

高炉スラグと人工ゼオライトを原料とした 窒素, リン同時吸着可能な多孔質担体の 覆砂機能に関する研究

CAPABILITY OF NEW POROUS CARRIER MADE FROM BLAST FURNACE
SLAG AND SYNTHESIZED ZEOLITE AS A SAND CAPPING MATERIAL

上月康則¹・河野悠大²・大森稔寛³・竹田将人³・村上仁士⁴
Yasunori KOZUKI, Yuki KOHNO, Toshihiro OHMORI, Masato TAKEDA
and Hitoshi MURAKAMI

¹正会員 博(工) 徳島大学大学院助教授 工学研究科エコシステム工学専攻
(〒770-8506 徳島市南常三島町2-1)

²正会員 修(工) 中外炉工業株式会社 (〒550-0003 大阪市西区京町堀2-4-7)

³学生会員 徳島大学大学院工学研究科エコシステム工学専攻 (〒770-8506 徳島市南常三島町2-1)

⁴フェロー 工博 徳島大学大学院教授 工学研究科エコシステム工学専攻

This present study assesses the potential of New Porous Carrier (NPC) utilization for a sand capping material on the sediment. NPC made from industrial solid wastes such as blast furnace slag and zeolite synthesized from fly ash was very selective towards phosphate and ammonium in seawater. Laboratory experiments were run using NPC and sand as a capping material. Though NPC consumed a dissolved oxygen, 2.2 mgO₂/g and increased pH to 8.7, these effects came to an end within a short period and had little influence on the sea environment. The phosphate from the sediment was intensively released on an anaerobic condition. The released phosphate was observed in case of using sand as a capping material, but that was perfectly suppressed in case of NPC covering on the sediment. The denitrification process was not retarded by NPC. These results show that NPC is superior to sand as a capping material.

Key Words : Porous Carrier, sand capping, nutrients, dissolution, blast furnace slag, zeolite

1. 緒論

従来より, 富栄養化対策として覆砂が行われてきた。これは清浄な砂や粘性土を被せ, 底質からの窒素やリンなどの栄養塩の溶出を抑える方法であるが, 材料となる砂の確保が容易ではなくなりつつあり, 新しい代替材料の開発が望まれている。

その一方で, 鉄精製の副産物であるスラグの一つ, 高炉スラグはわが国では年間2,349万トン産出され, 火力発電所から産出される石炭灰も年間690万トンあり, 再資源化が緊急の課題となっている。これらの産業副産物を覆砂材料などの環境改善材料の資源とみなすことができれば, 富栄養化や産業副産物利用の分野における問題を解消する手がかりとなるかもしれない。例えば, 既にスラグを利用した底質改善の試みは二, 三の検討事例^{1) 2)}があり, またゼオライトに転化した石炭灰を用いた淡水域での底質改善事例もある³⁾。

著者らは, これら高炉スラグとゼオライトに転化した石炭灰の2つの材料をもとに, 新しい多孔質担体を作製しており, 基本的な強度特性, 空隙率やイオン吸着能などについては既に検討している^{4) 5) 6)}。高炉スラグはリン酸態リンを, ゼオライトはアンモニア性窒素を吸着することが知られているが, 両材料を含有した本担体は水中の窒素, リンを同時に吸着する。また吸着量は空隙率に比例して大きくなる。本研究ではこの担体の覆砂材料としての適用性を明らかにすることを目的に, 底泥からの栄養塩溶出実験を行った。

2. 実験方法

(1) 多孔質担体の作製方法

高炉スラグ微粉末7gと石炭灰を転化させた粉状Fe型人工ゼオライト3gを混和させたものを, 水熱ホットプレス法によって多孔質担体を作製した。加圧時

の圧力と温度を調整することにより、担体の空隙率が40%となるように多孔質化させている。これを粒径2~3mm程度に粉碎したものを覆砂材料とした。各材料の主な化学成分を表-1、表-2に示す。また重金属の溶出実験から本担体の安全性については確認済みである⁵⁾。

