

高炉スラグから製造した吸着材による効率的リン回収・再資源化技術の創出

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教 桑原 泰隆

1. 諸言

鉄鋼スラグは、鉄鉱石から鋼を作り出す還元・精錬過程で、母岩の鉱物成分や融剤として加えられる石灰石が溶融・結合してできる副生成物である。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水砕スラグと徐冷スラグに分類される。平成 26 年度における鉄鋼スラグの国内総生産量は 4000 万トン余にも及ぶ（高炉スラグ：2518 万トン、製鋼スラグ：1508 万トン）¹⁾。この生産量の多さからそのままでは処分場の確保に加え処理費用も嵩むため、古くからその有効利用法が模索されてきた。特徴的な化学組成や比重の高さから、現在その大部分はセメント・コンクリート、道路用路盤材、埋立て材など広く土木建築用材料として用いられている他、稲の育成に有効なケイ酸肥料（ケイカル剤）としても利用されている²⁾。しかしながら、近年鉄鋼スラグの国内生産量は微増傾向にあり、公共事業の縮小化、環境基準の厳格化などといった背景からも、新しい鉄鋼スラグの有効利用法の開発が求められている。

筆者はこれまでに、高炉スラグのユニークな化学組成に着目し、化学的な処理により付加価値の高い機能性無機材料へと変換するプロセスを開発している。例えば、高炉スラグをリン酸と水酸化ナトリウムで処理することにより、安価かつ簡便にハイドロキシアパタイトーゼオライト複合体へと変換することができる^{2,3)}。また、高炉スラグを塩酸と水酸化ナトリウムといった安価な化学試薬で処理することにより、一段階で層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide: LDH)に変換することができる^{4,5)}。最近の研究から、高炉スラグを原料に合成されたこれら機能性無機材料が、試薬から合成される既存材料の安価な代替物として利用できるだけでなく、特異な吸着特性を有することも明らかになってきた。中でも高炉スラグから合成された材料のいくつかは水中のリンに対して優れた吸着特性を示すことがわかってきた。

リンは『希少資源』と『環境負荷物質』という 2 つの側面を合わせ持っている。リンは地球上のすべての動植物の生命維持に欠かせない物質であるが、世界のリン鉱石資源は今後 90～130 年程度で枯渇する可能性があるとして予測されている⁶⁾。我が国は国内で使用するリン鉱石資源の全量を中国、米国、モロッコなどからの輸入に頼っており、リン鉱石の採掘がこのまま進めば、今後高品質なリン鉱石の確保が難しくなる可能性がある。一方で、環境中のリンは閉鎖性水域の富栄養化を引き起こし、環境破壊の原因ともなり得る。我が国においては、産業から排出される排水中のリン濃度は厳しく制限されているが、それでも水域に流出するリンは年間約 9 万トン（生活圏から排出される全リンのうちの約 13%）、下水汚泥などの廃棄物として出てくるリンは年間約 5 万トン（生活圏

から排出される全リンのうちの約7%)と見積もられ、下水道などの排水処理施設におけるリンの回収技術が重要であると考えられている⁷⁾。排水・下水中のリンを効率的に回収・再資源化できれば、水系の富栄養化を防止できるだけでなく、国内でのリンの循環を生み出し、究極的にはリン鉱石資源の海外依存度を低減することにも繋がると考えられる。

本研究課題では、高炉スラグから合成したCa系複合水酸化物(層状複水酸化物およびカルシウムシリケート水和物)を吸着材に用い、水中のリン酸イオン吸着へと応用した。リン吸着効率向上を目的とし、スラグからの変換プロセスの最適化を行うとともに、種々の条件下でのリン吸着実験を行い、様々な環境下での吸着材としての利用性を検証した⁸⁾。

2. 実験

2-1 高炉スラグを原料とした層状複水酸化物(slagLDH)の合成

高炉スラグを原料とした層状複水酸化物への変換は、①塩酸による溶解・金属成分の均一化、②アルカリ(水酸化ナトリウム)による金属成分の析出、③制御されたpHおよび温度条件下での結晶化を経るプロセスにより達成した。具体的には、高炉スラグ10gを200mLのHCl水溶液(3 mol/L)で溶解し、加熱後ろ過することにより、ゲル化した含水シリカと各種金属イオンが含まれる濾液とに分離した。各種金属イオンが含まれる濾液にNaOH水溶液(2 mol/L)を加えてpHを調整後、沈殿物をろ過、洗浄、乾燥を行うことでCa系層状複水酸化物(slagLDH)約6.2gを得た^{4,5)}。

