

---

## 高効率・薬品無使用・省エネルギー型の先駆的重金属汚染土壌浄化技術の開発

### Preferential sorption of heavy metals onto metal oxides in soil: Mechanism elucidation and application to novel soil remediation technologies

---

(登録番号)

研究代表者 山口大学大学院理工学研究科専攻 講師 鈴木祐麻

#### [研究の目的]

本研究の目的は、最終的な目標（相変化を伴わない高効率・薬品無使用・省エネルギー型の先駆的汚染土壌浄化技術の開発）に向けて、下記の2点を明らかにすることである。

**【目標1】** 汚染土壌において、鉛が二酸化チタンに析出している割合の明確化

★汚染土壌において、鉛が二酸化チタンに析出している割合を明らかにすることで、磁力選別で得られる最大の除去率を把握する。

**【目標2】** 汚染土壌に対して、鉛とヒ素の除去率 80%を達成するために必要な処理条件の明確化

★汚染土壌中の鉛及びヒ素を 50%程度除去できれば、大部分の土壌汚染において土壌環境基準を十分に達成することができることを踏まえ、鉛とヒ素の目標除去率を 50%に設定する。そして、二酸化チタンは磁性が弱く、しかも土壌中にはこれら以外の磁性を有する夾雑物が含まれている可能性もあることを踏まえ、50%の除去率を得るために必要な処理条件を明らかにする。

#### [研究の内容、成果]

##### [研究内容]

##### 目標1に関して

検討項目1：二酸化チタンの磁性はその形態により異なるため、XAFS（X線吸収微細構造）分析およびラマン分光分析により汚染土壌中に含

まれる二酸化チタンの化学形態の特定を試みた。また、バッチ実験により、二酸化チタンと鉛の収着性の高さを他の金属酸化物（酸化鉄など）を比較することで実証した。

検討項目2：二酸化チタンの表面に析出した鉛沈殿物が土壌に含まれる鉛の全量に占める重要性を評価すべく、従来計画では岩崎ら（1986）の方法を用いて、代表的な土壌であるデキシークレー（米国デキシークレーで産出された土壌であり、主成分はカオリナイトである）から磁力選別により酸化鉄およびアナターゼの分離を行った後にそのデキシークレーを用いて検討項目1と同様の収着実験を行った。

##### 目標2に関して

検討項目3：デキシークレーに含まれる酸化鉄および二酸化チタン、そして鉛とヒ素（V）を対象とし、日本エリーズマグネチックス株式会社のフェラストラップ（表面磁力 1.5T）を用いて、固液比 1:20 (100 g : 2000L) の一定条件下で反応時間が除去率に及ぼす影響を検討した。

##### [研究成果]

検討項目1：図1に XANES (X線吸収微細構造) 分析およびラマン分析によりデキシークレーの中に含まれるチタンの化学構造を検討した結果を示す。これらの分析結果より、デキシークレーの中に含まれているチタンはアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  であり、ルチル型の  $\text{TiO}_2$  は含まれていない

