

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：17601
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2012
課題番号：23710095
研究課題名（和文） 鉄鋼スラグと天然ポゾランを活用した多孔質な海藻増殖ブロックの開発
研究課題名（英文） Development of Porous-Type Seaweed Bed Block Made of Steel-Slag and Natural Pozzolan
研究代表者
尾上 幸造 (ONOU KOUZO)
宮崎大学・工学部・助教
研究者番号：50435111

研究成果の概要（和文）：国内外で深刻化する「磯焼け」回復技術の一環として、未利用資源である鉄鋼スラグと天然ポゾラン（シラス、火山灰）を有効活用し、さらに海藻増殖性と鉄分供給性を高めるべく多孔質とした固化体（POSSC：Porous-type Steel-making Slag Concrete）を試作し、その力学特性や自然界への鉄分供給性能について検討した。その結果、POSSC の基礎的な力学特性が明らかになるとともに、人工海水中において長期的に鉄分が溶出することが確認され、磯焼け回復に貢献できる可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：Isoyake (coralline flat) has been a growing problem around the world. As a part of the recovering techniques, a prototype of POSSC (Porous-type Steel-making Slag Concrete) utilizing unused resources such as steel slag and natural pozzolan is manufactured, and its mechanical properties and iron-supply ability are investigated in this study. As a result, fundamental knowledge about the mechanical properties of the POSSC is obtained. In addition a long-term elution of iron from the POSSC in the artificial seawater is confirmed. It is suggested that the POSSC has a potential to contribute to the recovery from the Isoyake in coastal areas.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：コンクリート工学

科研費の分科・細目：環境学／環境技術・環境材料

キーワード：鉄鋼スラグ水和固化体、多孔質、天然ポゾラン、空隙率、環境影響、アルカリ溶出性、力学特性、鉄分溶出特性

## 1. 研究開始当初の背景

海藻が繁茂する海中林の生産力は陸上の熱帯雨林に匹敵するとされ、CO<sub>2</sub>固定化の重要なエリアでもある。そのため、磯焼け回復技術は地球温暖化対策に直結し、波及効果の高い環境創成技術に位置付けられる。

一方、製鋼過程で副産される製鋼スラグは、日本国内で年間約1,400万トン発生し、大部分はリサイクルされているが比較的付加価値の低い利用形態にとどまっており、残余分

の処理が大きな問題となっている。鉄鋼業は我が国を支える基幹産業であり今後もスラグが永続的に発生することから、付加価値の高い用途先の確保は急務となっている。

鉄鋼スラグ水和固化体（SSC）は、鉄鋼スラグ（製鋼スラグ+高炉スラグ微粉末）、アルカリ刺激材、ポゾラン等を原料とし、高炉スラグ微粉末のアルカリ条件下での潜在水硬性を利用した固化体で、コンクリートと同様の工程で製造でき、コンクリートと同程度

の強度を発揮する。SSC は、①原料がほぼ産業副産物であること、②CO<sub>2</sub>排出の原因となるセメントの使用量を大幅に削減できる（ゼロも可能）こと、および③生物生育に必須の鉄分を含むことなど、資源循環・低炭素社会の実現ならびに生物多様性の保護等に貢献可能な環境負荷低減型の材料であるといえる。

上記③の理由および通常のコングリートと比較してアルカリ溶出性が低いという特性により、SSC は海洋環境における生物親和性がコングリートよりも高いことが既存の研究により明らかとされている。したがって、近年ますます広がりつつある海の砂漠化現象である「磯焼け」を回復するにあたり、鉄鋼スラグ水和固化体を藻場・魚礁として適用することは有効であると考えられる。

密実な SSC に関する研究は、過去にコングリート工学の分野で特に力学特性についていくつか報告されている。ここで、海藻増殖の観点から鉄分をより効果的に供給し、さらに生物の定着率を向上させるためには、比表面積の大きな多孔質型とすることが有効であると考えられるが、このような多孔質型の SSC についての研究はなされておらず、その環境影響、力学特性および鉄分供給性能については明らかとされていなかった。

