

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00630

研究課題名(和文) 鉄鋼スラグ由来陰イオン除去材の排水処理・汚染土壌処理への適用

研究課題名(英文) Application of anion removal agent derived from iron and steel slag to waste water treatment and contaminated soil treatment

研究代表者

村山 憲弘 (Murayama, Norihiro)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：90340653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼スラグの有効利用の観点から、鉄鋼スラグを出発原料に用いて陰イオン除去材として利用できる層状複水酸化物(以下、LDHと略記)の合成を行った。得られたスラグ由来LDHを用いて、希薄水溶液中のヒ素やホウ素、クロム、セレンなどの除去を行った。本研究で得られたスラグLDHは、水溶液中の有害陰イオン種に対して優れた除去能を示すことがわかった。一連の研究結果から、条件を上手く設定することにより、排水処理での陰イオン除去材や汚染土壌処理での陰イオン固定化材のような環境浄化材に適用できる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼製造過程で大量に副生する鉄鋼スラグ(高炉スラグや製鋼スラグ)に対して、安定した需要が見込める新しい再資源化技術の開発が望まれている。本研究では、いくつかの鉄鋼スラグから陰イオン交換体である層状複水酸化物(LDH)を合成する方法、ならびにそれらを環境浄化の分野で利用する方法について検討を行った。得られた一連の研究結果から、ヒ素やホウ素、クロム、セレンといった水溶液中で陰イオン種を形成する有害物質の除去材としての利用。土壌に含まれる上述の有害陰イオンの固定化に適用できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of an effective use of steelmaking slag, the synthesis of various Layered Double Hydroxides (LDHs) with an anion removal ability was conducted by using various steelmaking slags as a starting material. The removal of As(III), B(III), Cr(VI) and Se(IV) in dilute aqueous solution was carried out with the slag-derived LDHs. It is clarified that the obtained slag-LDHs show an excellent removal ability for toxic anionic species in aqueous solution mentioned above. In this study, the possibility is found to apply the slag-LDHs for the environmental purification agent, for example, the treatment of waste water or contaminated soil.

研究分野：資源循環工学

キーワード：鉄鋼スラグ 有効利用 有害陰イオン 排水処理 汚染土壌処理 陰イオン除去材

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

製鉄所から大量の鉄鋼スラグ（高炉スラグや製鋼スラグ）が副産物として発生している。世界のスラグ発生量は 2.4~2.9 億トンと見積もられている。スラグは、セメント用材、道路用材、土木工事用材、コンクリート用骨材等として利用されている。しかし、公共事業に依存する割合が大きく、潜在的な需要には不確定な要素が大きいのも現実である。

このような背景から、安定した需要が見込める鉄鋼スラグの新しい再資源化技術の開発が望まれている。鉄鋼スラグの有効利用に関する様々な方法が提案されており、特に製鋼スラグの新たな用途開発、再資源化に向けた技術開発は社会的関心が高い。

その一端として、鉄鋼スラグを出発原料として有害陰イオンの除去材として期待されている層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide、LDH）を合成する研究が試みられている。鉄鋼スラグから LDH を合成する研究報告は多くなく、これらの関連研究は研究室レベルの域を脱していないと考えている。

上記の状況を踏まえて、鉄鋼スラグの再資源化と環境浄化（有害陰イオン種を含む排水・汚染土壌処理）との同時達成と、効率の良いヒ素やホウ素などの処理プロセスの確立を目指した応用段階に位置する研究を行った。単なる有害陰イオン種の除去材の開発にとどまらず、有害陰イオン種の除去・不溶化プロセスの設計に重要な指針を与える工学的現象の把握と解明を試みた。

### 2. 研究の目的

新しい有効利用技術の開発が求められている鉄鋼スラグを出発原料に用いて、(1)水溶液中のホウ素やヒ素、クロム、セレンなどが除去できる陰イオン除去材（以降、スラグ LDH と略記）を創製すること、(2)スラグ LDH を用いた有害陰イオン種の除去・固定化プロセスを構築すること、(3)排水処理や汚染土壌処理への適用を試みることを研究目的に設定した。本研究では、リサイクル資材とも言える有害陰イオン種の除去材を効率よく合成する方法を見出すとともに、実際の有害陰イオン種の除去・固定化プロセスの設計に重要な指針を与える工学的現象の把握と解明を目指した。

