

令和 2 年 5 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00598

研究課題名(和文) 固体触媒と磁気分離を利用した添加薬剤フリーの重金属イオン分別回収法の開発

研究課題名(英文) Development of an additive-free heavy metal ion recovery method using solid catalyst and magnetic separation

研究代表者

秋山 庸子 (Akiyama, Yoko)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50452470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：固体触媒を用いた酸化反応によって水中の重金属イオンを水酸化物や酸化物として析出させ、それを回収して再利用を可能にする技術を開発することを目的とした。

ここでは抗廃水に高濃度で含まれる2価の鉄イオンを分離対象とし、固体触媒として、自触媒反応を示す水酸化鉄(Ⅱ)で強磁性のマグネタイト粒子を表面修飾したものをを用いた。その結果、硫酸鉄由来の固体触媒を用いることにより、最大90%以上の鉄イオン除去率を得ることができた。次に、この析出物の分離法として、重力沈降法と磁気分離法を組み合わせた手法の検討を行った。最後に、持続可能な処理システムとして、太陽光発電を利用した外部電源に頼らないシステムを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、固体触媒が表面に同じ物質を析出させる自触媒反応を利用した重金属除去手法において、出発物質の異なる固体触媒による触媒性能の違いの機構が明らかになったことである。このことにより、触媒性能を向上させるための触媒調製条件の化学的根拠が明らかになった。一方、社会的意義は、持続可能な重金属除去システムを考案したことである。本研究で最終的に設計した重金属除去システムは、自触媒反応により追加の添加剤が不要であり、ドラム型永久磁石の利用により単純な構造であり、さらに外部電源に頼らず自立した運転が可能なシステムであることから、廃鉱山の抗廃水処理や発展途上国への導入が可能であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a technique to precipitate heavy metal ions in water as hydroxides or oxides by oxidation reaction by solid catalyst and to recover them for reuse.

Here, divalent iron ions contained in high concentrations in the mine water were removed by a solid catalyst which shows autocatalytic reaction. A maximum iron ion removal rate of more than 90% was obtained by using the solid catalyst derived from iron sulfate. Next, a combination of the gravitational sedimentation and magnetic separation methods was investigated as a separation method for the precipitates. Finally, a sustainable treatment system of mine water that does not rely on an external power source using solar power was proposed.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：汚染質除去技術 固体触媒 磁気分離 有価物回収

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

重金属による水質汚染は自然由来のものと同人間活動によるものがあり、前者としては重金属を含む岩石や土壌が分布している地域でのトンネル工事等の建設発生土、埋め立て地等からの有害な重金属イオンの漏出や地下水の汚染、後者としては管理型最終処分場の浸出水や、鉱山、精錬工場、メッキ工場をはじめとする製造業の工業排水が挙げられる。現在では国内の水質汚染による健康被害はほとんど見られないが、上下水処理に伴い発生する汚泥(スラッジ)はH24年度実績で約1600万tにのぼり、産業廃棄物の約40%を占めている。一方、東南アジアなどの発展途上国には未だ飲料水の重金属汚染による健康被害が深刻な問題となっている地域も見られる。重金属イオンを含む排水の処理技術に関しては様々な既存技術があるが、それぞれに水質条件の影響、二次廃棄物、処理コスト等の課題がある。発展途上国にも適用可能な簡易な分離機構とし、しかもpH制御や沈殿生成のための添加物を減らし、それぞれの重金属を有価物として再利用できるようにすることでスラッジの発生量を極力抑制した環境低負荷の水処理技術の開発が必要であるといえる。

2. 研究の目的

本研究では重金属を含む排水を対象とし、酸、アルカリ、吸着剤、凝集剤、酸化剤などの添加剤の代わりに空気中の酸素と固体触媒を利用したイオンの析出、強磁場を利用した高速回収、重金属毎の分別回収の実現により、スラッジ発生量が少なく回収物を有価物として再利用可能な、新奇な水処理方法を開発することを目的とする。対象は工業排水や抗廃水の処理を想定しており、将来的には発展途上国の飲料水にも適用できるような簡易なシステムとする。

