

## 金属カルシウムと鉄鋼スラグの複合ナノ材料の開発と POPs 汚染土壌処理技術への展開

(代表研究者) 八戸工業大学工学部工学科 講師 片山 裕美

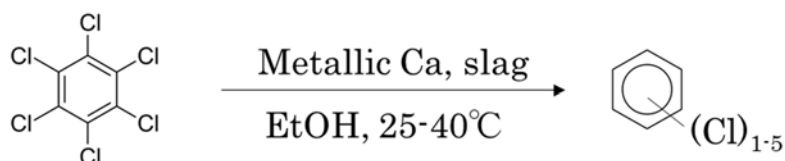
(共同研究者) 県立広島大学生物資源科学部生命環境科学科 教授 三苫 好治

### 1. 緒言

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) やダイオキシン類などが指定されている残留性有機汚染物質 (POPs) は、大気、河川、土壌および海洋と広範囲の汚染が確認されており地球規模の環境問題である。日本国内においても、化学プラントでの製造過程における非意図的な生成や、工場跡地などで汚染が確認されている。POPs の処理方法は、まず、850℃以上の燃焼による分解が先行したが [1]、過剰なエネルギー投入、*denovo* 合成によるダイオキシン類の発生などの課題があった。その後、350℃の比較的低温下での熱分解処理 [2] も開発されたが依然として高エネルギーが必要であることから、より温和な条件下での処理が求められている。そのため、近年のグリーンケミストリー的観点から、金属酸化物を組み合わせた触媒による分解法が盛んに研究されている [3]。

そのような背景の中、我々は、金属カルシウム (Ca) と貴金属触媒をアルコール中に分散させ、芳香族塩素化合物の還元的分解法の開発を行ってきた。本法は、金属 Ca による電子移動還元法と、触媒による接触水素化法を組み合わせた分解反応である。これまで、ヘキサクロロベンゼンが 60℃条件下、24 時間で 100%シクロヘキサンまで還元されていることが明らかとなっている [4]。しかしながら、高価な貴金属触媒を使用していることから、より安価な分解法の開発として鉄鋼スラグに着目した。鉄鋼スラグは、鉄の製錬過程で生じる副産物であり主に土木分野で再利用されているが、生成量が多いため新たな利用先の検討が求められている。

そこで、我々は金属酸化物で構成されている鉄鋼スラグを貴金属触媒の代替として利用可能か検討している。これまでの検討により、エタノール溶媒中で金属 Ca と高炉スラグを共存することでヘキサクロロベンゼンを 99%以上分解することを可能とし、モノクロロベンゼンまで分解が進行することが明らかとなっている (Scheme 1)。しかしながら、本反応は、金属 Ca、高炉スラグおよび反応基質が互いに接触 (または接近) することが必要であり、粒子径、単位体積当たりの粒子数、接触部分の化学組成によって反応性が大きく



Scheme 1 エタノール中でのヘキサクロロベンゼンの還元的脱水素化反応

左右されることが課題であった。

そこで本研究では、反応物同士の接触効率を最大限高めるために、高炉スラグを分散材とした金属 Ca ナノ複合材料の開発を行う。ナノ材料の調製は、遊星ボールミルを使い物理的に粉砕する。高炉スラグは、それ自体に反応促進剤として機能するが、その他にも金属 Ca のナノ化過程における酸化や急激な活性を防ぐために高炉スラグを分散材として添加する。まずは、ヘキサクロロベンゼンに調製したナノ複合材料を直接添加し、反応性を検証することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 金属カルシウム－高炉スラグの複合ナノ材料の調製

