

阿蘇黄土を原料とするダイオキシン類吸着・分解剤について

木村邦夫¹・恒松絹江¹・古牧育男²・桜木準一³・具島昭³・北口久継³・池田恒男⁴・千葉道夫⁴・池本正美⁴

¹ 産業技術総合研究所, ² 北九州市立大学, ³ 新日本製鐵株式会社, ⁴ 株式会社テツゲン

1. はじめに

鉄鉱石焼結プロセス, ゴミ焼却プロセス等で発生する有害なダイオキシン類の抑制方法として, 一般的に活性炭が利用されているが, 吸着したダイオキシンの処理が不可欠であり, 高温領域では利用できない。また, バッグフィルターでダイオキシン類を再合成している可能性も否定できず, 活性炭吸着法に対する疑問も提起されている。

本研究では, 熊本県阿蘇町に産する火山性天然鉱物の黄土を適正に加熱処理して細孔構造を制御することにより, ダイオキシン類を吸着し分解できることを見だし, 吸着・分解のメカニズム, 適正構造, 熱処理方法等を確立した。また, 実操業焼結炉で使用試験を行い, 排ガス中と飛灰中のダイオキシン類低減効果を確認し, 国内産資源の阿蘇黄土を原料とするダイオキシン類吸着・分解剤を安価に製造する技術を確立した。

なお, 本研究は, 平成 13 年度補正予算「即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業」の助成を受けて, 産学官共同研究体制で行ったものである。ここでは, 主に, 産業技術総合研究所が担当した阿蘇黄土の粉体物性, 熱特性に関する研究の概要について紹介する。

2. 阿蘇産黄土の物性評価

2.1 試料および実験方法

熊本県阿蘇郡阿蘇町狩尾の日本リモナイト鉱業(有)採掘場で黄土原鉱を採取した。同時に, 1 年以上寝かせた黄土も採取した。阿蘇黄土の産出状況を図 1 に示す。阿蘇産黄土は, 地学辞典記載の"Yellow ochre"に分類され, 同辞典には「顔料として使用される微粉状の鉄の酸化物または水酸化物。天然の黄色顔料である黄土(イエローオーカー)は褐鉄鉱の不純なものである。」と記載されている¹⁾。沼鉄鉱のホームページ²⁾には, 「戦時中: 鉄鉱石として採掘し八幡製鉄所で銑鉄にしていた。戦後: 焼物の釉薬を主とし, 砥の粉にも使っていた。現在: 下水処理場の脱硫剤と貧血防止用の豚の飼料に利用されている。」と記載されている²⁾。



図 1 阿蘇黄土の産出状況

地学辞典によると, 沼鉄鉱は, 「不純物の多い沈殿物に対して用いられる総称で, 沼または湿潤な土地でアルゲ・バクテリアまたは大気酸化作用により生成した水酸化鉄の沈殿物の集合したもの。これに対し腐食した植物は還元剤として働き, 菱鉄鉱が沈殿する場合もある。」と記載されている³⁾。

阿蘇産黄土を熱処理して細孔加工を行うためには, これらの試料の物性を把握しておくことが重要である。ここでは, これらの試料の密度, 粒度分布, SEM 観察, 鉱物組成分析, 化学組成分析, 熱重量, 細孔分布等の物性測定を行った。

2.2 実験結果と考察

試料の密度を表 1 に, 化学組成を表 2 に示す。測定した化学組成は, 表中の 11 成分であるため, 合計が約 90wt % となっている。上記以外の成分が 10wt% 含まれていると推察される。寝かせ工程で水に溶解あるいは加水していなければ, 組成は変化しないはずであるが, Al₂O₃, CaO, S が減少し, SiO₂, Fe₂O₃, Ig.loss が増加している。なお, Fe₂O₃ は全 Fe を基に算出した値である。CaO と S の減少は寝かせ中に雨水等に溶出したことに起因していると推察される。

表 1 試料の密度(g/cm³)

