

## 製鋼スラグを用いた沿岸海域環境改善に関する研究

著者	林 明夫
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4709号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/61775">http://hdl.handle.net/10097/61775</a>

氏名	はやし あきお
授与学位	林 明夫 博士(工学)
学位授与年月日	平成24年9月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	製鋼スラグを用いた沿岸海域環境改善に関する研究
指導教員	東北大学教授 有山達郎
論文審査委員	主査 東北大学教授 有山達郎 東北大学教授 北村信也 東北大学教授 長坂徹也 東北大学教授 葛西栄輝

## 論文内容要旨

地球環境問題を背景として、省資源・省エネルギーの重要性が高まっている。省資源の進め方として、製品のリユース・リサイクルとともに、副産物の有効利用も重要な課題である。鉄鋼生産に伴って副産される高炉スラグは、鉄鉄トン当たり約290キログラム、製鋼スラグは粗鋼トン当たり約110キログラムであり、鉄とスラグの比重を勘案すると、粗鋼と同容量の多量の鉄鋼スラグが生成されている。高炉スラグについては、省エネルギーの観点からセメント原料としての利用が進んでいるが、製鋼スラグについては、鉄、リン、マンガンといった重要なミネラル分を多く含むにも拘わらず、その成分や特性を活かした利用が進展していない。製鋼スラグの有効活用は、環境保全と競争力強化の同時達成を目指す日本鉄鋼業にとっても、省資源・省エネルギー、環境調和型経済社会を志向する日本にとっても重要な課題である。

上述のように製鋼スラグの供給サイドの強いニーズがある一方、需要サイドも地球温暖化防止の観点から関心が高まっている。国連の場でも国連環境計画（UNEP）が、沿岸域でのCO<sub>2</sub>吸収を「ブルーカーボン」と名付け、マングローブ林、干潟、塩性湿地などの保全を世界各国に訴えている。

わが国の沿岸域でも、石灰藻に岩場が覆われ大型藻類が減少する磯焼けや、毒性の強い硫化水素により干潟や湿地の生態系に甚大な被害をもたらす青潮が発生し、沿岸域の環境修復・改善が喫緊の課題となっている。近年の研究で、海水中の鉄分が藻類生育にとって極めて重要な役割を果たしていることが明らかにされるとともに、底質中の鉄分が硫化水素発生抑制に効果のあることが、フィールド実験を通じて明らかになってきている。このような研究成果を踏まえ、鉄分を20%程度含有し、安定した品質で大量に生成される製鋼スラグを、沿岸域への鉄供給源として利用する研究が始められている。

しかしながら、製鋼スラグの鉄分を沿岸域への鉄分供給元として利用していくための具体的手段は限られており、また、製鋼スラグを用いた硫化水素抑制等による底質改善については、その効果に関する研究も少なく、抑制メカニズムの解明まで踏み込んだ研究はほとんど行われていない。

そこで本研究では、沿岸域での環境修復改善に製鋼スラグを利用する観点から、製鋼スラグの鉄を多量に含むという特徴に着目し、海域における高付加価値・有効利用を目指し、①大型海藻類の成長に効果のある製鋼スラグからの海域への安定かつ安価な鉄分供給方法の開発、②底質改善に効果のある製鋼スラグによる海底からの持続的かつ安価な硫化水素発生抑制方法の開発、③このために必要となる製鋼スラグによる硫化水素発生抑制メカニズムの解明とその効果持続性について検討し、以下の結論を得た。

1. 沿岸域での鉄の生態系に与える効果や製鋼スラグの活用に関する既往研究を調査し、次の点を見出した。

1) 鉄濃度が低く、かつ、大型藻類が減少している沿岸域において、製鋼スラグと人工腐植土の混合材敷設により大型藻類の藻場が再生した研究結果や腐植物質を多く含む底泥が存在するという知見がある。これらの知見を踏まえると、浚渫土と製鋼スラグを混合することにより、浚渫土中の腐植酸と製鋼スラグ中の鉄から錯体鉄が生成される可能性が考えられる。また、浚渫土と製鋼スラグとの混合材からの鉄イオン供給は、施工が容易で低コストであるにもかかわらず、研究がほとんど行われていないため、鉄分供給方法の研究は有意義である。

2) 底質中の鉄分や石炭灰造粒物が硫化水素発生抑制に与える効果に関する既往研究の調査から、製鋼スラグ中の鉄分が、硫化水素発生抑制効果を有する可能性がある。さらに、底質中の鉄分は酸素の少ない夏期には硫化鉄、酸素の多い冬期には酸化鉄になっていることを示す既往のフィールド調査の結果から、自然界において底質中の鉄は硫化水素固定に対して、季節変化の過程で循環的に寄与していると考えられる。したがって、製鋼スラグを底質に敷設することにより、長期間にわたって硫化水素の発生を抑制できる可能性がある。

2. 浚渫土と製鋼スラグの混合材からの鉄の溶出実験及び川崎港での浚渫土と製鋼スラグの混合材による藻場造成実証実験を行い、次の点を見出した。

1) 有機物を多く含む浚渫土と製鋼スラグの混合材から、鉄イオンの溶出を確認するとともに、浚渫土と製鋼スラグの混合材で造成したマウンドの直上水の鉄イオン濃度が、天然碎石で造成したマウンドの直上水に比べ、5ppb程度高くなっている結果を得た。これら結果を踏まえると、有機物を多く含む浚渫土と製鋼スラグを混合した材料で造成した浅場から、溶存鉄を供給できると考えられる。

2) 海藻類の生育実験で、試験区（浚渫土砂と製鋼スラグの混合材によるマウンド）で生育させたワカメおよびアカモクの乾燥重量が、対照区（天然碎石によるマウンド）で生育させたワカメおよびアカモクに比べ、個体平均でそれぞれ1.1倍、2.1倍となった。アカモクについては、試験区、対照区で生長に有意な差がみられたことから、アカモクの生長促進に海水中の鉄分濃度増加が寄与する可能性がある。

