

機器分析の技術向上を目的とした技術部特別研修及びその成果の紹介

○加賀谷史^{#A)}、齋藤憲寿^{A)}、南田悠^{A)}、池内孝夫^{A)}、網田和宏^{B)}

^{A)}秋田大学大学院 理工学研究科 技術部

^{B)}秋田大学大学院 理工学研究科 システムデザイン工学専攻

概要

我々大学等の技術職員の主たる業務の一つは、学生達の教育及び研究活動に係る支援であり、中でも化学分析機器による実験及び測定補助業務が大きな割合を占める職員は多いと推定される。しかし、各種分析機器の取り扱い頻度は当然ながら各々の職場環境によって差があり、そのため類似の専攻を持つ職員同士であっても同一機器の習熟度に大きな差が生じることも起こり得る。

そこで発表者らは、学内で実施されている技術部特別研修へ応募し、これに係る活動を通して分析機器の取り扱いについて互いに教示し合うことにより、職員相互の知識及び技術の向上に努めている。ここでは実際に研修で取り扱った分析機器、及び取り組んだ課題について紹介する。

1. 設定課題及びその背景

本件に係る課題として著者らが選択したのは、「アルカリ化合物を含む副生物を用いた玉川酸性水の中和」である。

秋田県仙北市に存在する玉川温泉(図1)は、pH 1.1程度の強塩酸・硫酸酸性[1]であり、古くから名湯として名高かった一方、その温泉水が流れ込む玉川の河水は、作物を枯らし水生生物を死滅させる毒水としても知られていた(以降、玉川温泉水またはその混入により酸性化した水全般を玉川酸性水と呼ぶ)。1940年以降、電源開発と農業振興を目的とした玉川酸性水の田沢湖流入により湖の水質が酸性に傾き、クニマスを始めとする固有種の生態系破壊を引き起こしている[2]。現在では玉川酸性水を中和処理施設でpH 3.5以上[3]に調整してから放流しており、田沢湖に到達する頃にはpH 5.8程度まで上昇[4]している。しかし中和処理には年間1.5万トン以上の石灰石を消費しており、湖水のpHも流入前のpH 6.8には達しておらず、1930年当時の生態系を取り戻せていない。そこで著者らは、酸化カルシウムCaO等のアルカリ成分を含む種々の副生物に着目し、これらを玉川酸性水の中和に用いることを検討した。

本課題への取り組みにおいては、中和実験後の酸性水におけるpH変化のみならず、CaやMg、Pb等の各種金属イオン濃度の変化、更には中和剤に用いる副生物の表面構造、元素組成、結晶構造の変化についても重要となる。これらを知るためには複数の化学分析装置が必要となり、その取り扱い知識及び技術の訓練の場としても有益なものとなることが期待される。

2. 実験、実習内容の紹介

2.1 玉川酸性水の採取

中和実験に用いる玉川酸性水は、いずれも現地にて採水した。温泉水は源泉の流れる川に架かる橋から釣り糸に結んだ採水用カップを投下し、釣り竿を

#fkagaya@gipc.akita-u.ac.jp

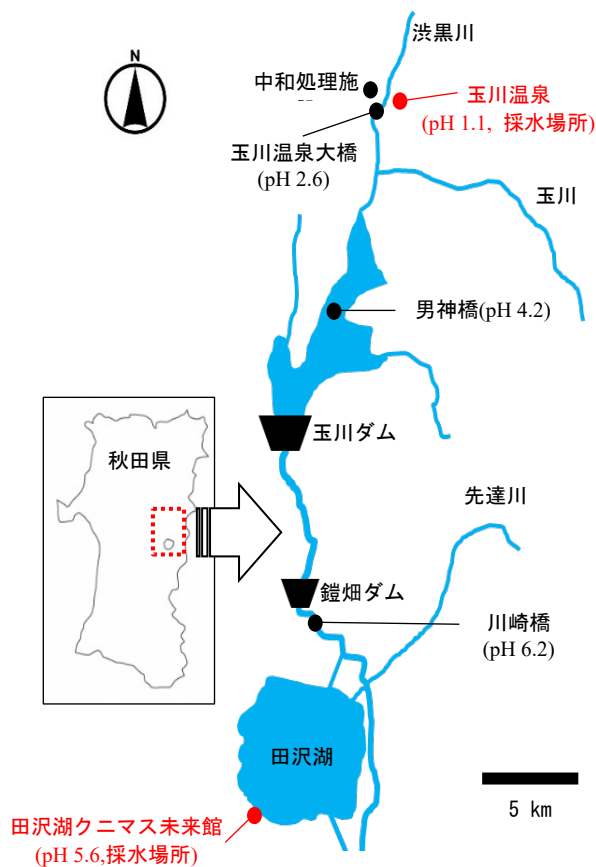


図1. 玉川周辺の地図

用いて回収を行った。田沢湖水は湖畔からポリタンクを用いて採水を行った(図1)。また、湖水の採水後は隣接するクニマス未来館の見学を行い、田沢湖及びクニマスへの理解を深めた(図2)。

