

## 炭酸化製鋼スラグを活用した海域底質からのリンの溶出防止

三 木 理\* 加 藤 敏 朗\* 堤 直 人\*

### Phosphorus Release Control from Coastal Sediments by Carbonated Steelmaking Slag

Osamu MIKI\*, Toshiaki KATO\* and Naoto TSUTSUMI\*

\*Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp., 20-1, Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511, Japan

#### Abstract

The control of phosphorus release from eutrophicated coastal sediment by a carbonated steelmaking slag was examined. Batch experiments showed the following. Without slag addition, the pH, DO and ORP of seawater easily decreased with the progress of coastal sediment corruption. Moreover, phosphorus release from coastal sediment occurred rapidly. On the other hand, with steelmaking slag addition, the decreases in pH and DO were inhibited and the high ORP values of seawater were maintained. Phosphorus release from coastal sediment was clearly inhibited by slag addition. Even when the carbonated steelmaking slag was compared with sand, phosphorus release from coastal sediment was further improved. In the mechanism of phosphorus release control through steelmaking slag addition, it was considered that a carbonated steelmaking slag promotes calcium hydroxyapatite (HAP) generation induced by the high  $\text{Ca}^{2+}$  concentration of seawater. Furthermore, continuous experiments for more than 300 days showed that pH control and phosphorus release control from coastal sediment by carbonated steelmaking slag addition were maintained for a long term.

**Key words:** eutrophication, coastal sediment, phosphorus release, steelmaking slag, hydroxyapatite (HAP)

#### 1. はじめに

藻類の異常発生に見られる生物生産量の増大は、海水中の窒素、リンなどの栄養塩類濃度が増大した富栄養化の結果生ずるものである。近年、閉鎖性海域の水質規制強化により、周辺からの栄養塩の流入は減少しているが、海域底質には栄養塩が蓄積している。このため、夏季には嫌気化した底質から窒素、リンが溶出し易く、底質が富栄養化の汚染源となる。有機物を多く含む底質内部は、通常、無酸素の嫌气的条件にあり、順次、以下のような酸化還元反応が進行する。すなわち、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、水酸化第二鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )の順に段階を追って枯渇していき、系全体の酸化還元電位(ORP)も低下していく<sup>1)</sup>。底質内のリンの溶出は、鉄の酸化還元状態と密接に関連しており、 $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ の還元反応段階で、鉄に吸着していたリン酸イオン(以下、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と表示)の脱離に起因していると考えられている<sup>2,3)</sup>。また、嫌気化が進むと、底質中有機物が嫌気性微生物により代謝され有機酸が生成、pHが低下し、リン化合物が溶解し $\text{PO}_4\text{-P}$ が溶出しやすくなること<sup>4)</sup>や硫酸還元反応により生成した硫化物も $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出促進に影響すると考えられている<sup>5)</sup>。一方で、このような条件下でも、アルミニウムや鉄に吸着したリンと比較して、カルシウムに吸着したリンは、 $\text{PO}_4\text{-P}$ として溶出しにくいことも報告されている<sup>6~8)</sup>。

製鋼スラグは、銑鉄などを転炉や電気炉で精錬する際に発

生する副産物であり、主成分は $\text{CaO}$ 、 $\text{T-Fe}$ 、 $\text{SiO}_2$ である<sup>9)</sup>。これまでに、製鋼スラグの有するこのような成分特性に着目し、製鋼スラグを富栄養化した海域底質に活用して底質環境の改善を検討した報告が数多くなされている<sup>10~13)</sup>。例えば、伊藤らは製鋼スラグ(転炉スラグ)を用い、室内実験と長期現場実験を実施し、リンのスラグへの吸着が $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ を中心とする領域に生じること、またリンの吸着は非可逆的であり、再溶出もほとんどないことを報告している<sup>11)</sup>。さらに、製鋼スラグ(転炉スラグ)は、海域底質改善ばかりでなく、下水処理の分野でもリン除去材として用いる事例報告も見られる<sup>14)</sup>。これは、製鋼スラグが可溶性石灰(以下、 $\text{f-CaO}$ と表示)を含み、pHが上昇しやすい点を利用し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{Ca}^{2+}$ からカルシウムヒドロキシアパタイト( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ )を生成させ、水中から除去しようとするものである。

製鋼スラグは、安定した生産量と製品の品質や安全性を保持できるリサイクル製品であるが、 $\text{f-CaO}$ の溶解に伴い溶出水のpHが上昇しやすい特性がある<sup>9)</sup>。そこで、製鋼スラグからの $\text{f-CaO}$ の急激な溶解を抑制する一つの方策として、製鋼スラグと炭酸ガスを接触させ、スラグ表面に炭酸カルシウムを生成させ、中性化する方策が試みられている(以下、炭酸化製鋼スラグと表示)。炭酸化製鋼スラグの場合、通常の製鋼スラグと比較し、pHの上昇を抑制できる<sup>15)</sup>。

著者らは、このように中性化された炭酸化製鋼スラグを海域底質に適用した場合でも、従来、報告されているような製鋼ス

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

ラグと同様の効果が得られるのかを基礎的に検討している<sup>16)</sup>。ここでは、特に、栄養塩として富栄養化の律速要因となりやすいリンを主要な対象とし、海域底質からのリンの溶出防止を検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験資材

