

転炉系製鋼スラグの混合による 浚渫土の固化改良技術

METHOD OF DREDGED SOIL IMPROVEMENT BY MIXING WITH CONVERTER STEEL-MAKING SLAG

本曾英滋¹・辻井正人²・伊藤公夫³・中川雅夫⁴・五明美智男⁵・永留健⁶
Eiji KISO, Masato TSUJII, Kimio ITO, Masao NAKAGAWA, Michio Gomyo
and Takeshi NAGATOME

¹正会員 工修 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

²正会員 Ph. D. 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

³工博 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

⁴正会員 工修 新日本製鐵(株)スラグ・セメント事業推進部 (〒100-0025 千代田区大手町2丁目6番3号)

⁵フェロー 工博 東亜建設工業(株)エンジニアリング事業部 (〒102-8451 千代田区四番町5)

⁶正会員 工修 東亜建設工業(株)技術研究開発センター (〒230-0035 横浜市鶴見区安善町1丁目3)

To investigate the possibility of utilization of dredged soil and converter steel-making slag for coastal environmental improvement works, the experimental evaluation of dredged soil mixed with converter steel-making slag was executed. On this study, the following characteristics about mixture were confirmed that strength of soft dredged soil was improved by hydration reaction, the up of pH value of surrounding seawater were controlled, and the quantity of phosphorus elution from dredged soil was decreased. In addition, in the examination for the mix proportion, it was confirmed that $f\text{-CaO}/W$ (ratio of quantity of free-CaO and quantity of water in the unit mixture) and $D\text{-Si}/W$ (ratio of quantity of dissolvable silicic acid and quantity of water in the unit mixture) were parameters to influence strength of mixture.

Key Words : Converter Steel-making slag, dredged soil, unconfined compression test, pH

1. 緒言

沿岸環境の修復を目的とした覆砂・干潟造成事業では、施工材料として山砂、海砂等の天然石砂や、航路浚渫や港湾工事等により発生する浚渫土が用いられている。しかし、環境配慮の観点から、今後は天然石砂の確保が困難になると考えられる。一方、浚渫土は今後も従来と同等の発生量が見込まれるが、シルト・粘土分を多く含み、施工性の低い浚渫土は内陸処分や海洋投棄処分されている。天然石砂に代わる覆砂・干潟造成事業用材料の確保のため、シルト・粘土分を多く含む浚渫土を有効利用する技術開発が望まれている。

これに対して本研究では、シルト・粘土分を多く含む浚渫土（以下「浚渫土」と呼ぶ）を覆砂材、浅場等の嵩上げ材、深掘れ跡地埋戻し材等の各種海域環境改善材として有効利用すべく、高炉にて造られる溶銑を転炉等で精錬する工程で生成する「転炉系製鋼スラグ」を浚渫土に混合することにより、強度

を改善する技術について、実験によりその適用性を評価してきた。ここでは、転炉系スラグと浚渫土の混合材料について、室内実験と実海域実験の両面から、その特性について評価を行ってきた結果について述べる。

2. 使用材料

(1) 転炉系スラグ

製鉄業にて発生する粒状の副産物である鉄鋼スラグには、鉄鉱石から銑鉄を製造する製銑工程に生成される高炉スラグと、銑鉄を鋼に精錬する製鋼工程で生成される製鋼スラグに大別され、製鋼スラグはさらに、転炉系製鋼スラグと電気炉系製鋼スラグに大別される。本研究では、溶銑を転炉等で精錬する工程で生成する転炉系製鋼スラグ（以下「転炉系スラグ」と略す）を対象として、浚渫土と混合した場

合の特性の評価を行った。

主な転炉系スラグの物性の例として、実験用に採取した転炉系スラグの化学成分を表-1に、粒度分布を図-1に示す。f-CaOとは、溶銑から不要成分を除去する際に投入する石灰(CaO)が溶融して鉍物化せず、未反応の状態で存在するものであり、フリーライムあるいは遊離石灰と呼ばれる。

