

リモナイト鉱物を用いた藻類活性化用鉄イオン供給剤開発のための可能性研究

山本佳嗣*

Feasibility Study for Development of Iron Ion Provider Using Limonite Mineral for Algae Activation

Yoshitsugu YAMAMOTO

The feasibility of a natural mineral limonite as an iron ion feeder for algae activation applications was investigated. Mixed powders containing various amounts of limonite were molded by uniaxial pressure and fired at 200, 400, and 1000 °C in air and an Ar atmosphere to prepare small sample pellets. The prepared pellets were put into artificial seawater, and the concentration of eluted iron ions was measured. As a result, the elution of iron ions was observed from the pellets fired at 200 and 400 °C where more iron ions were eluted from the pellets fired at 200 °C than the pellets fired at 400 °C. As a characteristic common to the 200 and 400 °C, the iron ion elution increased with the limonite content of the pellets. In addition, the Ar atmosphere facilitated the elution in a specific firing temperature: the 100 % limonite pellet fired at 200 °C, in the Ar atmosphere achieved such a high level of elution no fewer than the unfired pellet. This fact suggests that the pellets advantageous for the iron ion elution are possible to be prepared with appropriate conditions.

Key words: Limonite, Iron Ion, Algae Activation, Seaweed Beds, Marine Environment

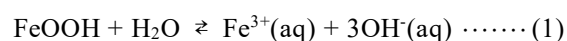
1. はじめに

海中,特に遠浅の海においては,種々の海藻(草)が群生した“藻場”が形成されており,これが魚類の生育の場となることで海中の資源循環等が行われている.しかしながら近年,この藻場が枯渇・消失し海中が砂漠化したような状態となる“磯焼け”が全国的に拡がり,問題となっている¹⁾.

一方で,藻類の生育を制御・促進するための様々な手法が考案されている^{2,3)}.それらの中で有効な手法を用いて藻場を活性化できれば,磯焼けを防止し,海中の環境を改善できることが期待される.有効な手法の一つとして,鉄イオンの供給により藻類生育が活性化できる可能性が指摘されており⁴⁻⁸⁾,金属鉄を用いた活性化資材の実証研究が行われている.しかしながら,金属鉄を用いた活性化資材は,取り扱いのしにくさ(重量)や自然界へ

の影響等が課題となる.

鉄イオンを水中に供給しうる物質として,リモナイト(褐鉄鉱)が挙げられる.リモナイトは,化学式 FeOOH で表されるオキシ水酸化鉄であり,(1)式に示す反応により水中に鉄イオンを供給する.



リモナイトは土壌改良剤⁹⁾やガス吸着剤¹⁰⁾としても利用される天然鉱物であり,国内における産出地は熊本県に限られるが,露天掘りによる採掘ができ,埋蔵量もほぼ無尽蔵であるなど,安定供給が可能であるため,大規模な需要にも対応できる材料である.また,天然由来の資源であることから,海中に投与しても自然界に対し悪い影響を与える危険性が低いなど,藻類活性化に向けた鉄イオン供給剤として活用しうると期待される.既

* エネルギー技術研究課

存研究において、セメント基質中に数十%のリモナイトを混合して用いた事例¹¹⁾があり、藻類の活性化に一定の効果があることが見出されているが、リモナイト含有量が少なく、また資材が大型化することで海上での取り扱いが困難である等、改善の余地が残る。

そこで本研究では、リモナイトを主原料とし、小型軽量で取り扱いが容易な鉄イオン供給剤の開発を目指し、粉末状のリモナイトを加圧成型して焼成することで、小サイズのリモナイトペレットを作製した。これを人工海水中に投入し、鉄イオンの溶出特性を確認することで、海中への鉄イオン供給剤としての活用可能性について検討を行った。その結果、適切な作製条件を選択することで、鉄イオン溶出に有利となる資材が作製できる可能性が見出されたのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

