

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 10 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740043

研究課題名(和文) 製鋼スラグを鉄分溶出源とする多孔質な海藻増殖ブロックの実用化に関する研究

研究課題名(英文) Compressive strength and iron-supply capacity of porous-type steel-making slag concrete

研究代表者

尾上 幸造 (ONOUE, Kozo)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：50435111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼生産時に副生する製鋼スラグ(溶銹予備処理スラグ)を鉄分溶出源とし、高炉スラグ微粉末および石炭灰を結合材として用いた多孔質な鉄鋼スラグ水和固化体(POSSC)を作製し、その海藻増殖ブロックとしての適用性について検討した。その結果、POSSCの全空隙率を指標とすることで、設計に必要な圧縮強度および鉄溶出速度を予測できることが分かった。また、腐植質を溶銹予備処理スラグ容積の2%置換することで、圧縮強度を大きく損なうことなくPOSSCの鉄分供給性能を向上させることが可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Steel-making slag concrete (SSC) is an environmental-friendly material made of steel-making slag, ground granulated blast-furnace slag, coal fly ash, and so on. Special emphasis should be placed on that the steel-making slag can be a supply source of iron which is necessary for the growth of seaweed. In the present work, the applicability of POSSC where hot-metal pretreatment slag was used as iron-supply source into seaweed bed block was experimentally investigated. The following conclusions can be drawn: (1) The compressive strength and the iron elution velocity of POSSC, that are necessary for material design, can be predicted as a function of total void ratio of POSSC; (2) Replacing 2% of hot-metal pretreatment slag volume makes it possible for the iron-supply capacity of POSSC to be significantly improved, without sacrificing its compressive strength.

研究分野：コンクリート工学，環境材料

キーワード：製鋼スラグ 鉄鋼スラグ水和固化体 ポーラスコンクリート 空隙率 水結合材比 腐植質 圧縮強度
鉄分供給性能

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼生産時に副生する鉄鋼スラグは、製造工程において高炉スラグと製鋼スラグに大別される。鉄鋼スラグ協会によれば、わが国においては 2014 年度に高炉スラグが年間 2610 万トン、製鋼スラグが年間 1563 万トン副産しており、そのうち高炉スラグは、その高炉セメントの原料および道路路盤材等としてほぼ 100%有効利用されている。一方、製鋼スラグは有効利用率が 99%と高いものの、土木工用仮設材や道路路盤材としての利用が大半を占めており、付加価値の低い利用形態にとどまっている。鉄鋼業は世界的な基幹産業であり、今後も永続的にスラグが発生することや、公共工事の縮小により仮設材や路盤材としての利用機会の減少が見込まれることから、より付加価値の高い利用方法の開拓が求められている。

一方、近年沿岸部において「磯焼け」と呼ばれる海の砂漠化現象が世界的な問題となっている。磯焼けとは、従来、コンブやホンダワラをはじめとする大型海藻が繁茂していた海域において、岩礁の表面が石灰藻によって覆われ、これらの海藻類が生育できない状況となることで、食用海藻の収穫量の減少だけでなく、そこに蟻集する魚介類の漁獲量減少の原因ともなっており、漁業への深刻な影響を及ぼしている。磯焼けの原因としては、水温や栄養素などの海況変動、台風や淡水の大量流入などによる一時的な環境変化、ウニなどの植食動物による過剰な摂食、サンゴ藻などによる着生阻害、過剰な収穫、海水汚濁による透明度の悪化、砂の流入、工場排水、生活排水などが複合的に作用すると考えられている。また、その他の影響として、海域における溶存鉄濃度の低下が挙げられる。栄養塩の還元や光合成などコンブの生長に鉄は必須の要素であるが、通常海域の溶存鉄濃度は 200nM 以上であるのに対し、北海道日本海側における磯焼け海域の溶存鉄濃度は 2nM 以下と極端に低くなっているとの報告もある。したがって、海藻生育に必要な鉄分を積極的に供給することで、磯焼け回復が期待できる。実際、Yamamoto *et al.* (2010) は、製鋼スラグと腐植物質を混合した試料を直径 0.3m、長さ 2m のヤシガラユニットに充てんし、それらを実海域沿岸に敷設した実験により、製鋼スラグと腐植物質を組み合わせ、高溶解性のフルボ酸鉄として自然海域に供給することで鉄分が海藻類に取り込まれやすくなり、生物育成に効果のあることを明らかにしている。

