器(φ10.5×16 cm)にスラグを詰めて、10 L の人工海水を入れた 60 L の水槽内に設置し、ポンプにより水槽内の人工海水をポリプロピレン容器の底から上向流にて通水、水槽内で循環させた。試験は 3 日間行い、1 日ごとに人工海水の交換を行った。スラグ表面から深さ 4 cm までのベーンせん断強度を実験開始直後及び実験開始 3 日後に測定した。

表 3-2 人工海水の成分

1 L 当たり	
NaCl	26.5 g
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6.82 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.16 g
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.47 g
KCl	725 mg
NaBr	84 mg
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	27.3 mg
KI	79 µg

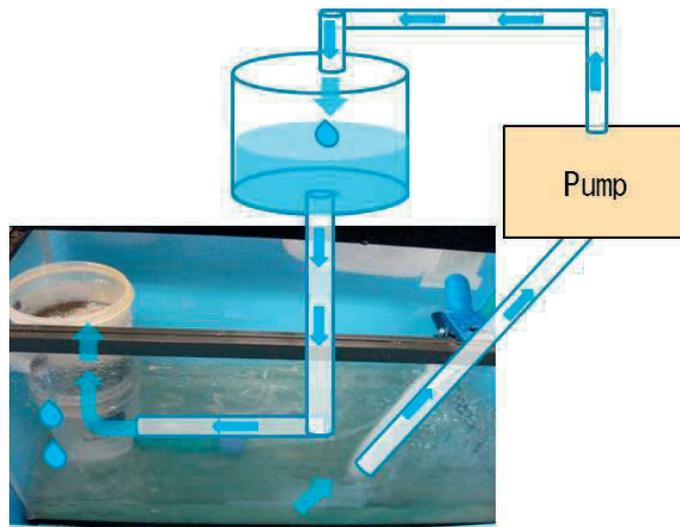


図 3-2 海水循環の概略図

#### 3-2-4 潮下帯条件における脱リンスラグの固化挙動

脱リンスラグをポリプロピレン製の容器( $\phi 12.5 \times 8$  cm)に詰め、屋外(広島県呉市阿賀マリノポリス)に設置した繊維強化プラスチックタンク(140×65×30 cm)に設置し、海水をタンク内に 1.00 L/min にて掛け流した。実験期間中のタンクの水位は 22 cm で一定とした。スラグ表面から深さ 4 cm までのベーンせん断強度及びスラグ表面から 2 cm における間隙水 pH を 5 ヶ月以上追跡した。実験は 2 回行った。実験期間中の海水 pH は 1 回目の実験で 7.80~8.50, 2 回目の実験で 8.00~8.45 であった。また、海水温は 1 回目の実験で 8.3~27.1°C, 2 回目の実験で 7.2~28.9°C であった。なお、実験を行ったタンクでは供給海水と共に、浮泥も流入し、時間の経過と共にスラグ表面に浮泥が堆積した。1 回目の実験では浮泥の除去を行い 2 回目の実験では浮泥の除去を行わなかった。

#### 3-2-5 脱リンスラグの固化と脆化の原因調査

3-3-1 で記述するように、脱リンスラグの固化原因は酸化鉄の析出によるものであると示された。加えて、3-3-3 に示すような、潮下帯条件において、せん断強度は一度上昇した後に下降することが確認された。せん断強度の下降が確認された 2 回目の実験では浮泥の除去を行わなかったことから、浸漬した脱リンスラグ間隙は浮泥の堆積により、酸化条件から徐々に還元条件になったと考えられる。よって、せん断強度が一度上昇した後に低下した原因は、固化後に間隙水の ORP が低下した結果、鉄の化学種が変化したためであると推測された。このことを確認するために、連続通水により脱リンスラグを固化させた後に ORP を低下させた海水に浸漬する実験を行った。

底に 48 個の穴( $\phi 9$  mm)を開けたポリプロピレン容器(30.6×24.2×10.3 cm)に脱リンスラグを詰めた後、容器の底から上向流にて砂ろ過海水(pH 8.08~8.21)を連続的に供給することで、脱リンスラグを固化させた。連続通水を行っている間、スラグ表面から 4 cm までのベーンせん断強度の測定を行い、固化が起きていることを確認した。連続通水を 22 日行った後に固化した脱リンスラグを ORP を -300 mV に調整した海水あるいは ORP 無調整の海水に浸漬した。各海水の pH は 8.0~8.5 に調整した。ORP 及び pH の調整には各々、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , HCl を用いた。各海水に浸漬後、ベーンせん断強度の測定と鉄化学種の分析を行うことで、せん断強度の低下が鉄の化学種の変化によるものであるかどうかを調査した。鉄化学

種の特定のために、固化させた脱リンスラグ粒子間の接着物質をプラスチック製のスプーンで掻き取って2つに分取し、一方はそのまま凍結乾燥、もう一方はORPを-300 mV、pHを8.0に調整した海水に1日浸漬した後に凍結乾燥させて粉末試料を採取した。

### 3-2-6 分析方法

ベーンせん断強度は高さが4 cm、幅が2 cmのベーンブレードとハンドベーンを(FTD10CN-S, FTD50CN-S, 誠研舎)用いて測定した。海水及び流出水pHと間隙水pHはpH計(AS-212, アズワン)を用いて測定した。海水及び流出水とスラグ表面のORPはORP計(PH-230SD, 佐藤商事)を用いて測定した。海水及び流出水と間隙水のCa濃度は誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP)(720-ES, VARIAN)を用いて分析した。スラグの固化原因物質の特定は、固化後のスラグ粒子をエポキシ樹脂で固定した後に、粒子中心部と粒子接着部を通るように切断して、切断面を研磨した後、EPMA(JXA-8200, JEOL)を用いて、各元素のマッピングを取ることにより行った。鉄の化学種の特定は<sup>57</sup>Feメスバウアー分析及びX線吸収微細構造スペクトル(XAFS)の分析にて行った。<sup>57</sup>FeメスバウアースペクトルはWisselメスバウアー分光計に<sup>57</sup>Co(Rh)線源を用いて測定し、S K-edgeのX線吸収微細構造スペクトル(2460~2490 eV)は広島大学放射光科学研究センターのBL11ビームラインにて測定した(Hayakawaら, 2008)。

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 連続通水時の各スラグの固化挙動と固化原因物質

図3-3に各スラグを連続通水した際のベーンせん断強度及び流出水pHの経時変化を示す。図3-3(a)より、脱炭スラグ及び脱リンスラグは共に海水をかけ流すと、経時的にせん断強度が増加し、最終的なせん断強度は目標値である広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以上に達することが確認された。特に、脱炭スラグに関しては、7日目以降はベーンブレードが突き刺さらなくなり、計測が不可能となる程に固化が進行した。流出水pH(図3-3(b))は、実験開始直後に両スラグとも海水よりも高い値を示したが、2章で6種の産業副産物のうちアルカリ溶出ポテンシャルが最も高いことが確認され、脱リンスラグよりも固化が進行した脱炭スラグはより高い値を示した。よって、アルカリ溶出能が固化に影響を与えている可能性が示唆された。

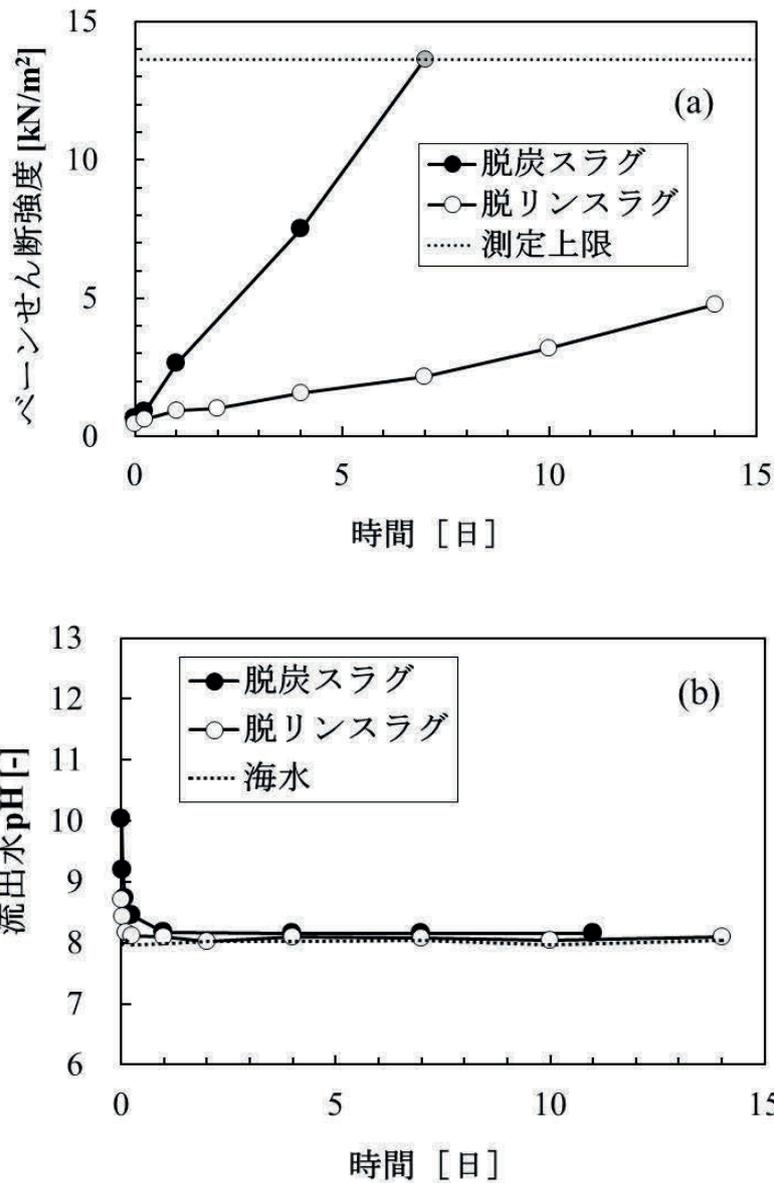


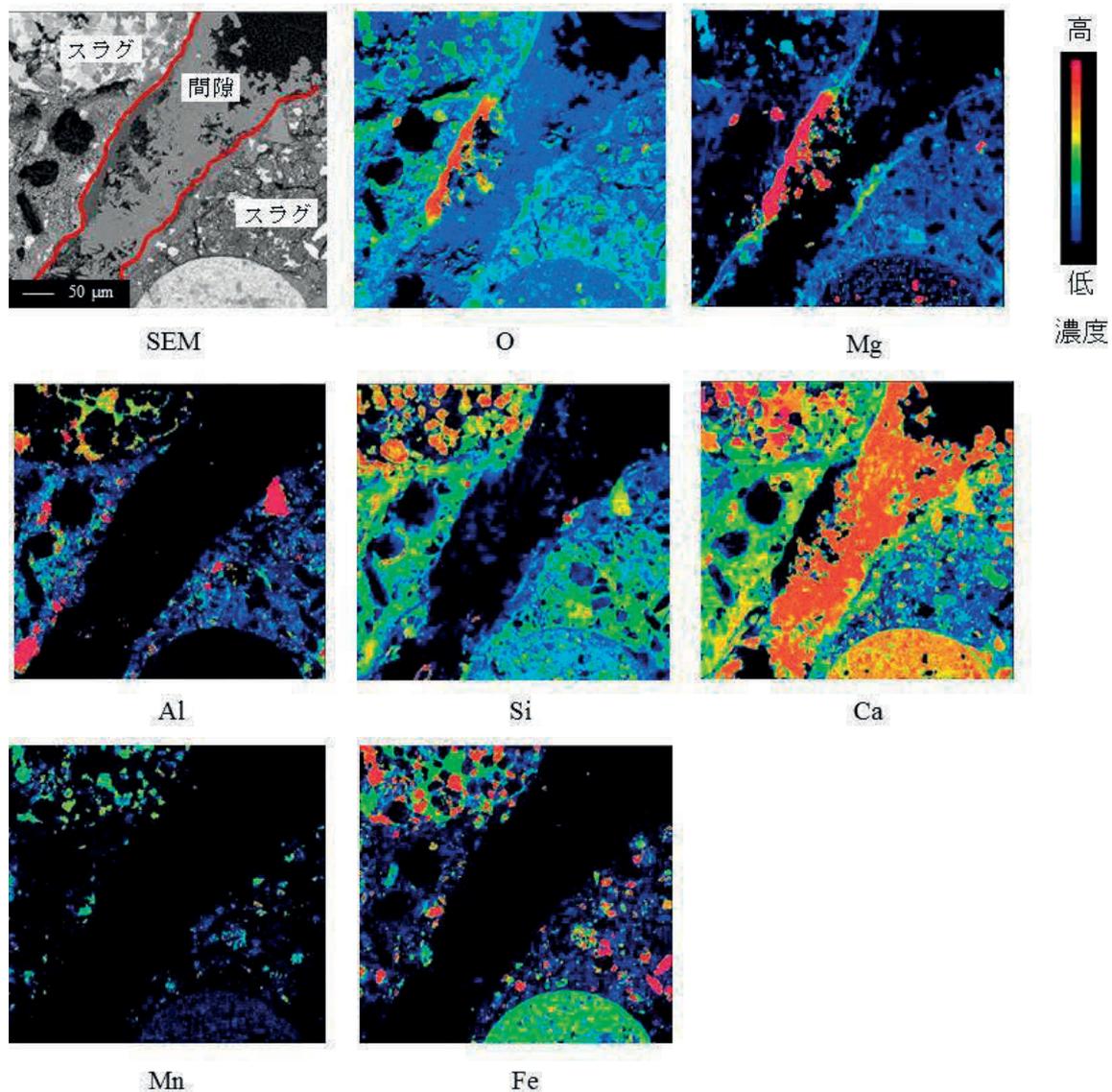
図 3-3 連続通水時の各スラグのベーンせん断強度(a)及び流出水 pH(b)の経時変化

脱炭スラグの粒子接着部の SEM 画像及び元素マッピングを図 3-4(a)に示す。SEM 画像では 2 つのスラグ粒子及びその間隙に析出物が存在することが示されている。元素マッピングより脱炭スラグ間隙の析出物は Ca, Mg, O で構成されていることが示され、これらの化合物が固化の原因となっていることが明らかとなった。一方で Fe や Si は間隙にほとんど存在していないことから、酸化鉄やカルシウムシリケート水和物の析出は脱炭スラグの固化の原因ではないことが確認された。また、元々スラグに含まれている Al や Mn も間隙に存在していないことから、これらの物質も固化に関与していないことが示された。加えて、Ca や Mg の分布は O の分布と重なっていたため Ca, Mg の化学種として、酸化物、水酸化物、炭酸塩が考えられた。

そこで、Ca 及び Mg が豊富な箇所を EPMA にて定量分析することで Ca と Mg の化学種の特定を行った。定量分析では Ca と Mg 濃度の高い場所を各々 3 箇所測定した。定量分析を行った箇所の SEM 画像

と Ca, Mg のマッピングを図 3-4(b)に示すが図中において Point1~3, Point4~6 は各々 Ca, Mg 濃度が高い測定点である。定量分析の結果, Point1~3 は  $\text{CaCO}_3$  濃度が 98.4~98.9wt%, Point4~6 は  $\text{Mg(OH)}_2$  濃度が 95.2~98.7wt%であった。従って, 脱炭スラグの間隙に析出している Ca, Mg は各々  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  として存在していることが確認された。また, Ca, Mg のマッピング(図 3-4(a), (b))より,  $\text{Mg(OH)}_2$  がスラグ表面にしか析出していないのに対し,  $\text{CaCO}_3$  はスラグ間隙全体に析出していることから, 固化の主な原因物質は  $\text{CaCO}_3$  であることが明らかとなった。

(a)



(b)

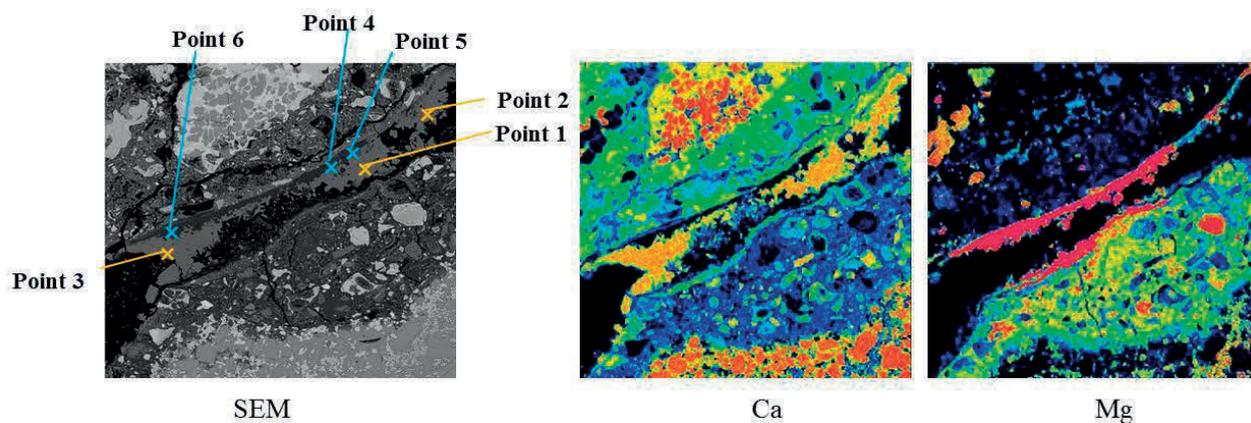


図 3-4 脱炭スラグ粒子接着部の SEM 画像及び各元素のマッピング(a)及び析出物質の定量分析箇所  
の Ca, Mg マッピング(b)

脱炭リンスラグの粒子接着部の SEM 画像及び元素マッピングを図 3-5 に示す。SEM 画像では 2 つのスラグ粒子及びその間隙に析出物が存在することが示されている。元素マッピングより脱リンスラグ間隙の析出物には Fe と O のみ含まれていることから脱リンスラグの固化の原因物質は酸化鉄であることが示された。一方でスラグからの遊離 Ca の溶出自体や pH の上昇により析出する Ca や Mg の析出は全く見られないことから脱リンスラグの場合は脱炭スラグとは異なり、アルカリ溶出に起因する固化が起こっていないことが明らかとなった。また、元々スラグに含まれている Al, Si, Mn も間隙に存在していないことからこれらの物質も固化に関与していないことが示された。

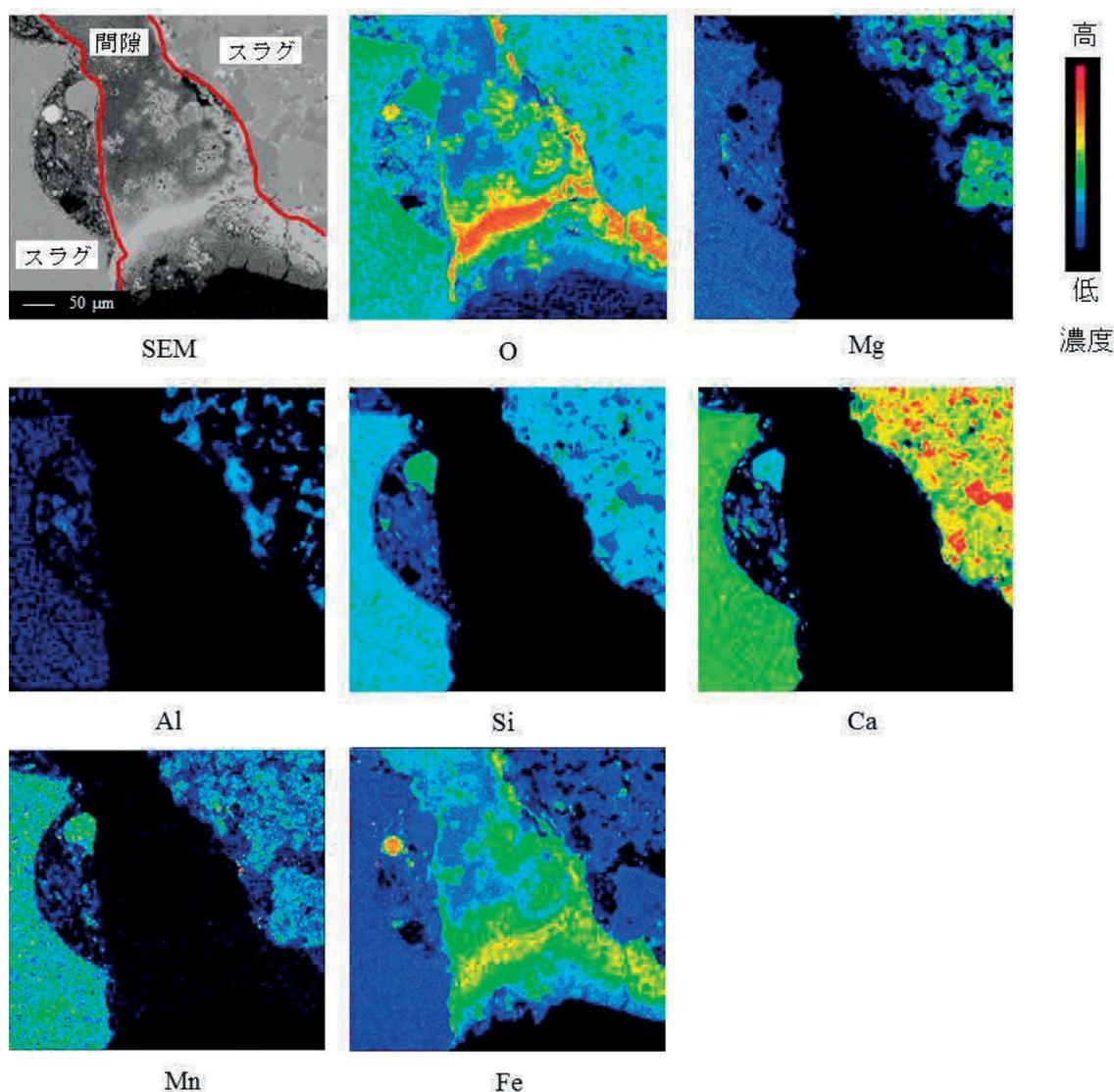


図 3-5 脱リンスラグ粒子接着部の SEM 画像及び元素マッピング

### 3-3-2 脱炭スラグの固化メカニズム

3-3-1 より固化した脱炭スラグの間隙を観察すると  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  がスラグ表面にしか析出していないのに対し、 $\text{CaCO}_3$  はスラグ間隙全体に析出していること、Ca と Mg の分布は重なっていないことが確認された。加えて、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が析出する  $\text{pH}(9.5 \geq \text{pH})$  よりも流出水 pH が低下した後もせん断強度が上昇して

いたことから、脱炭スラグの固化は以下に示す 2 段階の反応により、進行していると考えられた。

- (i) 脱炭スラグからの CaO の溶出により間隙水 pH が 9.5 以上に上昇し  $Mg(OH)_2$  がスラグ表面に析出する。
- (ii) 脱炭スラグからの CaO の溶出速度が低下して間隙水 pH が低下し、 $Mg(OH)_2$  の析出が停止すると同時に析出した  $Mg(OH)_2$  の表面に  $CaCO_3$  が析出し、成長することで固化が進行する。

これらの 2 段階の反応により固化が進行していると仮定した場合、固化の進行に必要な前提条件として、 $Mg(OH)_2$  の析出及び Ca の供給の 2 つが挙げられる。よって、 $Mg(OH)_2$  の析出及び Ca の供給が脱炭スラグの固化に与える影響を調査した。

図 3-6 に人工海水あるいは Mg 抜き人工海水を脱炭スラグに循環通水した際のベーンせん断強度の変化を示す。人工海水を掛け流した際、3 日後のせん断強度は  $6.0 \text{ kN/m}^2$  であり、3-3-1 で連続通水試験を行った際と同程度まで固化が進行した。これに対し、Mg 抜き人工海水の場合、3 日後のせん断強度は  $1.0 \text{ kN/m}^2$  と通水直後 ( $0.6 \text{ kN/m}^2$ ) からほぼ変化しなかった。よって、脱炭スラグの固化には  $Mg(OH)_2$  の析出が必要であることが示された。

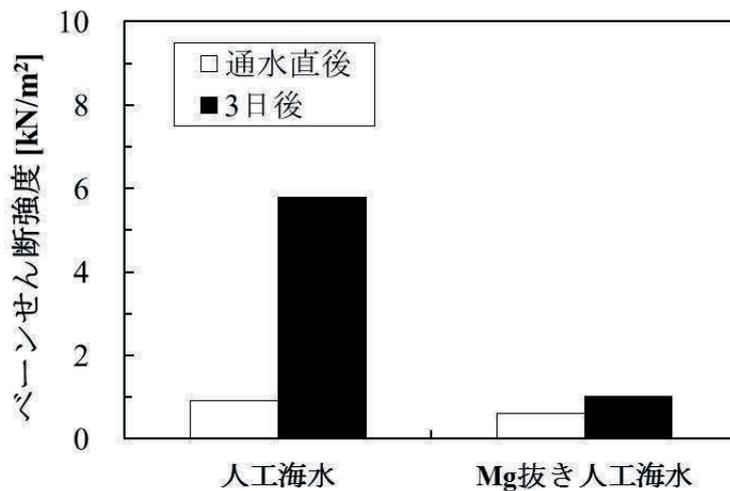


図 3-6 人工海水あるいは Mg 抜き人工海水を脱炭スラグに循環通水した際のベーンせん断強度の変化

図 3-7 に未洗浄脱炭スラグ及び洗浄脱炭スラグに循環通水した際の pH(a)、Ca 濃度(b)、ベーンせん断強度の変化を示す。図 3-7(a)に示すように、実験開始直後の pH は未洗浄脱炭スラグ、洗浄脱炭スラグ共に  $Mg(OH)_2$  の析出が起こる 9.5 以上となっていることが確認された。また図 3-7(b)に示すように、洗浄スラグの Ca 濃度は未洗浄スラグと比較すると顕著に低く、実験期間中の 3 日間の濃度は人工海水の 1.5 倍以内であった。未洗浄脱炭スラグの 3 日後のせん断強度は  $6.0 \text{ kN/m}^2$  であり、3-3-1 で連続通水試験を行った際と同程度まで固化が進行したが、洗浄スラグのせん断強度は  $2.0 \text{ kN/m}^2$  に留まっていた。これより、pH の上昇のみでは脱炭スラグの固化は起こらないことが示された。従って、脱炭スラグにおいては、CaO が溶解することにより起こる Ca の供給及び pH 上昇が固化を引き起こす決定要因であることが示された。加えて、CaO の溶出を抑制することは脱炭スラグの固化抑制に効果的であることが示唆された。

