

表面観察による HAP 形成処理した熔融スラグの重金属不溶化メカニズムの推定

九州大学大学院工学府

学生会員

○坂井 仁

九州大学大学院工学研究院

正会員

高橋 史武

〃

フェロー会員

島岡 隆行

1. はじめに

現在，日本では鉄鋼製造工程において発生する鉄鋼スラグやごみ熔融固化施設より排出される熔融スラグは路盤材や骨材として有効活用されている。近年，土壤環境基準にフッ素が追加されたため，環境中のフッ素の不溶化が不可欠である。このフッ素不溶化技術の一つにリン酸処理がある。既往研究¹⁾において，リン酸処理した鉄鋼スラグは，難溶性フッ化化合物の形成によりフッ素の溶出を抑制できることが報告されている。この難溶性フッ化化合物は，前駆物質であるヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ (以下，HAP) を経て形成される²⁾。また熔融スラグについてはリン酸系薬剤とカルシウム系薬剤を添加させることにより，鉛の溶出を低減できることが報告されている³⁾。これらのことから鉄鋼スラグや熔融スラグにリン酸と水酸化カルシウムを添加した場合，HAP がスラグ表面に形成されると考えられる。しかし，熔融スラグに関しては，鉛の不溶化が HAP 形成によるものなのか，pH の影響によるのか等，未だ詳細は明らかにされていない。本研究では走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて，熔融スラグ表面を観察し，HAP の形成および鉛をはじめとする重金属不溶化について検討した。

2. 実験概要

2.1 実験試料 熔融スラグ，熔融スラグにリン酸と水酸化カルシウムをそれぞれ 1.0wt%-スラグ，1.8wt%-スラグ添加した処理スラグ (以下，処理スラグ) を実験に供した。熔融スラグと処理スラグの重金属含有量を蛍光 X 線分析装置を用いて測定した結果を表 1 に示す。

2.2 重金属溶出可能量の変化 各試料 (熔融スラグ，処理スラグ) の最大溶出可能量を把握するために，アベイラビリティ試験 (オランダ公定法) を行った⁴⁾。まず，各試料 (粒径 125 μm 以下) 16g に純水 800mL を加え，pH 調整装置で pH7 を維持しながら，3 時間撹拌を行った。撹拌後，0.45 μm メンブレンフィルターでろ過を行い，ろ液を採取した。さらに，ピーカーにフィルター上の試料を戻し，新たに純水 800mL を加え，pH 調整装置で pH4 を維持しながら，3 時間撹拌を行った。再度 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過を行い，ろ液を採取した。上記 2 つのろ液を混合し，検液とした。原子吸光分光光度計 (島津製作所製 AA - 6700) を用いて検液中の重金属の濃度を測定した。

2.3 SEM によるスラグ表面観察 各試料の粒子表面を視覚的に把握するために，SEM を用いて粒子の表面観察を行った。試料は真空乾燥後，試料の導電性を高めるために白金を蒸着させた。観察は高真空条件下にて倍率 2,000 倍にて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 重金属溶出可能量の変化 アベイラビリティ試験の結果を表 2 に示す。Cu，Zn では処理スラグよりも熔融スラグのほうが最大溶出可能量が小さくなったが，それ以外の重金属に関しては処理スラグの溶出可能量が小さくなる結果となった。特に，Mn は熔融スラグと比較して 1 オーダーも最大溶出可能量が小さくなっており，リン酸処理による影響が顕著であった。Pb，Cr，Cd については，検液中の濃度が定量下限値以下であったため，最

表 1 重金属含有量

(単位: mg/kg)

元素名	熔融スラグ	処理済スラグ
Fe	13214	12903
Mn	1471	1471
Cu	264	269
Mo	3	4
Zn	45	46
Sb	0	2
Pb	0	0
Cr	452	408
Cd	1	7

表 2 重金属の最大溶出可能量

(単位: mg/kg)

元素名	熔融スラグ	処理済スラグ
Fe	285.8	272.1
Mn	39.76	2.92
Cu	29.26	34.61
Mo	8.58	6.15
Zn	2.62	5.94
Sb	5.75	5.64
Pb	<1.00	<1.00
Cr	<1.00	<1.00
Cd	<1.00	<1.00

大溶出可能量が 1.00 mg/kg 以下となった。重金属は pH の変化に伴い、その溶出量は増減するが、本研究で行ったアベイラビリティ試験は pH を 4 および 7 に調整しているため、リン酸処理による重金属の最大溶出可能量の減少は pH の影響ではないと考えられる。最大溶出可能量の減少の要因として、リン酸処理により生成された HAP が溶融スラグ粒子の表面を被覆することにより、重金属の溶出を抑制していることや HAP 中の Ca^{2+} イオンと水溶液中の陽イオン (Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} など) との陽イオン交換特性による重金属の不溶化が挙げられる。本研究では、HAP による溶融スラグ粒子への被覆の影響について SEM を用いて検討するが、HAP の陽イオン交換特性に関しては今後の研究の課題とする。

