

鉄鋼スラグ由来陰イオン除去材の排水処理および汚染土壌処理への適用

村 山 憲 弘*

Application of anion removal agent derived from iron and steel slag to treatment of waste water and contaminated soil

Norihiro MURAYAMA

1. はじめに

様々な分野で発生する廃棄物や副産物のリサイクルや有効利用が求められている。筆者の研究対象は、主に無機系の廃棄物や副産物である。この場合、たとえば貴金属やレアメタルなどの有価物が含まれているような対象物と、回収すべき有価物は含まれないが莫大な量が発生する対象物とに大別できると考えている。後者の例として、鉄鋼製造過程で大量に副生する鉄鋼スラグ（高炉スラグや製鋼スラグ）があげられる。これらは、セメント用材、道路用材、土木工事用材、コンクリート用骨材などとして利用されている。公共事業に依存する割合が高く、潜在的な需要には不確定な要素が大きいのも現実である。このような背景から、安定した需要が見込める新しい再資源化技術の開発が望まれている。

当研究室では、鉄鋼スラグを原料に用いて層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide、LDH）を主成分とする陰イオン除去材（以下、スラグLDH）を非加熱条件で合成する方法⁽¹⁾や、スラグLDHによって水溶液中の有害陰イオンを除去する方法⁽²⁾を検討してきた。LDHとは2価と3価の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。M²⁺とM³⁺は、それぞれ2価と3価の金属イオン、Aⁿ⁻はn価の陰イオンである。2価と3価の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。LDHは無機陰イオン交換体の一つであり、付加価値の高い機能性材料である⁽³⁾。スラグLDH開発の基本的なコンセプトは、前報⁽⁴⁾ですでに解説している。

最近では、具体的にどのような分野でスラグLDHを用いるかを検討している。たとえば、ヒ素やホウ素、六価クロムといった水溶液中で陰イオン種を形成する有害物質の除去材としてスラグLDHを利用することができる。土壌に含まれる上述の有害陰イオンの固定化にも適用できる可能性がある。東京オリンピックの開催やリニア新幹線の開通を控えて関連する公共工事が計画される中、安価かつ簡便な方法で自然由来の土壌に含まれる有害イオンを除去・固定化する技術開発は、昨今注目を集めている。

現在、スラグの再資源化（スラグLDHの合成）と環境浄化（有害陰イオンを含む排水・汚染土壌の処理）の達成と、効率の良い有害陰イオンの処理プロセスの確立を目指した応用段階に位置する研究を行っている。単なる有害陰イオンの除去材の開発にとどまらず、有害陰イオンの除去・固定化プロセスの設計に重要な指針を与える鍵因子の把握を目指している。理工系の学生の皆さんが研究概要を理解できるように、前報⁽⁴⁾の続編に位置する解説記事をまとめた。

2. これまでの経緯と現在の検討事項

2009年より筆者らと大手鉄鋼メーカーとの共同研究にて、スラグからLDHを合成するための技術開発に着手した。初期の段階では、スラグからのLDH合成試験と得られたLDHによる有害陰イオン種の簡易除去試験を実施した。Ca-Al系LDHやMg-Al系LDHの粉体が得られること、スラグLDHを用いてヒ素や

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た^{(1),(2),(5)}。スラグLDHは陰イオン除去材として優れた性能を持っている反面、実用化に向けて検討すべき数多くの工学的課題が明確になった。現在は、スラグLDHの優位性を発揮できる具体的な利用方法を検討する段階に至っている。

前述のごとく、スラグLDHの有望な用途として、有害陰イオン種を含む排水・汚染土壌処理を考えている。この分野への適用を考える場合、単なる陰イオンの除去性能だけではなく、実際の操作条件や利用環境も十分に考慮することが重要である。本稿では、①有害陰イオンを保持したスラグLDHからの有害イオンの再溶出性、②カラム法と呼ばれる操作方法での有害陰イオンの除去特性について調べた最近の研究結果を紹介する。

有害陰イオンを除去した後のスラグLDHをどう処理すべきかは、工学的に重要な課題である。スラグLDHの中に取り込まれた有害陰イオンが再溶出しないように不溶化する方法について検討している。コストやエネルギーを考慮しつつ、いくつかの方法を試みている。一案として、有害イオンを取り込んだスラグLDHに対して加熱処理を行うことにより、スラグLDHと有害物質との間で固溶体を形成させて有害物質の不溶化を図る方法がある。具体的には、スラグLDH内のイオン種の再溶出量におよぼす熱処理温度および加熱時間の影響について検討を行っている。最終的には、有害陰イオンの希薄水溶液や汚染土壌に対して排水基準値や溶出基準値に適応できるような除去プロセスの確立を目指している。