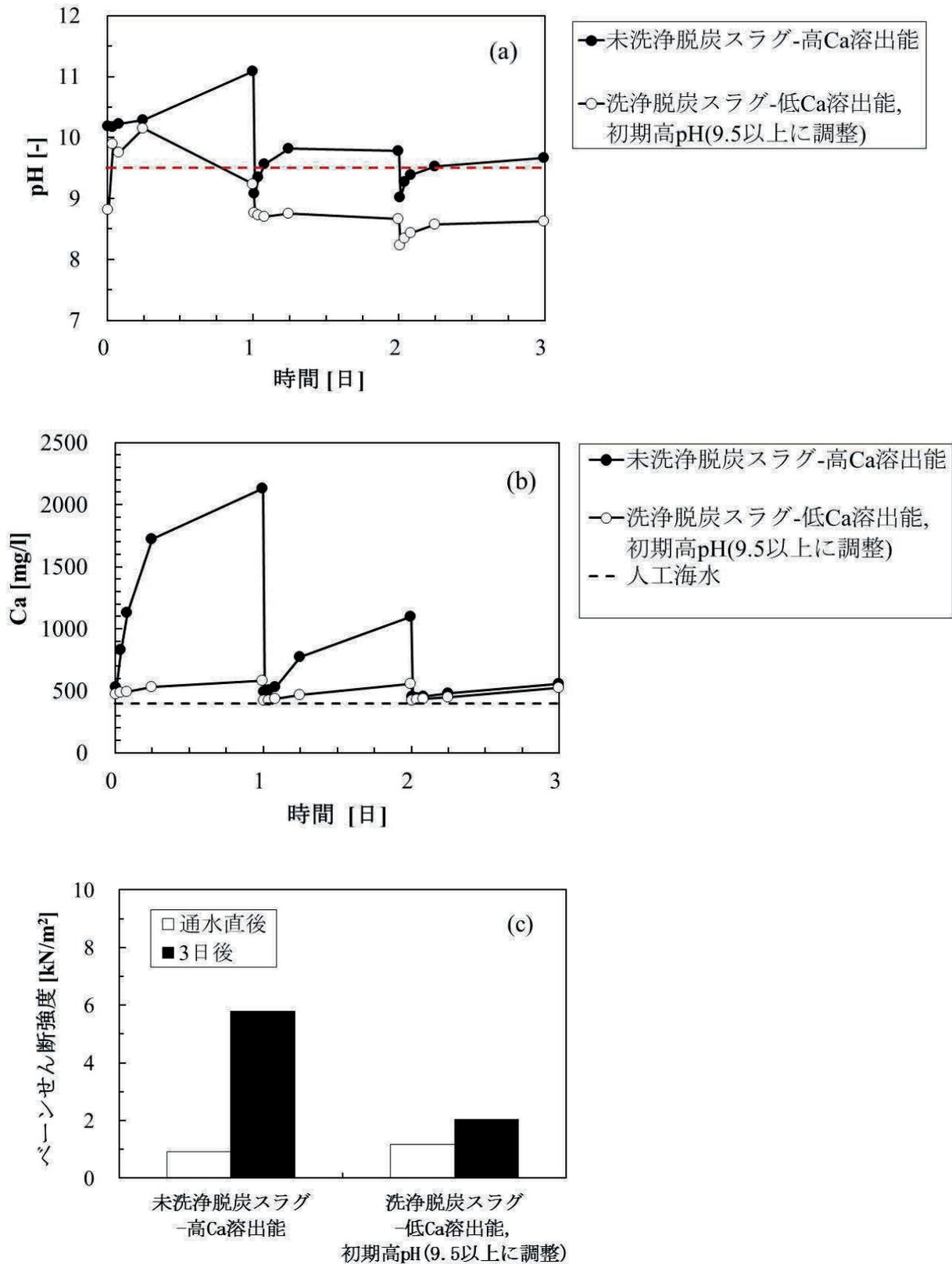


図 3-7 未洗浄脱炭スラグ及び洗浄脱炭スラグに循環通水した際の pH(a), Ca 濃度(b), ベーンせん断強度の変化

### 3-3-3 潮下帯条件における脱リンスラッグの固化挙動

図 3-8 に脱リンスラッグを潮下帯に浸漬した際のベーンせん断強度及び間隙水 pH の経時変化を示す。図 3-8(a)に示すようにせん断強度は 1 回目と 2 回目共に、5 ヶ月後まで上昇を続け、5 ヶ月後には広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以上に達した。一方で、5 ヶ月以降も実験を継続した 2 回目の実験に関しては 7 ヶ月以降にせん断強度の低下が見られた。2 回目の実験では浮泥の除去を行わなかったことから、7 ヶ月以降のせん断強度の低下は、浮泥の堆積により、スラッグ間隙が酸化条件から徐々に還元条件になったことでスラッグ間隙に析出した物質の化学種の変化や溶解により引き起こされた可能性が考えられた。実際に 10 ヶ月後の間隙水の ORP, pH は各々-463 mV, 9.0 であり、潮下帯条件の浸漬で酸化鉄が析出していた場合には、鉄が還元され硫化鉄が生成する条件であった(Hayashi ら, 2014)。

また図 3-8(b)に示す間隙水 pH に関して、浮泥の除去を行った 1 回目は 1 ヶ月後に一時的に pH が 11 以上になったのに対し、浮泥の除去を行わなかった 2 回目は最高でも 10 以下に留まっていたことから、浮泥中の有機物により pH の上昇が緩和された可能性が考えられた。間隙水 pH は 1 ヶ月目以降, 1 回目, 2 回目共に低下し続け、4 ヶ月以降は 9 以下まで低下していることから、脱リンスラッグの場合、海水の交換が行われにくい潮下帯でも、数カ月で海水の pH を著しく上昇させるようなアルカリ溶出は起こらなくなることが示された。

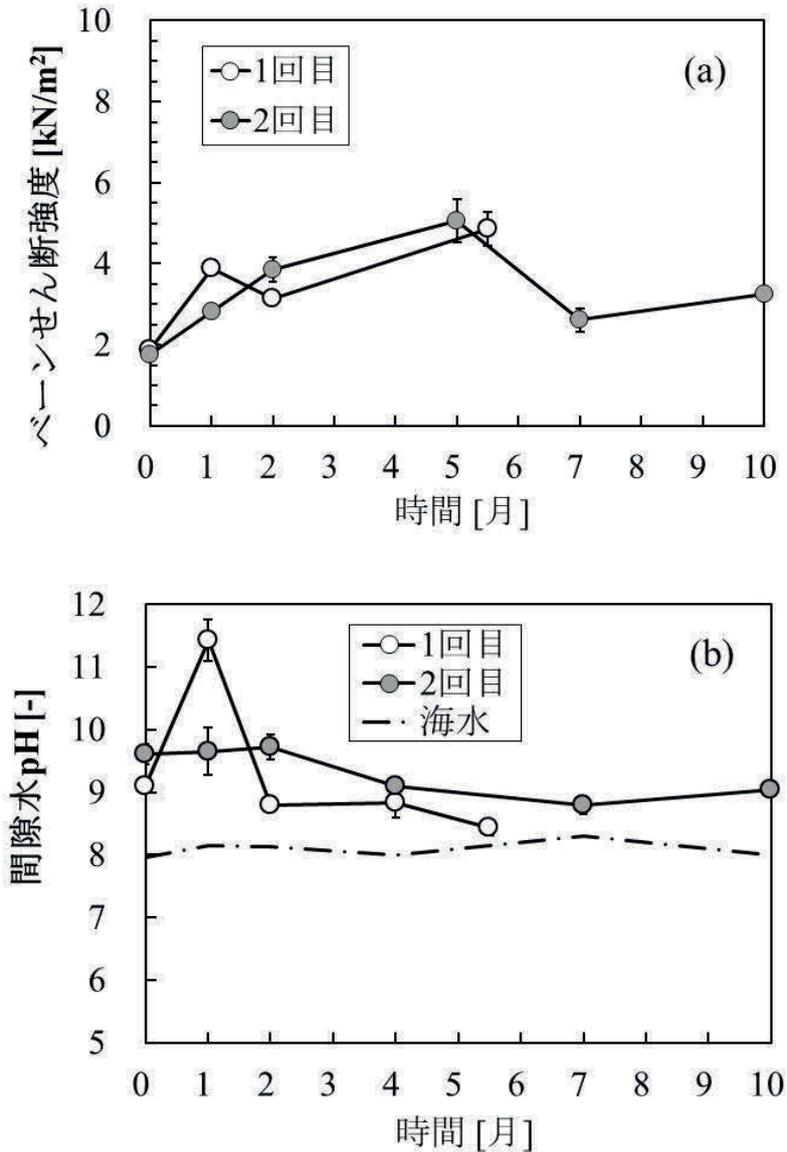


図 3-8 脱リンスラグを潮下帯条件にて海水に浸漬した際のベーンせん断強度(a)及び間隙水 pH(b)の経時変化

図 3-9 に潮下帯条件にて海水に浸漬 5 ヶ月後の脱リンスラグの粒子接着部の SEM 画像及び元素マッピングを示す。SEM 画像では 2 つのスラグ粒子及びその間隙に析出物が存在することが示されている。元素マッピングより、スラグ間隙の析出物には Fe, O, Mg が含まれることが分かった。表 3-1 に示すように脱リンスラグに含まれる Mg, Fe は各々 2.7%, 13.5% である。ここで、図 3-9 の各元素のマッピングの色を見ると、析出物の Mg 濃度は脱リンスラグと同等かそれ以下であるのに対し、Fe の濃度はスラグ表面よりも高くなっていることから、析出物中には Mg よりも Fe のほうが著しく多く含まれていることが分かる。これより、潮下帯条件にて海水に浸漬した場合の脱リンスラグの固化の原因物質は 3-3-1 と同様に酸化鉄であることが示された。よって 7 ヶ月以降に起こったせん断強度低下の原因は ORP の低下による鉄の化学種の変化である可能性が示された。

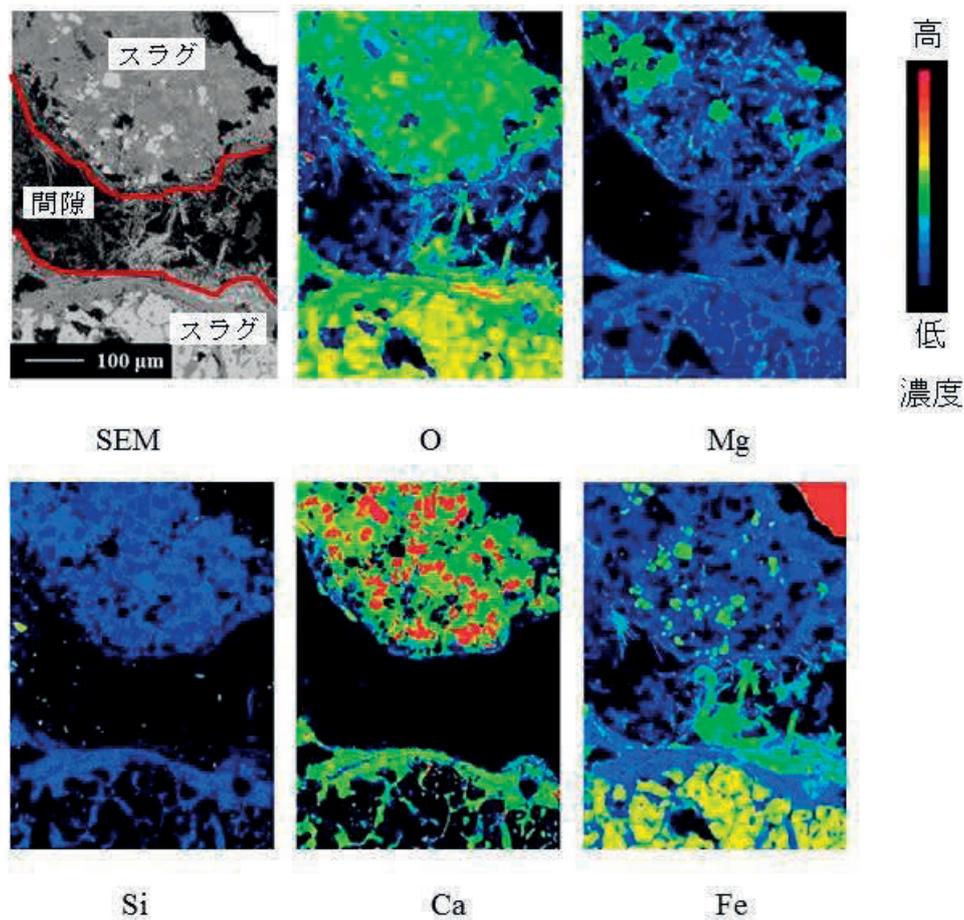


図 3-9 潮下帯条件海水に浸漬 5 ヶ月後の脱リンスラッグの粒子接着部の SEM 画像及び元素マッピング

### 3-3-4 潮下帯条件における脱リンスラッグの固化と脆化のメカニズム

図 3-10 に酸化条件-酸化条件(コントロール)及び酸化条件-還元条件におけるベーンせん断強度と ORP の経時変化を示す。両系列とも、酸化条件(ORP: 39~96 mV)において海水をかけ流すことで経時的にせん断強度が上昇しており、海水の掛け流しを停止した 22 日後のせん断強度は共に約 4 kN/m<sup>2</sup>となった。22 日後に固化した脱リンスラッグを ORP 無調整の海水(コントロール)あるいは ORP を -300 mV に調整した海水に各々浸漬することで酸化条件あるいは還元条件下に晒した。23~25 日の ORP は酸化条件で -66~73 mV, 還元条件で -399~-230 mV と各々酸化あるいは還元状態が維持されていることが確認された。還元条件の海水に浸漬した脱リンスラッグのせん断強度は急激に低下したのに対し、酸化条件(コントロール)ではせん断強度が低下しなかったことから、ORP が酸化条件から還元条件へと変化したことにより、一度固化した脱リンスラッグの強度が低下したことが確認された。加えて図 3-11 に示すように ORP を低下させたことにより、固化していた脱リンスラッグの表面が鉄錆色から黒色へと変化していることから、せん断強度の低下は鉄の形態変化によるものであることが示唆された。

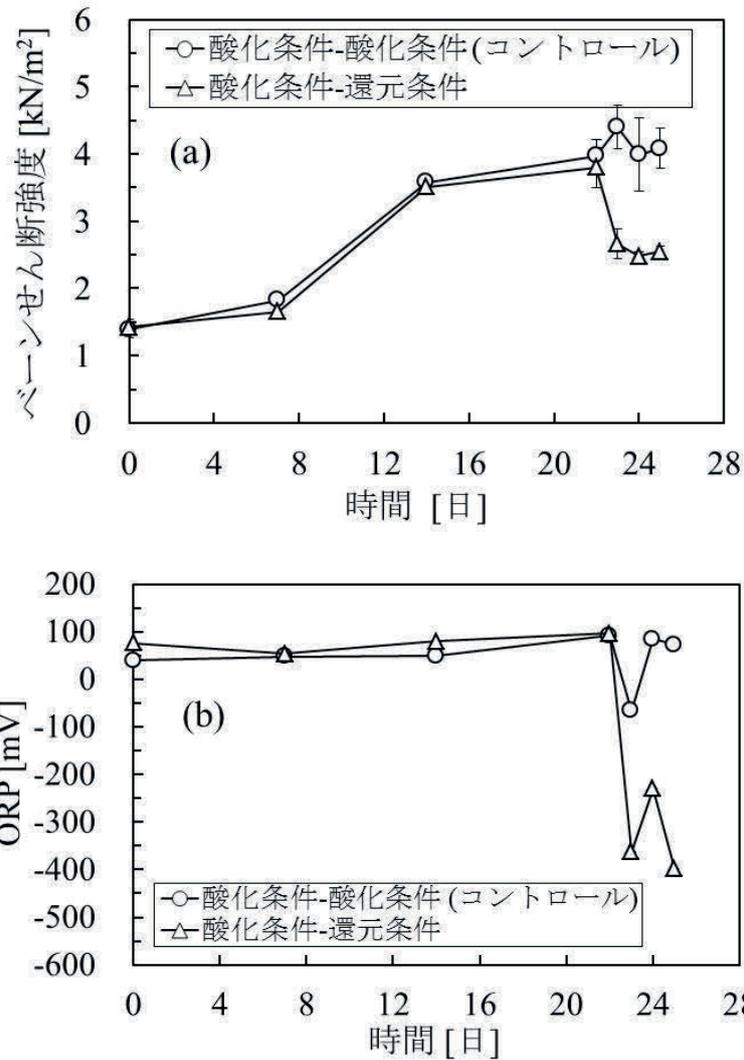


図 3-10 酸化条件-酸化条件及び酸化条件-還元条件におけるせん断強度(a)と ORP(b)の経時変化



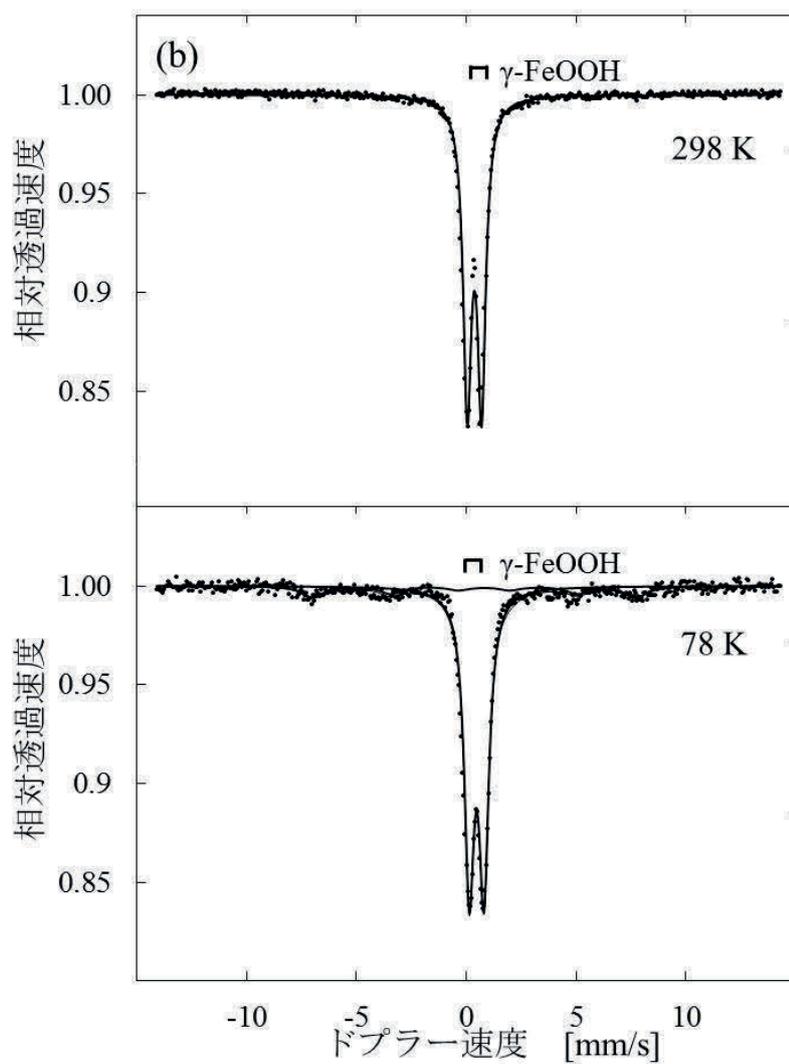
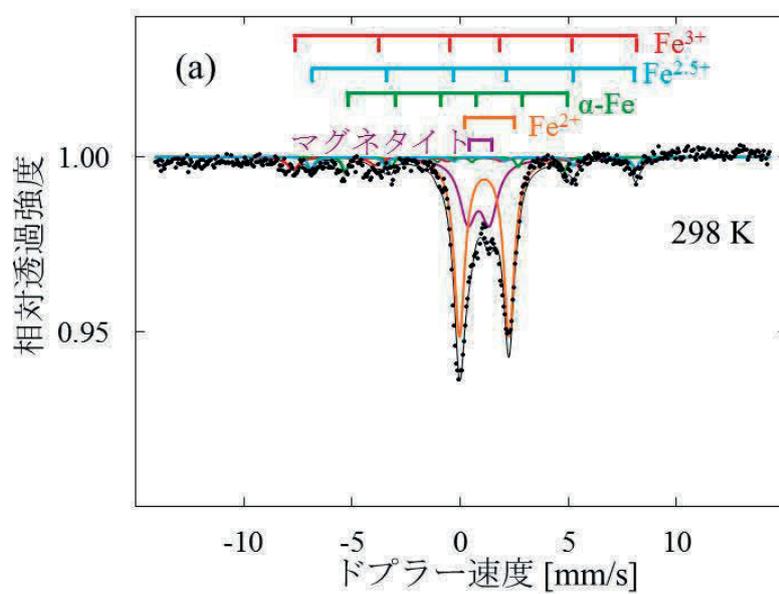
図 3-11 海水通水停止時(a)及び還元条件に浸漬 1 日後の脱リンスラグの表面写真(b)

実験前の脱リンスラグ，海水通水後(実験開始 22 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質，還元条件に晒して 1 日後(実験開始 23 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質のメスバウアースペクトルを図 3-12 に示す。

実験前の脱リンスラグの 298K におけるメスバウアースペクトルは、2 組のダブルレットと 3 組のセクステットから成ることが示された(図 3-12(a))。四極分裂の大きなダブルレットは  $\text{Fe}^{2+}$  によるピーク(相対面積 55%)であった。四極分裂の小さなダブルレット(相対面積 28%)は異性体シフト値(0.85 mm/s)が典型的  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の中間であることから超常磁性の微細なマグネタイトのピークであることが示された。また、3 組のセクステットは磁気分裂の小さい順に、 $\alpha\text{-Fe}$  によるピーク(相対面積 5%)、 $\text{Fe}^{2.5+}$  によるピーク(相対面積 4%)、 $\text{Fe}^{3+}$  によるピーク(相対面積 8%)であった。これらの結果より、脱リンスラグ中の Fe は主に  $\text{Fe}^{2+}$  として存在し、一部がマグネタイトと  $\alpha\text{-Fe}$  として存在することが確認された。

海水通水後(実験開始 22 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質のメスバウアースペクトルは 298K において 1 組のダブルレットのみから成り、78K ではこのダブルレット(相対面積 85%)と 1 組のセクステット(相対面積 15%)から成っていた(図 3-12(b))。298K 及び 78K におけるダブルレットの異性体シフト値(298K: 0.37 mm/s, 78K: 0.47 mm/s)と四極分裂値(298K: 0.65 mm/s, 78K: 0.67 mm/s) が以前に報告された  $\gamma\text{-FeOOH}$  とほぼ同様であり、78K においては以前に報告された  $\gamma\text{-FeOOH}$  と同様の形状のセクステットが出現したことから酸化条件でスラグ間隙に析出した物質は主に  $\gamma\text{-FeOOH}$  であることが示された(Kamirura ら, 2002)。

固化後の脱リンスラグを還元条件下に晒すことにより、表面の色が赤褐色から黒色へと変化したことから(図 3-11)、析出した  $\gamma\text{-FeOOH}$  が  $\text{FeO}$  や  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeS}_2$  等へ還元されたことが示唆された。図 3-12(c) に示すように、還元条件に晒して 1 日後(実験開始 23 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質の 78K におけるメスバウアースペクトルには、 $\text{Fe}^{2+}$  由来のダブルレット(IS=1.28 mm/s, QS=2.85 mm/s)が出現していることから、還元条件に晒すことで  $\gamma\text{-FeOOH}$  が還元したことが示唆された。pH が 7.96~8.11, ORP が -399~-230 mV (図 3-10(b))の条件において  $\text{Fe}^{2+}$  が生成することは鉄の電位-pH 図と矛盾しない(Rayner-Canham ら, 2010)。これらのことから、還元条件に晒すことによる鉄の還元は確認されたものの、 $\gamma\text{-FeOOH}$  由来のダブルレット(IS=0.46 mm/s, QS=0.67 mm/s)とセクステット(IS=0.69 mm/s, QS=-0.48 mm/s)も残っていた(図 3-12(c))。 $\gamma\text{-FeOOH}$  の還元後に生成した可能性のある物質の 1 つとしてパイライトが挙げられるが、パイライトは  $\gamma\text{-FeOOH}$  のダブルレットとほぼ同じメスバウアーパラメータを持つことが報告されている(那須, 2005)。海水通水後の脱リンスラグ粒子間の結着物質及び還元条件に晒して 1 日後の脱リンスラグ粒子間の結着物質の S K-edge の X 線吸収微細構造スペクトルの分析を行い、還元条件に晒すことでパイライトが生成しているかどうか確認を行った。



