

高炉スラグを再利用した 機能性材料の合成とその応用

桑原 泰隆*

1. はじめに

鉄鋼スラグは鉄の製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熔融・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る。2014(平成26)年度における鉄鋼スラグの国内生産量は4000万トン余に及び、そのうち高炉スラグが2518万トン、製鋼スラグが1508万トンである⁽¹⁾。鉄鋼スラグはそのままでは処理費用が嵩むため、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、現在その多くはセメント、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、稲の生育に有効なケイカル肥料としても利用されている⁽¹⁾。しかしながら、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の問題から、鉄鋼スラグの新たな利用法の開拓が求められている。このような背景から近年、鉄鋼スラグを再資源化・高付加価値化するためのプロセス開発が行われている。例えば、成型したスラグを高圧のCO₂と反応させることによって炭酸固化体を製造し、これを藻場造成材として海洋に浸漬させることで大量のCO₂を固定化すると同時に海洋環境を改善する技術が確立されつつある⁽²⁾。水熱プロセスによりスラグから製造した水熱固化体は断熱・蓄熱材として利用することができる⁽³⁾。これらはそれぞれ、鉄鋼スラグの持つ塩基性や発泡性を巧みに利用している。

鉄鋼スラグはCaO, SiO₂を主成分とする多成分系の酸化物である。例えば、高炉スラグは主成分としてCaO, SiO₂, Al₂O₃, MgOの他、Fe, Ti, Mnなどの微量の遷移金属元素の

酸化物を含んでいる。スラグの組成は一見複雑ではあるが特徴ある化学組成を有しており、化学的なプロセスによりこれら有価成分を再構成することで高付加価値材料へ転換されうる可能性を秘めている。筆者らはこれまでに、化学分野で用いられる無機合成手法を高炉スラグに適用し、付加価値機能性材料へと変換するプロセスを開発してきた。本稿では筆者らの一連の研究のうち、高炉スラグを原料としたハイドロキシアパタイト(HAP)-ゼオライト混合体⁽⁴⁾⁽⁵⁾および層状複水酸化物⁽⁶⁾⁽⁷⁾への変換プロセスの概要と、環境調和型材料としての応用に関する研究結果について紹介する。

2. 高炉スラグを原料としたHAP-ゼオライト混合体の合成

高炉スラグに含まれる成分のうちSiO₂, Al₂O₃成分は、ゼオライトの構成成分と一致する。ゼオライトは規則的なマイクロ細孔構造を有するアルミノシリケート材料(M_n[Si_mAl_nO_{2(m+n)}] \cdot xH₂O(Mはアルカリ金属などの陽イオン))であり、その優れた吸着能、イオン交換能、分子ふるい能から、分離吸着剤、水質・大気浄化用吸着材、石油精製触媒など工業的に幅広く利用されている。高炉スラグからゼオライトへの転換については古くから多数報告例がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。スラグのケイ酸ネットワークの解重合とゼオライトの結晶化を促進するため、アルカリ水溶液中、高温高圧下での水熱プロセスが一般に用いられるが、高炉スラグに多量に含まれるCaO成分(40重量%程度)がゼオライトの核生成を妨げるため、事前の酸処理によるCaO成分の除去が必須とされてきた⁽⁸⁾。しかしながら、酸処理によりMgO, Al₂O₃成分も同時に除去されてしまうため、スラグ含有成分を有効に利用することは

* 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(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
Fabrication of Functional Materials Utilizing Blast Furnace Slag and Its Applications; Yasutaka Kuwahara (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
Keywords: blast furnace slag, material recycling, functional materials, zeolite, layered double hydroxide
2016年2月22日受理[doi:10.2320/materia.55.336]

できなかった。これに対し筆者らは、Ca と反応性の高いリン酸を用いることで、温和な条件下で高炉スラグからハイドロキシアパタイト (HAP) とゼオライトを同時に合成できることを見出した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本プロセスは、(1)高炉スラグをリン酸水溶液で溶解させると共に HAP 前駆体を生成させる工程、(2)水酸化ナトリウム水溶液を加え HAP を結晶化させる工程、(3)363 K 付近で熟成しゼオライトを結晶化させる工程から成る。即ち、ゼオライトの核成長を妨げる CaO 成分を HAP として析出沈殿させることで母液中から除去してしまおうという発想である。この時加えるリン酸と水酸化ナトリウムの量は、それぞれ HAP の化学量論比 (Ca/P=1.67)、およびフォージャサイト (FAU) 型ゼオライトの最適な合成条件 (Na/Al=10) となるように調整した。

