

鉄系粉体と無機系補助材を組み合わせた土壌浄化材料の特性について

○神谷昌岳^{1,5}・福山文広²・馬場一憲³・加藤剛⁴・飯島勝之⁴・中平敦⁵

¹大阪大学接合科学研究所・²末田窯業・³日新商事・⁴神戸製鋼所・⁵大阪公立大学

1. 背景および目的

我々は、そして我々の社会は、人為、自然、事故、戦争など様々な由来による自然破壊や環境汚染と言う脅威に日々晒されているしそれと共に生きていかねばならない宿命をも負っている。現在、我が国に生きるものとして、今立っている土や毎日飲んでいる水が放射性物質、重金属や毒物、有害な有機物によって危険にさらされている恐怖を現実には認識しづらい。これはこの上ない幸福であろう。ただ土壌の汚染は一次元的局所的問題から三次元的なレベルに拡散し、やがては地下水浸透という広域の生体存在に対する脅威として現実化する可能性を否定することは出来ないであろう。物質汚染は対象が現実的に見えていることから材料と施工工法技術を活用した対策が永きに渡り進められてきた。様々な材料と創意ある工法によるこれら対策技術の質の高さは我が国の誇りであり、さらなる技術開発の進展により技術の質の向上と工法適応拡大により、最先端の環境技術として世界を牽引する必要がある。

本研究では、鉄系粉体のもつ重金属に対する吸着浄化作用の観察とその浄化作用を補助する材料の開発を実施することで土壌浄化工法の高性能化に資するを目的に実験的研究を進めているので報告する。

2. 実験手法

実験は鉄系材料による重金属浄化をテーマとして、(a)鉄系粉体の浄化に関わる化学特性の観察 (b)鉄系粉体の特性をさらに高度化できる補助デバイスの可能性検討 (c)鉄材料とデバイスのシステムによる浄化実験を通して、土壌浄化性の向上のための材料技術の必要条件を検討した。

2.1 実験手順

2.1.1 材料およびその調整

1)実験及びサンプル作成に使用した材料

(a)(c)を通して鉄系粉体は神戸製鋼所製エコメル(53NJ)を使用した。この粉体は平均粒子径 200 μm で真密度は 7.48g/cc、タップ嵩密度は 3.83g/cc であった。Fig.1 に外観および SEM 像を示す。

(b)の検討では Table1 に示した鉱物原料を使用した。

2)補助材の調整²⁾

Table1 に示した原料を所定量比配合し、カルボキシル系分散剤を適量混合しミキサーにより分散混合した後、1 流体ノズルスプレーにより出口温度 180 $^{\circ}\text{C}$ でスプレードライ法(SD)を用い粒子径 200 μm 付近となるように造粒した。その後 SD 粉体を電気炉にて 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 570 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し保持時間 2hr 後室温まで炉内放冷しサンプルとした。

3) フィールド水の化学組成

使用したフィールド水は pH8.5 で、Si,As,Se を含有しており、その他の重金属類は化学分析では検出されていない。

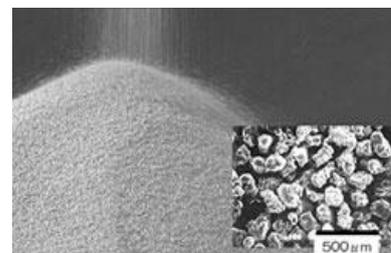


Fig.1 鉄系粉体の外観および SEM 像¹⁾

Table1 補助材作成に使用した鉱物原料

| 鉱物名称 | | wt% |
|--------------|-------------------------|-------|
| Mordenite | モルデナイト (イズカライト、イズカ) | 20-45 |
| Hydrotalcite | ハイドロタルサイト (LDH,戸田工業) | 30-55 |
| Glasspowder | リサイクルガラス (セムテック) | 30-50 |
| Aditives | pH 調整材等 | ~5 |

2.1.2 界面化学観察法及び補助材特性、浄化性能評価法

1) (a)の界面化学特性は、pHメーター(佐藤計量器,SK620-PHII)を 1L ビーカーに設置し、共存イオンの存在下で 0.01M-NaOH を滴下することで鉄系粉体および補助材の水溶液中での pH 応答挙動を観察した。なお pH データは RS232C 端子を介して PC に取り込み、攪拌は鉄系粉体は手動 5rpm、補助材はマグネチックスターラー 600rpm にて実施した。

“Some properties of soil clean-up with Fe atomized and inorganics as assisting materials system.”