表-1 高炉スラグの主な化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	SO ₃
組成%	33.9	13.5	43.5	0.2	0.2

表-2 人工ゼオライトの主な化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO
組成%	39.2	22.5	1.4	4.5	0.7
K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	T-Fe	C
1.2	0.1	1.2	0.3	13.1	9.2

(2) 担体による酸素消費実験

容量100mLのBOD瓶に、酸素を飽和させた人工海水と砂状にした担体1gを入れ、25℃の環境下で保存し、2日ごとにD0とpHを測定し、その都度海水を全て入れ替え、担体による酸素消費量を求めた。

(3) 底泥からの栄養塩溶出実験

内径44mm、高さ50cmの塩ビパイプに底泥を20cm、多孔質担体を厚さ2cmとなるようにした後に、海水を400mL入れ、25℃、暗条件で行った⁷⁾。実験は覆砂を要する環境では溶存酸素が低下し、それが原因でリン溶出などの現象が生じることに着目し、やや嫌氣的なD0約4mg/L（以下、微嫌気条件）と無酸素D00.1mg/L以下（以下、無酸素条件）の異なる溶存酸素の条件下で行った。なお多孔質担体を用いた系（以下、担体系）の他に、覆砂材料に砂を用いたもの（以下、砂系）と、何も覆砂しない系（以下、コントロール系）を対照系として用意した。いずれの系でも、用いた底泥は河口の堆積泥を2mmふるいで夾雑物を除いた。砂（花崗岩）は担体と同様の粒度に揃えて実験に供した。海水は1μmのろ紙でろ過した後を用いた。

水質は、リン酸態リン、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、pH、D0の測定を行い、その都度海水を全て交換した。

実験は、微嫌気条件で実験系の設置から0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30日後に行った、無酸素条件のものは開始から3日ごとに54日間行った。

(4) 底泥中の栄養塩量

実験前と終了時には底泥の全窒素、全リン含有量と間隙水中のリン酸態リン、アンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の測定を行った。同時に含水率を測定し、底泥中の栄養塩の全量を求めた。

(5) 脱窒速度

脱窒速度に及ぼす覆砂材料の影響について検討し

た。無酸素条件下で実験を行った底泥試料を実験終了時にアセチレン阻害法⁸⁾で脱窒速度を測定した。

3. 結果および考察

(1) pH、D0に及ぼす担体の影響

a) pH

2日ごとに海水を交換しつつ測定したpH値を図-1に示す。海水のみを入れた系でもpHは一定ではないが、これは交換海水を実験開始時にまとめて採水、保管せず、その都度採水したものをを用いたためである。対して、担体を入れた系では、第一回目の測定時には8.7と増加したが、その後低下し、2週間後、7回ほど海水を交換すると、初期の海水のpH値に近づいた。さらに1ヶ月、14回海水を交換すると、海水よりもpHは約0.2高いもののその増減の傾向は一致しており、担体によるpHの影響は小さくなっていることがわかる。実験では担体1gに対して海水が100mLであったが実際の対海水比は十分に大きいことと、海域では底泥のpHは海水よりもやや低いことを考えると、海域中での担体によるpH増加に伴う生物への長期的な環境影響は無視できると考えられる。なお、担体によるリン吸着量はpH値に比例して大きくなる⁶⁾ために、覆砂をした時に期待されるリン吸着能に及ぼす影響は全くない。

