

有機物を用いたリン酸処理による鉄鋼スラグ中重金属不溶化に関する研究

九州大学大学院工学部

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生成される鉄鋼スラグは路盤材や骨材として有効活用されている。平成13年、土壤環境基準項目にフッ素が追加されたため、鉄鋼スラグ中のフッ素の不溶化が不可欠である。フッ素不溶化技術の一つとしてリン酸処理がある。既往研究において、リン酸処理した鉄鋼スラグは、リン酸カルシウム化合物の1つである fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) の形成によりフッ素の溶出抑制が出来ることが報告されている¹⁾。リン酸カルシウム化合物は骨や歯の主成分であり、有機物との結合によって化合物表面は微生物親和的であることが予想される。そこで、鉄鋼スラグのリン酸処理時に有機物を添加することにより、微生物親和的な表面を有するリン酸カルシウム化合物を生成させ、処理された鉄鋼スラグの重金属不溶化や硝化・脱窒作用の影響について検討した。本研究では、主に、リン酸処理による重金属の不溶化について検討した。また、鉄鋼スラグ表面へのリン酸カルシウム化合物の形成については、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて観察、検討した。

2. 実験概要

2-1 実験試料：実験に用いた鉄鋼スラグの重金属含有量を表1に示し、試験ケースを表2に示す。本実験ではリン酸カルシウム化合物の生成を促すための添加材として水酸化カルシウムを、またリン酸処理時に添加する有機物としてアルギン酸ナトリウムおよびキトサンを用い、所定の割合で鉄鋼スラグに添加した。アルギン酸ナトリウムとキトサンは、歯学分野でインプラントや骨補填材の研究、開発で実績を有し^{2), 3)}、本研究における微生物親和的な表面を有するリン酸カルシウム化合物の生成が可能と考えられる。

2-2 環境省告示 19 号含有試験：試料 (粒径 2mm 以下) 6g 以上を用い、溶媒 (1mol/L 塩酸) に重量体積比 3% で試料を混合する。振とう機 (200 回/分) で 2 時間振とうし、30 分程度静置後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、検液とした。検液は ICP-OES (エスアイアイ・ナノテクノロジー, SPS5510) により Cd, Pb および Cu の濃度測定を行った。

2-3 SEM によるスラグ表面観察：各試料のリン酸処理による粒子表面へのリン酸カルシウム化合物の形成を確認するために、SEM (島津製作所, SS-550) を用いて粒子の表面観察を行い、SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて粒子表面の元素分析を行った。

3. 実験結果と考察

3-1 環境省告示 19 号含有試験における重金属含有量の変化：環境省告示 19 号含有試験により得られた Cd, Pb および Cu の含有量の結果を図1に示す。まず、有機物無添加でリン酸処理を行った場合、リン酸 3 wt% 添加では、Pb 溶出

表2 試験ケース

No.	添加物(wt%)			
	リン酸	水酸化カルシウム	アルギン酸ナトリウム	キトサン
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	-	-	3	-
4	-	-	10	-
5	-	-	15	-
6	-	-	-	3
7	-	-	-	10
8	-	-	-	15
9	-	-	-	-
10	-	-	3	-
11	-	-	10	-
12	-	-	15	-
13	-	-	-	3
14	-	-	-	10
15	-	-	-	15
16	-	-	-	-
17	-	-	3	-
18	-	-	10	-
19	-	-	15	-
20	-	-	-	3
21	-	-	-	10
22	-	-	-	15

表1 鉄鋼スラグ中の重金属含有量 (単位: mg/kg-slag)

元素名	Cd	Pb	Cu
鉄鋼スラグ	5.0	65.4	32.2

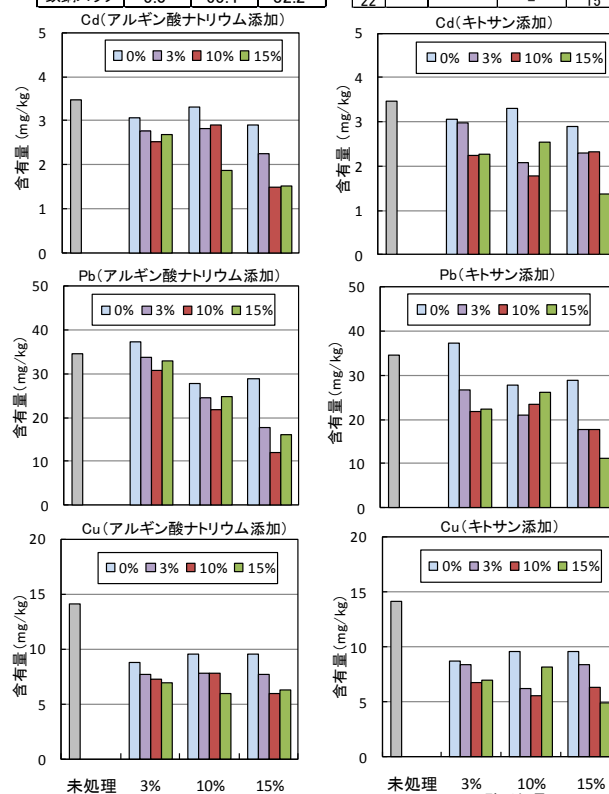


図1 環境省告示 19 号含有試験結果 (Cd, Pb, Cu)

