

スラグ等を利用した機能性イオン交換材料による Cs 浄化プロセス開発

大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学 教授 中平 敦

1. はじめに

鉄鋼スラグは、鉄鉱石から鋼を作り出す還元・精錬段階で、特定の成分が熔融・結合した副生成物であり産業廃棄物の一つである。鉄鋼スラグは、生成過程の違いにより高炉スラグと製鋼スラグに大別され、さらに高炉スラグは、冷却方法により徐冷スラグと水砕スラグの 2 種類に分類される、また、製鋼スラグには、転炉系スラグと電気炉系スラグがある。現在、鉄鋼スラグは年間約 3000~4000 万トンが生成し、大部分はセメント原料や道路の路盤材などとして再利用は進んでいるが、日本国内セメント需要は減少傾向にあり、再利用にむけて、新たな用途開発が求められている[1-2]。

また、2011 年 3 月の東北地震後の原子力発電所事故以降、放射性物質の除染が大きな課題である。本研究は放射性物質 (Cs や Sr 等) で低レベル汚染された水・土壌や下水焼却灰等の浄化、更には汚染水や土壌の減容化を目指して、スラグを原料として、さらに一部成分調整のためにスラグ以外の各種廃棄物 (廃ガラス、石炭灰、焼却灰等) を添加し、Cs 除去用イオン交換ナノ材料の合成と浄化システムの構築を進めるための研究開発を行なうことを目的とする。

イオン交換ナノ材料としては、各種ゼオライト、各種粘土鉱物、トバモライトやゾノトライトなどのカルシウムシリケートなど様々な無機材料がある[3-4]。なかでもマイクロ・ナノ細孔構造を有するゼオライトは、そのユニークな細孔構造に由来する吸着能、触媒能、イオン交換能、分子ふるい能といった優れた諸機能を持つ。これらの機能を利用することで、脱水剤、メタノールの油化、水質・土壌浄化など様々な分野に応用され、スラグの有効なリサイクルの一つであると考えられる。現在、天然ゼオライト等で除染が試みられているが、除染後にこれらの 2 次処理・廃棄等が大量に必要であり、より高い除去能を持つ高機能材料による 2 次廃棄物の減容化が必要である。また、実際の汚染状況は対象とする各環境において千差万別であり、特に Cs 以外に他の競合イオンや重金属イオン等が存在する為、多様なイオン種を除去可能で且つ汎用的に利用でき且つ放射性物質除去能を持つ多様なイオン交換ナノ材料の選択肢を持つ事が望ましい。具体的には、本研究では、高炉水砕スラグを原料として、静置水熱合成法を用いた A 型ゼオライト (LTA 型) および Y 型ゼオ

ライト（FAU 型）への転化を試み、合成条件が生成相や微細組織、その他特性に及ぼす影響を評価し、合成したイオン交換ナノ材料を用いて非放射性 Cs などの模擬溶液を用いて浄化プロセスの開発を目指した材料科学的な基礎研究を行った。

2. 実験方法

2.1 前処理

高炉水砕スラグを 70 μm 以下になるようにアルミナ製乳鉢にて粉碎し、さらに酸化ジルコニウム製メディアを用いてボールミリング処理により 12~24 時間、粉碎処理を行った。メッシュスクリーンにて大きな塊を篩い分けし、得られた粉碎粉を原料用のスラグ粉末とした。粉碎スラグ粉末 40 g に 500 ml 蒸留水を入れ、攪拌しながら、硝酸溶液を添加し、pH 3 を維持するように、室温で 24h~72h と 50°C で加熱しながら各条件で酸処理を施した。