表-1 転炉系スラグの化学成分の例

	CaO	f-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T-S
A(高f-CaO)	58	5.1	13	2.5	4.2	4.6	3.8	11	1.8	0.06
A(低f-CaO)	53	0.6	16	2.1	2.1	3.1	8.1	5	2.3	0.25
B	46	9.1	11	2.8	5.7	2.4	5.1	11	2	0.07
E	40	4.4	12	3.2	6.1	5.4	7.8	13	1.3	0.05
H	41	4.7	12	3.2	6.0	5.7	7.3	14	1.4	0.05
I	41	7.4	12	1.8	6.4	4.2	1.3	24	1.5	0.06
J	51	17	10	2.1	4.4	4.1	3.0	10	1.1	0.02
K	47	8.3	13	3.0	4.7	4.7	3.6	10	2.0	0.08
L	46	11	11	1.4	4.0	2.2	12	13	2.8	0.11

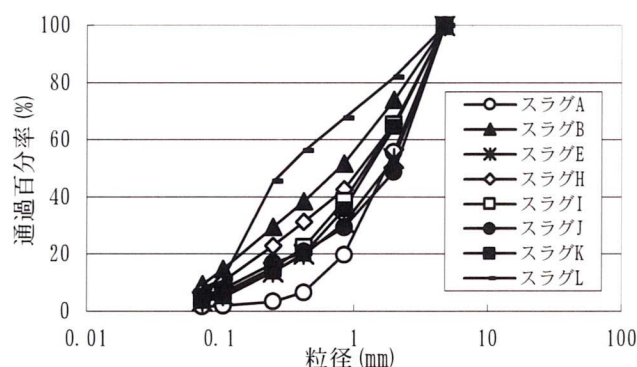


図-1 転炉系スラグの粒度分布の例

(2) 浚渫土

主な浚渫土の物性の例として、実験用に採取した浚渫土の化学成分を表-2に、物理特性を表-3に示す。

表-2 浚渫土の化学成分の例

	CaO	f-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T-S
東京湾1	2.6	0.04	45	13	2.1	0.09	0.58	7.0	0.1	1.5
東京湾2	3.5	0.01	49	14	1.9	0.07	0.60	5.6	<0.1	0.75
三河湾	1.2	0.07	49	16	1.9	0.08	0.65	4.0	0.1	1.3
大阪湾1	5.1	0.05	42	13	2.4	0.06	0.85	5.8	0.1	1.9
大阪湾2	1.7	0.01	59	16	1.8	0.07	0.57	2.9	<0.1	0.74

表-3 浚渫土の物理特性の例

	土粒子 密度 (g/cm ³)	液性 限界 (%)	塑性 限界 (%)	強熱 減量 (%)	pH (JGS 0211)	粒度組成 (%)			
						礫	砂	シルト	粘土
東京湾1	2.649	138	56.4	13.2	8.0	0.7	5.6	36.0	57.7
東京湾2	2.638	58	30.2	16.2	7.9	0.4	53.8	25.3	20.5
三河湾	2.667	124	42.2	13.1	8.2	0.0	4.2	27.4	68.4
大阪湾1	2.693	113	39.1	16.9	8.1	6.3	39.3	24.7	29.7
大阪湾2	2.705	66	24.7	7.3	8.6	0.2	21.7	49.0	29.1

3. 浚渫土と転炉系スラグの混合材料の特性

(1) 一軸圧縮強さ

大阪湾にて採取した浚渫土(表-2の大阪湾2)に、粒径を5mm以下に調整した転炉系スラグを混合し、一軸圧縮強さの経時変化を測定した。なお、混合試料は、浚渫土に海水を加え、所定の流動性(JHS-313コンシステンシー試験シリンダー法によるフロー値で10.5cm, 15cm, 20cm)とした後に、混合割合が20, 30, 40Vol.%となるように転炉系スラグを加え、ミキサで5分間練り混ぜて作製した。また、圧縮強度用の供試体は、混合試料を直径5cm、高さ10cmのプラスチックモールドに充填し、ラップで密閉した後、温度20℃、湿度95%以上の養生容器に入れて養生し、所定の日数が経過した後、プラスチックモールドから取り出した。図-2から図-4に、養生日数と一軸圧縮強さの関係を示す。¹⁾

