環境問題を考えた材料開発*

—九州工業技術研究所の研究テーマから—

陣 内 和 彦**

Materials development considering the environmental problem
—from the R & D of Kyushu National Industrial Research Institute—

Kazuhiko JINNAI

1. は じ め に

最近の科学技術を取り巻く研究環境が急激に変化している。円高に伴う国内産業の空洞化対策や我が国産業の継続的な発展を維持するための新産業創出の基となる新たな技術シーズを生み出すと共に、人類共通の深刻な課題である地球環境問題の解決への取り組みが求められている。当所においては従来から産業廃棄物のリサイクル利用、環境保全と資源確保あるいは新エネルギー・省エネルギー等の観点から、環境問題を考えた技術課題に取り組んでいる。以下に、環境問題に関連する材料関係の研究開発の例を紹介することとする。

2. 環境対策技術—吸着分離材の開発—

2-1 半金属の分離に関する研究^{1~3)}

ホウ素、ゲルマニウムなどの半金属は半導体の性質を示したり、特異な化学反応性を有することから、エレクトロニクス、通信、航空・宇宙などのハイテク産業や制ガン剤・抗ガン薬などの医化学分野で注目されている。

当所ではこのような貴重な資源である半金属を地熱水や工場廃液などから選択的に回収できる分離剤で、しかも、使用後の廃棄処分が容易な生分解性の天然多糖類を素材とした環境調和型の分離剤の開発を進めている。

半金属元素の多くが水溶液中では無電荷のオキソ酸またはその陰イオンとして溶存し、それらが分子内に複数の水酸基を持つジオール及びポリオールと錯体を形成するので、この錯形成反応を利用して水溶液中の半金属を認識し、選択的に捕捉することを試みた。分離材として

は、スチレン—ジビニルベンゼン共重合体に2個の水酸基を持つアミノプロパンジオールを導入してキレート樹脂を合成した^{1,2)}。

図1-aに示すように、隣接する炭素に水酸基をもつ1,2-ジオールを導入したキレート樹脂では、いずれの半金属も中性からアルカリ性で吸着され、半金属相互の選択性は認められなかった。一方、一つ離れた炭素に水酸基を持つ1,3-ジオール型の樹脂ではホウ素に対してのみ吸着性を示し、Ge(IV)やTe(VI)はほとんど吸着されないことが分かった(図1-b)。この1,3-ジオール型樹脂をカラムに充填して半金属の分離性を調べたところ、図2に示すように、Ge(IV)やTe(VI)は吸着されずにそのままカラムから漏出したが、ホウ素は捕捉され、両者の相互分離が可能であった²⁾。また、吸着されたホウ素は希塩酸で容易に溶離でき、樹脂カラムは水酸化ナトリウムで再生して繰り返し使用できた。

現在、Ge(IV)の吸着性能を向上させたり³⁾、生分解性のキトサンなどの天然多糖類を素材とする分離材の開発を進めている。

2-2 セシウムの吸着・分離材の開発^{4~6)}

放射性廃液や地熱水などから効率よくCsを分離することは、放射性廃液の処理、放射性Csの利用、有用レアメタルの回収等の観点から重要である。然るに、従来の沈殿法、溶媒抽出法、イオン交換法等による分離法はCsの脱着・回収と吸着剤の再生が容易でなく、いずれも廃棄物が増大したり、処理液中の塩濃度が増大するなど下流の処理工程に悪影響を及ぼす難点がある。

当所ではレドックス型のイオン交換体を使用し、吸脱着が容易でイオン交換体の繰り返し使用が可能な、且つ廃棄物の発生が少ない分離法の開発を進めている。図3に示す様に母体が電子交換機能を併せ持つので、適当な

* 平成7年11月9日日本会第95回例会において発表

** 九州工業技術研究所所長
平成7年9月6日受理

図1 半金属の吸着に及ぼす pH の影響 (a: 3A-1, 2-PD 樹脂/b: 2AM-1, 3-PD 樹脂)

酸化・還元剤があれば Cs を強く吸着したイオン交換体でも母体の構造変化のために脱着、再生が容易になる可能性を持つ。一種の吸着可能型イオン交換体である。

今回取り上げた銅塩系の不溶性フェロシアン化物は、高濃度の硝酸中ではフェリシアン化物に酸化され易く、セシウム吸着能が非常に低いことが知られている。当所では、フェロシアンの酸化防止用インヒビターとしてヒドラジンなどの化学種の添加が微量でも有効で、高濃度硝酸溶液中で Cs の吸着能を高く保てることを見出した。また、その効果は硝酸中に含まれる微量の亜硝酸の除去に起因することが分かった。その結果、Cs を吸着したこの種の不溶性フェロシアン化物に対して、逆に亜硝酸を含ませた硝酸水溶液が脱着剤として有効なことを解明。さらに、脱着処理後は酸化体になっている吸着剤の再生には、酸性下でも還元作用の強いヒドラジンが還元剤として好ましいことを確認している。

