

藻類養殖肥料用スラグ造粒物の開発

Development of Granulated Slag for Fertilizer Use in Algae Cultivation

高野元志*
Motoyuki TAKANO

尾上高 清
Takasumi ONOUE

弘中 諭
Satoshi HIRONAKA

抄 録

本稿では、藻類養殖肥料用スラグ造粒物について、ノリ養殖における施肥効果、Fe 溶出性改善に向けた副原料検討、ならびに迅速炭酸化処理の適用性について検討した。その結果、以下の知見を得た。1) スラグ造粒物からの Fe 供給により、栄養塩濃度が一定以上の海域ではノリの成長促進効果が確認された。2) ミカン外皮・コーヒー粕などの食品副産物は、スラグからの Fe 溶出を促進し、溶出持続性も優れていた。3) 迅速炭酸化処理を適用することで、製鋼スラグからのアルカリ溶出を抑制するだけでなく、製鋼スラグからの Fe 溶出量も増加した。4) 迅速炭酸化処理において、疑似粒子を解砕可能な攪拌方式を採用することで、微細な製鋼スラグを効率的に炭酸化できる可能性が示唆された。

Abstract

This study investigates granulated slag fertilizer for algae cultivation, focusing on its fertilizing effect on nori aquaculture, the use of food by-products to enhance Fe dissolution, and the applicability of rapid carbonation treatment. The following findings were obtained. 1) Iron supplied from the granulated slag promoted nori growth in coastal areas with sufficiently high nutrient concentrations. 2) Food by-products such as citrus peels and coffee grounds enhanced Fe dissolution from the slag and exhibited excellent dissolution durability. 3) The application of rapid carbonation not only suppressed alkaline leaching from steelmaking slag but also increased the amount of dissolved iron released from the slag. 4) In rapid carbonation treatment, adopting a mixing method capable of breaking pseudo-particles suggested the possibility of efficiently carbonating fine steelmaking slag.

1. 緒 言

我が国では、古くからノリをはじめとする海藻類の養殖が盛んに行われ、沿岸漁業を支える重要な産業として発展してきたが、近年、多くの沿岸域で窒素・リンなどの主要栄養塩が不足し、ノリ養殖を中心に不作が深刻化している。一方で、海藻類やノリの光合成・増殖には、Fe が微量ながら不可欠であり、Fe の供給不足も藻類の成長に大きく影響する。このため、主要栄養塩 (N・P) に加え、Fe を安定的に供給する技術が、藻類生産性の維持・回復において重要であり、Fe と主要栄養塩を組み合わせた施肥の試みも進められている¹⁾。

日本製鉄(株)では、これら藻類の育成を改善するため、製鋼スラグから藻類の必要とする Fe を供給することを目的とした藻類養殖肥料用スラグ造粒物 (以下、スラグ造粒物と記す) を開発中である。スラグ造粒物は、製鋼スラグ粉

末を塊成化し、さらに酸性土壌として赤土を被覆した構造として旧日新製鋼(株)が開発をスタートさせた。赤土被覆により製鋼スラグからの急激なアルカリ溶出(海水 pH の上昇)を抑制するとともに、成形性向上のために用いる製紙業由来のパルプ廃液(リグニンスルホン酸)のキレート効果^{2,3)}により、Fe の溶出しにくい弱アルカリ性の環境下においても Fe を安定的に溶出可能となっている(図 1)。また、成型されていることからハンドリング性が良く、漁業者でも容易に取り扱い可能な特徴を有する。2014 年度の環境省環境技術実証事業(ETV 事業)において、スラグ造粒物を用いたノリ養殖への適用が試験され、ノリ成長促進効果が認められた⁴⁾。その後、スラグ造粒物の Fe 溶出性を改善するため、製鋼スラグに混合する副原料の検討を行った。さらに、旧日新製鋼の日本製鉄グループ入りを機に、海域利用の安全性(アルカリ溶出抑制)を高めることを目的に、迅速炭酸化技術をスラグ造粒物の製造方法へ適用し、粒径の

* 先端技術研究所 環境基盤研究部 環境技術研究室 研究第二課 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

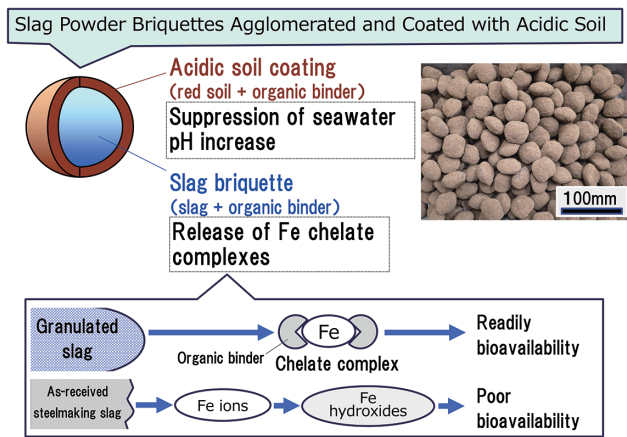


図1 スラグ造粒物の概要
Overview of granulated slag

小さい粉末でも均一に炭酸化反応させることを狙いにパグミルミキサーおよびミックスマラー混練機を用いた炭酸化処理実験も行った。これらの検討により、スラグ造粒物向けにアルカリ溶出リスクの低い炭酸化スラグを効率良く製造することが可能となった。

