

浚渫土と転炉系製鋼スラグの混合材 の海域適用によるpHの影響予測

PREDICTION OF INFLUENCE ON PH BY UTILIZATION OF MIXTURE OF
DREDGED SOIL AND CONVERTER STEEL-MAKING SLAG FOR COSATAL
ENVIRONMENT IMPROVEMENT WORKS

金山 進¹・相馬明郎²・田中裕一³・辻井正人⁴・木曾英滋⁵・中川雅夫⁶
Susumu KANAYAMA, Akio SOHMA, Yuichi TANAKA, Masato TSUJII, Eiji KISO
and Masao NAKAGAWA

¹正会員 博(工) 五洋建設(株) 技術研究所 (〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町1534-1)

²正会員 博(工) みずほ情報総研(株)環境・資源エネルギー部(〒101-8443 東京都千代田区神田錦町3-1)

³正会員 五洋建設(株) 技術研究所 (〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町1534-1)

⁴正会員 ph.D. 新日本製鐵(株)技術開発本部 (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

⁵正会員 新日本製鐵(株)技術開発本部 (〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

⁶正会員 新日本製鐵(株)スラグ・セメント事業推進部 (〒100-8071 東京都千代田区大手町2-6-3)

To investigate the possibility of utilization of dredged soil and converter steel-making slug for coastal environmental improvement works, the fundamental evaluation is executed for influence on pH value of surrounding seawater. Strength of alkalinity source was examined by water column experiment for the soil-slug mixture and the converter steel-making slug only. The influence on pH value of the peripheral sea area was evaluated by advection diffusion analysis.

Key Words : pH, converter steel-making slug, dredged soil, coastal environment improvement works

1. はじめに

浚渫土と転炉系製鋼スラグはともに有効利用が課題となっており, 海域環境創造事業にこれらを用いることの有効性, 可能性についての検討が盛んに進められている. 転炉系製鋼スラグは, リン酸塩, 窒素化合物などの富栄養化の原因となる物質の溶出低減や青潮の原因となる硫化水素の発生を抑える効果があることが知られているが, 転炉系製鋼スラグ自体がアルカリ性のため, 周辺海域のpHの上昇に配慮する必要がある. これに対して, 浚渫土との混合によってアルカリ成分の発生を抑える方法が検討されているが, 浚渫土との混合によって周辺海域へのpHへの影響が転炉系製鋼スラグを単体で使用した場合に比べてどの程度低減するかを把握する必要がある.

本研究は, このような観点から, ①転炉系製鋼スラグ単体および浚渫土との混合材からのアルカリ成分の発生原単位を水槽実験によって評価するとともに, ②これに基づく移流拡散解析により, これらを浅場造成などに利用した場合の周辺海域へのpHの影響について検討したものである.

2. 転炉系製鋼スラグ等の海域利用に伴うpHの予測手法

カラム実験に基づくアルカリ成分の発生原単位の算定と周辺海域へのpHの影響予測には海水のpH緩衝モデルを用いる必要がある. 今回採用した手法は, 海洋化学等の分野では既に用いられているものであり, ①アルカリ度の変化と②炭酸の2段階解離とを考慮して, 海水中の主要イオンの電荷バランスを水素イオン濃度 $[H^+]$ に対する代数方程式に帰着させるものである(例えば, Hoffert et.al¹⁾: ②のみ考慮, Sohma et.al²⁾: ①かつ②を考慮). 今回採用した手法は, Sohma et.al²⁾の考え方を使い, 炭酸カルシウム $CaCO_3$ と水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ の沈澱によるアルカリ度の変化を考慮したものであり, この手法では $[H^+]$ に対する5次方程式問題に帰着される. 以下にその手法の概要を紹介する.