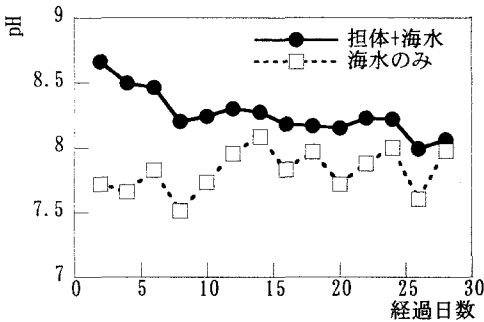


図-1 pHの変化

b) D0消費量

測定ごとに求めたD0減少値から担体の累積酸素消費量を図-2に示す。高炉スラグに含まれるS²⁻の溶出によりD0が消費されることが知られている²⁾。図-2からこの多孔質担体に含まれる高炉スラグからも硫黄が溶出し、D0を消費することがわかる。その後、海水を14回ほど交換し、30日ほど経つと酸素消費は収まり、担体1gあたりの酸素消費量は2.2mgと求めることができた。

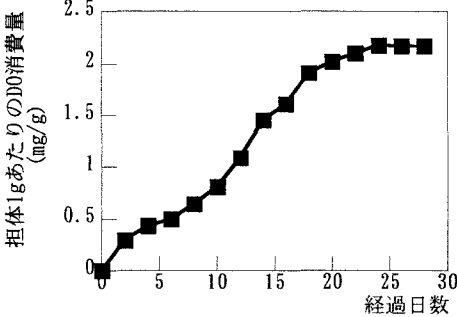


図-2 担体のD0消費量

以上のように、高炉スラグを含む担体はD0を消費するために、覆砂を行う時期によっては貧酸素化を早めたり、長期化、強化させる可能性もある。しかし、D0の十分にある冬期に覆砂を行えば、担体の酸素消費による環境への悪影響を最小限にできると思われる。

(2) 底泥からの窒素溶出

a) 微嫌気条件

微嫌気条件下での溶出実験期間中の硝酸性窒素と亜硝酸性窒素濃度の合計濃度の変化を図-3に、同様にアンモニア性窒素濃度の変化を図-4に示す。

図-3よりコントロール系での窒素濃度は約0.1mgN/Lと他の系より低くかつ安定していたが、覆砂をした系では濃度は高く、かつ変化も大きかった。

交換した海水中の濃度との差から、見かけの硝酸性窒素の平均生成速度を表-3にまとめると、砂系で最も高く、コントロール系ではその3%と小さかった。

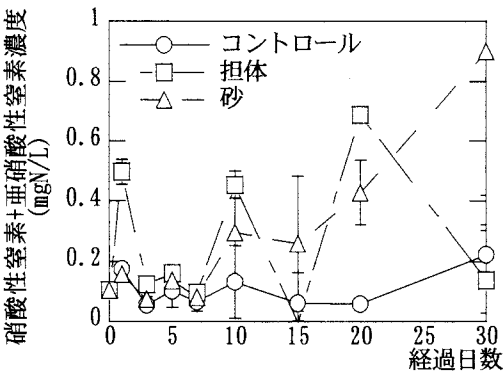


図-3 微嫌気条件下での硝酸性、亜硝酸性窒素濃度

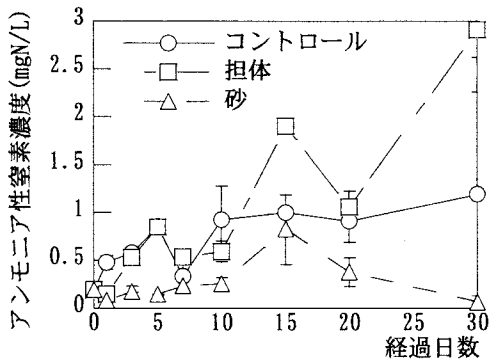


図-4 微嫌気条件下でのアンモニア性窒素濃度

表-3 硝酸性窒素平均生成速度

	生成速度 (mgN/m ² /day)
コントロール系	0.4±0.8
担体系	10.2±14.7
砂系	12.6±3.3

覆砂を行うことによって、材料に用いた砂の間隙水中の硝化作用が促進されることが報告されている⁹⁾。ここでは、脱窒量などの検討をしていないために、硝化速度を正確に求めることはできないが、

