

製鋼スラグの粒度とみず道に着目した陸域用途における環境安全性評価

研究代表者 立命館大学 理工学部環境システム工学科 講師 石森洋行

1. はじめに

鉄鋼業や電力業等から発生する鉄鋼スラグ・石炭灰等の産業副産物、廃コンクリート等の建設副産物、焼却灰や溶融スラグなど廃棄物処理残渣等の「循環資材」の利用が、3Rの推進に著実に貢献するためには、環境安全品質の適切な管理が必要であり、工業化の進む東アジア（日本・中国・韓国・台湾）共通の課題となっている。わが国では、その管理技術として、公定法である環告46号やJIS K0058-1等の溶出試験法のほかに、現場における溶出挙動を評価するためのシリアルバッチ溶出試験やカラム溶出試験、環境最大溶出可能量試験、環境暴露試験などの特性化試験の開発が進み、諸外国では高い評価を受けているが、一方でこれらの試験結果をどのように活用し現場の利用形態に応じた環境安全性評価を行うのかが問われている。

焼却灰やスラグ等の循環資材を土質系材料としての利用を考える場合、循環資材に含まれる化学物質の溶出・拡散が懸念されるので、その環境安全性評価では多くの場合で環告46号試験による溶出試験結果が準用されている。本試験に示される2mm以下に粗砕した状態での溶出量評価は、実際の土木工事で用いられる試料の粒径よりも細かいため、安全側での評価として捉えられてきた。しかし、循環資材中に含まれる化学物質の溶出メカニズムは固体内拡散によるものなので、その溶出速度は試料粒度の2乗に反比例することを考えると、例えば20mmの試料を2mmに粗砕した場合には溶出速度は100倍（一次元拡散溶出を仮定した場合）に増加するので、環告46号試験は時として安全側過ぎる評価となり有効利用の妨げになる場合がある。

製鋼スラグは、試料中に含まれるアルカリは環境基準値上の制約は無いものの、その量は極めて多量であるため、アルカリ水の長期発生の恐れは常に指摘されており陸域用途での有効利用は限られている。この状況を打開し有効利用先を拡大するために、本研究では、現場で使用される製鋼スラグの粒度に着目し、その条件に対応したアルカリ水の溶出挙動評価を行うことで、「実際の使用条件を考慮した溶出量は、現行の2mm以下粗砕試料による溶出量よりも少ない」ことを示すデータと理論的裏付けを得る。製鋼スラグの粒度がアルカリの溶出量に著しい影響を及ぼすという仮説は、(1) 固体内拡散のメカニズムから考えると、溶出速度は試料粒径の2乗に反比例すること、(2) 降雨が土質系材料に浸透するとみず道が発生するので、アルカリはスラグ表面の限られた接触面からしか溶出しないこと、から考え出されている。これらの仮説を検証するために、前者では、製鋼スラグを所定粒度に分画しシリアルバッチ溶出試験（廃棄物資源循環学会基準）を行うことで、粒度毎の長期溶出挙動を明らかにする。後者では、粒度毎のカラム溶出試験を実施するとともに、そのカラムの間隙構造をX線CT解析で可視化を行

う。その間隙構造を対象とした FEM 流体解析を行い、カラム内の全製鋼スラグのうち溶出に寄与する製鋼スラグ表面の割合(すなわち、総括物質移動係数)を求めることで、現場で発生するみず道がアルカリ溶出量の抑制に寄与する影響を明らかにする。

2. 実験方法

2. 1 使用した材料

使用した製鋼スラグは転炉系スラグである。製鉄所で採取したものを所定のふるいにかけて、図 1 に示すような粒径 2mm 以下、粒径 10-20mm、粒径 100mm の 3 種類に区分し溶出試験に供した。