建設分野における製鋼スラグの有効活用の一例として、松永ら (2003) により鉄鋼スラグ水和固化体 (SSC: Steel-making Slag Concrete) が開発されている。SSC は、製鋼スラグを骨材とし、高炉スラグ微粉末や石炭灰等を結合材として積極的に活用する環境負荷低減型の材料である。SSC の特徴として、①産業副産物を多量に使用できる、②固化に

セメントを必要としない、③通常のセメントコンクリートと同様の工程で製造でき、強度発現もセメントコンクリートと遜色ない、④海水へ浸漬した時のアルカリ溶出性が低い、⑤生物の生育に必要な鉄やリン等を豊富に含有しており、普通コンクリートと比較して生物付着性に優れる、等が挙げられる。また、主要な原料が臨海に位置する製鉄所から発生することやより減り抵抗性が高い等の理由により、SSC は従来主に港湾・海洋構造物、消波ブロック、藻場・魚礁ブロックとして適用されてきている。

コンクリート工学分野において、意図的に空隙率を高め、透水性や吸音性を付与したポラスコンクリートが開発・実用化されている。ポラスコンクリートは、表面積が大きく、水質浄化、大気浄化、吸音など様々な環境負荷低減性能を有することが既往の研究によって明らかとされている。したがって、SSC の形状をポラスなものとした多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体 (POSSC: Porous-type steel-making slag concrete) は、海水と接する表面積が増大することや鉄分供給源である製鋼スラグを被覆するペースト厚さが密実な SSC よりも小さくなることから、海域への鉄供給性能が増大する一方で、空隙率の増大による強度の低下が予想されるが、研究例に乏しく、具体的なデータは見当たらない。さらに、POSSC から溶出する鉄に着目すると、鉄は水に対する溶解度が極めて低いため、溶出した鉄の 90%以上が速やかに酸化され、生物の利用が困難である。Rose & Waite (2003) は、鉄は腐植質などの溶存有機物と錯体を形成することで、生物が利用しやすい溶存鉄として存在することを報告している。この性質を応用する手段として、POSSC に腐植質を添加する方法が考えられるが、POSSC に腐植質を添加した際の強度変化や鉄溶出性能への影響を検証した研究は皆無である。

2. 研究の目的

本研究では、鉄分溶出源として製鋼スラグの一種である溶銑予備処理スラグを骨材として用いた POSSC を海藻増殖ブロックとして適用するための基礎的な知見を得ることを目的として、空隙率、被覆ペーストの水結合材比および被覆ペーストへの腐植質添加の有無が POSSC の圧縮強度および鉄供給性能に及ぼす影響について検討した。

3. 研究の方法

(1) 実験条件

POSSC の圧縮強度および鉄供給性能を把握するに際し、実験因子として空隙率、水結合材比、腐植質混入の有無を取り上げた。実験条件を表-1 に示す。シリーズ 1 では、空隙率が POSSC の圧縮強度と鉄供給性能に及ぼす影響について検討した。シリーズ 2 では、水結合材比が POSSC の圧縮強度に及ぼす影響について検討し、腐植質の有無による影響に関し

表-1 実験条件

シリーズ	目標空隙率	水結合材比	腐植質の添加
1	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25	0.25	無
2	0.15, 0.20, 0.25	0.19, 0.21, 0.23, 0.25	有・無
3	0.15, 0.20, 0.25	0.21	有・無

表-2 溶銹予備処理スラグの化学成分

T-Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO
14.3	34.9	28.5	3.6	9.4	3.8	5.7

(質量%)