## 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では多孔質な鉄鋼スラグ水和固化体、すなわち POSSC (Porous-type Steel-making Slag Concrete) を試作し、海藻増殖ブロックとして実海域に展開することを念頭に置き、その環境影響、力学特性および自然界への鉄分供給性能等について明らかにすることを目的とした。本研究で作製した POSSC の例を写真-1 に示す。

## 3. 研究の方法

### (1) 使用材料

粗骨材として製鋼スラグの一種である溶銑予備処理スラグを使用した。結合材として高炉スラグ微粉末 (4000 ブレーン)、アルカリ刺激材として消石灰を使用した。ポゾラン反応による POSSC の強度増進とアルカリ溶出性低減を目的とし、天然ポゾランとしてシラス (鹿児島県横川産) および新燃岳火山灰、人工ポゾランとしてフライアッシュ (JIS II 種品) を使用した。

### (2) POSSC の作製条件

POSSC の配合条件のパラメータとして溶銑予備処理スラグ粗骨材の粒径 (20~10mm, 10~5mm), POSSC の空隙率 (15%, 25%, 35%), ポゾランの種類 (シラス, 火山灰, フライアッシュ) について検討した。水結合材比は 25% とし、高炉スラグ微粉末, ポゾラン, 消石灰の混合割合は 5:2:1 とした。また、供試体寸



写真-1 POSSC

法は  $\phi 75\text{mm} \times 150\text{mm}$  の円柱とした。

### (3) 実験項目

POSSC の環境影響を調べるためアルカリ溶出試験を、力学特性を調べるため圧縮強度を、また鉄分供給性能を調べるため鉄溶出試験をおこなった。各試験の概要は以下の通りである。

#### ①アルカリ溶出試験

POSSC 供試体と天然海水 (宮崎市青島漁港より採取) の体積比を 1:3.9 とした。本研究では、生物付着性に影響を及ぼす固化体表面の pH を間接的に調べるため、固液比の小さい条件で実験を行った。海水は宮崎市青島漁港より採取した天然海水を使用し、POSSC を海水へ浸漬してから 48 時間後にガラス電極式 pH メータを用いて海水 pH を測定した。測定後、海水の入替えをおこない、44 日間にわたり繰返し測定を実施した。

#### ②圧縮強度試験

供試体を 20°C の天然海水中にて実験室内で養生し、材齢 28 日と 91 日における圧縮強度を JIS A 1108 に準じて測定した。

#### ③鉄分溶出試験

##### スラグを用いた鉄溶出試験

粒径 5mm 以下, 10~5mm, 20~10mm の溶銑予備処理スラグ, および POSSC 供試体を打設した際に生じた 10~5mm のペースト被膜スラグを用いて鉄溶出試験を行った。鉄は水に対する溶解度が極めて低いため、溶出した鉄イオンは速やかに酸化鉄や水酸化鉄に変化する。そのため本実験では、Standard Methods に従って作製した人工海水に PPTS (鉄の比色試薬: 同仁化学製品) 0.1g を溶解させた溶媒を使用した。スラグ 150g と溶媒 (5mm 以下, 10~5mm, 20~10mm の溶銑予備スラグ及びペースト被膜スラグに対する溶媒の比率は、それぞれ 25, 20, 15, 5 倍) を 5L のポリタンクに投入し、スターラーを用いて回転速度 7.5cm/s で攪拌させた。鉄の溶出により着色した溶液を分光光度計 UV-2450 (島津製作所) で測定することで鉄溶出量及び鉄溶出速度を算定した。