試料に供した高炉スラグは、あらかじめ 120℃で数時間乾燥したものを使用した。

N<sub>2</sub>置換をしたグローブボックス内で、遊星ボールミルジャー（酸化ジルコニウム製，80 mL 容）に、金属カルシウム、高炉スラグおよび 3 個の粉砕ボール（酸化ジルコニウム製，φ 20 mm）を入れ、400 rpm で 1 時間粉砕（遊星ボールミル PM400, Retch）を行った。なお、表 1 のとおり金属 Ca および高炉スラグの全量が 12 g となるよう混合した。粉砕後、粉砕ジャーを N<sub>2</sub>置換したグローブボックス内で開放し、粉砕物を 710 μm のふるいにかけて、通過したものを回収した。

得られた粉末は、動的光散乱式粒径分布測定（LB-550, HORIBA）、走査型電子顕微鏡（S-4300, 株式会社日立ハイテク）により粒径を測定した。なお、粒径分布測定は、トルエンを分散媒として懸濁液の上澄みを試料として測定した。また、金属 Ca の活性評価のため、所定量の粉末を水と混合して発生した水素を水上置換法で捕集し、水素発生量から金属 Ca の含有量を推定した。

表 1 金属 Ca と高炉スラグの混合条件

| 混合比（金属 Ca：スラグ） | 金属 Ca（g） | 高炉スラグ（g） |
|----------------|----------|----------|
| 1：5            | 2.0      | 10.0     |
| 1：6            | 1.7      | 10.3     |
| 1：9            | 1.2      | 10.8     |

### 2.2 ヘキサクロロベンゼンの乾式分解

N<sub>2</sub>置換をしたグローブボックス内で、SUS 製耐圧反応器（HIP-60, EYELA）に 1 mmol のヘキサクロロベンゼン、1.70 g の金属 Ca－高炉スラグナノ材料を入れ、アルミビーズバスを用いて 180～230℃、5 時間反応させた（図 1）。なお、反応管内の温度変化は図 2 に示した。反応後、ヘキサン 100 mL と 0.2M 硝酸水溶液 300mL の混合溶液で金属 Ca を氷冷しながら失活させた。失活後、500 mL 容分液ロートを用いて、振とう機で 4 回抽出し

た (250 rpm, 20 分振とう)。抽出後、有機層を蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。脱水後、500 mL 定容を行い、ろ過をした試料を GC/MS 分析 (6890N, Agilent Technologies) を行った。GC/MS 分析は、内標準法を用いて定量分析を行い、ニトロベンゼンを内標準物質とした。GC カラムは、アジレント・テクノロジー(株)製 122-0132UI を使用した。



図1 ヘキサクロロベンゼンの乾式分解の様子

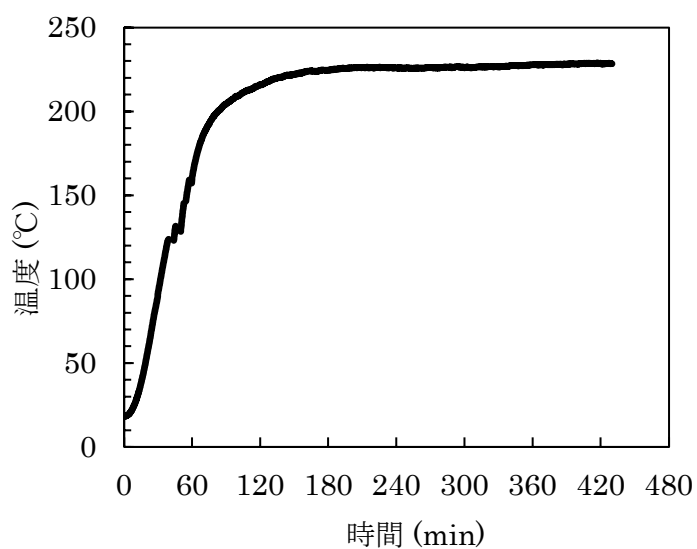


図2 耐圧反応管内の温度変化 (設定温度 230°C)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高炉スラグと金属カルシウムの複合ナノ材料の調製

図 3 に遊星ボールミル処理した粉碎物の写真と SEM 画像を示した。遊星ボールミル処理後、高炉スラグのみ (図 3(a)) では白色、高炉スラグと金属 Ca の混合粉碎 (図 3(b))

