

高炉水砕スラグの底質改善効果

EFFECT OF IMPROVEMENT OF SEDIMENT BY GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

宮田 康人¹・沼田 哲始²・豊田 恵聖³

佐藤 義夫⁴・小田 静⁵・岡本 隆⁶

Yasuhito MIYATA, Noriji NUMATA, Yoshimasa TOYOTA
Yoshio SATO, Shizuka ODA and Takashi OKAMOTO

¹工修 NKK基盤技術研究所 (〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1番1号)

²NKK基盤技術研究所 (〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1番1号)

³理博 東海大学 海洋学部長 (〒424-0902 静岡県清水市折戸 3 丁目20番1号)

⁴理博 東海大学 海洋学部 (〒424-0902 静岡県清水市折戸 3 丁目20番1号)

⁵理修 鋼管計測 (株) (〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1番1号)

⁶正会員 工博 NKK基盤技術研究所 (〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1番1号)

Experiments were conducted to assess the application of granulated blast furnace slag to improve the water quality and bottom sediment in coastal sea areas. It measured that pH, COD, DO and H₂S levels in seawaters and observed organisms on the surface and within slag for one year. From our chemical analysis, it was clear that the slag did not influence the chemical compounds of the seawater close to the slag. As for interstitial water in slag, we observed that pH and H₂S levels were slightly high after 4 weeks. However, pH of the interstitial water remained at about 8.5 and H₂S concentration decreased almost to the limit of detection. We also observed that the environment was suitable not only for the creatures which were on the surface of slag but also for benthonic organisms which inhabited within the slag. From these results, it can be seen that granulated blast furnace slag is applicable to the improvement of the bottom sediment.

Key Words : granulated blast furnace slag, bottom sediment, pH, COD, DO, H₂S, benthos

1. 緒言

日本国内の沿岸域は、富栄養化が進行し、特に閉鎖性内湾域では、赤潮や青潮の発生など、底泥、河川等からの流入栄養塩に由来する問題を抱えている海域が多く存在する。この対策として小谷ら¹⁾は、下水道整備による河川から流入する栄養塩の減少とあわせて、浚渫などによる底質改善の必要性を指摘している。また、関ら²⁾は、英虞湾の真珠養殖筏下部に石灰を散布し、底層水のリン酸塩の低下と硫酸還元抑制を確認している。さらに、赤井ら³⁾および細川ら⁴⁾は、それぞれ人工環礁を構成する雑石と水路の底部に敷きつめた礫について、それらに付着する生物が海水中的SSおよびCODを減少させると報告している。

高炉水砕スラグは、鉄鋼生産に伴って発生する副産物である。高炉水砕スラグの底質改善性に関し

て、YAMADAら⁵⁾は、底泥上に高炉水砕スラグを散布したカラム実験において、直上海水中のリン酸塩濃度が低下したことを報告している。また、高炉水砕スラグは、ガラス質であるため、製鋼スラグや消石灰に比べ、Ca²⁺の溶出速度が小さく、海水のpH上昇、Mg(OH)₂の生成などの二次的な影響が小さく、底質改善材の適性を有するものと考えられる。沼田ら⁶⁾は、高炉水砕スラグを実海域に施工し、施工から1ヶ月間、海水との反応について検討し、高炉水砕スラグが周辺海水のpHに与える影響が認められなかったことを報告している。

本研究において筆者らは、実海域の海底に底質改善材として高炉水砕スラグを施工する実験を行い、周辺海水の水質への影響および生物の生息について、1年間にわたり調査した。本調査結果に基づき、沿岸海域における高炉水砕スラグ利用の可能性を検討した。

2. 実験方法

(1) 高炉水砕スラグ

実験は、NKK京浜製鉄所産の高炉水砕スラグ（以下スラグ）を用いて実施した。実験に用いたスラグの外観および化学組成を、それぞれ図-1 および表-1に示す。スラグは、CaO、SiO₂およびAl₂O₃を主成分とするガラス質の砂粒状の固体である。