供試泥は、東京湾海域に面する運河から採取し3,000rpm、20分遠心分離し、上澄み液を捨て、性状分析後、リン溶出実験に使用した。海域底質は黒色で、硫化水素臭があった。

Table 1にその性状を示す。

### 2.2 バッチ実験方法

Fig.1に示すバッチ実験装置のフラスコ(容量5l)4系列に遠心分離した海域底質1kg(wet)を充填した。製鋼スラグとしては、粒径5mm以下の炭酸化製鋼スラグを使用した。また、比較系として炭酸化製鋼スラグを添加しない底質だけの系列や砂(粒径5mm以下)を添加した系列を設けた。

最初の実験(以下、RUN1)では、Table 2に示す条件で、炭酸化製鋼スラグ添加によるリン溶出抑制効果を検証した。炭酸化製鋼スラグの添加量を無添加から順次増加させ、リンの溶出抑制効果を比較した。次の実験(以下、RUN2)では、Table 3に示すように、炭酸化製鋼スラグと砂を同様の条件で添加し、リン溶出抑制効果を比較した。さらに、次の実験(以下、RUN3)では、Table 4に示すように、炭酸化製鋼スラグを下層、砂を上層に添加した系や炭酸化製鋼スラグと砂を混合して添加系を設け、炭酸化製鋼スラグと砂を併用して用いた場合のリン溶出抑制効果を比較した。なお、スラグなどの添加材の層厚は、最大の0.5kg添加の場合で約10mmである。

実験は以下の手順で実施した。Table 5に示す人工海水5lを底質をかきまぜないように各フラスコにゆっくりと添加し、各フラスコに光が当たらないように黒色カーテンでフラスコを覆った。フラスコからの水分の蒸発を防止するため、密閉し、室温(22~24℃)で約1ヶ月放置した。底質あるいは添加した炭酸化製鋼スラグや砂上表面から5~10cmレベルの水(以下、直上水)中のpH、DO、ORP、水温を連続的に測定し、記録(5分毎)した。また、週1回程度、直上水を100ml、底質を乱さないように採取し、0.45μmミリポアフィルターを用いてろ過した後、PO<sub>4</sub>-Pを測定した。また、約1ヶ月間の実験終了時に、スラグを取り除いた底質を遠心分離し、間隙水中のPO<sub>4</sub>-Pを測定した。

### 2.3 連続実験方法

Fig.2に示す連続実験装置(容量:40l;300mm\*300mm\*450mm)2系列に、遠心分離した海域底質40kg(wet)を充填した。1系にはさらに粒径5mm以下の炭酸化製鋼スラグを4kg敷設した。添加したスラグの層厚は約40mmである。また、比較系として炭酸化製鋼スラグを添加しない海域底質のみの1系列を設けた。その後、Table 5に示す人工海水を各槽の滞留時間が20日となるように日量2lで添加し、光を遮断しながら、室温(22~24℃)で2007年4月から2008年3月まで300日間以上放置した。各反応槽は攪拌装置を設置し、20rpmで水を攪拌させた。底質あるいはスラグの直上水及び反応槽上部のpH、DO、ORP、水温を連続的に測定し、5分毎に記録した。週1回、反応槽上部からの流出水を100ml採取し、0.45μmミリポアフィルターを用いてろ過した後、PO<sub>4</sub>-Pを測定した。

### 2.4 分析方法

リン酸態リン(PO<sub>4</sub>-P)は、ろ液について、モリブデン酸アンモニウム吸光度法で測定した。DOは隔膜電極法で測定し、計

算により、海水塩分を補正した。ただし、隔膜電極法でのDO値は、流速の少ない条件では指示値が低下するので本文中のDO測定値、特にバッチ実験装置のDOは実際のDO値よりもやや低めに指示されていると推定される。酸化還元電位(ORP)は、金/銀塩化銀電極法、pHはガラス電極法で測定した。なお、本文中のORP値は水素電極基準ではなく、比較電極として銀塩化銀電極での指示値をそのまま用いている。

Table 1 Chemical composition of coastal sediments

Items	Content
Water Content	30 %
Ignition Loss	7.7 %
Phosphorus	0.5 mg · g (dry) <sup>-1</sup>
Nitrogen	2.1 mg · g (dry) <sup>-1</sup>
Iron	25 mg · g (dry) <sup>-1</sup>
Carbon	18 mg · g (dry) <sup>-1</sup>

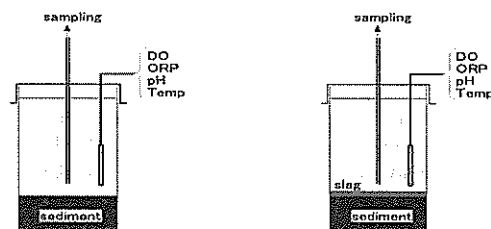


Fig.1 Experimental apparatus for batch test

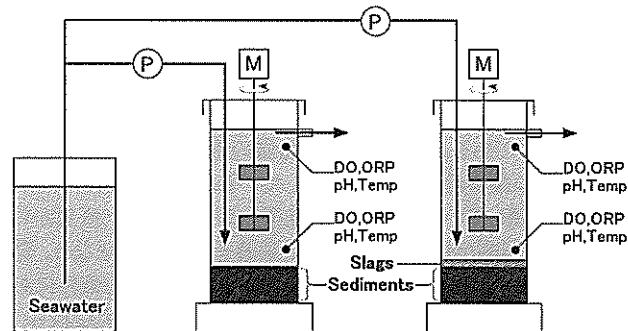


Fig.2 Experimental apparatus for continuous test

Table 2 Experimental conditions (RUN1)