本稿ではスラグ造粒物についてノリへの施肥効果検証、副原料混合によるFe溶出性改善、および、スラグ造粒物のスラグ原料に適した迅速炭酸化処理の検討について報告する。

2. ノリへの施肥効果検証

2.1 培養試験による施肥効果検証

スラグ造粒物によるノリ収穫量への寄与を基礎的に検証するため、スラグ造粒物から抽出した液肥を用いてノリの培養試験を行った。ササビノリ (*Neopyropia yezoensis*) を葉長 20mm 程度に成長させた養殖用ノリ網の糸を 5cm 切り出し、培養液 2L を入れた円筒ガラス容器の最下部に設置し、培養容器の側面から高輝度蛍光灯により光を照射するとともに曝気攪拌を行い培養した (図 2)。培養試験の条件を表 1 に示す。培養液は、mSWM-3 培地をベースに、培地用の Fe 試薬を加えず、代わりにスラグ造粒物を人工海水中で溶出操作した抽出液 (溶存態 Fe 濃度: 1.0mg/L) を加え、Fe 濃度を 0, 20, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ に調整した。また、海藻の必要とする主要栄養塩である N, P については、基礎培地の濃度を標準に、0.5, 0.3, 0.1, 0.04, 0.01 倍の濃度に調整した水準を試験した。4 日ごとに培養液を交換して 13 日間の培養を行い、培養後、被検体のノリを糸から回収し、50 $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間の乾燥処理を行い、乾燥重量を求めた。Fe 添加の有無による乾燥重量比を成長量増加比として求め、スラグ造粒物の成長促進効果を評価した。図 3 に培養試験の結果を示す。栄養塩濃度が基礎培地比で 0.1 倍以上の条件ではノリが良好に成長し、Fe 添加による成長促進効果が認められた。これらの条件において、成長量増加比は最大で約 2 倍に達した。一方、栄養塩濃度が 0.04 倍

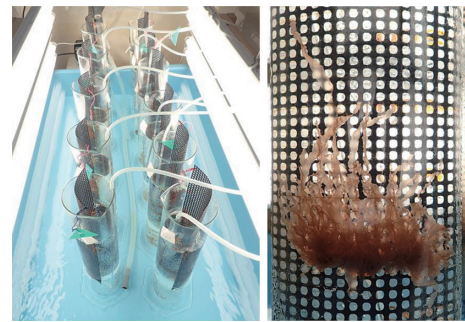


図2 培養試験装置および被検体の様子
Culture setup using cylindrical glass vessels
Left: Array of 2-L cylindrical glass culture vessels used in the experiment. Right: Close-up view of a nori specimen growing inside a culture vessel.

表1 培養条件
Culture conditions

	Condition			
Artificial seawater	Red Sea Salt (Red Sea Co.)			
Basal medium	mSWM-3			
Extracted solution addition rate	No Fe added	2% (v/v)	5% (v/v)	10% (v/v)
[Fe concentration]	[0($\mu\text{g/L}$)]	[20($\mu\text{g/L}$)]	[50($\mu\text{g/L}$)]	[100($\mu\text{g/L}$)]
Nutrient salts addition ratio (Basal medium standard = 1.0)	1.0, 0.5, 0.3, 0.1, 0.04, 0.01			
Culture conditions	Temperature: 14 \pm 2 ($^{\circ}\text{C}$), Aeration: continuous Light: 200($\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$), 14h light/10h dark)			

以下の条件ではノリの成長は乏しく、Fe 添加による成長促進効果は認められなかった。海藻の光合成色素であるクロロフィル a の生合成において、Fe が触媒として利用されることが知られている⁹⁾。本試験において Fe 添加による成長促進が認められた条件では、Fe 添加によりノリの色素生合成が活性化したことが成長促進に寄与した可能性が示唆される。一方、栄養塩濃度が 0.04 倍以下の条件では、色素生合成に必要な N および P が不足していたと考えられ、そのため Fe を添加しても成長促進効果が発現しなかったものと考えられる。以上より、栄養塩濃度による依存はあるものの、スラグ造粒物がノリの成長促進を目的とした施肥材として有効に利用し得ることが示された。

2.2 実海域ノリ養殖実験による施肥効果検証

実海域での施肥効果を検証するため、大阪府阪南市のノリ養殖場の一部に試験エリアを設け、2015 年から 2018 年の 1~3 月の期間にスラグ造粒物を用いたノリ養殖実験を行った (図 4)。

ノリの幼葉が育成されたノリ網 (寸法 18 \times 1.5m) の近傍に、施肥材設置用のロープ、筏またはブイを設置し、これらに網袋に装入したスラグ造粒物を取り付けて垂下し、設

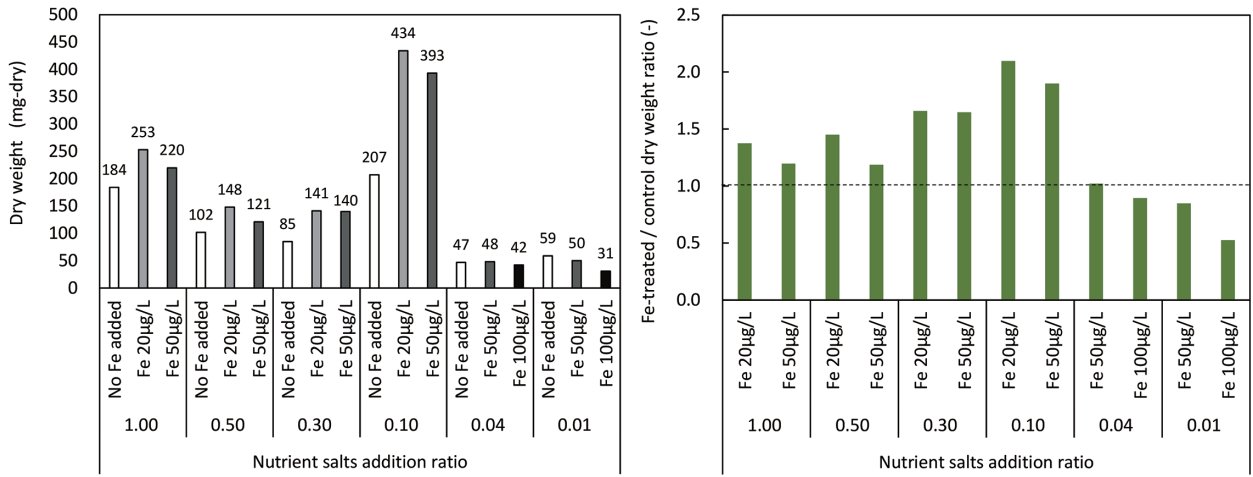


図3 ノリの成長に及ぼすFe添加の影響評価結果

Effects of Fe addition on the growth of nori in culture experiments

Left: Dry weight of nori, Right: Growth increase ratio calculated from the dry weight ratio of Fe-treated to control cultures.

