

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：54701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02246

研究課題名(和文)炭酸カルシウム法地盤改良技術を使った地下水中の金属資源捕捉回収システムの開発

研究課題名(英文) Development of a system for capturing and recovering metal resources in groundwater using calcium carbonate method ground improvement technology

研究代表者

林 和幸 (Hayashi, Kazuyuki)

和歌山工業高等専門学校・環境都市工学科・教授

研究者番号：30587853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸カルシウム結晶には、水溶液中のニッケル、コバルト、マンガン、鉛、亜鉛などの重金属イオンを、溶液の重金属濃度を初期濃度の5%程度以下まで低減させるレベルの十分な重金属捕捉機能を有していることが明らかになった。この時の水溶液中の重金属イオン濃度の減少量は、同じ2価のカルシウムイオンの濃度の増加量とほぼ等しいことから、重金属の捕捉はカルシウムと重金属イオン間のイオン交換によるものであると推察された。土粒子表面に炭酸カルシウム結晶を付着させた土で作られた透過性地中壁模型への通水実験では、重金属イオン含有水が地中壁模型を通過する時間とともに重金属補足量が拡大することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透過性地中壁を使った地下水浄化技術は、汚染サイトに対する安定処理と比べ施工ボリュームが小さく、また数十年オーダーの継続利用にかかるランニングコストはゼロである。全体に低コストなこの技術を、重金属を含む地下水の浄化に利用できる十分な可能性を本研究において室内実験で確認できたことは、地下水汚染の拡大エリアにおける食の安全や土地利用拡大の観点から極めて意義深い。

研究成果の概要(英文)：It was found that calcium carbonate crystals have a sufficient heavy metal capture function to reduce the concentration of heavy metal ions such as nickel, cobalt, manganese, lead, and zinc in aqueous solution to a level that reduces the concentration of heavy metals in solution to about 5% or less of the initial concentration. The decrease in the concentration of heavy metal ions in solution was almost equal to the increase in the concentration of the same divalent calcium ions, suggesting that the capture of heavy metals was due to ion exchange between calcium and heavy metal ions. In the experiment of water flow through a permeable model made of soil with calcium carbonate crystals adhered to the surface of soil particles, it was found that the amount of heavy metal ions in the water increased with the time that the water containing heavy metal ions passed through the model.

研究分野：地盤工学

キーワード：透過性地中壁 地下水浄化 重金属 炭酸カルシウム 地盤改良

## 1. 研究開始当初の背景

重金属汚染土壌対策として、地盤安定処理やバイオレメディエーションなどの原位置における固定や、プラント設置による地下水くみ上げ浄化などが従来から一般的に行われ、施工実績や経験とともに信用が蓄積されてきた。一方、その施工には高い専門性や費用だけでなく、手法によっては継続的なメンテナンスを要するため、それらを容易に調達できない地域における普及には、より低コストでメンテナンスフリーの重金属汚染対策技術の開発が急務であった。

本研究で着目した透過性地中壁は、汚染地下水の流線上にその流れに直交する方向に機能性を有する地盤材料で置き換えた地中壁を設け、これを有害物質に対する除去フィルタとして利用するものである。透過性地中壁は線状構造物であるため、汚染サイトそのものの安定処理と比べ格段に施工ボリュームが小さく、数十年オーダーであればほぼメンテナンスフリーの技術として期待される。この技術に関する従来の開発目的は、揮発性有機化合物の除去であり、近年は試験施工まで実施されているが、これを地下水に含まれる重金属の捕捉除去に利用する研究は、今までほとんど実施されてこなかった。重金属イオンは、ほかの一般的な金属類と比べ酸化還元電位が高い。そのためカルシウムなどの酸化還元電位が低い金属の化合物と重金属イオンが共存する溶液中では、それらの間でイオン交換が行われ、重金属イオンは電子を受け取り炭酸塩や水酸化物などの沈殿物に、カルシウムは電子を放出しイオンとなって溶液中に溶解する。この仕組みを組み込むことができれば、重金属イオンに対する捕捉・固定機能を有する透過性地中壁の実現が可能になる。

近年研究開発が進められている、土粒子表面に炭酸カルシウム結晶を析出させる技術は、その組み込みを可能にする。炭酸カルシウムが表面に析出した土で作る透過性地中壁を重金属汚染水が通過すると、そこでイオン交換が起こり、地下水中の重金属イオンは沈殿物として地中壁に取り込まれ、代わりにカルシウムイオンが地下水中に放出される。すなわち、有害な重金属が比較的無害なカルシウムに置き換えられ、地下水浄化が可能となる。この仕組みを利用した地下水浄化は画期的である一方これまでほとんど研究されておらず、適用できる重金属の種類やその効果、およびその浄化メカニズムは実証されていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、炭酸カルシウムを有する透過性地中壁が捕捉できる重金属の種類と効果、重金属捕捉メカニズムの解明と、透過性地中壁の連続利用に伴う重金属捕捉機能の変化の特性を把握することである。これらをバッチ試験やカラム通水試験、および各種分析を介し実証した。