3) これらの実験結果を踏まえ、浚渫土と製鋼スラグによって造成された藻場は、鉄分の供給能の観点から、天

然材で造成された藻場に比べ、沿岸域の環境修復・改善に効果的であると考えられる。

3. 製鋼スラグを用いた人工海水中の硫化物除去に関する室内実験及び川崎港浅野運河底質部への製鋼スラグ敷設による底質からの硫化物発生抑制実証実験を行い、次の点を見出した。
  - 1) 製鋼スラグが海水中や底泥中の硫化物を低減する効果がある。
  - 2) 製鋼スラグによって、製鋼スラグ間隙水中および製鋼スラグに接する底泥中の硫化物濃度が減少するとともに、嫌氣的雰囲気改善される。
  - 3) 製鋼スラグ中の鉄分が、海水中の硫化物を吸収する可能性がある。
  
4. 硫化物を含む人工海水及び硫化物を含む NaCl 水溶液に製鋼スラグを加え、水溶液中の硫化物濃度を減少させる実験を行うとともに、鉄と硫化物を含む人工海水中の鉄-硫黄電位 pH 図を作成することにより、以下の結論を得た。
  - 1) 製鋼スラグによる底質からの硫化水素発生抑制は、次の2つのメカニズムによると考えられる。第1は、製鋼スラグを加えることにより、酸化雰囲気へのシフトが促進され、硫化物イオンが、硫黄、チオ硫酸イオン、硫酸イオン等に酸化されることであり、第2は、製鋼スラグに含まれる鉄分と硫化物イオンが反応し、鉄の硫化物が形成されることである。
  - 2) 溶存酸素濃度が低い夏期は、製鋼スラグ中の鉄分が硫化物を吸収し硫化鉄となり、秋から冬にかけて溶存酸素濃度が上昇する過程で生成された硫化鉄が酸化され、水酸化鉄と硫酸イオンに変化する。水酸化鉄は、溶存酸素濃度が低い夏期に再び硫化鉄となり、硫化物を吸収する。したがって、製鋼スラグ中の鉄分が底質中の硫化物吸収・固定に関し循環的に機能し、その発生を抑制する可能性がある。
  - 3) 底質に製鋼スラグを敷設することにより、長期間に亘り、硫化物の発生を抑制できる可能性がある。

以上の研究結果から、製鋼スラグに含まれる鉄分が、大型海藻の生長促進と底質からの硫化水素発生抑制に効果があり、沿岸海域の環境修復や改善に大きく寄与する可能性があることを明らかにした。

# 論文審査結果の要旨

近年、資源、環境問題を背景に、省資源の重要性が高まっている。鉄鋼生産に伴って不可避免的に発生するスラグは年間約 4000 万トンに達する。高炉スラグについては、セメント原料としての利用が進んでいるが、年間 1500 万トンの発生となる製鋼スラグについては、鉄、リン、マンガンといった重要なミネラル分を多く含むにもかかわらず、その成分特性を活かした利用が進展していない。本研究は、沿岸域での環境修復改善に製鋼スラグを利用することを目的に、製鋼スラグが鉄を多量に含むという特徴に着目し、海域における高付加価値・有効利用を目指したものである。第一に製鋼スラグからの鉄分供給による沿岸海域における海藻類の成長促進に着眼している。まず、沿岸の実海域において、有機物を多く含む浚渫土と製鋼スラグを混合し、造成した浅場での大規模実験を行っている。その結果、海藻類の生育実験で、ワカメおよびアカモクの乾燥重量が、天然砕石の対照区に比べ、個体平均でそれぞれ 1.1 倍、2.1 倍となるという肯定的な結果を得ている。アカモクについては、その成長に試験区、対照区で特に有意な差がみられ、アカモクの生長促進には海水中の鉄分濃度増加が寄与する可能性を見出している。すなわち、製鋼スラグによって造成された藻場は、鉄分の供給能の観点から、天然材で造成された藻場に比べ、沿岸域の環境修復・改善に効果的であることという新しい知見を示している。次に、閉鎖的な海域で問題となりやすい硫化水素の発生抑制について製鋼スラグの利用検討を行っている。そして、硫化水素発生抑制メカニズムの解明についても基礎的な実験に基づく検討を実施している。まず、製鋼スラグによって製鋼スラグ間隙水中および製鋼スラグに接する底泥中の硫化物濃度が減少するとともに、嫌氣的雰囲気改善され、製鋼スラグ中の鉄分が海水中の硫化物を吸収するという機構を見いだしている。さらに、その機構をラボ的に実証するために、硫化物を含む人工海水、NaCl 水溶液に製鋼スラグを加え、水溶液中の硫化物濃度を減少させる実験および人工海水中の鉄-硫黄電位 pH 図から、その機構を解明している。その結果、製鋼スラグによる底質からの硫化水素発生抑制は、次の 2 つのメカニズム、すなわち第 1 に製鋼スラグを加えることにより、酸化雰囲気へのシフトが促進され、硫化物イオンが硫酸イオンまで酸化される、第 2 に製鋼スラグに含まれる鉄分と硫化物イオンが反応し、鉄の硫化物が形成されるという機構を提案、実験的に検証している。

以上の研究結果から、製鋼スラグに含まれる鉄分が、沿岸海域の環境修復や改善に大きな効果をもたらす可能性があることを明らかにしている。自然界を対象にした実施困難な研究にもかかわらず、本研究は実証面、学術面において製鋼スラグの有効利用について新しい展望を切り開くと共に、社会的に有意義な結論を得ている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。