表-3の結果は、担体を覆砂材に用いても砂と同等の硝化作用が生じていたことを示すものと言える。

またアンモニア性窒素濃度は図-4より担体系で最も高く、次いでコントロール系、砂系の順となっていることがわかる。見かけのアンモニア性窒素の生成速度を表-4にまとめると、担体系でのそれは砂系の約5.4倍高く、担体を覆砂材に用いるとアンモニアの生成を促進することが示された。この原因は底泥中のpHが増加し、アンモニア性窒素の溶出が促進される¹⁰⁾ことと、高pHであったためにゼオライトのアンモニア性窒素吸着能が低下した⁴⁾ことなどが考えられた。しかし、いずれもpHに依存した化学的な現象であり、(1) a)で述べたようにpHが減少すれば、アンモニア性窒素の生成も収束すると思われる。

表-4 アンモニア性窒素の平均生成速度

	生成速度 (mgN/m ² /day)
コントロール系	20.6±7.5
担体系	30.6±14.0
砂系	5.7±7.8

以上のことから本担体を覆砂材料に用いると、微嫌気条件下では硝化作用が促進されると共に、含有する高炉スラグによってpHが高まることなどから、海水中のアンモニア性窒素濃度が増加することがわかった。

b) 無酸素条件

硝酸性窒素と亜硝酸性窒素濃度の変化を図-5に、アンモニア性窒素濃度の変化を図-6に示す。

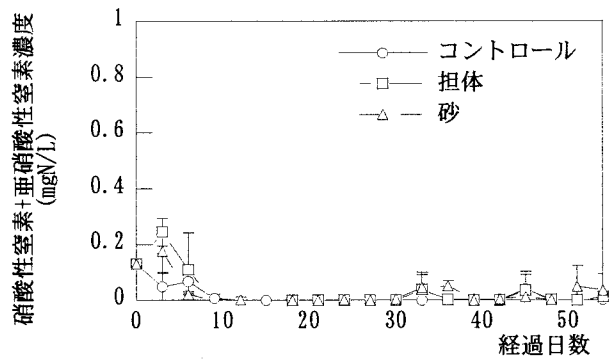


図-5 無酸素条件下での硝酸性、亜硝酸性窒素濃度

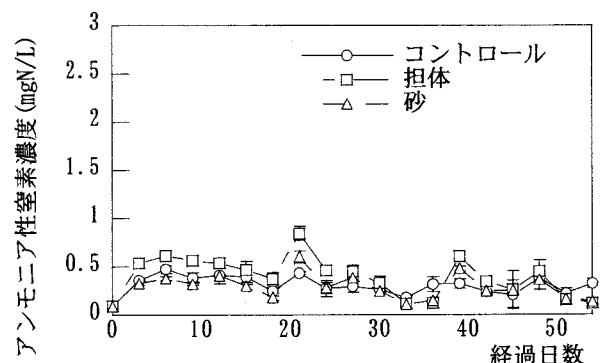


図-6 無酸素条件下でのアンモニア性窒素濃度

硝酸性窒素と亜硝酸性窒素は実験開始から10日間経過するといずれの系でも検出されなくなった。これは無酸素条件下で脱窒作用に硝酸、亜硝酸性窒素が利用されたためと考えられた。またアンモニア性窒素濃度は微嫌気条件での実験と同じ傾向を示し、担体系で最も高く、ゼオライトに期待したアンモニア吸着能が十分に発揮されていなかったことがわかる。微嫌気条件と同様にアンモニア性窒素の生成速度を表-5にまとめ、その値を比較すると、砂系で無酸素条件下で増加していた。コントロール系でその値に変化がなかったことは、覆砂層内部の環境が生成速度に影響を及ぼしており、担体によるpH値の変化が溶出速度を大きくしていることを支持していると言える。

表-5 アンモニア性窒素の平均生成速度

	生成速度 (mgN/m ² /day)
コントロール系	20.7±2.6
担体系	28.3±1.2
砂系	18.4±1.5

なお、各系の脱窒速度は、表-6から各系で有意差は無く (Dunett's t-test, n.s.) , 担体を用いたことで脱窒活性が阻害されることはないことがわかった。