ここでは、酸性坑廃水中に数十～数百ppmの高濃度で含まれる2価の鉄イオンの除去手法を中心に検討し、最終的に析出部と分離部から構成される持続可能な坑廃水処理システムを提案した。このシステムでは、析出部で固体触媒を用いた空気酸化手法、分離部で重力沈降法と永久磁石を用いた磁気分離法を組み合わせた手法を用いた。

3. 研究の方法

(1) 固体触媒修飾マグネタイトの調製

まず固体触媒で修飾したマグネタイトを調製した。2種類の塩(塩化鉄()六水和物、硫酸鉄()n水和物)を出発物質とし、蒸留水に溶解させた。その後、マグネタイト(一次粒径100nm、Sample 2、三井金属鉱業株式会社)と水酸化鉄()の比が1:1となるようにマグネタイトを添加し、超音波にて分散処理を行った。そこに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH=7に調整し、30分間攪拌した。その後、永久磁石を用いて固液分離と3回の洗浄を行い、固体触媒修飾マグネタイトを調製した。調製した固体触媒修飾マグネタイトは50mLの蒸留水に分散させた。このような方法で2種類の固体触媒修飾マグネタイト(硫酸鉄・塩化鉄由来)を調製した。マグネタイトの表面修飾を確認するため、FT-IR(赤外分光分析)測定と重量測定を行った。

(2) 固体触媒修飾マグネタイトを用いた鉄イオンの除去性能の評価

調製した固体触媒修飾マグネタイトが除鉄性能を有しているかどうかを確認するために、固体触媒修飾マグネタイトを用いた空気酸化実験を行った。まず、模擬坑廃水の調製方法を行った。坑廃水中に含まれる鉄イオンは全て2価のものであると仮定して、硫酸鉄()七水和物(ナカライテスク株式会社)を使用した。また、より実際に近い坑廃水を模擬するために、共存物質として代表的な陰イオンである塩化ナトリウムを添加した。河川水中に含まれる塩化物イオン濃度が数mg/Lから数十mg/Lであることから、10mg/Lとなるように塩化ナトリウム(キシダ化学株式会社)を蒸留水に溶解させた。この溶液に鉄イオン濃度が20ppmとなるように硫酸鉄()七水和物を溶解させ、これを模擬坑廃水とした。

実験条件を表1に示す。

表1 固体触媒修飾マグネタイトを用いた空気酸化の実験条件

	マグネタイト	固体触媒		固体触媒修飾マグネタイト	
		硫酸鉄由来	塩化鉄由来	硫酸鉄由来	塩化鉄由来
固体添加量		7.5 g/L		15.0 g/L	
模擬坑廃水		200 mL (Fe ²⁺ : 20 ppm、Cl ⁻ : 10 ppm)			
酸化時間		5分			

本実験では、マグネタイト単体、固体触媒(硫酸鉄・塩化鉄由来)単体、固体触媒修飾マグネタイト(硫酸鉄・塩化鉄由来)の5種類の添加物を用いて実験を行った。また模擬坑廃水はそれぞれ200mL対して実験を行った。添加剤を模擬坑廃水に投入した時間を開始時間とし、5分間

酸化を行った。空気酸化後、空気酸化前後の懸濁液は上澄みを取り出したのち、孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過した。その後、得られたろ液は誘導結合プラズマ原子発光分光分析装置 (ICPS-7500、ICPE-9000、島津製作所製) によりろ液中に含まれる鉄イオン濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) 固体触媒修飾マグネタイトの評価

調製した固体触媒修飾マグネタイトの FT-IR 測定の結果から、永久磁石によって分離された固体触媒修飾マグネタイト (硫酸鉄・塩化鉄由来) はそれぞれ固体触媒とマグネタイトの両方のピークを有していることが分かった。このことより、マグネタイトは確かに固体触媒によって修飾されていることが確認された。また修飾を定量的に評価するために、重量分析を行った。固体触媒単体とマグネタイト単体の両方の重量、および固体触媒修飾マグネタイトのうち磁石にけん引された物質とけん引されなかった物質の乾燥重量を測定した。重量分析の結果を表 2 に示す。固体触媒で修飾したマグネタイトのうち、ほぼ 100 % が磁石に引き寄せられたことが分かった。このことから、調製した固体触媒修飾マグネタイトにおいて確かにマグネタイトは固体触媒によって修飾されていることが確認された。これらの固体触媒を用いて鉄イオンの除去実験を行った。