自然由来の有害物を含む土壌処理の一つとして、「吸着層工法」が注目されている。対象となる土壌から溶出する有害イオンを下部に設置された吸着層に取り込むことにより、有害イオンの外部への拡散を防ぐ方法である(図1参照)。一方、我々の分野では、カラムとは円筒状の容器などを指す。カラム内にスラグLDHを充填し、その中に有害陰イオンを含む溶液が連続的に注入・排出される。カラム法を適用することにより、汚染土壌処理における有害物の吸着層を模倣した性能評価を行うことができる。さらには、有害陰イオンを除去した後のスラグLDHや不溶化処理されたスラグLDHをカラムに充填し、酸性雨を想定した溶出液を投入することにより、加速試験による有害陰イオン種の再溶出性などを評価することにも応用できる。このような目的で、カラム法による様々な連続除去・溶出試験を実施している。

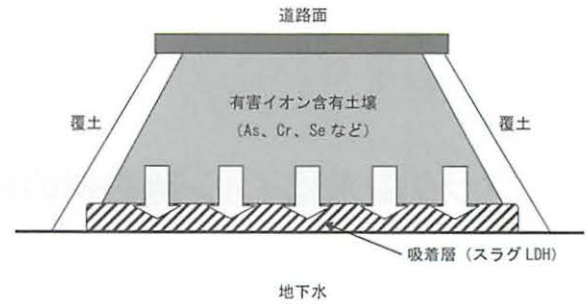


図1 吸着層工法の概要

3. 最近の研究結果について

3.1 有害陰イオンの再溶出性と加熱処理の効果

スラグLDHが取り込んだAs(III)やCr(VI)、BやFの不溶化について検討を行った。有害陰イオンを保持したスラグLDHに対して加熱処理を施し、有害物の再溶出性やLDHの構造安定性を調べた。紙面の都合上、有害陰イオンの不溶化メカニズムの考察は割愛し、実験結果を説明するだけにしておく。

既報⁽¹⁾に従って、2種類の製鋼スラグから合成されたスラグLDH(-2mm SUS slag、-0.15mm SUS slag: 粒径と組成が異なるスラグ粉砕物)を陰イオン除去材に用いた。As(III)およびCr(VI)の初期濃度をそれぞれ500および400mg/dm³(ppmと同じ)とし、NaOHを用いてpH10に調節した。固液比を0.3g:30cm³とし、縦型振盪機を用いて2h振盪した。固液分離後、As(III)およびCr(VI)の残留濃度を測定した。得られた固体残渣(有害陰イオンを取り込んだスラグLDH)を70℃で24h乾燥した(以下、乾燥物と記載)。一方、As(III)とCr(VI)を保持した乾燥物に対して100~700℃で1時間熱処理を行った。熱処理後のサンプルを蒸留水に加え(固液比0.3g:30cm³)、2hの縦型振盪による再溶出操作を行った。固液分離後、As(III)およびCr(VI)の溶出量を測定した。物質収支より、スラグLDHからの再溶出量を算出した。

種々のスラグLDHによるAs(III)、Cr(VI)の除去および再溶出を行った結果の例を図2に示す。(1)■は有害イオンの除去操作後の値、(2)●および(3)▲は再溶出操作前後での値である。実線(4)は再溶出操作時の物質収支を満たす線を示している。図中の等温線は、既報⁽²⁾から引用したものである。スラグLDHによる陰イオン種の再溶出が可逆的なイオン交換反応に基づくと仮定すれば、すなわち除去時と再溶出時の等温線が一致すれば、再溶出時の吸着量と残留濃度の点は等温線と実線(4)との交点となる。再溶出操作後のAs(III)の保持量は約25mg/gであり、等温線と(4)との交点から得られる量と比べて約25%高い値を示す。

再溶出されない形態で As(III) の一部がスラグ LDH 内に取り込まれたことを示している。一方、Cr(VI) 吸着量は上述の交点に近い所に位置しており、As(III) と比べて Cr(VI) は再溶出されやすいことがわかる。

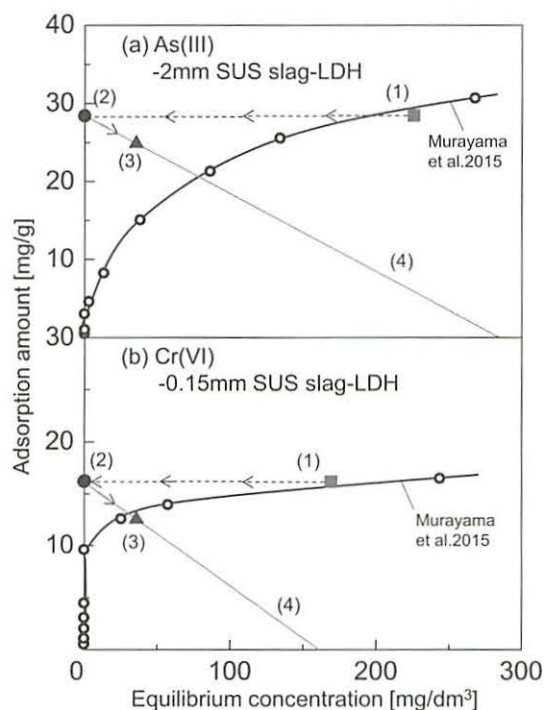


図2 スラグ LDH からの有害陰イオンの再溶出

熱処理サンプルからの Cr(VI) の再溶出率を図3に示す。ここでの再溶出率とは、スラグ LDH に保持されている Cr(VI) 量を100%として算出した値である。70°Cの熱処理では約15%の Cr(VI) が再溶出された。300°Cでの再溶出率は約6%まで減少しており、加熱処理による不溶化効果が確認できた。300°C以上の場合、再溶出率は大幅に増加した。過度な熱処理により LDH の結晶構造が崩壊することに起因すると考えられる。