量に大きな変化は見られず、リン酸添加量を増やすとともに、Cd、Pb、Cuの溶出量は小さくなった。ただし、リン酸の添加量別に比較すると、CdやCuでは、リン酸添加量の増加に伴う溶出量抑制はほとんど認められなかった。リン酸処理した場合のCd、Pb、Cuの溶出量が減少した要因として、リン酸処理により生成されたリン酸カルシウム化合物による鉄鋼スラグ粒子の表面への被膜の影響や、リン酸カルシウム化合物中の 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、さらにはリン酸カルシウム化合物への吸着による重金属の不溶化が生じていると考えられる。次に、アルギン酸ナトリウムを用いてリン酸処理を行った場合、Cd、Pb、Cuの全てにおいてリン酸のみと比較して溶出量が減少する結果となった。キトサンを用いてリン酸処理を行った場合も同様に、Cd、Pb、Cuはリン酸のみよりも含有量が減少する結果となった。多糖類であるキトサンは重金属イオンとキレート錯体を生成する性質を有し、鉄鋼スラグから溶出したCd、Pb、Cuの各イオンとキレート錯体を生成したことが、溶出量が減少した原因の1つと考えられる。

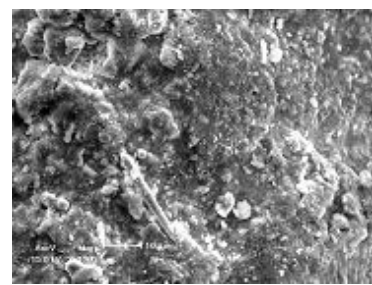


写真1 鉄鋼スラグのSEM画像

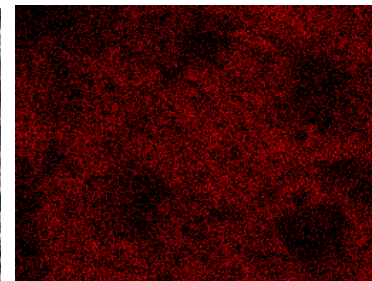
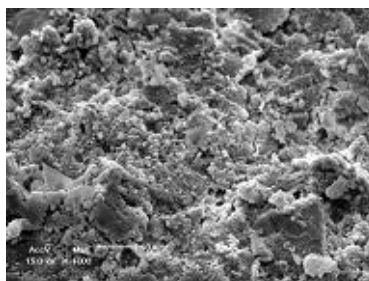


写真2 No. 19のSEM画像(左)、Pの面分布(右)

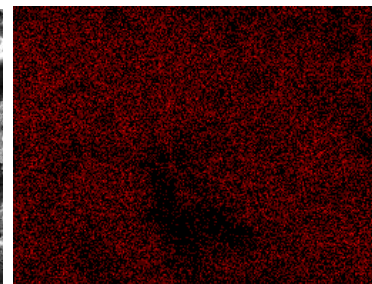
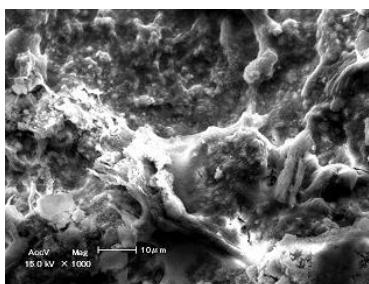


写真3 No. 22のSEM画像(左)、Pの面分布(右)

3-2 SEMによるスラグ表面観察：鉄鋼スラグおよび

リン酸15wt%とアルギン酸ナトリウム、もしくはキトサンを15wt%添加したケース(No.19, No.22)についてSEMによる粒子の表面観察とリン(P)の面分析の結果を写真1～写真3に示す。また、SEM-EDXによる粒子表面の元素分析の結果を表3に示す。元素分析は、写真上の全域を分析の対象とした。SEM画像において、アルギン酸ナトリウムやキトサン添加で膜状のリン酸カルシウム複合層の形成を狙ったが、本稿の実験条件では良好な結果が得られなかった。粒子表面では、鉄鋼スラグの表面自体に微粒子が多数付着していたため、No.19やNo.22

表3 粒子表面の元素含有量の割合
(単位: wt%)

元素名	鉄鋼スラグ	No.19	No.22
O	51.9	43.2	49.5
Na	0.0	4.1	0.1
Mg	3.1	2.2	2.4
Al	2.1	2.0	1.3
Si	5.4	3.8	1.5
P	0.6	9.8	15.0
Ca	33.3	23.0	27.3
Fe	3.5	11.9	3.0

の表面に付着した微粒子がリン酸処理により形成されたリン酸カルシウム化合物であるかどうか判別は困難であった。しかし、No.19やNo.22の粒子表面のPがほぼ全体に分布していることや、表3に示す様にNo.19は鉄鋼スラグに比べ、Pが9.2%増加、No.22ではPが14.5%増加していたことから、粒状のリン酸カルシウム複合体が形成していることが示唆された。複合体の形状が重金属の表面被膜、吸着およびイオン交換能に影響を与え、最終的に重金属の溶出抑制に何らかの影響を与えると考えられるが、有機物の種類や添加量の違いが表面形状に与える影響については解明できなかった。今後の研究の課題である。

4. まとめ

(1) リン酸処理により、Cd、PbおよびCuの溶出量は小さくなった。しかし、リン酸添加量の増加に伴う溶出量抑制はほとんど認められなかった。有機物を添加した場合、有機物を添加しない場合に比べて溶出量は減少する結果となった。(2) SEMによる表面観察の結果、リン酸処理により、スラグ表面に粒状のリン酸カルシウム複合体が形成されていることが示唆された。しかし、複合体の形状が重金属の溶出抑制に何らかの影響を与えると考えられたが、有機物の種類や添加量の違いが表面形状に与える影響までは解明できなかった。

[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
- 岩崎弘通, 金子泰成: アルギン酸ナトリウムを用いた繊維状水酸アパタイトの合成, 材料, Vol.37, No.412, pp.60-64, 1988
- 中島三晴: キトサンを結合体とした自己硬化型骨補填材の研究, 松本歯学, Vol.29, No.2, pp.157-169, 2003