でも比較した。シリーズ3では、シリーズ2の結果を踏まえ、水結合材比を0.21とし、腐植質の有無がPOSSCの長期的な鉄供給性能に及ぼす影響について検討した。

(2) 使用材料

POSSCの鉄溶出源および粗骨材として、10～5mmの溶銹予備処理スラグ(HPS: Hot-metal pretreatment slag)を用いた。使用した溶銹予備処理スラグの主要な化学成分を表-2に示す。溶銹予備処理スラグは、鉄の製錬工程においてS、Si、P等を除去する過程で生成するスラグであり、一般的なコンクリート用骨材と比較して鉄の含有率が高い。なお、遊離石灰を多く含んでおり、水と反応するとpHが10～12まで上昇する性質を有する。その際、水酸化カルシウムを生成し体積膨張を生じる可能性があることから、本研究においては大気エージングを施した溶銹予備処理スラグを使用した。結合材として潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末を、アルカリ刺激材として消石灰を用いた。なお、海水へ浸漬する際のpH上昇抑制効果、ポゾラン反応による長期強度と耐久性の改善を意図して石炭灰(比表面積:4020cm²/g、密度:2.28g/cm³)を結合材の一部として使用した。POSSCの鉄供給性能向上を意図し、腐植質として市販の2種類の腐葉土(A、B)を表乾状態で使用した。

(3) 供試体の作製方法

腐葉土を添加したシリーズ2、3においては、予備実験の結果を踏まえ、腐葉土を溶銹予備処理スラグの容積に対し2%の割合で添加した。溶銹予備処理スラグ、高炉スラグ微粉末、石炭灰、消石灰、腐葉土(シリーズ2、3のみ)の順にオムニミキサに投入し、2分間の空練りの後、全水量の6割を加えて1分間練り混ぜ、さらに残りの4割の水を加えて30秒間練り混ぜた。腐葉土を混入したケースにおいては、腐葉土を予め絶乾状態としておき、練り混ぜの直前に含水比に相当する水分を加えよくなじませたのちミキサに投入した。供試体の作製は、φ75×150mmの鋼製円柱型枠に2層各7回の突固めにより充填した



写真-1 POSSCの供試体(シリーズ1、左端から空隙率0.05、0.10、0.15、0.20、0.25)

後に、振動台上で締固めを施す方法で行った。打設完了後24時間で脱型し、強度試験材齢の28日に達するまで水中養生を施した。シリーズ1で作製した供試体を写真-1に示す。

(4) 空隙率の測定方法

容積法を用いてPOSSCの空隙率を測定した。容積法により全空隙率および連続空隙率の2種類の空隙率が得られる。ここで、連続空隙率は外気と接する空隙の供試体容積に対する割合であり、全空隙率は独立空隙と連続空隙の総和の供試体容積に対する割合である。本研究においては、海水と接するPOSSCの表面および内部の空隙、言い換えると連続空隙率が鉄供給性能に及ぼす影響が大きいことが予想されたため、全空隙率および連続空隙率を測定し、実験結果との関係について整理した。

(5) 圧縮強度試験方法

材齢28日においてJIS A 1108に準拠しPOSSCの圧縮強度を測定した。試験には耐圧試験機(容量:2000kN)を使用した(供試体数:3)。なお、POSSCは上面(打設面)の起伏が大きいため、試験材齢の前日までに急硬型のセメントモルタルによるキャッピングを施した後、圧縮強度試験に供した。

(6) 鉄溶出試験方法(シリーズ1)

試験体として、28日間の水中養生後、2週間実験室内で自然乾燥させたφ75×150mmのPOSSCを3等分に切断し、切断面をエポキシ樹脂でコーティングした上下部分(φ75×50mm)を使用した。

鉄は水に対する溶解度が極めて低く、溶出源から溶出したFe²⁺は容易にFe³⁺に酸化され、水酸化鉄や酸化鉄として沈殿し、生物への利用が困難な状態となる。そこで、シリーズ1の実験では、鉄の比色試薬であるPDTs(0.1g)を人工海水(Standard Methodsに従い作製)に溶かした溶媒を使用した。PDTsはpH3-10でFe²⁺と速やかに反応し、赤紫色の錯体を形成し、Fe²⁺の酸化を防ぐ役割を果たす。この原理を利用し、POSSCから溶出した全鉄を定量化した。容量2Lのポリ容器内にプラスチック製のスタンドを設置し、その上に供試体を置き、溶媒1.5Lを加え、マグネチックスターラーを用いて回転速度7.5cm/sec.で攪拌した。試験は24時間実施し、4時間毎にサンプル溶液を100mL採取した。溶媒は試料採取のタイミングで新しいものに入れ替えた。採取した溶液は溶出する鉄濃度に応じて適切な濃度に希釈し、全鉄濃度を分光光度計により測定した。

