



アラカルト

海域用途向け鉄鋼スラグ製品の pH 評価試験法の試案

Tentative Test Method for Elution pH of
Steel Slag Applied for Marine Construction

(国研) 国立環境研究所
資源循環・廃棄物研究センター
室長

肴倉宏史
Hirofumi Sakanakura

日本鉄鋼連盟 鉄鋼スラグ海域利用 WG
(JFEスチール(株))
(主任研究員)

高橋克則
Katsunori Takahashi

大阪市立大学大学院
工学研究科 都市系専攻
准教授

水谷 聡
Satoshi Mizutani

1 はじめに

鉄鋼生産の副産物である鉄鋼スラグは高炉スラグと製鋼スラグの総称であるが、いずれも天然の石や砂に類似した性状で、物理・力学特性も高いことから、土木・建築資材としての適用方法の検討や利用用途開発が進められてきた。特に、海洋国であるわが国においては、沿岸域の各種整備や機能維持の必要性が極めて高いことから、鉄鋼スラグを用いた製品（「鉄鋼スラグ製品」という。）の海域への利用が広く進められている。その利用例としては、粒度調整した製鋼スラグによる藻場基盤材¹⁾、底質硫化物の抑制用材料²⁾、製鋼スラグや高炉水砕スラグを原料とした鉄鋼スラグ水和固化体（人工石材）³⁾などがある。また、港湾施設の維持管理時などに発生する軟弱な粘性土状の浚渫土と製鋼スラグを混合して固化させる“カルシウム改質土”も実用レベルにある⁴⁾。

このような、鉄鋼スラグ製品をはじめとする副産物の有効利用をさらに推進するためには、環境安全品質を着実に管理し、信頼をさらに高めていくことが肝要である。この背景の下、2012年に出された「コンクリート用骨材又は道路用等のスラグ類に化学物質評価方法を導入する指針に関する検討会総合報告書」（検討会座長：国立環境研究所大迫浩氏）⁵⁾では、鉄鋼スラグも含めた副産物等が備えるべき環境安全品質として、「循環資材へ環境安全品質及びその検査方法を導入するための基本的考え方」（以下では「基本的考え方」という。）が示され、これに基づき重金属等に関する環境安全品質基準や検査方法のJIS等への反映作業が進められている。

鉄鋼スラグのうち、特に製鋼スラグはCaOが主要成分の1つのため、雨水や地下水が製鋼スラグに接すると、直接には、

pH値は上昇することが知られている。しかし、わが国や欧米諸国においては、副産物の有効利用に際し、pHの試験法や基準値は設定されていない。これは、pHは有害物質とは異なり、水中での水素イオン濃度を表す指標であるので、pH値が一時的に偏ったとしても、環境中に存在する多様なイオンとの相互反応によってpHの変化が緩和され、いずれ中和されて中性付近に落ち着くことが期待されるためと思われる。しかし基準がないために、特にわが国では使用する側も受け入れる側も判断に迷うことが多く、有効利用の障壁となる場合があったり、最終的に合意するまでに多大な時間や労力を要したりする場合があった。

そこで筆者らは、製鋼スラグを海域で利用する際のpHに係る環境安全品質に関して、上述の「基本的考え方」をもとに整理し、それに沿う形でpH評価試験法を提案するための取組を行ってきた。直接参考のできる試験法が存在しないため、試験法の根拠にできる基礎実験の枠組みから理論的な裏付けまで、試行錯誤や議論を重ねた上で、新たな試験法を開発した。本稿ではその検討内容と、成果としてのpH評価試験法の試案を紹介する。

