

# 産業系副産物を骨材に用いた硫黄固化体の 藻類着生効果に関する現地実験

(独) 土木研究所寒地土木研究所 道央支所 ○熊谷 直哉  
室蘭開発建設部 室蘭港湾事務所 第2工事課 田村 宣義  
同上 第2工事課 佐藤 朱美

近年、環境負荷低減という社会的ニーズにより、硫黄酸化物の排出規制の徹底が叫ばれている。石油精製時に副次的に産出される硫黄は肥料等に利用されるが、需要量増加は見込めず余剰産出分の有効活用方法の検討が必要である。一方、北海道太平洋側に位置する登別漁港では排出されるホッキ貝殻の処理に苦慮している。そこで、産業副産物の有効活用を図るため骨材にはホッキ貝殻等を、結合材には硫黄等を用いて硫黄固化体を製作し、登別漁港東防波堤被覆材として設置した。設置後の硫黄固化体について調査した結果、ミツイシコンブなどの着生が確認され、周辺のコンクリートブロックと同等の藻類着生効果を有することがわかった。

キーワード：産業系副産物、硫黄固化体、リサイクル、循環型社会

## 1. はじめに

近年、環境負荷低減という社会的ニーズにより、大気への硫黄酸化物の排出規制の徹底が叫ばれるようになった。今後も脱硫率の向上が望まれており、硫黄はさらに増加するものと思われる。石油精製時に副次的に産出される硫黄は、肥料、漂白剤、タイヤの加硫剤等に利用されているが、需要量の増加は見込めず余剰産出分の有効活用方法の検討が必要である。現在、高温で融解（約113℃以上）し常温で固化する硫黄の性質を利用した固化処理に関する研究が進み利用技術が確立されている。

一方、登別漁港では排出されるホッキ貝殻の処理に苦慮しており仮置保管されている。貝殻の一部は、堆肥化などにより再資源化されるが、その量は充分ではなく、排出される貝殻の多くは埋立処理されるか、将来利用することを目的とした一時保管状態である。現在、処分場・保管場所の不足、害虫の発生など環境問題化している。廃棄物の処理、保管に関する法的整備の進行、処理費用の漁業経営の圧迫、環境問題に対する国民意識の高まり、資源循環型社会構築の必要性などから、貝殻の有効活用方法を検討することが緊急課題である。

そこで、産業副産物の有効活用を図るため、骨材には北海道登別漁港で発生するホッキ貝殻、近隣の長万部漁港と黄金漁港で発生するホタテ貝殻、ニッケルの熔融精錬時に副産されるフェロニッケルスラグ（以下、FNSと略記する）を使用し、結合材には胆振管内で発生する硫黄、石炭灰を用いて硫黄固化体を製作し、登別漁港東防波堤に被覆材として設置した。現在設置後の藻類着生状況について、モニタリング調査中である。本論では、硫黄固化体（被覆ブロック）の製作と設置後のモニタリング調査結果について報告する。

## 2. 硫黄固化体の性質および製造方法

本論でいう硫黄固化体とは、「硫黄を結合材とし地域で発生する産業副産物を骨材と混ぜ合わせ固化させた成形体」と定義する。硫黄固化体の性質、製造方法、配合については以下の（1）～（3）に示す。

### （1）硫黄固化体の性質

硫黄が固化するメカニズムは以下の通りである。

- 硫黄を130℃以上に加熱し流動化させる。
  - 流動化した硫黄に骨材を混入すると、液状の硫黄が骨材表面の細孔に浸透する。
  - 自然冷却による硫黄の固化に伴って強度が発現する。
- 結合材として硫黄を用いているので以下のような特徴がある。
- 水に不溶であるため、自然状態では化学的に安定している。
  - 酸性、アルカリ性に対して抵抗性がある。
  - 凍結融解に対し抵抗性がある。