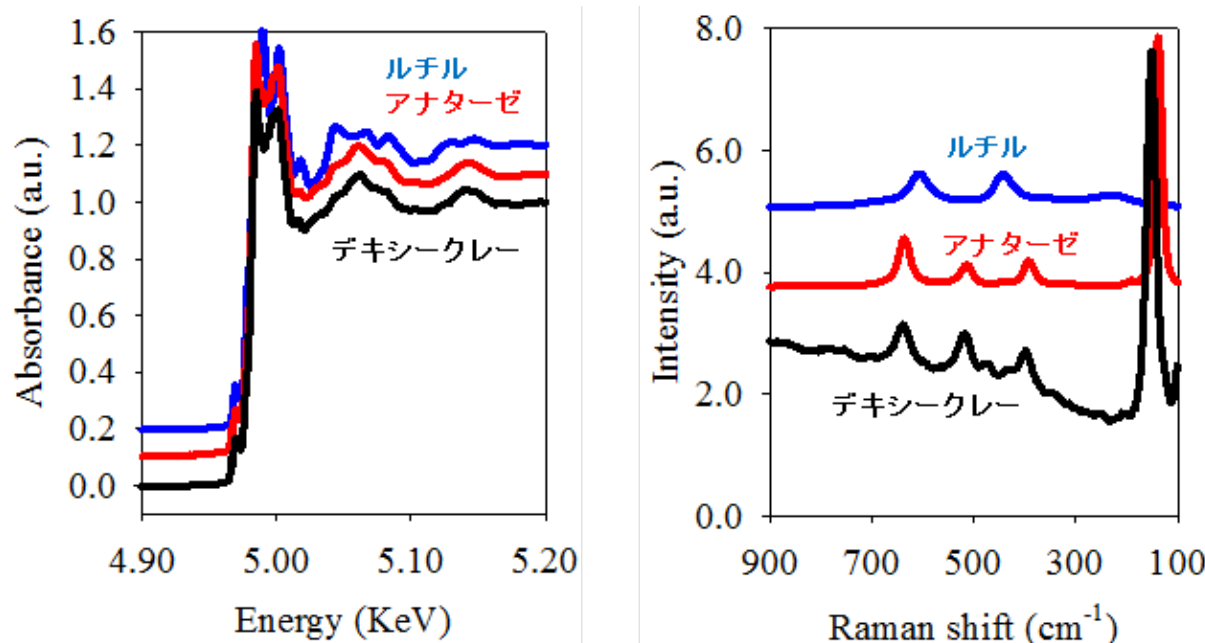


図1. (左) チタンの K 端 XANES スペクトル (右) ラマンスペクトル

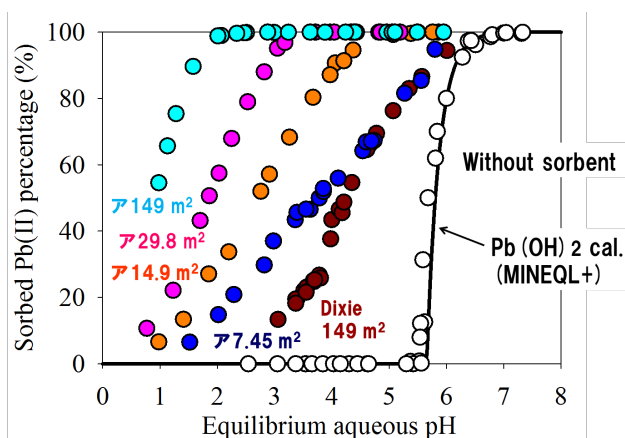


図2. アナターゼの添加表面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響、およびデキシークレーとの比較

ことが分かった。

図2は、アナターゼの添加表面積（添加したアナターゼの総表面積）と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響、そして添加表面積が  $149 \text{ m}^2$  となるようにデキシークレーを添加した際の鉛 (II) イオンの収着率と水相 pH の関係を示している。添加表面積  $149 \text{ m}^2$  の場合でアナターゼとデキシークレーを比較すると、アナターゼの方がより低い pH 領域で鉛 (II) イオンの収着が起こっている。また、アナターゼの添加表

面積を  $1/20$  の  $7.45 \text{ m}^2$  に減らしても、やはりアナターゼの方がデキシークレーより高い鉛 (II) イオン収着能を示していることが分かる。これらの結果から、アナターゼはカオリナイトより高い鉛 (II) イオン収着能力を有していると結論づけることができた。さらに、図3から分かるように、同添加面積で比べた場合、アナターゼの鉛収着能は同じ化学組成を有するルチルより高いことが分かる。また、土壤中で重金属が濃縮されていることが知られている酸化鉄 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) と比較してもアナターゼの鉛収着能は非常に高いことが分かる。なお、二酸化炭素および酸素の濃度は収着曲線に影響を与えないこと、そして遮光した条件下でも同様の結果が得られたことから、二酸化チタンが有する光触媒機能は関与していないこと、そして炭酸鉛が生成していないことが確認できた。また、実験を行う際に白色の沈殿の形成が確認できたことから、固液比が低い実験条件下で生成する鉛化合物は水酸化鉛と考えられた。