また、スラグは高アルカリ水に接触すると、ガラスを構成している網目構造体のSiO₂の鎖状結合が切断され、網目構造内に取り込まれていた成分が溶出する性質を有する。Ca元素も網目構造体に取り込まれている成分の1つであり、SiO₂の鎖状結合の切断に伴い溶出する。この性質は、スラグ表面から溶出したCa²⁺により溶液のpHが上昇することによっても生じる。

(2) 実験海域

実験海域には、清水港奥部に位置する東海大学臨海試験場前の海域（図-2のハッチングして示す水域）を選定した。実験海域は、貯木場入り口が狭くなっているため、外海水と貯木場内海水の交換が少ない場所で、実験地点の流速は5.0cm/s以下⁷⁾と非常に小さい。また、実験海域の海底面は平坦で、平均水深が3.5mである。

(3) 高炉水砕スラグの施工および試料採取方法

本実験は、1999年1月より開始した。図-3にスラグ施工の概略を示す。採水用のタイゴンチューブなどを取り付けたポリプロピレン製の容器（内容積420L）を海底に施工し、その中にスラグを入れ、平坦にならした。容器は、底質と同様の海水交換が再現できるように、予め側面および底面に約2mmφの小孔を無数に開けた。海水試料は、スラグ施工容器の南北方向に2cmおよび50cmの位置の海水と、スラグ上方向0cm（スラグ直上水）、10cmの位置の海水およびスラグ表面より30cmの位置のスラグ間隙水を採取した。実験海域の水質の標準として、スラグを入れた容器から4m離れた地点の底層水（以下底層水）を採取した。また、良質な天然砂底質材と比較するため、1999年4月より、実験場所近郊の海岸より採取した海砂を、スラグ容器と同様に予め無数の小孔を開けたポリプロピレン製容器（内容積90L）に入れ、海底に施工した。海砂の試験区は、海砂直上水および間隙水（砂表面より30cmの位置）を採取した。さらに1999年6月より、海底面より30cmの位置の底質間隙水の採取も開始した。

海水試料の採取は、外径5mmφ、内径3mmφのタイゴンチューブをペリスターポンプ（アート（株）製SJ-1220）に連結して行った。

採取した海水試料は、pH、H₂S、CODおよびDOについて測定を行った。このうちH₂Sは検知管で、

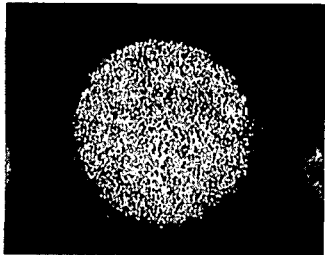


図-1 高炉スラグの外観

表-1 実験に用いた高炉水砕スラグの化学組成 (wt%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	S	Fe
42.3	34.3	14.7	7.62	0.97	0.30	1.03	0.38

