

産発プロジェクト終了報告 製鋼スラグによる 東日本大震災で被災した沿岸田園地域の再生

Final Report of the ISIJ Innovative Program for Advanced Technology
“Recovery of Paddy Fields Damaged by the Tsunami by the Use of Steelmaking Slag”

東北大学
多元物質科学研究所
教授 北村信也
Shin-ya Kitamura

東北大学大学院農学研究科附属
複合生態フィールド教育研究センター
准教授 伊藤豊彰
Toyoaki Ito

はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災に伴う大津波によって、宮城県を中心とした東北地方太平洋沿岸部の水田は大きな被害を受けた。例えば、豊かな穀倉地帯であった宮城県の平野部では、海岸から数kmの地域まで海水が浸水し、被災した農地は約15,000haといわれ、その約9割が水田であった。津波による農地への被害は様々あるが、海水に含まれるNaClを主体とした塩分の濃度が高くなることにより稲が水を吸収しにくくなる浸透圧ストレスと、ナトリウムイオンおよび塩素イオンの過剰吸収によるカリウムなどの必須養分の吸収阻害等による障害（イオンストレス）によって起こるのが塩害である¹⁾。また、Naが土壤粒子に吸着しているCaと交換・吸着すると、土壤構造の単粒化を引き起こし根腐れの原因となる場合もある²⁾。この塩害対策としては、真水による湛水と代かき（水と土をかきならす作業）、排水を繰り返す除塩作業とともに、土壤表面に吸着したNaを除去しCaを増加させるために消石灰や石膏などの石灰系土壌改良材を散布する事が推奨されている²⁾。一方、ケイ酸は通常の土壤条件において稲の生育を向上させるのに有益であり³⁾、さらにNaが多い環境においてケイ酸はNaの吸収を抑制することが明らかにされている^{4,5)}。このように、除塩水田を復旧させるには石灰やケイ酸の施用が効果的と考えられるが、製鋼スラグは水溶性の高いfree-CaOや $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の固溶体相（ $\text{C}_2\text{S}\text{-}\text{C}_3\text{P}$ 相と略す）を多く含むため土壌修復に必要なカルシウム、ケイ酸が供給できる上に、鉄等の微量元素の供給も可能である⁶⁾。

ところで、鉄鋼スラグのうち、製鋼プロセスで発生するスラグの路盤材以外の有効利用方法は長年の課題となっていたが、最近になって製鋼スラグからの溶出成分を利用して、

海洋沿岸部での生態系改善や⁷⁾、浚渫泥土の塊成化⁸⁾などといった用途が開発されてきている。一方、トーマス転炉で製鋼を行っていた時代には、製鋼スラグは磷酸肥料として利用されており⁹⁾、現在でもヨーロッパでは製鋼スラグの一部が肥料として使われている。これに対して我が国でも鉄鋼スラグを原料とする肥料は、高炉水砕スラグを利用した珪酸肥料や、転炉スラグを利用した副産石灰肥料、含鉄資材等として肥料登録がなされている。製鋼スラグを肥料として利用する試みは畑作の分野で活発であり、特にアブラナ科野菜の根こぶ病対策としての活用は広く知られている¹⁰⁾。しかし、2012年の統計では製鋼スラグ発生量が約1350万tonであるのに対して、肥料・土壌改良に使われたのは約10万tonに過ぎず¹¹⁾、被災地の農業関係者にとっては馴染みのない資材であった。

また、製鋼プロセスは多段分割精錬である上に、各社各作業所で様々なプロセスを組み合わせて操業されている。各工程から出るスラグ組成は大きく異なる上に、冷却方法も必ずしも制御されていないので、肥料原料となる「製鋼スラグ」には組成も組織も異なるものが多数存在している。スラグ系肥料から土壌への養分の溶出速度は、そこに含まれる鉱物相組成や相分率によって大きく異なると考えられるが、各相の組成や存在比率は、全体組成と冷却条件によって変化するため、肥料として望まれる特性を安定的に有するための条件を明らかにする必要がある。これまで、製鋼スラグからの水への各成分の溶出挙動については、環境基準試験条件¹²⁾や海水条件¹³⁾で数多くの知見があるが、水田での溶出挙動は、単純な水への溶出挙動から推定することは困難である。つまり、水田土壌は湛水状態では酸素が欠乏し、土壌中の酸素は微生物によって消費され、酸化状態から還元状態へと移行する。この時に嫌気性細菌の作用によりアンモニア化成作用や

酸化物の還元が起こり土壤中のpHと酸化還元電位は長期的に変化していく¹⁴⁾。従って、肥料としての製鋼スラグの作用を評価するには、土壌存在下での水田環境を再現する必要がある。

