

## 鉄鋼スラグを出発原料に用いる陰イオン交換体の調製について

村山 憲弘\* 芝田 隼次\*\*

### Preparation of anion exchanger using iron and steel slag as a raw material

Norihiro MURAYAMA and Junji SHIBATA

#### 1. はじめに

筆者らの研究室では、様々な固体状、液状の廃棄物や副産物に対して、有価物回収、再資源化、無害化を目的とする処理プロセスの開発を行っている。研究テーマの一端として、大量に発生する副産物や廃棄物を出発原料に用いて、付加価値の高い粉体材料を製造する方法を検討している。たとえば、製鉄所から副生する鉄鋼スラグや石炭火力発電所から燃焼残渣として発生する石炭飛灰をはじめ、各種スラッジの焼却灰、粉殻灰、アルミドロス、ダストなどが関連研究分野での対象物である<sup>(1)</sup>。これらを原料に用いて、ゼオライト様物質と呼ばれる金属酸化物やハイドラタルサイト様化合物と呼ばれる金属水酸化物のような触媒能、吸着能、イオン交換能を持つ機能性無機材料、いわば「人工鉱物」を創製する研究を行っている。

人工鉱物の創製という手段によって副産物や廃棄物の有効利用を試みるという目的以外にも、高価な機能性材料の製造コストを抑制できる可能性を見出すことができる。コストの問題に起因して解決できない環境浄化分野の課題として、水溶液中のホウ素やフッ素の除去をあげることができる。平成13年の水質汚濁防止法の改正により、一律排水基準としてホウ素：10ppm以下、フッ素：8 ppm以下という厳しい値が設定された。基準設定当初は、穏やかな暫定排水基準（ホウ素：25～500ppm以下、フッ素：12～50ppm以下、業種によって基準が異なる）が併用された。一定期間後に一律排水基準へ移行する計画であったが、技術的、

経済的な問題がクリアできず、いくつかの業種で一律基準への移行は困難となっている。移行時期を延期して暫定排水基準が適用されている業種が未だ残されており、依然として効率の良い安価な処理技術の開発が求められている。

このような状況に鑑みて、ドロマイトなどの安価な天然資源からコンクリートスラッジや廃アスベストなどの廃棄物に至るまで、様々な原料から陰イオン除去材を合成する方法が提案されている。概して、水溶液中の陰イオンを除去する能力を持つ無機化合物を主成分とする材料をできる限り安価に製造し、上述のホウ酸イオンやフッ化物イオン、ヒ素やクロムなどの有害陰イオン種の除去に適用するという考え方に基づくものである。

本稿では、副産物や廃棄物の有効利用を目的とした人工鉱物の創製と環境浄化分野での利用について、著者の考え方と最近の研究例を簡単に紹介したい。

#### 2. 大量に排出される副産物の有効利用について

鉄鋼スラグの処理に関わる状況が厳しくなる昨今、これらの更なる有効利用が求められている。福島原発事故を発端に、電力に占める火力発電の割合が増加している。燃料コストの増加や二酸化炭素の排出量の問題と同時に、発生量の増加が見込まれる石炭飛灰についても似たような事情が存在するのかもしれない。このような大量に発生する副産物の処理として、基本的には既存の有効利用分野を最大限確保すべきであろう。たとえば鉄鋼スラグであれば、セメント用材、道路用材、土木工事および港湾工事用材、コンクリート用骨材などとして、鉄鋼スラグをそのまま、あるいは簡単な物理的処理を施すのみで利用するのが合理的で

原稿受付 平成26年9月26日

\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 准教授

\*\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

ある。石炭飛灰についても同様であろう。

しかしながら、アベノミクスが関係するかは別として、公共工事への依存度が高いままの状況が決して好ましいわけではない。モノによっては副産物や廃棄物の化学組成が様々な理由で変動する傾向にあるものが存在し、既存の利用分野での受け入れ基準をクリアできない事例も見られるようだ。このように、それぞれの分野で多くの課題があり、副産物、廃棄物の種類や事業規模の大小に関わらず、新しい処理法や有効利用法の開発が求められている。

副産物や廃棄物に何らかの処理を加えて機能化させた製品を作る場合のキーポイントは、原料となる副産物や廃棄物の身の丈にあった「適当な価値」を製品に与えることであろう。もっと言えば、それ以上の価値であってはならないという表現が良いのかもしれない。適当な価値を持つ製品とは、副産物や廃棄物の性質や発生量（または適用する再資源化方法によって処理すべき量）、発生状況を考慮して、それらに見合った性能と生産量、なおかつ安全性を有するものである。換言すると、新たな副産物利用につながる、あるいは既存の廃棄物処理に取って代わるという意味での合理性を持つことを意味している。製品が有する適当な価値自体が、その時々状況によって変化する可能性があることも考慮せねばならない。もちろん、「適当な価値」を生み出すことはそう簡単ではないことは言うまでもない。関連研究では、この点を十分に考慮しながら研究を展開することが重要である。