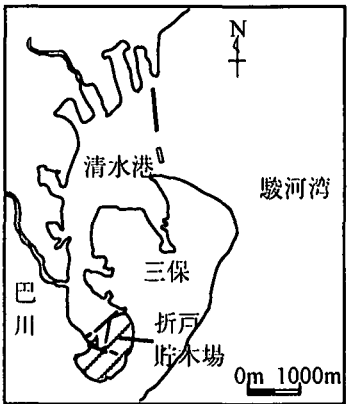


図-2 静岡県清水市の実験海域（図中斜線部）

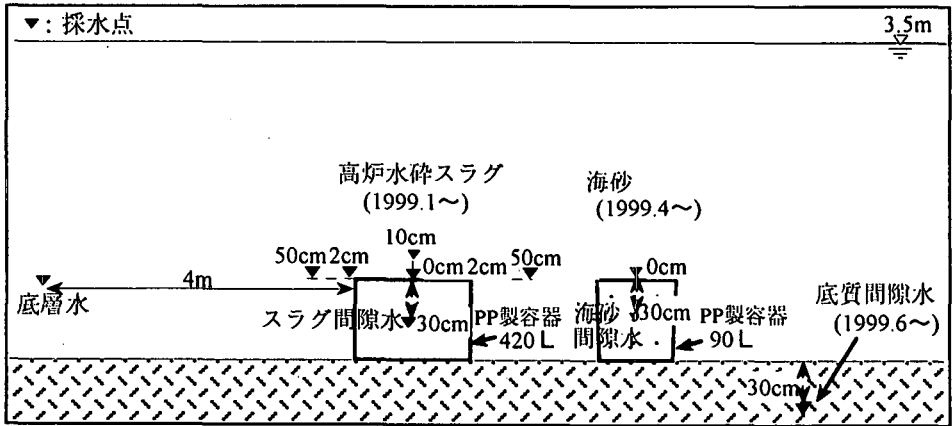


図-3 スラグ施工の概略

他の項目については、常法により測定した。なお、以後本文中では、スラグから0cmおよび2cmの位置の海水を「近傍海水」、これよりもスラグ施工容器から離れた位置の海水を「周辺海水」として記述する。

スラグ表面の生物着生は、ダイバーによる水中観察により調査した。スラグ内部の生物着生については、施工50週後に、水砕スラグ、海砂および実験海域の底質（底泥）のコアサンプル（内径80mmφ×高さ約180mm）を採取し、それらの中に生息する底生生物種の同定、個体数および底生生物の湿重量の計測を行った。

3. 結果

(1) 水質の経時変化

図-4の(a)~(d)に各時期の海水のpH、H₂S、CODおよびDOの測定結果を示した。

a)pH

スラグの近傍海水および周辺海水のpHは、いずれも各測定時期毎に変動が認められたが、各測定時期毎の比較では、底層水との有意な差は認められなかった。

スラグ間隙水のpHは、施工後上昇し、4週後に9.6を示した。しかし、それ以降は8.5~8.6と底層水のpHの7.9~8.3よりもやや高い値で推移した。海砂間隙水のpHは約7.5~8.0、底質間隙水のpHは約7.7

~8.2と底層水に比べて低い値で推移した。

b)H₂S

周辺海水のH₂Sは、7月(25週後)まで、全ての測定点で検出限界(0.01ppm)以下であった。また、8月(30週後)においては、底層水で0.47ppmのH₂Sが検出されたのに対し、スラグ近傍海水および周辺海水では、直上水(上方向0cm)で0.06ppmのH₂Sが検出されたほかはいずれも検出限界以下であった。

スラグ間隙水のH₂Sは、4週後において9.4ppmの値が検出された。しかし、それ以降は8月を除き、スラグ間隙水のH₂Sは、全て検出限界以下であった。一方、海砂間隙水のH₂Sは、7月に0.06ppm、8月に0.25ppmの値が検出され、スラグ間隙水よりも高い値を示した。底質間隙水のH₂Sは、8月および9月にともに約15ppm、11月に5ppm、1月に2ppmの値が検出され、スラグ間隙水を大きく上回った。

c)COD

スラグの近傍海水および周辺海水のCODは、pH同様に底層水との有意な差は認められなかった。スラグ間隙水のCODは、H₂Sの検出された施工4週後において9~13ppmと高い値であった。しかし、夏季の7月~9月には底質間隙水中のCODが9~12ppmであるのに対し、スラグ間隙水中のCODは2~4ppmと低い値であった。