なお, 鉄鋼スラグによるpHの影響を検討した例としては水砕スラグの埋立材としての利用を対象とした藤原ら²⁾の研究がある. 藤原ら²⁾ではpH緩衝モデルに多くの紙面を割いていないが, ここで紹介するモデルは $CaCO_3$ の沈澱を考慮している点以外は彼らが用いたものと同様であると思われる.

(1) アルカリ度について

海水中の主要イオン濃度に対して電荷バランスを考慮すると近似的に式(1)が成立する. この他に礫

酸 H_3BO_3 などの寄与が考慮される場合があるが、 pH への影響は小さいのでここでは考慮しない。

$$2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1)$$

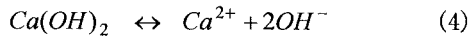
ここで、 $[]$ は各イオンのモル濃度を示す。以下、この表記に基づき、 $[]$ のない場合は濃度ではなくイオン自体を意味する。式(1)は以下のように変形される。

$$2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] - 2[SO_4^{2-}] - [Cl^-] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (2)$$

式(2)の左辺は海水中の強塩基の濃度から強酸の濃度を差し引いたものであり、仮に海水中に強塩基が加えられればこの値は上昇する。強塩基、強酸は他のイオンの影響をあまり受けないので、右辺の構成要素である炭酸イオン $[CO_3^{2-}]$ 、重炭酸イオン $[HCO_3^-]$ 、水酸イオン $[OH^-]$ 、水素イオンの濃度 $[H^+]$ が変化してこの上昇量を埋め合わせることになる。この右辺はアルカリ度と定義され、ここでは $[ALK]$ と表示する。

$$[ALK] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3)$$

例えば、海域利用されたセメント・スラグ系からのアルカリ溶出は $Ca(OH)_2$ が主体で、海水中では以下のように電離する。



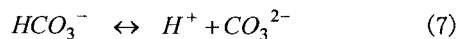
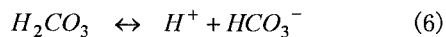
このうち、 Ca^{2+} はそのままイオンとして存在し続けるが、 OH^- は他の弱塩基、弱酸との競合関係で濃度が変化するため、ここでの $[OH^-]$ 上昇量がそのまま pH の上昇に結びつくわけではない。つまり、セメント・スラグ系からのアルカリ溶出の影響は、式(5)のようにアルカリ度の上昇量として表現され、これによる pH 、すなわち $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ の変化については後述する炭酸塩の2段階解離や $Mg(OH)_2$ および $CaCO_3$ の沈澱の効果によって決定される。

$$2\Delta[Ca^{2+}] = \Delta[ALK] \quad (5)$$

ここで、 $\Delta[Ca^{2+}]$ は Ca^{2+} のモル濃度増分であり、 $\Delta[ALK]$ はアルカリ度の増分である。

(2) 炭酸塩の2段階解離について

式(3)の右辺の主要な構成要素である炭酸イオン、重炭酸イオンは海水中では以下のように二段階に解離している。



式(6)および式(7)は、それぞれ炭酸塩の第一解離、第二解離と呼ばれ、第一解離係数 K_1 および第二解離係数 K_2 によって以下のような平衡条件が与えら

れる。

$$[H^+][HCO_3^-] = K_1[H_2CO_3] \quad (8)$$

$$[H^+][CO_3^{2-}] = K_2[HCO_3^-] \quad (9)$$

さらに、式(10)で定義される総炭酸濃度 C_t を導入することによって式(11)から式(13)が得られる。

$$C_t = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (10)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_t \quad (11)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_t \quad (12)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_t \quad (13)$$

これらを用いて式(3)を表示すると、 $[ALK]$ は式(14)で表わすことができる。

$$[ALK] = \frac{-[H^+]^4 - K_1[H^+]^3 + (K_1C_t - K_1K_2 + K_w)[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+]} + \frac{(2K_1K_2C_t + K_1K_w)[H^+] + K_1K_2K_w}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+]} \quad (14)$$