2 基本的な方針の整理

上述の「基本的考え方」によれば、環境安全品質とその検査方法の導入にあたっては、以下の5つの項目に基づき検討するものとされている。

- (1) 最も配慮すべき曝露環境に基づく評価
- (2) 放出経路に対応した試験項目
- (3) 利用形態を模擬した試験方法

- (4) 環境基準等を遵守できる環境安全品質基準
- (5) 環境安全品質を保証するための合理的な検査体系

製鋼スラグを海域で利用する際のpH上昇に係る環境安全品質の確保について、基本的考え方に基づいて図1のように整理を行った。

まず(1)に基づき、製鋼スラグのライフサイクルの中で最も配慮すべき曝露環境を規定した。海域利用における曝露環境としては①施工段階(海中への投入時)、②施工後(海底等へ設置以降)、の2つの状況が考えられる。ここでコンクリート打設(製鋼スラグと同様にpH上昇が懸念される)などの一般的な海洋工事では、工事管理区域を設定して、モニタリング地点のpH等を確認したうえで管理を解除し、供用される。製鋼スラグも海洋工事の一般的な管理方法での施工が基本であることから、本検討では②の状態のみを想定することとした。なお、中長期的にはスラグ表面への塩類の析出やCa等の溶脱が進み、アルカリ(OH⁻イオン)発生源としてのポテンシャルは次第に低下することとなる。さらには生物等の着生や浮泥などの堆積が進行するなどしてそのポテンシャルはさらに低下すると考えられる。以上のことから、②の状態のうち、特に施工直後を想定し製鋼スラグ製品を評価すればよいと考えた。

(2)の放出経路については、今回は海域利用を想定していることから、海水を介する溶出経路を想定し、試験を設定することとした。ここで、実海水では生物の光合成などによってpH値が大きく変動することが知られているため、試験法として必要な再現性を考慮して人工海水を用いることとした。

(3)は、実際に使用される製鋼スラグ製品を用いて評価することとした。

(4)、(5)の検査については、上述の検討会において提案された環境安全形式検査、環境安全受渡検査、の概念に従うこととした。環境安全形式検査とは、いわばフルスペックの検

査である。本検討では実際の使用環境(積層されたスラグ上方での海水の入れ替わり)を模擬した特性化試験を考案することとした。環境安全受渡検査とは、ある量やロットごとに実施する品質管理のための簡単な検査であり、本検討では工学的に妥当性のある判定試験を考案することとした。

3 pH評価試験法考案の経緯

3.1 製鋼スラグの実海域利用時のpH評価

pH評価試験法の構築にあたっては、製鋼スラグを海域で利用したときの実際のpH値との関係や、pH値の変化に対する影響因子の明確化が重要である。そこで従来知見の収集・整理⁶⁾や、製鋼スラグ施工後の実海域データ取得⁷⁾を実施した結果、微粒分を除いて粒度調整した製鋼スラグ(例えば粒子径30 mm以上のみを使用する、最近の使用方法に相当する)や浚渫土と混合するカルシア改質土では、pH値の上昇幅は、工事完了直後のスラグの表層から30 cm上で計測したところ、通常で0.05程度、最大でも0.3以下であることが確認された。また、供用期間の経過につれて最大pH値は低下することや、海水の流速が0 m/sに近づくほどpHが上昇しやすいことも確認された。

上記を受けて、延長6.5 mの大規模水槽による再現実験を実施した(図2)^{8,9)}。この実験は、水槽底面の一部に製鋼スラグ製品を設置し、人工海水を流速1 cm/sでかけ流しながら、多点同時にpHを測定するというものである。その結果、カルシア改質土ではpH値はほとんど上昇せず、微粒分を除いた製鋼スラグは粒度に応じて上昇幅が小さくなり、実海域と同等のpH値が再現されることが確認された。以上のことから、pH評価試験法の考案においては、海水溶媒、かけ流し式、微流速の3つの要素が重要であると判断した。