d)DO

スラグの近傍海水および周辺海水のDOは、底層

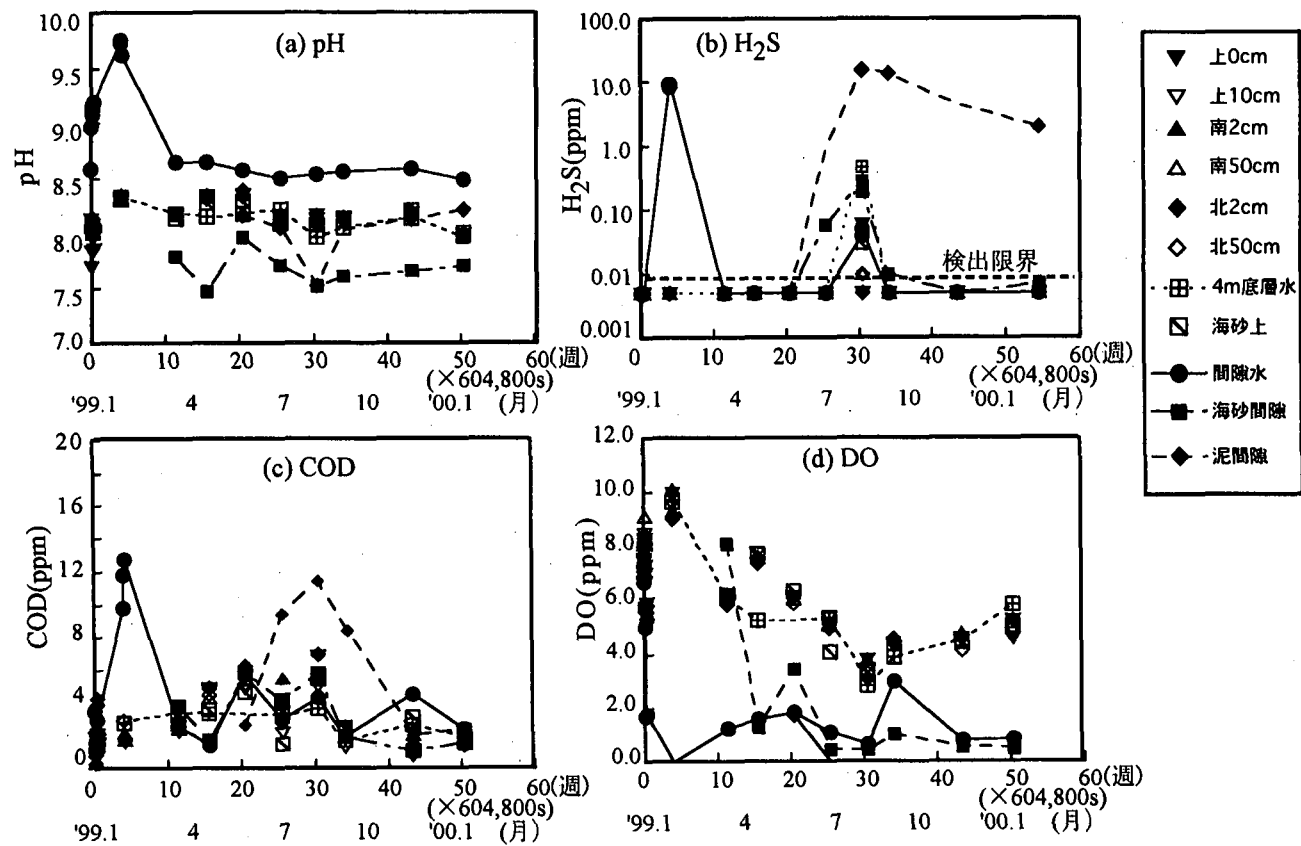


図-4 pH、H₂S、COD およびDO の測定結果

水との有意な差は認められなかった。
 スラグ間隙水のDOは、施工後減少し、施工4週後のH₂S検出時に無酸素となったが、それ以降は約0.7～3ppmで推移した。海砂間隙水および底質間隙水中のDOは、施工(4月)以降減少し、夏季には無酸素状態が継続した。