また、硫黄固化体の特徴としては以下のようなものがある。

- 産業副産物のみを利用した資源リサイクルである。
- 自然冷却による固化（半日～1日で固化）のため養生期間が不要で、施工期間の短縮が図れる。
- 硫黄の融点が約120℃であり、これ以上の高温には耐えられない。
- 施工時に水を必要としない。

以上より、海水の影響を受ける港湾関係の土木工用資材やダム工事等の基礎材、酸性土壌の埋設物、温泉水用のブロック材としての活用が適していると考えられる。

(2) 硫黄固化体の製造方法

製造は、純硫黄のままでは硫黄酸化細菌に対する耐久性、燃焼性に問題があるため、硫黄の改質から始める(図-1参照)。改質硫黄とは、硫黄を約 130℃に加熱し熔融状態とし硫黄の環状構造を切断し、そこにオレフィン系炭化水素を添加し重合反応させ、硫黄とオレフィンによる鎖状構造のネットワークを構築したものである。

次に、リサイクル材の石炭灰を改質硫黄と混合し硫黄中間資材を作製する。硫黄は、熔融状態では非常に粘度が低いため粘性を上げ、材料分離抵抗性を向上させる目的と、硫黄の燃焼性を低減させる目的で石炭灰を混入している。

一方、骨材は約 130℃に加熱・乾燥させた後に、約 130℃の熔融状態の硫黄中間資材と混練する。その混練物を型枠に流し込み、徐冷・固化後に脱型して製品となる(写真-1、2参照)。

今回は、被覆材としてホロスケヤー 3 t型を製作した。骨材に FNS を用いた場合は「FNS 硫黄固化体」、ホタテ・ホッキ貝殻を用いた場合は「ホタテ・ホッキ貝殻硫黄固化体(以下貝殻硫黄固化体と略記)」と表記する。

(3) 硫黄固化体の配合

硫黄固化体の配合表(表-1)、単位量(表-2)、強度(表-3)を示す。配合率の貝殻について、ホタテ貝殻とホッキ貝殻の割合は、1:1である。

試験配合でテストピース作成時には問題がなかったものの、被覆ブロックを製作したところ、ひび割れが入った(写真-3参照)。ひび割れは、ホロスケヤーの突起箇所によく入った。

濱田らは<sup>1)</sup>、製作における改質硫黄の割合が多くなると熔融状態の硫黄固化体の流動性が高まり、打設後に骨材が沈下し打設面の上部にへこみが生じることを報告している。今回の試験配合においても改質硫黄の割合が高かったため、材料分離が起こり不連続箇所できひび割れが発生したものと推察される。これらを改善した配合が表-1である。

熔融状態の硫黄固化体は硫黄の融点より冷却されると固化するため、加熱・保温が不十分な場合、型枠の中に充填される前に固化してしまい隅々まで材料が回り込まない(写真-4参照)。これらを改善するためには、製造過程において加熱・保温する装置が必要である。今回は打設時に型枠自体を加熱することで材料の冷却を軽減するように改善した。

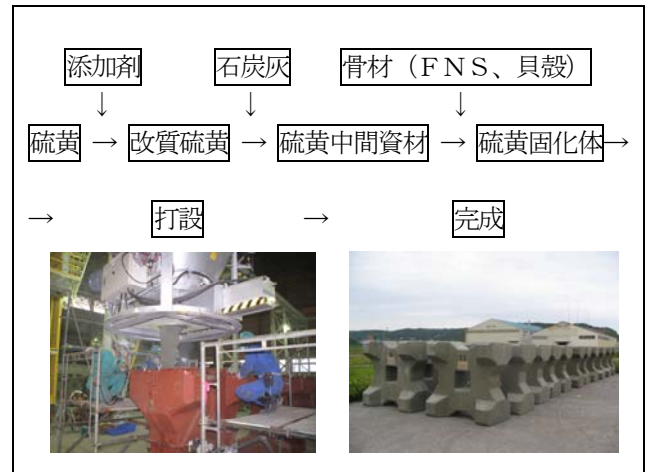


図-1 硫黄固化体の製造方法



写真-1 打設



写真-2 脱型



写真-3 ひび割れ



写真-4

表-2 硫黄固化体の単位量

硫黄固化体	単位量 (kg/m3)			
	改質硫黄	石炭灰	スラグ	貝殻
フェロニッケルスラグ硫黄固化体	580	291	1,619	-
ホタテ・ホッキ貝殻硫黄固化体	536	269	-	1,495