表-6 脱窒速度

	脱窒速度 (mgN/m ² /day)
コントロール系	157.1±24.8
担体系	140.4±31.4
砂系	144.8±27.7

(3) 底泥からのリン溶出

a) 微嫌気条件

実験容器内のリン酸濃度の変化を示した図-7より、砂系や担体系ではコントロール系よりもリン酸濃度が低いことから、覆砂による底泥からのリン溶出抑制効果を認めることができた。最も濃度の低かったのは担体系で、これは物理的な覆砂効果に加えて、担体によるリン吸着固定作用によるものと考えられる。

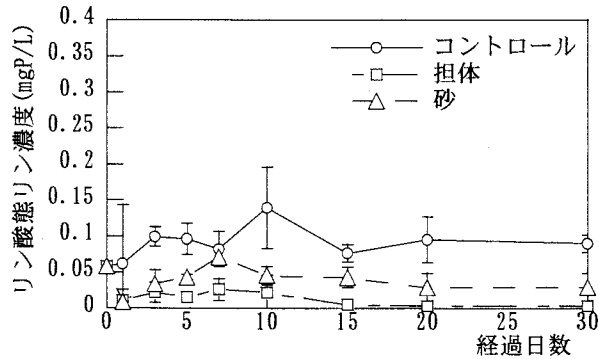


図-7 微嫌気条件下でのリン酸態リン濃度

b) 無酸素条件

図-7と図-8のコントロール系を比較すると、無酸素条件下ではより激しくリンの溶出が生じていることがわかる。リン酸濃度はコントロール系、砂系、担体系の順で低くなっており、微嫌気条件と同様に担体系で最もリン溶出抑制効果が高かった。

これらの結果を溶出速度で表-7に整理した。例えば、無酸素条件下では何ら覆砂を行わない場合には底泥中から12.1±3.2mgP/m²/dayのリン溶出が生じ、砂系では3.8±2.2mgP/m²/dayと74%のリンの溶出を抑えることができています。一方、担体系では溶出速度がマイナスの値となっていたが、これは交換海水中に含まれるリン酸までもが担体に吸着固定されたことを示している。

なお別途、海水中で行った実験から、本担体によるリンの吸着固定作用は、主にCa²⁺との化学反応によって生じており、一旦吸着されたリン酸はD0の低下によって担体から再溶出ししないことが明らかになっている⁵⁾。

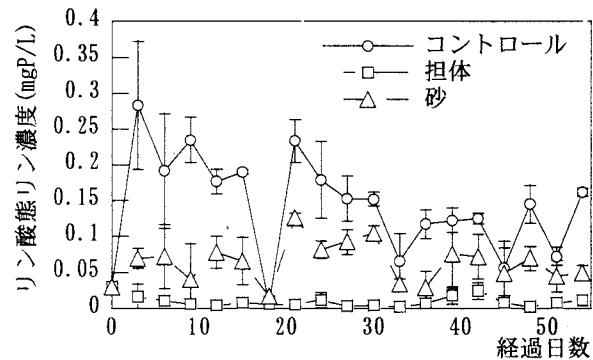


図-8 無酸素条件下でのリン酸態リン濃度

表-7 リン酸態リンの底泥からの溶出速度

	溶出速度 (mgP/m ² /day)	
	微嫌気条件	無酸素条件
コントロール系	3.7±0.9	12.1±3.2
担体系	-4.1±0.9	-2.2±0.8
砂系	-1.3±0.4	3.8±2.2

(4) 無酸素条件下での栄養塩の挙動

a) 窒素

実験期間中、数日ごとに入れ替えた海水中の窒素量を積算、比較した。硝酸性、亜硝酸性窒素は減少し、アンモニア性窒素は増加しており、これらの差引から求めた無機態窒素の総溶出量は担体系では、1.68±0.35mgNで、他の2つの系では大きな差はなくコントロール系の0.75±0.11mgN、砂系の0.75±0.10mgNとなった。