○Masataka Kamitani^{1,5}, Takehiro Fukuyama², Kazunori Baba³, Go Kato, Katsuyuki Iijima⁴, and Atsushi Nakahira⁵

(¹Osaka University JWRI, ²Sueda Yougyou, ³Nisshin Syouji, ⁴KOBELCO, ⁵Osaka Metropolitan University)

Correspondent: masataka.kamitani@gmail.com

- 2) (b)で検討するサンプルの平均粒子径はSEM (Hitachi, S-4800) により平均粒子径を求め、XRD (Bruker AXS, NewD8ADVANCE) と示差熱分析 (Hitachi, DTA/TG7300) により鉱物相を同定した。また水銀圧入ポロシメトリック (Micromeritics, Auto Pore IV9500) によりサンプル粒子内部の細孔径分布を調べることで多孔質性を評価し、粉体特性の把握のため BET 法により比表面積を確認した。また、吸着特性については pH11.5 の 17ppm ケイ酸溶液 100ml に補助材 1g を投入静置 30min 後にメンブランフィルターでろ過して ICP 分析した。
- 3) (c)浄化性能評価は鉄系粉体及び補助材と 6 号珪砂 (アトミクス製) を Table2 に示すように鉄系粉体/補助材群の割合が全体の 5, 10, 20vol%となる三水準を考え、それぞれの水準の中で鉄系粉体/補助材の体積比率をそれぞれ 1/4 ピッチ、つまり 25/75、50/50、75/25 となるように配合し模擬土壌としてステンレス製チューブセルに圧密充填、ガラス製ロートに挿入設置しスタンドに設置した。通水実験は上部からフィールド水を注入し回収溶液を ICP-AES (Shimadzu, ICP-9800) で $\lambda=212.412, 251.611, 258.158\text{nm}$ の吸収から Si 濃度を測定し、ICP-MAS (ThermoFisher, ICP-MS/iCAPQ) にて As, Se 量を分析した。また模擬土壌の透水係数は変水位法 (西日本試験機, S-163) で計測した。模擬土壌は珪砂に対する鉄系粉体と補助材の三水準各混合物を 200g 秤取り、ハンドミキサー混合後にセルに圧密充填した。なおフィールド水の通水量は 200ml とした。

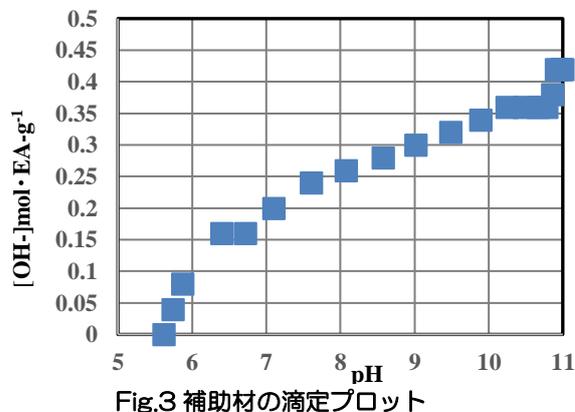
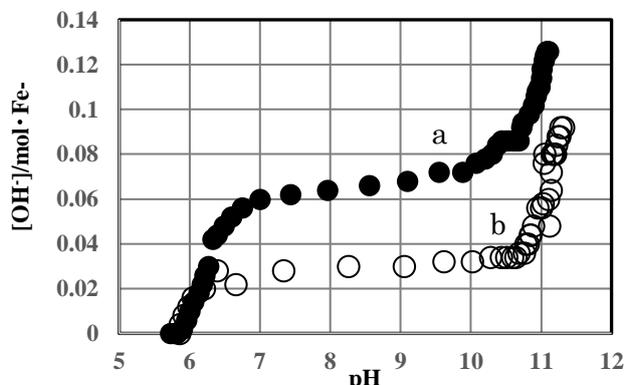
Table2 三水準配合実験計画