表-1 硫黄固化体の配合率

硫黄固化体	配合率 (%)			
	改質硫黄	石炭灰	スラグ	貝殻
フェロニッケルスラグ硫黄固化体	23.3	11.7	65	-
ホタテ・ホッキ貝殻硫黄固化体	23.3	11.7	-	65

表-3 硫黄固化体の強度

硫黄固化体	密度	重量	圧縮強度
	g/cm3	kg/基	N/mm2
フェロニッケルスラグ硫黄固化体	2.49	3,287	50
ホタテ・ホッキ貝殻硫黄固化体	2.30	3,036	25

(4) 硫黄固化体に用いた材料について  
 使用した材料について、以下の(a)~(d)に示す。

(a) ホタテ貝殻

ホタテガイは年間約52万トン<sup>2)</sup>生産され、貝殻はホタテガイ重量の約半分を占めるため26万t発生していると推定される。ホッキガイ(ウバガイ)は北海道で年間約6千t<sup>2)</sup>生産され、貝殻はホッキガイ重量の約半分を占めるため3千トン発生していると推定される。貝殻は、主に炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)で構成されており(約98%)、貝殻に特定の有害物質(HgやCd等)を蓄積することはない。今回の設置したブロックには、粒径3~10mmと25mmのものを使用した。

(b) FNS

FNSは、ニッケル鉱石からフェロニッケルを製錬採取する際に副産されるものであり、我が国における発生量は年間約260万トンである。FNSは、主にシリカ(SiO<sub>2</sub>)とマグネシア(MgO)で構成されており、粒子密度は3.0~3.1g/cm<sup>3</sup>程度あり、一般の骨材(2.6~2.7g/cm<sup>3</sup>)に比べ重い。今回の設置したブロックには、粒径5mm~20mmのものを使用した。現在、コンクリート用の骨材やケーソン中詰材として有効活用されている。

(c) 硫黄

我が国の硫黄生産量は、年間約200万トンであり、そのほとんどが石油会社が生産している。生産量の約半分が輸出されており、肥料等として使用されている。今回の設置したブロックには、純度99.9%以上のものを使用した。内需については、肥料等に使用されているが需要量の増加は見込めず有効活用の検討が必要となっている。

(d) 石炭灰

石炭灰は、石炭を燃焼時に発生するもので現在、コンクリート混和剤、コンクリート、土壌・地盤改良材等に有効活用されている。今回設置したブロックには、JIS A 6201:1999 フライアッシュII種品を使用した。

3. 調査方法

(1) 調査域

ブロックは、北海道の太平洋側胆振沿岸に位置する登別漁港東防波堤(写真-5)の被覆ブロックとして設置した。調査は、FNS硫黄固化体、ホタテ・ホッキ貝殻硫黄固化体(以下、貝殻硫黄固化体)の藻類着生効果を検証するため、比較対照用のコンクリートブロックと併せて、ブロック設置後のモニタリングを行った。藻類の着生には、光量、栄養塩類、付着基質の状態、流動環境、付着基質をめぐる他生物との競争などの因子が影響するが、今回の調査では水深帯の違いによる影響をみるため、A区(ブロック天端水深4.3m~7.9m)、B区(ブロック天端水深6.2m~10.0m)を設けた。ブロックは、図-2, 3示すように各ブロック7個/列×3列の計21個設置した。調査は被覆ブロックの天端、法面、法尻の3個/列