これらの窒素は、底泥からは間隙水中、あるいは有機態窒素が生物作用を受けて無機態となり、溶出したと思われる。ここでは間隙水中の窒素濃度と含水率から、実験開始と終了時の間隙水中の無機態窒素量の比較を行った。その結果を図-9に示す。間隙水中の濃度はいずれの系でも初期の量に比較して減

少しており、その大きさは担体系（約-4.60mgN）が最も大きく、砂系（約-2.35mgN）とコントロール系（-2.28mgN）ではほとんど差はなかった。有機態窒素の挙動を把握していないが、この傾向は窒素溶出量の変化と一致しており、間隙水を通して窒素の変化が生じていたことが示唆された。

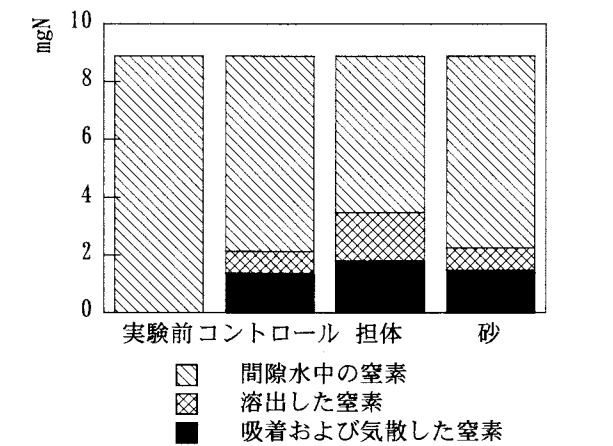


図-9 実験開始と終了時の間隙水中の無機態窒素量

b) リン

実験期間中のリンの挙動を把握するために、実験期間中に溶出したリンの総量、実験期間前後の底泥中および間隙水中のリン存在量を求め、図-10にまとめた。

実験開始時には、リンは底泥中に3.7mgP、間隙水中に1.2mgPあった。その54日後にはコントロール系ではそれらは3.3、1.0mgPと初期値に比較して0.6mgP減少し、それは実験結果から求めたリン溶出量0.6mgPに一致していた。砂を覆砂すると底泥中に3.2mgP、間隙水中に1.1mgPと底泥中から0.7mgP減少していた。溶出量は0.2mgPであったことから、残りの0.5mgPは砂層に保持されていると考えられた。同様に担体系では、底泥中に2.7mgP、間隙水中に1.1mgP存在し、1.1mgP減少していた。しかし溶出は全く無かったことから、1.1mgPのリンは全て担体層に保持されていると思われる。

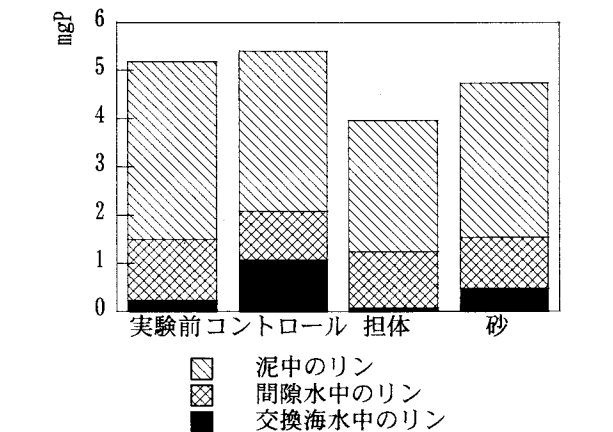


図-10 実験開始と終了時の環境中のリン量

以上のことから底泥中のリンの挙動を考えると、覆砂の有無に関わらず底泥中からはリンの溶出が生じるが、覆砂を行うことによってリンの溶出を抑制することができた。底質改善を目的とした覆砂事業は各地で行われ、期待される効果やモニタリングについてもとりまとめられてもいる^{11) 12)}。本実験で得られた結果では、溶出するリンは担体や砂によって吸着固定されたと推察されたが、この妥当性を検討できるものは少なく、村上¹³⁾が覆砂材料によってアンモニア性窒素が吸着されている可能性を述べている程度である。