| Exp.No. | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ | ⑦ | ⑧ | ⑨ |
|--------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Vol% | 5 | | | 10 | | | 20 | | |
| Ec | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 |
| EA | 25 | 50 | 75 | 25 | 50 | 75 | 25 | 50 | 75 |
| Ec:鉄系粉体 EA:補助材 | | | | | | | | | |
| powder density: Ec=3.84 EA=0.54 cc/g | | | | | | | | | |

3. 実験結果

3.1 鉄系粉体の界面化学挙動観察(a)の結果

1%濃度の鉄系粉体分散液の滴定プロットを Fig.2 に 20ppm の Si イオンを共存させた系と共に示す。初期 pH5.90 からの pH 変化を OH⁻ の Fe 界面消費量 (mol/Fe-g) として縦軸に観たときに両系とも pH6-7 と pH9.5-11 付近でアルカリ消費量の立ち上がりが認められる。OH⁻ イオンとの強い相互作用の存在を示しているが、両社に比較は顕著で Si を 20ppm 共存させた系では全体的に [OH⁻] 消費量は低い。また、補助材についての滴定プロットを Fig.3 に示す。pH10.5 以降での [OH⁻] 量は鉄系粉体と比較しても格段に大きい。



3.2 無機系鉱物配合による補助材(b)の特性評価結果

作成した補助材サンプルの SEM 像を Fig.4 に示す。真密度 2.32g/cc、タップ嵩密度 0.51g/cc と計測されたこの粉体の BET 値は 21.0m²/g であった。また、細孔径分布測定からは粒子のポロシティーは 57.6% で、直径 0.1~0.5μm 付近に集中した細孔を持つことがわかった。一方、鉱物相においては原料鉱物相の存在が確認されるが、ハイドロタルサイト相の(003)(006)面の回折強度が低下していること、DTA/TG での 420°C 付近の

吸熱量が減少していることなどから LDH 特有の層状構造が少し変質していることを示しているものと理解される。また、吸着性評価では 30min 後の Si 濃度は 4.25ppm/16.79ppm で 74.7%の除去率と計測された。

3.3 浄化性能評価(c)の結果

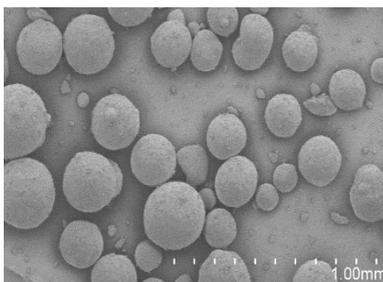


Fig.4 作成した補助材粒子のSEM像

鉄系粉体/補助材を珪砂に 5~20vol%混入した系の透水係数は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{cm/sec}$ であった。浄化実験は通水させたフィールド水に主に含まれる 3 元素をマーカーとして浄化能を調べた。

初期濃度として **Si:13.94, As:0.060, Se:0.145** (mg/L) を用いてセル重量 200g の系三水準での結果を Fig.5 に Si,As,Se の除去割合で示した。また Fig.6 には回収溶液中の Si 濃度と Se 濃度の相関関係を示した。

Fig.5 からは鉄系粉体/補助材群の量が多いほど対象元素の除去割合が高いとは必ずしも言えない様子が判る。この実験では 10vol%系ですべての対象 3 元素に対しての除去率が高い傾向にあることが判った。

また、水準それぞれでの鉄系粉体/補助材比率では総じて鉄系粉体 75/補助材 25 の比率系ではイオン除去レベルが低い。また、回収液の Si 濃度と As、Se との関係性について As は統計的に明確になっていないが、Se については Fig.6 に明確な相関が認められた。