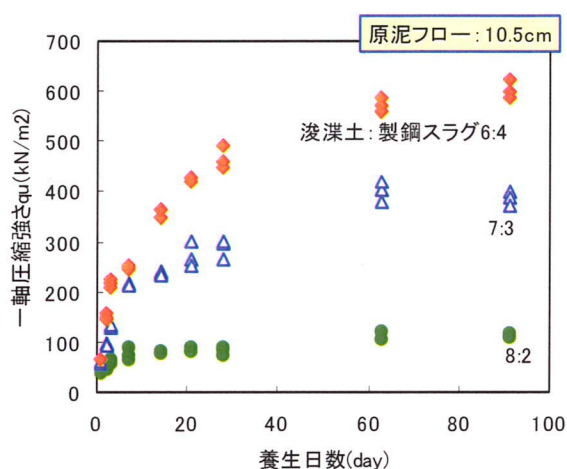


図-2 養生日数と一軸圧縮強さの関係(フロー10.5cm)

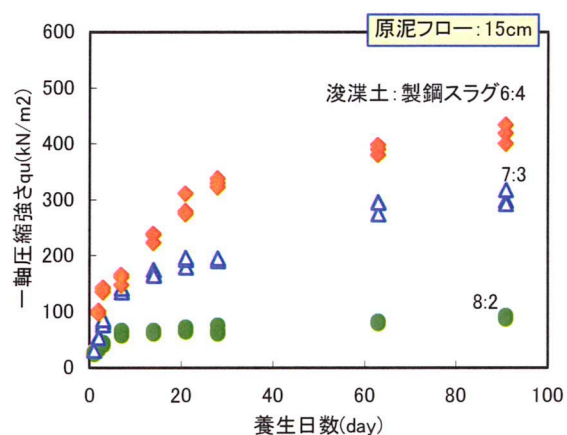


図-3 養生日数と一軸圧縮強さの関係(フロー15cm)

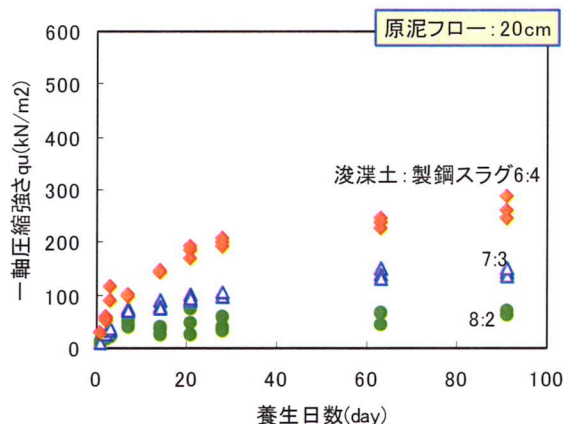


図-4 養生日数と一軸圧縮強さの関係（フロー20cm）

図-2から図-4より、どのケースにおいても収束傾向にあるが、91日養生後までの一軸圧縮強さは上昇を続けていることがわかる。また、強度発現は、転炉系スラグの混合率が高いほど、あるいは浚渫土のフロー値が小さい、すなわち含水比が低いほど高くなる傾向が見られる。この強度改善効果は、転炉系スラグのCaや浚渫土のSiが溶出し、水と反応して水和物を生成することにより得られるものと考えられる。この強度発現メカニズムや、所定の強度を得るための配合条件についての検討結果は、次章にて詳述する。

(2) pH・白濁

転炉系スラグは、成分であるf-CaOの含有率によっては海水のpHを上昇させ、さらには、海水中のマグネシウムと水酸基が反応して生成した水酸化マグネシウムが析出し、白濁を生じさせる場合がある。このpH上昇や白濁発生を抑制する方法としては、従来、転炉系スラグに炭酸化処理等の安定化処理を施す方法や、化学反応性の高い細粒分を除去して利用する方法があった。