### 3. 鉄鋼スラグを原料に用いる陰イオン交換体の創製

製鉄所では鉄鋼を製造する過程で大量の鉄鋼スラグが副生する。鉄鋼スラグを大別すると、高炉スラグと製鋼スラグに分けられる。鉄鋼スラグの成分を金属ごとに酸化物として表記すると、その主成分はCaOとSiO<sub>2</sub>であり、その他にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が含ま

れている。わが国の発生量は年間約3,800万t、世界規模では年間2.4~2.9億トンと見積もられている。前述のごとく、日本では主に公共工事の中で有効利用されている。昨今、公共工事の減少や建設資材リサイクル法に伴う他の副産物や廃棄物との競合などにより、鉄鋼スラグの需要と供給には不確定要素が多いのも現実である。鉄鋼スラグの新たな用途開発、再資源化に向けた技術開発は社会的関心が極めて高い。

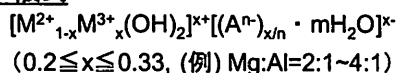
鉄鋼スラグの安定した需要が見込める新しい再資源化技術の開発の一端として、スラグを出発原料として層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide、以下LDH) を合成する研究が試みられている<sup>(2)-(6)</sup>。図1に示すように、LDHとは2価および3価金属イオンから構成される複水酸化物層が積層された無機化合物である。一般式は  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$  と表される。M<sup>2+</sup>およびM<sup>3+</sup>は、それぞれ2価および3価の金属イオン、A<sup>n-</sup>はn価の陰イオンである。たとえば、2価と3価金属イオンの組み合わせとしてMg-Al系、Ca-Al系のLDHは、それぞれハイドロタルサイト様化合物、ハイドロカルマイト様化合物と呼ばれる。ホスト層中のM<sup>2+</sup>の一部がM<sup>3+</sup>に置換されると見なすことができ、電気的なバランスからM<sup>3+</sup>の部分に正電荷が生じる。この正電荷によってLDHの層間に陰イオンが保持される。したがって、LDHは無機陰イオン交換体の一つである。付加価値の高い機能性材料として位置付けられ、水溶液中の陰イオンを回収・除去するための分離材料として用いることができる。

本技術の基本的な考え方は、LDHを構成する2価および3価金属イオンとしてスラグに含まれるMg、Ca、Alなどを適用することにある。鉄鋼スラグの有効利用技術という側面以外にも、概して製造コストが高いとされるLDHを安価に製造できる方法に繋がる可能性がある。筆者らとJFEミネラル(株)との共同研

#### 層状複水酸化物

Layered double hydroxide (LDH)  
ホスト層 : 0.48nm、層間隙 : 0.3nm

#### 一般式



#### 用途

陰イオン交換体、制酸剤、難燃剤

#### 合成法

水熱法、共沈法、etc

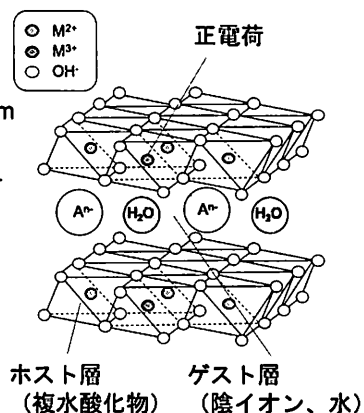


図1 層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide、LDH) の概要

究<sup>(4)-(6)</sup>にて、製鋼スラグ（以下、スラグと略記）からの LDH 合成と得られた LDH による有害陰イオン種の除去について検討を行ってきた。スラグを原料に用いて主に Ca-Al 系 LDH と Mg-Al 系 LDH が得られること、スラグ LDH を用いて水溶液中のヒ素やクロム、ホウ素などの陰イオン種を除去できることを明らかにしてきた。原稿の性質上、研究内容や成果の詳細な説明はできないので、それらの概要についてのみ以下で要約する。