	1	2	3	4
Number of Flask	1	2	3	4
Sediments (kg)	1	1	1	1
Slag (kg)	0	0.1	0.2	0.5

Table 3 Experimental conditions (RUN2)

	1	2	3
Number of Flask	1	2	3
Sediments (kg)	2	2	2
Slag (kg)	0	0.5	0
Sand (kg)	0	0	0.5

Table 4 Experimental conditions (RUN3)

Number of Flask	1	2	3*	4**
Sediments (kg)	2	2	2	2
Slag (kg)	0	0.5	0.25	0.25
Sand (kg)	0	0	0.25	0.25

\*Slag and sand were separately applied to the sediment.

\*\*Slag and sand were mixed and applied to the sediment.

Table 5 Chemical composition of artificial seawater

Items	Concentration
NaCl	24.5 g · l <sup>-1</sup>
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11.1 g · l <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.54 g · l <sup>-1</sup>
KCl	0.70 g · l <sup>-1</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.1 g · l <sup>-1</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	0.20 g · l <sup>-1</sup>
KBr	0.10 g · l <sup>-1</sup>
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.04 g · l <sup>-1</sup>
NaF	0.003 g · l <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027 g · l <sup>-1</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	0.2~0.3 mg · l <sup>-1</sup>

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 製鋼スラグ添加の影響(バッチ実験:RUN1)

Fig.3に直上水のpHの経時変化を示す。直上水のpHは、スラグ無添加系(No.1系)で、8.3から徐々に7.5程度まで低下した。このようなpHの低下は底質中において有機酸などが生成するためと思われる。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系(No.2~No.4系)では、炭酸化製鋼スラグの添加量の増加に伴い、直上水のpHも上昇する傾向があった。pHはNo.2系で8.4前後、No.3系で8.7前後、No.4系で9前後に維持された。

Fig.4に直上水のDOの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)の直上水のDOは、約1週間でほぼ0 mg · l<sup>-1</sup>となった。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系(No.2~No.4系)では、スラグの添加量の増加に伴い、DOが維持されやすい傾向が認められた。No.2系では、約2週間でDO=0となったものの、No.3系、No.4系では、1ヶ月後でもそれぞれDO=0~1 mg · l<sup>-1</sup>、DO=2 mg · l<sup>-1</sup>前後に維持された。DO消費は底質内部や水中において、溶出した成分の化学的酸化(第一鉄イオン、硫化物など)や生物酸化(有機物、NH<sub>4</sub>-Nなど)によって生じる<sup>17~19</sup>。炭酸化製鋼スラグの底質への添加によって水中のDO消費が抑制される理由として、底質内で微生物反応が抑制され水中への有機酸や硫化物生成量が減少した、あるいは、スラグ層の存在によりそれらの溶出が抑制された<sup>11</sup>)などの機構が推測される。No.3系のDOが0~1 mg · l<sup>-1</sup>間で周期的変動が見られる理由は明確ではないが、大気からの酸素供給と溶出物の酸素消費の微妙なバランスが生じていることも考えられる。

Fig.5に直上水のORPの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)では、直上水のORPはDOの消失とともに急減し、約1週間後に-400mV程度となった。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系では、スラグの添加量の増加に伴い、ORPが+側に維持される傾向があった。No.2系では、約2週間後にDOが消失し、ORPも-300mVまで低下したが、No.3系、No.4系のようにDOがわずかでも残存する場合には、ORPの急変は生じず、1ヶ月後でもORPは+側に維持された。このようなORPの急変は、

DOの消失のみで必ずしも生じるわけではなく、共存イオンの影響をより強く受ける。直上水のORPが-300mV以下まで低下したNo.1、No.2系では、Fig.6に示すような白濁化も観察され、硫化物の影響が強く推定された。一方、No.3系の場合、DOが0~1 mg · l<sup>-1</sup>まで低下しても、硫化物の生成までには到らなかったため、ORPは+側に維持されたと考えられる。

Fig.7に直上水のPO<sub>4</sub>-Pの経日変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)では、底質からのリンの溶出によって直上水のPO<sub>4</sub>-P濃度は経日的に増加し、2 mg · l<sup>-1</sup>程度にまで達した。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系(No.2~No.4系)では底質からのリンの溶出は抑制され、直上水のPO<sub>4</sub>-P濃度は、スラグ添加量の増大に伴い減少した。特に、スラグ添加量の多いNo.3系、No.4系では、人工海水に含まれるリン濃度(0.2~0.3 mg · l<sup>-1</sup>)以下になった。また、Fig.8に実験終了時の底質間隙水中および直上水のPO<sub>4</sub>-P濃度を示す。底質間隙水のPO<sub>4</sub>-P濃度は、スラグ無添加系(No.1系)では4 mg · l<sup>-1</sup>程度であったが、炭酸化製鋼スラグの添加量の増加に伴い減少した。なお、底質間隙水のpHは、スラグ無添加系で7.8前後、スラグ添加系で8.2~8.3とやや高い値に維持された。