表-4に、三河湾および大阪湾で採取した浚渫土に各種転炉系スラグ（表-1のA, I, K）を30Vol. %の比率で混合した場合のpH・白濁の発生状況確認試験の結果を示す。試験方法は、地盤工学会のpH試験方法の溶媒を人工海水（アクアマリン）に変更し、さらに攪拌は溶媒のみに対して行うこととする変法を用いた。なお、浚渫土の細粒分含有率は、三河湾のもので粘土分含有率=68.1%、粘土・シルト分含有率=95.8%、大阪湾のもので粘土分含有率=28.8%、粘土・シルト分含有率=78.1%であった。

転炉系スラグ単体の場合と比べ、粘土・シルト分含有率が78.1%以上である浚渫土に30Vol. %混合した場合は、pHは1程度低減される結果となった。また、転炉系スラグAでは、転炉系スラグのみの場合は水酸化マグネシウムが析出するとされるpH9.5を

超え、白濁が観察されたが、浚渫土と混合した場合には、白濁は観察されなかった。写真-1に、転炉系スラグの白濁状況および、転炉系スラグを三河湾浚渫土に混合利用した場合の白濁抑制状況を示す。

表-4 混合材料のpH

浚渫 泥土		三河湾			大阪湾		
製鋼 スラグ		A	I	K	A	I	K
pH		9.8	9.2	9.2	9.8	9.2	9.2
混合材	pH	8.7	8.3	8.7	8.7	8.3	8.5
	白濁	なし	なし	なし	なし	なし	なし

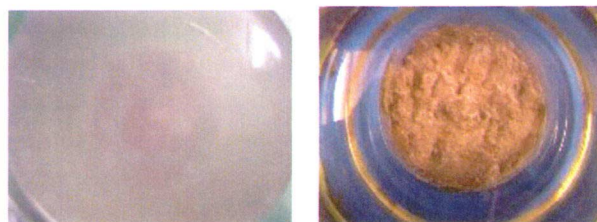


写真-1 転炉系スラグおよび混合材料の海水投入時状況

写真-1より、pHが高い転炉系スラグにおいても、浚渫土と混合することにより、pHや白濁発生を抑制することができることがわかる。なお、このpH、白濁の抑制メカニズムは、転炉系スラグが透水性の低い粘土・シルト質の材料で覆われること、水和反応が進むとカルシウム分が水和物として消費されることが原因ではないかと推察される。

(3) リンの吸着

前述したが、転炉系スラグには、鋼の製造過程において不要な成分であるリンや硫化物を吸着・除去するために投入した石灰が鉱物化せず、若干ではあるが未反応の状態でf-CaOとして存在する。このf-CaOによるCa²⁺供給とアルカリ性のため、転炉系スラグはリンをヒドロキシルアパタイトとして不溶化して吸着する能力を有する。この吸着能により、富栄養な浚渫土に転炉系スラグを混合すれば、リンが吸着され、混合材料を海域環境修復材料等に有効利用した場合に海域へのリンの溶出を抑制できると考えられる（リン濃度が極めて低い条件では、微量ではあるがリンが溶出するとの報告がある²⁾）。そこで、この転炉系スラグによるリンの吸着能を評価するため、転炉系スラグを混合した材料のリン溶出特性と、海砂を混合して粒度改善した材料のリン溶出特性の比較を行った。

図-5に示すように、実験は、表-2の大阪湾1浚渫土100gに、表-1のA（低f-CaO）転炉系スラグ10gを混合し、30分間の振とう（振幅5cm, 200rpm）後、遠心分離で間隙水を採水し、T-PおよびPO₄-Pを測定した。