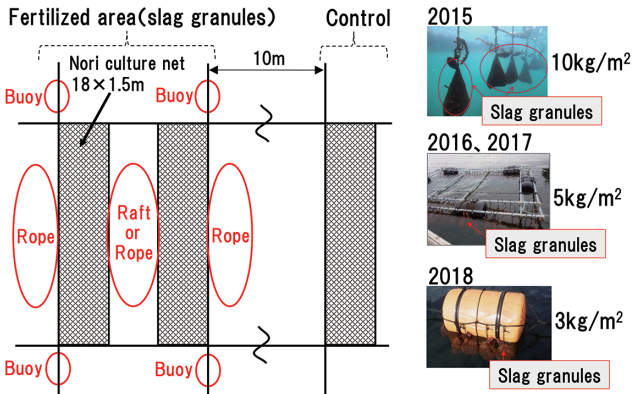


図4 ノリ養殖実験の試験区配置および施肥材設置方法

Experimental layout and fertilization method for field nori cultivation

Fertilizer materials consisting of slag granules packed in net bags were suspended from ropes, rafts, or buoys installed adjacent to nori culture nets (18m×1.5m), forming the fertilized area. Nori culture nets located approximately 10m away from the fertilized area were used as control plots without slag granules.

置区とした。また、設置区から10m離れた位置に設置されたノリ網を対照区として用意した。ノリ網設置範囲を含めた面積あたりのスラグ造粒物設置量は、2015年は10kg/m²、2016、2017年は5kg/m²、3kg/m²である。試験期間中、ノリの刈り取り前後でノリ網ごとに3箇所、ノリの葉長を測定し、葉長の1日あたりの変化量 (cm/day) を成長量として評価した。また、刈り取りおよび葉長測定のタイミングで月ごと2~4回、各試験区のノリ網近傍の海水を採取し、溶存態無機窒素 (DIN)、およびリン酸態リン (DIP) を測定し、月ごとの平均値を求めた。

2015~2017年では、設置区のノリ成長量が対照区よりも多く、スラグ造粒物による成長促進効果が示された(図5)。しかし、2018年はスラグ造粒物による成長促進効果は認められず、他の年と比較して海水中栄養塩濃度も低かつ

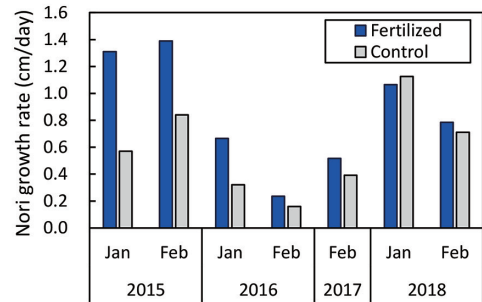
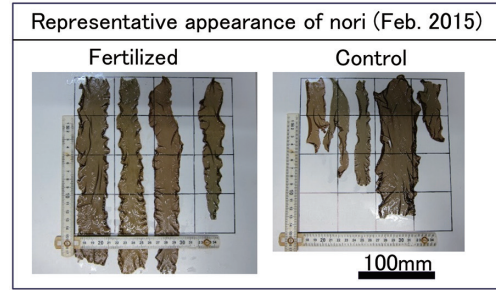


図5 ノリ成長量の比較

Comparison of nori growth rates between fertilized and control plots

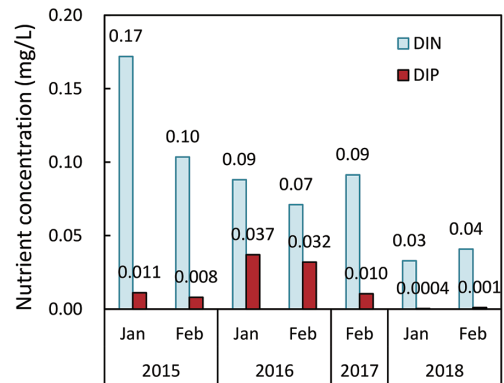


図6 海水中栄養塩濃度 (月平均値)

Monthly mean concentrations of nutrients in seawater

た(図6)。ノリの成長量の設置区と対照区の比を成長量増加比として求め、海水中栄養塩濃度で回帰分析を行った結

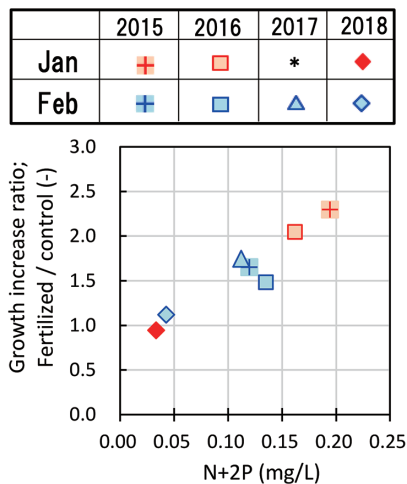


図7 成長量増加比に及ぼす海水中栄養塩の影響

Relationship between growth increase ratio of nori and seawater nutrient concentration (N+2P)

* Data for January 2017 were not available due to adverse weather conditions.