リモナイト粉末（株式会社タニサケより提供）を 90 °C で一昼夜以上乾燥した後、賦形性（形状付与性）及び機械的強度を向上させる目的で、陶磁器製造等に用いられる粘土鉱物であるカオリンを 0, 20, 40 wt%, また、成型時の離型を助けるとともに、藻類活性化性能を向上させる目的で、鉄イオンの水中への溶出を促進する⁸⁾と期待される炭素の粉末（純カーボン、高純度化学）を 0, 5 wt% 添加して粉砕混合し、原料粉末を得た。原料の組成を表 1 に纏める。次に、各組成の粉末を 1.0 g 量り取ってプレス型に入れ、30 kN の加圧力を加えることで、一軸プレス成型により ϕ 15 mm、厚さ約 3 mm の円柱状ペレットを作製した。得られた円柱状ペレットを大気中または Ar フロー下、200 °C、400 °C および 1000 °C まで 5 °C/min で昇温した後、15 分間焼成し、その後炉冷することで試験体ペレットを得た。また同様の手順により、

表 1 作製したペレットの原料混合組成

| 組成 | リモナイト | 炭素 | カオリン |
|----|-------|----|------|
| ① | 100 | 0 | 0 |
| ② | 95 | 5 | 0 |
| ③ | 75 | 5 | 20 |
| ④ | 55 | 5 | 40 |

(wt%)

厚さ 3 mm、幅 4 mm、長さ 40 mm の棒状試料を作製し、曲げ強度試験に供した。

2.2 鉄イオン溶出試験

作製した試験体ペレットを 1 個、フラスコ内に静置し、人工海水 100 mL を投入した後、室温にて 168 時間（7 日間）静置することで、人工海水中への鉄イオン溶出量を調べた。また比較として、リモナイト 100 % からなる未焼成のペレット、並びに同量のリモナイトの乾燥粉末を、同様の試験に供した。168 時間静置後、粒子保持能 3 μ m の濾紙を用いて人工海水を濾過し、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS : Thermo Fisher Scientific 社製 XSeries2）を用いて濾液中の鉄イオン濃度を測定した。

2.3 曲げ強度試験

作製した棒状試料に対し、万能試験機（島津製作所製 AG-100kNXplus）を用いて 3 点曲げ強度試験を行った。試験は JIS R1601「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」に準じ、支点間距離を 30 mm、クロスヘッド速度を 0.5 mm/min とし、試験体数を 6 本として実施した。

3. 結果と考察

3.1 かさ密度

外形寸法と重量から、試験体ペレットのかさ密度を算出した。大気中または Ar フロー下 1000 °C で焼成した各試験体ペレットのリモナイト含有量とかさ密度の関係を図 1 に、未焼成、並びに大気中または Ar フロー下 200 °C、400 °C および 1000 °C で焼成した組成①（リモナイト含有量 100 %）の試験体ペレットの焼成温度とかさ密度の関係を図 2 に、それぞれ示す。図 1 より、リモナイトの含有量が多くなるほど、かさ密度が増加する傾向が見られた。そこで、大気中および Ar フロー下で作製した両試験体ペレットのデータをそれぞれ、共通の切片ありの直線に回帰し、得られた大気中および Ar フロー下に関する回帰係数 0.018, 0.022 に関し、それらの標準誤差 0.0039, 0.0039 との比として定義される統計量（t 値）4.60, 5.60 に基づいて、回帰の有意性の検定を行った。その結果、統計量の有意確率は 0.006, 0.003 と、ともに < 0.05 であったことから、帰無仮説「回帰係数は 0 であり、回帰は有意でない」が棄却され、対立仮説「回帰係数は 0 でなく、回帰が有意である」が受理さ

