

製鋼スラグによる海域の底質改善

Environment Improvement in the Sea Bottom by Steelmaking Slag

宮田 康人 MIYATA Yasuhito JFE スチール スチール研究所 スラグ・耐火物研究部 主任研究員(副課長)
佐藤 義夫 SATO Yoshio 東海大学海洋学部 教授
清水 悟 SHIMIZU Satoru JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部 主任研究員(副課長)・博士(工学)
小山田久美 OYAMADA Kumi JFE 技研 アクア・バイオ・ケミカル研究部 主任研究員(課長) 兼 JFE スチール資源循環推進部 主任部員(課長)・Ph. D.

要旨

製鋼スラグの物理的・化学的な特徴を生かした海域の底質改善特性について、いくつかの実海域試験により検証を行った。塊状の製鋼スラグは、閉鎖性海域やカキ養殖場の底質の硫化物発生を抑制すること、および生物附着性に優れた人工浅場の潜堤材として機能することなどが実証された。また、粒状の製鋼スラグでは、珪藻類の附着基盤として、また栄養供給源として作用することを確認した。

Abstract:

The applicability of steelmaking slag was examined to improve the bottom sediments in several sea areas. The experimental results showed that massive steelmaking slag controlled the occurrence of sulfide, and that the materials were available as a submerged embankment material, which can be used for a base of algae and benthonic organisms. It is also found that the granules of the steelmaking slag can be an effective base and can supply nutrients for attached algae.

1. はじめに

日本の内湾や沿岸域では、臨海部の埋め立てにともなう直立護岸化、河川などからの生活排水の流入による富栄養化など環境修復の必要海域が多く存在する。これらの海域では、赤潮・青潮の発生、水産資源の減少などの問題が顕在化している。最近では、環境修復事業も実施されているが、一般にこれらの事業には天然の砂や石が用いられており、天然資源採取が、新たな自然破壊をともなうことが懸念される。

このような背景のもと、筆者らは、新たな自然破壊に繋がらない材料として、製鋼スラグを用いた海域環境改善特性に関する検討を行っている¹⁾。本稿ではいくつかの事例について概略を述べる。

2. 塊状製鋼スラグの利用

2.1 閉鎖性海域の硫化物発生抑制効果検証試験

塊状製鋼スラグを静岡市清水区折戸の東海大学臨海実験

場地区の実海域に設置し、硫化物の発生抑制について検証した。塊状製鋼スラグを入れた12l容器を海底に設置してスラグ直上水および間隙水を採取し、硫化物濃度を測定した。図1に示すように、設置2ヶ月後、製鋼スラグ設置区では硫化物は検出されなかったのに対し、比較区の花崗岩塊区、コンクリート塊区では底層間隙水で0.2~0.25 mg/l 検出された²⁾。このことから、製鋼スラグが生物の生息に

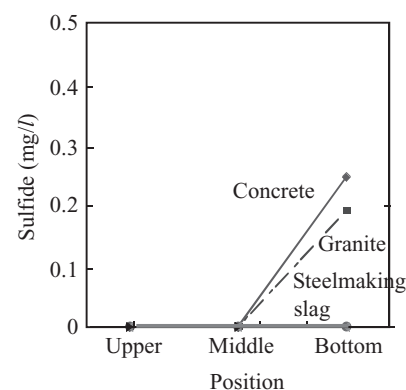


図1 スラグ、花崗岩塊およびコンクリート塊の直上水および中層・底層間隙水の硫化物濃度

Fig.1 Sulfide concentrations in overlying water, middle and bottom interstitial water in concrete, granite and steelmaking slag

有害な硫化物の発生を抑制し、底質改善効果を有することが示された。これは、製鋼スラグからのCaイオンの溶出に起因して間隙水中の水素イオン濃度が上昇し、硫酸還元菌の活性を抑えること³⁾、およびスラグが含有する鉄分が硫黄分と反応し、硫化鉄が生成されることによると考えられる。

2.2 カキ筏下試験の底質改善試験

広島県のカキ生産量は日本一である⁴⁾が、近年、カキ養殖場海底の底質悪化が指摘されている。この主原因のひとつとして、カキの糞や筏から落下したカキなどによる有機物負荷が指摘されている⁵⁾。

2005年7月に、広島県江田島湾高田港沖合のカキ筏下の海底(水深20m)において、底を抜いた内容積20lの容器に粒径30~100mmの塊状製鋼スラグを入れ、図2のように設置した。比較材として同等粒径の花崗岩も海底に設置した。図3に(a)硫化物濃度と(b)酸化還元電位の推移を示す。スラグ区の硫化物濃度は、底層水と中層水において、