	粒子密度	静嵩密度	タツプ嵩密度
黄土原鉱	3.233	0.936	1.169
寝かせ黄土	3.420	1.012	1.257

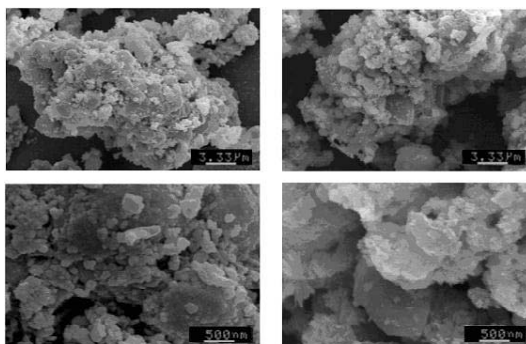
表 2 試料の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	S	Mn	Ig.loss	Total
黄土原鉱	6.48	1.92	57.0	6.85	0.12	0.11	0.04	0.04	3.28	0.04	12.8	88.68
寝かせ	7.02	1.24	63.6	2.49	0.11	0.10	0.20	0.02	0.97	0.03	14.2	89.98

湿式法で測定した粒度分布を図2に示す。圧縮空気分散による乾式法で測定した値も、湿式法とほぼ同様の結果であった。2試料の差異はほとんど認められない。また、平均粒径は12～13μmである。

黄土原鉱と寝かせ黄土を水篩いし、得られた粒度別試料をSEM観察した。75μm以上の粗粒域試料では、明確な差異は認められなかったが、75～38μm試料になると、黄土原鉱は微粒子の凝集体が観察されるのに対し、寝かせ黄土の粒子形態は不明瞭となった。さらに、38μm以下の微粒子試料(図3)になると、拡大写真(下)からもわかるように、黄土原鉱は丸みを帯びた微粒子の凝集体からなり、寝かせ黄土は扁平な微粒子が連なった状態で観察されたことから両試料に明確な差異が認められた。

(goethite, FeO(OH))の脱水ピークである。測定時の昇温速度は20℃/minであり、この昇温速度では約400℃で脱水がほぼ終了することを示している。



黄土原鉱 寝かせ黄土

図3 SEM写真(スケール:上=3.33μm,下=500nm)

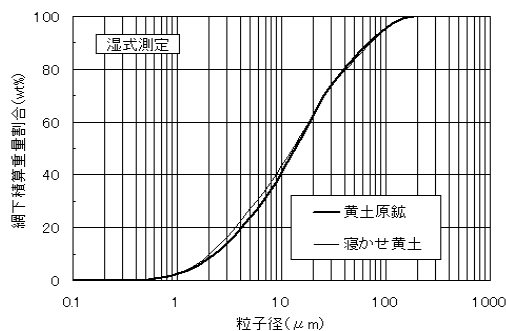


図2 試料の粒度分布

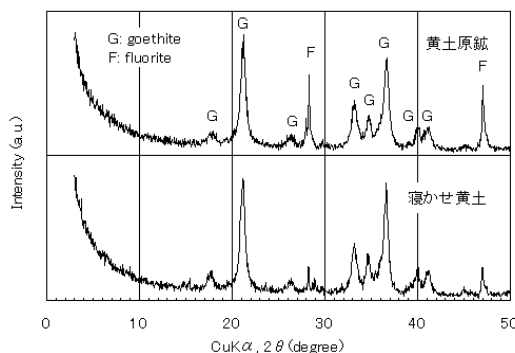


図4 試料の粉末X線回折図

X線回折図を図4に示す。図中、Gのピークは、水酸化鉄(FeO(OH)), Fのピークはフッ化カルシウム(CaF₂)のピークである。寝かせ黄土ではフッ化カルシウムのピークが小さくなっている。

熱重量測定で得られたDTG(熱重量の微分値)曲線を図5に示す。図中数値は総加熱減量値である。この値は寝かせ黄土が多くなっている。これは、低温で揮発する吸湿水の増加に起因していると推察される。300℃付近のピークは、水酸化鉄

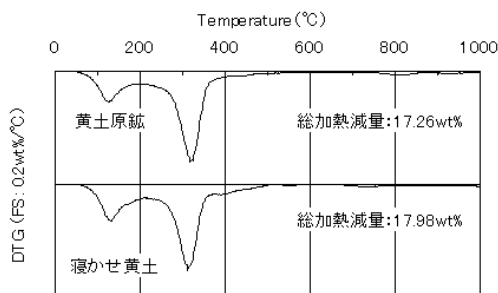


図5 試料のDTG(熱重量の微分値)曲線

次に、図6に各試料の細孔分布を示す。何れの試料も、半径 2nm 付近に細孔のピークが認められる。表3に BET 多点法による比表面積を示す。また、ジベンゾフラン吸着性能と細孔分布の関係で、細孔の開口部の大きさが直径 2nm 以下のマイクロポアの量と吸着能とが比例することが、共同研究企業の新日本製鐵(株)グループの研究で明らかにされた。