2-2 高炉スラグを原料としたカルシウムシリケート水和物(slagCSH)の合成

高炉スラグを原料としたカルシウムシリケート水和物への変換も上記と同様のプロセスにより実施したが、その際シリカ成分の除去は行わなかった。具体的には、HCl水溶液(3 mol/L)200mLに高炉スラグ10gを加え、続いて溶解液にNaOH水溶液(2 mol/L)を加えてpHを調整後、沈殿物をろ過、洗浄、乾燥を行うことでカルシウムシリケート水和物(slagCSH)約11gを得た。図1に合成スキームを示す。

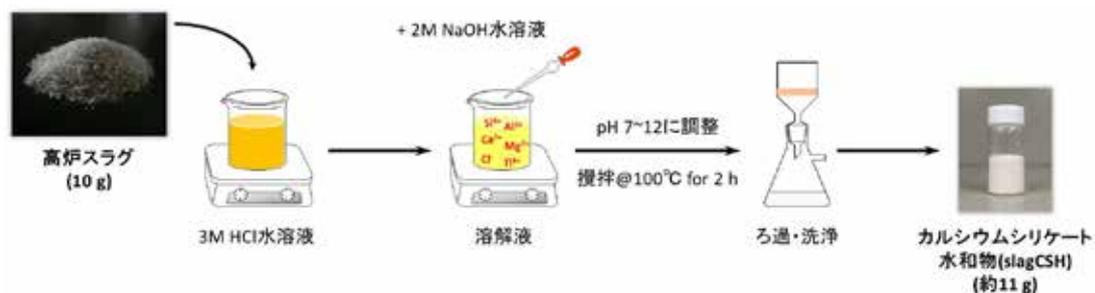


図1. 高炉スラグを原料としたカルシウムシリケート水和物(slagCSH)の合成スキーム

2-3 材料評価

合成した吸着材は X 線回折(XRD)を用いてその結晶構造を確認するとともに、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いてその表面形状を観察した。窒素吸着測定により得られた吸着等温線を BET(Brunauer-Emmett-Teller)法で解析することにより表面積を算出した。また、熱分析測定(TG)およびエネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いた化学分析を組み合わせることで化学組成を決定した。リン吸着後の試料についても同様に XRD, FE-SEM, EDX を用いた評価を行った。

2-4 リン吸着試験

リン吸着試験は恒温槽内でビーカーを容器に用いたバッチ式吸着試験により室温にて行った。リン水溶液は蒸留水に所定量の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を溶解させて調製し、HCl または NaOH 水溶液で初期 pH を調整した。調製したリン水溶液に吸着材を投入後、200 rpm の速さで攪拌した。所定の吸着時間の後、フィルターを用いて吸着材を除去し、水溶液中の残存リン酸イオン量を測定することでリン吸着量を定量した。水溶液中のリン酸イオンはモリブデン青法により呈色させた後、比色計（島津株式会社製 UV-2600 あるいは UVmini-1240）を用いて定量した。実プロセスにおける水処理条件を考慮し、吸着材投入量は 0.1~4.0 g/L、リン濃度は 15~250 ppm の範囲とした。

3. 実験結果および考察

3-1 高炉スラグを原料とした層状複水酸化物(slagLDH)の合成

高炉スラグからリン酸イオン吸着に優れた Ca 系層状複水酸化物を合成するため、はじめに合成条件の最適化を行った。溶液中での沈殿形成には、i) 沈殿形成時の pH、ii) 溶液温度、iii) 熟成時間、iv) 沈殿剤の種類、v) 濃度、が制御すべき重要な因子であると考えられるため、これらの因子が複合水酸化物の結晶構造や構造パラメータ（表面積、孔容積など）、化学組成に与える影響について詳細に検討した。

図 2 に高炉スラグから異なる pH 条件下で合成した Ca 系層状複水酸化物(slagLDH) の XRD パターンを示す。沈殿形成時の pH が 9.5 以上で層状化合物に特有の回折パターンが観測され、pH が 11.5 の時に最も結晶度が高くなった。XRD パターンから、合成された化合物は Ca-Al-Cl 系層状複水酸化物（ヒドロカルマイト： $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）であることが確認された。化学分析の結果、スラグ成分に由来するその他の金属元素（Mg, Fe, Mn, Ti など）も検出されたが、XRD パターンにはヒドロカルマイト相以外の結晶相が観察されなかったことから、これら元素は構造内に均一に分散して存在しているものと考えられる。また、FE-SEM により合成した層状化合物の表面形状を観察したところ、試薬から合成した純粋な Ca-Al-Cl 系層状複水酸化物に見られる平板状のモルフォロジーが観察され、このことから層状化合物の形成が確認された。

