

カルシア改質土の基本特性

Basic Characteristics of CaO-improved Soil

山 越 陽 介*	赤 司 有 三	北 野 吉 幸	木 曾 英 滋
Yosuke YAMAGOSHI	Yuzo AKASHI	Yoshiyuki KITANO	Eiji KISO
小 杉 知 佳	三 木 理	中 川 雅 夫	畑 恭 子
Chika KOSUGI	Osamu MIKI	Masao NAKAGAWA	Kyoko HATA

抄 録

カルシア改質土は、浚渫土とカルシア改質材（転炉系製鋼スラグを原料として成分管理と粒度調整を施した材料）とを混合することで、浚渫土の物理的、化学的性質を改善した材料であり、土木資材としての活用が可能である。カルシア改質土の土木資材としての基本特性について、①強度発現特性、②水質環境影響の観点から調査した。カルシア改質土と浚渫土を混合した試料を海水中で養生すると、カルシア改質材からの Ca と、浚渫土からの SiO_2 や Al_2O_3 の水和反応が進行して水和物を生成し、固化する。また、浚渫土をカルシア改質土にすることにより、浚渫土からのりん、硫化物の溶出や藻類の増殖を抑制できることを実験で検証できた。実海域への適用を想定したシミュレーションの結果、埋め立て材の種類によって水質濃度の改善効果に大きな違いはみられなかったが、生物に毒性が強い硫化水素等の還元物質の存在量の低減効果に着目すると、浚渫土よりカルシア改質土を用いた場合のほうがより改善効果が大きく、施工部直上水での還元物質濃度を指標とした場合、浚渫土に比べ 1.4 倍程度の改善効果であった。

Abstract

Dredged soil is improved its physical and chemical characteristics by mixing steelmaking slag. Mixed soil is called "CaO-improved soil". "CaO-improved soil" is improved strength and reduced H_2S -generation and P-released. Steelmaking slag has Ca, and dredged soil has SiO_2 and Al_2O_3 . They make hydration reaction, and calcify dredged soil. In this study, we examined the sulfide generation control effect and the microalgae generation control effect by phosphorus release control. Then, by the developed "biogeochemical model" based on the experiment, we predicted the improvement effect when "CaO-improved soil" are applied to a borrow pit of Osaki area in Mikawa Bay. As a result of that, "CaO-improved soil" decreased of 92% of the reduction material release such as hydrogen sulfide. And, compared with dredged soil, "CaO-improved soil" decreased of 26% of the reduction material release. The prediction shows the "CaO-improved soil" bring larger improvement effects. The restoring borrow pits process by "CaO-improved soil" is more effective for marine environmental improvement.

1. 緒 言

沿岸環境の修復を目的とした覆砂・干潟造成事業や海面埋立事業では、施工材料として山砂、海砂などの天然石砂や、航路浚渫や港湾工事等により発生する浚渫土が用いられてきた。しかし、環境配慮の観点から、今後は天然石砂の確保が困難になるものと思われる。一方、浚渫土は日本国内で年間 2000 万 m^3 以上発生している。今後も同等の発生量が見込まれるが、シルト・粘土分を多く含み、施工性の低い浚渫土は内陸処分や海洋投棄処分されている。天

然資源保護並びに浚渫土処分場問題の解決のため、浚渫土を天然石砂に替わる土木資材として有効利用することが求められている。

これに対し、本報で述べるカルシア改質土は、図 1¹⁾に示すように、浚渫土とカルシア改質材（転炉系製鋼スラグを原料として成分管理と粒度調整を施した材料）とを混合することで、浚渫土の物理的、化学的性質を改善した材料であり、土木資材としての活用が可能である。主な用途として、湾内の深掘れ部埋め戻し材、浅場・干潟造成材、埋立造成材等が挙げられ、施工実績も増加の一途を辿ってい

* 君津製鉄所 資源エネルギー部 スラグ技術室 千葉県君津市君津 1 番地 〒 299-1141

る。本報では、カルシア改質土が有する①強度発現特性、②りん・硫化物抑制効果等の基本特性について述べることにする。なお、カルシア改質土の濁り抑制効果や安全性については、別報にて述べることにする。

2. 使用材料

2.1 カルシア改質材

カルシア改質材の原材料である転炉系製鋼スラグは、高炉で製造された銑鉄を、転炉で精錬する工程で生成され

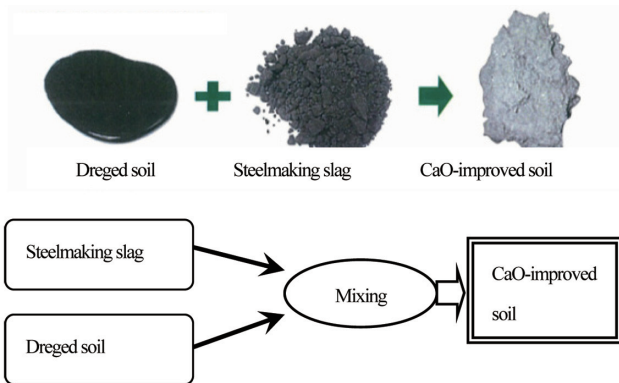


図1 カルシア改質土の製造方法¹⁾
Method of making CaO-improved soil

表1 カルシア改質材の化学成分の例
Example of chemical elements of steelmaking slag
Unit : weight%, CaO include f-CaO