これらの結果から、炭酸化製鋼スラグの添加によって、直上水へのPO<sub>4</sub>-P溶出が抑制されるばかりでなく、底質間隙水中でのPO<sub>4</sub>-Pの蓄積を抑制している傾向が認められた。後述するが、pHがやや上昇しカルシウムヒドロキシアパタイト(Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を生成しやすい底質環境が作られるためと考えられる。

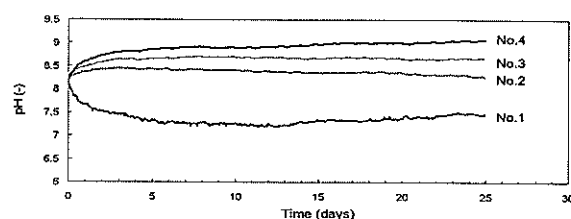


Fig.3 pH changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN1)

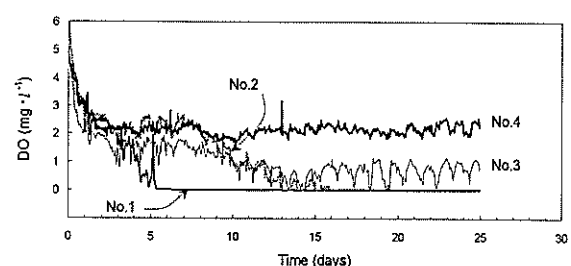


Fig.4 DO changes with time in overlying seawater of each reactor (RUN1)

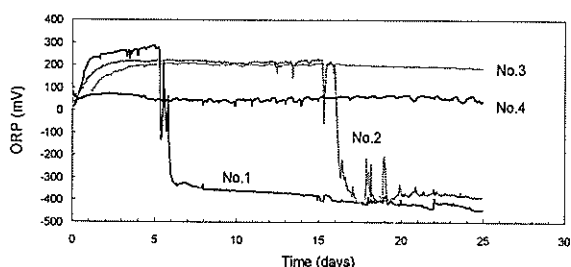


Fig.5 ORP changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN1)

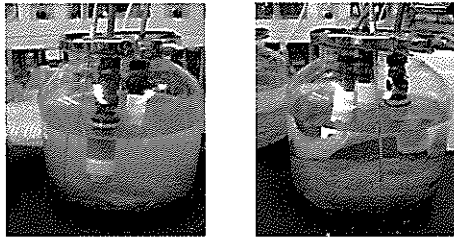


Fig.6 Comparison of the overlying seawater between control reactor (left side) and slag addition reactor (right side) (RUN1)

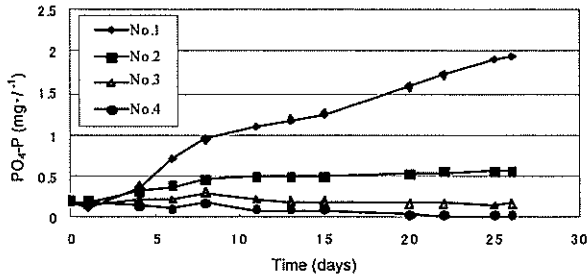


Fig.7 PO<sub>4</sub>-P concentration changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN1)

このように海域底質に製鋼スラグを適用すると、水中のDOやORPが維持されやすいことや底質間隙水中でのPO<sub>4</sub>-Pの蓄積が抑制されることによって、PO<sub>4</sub>-Pの溶出が抑制されたものと思われる。

3.2 製鋼スラグと砂の比較(パッチ実験:RUN2)

覆砂によって栄養塩の溶出速度を削減できる<sup>18)</sup>と報告があるため、砂と炭酸化製鋼スラグのリン溶出防止効果を比較した。

Fig.9に直上水のpHの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)の直上水のpHは、RUN1と同様に、8.3から徐々に7.5程度まで低下した。砂添加系(No.3系)においても、スラグ無添加系(No.1系)と同様、8.3から徐々に7.5程度まで低下した。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系(No.2系)では、RUN1と同様に、直上水のpHは上昇し、9程度で推移した。

Fig.10に直上水のDOの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)の直上水のDOは、約2週間でほぼ0 mg・l<sup>-1</sup>となった。一方、砂添加系(No.3系)のDOは、スラグ無添加系(No.1系)よりもDO維持期間が長かったものの、約3週間でほぼ0 mg・l<sup>-1</sup>となった。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系(No.2系)では、RUN1と同様にDOが維持される傾向が認められ、1ヶ月後もDO=0~1 mg・l<sup>-1</sup>に維持されていた。

Fig.11に直上水のPO<sub>4</sub>-P、また、Fig.12に実験終了時の直上水及び底質間隙水中のPO<sub>4</sub>-Pを示す。スラグ無添加系(No.1系)では、直上水のPO<sub>4</sub>-Pは、経目的に増加し、最終日には2.5mg・l<sup>-1</sup>に達した。スラグ添加系(No.2系)では、PO<sub>4</sub>-Pの溶出は抑制され、初期の人工海水に含まれるPO<sub>4</sub>-P濃度(0.2~0.3mg・l<sup>-1</sup>)以下となった。砂添加系(No.3系)の場合、リン溶出防止効果は認められるものの、最終日のPO<sub>4</sub>-P濃度は1.5mg・l<sup>-1</sup>程度あり、スラグと比較すると溶出が観察された。また、底質間隙水中でのPO<sub>4</sub>-P濃度を比較しても、炭酸化製鋼スラグ系が砂系やスラグ無添加系よりもかなり小さかった。これらの結果から、砂よりも炭酸化製鋼スラグの方がPO<sub>4</sub>-P溶出防止効果が大いと考えられる。