果、成長量増加比はDIN+2DIP（以下、N+2Pと記す）と良好な相関が得られ、スラグ造粒物による成長促進が、栄養塩濃度に依存する結果となった（図7）。

培養試験で示されたように、ノリは窒素・リンが一定濃度以上で存在する場合にのみFe添加による成長促進効果が発現し、本試験結果と傾向が一致する結果となった。また、成長量増加比とN+2Pとの関係性は、培養試験で得られる栄養塩指標とは異なり、実海域で得られたFeの効果に関する経験的指標であり、スラグ造粒物のノリ養殖適用を検討するうえで重要な知見が得られたと考えている。一方、栄養塩不足時にFeの効果が消滅することが明らかとなったことから、スラグ造粒物による成長促進効果を最大化するためには、海水中へのNおよびPの供給も今後の重要課題と考えられた。

3. Fe 溶出改善に関する検討

3.1 副原料の検討

スラグ造粒物は図1に示したように酸性土壌被覆した形態で開発が進められたが、Fe溶出は主に酸性土壌（赤土）から供給されており、被覆内部のスラグブリケットからのFe溶出が乏しい問題があった。そこで、有機酸（Feキレート物質）の含有が期待される副生物から入手性（発生量）を考慮して、竹炭、酒粕、廃菌床、ミカン外皮およびコーヒー粕を製鋼スラグに混合する副原料の候補に挙げ（表2）、Fe溶出性に及ぼす影響を調査した。

製鋼スラグに副原料を混合後、バインダーと水を加えながら混練機にて混練した後、ブリケットマシン（ポケットサイズ28×26.5×6.5mm）にて塊成化し、溶出試験に供した。副原料の配合割合は原料の内数として5または10mass%に調整し、バインダーはリグニンスルホン酸を原料の外数として10mass%加えた。

溶出試験は短期間と長期間の2種類の溶出操作を行った。短期溶出では、供試材を供試材重量の5倍の人工海水（pH8.0）に浸漬し、攪拌棒による攪拌を加えて3h溶出後、海水をろ過し、酸分解ICP/MS分析によりFe濃度分析を行った。長期溶出では、竹炭、廃菌床、ミカン外皮、コーヒー粕を混合した条件を対象に、供試材を供試材重量の10倍の人工海水（pH8.0）に浸漬し、マグネティックスターラーによる連続攪拌を行うとともに、1日1回の海水交換を行い、最長35日間の溶出操作を行った。海水は上記と同様、ろ過後に酸分解ICP/MS分析を行い、Fe濃度を測定した。

副原料のFe溶出促進効果に及ぼす副原料中の腐植酸の影響を調査するため、廃菌床、ミカン外皮およびコーヒー粕を対象に、フルボ酸およびフミン酸の分析を行った。副原料試料0.3～3gをNaOH（1mol/L、30ml）溶液中で6h振とうさせてアルカリへの可溶成分を抽出した後、塩酸にてpH2以下に調整して可溶分と沈殿物を分離し、それぞれTOC（全有機体炭素、Total Organic Carbon）を測定し、日本腐植物質学会の腐植標準物質の腐植酸含有率（フルボ酸：47.57%、フミン酸：53.04%）をTOCに乗じて腐植酸相当物質の含有率に換算した。

短期溶出試験では、いずれの副原料もスラグブリケットからのFe溶出量を増加させる効果が認められ、Fe溶出促進の効果はミカン外皮とコーヒー粕の添加で特に大きかった（図8）。長期溶出試験では、ミカン外皮とコーヒー粕では28日間Feの溶出が持続し、その他の混合物では14日間以内でFe溶出が終了した（図9）。腐植酸分析では、ミカン外皮とコーヒー粕が廃菌床よりもフルボ酸相当物質の含有量が5倍以上高くなった（表3）。フミン酸相当物質はフルボ酸相当物質と比較して試料間で大きな差異は認められなかった。

図8、9の結果から、ミカン外皮とコーヒー粕は、他の副原料と比較して製鋼スラグからのFe溶出促進効果が高く、溶出持続性も良好であったことから、Fe溶出による施肥効果を最大化するうえで有用性の高い原料であると示され

表2 副原料の一覧

List of secondary materials mixed into the slag briquettes Except for bamboo charcoal, all secondary materials were dried at 105°C, ground, and sieved to < 2mm prior to use.

Material	Origin	Supplier
Bamboo charcoal	Derived from bamboo charcoal (100-mesh powder)	NIPPON AIM Co., Ltd.
Sake lees	By-product from sake brewing	Miyakehonten Co., Ltd.
Spent mushroom substrate (Enoki mushroom)	Compost produced from spent Enoki mushroom substrate	AOI Co., Ltd.
Citrus peel residues	Solid residue from citrus juice pressing	HIROSHIMA COOP Co., Ltd.
Coffee grounds	Solid residue from coffee extraction	Hoshaku Beverage Co., Ltd.

た。Feの溶出促進効果が特に高かったミカン外皮とコーヒー粕は、効果の少ない廃菌床よりもフルボ酸相当物質の含有量が5倍以上多く、一方、フミン酸相当物質はフルボ酸相当物質と比較して試料間で大きな差異は認められなかった。腐植中のフルボ酸に含まれるカルボキシル基などの官能基は製鋼スラグ中のFeと反応し、溶出を促進していることが報告されている⁹⁾。本試験においてもFeの溶出促進効果が高かったのは、フルボ酸相当物質の含有量が多いためであると示唆された。ただし、本試験の副原料は、

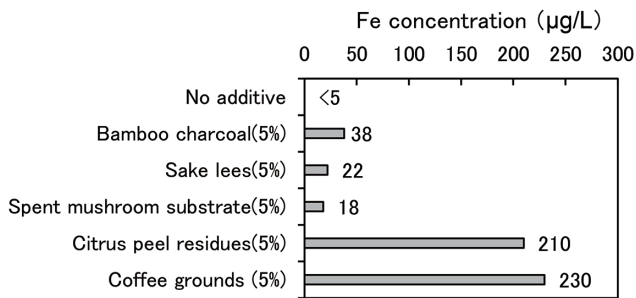


図8 副原料を混合したスラグブリケットのFe溶出量
Fe dissolution from slag briquettes with various additives
Elution conditions: solid-liquid ratio of 1:5; immersion in artificial seawater (pH8.0) for 3 hours.