ここで、 K_w は水の溶解度積である。

このように、 $[ALK]$ の増減がそのまま $[OH^-]$ および $[H^+]$ の増減には結びつかず、 $[HCO_3^-]$ や $[CO_3^{2-}]$ がこれを肩代わりする形で pH の急激な変化を抑える役割を担っており、 pH 緩衝効果と呼ばれる。

(3) 難溶解性の塩の沈澱

水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ および炭酸カルシウム $CaCO_3$ は難溶解性の塩であるため、 $[Mg^{2+}]$ および $[OH^-]$ は $Mg(OH)_2$ の溶解度積 K_{sp1} により、 $[Ca^{2+}]$ および $[CO_3^{2-}]$ は $CaCO_3$ の溶解度積 K_{sp2} により、それぞれ式(15)および式(16)によって濃度の上限が与えられる。

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq K_{sp1} \quad (15)$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \leq K_{sp2} \quad (16)$$

$[Ca^{2+}]$ 、 $[Mg^{2+}]$ の増加が抑制されるため、これら難溶解塩の沈澱も pH 緩衝効果を担う。

(4) 海水の pH 緩衝モデル

以上の条件の下で構成される海水の pH 緩衝モデルを紹介する。海域シミュレーションに際しては、split operationにより $[ALK]$ 、 $[Mg^{2+}]$ 、 $[Ca^{2+}]$ の移流拡散計算 ($\Delta[Ca^{2+}]$ の負荷はここで行う) と pH 緩衝モデルによる補正を交互に行いつつ時間ステップを更新するが、移流拡散計算のみ終了した時点でのアルカリ度を $[ALK]^*$ 、 pH モデルによる補正を施された後のアルカリ度を $[ALK]^{n+1}$ 、 $Mg(OH)_2$ の

沈澱による $[Mg^{2+}]$ の補正量を $\delta[Mg^{2+}]$ 、 $CaCO_3$ の沈澱による $[Ca^{2+}]$ の補正量を $\delta[Ca^{2+}]$ とすると式(19)の表示を得る。

$$[ALK]^{n+1} = [ALK]^* + 2\delta[Mg^{2+}] + 2\delta[Ca^{2+}] \quad (19)$$

移流拡散計算のみ終了した時点でのマグネシウムイオン濃度を $[Mg^{2+}]^*$ とすると、 $Mg(OH)_2$ の沈澱が生じる場合の $\delta[Mg^{2+}]$ および $CaCO_3$ の沈澱が生じる場合の $\delta[Ca^{2+}]$ には、それぞれ、式(20)および式(21)の条件が課される。

$$([Mg^{2+}]^* + \delta[Mg^{2+}]) \frac{K_w^2}{[H^+]^2} = K_{sp1} \quad (20)$$

$$([Ca^{2+}]^* + \delta[Ca^{2+}]) \frac{K_1 K_2 C_t}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} = K_{sp2} \quad (21)$$

ただし、沈澱が生じない場合には $\delta[Mg^{2+}]$ 、 $\delta[Ca^{2+}]$ ともに0となる。

式(20)および式(21)を用いて式(19)を表して、式(14)と等置することにより、 $[H^+]$ に関する5次方程式(沈澱が生じない場合には4次方程式)を得る。逐次計算の各ステップにおいてこれを解いて $[H^+]$ を求めれば、次式によって pH が与えられるとともに、 $[ALK]$ 、 $[Mg^{2+}]$ 、 $[Ca^{2+}]$ の更新値が得られる。

$$pH = -\log[H^+] \quad (22)$$

3. カラム実験によるアルカリ発生量の検討

(1) 実験方法

図-1および写真-1に示すように、直径16cmのアクリル筒の底部に厚さ10cmの試料層を設置して海水を満たしたものを採水回数に対応した本数(初期状態、1時間後、4時間後、12時間後、24時間後、48時間後および72時間後の7本)作成し、所定の巡回流速(ドーナツ状の水路部において5cm/sおよび20cm/s)を与えた。所定の時間経過毎に白濁や白色沈澱の発生状況を観察するとともに、1本ずつ海水を全て採水し、カルシウムイオン濃度、マグネシウムイオン濃度およびアルカリ度を分析した。 pH については連続測定とした(HORIBA F-23 IIを使用)。