#### 4. スラグ LDH の合成と陰イオン交換体としての利用

LDH 合成法の代表例として、「共沈法」と呼ばれる方法がある。簡単に言えば、2 価金属イオンと 3 価金属イオンの両方を含む水溶液を出発原料に用いて、適当なアルカリ条件下でそれぞれの金属イオンを同時に水酸化物として沈殿させることにより、固体生成物として LDH を得る方法である。本研究では、出発原料に用いる上記の水溶液として、スラグの酸浸出液を適用することがポイントである。浸出とは、ある固体（この場合はスラグ）に酸やアルカリなどの水溶液を接触させ、可溶成分を溶かし出す操作である。すなわち、LDH の構成成分である Mg や Ca、Al などをスラグから溶液中に酸溶解させ、それを LDH の原料とするための操作である。スラグの酸浸出条件や LDH の沈殿条件が生成物の物性に影響を及ぼす重要な因子である。一例をあげると、スラグの塩酸浸出液を用いて pH10 で沈殿生成させたものは粒子径が約 10-30  $\mu\text{m}$  の粉体であり、図 2 (a) に示すように Mg-Al 系 LDH を主成分とする物質であることがわかる。浸出液の化学組成や LDH 合成 pH を制御することにより、Ca-Al 系 LDH を生成させたり、両者の混合物を合成できることが明らかにされている。

LDH の陰イオン交換能を利用して、水溶液中の有害陰イオン種を除去することができる。陰イオン除去能が極めて高いという性質は、たとえば土壤中に含まれる有害陰イオン種が溶け出さないように固定化・不溶化する、いわゆる汚染土壌の処理に応用できる可能性を示唆している。ヒ素やクロム、セレンなどの有害物質は、水溶液中で酸素や水素と結合してオキソ酸イオンと呼ばれる陰イオン種を形成する。具体的には、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{HSeO}_3^-$  および  $\text{SeO}_3^{2-}$  などの形が考えられる。スラグ浸出液から得た LDH 生成物を用いて、水溶液中の Cr(VI)、B、As(III) および Se(IV) の吸着特性を調べた結果を図 3 に示す。いずれの吸着等温線も Langmuir 型と呼ばれる形状を示している。平衡濃度 400  $\text{mg}/\text{dm}^3$  以上では、それぞれの吸着量はほぼ一定値を示す。有害陰イオン種の飽和吸

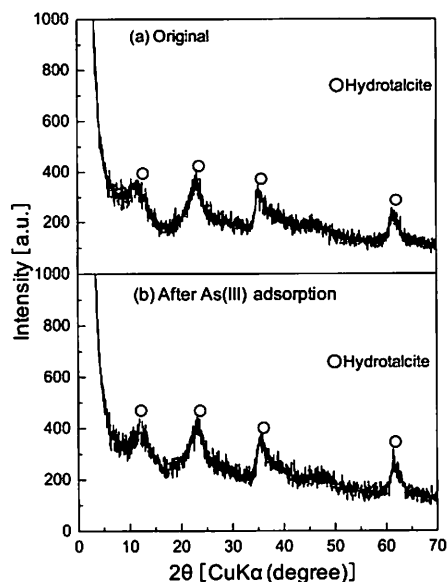


図 2 生成物の X 線回折パターン

着量は、As(III) > Se(IV) > Cr(VI) > B の順に大きい。約 50  $\text{mg}/\text{dm}^3$  以下の低濃度領域での吸着量は、Se(IV) > Cr(VI) > As(III) > B の順であった。As(III) 吸着後の LDH に対して結晶構造を調べた結果を図 2 (b) に示す。As 吸着前 (図 2 (a)) の XRD パターンとほとんど同じであり、As 吸着に伴う LDH 結晶構造の変化は見られない。難溶性の As 化合物の新たな生成は認められない。XRD の結果によれば、水溶液中の As(III) は主として LDH 層間の陰イオン交換反応によって除去されると考えられる (図 3 右のイメージ図参照、A : LDH に元々含まれている陰イオン、A' は取り込まれた陰イオン)。実験データの詳細な解説は割愛するが、数多くの実験データに基づく研究結果から、Cr(VI) や As(III)、Se(IV) を数十 ppm 含む希薄水溶液からこれらを効率よく除去できる可能性が明らかにされている。

#### 5. おわりに

本研究では、スラグを出発原料に用いて LDH を調製する方法と、それらを用いてヒ素やクロムなどの有害陰イオン種を除去・固定化する方法を開発することが目的である。一連の研究結果によれば、一長一短はあるものの、他の金属酸化物系、金属水酸化物系の除去剤と比較してスラグ LDH の除去性能は比較的優れていると評価している。もちろん、すべてのスラグを LDH に転換することは現実的ではなく、スラグ LDH 粉体のままでは利用しにくい状態であることも明白である。言い換えると、本技術の実用化にはスラグ LDH の特性を活かした利用形態 (たとえば、スラグ