	CaO	f-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Steelmaking slag	40.0	3.98	10.7	2.77

表2 カルシア改質材の密度試験結果
Density of steelmaking slag

	Surface dry density (g/cm ³)	Dry density (g/cm ³)	Water absorption content (g/cm ³)
Steelmaking slag	3.00	2.90	2.35

表3 浚渫土の物理・化学特性
Physical and chemical characteristics of dredged soil

Dredged area	Water content	Wet density	Gravel	Sand	Silt and clay	Liquid limit	Plastic limit	Plasticity index	Dissolution of Si	Dissolution of Al	Ignition loss	TOC	pH
	(%)	(g/cm ³)											
Tokyo Bay 1	140	1.29	0.7	5.6	93.7	138.0	56.4	81.6	5.0	0.02	13.5	2.4	8.4
	200	1.24											
Tokyo Bay 2	70	1.60	0.4	53.8	45.8	58.0	30.2	27.8					
Mikawa Bay	140	1.30	0.0	4.2	95.8	124.0	42.2	81.8					
	200	1.26											
Osaka Bay 1	140	1.45	6.3	39.3	54.4	113.0	39.1	73.9	1.3	0.05	19.1	1.7	8.8
Osaka Bay 2	70	1.48	0.2	21.7	78.1	66.0	24.7	41.3	2.2	0.01	9.4	1.2	7.8

* Ignition loss was determined by JIS A 1226.

* TOC was determined by method of ministry of the environment.

* pH was determined by method of ministry of the environment of No.46.

る粒状の資材である。カルシア改質材の主成分は、石灰分(CaO)と二酸化珪素(SiO₂)、そして酸化鉄(Fe₂O₃)であり、化学成分がセメントと類似しておりアルカリ性で弱い水硬性を有している。固化材としての役割は、石灰分に含まれる遊離石灰(f-CaO, Ca(OH)₂)やダイカルシウムシリケート等の鉱物層に存在するカルシウム分が果たしている。カルシア改質材の代表的な物理特性および組成を表1、表2に示す。

2.2 浚渫土

カルシア改質材と混合する浚渫土は、海域の浚渫工事において発生した浚渫土のうち、そのままでは再利用が困難な泥土とする。具体的には、シルト・粘土等の細粒分が多く、含水比も大きく、軟弱な浚渫土を指す。浚渫土の代表的な物理特性を表3に示す。

3. 強度発現特性

軟弱浚渫土の強度改善の例として、図2に大阪湾にて採取された浚渫土にカルシア改質材を混合して作製したカルシア改質土の強度発現特性を示す。

図2は、採取した浚渫土(液性限界WL=105%)に加水調整を行い、浚渫土の含水比W/WL=1.6, 1.8, 2.0に対して、カルシア改質材30%を混合したカルシア改質土の養生日数と一軸圧縮強さの関係を示したものである。その結果、養生日数の経過とともに一軸圧縮強さが増加すること、浚渫土の含水比が高くなると、一軸圧縮強さは低下傾向を

示すことがわかる。図2 (b) は、カルシア改質材の混合割合とカルシア改質土の一軸圧縮強さの関係を示したものである(養生28日、図2 (a)とは異なる改質材の試験結果)。その結果、改質材の混合割合が多いほど、改質土の一軸圧縮強さが増加することがわかる。カルシア改質土の強度改善メカニズムとして、以下の(1)、(2)が考えられる。

(1) カルシア改質材の即時吸水による強度改善(物理的改善)

混合したカルシア改質材が浚渫土の水分を吸水することにより、混合時に浚渫土の強度が増加する。図3に、カルシア改質材を全容積(浚渫土+改質材)に対して30%混合した直後のカルシア改質土のシリンダーフロー試験(JHS A313)の状況を示す。カルシア改質材を混合することにより、即時に軟弱な浚渫土の強度が改善されている様子が見られる。

(2) 経時的な水和反応による強度改善(化学的改善)