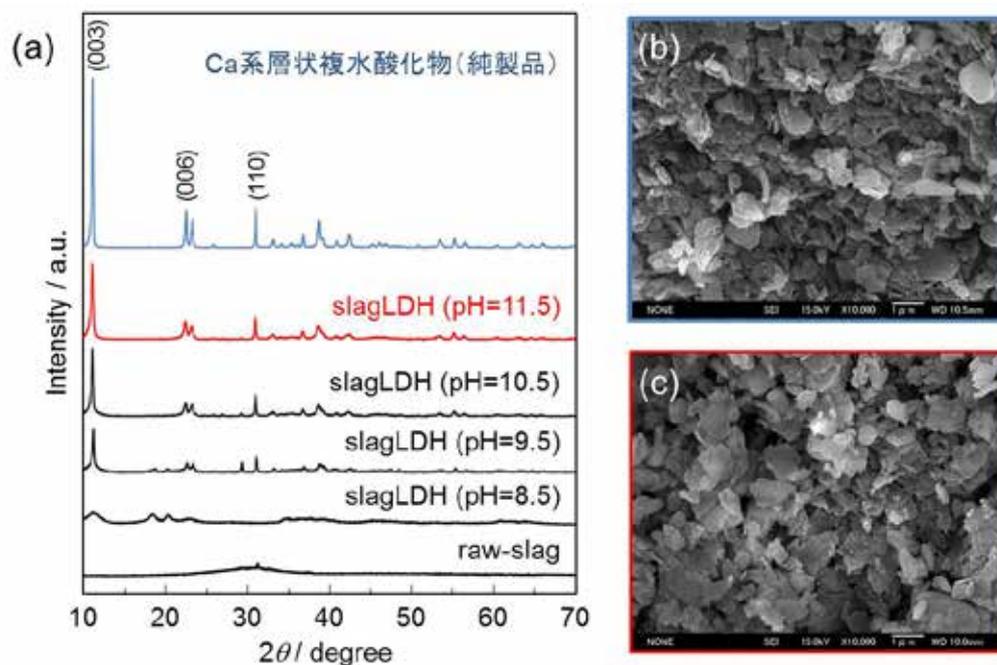


図 2. 高炉スラグから合成した Ca 系層状複水酸化物(slagLDH)の XRD パターン(a)と FE-SEM 像((b) Ca 系層状複水酸化物 (純製品)、(c) slagLDH (pH=11.5))

また、合成時の pH 以外にも様々な条件下での合成を実施し、合成条件の最適化を行ったところ、合成時の温度が高いほど、また熟成時間が長いほど結晶性の高い層状化合物が得られることが明らかになった。これは高温での熟成過程により層状化合物の積層構造が発達し、より結晶度の高い hidroカルマイト結晶が得られたためである。水酸化ナトリウム水溶液に代えてアンモニア水を沈殿凝集剤として利用することも検討したが、反応溶液を結晶化に必要な pH まで上昇させるには多量のアンモニア水が必要とされたことから NaOH の利用が適していると判断した。

3-2 高炉スラグを原料としたカルシウムシリケート水和物の合成

高炉スラグからカルシウムシリケート水和物を合成する際にも前記と同様の検討を行った。図 3 に高炉スラグから異なる pH 条件下で合成したカルシウムシリケート水和物(slagCSH)の XRD パターンを示す。

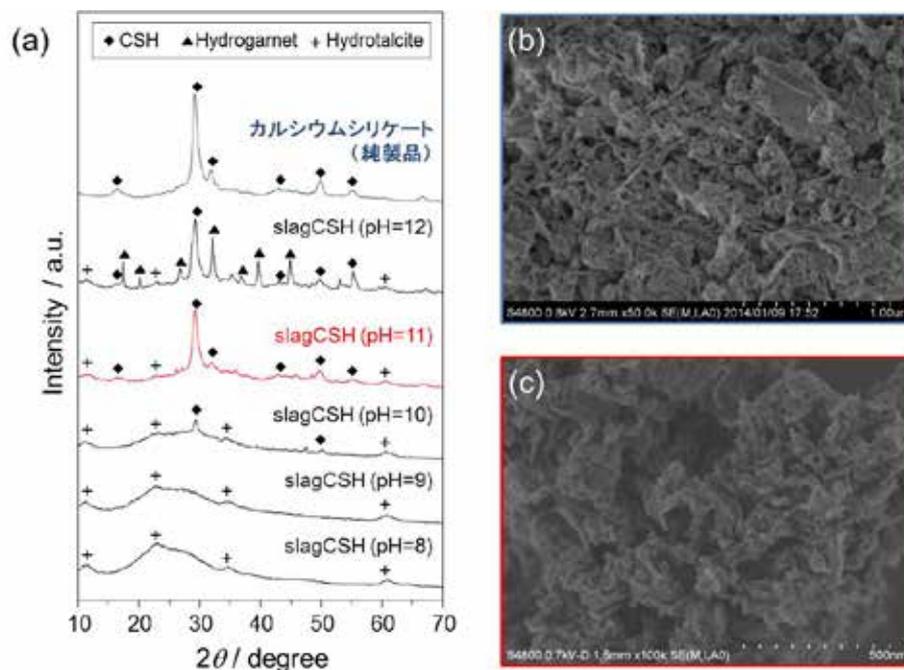


図 3. 高炉スラグから合成したカルシウムシリケート水和物(slagCSH)の XRD パターン(a) と FE-SEM 像((b) カルシウムシリケート水和物 (純製品)、(c) slagCSH (pH=11))