そこで、表3中に各試料のマイクロポア比表面積、マイクロポア容積を示した。寝かせにより、比表面積とマイクロポア比表面積に若干の増加が認められる。

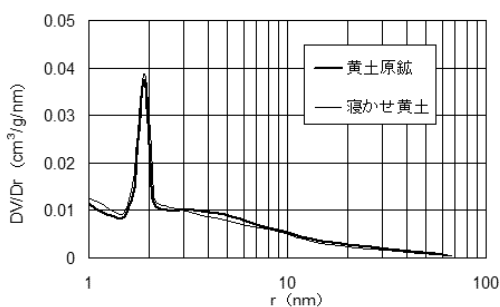


図6 各試料の細孔分布

表3 BET 多点法による比表面積

	黄土原鉱	寝かせ
BET 比表面積(m ² /g)	52.18	62.74
マイクロポア比表面積(m ² /g)	0	1.93
マイクロポア容積(ml/g)	0	0

3. 熱処理方法の差異による物性変化

3.1 実験方法

(株)テツゲンにおいて乾燥・粉砕した試料を用いた。この試料の出発原料は、前記の寝かせ黄土である。熱処理方法の差異は、下記の5種類の熱処理方法により比較検討した。

- ①バッチ処理：株式会社テツゲンの 300℃に保持した大型乾燥機に、バットを多段装填(各バットに高さ約 25cm の試料を充填)し、2 時間保持。
- ②密閉処理：蓋付 30ml 磁製坩堝に 10g の試料を入れ、小型電気炉を用いて規定温度で 1 時間保持(昇温、冷却速度：10℃/min)。
- ③開放処理：約 120 × 180mm のステンレススチール製バットに 10g の試料を広げ、小型電気炉

を用いて規定温度で 1 時間保持(昇温、冷却速度：10℃/min)。

- ④連続処理：内径 42mm、長さ 815mm、傾斜角 12.7° の小型回転管状電気炉(外熱式)を用い、回転数を変化させて炉内滞留時間を 2 ~ 6min とする。
- ⑤急速加熱処理：縦型の微粉体均一加熱装置を用いた急速加熱(図7参照、加熱域断面積：5.28cm²、炉内滞留時間：約 2 秒)。供給部を外し、均一分散部に試料 10g を入れ、10 分間送風(発泡域の流速 30cm/秒)する回分式。

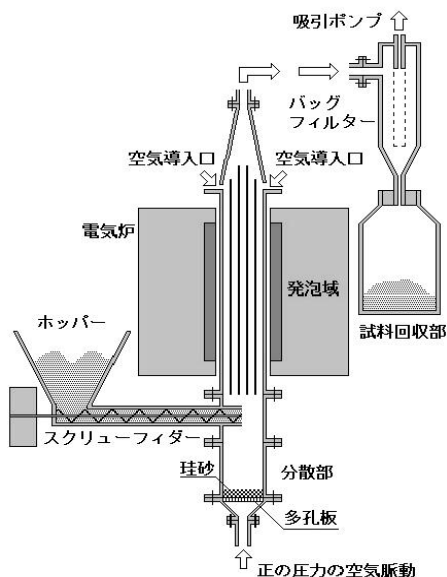


図7 微粉体均一加熱装置概略図

3.2 実験結果と考察

3.2.1 バッチ処理

乾燥試料、バッチ処理試料、乾燥品の熱重量測定後(1000℃加熱後)の試料の X 線回折図を図8に示す。図中に記載した G は水酸化鉄(goethite, FeO(OH)), H は酸化鉄(hematite, Fe₂O₃)のピークである。バッチ処理試料は、酸化鉄となっているが、ピークがブロードなことから、結晶子の大きさは数 nm オーダーと推察される。また、水酸化鉄も若干残存しているように見える。乾燥品の熱重量測定後(1000℃加熱後)の試料(図中 TG1000℃)では、酸化鉄のピークがシャープになり、結晶成長が起こっていることが判る。