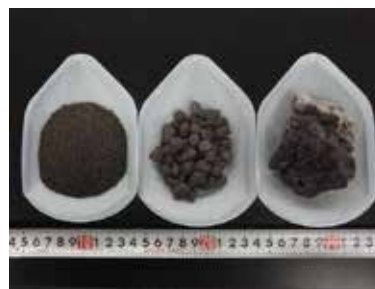


図 1. 使用した製鋼スラグ

2. 2 シリアルバッチ溶出試験

作製した供試体からの化学物質の長期溶出量を、廃棄物資源循環学会試験規格(案)「再生製品等に含まれる無機物質を対象とするシリアルバッチ試験方法」にしたがい測定した。すなわち、供試体と純水を液固比 10 の条件下でハイベッセル容器に入れ、攪拌速度 200rpm で溶出試験を開始した。図 2 に示すように、溶媒は 1、2、4、8、16、32 日目に新たな純水と置換し、各置換操作で得られる溶媒に含まれる無機物質を ICP 発光分析により定量した。Sakanakura et al.(2009)は、循環資材からの長期の溶出挙動と溶出メカニズムを把握する手法として、溶媒の置換操作を累乗型の時間間隔毎に行うシリアルバッチ溶出試験法を提案している。本法は、シリアルバッチ試験時の循環資材からの化学物質の溶出速度が平均溶出時間に従うものとして、初期溶出量 K (mg/kg/day) と、長期の溶出挙動を表わす時間指数 a を定量的に求めることができる(図 3)。各フラクションの濃度と溶媒置換操作の時間間隔から、各フラクションでの溶出速度と平均溶出時間を

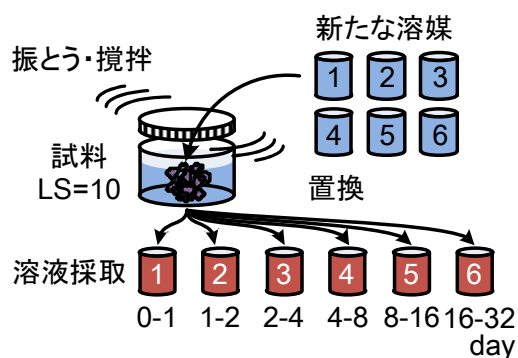


図 2. シリアルバッチ溶出試験の説明図



図 3. シリアルバッチ溶出試験の様子

$$J_i = \frac{c_i - c_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\bar{t}_i = \left(\frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2 \quad (2)$$

から算出する。ここで、 J_i : フラクシオン i における溶出速度 (mg/kg/day)、 c_i : フラクシオン i に含まれる化学物質濃度 (mg/L)、 t_i : フラクシオン i の溶媒置換時刻 (day)、 V : 溶媒量 (mL)、 m : 試料量 (g)、 \bar{t}_i : 平均溶出時間 (day) を表わす。各フラクシオンで得られた溶出速度 J_i と平均溶出時間 \bar{t}_i の関係を両対数軸にプロットし、その切片が初期溶出速度 K 、勾配が溶出時間指数 a となる。溶出時間指数 a は溶出のメカニズムを表わすパラメータであり、 $a = 0$ のとき溶解 (溶出速度一定)、 $a = 0.5$ のとき内部拡散 (固液間の濃度差を駆動力とする)、 $a = 1.0$ のとき化学平衡 (液相濃度一定) として溶出挙動の類型化できる。

2. 3 カラム溶出試験

試験試料には粒径 9.5mm 以下に調製した製鋼スラグを用いた。内径 30mm、高さ 300mm のアクリル製円筒型カラムに所定密度になるように試料を詰め、蒸留水をカラム下端から定流量ポンプを用いて通水させた。カラム上端から排出される液体の pH と電気伝導度、および化学物質濃度の時間変化をモニタリングした。試験条件を表 1 に整理し、カラム溶出試験の様子を図 4 に示す。

表 1. カラム試験の条件

	単位	Case 1	Case 2
カラム内径	mm	50	50
カラム高さ	mm	300	300
通水方向		上向流	上向流
通水流量	mL/h	12	36
乾燥密度	kg/m ³	1,760	1,770
間隙率	%	47.4	47.1



図 4. カラム試験の様子

またカラム溶出試験において、その溶出量に対してみず道が影響する割合を数値解析的に調べるために、円筒径アクリル容器に粒径 1-2mm の製鋼スラグを詰めた供試体 (乾燥密度 1900kg/m³) に対して X 線 CT 分析により間隙構造を評価した。X 線 CT 分析では、任意断面における CT 画像は縦 1024pixel、横 1024pixel (1pixel あたりの分解能は 0.012mm) であり、高さ方向に 890 枚 (1 枚 1 枚の間隔は 0.012mm) とした。

