

製鋼スラグを活用した海域環境修復技術の開発

宮田 康人¹⁾ 桑山 道弘²⁾ 谷 敷 多穂³⁾
山本 民次^{**} ト部 憲登^{***}

1. はじめに

閉鎖性海域やヘドロが堆積している海域では、水塊の滞留や堆積した有機物分解による貧酸素化などによって、硫酸還元菌の増殖に適した環境が形成され、硫化水素が発生する⁽¹⁾⁽²⁾。硫化水素は毒性が高く、生物の生息を困難にするだけでなく、異臭の主要因となる。

鉄鋼生産に伴い生成する副産物である鉄鋼スラグの一種の製鋼スラグについて、海域環境修復技術に関するいくつかの研究がなされている。製鋼スラグは年間1,500万t程度発生し、道路用、土木用などとして利用されている⁽³⁾が、高炉スラグのように物性や組成を活用した付加価値の高い用途は、充分開発されていなかった。近年、磯やけ対策⁽⁴⁾や閉鎖性海域の底質改善⁽⁵⁾⁽⁶⁾への利用が報告されるようになってきたが、硫化水素生成量が多く、悪臭が問題となるような実海域の底泥を対象とした底質改善に関する検討は十分されていない。

本研究は、製鋼スラグを活用し、悪臭原因となる海底のヘドロから溶出する溶存硫化物を抑制する技術を開発し、海域の環境修復に寄与することを目的とした。第1のステップとして、実験室規模の試験において、硫化水素臭が問題になっている福山内港(広島県福山市)⁽⁷⁾の海域の底泥を用い、製鋼スラグ撒布による硫化物抑制効果の室内実験による基礎検討を実施した。第2のステップとして、実海域において製鋼スラグ実施工試験を行い、効果の検証を行った。

2. 実験室規模の試験

(1) 試験方法

実験装置の模式図を図1に示す。30L容量の水槽に福山

内港から採取した泥(表1)15LにJFEスチール西日本製鉄所産の製鋼スラグ(表2)を3.0L上置きまたは混合し、海水で容器を満たして蓋をした試験体を1水準につき3検体作製した。比較として、泥単体および天然石上置き試験区も設けた。試験体には、ろ過海水を3L/日の流量で通水した。約6ヶ月間、直上水および間隙水についてpH、酸化還元電位、溶存硫化物、および発生ガス中の硫化水素濃度を測定した。

(2) 実験室規模試験の結果

各試験区の直上水および間隙水の硫化物濃度の経時変化を図2に示す。泥単体で平均2~10mgS/Lの硫化物が検知されたが、製鋼スラグ上置きおよび製鋼スラグ混合試験区では、直上水の溶存硫化物濃度が定量限界(0.1mg/L)未満であった。間隙水も泥単体および天然石上置きに比べ低位であった。泥単体試験区の間隙水中溶存硫化物濃度は120日後まで上昇傾向、その後低下した。この理由は明確ではないが

表1 福山内港で採取した泥の性状。(底質調査法による)

	含水比 %	硫化物 mg/g	CODseg mg/g	全窒素 mg/g	全リン mg/g	強熱減量 %
生泥 (採取のまま)	340	2.33	29.0	3.22	1.23	13.4

表2 製鋼スラグの化学成分。(単位 mass%)

全Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	S
17.5	29.3	33.0	6.0	8.7	4.9	3.8	1.2	0.13

* JFEスチール株式会社 スチール研究所 スラグ・耐火物研究部; 1)主任研究員 2)部長 3)スラグ事業推進部主任研究員
** 広島大学大学院; 教授
*** 福山市役所経済環境局; 次長
Restoration Technology of the Sea Environment by Steelmaking Slag; Yasuhito Miyata*, Michihiro Kuwayama*, Kazuho Tanishiki*, Tamiji Yamamoto** and Norito Urabe*** (JFE STEEL Corporation, **Hiroshima University, ***Fukuyama City Hall)
2013年10月31日受理[doi:10.2320/materia.53.29]