## 3. 研究の方法

炭酸カルシウムで捕捉可能な重金属の一次抽出を、Visual MINTEQ で化学平衡モデル計算を使って行い、そこで十分に捕捉可能と判断された重金属に対し、バッチ試験とカラム試験を中心とする実験を行い、その効果と浄化メカニズムを調べた。

一次抽出では、20 種類を超える重金属に対し炭酸カルシウムとのイオン交換と沈殿物への変換率を計算し、その結果カドミウムや鉛、ニッケルなど 10 種類の金属に対する適用性が確認できた。本研究では、それらのうちニッケル、コバルト、マンガン、鉛、亜鉛の 5 つを選定し、それらの水溶液に対し炭酸カルシウム結晶を投入して、重金属イオン濃度、カルシウムイオン濃度、pH の経時変化をとらえた。

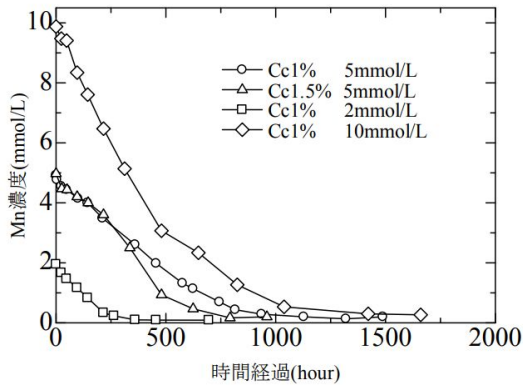
カラム通水試験では、炭酸カルシウムを表面に析出させた砂を内径 50mm、深さ 100mm のシリンドーに詰め、重金属を含む水溶液を通水し、排水の溶液濃度を計測し、その重金属浄化機能を調べた。

## 4. 研究成果

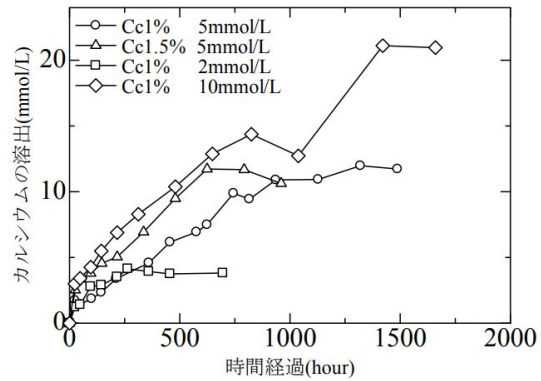
### (1) バッチ試験

図 1(a)に、バッチ試験の代表的な結果として、マンガン水溶液の濃度変化を示す。初期濃度が 5mmol/L のマンガンイオン濃度は時間とともに減少し、1000~1500 時間でその減少は収束した。その収束に要する時間は炭酸カルシウム含有率が高いほど早い。一方、炭酸カルシウム由来する水溶液中のカルシウムイオンの濃度は、マンガン濃度の減少とともに増加した(図 1(b))。

複数の重金属が共存する水溶液中の重金属固定挙動を調べるため、亜鉛イオンと鉛イオンを含む水溶液に炭酸カルシウムを投入し、その濃度変化を調べた。図 2 にそれぞれのイオン濃度の変化を示す。初期濃度が同じ 5mmol/L の亜鉛イオンと鉛イオンでは、鉛イオンの濃度の減少が優



(a) Mn 濃度



(b) Ca 濃度

図1 バッチ試験における溶液中のイオン濃度変化

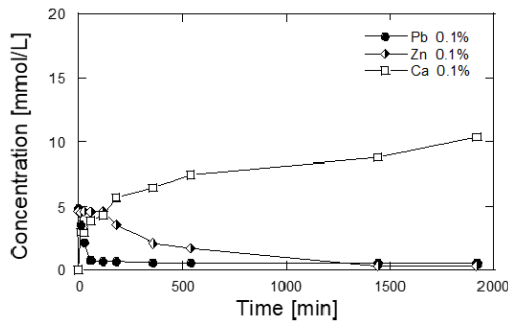


図2 Zn と Pb のイオン共存時の濃度変化

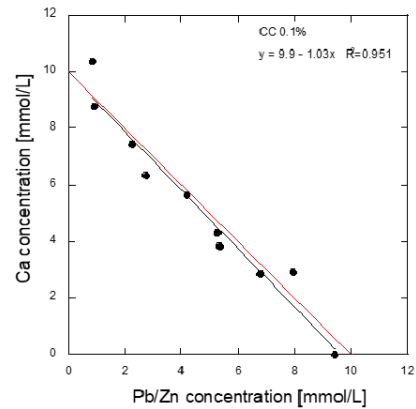


図3 Pb/Zn と Ca の濃度の関係

先して起こり、それが概ね収束したのち亜鉛イオン濃度が緩やかに減少した。この時、カルシウムイオン濃度はマンガンの時と同様に増加した。水溶液中の亜鉛イオン濃度と鉛イオン濃度の和とカルシウムイオン濃度の関係を図3に示す。その関係はほぼ1:1であり、亜鉛、鉛、カルシウムのいずれも2価のイオンであることから亜鉛と鉛の固定はイオン交換によるものであることが分かる。図4に、バッチ試験後の沈殿物に対するX線回折分析の結果を示す。そのピークの位置から主たる沈殿物質は、実験で投入した炭酸カルシウムに由来する Calcite のほか、鉛の炭酸塩鉱物である Cerussite (白鉛鉱) であることが確認された。