上記の結果に基づき、高レベル放射性廃液のような多量の硝酸含有溶液からの Cs の分離への応用を想定して、フェロシアン化銅カリウムを用い、その繰り返し使用(10回)による吸脱着処理実験を行った。 2.26×10^{-3} M セシウム含有 3 M 硝酸溶液中からの Cs の吸着を 10^{-4} M ヒドラジン存在下で行い、脱着剤としては 10^{-2} M 亜硝酸ナトリウム含有 3 M 硝酸溶液を使用した。再生処理は 1.5×10^{-2} M ヒドラジン含有 0.1 M 硝酸溶液で行った。

結果は図4に示すように、吸着率は100%から徐々に低下し、10回目で90%程度となった。脱着率は7回目以降100%を越えているが、これはそれ以前の未脱着分が加わったためと考えられる。脱着量を10回目まで加算すると10ミリ当量/g に達し、これは吸着剤より多い重量の Cs が回収されたことを示す。

以上の結果から、レドックス型イオン交換体として、銅塩系のヘキサシアノ鉄酸塩を使用し、多量の硝酸含有

図2 B, Ge (IV) 及び Te (VI) の漏出曲線

図3 レドックス型イオン交換体としての不溶性ヘキサシアノ鉄酸塩の機能

溶液から還元体へのセシウムの吸着を微量のインヒター存在下で行い、ついで微量の亜硝酸を含む高濃度硝酸溶液で酸化処理して脱着し、再びヒドラジンで還元することにより、吸脱着・再生のサイクルが基本的に成り立つことが分かった。また、吸着剤と脱着剤はそれぞれリサイクル可能であり、廃棄物発生が少ない処理が可能と考えられる。

2-3 C-S-H 系重金属の吸着・分離材の開発⁷⁾

ゼオライトおよびバーミキュライト等の粘土鉱物が無機イオン交換体の代表例として知られている。Al 置換トバモライトは、Ca/Si/Ca の層状構造をしているが、イオン交換反応により粘土鉱物のように層間隔が変化しない点では強固な構造をもつゼオライトに類似しており、両者の中間に位置するものと考えられている。

当所ではもみがら灰をシリカ原料として Al 含有率が

0~20%と異なるトバモライトを合成し、イオン交換能と重金属捕集特性を検討した。結果は以下の通りである。

1) もみがら灰を原料として NaOH 存在下で $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加して水熱処理することにより Al 置換トバモライトを合成することができた。

2) Al を 15 M% 添加して合成したトバモライトは NH_4^+ イオンに対して、大きなイオン交換容量を示し、そのイオン交換曲線はラングミュア型であった。実測の飽和イオン交換量は 75 meq/100 g (計算値: 115 meq/100 g) であった。

3) Al 含有率およびトバモライト結晶化度の異なる試料について重金属の捕集特性を検討した結果、Al 置換トバモライトの大きなイオン交換容量は、重金属捕集反応に対してはほとんど促進効果を持たないことが分かった。

図4 繰り返し処理結果 ($\text{K}_2\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 使用)

表1 石炭灰原粉の性状

Sieve opening (μm)	Ig. loss of size fraction (%)	Carbon content (%)	Calorific value (kcal/kg)	Ig. loss of undersize (%)
149	24.5	22.6	1800	4.9
105	15.0	14.2	1020	4.5
74	10.6	10.2	720	3.9
53	8.9	8.2	640	3.4
25	4.6	4.5	300	3.0
10	3.4	—	—	2.7
	2.7	—	—

図5 石炭灰中の未燃炭分の乾式分離プロセス

4) 重金属捕集には結晶化度の低いトバモライトの方が適していることが分かった。

5) トバモライトは重金属の種類によって捕集量が大きく異なり、 $Ni > Cr > Cu > Zn = Pb$ の順に捕集量が小さくなった。特に、Ni に対しては A 型ゼオライトよりも良好な捕集特性を示した。

3. 石炭灰のリサイクル利用技術

3-1 石炭灰からの未燃炭分の分離除去⁸⁻¹¹⁾

石炭専焼火力発電所の集塵機で捕集される石炭灰は年間300万 t を越す膨大な量が排出されている。特に近年、

NO_x , SO_x 低減のために低温燃焼を行うため、石炭灰中の未燃炭分の含有量が増加する傾向にある。未燃炭含有量が Ig.loss で 5% 以上であれば、従来からの主たる用途であるセメント混和剤やフライアッシュセメント用原料として利用できない。(JIS A6201: フライアッシュ, 現在の流通は3.5%程度で行われている。)