撮影した CT 画像は、市販ソフトウェア Scan IP によって三次元立体構造として製鋼スラッグの間隙構造を可視化した。得られた間隙構造は解析空間として、次式による流体解析を行うことで間隙構造を流れる通水溶液の流れを計算した。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3)$$

$$\rho_g \frac{\partial \mathbf{u}_g}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \right] + \mathbf{F} \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{u} : 流速 (m/s)、 p : 水圧 (Pa)、 ρ : 流体密度 (kg/m^3)、 μ : 粘性係数 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、 \mathbf{F} : 体積力 (N/m^3) を表わす。体積力 \mathbf{F}_g は、一般には重力項を表わし、鉛直上向きを正とした場合、 $F_x = 0$ 、 $F_y = 0$ 、 $F_z = -\rho g$ となる。本計算結果から、溶出に寄与しない不動水の割合を求めることで、下向流カラム溶出試験においてみず道発生による溶出量抑制の影響がどの程度であるのかを試算した。計算には COMSOL MP 5.2 を使用した。

3. 実験結果

3. 1 溶出速度に及ぼす粒度の影響

図 5 にシリアルバッチ溶出試験の結果を示す。製鋼スラッグからの溶出液は pH が高く溶出試験期間中その値を維持している。一方で電気伝導度 (溶出液に含まれるイオン物質の総量) に関しては溶出試験時間とともに低下した。pH と電気伝導度のいずれにおいても粒径が細かいほど溶出量が多い。

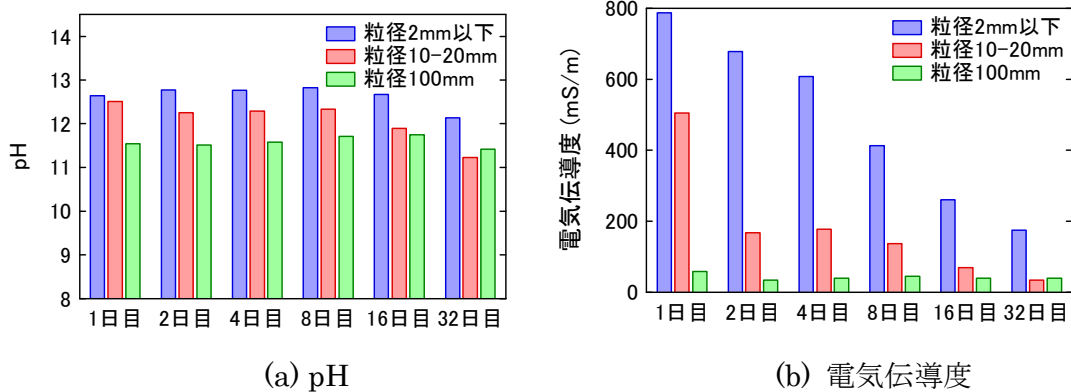


図 5. シリアルバッチ溶出試験時での各経過日数における溶出液の水質

これらの溶出量に基づき、単位時間・単位質量あたりの溶出速度に換算したものを図 6 に示す。溶出速度の時間変化は、傾向としてトリリニアで表わすことができ、溶出速度が一定（溶解）→溶出速度が時間とともに低下（内部拡散）→溶出速度が急激に低下（枯渇）としてプロファイルが遷移していると考えられる。溶出試験開始直後では、製鋼スラグ表面にある溶解性の物質が溶け出しそれらの溶出が終えた後には、次の段階として、製鋼スラグの内部から固体内拡散を通じて徐々に物質が溶出する。最後には製鋼スラグ内部の物質すべてが溶け出し、溶出が停止する。