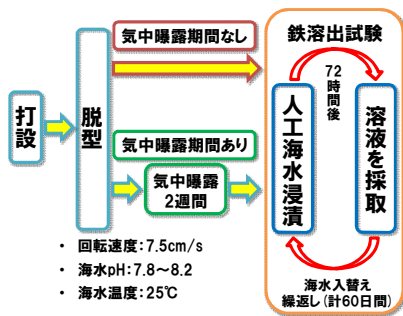


図-1 長期鉄溶出試験の流れ



写真-2 鉄溶出試験状況

### POSSC を用いた鉄溶出試験

試験供試体は、 $\phi 75 \times 150\text{mm}$  の POSSC を 3 等分にカットし、切断面をエポキシ樹脂系接着剤でコーティングした上下端部とした。POSSC の長期鉄溶出試験の流れを図-1 に示す。実験は脱型直後から海水浸漬を行う気中曝露なしの場合と脱型直後から 2 週間気中曝露を行う気中曝露ありの場合の 2 パターンで行った。気中曝露の利点として、海水浸漬初期のアルカリ溶出低減効果が挙げられる。これら養生条件の違いが鉄溶出に及ぼす影響について検討した。2L のポリ容器に人工海水 1.5L と供試体を入れ、浸漬開始から 72 時間後に溶液を採取し、人工海水の入替えをおこない、このサイクルを 60 日間繰り返した。採取した溶液の半分は  $0.45\mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾過し、未濾過の溶液から全鉄濃度を、濾過した溶液から溶存鉄濃度をそれぞれフェロジン法で測定した。また溶出試験時の攪拌回転速度は  $7.5\text{cm/s}$ 、海水 pH は  $7.8 \sim 8.2$  に調整 (pH が 8.2 まで上昇した時点で 10 倍希釈の塩酸を用いて pH を 7.8 まで下げる) し、水温は  $25^\circ\text{C}$  で一定とした。鉄溶出速度の算定は、スラグと同様の方法で行った。また、比較用として石灰石とぼら (火山由来の天然軽量骨材、宮崎県都城産) を用いた POC-L、POC-P についても同様の試験を実施した。鉄溶出試験の状況を写真-2 に示す。

