

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14894

研究課題名(和文) ナノトンネル構造を有する鉄鉱物を用いたヒ素・フッ素複合汚染土壌の不溶化

研究課題名(英文) Immobilization of arsenic and fluorine polluted soil using iron minerals with nano-tunnel structure

研究代表者

森本 和也 (MORIMOTO, Kazuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・主任研究員

研究者番号：10565683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：自然由来の重金属等による汚染土壌の不溶化対策技術に資する研究開発を行うことを目的として、ナノトンネル構造を有する陰イオン交換性鉄鉱物であるアカガネアイトを用いたヒ素やフッ素の陰イオン吸着挙動についての研究を実施した。アカガネアイトの生成条件の検討や、アカガネアイトに対するヒ酸イオンとフッ化物イオンの吸着特性および吸着形態の評価を行い、有害イオンのアカガネアイトに対する特異的な吸着形態の形成が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、溶解度が低いアカガネアイトへのヒ素・フッ素陰イオンの不可逆的な吸着反応(内圏型錯体の形成による特異吸着)を実現することで、再溶出の懸念の低い不溶化を提案した。また、資源としても豊富に存在し、低コストで供給することが可能な鉄鉱物を利用することを提案しており、今後多量の排出が懸念されるヒ素・フッ素陰イオンによる複合汚染土壌の不溶化処理に対して、環境にも負荷を与えない技術として社会に貢献することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：We carried out research on the anion adsorption behavior of arsenic and fluorine using Akaganeite, which is an anion-exchangeable iron mineral with a nano-tunnel structure, in order to develop the technology for immobilizing polluted soils with heavy metals derived from nature.

The formation conditions of Akaganeite were examined, and the adsorption characteristics and adsorption forms of arsenate and fluoride ions on Akaganeite were evaluated.

研究分野：環境鉱物学

キーワード：鉄鉱物 アカガネアイト ヒ素 フッ素 不溶化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

土壤汚染対策法に基づき土壤汚染状況の調査が実施されているが、その調査件数は年々増加しており、平成 25 年度には全国で 1,959 件に上っている(環境省「環境白書」, 2015)。その内、土壤の汚染に係る環境基準、または土壤汚染対策法の土壤溶出量基準および土壤含有量基準を超える汚染が判明した事例は 877 件となっている。各汚染状況に対応して、原位置不溶化や不溶化埋め戻しなどの汚染防止措置が講じられている。事例を有害物質の項目別でみると、ヒ素などの重金属(フッ素も項目に含まれている)による汚染が多く件数を占めている。さらに今後、リニア新幹線開通や東京オリンピックなど大型の公共土木事業による掘削過程から、膨大な量の自然由来の複合汚染土壌(特にヒ素とフッ素)が排出されることが懸念されている。したがって、特に重金属の吸着・不溶化技術の開発が急務となっている。

重金属不溶化資材の開発も盛んにおこなわれるようになってきているが、複合汚染土壌に対する単一の不溶化材の使用や、さらにイオン吸着後の pH 変化を考慮した長期的な安定性の評価については、検討がまだまだ不十分な状況にある。

このような背景から、これまで鉱物材料を用いた有害イオンの吸着メカニズムの解明とその後の安定性評価に関する研究に取り組んできた経験を活かし、喫緊の課題となっている重金属複合汚染土壌に対する新たな不溶化技術の開発と提案を行いたいと考え、本研究に取り組んだ。

2. 研究の目的

低コストで安定性な不溶化資材の開発を目指し、鉱物材料への有害イオンの吸着メカニズムを評価するため、重金属の不溶化資材として、イオン交換能を持ち、酸・アルカリに対する安定性も高い水酸化鉄鉱物であるアカガネアイトに着目し、アカガネアイトに対する有害イオンの吸着特性と吸着形態の評価を行った。

アカガネアイトは $-FeO(OH, Cl)$ の組成式で表され、図 1 に示すようにナノトンネル状の結晶構造を有し、そのトンネル内に塩化物イオンを包有している。塩化物イオンは静電的に引き寄せられた外圏型錯体として吸着しているため、他の陰イオンと置換することが可能である。有害イオンとしてヒ酸イオンおよびフッ化物イオンを用いて、アカガネアイトに対する吸着実験と分析を実施した。