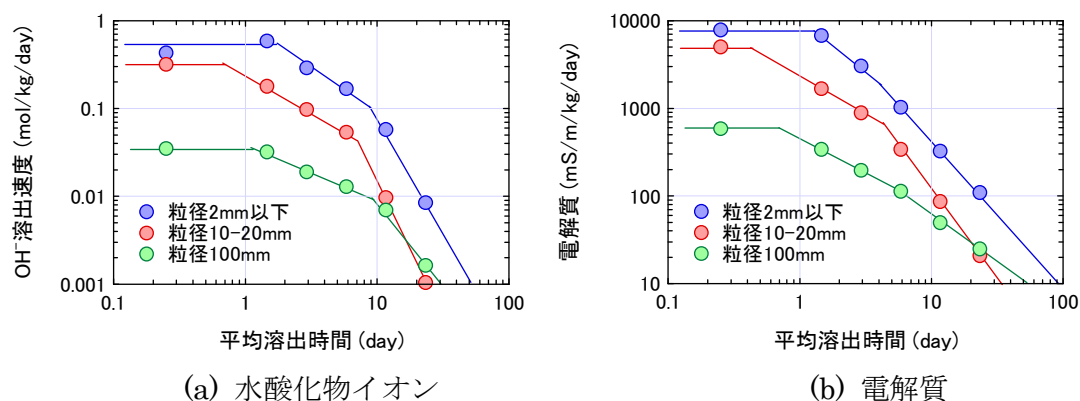


図 6. シリアルバッチ溶出試験から得た溶出速度

表 2 に溶出速度に及ぼす試料粒径の影響を示す。溶出速度の絶対量としては粒径が細かいほどその値は大きい。特に粒径 100mm の場合では、粒径 2mm 以下に比べて溶出速度は 1/15 程度に抑制できている。しかし、粒径が細かい試料は早期に枯渇するため、溶出を終える時間としては粒径が細かいほど短くなる。環境基準のように溶出濃度を所定のレベル以下に満たす必要がある場合には、溶出速度の遅い試料粒径が大きいものを選択し溶出濃度を環境基準値以下に制御することも可能と考えられるが、溶出速度の速い試料粒径が細かいものを用いる場合には洗い流しを行い、早期に環境基準を満たす溶出濃度にまで低下させるかもしくは使用する試料量を制限する必要がある。

表 2. 溶出速度に及ぼす試料粒度の影響

粒径	溶出速度		溶出速度比	
	pH	EC	pH	EC
2mm 以下	0.512	7,880	1	1
10-20mm	0.320	5,050	0.625	0.641
100mm	0.035	590	0.069	0.075

3. 2 溶出速度に及ぼす流速の影響

図 7 に、製鋼スラグを高さ 300mm のカラムに詰めその下端から得た浸出水濃度の時間変化を示す。製鋼スラグ中の化学物質が溶出し、通水時間とともに浸出水濃度は低下

する。通水流速によってその低下度合が異なり、通水流速が遅い 12mL/h のケースでは高い pH、電気伝導度が長期間にわたり溶出が続くが、通水流速が早い 36mL/h のケースでは溶出が早期に停止する。浸出水濃度に及ぼす通水流速の影響を標準化するために、通水時間に代わり液固比によって整理したものを図 8 に示す。液固比とは累積通水量をカラム内部の試料量で除した値である。図 8 をみると、異なる流速レベルでの溶出挙動がほぼ同一化することから、浸出水濃度に及ぼす支配因子として通水流量ではなく、試料に対して与えた水量（液固比）が重要になることがわかった。