そこで、液-界面間のリン平衡関係を表す Freundlich 吸着等温式を用いて、リンが覆砂材料によって吸着固定され、溶出が抑制されているという考えの妥当性について検討してみた。図-11 a) b) に担体、砂それぞれの吸着能について示す。これは固体界面でのリン吸着は溶液中の濃度に応じて生じることを示している。本実験では各覆砂材周りの間隙水中のリン酸濃度を測定することができなかったために、その濃度は仮に覆砂材の下層にある底泥間隙水中（図中A）と直上海水中のリン濃度（図中B）の間にあると考えた。図中に砂と担体がそれぞれ吸着固定したと考えたリン量をプロットした。なお担体の場合は底泥中と海水中からの消失量を足し合わせた1.23mgP。その結果、その時に平衡状態にあったと思われる覆砂層の間隙水中のリン濃度（図中C）は上記の範囲にあったことから、本実験で溶出抑制効果が得られた原因の一つとして各材料の吸着作用を考えることができる。ただし、砂系では一部のリンが溶出したが、担体の場合には完全にそれを抑えたことから、リンの溶出を抑制する点では、担体は砂よりも覆砂材料として優れていると言える。

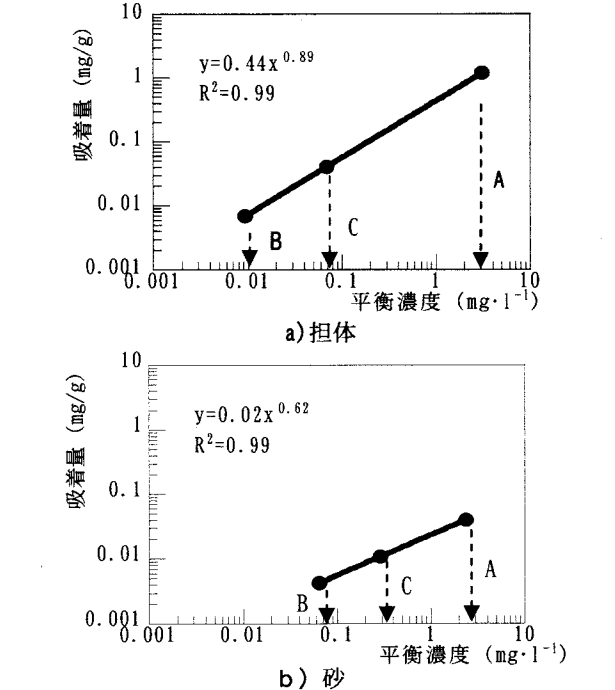


図-11 リン吸着量と水中濃度の関係

なお、この担体を実環境で適用させた場合には、より長時間、連続的にリン溶出の暴露を受け、いずれ吸着容量を超えることや、有機懸濁物が堆積することなどから、その特性が発揮される期間にも限りがある¹³⁾と思われるが、それについては別途長期間の現地実験で確かめる必要がある。

4. 結論

覆砂に用いる砂代替材料として提案する、高炉スラグと人工ゼオライトから作製された多孔質担体の覆砂機能について室内実験から検討した。以下に主な結果を要約して結論とする。

1) 担体は高炉スラグに含まれるアルカリ成分が溶出し、pHが増加した。同時に硫黄が溶出、酸化されることによって1gあたり2.2mgの溶存酸素を消費した。pHの増加は比較的短期間の内に収まることや覆砂を行う時期を溶存酸素の豊富な冬期に行えば生物などに与える影響はないと思われる。