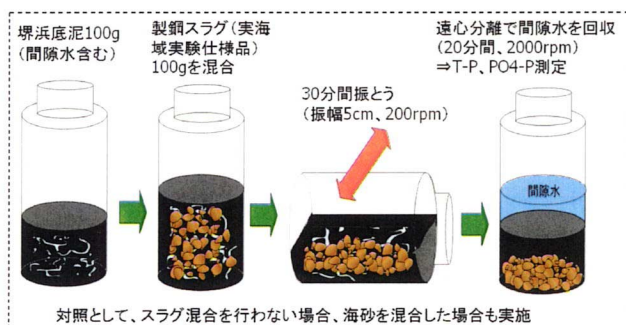


図-5 リン吸着確認実験要領

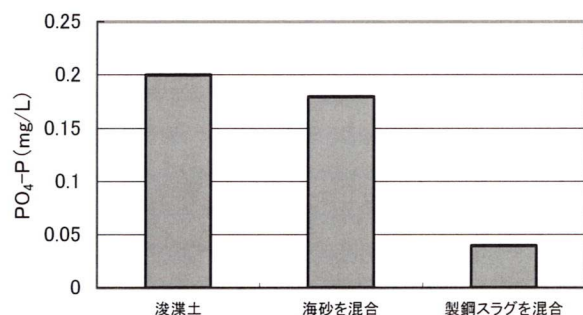


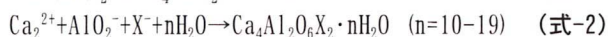
図-6 転炉系スラグによる浚渫土間隙水のリン吸着効果

図-6より、f-CaOが極めて低い転炉系スラグを用いても、海砂を浚渫土の改良材として混合する場合と比べ、転炉系スラグを混合した場合には、間隙水のPO₄-P濃度が1/5程度に低減されることが確認された。

4. 混合材料の強度発現に関する検討結果

(1) 強度発現メカニズム

前述したように、浚渫土に転炉系スラグを混合すると、水和反応によると思われる強度発現が確認された。混合材料は、Ca、Si、Alの含有に富むことから、以下のようにコンクリートと同様なカルシウムシリケート系水和物やカルシウムアルミネート系水和物の生成によって固化するものと推察される。



そこで、この強度発現のメカニズムを推定するため、X線回折分析による生成水和物の同定を試みた。X線回折分析に用いた混合試料は、A（高f-CaO）転炉系スラグを東京湾1および大阪湾1浚渫土に30Vol.%の比率で混合し、28日間密閉状態で気中養生して作製した。

X線回折分析の結果、東京湾1浚渫土に転炉系スラグを混合した場合、大阪湾1浚渫土に混合した場合ともに、以下に示す水和物の存在が推定された。こ

れより、強度発現は、当初推察したように、カルシウムシリケート系の水和物（Ca_{1.5}SiO_{3.5}XH₂O）とカルシウムとアルミナと浚渫土に含まれる塩素が水和したフリーデル氏塩（Ca₄Al₂O₆Cl₂10H₂O）によってなされることが推定された。

ただし、強度が低いために明確なピーク値は不明であり、どちらの水和物が強度発現に対して支配的であるのかの特定は不可能であった。

(2) 強度に影響する配合パラメータの検討

混合材料の配合設計の確立に向けた基礎的な検討として、混合材料の強度に支配的に影響する配合パラメータを統計的に検討した。

混合材料の強度は、コンクリートにおけるセメント水比（C/W）と同様な配合パラメータに影響されと考え、各種配合パラメータ（転炉系スラグからの各種供給成分量と水量との比）のうち、何が強度と関係するのかを、強度との相関係数から考察した。

表-5は、東京湾1、三河湾および大阪湾1浚渫土に、5mm以下の粒径の各種転炉系スラグ（A～D）を混合した場合の、7日および14日気中養生後の一軸圧縮強度測定結果と、各種配合パラメータとの相関係数を計算した結果である。転炉系スラグは、混合後に単位水量が変化しないよう、表面乾燥状態のものを使用した。なお、可溶性Si、Alは、純水500mlに試料5gを投入し、環境庁告示46号と同様の方法で振とうする方法により、5gの試料に含有する量を測定した。