図 1 に合成過程における生成物の粉末 X 線回折 (XRD) パターンの変化を示す。高炉スラグをリン酸水溶液で溶解することで、HAP 前駆体であるリン酸水素カルシウム水和物 (CaHPO₄·2H₂O) が生成した。ここに水酸化ナトリウム水溶液を加えることで溶液 pH が上昇し、添加後 6–12 h 程度で HAP が結晶化した。その後 FAU 型ゼオライトが生成し、48 h 熟成することで結晶性の高い FAU 型ゼオライトが得られた。このような逐次的結晶化過程は、HAP 生成によって反応液中の Ca²⁺ (および Mg²⁺) イオン濃度が低下した後、ゼオライトの核生成が引き起こされたためだと考えられる。

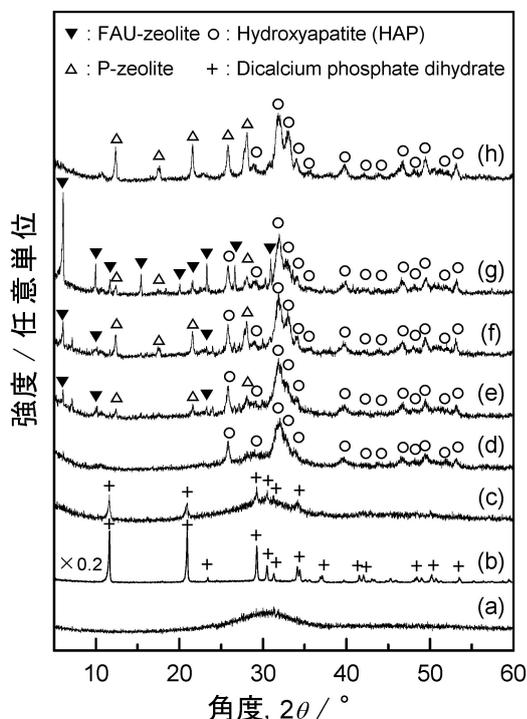


図 1 高炉スラグを原料とした HAP-ゼオライト混合体合成過程における XRD パターンの変化：(a) 高炉スラグ、(b)リン酸添加後、水酸化ナトリウム添加後(c) 0 h、(d) 6 h、(e) 12 h、(f) 24 h、(g) 48 h、(h) 72 h⁽⁵⁾。

48 h 熟成後に得られた生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、図 2 に示すような無定形の HAP 粒子と八面体の FAU 型ゼオライト結晶が確認された。元素分析の結果、(Ca + Mg)/P = 1.67 の Mg 置換型 HAP と、SiO₂/Al₂O₃ = 2.4 の FAU 型ゼオライトがおおよそ 68 : 32 の重量比で混合していることが明らかとなった。窒素吸脱着測定から、ゼオライトのマイクロ細孔構造に由来する高表面積 (194 m²/g) を有することも確認された。

このような合成プロセスでは、しばしば原料である高炉スラグの化学組成の均質性が問題とされる。高炉スラグの化学組成は鉄鉱石の産地や各製鉄所により異なるが、前記の出発原料比となるようにリン酸添加量を調整すれば同品質の混合体を得ることができる。本合成プロセスは不要成分の除去や分離を必要としないためスラグ成分の回収率が良く、実際、高炉スラグ 10 g から HAP-ゼオライト混合体 10.4 g を得ることができた。これは高炉スラグの金属成分の 85% 以上を再利用できた計算になる。また、高温高圧の反応条件を必要としないため大量合成にも容易に適用可能なことも本手法的特徴の一つである。鉄鋼産業で大量に副生する高炉スラグを安価な代替原料として利用すれば、低コストでゼオライトを合成することが可能である。