表 2 修飾後のマグネタイトの重量分析の結果

		硫酸鉄由来	塩化鉄由来
修飾前	固体触媒 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	1.21 g	1.51 g
	マグネタイト	1.50 g	
修飾後	磁石にけん引される物質	2.72 g	3.35 g
	磁石にけん引されない物質	0.03 g	0.04 g

(2) 鉄イオンの除去性能の評価 (析出部の検討)

固体触媒修飾マグネタイト (硫酸鉄・塩化鉄由来) を用いた空気酸化の模擬坑廃水中の鉄イオン濃度変化をそれぞれ図 1、図 2 に示す。また、各添加物を用いた場合の鉄イオンの除去率を表 3 に示す。図 1、図 2 より、固体触媒修飾マグネタイト (硫酸鉄・塩化鉄由来) を用いた空気酸化ではともに高い除鉄性能が確認された。一方、マグネタイト単体を用いた空気酸化では除鉄性能がほとんど見られなかった。このことより、固体触媒修飾マグネタイトを用いた場合、高い除鉄性能が得られたのは、マグネタイトによるものではなく固体触媒によるものであると考えられる。固体触媒単体の除鉄性能を比較すると塩化鉄由来の方が高い除鉄性能が得られた。また、固体触媒修飾マグネタイトどうしの除鉄性能を比較すると硫酸鉄由来の方が高い除鉄性能が得られた。

このように、固体触媒単体を用いた除鉄性能の比較では、硫酸鉄由来の固体触媒より塩化鉄由来の固体触媒の方が高い除鉄性能を示した。一方で、固体触媒修飾マグネタイトでは硫酸鉄由来の方が高い除鉄性能を示した。このように、出発物質によって除鉄性能が異なる理由を検証するために電位差滴定を行った。

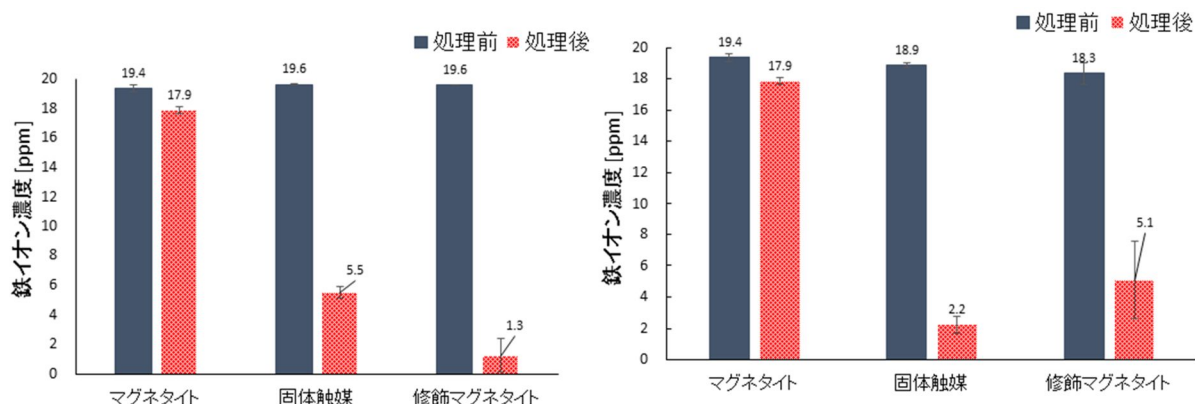


図 1 (左図) マグネタイト、固体触媒、固体触媒修飾マグネタイトを用いた空気酸化実験前後の鉄イオン濃度変化 (硫酸鉄由来) (N=3)