(7) 鉄溶出試験方法 (シリーズ 3)

試験体および鉄溶出試験は、シリーズ 1 と同様とした。試験は 60 日間実施し、72 時間毎にサンプル溶液を 100mL 採取し、Ferrozine 法により溶存鉄濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) 空隙率が POSSC の圧縮強度および鉄供給性能に及ぼす影響 (シリーズ 1)

POSSC の材齢 28 における圧縮強度と 24 時間時点における鉄溶出速度に及ぼす空隙率の影響を図-1、図-2 に示す。ここで前者の横軸は全空隙率の実測値であり、後者の横軸は連続空隙率の実測値である。空隙率の変化に対し、圧縮強度と鉄溶出速度との間にはトレードオフの関係があることがわかる。このことから、要求される圧縮強度および鉄供給性能に応じて POSSC の空隙率を適切に設定することが重要である。なお、指標として全空隙率を用いるか連続空隙率を用いるかの違いは小さいことから、配合設計においては計算が比較的容易な全空隙率を指標としてよいと考えられる。

(2) ペーストの水結合材比が POSSC の圧縮強度に及ぼす影響 (シリーズ 2)

図-3 に、水結合材比 0.21 のケースについて、全空隙率の実測値と POSSC の圧縮強度の関係を示す。腐植質添加の有無によらず、全空隙率の実測値が大きくなるほど POSSC の圧縮強度は低下する。また、腐植質を添加することにより、POSSC の圧縮強度は低下することがわかる。他の水結合材比についても同様の傾向が認められた。圧縮強度の低下量は水結合材比によっても異なるが、腐植質を溶銑予備処理スラグ容積の 2% 置換した本研究の実験条件下においては、同じ全空隙率で比較した場合、約 2 N/mm² であった。この原因として、有機物の存在により高炉スラグ微粉末の潜在水硬性や石炭灰のポズラン反応が阻害されたことが考えられる。

図-4 に、腐植質を添加した場合について、全空隙率の実測値と POSSC の圧縮強度の関係を示す。本研究における実験条件の範囲内では、水結合材比の違いによる影響は小さく、一つの回帰式で空隙率から圧縮強度を予測することが可能であるといえる。同図中に、全ての実験結果による近似直線および近似式を示す。得られた近似式は、重相関係数がそれほど高くないものの、設計時の目安として用いることが可能である。

(3) 腐植質を添加した POSSC の長期的な鉄供給性能 (シリーズ 3)

シリーズ 2 の検討において、水結合材比 0.19-0.25 の範囲においては、水結合材比が腐植質を添加した POSSC の圧縮強度と全空隙率の実測値との関係に及ぼす影響は小さいことが明らかとなった。しかしながら、水結合材比が 0.19 の場合においては、結合材に対する練混ぜ水の不足によると思われる結果のばらつきが大きいことが判明した。そこ