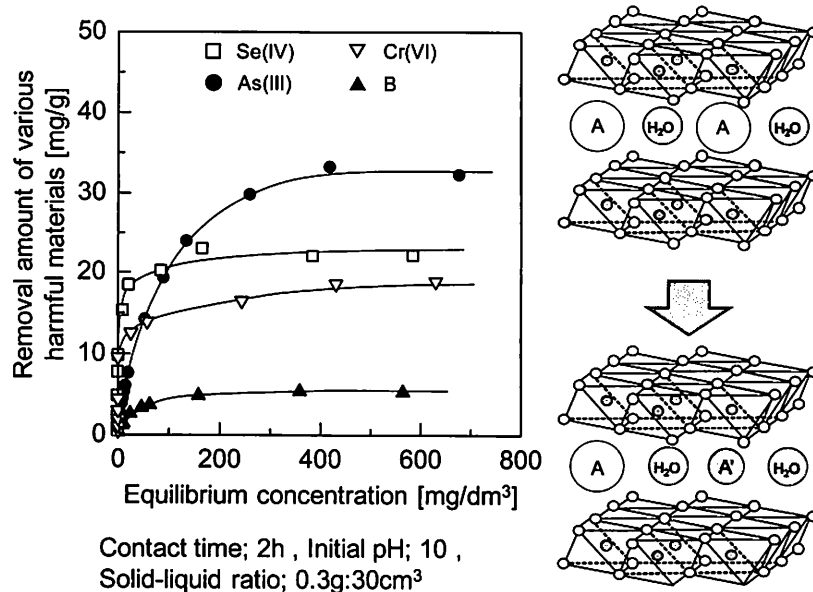


図3 陰イオン種の吸着等温線

固化体の表面をLDHで改質した機能性を有する土木資材などを開発する必要があることを意味している。今後の研究展開のキーポイントとして、以下に示すことを考えている。

- ①多量のスラグ消費に繋がる用途、たとえば安価かつ簡便な方法が切望されている水質浄化や土壌汚染にスラグLDHが適用できるか？
- ②スラグ中に元来存在する微量な重金属をうまくコントロールをできるか？
- ③製鉄所のユーティリティー(用役：電気や工業用水、燃料、スチームなど、工場に必要なもの)は充実している。このようなコスト面で有利な状況下で、スラグ処理費とLDH製造コストとのバランスにおいて優位性が見いだせるか？
- ④スラグ保管現場への適用性、すなわちLDH合成のための粉碎操作や浸出操作などが保管現場で適用できるか？

これらがハードルの高い課題であることは想像に難くない。現在は、具体的な用途開発に向けた応用研究に移行する段階にある。共同研究先の技術評価を加味しながら、スラグLDHの実用化に繋がるレベルにまで研究を進展させたいと考えている。

#### 〈謝辞〉

本研究の一部は、平成25年度JST・A-STEP (FS探索タイプ) および文部科学省私立大学戦略的研究基

盤形成支援事業(平成24~28年度)の助成金によって行われた。ここに記して感謝の意を表す。

#### 参考文献

- (1) Balakrishnan et al.; Waste Materials - Catalytic Opportunities: An Overview of the Application of Large Scale Waste Materials as Resources for Catalytic Applications, *Green Chem.*, 13, pp.16-24 (2011)
- (2) Kuwahara et al.; A Novel Conversion Process for Waste Slag: Synthesis of a Hydrotalcite-Like Compound and Zeolite from Blast Furnace Slag and Evaluation of Adsorption Capacities, *J. Mater. Chem.*, 20, pp.5052-5062 (2010)
- (3) Wajima et al.; Synthesis of Hydrocalumite-like Adsorbent from Blast Furnace Slag using Alkali Fusion, *ISIJ Int.*, 51, pp.1179-1184 (2011)
- (4) 村山, 芝田, 宇田川ら: 製鋼スラグからの層状複水酸化物の合成と評価, *化学工学論文集*, 38, pp.176-182 (2012)
- (5) 村山, 芝田, 宇田川ら: 共沈法によるCa<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>混合溶液からの層状複水酸化物の合成とその有害陰イオン除去特性, *化学工学論文集*, 38, pp.234-241 (2012)
- (6) 村山憲弘, 芝田準次, 宇田川悦郎: 鉄鋼スラグを原料とする陰イオン除去剤の創製と環境浄化への適用, *資源・素材学会, 資源・素材2014*, 企画発表, p.36 (2014)