当所では九州電力(株)港火力発電所産の石炭灰を用いて、その未燃炭分約7%を3.5%以下に低減することを目標に研究を行った。

石炭灰の粒度-密度分布の関係は表1に示すように粗粒ほど低密度になり未燃炭分を多く含む。従って、当所

図6 連続乾式振動流動層型分離装置

では目標とする低 Ig.loss の細粒が得られると予想される分離粒径において石炭灰を分級して細粒を回収し、ついで粗粒分から密度分離によって軽質の未燃炭分を除去し、全体としての未燃炭分の含有量を低減できると考えた。このような観点から図5に示すような風力及びふる

い分け分級機による分級操作、流動層（図6^{8,9}）または乾式揺動テーブル^{10,11}）による密度分離操作を組み合わせた未燃炭分分離プロセスの開発を試みた。

結果は図5に示すように、まず、連続ふるい分け操作によりふるい下として未燃炭分5%以下の精鉱を得、ふるい上からもこれを乾式揺動テーブルで処理することにより重質粒子として精鉱が回収された。また、ふるい上をそのままか、あるいは再度整粒して振動流動層で処理しても重質粒子として精鉱を得ることができた。

3-2 フライアッシュ富配合セメント^{12,13}

当所では以前から、高炉スラグや石炭灰などの産業廃棄物を珪酸質原料の一つと考え、石灰との水和反応による珪酸カルシウム水和物系建材への利用について研究開発を行っている¹²。既に本研究会においても発表しているので、ここではその後の研究を紹介する¹³。

未燃炭分を多く含む低品質のフライアッシュを普通ポルトランドセメントに対して重量割合10~70%で配合したフライアッシュ混合セメントを調整し、蒸気養生、オートクレーブ養生による加温条件下（40~180℃）における硬化挙動について、圧縮強度と水和反応の面から検討した。結果の一例を図7、8に示す。

得られた結果から、以下のことが明らかとなった。

1) 硬化体のかさ比重はフライアッシュの配合率の増大と共に低くなる。また、養生温度が高くなるとやや高くなる傾向にある。

2) 蒸気養生域（40~80℃）ではフライアッシュ配合

図7 配合割合とオートクレーブによる硬化体のかさ比重（上）と圧縮強度（下）

図8 反応生成物の生成量

図9 バブリング処理のCa添加量と発火温度の関係
(a) 0.7%Zn含有, (b) 2.1%Zn含有

率の増大と共に硬化体の強度は低下するが、養生温度が高くなると強度は向上する。

3) C 種フライアッシュセメントに相当する配合率40～50%前後の富配合になるとオートクレープ養生温度域160～180℃の圧縮強度の向上が著しい。これは遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とフライアッシュの反応で生成する11Åトバモライトの生成に起因すると思われる。

4) 主要生成物は蒸気養生域ではモノサルフェートであるが、100℃以上ではモノサルフェートは分解し、オートクレープ養生域では11Åトバモライトと hidroゲネットであった。

5) 未燃炭分を多く含んだフライアッシュでもフライアッシュ混合セメントの原料として十分利用できる。

4. エネルギー対策技術

4-1 マグネシウムの難燃化技術⁽⁴⁾

地球環境保全の観点から自動車等の輸送機の軽量化が強く望まれている。軽量化による燃費の向上、化石燃料の節約と炭酸ガス等の排気ガスの低減化などが期待されるからである。この場合の軽量化材料としてはマグネシウム合金（以下、Mg合金）が注目されている。Mg合金は比重が約1.7でFeの1/4、Alの2/3程度と非常に軽く、さらにプラスチックよりリサイクルが容易であるため、環境負荷の低減を図るのに最適であると考えられる。

しかし、このMg合金は非常に活性で大気中で溶融すると、酸素と激しく反応して燃焼するという問題がある。このため現在では、6フッ化硫黄や塩化物系のフラックスで溶湯を酸素から遮断して燃焼を防いでいるが、有害ガスを発生するため、環境保全上問題となっている。

当所では、Mg合金にCaを加えることによって、Mg合金の大気中における燃焼開始温度を向上できることを見出した（図9）。さらに、Znを加えると難燃化効果が高まり、溶湯のArガスによるバブリング処理が安定化に有効であることを見出した。

得られた結果をまとめると以下の通りである。

1) Mg合金(AZ91)に0.55～5%のCaを添加することにより、発火温度を100～500℃高くすることが出来た。

2) 難燃化したMg合金の溶湯をArガスでバブリング処理することにより、未処理のものより発火温度を安定的に高くすることが出来た。

3) 2.1mass%以上のZn含有量で溶湯をバブリングすると健全な鋳物が得られ、その引張り強度も向上する。しかし、Caの添加量の増加とともにMg合金の引張り強度が低下するが、これは今後の検討課題である。