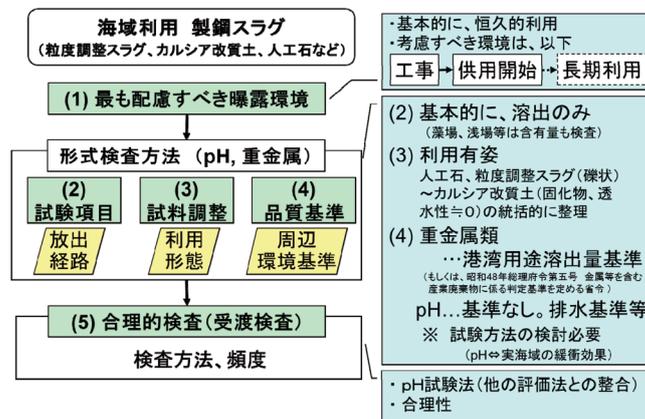


図1 製鋼スラグ製品の海域利用時のpHに係る環境安全品質の確保のための概念フロー

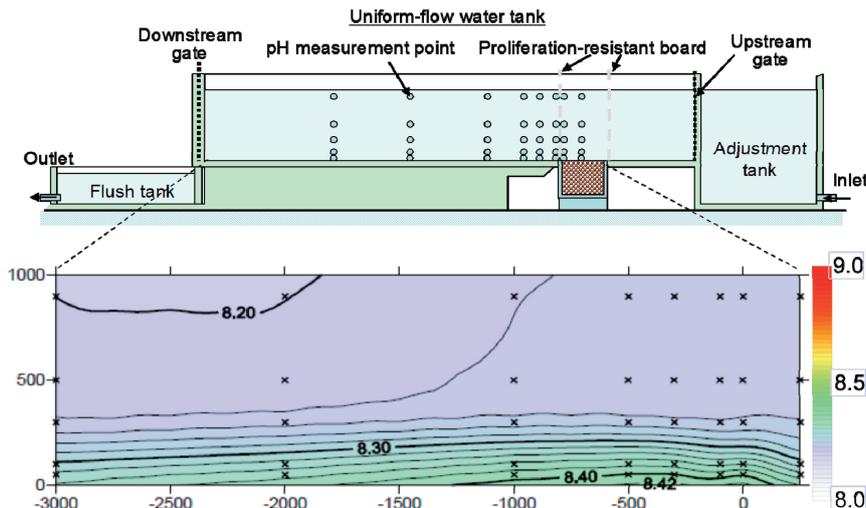


図2 大型水槽実験装置模式図と計測pH分布の例

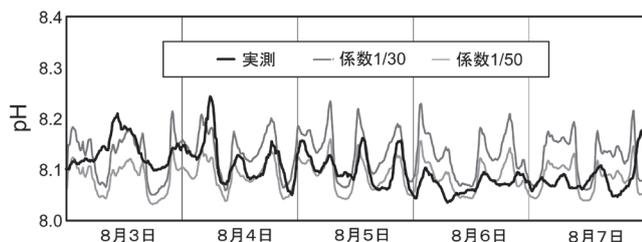


図3 想定要因を組み合わせたスラグ施工部のpHシミュレーション結果と実海域実測pH値

ここで筆者らは、要素実験の知見をもとに、積層した粒状スラグの各粒子表面からアルカリが溶出し、空隙部の流れに伴って拡散することで、施工部表面からのアルカリフラックスが決定されるシミュレーションモデルを構築した¹²⁾。このシミュレーションモデルで実海域施工部のpH値を計算したところ、潮汐の影響も含めて凡そ再現できることを確認できた(図3)。したがって、計算で適用したスラグの粒径や間隙率、施工厚み、海水の流速といった技術的要素を考慮すれば、適切な試験方法が設定できると判断された。

3.2 pHへの影響因子とシミュレーションによる検証

海水のpHに影響を及ぼす海水側の因子としては、海水中のイオンと製鋼スラグからの溶出物との反応、海水の流速、製鋼スラグの粒度等が考えられる。

海水中にアルカリが供給された場合の海水中イオンとの作用については倉倉らによって整理され¹⁰⁾、炭酸塩の2段階解離に加え、ホウ酸の解離、炭酸マグネシウムの解離を考慮することによって、再現性高く評価できることが示されている。

流速やスラグ粒度についての要素実験を、タンクリーチング試験(容器にスラグと水を入れて、水を攪拌する試験)により実施した。加藤らの解析の結果、粒状スラグからのアルカリ溶出は、比表面積と液側の物質移動係数で整理でき、物質移動係数は流速の1/3乗に比例することなどが確認された¹¹⁾。