表-5 転炉系スラグ配合パラメータと一軸圧縮強さとの相関

配合パラメータ		CaO/W	f-CaO/W	SiO ₂ /W	Al ₂ O ₃ /W	可溶性Si/W	可溶性Al/W
浚渫土	7日	0.05	0.68	0.27	0.22	0.50	0.41
	14日	0.01	0.76	0.26	0.20	0.64	0.43
東京湾1	7日	0.77	0.88	0.42	0.03	0.78	0.11
	14日	0.69	0.84	0.42	0.11	0.79	0.24
三河湾	7日	0.47	0.93	0.25	0.24	0.55	0.12
	14日	0.68	0.92	0.31	0.23	0.61	0.06
大阪湾1	7日	0.05	0.68	0.27	0.22	0.50	0.41
	14日	0.01	0.76	0.26	0.20	0.64	0.43

表-5より、f-CaO/Wが強度の支配的パラメータの一つであることが推定された。図-7は、さらに配合例を増やし、f-CaO/Wと7日材齢一軸圧縮強さとの関係を示したものである。図-7からも、f-CaO/Wと強度に正の相関があることがわかるが、f-CaOと強度との関係は、浚渫土の種類により異なる。よって、混合材料の強度は、浚渫土からの供給成分によっても大きな影響を受けると考えられた。そこで、浚渫土成分の配合パラメータと混合材料の強度との相関係数を調査した。表-6に結果を示す。

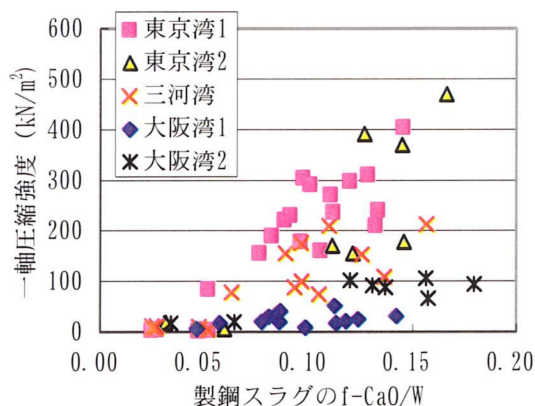


図-7 f-CaO/Wと混合材料一軸圧縮強さとの関係

表-6 浚渫土配合パラメータと一軸圧縮強さとの相関

配合パラメータ		CaO/W	SiO ₂ /W	Al ₂ O ₃ /W	可溶性Si/W
転炉系スラグ	A				
	(高f-CaO)				
	7日	0.820	0.473	0.236	0.978
	14日	0.893	0.403	0.124	0.963
A	(低f-CaO)				
	7日	0.505	0.720	0.457	0.989
	14日	0.516	0.711	0.446	0.991
B	7日	0.818	0.419	0.190	0.840
	14日	0.805	0.481	0.252	0.940
C	7日	0.977	0.021	0.342	0.988
	14日	0.906	0.197	0.130	0.977
D	7日	0.905	0.199	0.128	0.779
	14日	0.915	0.176	0.151	0.897

表-6より、浚渫土側の配合パラメータについては、可溶性Si/Wが強度と強く関係することがわかる。さらに配合例を増やし、可溶性Si/Wと7日材齢一軸圧縮強さとの関係を示した図-8からも、転炉系スラグの種類、すなわちf-CaO供給量が同じであれば、可溶性Siと一軸圧縮強さには正の相関があることがわかる。