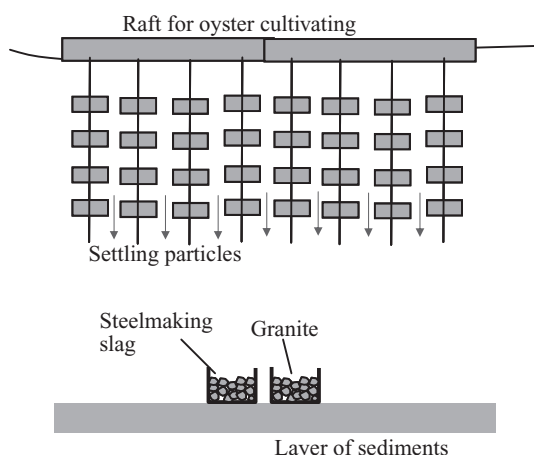


図2 カキ筏下に設置した塊状製鋼スラグの模式図

Fig.2 Scheme of massive steelmaking slag under the raft for oyster cultivating

花崗岩区より低い値となった。一方、酸化還元電位は高い値となった。これは、製鋼スラグがカキ筏下の底質を好気的な環境に改善していることを示唆している。

図4に底生生物の湿重量の結果を示す。スラグ区は花崗岩区よりも多く、軟体動物や節足動物の割合が高かった。この理由として、前述のように製鋼スラグが底質環境を好気的に保つ役割をしていること、および礫の隙間に生息する生物に適した空間が形成されていることが考えられる。

以上より、塊状製鋼スラグがカキ筏下の底質悪化を抑制することが示された。

2.3 人工浅場潜堤材としての利用

2002年3月に広島県因島の海域において、鉄鋼スラグ製品による浅場モデルの造成を行った。その計画平面図を図5に示す⁶⁾。浅場の潜堤材として粒径80mm以下の塊状製鋼スラグを用い、約30m×20mの領域の覆砂材を取り囲むように敷設した。造成後、製鋼スラグへの動植物の着生状況を定期的に観察し、潜堤材として適用した場合の生物着生特性について検証した。

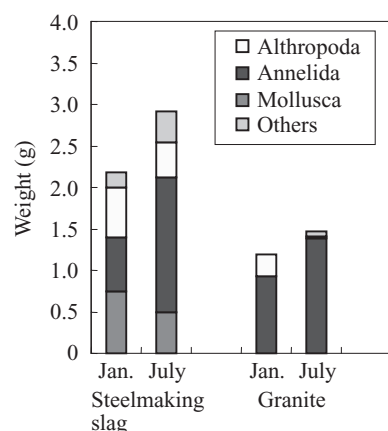


図4 2006年1月と7月における底生生物の湿重量

Fig.4 Wet weights of benthos observed on January and July in 2006

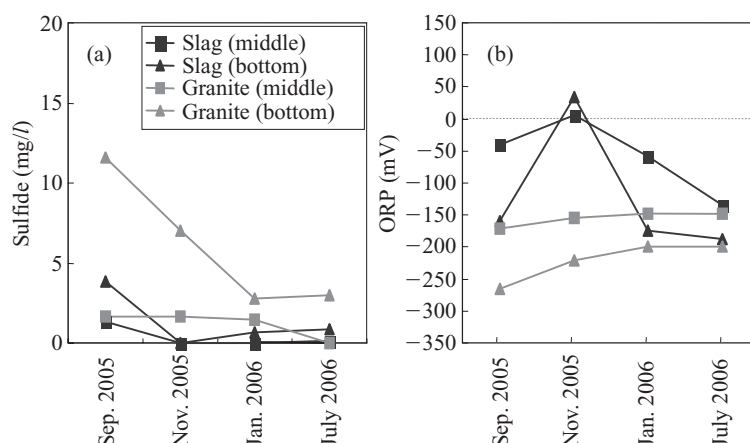


図3 間隙水の(a)硫化物濃度と(b)酸化還元電位の推移

Fig.3 Time changes of (a) sulfide and (b) oxidation reduction potential in interstitial water