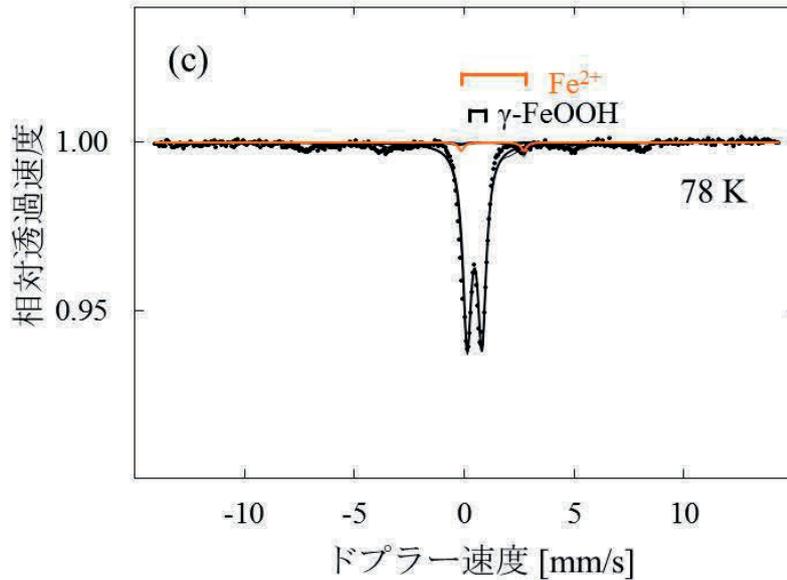


図 3-12 実験前の脱リンスラグ(a), 海水通水後の脱リンスラグ粒子間の結着物質(b), 還元条件に晒して 1 日後の脱リンスラグ粒子間の結着物質(c)のメスバウアースペクトル

図 3-13 に海水通水後(実験開始 22 日後)及びその後還元条件に晒して 1 日後(実験開始 23 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質(a)及び標準物質(b)の S K-edge の X 線吸収微細構造スペクトルを示す。図 3-13(a)より、海水通水後(実験開始 22 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質のスペクトル(i)には 2482 eV 付近に 1 つのピークが確認された。過去の研究より 2481.7 eV のピークは硫酸塩の存在を示すことが報告されている(McKeown ら, 2004)。よって、海水通水後の試料には硫黄として硫酸塩のみが含まれていることが確認され、この硫酸塩は試料中に含まれる海水に由来すると考えられた。

一方で、還元条件に晒して 1 日後の脱リンスラグ粒子間の結着物質のスペクトル(ii)は海水通水後よりも、より強い硫酸塩のスペクトルを示した。2490 eV 付近のピークは、硫黄の化学状態の感度は低いが、そのピーク強度から硫黄の濃度の測定が可能である。海水通水後及び還元条件に晒して 1 日後の測定試料の量は全く同じではないが、還元条件に晒した試料は海水通水後と比較して約 4 倍の硫黄を含有していることが示された。還元条件に晒した試料はピーク位置より、硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、硫黄単体、硫化物が含まれている可能性が考えられた(McKeown ら, 2004; Kim ら, 2014)。よって、図 3-13(b)に示す基準スペクトルを用いてフィッティングによる解析を行ったところ、還元条件に晒した試料中の硫黄はモル分率で硫酸塩 24%, チオ硫酸塩 36%, 硫黄単体 40%で構成されていることが明らかとなった。これらの結果より、還元条件に晒した試料のメスバウアー分析で検出されたダブルレット(図 3-12(c)) (IS=0.46 mm/s, QS=0.67 mm/s)はパイライトではなく、 $\gamma$ -FeOOH のものであることが確認された。

海水通水後の試料を還元条件に晒すことでスラグ表面の色が赤褐色から黒色へと変化した原因は  $\gamma$ -FeOOH の還元により、二価の鉄酸化物が表面に生成したためであると考えられた。メスバウアー分析と X 線吸収微細構造スペクトル分析の結果から、脱リンスラグの固化原因物質は  $\gamma$ -FeOOH であり、還元条件に晒すことでその一部が還元され二価の鉄酸化物が生成したことが明らかとなった。本研究では、二価の鉄酸化物の特定は行わなかったが、鉄酸化物中の  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}^{3+}$  よりも容易に海水中に溶出する。よって、潮下帯に浸漬した脱リンスラグのせん断強度が、一度上昇した後低下する原因は固化後に還元条

件となることで、 $\gamma$ -FeOOH の還元につき、 $\text{Fe}^{2+}$  の溶出が起こったためであることが示された。

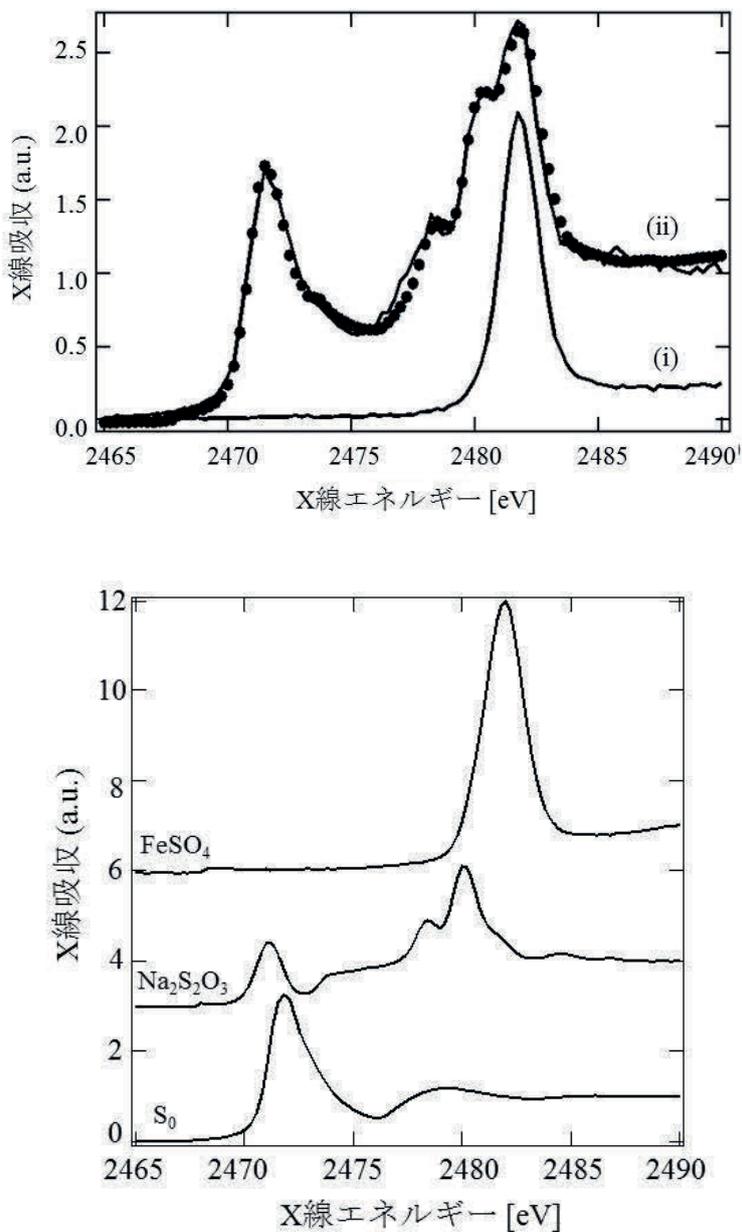


図 3-13 海水通水後(実験開始 22 日後)及びその後還元条件に晒して 1 日後(実験開始 23 日後)の脱リンスラグ粒子間の結着物質(a) ((i) 海水通水後の脱リンスラグ粒子間の結着物質; (ii) 還元条件に晒して 1 日後の脱リンスラグ粒子間の結着物質)及び標準物質(b)の S K-edge の X 線吸収微細構造スペクトル

### 3-4 結論

本研究で用いた脱炭スラグ、脱リンスラグは共に、海水をかけ流すと経時的にせん断強度が上昇し、最終的なせん断強度は広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以上に達することが確認された。よって、これらスラグを浅場再生材として利用するには固化の抑制が必要であることが示された。

本研究で用いた脱炭スラグは主に  $\text{CaCO}_3$ 、脱リンスラグは  $\gamma$ -FeOOH が間隙に析出してスラグ粒子を

結着することで固化が起こっていることが明らかとなった。脱炭スラグの固化は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の析出、間隙水中への Ca の供給及び pH 上昇が全て揃うことで起こることが明らかとなり、CaO の溶出を抑制することは脱炭スラグの固化抑制に効果的であることが示された。

脱リンスラグを潮下帯条件でエージングした場合、間隙水 pH は数カ月で 9 以下まで低下していた。よって、本研究で用いた脱リンスラグは、海水の交換が行われにくい潮下帯条件でも、数カ月で海水の pH を著しく上昇させるようなアルカリ溶出は起こらなくなることが示された。また、本研究で用いた脱リンスラグは潮下帯条件でのエージングでせん断強度が一時的に  $5 \text{ kN/m}^2$  まで上昇するものの、浮泥が堆積して ORP が低下する場所ではその後天然の干潟程度まで低下することが分かった。脱リンスラグのせん断強度が一度上昇した後、低下する原因は固化後に還元条件となることで、 $\gamma\text{-FeOOH}$  の還元につき、 $\text{Fe}^{2+}$  の溶出が起こったためであることが示された。

### 3-5 参考文献

Asaoka, S., Okuda, T., Nakai, S., Nishijima, W. (2013) Determination method for maximum calcium releasing potential from steel slags, marine sands alternatives in seawater, *ISIJ International*, 53, 1888-1893.

Hayakawa, S., Hajima, Y., Qiao, S., Namatame, H., Hirokawa, T. (2008) Characterization of calcium carbonate polymorphs with Ca K edge X-ray adsorption fine structure spectrometry, *Analytical Sciences*, 24, 835-837.

Hayashi, A., Asaoka, S., Watanabe, T., Kaneko, R., Takahashi, K., Miyata, Y., Kim, K., Yamamoto, T., Inoue, R., Ariyama, T. (2014) Mechanism of suppression of sulfide ion in seawater using steelmaking slag, *ISIJ International*, 54, 1741-1748.

Kamimura, T., Nasu, S., Tazaki, T., Kuzushita, K., Morimoto, S. (2002) Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment, *Materials Transactions*, 43, 694-703.

Kim, H., Kim, K., Jung, S., Hwang, I., Choi, J., Sohn, I. (2015) Valorization of electric arc furnace primary steelmaking slags for cement applications, *Waste Management*, 41, 85-93.

Mckeown, D. A., Muller, I.S., Gan, H., Pegg, I.L., Stolte, W.C. (2004) Determination of sulfur environments in borosilicate waste glasses using X-ray absorption near-edge spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333, 74-84.

那須三郎 (2005) メスバウアー分析による鉄さびの分析, *Zairyo-to-Kankyo*, 54, 45-52.

日本鉄鋼連盟, 転炉系製鋼スラグ海域利用の手引き (2008) 1-86.

Okuda, T., Asaoka, S., Yano, H., Yoshitsugu, K., Nakai, S., Nishijima, W., Sugimoto, K., Matsunami, D., Asaoka, Y., Okada, M. (2014) Chemical behavior of sand alternatives in the marine environment, *Chemosphere*, 111, 164-168.

Rayner-Canham, G., Flynn, C. (2010) Iron ocean seeding, *Education in Chemistry*, 47, 140-143.

佐々木稔, 新井田有文, 大槻孝, 土屋桂, 長尾由一 (1982) エージングによる転炉スラグの安定化機構, *鉄と鋼*, 68, 641-648.

佐々真志, 渡部要一, 梁順普 (2009) 多種多様な干潟底生生物の住活動性能と適合・限界場の相互関

係, 土木学会論文集 B2(海洋工学), 65, 1226-1230.

Yong, R. N., Ouhadi, V. R. (2007) Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement-stabilized clayey soils, *Applied Clay Science*, 35, 238-249.

Zhang, X., Matsuura, H., Tsukihashi, F. (2012) Dissolution mechanism of various elements into seawater for recycling of steelmaking slag, *ISIJ International*, 52, 928-933.

## 第 4 章

### 脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化抑制方法の検討

## 4-1 研究背景

3章で述べたように、製鋼スラグはCaの溶出に伴う周辺pHの上昇や海水中の元素との反応によりせん断強度の上昇を引き起こすが、生物には生息可能pHや潜砂限界強度が存在するため製鋼スラグを浅場再生材として使用し、生物を定着させるためにはpHや地盤強度の上昇を低減する必要がある(佐々ら, 2009)。加えて、製鋼スラグはシルト分と有機炭素が不足しているため保水性が低く、栄養塩の保持が困難であることも改善すべき課題となっている(Hollisら, 1977; Rawlsら, 2003)。実際に広島県内の自然干潟と人工干潟の比較調査の研究において、自然干潟と同じ特性を有する人工干潟を造るためにシルト分の蓄積や保持は重要であることが示されている(Leeら, 1998)。

本研究においてはこれらの課題の改善策として粘土や有機物を多く含有する浚渫土の添加を考えた。これまでも浚渫土を用いた干潟再生に関する研究が行われてきた(上野, 2005; 中野ら, 2008; 金山ら, 2008)。これらの研究より、シルト及び有機物源となる浚渫土を加えて人工干潟を造成すると天然干潟と同様の生物多様性が示され、浚渫土は干潟造成材として使用できることが報告されている(Nakaiら, 2009)。浚渫土に含まれる粘土や有機物は陽イオン交換能を有するため、これにより製鋼スラグのpH及び強度上昇の低減を期待した(Nagarajら, 1969; 牧野, 1998)。実際、有機物を含有する土壤に石灰やセメントを添加すると有機物を殆どもしくは全く含有していない土壤と比較して、強度上昇がより小さくなることも報告されている(Harveyら, 2010)。加えて、浚渫土を添加することでスラグ粒子同士の接触が低減されること、スラグ粒子間隙が浚渫土で充填されることにより、析出物質がスラグ粒子を架橋するのを阻害する効果も期待できる。

製鋼スラグの中で最も生産量が多いものは脱炭スラグであり、製鋼スラグの利用という観点から脱炭スラグの利用可能性を検証することは重要であるが、脱炭スラグはpH上昇やせん断強度増加の原因となる遊離Caを脱リンスラグよりも多く含む(Okudaら, 2014)。これに対し、製鋼スラグにCO<sub>2</sub>を供給するとスラグの遊離CaであるCaOがCaCO<sub>3</sub>に変化することが報告されており、予めCO<sub>2</sub>を用いて脱炭スラグを炭酸化処理することで遊離Caの溶出を抑制できることが予期された(van Zomernら, 2011; Santosら, 2012; Changeら, 2013)。従って、遊離Caを特に多量に溶出し、固化の原因がアルカリ溶出である脱炭スラグに関しては、pHやせん断強度の上昇抑制対策として、浚渫土の添加の他にスラグ自体の炭酸化も行いその効果を検証した。また、アルカリ溶出以外が固化の原因である脱リンスラグに関しては、浚渫土の添加によるせん断強度の上昇抑制効果を評価した。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 実験材料

脱炭スラグ及び脱リンスラグは3章と同じものを用いた。珪砂は3章で用いた脱リンスラグと同様の粒度分布であるものを用いた。浚渫土(75 µm ≤, IL=8.35%)は岡山県水島湾より採取した。

### 4-2-2 各スラグの浚渫土添加量の検討

各々のスラグに対し浚渫土を乾重量で0~20wt%添加して、混合した後ポリプロピレン製の容器(φ12.5×8 cm)に詰めた(n=3)。同じスラグ、同じ浚渫土添加量のサンプル3個を15 Lの砂ろ過海水を満たしたボックス型のコンテナ(41.2 ×31.3×13.6 cm)に48 h浸漬した。実験は20±1°Cで行った。スラグ表面から4 cmまでのベーンせん断強度を浸漬直後及び48 h後に測定した。

#### 4-2-3 脱炭スラグの炭酸化

スラグを炭酸化することでアルカリ溶出の抑制が可能であることは既往の研究により報告されているが、その研究の多くは高温や高圧下あるいは湿条件における炭酸化である(van Zomern ら, 2011; Santos ら, 2012; Muhammad ら, 2014)。浅場造成材には大量のスラグが必要であり、大量のスラグの炭酸化を高温、高圧下や湿条件において行うと、エネルギーを多量に消費することや大量の高 pH 廃液の発生といった問題があるため、本研究では常温常圧下の乾燥気体中における炭酸化を検討した。

炭酸化は脱炭スラグ約 10 kg を通気可能な底板(φ 15 cm)を入れたピペット洗浄器(φ 15 cm × 60 cm)に充填して、1 L/min の上向流にて CO<sub>2</sub> を通気させることにより行った。CO<sub>2</sub> の通気開始後経時的に重量を測定し、重量が一定となった 3 h にて通気を停止した。その後、表面下 5 cm までの層を 20 g 採取し、JIS 法(日本工業標準調査会, 2005)に従って固液比 1:10 での溶出試験に供し、未処理の脱炭スラグと比較して、pH 上昇の抑制を確認することで、遊離 Ca の溶出が抑制されたことを確かめた。

#### 4-2-4 浚渫土添加あるいは炭酸化後の固化挙動

浚渫土を各々のスラグに対し乾重量で 8wt% 添加したもの及び炭酸化脱炭スラグに関して、3 章の各スラグの固化挙動と同様のポリプロピレン製の容器を用いて、上向流にて砂ろ過海水(pH 7.98~8.11)を連続的に供給することで、海水の連続通水によるエージングを行った。容器に入ったスラグの上部から深さ 4 cm までのベーンせん断強度を実験開始直後及び経時的に測定して、浚渫土添加あるいは炭酸化による固化抑制効果を調査した。また、ポリプロピレン容器上部からの排出水を採取し、流出水 pH 及び Ca 濃度の測定を行った。

#### 4-2-5 浚渫土添加した脱リンスラグの潮下帯における長期的な固化挙動

脱リンスラグ 85wt% 浚渫土 15wt%(乾重量)の混合物、珪砂 100% をポリプロピレン製の容器(φ12.5×8 cm)に詰め、屋外(広島県呉市阿賀マリノポリス)に設置した繊維強化プラスチックタンク(140×65×30 cm)に設置し、海水を 1.00 L/min にて掛け流した。実験期間中のタンクの水位は 22 cm で一定とした。スラグ表面から 4 cm までのベーンせん断強度及びスラグ表面から 2 cm における間隙水 pH を 5 ヶ月以上追跡した。実験は 2 回行った。実験期間中の海水 pH は 1 回目の実験で 7.80~8.50, 2 回目の実験で 8.00~8.45 であった。また、海水温は 1 回目の実験で 8.3~27.1°C, 2 回目の実験で 7.2~28.9°C であった。なお、実験を行ったタンクでは供給海水と共に、浮泥も流入し、時間の経過と共にスラグ表面に浮泥が堆積した。1 回目の実験では浮泥の除去を行い 2 回目の実験では浮泥の除去を行わなかった。

#### 4-2-6 分析方法

せん断強度は高さが 4 cm, 幅が 2 cm のベーンブレードとハンドベーンを(FTD10CN-S, FTD50CN-S, 誠研舎)用いて測定した。海水及び間隙水 pH, 流出水 pH は pH 計(AS-212, アズワン)を用いて測定した。海水及び間隙水の Ca 濃度は誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP)(720-ES, VARIAN)を用いて分析した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 浚渫土添加量が固化抑制に与える影響

図 4-1 に脱炭スラグ及び脱リンスラグに対し浚渫土を各々0~15wt%, 0~20wt%添加した混合物を、海水に浸漬した直後及び48 h後のせん断強度を示す。脱炭スラグ、脱リンスラグ共に、浚渫土を添加することで浸漬直後のせん断強度が低減したが、浚渫土混合量が15%を超えるとせん断強度の低減効果は低下した。浸漬直後のせん断強度の低減は、浚渫土とスラグとの滑り効果によるものと考えられた。一方で浚渫土混合率を増加させると、低減効果が低下した原因は滑り効果と浚渫土のスラグ粒子間への充填による効果が逆転したためであると考えられる(Frostら, 1999; 奥宮ら, 2001)。

48 h後に全ての試料のせん断強度が増加していたが、脱炭スラグ、脱リンスラグ共に浚渫土を添加した系列はせん断強度の上昇が低減されていた。しかしながら、いずれの試料のせん断強度も浸漬直後より増加していたことから、浚渫土添加を行った場合も時間の経過と共にせん断強度が増加すると考えられた。従って、浚渫土を添加した脱炭スラグ及び脱リンスラグに海水を連続通水させることで浚渫土添加による長期的な固化抑制効果を検証した。脱炭スラグ、脱リンスラグ共に、固化抑制に効果的である浚渫土混合率は4~11%であることが示されたため、浚渫土添加後の固化挙動の追跡実験は浚渫土混合率8%で行った。

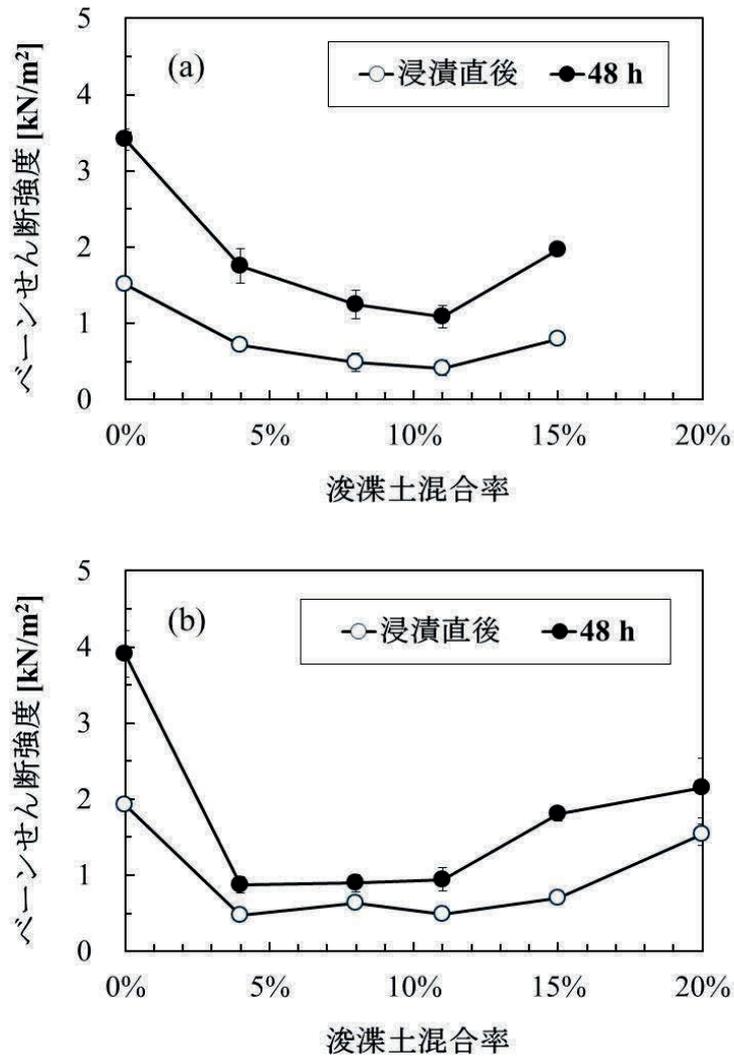


図 4-1 浚渫土添加量が脱炭スラグ(a)及び脱リンスラグ(b)の固化抑制に与える影響

#### 4-3-2 脱炭スラグの炭酸化によるアルカリ溶出抑制

図 4-2(a)に CO<sub>2</sub> 通気中のスラグの累積重量増加量の経時変化を示す。1 h 以降、脱炭スラグの重量は増加しておらず、3 h の CO<sub>2</sub> 通気により脱炭スラグ表面の CaO は見かけ上 CaCO<sub>3</sub> に転化できたことが推定された。よって、炭酸化後のアルカリ溶出を溶出試験により、評価したところ、通気 3 h 後の脱炭スラグ(炭酸化)の検液の pH は、未処理の脱炭スラグのものよりも明らかに低くなっており(図 4-2(b))、炭酸化処理により pH の上昇が抑制されたことから、遊離 Ca の溶出が抑制されていることが確認された。よって、炭酸化した脱炭スラグに海水を掛け流して炭酸化による固化抑制効果の検証を行った。