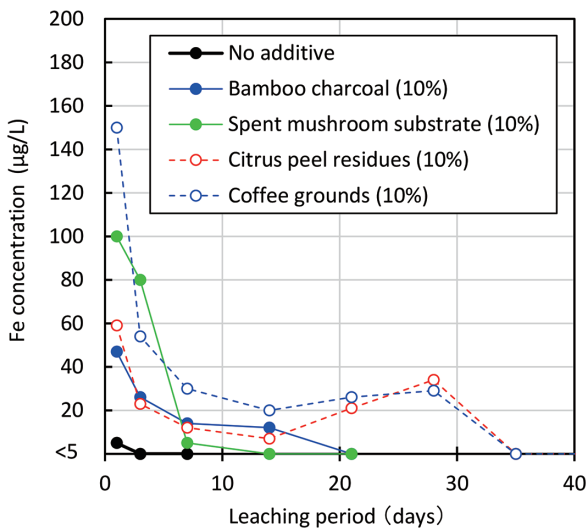


図9 長期溶出試験におけるFe溶出量の経時変化
Time-course of Fe leaching in the long-term leaching test
Elution conditions: Solid-liquid ratio of 1:10; samples were immersed in artificial seawater with continuous stirring, and the seawater was replaced every 24h.

表3 副原料の腐植酸分析結果

Comparison of humic substance contents in secondary materials

Secondary material	Fulvic-like substances (g/kg dry)	Humic-like substances (g/kg dry)	Fe dissolution (short-term) (µg/L)
Spent mushroom substrate	23	53	18
Citrus peel residues	290	40	210
Coffee grounds	130	79	230

厳密には土壌(腐植)ではなく、食品製造の副産物であり、Feと結合する有機酸の化学形態も腐植とは大きく異なることが予想される。スラグ造粒物に適用可能な副産物の種類の拡大に繋げるためにも、本試験で用いた食品製造の副産物を中心にFe溶出を促進する有機酸の具体的な化学形態の解明が必要と考えている。

3.2 Fe溶出量に及ぼすスラグ炭酸化処理の影響

日本製鉄の構築したスラグの迅速炭酸化処理技術^{7,8)}は、主に製鋼スラグのアルカリ溶出低減を目的に開発されたものである。鉄鋼スラグの海域利用では、アルカリ溶出対策が必要不可欠であり、スラグ造粒物の赤土被覆はアルカリ溶出抑制を目的に実施してきたが、迅速炭酸化処理技術を適用することで、この赤土被覆を省略可能と期待された。一方で、Fe溶出性に及ぼす炭酸化処理の影響は未解明であった。そこで、スラグ造粒物に用いる製鋼スラグ粉末を対象に、モルタルミキサーを用いた炭酸化処理実験を行い、pHとFe溶出量への影響を調査した。

粒径5.0mm以下に調整した製鋼スラグ粉末および製鋼スラグ重量の10mass%に相当する水をモルタルミキサー(図10)へ投入し、CO₂ガス(99.5vol%)を0.018mol/min/kg-slagの流速で導入し、機械攪拌した。炭酸化処理時間は30、60および80minの3水準とし、炭酸化終了後、105℃、12hの乾燥処理を実施し、製鋼スラグおよび炭酸化スラグを前節(3.1)と同様にブリケット成型し、溶出試験した。

30、60minの条件では処理時間の増加とともにpHは低下し、Fe溶出量は増加する傾向が認められ、80minの時点では大きな変化は認められなくなった(図11)。

製鋼スラグ中に多く含まれるFe(II)は海水中において、溶存態として存在するものの、pHが高いほど酸化速度が速く、酸化後のFe(III)は不溶性の水酸化物/オキシ水酸化物となる^{9,10)}。炭酸化処理によりFe溶出量が増加したの



図10 炭酸化処理に用いたモルタルミキサー
Mortar mixer used for the carbonation treatment of steel-making slag
The mixer (Model PM-15N, Mazella Co., Ltd.) was operated at 48rpm, with water added at 10mass% of the slag and CO₂ supplied at 0.018mol min/kg-slag. During operation, the top of the mixer was covered with a plastic sheet to prevent intrusion of outside air. The internal CO₂ concentration increased gradually after injection and stabilized at 90-95vol% after 30minutes.

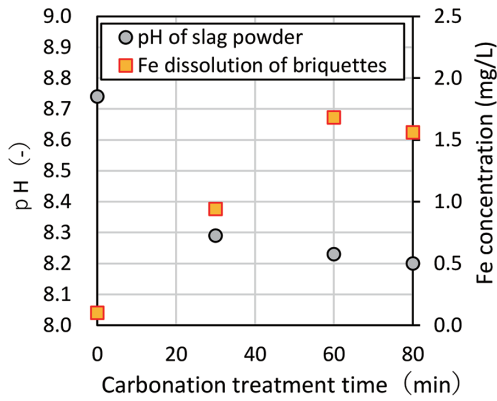


図 11 pH と Fe 溶出量に及ぼす炭酸化処理の影響
Effect of carbonation treatment time on pH and Fe dissolution
Elution conditions: solid-liquid ratio of 1:5; immersion in artificial seawater (pH8.0) for 3 hours.