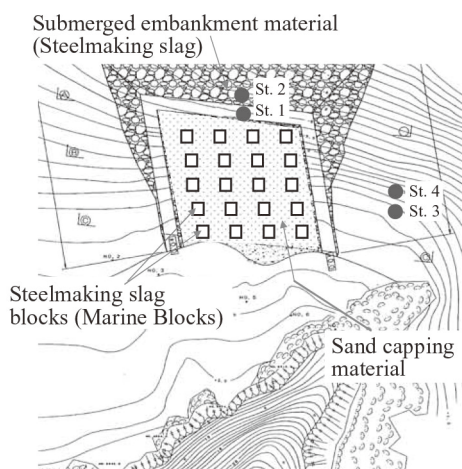


図5 製鋼スラグを用いた人工浅場の計画図

Fig.5 Plan of coastal environment improvement test using steelmaking slag

設置4ヶ月後には、ボウアオノリ、イバラノリなどの海藻が、11ヶ月後には、写真1のように、ホンダワラ類や紅藻類の繁茂が観察され、魚類・稚魚も観察された⁶⁾。図6に製鋼スラグと天然石の珪藻類の細胞数を示す⁶⁾。製鋼スラグ潜堤材 (St. 1, St. 2), および浅場外の天然転石 (St. 3,

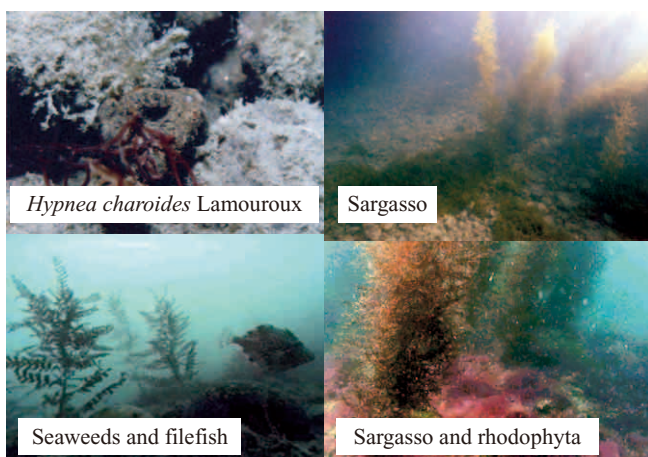


写真1 製鋼スラグに着生した海藻

Photo 1 Seaweeds observed on steelmaking slag

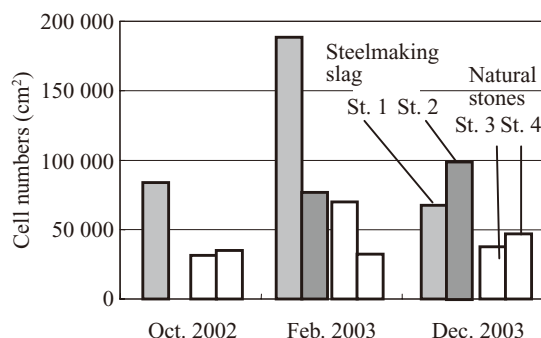


図6 製鋼スラグと天然石の珪藻類の細胞数

Fig.6 Cell numbers of attached algae on steelmaking slag and natural stones

St. 4) から同定された珪藻類の細胞数は、製鋼スラグ潜堤材が天然転石よりも多かった。その理由として、製鋼スラグ潜堤材の表面に微細な凹凸が多いこと、Fe, P および Si などの供給⁷⁾によって珪藻類の着生が促された可能性が推察される。

一般的に浅場は、(1) 海藻着生場、(2) 底生生物生息場、(3) 魚類・稚魚の蛸集・育成の場などとして機能している。本試験および2.1節、2.2節の結果より、製鋼スラグ潜堤材は、上記(1)~(3)の機能が確認されたことから、水質の浄化や底質改善に寄与していることが理解される。以上より、製鋼スラグ潜堤材は、浅場の構成材として有用であることが明らかになった。

3. 粒状製鋼スラグの利用

3.1 珪藻類の付着特性

珪藻類の付着特性を調べるため、供試菌として、*Nitzschia* 属 (ニッチア) を用いて、粒度、表面形状 (溝)、溶液の水素イオン濃度による付着特性を検討した (図7)。粒度は、直径0.1~10 mm 粒径のガラスビーズを用いた実験により粒度による有意差は見られなかった。

また、表面形状については、サンドペーパーで表面を削ったポリプロピレンシートを用いて調査した。実験には、#60: 212~300 μm, #120: 90~125 μm, #320: 34~94 μm の三種を用いて、付着量を比較した結果、溝の大きさが小さいほど高い付着性を示した。

一方、水素イオン濃度については、NaOHを用いて人工海水の水素イオン濃度を調製して実験を行い、pH9.4を超えると付着珪藻類の増殖が抑制された。一般に植物プランクトンの増殖範囲は、pH6.3~10といわれており⁸⁾*Nitzschia* 属 (ニッチア) においても pH9.4 以下で増殖することを確認した。