このような背景の下、2011年12月に日本鉄鋼協会では、「製鋼スラグによる東日本大震災で被災した沿岸田園地域の再生」を産発プロジェクトとして採択し(併せて、日本鉄鋼協会における震災復興に向けたアクションプランとしても認定された)、2012年4月から3年間に渡る活動を開始した。

この報告は3年間の活動結果をまとめたものである。

2 活動目標と体制

本プロジェクトでは、(a) 塩害・土壌改良対策としてのスラグの効果確認と、(b) 農業利用のためのスラグの組成・組織制御の2つのテーマを掲げた。このうち、(a) は市販の製鋼スラグ系肥料を用いたフィールド試験を中心に農学的研究を行ない、できる限り短時間で効果を確認し、震災復興に寄与する事が目標である。これに対して (b) は製鋼スラグ系肥料として、より良い効果や新たな効果を発現させる組成や組織を、工学的基礎実験により明らかにする事が目的である。体制を図1に示すが、(a) を実行する農学研究グループは、東北大学農学研究科・伊藤豊彰がサブリーダーとなり、珪酸肥料研究の第一人者である山形大学農学部・藤井弘志とともに稲作に対する効果を検証する。また、宮城県の特産農産品の中で塩害に弱い作物である、キュウリ、イチゴについて、宮城県農業・園芸総合研究所(上山啓一/村主栄一)が、水田からの転換畑として北海道に次ぐ生産量がある大豆について、宮城県古川農業試験場(本田修三)が効果検証を担当した。一方、(b) を実行する工学研究グループは、北村がサブリーダーを兼務し、市販製鋼スラグ系肥料の実態調査、水田環境下での前記肥料の溶出試験、各鉱物相からの水への溶出

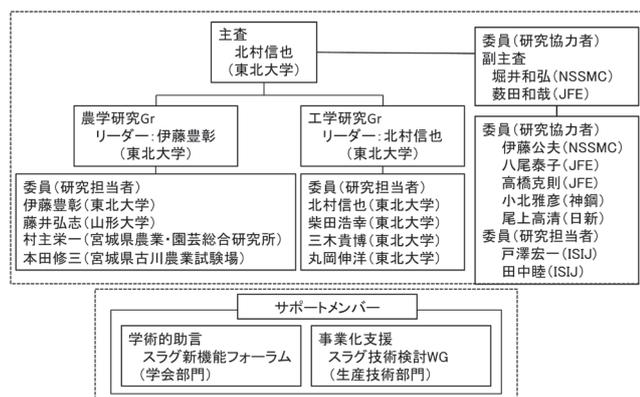


図1 研究体制

試験等を東北大学・多元物質科学研究所(柴田浩幸、丸岡伸洋)で行い、津波で打ち上げられた泥土中のAsの固定に対する研究を東北大学工学研究科(三木貴博)が担当した。

また、本プロジェクトには、新日鐵住金(遠藤公一/堀井和弘)とJFEスチール(数田和哉)からスラグ事業の責任者が副主査として入り、前記2社と神戸製鋼、日新製鋼から、スラグ利用研究者等が研究協力者として参加した。

3 塩害・土壌改良対策としてのスラグの効果確認

3.1 水田(稲作)を対象とした研究¹⁵⁻¹⁷⁾

3.1.1 水稲の塩害に対する製鋼スラグ系肥料の施用効果

実験は、実際に被災した水田への施用に加えて、塩害を再現したポット試験と、試験農場での枠試験を行った(図2)。

津波被災現地圃場(石巻市福地、岩沼市押分、東松島市赤井)において水稲の栽培試験を2年間行った。いずれにおいても、除塩処理を行った後に製鋼スラグ系肥料を、水田へのケイ酸肥料の一般的な施用量である200kg/10a(=200g/m²)¹⁸⁾と、その2倍の400kg/10a施用したが、すべての土壌において玄米収量増加が見られた(統計的有意差はなし)。また、土壌溶液のpHが増加し、土壌溶液のケイ酸濃度と収穫時茎葉のケイ酸濃度も増加した。比較として行った石膏施用では効果が見られなかった事等を考えると、これらの圃場では除塩処理だけでNa害は生じない状況になっていて、製鋼スラグ系肥料の効果はpH改善による土壌窒素無機化量増加とケイ酸供給による登熟向上によるものと考えられた。

さらに、土壌の粒径組成の影響を見るために、粒径組成の異なる3つの水田土壌(粗粒質、中粒質、細粒質土壌)を用いて津波被災・除塩土壌(海水処理後に淡水で除塩を行った土壌)を調製し、東北大学大学院農学研究科附属複合生態フィールド教育研究センター(川渡農場)の水田圃場で、作