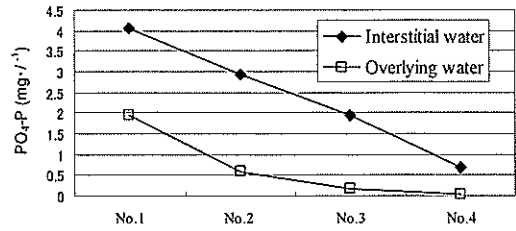


Fig.8 PO<sub>4</sub>-P concentration in the interstitial water and the overlying seawater of each reactor (RUN1)

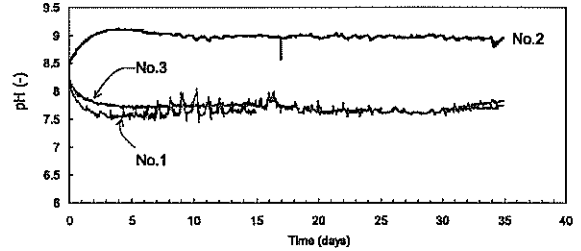


Fig.9 pH changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN2)

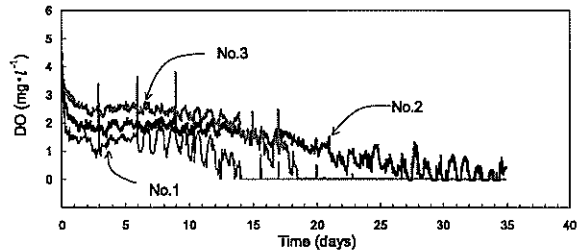


Fig.10 DO changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN2)

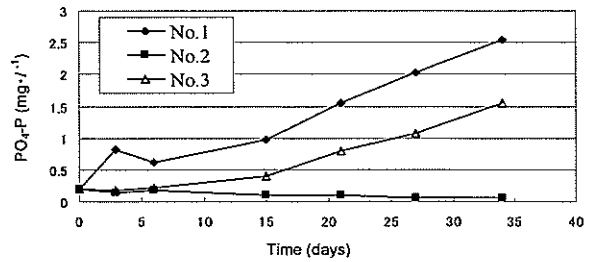


Fig.11 PO<sub>4</sub>-P concentration changes with time in the overlying seawater and the interstitial water (RUN2)

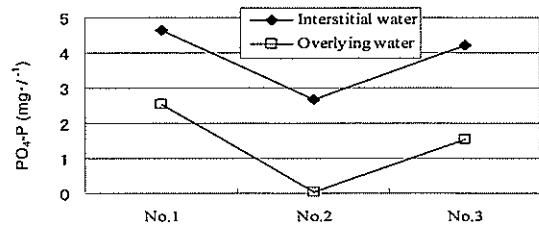


Fig.12 PO<sub>4</sub>-P concentration in the interstitial seawater and the overlying seawater of each reactor (RUN2)

### 3.3 スラグと砂の併用の検討(バッチ実験:RUN3)

炭酸化製鋼スラグと砂を併用して海域底質に使用することを想定し、スラグ単独添加の場合と砂と併用した場合を比較した。

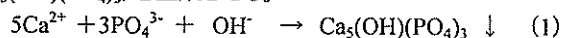
Fig.13に直上水のpHの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)の直上水のpHは、RUN1~2と同様に、8.3から徐々に7.5程度まで低下し推移した。スラグ単独添加系(No.2系)も、RUN1~2と同様に、9程度で推移した。一方、砂を炭酸化製鋼スラグの上部に敷いた系(No.3系)のpHは、8.2~8.5、砂と炭酸化製鋼スラグを混合した系(No.4系)のpHは、8.5~8.8で推移した。このように、炭酸化製鋼スラグと砂と併用して用いてもpHの低下を抑制する傾向が認められた。

Fig.14に直上水のDOの経時変化を示す。スラグ無添加系(No.1系)の直上水のDOは、約2週間でほぼ0 mg・l<sup>-1</sup>となった。一方、スラグ単独添加系(No.2系)や炭酸化スラグと砂を併用した系(No.3系、No.4系)では、直上水中のDO消費が抑制される傾向が認められた。