写真-5 調査位置(登別漁港東防波堤)

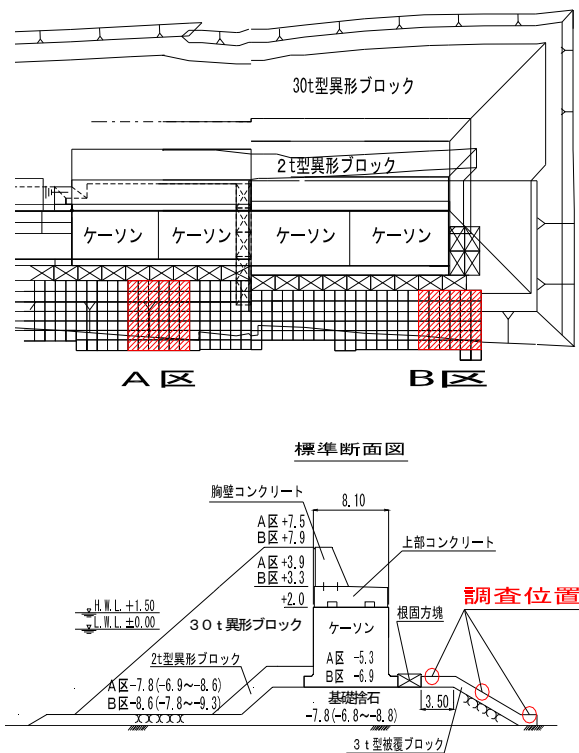


図-2 設置箇所

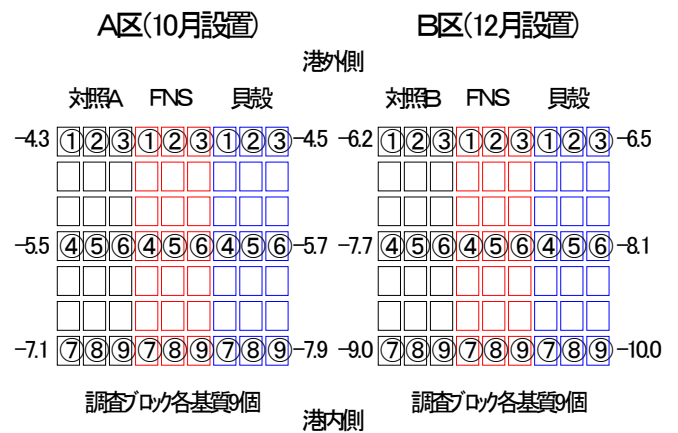


図-3 調査位置



×3個の計9個とした。ブロック設置時期、調査履歴及び調査内容を、表-4に示す。藻類調査は、調査対照ブロック毎（各基質9個）に50cm×50cmの方形枠を設置し、潜水土により植物（海藻類）、被度%（葉体を付着基盤に投影した時に、それが覆う面積の割合のことで植物繁茂の程度を表す指標を言う）、出現個体数について目視観察及び水中撮影を行った。試料採取は、各基質の天端、法面、法尻から任意の1箇所について選定し（各基質3箇所）、50cm×50cmの方形枠で採取された海藻類の種の同定、計数を行った。なお、コンブについては個体毎に葉長、葉幅、湿重量を測定し、肥大度（単位面積あたりの湿重量）を算出した。

#### 4. 結果と考察

##### (1) 被度

2月、7月調査における目視観察の結果を調査毎に被度で表したものを図-4、5に示す。図-4より2月調査をみると、12月に設置したB区は、各基質とも珪藻綱が卓越している。10月に設置したA区は、各基質とも珪藻綱は消失し緑藻綱、褐藻綱に生物相が変化している。図-5より7月調査を見ると、B区は各基質とも珪藻綱が消失し緑藻綱、褐藻綱に変化している。また、天然岩礁では緑藻綱、褐藻綱に加え、アカバ、無節サンゴモなどの紅藻綱の被度が高くなっていた。以上より、FNS、貝殻硫黄固化体の藻類着生状況は、対照ブロックと比較して差がないことが明らかとなった。しかし、天然の岩礁と比較すると出現した藻類の種類数が少なく遷移過程の初期であることがわかった。