以上より、混合材料の強度発現には、転炉系スラグから供給されるf-CaO、浚渫土から供給される可溶性Siと水（海水）が大きく寄与していることがわかった。

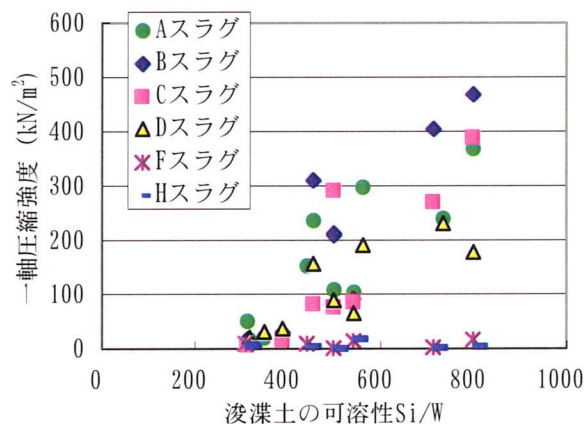


図-8 可溶性Si/Wと混合材料一軸圧縮強さとの関係

(3) 強度増進方法の検討

浚渫土によっては、可溶性Si含有量が少なく、強度発現性が低いものが存在する（図-7の大阪湾1、大阪湾2浚渫土）。また、波浪等の利用条件によっては、耐久性の確保のため、短期に強度発現を望まれる場合がある。この対策として、転炉系スラグと同様に鉄鋼副産物であり、かつ可溶性Siの溶出に富むと思われる高炉スラグ微粉末の添加を検討した。図-9は、フロー値を20cmに調泥した大阪湾2浚渫土に、粒径が5mm以下のA（高f-CaO）転炉系スラグを30Vol.%の割合で混合し、さらに混合材料に外掛けで1%、3%の質量比で高炉スラグ微粉末を添加した場合の養生日数と一軸圧縮強さとの関係を示したものである。比較として、高炉スラグ微粉末に代わり、同量の高炉セメントB種を添加したケースも記載している。

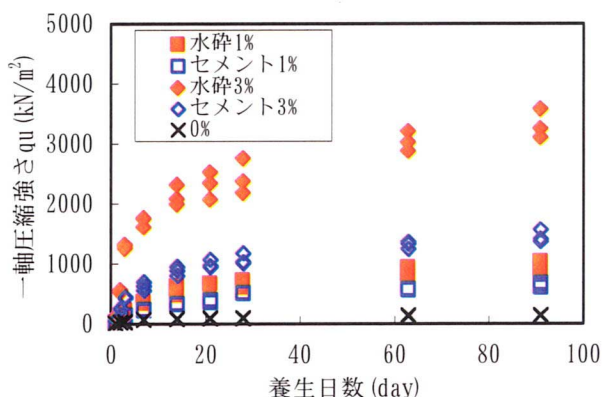


図-9 高炉スラグ微粉末の添加による強度増進効果

図-9より、添加量が同じであれば、高炉セメントB種よりも高炉スラグ微粉末の方が同じ養生期間での強度発現性が高いことがわかる。

4. 実海域適用時の混合材料特性

(1) 試験マウンドの造成

大阪府堺市堺浜にて、ミキサにて混合した転炉系スラグと浚渫土を、トレミー管を用いて連続的に海底へ投入し、1,200m³ (75m×25m (底面寸法) ×h1m) のマウンドを造成する施工試験を行った。使用材料は、粒径25mm以下のA（高f-CaO）転炉系スラグと大阪湾2浚渫土であり、転炉系スラグ混合率は30Vol.%とした。図-10は、施工システムの概要を示したものである。左の船団は、リクレーマー船の両舷に浚渫土用土運船（奥）と転炉系スラグ用土運船（手前）が接舷されている。リクレーマー船上では、転炉系スラグと浚渫土が、所定の容積比となるようにベルト

コンベアに載せられ、右手のトレミー船へ搬送される。トレミー船上のホッパで受けられた混合材料は、ホッパの下に艀装されている連続式ミキサ (75m³/h × 2基) へ送られ、混合された後、トレミー管によって海底に敷設される。