Fig.15に直上水のPO<sub>4</sub>-Pの経日変化を示す。スラグと砂の混合添加系(No.3、No.4系)においてもスラグ単独添加系(No.2系)と同様に底質からのPO<sub>4</sub>-P溶出抑制に効果が認められた。Fig.16に実験終了時の直上水及び底質間隙水中のPO<sub>4</sub>-P濃度を示す。底質間隙水のPO<sub>4</sub>-P濃度は、スラグ無添加系(No.1系)で4 mg・l<sup>-1</sup>、スラグと砂の混合系(No.3系、No.4系)で3.5~3.8mg・l<sup>-1</sup>とあまり変わらなかった。この原因として底質間隙水のpHがスラグ無添加系(No.1系)で7.7程度、スラグと砂の混合系で8.0程度と直上水と比較してpHが大きく変わらなかったことが要因と思われる。しかし、底質間隙水のPO<sub>4</sub>-P濃度が高くても、スラグと砂の混合系(No.3系、No.4系)のように直上水のpHが8.3~8.5の環境ではリンの溶出が抑制された。これらの結果から、炭酸化製鋼スラグと砂を混合敷設、また、別々に敷設(例えば、上段を砂、下段をスラグ)しても、直上水のpH低下を抑制できる条件であれば底質からのPO<sub>4</sub>-Pの溶出を抑制できると思われる。

### 3.4 リン溶出防止へのpHの影響 (RUN1~RUN3)

下水処理の分野では、リン除去のために消石灰が広く用いられている(晶析法、石灰凝集法など)。晶析法では(1)式のようにPO<sub>4</sub>-PとCa<sup>2+</sup>からカルシウムヒドロキシアパタイト(Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を生成させる。



この場合、Ca<sup>2+</sup>濃度やpHが重要な制御指標である<sup>20, 21)</sup>。海水の場合には、下水と比較すると、Ca<sup>2+</sup>濃度が450mg・l<sup>-1</sup>(11.25mM)と高く、製鋼スラグを適用すると、さらにCaOが徐々に溶出することにより、Ca<sup>2+</sup>濃度とpHが上昇する。したがって、海域底質にスラグを適用するとスラグ表面付近にて、カルシウムヒドロキシアパタイトが生成しやすいことが推定される。Fig.17に各RUNにおけるバッチ実験終了時の直上水中のPO<sub>4</sub>-PとpHの関係を示すが、直上水のpHが高いほど、直上水中のPO<sub>4</sub>-P濃度が低くなる傾向があり、pHが8.5を超えるレベルで直上水のPO<sub>4</sub>-P濃度はほぼ0 mg・l<sup>-1</sup>となった。このように海域底質に製鋼スラグを適用すると、カルシウムヒドロキシアパタイト(Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を生成しやすい底質環境の形成を促進すると思われる。また、底質からのリンの溶出を防止するためには、底質中の有機酸の生成によってpHが極端に低下することを抑制することが重要であることが推定される。スラグによるリンのこのような固定化機構についてはさらに詳細な検討を進めたい。

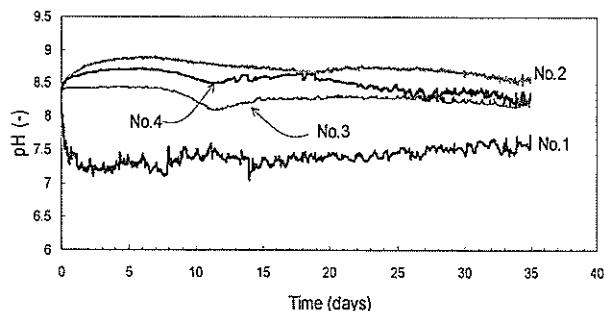


Fig.13 pH changes with time in the overlying seawater of in each reactor (RUN3)

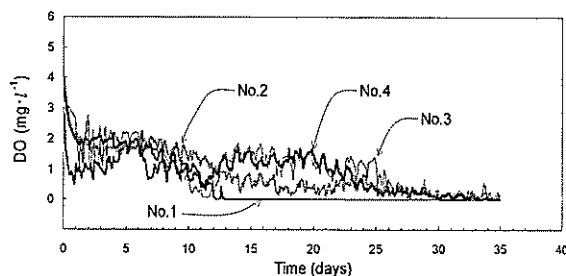


Fig.14 DO changes with time in the overlying seawater of in each reactor (RUN3)

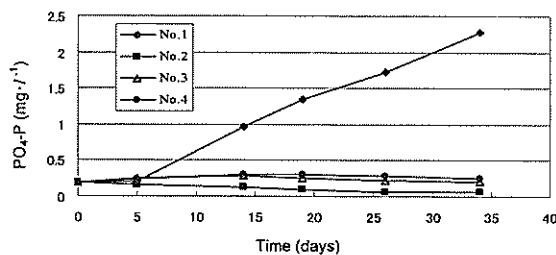


Fig.15 PO<sub>4</sub>-P concentration changes with time in the overlying seawater of each reactor (RUN3)

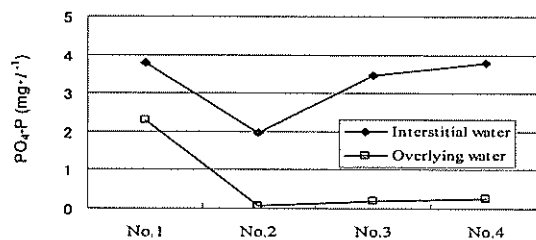


Fig.16 PO<sub>4</sub>-P concentration in the interstitial seawater and the overlying seawater of each reactor (RUN3)

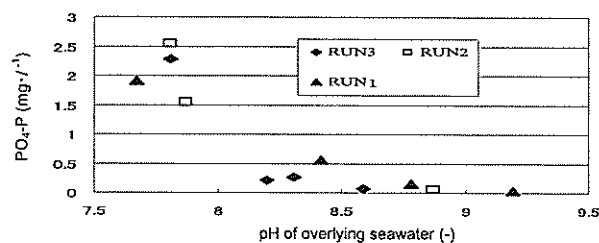


Fig.17 Relationship between PO<sub>4</sub>-P concentration and pH in the overlying seawater of each reactor (Batch Test: RUN1, RUN2, RUN3)