様々な条件での合成・検討の結果、100 °Cの合成温度と pH 11 の条件下で合成を行うことによって、Ca 含有量・結晶性が最も高いカルシウムシリケート水和物を得ることができた (図 3、表 1)。pH 12 の高アルカリ条件下で合成を行うと、より緻密な結晶相 (ハイドロガーネット相) が生じたり、表面積の低下を招く結果となった。FE-SEM により表面形状を観察したところ、試薬から合成した純粋なカルシウムシリケート水和物に見られる凸凹状のモルフォロジーが観察され、このことからカルシウムシリケート水和物($\text{CaSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)の形成が確認された。窒素吸脱着測定結果から求めた比表面積は $219 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、一般的に吸着材として利用されるフェームドシリカや活性アルミナなどと同程度の高い比表面積を有することがわかった。化学分析の結果、スラグ成分に由来するその他の金属元素 (Mg, Ti, Fe, Mn など) も検出された。XRD パターンには微量のハイドロタルサイト (Mg-Al 系層状複水酸化物) 相が確認されたことから、Mg は Al と結合してハイドロタルサイト相を形成しているものと考えられる。その他のスラグ成分由来元素はカルシウムシリケート構造内に均一に分散して存在していると考えられる。また、最適合成条件下でのスラグ成分のリサイクル率は 85% (金属ベース) となり、高炉スラグを原料にして比較的高いリサイクル効率でカルシウムシリケート吸着材を製造可能であることが実証された。

また、沈殿凝集剤として水酸化ナトリウム水溶液の代わりにアンモニア水を用いて同様の実験を行ったが、過剰量添加しても溶液 pH が十分に上昇せず、目的とするような

Ca を多く含む吸着材を得ることはできなかった。更に、沈殿物形成後の熟成時間を 0～48 時間と変化させ、吸着材の構造に与える影響についても検討したが、slagLDH 合成の時とは異なり、吸着材の構造に大きな変化は見られなかった。これは、カルシウムシリケート水酸化物が規則性の低いシリケートネットワーク構造から成り、特定の結晶構造を有さないためであると考えられる。

表 1. 様々な条件で高炉スラグから合成したカルシウムシリケート水和物の諸性質

吸着材		Ca/Si 比	スラグ 1 g 当たり生成量 (g)	スラグ成分 リサイクル率 (%)	表面積 (m ² /g)	リン酸イオン 吸着量 (P·mg/g)
合成 pH	合成温度					
pH 7	100 °C	0.08	0.66	52	330	-
pH 8	100 °C	0.11	0.73	55	272	-
pH 9	100 °C	0.22	0.76	59	246	-
pH 10	100 °C	0.42	0.87	67	216	-
pH 11	30 °C	0.45	0.90	66	182	18.2
pH 11	70 °C	0.92	1.08	80	153	45.2
pH 11	100 °C	0.97	1.09	85	219	53.1
pH 12	100 °C	1.09	1.15	87	135	-
高炉スラグ (原料)		1.24	-	-	8.1	0.7

3-3 リン吸着試験

高炉スラグから最適条件で合成した slagLDH および slagCSH を吸着材に用い、リン酸イオンが含まれるモデル溶液からのリン吸着試験を実施した。図 4 に、slagLDH および slagCSH を吸着材に用いた際のリン酸イオン吸着曲線を示す。いずれの吸着材も吸着開始後 2 時間程度で素早いリン吸着挙動を示した。24 時間吸着後のリン吸着量はそれぞれ 92 P·mg/g、53 P·mg/g に達し、原料である高炉スラグのリン吸着量(0.7 P·mg/g)の実に 70～130 倍近い吸着量を示した。いずれの吸着材の場合も、試薬から調製した純製品と比較するとそのリン吸着能は劣っていた。これは、吸着材中にスラグに由来する不純物元素 (Al, Mg, Ti, Fe, Mn など) が含まれ、吸着に重要な役割を果たす Ca 含有量が相対的に低下したことが原因であると考えられる。様々な条件での合成・検討の結果、いずれの吸着材においても、吸着材の構造パラメータ (表面積など) よりも、Ca 含有量が高いリン吸着能を実現する上で重要な因子であることが突き止められた (表 1)。