### 4. 研究成果

#### ①アルカリ溶出試験結果

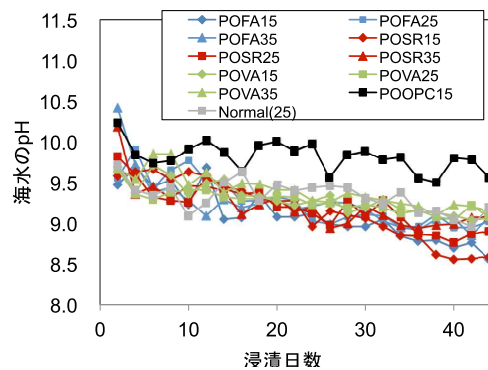


図-2 POSSC のアルカリ溶出性

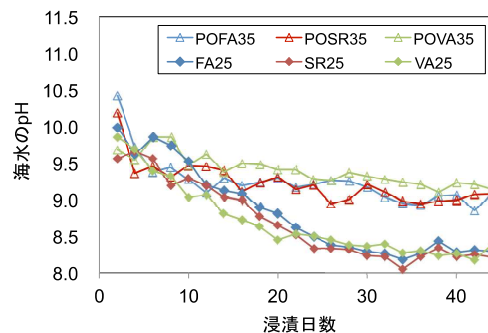


図-3 SSC と POSSC のアルカリ溶出性

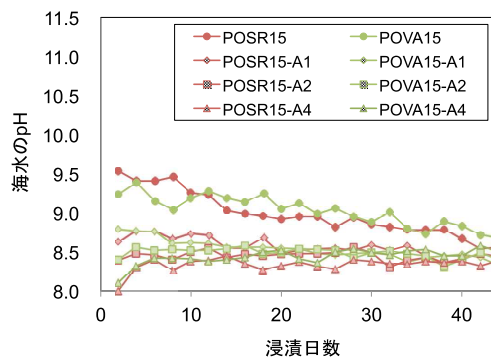


図-4 POSSC のアルカリ溶出性に及ぼす気中曝露期間の影響

POSSC (粗骨材粒径  $20 \sim 10\text{mm}$ ) を浸漬した海水の pH の経時変化を図-2 に示す。図中凡例の「PO」は多孔質であることを示し、続いて使用したポゾラン (またはセメント)、空隙率 (%) の順に表記している。FA はフライアッシュ、SR はシラス、VA は火山灰、OPC は普通ポルトランドセメントを、Normal はポゾランなしの場合を表す。OPC を用いた POOPC に比べて、POSSC では浸漬後の海水 pH が低いことがわかる。このことから、POSSC のアルカリ溶出性は普通コンクリートと比べて低いことが確認される。なお、FA、SR、VA のいずれのポゾラン材を用いた場合でも pH の変化に大きな違いはない。しかしながら、Normal と比較するとポゾラン材を用いたものの方が全体的に pH の低下が早い。これはポゾラン反応により  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が消費されたためと考

えられる。上記の傾向は粗骨材粒径 10~5mm の場合でも同様であった。

密実な SSC (PO 表記なし) と POSSC の海水中におけるアルカリ溶出性の比較を図-3 に示す。POSSC の方が pH の低下が遅いことがわかる。これは、POSSC では海水と接する表面積が増加するためと考えられる。一般に、生物生育に適した pH は 7.8~8.4 程度と言われており、POSSC では密実な SSC と比較して海藻が定着するまでの時間が多少長くなることが本実験結果から予想される。

海水浸漬前に POSSC (粗骨材粒径 10~5mm) を実験室内で気中曝露することでアルカリ溶出性が低減できるかどうかを検討した。その結果を図-4 に示す。図中凡例の A1, A2, A4 はそれぞれ気中曝露期間 1 週, 2 週, 4 週を表す。同図より、気中曝露期間を設けることで POSSC の海水中におけるアルカリ溶出性を大幅に低減できるといえる。これは、気中曝露により固化体表面が炭酸化するためと考えられる。

### ② 圧縮強度試験結果

図-5 に材齢 28 日における POSSC の圧縮強度試験結果を示す。各プロットは試験 3 回の平均値である。横軸に全空隙率の実測値を、縦軸に圧縮強度をとり整理した。同図より、材齢にかかわらず全空隙率が増加すると POSSC の圧縮強度は低下する傾向にあり、全空隙率を指標とすることで POSSC の圧縮強度をある程度予測可能であることがわかる。材齢 91 日についても同様の傾向が認められた。

藻場・魚礁ブロックの圧縮強度に関する基準値はないが、ブロック製造後の運搬や設置後の安定性の面から、ある程度の圧縮強度が確保されることが望ましい。POSSC の圧縮強度を高めることは空隙率を小さくすることで達成できるが、その場合、ペースト被膜厚さが大きくなり鉄溶出特性は低下することが予想される。最適な空隙率の設定に関しては、鉄溶出特性とも密接に関連することが考えられるため、その点に関しては今後、詳細に検討する予定である。

### ③ 鉄溶出試験結果

図-6 に溶銑予備処理スラグを用いた鉄溶出試験の結果を示す。同図において、開始後 2 分から 60 分までの傾きを鉄溶出速度とした。鉄の溶出量、溶出速度ともに 5mm 以下 > 10~5mm > 20~10mm となった。これは粒径が小さくなるほど単位重量当たりの表面積が大きくなることが影響していると考えられる。また、ペーストで被膜することで鉄の溶出量は終了時点で約 1/3.5、溶出速度は約 1/4 程度になったが、ペースト被膜スラグからも鉄が溶出することが確認された。このことから POSSC から鉄が溶出するといえる。

