海域用途向け鉄鋼スラグ製品のpH評価試験方法の試案

日本鉄鋼連盟（ＪＦＥスチール株式会社スラグ事業推進センター）宮田 康人
日本鉄鋼連盟（新日鐵住金株式会社スラグ･セメント事業推進部）木曽 英滋

第Ⅱ部　pH評価試験方法の試案について

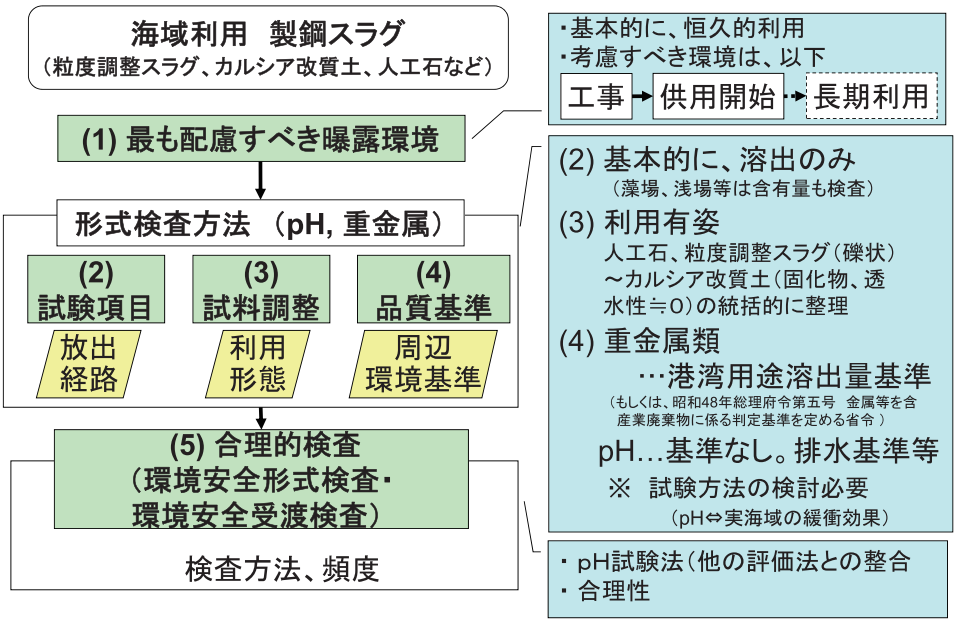
1. はじめに

水産用途向け製品の安全性の確保について

第Ⅰ部では、海域環境修復用鉄鋼スラグ製品についてご紹介しました。pHが高いという性質を有する鉄鋼スラグを海域にて安全に使用するため、いくつかの工夫を施したものを製品としております。その上でさらに、水産用途向け製品として水産生物への影響を確実に防ぐため、pHに関する規格を定めていることが特徴です。(一社)日本鉄鋼連盟のpH試験方法（鉄連法）は、溶媒を人工海水とすること、および製品は乱されない有姿で試験を行うこととしています。そして現在、この鉄連法を公定法としていくため、他の鉄鋼スラグ製品(道路用路盤材やコンクリート用骨材)のJISで設定された環境安全品質基準の考え方に従い、よりブラッシュアップする取り組みを行っています[1, 2]。第Ⅱ部では、この取り組みについてご紹介します。

2. 基本的な方針の整理

pHに係る試験法検討のための基本的な方針は、「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」[3] に示された基本的な考え方に基づき、次のように設定しました（下図左の（1）から（5）の5項目）。



概念フロー

(1) 最も配慮すべき曝露環境：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つが考えられます。一般的な海洋工事では、施工期間中は工事管理区域を設定してモニタリングが行われ、周辺と同等レベルであることを確認後に使用されます。製鋼スラグ製品も同様に施工中はモニタリングが行われることから、本検討では②の状態を最も配慮すべき曝露環境に規定しました。なお、中長期的にはCaO成分などが徐々に流出するため、アルカリ発生は徐々に少なくなると考えられます。

(2) 試験項目: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たpH値および重金属溶出量としました。なお、藻場・浅場などの沿岸環境再生に使用する場合は含有量検査も行うことが望ましいとしました。

(3) 試料調整：実際に使用される有姿の製鋼スラグ製品を用いて評価しました。溶媒は、実海水では生物の光合成などによってpH値が不安定となる可能性があることから、再現性を確保するため人工海水を用いることとしました。