### 3. 研究の方法

#### ①共沈法による鉄鋼スラグ浸出液からの LDH の合成とその陰イオン種の除去特性

陰イオン種の除去試験で用いる種々のスラグ LDH を合成した。概して、取り扱いが難しいとされている製鋼スラグを中心に検討を行った。いくつかの鉄鋼スラグに対して酸浸出を行い、得られたスラグ浸出液を出発原料に用いて、共沈法と呼ばれる方法により LDH の合成を行った。様々なスラグサンプル（粉体状）および得られた生成物に対して、無機材料としての様々な物性評価を行った。

得られた LDH を用いて陰イオン種の基礎的な除去試験を行った。3 価のヒ素、6 価のクロム、4 価のセレンの希薄水溶液に対して、それぞれの陰イオン種の除去特性を調べた。併せて、有害陰イオン種除去後の再溶出性について検討した。これらの研究結果に基づいて、陰イオン固定化材あるいは不溶化材としての可能性を検討した。

#### ②カラム法による連続処理操作への展開

共沈法により合成された粉体状のスラグ LDH の造粒を行った。併せて、スラグ LDH 粉体と通水性を有するろ過材（ガラス繊維）とを複合化させたフィルター材を作製した。これらをカラムに充填することにより、連続的に有害陰イオン種の除去操作を行った。有害陰イオン種を除去した後のスラグ LDH に対して、酸性雨を想定した模擬溶液をこれらに連続投入することにより、促進試験による有害陰イオン種の再溶出性を簡易的に評価した。

一方、有害陰イオン種の模擬汚染土壌を作成し、これにスラグ LDH を添加することにより、有害陰イオン種の溶出抑制を調べた。模擬汚染土壌をカラムに充填し、様々な水溶液を用いて有害陰イオン種の溶出試験を実施した。

得られた一連の結果を踏まえて、スラグ LDH の排水処理プロセスあるいは汚染土壌処理プロセスへの適用について、それらの可能性を検討した。

### 4. 研究成果

#### ①共沈法によるスラグ浸出液からの LDH の合成とその陰イオン種の除去特性

得られた結果の一例として、製鉄所の現場から入手した製鋼スラグ（以下、スラグ）を用いた LDH 合成、その陰イオン除去能および再溶出性について説明する。ここで示す製鋼スラグは、

スラグの全量が目開き 2 mm のふるいを通過するように粉砕したものである。その粉砕物と篩下産物を混合したものをサンプルとして用いた。スラグの化学組成を調べるために HCl 水溶液を用いてスラグの酸浸出を行った。スラグ 5.0 g に対し、1.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl 水溶液 200 cm<sup>3</sup> を加え、マグネチックスターラーにて 24 h 攪拌した。攪拌後、減圧濾過を行い、スラグ浸出液を得た。スラグ浸出液中の金属イオン濃度を測定した。

スラグ 15 g に対し 1.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl を 600 cm<sup>3</sup> 加え、24 h 攪拌にて浸出を行った。24 h 攪拌後、減圧ろ過を行い、スラグ浸出液を得た。攪拌状態にある 0.64 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl 水溶液 250 cm<sup>3</sup> にスラグ浸出液 500 cm<sup>3</sup> を 7.0 cm<sup>3</sup>/min で全量滴下した。同時に、30 w/v% NaOH 水溶液を用いて、pH コントローラーにて溶液 pH(合成 pH)を 10 に制御した。24 h 攪拌熟成を行った後、減圧ろ過を行い、ろ紙上に得られた生成物を純水 2.0 dm<sup>3</sup> で洗浄した。343K 下にて 24 h 乾燥し、生成物をメノウ乳鉢を用いて粉砕した。生成物 0.30 g を 2.0 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> 40 cm<sup>3</sup> を用いて全溶解させた。得られた溶液中の金属イオン濃度を測定し、生成物の化学組成を調べた。

スラグの酸浸出液を出発原料に合成した生成物の XRD パターンを図 1、主要 5 成分の化学組成を表 1 にそれぞれ示した。生成物からは Mg-Al 系 LDH に帰属される回折パターンが確認された。生成物とスラグ浸出液の化学組成を比べると、生成物中に含まれる Ca の割合が mol% ベースで 34.1% から 1.5% まで大きく減少している。これは、主成分として Mg-Al 系 LDH を得るために、合成 pH を 10 に設定することにより、Ca の沈殿率を低下させていることによるものである。生成物中の 2 価金属イオン (Ca+Mg) と 3 価金属イオン (Al) のモル比(M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>)は 1.6 であった。化学組成から考えると、Mg-Al 系 LDH 以外に Al(OH)<sub>3</sub> も同時に生成していることが推定される。