難燃化の機構は次のように考えられる（図10）。

①通常のMg合金の溶湯では、表面の酸化膜が弱くて一部破壊されているのに対し、Caの添加により強固なMgとCaの複合酸化物の膜を形成する。②通常のMg

図10 Mg合金の難燃化機構のイメージ

合金の「溶湯中の多孔質酸化物が溶湯表面に浮上し被膜を破り、毛管現象により Mg 溶湯を大気中へ吸い上げ発火する」現象を、Ar ガスによる溶湯のバブリングにより多孔質酸化物を除去して未然に防止する。③同様にバブリングによって溶湯中に含まれる水素ガスを少なくし、「水素ガスの気泡が溶湯表面に浮上して被膜を破壊し、燃焼し、Mg 合金の発火の引き金になる」現象を阻止する。

5. む す び

今回紹介した研究開発課題については今後更に発展的に取り組む予定である。そして、広範な生産・経済・社会活動の環境との調和ある発展を目指して、他の技術や材料などと複合化し、あるいはプロセスに組み込むことによって、総合的なトータル・システム技術として完成する必要があると考えている。

文明の過度の発展に伴い、指数関数的なエネルギー消費量の急増と世界人口の爆発的な増加を招来し、地球上における人類の永続的な生存が危惧されている。このような地球環境問題は全人類の共通の認識と合意に基づき、それぞれの立場からあるいは一生活人としての知恵と工夫そして英知を結集し、解決に向かって一日も早く具体的に取り組むべき最重要課題である。

謝 辞

本文をまとめるに当たり下記の文献を快く提供していただいた各課題毎の研究担当者の方々に對して深甚の謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 安田誠二：機能性樹脂による B, Ge などの元素の選択分離，水処理技術，Vol. 34, No. 8, p. 3~10 (1993)
- 2) 安田，犬養，大庭：プロパンジオール系キレート樹脂による B, Ge (IV) 及び Te (VI) の吸着特性，分析化学，Vol. 42, p. 713~718 (1993)
- 3) 同上：1,2-プロパンジオール型樹脂への Ge (V) の吸着挙動，日本化学会誌，No. 3, P. 211~213 (1994)
- 4) K. Tanihara: INFLUENCE OF VARIOUS AD-DITIVES ON THE SORPTION OF CECIUM FROM STRONG NITRIC ACID MEDIUM ON POTASSIUM CUPRIC FERROCYANIDE, Jr. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 173, No. 1, p. 37~45 (1993)
- 5) ibid.: A NEW PROCESS USING A REDOX TYPE OF ION EXCHANGER FOR CECIUM SEPARATION, 1. A SORPTIOIN-DESORPT-ION-REGENERATION CYCLE WITH INSOLU-BLE HEXACYANOFERRATES OF COPPER, ibid., Vol. 185, No. 1, p. 57~67 (1994)
- 6) 谷原紘一：レドックス型イオン交換体によるセシウムの新分離法 (2) —吸着・脱着・再生サイクルへの銅塩系ヘキサシアノ鉄 (II) 酸塩の組成による影響—，九州工業技術研究所報告，No. 54, p. 3365~3372 (1995)
- 7) 井上，恒松，山田：Al 置換トバモライトの重金属イオン捕集特性，石膏と石灰，No. 229, p. 29~34 (1990)
- 8) 安部，広末，山田：石炭灰中の未燃炭分低減のための 2, 3 の検討，粉体工学会誌，Vol. 24, No. 10, p. 640~646 (1987)
- 9) 安部，広末，山田：乾式揺動テーブルによる石炭灰中の未燃炭分の除去，粉体工学会誌，Vol. 26, No. 7, p. 484~490 (1989)
- 10) 山田，広末，安部：回分式振動流動層による石炭灰中の未燃炭分の低減，粉体工学会誌，Vol. 25, No. 11, p. 732~738 (1988)
- 11) 山田，広末，安部：連続式振動流動層による石炭灰中の未燃炭分分離，粉体工学会誌，Vol. 25, No. 11, p. 751~754 (1988)
- 12) 井上憲弘：産業廃棄物の建材への利用，浮選 (資源処理技術)，Vol. 31, No. 3, p. 199~208 (1984)
- 13) 井上，恒松，野間，原：フライアッシュ富配合セメントの加温養生，セメント技術年報，No. 42, p. 72~75 (1988)
- 14) 秋山 茂：Ca 添加による難燃性 Mg 合金，鋳物，Vol. 66, No. 1, p. 38~42 (1994)