実験は混合材試料(浚渫土と転炉系製鋼スラグを体積比で7:3混合)および転炉系製鋼スラグ単体試料に対して実施した。実験に使用した浚渫土および転炉系製鋼スラグの特性を表-1および図-2に示す。海水は、アクアマリンS(八洲薬品)を使用した。なお、再現性を確認するため各ケース2回ずつの実験とした。

(2) 実験結果

pH 上昇に伴って発生する水酸化マグネシウムによる白色沈澱・白濁の状況を表-2に示す。転炉系製鋼スラグ単体の場合、白色沈澱や白濁が生じるのに

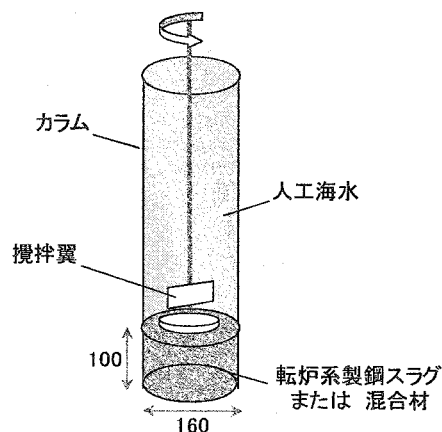


図-1 実験カラム模式図

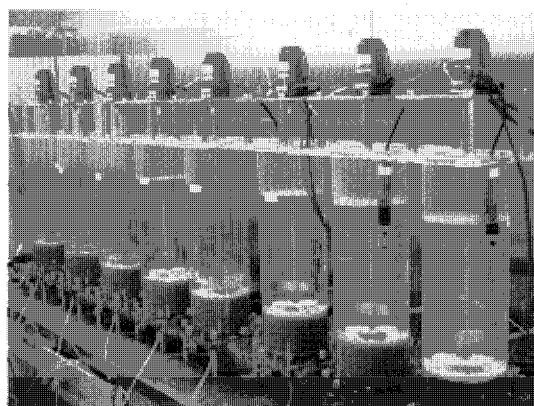


写真-1 実験状況

表-1 実験材料の特性

項目	浚渫土	転炉系スラグ
pH	8.1	12.8
含水比(%)	102.34	5.58
土粒子密度(g/cm ³)	2.644	3.763
強熱減量(%)	7.83	—
液性限界(%)	86.9	—
塑性限界(%)	40.4	—