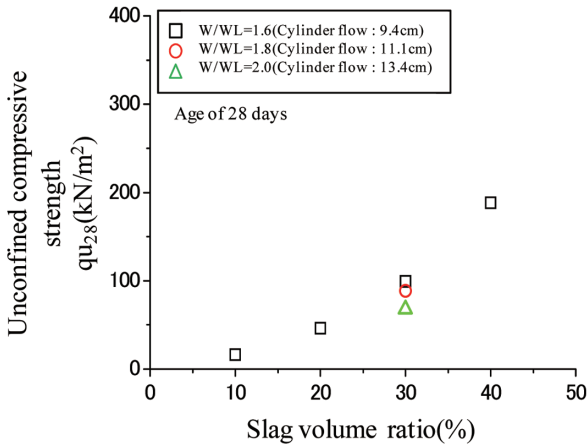
カルシア改質材から溶出するカルシウムと浚渫土から溶

出するシリカやアルミナが、カルシウムシリケート系水和物(C-S-H)やカルシウムアルミネート系水和物(AFM)を形成することによりなされると考えられる。

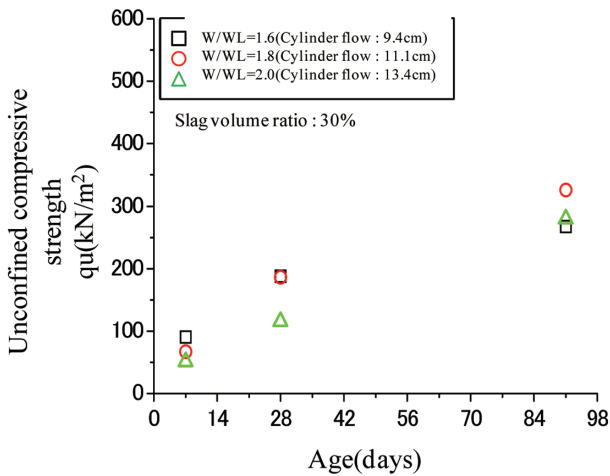
図4²⁾に、伊勢湾で採取された浚渫土にカルシア改質材を容積混合率30%で混合して製造した試験体に対して、EPMA(電子マイクロアナライザ Electron Probe Micro Analyzer)とSEM(走査電子顕微鏡 Scanning Electron Microscope)を用いて、Caの固化への消費を検証した結果を示す。カルシア改質材からのCa溶出により、養生、固化とともに、浚渫土部分のCaが増加していることがわかる。

また、東京湾で採取された浚渫土を用いて、粉末X線回折試験を実施した結果を図5²⁾に示す。ここでは、カルシア改質材を容積混合率30%で混合して製造した改質土試験体と、浚渫土単体の比較を実施している。これより、浚渫土単体中に含まれていたSiO₂やAl₂O₃が固化した改質土では減少していることがわかる。

以上のことからカルシア改質土は、カルシア改質材からのCaと、浚渫土からのSiO₂やAl₂O₃が水和反応で固化し



(a) Relationship between age and unconfined compressive strength



(b) Relationship between slag volume ratio and unconfined compressive strength

図2 カルシア改質土の強度発現特性
Characteristics of strength of CaO-improved soil

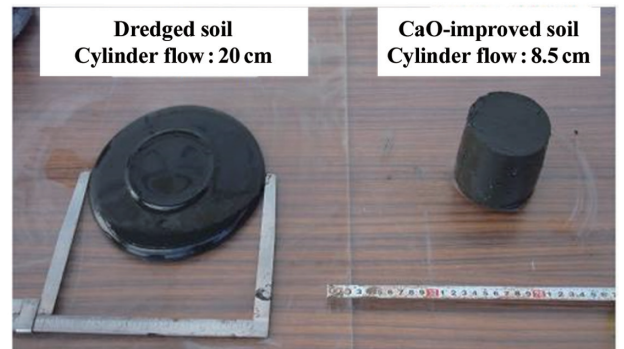


図3 カルシア改質土のシリンダーフロー試験
Result of cylinder flow test

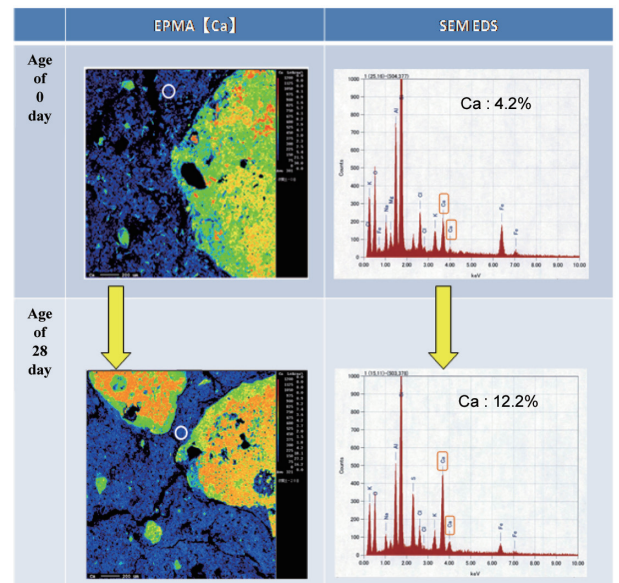


図4 強度改善の化学的メカニズム²⁾
Chemical mechanism of improving strength of dredged soil

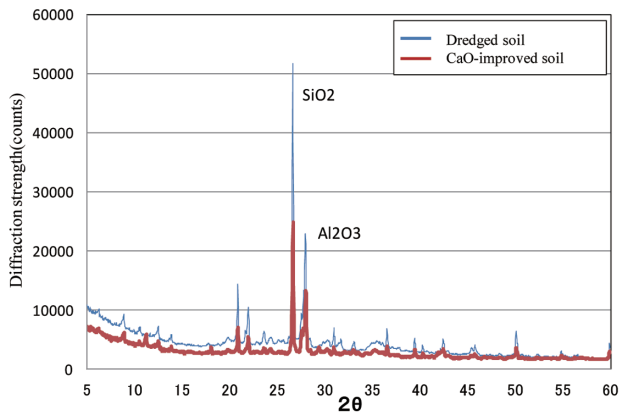


図5 粉末 X 線回折試験結果²⁾
X-ray diffraction

ていることが推察される。

水和反応による強度の発現については、浚渫土のシリカ成分とカルシア改質材のカルシウム分が水和固化し、カルシウムシリケート系水和物 (C-S-H) が形成されて固化し、長期的に強度が増加すると考えられる。7日材齢以内ではカルシウムアルミネート系水和物 (AFm) の生成による強度増加が支配的であるが、3か月材齢における強度増加は AFm に加えて生成する C-S-H の寄与が大きいと考えられている。