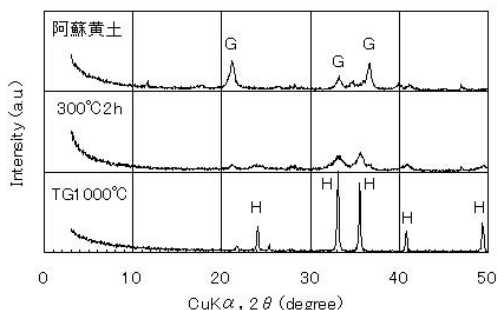


図8 試料の粉末X線回折図

乾燥試料およびバッチ処理試料の熱重量測定で得られたDTG(熱重量の微分値)曲線を図9に示す。図中数値は総加熱減量値である。300℃付近のピークは水酸化鉄の脱水によるピークであり、バッチ処理試料では、このピークが僅かに認められ、脱水が不十分であることを示している。

次に、乾燥試料およびバッチ処理試料の細孔分布を図10に示す。何れの試料も、2nm付近に細孔のピークが認められ、バッチ処理試料ではピークが大きくなっている。これは、脱水により細孔が生成したためと推察される。

表4にBET多点法による比表面積、マイクロポア比表面積、マイクロポア容積を示す。ジベンゾフラン吸着性能と細孔分布の関係で、細孔の開口部の大きさが2nm以下のマイクロポアの量と吸着能とが比例することが、共同研究企業の新日本製鐵(株)グループの研究で明らかにされたことから、マイクロポア比表面積およびマイクロポア容積の増加は、阿蘇産黄土を加熱処理することにより、本プロジェクトの目的を達成できることが期待される。しかし、X線回折および熱重量測定

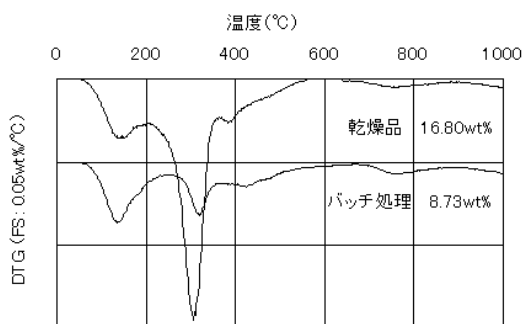


図9 試料のDTG(熱重量の微分値)曲線

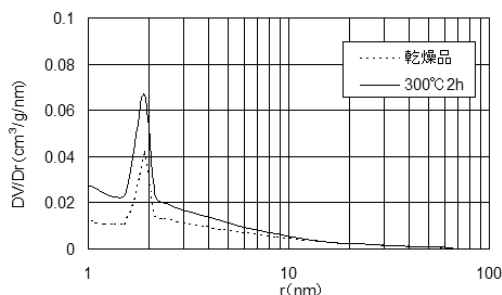


図10 試料の細孔分布

表4 BET多点法による比表面積

	乾燥品	300°C2h
BET比表面積(m ² /g)	68.92	105.3
マイクロポア比表面積(m ² /g)	14.72	16.35
マイクロポア容積(ml/g)	0.0071	0.00842

で脱水が不十分であることが明らかになったので、次に、密閉処理、開放処理で比較検討を行った。

3.2.2 密閉処理と開放処理の比較

熱処理温度は300～1000℃間の100℃毎とした。X線回折図を図11に示す。図中に記載したGは水酸化鉄(goethite, FeO(OH)), Mは磁鉄鉱(magnetite, FeO·Fe₂O₃), Hは酸化鉄(hematite, Fe₂O₃)のピークである。密閉処理では、300℃で水酸化鉄の残存、600～900℃で磁鉄鉱が認められ、温度上昇と共に、酸化鉄のピークがシャープになっている。一方、開放処理では、水酸化鉄の残存や磁鉄鉱は全く認められず、温度上昇と共に、酸化鉄のピークがシャープになっている。

次に、図12に各温度で熱処理した試料のメソポアおよびマイクロポアの比表面積を示す。前記したように、本プロジェクトの目的を達成するためには、熱処理により、マイクロポアを如何に生成させるかが重要である。密閉処理では、マイクロポアの生成が全く認められない。これは、水酸化鉄の脱水により生成する水蒸気がマイクロポアの生成を阻害していると推察される。一方、開放処理では、300℃および400℃で乾燥品の約5倍のマイクロポアの生成が認められる。また、温度上昇と共に生成量が少なくなり、600℃以上では認められない。これは酸化鉄の結晶成長に伴い、マイクロポアが消滅したと推察される。