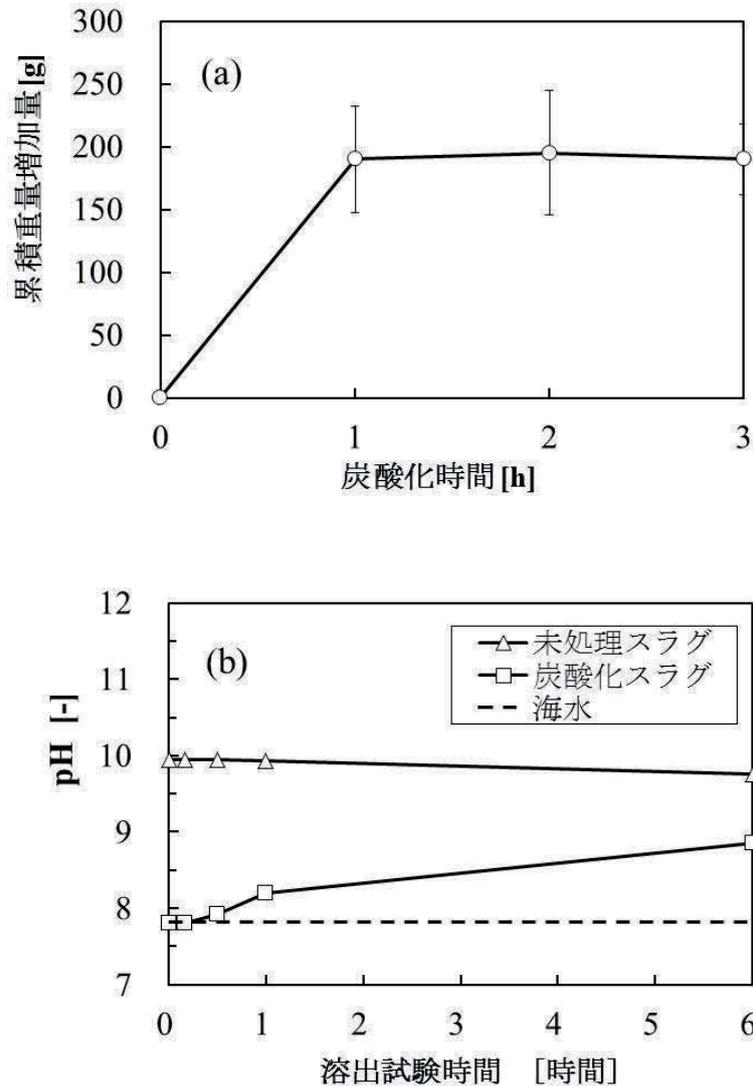


図 4-2 CO<sub>2</sub>を用いた炭酸化処理における脱炭スラグの重量の変化(a)と 3 h 炭酸化処理した脱炭スラグの溶出試験検液の pH の変化(b)

#### 4-3-3 浚渫土添加及び炭酸化後の固化挙動

図 4-3 に連続通水時の浚渫土添加, 炭酸化脱炭スラグのベーンせん断強度及び流出水 pH の経時変化を示す。3 章に示したように何も処理を行わない脱炭スラグのみの場合, 7 日後にはせん断強度が計測が不可能となる程に固化が進行したが, 浚渫土添加を行うことでせん断強度の上昇が低減されることが確認された。また, 4-3-2 で述べた炭酸化処理によりアルカリの溶出を低減させた炭酸化脱炭スラグは海水を通水してもせん断強度の上昇がほぼ起こらないまで固化が抑制された。炭酸化脱炭スラグに浚渫土を添加した場合は, スラグ間隙の透水性の低下により固化が進行する可能性も考えられたが, 炭酸化脱炭スラグのみの場合と同様にせん断強度の上昇は見られなかった。これより, 炭酸化処理は脱炭スラグのせん断強度上昇抑制に有効であることが示された。加えて, 実際に浅場造成材として用いる際, スラグにはシルト分や栄養塩が不足していることから浚渫土添加が必要であると考えられるが, 炭酸化脱炭スラグは浚渫土を添加した場合もせん断強度が上昇しなかったことから, 干潟や藻場の造成材としての利用

が期待された。なお、何も処理を行わない脱炭スラグのみの実験開始時の流出水 pH は 10 以上に達するのに対し、固化がほぼ起こらなかった炭酸化スラグ及び浚渫土を添加した炭酸化スラグは 9 以下であったことから、pH の上昇を抑制することでせん断強度の上昇が低減されたことが示唆された。

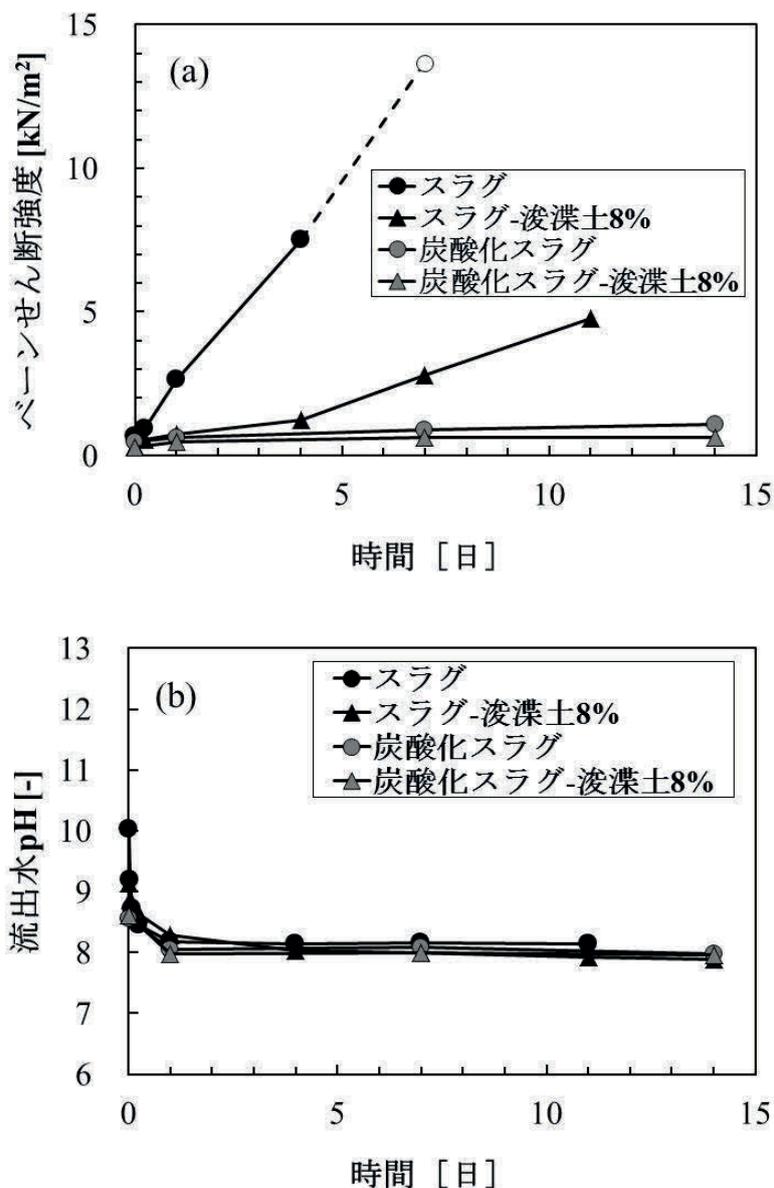


図 4-3 連続通水時の浚渫土添加、炭酸化脱炭スラグのべーンせん断強度(a)及び流出水 pH(b)の経時変化

図 4-4 に連続通水時の浚渫土添加脱リンスラグのべーンせん断強度及び流出水 pH の経時変化を示す。脱リンスラグのみの場合と比較して、脱リンスラグに浚渫土を添加するとせん断強度の上昇が低減されることが確認された。また、脱リンスラグのみと浚渫土を添加した場合の流出水 pH は共に 9 以下で大きな違いが無いこと、3 章で示したように脱リンスラグの固化原因が酸化鉄の析出(図 3-5)であることから、浚渫土添加により脱リンスラグの固化が抑制されるのは、スラグ間隙に浚渫土が充填することでスラグ粒子間の酸化鉄のブリッジ形成が阻害されるためであると推測された。浚渫土を添加した脱リン

スラグの粒子間隙の SEM 画像及び各元素のマッピングを図 4-5 に示す。浚渫土の主成分は Si であるため、図 4-5 中のスラグ間隙において Si が存在している場所は浚渫土が充填している。浚渫土が充填している場所の Fe の濃度が低く、浚渫土が充填していない部分にスラグ粒子を架橋するような Fe の析出がみられることから、浚渫土によるスラグ間隙の充填により、スラグ間隙における酸化鉄の析出が阻害されていることが示された。

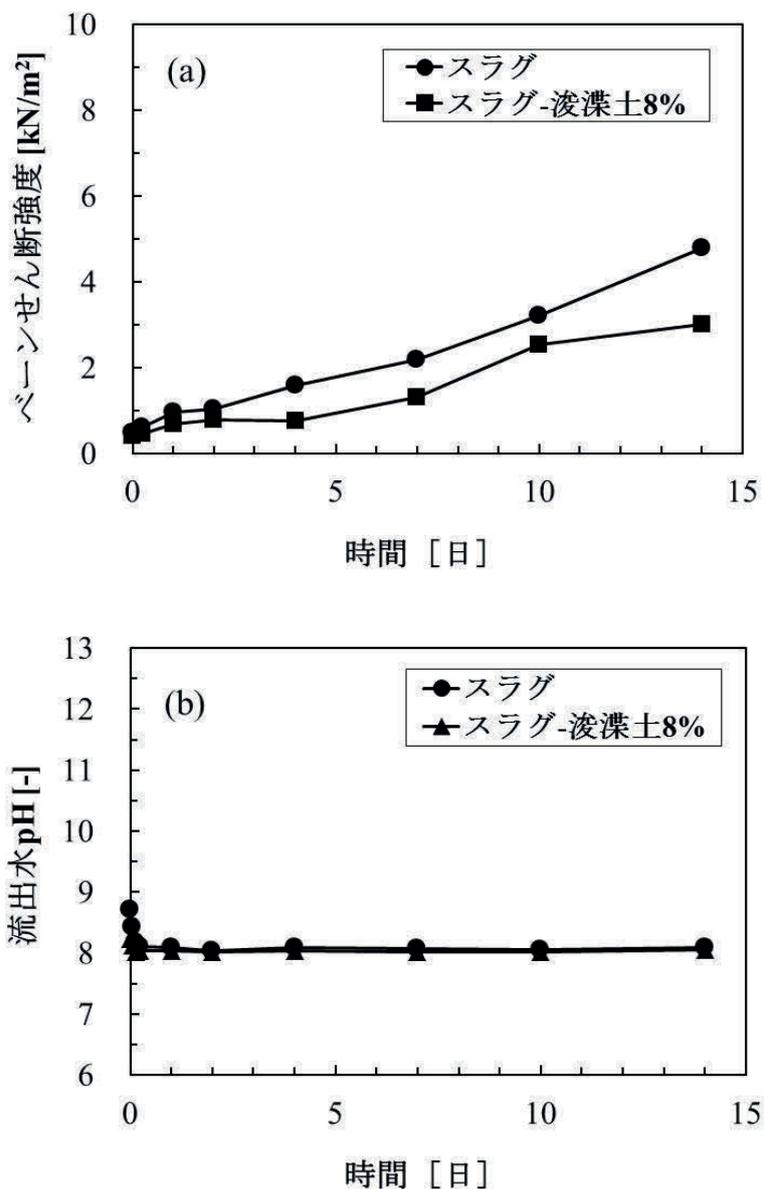


図 4-4 連続通水時の浚渫土添加脱リンスラグのベーンセン断強度(a)及び流出水 pH(b)の経時変化

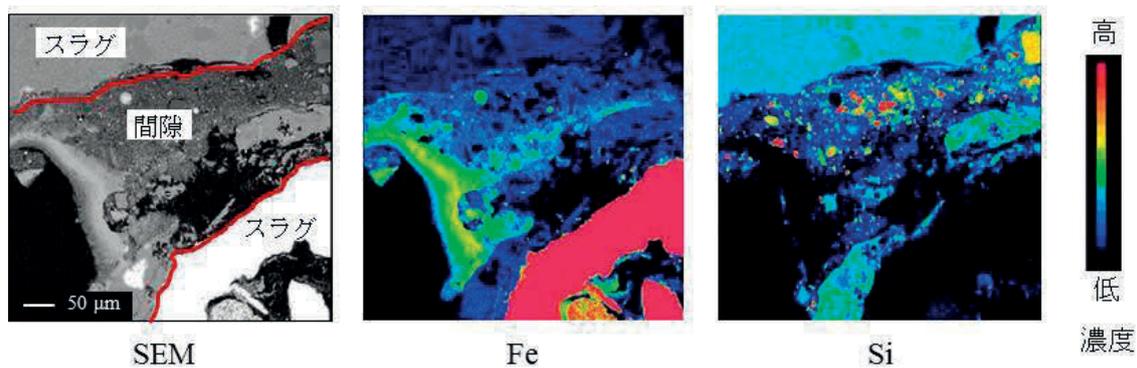


図 4-5 浚渫土を添加した脱リンスラグの粒子間隙の SEM 画像及び各元素のマッピング

#### 4-3-4 浚渫土添加した脱リンスラグの潮下帯における長期的な固化挙動

図 4-6 に浚渫土を添加した脱リンスラグを潮下帯に浸漬した際のベーンせん断強度の経時変化を示す。

3 章でも述べたように脱リンスラグのみの場合のせん断強度は経時的に上昇し、最大で  $5 \text{ kN/m}^2$  となったのに対し、浚渫土を添加した場合は 1 回目及び 2 回目の実験共に、実験期間中のせん断強度は  $0.4 \sim 1.6 \text{ kN/m}^2$  であり、常に広島県の天然の干潟 ( $3.3 \text{ kN/m}^2$  以下) の範囲内を維持していた。これより、潮下帯条件下では、脱リンスラグに浚渫土を添加することで長期的な固化抑制が可能であることが示された。加えて、1 回目及び 2 回目の実験共に、浚渫土を添加した脱リンスラグのせん断強度が砂と常に同程度であったことから、潮下帯条件下では、脱リンスラグに浚渫土を添加することで酸化鉄のブリッジ形成によるスラグ粒子同士の結着に起因する固化がほぼ抑制されていることが確認された。

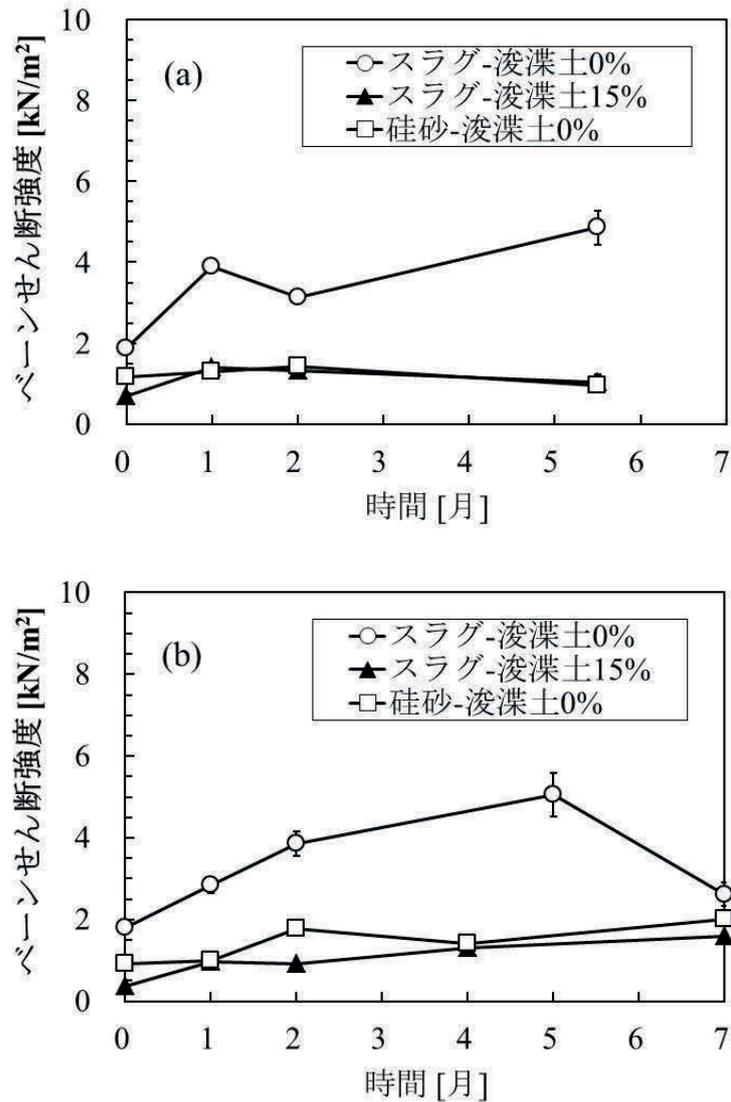


図 4-6 浚渫土を添加した脱リンスラグを潮下帯に浸漬した際のベーンセン断強度の経時変化 (a) 1回目 (b) 2回目

図 4-7 に浚渫土を添加した脱リンスラグを潮下帯に浸漬した際の間隙水 pH の経時変化を示す。1 回目の実験において脱リンスラグのみの場合の間隙水 pH は最高で 11 を超えるのに対し、浚渫土を添加した場合は最高で 9.5 であった(図 4-7(a))。一方で 2 回目の実験では脱リンスラグの間隙水 pH は最高で 9.7 であったのに対し、浚渫土を添加した場合は 9.2 であった(図 4-7(b))。これより、潮下帯においては、脱リンスラグに浚渫土を添加することで pH の上昇も抑制されることが示された。また、2 回目の間隙水 pH が 1 回目と比較して相対的に低くなった。この理由は、3 章でも述べたように、1 回目は試料表面に堆積した浮泥の除去を行ったのに対し、2 回目は行わなかったため、浮泥中の有機物により間隙水 pH の上昇が緩和された可能性が考えられた。

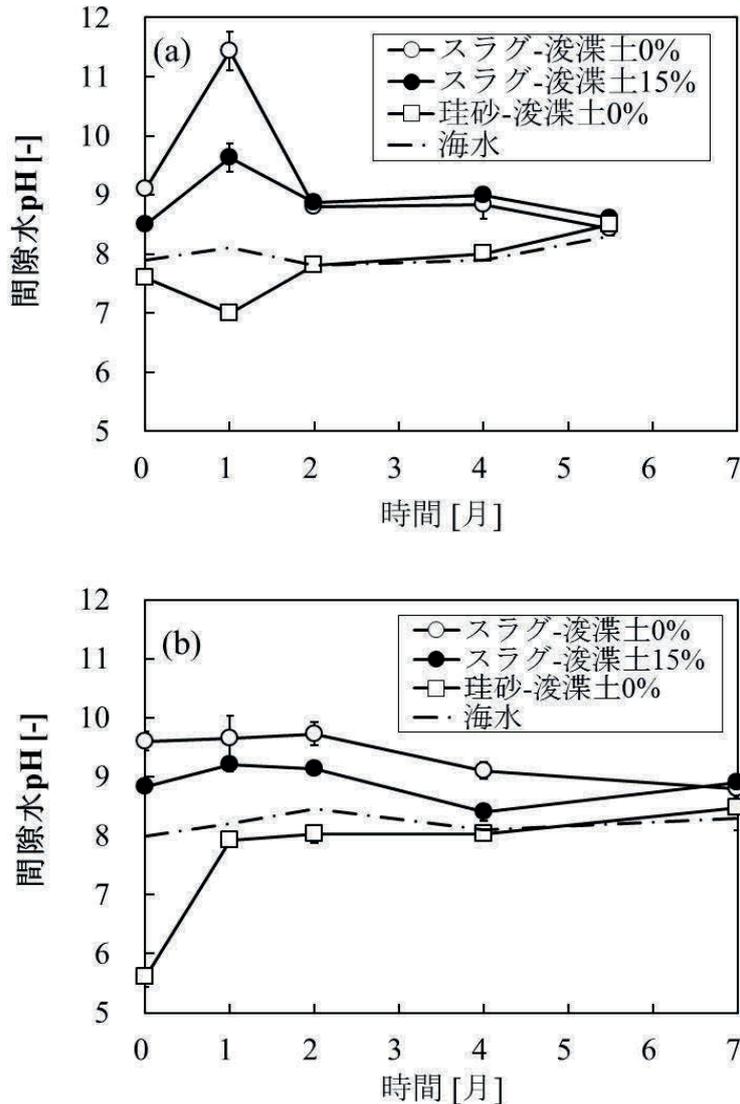


図 4-7 浚渫土を添加した脱リンスラグを潮下帯に浸漬した際の間隙水 pH の経時変化 (a) 1 回目 (b) 2 回目

#### 4-4 結論

浚渫土添加を行うことで脱炭スラグ、脱リンスラグ共にせん断強度上昇の抑制が可能であることが示された。

固化の原因が Ca の析出であり、アルカリ溶出が著しい脱炭スラグに関しては、炭酸化を行うことでアルカリ溶出の低減が可能であることが確認された。炭酸化した脱炭スラグは海水を掛け流してもせん断強度の上昇がほぼ起こらないほど固化が抑制され、炭酸化は脱炭スラグの固化抑制に非常に効果的であることが示された。また、スラグにはシルト分が不足していることから実際に使用する際には浚渫土の添加が必要であるが、一方で炭酸化脱炭スラグに浚渫土を添加することで透水性が低下して固化が進行することが懸念された。実際に確認を行ったところ、炭酸化脱炭スラグに浚渫土を添加した場合もせん断強度が上昇しなかったことから、アルカリ溶出が著しい脱炭スラグも炭酸化処理することで干潟や藻場の造成材として利用できる可能性が示された。

固化の原因が酸化鉄の析出であり、アルカリ溶出が脱炭スラグと比較して少ない脱リンスラグは、浚渫土添加を行うことで、海水を2週間掛け流した際のせん断強度が広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以下となったため、浚渫土添加のみで浅場造成材として利用できる可能性が示された。浚渫土添加した脱リンスラグを潮下帯条件下で長期的にエージングした場合のせん断強度は、固化を起こさない硅砂とほぼ同じであった。よって、脱リンスラグに浚渫土を添加することにより潮下帯においては、化学反応によるせん断強度上昇をほぼ抑制可能であることが示された。

#### 4-5 参考文献

Changa, E, E., Chiub, C, A., Panb, Y., Chenc, H, S., Tand, S, C., Chiang, C, P. (2013) Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 382-389.

Frost, J, D., Han, J. (1999) Behavior of interfaces between fiber-reinforced polymers and sands, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 125, 633-640.

Harvey, O, R., Harris, J, P., Herbert, B, E., Stiffler, E, A., Haney, S, P. (2010) Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites: A thermal analysis study, *Thermochimica Acta*, 505, 106-113.

Hollis, J, M., Jones, R, J, A., Palmer, R, C. (1977) The effects of organic matter and particle size on the water-retention properties of some soils in the west midlands of England, *Geoderma*, 17, 225-238.

金山進, 相馬明郎, 田中裕一, 辻井正人, 木曾英滋, 中川雅夫 (2008) 浚渫土と転炉系製鋼スラグの混合材の海域適用による pH の影響予測, *海洋開発論文集*, 24, 333-338.

Lee, J, G., Nishijima, W., Mukai, T., Takimoto, K., Seiki, T., Hiraoka, K., Okada, M. (1998) Factors to determine the functions and structures in natural and constructed tidal flats, *Water Research*, 32, 2601-2606.

牧野知之 (1998) 腐食とその機能, *農業土木学会誌*, 66, 82pp.

Muhammad, S., Ozlem, C., Yiannis, P., Rafael, M., Santos., Ruben, S., Lucie, V., Bart, B., Koen, V, B. (2014) Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO<sub>2</sub>-sequestering construction material, *Chemical Engineering Journal*, 246, 39-52.

Nagaraj, T, S., Somashekar, B, V. (1969) Influence of clay composition exchangeable cations on inferential testing, *Soils and foundations*, 9, 1-10.

Nakai, S., Imai, D., Ishis, R., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M. (2009) Evaluation of dredged sediment as a silt and clay source for artificial tidal flats, *Journal of Water and Environment Technology*, 7, 187-199.

中野陽一, 石井亮, 中井智司, 西嶋渉, 岡田光正 (2008) 浚渫土を活用して造成した干潟生態系の評価, *水環境学会誌*, 31, 603-607.

日本工業標準調査会 (2005) スラグ類の化学物質試験方法第 1 部: 溶出量試験方法, *日本工業規格*, 1-6.

Nishijima, W., Nakano, Y., Hizon-Fradejas, A, B., Nakai, S. (2015) Evaluation of substrates for

constructing beds for the marine macrophyte *Zostera marina* L, *Ecological Engineering*, 83, 43-48.

Okuda, T., Asaoka, S., Yano, H., Yoshitsugu, K., Nakai, S., Nishijima, W., Sugimoto, K., Matsunami, D., Asaoka, Y., Okada, M. (2014) Chemical behavior of sand alternatives in the marine environment, *Chemosphere*, 111, 164-168.

奥宮英治, 桑江朝比呂, 萩本幸将, 小沼晋, 三好英一, 野村宗弘, 中村由行 (2001) 干潟底泥の強度特性と環境要因との関係: コーン貫入試験を用いた調査, *港湾技術資料*, 1002, 1-22.

Rawls, W. J., Pachepsky, Y. A., Ritchie, J. C., Sobecki, T. M., Bloodworth, H. (2003) Effect of soil organic carbon on soil water retention, *Geoderma*, 116, 61-76.

Santos, R. M., Ling, D., Sarvaramini, A., Guo, M., Elsen, J., Larachi, F., Beaudoin, G., Blanpain, B., van Gerven, T. (2012) Stabilization of basic oxygen furnace slag by hot-stage carbonation treatment, *Chemical Engineering Journal*, 203, 239-250.