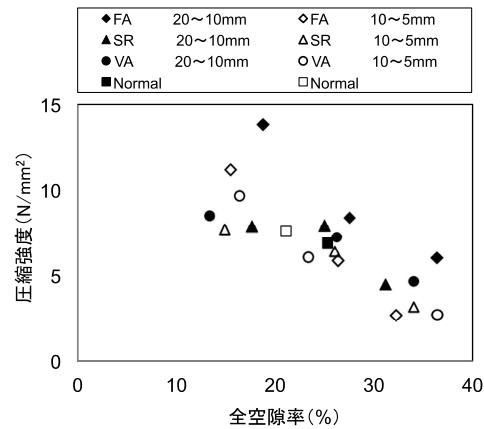


図-5 POSSC の全空隙率と圧縮強度の関係

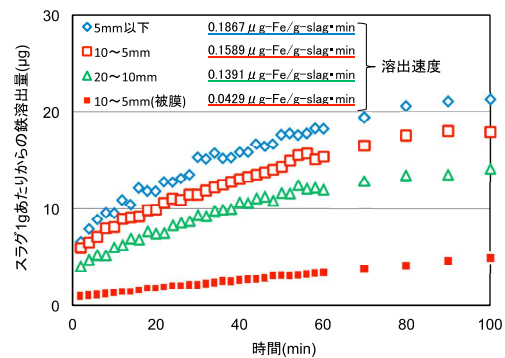


図-6 溶銑予備処理スラグからの鉄溶出特性

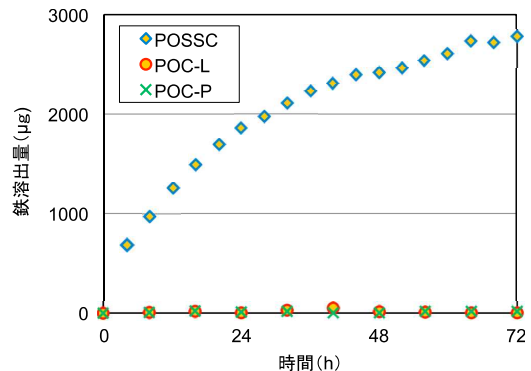


図-7 POSSC および POC からの鉄溶出特性

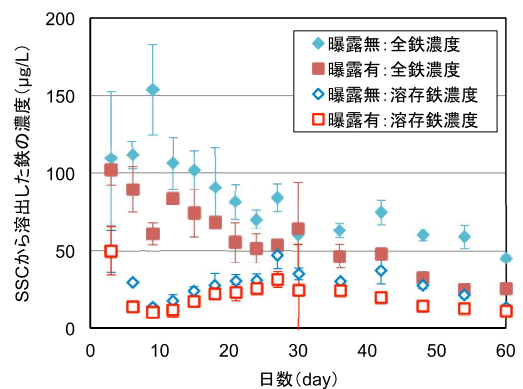


図-8 POSSC からの長期的な鉄溶出特性

図-7にPOSSC, POC-L, POC-Pの鉄溶出試験結果を示す。POSSCからの鉄溶出が確認できる。一方、石灰石、ぼらを用いたPOCからは鉄が溶出していない。このことから、POSSCは生物生育に必要な鉄の供給源になることが示された。

図-8に長期鉄溶出試験の結果を示す。60日間の溶出試験において、気中曝露なしの場合の全鉄濃度は浸漬開始から30日目までの間に50 $\mu\text{g/L}$ 前後まで緩やかに減少し、30日以降は一定であった。気中曝露ありの場合の全鉄濃度は浸漬開始から30日目までは気中曝露なしの場合と同様の傾向を示したが、30日目以降緩やかに減少し、60日経過時には25 $\mu\text{g/L}$ となった。溶存鉄濃度は気中曝露の有無に関わらず、25 $\mu\text{g/L}$ 前後存在した。気中曝露なしの場合に比べ気中曝露ありの場合の鉄濃度はやや低いが、その差は小さく、養生条件の違いが鉄溶出に及ぼす影響は小さいと考えられる。