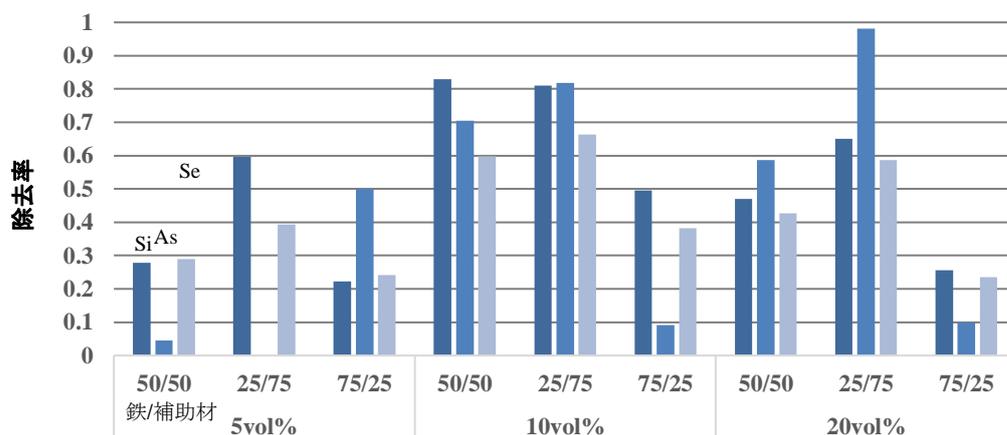


Fig.5 三水準配合土壌の通水浄化の結果

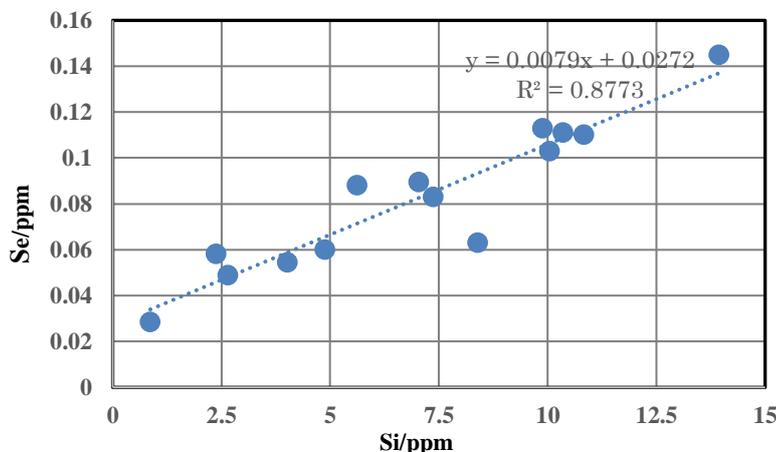


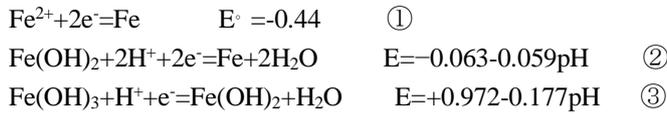
Fig.6 通水試験回収溶液中のSi濃度とSe濃度

4. 考察

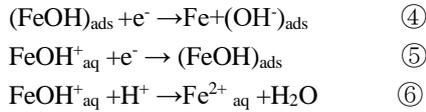
4.1 界面化学観察による鉄系粉体の溶液中での挙動

4.1.1 鉄系粉体の界面挙動観察からの考察

Fig.2a の鉄系粉体の滴定プロットで観察される $[\text{OH}^-]$ 消費の二つの立ち上がりとプラトー領域は電気化学平衡論的には次の反応の生起進行³⁾が考えられる。



すなわち、アノード反応とカソード反応と理解される。アノード反応では④⑤⑥で示される Fe の溶解と水酸化が進行し、その際に Fe 界面は溶解生成物の吸着が報告⁴⁾されている。以降、pH の上昇と共に Fe の溶解は低調になり吸着脱着が起こるが、pH9 以降のカソード反応では Fe 表面に Fe(OH)₂ が析出⁵⁾すると考えられる。