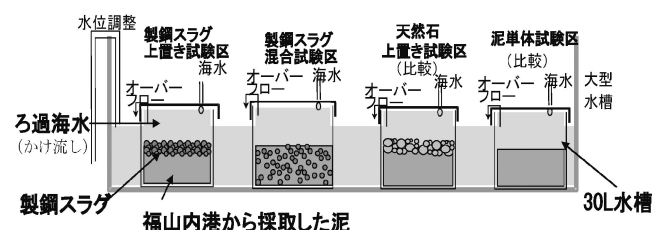


図1 実験装置の模式図。

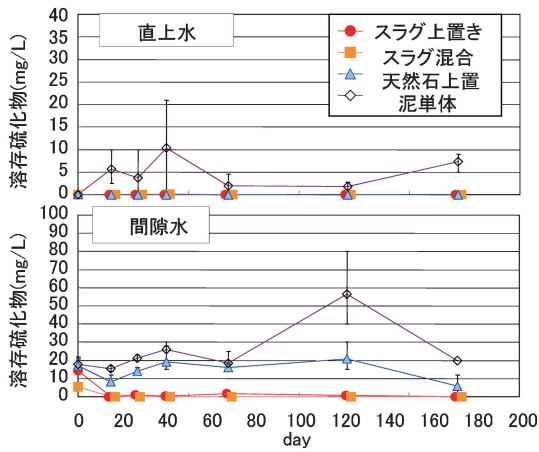


図2 直上水および間隙水の硫化物濃度の経時変化.

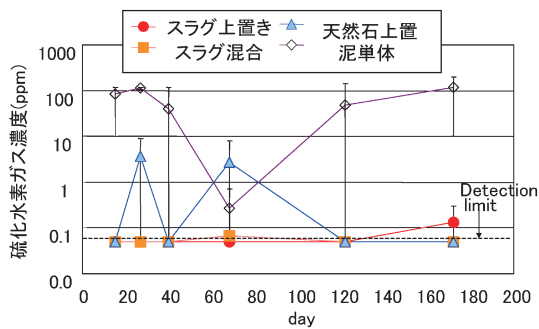


図3 硫化水素ガス濃度の経時変化.

120日以降、季節変動による水温低下により硫酸還元菌による硫化物生成の活性が低下した可能性がある。

図3に、硫化水素ガス濃度の推移を示す。全期間において製鋼スラグ上置きおよび混合の試験区、泥単体および天然石撒布と比較して、硫化水素ガス濃度は低位に抑えられた。

3. 実施工試験

(1) 試験方法

2011年8月に広島県福山市の福山内港の図4に示す24 m × 18 mの区域にて、製鋼スラグ(JFE スチール株式会社西日本製鉄所産)を施工した。施工後、製鋼スラグ施工区および対照区(周囲の非施工部)において、直上水および間隙水についてpH、酸化還元電位、溶存硫化物などを測定した。

(2) 施工後の追跡調査結果

製鋼スラグ施工区および対照区の間隙水の溶存硫化物濃度について、測定結果を図5(上)に示す。調査時期にかかわらず、対照区では150~350 mg S/Lと高濃度の溶存硫化物が検知された。これに対し、製鋼スラグ施工区では全ての時期において溶存硫化物濃度は、ほとんどが検出限界(0.1 mg S/L)以下に抑えられ、硫化物が顕著に抑制されており、抑制効果は施工9.5ヵ月後まで持続していることが確認された。間隙水の酸化還元電位の結果を図5(下)に示す。対照区では調査時期にかかわらず、酸化還元電位は-200 mV前後と低位で還元的であったのに対し、スラグ施工区では-20~

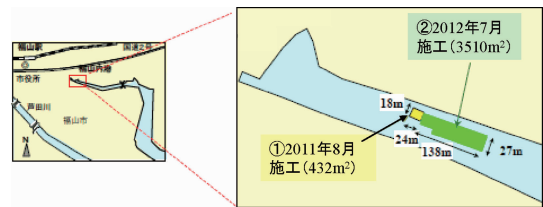


図4 施工計画平面図.