図-9にPOSSCを人工海水に浸漬後30日及び60日経過した時点で実施した鉄溶出試験の結果を示す。同図において、開始後4時間から72時間までの傾きを鉄溶出速度とした。30日経過時に比べ60日経過時の鉄溶出速度はやや小さくなるものの、鉄は溶出し続けていることが確認できた。

本研究において、スラグ及びSSCからの鉄溶出挙動の定量化を初めて行った。スラグからの鉄溶出量、鉄溶出速度は粒径が小さいほど大きく、表面積に依存すると考えられる。また、スラグがペーストで被膜されているPOSSCからも鉄の溶出が確認できた。さらに、60日間の溶出試験において全鉄濃度、溶存鉄濃度は一定量存在し、60日経過後も鉄は溶出し続けることから、POSSCから鉄は長期的に溶出すると考えられる。

#### ④今後の課題

POSSCの実用化を目指し、強度および鉄分溶出の観点から最適となる空隙率の設定方法の確立、腐食質との複合使用による溶存鉄濃度の向上、水槽実験による海藻増殖性能の実証等について検討する必要があると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) 尾上幸造, 本田寛樹, 松藤恭平, 中澤隆雄: 鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性と力学特性に及ぼすポゾランの種類および配合条件の影響, コンクリート工学年次論文集, 査読有, Vol. 33, No. 1, 2011, pp. 1577-1582

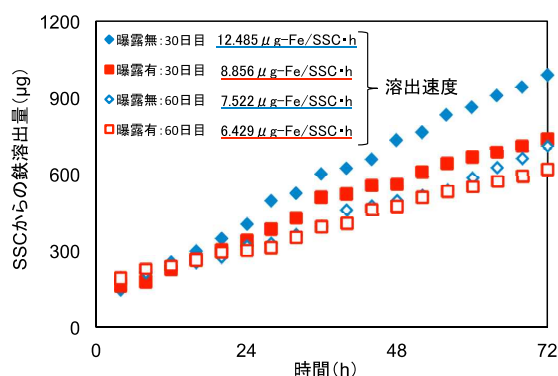


図-9 POSSCを人工海水に30日および60日浸漬した後の鉄溶出特性

〔学会発表〕(計6件)

(1) 本田寛樹, 尾上幸造, 鈴木祥広, 濱崎祥大: 鉄鋼スラグ水和固化体から海水への鉄の溶出挙動に関する研究, 土木学会西部支部平成24年度研究発表会, 2013.3.9, 熊本大学

(2) 小川雅, 尾上幸造, 本田寛樹, 松岡史也: 多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体の強度とアルカリ溶出性に関する研究, 土木学会西部支部平成24年度研究発表会, 2013.3.9, 熊本大学

(3) 本田寛樹, 尾上幸造, 金丸寛生, 小川雅, 松岡史也: 火山灰を混入した鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性および圧縮強度, 土木学会第67回年次学術講演会, 2012.9.7, 名古屋大学

(4) 金丸寛生, 本田寛樹, 尾上幸造, 松下拓樹, 小川雅: 新燃岳火山灰をポゾラン材として利用した鉄鋼スラグ水和固化体のアルカリ溶出性および力学特性, 土木学会西部支部平成23年度研究発表会, 2012.3.3, 鹿児島大学

(5) 小川雅, 尾上幸造, 中澤隆雄, 松岡史也, 本田寛樹: 多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体に関する基礎的研究, 土木学会第66回年次学術講演会, 2011.9.8, 愛媛大学

(6) 松岡史也, 尾上幸造, 中澤隆雄, 今井富士夫, 小川雅: 多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体の強度改善に関する研究, 土木学会第66回年次学術講演会, 2011.9.7, 愛媛大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾上 幸造 (ONOU KOZO)  
宮崎大学・工学部・助教  
研究者番号: 50435111