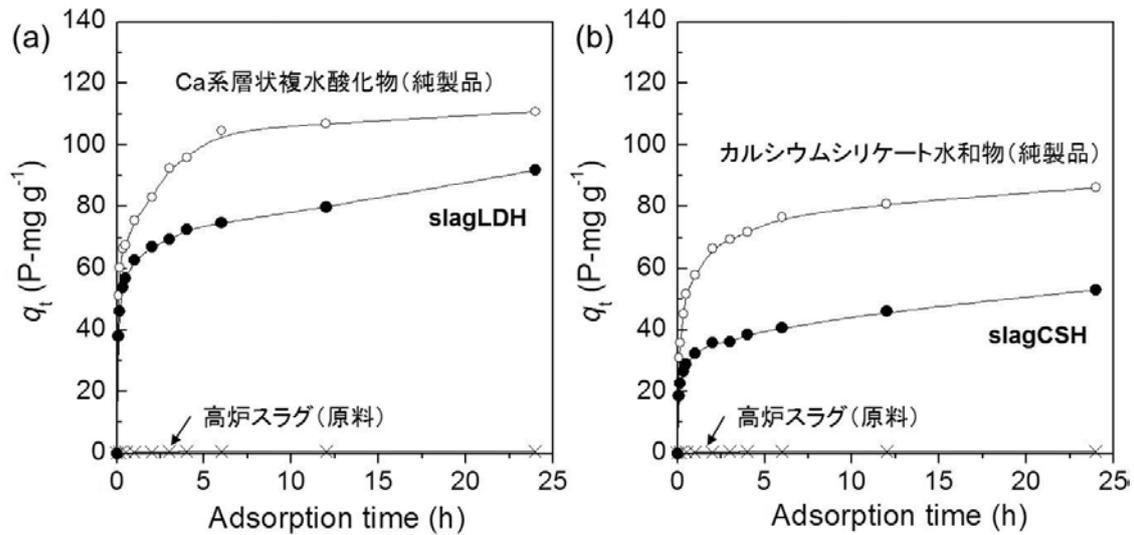


図 4. 高炉スラグから合成した Ca 系層状複水酸化物(slagLDH) (a)およびカルシウムシリケート水酸化物(b)による水中のリン酸イオン吸着；吸着材(100 mg), リン水溶液(4 mM, 200 mL), 25 °C, 初期 pH 7

検討した二つの吸着材のうち、slagCSH はスラグ有効利用の観点から効率が良く（スラグ成分リサイクル率 85%）、より簡便なプロセスで合成ができることから、本研究では slagCSH に関して更なるリン吸着性能の評価を行った。

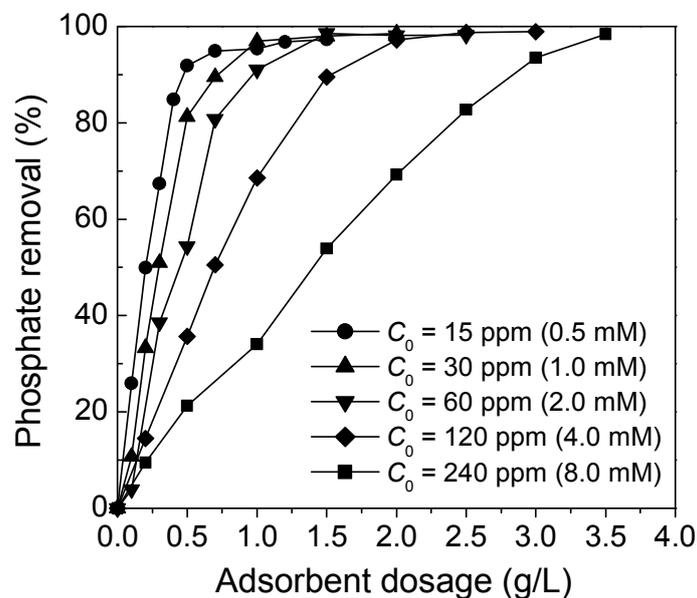


図 5. 高炉スラグから合成したカルシウムシリケート水和物(slagCSH)を吸着材に用いた場合の吸着材投入量に対するリン酸イオン除去率；リン水溶液(0.5~8 mM, 100 mL), 25 °C, 初期 pH 7

図5には slagCSH を吸着材に用いた場合の吸着材投入量に対するリン酸イオン除去率を示す。産業排水の規制リン濃度と同程度の 0.5 mM (約 15 ppm) から下水処理施設の汚泥からの脱着液と同程度の 8 mM (約 250 ppm) までの広いリン酸イオン濃度でのリン吸着試験を実施した。いずれの濃度でも吸着材投入量を増やすとリンの除去率も比例して増加し、最終的に比色計での検出限界以下の低い濃度 (1 ppm 以下) までリンを除去することができた。得られた吸着データを Langmuir および Freundlich モデルで解析したところ、Freundlich モデルでよく近似することができた。このことは吸着材が不均質な吸着サイトを有することを示唆している。