ゼオライト、HAP はそれぞれ、揮発性有機物、脂肪酸の吸着に優れた吸着材として利用されていることから、高炉スラグから合成した HAP-ゼオライト混合体の吸着特性をトルエンおよびオレイン酸の吸着試験により評価した (図 3)。トルエンに対しては市販の FAU 型ゼオライトの 45% の吸着量を示し、オレインに対しては市販の HAP の 80% の吸着量を示した。これらは混合体に含まれるゼオライトおよび HAP の含有率とほぼ一致しており、得られた混合体が両物質の吸着特性を持ち合わせていることが確認された。また、空気中のアセトアルデヒドや水中の蛋白質に対しても同様に優れた吸着能を示した。ゼオライトの陽イオン交換能を利用すれば、水中の重金属イオン除去にも応用可能であり、汎用性の高い環境保全用吸着材としての利用が期待できる。

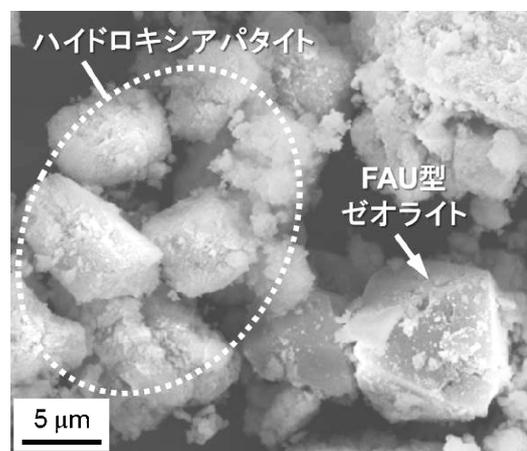


図 2 高炉スラグから合成した HAP-ゼオライト混合体の SEM 像⁽⁵⁾。

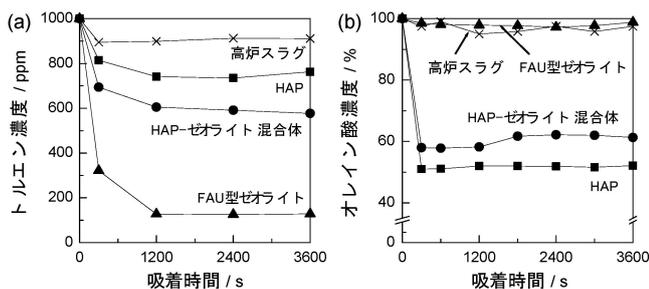


図3 高炉スラグから合成したHAP-ゼオライト混合体の吸着試験結果：(a)トルエン(1000 ppm)，(b)オレイン酸(2.4 mol/m³ in *n*-hexane)⁽⁵⁾。

3. 高炉スラグを原料とした層状複水酸化物の合成

高炉スラグには二価(Ca²⁺, Mg²⁺)および三価(Al³⁺)の金属成分が50重量%以上の比で含まれる。これら金属成分をナノレベルで積層させることで、層状複水酸化物(Layered double hydroxide)を合成することができる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。高炉スラグを原料とした層状複水酸化物の合成は、(1)塩酸による溶解・金属成分の抽出、(2)加熱・濾過によるSiO₂成分の分離、(3)水酸化ナトリウム添加による金属成分の析出、(4)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。合成方法の詳細については筆者らの論文を参考にされたい⁽⁶⁾⁽⁷⁾。373 K, pH 11.5で結晶化させたときに得られる生成物のXRDパターンを図4に示す。生成物は結晶学的にハイドロカルマイトと呼ばれるCa-Al-Cl系層状複水酸化物(Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O)であることが確かめられた。Ca, Al, Clに加え、スラグ成分に由来するMg, Fe, Mn, Tiなども検出されたが、不純物相は確認されなかった。これら微量元素は水酸化物層を形成する金属水酸化物八面体中心に置換して取り込まれているものと考えられる。最適合成条件では、10 gの高炉スラグから、6.2 gの層状複水酸化物(および3.7 gのシリカゲル)が得られ、85%以上の金属成分が固体として回収できたことになる。

層状複水酸化物は、陰イオン吸着・交換能に加え、固体塩基性、構造内への異種金属元素の組み込みなど興味深い性質を有する機能性無機材料であり、これら諸性質を利用した触媒反応やナノスケールでの触媒設計が近年活発に研究されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。そこで、高炉スラグから合成した層状複水酸化物を種々の触媒反応に適用し、触媒としての機能性を調査した。例えば、典型的な塩基触媒反応であるクネフェナーゲル縮合反応やエステル交換反応に良好な活性を示すことが見出された(図5)。これらは層状複水酸化物の水酸基に由来するブレンステッド塩基に基づく触媒作用であり、高炉スラグはこのような触媒作用は示さない。純製品と比較すると反応速度の点ではやや劣るものの、高炉スラグから合成した層状複水酸化物が固体塩基触媒として機能することが確かめられた⁽¹²⁾。