4. りん・硫化物溶出抑制

4.1 実験方法

東京湾浚渫土またはカルシア改質材を 30 体積%混合したカルシア改質土 100g をガラスびん (容量: 1L) に添加した。ただし、浚渫土には、硫化物の発生を促進するため、浚渫土 100g あたり、グルコース 50mg をよく練りこみ、使用した。その後、窒素で曝気し溶存酸素 (DO) を除去した人工海水 0.9L を各ガラスびんに添加した。それぞれの系列で 4 本ずつサンプルを作成し、密閉状態、光遮断、室温で 60 日間放置した。5日後、10日後、40日後、60日後に水質分析を実施した。

4.2 実験結果と考察

4.2.1 硫化物

硫酸塩還元反応は、(1) 式のように、SRB (硫酸還元細菌) が海水中の硫酸塩 (SO_4^{2-}) を有機物によって還元し、硫化物を生じさせる反応である。海中には十分量の硫酸塩 (2700mg/L as SO_4^{2-}) があり、浚渫土中の易分解性の有機物量が硫酸還元反応の律速要因となりやすい。



図6³⁾に海水中の溶存態硫化物の経日変化を示す。浚渫土系の溶存態硫化物は、徐々に増大し、60日後には 35mg/L に達した。一方、カルシア改質土の溶存態硫化物は、実験初期に溶出がわずかに見られたものの、ほとんど増大せ

ず、5mg/L 以下で推移した。これらの結果から、浚渫土にグルコースのような易分解性の有機物が存在していても、カルシア改質材を 30 体積%混合し、固化を進行させれば、硫化物発生を抑制できると考えられた。

4.2.2 りん

浚渫土中のりんは、主として酸化鉄 (FeOOH) に $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着している形で存在し、嫌気条件下では (2), (3) 式のように有機物や硫化物によって、酸化鉄 (FeOOH) が還元される際に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が放出されると考えられている。

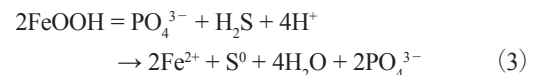
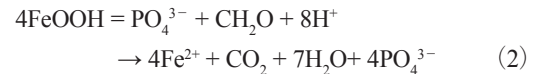


図7³⁾に $\text{PO}_4\text{-P}$ の経日変化を示す。浚渫土系の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、徐々に増大し、60日後には 0.9mg/L に達した。一方、カルシア改質土では、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出は認められなかった。カルシア改質土では、Ca 濃度の上昇も顕著であり、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は (4) 式のようにカルシウムアパタイトとして、カルシア改質土内に固定化されると考えられる。

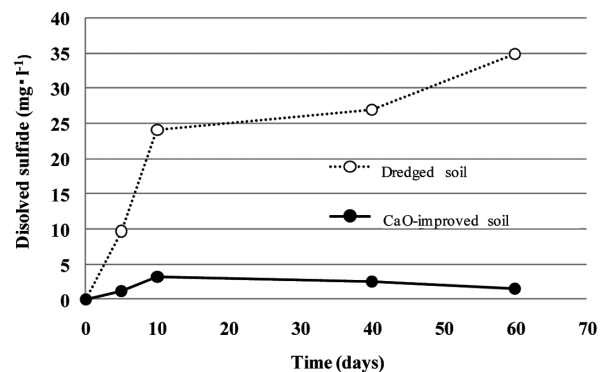
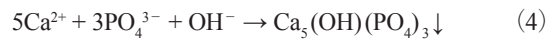


図6 人工海水中の溶存態硫化物の経日変化³⁾
Time course changes of dissolved sulfide concentration in seawater

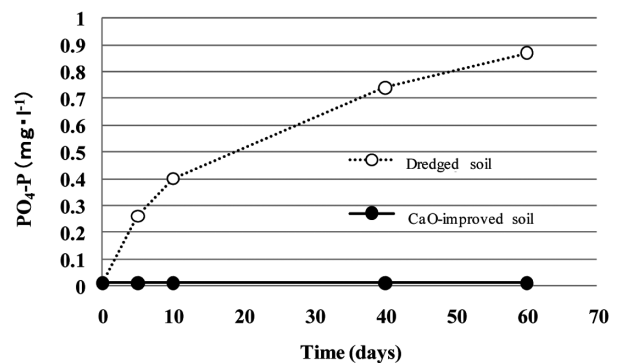


図7 人工海水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の経日変化³⁾
Time course changes of $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration in seawater

4.3 藻類増殖抑制効果の把握実験

4.3.1 実験方法

浚渫土またはカルシア改質土(カルシア改質材 30 体積%)をそれぞれ 10L コンテナ (369mm×248mm×110mm) 5 箱, 計 50L (総表面積=0.46m²) 充填し, 図 8³⁾ に示す浅場水槽 2 系列に敷設した。人工海水または東京湾実海水を 600L (水槽 562.5L+循環水槽 87.5L) 添加し, 浅場水槽の滞留時間が 1 時間となるような条件で循環した。浅場水槽の水深は 375mm, また, コンテナ表面までの水深は 150mm であった。