以上の結果から、珪藻類の付着特性は、付着表面積 (粒径) による差は小さいものの、表面形状および水素イオン濃度が大きく影響することが示された。

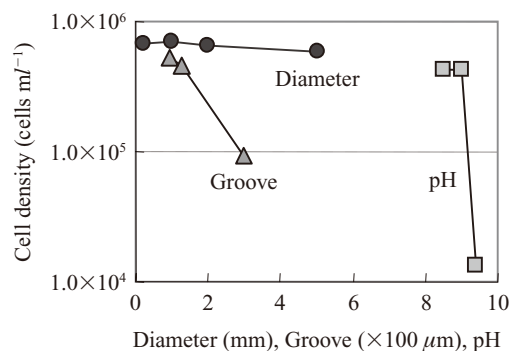


図7 珪藻類の付着特性

Fig.7 Characteristics of adhesion in phytoplankton

3.2 製鋼スラグへの付着特性

製鋼スラグにおける珪藻類の付着特性を調べるため、粒径2mmの脱リンスラグ、脱炭スラグ、炭酸化処理脱炭スラグを用いて珪藻類の付着量を調べた(図8)。比較として、粒径2mmのガラスビーズと高炉徐冷スラグおよび粒径

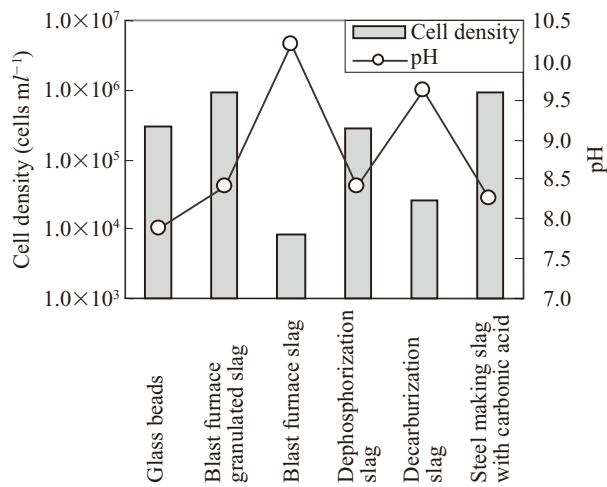


図8 製鋼スラグへの珪藻類の付着性
Fig.8 Adhesion of phytoplankton to slag

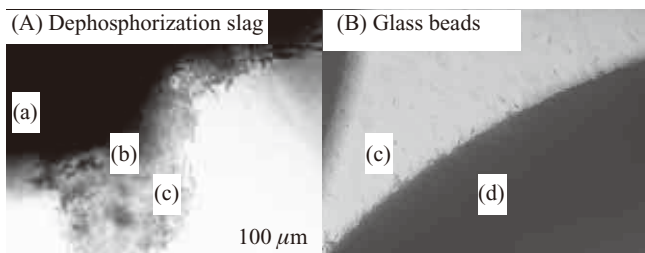


図9 脱リンスラグ (A) とガラスビーズ (B) への珪藻類の付着性 (顕微鏡観察, 倍率 10 倍)

Fig.9 Analysis of adhesion of the diatom on the steelmaking slag by microscope ((A); Dephosphorization slag, (B); Glass beads) ((a) steel making slag, (b) FeO(OH), (c) the diatom and (d) glass beads)

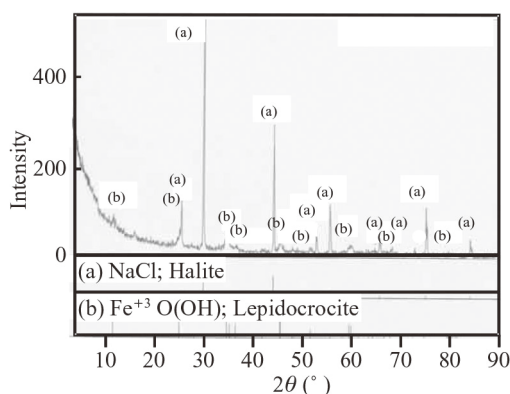


図10 スラグ析出物のXRD解析

Fig.10 XRD of precipitate from dephosphorization slag (a) NaCl and (b) FeO(OH)

1mmの水砕スラグを用いた。脱炭スラグと高炉徐冷スラグにおいて、珪藻類の付着量は低い結果を示した。これは、これらの溶液中の水素イオン濃度がガラスビーズと比較して高いことから水素イオン濃度の影響と考えられる。一方、脱リンスラグと炭酸化脱炭スラグは、ガラスビーズと比較し水素イオン濃度がやや高いものの同等以上の珪藻類の付着量を示した。これは、製鋼スラグがガラスビーズと比較して凹凸が多いことから表面形状の効果と考えられる。