上記に加えて、製鋼スラグの施工厚みの影響が考えられる。今までの一般的なシミュレーション等では施工厚みを考慮せずに、施工部表面から放出されるアルカリのフラックスを与えることがほとんどであった。そのような場合、アルカリの影響範囲は適切に評価できるものの、スラグの種類や施工条件によるpH値の変化の再現は組み込まれていなかった。そ

3.3 環境安全形式試験としてのかけ流し試験の検討

環境安全形式検査のための試験(環境安全形式試験)として、海水のかけ流し試験を開発した。具体的には、これまでの検討結果をもとにスラグ施工厚さを50 cmとし、スラグ種、粒径、水交換速度、攪拌速度を変更して実験を行い、得られるpH値の妥当性を検証した。図4に試験装置例の写真ならびに他の試験とのpH値を比較したものをそれぞれ示す。大型水槽実験時のpH値と比べると製鋼スラグ施工面積あたりの水交換速度0.5 L/cm²・dayの条件ではかけ流し試験のほうがやや高く、1.0 L/cm²・dayが良く一致するレベルであった。さらに詳細な検討をした結果をふまえ、安全側での評価とすることも配慮して水交換速度0.6 L/cm²・dayを基本条件とした。

4 海域用途向け製鋼スラグのpH影響に関する環境安全品質試験方法試案

4.1 検査体系

「基本的考え方」に基づき、検査は、利用環境を模擬した環境安全形式検査と簡単な環境安全受渡検査とを組み合わせ

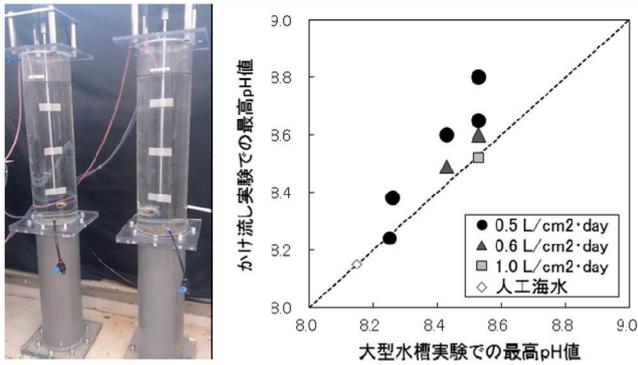


図4 かけ流し試験装置外観および大型水槽実験とかけ流し実験のpH値の関係

ることで、第三者でも客観的かつ簡易に行えるものを目指した。製鋼スラグの海域利用におけるpH影響に関する検査の流れを図5に示す。

環境安全形式試験は、利用環境を模擬する観点から、実海域での測定結果や実海域に相当する大型水槽実験結果に基づき、スラグと接触する水のpH値の変化を再現可能な「かけ流し式」とした。スラグは実際に使用されるものをそのまま用いることを原則とし、積層するスラグ厚みも十分とることによって利用形態を模擬することとした。また、再現性確保の観点から溶媒は人工海水とした。

環境安全受渡検査に用いる試験（「環境安全受渡試験」という。）は、スラグを有姿のまま評価することや、従来の試験との整合性や汎用性などの観点から、「タンクリーチング試験」¹³⁾を採用した。しかし、タンクリーチング試験は溶媒を交換しないため、攪拌速度を上げるとコンクリート等の広く使われている材料でも極端に高いpH値を示してしまう。また、海水による緩衝効果が強く作用してしまい、材料の特性がかえって曖昧になる問題もある。これらの問題を踏まえて、さらに、環境安全受渡試験はユーザーに近い側で用いられることを考慮して、実海域でのpHが適切に再現される程度の緩攪拌条件にすることが重要と考える。これについて各種実験を実施し、低攪拌を安定して与える試験法とした。

4.2 環境安全形式試験方法

環境安全形式試験方法は、所定の内径の容器に利用有姿の試料を50 cm厚みに積層し、その上部からさらに50 cmの高さまで人工海水を入れ、10 rpmで攪拌しながら人工海水を連続的に6時間かけ流してpHを測定する方法とする。

なお、環境安全形式試験（かけ流し試験）とあわせて、同じロットの製鋼スラグ製品を用いて4.3に示す環境安全受渡試験（タンクリーチング試験）を実施して両方の試験結果を得ておくこととする。これは、以後の製品ロットについて環境安