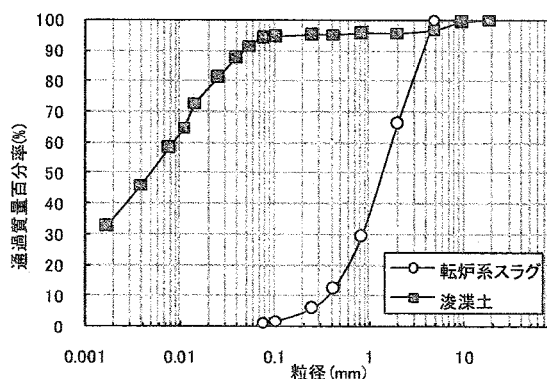


図-2 実験材料の粒径加積曲線

表-2 白濁および白色沈澱発生状況（72時間後）

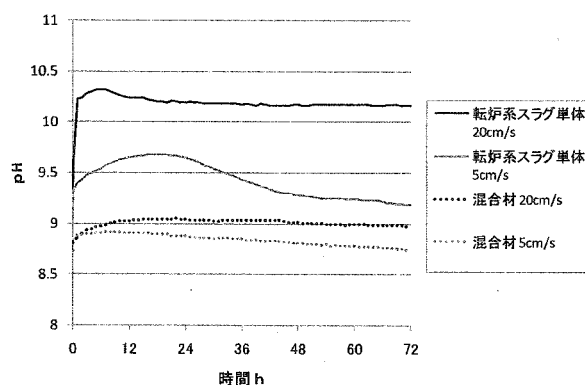
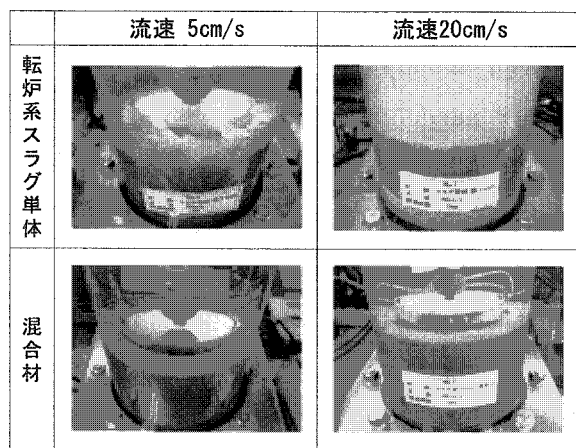


図-3 pHの経時変化

対し、浚渫土と転炉系製鋼スラグを混合した混合材ではこうした現象はみられなかった。

pHの経時変化をみると、転炉系製鋼スラグ単体ではpHが大きく上昇するのに対し、混合材では顕著なpHの上昇は認められなかった（図-3）。また、転炉系製鋼スラグ・混合材ともに流速が大きい方がpHは高くなった。

実験によって得られたpHおよび各イオン濃度の経時変化を前出のpH緩衝モデルを用いて再現することによってカルシウムイオン発生原単位を同定した。流速5cm/sの実験ケースに対する再現計算の例を図-4および図-5に示す。

試料単位面積・単位時間あたりのカルシウムイオン発生原単位を表-3に示す。浚渫土と転炉系製鋼スラグの混合材では、転炉系製鋼スラグ単体の場合と比較してカルシウムイオンの発生原単位は流速5cm/sの場合で1/1000程度、流速20cm/sの場合で1/100程度となっている。浚渫土が7に対して転炉系製鋼スラグが3という混合比であることから、浚渫土との混合によるカルシウムイオン発生原単位の低減効果は単純にスラグの含有率が低下したことによるものを大きく上回る効果となっている。これは、浚渫土自体もpH緩衝効果を有することによると考えられる。

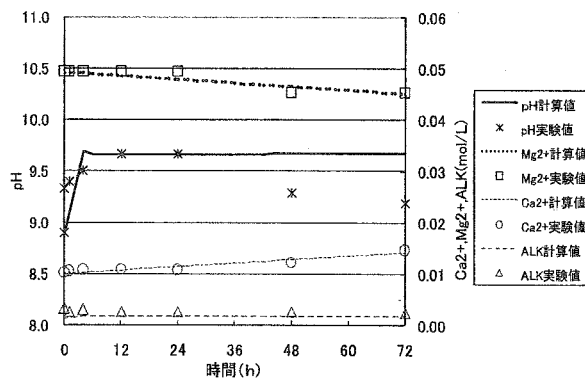


図-4 pHおよび各物質の濃度変化
(転炉系スラグ単体 流速5cm/s)

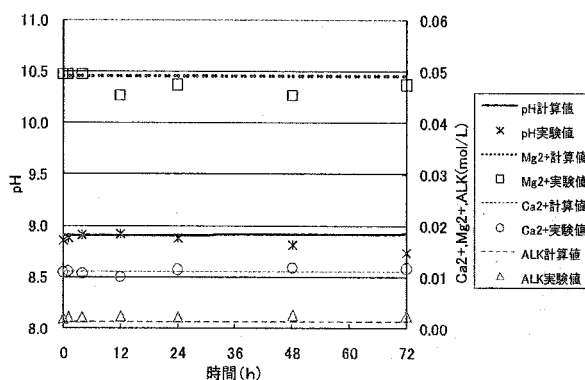


図-5 pHおよび各物質の濃度変化
(混合材 流速5cm/s)