3.2 SEM によるスラグ表面観察 SEM による溶融スラグと処理スラグの粒子の表面観察の様子を写真 1、写真 2 に示す。溶融スラグの粒子表面は、粒子の形が明確であるのに対し、処理スラグの粒子表面は粒子の形が明確でなく針状の結晶物が付着しているのが確認できた。HAP の結晶は針状構造であるため、この処理スラグに付着した針状結晶は HAP である可能性が高い。このスラグに付着した粒子が HAP であるかを半同定する目的で

SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて写真 2 中の赤印で示した点の元素分析を行った。元素分析の結果を表 3 に示す。この点には、Ca, O, P, Si, Al の 5 種類の元素しか存在しておらず、その含有量は Ca,

O がそれぞれ 37.33%, 36.01% と大きく、次いで P が 14.5% であった。ここで、HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の分子量は 1004 であり、Ca, O, P の含有量の割合はそれぞれ 39.89%, 41.41%, 18.50% であり、粒子表面の Ca, O, P の含有量の比率は HAP の Ca, O, P の含有量の比率に近く、針状結晶物が HAP であることが示

唆された。しかし、写真 2 中の左上の点線で示した黒い部分を SEM-EDX により元素分析した結果、P が含有されておらず、HAP の存在は確認できなかった。このことから、処理スラグの表面全体でなく、部分的に HAP が形成されていることが示唆された。この要因として、本研究でのリン酸の添加量 (1.0wt%-スラグ) が小さいため、粒子全体を被覆するだけの HAP を形成することが出来なかったと考えられる。今後、処理スラグ表面および断面の各元素の分布を測定、分析することで HAP を同定し、どの程度 HAP がスラグ粒子に被覆しているのかを検討する予定である。

4. まとめ

溶融スラグと処理スラグのアベイラビリティ試験と SEM-EDX による結晶物の表面観察により、HAP の形成と重金属の不溶化について検討し、以下の知見が得られた。(1) 溶融スラグよりも処理スラグのほうが Cu, Zn を除く重金属の最大溶出可能量が小さくなった。(2) SEM-EDX による粒子の表面観察では、処理スラグの表面に針状結晶物が付着しており、この結晶が HAP であることが示唆された。今後は、処理スラグ表面および断面の各元素の分布を測定、分析し、どの程度 HAP がスラグ粒子に被覆しているのかを検討する予定である。

[参考文献]

- 金子敏行, 若生昌光, 佐野信雄: 溶銑脱りんプロセスへの製鋼スラグの活用とフッ素の無害化, 材料とプロセス, Vol.18, No.4, pp.728-731, 2005
- 井上勝利, 栗山正之, 大渡啓ほか: 使用済み鋳型石膏より調製したヒドロキシアパタイトによるフッ化物イオンの吸着・除去, 化学工学論文集, Vol.30, No.2, pp.206-210, 2004
- 山崎武志, 吉田恒行, 松本克美ほか: 無機薬剤によるごみ溶融スラグの鉛溶出量の低減, 廃棄物学会研究発表会講演論文集, Vol.16, pp.651-653, 2005
- 酒井伸一, 水谷聡, 高月鉦, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究-アベイラビリティ試験と pH 依存性試験-, 廃棄物学会論文誌, Vol.6, No.6, pp.225-634, 1995

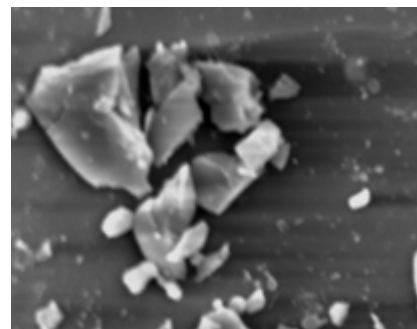


写真 1 溶融スラグの SEM 画像

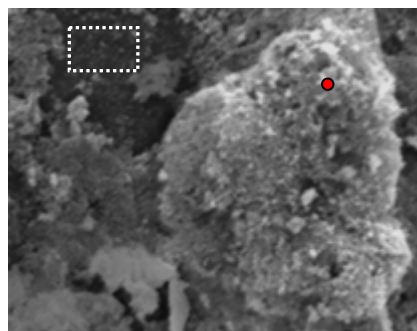


写真 2 処理スラグの SEM 画像

表 3 粒子表面の元素含有量

元素名	含有量
Ca	37.33
O	36.01
P	14.50
Si	9.03
Al	3.13
合計	100.0