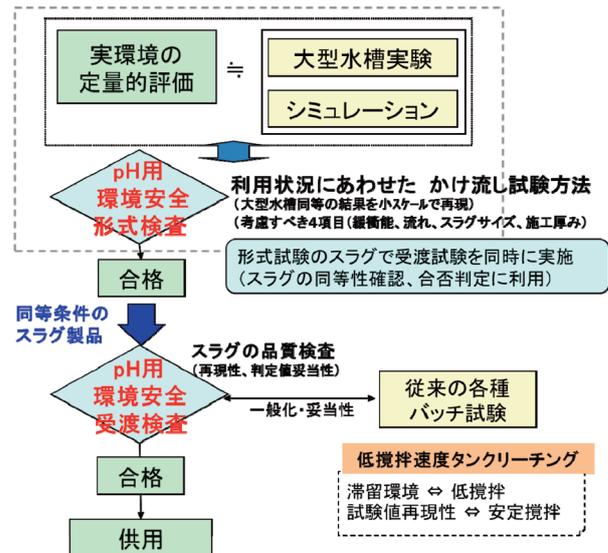


図5 製鋼スラグ製品の海域利用におけるpH検査フロー案

全受渡試験のみ実施すれば、環境安全形式試験に合格したものと同等の特性であることを確認するためである。

かけ流し試験装置の例を図6に示す。製鋼スラグ製品厚み500 mm、水深500 mmの合計1000 mmを確保できる深さの円筒形のタンクを用いる。タンク径は、スラグサイズの5倍を目安として設定し、30 mmが最大径のサンプルであれば150 mm（図6左）、80 mmであれば400 mm（図6右）の容器を用い、80 mmを超える場合は破碎して評価に供する。スラグ表層から50 mmと250 mmの位置に、オーバーフロー排水管口とpH測定用の採水管をそれぞれ設置し、容器上部から海水を滴下できるポンプとチューブを設置する。スラグ表層から250 mmの位置が中心となるように攪拌装置を装着し、攪拌翼を均等に3枚セットする。攪拌翼とタンク胴径の関係は、JIS K 0058-1に準ずる。

試験操作は、以下で実施する。

- (1) スラグ表層が500 mm深さとなるよう、人工海水を速やかに投入する。
- (2) タンク上部に攪拌機を設置し10 rpmで攪拌する。
- (3) 10分間は無通水で攪拌を続け、その間にオーバーフロー排水管を目標水位位置に固定する。
- (4) 10分後から、上澄み海水部が12回/日（スラグ上面面積に対し0.6 L/cm²·day）の速度で交換する量をポンプで通水する。
- (5) pHを通水開始直後から6時間まで計測する。スラグ直上部からのオーバーフロー排水を連続測定しても良い。