硫黄は中性であるためアルカリ性の対照ブロックと比較して、藻類の入植が早いものと予想していたが、今回の調査結果では基質による違いはみられなかった。理由の一つとして、対照ブロックが製作後の仮置期間が長く風雨にさらされたため、コンクリート表面のアルカリ分が抜け、藻類の入植において硫黄固化体と差がなくなったものと考えられる。

A区について、藻類は凸部に多く着生していた。水深が浅い部分では、平面部にも着生が多くみられたが、水深が深くなるにつれ平面部の着生は現象し、凸部の中の角部、縁辺部に残っていた。これは、隅各部において流れに乱れが生じ局所的に対流が起こる。このため、隅各部は浮泥が堆積しにくい。また平面部は、浮泥が堆積しやすく、孢子体のときはごく少量の浮泥でも生長が阻害されるため生残率が低下するものと考えられる<sup>3)</sup>。よって、水深が深くなればなるほど、平面部には浮泥が堆積しやすくなり、隅各部は比較的堆積しにくいいため、藻類の生残率が高くなるものと考えられる。また、B区はA区に比べ水深が深く、浮泥が堆積しにくいいため、藻類の着生はほとんどみられなかった。

表-4 調査履歴

回数	調査時期	防波堤施工後経過月数		備考
		A区	B区	
	平成19年10月	0年0ヶ月		A区設置
	平成19年12月	0年2ヶ月	0年0ヶ月	B区設置
第1回	平成20年2月	0年4ヶ月	0年2ヶ月	藻場調査
第2回	平成20年7月	0年9ヶ月	0年7ヶ月	藻場調査・試料採取

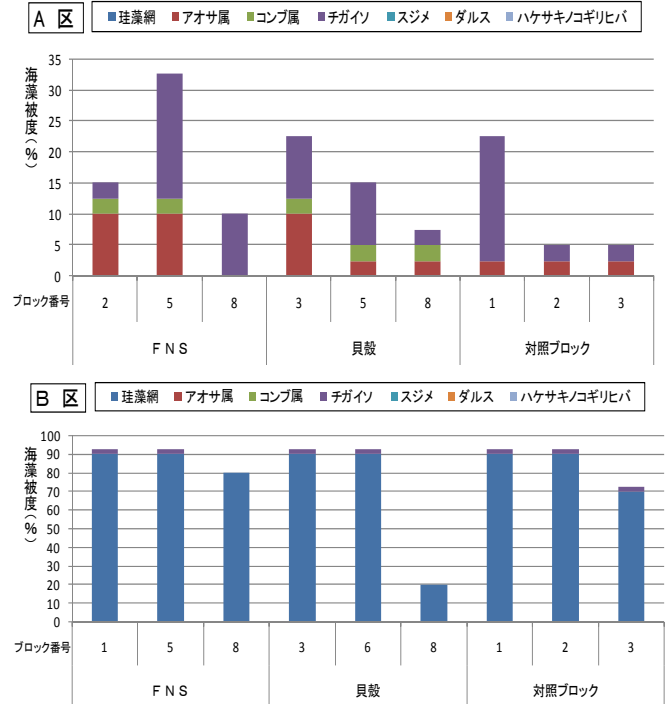


図-4 平成20年度2月調査時の被度 (%)