佐々真志, 渡部要一, 梁順普 (2009) 多種多様な干潟底生生物の住活動性能と適合・限界場の相互関係, *土木学会論文集 B2(海岸工学)*, B2-65, 1226-1230.

上野成三 (2005) 英虞湾におけるしゅんせつへドロを用いた干潟再生工法について, *Hedoro*, 93, 29-35.

van Zomern, A., van der Laan, S. R., Kobesen, H. B., Huijgen, W. J., Comans, R. N. (2011) Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO<sub>2</sub> pressure, *Waste Management*, 31, 2236-2244.

## 第 5 章

脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて  
造成した人工干潟の底質環境の評価

## 5-1 研究背景

珪酸塩は沿岸域の海洋における食物連鎖の基部に位置する珪藻にとって不可欠な物質であり、酸化鉄は一次生産者の光合成や呼吸の電子伝達に不可欠である(Geider ら, 1994; Armbrust, 2009)。従って、これらの化学物質は海域における一次生産者を支えている(Geider ら, 1994; Dugdale ら, 1998)。製鋼スラグは珪素と鉄を豊富に含んでいることから、沿岸域の海洋生産性を向上させる有望な材料として期待されている。

製鋼スラグから作成した人工岩は大型藻類及び固着生物の着底基盤として作用し、鉄、リン、珪素の供給が可能であることから、スラグは一次生産の増加、藻場の造成を行う上で重要な材料である(Nakamura ら, 1998; 沼田ら, 2002; Miyata ら, 2009)。粒状のスラグと炭酸化した粒状スラグの二種類の製鋼スラグで作成した土壌は、これらのスラグ粒子の特定の表面構造がアマモの地下茎の固定度合いに影響を与えることでアマモ(*Zostera marina*)の活着力を上昇させた(Hizon-Fradejas ら, 2009a; Hizon-Fradejas ら, 2009b)。アマモ(*Zostera marina*)は空冷スラグや山砂に浚渫土を 10~20%混合した土壌で成長可能であった(Hizon-Fradejas ら, 2009a; Hizon-Fradejas ら, 2010)。

製鋼スラグへの浚渫土の混合は、地盤のせん断強度に影響を与え、浚渫土の比率を上昇させると地盤が柔らかくなることが示されている(Malasavage ら, 2012)。従って、製鋼スラグと浚渫土の混合材は、底生生物に馴染むと考えられ、沿岸域の底生生物の生息地を造成するための新たな材料として注目されている。

一次生産者は食物連鎖の基礎を形成することで消費者を支え、その種組成や生物量は動物の、特に表在動物と草食動物の多様性に反映される(Castelholz, 1961; Nicotri, 1977; Hunter ら, 1983; Klumpp ら, 1989; Sommer, 1997; Sommer, 1999; Parker ら, 2001; Deegan, 2002)。沿岸域では、植物プランクトンや海藻のみならず、底生の大型藻類と微細藻類も消費者であるマクロベントスを支える有機物の主な供給源である(Roman ら, 1990; Kwak ら, 1997; Moncreiff ら, 2001; Kang ら, 2003; Quan ら, 2007)。

過去の研究において脱リンスラグを海域に投入した場合、海水 pH が 9.7 まで上昇する場合もあることが報告されている(原口ら, 2003)。一方で、3 章に示したように、海水の交換が行われにくい潮下帯条件に脱リンスラグを浸漬した場合でも数カ月後には間隙水 pH が 9 以下まで低下することが確認されている(図 3-8(b))。本研究では、潮下帯よりも、海水の交換が行われやすい干潟(潮間帯)を対象としていることから、より早く間隙水 pH が低下することが期待された。また、3 章で示したように、脱リンスラグに海水を連続通水した場合、酸化鉄が析出することで、固化が進行し、せん断強度が天然干潟以上(3.3 kN/m<sup>2</sup>)に達するが、4 章で示したように浚渫土添加により固化の抑制が可能であることが明らかとなっている(図 3-3(a), 図 4-4(a))。よって、本研究では、脱リンスラグを対象として人工干潟の造成材としての評価を行うこととした。

脱リンスラグと浚渫土の混合材を用いて人工干潟を造成し、物理化学的特性と共に一次生産者である藻類、消費者であるマクロベントスの測定を行い生物の生息基盤として評価を行った。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 人工干潟造成材の調整

実験に用いた脱リンスラグの化学組成を表 5-1 に示す。この脱リンスラグにシルト含有率 8%となるように岡山県水島湾より採取した浚渫土(75 μm<sub>≦</sub>, IL=6.5%)を添加し、コンクリートミキサーを用いて混合

した。なお、微細藻類及び大型藻類の群集組成は底質の粒径の影響を受けることが報告されていることから、対照系には図 5-1 に示すような脱リンスラグと同粒径の珪砂(サンネット)に浚渫土を添加したものをを用いた(Sousa, 1979; Van de Koppel ら, 2001)。脱リンスラグ及び珪砂の比重は各々3.360, 2.462 g/cm<sup>3</sup>であった。

表 5-1 脱リンスラグの化学組成 [%-atm]

Ca	Fe	Si	Mg	Al	その他
44 (29) <sup>a</sup>	30 (30) <sup>a</sup>	9 (16) <sup>a</sup>	7 (10) <sup>a</sup>	7 (11) <sup>a</sup>	4

<sup>a</sup>括弧内の数値は標準偏差

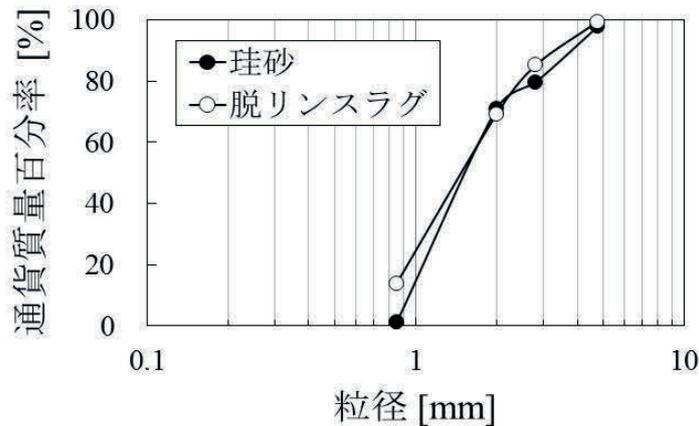
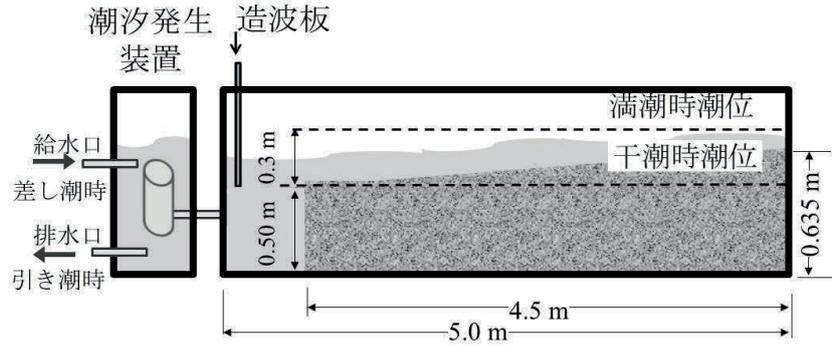


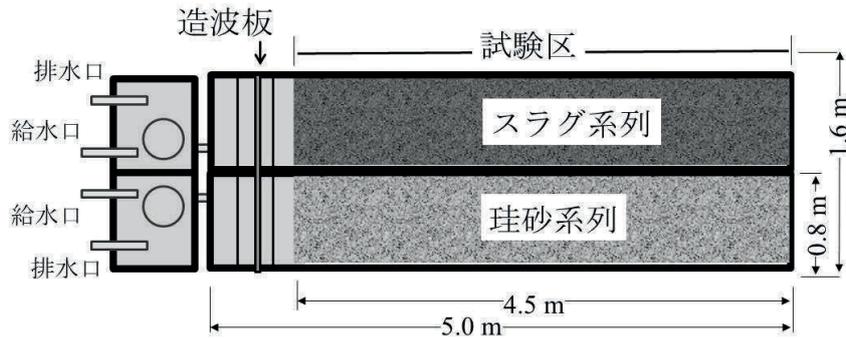
図 5-1 脱リンスラグ及び珪砂の粒度分布

### 5-2-2 干潟シミュレータ

浚渫土を混合した 2 m<sup>3</sup> の造成材を用い、広島県呉市阿賀マリノポリス内に設置した干潟シミュレータ(図 5-2)内に表面積 3.6 m<sup>2</sup> の人工干潟を造成した。人工干潟の勾配は広島湾での観測データに基づき 3/100 とした(Ishii ら, 2008)。そして、干潟シミュレータを設置した施設の岸壁より約 20 m 沖合の底上約 50 cm から採取した海水を導入しながら、12 h の潮汐周期にて干潟シミュレータを運転した。干潟シミュレータ運転中、1 日のうち土壌表面が空気に晒される時間は、最も沖側で 0 時間、最も陸側で 10.8 時間であった。なお、波浪は過去に行われた人工干潟の造成実験を参考に造波装置を用いて周期 0.8 s、波高 7 cm 未満にて再現した(Ishii ら, 2008)。満潮時及び干潮時の潮位はシミュレータの底部から各々 0.80 m、0.50 m とした。干潟シミュレータの運転期間は 2012 年の 6 月 25 日から 2013 年の 6 月 17 日までの約 12 ヶ月間とした。本研究はマクロベントスの植種は行わず、海水からの供給のみに依存した。



側面図



上面図

図 5-2 干潟シミュレータの概略図

### 5-2-3 分析方法

物理化学的特性として、各々の系列の中央部において土壌間隙水の pH、ORP 及びベーンせん断強度を測定した。せん断強度は高さが 4 cm、幅が 2 cm のベーンブレードとハンドベーンを(FTD10CN-S、FTD50CN-S、誠研舎)用いて測定した。海水及び間隙水の pH は pH 計(AS-212、アズワン)を用いて測定し、ORP は ORP 計(PH-230SD、佐藤商事)を用いて測定した。間隙水は、人工干潟造成時に埋め込んだポーラスメディア(ミズツールポット用、大起理化工業)を用いて深さ 1、5、10 cm にて採取した。5-3-1 で後述するが、脱リンスラグに浚渫土を添加した土壌のせん断強度は経時的に上昇した。固化原因物質を確認するために、固化後のスラグ粒子をエポキシ樹脂で固定した後に、粒子中心部と粒子接着部を通るように切断して、切断面を研磨した後、EPMA (JXA-8200、JEOL)を用いて、各元素のマッピングを取った。

一次生産者として大型藻類及び微細藻類の測定を行った。大型藻類の種構成は、調査員 1 人が月 2 回、1 つの系列につき 10 分間観察を行うことで調査した。また、大型藻類及び微細藻類のサンプリングを各々、100 mm × 100 mm × 10 mm、10 mm × 10 mm × 5 mm のコドラートにて行った。これらのコドラートは各々の系列の 沖側(造波板から 0.8~1.4 m)、中央(造波板から 1.8~3.0 m)、陸側(造波板から 3.3~4.2 m)の 3 つの部分から採取した。サンプリングが藻類群集に与える外乱を軽減するために、全てのコドラートは重なり合わないようにした。採取した土壌は 5% のホルマリン溶液で保存した。土壌から大型藻類を分離し、乾燥させた後大型藻類全体のコドラート当たりの生物量を測定した。なお、大型藻類種ごとの生物量の測定及び葉状体の計数は行わなかった。大型藻類のサンプリングは 2012 年の 10 月

1日から2013年の3月13日まで行い、微細藻類のサンプリングは2012年の7月9日から2013年の2月28日まで行った。マクロベントスの測定は毎月100 mm×100 mmのコドラートに出現したマクロベントスを計数することにより行った。物理化学特性の測定は2012年の6月25日から2013年の6月17日まで行った。

### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 土壌の物理化学的環境

図5-3に各系列の間隙水pHの経時変化を示すが、実験期間中の脱リンスラグの間隙水pHは全ての深さにおいて、常に珪砂よりも高い値となった。また、当初は潮汐による海水の交換でスラグから溶出したアルカリが徐々に系外に排出されることにより、pHが低下することを期待したが、深さ1 cm及び5 cmは実験開始から2ヶ月後までは低下したものの、その後は海水のpHまで低下することなく9程度でほぼ一定となった。さらに、深さ10 cmのpHは、実験開始数日間は一時的に低下したもののその後上昇し、3ヶ月後にはpH10を超え、その後も低下は見られなかった。これらの脱リンスラグ系列の間隙水pHは広島県の天然干潟(pH: 6.9~8.0)よりも明らかに高かった。脱リンスラグ系列において、いずれの深さでも、間隙水pHが低下しなくなった理由は後述するように、固化により透水性が低下して、海水の交換が行われ難くなったためであると考えられた。実際に、12ヶ月後は、ポーラスメディアから間隙水が採取できないほど透水性が低下していたため、脱リンスラグ系列の12ヶ月後の間隙水pHは測定していない。なお、深さ10 cmにおいてよりpHが高くなったのは、せん断強度の上昇に伴う、透水性の低下により、深部ではより海水の交換が行われ難くなったためであると考えられる。また、脱リンスラグ系列では脱リンスラグの粒子同士が結着することで、土壌表面に凹凸が生じていたが(図5-4)、透水性の低下のためか、凹凸部分に複数の潮溜まりが形成されていることが確認された。

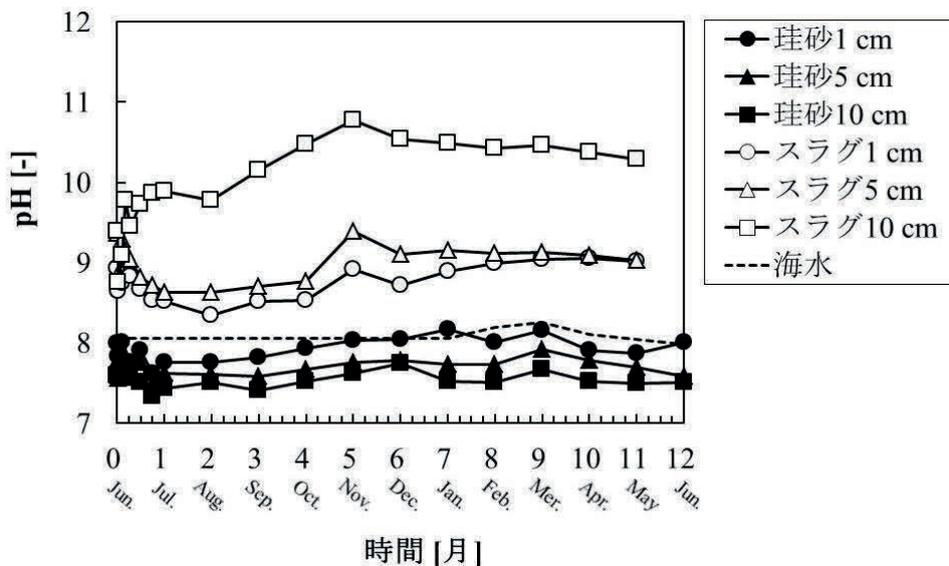


図5-3 各系列の間隙水pHの経時変化



図 5-4 脱リンスラグ系列表面に形成された凹凸部分の写真

図 5-5 に各系列のせん断強度の経時変化を示す。珪砂系列は上下幅は大きいものの経時的なせん断強度の上昇は見られなかったが、広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)よりも高い値となった。この原因として、造波部から、人工干潟土壌までの距離が常に 0.3~4.8 m と近く、波打ち際が潮汐により移動する実際の干潟よりも強い力が長時間にわたり掛かったことによる締固めが起こった可能性が考えられた。脱リンスラグ系列のせん断強度は経時的に上昇し、最終的には広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)の約 3 倍程度まで上昇した。脱リンスラグには鉄が豊富に含まれており(表 5-1)、3 章で示したように海水中では脱リンスラグ粒子の間隙に酸化鉄が析出することが確認されている(Okuda ら, 2015)。加えて、図 5-6 に示すように、脱リンスラグ系列の土壌表面に赤褐色の析出物が見られることから人工干潟においても酸化鉄の析出が固化の原因となったことが示唆された。実際に、固化した土壌の粒子断面の元素マッピングを取ったところ(図 5-7)スラグ粒子間に架橋するように Fe と O が分布していることが確認され、一方でスラグ間隙に Ca と Mg は存在しなかったことから、脱リンスラグ系列でせん断強度が上昇した原因は酸化鉄の析出であることが示された。また、潮下帯においてエージングを行った場合(3 章: 脱リンスラグ, 4 章: 浚渫土を添加した脱リンスラグ)と比較してせん断強度がより上昇したのは、干潮時に空気に晒されること、実験期間中の間隙水の ORP が高く維持(ORP: -62~205 mV)されていたためであると考えられた。従って、潮間帯において脱リンスラグの固化を抑制することは困難であることが示唆された。

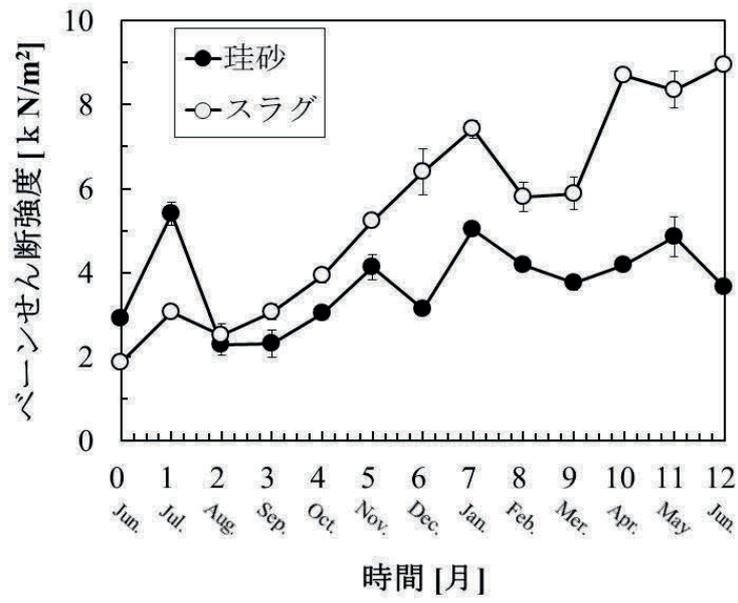


図 5-5 各系列のせん断強度の経時変化



図 5-6 脱リンスラグ系列の土壌表面の画像

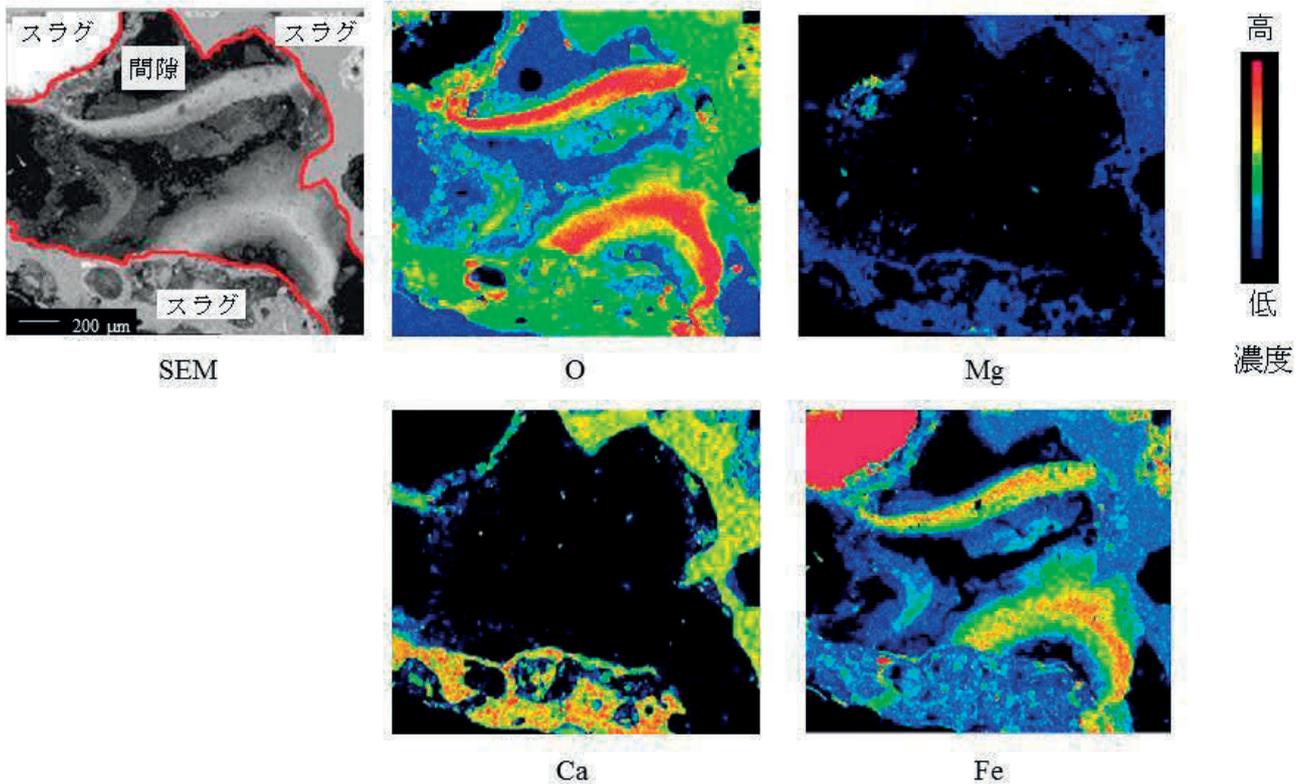


図 5-7 脱リンスラグ系固化土壌の SEM 画像及び元素マッピング

### 5-3-2 大型底生藻類及び底生微細藻類

大型藻類は3ヶ月後(10月)まで出現せず、10月2日に初めて脱リンスラグ系で *Ulva conglobata* と *Ulva pertusa* の芽が確認され、このとき珪砂系では *Ulva pertusa* のみが確認された(表 5-2)。これらの2種の藻類種は実験期間を通じて常に確認された。10月2日から3月6日までの間(254日間)、人工干潟において8種類の大型藻類が確認された。そのうち4種は緑色植物(*Ulva conglobata*, *Ulva pertusa*, *Ulva compressa*, *Ulva prolifera*)であり、1種が褐藻(*Colpomenia sinuosa*)、3種が紅色植物(ウシケノリ科が1種類、テングサ科が1種類、その他の科が1種類)であった。脱リンスラグ系では、*Ulva conglobata*, *Ulva pertusa*, *C. sinuosa*, テングサ科の1種、紅色植物門の1種(科は不明)の計5種類の大型藻類が確認された。これに対し、珪砂系では、*Ulva pertusa*, *Ulva compressa*, *Ulva prolifera*, ウシケノリ科の1種の計4種類の大型藻類が確認された。海水中で大型藻類は主に岩の上で成長するが、いくつかの大型藻類種は干潟にも出現する(Richardson, 1979; Soulsbyら, 1982)。また、基盤の安定度により大型藻類の種構成は異なることが報告されている(Sousa, 1979)。例えば、*Ulva* 属は外乱の回数が多い小岩で優先種となるが、紅藻類は外乱が少ない大きな岩の上でよく成長する(Sousa, 1979)。人工干潟では脱リンスラグ系及び珪砂系共に、*Ulva* 属の種が大型藻類の優先種であった。*Ulva* 属は下水の排出により著しく増殖するため、本研究で用いた自然海水が富栄養状態であったことが推測される(Wilkinson, 1963; Sawyer, 1965; Portsmouth Polytechnic, 1976; Montgomeryら, 1981)。実験開始98日後までの両系列の大型藻類の重量は芽の密度が低かったため、ほぼ  $0 \text{ mg/cm}^2$  であったが、154日以降の乾燥重量は脱リンスラグ系の方が珪砂系よりも常に大きくなった(表 5-3)。実験期間中における脱リンスラグ系の大型藻類の平均乾燥重量( $4.153 \text{ mg/cm}^2$ )は珪砂系( $0.0034 \text{ mg/cm}^2$ )の約1223倍であり、珪砂系より

も顕著に大きかった。

表 5-2 各系列で観測された大型藻類

測定日	経過 時間 [日]	<i>Ulva</i> <i>conglobata</i>		<i>Ulva</i> <i>pertuna</i>		<i>Ulva</i> <i>compressa</i>		<i>Ulva</i> <i>prolifera</i>		<i>Colpomenia</i> <i>sinuosa</i>		Bangiaceae		Gelidiaceae		Another Rhodophyta family		
		P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	
2-Oct	99	■		■	■			■	■									
19-Oct	116	■		■	■			■	■									
29-Oct	126	■		■	■			■	■									
20-Nov	148	■		■	■			■	■									■
5-Dec	163	■		■	■			■	■									■
18-Dec	176	■		■	■			■	■									■
8-Jan	197	■		■	■			■	■				■	■				■
1-Feb	221	■		■	■			■	■				■	■				■
20-Feb	240	■		■	■			■	■				■	■				■
6-Mar	254	■		■	■			■	■				■	■				■
22-Mar	270	■		■	■			■	■				■	■				■
4-Apr	283	■		■	■			■	■				■	■				■
14-Apr	293	■		■	■			■	■				■	■				■
30-Apr	309	■		■	■			■	■				■	■				■
観測回数		14	0	14	14	0	13	0	13	7	0	0	7	8	0	7	0	