次に、図2に示した添加面積  $7.45 \text{ m}^2$  の場合のアナターゼサンプル (pH: 2.02, 2.98, 3.78, 5.27) を XANES で分析した結果を図4に示す。図4

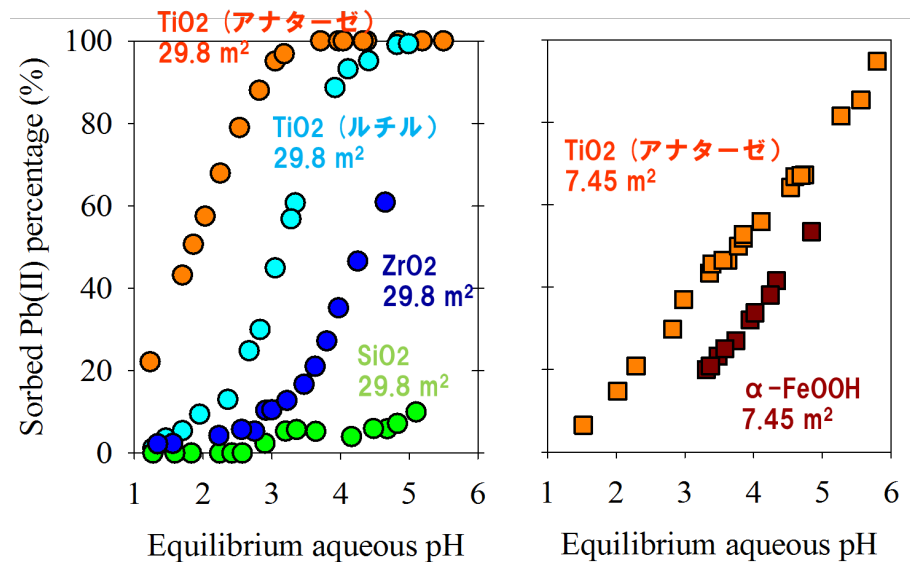


図 3. 種々の金属酸化物の添加表面積と水相 pH が鉛 (II) イオンの収着に与える影響

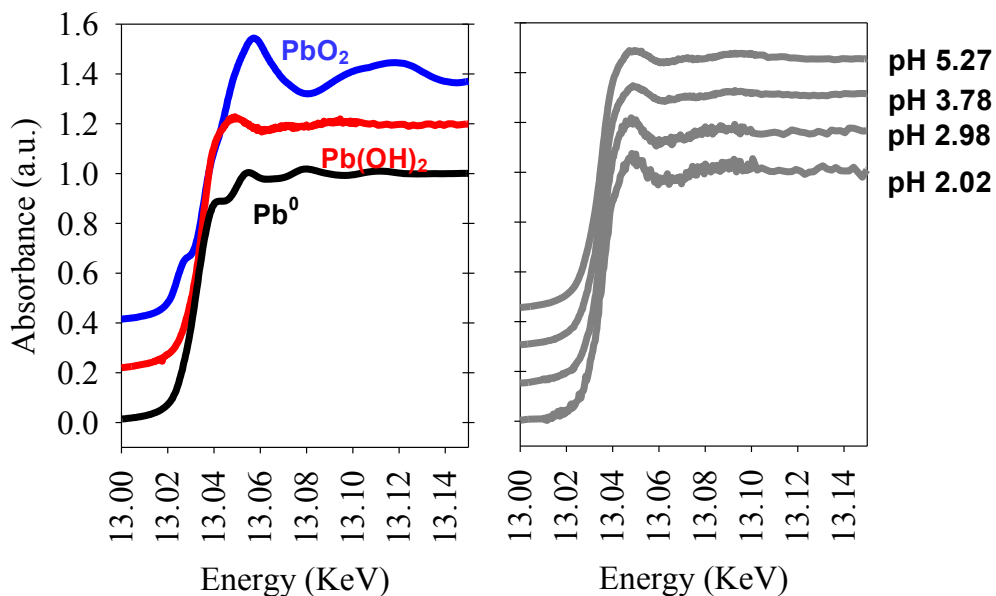


図 4. (左) 標準物質の Pb L3 吸収端 XANES スペクトル (右) 鉛収着後のアナターゼサンプルの Pb L3 吸収端 XANES スペクトル

から分かるように、pH に依存せずにアナターゼの収着した鉛は同じようなスペクトルをしめし、鉛水酸化物のスペクトルとよく一致した。また、鉛 ( $Pb^0$ ) および二酸化鉛 ( $PbO_2$ ) のピークとは大きく異なったピークが得られており、このことは、酸化還元反応は伴っていないという先述の結論を支持する結果であった。

検討項目 2 : 日本エリーズマグネティクス社の湿式高磁力磁選機により 1g/L のデキシークレアのスラリーを繰り返し処理し、アナターゼを 69%除去した後に、検討項目 1 で行った収着実験と同様の収着実験を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 から分かるように、アナターゼを 69%除去することでデキシークレアに収着する鉛の割合が大きく低下することが分かる。アナターゼと共に酸化鉄も 97%除去されて

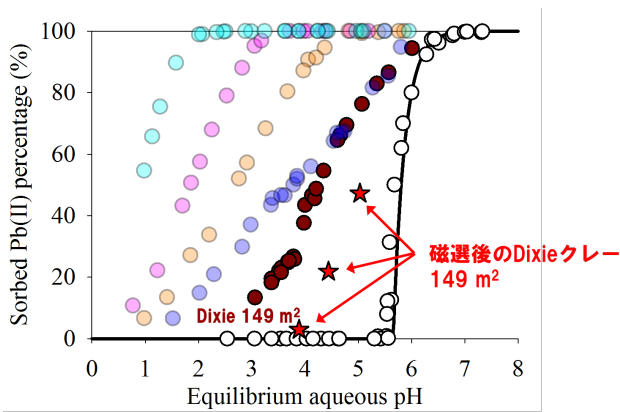


図 5. 磁力選別によりアナターゼを 69%除去したデキシークレーを用いた収着実験の結果