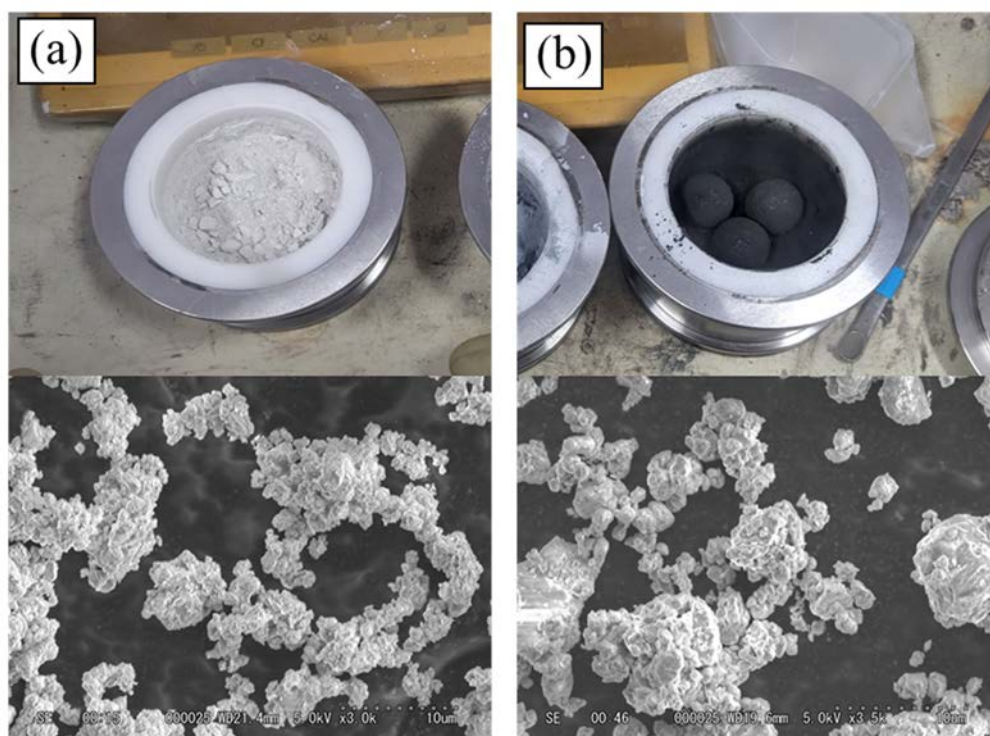


図 3 遊星ボールミル処理後の粉碎物の写真と SEM 画像

(a)スラグのみ, (b)スラグ+金属 Ca

では黒色の粉体がそれぞれ得られた。SEM 画像では、共に粒子同士が凝集して二次粒子を形成している様子がみられ、粒径が数百～1  $\mu\text{m}$  程度の粒子が多く観察された。次に、1 次粒子径を測定するため、トルエンを分散媒として懸濁液の上澄みを試料として粒度分布を測定したところ、モード径が約 10 nm であった (図 4)。

次に、高炉スラグと金属 Ca の混合条件の検討を行った。金属 Ca のナノ化は非常に反応性が高いため、分散剤が必要となる。すでに酸化カルシウム (CaO) を分散剤とした金属 Ca ナノ材料を開発しており [5]、それをもとに金属 Ca : 高炉スラグ = 1 : 5 の条件から検討した。しかしながら、粉碎後、ジャーの壁面に黒い塊が形成され粉碎が困難であった。少量得られた粉碎物を観察すると、粒状の金属 Ca が押し延ばされた様子が見られたこと、希硝酸を添加するとガスを発生しながら溶解したことから金属 Ca が集まったものであると推測した。そのため、金属 Ca の添加量が多いことが原因であると考え、混合比を 1 : 6 に変更したが同様の結果となった。さらに、1 : 9 まで金属 Ca の量を抑えると黒い塊は形成されず、黒色の粉体が得られ以降の検討で用いた (図 3(b))。