(2)スラグ表面および内部の生物着生

図-5の(a)～(f)に、水砕スラグの施工後のスラグ表面を示す。施工10時間後のスラグ表面にエビが観察された(図-5(a))。以降、ハゼ類(図-5(e))、カニ類(図-5(f))などの生息が確認された。珪藻類は、スラグ施工4週後、7週後と時間経過に伴い増殖する傾向が認められ、7週後には緑藻類(図-5(c))の着生も観察された。また、施工11週後には、スラグ表面一面にゴカイの棲管が認められた(図-5(d))。それ以降におけるスラグ表面は、珪藻とゴカイの棲管が一面を覆う状態が継続した。

表-2に、2000年1月(スラグ施工50週後)に採取した水砕スラグ、海砂および底泥のコアサンプル中の底生生物について、種の同定結果、個体数および湿重量結果を示す。スラグサンプルから、軟体動物であるアサリ(*Ruditapes philippinarum*)などの貝類、および環形動物であるミズヒキゴカイ(*Cirriformia tentaculata*)などのゴカイ類などの生物が同定された。スラグサンプルの同定種数は12種類で、その湿重量合計が0.66g/50cm²と、海砂と同等以上で、底泥の湿重量合計の0.07g/50cm²を大きく上回った。

4. 考察

(1) 周辺海水の水質

実験期間中の周辺海水の水質は、測定時期毎に変動が認められる。この変動の原因は、季節的な変化に加え、観測日の気象条件、基礎生産量などであると考えられる。例えば、5月にCODは高くなったが、目視観察において調査水域全体が緑色になって

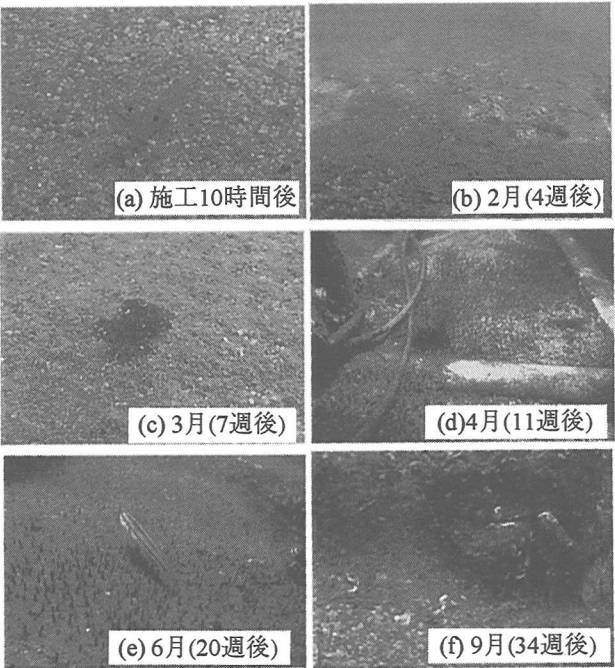


図-5 スラグ表面の外観

表-2 コアサンプリング中底生生物の同定結果 (採取面積：50cm²)

	水砕スラグ		海砂		底質	
	個体数	湿重量 (g/50cm ²)	個体数	湿重量 (g/50cm ²)	個体数	湿重量 (g/50cm ²)
<i>Stenothyra edogawaensis</i>			7	0.02		
<i>Musculista senhousia</i>	2	0.01				
<i>Ruditapes philippinarum</i>	4	0.09	1	0.03		
<i>Theola fragilis</i>			1	0.01	2	0.02
<i>Gyptis</i> sp.						
<i>Ceratonereis erythraeensis</i>	4	0.17	1	0.01		
<i>Neanthes caudata</i>	1	<0.01	1	0.01		
<i>Marphysa</i> sp.	1	0.06				
<i>Schistomeringos japonica</i>	22	0.06	3	0.02		
<i>Lumbrineris longifolia</i>					3	0.02
<i>Naineris laevigata</i>	4	0.02	3	0.03		
<i>Scolecopsis (Parascolelepis) texana</i>					1	0.01
<i>Polydora websteri</i>	1	<0.01			1	0.01
<i>Prionospio (Minuspio) pulchra</i>						
<i>Cirriformia tentaculata</i>	9	0.10	13	0.39		
<i>Tharyx</i> sp.	2	0.03				
<i>Mediomastus</i> sp.	1	0.01				
<i>Terebella ehrenbergi</i>	1	0.11				
<i>Thelepus setosus</i>			1	0.08		
<i>Potamilla</i> sp.			1	0.01		
<i>Aoroides</i> sp.					4	0.01
合計	52	0.66	32	0.61	11	0.07
出現種数	12		10		5	

