

転炉系製鋼スラグを活用した海域底質改善の基礎的検討

三木 理・加藤敏朗・中川雅夫・堤 直人 (新日本製鐵(株))

1. はじめに

発表者らは栄養化海域底質への転炉系製鋼スラグ適用による栄養塩などの溶出防止機構についての検討を継続して実施している¹⁾。この中で海域底質の深ぼれ部に転炉系製鋼スラグを土砂と併用して埋め戻した場合、硫化物の溶出防止効果が向上するのではないかと考え、今回、基礎的な検討を実施した。製鋼スラグによる底質からの硫化物抑制機構にはこれまでにさまざまな報告・仮説があるが、硫化物溶出抑制機構については、以下の2種類に大別される。発表者らは1)の効果が高いのではと推定している。

1) 硫酸還元反応の抑制による硫化物生成の抑制

- ①スラグによる pH 上昇、固化促進、リンの固定化などが硫酸還元菌の活性を阻害
- ②スラグ置換による底質中での有機物の低減により、硫酸還元菌による硫化物生成を削減

2) 底質から発生した硫化物の除去

- ①硫化カルシウム (CaS) の生成による除去²⁾
- ②硫化鉄 (FeS) の生成による除去

ここでは、嫌気性条件化で底質と底質の一部を製鋼スラグで置換する基礎実験を実施した結果を報告する。

2. 実験方法

海域底質は、千葉県H市海岸の運河から採取し、3000rpm、20 分間遠心分離し、実験に使用した。転炉系製鋼スラグは、炭酸化処置を施した転炉系製鋼スラグ (以下、炭酸化製鋼スラグ) を使用した。表 1 に性状を示す。

表 1 海域底質、製鋼スラグの性状比較

	強熱減量 (%)	COD (mg/g 乾泥)	硫化物 (mg/g 乾泥)
底質	4.6	14.5	0.17
炭酸化製鋼スラグ	-	0.9	0.03

海域底質 (wet) と 2mm 目でふるいわけした炭酸化製鋼スラグを表 2 に示す条件でガラスびん (容量: 1000mL) に添加した。その後、窒素で曝気し、

溶存酸素 (DO) を除去した人工海水 (アクアマリン、八洲薬品株式会社) を各ガラスびんに添加し、ガラスびんを海水で満杯にした後、密閉状態で室温 (20°C) で 35 日間放置した。35 日後に、ガラスびんの海水の pH を測定した。溶存態硫化物 ($H_2S + HS^-$) は、分析過程で散逸しやすいため海水を採取後、直ちに pH = 10 とし、0.45 μm ミリポアフィルターを用いた注射器 (50 mL) で空気をまき込まぬようにろ過した。その後、ろ過水中の溶存態硫化物を酢酸亜鉛で固定化し測定した (JIS K 0102 準拠)。又、ろか液で S-TOC (溶存態有機炭素)、カルシウムイオンを測定した。

表 2 実験条件 (N=2 で実施)

番号	底質添加量 (g-湿重)	炭酸化製鋼スラグ添加量 (g-湿重)
①	100 g	0 g
②	70 g	30 g
③	50 g	50 g
④	0 g	100 g

3. 実験結果・考察

1) 溶存態硫化物の溶出挙動

図 1 に底質中の製鋼スラグ割合と溶存態硫化物および溶存態硫化物起因の COD との関係 (35 日後) を示す。また、写真 1 に 35 日後の各サンプルの外観を示す。

溶存態硫化物濃度は、①の底質のみの系で最も高く、7.5 mg-S/L 検出された。また、写真 1 に示すように海水の黄色化が見られる場合があった。溶存態硫化物濃度は、底質を炭酸化製鋼スラグで適用する割合が増加するにつれ減少し、その減少率はほぼスラグの適用率と比例した。炭酸化製鋼スラグ 100% の場合、溶存態硫化物の溶出は検出限界以下であった。また、硫化物は COD として計測され、硫化物 1 mg/L は COD 2 mg/L に相当する。①の底質単独の場合、硫化物起因の COD は約 15 mg/L であるが、底質を炭酸化製鋼スラグで適用することにより COD も減少することとなる。