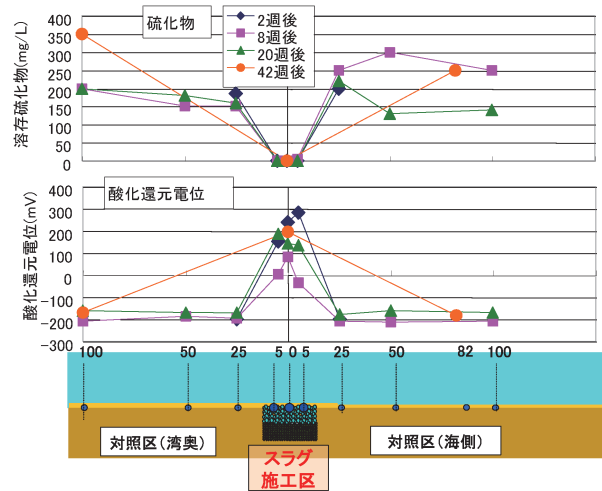


図5 間隙水の溶存硫化物(上)及び酸化還元電位(下).

スピオの棲管(粘液などでつくった管状の巣)が一面に着生

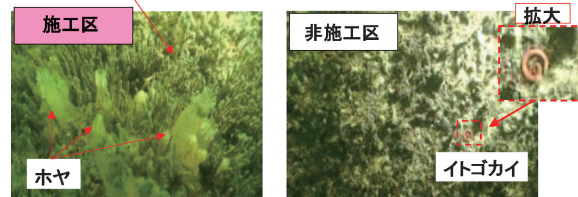


図6 製鋼スラグ施工区(左)と非施工区(右)の水中観察.

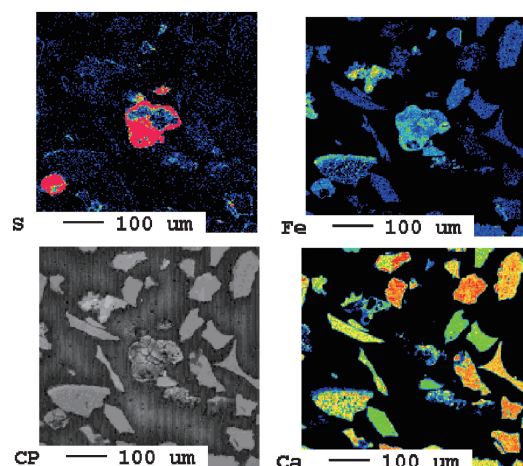


図7 スラグ表面をEPMA法による元素マッピング。(硫化ナトリウム水溶液・製鋼スラグ反応後)⁽⁸⁾

+100 mVと対照区と比較して著しく高位であり、8週を除いて0 mVよりも高く推移した。2週後から8週後にかけて低下傾向が見られたが、冬季(12月)に高くなったことか

ら季節変動の影響も受けていると考えられる。

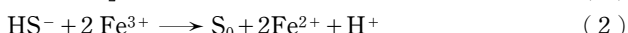
一方、直上水については製鋼スラグ施工区と対照区の差異は認められなかったが、これは干満差などによる海水の移動・混合の影響で差が出にくいと考えられた。

(3) 拡大施工試験の実施と冬季の生物着生

上記の結果が良好であったことを受け、製鋼スラグ施工エリア拡大試験を実施した。施工面積は8倍以上となる3510 m²とした。2012年7月上旬に完工後に追跡調査を行い、拡大した試験エリアにおいても溶存硫化物低減などの底質改善効果が認められた。さらに2013年2月調査において、製鋼スラグ施工エリアの一部において、多数のホヤやスピオなどの底生生物が製鋼スラグ表面に付着していることが確認されたほか、カニなどの甲殻類や稚魚も観察された。一方、施工していない部位は多毛類のイトゴカイがわずかに生息するのみであった(図6)。冬季に海底近くの溶存酸素濃度が増えたこと、および溶存硫化物が抑制された状態に海底が改善されたことにより、表面にて幼生が成長したと推察される。

4. 硫化物抑制メカニズムの検討

海底堆積物からのH₂S生成は、①無酸素状態の泥中で硫酸還元菌などの作用により海水中の硫酸イオン(SO₄²⁻)や有機物中のSから硫化水素が生成し、②海水中に溶存硫化物として溶出することによると考えられる。著者らは、硫化ナトリウム水溶液と製鋼スラグを反応させたあとのスラグ表面をEPMA法による元素マッピングを行った結果、スラグ表面部分で硫黄(S)と鉄(Fe)の分布が良く一致した(図7)⁽⁸⁾。さらに、反応生成物の無反射X線回折分析および放射光分析結果から、下記の式により硫化鉄の生成および単体硫黄の生成が生じたと推定した⁽⁸⁾。