は、製鋼スラグの pH 低下により酸化反応が低下したことが一つの要因と考えられる。また、pH 低下により FeO など Fe 含有鉱物が溶解し易くなったことも理由と考えられる¹¹⁾。80min で Fe 溶出量の変化が認められなかった理由は解明していないが、後述する疑似粒子が影響している可能性がある。以上の結果から、スラグ造粒物においても、迅速炭酸化処理技術の適用により、効果的にアルカリ溶出が低減され、さらに Fe 溶出量を大幅に増加させる効果も確認できたため、スラグ造粒物の製造設計は、迅速炭酸化処理技術を適用し、かつ赤土被覆を省略する方針へ切り替えた。

4. 炭酸化処理の効率化に関する検討

4.1 炭酸化処理効率の改善策について

スラグ造粒物はブリケット成型性(強度)を確保するため、取り扱うスラグ原料は粒径の小さい粉末状であることが求められ、例えば粒径 5mm 以下に調整される。迅速炭酸化処理は炭酸化効率向上のため、水分が自由水の存在しない程度に添加され⁷⁾、水の充填状態がペンジュラーあるいはファニキュラー状態で攪拌されることから、スラグ造粒物が扱う製鋼スラグの粒径では、攪拌処理中において液架橋の効果によってスラグ粒子どうしが凝集、造粒され易い特徴がある(図 12)。本稿では、攪拌処理中に造粒あるいは凝集したスラグの粒子集合体を疑似粒子(pseudo-particle)と表記する。これは、粉体工学分野で一般に報告されている湿潤粉体の凝集体(agglomerates)に相当する¹²⁾。この疑似粒子内部は炭酸ガスが拡散しにくいことが予想され(図 13)、炭酸化効率を低下させる要因となり得るため、疑似粒子の影響を抑制した処理方法を検討する必要がある。具体的には炭酸化処理中において、疑似粒子を解砕しながら攪拌する方法が有用と考え、複数の攪拌方式の中から、パグミルミキサーとミックスラワー練泥機を候補に挙げ(表 4)、迅速炭酸化処理実験を行った。

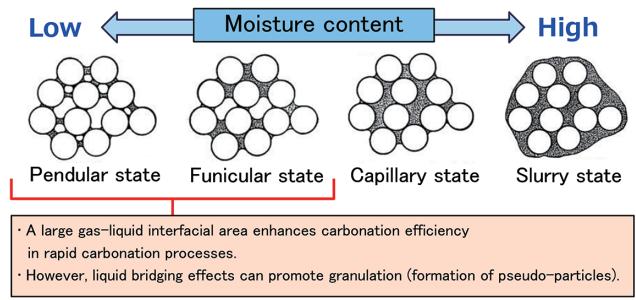


図 12 湿潤粉体の充填状態
Packing states of wet powders

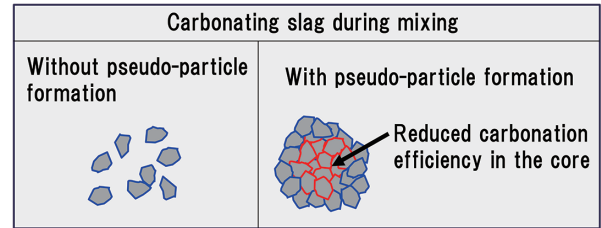


図 13 攪拌中に形成される炭酸化スラグの疑似粒子概念図
Schematic illustration of pseudo-particle formation in carbonating slag during mixing

4.2 パグミルミキサーによる炭酸化

2 軸機構のミキサーにおいて、パドル間の挟み込みによる圧密作用を利用して疑似粒子を解砕することで炭酸化を効率的に進行させることが可能か検討するため、バッチ式の小型パグミルミキサー(図 14)を用いた迅速炭酸化処理試験を実施した。

粒径 5.0mm 以下の製鋼スラグ 6.5kg、製鋼スラグ重量の 4, 7, 10mass%に相当する有機バインダー(リゲニンスルホン酸)および水をミキサーへ投入し、CO₂ ガス(99.5vol%)を 0.011 mol/min/kg-slag の流速で導入し、30rpm の回転速度で機械攪拌した。水の添加量はバインダー由来の水分も含めスラグ重量に対して 4.0, 5.0, 5.5, 7.0, 9.0mass%となるよう調整した。炭酸化処理を 3h 実施後、炭酸化スラグを速やかに固液比 100 の条件で純水に浸漬し、浸漬開始と 15 分後に攪拌棒にて 10 秒間の攪拌を行い、溶出液の pH を測定した。

炭酸化処理後のサンプルは水分の増加とともに疑似粒子の形成が多くなり、また、水分 7mass%以下の条件において、水分が多くなるほど pH が低下傾向となり、9mass%では増加に転じた(図 15, 16)。炭酸化処理後に網ふるいにより測定した平均粒径は、水分が多いほど増加傾向にあり、バインダー添加量の影響は認められなかった(図 17)。

水分 9mass%の条件ではスラグのほぼ全量が疑似粒子に変化しており、平均粒径も最も大きかったことから、9mass%で pH が上昇に転じたのは、疑似粒子径の形成により、疑似粒子中心部への炭酸ガスの拡散が大きく抑制されたためであると推察された。本試験で用いたパグミルミキサーでは、疑似粒子による炭酸化効率低下を回避困難であ

表 4 疑似粒子の炭酸化阻害に対する対策案の整理
Proposed countermeasures against carbonation inhibition caused by pseudo-particle formation

Causes of non-uniform carbonation	Proposed countermeasures	Major issues	Example equipment
Excess moisture addition leading to increased pseudo-particle formation	Reducing the amount of added moisture	Inability to operate at the moisture content that maximizes carbonation efficiency	• General stirring devices (e.g., rotary mixers)
Processing at stirring speeds prone to pseudo-particle formation	Adjusting the Froude number and filling ratio	Insufficient stirring intensity to achieve optimal carbonation efficiency	
Pseudo-particles are not broken during mechanical mixing	Breaking pseudo-particles by collision with high-speed rotating impellers	<ul style="list-style-type: none"> Severe wear and abrasion of high-speed impellers, leading to significant equipment consumption. Generation of highly alkaline fresh surfaces due to crushing of feed particles. 	<ul style="list-style-type: none"> Eirich mixer Flash mixer
	Breaking pseudo-particles by compressive forces between multiple impellers	Insufficient compressive force, potentially resulting in inadequate breakage of pseudo-particles.	• Pugmill mixer
	Breaking pseudo-particles by roll compaction	Under high-pressure conditions, crushing of feed particles can generate highly alkaline fresh surfaces.	<ul style="list-style-type: none"> Mix muller Sand mill Wet pan mill



図 14 炭酸化処理に用いたバッチ式パグミルミキサー
Batch-type pugmill mixer used for carbonation experiments
A laboratory-scale batch-type pugmill mixer manufactured by Shin-Nichinan Co., Ltd. The mixer has a nominal vessel capacity of 6 L and features a twin-shaft paddle configuration designed to generate compressive forces between paddles.