鉄鋼プロセスにおいては、融剤としての石灰石の使用と石灰炭やコークスといった炭材による鉄鉱石の還元が伴うことか

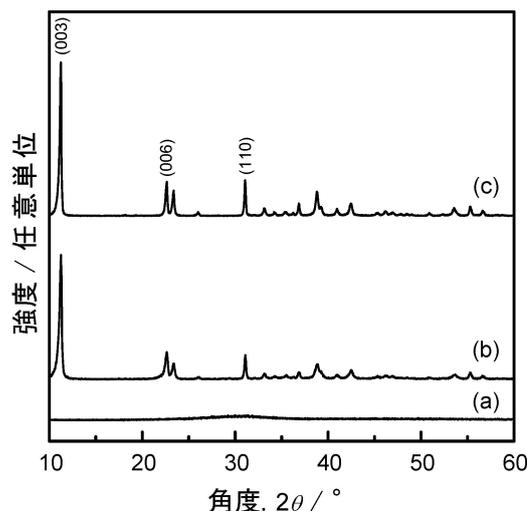


図4 (a)高炉スラグ、(b)高炉スラグを原料として合成した層状複水酸化物および(c)ハイドロカルマイト(純製品)のXRDパターン⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

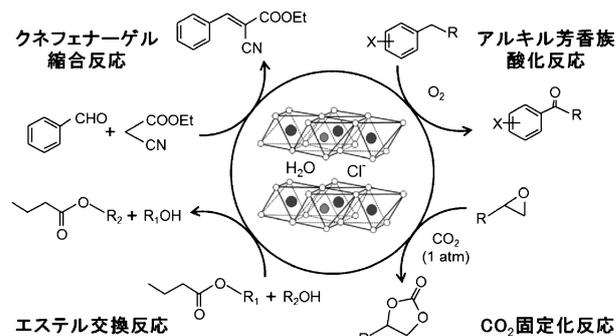


図5 高炉スラグから合成した層状複水酸化物の触媒反応への応用例。

ら大量の二酸化炭素(CO₂)の排出が避けられない。CO₂は地球温暖化の原因物質として広く認知され、鉄鋼産業においてもCO₂排出量を削減するための様々な技術開発が行われている。アミン吸着法は広く普及しているCO₂回収技術の一つであるが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、CO₂を化学原料として有機化合物中に固定することができれば環境に調和した化学反応プロセスを構築できる。そこで、CO₂固定化反応の一つであるエポキシド化合物とCO₂の環化付加反応にスラグから合成した層状複水酸化物を適用した⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。373 K, 0.1 MPaという比較的温和な条件でも反応は効率よく進行し、エポキシドから対応する環状カーボネートを90%以上の収率で得ることができた。興味深いことに、スラグから合成した層状複水酸化物は不純物を含まない層状複水酸化物に比べ高い触媒活性を示した。CO₂をプローブガスに用いた昇温脱離測定(CO₂-TPD)の結果、活性向上の要因はFeやMnなどのスラグ由来元素が固体表面の塩基性を強めたためだと推察された。この反応で得られる環状カーボネートは高強度を有するポリカーボネート樹脂の原料となる。本反応のみによって大量の

CO₂を固定化することは現実的ではないが、その他のCO₂を化学原料とする有機合成反応についても幅広く検討することで、総じて大量に排出されるCO₂を有効利用し地球環境に配慮した触媒プロセスが実現できるものと考えている。その他にも、酸素を酸化剤とした酸化反応⁽¹²⁾やバイオディーゼル燃料の合成反応⁽¹⁶⁾にも特異な触媒活性を示すことが明らかになっている。今後、適用可能な触媒反応を更に開拓できれば、既存触媒の安価な代替物として利用できる可能性がある。