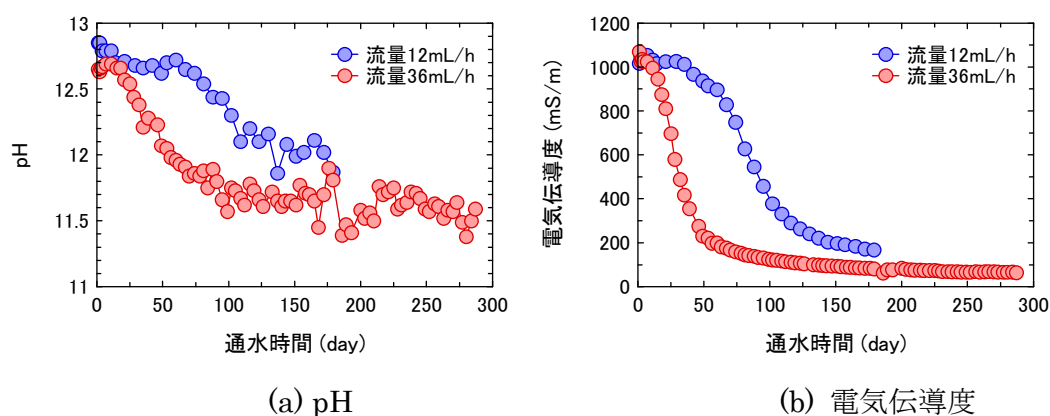


図 7. カラム溶出試験から得た浸出水濃度

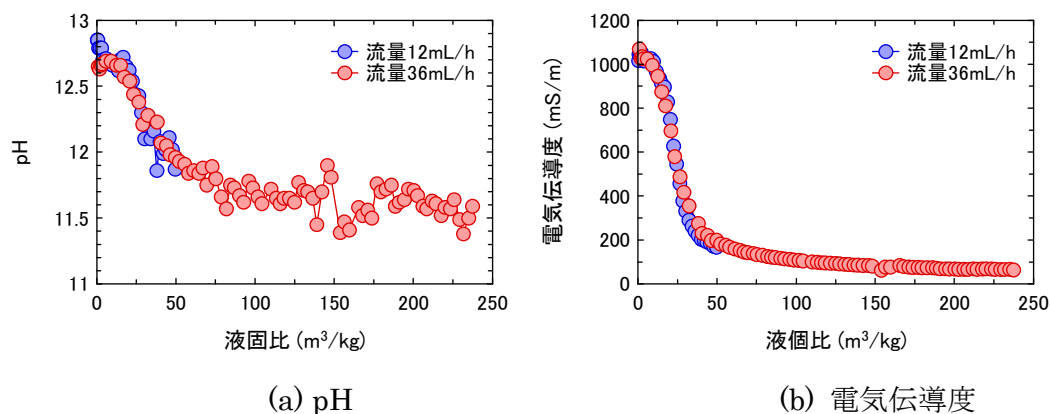


図 8. 液固比によって標準化されたカラム浸出水濃度

3. 3 間隙構造に発生し得るみず道の割合とその影響因子

図 9 に X 線 CT 分析に供した粒径 1-2mm の製鋼スラグと、任意断面の CT 画像、およびそれを立体化して間隙構造を示す。X 線 CT 分析では、被写体の密度分布を CT 画像においてコントラストとして表現できる。製鋼スラグの土粒子密度は $3,350\text{kg/m}^3$ であり、間隙中の空気の密度はほぼゼロであることから、製鋼スラグと間隙空気には十分な密度差があるため CT 画像には間隙構造がコントラストとして明瞭に写し出すことができた。

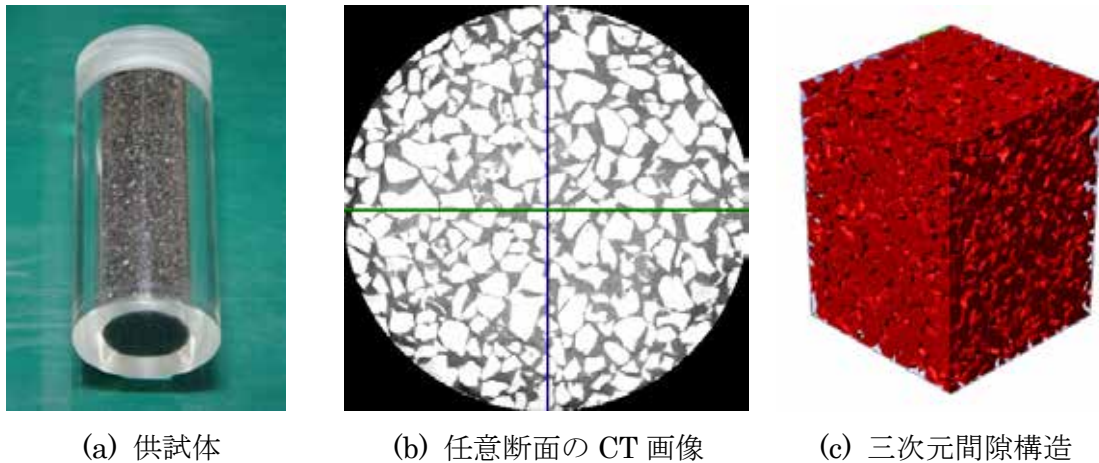
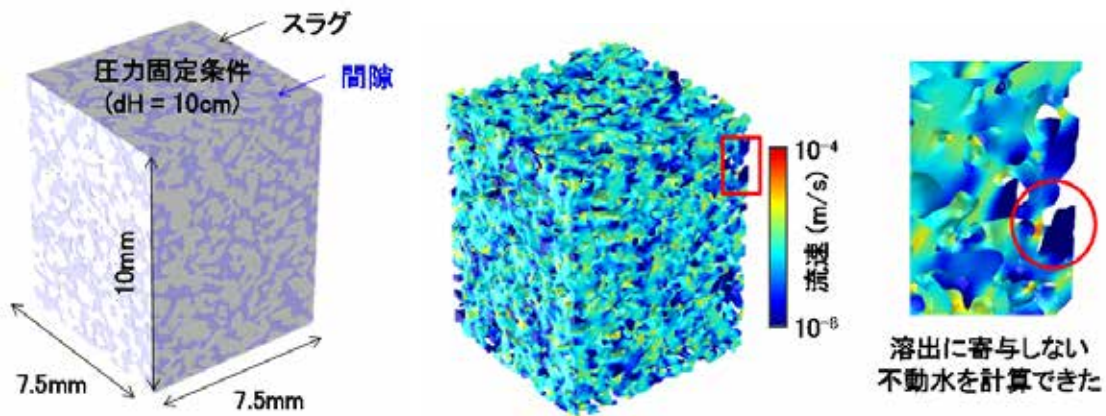