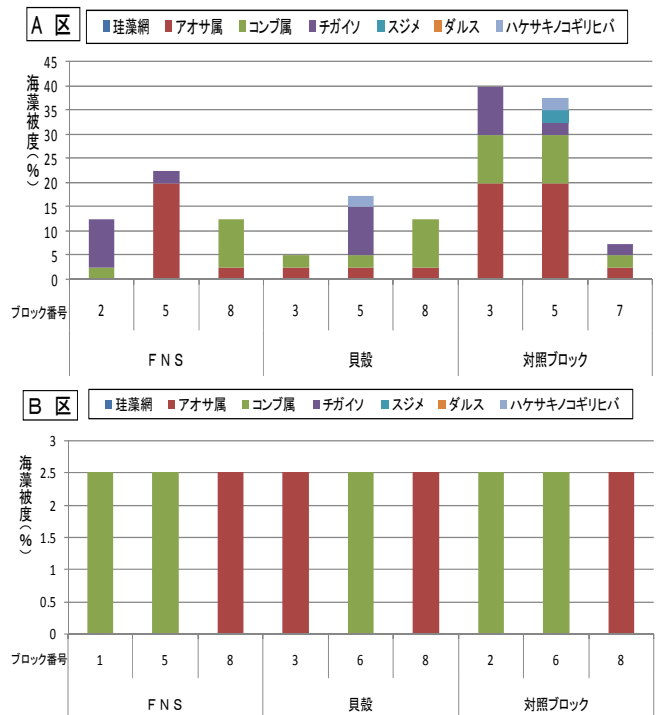


図-5 平成20年度7月調査時の被度 (%)

(2) 現存量

7月調査時における各調査区地点別の湿重量を図-6と図-7に示す。A区における調査ブロック別の湿重量は179.2~1,272.4g/m<sup>2</sup>の範囲にあり、各基質の平均湿重量はFNS硫黄固化体で668.7g/m<sup>2</sup>、貝殻硫黄固化体で748.7g/m<sup>2</sup>、対照ブロックで594.0g/m<sup>2</sup>であった。現存量に多少の差はあるが、これはサンプル採取時の誤差によるものである。よってFNS、貝殻硫黄固化体は対照ブロックと比較して現存量に差がないと言える。B区における調査ブロック別の湿重量は、0.8~51.6g/m<sup>2</sup>の範囲にあり各基質の平均湿重量は、FNS硫黄固化体で1.1g/m<sup>2</sup>、貝殻硫黄固化体で4.4g/m<sup>2</sup>、対照ブロックで19.3g/m<sup>2</sup>と各基質とも少ない結果であった。A区と比較してB区は水深が深く浮泥が堆積しているため海藻の着生量が少なかった。