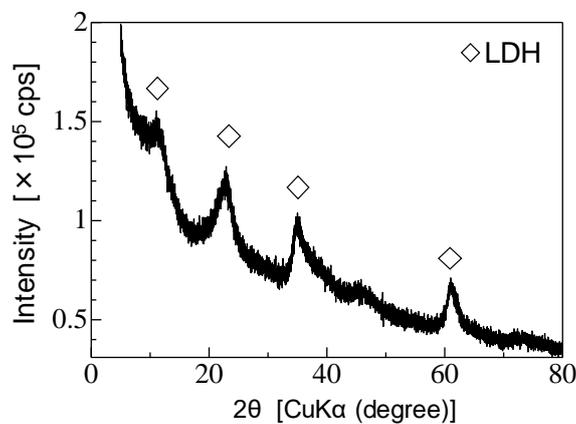


図 1 生成物の XRD パターン

表 1 スラグおよびスラグ LDH の化学組成 (主要 5 成分)

(a)スラグ						
	Al	Ca	Mg	Fe	Si	
Conc. [mg/dm <sup>3</sup> ]	1960	5220	3030	866	1100	
Content [mmol/g]	2.9	5.2	5.0	0.6	1.6	
Content [mol%]	19.0	34.1	32.6	4.1	10.2	
(b) スラグ LDH						
	Al	Ca	Mg	Fe	Si	
	[mg/g]	94.8	7.5	141.3	46.9	54.5
	[wt%]	27.5	2.2	41.0	13.6	15.8
Content	[mmol/g]	3.5	0.2	5.8	0.8	1.9
	[mol%]	28.6	1.5	47.3	6.8	15.8

有害陰イオン種の除去試験の一例として、スラグ LDH を用いて水溶液中の Se(IV)の除去を行った結果を図 2 に示す。等温線上に示されているキャプションは、次のとおりである。(1)の◆は除去操作後の値であり、●、■、▲は各 pH での再溶出操作後の値をそれぞれ示している。(2)の点線は再溶出操作前の Se(IV)の保持量を、(3)の実線は再溶出操作時の物質収支を満たす操

作線をそれぞれ表している。スラグ LDH に取り込まれた有害陰イオン種の再溶出が可逆的なイオン交換に基づく、すなわち、除去操作時と再溶出操作時の等温線が一致すると仮定すれば、再溶出操作後の値は等温線と操作線の交点である(4)の点となる。

再溶出操作後のスラグ LDH 内の Se(IV)保持量は、上記の交点から得られる値；26 mg/g と比べて高い値を示している。具体的には、pH10 および pH5.6 の条件では約 5%、pH2 の条件では約 10%高い値を示した。Se(IV)の一部は溶出されない形態でスラグ LDH 内に取り込まれていると考えられる。溶出液の pH が 2 の条件では、スラグ LDH の一部が溶出されるものの、Se(VI)が保持されていることがわかる。

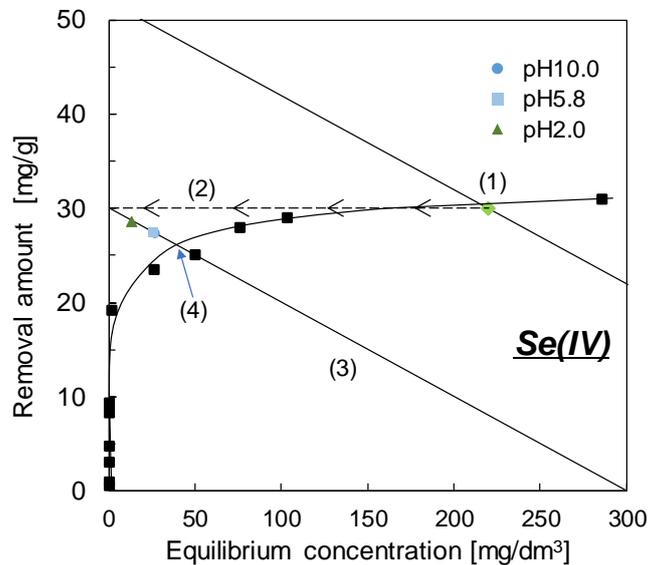


図2 吸着等温線および再溶出操作後の Se(IV)保持量

表2 Se(IV)の再溶出性評価

	Conc. after dissolution operation [mg/dm <sup>3</sup> ]	Amount of Se(IV) in Slag-LDH [mg/g]	pH after dissolution [-]
pH10.0	26.8	27.3	9.1
pH5.8	26.2	27.3	9.1
pH2.0	13.5	28.7	7.6