いるのでアナターゼのみがこの低下に寄与している訳ではないが、アナターゼの方が酸化鉄より鉛収着能が高いこと(図3)を踏まえると、アナターゼに収着した鉛は無視できないと結論づけることができる。

検討項目3: 日本エリーズマグネチックス株式会社のフェラストラップ(表面磁力1.5T)を用いて、固液比1:20(100g:20L)の一定条件下で反応時間が重金属の除去率に及ぼす影響を検討した。なお、土壤の汚染濃度は736mgPb/kgsoilおよび490mgAs/kgsoilである。その結果、重金属の除去率は時間と共に増加するが、24時間以降の更なる除去は得られず、最大27%(鉛)および42%(ヒ素(V))の除去率にとどまった。また、有機物含有汚染土壤では20%以下の低い低下率であった。この理由としては、今回用いたフェラストラップではアナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことが挙げられる。また、デキシークレーに含まれるアナターゼおよび酸化鉄は数十nmと非常に小さいこともアナターゼおよび酸化鉄の金属酸化物が効果的に除去できなかったことの一要因と考えられる。

#### [今後の研究方向、課題]

今後の予定としては、通常の土壤に含まれる金属酸化物の大きさを把握した上で、同様の磁力選別を用いた浄化技術の開発を継続して行っていく予定で

ある。我が国の汚染土壤は環境基準を大幅に超過する場合は少なく、50%の除去率が得られれば十分実用化の見通しがあると考えられる。

#### [成果の発表、論文等]

1. 鈴木祐麻, 沖田美優, 新苗正和: 「デキシークレー中における鉛(II)イオンのアナターゼへの選択的析出現象」, 資源・素材学会第12回若手研究者・学生のための研究発表会, 2015年12月11日
2. 鈴木祐麻, 沖田美優, 新苗正和: 「デキシークレー中における鉛(II)イオンのアナターゼへの選択的収着現象」, 資源・素材学会H28年度秋季大会, 2016年3月28日