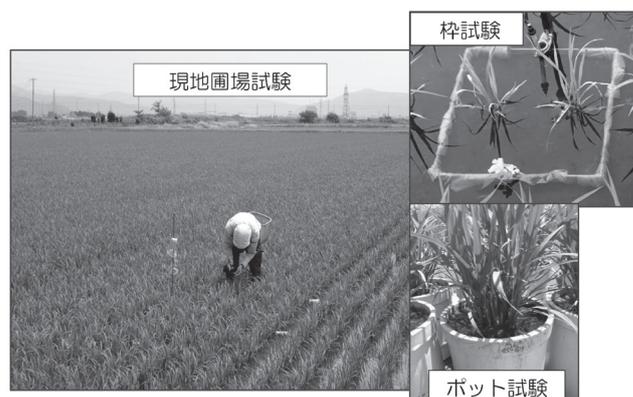


図2 水田(稲作)を対象とした研究方法

土を3つの土壤に交換した同様の作栽培試験を2年間実施した(2013~2014)。製鋼スラグの施用(200、400g/m²)によって玄米収量が増加し、400g/m²施用区では統計的に有意に増加した(図3)。製鋼スラグ系肥料を施用した処理区では、土壤溶液のケイ酸濃度(図4)と収穫時茎葉のケイ酸濃度が増加した。栽培後の交換性Na率(土壤に吸着しているNaの比率)は、いずれの土壤でも石膏施用時と同程度まで低下しており(図5)、収穫時の水稻茎葉のCa濃度が増加し、Na濃度が低下した(中粒質、細粒質土壤では統計的に有意に変化した)。これは、製鋼スラグ系肥料からのCa供給によるNa害抑制効果を示す結果である。また、現地圃場同様にpH増加、ケイ酸濃度増加、および、玄米収量の増加効果が認められた。

尚、施用効果の持続性も調査したが、2年目は土壤の交換性Na濃度が低下し、Naイオン害が生じない状況になることと施用した製鋼スラグ系肥料のケイ酸供給能が低下するため増収効果は小さかったが、Ca供給能は石膏と同程度に持続していた。

一方、塩害を再現したポット試験によると、塩処理による減収軽減効果として、代かき排水による初期生育の改善、製鋼スラグ系肥料施用による生育中期以降の乾物生産の向上が

認められた(図6)。つまり、製鋼スラグ系肥料は、出穂期および成熟期における乾物重を増加させる効果があり、また、窒素吸収量、ケイ酸吸収量も製鋼スラグ系肥料施用によって改善され、ストレス軽減効果が示唆された。

3.1.2 水稻の還元ストレス等に対する製鋼スラグ系肥料の施用効果¹⁷⁾

津波による塩害とは関係が無いが、山形県の現地圃場では、ケイ酸資材施用量の著しい減少等によって水稻に対するケイ酸供給量の減少が起こっている。さらに、アルカリ成分を有するケイ酸資材施用量の減少によって土壤pHの低下、塩基飽和度の低下によって土壤の還元程度が高くなりすぎ(還元ストレス)、稲わらの分解遅延、生育の遅延(初期茎数不足)、根の伸長抑制によって収量・品質の不安定化等が報告されている。そこで、山形県内4箇所の圃場で、製鋼スラグ系肥料の施用試験を行った結果、還元程度が高いほど初期生育が抑制される傾向であったが、製鋼スラグ系肥料の施用によって、無施用区との対比で102~113増収した(図7)。こ