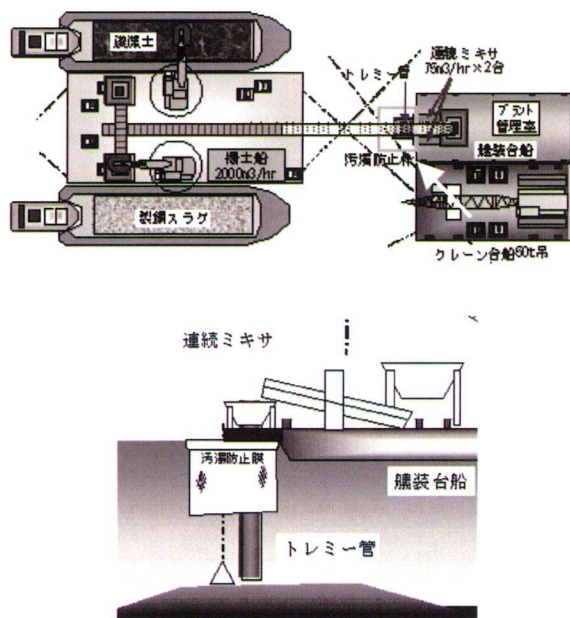


図-10 施工システム

(2) 実施工による混合材料の特性

a) 一軸圧縮強さ

表-7は、施工から3ヶ月経過後にマウンドから試料を採取し、JIS A 1228に準じてコーン指数を測定した結果を示したものである。これより、実施工においても強度の発現が確認された。一般的に、一軸圧縮強さはコーン指数の1/5程度とも言われていることから、標準混合度のマウンドAの一軸圧縮強さを推測すると、深さ5cm以下の平均的な一軸圧縮強さは207 kN/m²となると考えられる。

表-7 実施工された混合材料マウンドのコーン指数
(施工から3ヶ月経過後)

貫入深さ (cm)	コーン指数 (kN/m ²)	5cm以深の平均値 (kN/m ²)
2.5	154	1,034
5.0	580	
7.5	1,080	
10.0	1,441	

b) pH・白濁

施工直後に、マウンド中央部にpH計を設置し、pHの経時変化を連続的に測定した。図-11に示すように、pH計は、マウンドの天端から10cmおよび1m上に設置している。図-12にpH測定結果を示す。

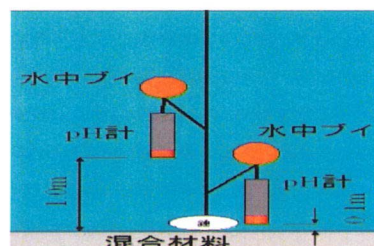


図-11 pH測定状況

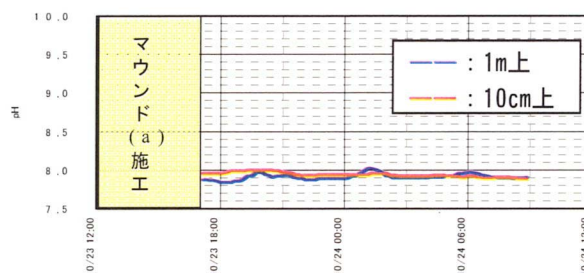


図-12 実施工後の周辺海水のpH変動

図-12より、実施工においても、連続式ミキサにて混合された材料は周辺海水のpH上昇を生じさせないことがわかる。

5. おわりに

本研究では、転炉系スラグを混合した浚渫土について、その特性を実験的に評価してきた。これより、軟弱であった浚渫土は、転炉系スラグの混合により、水和固化による強度改良がなされること、転炉系スラグによる海水 pH の上昇や白濁の発生が抑制されること、および、浚渫土の間隙水内のリン濃度が低減し、利用時に海域のリン濃度の上昇を抑制できる可能性が確認された。また、強度改良については、配合設計の確立に向け、f-CaO/W および可溶性 Si/W が強度に影響する配合パラメータであることを確認することができた。さらに、強度改良効果および pH・白濁抑制効果については、実施工においてもその効果を確認することができた。

謝辞：本報に関する調査研究は、経済産業省補助事業「スラグ利用に係わる研究開発」として補助を受けた。ここに記して謝辞を表す。

参考文献

- 1) 永留健, 五明美智男, 野崎郁郎, 武田将英, 木曾英滋, 辻井正人: 浚渫土砂に転炉系スラグを混合することによる強度向上効果, 第43回地盤工学会年次講演会, 2008. (投稿中)
- 2) 三木貴博, 桑田清輝, 佐間田優輔, 長坂徹也, 日野光元: 海水中層安定図を用いたスラグ成分溶出挙動の解析, 鉄と鋼 Vol. 89p8-12, 2003.