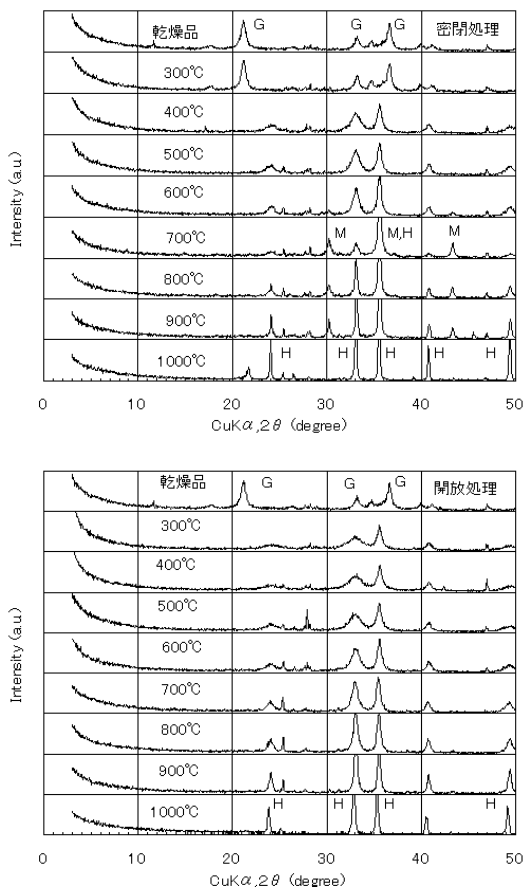


図11 X線回折図(密閉処理と開放処理)

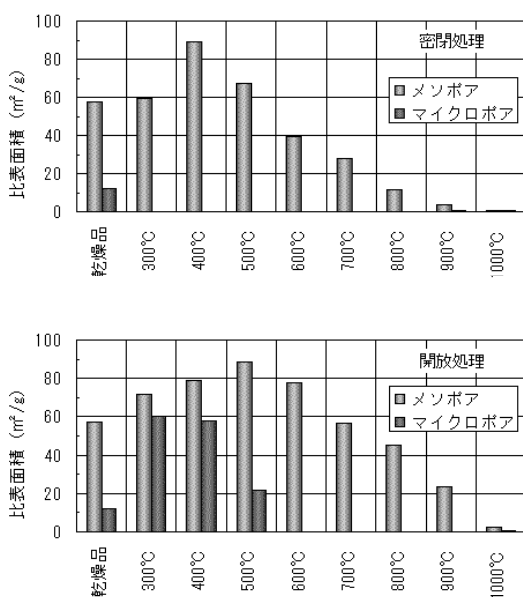


図12 メソポアおよびマイクロポア比表面積

本プロジェクトの目的を達成するためには、400 ~ 500 °Cの開放処理が必要と思われるが、本方法は大量処理には向いていない。そこで、連続処理試験を行った。

3.2.3 外熱式小型回転管状炉を用いた連続処理

一般の回転管状炉は、バーナーを炉内に設置している。この場合、バーナーから発生する水蒸気は炉内に滞留し、前項の密閉処理と同様にマイクロポアの生成を阻害すると推察される。ここで用いた回転管状炉は外熱式であり、水酸化鉄の加熱により発生した水蒸気は常に炉上部から外気に開放される。また、外熱式のため、炉内最高温度部は、概略回転管中央部で最高温度部の長さは数cmである。

最高温度を 300, 400, 500 °Cとし、各温度で熱処理した試料のメソポアおよびマイクロポアの比表面積を図13に示す。何れの滞留時間においても、400 °Cの条件が最もマイクロポアの生成が多くなっている。図 12 では 300 °Cの条件でも 400 °Cの条件と同様のマイクロポアの生成が認められたが図 13 では少ない。これは、連続処理では最高温度の滞留時間が短いことによるものと推察される。また、400 °Cにおけるマイクロポアの比表面積値は、前図の 300 °Cあるいは 400 °Cの値とほぼ同じ値となっている。滞留時間による差異はほとんど認められないことから、短時間の熱処理でもマイクロポアが生成することを示している。そこで、縦型の微粉体均一加熱装置を用いて、急速加熱試験を行った。