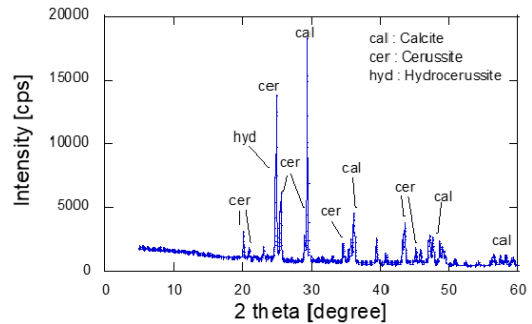


図4 沈殿物に対するX線回折分析結果

亜鉛の沈殿物は確認されなかったが、これは亜鉛の炭酸塩鉱物として考えられる Hydrozincite は結晶性が低く X線回折分析では検出されにくい鉱物であることがその理由であると推察される。上記と同様な結果が、ニッケルやコバルトでも確認された。それら一連のバッチ試験の結果から、炭酸カルシウム結晶には、水溶液中の重金属を固定する機能を有していること、その固定はイオン交換によるものであることが確認できた。

## (2) カラム試験結果

図5にカラム通水試験結果の一例として、炭酸カルシウムを表面に析出させた砂のカラム(直径50mm, 高さ100mm)に対し、初期濃度5mmol/Lの鉛イオンを含む溶液を通水した時の排水の濃度変化を示す。排水中の鉛イオン濃度は通水初期から低いレベルに抑えられていることから、鉛イオンが沈殿物としてカラム内に固定されていることが分かる。また、カラムに含まれていた炭酸カルシウムに由来するカルシウムイオンの濃度は鉛イオンの初期濃度と近いことから、先のバッチ試験と同様にイオン交換によって鉛イオンが沈殿物として固定されたことが推察される。図6に、亜鉛イオンに対して同様に行ったカラム試験結果を示す。排水中の亜鉛濃度は、鉛のそれと比べ比較的高い値で推移していることから、亜鉛は鉛と比べ炭酸カルシウムでは固定され

にくい金属であることが分かる。ただし、実験でのカラム長が 10cm と短いことから、これを延長し、炭酸カルシウムと亜鉛イオンの接触時間を確保することで亜鉛濃度を下げることが可能と推察される。

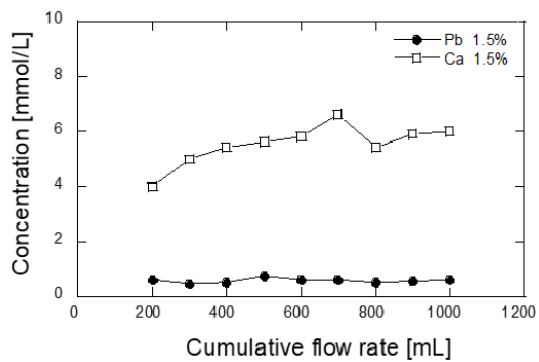


図5 Pb のカラム試験における濃度変化

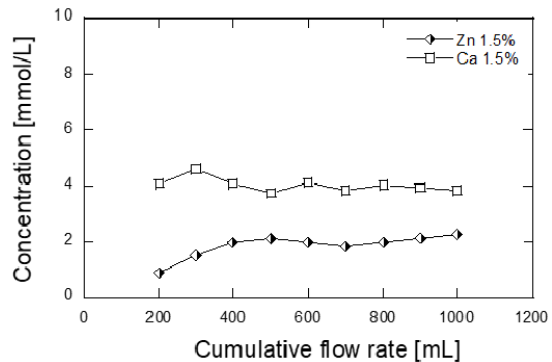


図6 Zn のカラム試験における濃度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤川滉大, 中山暁寧, 丸山大哉, 林和幸
2. 発表標題 炭酸カルシウム法地盤改良技術を使った重金属捕捉
3. 学会等名 第27回高専シンポジウム
4. 発表年 2022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
研究分担者	角田 範義  (KAKUTA Noriyoshi)  (30201411)	豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・理事・副 学長   (13904)	
研究分担者	岡村 未対  (OKAMURA Mitsu)  (50251624)	愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授   (16301)	
研究分担者	安原 英明  (YASUHARA Hideaki)  (70432797)	愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授   (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------