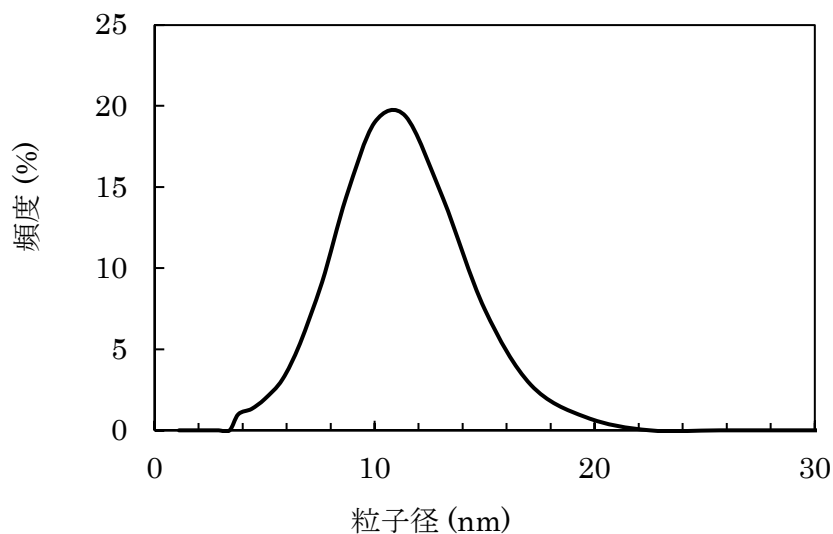


図4 遊星ボールミル処理後の粉砕物懸濁液の上澄み溶液の粒度分布  
金属 Ca : 高炉スラグ = 1 : 9

最後に、遊星ボールミル処理によって得られた粉砕物中の金属 Ca の活性評価のため、水素発生量を比較した (図 5)。対象実験として、高炉スラグの代わりに CaO を添加した場合も検討した。図 5 より、Ca と高炉スラグの混合比が 1 : 5 および 1 : 9 で水素発生量に大きな差が無く約 5 mL/0.3 g であった。対して、金属 Ca と CaO の混合物の場合では、1 : 5 の場合 20.0 mL/0.3 g、1 : 9 の場合 9.0 mL/0.3 g と多くの水素が発生され金

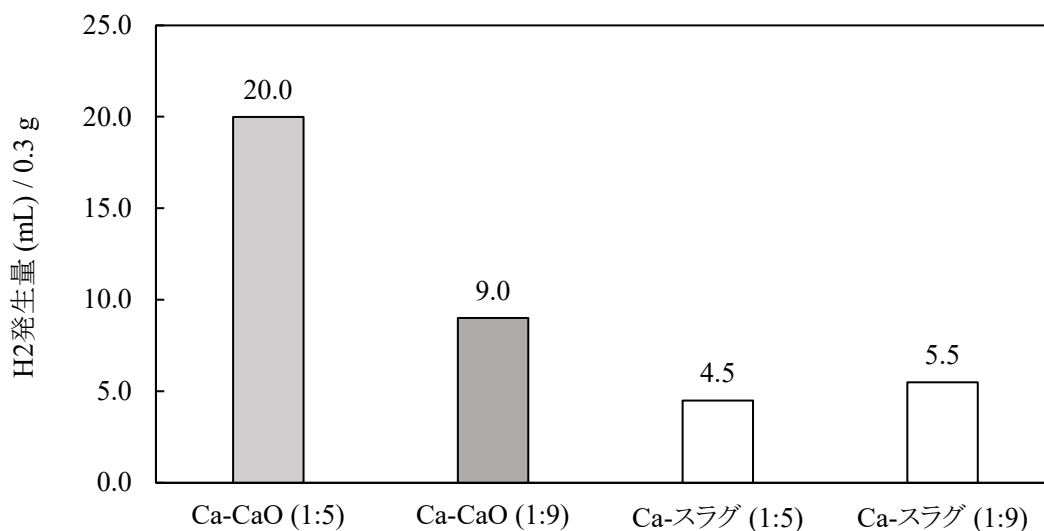


図5 各混合条件における水素発生量の比較

属 Ca の含有量が多いことが明らかとなった。スラグを混合した方が、水素発生量が少ないことから、今後、粉碎条件の再検討（粉碎回数、ボール数、ボール径等）を行うことや、金属 Ca がスラグ中の金属酸化物と反応した可能性があるとして粉碎前後の化学組成解析を行う必要がある。