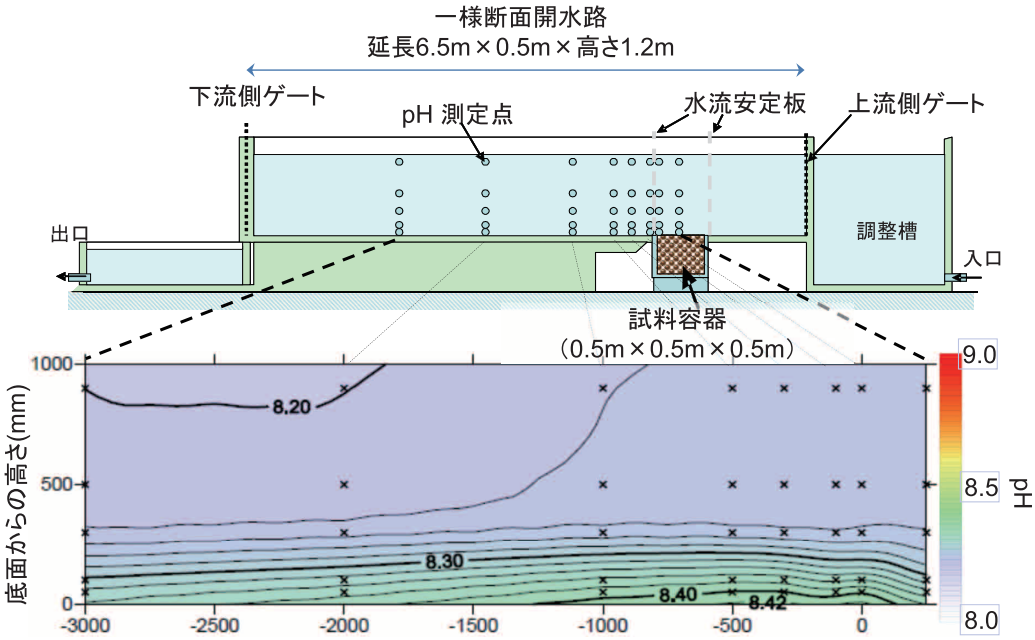
(4) 品質基準：重金属類については港湾用途溶出量基準（もしくは、昭和48年総理府令第五号　金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令）に準じました。pHについては、明確な基準が無いため、水質汚濁に係る排水基準を参考にしました。

(5) 合理的検査　環境安全形式検査と環境安全受渡検査を組み合わせることとしました。環境安全形式検査は、いわばフルスペックの検査で、実際の使用環境である、積層されたスラグ上方でスラグと接触した海水が入れ替わる「解放系」を模擬した特性化試験を提案しました。一方、環境安全受渡検査は、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、より汎用性を確保できる簡単な装置で実施可能な判定試験を考案することとしました。

3. pH評価試験法考案の経緯

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値や影響因子が重要です。そこで製鋼スラグ施工後の実海域データを実測した結果、微粒分を除いて粒度調整した製鋼スラグ（例えば粒子径30mm以上のみを使用する）や浚渫土と混合したカルシア改質土では、pHの上昇幅は通常で0.05程度、最大でも0.3以下と微小でした[4]。また、時間の経過につれてpH値は低下すること、海水の流速が0m/秒に近づくほどpHも上昇しやすいことも確認されました。そこで、延長6.5mの大規模水槽による再現実験を実施した結果、実海域と同等のpH値が再現できました[5]。以上より、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つの要素が重要と判断しました。

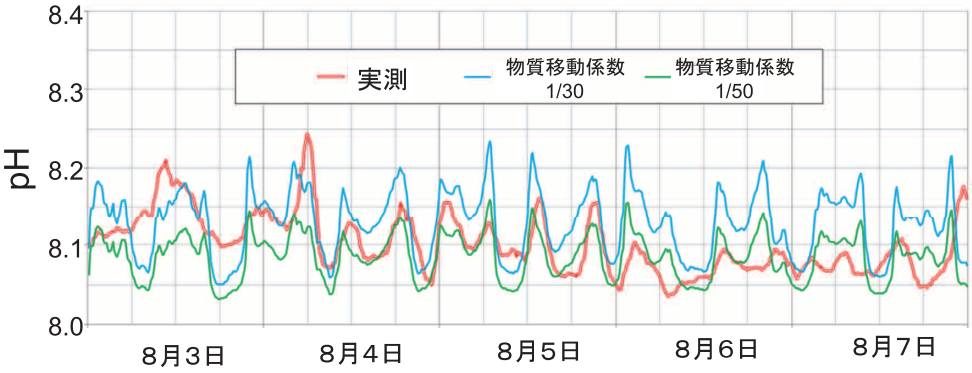


大型水槽実験装置模式図と計測pH分布の例

②pH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成分との反応、海水の流速、製鋼スラグの粒度等

が考えられます。そこで、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、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ました[6]。また流速やスラグ粒度についての要素実験を実施した結果、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できました[7]。さらに、製鋼スラグの施工厚みの影響について、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、間隙の流れに伴って拡散することで施工部表面からアルカリが放出するシミュレーションモデルを構築しました[8]。この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おおよそ実測値と合うことが確認できました。