### 3.5 長期にわたるリン溶出防止の確認（連続実験）

Fig.18に流出水中のpHの経日変化を示す。スラグ無添加系のpHは、底質での有機酸の生成に伴って、初期の海水のpH=8.2から低下し、30日後に7.4と最も低下した。その後、pHは海水交換の進行とともにゆっくりと上昇したが、150日後でも7.6程度、300日後でも7.8前後であった。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系の流出水のpHは、実験開始直後に8.8程度まで上昇した後、30日後にpH=8.2まで低下した。この後、300日間以上、ほぼ海水のpHなみの8~8.2に維持された。このような結果から、炭酸化製鋼スラグを底質に供給した場合、底質中での有機酸生成に伴う底質中のpHの低下を長期にわたって防止できる可能性があることが示唆された。

Fig.19に流出水のDOの経時変化を示す。DOはスラグ無添加系、スラグ添加系とも、30日後に一時的に減少した。この傾向はpHの挙動と類似しており、底質中で生成した有機酸によるDO消費と思われる。バッチ実験のようにスラグ無添加系とスラグ添加系で明確な差異は認められなかった原因としては、スラグの底質に対する添加量が相対的に小さかったこと（10wt%、バッチ実験RUN1のNo.2系に対応する）やDOを高濃度を含む人工海水が連続的に供給されたため、明確な差異が生じなかったと思われる。

Fig.20に流出水中の $PO_4\text{-P}$ の経日変化を示す。スラグ無添加系の直上水中の $PO_4\text{-P}$ 濃度は、40日目までは経日的に増加し、40日後には $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度に達した。その後、海水交換の進行と底質からの $PO_4\text{-P}$ の溶出量の低下に伴い、流出水の $PO_4\text{-P}$ 濃度も徐々に低下した。実験途中で、底質を擾乱させると $PO_4\text{-P}$ 濃度は再び上昇した。その後は $0.2\sim 0.3\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で推移した。一方、炭酸化製鋼スラグ添加系では、実験開始後のDO低下時においても、スラグ無添加系のような $PO_4\text{-P}$ の急激な溶出は見られず、流出水の $PO_4\text{-P}$ 濃度は、 $0.3\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の水準で推移した。また、炭酸化製鋼スラグ添加系では海域底質を擾乱させても、比較系のような $PO_4\text{-P}$ 濃度の極端な上昇は見られず、 $0.3\sim 0.4\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で安定して推移した。この要因としては、先に述べたように、炭酸化製鋼スラグの添加によって底質中のpHの低下が抑制され、リンがカルシウムヒドロキシアパタイトとして固定化されるためと推定される。

このように、炭酸化製鋼スラグの海域底質への適用によって、pHの低下が長期間抑制され、底質からの $PO_4\text{-P}$ の急激な溶出の抑制も継続することが確認された。

## 4. 結論

富栄養化の進行した海域底質へ炭酸化製鋼スラグを適用して底質からのリンの溶出を防止する効果と機構について、バッチ実験、連続実験を実施し、以下の知見を得た。

1) 炭酸化製鋼スラグを海域底質に添加することにより、底質内での有機酸生成に伴う直上水のpHの低下を抑制でき、pHを海水並みに維持できる傾向が認められた。

2) 炭酸化製鋼スラグを海域底質に添加することにより、底質の直上水のDO消費の抑制や高ORP状態を維持できる傾向が認められた。また、炭酸化製鋼スラグは、砂と比較しても、直上水のDO消費を抑制できる傾向が大きいことが認められた。

3) 炭酸化製鋼スラグを海域底質へ添加することにより、海域底質からの $PO_4\text{-P}$ の溶出を防止できた。炭酸化製鋼スラグは、砂と比較しても、海域底質からの $PO_4\text{-P}$ の溶出をより抑制できた。炭酸化スラグの上部に砂を敷設、あるいは、炭酸化製鋼スラグと砂を混合して底質に添加しても $PO_4\text{-P}$ の溶出を防止

できた。

4) 海域底質からの $PO_4\text{-P}$ の溶出防止機構は、炭酸化製鋼スラグ添加によって底質中のpHが上昇し、海水中的カルシウムイオンとリン酸イオンの反応が促進され、カルシウムヒドロキシアパタイトが生成しやすい底質環境が形成されるためと推定された。また、この場合、リン溶出を防止するためのpH値は8.5程度で効果があることが認められた。

5) 炭酸化製鋼スラグを底質に添加した300日以上連続通水実験において、炭酸化製鋼スラグ添加によって、底質のpHの低下抑制や底質からの $PO_4\text{-P}$ の海水への急激な溶出を防止でき、また、このような効果は長期間にわたって継続することを確認した。