### 3.2 ヘキサクロロベンゼンの乾式分解

図 6 は、230℃5 時間でヘキサクロロベンゼン（HCB）の乾式分解を行った後の抽出液の GC クロマトグラムである。15.17 分にみられる HCB 由来のピークが消失しており、

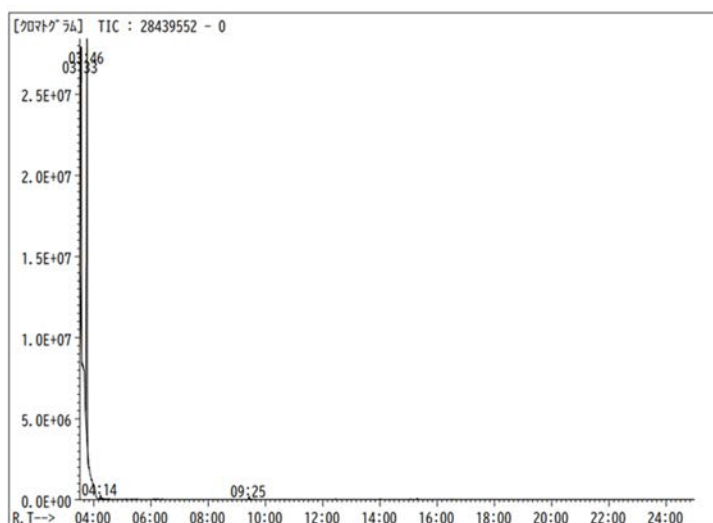


図 6 加熱処理後の抽出液の GC クロマトグラム  
HCB;0.1 mmol, Ca-スラグ; 1.70 g, 230℃, 5 時間

分解反応が進行していることが示唆された。加えて、薬剤を添加しない場合の HCB とクロロベンゼン（溶液反応における最終生成物）の回収率は、95%以上とほぼ加熱による分解が進行していないことから、薬剤によって HCB が分解されたと考えられる（表 2）。しかしながら、分解物由来のピークが検出されず何に変化したのか同定することが今後の課題である。そのため、以降は HCB の分解率を以下の式で求めた数値として扱う。

$$\text{HCB 回収率(\%)} = \frac{\text{HCB 回収量}(\mu\text{mol})}{\text{HCB 初期量}(\mu\text{mol})} \times 100$$

$$\text{HCB 分解率(\%)} = 100 - \text{HCB 回収率(\%)}$$

表 2 各試料の回収率(%)

| 試料  | 薬剤 | 回収率(%) |
|-----|----|--------|
| HCB | ×  | 99.1   |
|     | ○  | 0.0    |
| CB  | ×  | 95.8   |

図 7 に、反応温度と HCB 分解率の関係を示した。まず、Ca-スラグ (1 : 9) の場合、150℃では分解が進まないが、180℃にすると 38.5%と反応が進行し始め、さらに 230℃まで温度を上昇させると分解率が 100%となった。対して、Ca-CaO (1 : 9) の場合、180℃で 94.2%、200℃で 100%とスラグよりも高い分解効率が得られた。これは、同じ混合比であっても金属 Ca 含有量が Ca-CaO の方が多く含まれることが原因であると考えられる。そこで、同程度の水素発生量となるよう Ca-CaO の混合比を調整し 1 : 18 とした場合で検討したところ、72.3%とスラグの場合よりも高い結果が得られた。今後、Ca-CaO と Ca-スラグの反応性の違いを、粒径、金属 Ca 含有量、分散剤の化学組成から比較していき、Ca-スラグのさらなる反応性の向上を目指す。また、反応後に反応容器の蓋の部分に反応物とみられる白色の固体が付着していた。加熱中に一部が蒸発して蓋に溜まり、冷却過程で固着したものと考えられる。今後、反応中の薬剤との接触効率を改善することが必要である。