2.2 ゼオライトの水熱合成

シリコン源として水砕スラグおよび酸処理スラグ、さらにアルミニウム源としてアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2 , 関東化学社製)、Na 源として水酸化ナトリウム (NaOH , 和光純薬社製) をそれぞれ合成用の原料として用いた。スラグは塊をアルミナ製乳鉢による粉碎およびボールミリングによる粉碎を行った。スラグ粉末および各条件で酸処理したスラグ粉末をそれぞれ 0.5 g 秤量し、組成としては Si/Al 比が LTA 型の合成では 0.5~1 となるように NaAlO_2 を秤量した。一方、FAU 型の合成では、Si/Al 比が 2 ~ 2.5 となるように NaAlO_2 を秤量した。

秤量した原料は、水熱合成用テフロン製オートクレーブを用いて NaOH 水溶液中で攪拌混合した。その際、 NaOH 水溶液濃度を 1 ~ 2 mol/l の範囲で変化させた。混合後に、耐圧容器内に封入し、90°C、48 時間の条件で、静置水熱合成を行った。所定の時間が経過した後、得られた生成物をろ過し、脱イオン水にて十分に洗浄した。洗浄試料は 50°C にて 12 時間、乾燥させることで試料を得た。

2.3 評価

得られた試料に対して XRD による生成相の同定を行った。また、得られた試料の微細組織は SEM による組織観察を行い、さらにエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による組成分析も行った。得られた試料に対して、ガス吸脱着測定 (Belsort) にて比表面積 (BET) および吸着/脱着等温線を測定した。また、スラグから合成した一部の試料は、非放射性 Cs などの模擬溶液を準備して Cs に対するイオン交換能を評価した。Cs 標準溶液を用いて 10ppm の濃度の Cs 水溶液を作製した。それら溶液を 28ml に対して試料 0.5 g を加え、所定時間保持した。Cs 濃度は高周波誘導結合プラズマ (ICP) を光源とする発光分光分析法にて評価を

行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 EDS にてスラグ組成の分析

廃棄物中に Ca を含むとゼオライト合成が困難であり、他のカルシウムアルミノシリケート（例えば Laumontite など）の生成を引き起こす。そこで、酸処理にてスラグの処理を進めた。スラグ中の成分評価をエネルギー分散型 X 線分析（EDS）にて分析した結果、未処理スラグの中で Ca は約半分を占めていた。さらに、硝酸水溶液にてスラグ粉末を各条件で酸処理したところ、酸処理時間の増加に伴い徐々に溶出し、72 時間でおおよそ 98% 減少し、1.2% と大きく減少した。

3.2 A 型ゼオライト（LTA）の合成

図 1 に各条件で温度 95°C、48 時間で水熱合成により得た試料の XRD 結果を示す。未処理スラグを用いた場合では、ゼオライトは生成せず、カルシウムアルミノシリケート（Laumontite : $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}$ ）の生成が確認された。一方、酸処理したスラグからの合成では、いずれも LTA 型ゼオライトに帰属可能な回折ピークが確認され、LTA 型ゼオライト単一相の合成に成功した。これは、スラグ中の Ca が酸処理により除去されたため、カルシウム系化合物の生成が抑制され LTA 型ゼオライト単一が生成できたと考えられる。このように本スラグのように Ca 濃度の高い高炉スラグを用いる際には Ca を除去する酸処理といった前処理が必要と考えられる。また、図 2 に Si / Al = 0.5 の場合の SEM 観察結果をそれぞれ示す。水熱合成で得られた試料は、LTA 型ゼオライトの骨格構造に由来するキューブ状組織を有していた。

