

論文の要旨

題目 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
(Study on application of inorganic by-products as construction materials of shallow sea area)

氏名 矢野 ひとみ

無機系産業副産物の海域利用はこれまでも行われてきたが、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。

よって本論文では、スラグ等の無機系産業副産物を沿岸域の再生に用いる方法を検討するために、海水中における無機系産業副産物のアルカリ溶出挙動の調査を行った。その結果、今回対象とした6つの海砂代替材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。よって脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化挙動及び脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化原因物質を把握した。また、これらの調査より得られた情報を基に、脱炭スラグ及び脱リンスラグの固化抑制方法の検討、脱炭スラグあるいは脱リンスラグと浚渫土との混合土壌を用いて造成した人工干潟の底質環境の評価を行うことを目的として研究を行った。

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つの産業副産物の海域における化学変化を定量化するとともに、海砂代替材から溶出する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0.14~0.3mm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3mm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いことが示された。

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ためである可能性が示された。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、海水を連続通水した場合は脱炭スラグ、脱リンスラグ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/m²)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。

この際、脱炭スラグでは主に CaCO_3 、脱リンスラグでは $\gamma\text{-FeOOH}$ 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)_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が示された。また、潮下帯でのエージングで脱リンスラグのせん断強度は一時的に 5 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^2) 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。

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^2) 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 $1\sim 5 \text{ cm}$ で9程度、 10 cm で10以上と天然干潟 ($\text{pH}: 6.9\sim 8.0$ 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_2 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。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。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 $7\sim 15 \text{ mm}$ 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。一方で、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ためであると考えられた。加えて、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ていることが示された。