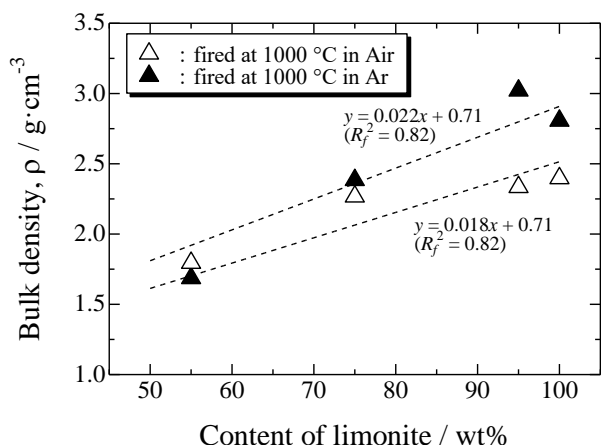


図 1 1000 °C で焼成した各試験体ペレットのリモナイト含有量とかさ密度の関係

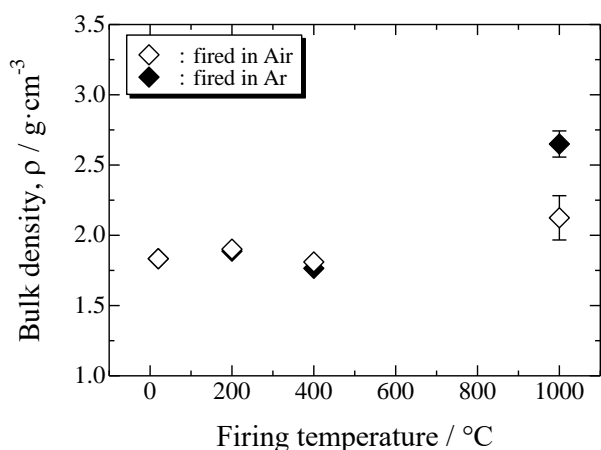


図 2 200 °C, 400 °C 及び 1000 °C で焼成した組成①の試験体ペレットの焼成温度とかさ密度の関係

れた。すなわち、大気中または Ar フロー下 1000 °C 焼成したいずれの試験体ペレットにおいても、かさ密度はリモナイトの含有量に比例して増大することが認められた。なお、得られた共通切片 0.71 の有意確率は 0.08 となり、標準的な有意水準 0.05 をわずかながら上回ったが、切片なしモデルは物理的にありえないと考え、上記のように共通切片を前提とする直線回帰の結果に基づいて検定を行った。

また図 2 より、リモナイト含有量 100 % の条件下では、0 °C, 200 °C, 400 °C 焼成ではかさ密度の増減は明確ではないが、1000 °C 焼成では、特に Ar フロー下においてかさ密度が著しく高まるこ

とが観察された。このように、特にリモナイト含有量が多いペレットを Ar フロー下高温で焼成すると、大気中焼成よりもかさ密度が高くなる傾向が確認された。

3.2 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折測定 (XRD : Rigaku 製 UltimaIV) により、試験体の結晶組成を調べた。未焼成及び 200 °C, 400 °C で焼成した組成①の試験体ペレットの XRD パターンを図 3 に示す。未焼成試料では、リモナイトの主成分であるゲーサイト (goethite : α -FeOOH) が主相として検出され、200 °C で焼成した試料においても同様のパターンが得られた。400 °C で焼成した試料の XRD パターンでは、ゲーサイトのピークが見えなくなり、ヘマタイト (Fe_2O_3) が主相となっていることが確認できた。なお、焼成雰囲気の違いによる結晶組成の変化は確認されなかった。

図 4 に、1000 °C で焼成した組成①の試験体ペレットの XRD パターンを示す。大気中焼成を行った試料では、主な結晶成分がヘマタイトに、不活性雰囲気 (Ar フロー) 中で焼成を行った試料では、主な結晶成分がファイアライト (Fe_2SiO_4) 及びマグネタイト (Fe_3O_4) となっていた。