図 2 (右図) マグネタイト、固体触媒、固体触媒修飾マグネタイトを用いた空気酸化実験前後の鉄イオン濃度変化 (塩化鉄由来) (N=3、塩化鉄由来の固体触媒のみ N=4)

表3 マグネタイト、固体触媒、固体触媒修飾マグネタイトを用いた場合の除去率

	マグネタイト	固体触媒	固体触媒修飾マグネタイト
硫酸鉄由来	7.73 %	72 %	93 %
塩化鉄由来		88 %	72 %

また、各出発物質における固体触媒単体と固体触媒修飾マグネタイトの除鉄性能の違いを検証するため、模擬坑廃水添加前後の pH 変化に着目した。

まず固体触媒単体の除鉄性能の違いについて検証した。ここでは、固体触媒からの H⁺（水素イオン）の放出量や吸着量を定量的に測定することが可能な電位差滴定を用いた。100 mL の蒸留水に 1.0 g の固体触媒を添加した懸濁液に 0.4 mol/L の水酸化カリウム溶液を 0.02 mL ずつ添加し、pH 変化を測定した。滴定実験は蒸留水（ブランク）、マグネタイト単体、固体触媒単体（硫酸鉄・塩化鉄由来）の 4 種類について行った。各添加物およびブランクの電位差滴定の結果を図3に示す。

模擬坑廃水の pH 付近 (pH=5.4) では、ブランク曲線（蒸留水単体）に対して、塩化鉄由来の固体触媒の方が硫酸鉄由来の固体触媒よりも pH が大きく低下している。そのため、塩化鉄由来の固体触媒の方が硫酸鉄由来の固体触媒よりも高い緩衝能を有していると考えられる。これは固体触媒の構造の違いによるものであると考えられる。硫酸鉄由来の固体触媒は2核体が積み重なった構造を持ち、表面に水酸基が多く存在している。一方、塩化鉄由来の固体触媒は長い孔を有してそこに塩素が存在し、孔内に水酸基が並んでいる [1]。硫酸鉄由来の固体触媒の水酸基の一部は固体触媒どうしの結合（水素結合）に使われている。一方、塩化鉄由来の固体触媒の水酸基は固体触媒どうしの結合に使われておらず、自由な水酸基の状態で存在している。そのため、塩化鉄由来の固体触媒は硫酸鉄由来の固体触媒よりも多くの自由な水酸基を有している。よって、塩化鉄由来の固体触媒の方が硫酸鉄由来の固体触媒よりも高い緩衝能を有していたと考えられる。結果として、塩化鉄由来の固体触媒は硫酸鉄由来よりも多くの水素イオンを放出したと考えられる。そして、放出された水素イオンは模擬坑廃水中の二価の鉄イオンとイオン交換することで、模擬坑廃水中から二価の鉄イオンが除去され、高い除鉄性能が得られたと考えられる。よって、硫酸鉄由来の固体触媒よりも塩化鉄由来の固体触媒の方が高い除鉄性能を示したと考えられる。

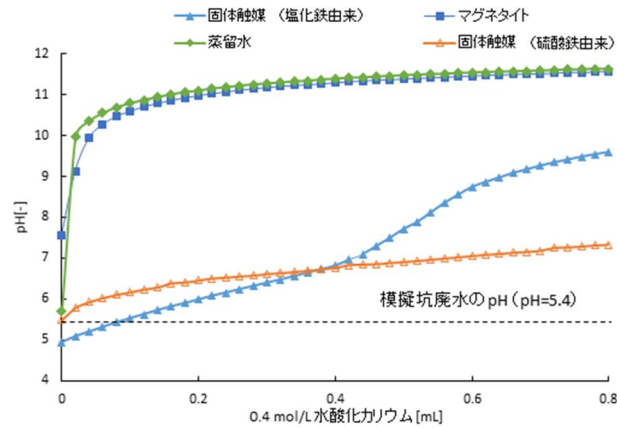


図3 蒸留水、マグネタイト、固体触媒（硫酸鉄・塩化鉄由来）の電位差滴定曲線

次に固体触媒修飾マグネタイトの除鉄性能の違いについて述べる。固体触媒修飾マグネタイトを用いた除鉄性能の比較では、硫酸鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトの方が塩化鉄由来の固体触媒よりも高い除鉄性能を示した。この違いは、固体触媒修飾マグネタイト添加後の pH 変化によるものであると考えられる。塩化鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトは添加後、pH が低下したのに対し、硫酸鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトは添加後、pH が上昇した。pH が高くなるほど酸化反応が起こりやすくなると考えられているため、固体触媒修飾マグネタイトにおける徐鉄性能の差が表れたと考えられる。