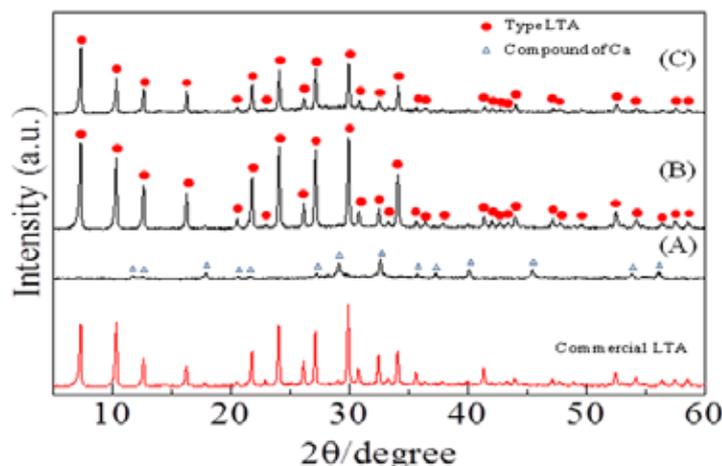


図 1 水熱処理により得られた生成物の XRD 回折結果：(A) 原料スラグ (B) 酸処理後の合成試料 (Si/Al = 0.5) (C) 酸処理後の合成試料 (Si/Al = 1.0)

3.3 Y型ゼオライト (FAU) の合成

図3に温度95°C、48時間、Si/Al = 2~2.5の条件で得られた試料のXRD結果を示す。すべての条件でFAU型ゼオライトに帰属可能なピークが確認されたが、熟成無しの場合には一部GIS型ゼオライト (NaP1型) に帰属可能な回折ピークが確認された。24時間の熟成時間で処理を施すことでGISの生成は抑制されGIS型のピークが消失した。特に、24時間の熟成時間で処理を施すことでSi/Al = 2、熟成時間24時間の条件でFAU型単一相の合成に成功した。得られたFAU型ゼオライトの比表面積測定を行ったところ、FAU単一相が得られた試料が最も比表面積が高く、市販品FAUと比較して85%程度の値を示した。これは、XRDにより概算したゼオライト転化率と非常にいい一致を示しており、原料として用いたスラグの約85%という、高い転化率でFAU型のゼオライトに転化することに成功したことを示唆している。

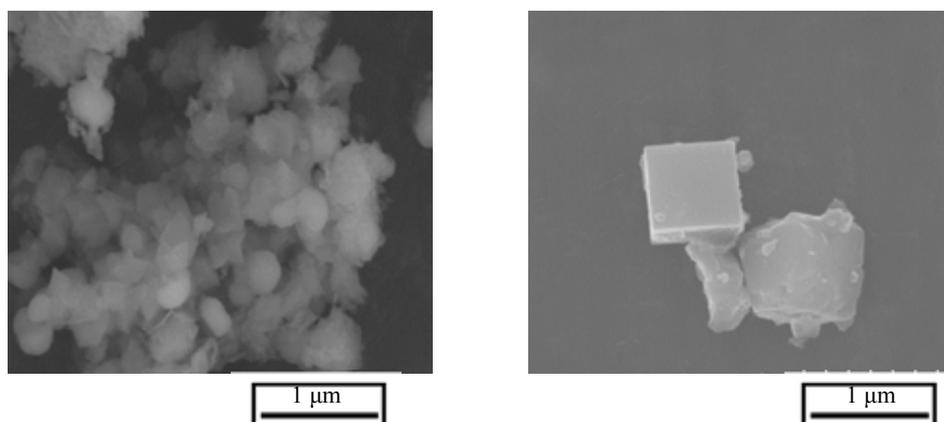


図2 水熱処理により得られた生成物のSEM観察結果: (A) 原料スラグ (B) 酸処理後の合成試料 (Si/Al = 0.5)