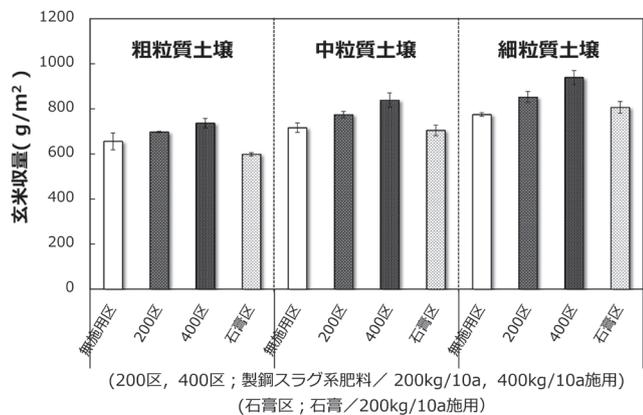


図3 塩害を受けた水田での玄米収量に及ぼす製鋼スラグ系肥料の効果

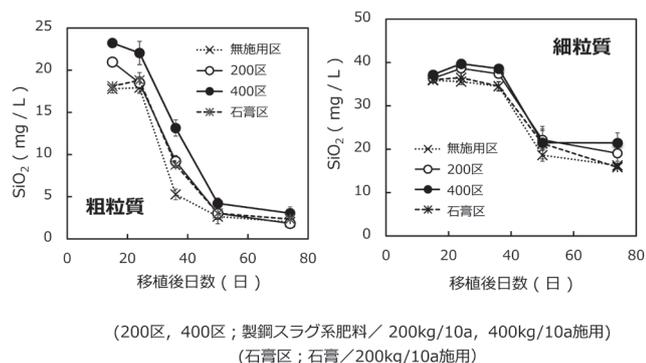


図4 塩害を受けた水田での土壤溶液中のケイ酸濃度に及ぼす製鋼スラグ系肥料の効果

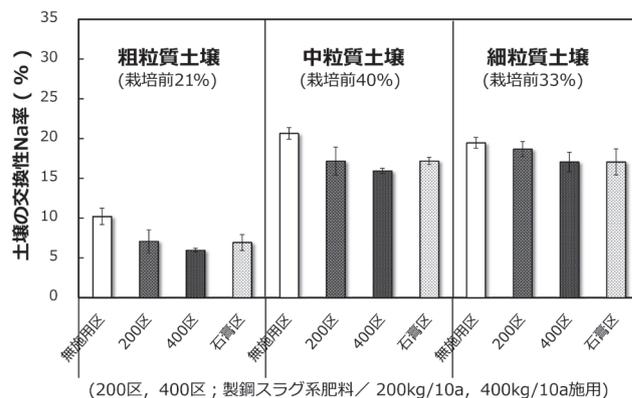


図5 塩害を受けた水田での土壤の交換性Na率に及ぼす製鋼スラグ系肥料の効果(交換性Na率とは土壤と土壤溶液に含まれるNaのうち土壤粒子に吸着しているNaの比率を示す)

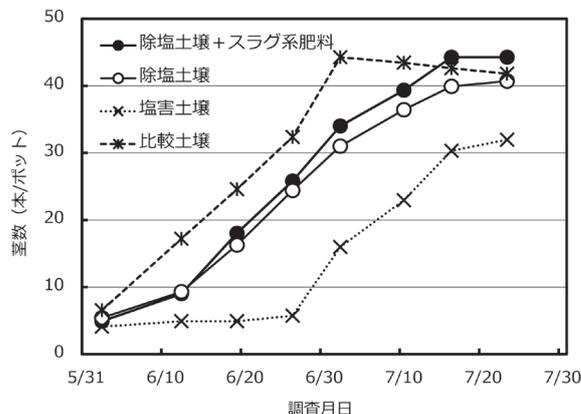


図6 ポット試験での水稻の生育に対する製鋼スラグ系肥料の効果

れを受け、平成26年度からは山形県庄内町管内1000haで製鋼スラグ系肥料を施用しはじめている。

3.2 露地・施設畑を対象とした研究¹⁹⁾

津波被害を受けたキュウリ圃場3箇所(石巻市1、岩沼市2)でスラグ系肥料施用試験を実施した。灌水除塩処理後に製鋼スラグ系肥料を750~1000kg/10a施用した結果、用水不足で除塩が進まなかった1箇所を除いて、生育は順調で被災前に近い状況に回復した。また、比較で石膏を200kg/10a施用した場合と同等であった。現地ではpHを石膏施用時と同等にする基準で製鋼スラグ系肥料の施用量を決めたが、施用量の効果等を把握するため宮城県農業園芸総合研究所で隔離ベット試験を実施した。その結果、製鋼スラグ系肥料施用は、交換性ナトリウムの低下と塩基バランスの改善に有効であることが確認され、製鋼スラグ系肥料施用1000kg/10aで1年間はpHを維持する効果がみられた。また、製鋼スラグ系肥料施用により海水流入のない場合と同等の収量が確保でき、特に初~中期の収量を向上させる効果が認められた(図8)。これらの結果より、キュウリの栽培では、土壤の除塩については水溶性の塩素とNaを低減すれば概ね栽培可能と思われるが、Ca補給として製鋼スラグ系肥料施用は効果があると結論付けられた。

一方、イチゴについては、プランター試験と隔離ベット試験を行った結果、石灰質資材施用による土壤中Naの低減効果は判然としなかったが、津波によってCaが減少した被災土壌においてはCa補給の効果が見られた。特に製鋼スラグ系肥料施用によってイチゴの初期生育の促進および収量増加の効果が見られた。