以上のことから、高い温度で焼成を行うと、リモナイトの結晶構造が大きく変化し、当初の主相であるゲーサイトはほぼ消失することが確認された。

3.3 鉄イオン溶出試験

鉄イオン溶出試験においては、リモナイトの乾燥粉末を用いると、人工海水中に粉末が散逸し、汚濁が生じた。また未焼成のペレットでは、図 5 に示すように、人工海水投入時にペレットが崩壊し、粉末同様に汚濁が引き起こされた。一方で、焼成を施したペレットでは、今回の試験期間中では、ペレットの形状が保たれたままであり、汚濁は生じなかった。このことから、リモナイトの乾燥粉末及び未焼成のペレットは、藻類活性化資材として実際の海中に投入するには不適であると思われる。

200 °C または 400 °C で焼成した組成①～④のペレットによる、鉄イオン溶出試験の結果を図 6 に示す。いずれのペレットにおいても鉄イオンの溶出が確認され、図より、ペレット中のリモナイト添加量が多くなるほど、鉄イオン溶出量が多く

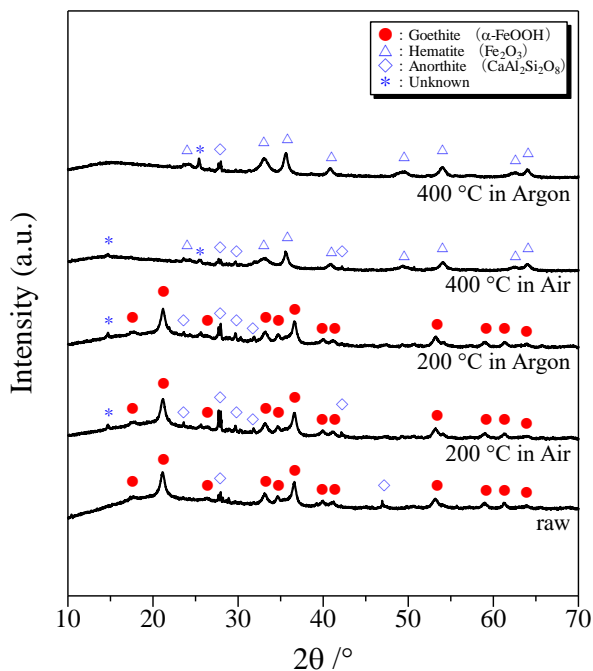


図3 未焼成及び 200 °C, 400 °C で焼成した組成①の試験体ペレットの XRD パターン

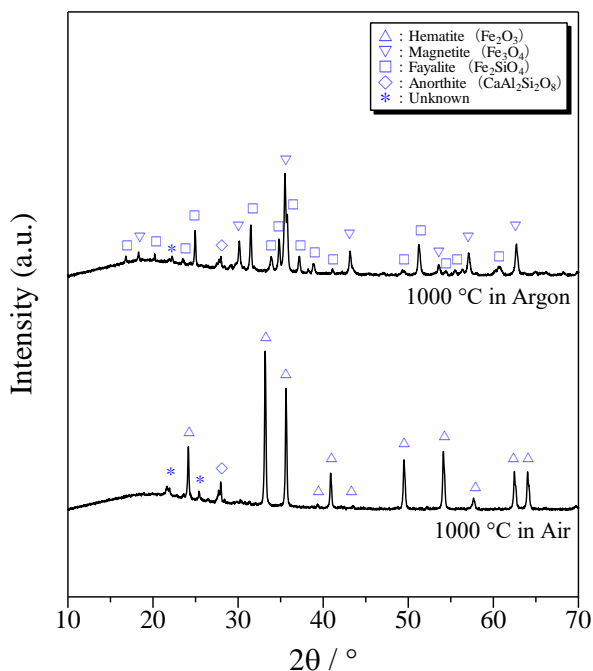


図4 1000 °C で焼成した組成①の試験体ペレットの XRD パターン

なる傾向が見られた。そこで、得られた大気中および Ar フロー下、200 °C および 400 °C 焼成による各組合せ条件のそれぞれについて、リモナイトの含有量が 0 % のときには鉄イオンは溶出しない