4.3 環境安全受渡試験方法

環境安全受渡試験方法は、利用有姿の試料にその10倍量の人工海水を入れ、毎分所定の回転数（標準10 rpm）で6時

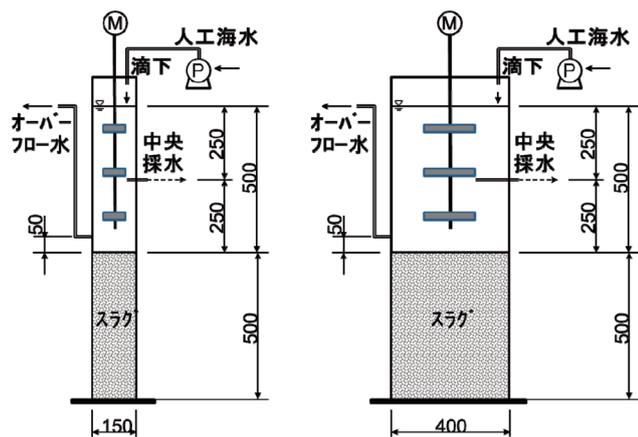


図6 pH影響に関する環境安全形式試験装置の概略図

間攪拌し、その間の溶媒中のpH値を測定する方法とする。試験装置の大きさと試料粒径や試料重量の関係については、JIS K 0058-1に準ずることとする。

試験操作は以下で実施する。

- (1) 計量した試料をタンク底面に薄く広げる。カルシア改質土の場合は、試料を入れた容器をタンク中央にセットする。
- (2) 試料質量の10倍量の溶媒をタンク内に静かに注ぎ入れる。サンプルをメッシュかご等にいれ、あらかじめ注いだ溶媒の中へ後から装入することも可とする。
- (3) 攪拌装置をタンクに取り付け、攪拌翼の設置高さが試料の上面と水面の間になるように固定する。
- (4) pH計を試料の上面と水面の間で、容器と攪拌装置に接触しない位置に固定する。標準は、機械攪拌するものはタンク外縁側で、タンク側壁とpH計が直接接触しない位置とする。
- (5) プロペラを所定の攪拌速度で回転させる。10rpmを標準とする。
- (6) pHを30分に1回以上の頻度で測定し、6時間まで計測する。

5 結言

製鋼スラグの海域利用時のpH影響について、先に示された「基本的考え方」に基づき、工学的な検討を重ねたうえで、環境安全形式試験として一定の施工厚みを設定したかけ流し試験法を、環境安全受渡試験として安定攪拌環境でのタンクリーチング試験法を、それぞれ考案した。今後、実施時のデータを蓄積するなどして妥当性を検証し、試験法としての

信頼性を向上し、製鋼スラグの環境安全な利用の推進に向けて、規格化など普及に努める予定である。

参考文献

- 1) 杉本憲司, 高濱繁盛, 中野陽一, 山本民次, 土田孝, 関根雅彦, 岡田光正: 土木学会論文集B2 (海岸工学), 70 (2014) 2, 1_1231-1.
- 2) 宮田康人, 林明夫, 桑山道弘, 山本民次, 谷敷多穂, 卜部憲登: 鉄と鋼, 100 (2014) 11, 1426.
- 3) 沿岸技術研究センター: 港湾関連民間技術の確認審査・評価報告書「鉄鋼スラグ水固体化製人工石材」, 07001, (2007)
- 4) 木曾英滋, 辻井正人, 伊藤公夫, 中川雅夫, 五明美智男, 永留健: 海洋開発論文集, 24 (2008) 327.
- 5) 経済産業省産業技術環境局産業基盤標準化推進室: コンクリート用骨材又は道路用等のスラグ類に化学物質評価方法を導入する指針に関する検討会総合報告書, (2012)
- 6) 例えば, 沼田哲始, 宮田康人, 豊田恵聖, 佐藤義夫, 小田静: 日本海水学会誌, 53 (1999) 4, 283.
- 7) 高橋克則, 金山進, 肴倉宏史, 水谷聡, 津田宗男, 木曾英滋: 土木学会論文集B3 (海洋開発), 71 (2015) 2, 1_1077.
- 8) 宮崎哲史, 肴倉宏史, 水谷聡, 高橋克則, 木曾英滋, 平井直樹, 武田将英, 倉原義之介: 土木学会論文集B3 (海洋開発), 69 (2013) 2, 1_1042.
- 9) 高橋克則, 平井直樹, 小北雅彦, 山本毅洋則, 肴倉宏史, 水谷聡, 宮崎哲史, 武田将英: CAMP-ISIJ, 26 (2013) 2, 835, CD-ROM.
- 10) 肴倉宏史, 仲川直子, 前田直也, 角田康輔, 水谷聡, 遠藤和人, 宮脇健太郎: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, 25 (2014) D2-3.
- 11) 玉貴寛典, Uddin Md. Azhar, 加藤嘉英, 高橋克則: 鉄と鋼, 99 (2013) 11, 676.
- 12) 金山進, 肴倉宏史, 水谷聡, 加藤嘉英, 高橋克則, 木曾英滋, 平井直樹, 宮崎哲史: 土木学会論文集B3 (海洋開発), 70 (2014) 2, 1_1152.
- 13) JIS K 0058-1: スラグ類の化学物質試験方法—第1部: 溶出量試験方法, (2005)

(2016年6月21日受付)