

表面敏感 XAFS による製鋼スラグ表面の Cr 化学状態分析と
六価クロム溶出挙動への考察
Chemical State Analysis of Cr in Steel Slag by Surface-sensitive XAFS

篠田弘造, 鈴木 茂

Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki

東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

鉄鋼生産時の副産廃棄物であるスラグ、特にクロム含有スラグの廃棄量縮減と再利用促進を目指し、未だ不明なクロムの存在状態（価数比等）評価を通じて、化学的安定性や対溶出安定性との関連を明らかにすることを試みた。試料表面からの検出深さが異なる 2 種類の X 線吸収分光法を適用し、Cr K 吸収端 XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) 領域の X 線吸光度スペクトルから得られる Cr 価数に対し、スラグ全体の平均情報と表面情報との比較を通じて詳細に分析した。その結果、バルク情報および表面情報の比較により、熱処理で生じた内部と表面での Cr(VI)存在比の違いを明瞭に評価でき、低酸素分圧下の熱処理で Cr(VI)がほぼ完全に Cr(III)へ還元されること、Cr(III)酸化による Cr(VI)存在比増加が予想される高酸素分圧下でも高温の熱処理条件では逆に Cr(VI)存在比が低下することを明らかにした。また、スラグ中の Fe が Cr(VI)関連化合物生成を抑制することを確認した。表面での Cr(VI)存在比と Cr 溶出量との関係を考察するには、Cr 自体の化合物に加えて、他の酸化成分の化学種や構造、溶出挙動への寄与などをあわせて検討することが必要であるが、本実験を通じて Cr 含有廃棄物の溶出特性の理解と制御に向けた有用な結果を得ることができた。

キーワード： X 線吸収分光、蛍光収量、転換電子収量、雰囲気制御熱処理、酸化還元

【背景と研究目的】

規模が甚大な鉄鋼生産においては、排出される廃棄物量も膨大である。特に、粗鋼生産 1t あたり数百 kg 排出されるスラグは、再利用促進、廃棄量縮減が強く望まれる。すでに一部土木材料や土壌改質剤などとして再利用されているものの、特に数重量%のクロムを含むステンレス製鋼スラグに関しては、6 価クロム溶出の危険性から埋め立て処理され、ほとんど再利用されていない。それは、スラグ中のクロムの存在状態と環境、および溶出挙動との関連性が不明な点が大きな要因である。

そこで本実験では、廃スラグを想定したモデル複合酸化物試料中のクロムの存在状態（価数比等）を X 線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectrometry, XAS) により評価し、化学的安定性や対溶出安定性との関連を明らかにするための基礎的知見を得ることを目的とした。クロム溶出反応や雰囲気制御熱処理による反応はスラグ固体表面で生じるので、表面に敏感な構造解析手法が望まれる。本研究では、表面から数十 nm までの表面領域に限定した評価を実施可能な、転換電子収量 (Conversion Electron Yield, CEY) 法を適用し、対象物質全体の平均情報が得られる通常の蛍光収量 (Fluorescence Yield, FY) 法の結果と比較して、雰囲気制御熱処理したスラグ中および表面でのクロムの化学状態を分析した。さらにその知見を活かし、雰囲気を制御した熱処理や化学的な処理によりスラグ中のクロムの状態を安定化させ、溶出を抑制する、あるいは逆に溶出性を促進させてクロムを溶出除去し、再利用への適用性を高めるなど積極的なクロム溶出特性の制御を目指す。

同様の表面化学状態情報を得る分析手法として XPS があるが、ごく表面 (1~2nm 程度) の情報に限られるため吸着不純物等の影響を受けやすく、深い領域の分析のために用いるスパッタリング操作によるクロムの価数変化や選択スパッタリングの影響が大きく適用は極めて困難である。