実証実験は 50 日～180 日間, 海水の種類を変え, 繰り返し実施した。水槽表面で波長 400～700nm の光量子束密度 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) を Apogee 光量子計 ((株)セネコム) で 1 回/日, 午後 1 時に測定した。藻類の生育に最適な光量子束密度 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) は, 40～370 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) であり, 実験期間中の光量子束密度は, 十分なレベルに保たれていた。2～3 回/週, 各系列の海水を採取し, 水質を分析した。さらに, 多波長励起-蛍光光度計 (bbe 社) を用い, 水中の浮遊藻類量, および, 壁面付着藻類量 (クロロフィル a) を定期的に測定した。

4.3.2 実験結果と考察

浚渫土とカルシア改質土の人工海水中的での藻類の発生状況を経目的に比較した結果を図 9³⁾ に示す。浚渫土系では, 実験開始 1 週間で藻類の増殖 (珪藻) が観察された。一方, カルシア改質土系では, 浚渫土系よりも藻類の増殖が抑制

された。また, 発生した藻類は海水中よりも壁面に多く付着しており, 藻類の発生総量はこのような付着性の藻類量を測定する必要性も認識された。

さらに, 図 10³⁾ に示すように炭酸同化作用に伴う pH 変動も確認された。カルシア改質土系の pH は, 浚渫土系の pH よりもやや低く推移することが確認された。

図 11³⁾ に浚渫土単独系およびカルシア改質土系の人工海水中での PO₄-P の経日変化を示す。浚渫土系の PO₄-P は, 浚渫土からの溶出によって上昇したが, 藻類の増殖に伴い減少し, 約 1 週間で検出限界値 (0.005mg/L) 以下となった。一方, カルシア改質土系は, 実験開始直後から検出限界値以下であった。カルシア改質材の投入により, PO₄-P の溶出がほぼ抑制されたためと考えられる。

藻類は, 海水温が 20℃ 以上に上昇すると海域底質中に潜むシストから発芽し, 海水中に栄養塩類 (窒素, リン, シリカ) が十分に存在すると急速に増殖するといわれている³⁾。本実験期間中, 海水温は 30℃ 付近に保たれ, 浚渫土単独の場合, リンばかりでなく, 窒素, シリカがともに溶出したため, 珪藻を中心とした藻類が急速に増殖したと考えられる。一方, カルシア改質材を浚渫土に混入すると, 窒素, シリカは溶出するもののリンの溶出がほぼ完全に抑制されるため, リン律速によって藻類の増殖が抑制されたと考えられる。

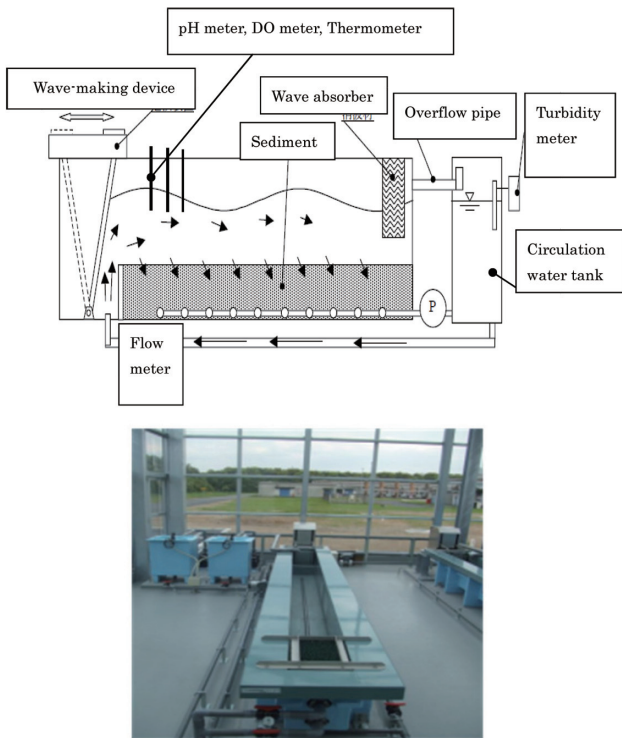


図 8 海域環境シミュレーター (浅場水槽)³⁾
Experimental apparatus for shallow seabed

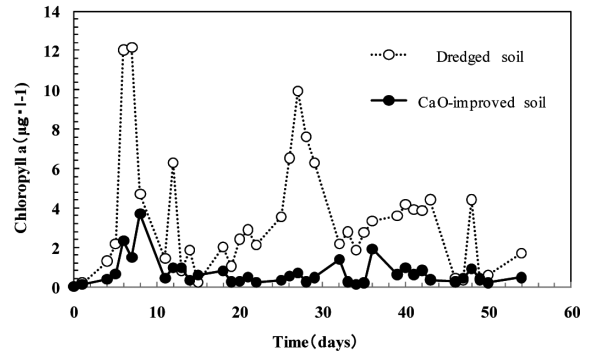


図 9 人工海水中のクロロフィル a の経日変化³⁾
Time course changes of chlorophyll-a concentration in seawater