3.3 転換畑(大豆)を対象とした研究²⁰⁾

津波被災圃場(石巻市蛇田地区、大瓜地区)に、石灰質資材

を施用して大豆栽培試験を行った。その結果、大豆生育及び収量に与える効果は判然としなかったが、製鋼スラグ系肥料の施用によって土壌pHやCa飽和度が改善されることが確認できた。

また、宮城県古川農業試験場内の2圃場(前作まで水稻)に、海水処理(海水9t/10a)と除塩を行い、その後石灰質資材を施用し大豆栽培試験を行った。その結果、製鋼スラグ系肥料1000kg/10aの施用によって土壌pHは大豆栽培における改良目標値である6.0~6.5まで上昇し、大豆3作後も改良目標値の範囲内に維持された。また、初年目に製鋼スラグ300kg/10a施用する場合と3年間毎年100kg/10a施用した場合の土壌pHは同程度となった。このことから、製鋼スラグ系肥料の土壌pH改良効果は3年間持続し、一度のpH改良でも、連年施用によるpH改良と同様の効果が期待できることが明らかとなった。

4 農業利用のためのスラグの組成・組織制御

4.1 製鋼スラグ系肥料の実態^{21,22)}

製鋼スラグ系肥料は各製鉄所で発生するスラグを原料として製造され、様々なブランド名で販売されている。しかし、製鋼スラグの組成はプロセスで大きく異なる事は良く知られているため、水田環境への元素溶出挙動には差異があると考えられる。そこで、各肥料メーカーで販売されている商品を13銘柄収集し、化学組成と鉱物組成について調査した。その結果、塩基度は1.4~4.1、free-CaOは0.8~8.5mass%、T・Feは9~30mass%、 Fe^{2+}/Fe^{3+} も0.8~3.2と銘柄によって大きな差があり(図9)、さらに、同じ銘柄であっても入手年度で差がある事がわかった。また、断面観察で見られた主な鉱物相は $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ (C_2S-C_3P)相、 $MgO-FeO_x$ (MF)相、 $CaO-FeO_x$ (CF)相、free-CaO相、金属鉄相であり、製鋼温度

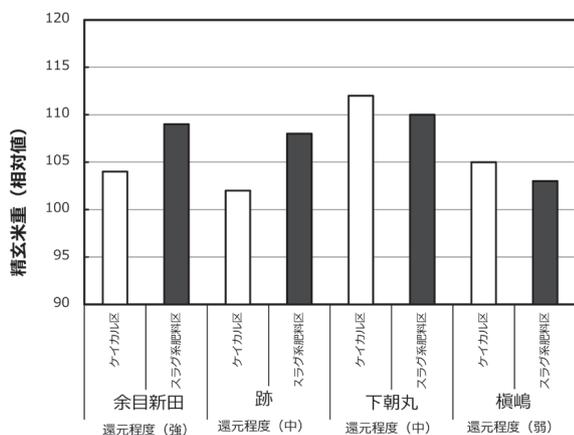


図7 山形県各地区での精玄米重(無施用区を100とした相対値)に対する製鋼スラグ系肥料の効果

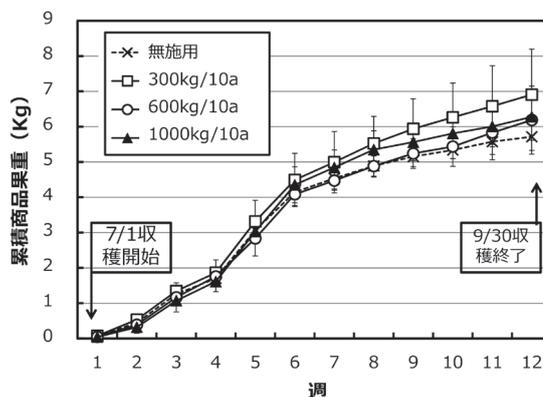


図8 累積商品(きゅうり)果重に対する製鋼スラグ系肥料の効果

では液相に相当する組成の相が「その他相」として観察される銘柄もあった。いずれの銘柄も C_2S-C_3P 相は 23~60% と多く存在し、「その他相」は銘柄により 0.9~40.5% という大きな差があった。

4.2 土壌溶液を模した水溶液への溶出挙動^{21,22)}

水田土壌では pH や酸化還元電位が大きく変動する上に、土壌の吸着能が非常に大きいため、間隙水への単純な溶解挙動が捉えられない。そこで、水田環境（灌水初期）を模した pH と酸化還元電位の下で、土壌を含まない単純な水溶液への溶出挙動を測定した。また、製鋼スラグ系肥料だけでなく、それを構成する鉱物相を実験室で合成し、それぞれの相からの溶出挙動も測定した。その結果、Ca の溶出について各相を比較すると、f-CaO は極めて短時間で溶解し終わり、続いて C_2S-C_3P が 1 時間ほどかけてゆっくと溶解したが、CF 相や MF