P...脱リンスラグ系列  
Si...珪砂系列

表 5-3 各系列の大型藻類の乾燥重量

測定日	経過 時間 [日]	乾燥重量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	
		スラグ	珪砂
1-Oct	98	0.00±000	0.00±000
26-Nov	154	4.28±3.81	0.00±000
5-Dec	179	3.36±2.65	0.00±000
23-Jan	212	7.91±5.78	0.00±001
15-Feb	235	2.70±1.22	0.00±000
13-Mar	261	6.67±3.68	0.02±0.03

人工干潟において微細藻類として、少なくとも珪藻類の 26 属 29 種、藍藻類の 3 属 3 種、黄藻類の 2 属 2 種、ハプト藻類の 1 種が確認された。脱リンスラグ系列における微細藻類群集は少なくとも珪藻類の 22 属 25 種、藍藻類の 1 種、黄藻類の 1 種、ハプト藻類の 1 種から構成されていた。珪砂系列における微細藻類群集は少なくとも珪藻類の 21 属 26 種、藍藻類の 3 属 3 種、黄藻類の 1 種から構成されていた。脱リンスラグ系列に出現した微細藻類種の総数(28 種)は珪砂系列(30 種)と同程度であり、両系列の微細藻類の属数は同数(25 属)であった。両系列において珪藻類に属する 4 種類が最も多かった。脱リンスラグ系列と珪砂系列間において、4 種類の藻類の各々の属や種の比率に顕著な違いは見られなかった (Fisher's exact test;  $p = 0.81$  種,  $p = 0.80$  属)。表 5-4 に示すように、少なくとも 6 種類の微細藻類、すなわち珪藻類の 4 種(*Synedra* spp., *Cymatopleura solea*, *Skeletonema costatum*, *Odontella* sp.), 黄藻類の 1 種(*Distephanus speculum*), ハプト藻類の 1 種が脱リンスラグ系列のみで確認された。また、

少なくとも 6 種類の微細藻類, すなわち珪藻類の 4 種(*Eucampia zodiacus*, *Hyalodiscus stelliger*, *Thalassionema nitzschioides*, *Cyclotella* spp.), 藍藻類の 1 種(*Aphanocapsa* sp.), 黄藻類の 1 種(*Dictyocha fibula*)が珪砂系列のみで確認された。

図 5-8 に微細藻類の平均密度の経時変化を示す。脱リンスラグ系列及び珪砂系列の微細藻類の最高密度は各々 $2.424 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ,  $2.438 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ であり, 共に実験開始 14 日後に観測された。実験期間中全体の両系列の微細藻類の平均密度に顕著な差は見られず, 両系列の微細藻類の生物量は同等であることが示された。実験期間中, 両系列の微細藻類の平均密度は経時的に減少した。実験期間中の 10 回のサンプリングのうち 7 回は脱リンスラグ系列と珪砂系列の最優占種が同じであった(表 5-5)。*Nitzschia longissima*, *Nitzschia* spp., *Melosira* spp., *Navicula* spp.は脱リンスラグ系列と珪砂系列の両方に共通する優占種であった。

表 5-4 各系列で観測された微細藻類

(a) 脱リンスラグ系列

測定日	経過時間 [日]	Bacillariophyceae				Chrysophyceae	Haptophyceae
		<i>Synedra</i> spp.	<i>Cymatopleura</i> <i>solea</i>	<i>Skeletonema</i> <i>costatum</i>	<i>Odontella</i> sp.	<i>Distephanus</i> <i>speculum</i>	Haptophyceae
9-Jul	14			■			
23-Jul	28						
4-Aug	40	■					
7-Sep	74				■		
1-Oct	98						
1-Nov	129		■			■	
30-Nov	158				■		
28-Dec	186						
24-Jan	213						
28-Feb	248						

(b) 珪砂系列

測定日	経過時間 [日]	Bacillariophyceae				Cyanophyceae	Cahrysophyceae
		<i>Eucampia</i> <i>zodiacus</i>	<i>Hyalodiscus</i> <i>stelliger</i>	<i>Thalassionema</i> <i>nitzschoides</i>	<i>Cyclotella</i> spp.	<i>Aphanocapsa</i> sp.	<i>Dictyocha</i> <i>fibula</i>
9-Jul	14						
23-Jul	28						
4-Aug	40						
7-Sep	74						
1-Oct	98	■		■			
1-Nov	129					■	
30-Nov	158					■	
28-Dec	186						
24-Jan	213				■		
28-Feb	248		■				

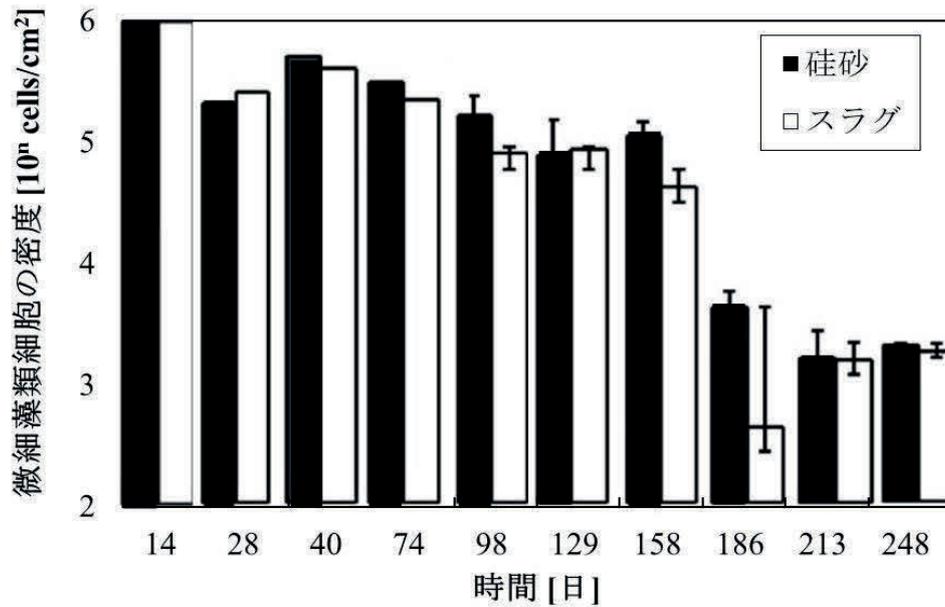


図 5-8 各系列の微細藻類細胞の平均密度

表 5-5 各系列の優占種

測定日	経過時間 [日]	スラグ			硅砂		
		最優占種	第2優占種	第3優占種	最優占種	第2優占種	第3優占種
9-Jul	14	<i>Nitzchia longissima</i>	<i>Ceratoneis closterium</i>	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>N. longissima</i>	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.
23-Jul	28	<i>Bacillaria paxillifer</i> and <i>Nitzchia</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>N. longissima</i>	<i>Navicula</i> spp.	<i>N. longissima</i>	<i>Nitzchia</i> spp.
4-Aug	40	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.
7-Sep	74	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Fragilaria</i> spp.
1-Oct	98	<i>Navicula</i> spp.	<i>Cymbella</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>Cymbella</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.
1-Nov	129	<i>Navicula</i> spp.	<i>Cymbella</i> spp.	<i>Achnanthes</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	Pennales	<i>Cymbella</i> spp.
30-Nov	158	<i>Navicula</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.	<i>Achnanthes</i> spp.	<i>Navicula</i> spp.	<i>Cymbella</i> spp.	<i>Aphanocapsa</i> sp.
28-Dec	186	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Pleurosigma</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.	<i>Pleurosigma</i> spp.
24-Jan	213	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Melosira sulcata</i>	<i>Melosira</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>M. sulcata</i>
28-Feb	248	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.	<i>Skeletonema costatum</i>	<i>Navicula</i> spp.	<i>Nitzchia</i> spp.	<i>Melosira</i> spp.

### 5-3-3 藻類の群集組成

微細藻類の群集組成は再懸濁等の物理学的攪乱の影響を受ける(Cahoon, 1999)。土壌表面の安定性の違いは、土壌粒子の移動性に関係する。脱リンスラグ系列では、5-3-1 で述べたように脱リンスラグの粒子同士が結着し、経時的にせん断強度が上昇、即ち土壌粒子の移動性が低下したのに対し、硅砂系列では硅砂の粒子同士が結着することは無く、経時的なせん断強度の上昇も確認されなかったことから、脱リンスラグ系列で起こったような土壌粒子の移動性の低下は起きていない。加えて、土壌粒子の移動性は土壌粒子の比重の影響も受け、比重がより大きくなると土壌粒子の移動性は低下し、比重がより小さくなると土壌粒子の移動性は上昇する。脱リンスラグ( $3.360 \text{ g cm}^{-3}$ )は硅砂 ( $2.462 \text{ g cm}^{-3}$ )よりも約 1.4 倍比重が大きい。従って、脱リンスラグと硅砂の粒子形状が同様であった場合、脱リンスラグ系列のほうがより土壌粒子の移動性が低い。よって、本研究における脱リンスラグ系列と硅砂系列間の微細藻類の群集組成の違いは、両系列間の土壌表面の安定度合いの違いが一因と考えられる。

大型藻類に関して、潮間帯において、せん断強度や土壌硬度(貫入抵抗)が上昇すると *Ulva* spp. のマットも急激に増加することが報告されている(Tufail ら, 1989; Meadows ら, 1998)。従って、脱リンスラグ系列において *Ulva* spp. の生物量が多いのは、脱リンスラグ系列において土壌のせん断強度が上昇したためである可能性がある。一方で、本研究では、脱リンスラグ系列において最も優占していた *Ulva pertusa* や *Ulva conglobata* といった大型藻類は脱リンスラグ系列全体に分布していたことから、間隙水 pH が高いことによる負の影響は無かったと考えられる。過去の研究で *Ulva* (*U. lactuca*) の 1 種の成長速度は海水 pH が 7.5 から 9 に上昇した際に少し減少すること、pH が 9 を超えた際に急激に減少し、10 以上でほぼ 0 となることが報告されている(Frost-Christensen ら, 1990)。本研究において脱リンスラグ系列表層部(深さ 1 cm)の間隙水 pH は概ね 9 前後であり、過去の報告と矛盾しない結果となった。また、*Ulva* (*U. lactuca*) の 1 種の増殖速度は栄養塩である  $\text{PO}_4\text{-P}$  や  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度が高いと大きくなり、特に  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の影響を受けやすいことが報告されている(平山ら, 2000)。しかしながら、実験期間中の脱リンスラグ系列表層部(深さ 1 cm)の  $\text{PO}_4\text{-P}$  や  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は硅砂と同等かそれ以下であったため(硅砂系列:  $\text{PO}_4\text{-P}$  0.9~2.2  $\mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  1.6~2.9  $\mu\text{M}$  脱リンスラグ系列:  $\text{PO}_4\text{-P}$  0.6~1.1  $\mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  0~0.3  $\mu\text{M}$ )、脱リンスラグ系列において *Ulva* spp. が著しく増殖した原因はこれらの栄養塩の濃度が、硅砂系列よりも高いことによるものではないことが示された。

数種の藻類の生物量は、潮溜まりと他の底質とで異なることが報告されている(Metaxas ら, 1993)。5-3-1 で述べたように脱リンスラグ系列においてのみ複数の潮溜まりが出現していたことから、脱リンスラグ系列と硅砂系列における底生藻類群集の相違は、潮溜まりの有無が一因となっている可能性も考えられた。

### 5-3-3 マクロベントス

図 5-9 に二枚貝類・軟甲類・腹足類の総個体密度の経時変化を示す。ここでは分析の都合上多毛類は除外した。マクロベントスが初めて確認されたのは両系列共に実験開始 84 日後であり、その後 220 日までには系列間に差は見られなかったが、247 日以降は硅砂系列のほうが脱リンスラグ系列よりも二枚貝・軟甲類・腹足類の総個体密度が大きくなった。実験期間中に出現した軟甲類・腹足類・二枚貝類の比率を図 5-10 に示すが、脱リンスラグ系列では軟甲類と腹足類が共にほぼ 5 割を占めていたのに対し、硅砂系列では軟甲類が 9 割以上を占めており、出現種の比率が大きく異なっていることが確認された。

軟甲類の個体密度の経時変化を図 5-11 に示す。実験開始 220 日目までは両系列とも個体数が少なく大きな差は見られなかったが 247 日以降は珪砂系列の個体数の方が常に多くなった。両系列に出現した軟甲類の大部分がヨコエビであった(珪砂系列 100%, スラグ系列 87%)。今回は詳細な種同定を行わなかったが、ヨコエビには表在性種と埋在性種が存在することから、スラグ系列の個体数が珪砂系列よりも少なかった理由として、スラグ系列の間隙水 pH 及びせん断強度の上昇が埋在性種の移入を阻害した可能性が考えられた。

腹足類の個体密度の経時変化を図 5-12 に示すが実験期間中は常にスラグ系列の個体数の方が多くなった。両系列に出現した腹足類のほぼ 100%がブドウガイであった(珪砂系列 100%, スラグ系列 99%)。ブドウガイは表在性であるため、スラグ系列において土壌間隙水 pH が上昇しても定着が阻害されにくかったと考えられた。加えて、ブドウガイは海藻を住处や餌とするため、5-3-2 で示したようにスラグ系列において大型藻類がよく増殖したことにより個体数が増加した可能性が考えられた。

以上のことより、スラグ系列において藻類及びマクロベントスの移入が認められたことから脱リンスラグと浚渫土を混合して作成した土壌は生物の生息基盤として機能することが示された。一方で、間隙水 pH やせん断強度の上昇は特に埋在性種の移入に悪影響を与える可能性があるが前述したように潮汐により土壌の干出が繰り返される潮間帯において脱リンスラグの固化を制御することは困難であると考えられることから脱リンスラグは潮間帯よりも潮汐の無い潮下帯への適用が適していると考えられた。

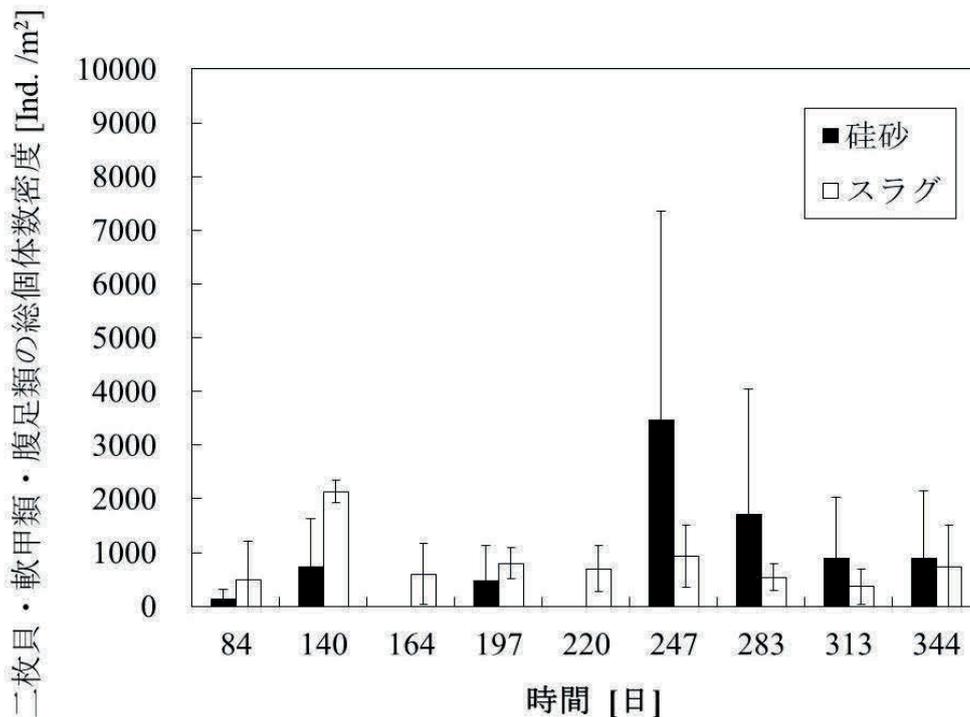


図 5-9 二枚貝・軟甲類・腹足類の総個体密度の経時変化

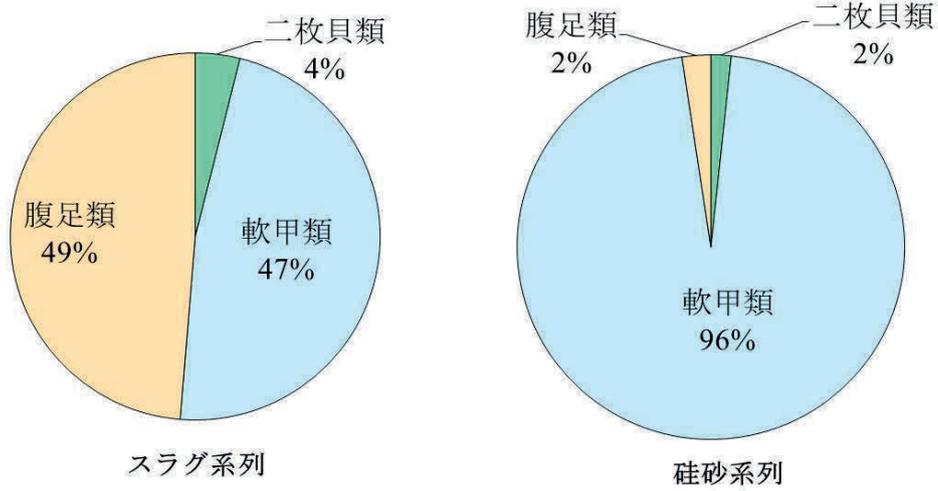


図 5-10 実験期間中に出現した軟甲類・腹足類・二枚貝類の比率

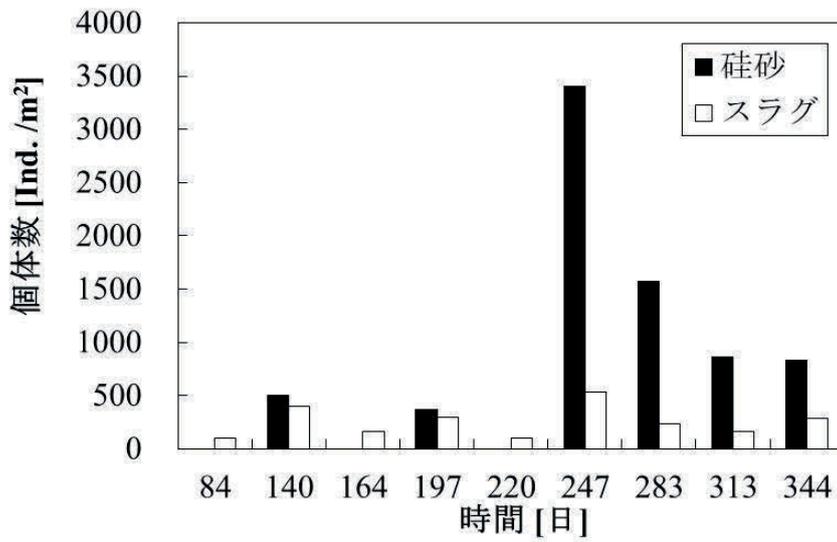


図 5-11 軟甲類の個体密度の経時変化

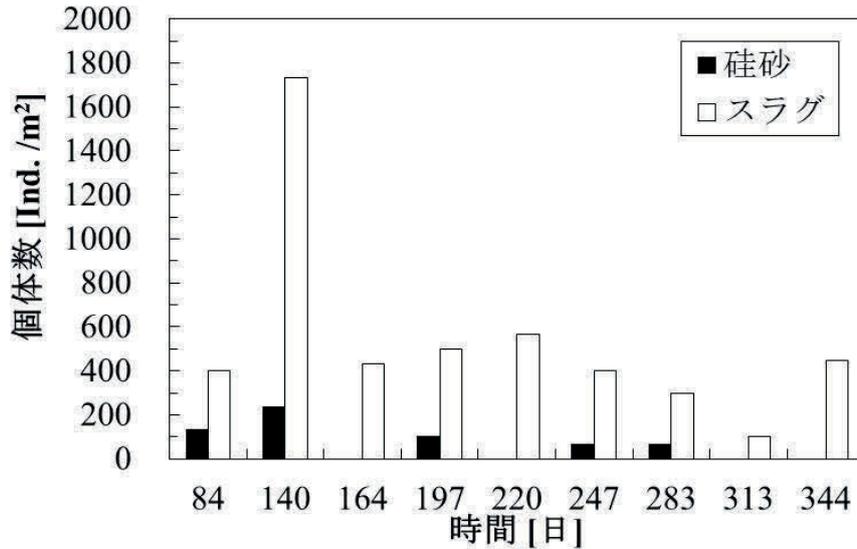


図 5-12 腹足類の個体密度の経時変化

#### 5-4 結論

脱リンスラグと浚渫土との混合土壌を人工干潟に用いた場合、潮下帯以上に酸化鉄の析出による固化が進行し、最終的なせん断強度は広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)の約 3 倍程度まで上昇することが確認された。人工干潟において潮下帯よりも固化がより進行した原因は、干潮時に土壌表面が空気に晒されることで酸化鉄の析出が促進されたためであると考えられ、潮間帯において脱リンスラグの固化を抑制することは困難であることが示唆された。せん断強度の上昇と土壌の元素マッピング及び間隙水 pH の挙動から脱リンスラグ系列では、酸化鉄の析出により徐々に透水性が低下したことが示唆された。脱リンスラグ系列の最終的な間隙水 pH は、深さ 1~5 cm で 9 程度、10 cm で 10 以上と天然干潟(pH: 6.9~8.0 広島県の天然干潟)よりも明らかに高かった。

脱リンスラグ系列において、大型藻類は良く成長していたことから大型藻類では、脱リンスラグによる間隙水 pH の上昇といった成長阻害因子よりも成長促進因子である安定した地盤の影響がより強いことが示唆された。脱リンスラグ系列において藻類及びマクロベントスの移入が認められたことから脱リンスラグと浚渫土を混合して作成した土壌は生物の生息基盤として機能することが示された。脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟において、優占したマクロベントスは表在性種であるブドウガイであった。この理由として、表在性種は埋在性種と比較して間隙水 pH やせん断強度の影響を受けにくいこと、脱リンスラグ系列において大型藻類がよく増殖したことが考えられた。

#### 5-5 参考文献

Armbrust, E.V. (2009) The life of diatoms in the world's oceans, *Nature*, 459, 185-192.

Cahoon, L.B. (1999) The role of benthic microalgae in neritic ecosystems, In: Ansell, A.D., Gibson, R.N., Barnes, M. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review*, 37, Taylor & Francis, London, pp. 47-86.

Castelholz, R.W. (1961) The effect of grazing on marine littoral diatom populations, *Ecology*, 42, 783-794.

Deegan, L.A. (2002) Lessons learned: the effects of nutrient enrichment on the support of nekton by seagrass and salt marsh ecosystems, *Estuaries*, 25, 727-742.

Dugdale, R.C., Wilkerson, F.P. (1998) Silicate regulation of new production in the equatorial Pacific upwelling, *Nature* 391, 270-273.

Frost-Christensen, H., Sand-Jensen, K. (1990) Growth rate and carbon affinity of *Ulva lactuca* under controlled levels of carbon, pH and oxygen, *Marine Biology*, 104, 497-501.

Geider, R.J., La Roche, J. (1994) The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea, *Photosynthesis Research*, 39, 275-301.

原口浩一, 谷口旭 (2003) 脱りんスラグおよび都市廃水同時添加が植物プランクトン群集の増殖と種組成に及ぼす効果, *鉄と鋼*, 89, 430-437.

Hizon-Fradejas, A.B., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W. (2009a) Anchorage and resistance to uprooting forces of eelgrass (*Zostera marina* L.) shoots planted in slag substrates, *Journal of Water and Environment Technology*, 7, 91-101.

Hizon-Fradejas, A.B., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W., Okada, M. (2009b) Evaluation of blast furnace slag as basal media for eelgrass bed, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1560-1566.

Hizon-Fradejas, A.B., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W., Okada, M. (2010) Utilizing dredged sediment for enhancing growth of eelgrass in artificial prepared substrates, *International Journal of Earth & Environmental Sciences*, 1, 57-62.

Hunter, R.D., Russell-Hunter, W.D. (1983) Bioenergetic and community changes in intertidal Aufwuchs grazed by *Littorina littorea*, *Ecology*, 64, 761-769.

Ishii, R., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W., Okada, M. (2008) Benthic ecosystem development in an artificial flat constructed from dredged soil, *Marine Pollution Bulletin*, 56, 2059-2066.

Kang, C.K., Kim, J.B., Lee, K.-S., Kim, J.B., Lee, P.-Y., Hong, J.S. (2003) Trophic importance of benthic microalgae to macrozoobenthos in coastal bay systems in Korea: dual stable C and N isotope analyses, *Marine Ecology Progress Series*, 259, 79-92.

Klumpp, D.W., Howard, R.K., Pollard, D.A. (1989) Trophodynamics and nutritional ecology of seagrass communities. In: Larkum, A.W.D., McComb, A.J., Shepherd, S.A. (Eds.), *Biology of seagrasses*. Elsevier, Amsterdam, pp. 394-457.

Kwak, T.J., Zedler, J.B. (1997) Food web analysis of southern California coastal wetlands using multiple stable isotopes, *Oecologia*, 110, 262-277.