これらの界面挙動を考慮すれば pH6-10 では Fe 界面では OH⁻などのアニオンに対する静電的な活性が高くなり、それは等電点 (Fe(OH)₂として) 11.3-12.4⁶⁾まで維持されることが予想される。このアニオン活性が鉄の環境浄化能の根本であると考えられるが、吸着力としては共存アニオンの影響を受ける可能性がある。特にケイ酸などが溶液中にある濃度で存在する場合、界面での吸着相の変化により活性は大きな影響を受けること⁷⁾が知られている。化学平衡論からは pH8 以上では⑦⑧⑨の様にケイ酸が解離しケイ酸アニオンとなって存在していると考えられ、ケイ酸イオンが Fe 表面の FeOH 吸着相と何らかの相互作用を呈し、結果として鉄系粉体でのケイ酸以外のアニオンに対する吸着能が低下する可能性が考察される。

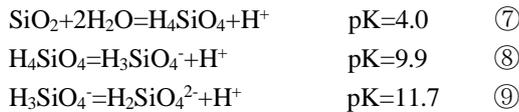


Fig.2b からは 20ppm-Si イオンの存在下で OH⁻の消費量が低下している様子が観測されており、ケイ酸イオンによる Fe のアノード反応及び Fe 界面での吸着相への影響の存在を裏付けるものと理解されるが、a と b 両社の比較において pH7-10 の範囲での[OH⁻]滴定量において a では約 0.02M 程度が乾燥されるのに対して b ではその半分の 0.01M 程度しか消費されていないと考えることが出来る。主に②の反応を考えた場合、OH⁻が Fe 表面相内を拡散しより内部の Fe 表面へ到達する必要があるこの拡散速度に影響を及ぼす何かの存在が Fe とケイ酸の相互作用と考えることは可能であろう。その場合、Fe₂SiO₄ (鉄カンラン石) のような Fe-Si ボンドの形成は常温常圧下では考えにくく、ケイ酸イオンが Fe に配位した Fe(OH)(H₃SiO₄)が Fe 表層で生成相となっていることが考えられ、OH⁻の拡散係数が低下している可能性が推察される。

4.1.2 補助材の界面挙動観察からの考察

Fig.3 には (b) で作成した補助材の滴定プロットを示した。組成的に遊離アルカリ分を少量含有することから粉体を水に接した際の pH は 9.2 程度であるが、それらを 0.01M-HCl にて中和した系での 0.01M-NaOH 滴定プロットであるが、[OH⁻]の消費は鉄系粉体と比較しても数倍大きく、pH7-10 の領域で材料自身が OH⁻を取り込んでいることが推察される。補助材には LDH (Layered Double Hydroxides) と呼ばれるハイドロタルサイト化合物が配合されており Fig.7 の構造モデル図⁸⁾からも考えられるようにこの材料は表面にプラスチャージイオンを、層間にはマイナスチャージイオンを吸着現象として取り込むことが知られている。Fig.3 での[OH⁻]の消費は高い比表面積を有する LDH の効果と認識され、同じロジックを適応すればフィールド水に含まれるアニオンであるケイ酸成分も LDH 効果により溶液 Si 濃度は低下するはずである。

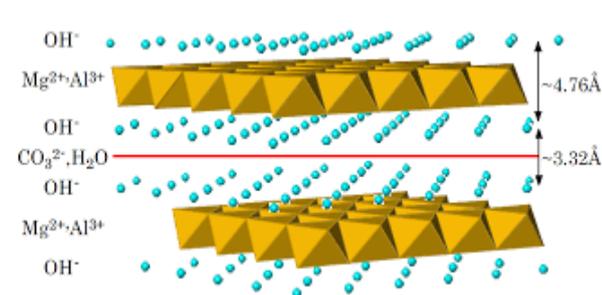


Fig.7 LDHの構造モデル図

4.2 作成した補助材の特性評価

作成した補助材粒子はスプレードライ法により造粒、熱処理プロセスで作成されたことにより粒子形状は球形に近く、流動性も良好であった。処理工程で付着水分やバインダーに用いた有機物が蒸発することでの多孔質性を有していることが推量され、粒子群の水銀圧入法細孔径分布は Fig.8 に示すように細孔 median 径 = 0.28μm、細孔容積 = 0.67ml/g、最高圧力 413MPa の範囲で細孔内部比表面積は 12.8m²/g と計測された。この