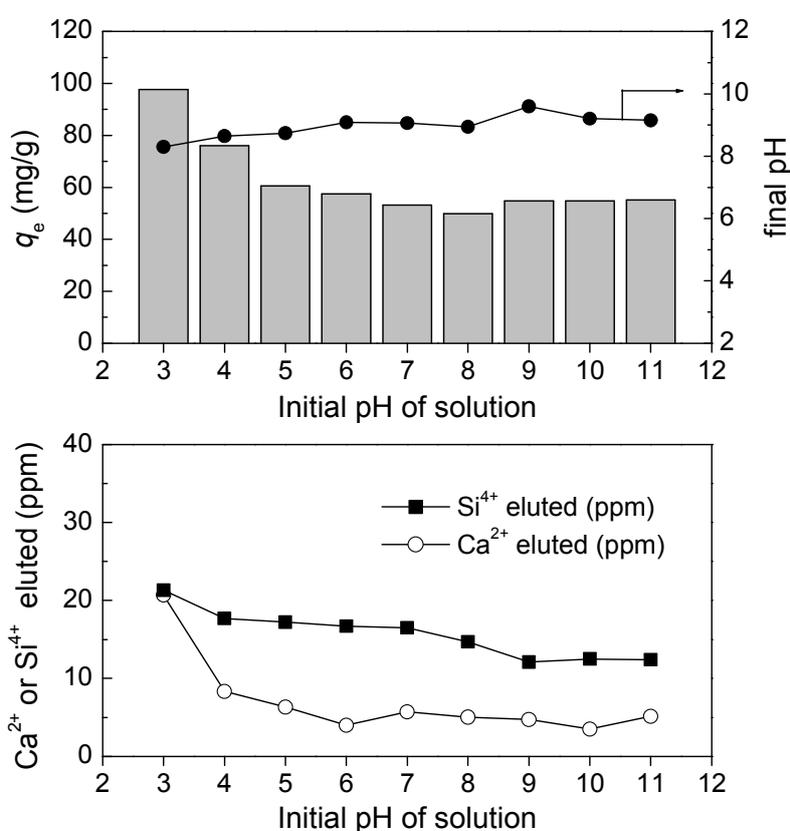


図6. 高炉スラグから合成したカルシウムシリケート水和物(slagCSH)を吸着材に用いた場合の各初期 pH でのリン吸着量 (上図) および溶出 Ca^{2+} , Si^{4+} 量 (下図) ; 吸着材(100 mg), リン水溶液(4 mM, 100 mL), 25 °C

また、リン水溶液の初期 pH がリン吸着量に与える影響について調べた結果を図6に示す。5 < pH < 11 の範囲でリン吸着量に目立った変化は見られず、アルカリ条件下でもリン吸着性能が維持されていることが確かめられた。特に、下水処理施設での脱着液(汚泥などに含まれるリンを脱離させた液)は高アルカリ性であるため、脱着液中のリン回収用吸着材として利用できる可能性がある。一方、pH < 4 の酸性条件においてリ

リン吸着量は著しく増加した。24 時間吸着試験後の水溶液中の Ca^{2+} および S^{4+} の濃度を ICP 分析により測定したところ、初期の溶液 pH が酸性の場合、これらの Ca および Si 成分がより多く溶出していることがわかった。初期 pH が 3 の場合、24 時間で溶出した Ca^{2+} は 20.7 ppm であり、これは slagCSH 中に含まれ得る Ca のうち約 10 mol% が溶出したことに相当する。これら成分の溶出は酸によってカルシウムシリケート骨格中の Ca—O—Si 結合が切断されるためであり、溶出した Ca^{2+} がリン溶液中のリン酸イオン (HPO_4^{2-} または H_2PO_4^- として存在) と結合することで、高いリン吸着量に繋がったものと考えられる。

3-4 リン吸着メカニズムの解明

効率的なリン吸着材の開発のためには、吸着されたリン酸イオン種の吸着・結合状態や吸着メカニズムの解明も重要である。すなわち、水中のリン酸イオンに対して有効な吸着サイトを特定することにより、更に高機能なリン吸着材の開発に繋がる可能性があると考えられる。そこでリン吸着試験前後での slagCSH の構造・化学組成の変化について XRD, FE-SEM, EDX 化学分析により調査を行った。図 7 には slagCSH のリン吸着試験前後での XRD 回折パターン、FE-SEM 像および EDX スペクトルを示す。