## ②カラム法による連続処理操作への展開

得られた結果の一例として、スラグ LDH を用いた有害陰イオン種の連続除去試験の結果を説明する。スラグ LDH を用いて、カラム法による有害陰イオン種の連続除去試験を行った。内径 16 mm、塔高 565mm のガラスカラム内に、ガラス繊維 3.0 g と合成したスラグ LDH1.0g を湿潤状態で充填した。この充填層 (7.0 cm<sup>3</sup>) の下部と上部とにガラス繊維をそれぞれ 1.0 g ずつ詰め、スラグ LDH の流出を防いだ。NaOH を用いて溶液 pH が 10 に調整された As(III)、Se(IV) および Cr(VI) の単味水溶液 (初期濃度 20 mg/dm<sup>3</sup>) を調製した。カラム上部からの通液し、下部から得られる流出液をフラクションコレクターを用いて分取した。分取された流出液中に含まれる As(III)、Se(IV) および Cr(VI) の濃度を測定した。

有害陰イオン種の連続除去試験の一例として、Se(VI)の希薄水溶液に対する結果を図4に示す。破過点は Se(IV)の排水基準値である 0.1 mg/dm<sup>3</sup> とした。破過曲線より、通液量 260 cm<sup>3</sup> で破過点に達することがわかる。図2の結果から、スラグ LDH による Se(IV)の飽和吸着量はおよそ 32 mg/g と見積もることができる。図積分により算出した破過点までの除去量は 5.4 mg/g であり、飽和吸着量を基準とするときの利用率は約 17%と計算される。

図に示していないが、As(III)の連続除去試験の場合 (破過点 : 0.1 mg/dm<sup>3</sup>)、通液量 744cm<sup>3</sup> で破過点に到達し、同様に算出した破過点までの除去量は 5.9 mg/g であった。この結果から、スラグ LDH を吸着層工法の As(III)吸着剤として用いるケースを想定した。もちろん条件設定にもよるが、概算の結果から、日本の年間降水量(約 1700mm)の 10 倍以上の通液があっても As(III)の溶出を抑えられることが示唆された。