比表面積値は水溶液中でも高い濡れ面積を持つものと判断される。また粒子からの顕著な成分溶出や粒子自体の耐水崩壊の発生が認められないことは Fig.9 の SEM 像から粒子間接合が明瞭である事実より推定される。

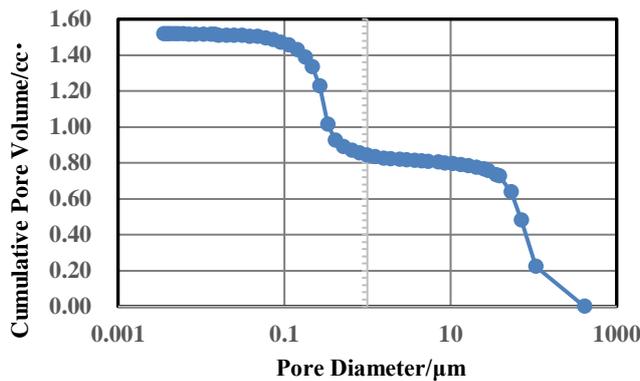


Fig.8 補助材粉体の水銀圧入細孔径分布

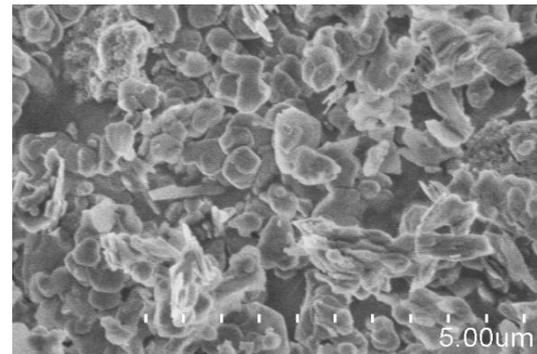


Fig.9 補助材粒子表面のSEM像

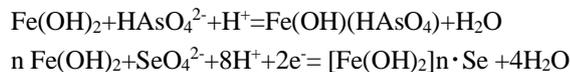
4.3 浄化性能に関する考察

4.3.1 三水準通水実験からの考察

5vol%配合での除去率が10vol%と比較して低いことは鉄系粉体/補助材の総量が少なく透水時間も短いための説明は可能であるが、10vol%系では高いSi除去率に呼応しAsやSe除去伸びる傾向が認められる。一方で20vol%の系では鉄系粉体/補助材総量は増加しているがSi除去率はそれほど伸びていない。これは模擬土壌の透水率が最も低いことにより土壌成分とフィールド水との接触時間がより長く珪砂からのケイ酸分の溶出があったためと考えられる。しかしながらAs除去は配合比によっては非常に高い値を示しておりSeには見られない傾向でありAsとSeとでは除去メカニズムが異なっている可能性を示唆するものと理解される。溶出液のSi濃度とSeの存在量の間には負の相関のある事はFig.6から明確であるが、Asに関しては速度論的な検討を含めてメカニズムをより詳細に考える必要があると思われる。

4.3.2 化学平衡論よりの考察

化学平衡論的にはpH8-10の範囲において、Asは H_2AsO_3^- (亜ヒ酸)、 HAsO_4^{2-} (ヒ酸)、Seについても SeO_3^{2-} (亜セレン酸)、 SeO_4^{2-} (セレン酸) アニオン種⁹⁾として存在していると考えられる。これらアニオンは補助材自身の取り込みやFe界面での吸着固定化が起こると考えられる。LDHのアニオン吸着能については様々なインターカレーション研究例が報告されており、高いAs吸着性が示されているがある程度の平衡時間を要することも報告¹⁰⁾されている。一方、Fe界面では還元反応によりヒ酸やセレン酸は下記のような固定化が考え得る。



pH8-11の範囲においてFe界面に生成している $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相が他アニオン、量的により多量に存在するイオン種、例えばケイ酸イオンなどと相互作用あるいは競合する場合、上記還元反応はスムーズに進行せず、外見上浄化能の低下となる可能性が考えられる。