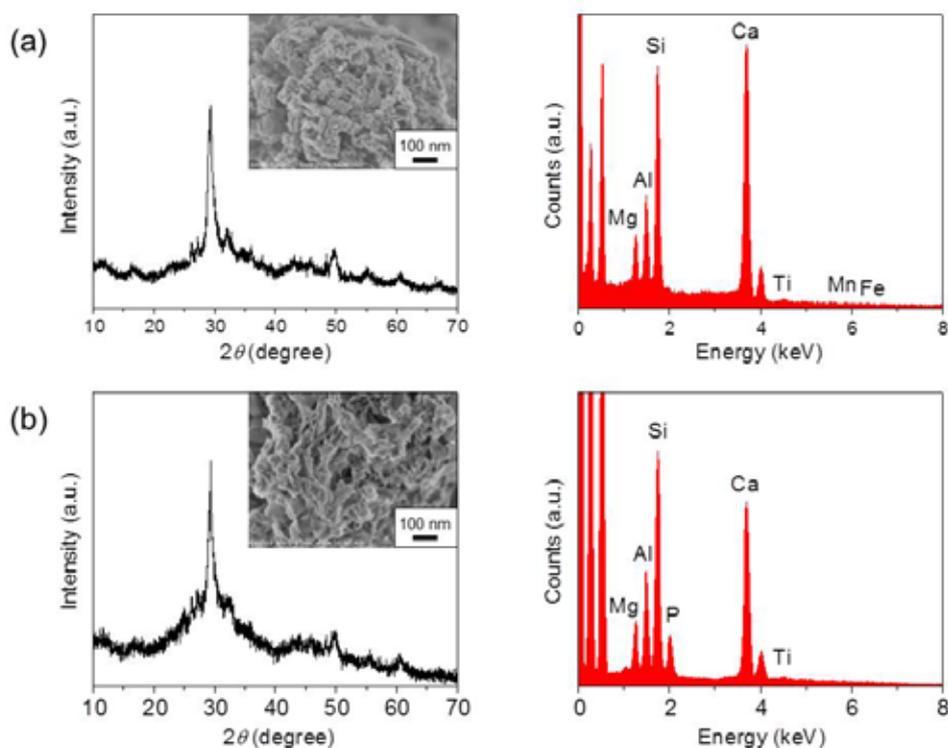


図 7. 高炉スラグから合成したカルシウムシリケート水和物(slagCSH)のリン吸着試験前(a)およびリン吸着試験後(b)の XRD 回折パターン (左)、FE-SEM 像 (左図中) および EDX スペクトル (右)

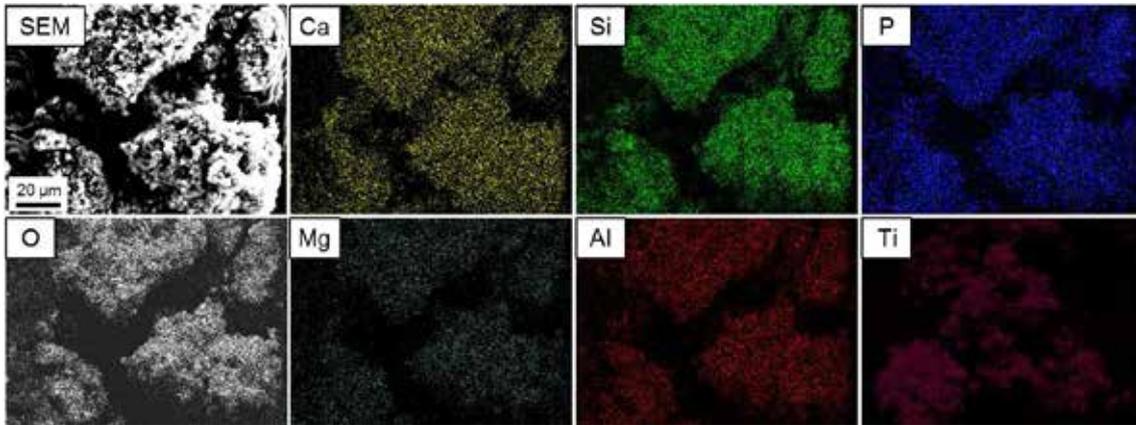


図 8. リン吸着試験後の slagCSH の元素マッピング図

リン酸イオン吸着後も吸着材の結晶構造や表面形状に顕著な変化は見られず、吸着されたリンはカルシウムシリケート表面に分散して存在していることが示唆された。リン吸着後試料の EDX スペクトルからはリン吸着試験後にリン(P)に由来するピークが新たに検出された。元素マッピング図からも、slagCSH に由来する Ca, Si, Mg, Al, Ti のみならず P を含むいずれの元素も粒子中に均一に分散している様子が確認された(図 8)。化学分析から、24 時間リン吸着後の slagCSH 試料中のリン含有量は約 3.0 wt% と見積もられた。一方で、吸着に伴ってカルシウム(Ca)に由来するピークの相対強度は減少しており、実際、吸着材中の Ca 重量濃度はリン吸着試験前が 19.9 wt% であったのに対し、24 時間のリン吸着試験後には 18.0 wt% まで減少していた。これらの結果から、slagCSH 中の一部のカルシウムは Ca^{2+} として水溶液中に溶解し、これが水溶液中のリン酸イオン (HPO_4^{2-} または H_2PO_4^- として存在) と結合、slagCSH 表面に再析出し固定化されるリン吸着メカニズムが提案された。Ca が溶出する際カルシウムシリケート骨格内の Ca—O—Si 結合が切断されるため、図 6 に示すように Si^{4+} 種も同様に溶液中に溶出するものと考えられる。