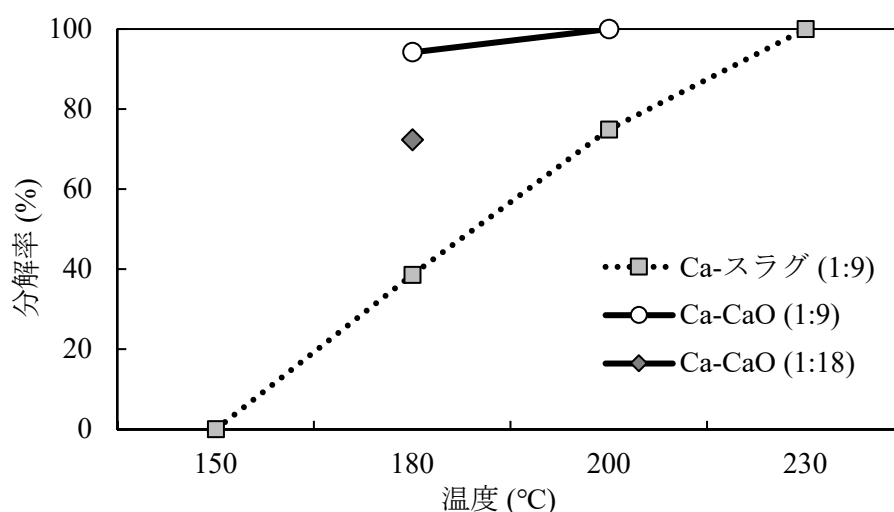


図 7 各反応薬剤によるヘキサクロロベンゼンの分解効率の比較

#### 4. 結言

本研究は、反応物同士の接触効率を最大限高めるために、遊星ボールミルを用いて高炉スラグを分散材とした金属 Ca ナノ複合材料の開発をした。さらに、調製したナノ複合材料をヘキサクロロベンゼンに直接添加し、反応性を検証した。まず、金属 Ca-高炉スラグの複合材料の開発では、最小粒子が約 10 nm の粉体を得られた。しかし、金属 Ca の含有量が CaO の場合と比較して半分程度となっているため、今後、粉碎条件を変更し、金属 Ca 含有量の増加、ナノオーダー粒子の割合の増加を目指していく。ヘキサクロロベンゼンの乾式分解では、金属 Ca-スラグ (1 : 9) の薬剤を用いて、230℃5 時間の条件下で反応すると、ヘキサクロロベンゼン由来のピークが完全に消失していることが確認された。しかしながら、分解物由来のピークが確認できず、今後、分解物の同定が課題である。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2022 年度技術研究助成によって行われました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] H. Hagenmaier, K. Horch, H. Fahlenkamp, G. Schetter, *Chemosphere*, 23(8-10), 1429-1437, 1991.
- [2] A. Oku, K. Tomari, T. Kamada, E. Yamada, H. Miyata, O. Aozasa, *Chemosphere*, 31(8), 3873-3878, 1995.
- [3] E. J. Petersen, R. A. Pinto, X. Shi, Q. Huang, *J. Hazard. Mater.*, 243, 73-79, 2012.
- [4] Y. Katayama, M. Aoyagi, T. Matsumoto, H. Harada, A. M. Simion, N. Egashira, Y. Mitoma, C. Simion, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 591-597, 2017.
- [5] Y. Imasaka, Y. Katayama, H. Harada, C. Simion, A. M. Simion, Y. Mitoma, *Chemosphere*, 311, 137197, 2023.