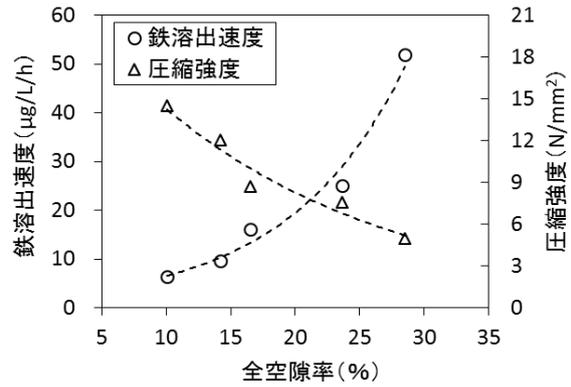


図-1 POSSC の圧縮強度と鉄溶出速度に及ぼす全空隙率の影響

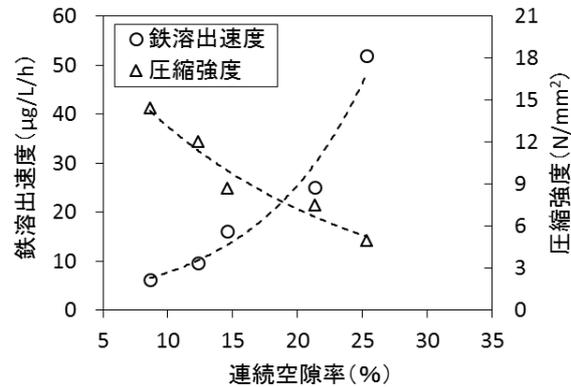


図-2 POSSC の圧縮強度と鉄溶出速度に及ぼす連続空隙率の影響

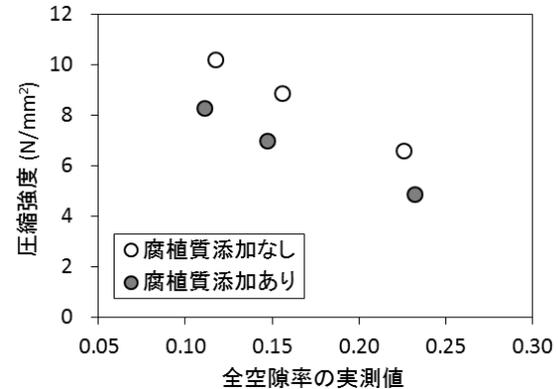


図-3 全空隙率の実測値と POSSC の圧縮強度の関係 (水結合材比=0.21)

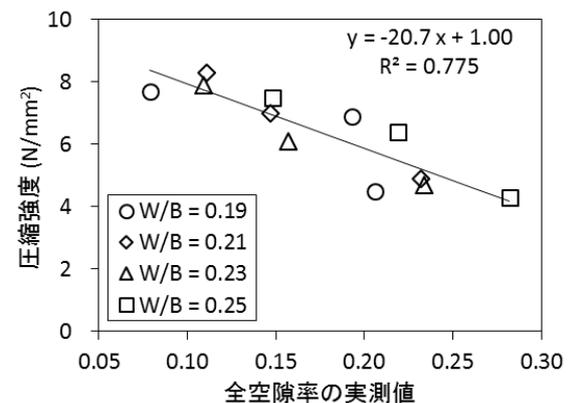


図-4 全空隙率の実測値と POSSC の圧縮強度の関係 (腐植質添加有りの場合)

で、腐植質を添加した POSSC の長期的な鉄供給性能を調べるに際し、高炉スラグ微粉末および石炭灰をなるべく多く活用する観点から、水結合材比を 0.21 に設定した。

腐葉土 A と腐葉土 B をそれぞれ添加した場合について、実験結果をそれぞれ図-5、図-6 に示す。時間の経過とともに溶存鉄濃度はゆるやかに減少するが、腐葉土の種類や添加の有無にかかわらず、試験開始から 60 日経過時点（図-7）においても POSSC から溶出した鉄が溶存鉄として溶媒中に一定量存在していることがわかる。また、設計空隙率が大きいほど溶存鉄濃度は大きいこともわかる。なお、設計空隙率 0.25 の場合について腐植質の有無の違いに着目すると、腐植質を添加することにより、溶存鉄濃度が大幅に増大することが明らかである。これは、POSSC から溶出した鉄が腐植質の成分と錯体を形成し、安定的に存在するためと考えられる。

本研究では、POSSC を海藻増殖ブロックとして適用するための基礎検討として、空隙率、水結合材比および腐植質添加の有無が POSSC の圧縮強度および鉄供給性能に及ぼす影響について調査した。本研究の範囲内で得られた知見をまとめると以下の通りである。