常温常圧条件下での非破壊評価可能な表面敏感測定手法として転換電子収量 XAFS は最適である。

【実験】

測定試料は、5wt% Cr を含む CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系複合酸化物を、試薬混合、熔融熱処理により作製し、粉碎して分級した平均数百 μm の粒状、あるいは微粉末状にしたものとした。また、通常製鋼スラグ中に数%含まれる Fe の Cr 化学状態に及ぼす影響を考察するため、Fe 含有条件の異なる試料を用意し、比較した。また、純水による溶出試験前後の試料表面における Cr(VI)/total-Cr 比の変化を分析した。Cr(VI)存在比は、規格化した XANES スペクトルから、Cr K 吸収端の低エネルギー側に現れる Cr(VI)特有の pre-edge peak 積分強度から見積もった。

【結果および考察】

まず、2 wt% Fe 含有 as-synthesized スラグ試料および Fe 非添加試料に対して FY 法で測定した Cr K 吸収端における規格化 XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) スペクトルを Fig.1 に示す。吸収端より低エネルギー側の 5992 eV 付近に、Cr(VI) 特有の鋭いピークが観測されるが、Fe を含む試料ではその強度が比較的小さい。このピークの積分強度から見積もった全 Cr 量に対するまた各試料の全 Cr 量に対する Cr(VI)の存在比は、Table 1 に示すように 42.6%から 27.3%に低くなっている。これは、スラグ中の Fe が Cr(VI)化合物の生成を抑制することを示している。

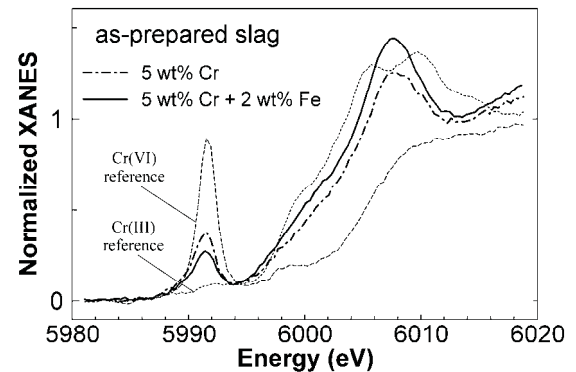


Fig. 1 as-prepared スラグ試料の FY-XAS 測定による XANES スペクトル

Table 1 各スラグ試料における全 Cr 量に対する Cr(VI) 存在比(%)

| sample slag | as-synthesized | heated | | | |
|----------------|----------------|----------|-------|----------|--------------|
| | | at 1073K | | at 1273K | |
| | | before | after | before | after |
| Cr(FY) | 42.6 | 50.8 | - | 24.1 | - |
| Cr-Fe(FY) | 27.3 | 35.8 | - | 6.0 | - |
| Cr-Fe(CEY) | - | 68.9 | 39.0 | 6.3 | Not Detected |

次に、酸素分圧条件および温度の異なる熱処理を施した試料について調べた。酸素分圧の低い Ar-H₂ ガス雰囲気下で熱処理した場合は、Cr(VI)比は処理温度によらず全ての試料において検出限界以下まで減少した。一方空気中での熱処理においては、Fe 含有の有無によらず Table 1 に示すように 1073K では Cr(VI)比が増加するが、1273K では逆に減少した。さらに Fe を含む試料に対して表面敏感な CEY 法による XANES スペクトルから得られた結果と比較すると、高温では表面とバルクの Cr 化学状態に差がないのに対し、比較的低温の 1073 K では表面のみ Cr(VI)存在比が高くなっている。水への溶出テスト後は Cr(VI)存在比は減少しており、高温熱処理試料では検出されなかった。従って、クロムの溶出は Cr(VI)が優先的であることがわかる。

以上のように、通常的手法と表面敏感な手法を組み合わせることで、スラグ中の Cr の化学状態や溶出特性に及ぼす共存金属元素(今回は Fe)や熱処理条件の影響を詳細に分析できた。

【今後の課題】

今回は XANES による分析を中心に行ったが、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) も対象とし、化学状態だけでなく形成した化学種の局所構造も検討し、さらに Cr 自体の化合物に加えて、共存する Mn や Ti などの微量元素や Ca, Si, Mg など他の酸化物成分の化学種および構造を調べることで、Cr 溶出挙動の理解が深まり、Cr 含有スラグの有効利用が促進されると期待できる。