表-3 カルシウムイオンの発生原単位

区分	流速 (cm/s)	発生原単位 (mol/m ² /s)
転炉系スラグ 単体	5	8.0×10^{-6}
	20	2.5×10^{-5}
混合材	5	1.0×10^{-8}
	20	2.0×10^{-7}

水酸化マグネシウムの溶解度積は、純水中では 1.8×10^{-11} (25℃) であるが、多くのイオンが共存する海水中ではこれが当てはまらず、イオン強度が大きい場合デバイ-ヒュッケルの式から活量係数を求めることも難しいことから、実験の結果をもとに水酸化マグネシウムの溶解度積を 1.0×10^{-10} と設定した。図-3で示したpHの計算値は、この溶解度積をもとに算出した値である。

なお、この溶解度積では水酸化マグネシウムの沈殿が生じることにより緩衝効果が働き、海水のpHは9.7を超えないことになる。図-3の転炉系製鋼スラグ単体で流速20cm/sのケースでは、水酸化マグネシウムが過飽和になったものと考えられる。

4. 移流拡散計算による海域影響予測

(1) 計算条件

カラム実験より得られた Ca^{2+} の発生原単位に基づく移流拡散計算により、転炉系製鋼スラグ単体および浚渫土との混合材を海域で使用した場合の周辺海域のpHへの影響について検討した。

図-6に示すように、10mの一様水深の海域の一方の岸側に岸沖方向100m、沿岸方向260mのマウンド状の浅場を設定し、所定の沿岸流速の下でのpHの拡散状況を算定した。静水圧近似・ブシネスク近似の多層モデルによって算定した流動場の下で、前出のpH緩衝モデルを組み込んだ移流拡散計算を行った。水平方向の計算格子は岸沖方向、沿岸方向ともに20m、鉛直方向の層分割は2m毎とした。計算時間は設定流速で計算領域を通過するのに要する時間の2倍とした。

検討条件は、表-3に示された4ケースの他に沿岸流速として1cm/sおよび10cm/sの条件を加え、都合8ケースとした。ただし、これらの流速条件下では Ca^{2+} 発生原単位が得られていないので、流速1cm/sのケースでは流速5cm/sでの実験結果に基づく発生原単位、流速10cm/sのケースでは流速20cm/sでの実験結果に基づく値を用いた。初期pHは8.5とした。

(2) 計算結果

転炉系製鋼スラグを単体で使用した場合に対する計算結果を図-7から図-10に示す。上段、中段にそれぞれ表層（水表面～深度2m）および底層（各地点における海底面～海底上2m）におけるpHの分布、下段にはマウンド側岸沿いの縦断面図を示す。

流速が大きいケースのほうが Ca^{2+} の発生原単位が大きい反面、平衡状態を対象とした計算であるため、同じ負荷であれば流速が小さいほどpHが高くなる傾向もある。流速10cm/sのケースではマウンド下流に形成された滞留域においてマウンド至近でのpHが8.9を超えているが、ここで対象とした条件の中では、pHへの影響が最も広範囲となったのは流速1cm/sのケースである。ただし、マウンド下流端から400m下流でのpHが0.1上昇するという程度であ

