

(様式第5号)

高炉スラグから合成したゼオライト中における微量元素の局所構造解析  
XAFS study on trace element in Zeolite prepared from blast furnace slag

佐藤 充孝  
Mitsutaka Sato

東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター  
Kansai Center for Industrial Materials Research, Tohoku University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

## 1. 概要

高炉水砕スラグを出発原料として用いて、ゼオライトおよびトバモライト等の環境材料を合成し、スラグ中に含まれる微量元素の化学状態および局所構造を明らかにすることを目的としてXAFS測定を行った。Tiは局所構造に変化は無く安定して存在していたが、FeおよびMnは合成プロセスにより局所構造が変化した。

### (English)

Eco-friendly materials such as zeolite and tobermorite were prepared from granulated blast furnace slag and the local structure around their trace elements was investigated by XAFS. The local structure around Ti was stable in all condition. On the other hand, the local structure of Mn and Fe changed depending on treatment processes.

## 2. 背景と目的

高炉スラグは有効な再資源化技術の開発及び確立が急務となっている廃棄物の一つであり、年間約2,500万トン規模で副生成し、高炉セメント用の原料や高強度・高耐久化を目的としたセメント用混和材、コンクリート用骨材、道路用路盤材、地盤改良材などとして広く利材化されている。しかし、その需要はスラグ発生量に比べると十分であるとは言えない。高炉スラグはCaO、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、それぞれ42%、34.1%および14%を占めている。そのほかに微量元素として、FeおよびMnがそれぞれ0.3%、Tiが0.5%含まれており、申請者らは組成に着目し、高炉スラグを出発原料として用い、トバモライトおよびゼオライトの合成に成功した。

トバモライトおよびゼオライトはいずれも高い陽イオン交換能を示す物質であり、重金属や放射性物質の除去に有効である。またトバモライトやゼオライトは、スラグの主成分であるCa、Si、Alから成るが、スラグの微量元素が構造中にどのように存在しているのか、また、微量元素の存在が諸特性にどのような影響を及ぼすのかを調べることは学術的・産業的にも重要である。

以上のことから、本研究ではスラグ中に含まれるFe、MnおよびTiに関してXAFS測定を行い、

ゼオライトやトバモライト等の機能性材料への転化プロセスにおいて化学状態および局所構造がどのように変化しているのかを調査した。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定試料として、高炉水砕スラグ、酸処理によりCa除去したスラグ、スラグから合成したA型ゼオライト、スラグから合成したトバモライト、硝酸カリウム溶液中でイオン交換したスラグから合成したゼオライトおよびそれらを熱処理したものを用いた。

それぞれの試料をポリプロピレン袋に封入後、シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた蛍光法によりTi-K, Mn-KおよびFe-K端のXAFS測定を行った。また、試料中に含まれるそれぞれの元素が微量であったため、ビームタイムとの兼ね合いから今回の実験ではXANES領域のみの測定とした。

得られた測定データは、リガク社製のソフトウェアであるREX2000を用い、smoothing point : 3、smoothing step : 1の条件でスムージング処理後に解析を行った。

### 4. 実験結果と考察

図1にTi-K端、Mn-K端、Fe-K端のXANESスペクトルをそれぞれ示す。リファレンスとして、Tiではanatase、rutile、brookite、Mnでは価数の異なる4種類の酸化物、Feでは価数および結晶構造が異なる3種類の酸化物とオキシ水酸化物をそれぞれ用いた。得られたスペクトルから、Tiは酸処理および水熱処理のプロセスにおいても構造に変化は無く安定な状態で存在しており、anataseに類似した局所構造を有していることが明らかとなった。Mnでは、得られたスペクトルがピークシフトしており、ゼオライトへの転化、イオン交換および焼成の過程それぞれにおいて価数がめまぐるしく変化していることが明らかとなった。Feでは、ゼオライト合成およびイオン交換後ならびに低温での焼成ではオキシ水酸化鉄に類似した局所構造を有していることが示唆された。ゼオライトの合成は強アルカリ下での水熱合成により作製するため、実験結果は妥当なものであると考えられる。さらに、オキシ水酸化鉄は350°C程度で脱水反応が生じてヘマタイトとなることが知られていることから、800°Cにおける焼成後も水酸化鉄に類似した局所構造を有しているという測定結果は、Feがゼオライト構造中へ固溶している可能性を示唆している。

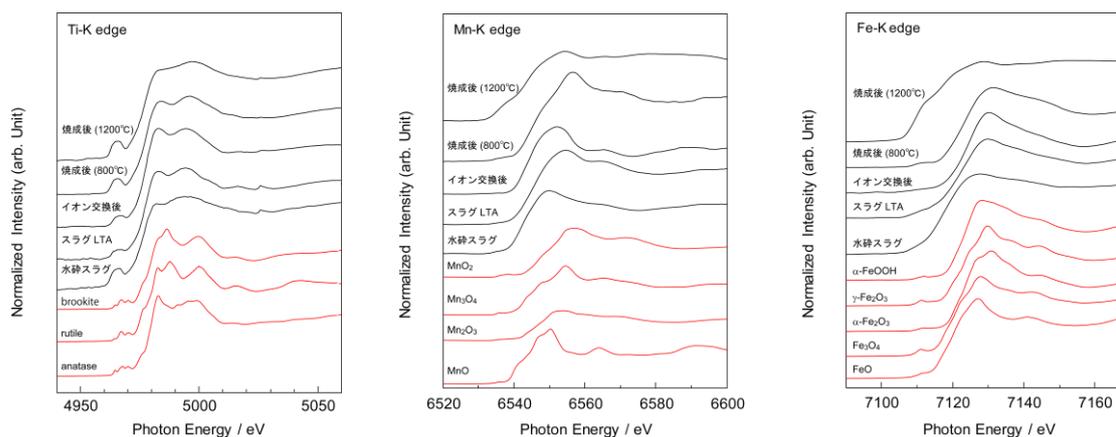


図1 各試料のTi-K、Mn-K、Fe-K端XANESスペクトル

### 5. 今後の課題

今回の測定では、サンプルと時間の都合上XANES領域のみの測定であった。その結果として、スラグ中に含まれている微量元素の局所構造が明らかにすることができ、Mnは比較的高活性な状

態で存在し、さらに Fe も水酸化鉄として存在していることが示唆されている。特に Fe は比較的高温での焼成後においても水酸化鉄の構造を維持しているため、ゼオライト骨格構造中へ固溶している可能性がある。Fe が固溶したゼオライトは触媒などへの応用展開が期待できることから、スラグの有効利用の幅が広がることになる。そのため、次回以降の測定では、EXAFS 領域までの測定を行うことで Ti、Mn、Fe がどのように存在しているのかを詳細に解析することが重要であると考えられる。

## 6. 参考文献

竹田重三, 無機マテリアル, 4, 520 (1997)

依田彰彦, コンクリート工学, 34, 72 (1996)

沼田晋一, コンクリート工学, 34, 99 (1996)

村尾省三, 村田清治, セメント・コンクリート, No.574, 33 (1994)

神谷雅治, 中川進, 西村進, 角清愛, 地質報告, 259, 537, 33 (1978)

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今回の測定で得られたデータを利用し、近日中に論文を投稿する予定である。

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

高炉水砕スラグ、ゼオライト、イオン交換

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2013年 12月)