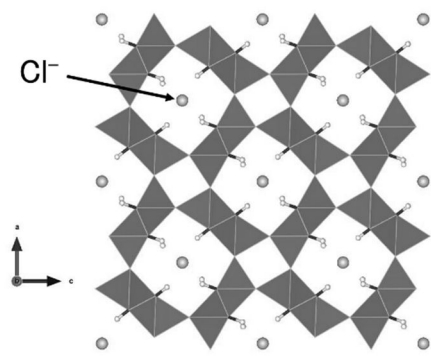


図 1 ナノトンネル構造中に塩化物イオンを包有するアカガネアイトの結晶

3. 研究の方法

(1) 不溶化資材として用いるアカガネアイトの最適な合成条件の検討と生成物の鉱物学的キャラクタリゼーションを実施した。ここでは、低コストで簡単に合成できる資材が求められていることを踏まえ、特に合成過程の簡略化と収率の向上を重視して検討した。塩化第二鉄試薬を原料として用い、溶液濃度・合成温度・合成時間について条件を検討し、それに伴う溶液 pH の変化についても追跡した。合成物の鉱物学的キャラクタリゼーションを、粉末 X 線回折分析、蛍光 X 線分析、顕微鏡観察、赤外分光分析、窒素ガス吸脱着測定などにより実施した。鉱物相の同定と化学組成を明らかにし、アカガネアイトの生成量と結晶性について評価した。

(2) ヒ酸イオン・フッ化物イオンのアカガネアイトに対する吸着特性を評価するため、様々な濃度条件において吸着量の測定を行った。固液比を定めたバッチ式の吸着試験により、所定時間振とうした後、固液分離し、溶液中に残存したイオンの濃度を測定した。ヒ酸イオンの分析には誘導結合プラズマ質量分析計、フッ化物イオンの分析には共存する鉄イオン等の影響を無視するためイオンメーターを用いた方法で濃度測定した。濃度を変えた吸着実験を行うことで吸着等温線を作成し、得られた吸着等温線からイオンのアカガネアイトに対する吸着性を評価することとした。また、吸着したイオン吸着反応の不可逆性評価のため、粉末 X 線回折測定や赤外分光分析、ゼータ電位測定などにより外圏型錯体か内圏型錯体かの吸着形態の解析を行い、吸着力の強さ(イオン交換性)を評価した。

4. 研究成果

(1) アカガネアイトの合成条件の検討において、0.1 mol/L に調製した $FeCl_3$ 水溶液を用いた場合、60~98 の所定温度での静置、6~120 時間の所定時間の加温から生成した固体を回収して洗浄・乾燥を行い、回収量の変化や生成した固体のサイズや結晶構造の評価、比表面積の測定を行った。生成量は、加温時間が長くなるにつれて増加し、特に開始から 24 時間までの増加が顕著であった。また加温温度に関しては、温度が高くなるにつれて固体の生成量が多い傾向が認められた。結晶構造の評価から、全ての試料において結晶性の高いアカガネアイトの生成が確認できたが、98 での加温試料においてのみアカガネア

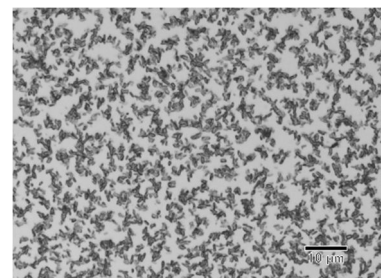


図 2 90 で 24 時間加温して生成した固体試料の顕微鏡写真

イト以外に鉄酸化物のヘマタイトの生成が認められた。顕微鏡観察からは、図2に示すように粒径1 μm 程度のユニフォームなアカガネイト結晶粒子が確認できた。90 で120時間加温した試料における窒素ガス吸脱着測定から、比表面積は10.3 m^2/g 、平均細孔直径は21.9 nmと見積もられた。以上の結果から、アカガネイトの合成条件は、100 以下で24時間程度が最適であると判断できた。

(2) ヒ酸イオン・フッ化物イオンのアカガネイトに対する吸着特性を評価において、90 で24時間加温する条件で合成したアカガネイトを使用し、所定濃度に調製したフッ化物イオンまたはヒ酸イオン水溶液を固液比=1:100となるように添加して、室温で24時間撪拌することで吸着実験を行った。フッ化物イオン・ヒ酸イオンともにアカガネイトへの吸着が確認され、特にフッ化物イオンの吸着量が高かった。吸着量の評価から、それぞれの吸着等温線からラングミュアプロットを作成し(図3) フッ化物イオンの飽和吸着量は8.3 mg/g 、ヒ酸イオンの飽和吸着量は3.6 mg/g と見積もられた。