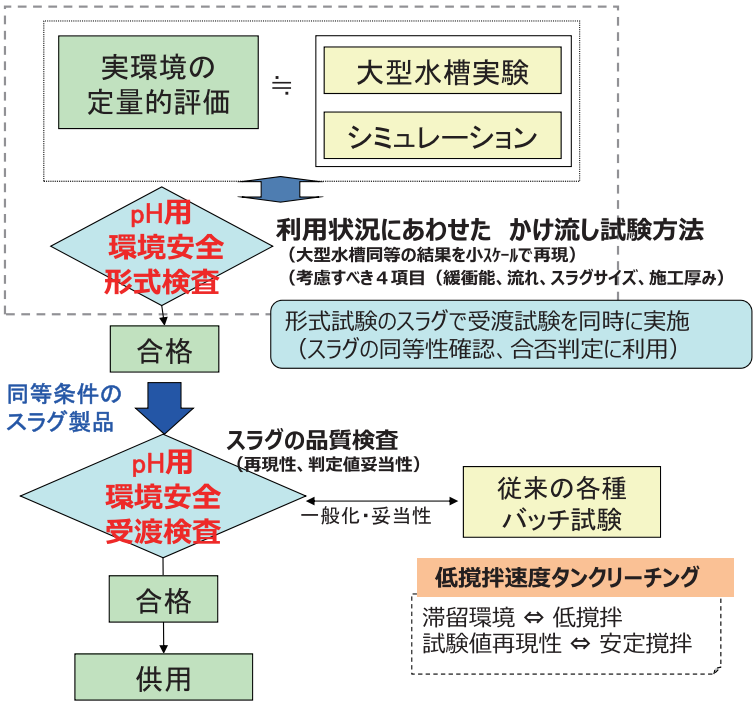


シミュレーション結果とスラグ施工時の実測値の比較

4. 海域用途向け製鋼スラグのｐＨ試験方法試案

①検査体系

第2章で述べた考え方に基づき、検査は利用環境を模擬した環境安全形式検査と簡便な環境安全受渡検査とを実施して両方の試験結果を得ておくこととしました。これは、以後の製品ロットについて環境安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が確認できると考えられたためです。製鋼スラグの海域利用に関する検査の流れを下図に示します。



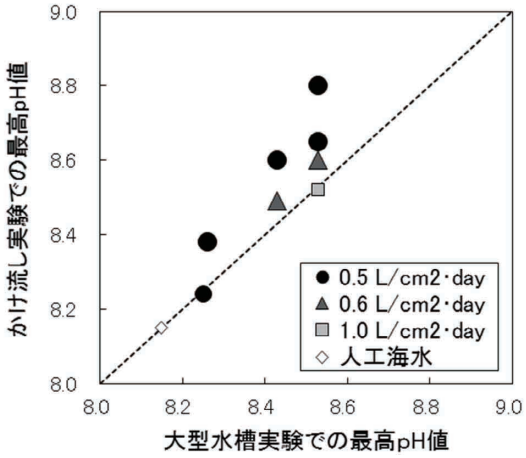
鉄鋼スラグ製品の海域利用時のｐＨ検査方法の概念フロー

環境安全形式検査のための試験（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」としました。スラグ試料は実際に使用される有姿をそのまま用いることを原則とし、積層するスラグ厚みを十分とることによって利用形態を模擬することにしました。また、再現性確保の観点から溶媒は人工海水としました。

環境安全受渡検査に用いる試験（環境安全受渡試験）は、スラグを有姿のまま評価することや、汎用性などの観点から、「タンクリーチング試験」[9] を採用しました。しかし、タンクリーチング試験は溶媒を交換しないため、撹拌速度を上げると一般的なコンクリートなど広く使用されている材料でも高いpHを示してしまいます。そこで各種実験を行い、低撹拌を安定して与える実験方法としました。