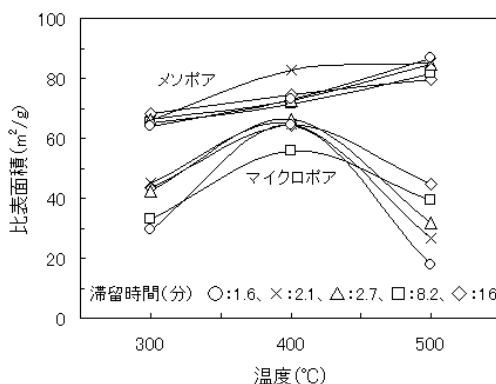


図13 メソポアおよびマイクロポアの比表面積

3.2.4 微粉体均一加熱装置による急速加熱試験

当所で開発した微粉体均一加熱装置を用い、炉内最高温度を400, 500, 600℃とし、急速加熱試験を行った。各試料の X 線回折図を図14に示す。また、(1) バッチ処理に示した 300℃ 2時間 バッチ処理試料を 400℃ で再処理し(同図中+400℃)比較検討した。図中に記載した G は水酸化鉄 (goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$), H は酸化鉄 (hematite, Fe_2O_3) のピークである。再処理試料(同図中+400℃)は、残存していた水酸化鉄のピークが消滅している。また、再処理試料も含め、400, 500, 600℃処理試料の差異はほとんど認められない。

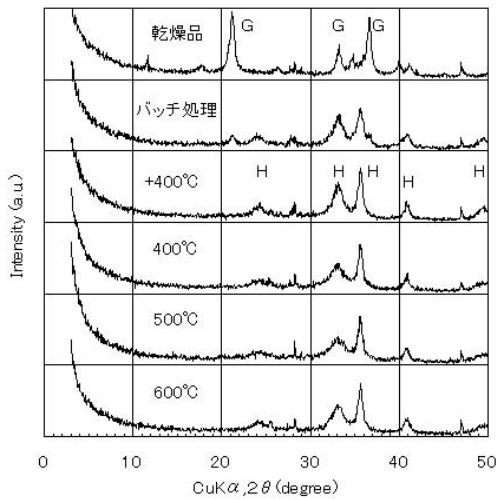


図14 試料の粉末 X 線回折図

各試料の熱重量測定で得られた DTG(熱重量の微分値) 曲線を図15に示す。図中数値は総加熱減量値である。300℃付近のピークは水酸化鉄の脱水によるピークであり、再処理試料(図中+400℃)も含め、400, 500, 600℃処理試料では、このピークが消滅している。

次に、図16に各試料の細孔分布を示す。何れの試料も、2nm 付近に細孔のピークが認められ、

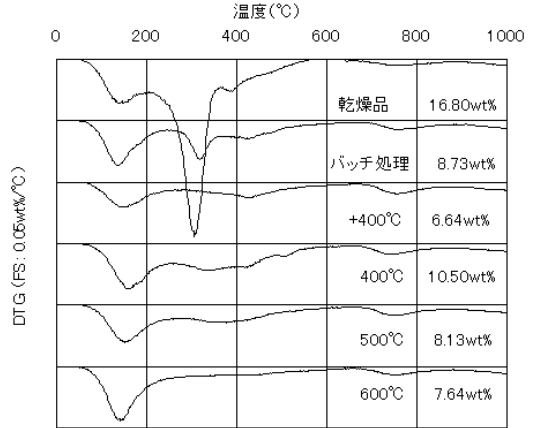


図15 試料の DTG 曲線

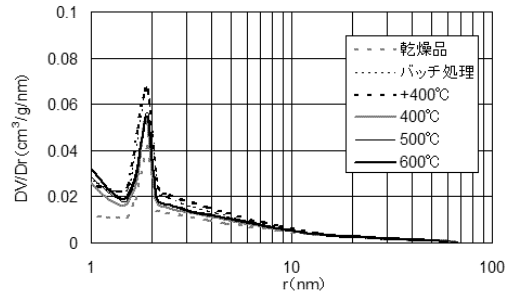


図16 各試料の細孔分布

乾燥試料ではピークが大きくなっている。表5に BET 多点法による比表面積, マイクロポア比表面積, マイクロポア容積を示す。マイクロポアの生成は、バッチ処理では僅かである。400℃で再処理(表中+400℃)すると逆に少なくなっている。バッチ処理は前記密閉処理に近く、水蒸気雰囲気下ではマイクロポアの生成が抑えられ、再処理を行っても増加しないことが裏付けられた。