図 9. X線 CT 分析より得た製鋼スラグカラムの間隙構造



(a) 解析空間 (三次元、1700 万要素) (b) 計算結果 (間隙内を流れる流速分布を求めることで流れのない (溶出に寄与しない) 間隙量を求める)

図 10. 間隙構造を対象とした流体解析の条件と結果

図 10 は、図 9(c)を解析空間としてその間隙を流れる流体の移動を計算した結果である。解析条件は、解析モデルの側方 4 面を不透水境界として、上部に水位 10cm の圧力固定境界、下部に水位 0cm の圧力固定境界を与えた。解析結果では、図のコントラストは間隙内流速を表わしており、間隙内流速が早い部分は通水溶液が選択的に流れることを意味し、すなわちみず道を示唆している。一方で間隙内流速が遅い部分は、たとえその近傍のスラグから化学物質が溶出しても流速が遅いためその溶液は滞留するので、見かけ上溶出には寄与していないことになる。したがって、間隙内流速を高いエリアを溶出に寄与する有効間隙率としてみず道をパラメータ化した。その結果、図 10 に示す解析空間は間隙率 37.8%であり、そのうち、間隙内流速が最大値の 1/100 倍以上をもつ有効間隙率は 25.2%であった。

4. 結論

製鋼スラグ利用現場の溶出量に及ぼす試料粒度とみず道の影響を調べるために、粒度の異なる製鋼スラグを用いたシリアルバッチ溶出試験と、みず道の影響をみるためのカラム溶出試験を実施した。粒径 2mm 以下と 100mm の製鋼スラグでは、みず道の発生しないビーカーレベルの浸漬試験では溶出抑制効果は約 1/15 倍と示唆された。

一方、利用現場を想定したカラム溶出試験では溶出量に及ぼす影響因子は通水流量ではなく通水させた総水量であることがわかった。その裏付けを示すために X 線 CT 分析を用いた三次元的な間隙構造の可視化や、それを用いた流体解析を実施することで溶出に寄与する有効間隙率を算出できた。1・2mm の製鋼スラグに対して全水頭差 10cm の流れを与えた場合、有効間隙率は 25.2%（全間隙率は 37.8%）であった。これにより現地ではみず道は発生し得るものであり、それにより溶出に寄与する面積が低下するので溶出量はビーカーレベルでの浸漬試験よりも小さくなることがわかった。

本研究の特徴はみず道の存在を可視化・定量化できる点にあり、本研究期間ではみず道の存在を有効間隙率として表現するにとどまっているが、今後は、試料長さや通水速度、試料粒度を変化させたカラム溶出試験を実施するとともに、その溶出挙動の裏付けとして有効間隙率からみた原因分析を X 線 CT 分析と FEM 解析から行う予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成を受けて実施されたものであり、ここに謝意を表します。