4. リン吸着・再資源化への応用

最近の研究から、高炉スラグから合成された層状複水酸化物が水中のリンに対して優れた吸着特性を発揮することがわかってきた。リンは生物の生命活動の維持や食糧の生産に欠くことのできない極めて重要な元素であるが、世界のリン鉱石資源は今後90～130年程度で枯渇すると予測されている⁽¹⁷⁾。我が国は国内で使用するリン鉱石資源の全量を中国、モロッコなど海外からの輸入に頼っているため、資源の乏しい我が国にとってリン資源の安定的な確保は喫緊の課題である。リンは『希少資源』であるとともに『環境負荷物質』としての側面も持っている。環境中に分散して存在するリンは湖や沿岸部などの水系の富栄養化を引き起こし、赤潮やアオコなどの環境問題に繋がる。このため、下水などの排水処理施設におけるリン除去率の向上が求められている。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⁽¹⁸⁾。

筆者らはこのような背景から、高炉スラグから合成した層状複水酸化物を安価な吸着材として用い、排水中に含まれるリン吸着への応用を試みた⁽¹⁹⁾。リン酸イオンを含むモデル溶液に高炉スラグから合成した層状複水酸化物を加えた場合のリン酸イオン吸着曲線を図6に示す。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92 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130倍近い吸着量を示した。様々な条件での吸着実験および化学分析の結果、優れたリン酸イオン吸着能は水酸化物層中に取り込まれたCa²⁺イオンのリンとの高い親和性と、Caと化学量論比で層間に挿入された塩化物イオン(Cl⁻)の陰イオン交換作用により発現するものと推察された。リン吸着後の吸着材はリン・カルシウム・マグネシウム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。吸着材は特にアルカリ水溶液中でも安定したリン吸着性能を示したことから、下水処理施設での下水汚泥の脱着液に高炉スラグから合成した層状複水酸化物を投入してリンを吸着させ、回収後そのまま副産リン酸肥料として農業分野で再利用することで、経済性に見合ったリンの回収・再資源化技術になりうると考えている。

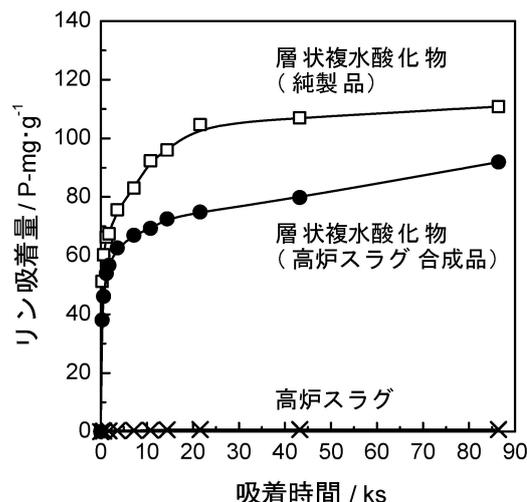


図6 高炉スラグから合成した層状複水酸化物による水中のリン酸イオン吸着曲線；吸着材(100 mg)，リン水溶液(4 mol/m³)，298 K，初期pH⁽¹⁹⁾。

5. 結 言

高炉スラグは複雑な化学組成を有しているが、各含有金属成分の特徴を最大限に引き出す様にプロセスをデザインすることで、付加価値の高い機能性材料へと変換することができる。今後は触媒分野で注目されている環境浄化や資源エネルギー変換への応用に向け、高炉スラグから合成した材料の機能の開拓を行っていく予定である⁽²⁰⁾。このような研究は高まりつつある天然資源枯渇への懸念を背景に、近年更なる注目を集めている。本稿で紹介したような物質変換プロセスは他の金属製錬プロセスで副生する種々のスラグへも適用可能であると考えられる。各々のスラグに含まれる有価金属元素の化学的特性を巧みに利用することで、これまででないユニークかつ高機能な材料が安価に合成可能になるかもしれない。これらの研究が、資源循環型社会の構築に向けた取り組みを加速させ、将来的に資源問題・環境問題克服の一助となることを期待する。

本研究は、科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究)、鉄鋼研究振興助成、鉄鋼環境基金、JFE21世紀財団の支援を受けて実施されました。また、実験の遂行には大阪大学大学院工学研究科の山下弘巳教授、森浩亮准教授、大道徹太郎技術職員の多大な協力を賜りました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) 鉄鋼スラグ協会，鉄鋼スラグ統計年報；<http://www.slg.jp>。
- (2) 福原 実，高橋達人：まてりあ，**39**(2000)，594-596。
- (3) 田中敏宏，吉川 健，平井信充：ふえらむ，**14**(2009)，353-359。
- (4) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: Chem. Lett., **38**(2009)，626-627。
- (5) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem., **19**(2009)，7263-7272。