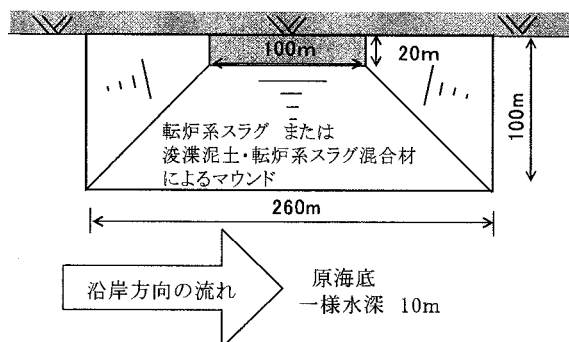


図-6 pH移流拡散解析の概要

り、格子間隔20mという分解能で数百mのレンジでみたpHの影響はバックグラウンド値の変動の範囲内に収まる程度となっている。

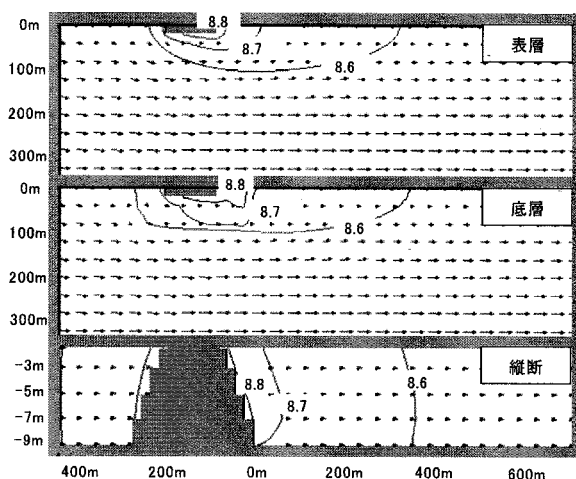


図-7 pH計算結果(転炉系スラグ単体：流速1cm/s)

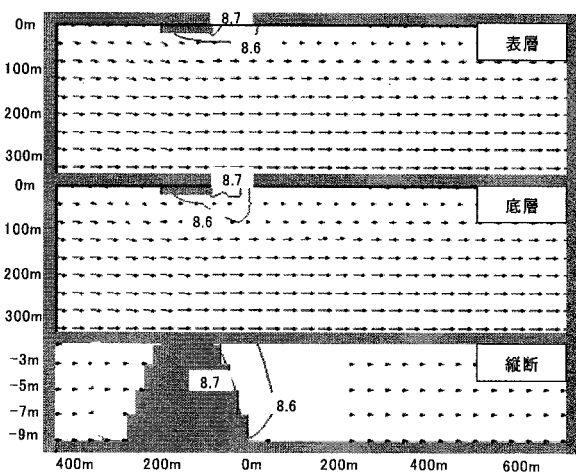


図-8 pH計算結果(転炉系スラグ単体：流速5cm/s)

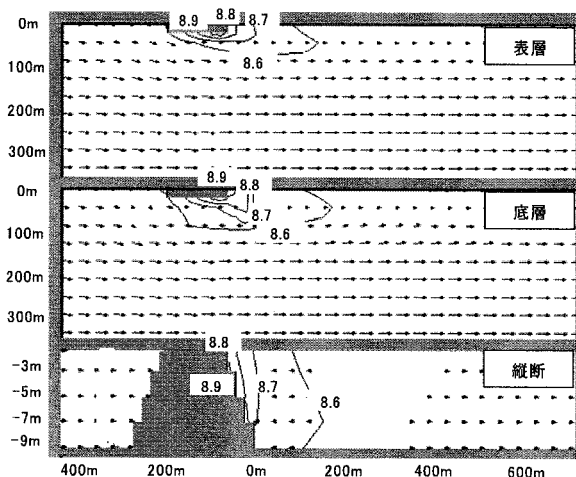


図-9 pH計算結果(転炉系スラグ単体：流速10cm/s)