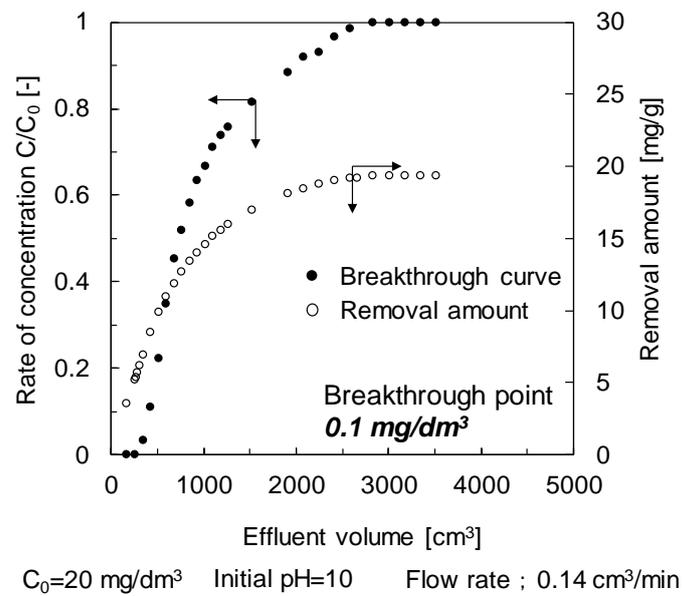


図3 Se(VI)の破過曲線

③まとめ

本研究で得られたスラグ LDH は、希薄水溶液中の有害陰イオン種に対して優れた除去能を示すことがわかった。条件を上手く設定することにより、排水処理での陰イオン除去材や汚染土壌処理での陰イオン固定化材として利用できる可能性が示されたと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 五十井浩平, 白杉文香, 松岡光昭, 林順一, 村山憲弘	4. 巻 66
2. 論文標題 種々のMg-Fe系複合酸化物を用いた希薄水溶液中のホウ素およびヒ素の除去	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 29 35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 田中瑛, 五十井浩平, 白杉文香, 松岡光昭, 林順一, 村山憲弘
2. 発表標題 Mg-Fe系複合酸化物による種々の有害オキソアニオンの除去
3. 学会等名 環境資源工学会, 第138回学術講演会ポスター発表
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Murayama, M. Matsuoka, J. Hayashi
2. 発表標題 Removal of toxic anionic species in dilute aqueous solution using various Mg-Fe composite oxides
3. 学会等名 CHEMECA 2019 Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Murayama, D. Takechi, M. Matsuoka, J. Hayashi
2. 発表標題 Removal of As(III) in aqueous solution with various Mg-Fe LDHs and their calcination products
3. 学会等名 The 16th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 五十井浩平, 白杉文香, 松岡光昭, 村山憲弘, 林順一
2. 発表標題 種々のMg-Fe系複合酸化物を用いたAs(III)およびBの除去
3. 学会等名 化学工学会, 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園田知之, 奥田優也, 松岡光昭, 村山憲弘, 林順一
2. 発表標題 陰イオン除去能の付与を目的とした製鋼スラグの湿式処理について
3. 学会等名 化学工学会, 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野健吾, 松岡光昭, 村山憲弘
2. 発表標題 三成分系複合水酸化物による希薄水溶液からのホウ素の収着除去
3. 学会等名 化学工学会, 第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園田知之・松岡光昭・村山憲弘・林順一
2. 発表標題 製鋼スラグ粉碎物表面への陰イオン除去能の付与
3. 学会等名 資源・素材学会, 関西支部・第15回若手研究者・学生のための研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園田知之, 奥田優也, 松岡光昭, 村山憲弘, 林順一
2. 発表標題 湿式処理による製鋼スラグからの陰イオン除去剤の調製
3. 学会等名 環境資源工学会, 第137回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Yano, M. Matsuoka, N. Murayama
2. 発表標題 Removal of boron in aqueous solution with various layered double hydroxides of Mg-Ca-Al and Zn-Mg-Al systems
3. 学会等名 ISChE2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuto OHUE, Norihiro MURAYAMA
2. 発表標題 Continuous removal of harmful anions using anion removal agent synthesized from steelmaking slag
3. 学会等名 CHEMECA 2017 Conference
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大上祐斗, 松岡光昭, 村山憲弘
2. 発表標題 製鋼スラグ由来陰イオン除去剤を用いた有害陰イオンの除去プロセスについて
3. 学会等名 化学工学会, 第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kengo YANO, Mitsuaki MATSUOKA, Norihiro MURAYAMA
2. 発表標題 Improvement of boron removal ability by adding Ca <sup>2+</sup> to Mg-Al-NO <sub>3</sub> - LDH
3. 学会等名 The 14th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuya OKUDA, Mitsuaki MATSUOKA, Norihiro MURAYAMA
2. 発表標題 Engineering aspect of removal and immobilization for toxic anions using adsorbent synthesized from steelmaking slag
3. 学会等名 The 14th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 矢野健吾, 松岡光昭, 村山憲弘
2. 発表標題 三成分系複合金属水酸化物のホウ素除去能に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会, 関西支部・第14回若手研究者・学生のための研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村山憲弘, 武智大輔, 松岡光昭, 林順一
2. 発表標題 Mg-Fe LDHsの焼成物を用いた水溶液中のAs(III)の除去
3. 学会等名 化学工学会, 第83年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白杉文香, 松岡光昭, 村山憲弘, 林順一
2. 発表標題 Mg-Fe系複合酸化物粉体による水溶液中のAs(III)除去におよぼす化学組成と焼成温度の影響
3. 学会等名 資源・素材学会, 平成30年度春季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	林 順一  (Hayashi Jun-ichi)  (60247898)	関西大学・環境都市工学部・教授    (34416)	
研究分担者	松岡 光昭  (Matsuoka Mitsuaki)  (00778160)	関西大学・環境都市工学部・助教    (34416)	