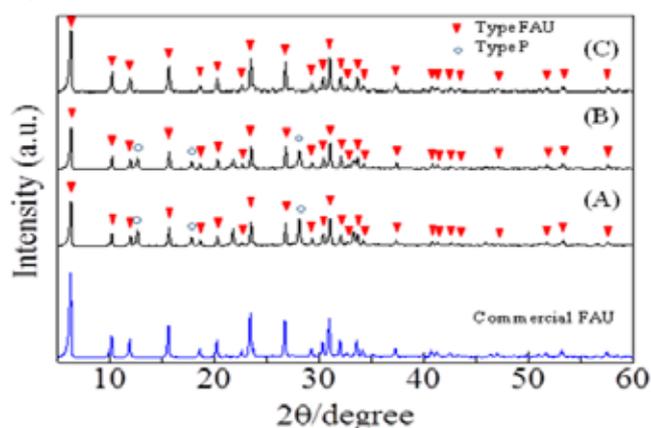


図3 酸処理後に水熱処理により得られた生成物のXRD回折結果: (A) 熟成無しで水熱合成した試料 (Si/Al = 2.0) (B) 熟成無しで水熱合成した試料 (Si/Al = 2.5) (C) 24時間の熟成有り水熱合成した試料 (Si/Al = 2.0)

3.4 ゼオライトによる Cs 除去試験

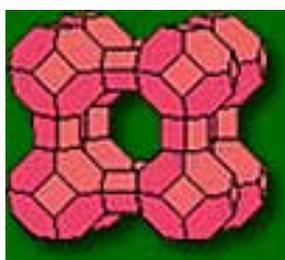
上記の実験で水熱合成した試料の中で、ほぼ A 型ゼオライト (LTA) 単一相の試料を用いて、Cs イオン除去試験を行った。実験は 10ppm の非放射性 Cs 溶液を準備し、その Cs 溶液 28m l に対して 0.5 g 合成した試料を加え、24 時間、室温にて保持した。所定時間の保持の後に、メンブレンフィルターにてろ過し、固液分離した溶液を評価試料とした。それぞれの溶液は高周波誘導結合プラズマ(ICP)にて Cs 濃度の評価を行ったところ、市販品の LTA 試料は、非放射性 Cs を 80%程度除去した。一方、本実験でスラグから水熱合成した LTA 試料は、75%程度の除去能を示し、市販品と同等のイオン交換性能を示した。

4. まとめ

本研究において、Ca 成分の高い高炉水砕スラグを用いてゼオライト合成を行った。酸処理を施さないと Laumontite のようなカルシウムアルミノシリケートが生成し、ゼオライト合成は困難であった。そこでスラグ中の Ca 成分を酸処理、特に硝酸処理により Ca 除去し Ca 濃度を低減する処理を施すことにより、ゼオライト合成が容易となった。特に水熱合成の諸合成条件を最適化することにより、図 4 に示すような A 型ゼオライト (LTA 型) および Y 型ゼオライト (FAU 型) のそれぞれのほぼ単相材料が得られ、LTA 型および FAU 型ゼオライトへ転化させることに成功し、各実験結果から概算したゼオライトへの転化率も約 85%を示した。さらに、模擬的な非放射性 Cs 溶液を用いて合成した A 型ゼオライト (LTA 型) は市販品とほぼ同等の Cs 除去能を有していることが明らかとなった。本研究によりスラグを原料に用いてゼオライト転化の有用な成果が得られ、今後利材化に向けて重要な知見を得た。

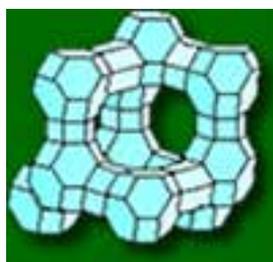
対象とするゼオライト

A型 (LTA)



細孔径: 0.41nm

Y型 (FAU)



細孔径: 0.74nm

図 4 スラグを水熱処理により得られた各種ゼオライト

参考文献

- [1] 鐵鋼スラグ協会: <http://www.slg.jp/>
- [2] 宮田康人, 佐藤義夫, 清水悟、製鋼スラグによる海域の底質改善、JFE 技報 (19), 1-5(2008).
- [3] 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社(2000)
- [4] 岡野 浩志、ゼオライトハニカム吸着体の応用例と今後の展望、ゼオライト 29(2), 37-42(2012).

謝辞

本研究は、財団法人 JFE21 世紀財団の 2013 年度技術研究助成「地球環境・地球温暖化防止技術研究」の助成により行ったものである。ここに謝意を表します。