Malasavage, N.E., Jagupilla, S., Grubb, D.G., Wazne, M., Coon, W.P. (2012) Geotechnical performance of dredged material – steel slag fines blends: laboratory and field evaluation, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 138, 981-991.

Meadows, P.S., Murray, J.M.H., Meadows, A., Wood, D.M., West, F.J.C. (1998) Microscale biogeotechnical differences in intertidal sedimentary ecosystems, In: Black, K.S., Paterson, D.M., Cramp, A. (Eds.), *Sedimentary processes in the intertidal zone* Geological Society Special

Publications vol. 139. Geological Society, London, pp. 349-366.

Metaxas, A., Scheibling, R.E. (1993) Community structure and organization of tidepools, *Marine Ecology Progress Series*, 98, 187-198.

Miyata, Y., Sato, Y., Shimizu, S., Oyamada, K. (2009) Environment improvement in the sea bottom by steelmaking slag, *JFE Technical Report*, 13, 41-45.

Moncreiff, C.A., Sullivan, M.J. (2001) Trophic importance of epiphytic algae in subtropical seagrass beds: evidence from multiple stable isotope analyses, *Marine Ecology Progress Series*, 215, 93-106.

Montgomery, H.A.C., Soulsby, P.G. (1981) Nutrient enrichment and sand flat fauna, *Mar. Pollut. Bull.*, 3, 70-72.

Nakamura, Y., Taniguchi, A., Okada, S., Tokuda, M. (1998) Positive growth of phytoplankton under conditions enriched with steel-making slag solution, *ISIJ International*, 38, 390-398.

Nicotri, M.E. (1977) Grazing effects of four marine intertidal herbivores on the microflora, *Ecology*, 58, 1020-1032.

沼田哲始, 宮田康人, 藪田和哉, 高橋達人, 豊田恵聖, 佐藤義夫 (2002) 製鋼スラグによる沿岸環境改善技術, *NKK 技報*, 177, 47-51.

Oksanen, J., Blanchet, F.G., Kindt, R., Legendre, P., Minchin, P.R., O'Hara, R.B., Simpson, G.L., Solymos, P., Stevens, M.H.H., Wagner, H. (2012) *vegan: Community ecology package*. R package version 2.0-5 (<http://CRAN.R-project.org/package=vegan> (accessed July 9 2013)).

Okuda, T., Asaoka, S., Yano, H., Nakai, S., Nishijima, W. (2015) Behavior of steel slag used as sand alternative in the marine environment, 2nd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, B2-02, Daejeon, Korea.

Parker, J.D., Duffy, J.E., Orth, R.J. (2001) Plant species diversity and composition: experimental effects on marine epifaunal assemblages, *Marine Ecology Progress Series*, 224, 55-67.

Portsmouth Polytechnic (1976) *Langstone Harbour Study. The effects of sewage effluent on the ecology of the harbour*. Portsmouth Polytechnic Publication, Portsmouth (356 pp.).

Quan, W., Fu, C., Jin, B., Luo, Y., Li, B., Chen, J., Wu, J. (2007) Tidal marshes as energy sources for commercially important nektonic organisms: stable isotope analysis, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 352, 89-99.

Richardson, M.G. (1979) The distribution of Antarctic marine macro-algae related to depth and substrate, *British Antarctic Survey Bulletin*, 49, 1-13.

Roman, C.T., Able, K.W., Lazzari, M.A., Heck, K.L. (1990) Primary productivity of angiosperm and macroalgae dominated habitats in a New England salt marsh: a comparative analysis, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 30, 35-45.

Sawyer, C.N. (1965) The Sea Lettuce problem in Boston Harbour, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 37, 1122-1133.

Sommer, U. (1997) Selectivity of *Idothea chelipes* (Crustacea, Isopoda) grazing on benthic Microalgae, *Limnology and Oceanography*, 42, 1622-1628.

Sommer, U. (1999) The susceptibility of benthic microalgae to periwinkle (*Littorina littorea*, Gastropoda) grazing in laboratory experiments, *Aquat. Bot.*, 63, 11-21.

Soulsby, P.G., Lowthion, D., Houston, M. (1982) Effects of macroalgal mats on the ecology of intertidal mudflats, *Mar. Pollut. Bull.*, 13, 162-166.

Sousa, W.P. (1979) Disturbance in marine intertidal boulder fields: the nonequilibrium maintenance of species diversity, *Ecology*, 60, 1225-1239.

Tufail, A., Meadows, P.S., McLaughlin, P. (1989) Meso- and microscale heterogeneity in benthic community structure and the sedimentary environment on an intertidal muddy-sand beach, *Scientia Marina*, 53, 319-327.

Van de Koppel, J., Herman, P.M.J., Thoolen, P., Heip, C.H.R. (2001) Do alternate stable states occur in natural ecosystems? Evidence from a tidal flat, *Ecology*, 82, 3449-3461.

Wilkinson, L. (1963) Nitrogen transformation in a polluted estuary, *International Journal of Water Pollution*, 7, 737-752.

## 第 6 章

炭酸化脱炭スラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価

## 6-1 研究背景

沿岸域の再生に関する既往の研究では、製鋼スラグを用いた藻場・漁礁マウンドの造成や製鋼スラグを含む土壌を水槽に設置して海水を導入する実験が行われており、これらの例ではメイオベントスやマクロ・メガロベントスの着生が報告されている(鶴谷ら, 2005; 宮田ら, 2011)。但し、この実験に用いられた混合土での製鋼スラグの含有割合は 3~5 割程度であり、スラグを主体とした海砂代替材の評価は行われていない。また、これらの研究で使用された製鋼スラグの種類は明らかにされていない。

本研究では、製鋼スラグの中で最も生産量が多い脱炭スラグを浅場造成材の主体として利用することを考えた。2 章で述べたように、脱炭スラグは pH 上昇や固化の原因となる遊離 Ca を脱リンスラグよりも多く含む。従って、本研究では 4 章で述べた炭酸化により、スラグ表面の遊離 Ca を  $\text{CaCO}_3$  へと変化させることで Ca の溶出抑制をした脱炭スラグを用いることとした。また、製鋼スラグにはシルト分がほとんど含まれず、底生生物の基質ともなる有機物も全く含まれないため、これらの不足も、底生生物の定着を妨げる。従って、製鋼スラグの利用においては遊離 Ca の溶出に伴う pH や固化を軽減すると共に、不足するシルト分や有機物の供給も必要である。よって、4 章で述べたように、スラグに添加することで固化抑制効果が期待でき、同時に、シルト分や有機物の供給源となる浚渫土の添加を行うことにした。山砂に浚渫土を添加し、人工干潟の造成を行った例では、シルト分 5~25%の範囲において豊富なマクロベントス相が出現したことが報告されている(Ishii ら, 2008)。また、干潟において底生生物の種数が多く出現するとされるシルト・粘土の含有率が 5~20%であることも報告されている(篠崎ら, 2006)。

従って、本研究では炭酸化した脱炭スラグに対し、浚渫土を乾重量で 5%添加した混合材料を用いて人工干潟を造成し、物理化学的特性と底生動物の生残性を調査し、底生動物の生息基盤としての評価を行った。

## 6-2 実験方法

### 6-2-1 人工干潟造成材の調整

実験に用いた脱炭スラグの化学組成を表 6-1 に示す。通気可能な底板(46 cm×46 cm)を入れた 200 L のビニール袋に脱炭スラグを約 300 kg 充填し、底板から 5 L/min の上向流にて  $\text{CO}_2$  を 36 h 通気させた。4-3-2 で行った炭酸化処理では、脱炭スラグ約 10 kg に対して  $\text{CO}_2$  を 180 L 通気したが、本処理では 2 倍の 360 L を供給した。この際に温度調整は行わず、炭酸化中の脱炭スラグの温度は 30~73°C で推移した。36 h 後、表面下 5 cm までの層を採取し、 $\text{CaCO}_3$  への転化を検証するため、熱重量質量分析及び溶出試験を行った。熱重量分析では熱重量・質量同時分析装置(TGA-DTA-PIMS, リガク)を用い、He 雰囲気下にて昇温速度 10°C/min で 900°C まで処理物を加熱して重量減少と吸熱挙動を把握すると共に、熱分解時の質量分析により  $\text{CaCO}_3$  の生成を確認した。また、固液比 1:10 での溶出試験に供した結果、脱炭スラグの溶出試験において検液の pH は 8.3 から 9.0 に上昇することを認めた。但し、この上昇幅は  $\text{CO}_2$  の更なる付加が生じない程度まで炭酸化処理した脱炭スラグ(図 4-2(b))と同程度であったため、36 h の  $\text{CO}_2$  通気により炭酸化処理した脱炭スラグを人工干潟の造成に用いた。

この脱炭スラグにシルト含有率 5%となるように岡山県水島湾より採取した浚渫土 (75  $\mu\text{m} \leq$ ,  $\text{IL}=8.35\%$ )を添加し、コンクリートミキサーを用いて混合した。なお、対照系では粒度分布が炭酸化した脱炭スラグと同様となる様に珪砂 1 号と 3 号(サンネット)を 2:3 にて混合し、浚渫土を添加したものをを用いた。

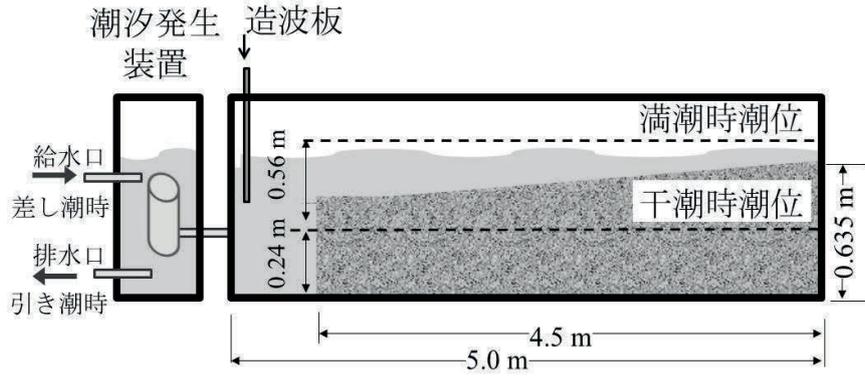
表 6-1 脱炭スラグの化学組成 [mass%]

Ca	Fe	Si	Mn	Mg	Al	その他
44.5	32.1	11.7	5.6	3.7	1.8	0.6

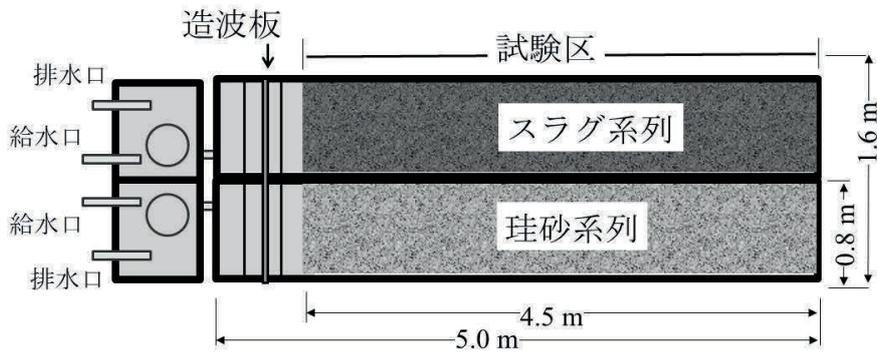
### 6-2-2 干潟シミュレータ

炭酸化脱炭スラグと浚渫土を混合した 2 m<sup>3</sup> の造成材を用い、広島県呉市阿賀マリノポリス内に設置した干潟シミュレータ(図 6-1)内に潮間帯の中央付近を想定した表面積 3.6 m<sup>2</sup> の人工干潟を造成した。人工干潟の勾配は広島湾での観測データに基づき 3/100 とした(Ishii ら, 2008)。そして、干潟シミュレータを設置した施設の岸壁より約 20 m 沖合の底上約 50 cm から採取した海水を導入しながら、潮間帯中部を模して 4 h の満潮及び干潮状態を含む 12 h の潮汐周期にて干潟シミュレータを運転した。なお、波浪は過去に行われた人工干潟の造成実験を参考に造波装置を用いて周期 0.8 s, 波高 3 cm にて再現した(Ishii ら, 2008)。満潮時及び干潮時の潮位はシミュレータの底部から各々 0.8 m, 0.24 m とし、造波は潮位 0.45 m 以上の時のみ行った。

人工干潟は 2013 年 10 月 11 日に造成し、5 日間の試運転期間を経て 2014 年 3 月 12 日までの約 5 ヶ月間を運転期間とした。なお、秋から冬にかけての運転となったため、6-3-2 にて後述するように実験開始後から水温が下がった(図 6-2)。約 2 ヶ月後において両系列ともマクロベントスの移入が認められなかったため、12 月 3 日にマクロベントスを植種した。広島県広島市の太田川放水路河口域の干潟にて、表層 10 cm の土壌 60,000 cm<sup>3</sup> を採取し、1 mm にて篩分けたものを植種源として用いた(綿谷ら, 2008)。この際、他のマクロベントスを捕食するカニ類は取り除いた。なお、植種源のマクロベントスでは二枚貝類(55%)が最も多く、次いで軟甲類(36%)、多毛類(9.5%)、腹足類(0.2%)となった(表 6-2)。



側面図



上面図

図 6-1 干潟シミュレータの概略図

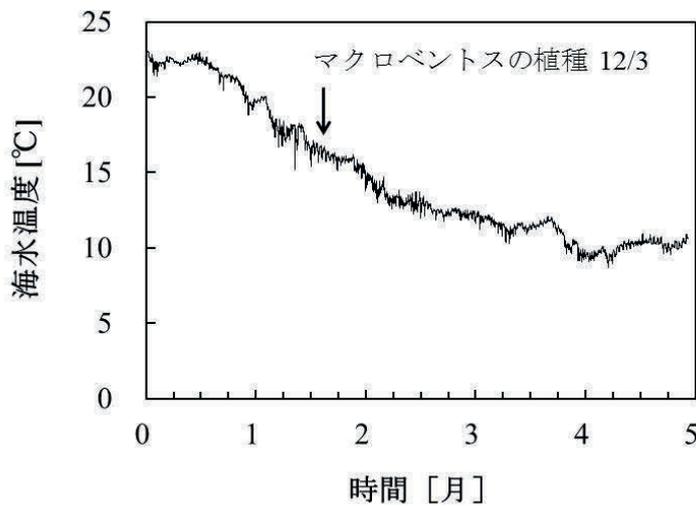


図 6-2 実験期間中の海水温度

### 6-2-3 分析方法

物理化学的特性として、土壌間隙水の pH 及び土壌の固さの指標である土壌硬度を測定した。間隙水は、人工干潟造成時に埋め込んだポーラスメディア(ミズツールポット用, 大起理化工業)を用いて深さ 1, 5, 10 cm にて採取した。また、土壌硬度は土壌硬度計(山中式)を用いて測定した。なお、今回 3, 4 章で述べたベーンせん断強度ではなく、より硬い土壌の強度が測定可能な土壌硬度を適用したのは 6-3-2 で述べ

るようにスラグ系列において実験開始 1 ヶ月後にはせん断強度の測定が不可能となる程固化が進行したためである。一方、生物学的特性としてマクロベントスの生息密度と共に、二枚貝の殻長を測定した。人工干潟の表層 10 cm の土壌を 33 ヶ所から 33,000 cm<sup>3</sup>採取して 1 mm にて篩分けた後、エタノールで固定して実体顕微鏡を用いてマクロベントスを観察した。

## 6-3 結果と考察

### 6-3-1 炭酸化

人工干潟の造成には 36 h 炭酸化処理した脱炭スラグを用いた。炭酸化処理前後の脱炭スラグの熱重量-質量分析を行った結果、図 6-3 に示すように炭酸化処理前のスラグでは Ca(OH)<sub>2</sub>の脱水を示す 400°C付近での吸熱(DTA 曲線)と重量の減少(TG 曲線)が認められた。これに対して炭酸化処理した試料では、このような DTA, TG 曲線の変化は認められなくなる一方で、600~700°Cにおいて CaCO<sub>3</sub>の脱炭酸を示す吸熱(DTA 曲線)及び重量減少(TG 曲線)が現れた。さらに、この時に発生したガスを質量分析した結果、CO<sub>2</sub>を示すシグナル(m/z 44)が検出されており、CaCO<sub>3</sub>への転化が明らかとなった。なお、この時の重量減少率は約 2%であった。4-3-2 で述べた炭酸化では、約 10 kg のスラグに約 200 g (約 2%)の CO<sub>2</sub>が付加しており、人工干潟の造成に使用する脱炭スラグも同程度に炭酸化処理されたことを認めた。しかしながら、6-3-2 にて後述するように本処理では pH の上昇は完全には抑制できていなかった。脱炭スラグの重量が変化しないまで炭酸化したにもかかわらず、pH が上昇した原因として、準安定である非晶質 CaCO<sub>3</sub>の生成が考えられた。

炭酸カルシウムの多形体には非晶質 CaCO<sub>3</sub>、モノヒドロカルサイト、イカアイト、バテライト、アラゴナイト、カルサイトの 6 種類がある。このうちカルサイトが安定相であり、それ以外は準安定相である。準安定である非晶質 CaCO<sub>3</sub>は水中で溶解して pH を上昇させるが、この際に溶液中に十分な Ca<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンが存在していた場合、溶解・析出を繰り返し、カルサイト結晶の形成・成長が起こる(Ozlem ら, 2012)。Ca(OH)<sub>2</sub>の炭酸化を試みた例では、炭酸化は相対湿度が高いほど進行しやすいことが確認されたが、最も好適とされた相対湿度 93%の CO<sub>2</sub>雰囲気下にて 24 h 炭酸化処理しても、非晶質 CaCO<sub>3</sub>が残存したことが示されている(Ozlem ら, 2012)。一方、本研究では脱炭スラグを用いており Ca(OH)<sub>2</sub>とは異なるが、相対湿度 0%の CO<sub>2</sub>ガスを用いており、非晶質 CaCO<sub>3</sub>が生成する条件であったことが考えられた。よって、溶出試験の検液の pH が約 9 に至った原因として、脱炭スラグ表面の非晶質 CaCO<sub>3</sub>の溶解に伴い、その内側にあった遊離 Ca が溶出した可能性が考えられた。このように、炭酸化処理によって pH の上昇を完全に抑制することはできなかったが、人工干潟は 1 日に 2 回潮汐を繰り返し、6 時間おきに海水の交換が起こるため、脱炭スラグから溶出した遊離 Ca は徐々に系外に放出される。よって潮汐の繰り返しにより、干潟間隙水の pH は徐々に低下すると期待されたため、炭酸化処理した脱炭スラグを人工干潟の造成に使用した。

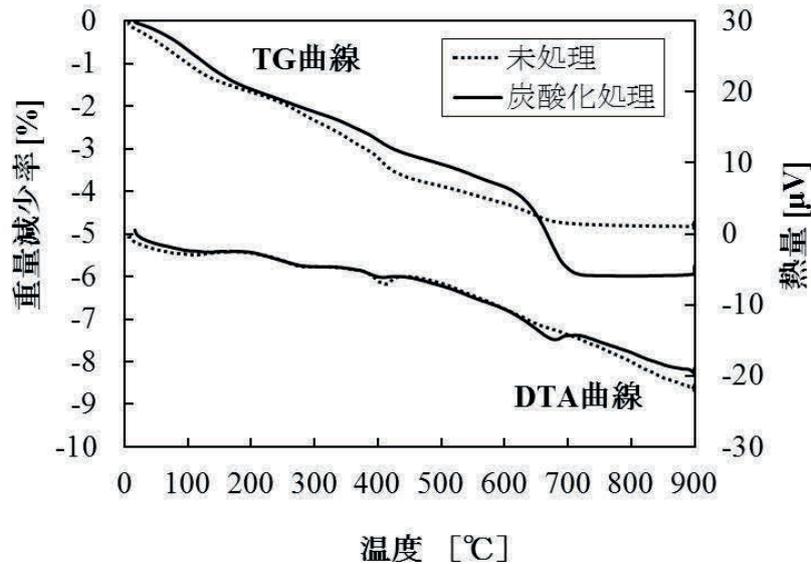


図 6-3 CO<sub>2</sub>を用いた 36 h の炭酸化処理前後での脱炭スラグの重量減少(TG)-吸熱(DTA)曲線

### 6-3-2 人工干潟の温度、間隙水 pH と土壌硬度

実験開始時の水温は、図 6-1-(b)に示すように概ね 23℃であったが、半月後以降に低下し始め、4 ヶ月目には約 10℃となった。一方、スラグ系列の間隙水 pH は、深さ 1 cm において 9.8、深さ 10 cm において 11.5 に至っており、深くなるほど高かった(図 6-4)。このように、pH の上昇は完全に抑制できなかったが、未処理の脱炭スラグを海水に浸漬させた際の間隙水の pH は 12 以上に至ることから、造成した人工干潟においても pH 上昇の軽減が認められた(Okuda ら, 2014)。造成に用いたスラグには浚渫土を添加していることから、浚渫土中の有機酸や鋳物の陽イオン吸着に由来する pH 中和能により間隙水 pH が低下する可能性も考えられたが、浚渫土 5%加えたスラグと加えないスラグの溶出試験を行った結果、6 時間後の溶出液 pH は共に 10±0.1 となった。このように、浚渫土はスラグから溶出したアルカリを中和するほどの緩衝能を持たないことから、造成干潟の pH が 12 未満となったのは炭酸化によるアルカリ溶出抑制の効果であることが認められた。なお、間隙水 pH が炭酸化処理した脱炭スラグの溶出試験の検液(図 4-2(b))よりも高くなった理由は、溶出試験での検液の固液比が 1:10 であったのに対し、人工干潟では 20:7 と干潟土壌の固液比が約 30 倍高かったためであると考えられる。

実験開始時から 3 ヶ月後まではスラグ系列の全ての深さにおいて間隙水 pH が徐々に低下したが、3 ヶ月以降は、ほぼ一定となった。3 ヶ月後までの pH 低下は、海水の交換に伴い遊離 Ca が系外に放出される一方で、脱炭スラグの遊離 Ca 溶出能が低下したこと、海水中の CO<sub>2</sub> による炭酸化が進行したためであると推定された。なお、3 ヶ月以降、表層 1 cm での pH は概ね 9.5 であったのに対し、深さ 5 cm 以深では 9.3~10.0 であった。脱炭スラグには依然として Ca の溶出能が残っており、深部ほど間隙水の交換が行われにくいため、pH が高くなったと考えられる。なお、珪砂系列の間隙水 pH は全ての深さ(1~10 cm)において常に 8 程度であった。

土壌硬度の経時変化を図 6-5 に示す。珪砂の系列では実験開始時から実験終了時まで 0 mm であった。一方、脱炭スラグを海水に浸した場合、未処理では土壌硬度の測定が困難となる程の固化が生じる(西嶋ら, 2013)。脱炭スラグを炭酸化処理して浚渫土を混合した場合、実験開始後に一旦 23.8 mm まで土壌硬

度が上がったものの(図 6-5)、その後は、実験終了時まで 7~15 mm 前後で推移し、上昇していないことから、造成した人工干潟においても炭酸化処理と浚渫土の添加による固化軽減が示唆された。また、せん断強度が測定できない程固化は進行したものの、土壌硬度は瀬戸内海の自然の干潟の範囲内(1.0~37.4 mm)であり、底生生物の移入が期待された(徳島県土整備部東部土整備局, 2009)。

一旦増加した土壌硬度が低下した原因は不明であるが、既知の情報から以下の仮説が考えられた。準安定である非晶質  $\text{CaCO}_3$  は水中で溶解-析出を繰り返し、安定相であるカルサイト結晶の形成・成長を起すことが報告されており、1.5 ヶ月後にかけての土壌硬度の上昇は、カルサイトの生成に向けて準安定である非晶質  $\text{CaCO}_3$  の溶解-析出が繰り返された結果と考えられる(Ozlem ら, 2012)。この推定はスラグ系列の間隙水の pH(図 6-4)が実験開始後から海水よりも高い値となっていたことと矛盾しない。一方、1.5 ヶ月以降の各深さの間隙水 pH は 9.3~10.0 であり、海水中でカルサイトの溶解が起こる pH 条件ではない。よって 1.5 ヶ月後にかけての土壌硬度上昇の際には、非晶質  $\text{CaCO}_3$  の溶解-析出が起こっていたもののカルサイトの生成に至らず、中間相であり、その後も溶解-析出を繰り返すバテライトやアラゴナイトも存在していたと推定された。一方、1.5 ヶ月以降はこれらの準安定相が溶解する一方で、間隙水中に溶出した Ca の一部が潮汐による海水交換で系外に放出されることで徐々に再析出しにくくなったため、土壌硬度が低下した可能性が考えられた。

4 章で示した連続通水試験において、炭酸化を行うことで経時的なせん断強度の上昇がほぼ起こらないまで固化が抑制されたにも関わらず、炭酸化脱炭スラグと浚渫土を用いて造成した人工干潟において、せん断強度の測定が不可能となる程固化が進行したのは、1 日当たりの海水交換回数が人工干潟では 2 回、連続通水試験では 2100 回と連続通水試験と比較して人工干潟の海水交換回数が著しく少ないためと考えられた。すなわち、連続通水試験では問題とならなかったようなアルカリ溶出でも人工干潟では間隙水 pH 及び Ca 濃度の上昇が起こったためであると考えられた。さらに、炭酸化装置の大型化により、炭酸化が均一に行われなかった可能性も考えられた。