相からは、ほとんど Ca が溶出されなかった。この結果から、鉱物相分率×Ca 溶出率を積算して各銘柄の Ca 溶出率を計算した結果、実際の各銘柄の Ca 溶出挙動とは良く一致した（図 10）。また、Si と P は C_2S-C_3P からのみ溶出したが、各銘柄の計算溶出率に比べて実際の測定値は低かった。Fe は鉱物相からは、ほとんど溶出せず、酸化鉄が FeO である場合の「その他相」組成の液相スラグを急冷した相からのみ溶出した。

4.3 水田土壌環境における長期溶出挙動²³⁻²⁶⁾

肥料としての製鋼スラグの作用を評価するため、灌水期の水田土壌を模擬したカラム装置を開発した（図 11）。カラムは、下部に土壌溶液のみを透過するポラスカップを接着した透明塩化ビニル製パイプであり、土壌と間隙水からなる作土層が 15cm 厚で表面水層が 5cm 厚となるように投入し、

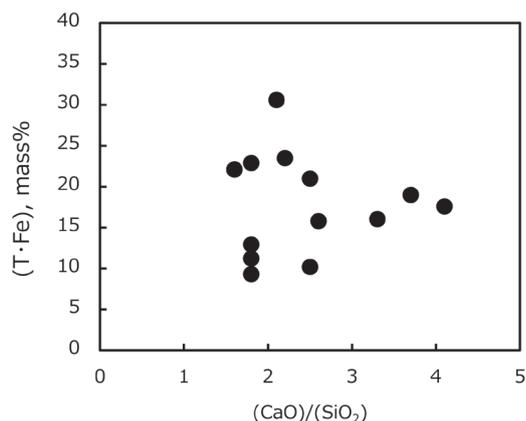


図9 製鋼スラグ系肥料組成の銘柄による差異

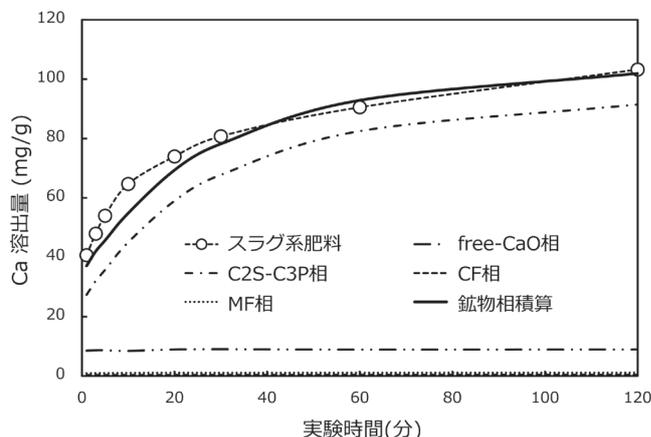


図10 各鉱物相からの Ca 溶出量の積算値と実際のスラグからの溶出量の比較

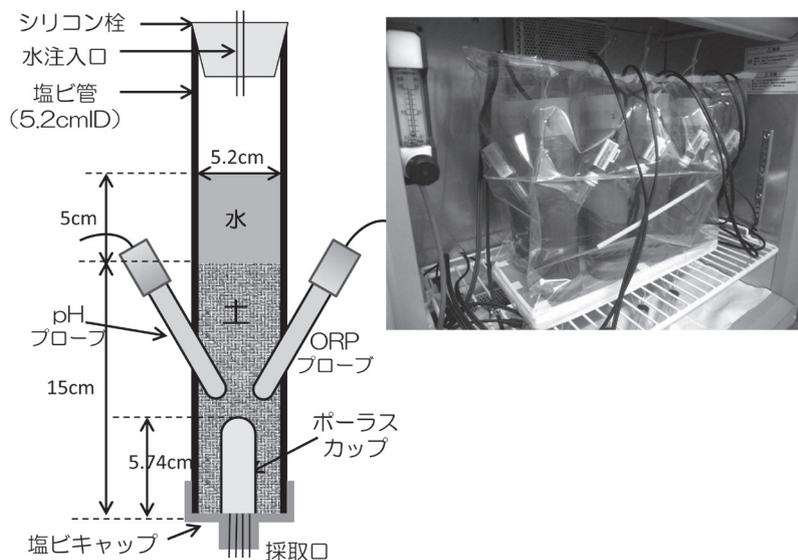


図11 カラム試験装置と外観写真

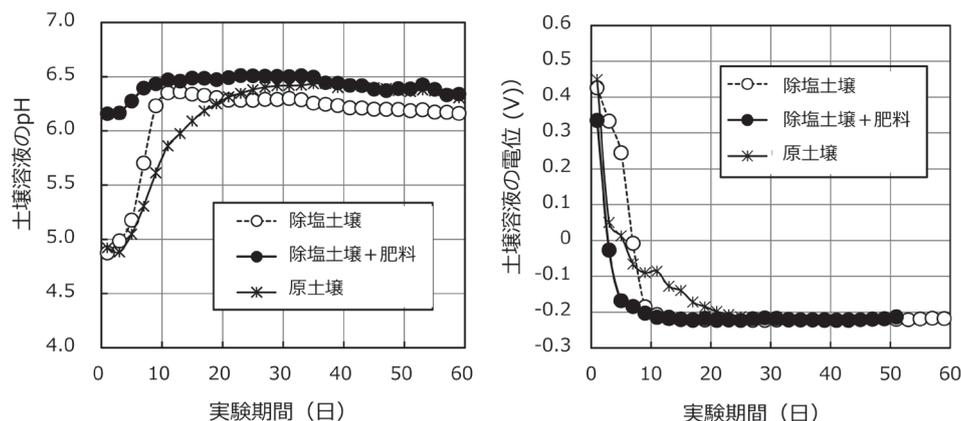


図12 カラム試験での土壌溶液のpHと電位の経日変化

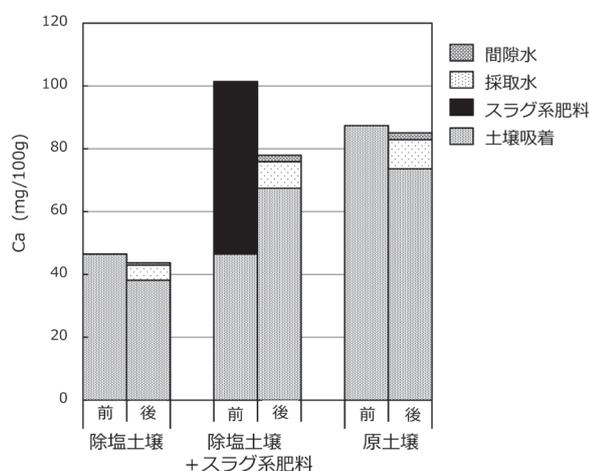


図13 カラム試験前後の土壌のCa収支