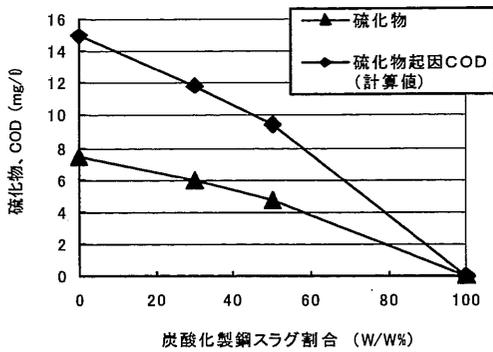


図1 炭酸化製鋼スラグの投入割合と硫化物、硫化物起因のCODの関係 (N=2の平均値)



写真1 サンプルの外観 (35日後)

2) pH挙動

35日後の海水のpH、カルシウムイオン濃度を図2に示す。①の底質単独の場合は、底質の腐敗(有機酸生成)に伴い、海水の初期pH=8.3から7まで低下した。一方、炭酸化製鋼スラグの適用割合を増やすと、スラグからのf-CaO(可溶性石灰)などの溶出のため、このような海水のpH低下が抑制された。

溶存態硫化物の中で最も毒性の強いとされる遊離態の硫化水素[H₂S(g)]の存在割合は、pHが7以下では50%以上であるが、pHが8を超えると10%以下まで下がる。海水のpHは、通常8~8.5程度であるから、溶存態硫化物の中で、大半がH₂S(g)ではなく硫化物イオン[HS⁻]として存在すると考えられる。しかし、底質の腐敗が進むと有機酸が生成しpHが低下しやすくなり、溶存態硫化物の中で、毒性の強いとされる遊離態の硫化水素H₂S(g)の存在割合が増大する。製鋼スラグの底質への適用は、このような底質のpH低下を抑制する効果も期待される。

3) S-TOCの溶出挙動

35日後の海水のS-TOC濃度を図3に示す。底質単独の場合、海水のS-TOCは5mg/L程度となった。一方、炭酸化製鋼スラグの適用割合を増やすと、海水のS-TOC増加も抑制された。ただし、S-TOCは、

硫酸還元反応で消費されてしまうため、スラグ単独の場合を除き、実際にはこれ以上のS-TOCが生成し、溶出しているものと思われる。

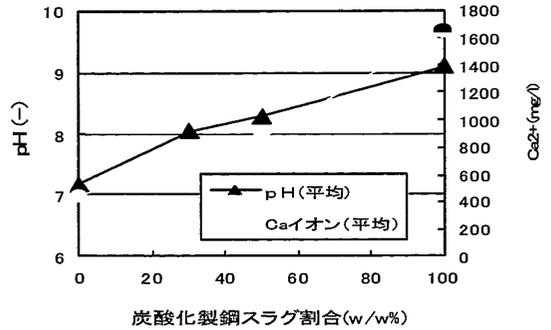


図2 炭酸化製鋼スラグ添加率とpH、カルシウムイオンの関係 (N=2の平均値)

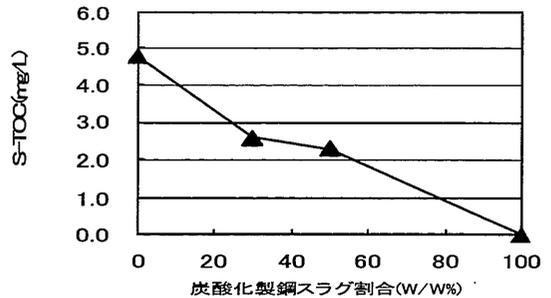


図3 製鋼スラグ添加率とS-TOCの関係 (N=2の平均値)

4. まとめ

嫌気性条件下で海域底質に対する製鋼スラグの適用割合を増やすと、底質単独よりも硫化物の発生量が低下した。製鋼スラグの適用割合が増加すると有機物量が低下するため、硫酸還元反応が抑制された結果と思われる。また、製鋼スラグの適用割合を増やすと、底質での有機酸生成に伴う海水のpH低下やS-TOC増加も抑制された。このように嫌気性条件下の深ぼれ部などの底質に転炉系製鋼スラグを用いると、底質環境の改善効果がより大きくなる可能性があることが推定された。

参考文献

- 1) 三木理ら (2009) 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、水環境学会誌、32、1、33-39
- 2) 伊藤一明ら (1997) 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溶出の検討、水環境学会誌、20、10、670-673