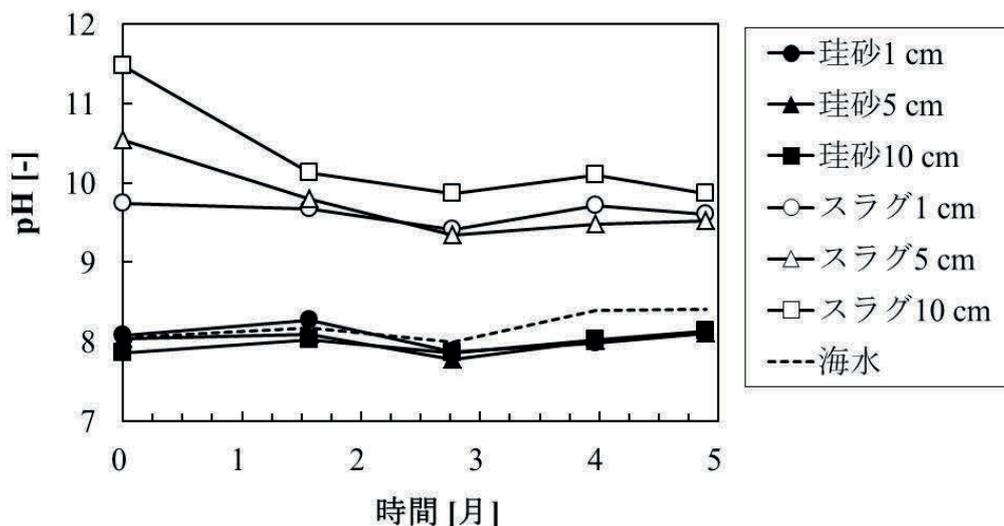


図 6-4 人工干潟間隙水 pH の経時変化

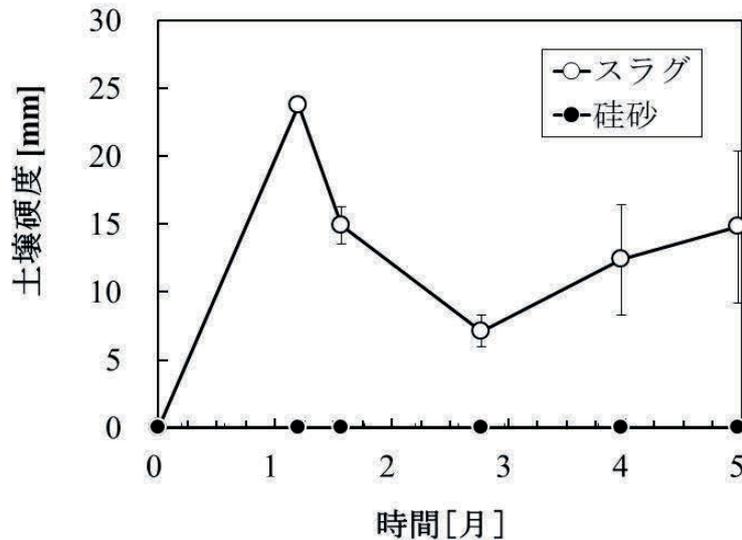


図 6-5 人工干潟の土壌硬度の経時変化

### 6-3-3 マクロベントス

植種時及びその後 3 ヶ月の実験終了時での各系列のマクロベントスの個体数及び構成比を表 6-2 に示す。植種時のマクロベントスの個体数が 533 Ind./m<sup>2</sup>であったのに対し、実験終了時において珪砂系列は 136 Ind./m<sup>2</sup>、脱炭スラグの系列は 1,203 Ind./m<sup>2</sup>であった。このように、スラグ系列では総個体数は維持されていたことから、炭酸化した脱炭スラグに浚渫土を添加した混合材を用いて造成した人工干潟は、マクロベントスの生息基盤となりうるということが認められた。

一方、実験終了時の種構成を見ると、両系列共に二枚貝が最も多く、珪砂系列では 71%、スラグ系列では 98%を占めた(表 6-2)。また、表 6-2 に示すように両系列の二枚貝のうち大部分がホトトギスガイであり、スラグ系列でのホトトギスガイの個体密度は最終的に珪砂の系列の約 15 倍となった。ホトトギスガイは表在性であり物理的に安定した基質を好むため、スラグ系列の比較的高い土壌硬度がより多数の定着の要因になったと推定された。

スラグ系列のホトトギスガイの殻長は植種時に 4~9 mm であり、6 mm が最も多く生息数は約 100 Ind./m<sup>2</sup>であった。その 3 ヶ月後は殻長 3~12 mm に分布しており、最も多い 7, 8 mm の個体は各々約 200 Ind./m<sup>2</sup>となった(図 6-6)。これより、スラグ系列の人工干潟上でのホトトギスガイの成長が示唆された。なお、ホトトギスガイは、水温 11~25℃にて 3 ヶ月で 5~7 mm 程度成長することが報告されており、冬季の本実験(植種後の水温 9~17℃)で認められた殻長の増加は妥当と考えられた(熊谷ら, 2003; 島根県水産技術センター, 2011)。個体数の増加の原因は不明であるが、植種時に小型の個体が計数されていなかった可能性の他に、ホトトギスガイの産卵時期が 11~12 月頃にあることから、導入した海水を経て新たな個体に移入した可能性も考えられた(島根県水産技術センター, 2011)。

一方、両系列において軟甲類が二枚貝に次いで多かったが、実験終了後の珪砂の系列では 36 Ind./m<sup>2</sup> (27%)、スラグの系列では 15 Ind./m<sup>2</sup> (1.3%)であり、珪砂系列の個体数はスラグ系列の約 2 倍となった。両系列の軟甲類の大部分はヨコエビであった(表 6-2)。今回は詳細な種同定を行っていないが、ヨコエビには表在性種と埋在性種が存在しており、スラグ系列の比較的高い pH と土壌硬度が埋在種の定着に不利に働いた可能性もある。一連の結果より、スラグ系列では安定した地盤の生物種構成になっていたと推

察された。

なお、多毛類については植種にもかかわらず両系列の実験終了後に全くあるいはほぼ見られなくなった(表 6-2)。その多くが埋在性である多毛類がスラグ系列のみならず、珪砂系列においても定着しなかった理由は確認できていないが、可能性として、植種時期の海水温度が低く(図 6-1-(b))、多毛類の活性も低かったことが考えられた。この他、シルト含有率が低かったことも一因となった可能性もある。浚渫土と山砂を混合して人工干潟を造成した既往の研究では、シルト含有率 5~10%では二枚貝が優占種となるが、25%では多毛類が優占したことが報告された(Ishii ら, 2008)。本研究でのシルト含有率は 5%であり、多毛類にとって必ずしも好適な条件でなかったと推察された。このように、本実験では脱炭スラグの比較的高い pH や土壌硬度が多毛類の定着に与える影響は評価できなかった。

表 6-2 人工干潟内のマクロベントスの個体数と構成比の変化

分類群和名		植種時	植種3ヶ月後				
			珪砂		スラグ		
		個体数 [Ind./m <sup>2</sup> ]	構成比 [%]	個体数 [Ind./m <sup>2</sup> ]	構成比 [%]	個体数 [Ind./m <sup>2</sup> ]	構成比 [%]
多毛類	多毛類	51	9.5	0	0	3	0.3
二枚貝類	ホトギスガイ	236	44	67	49	1027	85
	その他二枚貝	55	10	30	22	155	13
	計	291	55	97	71	1182	98
軟甲類	ヨコエビ亜目	189	36	27	20	15	1.3
	その他軟甲類	2	0	9	6.7	0	0.0
	計	191	36	36	27	15	1.3
腹足類	腹足類	1	0.2	3	2.2	3	0.3
合計		533		136		1203	

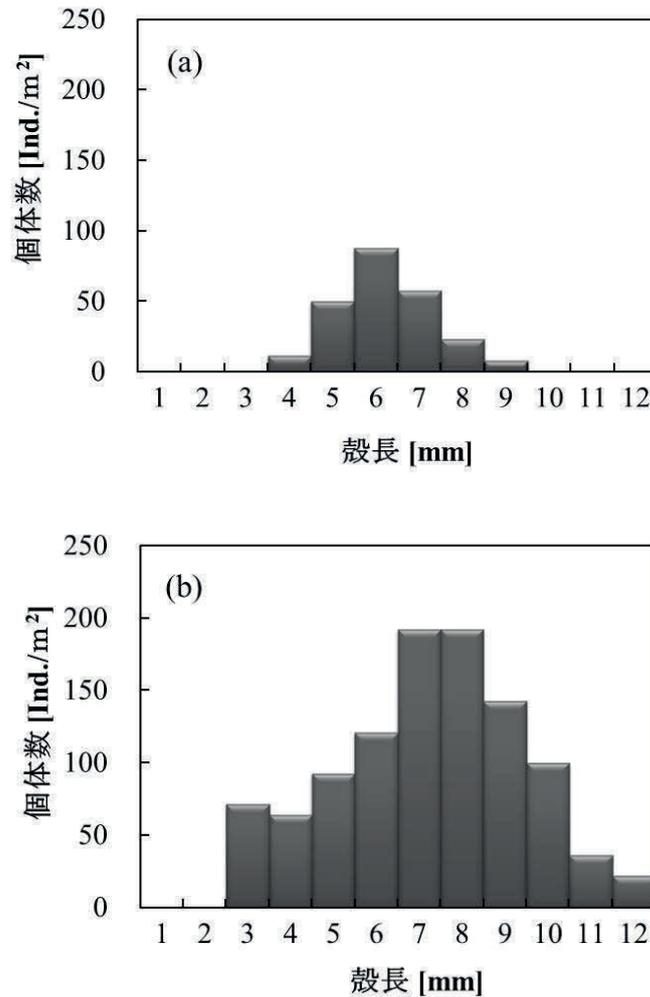


図 6-6 植種時及び植種 3 ヶ月後(実験終了時)でのスラグ系列のホトトギスガイの殻長分布

#### 6-4 結論

本研究では CO<sub>2</sub> を用いて炭酸化処理した脱炭スラグに浚渫土を加えた混合材を用いて人工干潟を造成し、pH の上昇や固化の抑制を評価すると共に底生動物の生残性を調査し、底生動物の生息基盤としての評価を行った。炭酸化処理により、脱炭スラグによる pH 上昇を軽減できた。炭酸化処理した脱炭スラグに浚渫土を加えて造成した人工干潟において、深さ 1 cm での間隙水の pH は実験期間中約 9.5 にて維持された。また、間隙水の pH は土中深くなるほど高くなったが、3 ヶ月以後は 5 cm 以深であっても pH10 前後にて推移した。さらに、炭酸化処理と浚渫土の添加により脱炭スラグの固化も軽減されたが、土壌硬度は 7~15 mm 前後であり、干潟としては比較的硬い地盤となった。一方、炭酸化した脱炭スラグと浚渫土の混合材を用いて造成した人工干潟において、植種したマクロベントスの総個体数は維持されていたことから、この混合材はマクロベントスの生息基盤として機能しうることが示された。なお、実験期間中、主要であった生物種は表在性のホトトギスガイであり、安定した地盤の生物種構成となっていることが推察された。

## 6-5 参考文献

- Ishii, R., Nakano, Y., Nakai, S., Nishijima, W., Okada, M. (2008) Benthic ecosystem development in an artificial tidal flat constructed from dredged spoil, *Marine Pollution Bulletin*, 56, 2059-2066.
- 熊谷博史, 山崎惟義, 渡辺亮一, 藤田健一 (2003) 博多湾におけるホトトギスガイが貧酸素水塊に与える影響, *環境工学研究論文集*, 40, 595-606.
- 宮田康人, 本田秀樹, 藪田和也, 林明夫, 山本民次 (2011) 製鋼スラグ製品を用いた藻場・魚礁マウンドへの生物着生, *土木学会論文集 B3(海洋開発)*, 67, 394-399.
- 西嶋渉 (2013) 製鋼スラグと浚渫土により造成した干潟・藻場生態系内の物質フローと生態系の評価, *平成 25 年度環境研究総合推進費終了成果報告集*, 1F-1102, 1-101.
- Okuda, T., Asaoka, S., Yano, H., Yoshitsugu, K., Nakai, S., Nishijima, W., Sugimoto, K., Matsunami, D., Asaoka, Y., Okada, M. (2014) Chemical behavior of sand alternatives in the marine environment, *Chemosphere*, 111, 164-168.
- Ozlem, C., Carlos, R. N., Encarnacion, R. A., Elsen, J., van Gemert, D., van Balen, K. (2012) Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime, *Journal of Materials Science*, 47, 6151-6165.
- 島根県水産技術センター (2002) 中海におけるホトトギスガイの生態について, *平成 14 年度島根県内水面水産試験場報告*, 82-91.
- 篠崎孝, 羽原浩史, 山本裕規, 明瀬一行, 竹口はや人, 吉武理恵, 土田孝 (2006) 造成干潟における機能発揮要因に関する研究, *海岸工学論文集*, 53, 1026-1030.
- 徳島県県土整備部東部土整備局 (2009) 東環状大橋(仮称)環境モニタリング調査, *平成 19 年度年報*, 3-5, 1-69.
- 鶴谷広一, 中川雅夫, 木曾英滋, 古川恵太 (2005) 鉄鋼スラグの干潟材料への適用性に関する水槽実験, *海岸工学論文集*, 52, 986-990.
- 綿谷慎一, 中野陽一, 今井剛, 中井智司, 西嶋 渉, 岡田光正 (2008) 太田川放水路における汽水干潟生態系に及ぼす増水の影響, *環境工学論文集*, 45, 59-64.

# 第7章

## 総括

## 第7章 総括

無機系産業副産物の海域利用はこれまでも試みられてきたが、無機系産業副産物(脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、一般廃棄物溶融スラグ)を海域に投入した際のアルカリ溶出能や表面組成の変化等、実際に浅場の再生材として使用する際に必要な情報が不足しているため、利用法が限られ、十分な有効利用が行われてこなかった。本論文では、海水中における無機系産業副産物のアルカリ溶出挙動及び物理的安定性を含めた無機系産業副産物の沿岸域の再生材としての評価を行った。

第1章では干潟や藻場の造成のための基礎的な情報について述べた。

第2章ではCaを含有する6つの産業副産物(脱炭スラグ、脱リンスラグ、スラグ固化物、石炭灰造粒物、クリンカアッシュ、一般廃棄物溶融スラグ)を海中でエージングして、海水中におけるアルカリ溶出挙動を及び物理的安定性を調査した。CaOは海水に溶解することでpHの上昇を引き起こすがpH上昇は、産業副産物と海水あるいは底質との様々な化学反応の引き金となるため、産業副産物の海洋環境におけるCaとアルカリの溶出挙動を理解することは重要である。よって、6つの産業副産物から溶出するCaの最大量を定量化し、海水中におけるCaの溶出挙動を調査した。その結果、脱炭スラグ及び脱リンスラグはアルカリ溶出ポテンシャルが高いが、これらのスラグのCa溶出層の深さは粒子表面から0.14~0.3 mmに限られており、粒子中心部のCaまで溶出することは無いことが分かった。一方で、スラグ固化物と石炭灰造粒物は少なくとも粒子表面から3 mm以上の深さまでCa溶出が起こること、エージングにより、細粒化が見られることから海水中における物理的安定性が低かった。

脱炭スラグ及び脱リンスラグのアルカリ溶出が粒子表面のごく表面に限られていた理由として、海中でエージングすることにより、CaOの炭酸化等により難溶性の塩が生成し、粒子内部への海水の透水性が低下した可能性が示あった。よって、予めスラグの炭酸化を行うことで、Ca溶出を抑制できると予想された。以上より、生産量が多く、スラグ固化物や石炭灰造粒物よりも物理的安定性が高く、かつ炭酸化によりアルカリ溶出抑制が可能であると想定される脱炭スラグと脱リンスラグの利用を検討することとした。

第3章では脱炭スラグと脱リンスラグに関して、海水中での固化挙動とその原因を調査した。その結果、3章で用いた脱炭スラグと脱リンスラグは海水を連続通水した場合、共に経時的にせん断強度が上昇し、最終的には天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以上の固さとなることが確認され、これらのスラグを干潟造成材として用いる際は固化の抑制が必要であることが示された。

脱炭スラグでは主にCaCO<sub>3</sub>、脱リンスラグではγ-FeOOHが間隙に析出してスラグ粒子を結着することで固化が起こっていることが明らかとなった。脱炭スラグの固化はMg(OH)<sub>2</sub>の析出、間隙水中へのCaの供給及びpH上昇が全て揃うことで起こることが明らかとなり、CaOの溶出を抑制することは脱炭スラグの固化抑制に効果的であった。脱リンスラグの場合、海水の交換が行われにくい潮下帯に敷設した場合でも、数カ月で海水のpHを著しく上昇させるようなアルカリ溶出は起こらなくなることを示された。また、潮下帯でのエージングにおいて脱リンスラグのせん断強度は一時的に5 kN/m<sup>2</sup>まで上昇するものの、浮泥が堆積してORPが低下する条件下ではその後天然の干潟程度まで低下し、連続通水時のよ

うな固化は起こらないことが示された。

第4章では3章で用いた脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化抑制方法の検討を行った。その結果、脱炭スラグ、脱リンスラグ共に浚渫土添加を行うことで、せん断強度上昇抑制が可能であることが示された。固化の原因がCaの析出であり、アルカリ溶出が特に著しい脱炭スラグに関しては、炭酸化を行うことでアルカリ溶出の低減が可能であることが確認された。炭酸化した脱炭スラグは海水を連続通水してもせん断強度の上昇がほぼ起こらないほど固化が抑制され、炭酸化は脱炭スラグの固化抑制に非常に効果的であることが示された。これより、アルカリ溶出が著しい脱炭スラグも炭酸化処理することで干潟や藻場の造成材として利用できる可能性が示された。固化の原因が酸化鉄の析出であり、アルカリ溶出が脱炭スラグと比較して少ない脱リンスラグは、浚渫土添加を行うことで、海水を連続通水した際のせん断強度が広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)以下となったため、浚渫土を添加することで浅場造成材として利用できる可能性が示された。

第5章では脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟の物理化学的特性と共に一次生産者である藻類及び消費者であるマクロベントスを調査し、底生生物の生息基盤としての評価を行った。脱リンスラグと浚渫土との混合土壌を人工干潟に用いた場合、潮下帯以上に酸化鉄の析出による固化が進行し、最終的なせん断強度は広島県の天然の干潟(3.3 kN/m<sup>2</sup>)の約3倍程度まで上昇することが確認された。人工干潟において潮下帯よりも固化がより進行したがこの原因は、干潮時に土壌表面が空気に晒されることで酸化鉄の析出が促進されたためであると考えられ、潮間帯において脱リンスラグの固化を抑制することは困難であることが示唆された。脱リンスラグ系列の最終的な間隙水pHは、深さ1~5 cmで9程度、10 cmで10以上と天然干潟(pH: 6.9~8.0 広島県の天然干潟)よりも明らかに高かった。

脱リンスラグ系列において、大型藻類は良く成長していたことから大型藻類では、脱リンスラグによる間隙水pH上昇などの成長阻害因子よりも安定した地盤などの成長促進因子の影響がより強いことが示唆された。脱リンスラグ系列において藻類及びマクロベントスの移入が認められたことから脱リンスラグと浚渫土を混合して作成した土壌は生物の生息基盤として機能することが示された。脱リンスラグに浚渫土を混合した土壌を用いて造成した人工干潟において、優占したマクロベントスは表在性種であるブドウガイであった。

第6章ではCO<sub>2</sub>を用いて炭酸化処理した脱炭スラグに浚渫土を混合した土壌で人工干潟を造成し、pHの上昇や固化の抑制を評価すると共に底生動物の生残性を調査し、底生動物の生息基盤としての評価を行った。スラグ系列の間隙水pHは、全ての深さにおいて常に海水よりも高い値となり、pHの上昇を完全に抑制することはできなかったが、未処理の脱炭スラグを海水に浸漬させた際の間隙水のpHは12以上に至ることから、造成した人工干潟においてもpH上昇の軽減が認められた。また、スラグ系列の土壌硬度は実験開始後、一旦23.8 mmまで上昇したものの、その後は、実験終了時まで7~15 mm前後で推移し、上昇していないことから、造成した人工干潟においても炭酸化処理と浚渫土の添加による固化軽減が示唆された。一方、炭酸化を行うことで経時的なせん断強度の上昇がほぼ起こらないまで固化が抑制されたにも関わらず、炭酸化脱炭スラグと浚渫土を用いて造成した人工干潟において、せん断強度の測定が不可能となる程固化が進行した。その理由として、炭酸化後においても、海水中で溶出する準安

定相が残存していた可能性が考えられた。また、1日当たりの海水交換回数が人工干潟・連続通水試験=2:2100と約1000倍と、連続通水試験と比較して人工干潟の海水交換回数が著しく低いことから、連続通水試験では問題とならなかったようなアルカリ溶出でも人工干潟においては間隙水 pH 及び Ca 濃度の上昇を引き起こしたと考えられた。この他、炭酸化装置の大型化により、炭酸化が均一に行われなかった可能性も考えられた。

一方で、炭酸化した脱炭スラグと浚渫土の混合材を用いて造成した人工干潟において、植種したマクロベントスの総個体数は維持されていたことから、この混合材はマクロベントスの生息基盤として機能しうることが示された。

#### 今後の課題

脱炭スラグに関しては、アルカリ溶出による固化を抑制するために、スラグ粒子表面の全ての CaO を最も安定な CaCO<sub>3</sub>相であるカルサイトへと変化させる炭酸化方法の検討を行うことが必要であると考えられる。脱リンスラグに関しては、固化の原因が酸化鉄であり、潮間帯で固化を抑制することは困難であることから、潮下帯条件下における利用を検討することが望ましいと考えられる。加えて、スラグの種類に関わらず、干潟や藻場を造成した際に実際に起こる pH の上昇や固化及び生物の移入・成長を考慮した浚渫土の最適添加量の検討を行うことや、実際の海域に各スラグを主体とした人工干潟や藻場を造成した場合の土壌の物理学的特性(間隙水 pH やせん断強度)及び生物学的特性(マクロベントスや藻類)の追跡及び周辺土壌との比較を行うことにより、製鋼スラグの海砂代替材としての価値がより高められると考えられる。

## 研究業績

学会誌等における誌上発表

原著論文

- 1) Tetsuji Okuda, Satoshi Asaoka, Hitomi Yano, Kouji Yoshitsugu, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Kenji Sugimoto, Daijiro Matsunami, Yorihide Asaoka, Mitsumasa Okada (2014) Chemical behavior of sand alternatives in the marine environment, *Chemosphere*, 111, 164-168. (2章に関連)
  
- 2) Yoshihiro Akiyama, Hitomi Yano, Kyohei Koba, Takahiro Katayama, Satoshi Asaoka, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Tamiji Yamamoto, Wataru Nishijima, Evaluation of steelmaking slag as basal media for coastal primary producers, *Marine Pollution Bulletin*, 100, 240-248. (5章に関連)
  
- 3) 矢野 ひとみ, 中井 智司, 奥田 哲士, 西嶋 渉 (2015) 炭酸化スラグと浚渫土を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価, *環境科学会誌*, 28, 405-414. (6章に関連)
  
- 4) Hitomi Yano, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Terumi Tanimoto, Satoshi Asaoka, Shinjiro Hayakawa, Satoru Nakashima, Mechanisms of solidification and subsequent embrittlement of dephosphorization slag used in a subtidal zone as an alternative to sea sand and prevention of solidification by adding dredged soil, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 印刷中 (3, 4章に関連)

国際会議(プロシーディングス)

- 5) Hitomi Yano, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima (2015) The mechanisms of solidification of decarburization slag immersed in seawater, *The 24th Korea-Japan Symposium on Water Environment 2015*, 21-25. (3章に関連)

## 謝辞

本研究を進めるにあたりご多用中にも関わらず適切・迅速なアドバイスの提供・サポートをして下さった、西嶋渉教授、中井智司准教授、奥田哲士助教に心から感謝し、厚くお礼申し上げます。

本論文の副査として本論文の内容に関してご意見を下さりました吉田英人教授、長尾正之教授、後藤健彦助教に心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご教示頂いた、広島大学大学院工学研究科の早川慎二郎教授、広島大学自然科学研究支援開発センターの中島覚教授、神戸大学内海域環境教育研究センターの浅岡聡助教、国土技術政策総合研究所沿岸海洋・防災研究部の秋山吉寛研究官に心より感謝申し上げます。

本研究にご協力頂いた、(独)産業技術総合研究所中国センターの谷本照己博士、関係者各位に心より感謝いたします。

本研究において、スラグ試料の薄片を作成して下さった、広島大学ものづくりプラザの石佐古早実技術副統括、EPMAにて薄片の分析をして下さった、広島大学自然科学研究支援開発センターの柴田恭宏技術専門員、XRFにてスラグ試料のガラスビードの分析をして下さった、広島大学理学研究科の早坂康隆准教授に心より感謝いたします。

本論文で用いたスラグを提供して下さった JFE スチール様に感謝いたします。

研究室の生活で多岐にわたりお世話になりました研究室の先輩方や同期の皆様、ならびに環境安全センターの職員の皆様に感謝いたします。

最後に、経済的に厳しい中、辛抱強く最後まで支援してくれた両親に対して感謝したいと思います。