毎日、土壌溶液を採取し、同量の空気飽和水を補充する操作を約2か月間継続した。その結果、時間の経過とともにpHは上昇し、酸化還元電位 (ORP) は減少するという水田土壌の特性を再現できた (図12)。また、除塩後も土壌に残存するNaは、その大部分は通水のみによって除去されたが、スラグ系肥料の施用は初期濃度の低下に有効であった。さらに、土壌溶液中Ca濃度はスラグ系肥料の施用で増加し、除塩土壌で溶脱していた交換性Caもスラグ系肥料の施用により原土壌に近づいた (図13)。

一方、組成や鉱物相比率が異なる3銘柄のスラグ系肥料を用いた長期溶出試験を実施した結果、除塩土壌に対していずれの銘柄でもpH改善やCa供給効果が認められた。CaO濃度が高い銘柄からはCaが、MnO、SiO₂濃度が高い銘柄からはMn、Siが、MgO濃度が高い銘柄からはMgの溶出が多くなっており、スラグ系肥料の組成が溶出挙動に反映されていた。

4.4 製鋼スラグ系肥料によるAsの固定²⁷⁾

津波で打ち上げられた海底泥土には、Asがフランボイダ

ル黄鉄鉱に吸着して存在している。この泥土が津波により打ち上げられて大気と接すると酸化分解されAsが生じる可能性がある。Asはいったん水中に溶解すると、取り除くことが困難な元素のひとつであるが、製鋼スラグ中に含まれる鉄を供給することでヒ酸鉄を生成させ、無害化することが可能と考えられる。そこで、土壌、製鋼スラグ供給下でのAsの固定化実験を行った。その結果、スラグのみ、土壌のみではAsはほとんど固定化されなかったのに対して、土壌とスラグとともに投入した場合にはAsは顕著に固定化された。これは、土壌に含まれる腐食酸のはたらきで、スラグ中の鉄がキレート化され水溶液中に溶け込んだため、水溶液中のAsが反応し、ヒ酸鉄として固定化されたと考えられる。