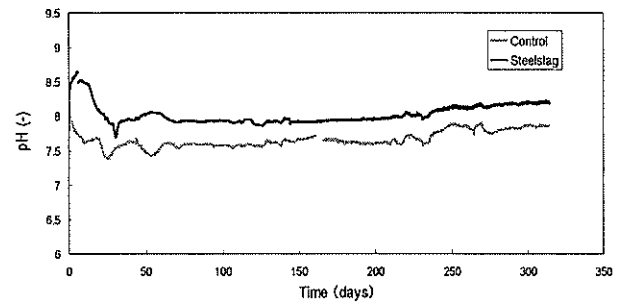


Fig.18 pH changes with time in the effluent of each reactor (Continuous test)

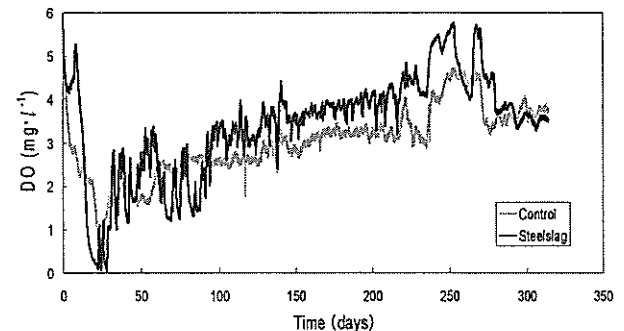


Fig.19 DO changes with time in the effluent of each reactor (Continuous test)

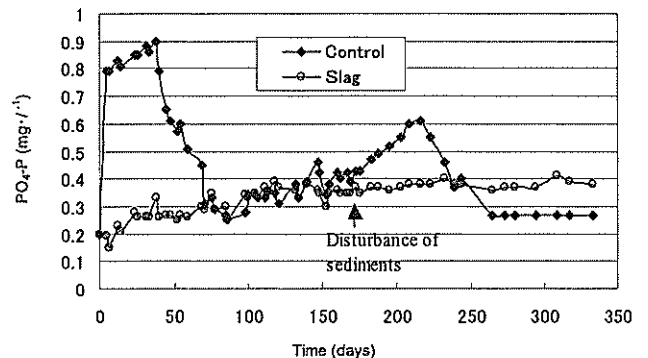


Fig.20  $PO_4\text{-P}$  concentration changes with time in the effluent of each reactor (Continuous test)

(原稿受付 2008年 5月26日)

(原稿受理 2008年10月18日)

## 参 考 文 献

- 1) トーマス G.スピロ, ウィリアムス M.スティリアニ(2000), 地球環境の化学, pp.204-209, 学会出版センター, 東京.
- 2) W.スタム, J.J.モーガン(1974), 一般水質化学(下), pp.478-488, 共立出版. 東京.
- 3) 湖沼底質からのリンの溶出機構(1991), pp.42-46, 千葉県水質保全研究所.
- 4) 古米弘明, 梶原成元, 大垣眞一郎(1979)運河底質からのリンの溶出について, 第34回土木学会年次講演会, 18-19.
- 5) 大垣眞一郎, 岡久宏史(1978)河川底泥におけるリンの溶出と吸着について, 第33回土木学会年次講演会, 16-17.
- 6) 細見正明, 須藤隆一(1979)湖沼底泥からのリンの溶出に関する研究, 水質汚濁研究, 2, 157-162.
- 7) H.Furumai and S.Ohgaki(1982) Fractional composition of phosphorus forms in sediments related to release, *Water Science Technology*, 23(6), 685-691.
- 8) 城久(1982), 大阪湾底質中に含まれるリンの存在形態と溶出分離, 日本水産学会誌, 49(3), 447-454.
- 9) 港湾・空港等整備におけるリサイクル技術指針(2004), 港湾・空港等リサイクル推進協議会, 2, 60-88.
- 10) 伊藤一明, 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正(1996), 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域での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, 19(6), 501-507.
- 11) 伊藤一明, 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正(1997), 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域底質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, 20(10), 670-673.
- 12) 大石京子, 楠田哲也(2004)生物膜付着担体としての転炉スラグの特性, 水環境学会誌, 27(5), 349-352.
- 13) 大石京子, 楠田哲也(2003)転炉スラグを散布した底質における硝酸塩の生物学的・化学的還元, 水環境学会誌, 26, 5, 111-116.
- 14) Eung-Ho Kim, Hwan-Kook Hwang, and Soo-Bim Yim (2006) Phosphorus Removal Characteristics in Hydroxyapatite Crystallization Using Converter Slag, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 2531-2542.
- 15) 堤直人, 田中誠(2005) 製鋼スラグ中可溶性石灰の炭酸化速度に及ぼす相対湿度や温度等の影響, CAMP-ISIJ, 18, 1117.
- 16) 三木理, 加藤敏朗(2008) 海域底質への製鋼スラグ適用によるリンの溶出防止, 第42回日本水環境学会年次講演集, 143.
- 17) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則(1992) 底質による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集, 456, II-21, 83-92.
- 18) 堀江毅, 井上聡史, 村上和男, 細川恭史(1996) 三河湾での覆砂による底質浄化の環境に及ぼす効果の現地実験, 土木学会論文集, 533, II-34, 225-235.
- 19) 中村由行(1993) 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割, 水環境学会誌, 16(10), 732-741.
- 20) 和田洋六(1992), 水のリサイクル(応用編), pp.19-21, 地人書館, 東京.
- 21) 日本下水道協会(1994), 高度処理施設設計マニュアル, pp.123-157, 東京.