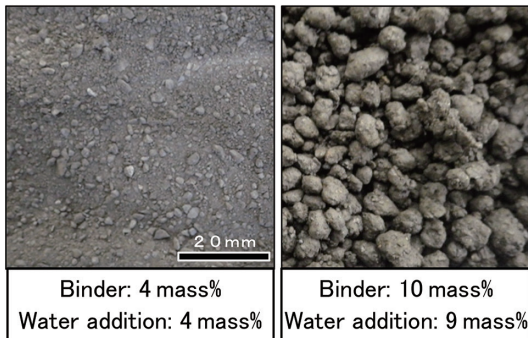


図 15 炭酸化処理後のスラグサンプル外観
Appearance of carbonated slag samples after the carbonation test

り攪拌方式の改善が必要であると示唆された。

4.3 ミックスマラー混練機による炭酸化

ミックスマラー混練機は、回転するホイールによって粉

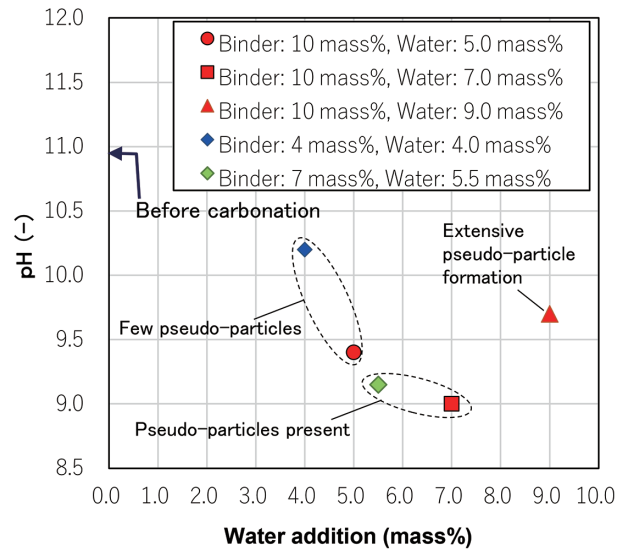


図 16 パグミルミキサーによる炭酸化処理後の pH と水分の関係

Effect of moisture content on pH after carbonation using a pugmill mixer

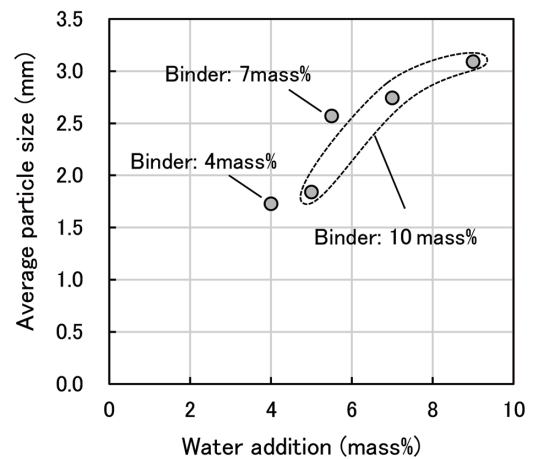


図 17 炭酸化処理後の平均粒径と水分の関係
Effect of moisture content on average particle size after carbonation



図 18 迅速炭酸化処理に用いたミックスマラー混練機
Mix muller used for rapid carbonation experiments

The mix muller applies compressive, rolling, and shearing forces through rotating wheels, enabling intensive kneading and breakage of agglomerates in wetted powders. In this study, the mixer was employed to promote the breakage of pseudo-particles during rapid carbonation treatment.

体を圧密・転動・せん断する混練方式を特徴とする装置であり、一般的な攪拌型ミキサーと比較して、材料に対して強い圧縮力を付与可能である。材料はホイールにより押し付けられながら練り込まれるため、湿潤粉体の均質化や凝集体の解砕に優れた特徴を有する。本試験では、ホイールによる疑似粒子解砕の効果を期待し、ミックスマラー混練機（新東工業(株)製、型式 MSG10AD、容量 200L；図 18）を用いた迅速炭酸化処理実験を実施した。

粒径 5.0mm 以下の製鋼スラグ 100kg および製鋼スラグ重量の 9mass% に相当する水をミックスマラー混練機に投入し、水を均一に混合するため、回転速度 33.3rpm で 5 分間攪拌した。次に、CO₂ ガス (99.5 vol%) を 0.011 mol/min/kg-slag の流速で導入しながら、3h の機械攪拌を行い炭酸化処理した。炭酸化処理中は 30 分ごとに攪拌を一時停止し、処理中のスラグを 500g 採取して、速やかに pH、含水率および粒度（網ふるい）を測定した。pH の測定は前節 (4.2) と同一条件にて実施した。

炭酸化処理中の pH は処理開始から 1.5h まで連続的に低下し、その後は 9.2~9.3 の範囲で推移し、大きな変化は認められなかった。平均粒径は処理開始から 0.5h まで増加し、その後はわずかな低下傾向を示した（図 19）。含水率は 1.0h まで増加傾向を示し、1.5h 時点で低下した後、それ以降は顕著な変化は認められなかった。