いたことから、植物プランクトンの大増殖がその要因であると推察される。また、夏季に底層水のDOが極小値を示したことは、夏季に表面の海水温が上昇するため海水が成層し、底層水が貧酸素化したためである。その結果、実験海域の底層が還元的な環境であったことがわかる。

(2) pHの挙動

スラグ近傍海水のpHは、各測定時期毎の比較で、周辺海水との有意な差は認められなかった。同じ時期（冬季）に製鋼スラグを海域に施工した実験では、初期に近傍海水のpHが8.6まで上昇することが報告されている⁷⁾。今回の実験において、実験地点の流速が非常に小さいにもかかわらず、施工直後より近傍海水のpHには変化が認められなかった。これは、水砕スラグからの Ca^{2+} の溶出速度が、近傍海水のpHを変化させるほど大きくなかったことに起因すると考えられる。このことより、水砕スラグは周囲に与えるpHの影響が、施工直後を含め非常に小さいことが示された。

一方、スラグ間隙水のpHは、スラグ施工4週後に最大9.6を示したが、これは、スラグからの Ca^{2+} の溶出に起因するものと考えられる。しかし、11週後以降は、8.5～8.6に保たれた。この理由として、1)施工初期に Ca^{2+} が溶出したことにより、スラグ表面のCa元素が減少したこと、2)スラグ間隙水が周辺海水と交換したこと、3)海水交換により、スラグ間隙水のpHが低下し、 SiO_2 の鎖状結合が切断され難くなり、 Ca^{2+} の溶出速度が低下したことなどが考えられる。

(3) H_2S の挙動

スラグ間隙水中の H_2S 濃度は、施工4週後に最大9.4ppmを示した。この時期のpHは9.6と高く、硫酸還元菌の活性が抑制される状態である²⁾。したがって、スラグ表面の海水への溶解に伴い、スラグ中のS成分が溶出して H_2S が生成したものと考えられる。しかし、施工11週後以降は、スラグ間隙水から H_2S はほとんど検出されず、より還元的な環境となる夏季においても、海砂および底質間隙水中の H_2S 濃度よりも非常に低かった。この理由は、1)pHが8.5程度に保たれることにより、スラグの溶解が減少したため、スラグ中のS成分がほとんど溶出しなかったこと、2)硫酸還元菌の活性が抑えられ²⁾、 H_2S の発生が抑制されたこと、3)スラグ中に含有されるFe成分およびCa成分により底泥から溶出する硫化物イオンが吸着されたことが考えられる。これは、スラグが、天然の砂よりも H_2S 発生抑制効果が大きく、底質改善材に適することを示している。

スラグ近傍海水および周辺海水の H_2S 濃度は、施工直後から春季にかけて、検出限界以下であった。これは、スラグ間隙水の周囲への影響が非常

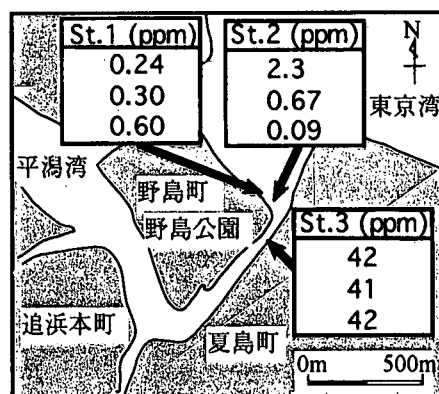


図-6 一般海域における H_2S 測定結果
(横浜市野島町)