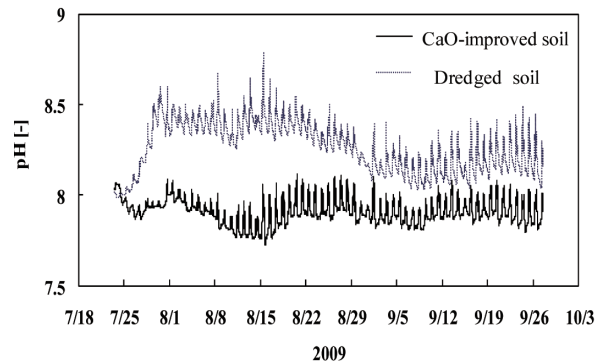


図 10 人工海水中の pH の経日変化³⁾
Time course changes of pH in seawater

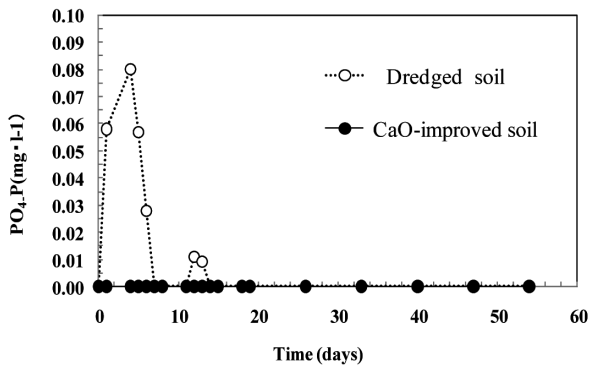


図 11 人工海水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の経日変化³⁾
Time course changes of $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration in seawater

5. “浮遊系-底生系結合生態系モデル”による実海域での環境改善予測

5.1 予測条件の設定

カルシア改質材による底質改良効果として、実験により把握された主な事象を下記に示す。

- 1) 底泥からのりん酸態りん溶出抑制効果を有する
- 2) 底泥からのアンモニア態窒素の溶出抑制効果は小さい
- 3) 底泥からの硫化水素の発生抑制効果を有する
- 4) 底泥内の嫌気分解の進行を抑制させる可能性がある
- 5) 底泥の物理的強度を増強させる

この改良効果を基に、浮遊系-底生系結合生態系モデル⁴⁾を用いて、カルシア改質土の海域利用による環境改善効果の予測を行った。カルシア改質土による底質改良効果を表現するために、浮遊系-底生系結合生態系モデルに設定した予測条件を下記に示す。

- 1) 在来泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、嫌気状態で底泥から脱着する吸着態の $\text{PO}_4\text{-P}$ 量の計算初期値をゼロとする。
- 2) 在来泥中の有機物（デトリタス）の計算値初期値をゼロとする。

5.2 三河湾大崎地区の浚渫窪地の埋め戻しを対象とした改善効果の予測

図7に示す三河湾奥部に存在する大崎航路内の浚渫窪地をケーススタディーとして、埋め戻し材の違いによる海域環境改善効果を予測した。なお埋め戻し面積は、 $322\,500\text{m}^2$ 、容積は $1\,284\,750\text{m}^3$ である。浚渫窪地の埋め戻し材として、浚渫土、カルシア改質土の2種を想定した。また、2001年1年間の環境条件下（気象、流量）において、埋め戻しの有無、埋め戻し材の違いによって水質、底質の状況がどのように変化するかという視点で予測を行った。

まず図12³⁾中の枠で示した場所（以降、施工部と呼ぶ）における水質濃度変化を図13に、夏季平均値を各予測ケースで比較したものを表4に示す。クロロフィルa濃度、T-N・T-P濃度、底層溶存酸素濃度に大きな変化はみられないが、還元物質濃度（硫化水素等）は各予測ケースで変

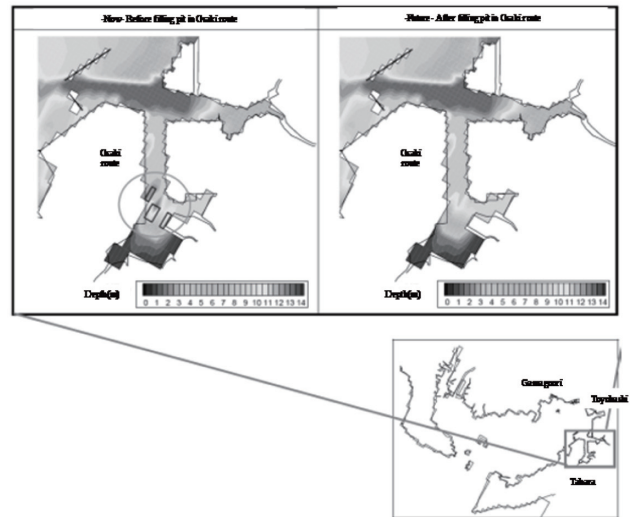


図 12 浚渫窪地の埋め戻しを想定した大崎航路³⁾
Location of the borrow pit in Osaki Route and observation buoys