上記の実験結果から、水酸化鉄の脱水による水蒸気が常に大気へ開放されるような熱処理方法を採用することが、本研究の目的を達成するためには、必要不可欠であることが明らかになった。ま

表5 試料の BET 多点法による比表面積, マイクロポア比表面積, マイクロポア容積

	乾燥品	バッチ処理	+400℃	400℃	500℃	600℃
BET 比表面積(m^2/g)	68.92	105.3	111.95	126.57	129.91	120.53
マイクロポア比表面積(m^2/g)	14.72	16.35	14.97	58.01	57.90	47.74
マイクロポア容積(ml/g)	0.00711	0.00842	0.00747	0.02993	0.02992	0.02459

た、装置により若干差異はあるが、最適熱処理条件は、最高温度が概ね 400℃、その温度における滞留時間が数秒程度でも可能であることが明らかになった。

4. 実操業焼結炉での使用試験

共同研究企業の(株)テツゲンと新日本製鐵(株)が協力して、実操業焼結炉で使用試験が行われた。2002年10月下旬の6日間、2003年1月中旬の4日間、400℃±10℃に設定された熱風に随伴されて黄土が吹き込まれ、ダイオキシン類の測定が行われた。

総合評価結果を図17に示す。図によると、黄土吹き込み量の増加と共に、ダイオキシン除去率は向上しており、吹き込み量を増加させることにより、80%以上の除去率確保も可能と推察される。

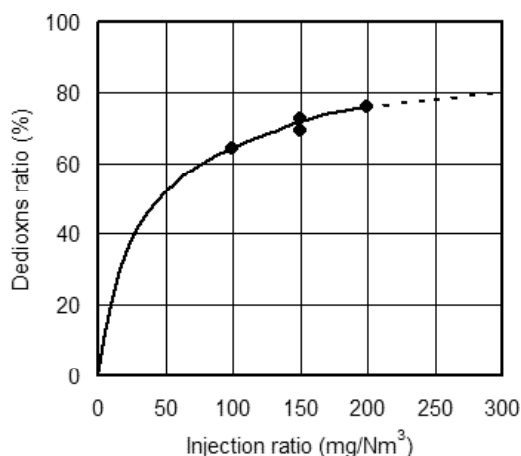


図17 ダイオキシン除去率

5. まとめ

1) 黄土原鉱と1年以上寝かせた黄土の主鉱物は水酸化鉄であり、フッ化カルシウムも確認され

た。総加熱減量値は、寝かせ黄土が多くなっている。化学組成の Ig.loss は大差ないことから、低温で揮発する吸湿水の増加に起因していると推察される。また、水酸化鉄の脱水は、昇温速度が 20℃/min では約 400℃でほぼ終了する。

- 2) 上記2試料の細孔分布は、何れの試料も、2nm 付近に細孔のピークが認められる。また、ジベンゾフラン吸着性能と細孔分布の関係で、細孔の開口部の大きさが 2nm 以下のマイクロポアの量と吸着能とが比例することが、共同研究企業の新日本製鐵(株)グループの研究で明らかにされているが、2試料のマイクロポア比表面積、マイクロポア容積の値は大差ない結果であった。
- 3) バッチ処理、密閉処理、開放処理、小型外熱式回転管状炉処理、微粉体均一加熱(急速加熱)処理等を比較検討した結果から、水酸化鉄の脱水による水蒸気が常に大気に開放されるような熱処理方法を採用することが、本研究の目的を達成するためには、必要不可欠であることが明らかになった。また、装置により若干差異はあるが、最適熱処理条件は、水酸化鉄の脱水による水蒸気が常に大気に開放される構造の炉を用い、最高温度が概ね 400℃、その温度における滞留時間が数秒程度でも可能である。

参考文献

- 1) 片山信夫, 森本良平, 木村敏雄, 竹内均編, 新版地学辞典(2), 古今書院, 東京, pp.58 (1970).
- 2) 沼鉄鉱ホームページ,
<http://homepage1.nifty.com/kumageol/aso/zu/aso1.htm>
- 3) 片山信夫, 森本良平, 木村敏雄, 竹内均編, 新版地学辞典(2), 古今書院, 東京, pp.259 (1970).