4.3.3 ブランクとの比較

Fig.9でブランクとして実施した補助材添加のない系での結果を比較したところ、Asについては明確ではないがSiとSeについての低減には補助材の存在が効果的であることが判った。特にSeについては10%程度の差異が観測され、上述に照らしても補助材の有用性を呈すものと理解される。

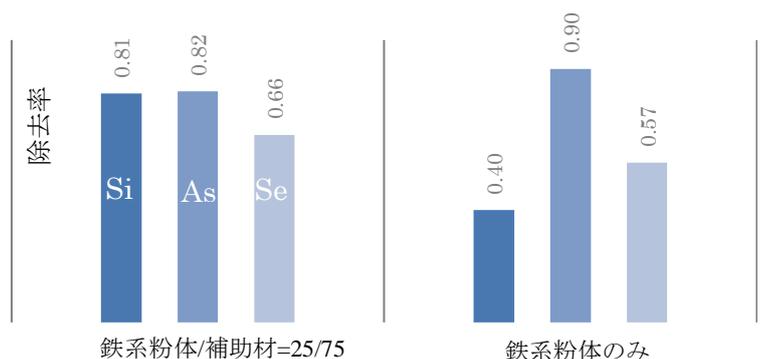


Fig.9 鉄系粉体ブランクとの除去率比較(鉄系粉体2.5 vol%)

5. まとめ

- 1) 鉄系粉体のアノード反応をアルカリ滴定法により観察した。アルカリ溶液と鉄の界面で生成される $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相と溶液アニオンが相互作用した結果として鉄表面に固定化される可能性を界面化学的に考察した。
- 2) 溶液中に共存するアニオンの影響を低減化する目的で無機鉱物配合材を開発し土壌浄化における吸着補助材としての活用の可能性を実験検討した結果、優れた特性を呈することを確認した。
- 3) フィールド水を用いた模擬土壌 200g の実験では鉄系粉体/補助材が 10vol% の系で、配合比が鉄系粉体 25: 補助材 75 系で Si、As、Se ともに高い除去率を示した。このことは補助材のアニオン吸収効果により鉄系粉体の界面での As、Se の固定化が促進されたものと理解される。
- 4) 補助材の材料科学及び生産工学研究の進展に加え施工法開発をさらに進める事で土壌浄化工法の高性能化に貢献する技術体系を構築できる可能性を実験的に確認した。

謝辞

本研究にあたり、株式会社ニッカトー、学校法人香川学園 宇部環境技術センター、戸田工業株式会社に分析評価でのご協力を得ました。ここに厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) https://www.kobelco.co.jp/releases/2013/1188218_13519.html <http://www.>
- 2) 特願 2022-168915
- 3) 渡辺正、中林誠一郎(1996):電子移動の化学,朝倉書店、pp72
- 4) 佐藤教男(1982):“陽極酸化皮膜の化学～界面の電気化学”日本化学会編、pp214-217
- 5) 佐々木弘(1981):”酸化鉄コロイドの界面化学”、浮選、vol.28 No.1 pp.32-38
- 6) George A Parks (1964): Iso Electrical Point of Solid Oxides and Hydroxides, Surf. Colloid Sci, pp193
- 7) 大蔵武、浅野敏夫(1961):”工業用水中の水酸化鉄コロイドの凝集”、工業化学雑誌、64 卷 8 号、pp1363
- 8) <https://www.todakogyo.co.jp/product/ecology/hydrotalcite.html> 戸田工業株式会社ホームページ
- 9) 隅倉光博、田崎雅晴、設楽和彦、毛利光男(2018):”現場で適応可能な自然由来セレン排水処理技術の開発”、清水建設研究報告、第 95 号、pp139-144
- 10) 成田榮一(2007):”層状複水酸化物のインターカレーション特性と利用”、粘土科学、第 46 卷 4 号、pp211