平均粒径が処理開始から 0.5h まで増加したことから、炭酸化処理初期においては、疑似粒子の形成および粗大化が進行していたと考えられるが、0.5h 以降に平均粒径が低下傾向に転じた要因については、現時点では明確ではない。一方、pH は 1.5h まで低下し続け、それ以降はほぼ一定であったことから、炭酸化反応は 1.5h まで継続して進行し、その後は反応が停滞したと考えられる。疑似粒子が処理開始から 0.5h までの間に粗大化していたにもかかわらず、1.5h まで炭酸化反応が継続して進行したことから、炭酸化処理

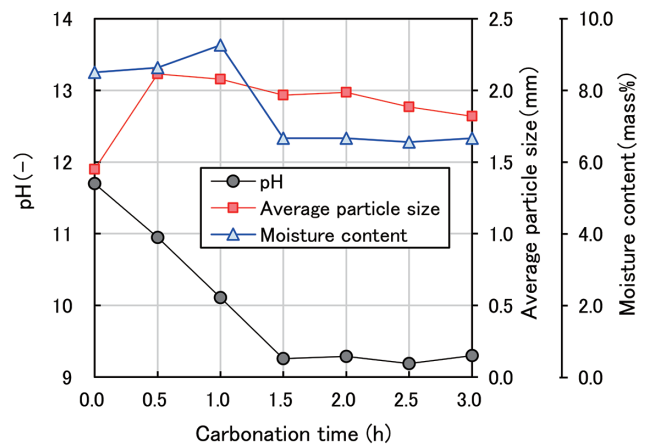
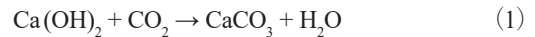


図 19 炭酸化処理中の pH、平均粒径および含水率の経時変化

Time-dependent changes in pH, average particle size, and moisture content during carbonation

中には疑似粒子の形成・粗大化と同時に、ミックスマラーのホイールによる疑似粒子の解砕が並行して進行していた可能性が示唆された。ミックスマラー混練機を用いた攪拌方式では、疑似粒子形成に伴う炭酸化効率の低下を抑制しつつ、炭酸化処理を実施できる可能性が示された。

含水率は、1.5h までは増加傾向、1.5h で低下し、それ以降は大きな変化が認められなかった。以下に示す概略的反応式から明らかなように水酸化カルシウムの炭酸化反応では水が生成されることが分かり、含水率の増加の主な要因であると推測される。



一方、1.5h 以降に含水率が低下した要因については、現時点では明確ではないが、炭酸化反応が発熱反応であることから、反応の進行に伴う温度上昇により、生成した水の一部が気化した可能性が考えられる。また、製鋼スラグ中に含まれるフリーライム (f-CaO)、あるいはケイ酸塩の水和反応が影響した可能性も排除できない^{13,14)}。迅速炭酸化処理において水分は反応効率に関わる重要な因子であるため、含水率が変動する機構の解明は今後の検討課題である。

5. 結 言

本稿では、藻類養殖肥料用スラグ造粒物について、ノリ養殖における施肥効果、Fe 溶出性改善に向けた副原料検討、ならびに迅速炭酸化処理の適用性について報告した。得られた知見を以下に示す。

- スラグ造粒物からの Fe 供給により、栄養塩濃度が一定以上の海域ではノリの成長促進効果が確認された。
- ミカン外皮・コーヒー粕などの食品副産物は、スラグからの Fe 溶出を促進し、溶出持続性も優れていた。
- 迅速炭酸化処理を適用することで、製鋼スラグからのアルカリ溶出を抑制するだけでなく、製鋼スラグからの Fe 溶出量も増加した。

- 迅速炭酸化処理において、疑似粒子を解砕可能な攪拌方式を採用することで、微細な製鋼スラグを効率的に炭酸化できる可能性が示唆された。

スラグ造粒物は成型されることで取り扱いやすい形態となっており、その特徴を活かしつつも更なる変容を遂げることで、藻場造成を含めノリ養殖以外の用途にも適用拡大の可能性を秘めている。藻類育成の効率化を通じて水産発展に資する資材として、今後も海域成型肥料の開発を進めていく。

参考文献

- 1) 森将人 ほか：水産工学. 61 (2), 53 (2024)
- 2) 林暁 ほか：農化. 37 (9), 493 (1963)
- 3) 林暁 ほか：農化. 37 (9), 498 (1963)
- 4) 環境省：平成 26 年度環境技術実証事業 閉鎖性海域における水環境改善技術分野 実証試験結果報告書. 実証番号：090-1401 (2015)
- 5) 張経華 ほか：日本海水学会誌. 63 (3), 158 (2009)
- 6) 山本光夫 ほか：鉄と鋼. 97 (3), 159 (2011)
- 7) 堤直人 ほか：新日鉄技報. (388), 99 (2008)
- 8) 堤直人 ほか：新日鉄技報. (399), 90 (2014)
- 9) Millero, F.J. et al.: Marine Chemistry. 50, 21 (1995)
- 10) Millero, F.J. et al.: Geochim. Cosmochim. Acta. 51, 793 (1987)
- 11) Schwertmann, U.: Plant and Soil. 130, 1 (1991)
- 12) Raux, P.S., Biance, A.-L.: Phys. Rev. Fluids. 3, 014301 (2018)
- 13) Shi, C.: J. Mater. Civ. Eng. 16 (3), 230 (2004)
- 14) Wang, Q., Yan, P.Y.: Const. Build. Mater. 24, 1134 (2010)



高野元志 Motoyuki TAKANO
先端技術研究所 環境基盤研究部
環境技術研究室 研究第二課
主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



弘中 諭 Satoshi HIRONAKA
鉄鋼研究所 鋼材ソリューション研究第一部
鋼材ソリューション研究第一室長



尾上高清 Takasumi ONOUE
先端技術研究所 環境基盤研究部
CCUS技術研究室 研究第二課
主幹研究員