2.2 中和剤に用いる副生物

アルカリ化合物を含有する副生物は様々にあるが、著者らは主に工場等から大量に排出されるものを選定している。2023年度は、高炉スラグ細骨材(BFS)、スラグ路盤材(HMS)、クラッシュラン鉄鋼スラグ(CS

前)及びこれにエージング処理を行ったもの(CS後)の4種の鉄鋼スラグ(製鉄過程で生成する副産物)について、中和性能及び物性の試験を行った。

2.3 行った物性試験及び用いた装置

中和剤として選定した試料について、以下の装置により物性試験を行った。

- ・走査型電子顕微鏡(SEM)

試料の表面構造を1000-10000倍程度で観察可能な装置(図3)。本発表会参加者の方々にも、普段から使用されている方は多いと思われる。

- ・エネルギー分散型X線分析(EDS)

SEMに付属する、特性X線を利用した試料表面の元素分析を行う装置(図3)。ここでは中和実験前後における組成変化の確認に用いた。

- ・粉末X線回折装置(XRD)

試料表面にX線を照射し、ブラッグの法則に基づく回折ピークのパターンから試料の結晶構造解析を行う装置(図4)。こちらもEDS同様、中和前後の変化の観察に用いた。

2.4 中和実験概要

現地から直接採水した酸性水1Lを容器に入れ、ここに試料5gを投入し、マグネチックスターラーで48時間攪拌した。そして一定時間ごとにガラス電極式測定器によるpHの測定を行った。また、比較として中和処理施設にて実際に用いられている石灰石5gにおいても同様の実験を行った(図5)。

なお、本発表では田沢湖畔水(実測pH5.6)についての中和実験結果について紹介する。

3. 結果

3.1 SEM観察写真

図6に各中和剤のSEM写真を示す。BFSでは、結晶性が見られない表面に微細な粒子が乗っているような様子が観察された。一方でHMS、CSにおいては、10 μ m単位の微細な粒子が凝集するように存在している様子が観察された。また、CSはエージングの前後において顕著な違いは確認されなかった。

3.2 中和実験結果

スラグを用いて湖水に対する中和実験を行ったところ、4種全てにおいてpH上昇効果が確認された(図7)。特にCSはエージング前後共に中和後pHは11以上と高い効果を示した。一方で、BFSについては比較的低く、同一重量の石灰石を下回る結果となった。

3.3 XRD測定結果

中和前における各試料のXRD測定においては、HMS、CS前及びCS後において明確な結晶ピークが観察された(図8)。これらは解析の結果、ゲーレンナイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 及びアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ のそれと一致していることが判明した。高炉スラグの多くはゲーレンナイトとアケルマナイトの固溶体であるメリライトを主成分とする[5]こと、これら2種の化合物は希塩酸への溶解性を示す[6]こ



図2. クニマス未来館の見学をする著者一同



図3. 研修で使用したSEM/EDS(学内備品)



図4. 研修で使用したXRD(学内備品)



図5. 中和実験の風景

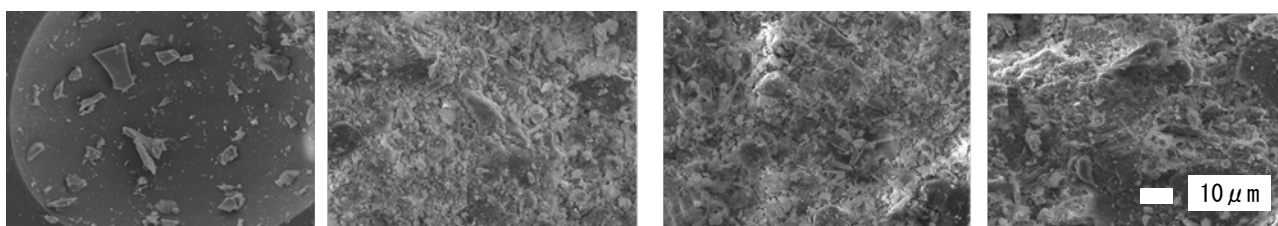


図6. SEMによる表面観察写真(左から, BFS, HMS, CS前, CS後)