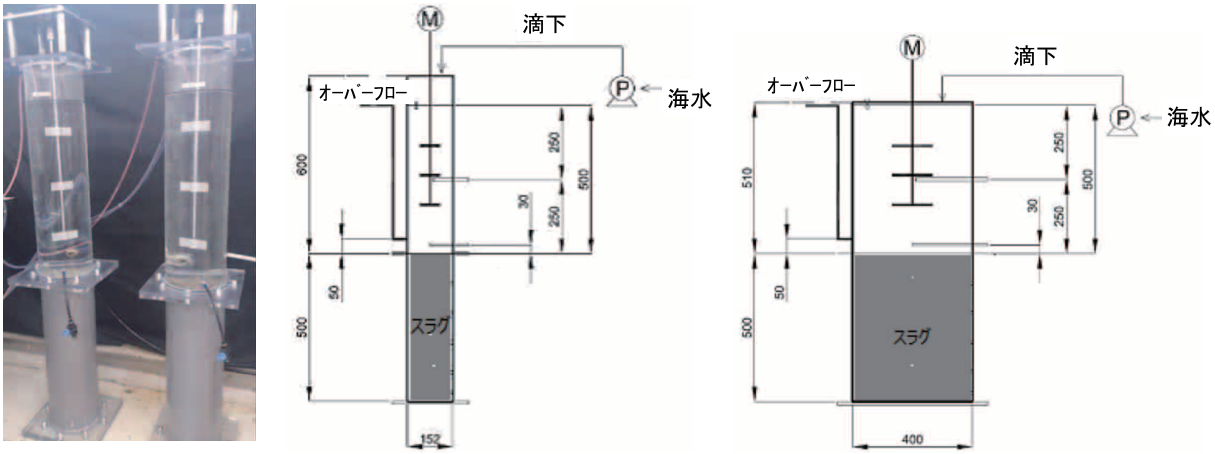
②環境安全形式試験方法

環境安全形式検査のための試験（環境安全形式試験）は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、スラグ種、粒径、水交換速度、撹拌速度を変更して実験を行いました。かけ流し試験によって、24時間等の試験時間においても実海域に近いpHレベルとなることを確認できました。



大型水槽実験とかけ流し実験のpH値の関係

以上の検討に基づき、内径150mmまたは400mmの容器に利用有姿の試料を500mm厚みに積層し、その上部からさらに500mmの高さまで人工海水を入れ、毎分10回転で撹拌しながら人工海水を継続的に6時間かけ流してpHを測定する方法を提案しました。



かけ流し実験装置

③環境安全受渡試験方法

環境安全受渡検査に用いる試験（環境安全受渡試験）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、JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法　第１部　溶出試験方法[9] に準ずる（タンクリーチング試験）を採用しました。その際、実海域でのpHが適切に再現される程度の緩い撹拌条件が適当と考え、毎分10 回転にて6時間の撹拌を与える方法としました。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 に準じました。

5. まとめ

製鋼スラグ製品の海域利用時のpH影響について、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、環境安全受渡拭験として安定撹拌環境でのタンクリーチング試験法を、それぞれ提案しました。今後、実施工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、規格化等など普及に努める予定です。

引用文献

1) 肴倉宏史, 水谷聡, 髙橋克則, 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会, 499-500, 2016
2) 肴倉宏史, 髙橋克則, 水谷聡, ふぇらむ, Vol.22, No.1, 36-40, 2017
3) 経済産業省: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
4) 髙橋克則, 金山進, 肴倉宏史, 水谷聡, 津田宗男, 木曽英滋, 土木学会論文集B3, Vol.71, No.2, pp. I_1077-I_1082, 2015
5) 宮崎哲史, 肴倉宏史, 水谷聡, 高橋克則, 木曽英滋, 平井直樹, 武田将英, 倉原義之介, 土木学会論文集B3, Vol.69, No.2, pp. I_1042-I_1082, 2013
6) 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, 第25回廃棄物資源循環学会研究発表会, 399-400, 2014
7) 玉貴寛典, Uddin Md. Azhar, 加藤嘉英, 高橋克則, 鉄と鋼, Vol.99, No.11, pp.676-682, 2013.
8) 金山進, 肴倉宏史, 水谷聡, 加藤嘉英, 髙橋克則, 木曽英滋, 平井直樹, 宮崎哲史, 土木学会論文集B3, Vo70, No.2, pp. I_1152-I_1157, 2014
9) JIS K 0058-1：2005「スラグ類の化学物質試験方法－第1部:溶出量試験方法」