(3) 析出物の分離性能の評価（分離部の検討）

本本研究で提案する重金属除去システムを構築する上では、空気酸化により鉄イオンを析出させたのち、懸濁液から固体触媒修飾マグネタイトや析出物を分離する必要がある。析出部である空気酸化プロセスから処理水を排出するまでのフロー図を図4に示す。

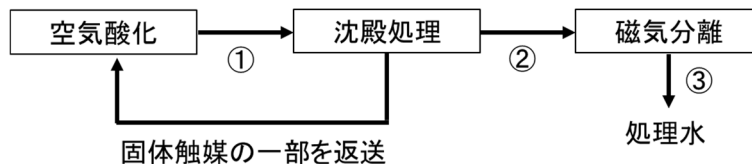


図4 坑廃水処理システムの分離部のフロー図

ここでは、前項で述べた空気酸化終了()後の模擬坑廃水を30分間沈殿させ、沈殿後()の様子を観察した。沈殿時間は固体触媒修飾マグネタイトよりも小さな粒径を有している固体触媒単体での沈殿処理実験より決定した。30分の沈殿処理終了後、模擬坑廃水の上澄み溶液を取り出し、上澄み溶液()を超電導バルク磁石(最大表面磁束密度 3.2 T)および永久磁石(縦2.5 cm、横2.5 cm、幅1.2 cm、最大表面磁束密度 0.4 T)に近づけ、固体触媒修飾マグネタイトの磁気分離実験を行った。磁気分離前後の溶液(、)は、濁度計(TR-55、笠原理化学工業株式会社製)を用いて濁度の測定を行った。超電導バルク磁石および永久磁石を用いた磁気分離前後(、)の濁度の結果を表4に示す。

表4 固体触媒修飾マグネタイトの磁気分離前後の濁度および分離率

		磁気分離前	磁気分離後	
			超電導バルク磁石	永久磁石
硫酸鉄由来	濁度 [-]	47.9	0.54	20.2
	分離率 [%]	-	98.9	57.8
塩化鉄由来	濁度 [-]	60.4	25.4	33.1
	分離率 [%]	-	57.9	45.2

出発物質に関わらず超電導バルク磁石を用いた場合の方が永久磁石を用いた場合よりも高い分離率が得られた。これは超電導バルク磁石(最大表面磁束密度 3.2 T)の方が永久磁石(最大表面磁束密度 0.4 T)よりも粒子に大きな磁気力が作用し、より小粒径の粒子が回収可能となるからであると考えられる。また、超電導バルク磁石を用いた場合、永久磁石を用いた場合のいずれも、硫酸鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトを用いた場合の濁度は塩化鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトの濁度よりも低い結果が得られた。これは、分離対象粒子の状態の違いに起因する粒子の見かけの磁化率の違いによるものであると考えられる。表4の結果から、硫酸鉄由来の固体触媒修飾マグネタイトの方が磁気力によって容易に分離できる可能性が示唆された。

(4) 持続可能な抗廃水処理システムの提案とその消費電力の試算

上記の結果から、超電導バルク磁石が高い分離性能を示したが、本システムは持続可能な処理の観点からドラム型永久磁石での分離を想定しているため、永久磁石上に磁性フィルターを取りつけることで磁場勾配を増加させる手法を導入することを想定して、図5に示す分離システムを提案した。