3-5 新規合成プロセスの導入による吸着特性向上の試み

上記の結果より、カルシウムシリケート水和物を吸着材に用いた際、リン酸イオンは溶解した Ca^{2+} イオンとの反応により吸着されていることが明らかとなった。すなわち、吸着材に含まれる Ca 量を増加させるとともに、吸着材の表面積を増やし反応性の高い Ca サイトを増やすことで、更なるリン酸イオン吸着能の向上が期待できる。

更なるリン吸着能の向上を目指し、本研究では前述の合成時に有機ブロックコポリマー(Pluronic® P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀)やポリエチレングリコール($[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$)、ポリエチレンイミン($[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-]_n$)などの有機テンプレートを加えることで構造内に細孔を多く導入し、気孔率が高く表面積の大きな吸着材の合成を試みた。しかしながら、いずれの有機テンプレートをを用いた場合にも表面積が目立った増大は見られなかつ

た。この原因として有機テンプレートを除去する際の焼成処理の影響が挙げられる。有機テンプレートを燃焼して除去する際、大気中 400～500 °C程度で焼成処理を施す必要があるが、この際にカルシウムシリケート水和物の脱水、粒子凝集、相変化が起こる。このため、かえって緻密な結晶相を有する表面積の低いカルシウムシリケート化合物が形成されてしまったものと考えられる。有機テンプレートは比較的高価であることから、吸着材製造時のコストを嵩上げする恐れがある。吸着材製造に係る経済性の観点から、高価な有機構造規制剤を利用するよりも、既存の合成プロセスを更に精密制御する、あるいはマイクロ波加熱などを用いた特殊加熱環境場で合成を行うことで、製造コストを抑制しつつ更に高性能な吸着材が製造でき可能性があると考えられる。

4. まとめ

本研究では高炉スラグを原料に合成したカルシウムシリケート水和物が、幅広い環境下で高いリン吸着能を示す吸着材として利用できることを示した。合成条件の最適化および様々な環境下でのリン吸着実験の結果、高炉スラグを原料に合成したカルシウムシリケート水和物のリン吸着能はその Ca 含有量に依存し、溶解した Ca^{2+} イオンと水溶液中のリン酸イオンが反応することで吸着・固定化されるメカニズムが提案された。特に高アルカリ水溶液中でも安定したリン吸着性能を示し、下水処理施設での脱着液からのリン吸着回収材としての利用が期待できる。原料となる高炉スラグは製鉄所から大量かつ安価に入手できるため、現行を下回るより低コストで吸着材へと変換可能になれば、現在下水処理施設で使用されている高価なポリマー系吸着材の代替物を安価かつ大量に供給できる可能性がある。



図 9. 本研究が提案する理想的なリン資源の循環

また、図 7, 8 で示したようにリン吸着後の吸着材は、リン・カルシウム・マグネシウム・珪素などの植生の生育に必要な元素を豊富に含んでおり、化学肥料としてのポテンシャルを有する。これを農業分野で再利用できれば、安価なリン系化学肥料として再利用できるだけでなく、環境中に分散した形で存在するリンの効率的回収・再資源化技術に繋がる (図 9)。実際、高炉スラグは古くからケイカル剤として農業分野で化学肥料として利用されているため、リン吸着後の吸着材も環境へのリスクなく化学肥料として利用できる可能性が高い。化学肥料としての実用性の評価に関してはまだまだ研究の余地があるが、本技術の確立により排水中からのリンの効率的回収・再資源化が可能になれば、スラグの再資源化および水系の富栄養化防止に貢献できるだけでなく、国内でのリン資源の循環を生み出し、究極的にはリン資源の対外依存度を低減できる可能性がある。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2014 年度・技術研究助成の助成により行ったものである。ここに謝意を表します。

6. 引用文献

- 1) 鐵鋼スラグ協会：鐵鋼スラグ統計年報, <http://www.slg.jp>.
- 2) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **38**, 626-627 (2009).
- 3) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7263-7272 (2009).
- 4) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5052-5062 (2010).
- 5) Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ISIJ Inter.*, Vol. 55, No. 7, 1531-1537 (2015).
- 6) N. Gilbert, *Nature*, **461**, 716-718 (2009).
- 7) 黒田章夫, 滝口昇, 加藤純一, 大竹久夫, *J. Environ. Biotechnol.* (環境バイオテクノロジー学会誌), Vol. 4, No. 2, 87-94 (2005).
- 8) Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani, H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. DOI:10.1246/bcsj.20150424