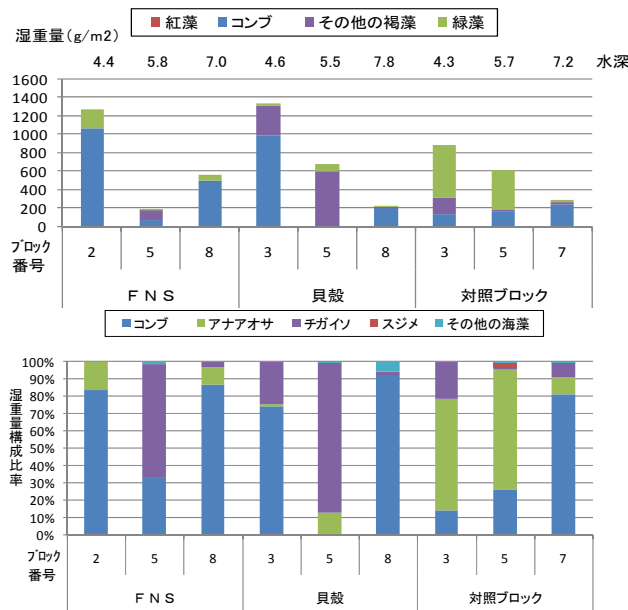


図-6 地点別の湿重量【A区】

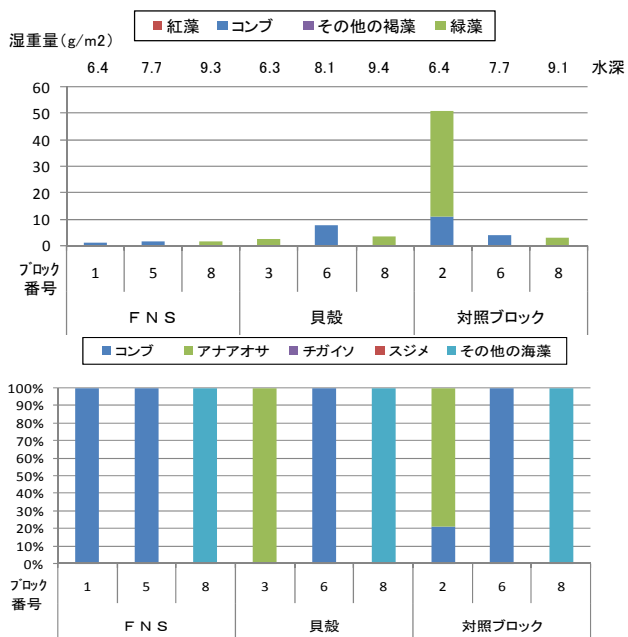


図-7 地点別の湿重量【B区】

(3) コンブ類

A区及びB区には、ミツイシコンブが出現した。各基質別の湿重量をみると、A区ではFNS硫黄固化体(3基平均) 534.8g/m<sup>2</sup>、貝殻硫黄固化体(3基平均) 400.4g/m<sup>2</sup>、対照ブロック(3基平均) 172.9g/m<sup>2</sup>の順で多かった。B区では、対照ブロック(3基平均) 4.8g/m<sup>2</sup>、貝殻硫黄固化体(3基平均) 2.5g/m<sup>2</sup>、FNS硫黄固化体(3基平均) 0.7g/m<sup>2</sup>の順で多かった。

A区のミツイシコンブは、葉長3.4~195.5cm(平均43.5cm)、葉幅0.6~8.3cm(平均2.6cm)、葉体湿重量0.1~99.3g(平均10.9g)、肥大度6~163mg/cm<sup>2</sup>(平均60mg/cm<sup>2</sup>)であった。また、B区のミツイシコンブは、葉長2.3~55.2cm(平均8.8cm)、葉幅0.5~1.9cm(平均1.1cm)、葉体湿重量0.1~1.1g(平均0.4g)、肥大度4~83mg/cm<sup>2</sup>(平均55mg/cm<sup>2</sup>)であった。計測を行った各葉体には、ウニ等の動物による目立った摂餌痕は見られなかった。葉長と葉幅について、A区では水深の浅い箇所のほうが大きい傾向であり、B区でも同様水深に浅い箇所で大い傾向であった。水深のもっとも深い箇所ではミツイシコンブの確認は出来なかった。