イオンの吸着形態の評価では、赤外分光分析(全反射測定法)による測定結果から、特にフッ化物イオンの吸着において、イオン交換反応による吸着とアカガネイト表面の-OH基との配位子交換反応による吸着が示唆された。ヒ酸イオンの吸着においては、ゼータ電位の測定からイオン吸着による電位の低下が認められ、アカガネイトに対するヒ酸イオンの特異的な吸着形態の形成が示唆された。配位子交換を伴う吸着反応は、外圏型錯体のような静電的な吸着に比べて強い吸着形態であることから、より安定的な有害イオンの保持が期待される結果である。

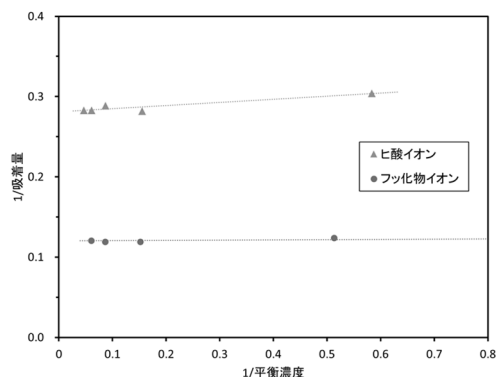


図3 アカガネイトに対するヒ酸イオンとフッ化物イオン吸着のラングミュアプロット

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 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jige Mayumi, Takagi Tetsuichi, Takahashi Yoshio, Kurisu Minako, Tsunazawa Yuki, Morimoto Kazuya, Hoshino Mihoko, Tsukimura Katsuhiko	4. 巻 103
2. 論文標題 Fe-kaolinite in granite saprolite beneath sedimentary kaolin deposits: A mode of Fe substitution for Al in kaolinite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1126 ~ 1135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2018-6478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyoshi Youko, Tsukimura Katsuhiko, Morimoto Kazuya, Suzuki Masaya, Takagi Tetsuichi	4. 巻 151
2. 論文標題 Comparison of methylene blue adsorption on bentonite measured using the spot and colorimetric methods	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 140 ~ 147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2017.10.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高木 哲一、地下 まゆみ、高橋 嘉夫、栗栖 美菜子、綱澤 有輝、森本 和也、星野 美保子、月村 勝宏
2. 発表標題 堆積性カオリン鉱床下位の風化花崗岩中に形成されたFe-kaolinite
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎌田 美志、川上 理亮、谷野 正幸、森本 和也、松田 聡、鈴木 善三
2. 発表標題 低温廃熱を利用する吸着材蓄熱システムの開発（第2報）吸着材蓄熱槽の蓄放熱特性と数値解析モデル
3. 学会等名 平成30年度空気調和・衛生工学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村 堅志、森本 和也、佐久間 博、渡邊 雄二郎
2. 発表標題 雲母鉱物層間への多価金属イオンの導入と加水分解による架橋体の形成
3. 学会等名 第61回粘土科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 地下 まゆみ、高木 哲一、高橋 嘉夫、綱澤 有輝、森本 和也、星野 美保子、月村 勝宏
2. 発表標題 瀬戸カオリン鉱床下位の青サバに含まれるFe-bearing kaolinite
3. 学会等名 第61回粘土科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mayumi Jige, Tetsuichi Takagi, Yoshio Takahashi, Yuki Tsunazawa, Kazuya Morimoto, Mihoko Hoshino, and Katsuhiro Tsukimura
2. 発表標題 Fe-bearing kaolinite in green saponite beneath sedimentary kaolin deposits, Seto district, central Japan
3. 学会等名 16th International Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高木 哲一、須藤 定久、綱澤 有輝、森本 和也、地下 まゆみ
2. 発表標題 瀬戸地域に賦存する「青サバ」の窯業原料化
3. 学会等名 資源地質学会第67回年会講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木 正哉、森本 和也、前田 雅喜、犬飼 恵一、宮原 英隆、平井 恭正、川村 正行、谷野 正幸
2. 発表標題 蓄熱材ハスクレイの性能評価
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮原 英隆、平井 恭正、森本 和也、万福 和子、鈴木 正哉
2. 発表標題 アロフェン・イモゴライトにおけるフッ素・ホウ素吸着機構について
3. 学会等名 第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 園芸用施設内への熱供給システム及び熱供給装置	発明者 鈴木 正哉、森本 和也、万福 和子	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-199826	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 アルミニウムケイ酸塩複合体及びその製造方法	発明者 鈴木 正哉、森本 和也、万福 和子、星野 谷 亜衣ほか	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-144087	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 水蒸気吸着材及びその製造方法	発明者 森本 和也、鈴木 正哉、平井 恭正、宮原 英隆ほか	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-201958	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----