化がみられる。カルシア改質土を用いた場合、浚渫土を用いる場合よりも、還元物質濃度が低く、硫化水素発生の低減効果を持っていることがわかる。また施工部における底泥からの栄養塩、還元物質の溶出量および酸素消費量の予測期間での平均値の比較を図14³⁾に示す。埋め戻し材の種類により、底泥からの栄養塩、還元物質の溶出量および酸素消費量は変化しており、浚渫土を用いた場合よりも、カルシア改質土を用いた場合に、底泥からの栄養塩の溶出量の低減効果が大きいことがわかる。酸素消費量および還元物質の溶出量ともに同様の傾向であった。

6. 結 言

カルシア改質土の土木資材としての基本特性について、①強度発現特性、②水質環境影響の観点から下記の知見を得た。

- 1) カルシア改質土と浚渫土を混合した試料を海水中で養生すると、カルシア改質材からのCaと、浚渫土からの SiO_2 や Al_2O_3 が水和反応を進行して水和物を生成し、固化する。
- 2) カルシア改質土の強度発現は、養生日数が経過するにつれて増加し、91日までの強度増進傾向を確認した。
- 3) カルシア改質土の強度発現は、カルシア改質材混合率の増加に伴って大きくなり、カルシア改質材混合率40%までの強度増進効果を確認した。
- 4) 浚渫土にカルシア改質材を混合、改質することにより、浚渫土からのりん、硫化物の溶出や藻類の増殖を抑制できることを実験で検証できた。
- 5) 実海域への適用を想定したシミュレーションの結果、埋め立て材の種類によって水質濃度の改善効果に大きな違いはみられなかったが、生物に毒性が強い硫化水素等の還元物質の存在量の低減効果に着目すると、浚渫土より

カルシア改質土を用いた場合のほうがより改善効果が大きく、施工部直上水での還元物質濃度を指標とした場合、

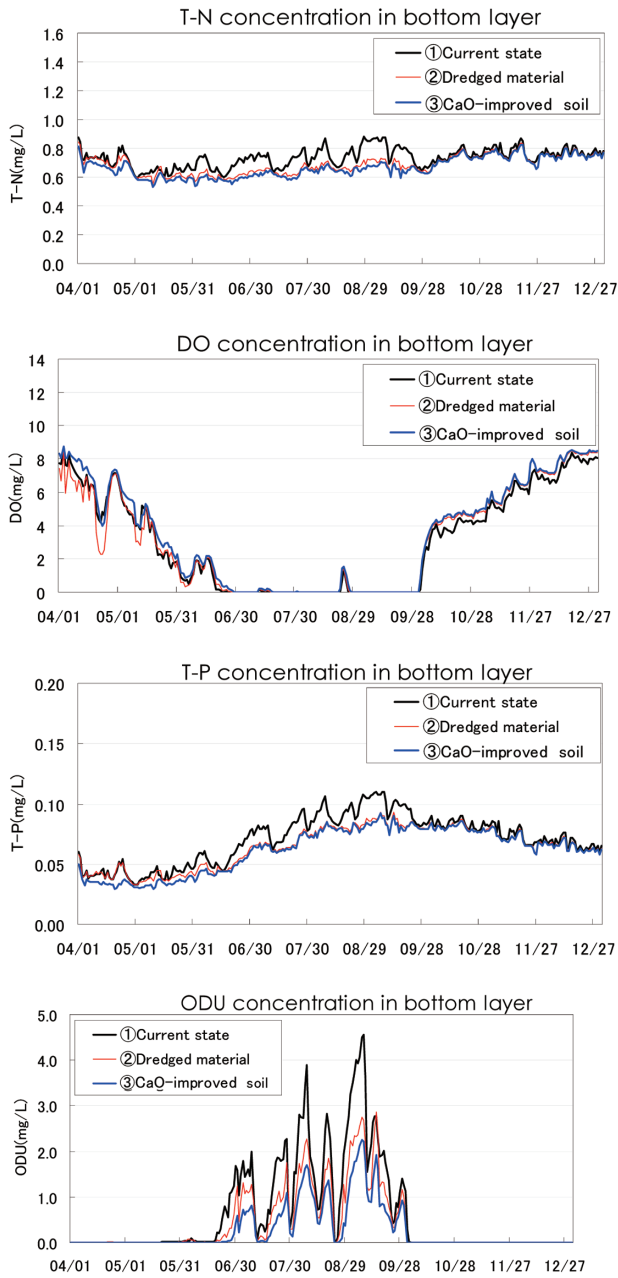


図 13 施工部での水質濃度の変化³⁾

Concentration in the borrow pit area

① Current state, ② Case buried by using dredged material and ③ Case buries by using slag added material.

表 4 施工部における夏季平均（7～8月）の水質濃度³⁾
Concentration in the borrow pit area in summer season

Unit : mg/L (Chl-a : µg/L)	Surface layer			Bottom layer	
	Chl-a	T-N	T-P	DO	ODU
① Current state	24.6	0.95	0.117	0.05	1.49
② restore by dredged material	24.5	0.94	0.116	0.07	0.96
③ restore by CaO-improved soil	24.5	0.94	0.116	0.10	0.62

* ODU is converted what in the oxygen demand as for the reducing substance such as Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- .