基質及びブロック別の各地点で測定したミツイシコンブの個体毎の湿重量、肥大度を図-8と図-9に示す。

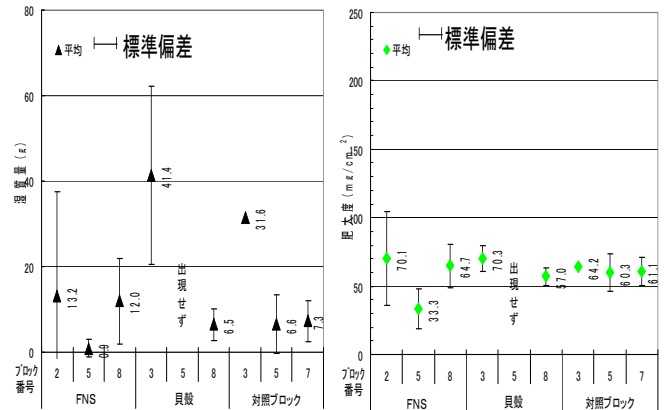


図-8 ミツイシコンブの湿重量・肥大度【A区】

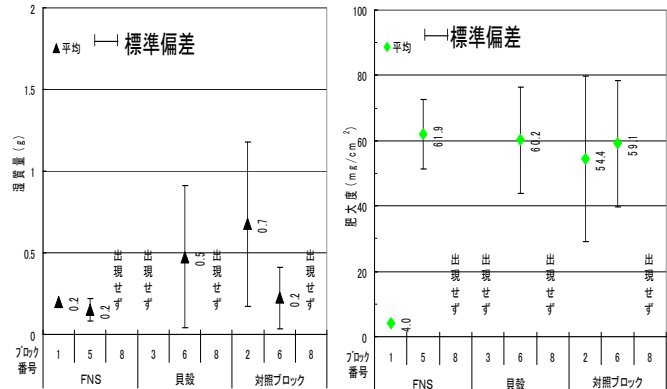


図-9 ミツイシコンブの湿重量・肥大度【B区】

(4) 浮泥

調査箇所において、浮泥の堆積が見られた。A区及びB区の浮泥堆積状況を図-10に示す。A区については、法尻の水深約7mに設置したブロックを中心に微量の浮泥が点在し堆積が見られた。B区については、A区と比較すると堆積厚が多い傾向が見られた。水深約6m及び水深約9mに設置したブロックの堆積厚は、約5mm~10mmであったのに対し、水深約8mに設置したブロックの一部では、20~30mmの堆積厚があった。

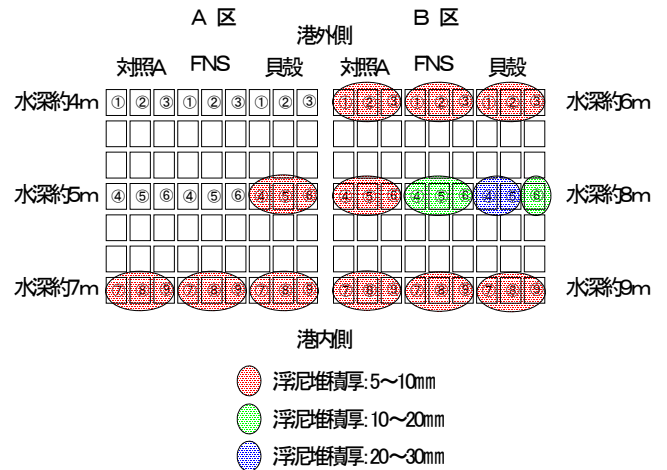


図-10 浮泥堆積図

5. まとめ

FNS、貝殻硫黄固化体の藻類着生状況は、对照ブロックと比較して差が無いことが明らかとなった。

A区の優占種は、緑藻綱のアナオサ、褐藻綱のミツイシコンブ、チガイソであり、紅藻綱の着生はほとんど確認されなかった。天然藻場では、紅藻綱の着生があり種類数が多い。今後は紅藻綱の着生が増えることが予想され、生物相の変化について観察し、着生基質として天然の岩礁と差があるかどうか確認する必要がある。

水深が浅いところでは凸部全体に海藻が着生している。水深が深くにつれて隅各部に海藻が残って居る状態である。また、B区については、ほとんど藻類の着生は見られなかった。水深6m以深では、浮泥の堆積が確認された。このため、藻類の着生効果が低く、また着生できた藻類については、光合成を阻害され枯死する原因となる。今後は、水深の違いによる浮泥の堆積状況について調査する必要がある。

参考文献

- 1) 濱田秀則・堀井秀之・審良善和(2006)：数種類の骨材を用いた硫黄固化体の材料物性, 港湾空港技術研究所試料No. 1129.
- 2) 水産庁:水産統計資料(2007)
- 3) 井伊明ほか：浮泥による光りの減衰がワカメの生育に及ぼす影響 兵庫県水産試験場報告