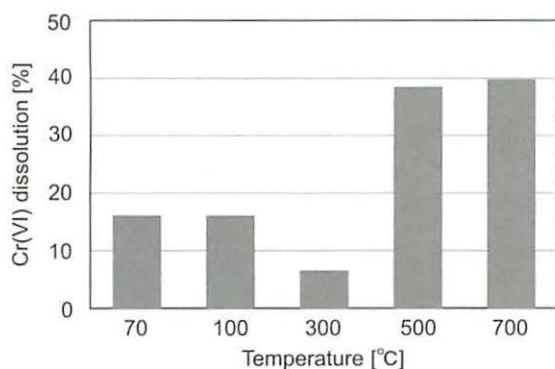


図3 Cr(VI) の不溶化におよぼす熱処理温度の影響

3.2 カラム法による有害陰イオンの連続除去

内径20mm のガラスカラムに -0.15mm SUS slag-LDH 0.3g (0.9cm³) とグラスウール1.0g の混合物 (LDH 含有充填物) を湿潤状態で充填した。充填物をカラム内で固定するために、その上部と下部にグラスウール1.0g を詰めた。試料溶液として43mg/dm³ (pH10) の Cr(VI) 水溶液を用いた。SV=9 (1h あたり、充填物体積の9倍の液を流入) でカラム塔頂から水溶液を通液し、フラクションコレクターで採取した溶出液の Cr(VI) 濃度を測定した。

-0.15mm SUS slag-LDH を充填したカラムを用いて Cr(VI) の連続除去を行った結果を図4に示す。縦軸の C/C_0 は、ある時点での濃度 C と初濃度 C_0 との比を表している。すなわち、 $C/C_0=1$ とはスラグ LDH に Cr(VI) が捕捉されず、そのまま Cr(VI) が通過することを意味している。溶出液濃度0.5mg/dm³を基準値 (破過点: Cr(VI) が漏れ始めたと見なす点) とすると、通液量38cm³で破過点に到達することがわかる。この点を基準にすると、スラグ LDH の体積に対して約42倍の Cr(VI) 溶液を処理できると計算される。既報⁽²⁾によれば、Cr(VI) の最大除去量は約18mg/g である。図積分により求めた破過点までの除去量を考えると、最大除去量に対する割合は約28%であると見積もられる。

図に示していないが、初期濃度50mg/dm³の B 溶液の場合、LDH 生成物1g (3cm³) 当たり約50cm³の B 溶液を通液処理できることがわかった。

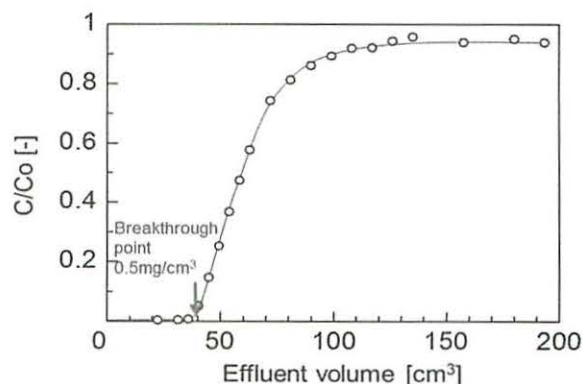


図4 カラム法による Cr(VI) の連続除去

4. まとめ

鉄鋼スラグの有効利用に関する研究について、研究の経緯と最近の研究結果を簡単に紹介した。鉄鋼スラグの有効利用は、俗に「永遠の課題」とも言われている。画期的な研究成果がなかなか得られないことを痛感している。研究スタッフや学生とともに、日夜検討

を重ねてゆく所存である。

<謝辞>

本研究の一部は、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）および関西大学・若手研究者育成経費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。引き続き、科学研究費補助金・基盤研究(C) (17K00630、平成29～31年度・予定)にて関連研究が行われている。

<参考文献>

- (1) 村山憲弘, 前川育央, 後裕之, 芝田隼次, 宇田川悦郎: 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, (3), 176-182 (2012)
- (2) N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, K. Moriyama, J. Shibata, E. Udagawa: Removal

of dilute toxic anions in aqueous solution using layered double hydroxide synthesized from steelmaking slag, Resources Processing, 62, (1), 24-29 (2015)

- (3) N. Murayama, D. Sakamoto, J. Shibata, M. Valix: Removal of harmful anions in aqueous solution with various layered double hydroxides, Resources Processing, 60, (3), 131-137 (2013)
- (4) 村山憲弘, 芝田隼次: 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, 理工学と技術, 21, 21-24 (2014)
- (5) 村山憲弘, 森山佳, 芝田隼次, 宇田川悦郎: 鉄鋼スラグを原料に用いる層状複水酸化物の製造プロセスについて, 環境資源工学, 63, (4), 111-119 (2016)