続いて、製鋼スラグ表面における珪藻類の付着を解析するため脱リンスラグとガラスビーズの顕微鏡解析を行った。顕微鏡解析では、珪藻類が粘着性の多糖類とともに製鋼スラグ表面を覆い、その内部にはガラスビーズでは見られないオレンジ色状物質の存在が確認された(図9)。このオレンジ色状物質は、XRDにより鉄化合物(FeO(OH))と同一した(図10)。以上より、製鋼スラグ由来のFeが珪藻類の付着の促進に寄与していることが示唆された。

Nakamuraら⁷⁾の報告では、スラグ由来のFeによる植物プランクトンの増殖促進効果が示されていることから、珪藻類におけるスラグ由来のFeの増殖効果について同様の調査を行った。

3.3 製鋼スラグ成分の影響

製鋼スラグによる珪藻類の増殖について、化学的な影響を調べるためスラグ成分の影響について調査した。実験は、珪藻類の培養に用いたGuillard培地⁹⁾から、鉄(Fe)およびリン(P)を除いた培養液をそれぞれ調製し、粒径2mmの脱リンスラグおよびガラスビーズ1gに対して培養液を15ml用いて珪藻類の増殖量を調査した。その結果、Feを除いた培養液において、脱リンスラグではFe添加と同等の増殖が見られた。一方、Pを除いた培養液では脱リンスラグにおいて珪藻類の増殖は認められなかった。伊藤ら¹⁰⁾によれば、スラグからはPが最大2.2 mg-PO₄³⁻/g-slag溶出し、また有田ら¹¹⁾の報告では植物プランクトンの栄養源として脱炭スラグ添加によるFeとPの効果が認められている。しかしながら、いずれの報告においても、粒径が0.05mmおよび0.02mmと微粒であることから粒径2mmの製鋼スラグではP溶出量が低く、その効果は小さいと考えられる。

一方、Feに関しては、粒径2mmにおいても珪藻類の増殖効果が示された。

4. おわりに

製鋼スラグの海域の底質改善特性について、いくつかの実海域試験により検証を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 塊状の製鋼スラグは、閉鎖性海域やカキ養殖場において硫化物発生を抑制し、酸化還元電位を高く保つなど

の底質改善材特性が認められたほか、生物付着性に優れた人工浅場の潜堤材として機能することが実証された。

- (2) 珪藻類の粒状製鋼スラグへの付着性は、表面形状の影響および水素イオン濃度の影響を受けることを確認した。一方、製鋼スラグから溶出したFeが珪藻類の付着を促進し、さらに増殖へも寄与していることが示唆された。

以上より、粒状製鋼スラグが珪藻類の付着基盤または栄養供給源として利用できる可能性を示した。

広島県因島の人工浅場は、2001年度広島県補助事業として造成したもので、広島県様はじめ多くの方々にお世話いただきました。カキ筏下底質改善試験は、2005年度のさとうみ・江田島湾再生協議会（事務局：江田島市江田島市産業部水産振興課）様の補助事業として採択いただき、多大なご協力をいただきました。珪藻類の培養方法に関して、広島大学大学院生物圏科学研究科の山本民次教授にご教示を賜りました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 沼田哲始, 宮田康人, 藪田和哉, 高橋達人, 豊田恵聖, 佐藤義夫. NKK 技報. 2002, no. 177, p. 47-51.
- 2) 宮田康人, 高橋達人, 佐藤義夫. CAMP-ISIJ, 2006, vol. 19, p. 721.
- 3) 関政夫, 河合博. 三重県浜島水産試験年報 1982. 1984, p. 28-44.
- 4) 広島県統計資料. 広島県ホームページ. 2006.
- 5) 山地幹成, 前川啓一. 広島県水産試験場研究報告. 2005, p. 15-18.
- 6) 宮田康人, 高橋達人, 佐藤義夫. CAMP-ISIJ, 2005, vol. 18, p. 968.

- 7) Nakamura, Y.; Taniguchi, A.; Okada, S.; Tokuda, M. ISIJ International. 1998, vol. 38, p. 390-398.
- 8) Hansen, P. J. Aquat. Microb. Ecol. 2002, vol. 28, p. 279.
- 9) Guillard, R. R. L.; Ryther, J. H. Can. J. Microbiol. 1962, vol. 8, p. 229.
- 10) 伊藤一明, 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正. 水環境学会誌. 1996, vol. 19, p. 501-507.
- 11) 有田康一, 海口靖幸, 谷口旭. 鉄と鋼. 2003, vol. 89, p. 35.



宮田 康人



佐藤 義夫



清水 悟



小山田久美