に小さいか、または周囲に拡散した H_2S が速やかに酸化され、 $\text{S}(0)$ あるいは SO_4^{2-} となるためと考えられる。夏季において、底層水の H_2S は、スラグ近傍海水および周辺海水よりも高く検出された。底層水は、海水成層期であるため、底泥中および海水-底泥境界層にて発生した H_2S の影響を受けたと考えられる。これに対し、スラグ近傍海水の H_2S 濃度は低かった。これは、スラグ間隙水および海水-スラグ境界層において H_2S 発生が抑制されたこと、および底泥から溶出する硫化物イオンがスラグ中の成分に吸着されたことに起因すると考えられる。このことは、スラグによる底質改善効果が、近傍海水の水質改善にも効果的であることを示唆しているとも考えられる。

(4) 一般海域にて発生する H_2S との比較

本実験において検出された H_2S 濃度と、一般海域の底質間隙水中の H_2S 濃度を比較検討するため、一般海域の底質間隙水の H_2S 濃度を調査した。平潟湾（神奈川県横浜市）の干潟を調査場所として選び、底質間隙水中の H_2S 検出量の測定を実施した。間隙水は、採水用のタイゴンチューブを取り付けた約20mmφの鋼管を底質に差し込み、底質表面から約30cmの位置で採取した。図-6に、同湾内の採取場所、および測定値を示す。砂質域のSt.1およびSt.2における H_2S 濃度は約0.1～2ppmと、本実験における海砂間隙水と同レベルであった。有機汚泥の堆積したSt.3では41～42ppmと、本実験における底質間隙水よりも約3倍高い値であった。この結果より、本実験海域の底質間隙水と同レベルの H_2S が、一般海域の底質間隙水からも発生することが明らかとなった。このことは、スラグを一般海域に施工した場合においても、本実験で認められたスラグによる H_2S 発生抑制効果が再現し得ることを示すものである。

(5) CODおよびDOの挙動

スラグ間隙水中では、4週後にCODが時間とともに増加し、DOが低下した。これは、スラグからの

S²⁻の溶出によりDOが消費され、さらに過剰分のS²⁻がCODを高くしているものと考えられる。

夏季において、スラグ間隙水は、海砂および底質間隙水と比較して、CODが最も低く、DOが最も高かった。これは、H₂Sの発生が抑制されることによってCODが増加せず、その結果DOの消費が抑えられたと考えられる。このことから、CODおよびDOに関しても、スラグによるH₂Sの発生抑制効果に起因する底質改善効果が示唆された。

(6)スラグ内部における生物の生息

スラグ間隙水は、夏季において海砂間隙水および底質間隙水と比較してH₂SおよびCODが低く、かつDOが高い。これらの成分から見ると、スラグは底生生物の生息環境として好ましい。しかし、pHが8.5～8.6程度と一般海域の底質と比較して高いこと、および一時的にpHが9を超えたことによりスラグが固結すること、などの生物の生息への影響が懸念された。しかし、スラグ内部は、固結が生じておらず、一般の底質に生息する底生生物が確認された。これらの同定された生物は、種数および重量が海砂と同等で、実験海域の底泥を大きく上回った。

北森⁸⁾は、三河湾内の底生生物と底質の関係について調査し、底質の粒径が大きいほど底生生物の種類数が増加することを報告している。水砕スラグの粒度分布が海砂に近く、本実験海域の底泥よりも粗いことが生物種類数が底泥を上回った一因として考えられる。

これらのことは、生物の生息に対して上記の懸念事項がほとんど問題とならず、むしろスラグは多様な底生生物の生息域として良好な環境をもたらす材料であることを示すものである。