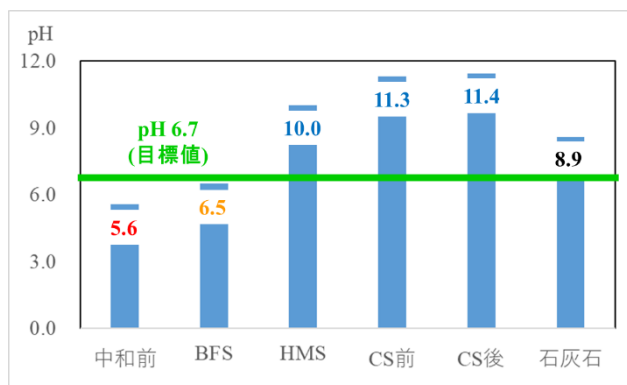


図7. 湖水に対する中和実験前後の結果

表1. 湖水中和前後のEDS分析結果(原子数%)

元素	中和前			湖水中和後		
	Ca	Si	Mg	Ca	Si	Mg
BFS	43.4	30.9	6.98	40.5	32.6	7.14
HMS	53.8	23.9	3.69	52.3	29.2	4.20
CS前	58.6	15.2	4.20	54.1	16.6	5.00
CS後	79.7	12.0	2.71	50.2	19.0	9.60

と、玉川酸性水は塩酸・硫酸酸性であることから、実験による pH 上昇効果はメリライトの溶解により分離した CaO が水和し、強アルカリ性の Ca(OH)₂ となって中和が行われたことが示唆された。一方で BFS については明確なピークが観察されなかったことから、SEM 写真から想定される通り、成分元素の大部分は非晶質となっていることが示唆された。

3.4 EDS 測定結果

表1に、中和前後における表面元素の組成(原子数%, 一部抜粋)を示す。4種のいずれも中和後には Ca の存在比が減少し、Si 及び Mg の存在比が増加している。これは XRD 測定結果でも示唆された通り、Ca 化合物が中和に寄与、すなわち酸性水中に溶解したことで減少し、これにより Si は相対的な存在比が増加したためと考えられる。また、Mg は Ca と同じアルカリ成分でありながら中和後の存在比が増加していたことから、中和に寄与したアルカリ成分はほぼ Ca であることが示唆された。

4. 研修を通しての成果

本研修において使用した分析機器は、いずれも参加者間で使用する機会に大きく差があり、中には完

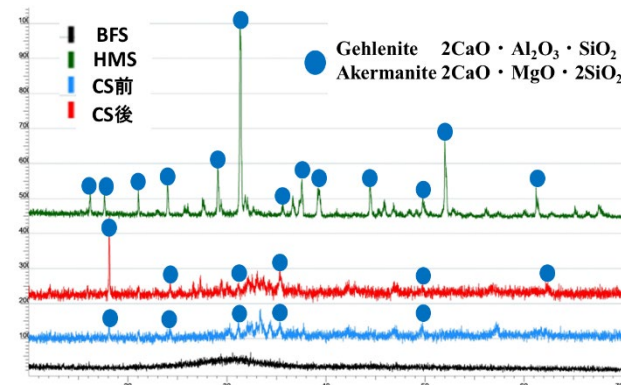


図8. 各試料の XRD 測定結果

全に未経験の場合もあった。このため経験の浅い参加者は、使用時には経験者の後ろで見学を行い、次いで経験者の補助の元で使用を行う形とした。その結果、後に自らの手で使用マニュアルを作成し、かつそれを用いて独力で測定を行うことが可能となった参加者もいる。

また、参加者達は、本研修もしくは自ら立ち上げた課題の探求において、各種装置を用いて得た測定データを元に科学研究費補助金並びに各種研究助成を行う団体への応募も行っており、本年度は参加者の内1名が科研費、2名が公益財団法人等の募集する研究助成金の採択を受けている。更にここで得られた資金を元手に、本発表含め6件の学外発表を行うに至っている。

謝辞

本課題は、秋田大学理工学研究科技術部及び公益財団法人鉄鋼環境基金の助成により行われた。記して感謝いたします。

参考文献

- 梅津芳生：玉川温泉酸性水の中和と水質改善，温泉化学，Vol.43, No.3, pp.69-77,1993.
- 秋田県仙北市：クニマスから学ぶ未来，環境学習研修プログラム
https://www.city.semboku.akita.jp/sightseeing/spot/documents/2013_Vol1kankyuu.pdf(2022-3-12 アクセス).
- 秋田県生活環境部環境管理課（2012）平成23年度版環境白書(本編),57-58.
- 大八木英夫, 知北和久, 網田和宏, 藤井智康：田沢湖における水収支と水質改善に関する検討，日本地理学会発表要旨集, 120 p, 2020.
- 近藤連一：鉄鋼スラグの化学，Gypsum and Lime No.147 p71-79,1977.
- 徐光宝：中国の各種鉱滓の構造と溶解性，東京家政大学生活科学研究報告 16,1-7,1993.