5 まとめと今後の展開

このプロジェクトにより、製鋼スラグ系肥料の持つ高い効能が明らかになり、津波被害からの復興用資材に留まらず、肥料施用量が減少し耕作に適した土壌から乖離してしまった水田に対して、pH上昇による土壌窒素無機化促進、ケイ酸供給による光合成促進、2価鉄供給による硫化水素発生防止等を同時に作用できる安価資材としても注目されるようになった。また、農学にとっては、肥料の特性を制御するという工学的発想そのものが新鮮であり、農学と工学の融合による新しい資材開発への期待も大きい。このプロジェクトは終了したが、塩害の被害を受けた水田や還元ストレスの強い水田の土壌改良には、継続的・計画的な土づくりの推進が重要であり、この啓蒙活動を中斷することなく、引き続き技術的な支援を行っていく必要がある。また、土壌に必要な養分毎に、最も効果的に溶出できる組成・組織のスラグ系肥料を提示できるよう、カラム試験等を継続する予定である。

参考文献

- 1) 山内益夫：中生植物の耐塩性における品種間差の発現機構，塩集積土壌と農業，日本土壌肥料学会編，博友社，東京，(1991)，155.
- 2) 農林水産省農村振興局：農地の除塩マニュアル，(2011)，農林水産省ホームページ，<http://www.maff.go.jp/j/press/nousin/sekkei/110624.html>，(確認日；8/25/2014)
- 3) J.F.Ma and E.Takahashi：Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan., Elsevier, Amsterdam, (2002), 1.
- 4) A.R.Yeo, S.A.Flowers, G.Rao, K.Welfare, N.Senanayake and T.J.Flowers: Plant, Cell and Environment, 22 (1999), 559.
- 5) H.J.Gong, D.P.Randall and T.J.Flowers：Plant, Cell and Environment, 29 (2006), 1970.
- 6) 北村信也，伊藤豊彰，丸岡伸洋，柴田浩幸：金属，82 (2012)，1011.
- 7) X.Zhang, H.Matsuura and F.Tsukihashi：J.Sustainable Metallurgy, 1 (2015)，134.
- 8) 山越陽介，赤司有三，北野吉幸，木曾英滋，小杉知佳，三木理，中川雅夫，畑恭子：新日鐵住金技報，399 (2014)，51.
- 9) 松島喜市郎編：トーマス製鋼法，千倉書房，東京，(1943)
- 10) 村上圭一，篠田英史，丸田里恵，後藤逸男：日本土壌肥料学雑誌，75 (2004)，53.
- 11) 鐵鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報 (平成25年度実績)，転炉スラグ利用統計表，<http://www.slg.jp/pdf/fs-143-04.pdf>，(確認日；6/20/2015)
- 12) R.Inoue and H.Suito：ISIJ Int., 42 (2002)，785.
- 13) T.Futatsuka, K.Shitogiden, T.Miki, T.Nagasaka and M.Hino：ISIJ Int., 44 (2004)，753.
- 14) 松中照夫：土壌学の基礎，農山漁村文化協会，東京，(2003)，258.
- 15) 伊藤豊彰，茄子川恒，齋藤雅典，北村信也：材料とプロセス，27 (2014)，322.
- 16) 伊藤豊彰：ペドロジスト，58 (2014)，51.
- 17) 藤井弘志，森静香：材料とプロセス，27 (2014)，323.
- 18) 塩崎尚郎編：肥料便覧 (第6版)，農山漁村文化協会，東京，(2008)，173.
- 19) 村主栄一：材料とプロセス，27 (2014)，324.
- 20) 本田修三，熊谷千冬，鈴木剛，阿部倫則：材料とプロセス，27 (2014)，325.
- 21) 高旭，大久保道正，丸岡伸洋，柴田浩幸，伊藤豊彰，北村信也：材料とプロセス，27 (2014)，320.
- 22) X.Gao, N.Maruoka, S.Kim, S.Ueda and S.Kitamura：J.Sustainable Metallurgy, 1 (2015)，DOI：10.1007/s40831-015-0030-8.
- 23) 丸岡伸洋，大久保道正，高旭，柴田浩幸，伊藤豊彰，北村信也：材料とプロセス，27 (2014)，319.
- 24) 高旭，丸岡伸洋，柴田浩幸，北村信也，大久保道正：材料とプロセス，27 (2014)，775.
- 25) 丸岡伸洋，大久保道正，柴田浩幸，高旭，伊藤豊彰，北村信也：鉄と鋼，101 (2015)，445.
- 26) 大久保道正，丸岡伸洋，柴田浩幸，高旭，伊藤豊彰，北村信也：鉄と鋼，101 (2015)，457.
- 27) 三木貴博，金原圭祐：材料とプロセス，27 (2014)，321.

(2015年7月21日受付)