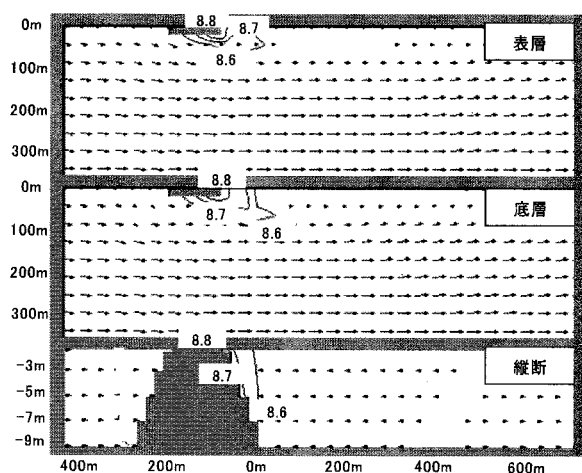


図-10 pH計算結果(転炉系スラグ単体：流速20cm/s)

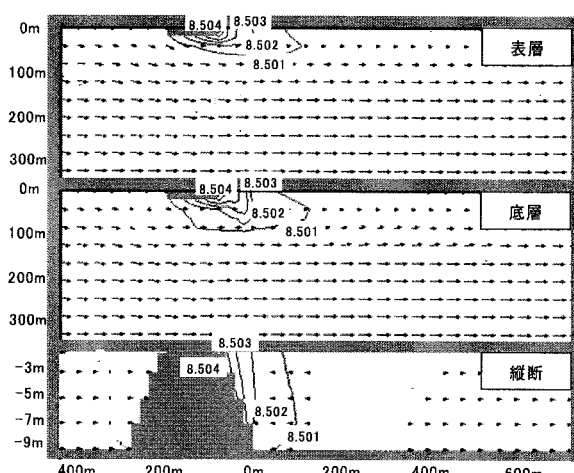


図-11 pH計算結果(混合材：流速10cm/s)

浚渫土との混合材を用いたケースについては、pHの変化が最も大きかった流速10cm/sに対する結果を図-11に示すが、pHの上昇量は小数点以下3桁のオーダーであり、硼酸などを考慮しないモデルを用いているため有意な変化と判断することが困難と考えられる程度の影響であった。

5. おわりに

転炉系製鋼スラグを単体および浚渫土との混合材の状態で海域利用した場合の周辺域へのpHの影響について検討した。

カラム実験の結果によれば、pH上昇の主因となる Ca^{2+} の発生原単位は浚渫土と転炉系スラグの混合比を7：3とした混合材で、転炉系スラグ単体の場合の1/1000～1/100程度に低減しており、単純なスラグの含有率の低下を大きく上回る低減効果がみられた。これは、浚渫土自体もpH緩衝効果を有していることによると考えられるが、今回の検討では材料内部および表層における現象には立ち入らず、試料海水への負荷のみを扱った。これらは今後の課題とされるべきである。

海域へのpHの拡散評価については、開放性の海域での一定の流速下での平衡状態を検討するスタンスをとり、流速1cm/sでも流れがあれば、数百mと

いうレンジでみたpHの影響はかなり小さい範囲に収まるという結果となったが、閉鎖性の強い海域については海水交換特性との兼ね合いとなるため、個別ケース毎に検討を行う必要があるということは強調されるべきである。

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。また、若築建設株式会社 木俣陽一氏にはセメント系によるpHの挙動に関して多くの御教示を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Hoffert, M.I., Callegari, A.J. and Brocker, W.S. : Atmospheric response to Deep-sea injections of fossil-fuel carbon dioxide, Climatic Change 2, pp.53-68, 1979.
- 2) Sohma, A., Kakio, T., Sekiguchi, Y., and Akai, M. : Introduction of the global ocean ecosystem model "DONGRI" and its implementation to investigate the biochemical effects on global warming, Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, pp. 2389-2393, 2005.
- 3) 藤原隆一, 馬場慎太郎, 小竹康夫, 守谷壮之, 中谷行男 : 埋立材として用いる水砕スラグの環境影響予測—大型水路実験および海水の化学平衡と土の緩衝特性を考慮した移流拡散解析—, 海岸工学論文集, 第52巻, pp.1061-1065, 2005.