- 1) 一般的なポーラスコンクリートと同様に、POSSC においても空隙率が大きいほど圧縮強度は低下する。
- 2) 空隙率が大きいほど、POSSC からの鉄溶出速度および最終的な鉄溶出量が増加する。
- 3) 空隙率の変化に対し POSSC の圧縮強度と鉄供給性能との間にはトレードオフの関係があり、要求性能に応じて適切な空隙率を設定することが必要である。
- 4) このトレードオフの関係は、指標を連続空隙率とするか全空隙率とするかによらない。そのため、POSSC の配合設計に際しては、計算が比較的容易な全空隙率を指標としてよいと考えられる。
- 5) ペーストの水結合材比が 0.19-0.25 の範囲において、水結合材比が POSSC の空隙率と圧縮強度の関係に及ぼす影響は小さい。
- 6) 腐植質を添加することにより、POSSC の圧縮強度は低下する。腐植質を溶銑予備処理スラグ容積の 2%置換した本研究の実験条件下においては、同一の空隙率で比較した場合、約 2 N/mm²の低下が認められた。
- 7) 腐植質を添加することで、POSSC から溶出した鉄は溶存鉄として長期的に安定して人工海水中に存在することが可能となる。

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 下野 聖也、尾上 幸造、鈴木 祥広、多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体の強度および鉄溶出特性、第 2 回橋梁・構造工学研究会シンポジウム論文集、査読無し、2014、

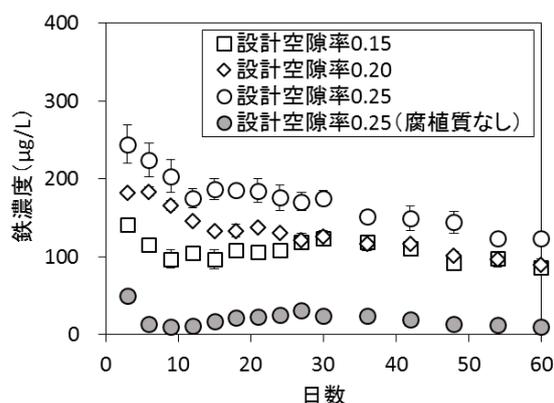


図-5 長期鉄溶出試験の結果 (腐葉土 A)

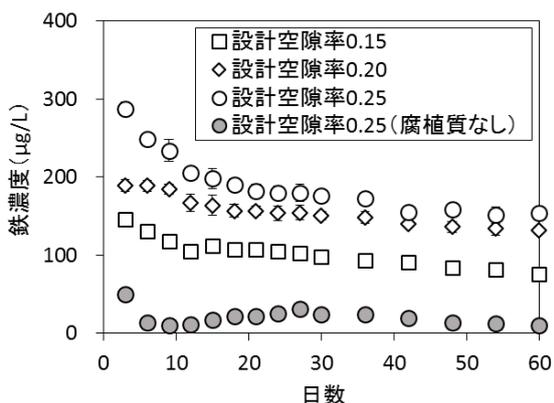


図-6 長期鉄溶出試験の結果 (腐葉土 B)

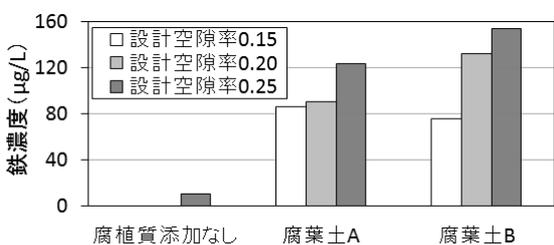


図-7 60 日経過時点での溶存鉄濃度の比較

pp. 79-83

[学会発表] (計 2 件)

- ① 下野 聖也、尾上 幸造、鈴木 祥広、多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体の強度および鉄溶出特性、第 2 回橋梁・構造工学研究会シンポジウム、2014. 12. 19、JR 博多シティ 10 階会議室 (福岡県)
- ② 下野 聖也、尾上 幸造、鈴木 祥広、空隙率が多孔質型鉄鋼スラグ水和固化体の圧縮強度および鉄溶出速度に及ぼす影響、土木学会第 69 回年次学術講演会、2014. 9. 10、大阪大学豊中キャンパス (大阪府)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾上 幸造 (ONOUE Kozo)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：50435111