本研究でも、泥中に含まれる硫化物イオンが、製鋼スラグと反応して、間隙水や直上水の硫化物が硫化鉄などの生成により固定または無害化された可能性が考えられる。製鋼スラグの硫化物無害化反応の推定の模式図を図8に示す。

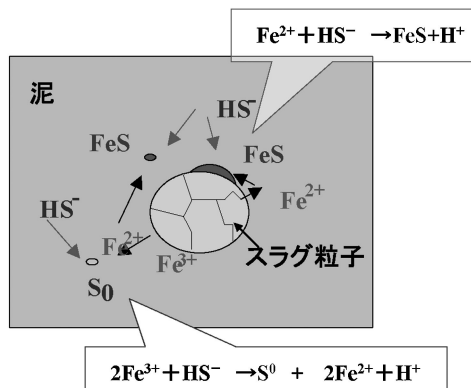


図8 製鋼スラグの硫化物無害化反応の推定の模式図。

5. 本技術の優位性および適用性

(1) 従来技術に対する優位性

上述の結果より、今回開発した技術は、天然材による覆砂などの従来技術に対して以下の優位性をもつと考えられる。

- 天然材を使用せず、浚渫土砂^{しゅんせつ}が発生することも無いため、新たな環境破壊を生じさせない。
- 単に物理的な効果に留まらず、硫化物固定や酸化雰囲気への改質など化学的な効果が認められる。これは、製鋼スラグ中に豊富に含まれる鉄が寄与していると考えられる。
- 冬季の溶存酸素の向上、ホヤなどの生物の着生などの生物生息基盤となりうる。
- 専用設備を必要とせず、既存の製鋼スラグ製造設備が利用できる、経済性に優れた技術である。

以上のように、本技術は従来技術に無く革新性に富んだ海域環境改善技術と考えられる。

(2) 本技術の適用可能な海域

全国には海底にヘドロが堆積した内湾部、飼料や糞などが堆積した養殖場、および東京湾のように航路浚渫などによってできた深堀部が貧酸素水や硫化水素生成の原因となり、青潮を引き起こしているような閉鎖性海域が多く存在する。今後、本技術の適用によりこれらの海域の環境改善が期待できる。

6. おわりに

福山内港の実海域において製鋼スラグ施工試験を行い、製鋼スラグによる硫化物抑制効果などを実証した。施工後2年経過後の現在も効果継続中であるほか、冬季に生物着生が確認された。単に物理的な効果に留まらず、硫化物固定や酸化雰囲気への改質など化学的な効果が認められたが、これは製鋼スラグ中に豊富に含まれる鉄分が寄与によるものと考えられた。これらの結果より、今回開発した技術が、海域環境改善が必要な閉鎖性海域へ適用しうることが示唆された。なお、JFEグループは、特許第3963711号など本技術に関連する特許を多数有している。

文 献

- (1) 寒川 強, 太田一之, 鬼塚正光, 富永 衛: 公害, **22**(1987), 31-39.
- (2) L. S. Hansen and T. H. Blackburn: Mar. Ecol. Prog. Ser., **75** (1991), 283-291.
- (3) 環境資材 鉄鋼スラグ: 鉄鋼スラグ協会編, 東京, (2010).
- (4) E. Kiso, N. Tsutsumi, M. Shibuya and M. Nakagawa: 20th Ocean Engineering Symp., JFOES, JASNAOE, Tokyo, (2008).
- (5) 伊藤一明, 西嶋 渉, 正藤英司, 岡田光正: 水環境学会誌, **20**(1997) 10, 670-673.
- (6) Y. Miyata, Y. Sato, S. Shimizu, K. Oyamada: JFE TECHNICAL REPORT, **13**(2009), 41-45.
- (7) 坪川弘樹, 安田訓啓, 福江正治: 第9回海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム, (2010), 13-18.
- (8) 林 明夫, 渡辺哲哉, 金子諒子 他: 鉄と鋼, **17**(2012), 207-214.