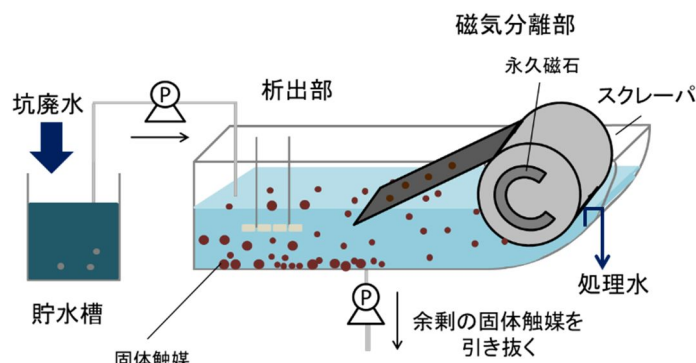


図5 提案する坑廃水処理システム

このシステムは析出・分離が一体となっており、磁気分離部で分離した固体触媒修飾マグネタイトをすべて析出部に返送することができる。

図5に示したシステムを想定し、本研究で提案した坑廃水処理システムの実用化にむけて、システムの設計および電力量の試算を行った。ここでは、岡山県と鳥取県の県境に位置する人形峠のウランの露天採掘場跡地への抗廃水処理システムの導入を想定して試算を行った。その結果、曝気槽容量が0.24 [m³]、沈殿槽の底面積が1.4 [m²]、ドラム型磁気分離装置を3台使用することで坑廃水を処理できる可能性が示された。提案するシステムでは最大で4.6×10⁴ kWhの電力を要するが、太陽光発電により処理に必要な電力を賄うことが可能であることが試算された。これにより、本システムは外部の電源に頼らず自立した運転が可能であることが示された。

引用文献

[1] 劉克俊ほか：Fe()吸着剤による人工廃水からのヒ素()の除去および溶出，資源と素材，Vol.121，pp.240-245(2005)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Albino Jose Amosse, Yoko Akiyama	4. 巻 1293
2. 論文標題 Remediation of Groundwater Contaminated by Heavy Metals Using Magnetic Separation Technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012080 ~ 012080
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1293/1/012080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Chisato Mukuta, Yoko Akiyama	4. 巻 21
2. 論文標題 Fundamental study on sustainable treatment system of mine water using magnetized solid catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Progress in Superconductivity and Cryogenics	6. 最初と最後の頁 15-21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.9714/psac.2019.21.2.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 小西佑典, 秋山庸子
2. 発表標題 泥水中における重金属イオンの 微視的動態に関する研究
3. 学会等名 第37回関西界面科学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Akiyama, Y. Konishi
2. 発表標題 Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions in Muddy Water -The Possibility of Magnetic Separation for Removal of Cd and As-
3. 学会等名 The 10th International Forum on Magnetic Force Control (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神田香穂子,小西佑典,秋山庸子
2. 発表標題 泥水中における重金属イオンの微視的動態に関する研究
3. 学会等名 第18回 2019年度 磁気力制御・磁場応用夏の学校
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小西佑典, 秋山庸子
2. 発表標題 磁気分離を用いた重金属汚染土壌の 減容に関する基礎的研究
3. 学会等名 第5回 関西四国磁性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 C.Mukuta, Y.Akiyama
2. 発表標題 Fundamental Study on Sustainable Treatment System of Mine Water
3. 学会等名 The 9th International Forum on Magnetic Force Control, Sep. 3-5, 2018 (Busan,Korea) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A.J.Amosse, Y.Akiyama
2. 発表標題 Remediation of groundwater contaminated by heavy metals using magnetic separation technique
3. 学会等名 The 31st International Symposium on Superconductivity (ISS2018), Dec.14, 2018(Tsukuba, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小西佑典、棕田千聖、秋山庸子
2. 発表標題 持続可能な坑廃水処理システムの基礎的検討
3. 学会等名 2018 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 2018年9月15日(宇都宮大学)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 棕田 千聖, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏
2. 発表標題 持続可能な坑廃水処理システムの検討
3. 学会等名 日本原子力学会 2017秋の大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Albino Amosse, Yoko Akiyama
2. 発表標題 Remediation of Mining Groundwater Contaminated By Heavy Metals Using Magnetic Separation Technique
3. 学会等名 第12回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----