5. 結論

高炉水砕スラグの沿岸海域の底質改善効果に関する基礎的研究として、実海域の海底に高炉水砕スラグを施工し、1年間にわたりスラグ間隙水、スラグ周辺海水などのpH、H₂S、CODおよびDOの変化および生物の生息について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 7月～9月の夏季成層期にH₂Sの発生が抑制され、スラグによる底質改善効果が認められた。この理由として、硫酸還元菌の活性が抑制されたこと、およびスラグ中のCa成分やFe成分により底泥から溶出する硫化物イオンが吸着されたことが考えられる。また、スラグ間隙水は海砂間隙水および底質間隙水と比べてCODが低く、DOが高くなり、CODおよびDOに対する底質改善効果も示唆された。
- (2) スラグ間隙水において初期（施工4週後）に、スラグ溶出成分に由来するpH上昇およびH₂S発生が認められた。しかし、長期的にはpH、H₂Sともに低下し、pHは約8.5で推移した。さらにH₂Sも

ほとんど検出されなかった。

- (3) スラグ近傍海水および周辺海水では、高炉水砕スラグに起因するpH、CODおよびDOの化学成分の変化は認められず、高炉水砕スラグが周囲の化学成分にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。H₂Sについては、夏季にスラグ近傍海水および周辺海水において実験海域の底層水よりもH₂S濃度が低下したことより、スラグの底質改善効果による底層水へのH₂Sの溶出を抑制する効果が示唆された。
- (4) 高炉水砕スラグ表面には、付着珪藻類、緑藻類、エビ類、カニ類およびハゼ類などが観察された。スラグ内部にも貝類、ゴカイ類など、一般の底質に生息する底生生物が同定された。さらに、底生生物の種数、合計湿重量が海砂と同等で、実験海域の底泥を大きく上回り、スラグの生物生息域としての好適性が示された。
- (5) 高炉水砕スラグは、H₂Sの発生抑制効果、生物環境としての適性の観点から、閉鎖性内湾などH₂Sの発生に伴う環境汚染が進行した水域において、底質改善材としての適用可能性を有することが示唆された。

謝辞：本研究を進めるにあたり、実験場所を提供して下さった東海大学船舶管理課の職員の方々および分析試料の処理や測定にあたり、器材等を惜しみなく援助して下さった海洋学部煙山政夫氏に厚く御礼申し上げます。また、スラグの施工や水中観察に関し、（株）鉄組潜水工業所のダイバーの方々に多大なご協力を戴きました。さらに（株）芙蓉海洋開発三輪竜一氏にも実験に多大な御協力とご助言を戴きました。記して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 小谷 拓：海域環境の改善，港湾，67，pp.36-40，1990.
- 2) 関 政夫，河合 博：昭和57年英虞湾真珠養殖漁場改良事業効果調査，三重県浜島水産試験場年報，1982，pp.28-44，1984.
- 3) 赤井一昭，上田伸三他：付着生物による海水浄化の研究，海洋開発論文集，8，pp.409-413，1992.
- 4) 細川恭史：生物膜を利用した汚濁海水の浄化法，ヘドロ，No.56，pp.4-9，1993.
- 5) H.YAMADA,M.KAYAMA,K.SAITO,and M.HARA: SUPPRESSION OF PHOSPHATE LIBERATION FROM SEDIMENT BY USING IRON SLAG,Wat.Res.: 21, No.3, pp.325-333,1987.
- 6) 沼田哲始,宮田康人,小田 静,豊田恵聖,佐藤義夫: 高炉水砕スラグの海底設置実験結果,日本海水学会第50年会要旨集,pp.47-48,1999.
- 7) 沼田哲始,宮田康人,豊田恵聖,佐藤義夫,小田 静: 製鋼スラグの底質改善への適用性(第1報),日本海水学会誌,53,No.4,pp.283-293,1999.
- 8) 北森良之介: 内湾の環境科学 下(西條八束 編),pp.93-115,培風館,1984.