2) 微嫌気条件下で溶出実験を行った結果、砂を用いた系と同様に、担体を用いた系でも完全にリン溶出を抑えることができた。さらに無酸素条件下での実験では、リンの溶出は激しく生じ、砂系では若干リンの溶出が生じたが、担体系ではリン溶出は抑制され、さらに海水中のリンも吸着固定された。これは底泥から溶出するリンが担体によって吸着固定されたためであると考えられた。

3) 窒素は、微嫌気条件下では覆砂をすることによって、砂、担体いずれの系でも硝化作用が促進された。またアンモニア性窒素は担体を用いたことによって海水中の濃度がコントロール系よりも増加し、ゼオライトに期待したアンモニア性窒素吸着の効果が十分に見られなかった。これは高pHとなったことが原因と考えられたが、pHの増加が収まればこの作用も小さくなると思われる。また脱窒活性は担体を用いることによって阻害されることは無かった。

4) 覆砂材料として担体と砂を比較すると覆砂の第一の目的であるリンの溶出抑制の面で、担体は優れていた。その一方で、硫黄による酸素消費、pHの増加に伴うアンモニア性窒素の溶出が生じるなどの問題がある。これは短期間で収まる現象と考えられるが、使用時期などに注意を要する。

参考文献

- 1) 伊藤一明, 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正: 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域でのリン酸態リン除去の基礎的研究-室内実験と長期現場実験-, 水環境学会誌, 第19巻, 第6号, pp.501-507, 1996.
- 2) 宮田康人, 沼田哲始, 豊田恵聖, 佐藤義夫, 小田静, 岡本隆: 高炉水砕スラグの底質改善効果, 海洋開発論文集, 第16巻, pp.345-350, 2000.
- 3) 井野場誠治, 宮永洋一, 下垣久, 松梨史郎: 石炭灰を転化した人工ゼオライトによる底質浄化の基礎的検討, Abiko Research Laboratory Rep., No.U98073.
- 4) Khelifi, O., Kozuki, Y., Murakami, H., Kurata, K., Nishioka, M. and Yamamoto, S.: Development of a New Porous Carrier for ammonium removal as innovative use for waste materials, Journal of Solid Waste Technology and Management, Vol.29, No.2, pp.118-126, 2003.
- 5) Khelifi, O., Kozuki, Y., Murakami, H., Kurata, K., and Kono, Y.: Influence of Porosity and Composition of Porous Carrier on the Uptake of Nutrients in Seawater, Water Science and Technology, Vol.48, No.3, pp.105-112, 2003.
- 6) Khelifi, O., Kozuki, Y., Murakami, H., Kurata, K., Nishioka, M.: Nutrients adsorption from seawater by new porous carrier made from zeolited flyash and slag, Marine Pollution Bulletin, Vol.45, pp.311-315, 2002.
- 7) 高木雅子, 村瀬茂世, 寺田和光, 松原英隆: 博多湾底質からの窒素, リン溶出速度の簡易測定法の開発, 用水と排水, 第40巻, 第6号, pp.19-25, 1998.
- 8) Weiss, R.F. and Price, B.A.: Nitrous oxide solubility in water and seawater, Marine Chemistry, No.8, pp.347-562, 1980.
- 9) 黒田伸郎: 干潟の脱窒速度の測定について, 愛知水試研報告, 第20巻, 第10号, pp.49-56, 1997.
- 10) 伊藤一明, 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正: 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域底泥からの硫化物の溶出抑制とアンモニア性窒素の溶出の検討, 水環境学会誌, 第20巻, 第10号, pp.670-673, 1997.
- 11) 千山善幸: 覆砂の設計, 沿岸の環境圏, フジテクノシステム, pp.1147-1158, 1998.
- 12) 吉田龍夫: VII-3覆砂, 底質工学, pp.339-341,
- 13) 村上和男, 細川恭史, 高野誠紀: 三河湾の覆砂による底質改善効果に関する追跡調査, 沿岸海洋研究, 第36巻, 第1号, pp.383-89, 1998.