浚渫土に比べ 1.4 倍程度の改善効果であった。

6) 上記の知見により、カルシア改質土が強度を有する土木資材であり、浚渫土由来のりん、硫化物溶出抑制に役立つ材料であることが示された。今後は、深掘れ埋め戻し、浅場造成、埋立造成などの様々な用途への適用が期待される。

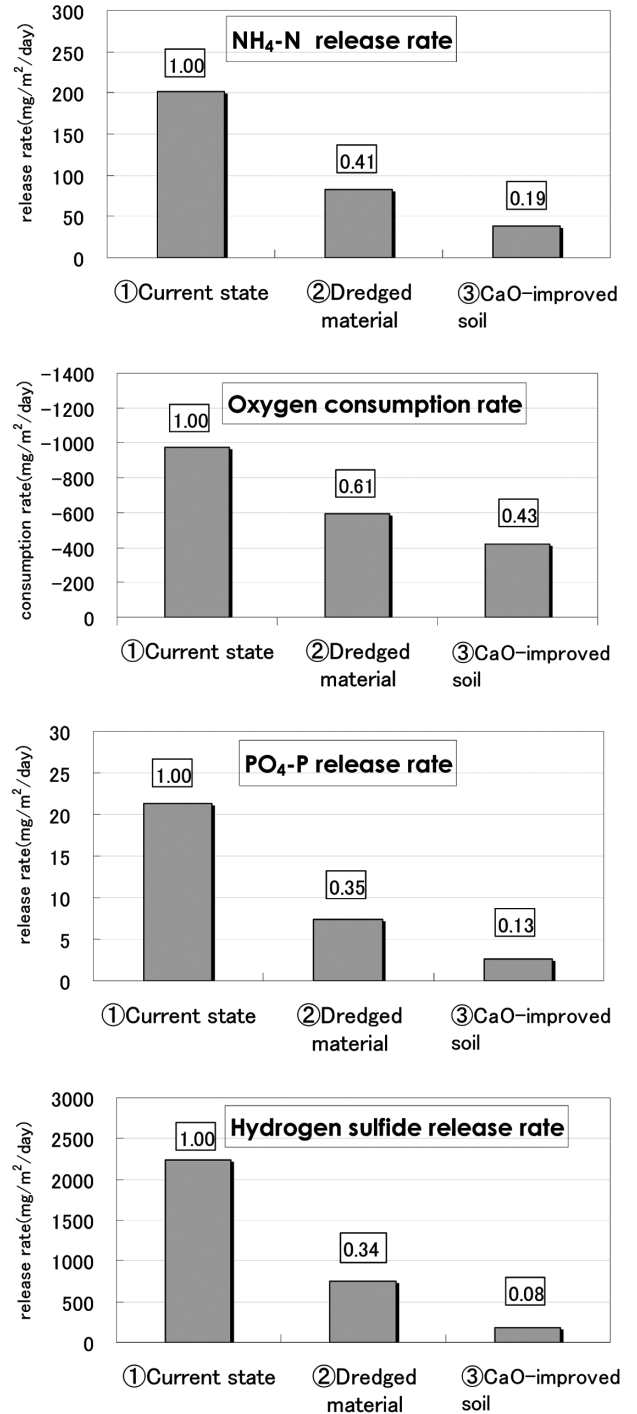


図 14 施工部における底泥からの物質フラックスの比較³⁾
(枠内の数値は現況との比である)

Flux from sediment in the borrow pit area when current state and restored by dredged material or slag added material

参考文献

- 1) (社)日本鉄鋼連盟：転炉系製鋼スラグ海域利用の手引き. 2008
- 2) 赤司有三：鉄鋼スラグのリサイクル／リユース技術と海洋環境改善への応用. 精密工学会“賛助会員の会”第7回ニューテクノフォーラム, 2014
- 3) 三木理, 植木知佳, 赤司有三, 中川雅夫, 畑恭子, 永尾謙太郎, 笠原勉, 鈴木輝明：転炉系カルシア改質材を用いた浚渫地埋め戻し時の海域環境改善予測. Journal of Advanced Marine Science and Technology Society. 17 (1), 37-48 (2011)
- 4) 永尾謙太郎, 畑恭子, 芳川忍, 細田昌広, 藤原建紀：水質改善対策の評価を目的とした浮遊系-底生系結合生態系モデルの開発と適用. 海岸工学論文集. 55, 1191-1195 (2008)



山越陽介 Yosuke YAMAGOSHI
君津製鉄所 資源エネルギー部
スラグ技術室
千葉県君津市君津1番地 〒299-1141



赤司有三 Yuzo AKASHI
設備・保全技術センター 土木建築技術部
スラグ利用技術室長



北野吉幸 Yoshiyuki KITANO
スラグ・セメント事業推進部長



木曾英滋 Eiji KISO
スラグ・セメント事業推進部
市場開拓室 主幹



小杉知佳 Chika KOSUGI
先端技術研究所 環境基盤研究部
主任研究員 博士(水産科学)



三木 理 Osamu MIKI
金沢大学 理工研究域 サステナブルエネルギー研究センター 教授 博士(工学)
(前 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 環境基盤研究部 主幹研究員)



中川雅夫 Masao NAKAGAWA
五洋建設(株) 顧問
(前 新日鐵住金(株) スラグ・セメント事業推進部 部長)



畑 恭子 Kyoko HATA
いであ(株) 国土環境研究所
水環境解析グループ 主査研究員
博士(工学)