図5 未焼成ペレットを用いた溶出試験の様子 (ペレットの崩壊が確認できる)

ことから、切片なしの直線に回帰した。得られた各回帰係数 0.0023, 0.013, 0.045, 0.068 に関し、それらの標準誤差 0.0005, 0.002, 0.006, 0.010 との比として定義される t 値に基づいて、回帰の有意性の検定を行った。その結果、統計量の有意確率は 0.03, 0.01, 0.006, 0.006 といずれも < 0.05 であったことから、回帰が有意であると認められた。しかしながら、400 °C 焼成のペレットでは、200 °C 焼成のペレットに比べ、回帰係数は格段に小さかった。参考として、200 °C 焼成の回帰係数 0.045 と 400 °C 焼成の回帰係数 0.013 について、「Bonferroni による 4 群多重比較補正あり」で差の検定を行ったところ、差の t 値 4.76 ($= (0.045 - 0.013) / (0.006^2 + 0.002^2)^{1/2}$) に対する有意確率は 0.02 であり、差は有意と認められた。なお、炭素添加による効果の有無は確認できなかった。

また、図 6 から、200 °C で焼成したペレットの方が鉄イオンを多く溶出し、鉄イオン溶出に有利となることが確認された。特に、Ar フロー下 200 °C で焼成したペレットでは、鉄イオン溶出が促進される傾向が見られ、同条件で焼成した組成①のペレットは、未焼成ペレット (図中☆印) よりも多くの鉄イオンを溶出した。詳細は不明であるが、未永らには、150 °C 付近でリモナイトに含まれる他の鉱物の融解が生じうるとしており¹²⁾、これにより試料の表面性状や特性が変化し、鉄イオン溶出が促進されている可能性等が考えられる。より詳細な調査を行う必要があるが、適切な条件を選択することで、鉄イオン溶出に有利なペレットが作製できる可能性が示唆されたといえる。

その一方、1000 °C で焼成した各ペレットを用いて鉄イオン溶出試験を実施したところ、いずれ

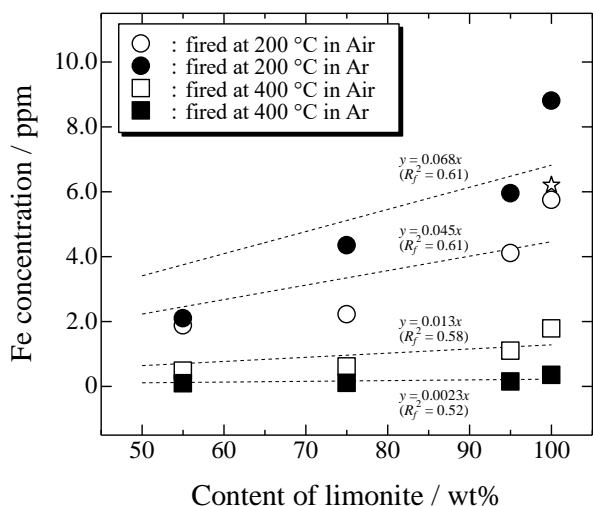


図 6 200 °C および 400 °C で焼成した試験体ペレットからの鉄イオン溶出量(☆:未焼成ペレットを用いた試験結果)
(1000 °C で焼成した試験体ペレットからは鉄イオンの溶出が見られなかった)

のペレットにおいても鉄イオンは検出されなかった。粉末 X 線回折測定の結果から、1000 °C で焼成したペレットはリモナイトの結晶構造が大きく変化しており、鉄イオンの溶出を生じるゲーサイトがほぼ消失していることから、鉄イオンが検出されなかったものと思われる。このことから、鉄イオン溶出に有利なペレットの作製には、焼成温度等、適切な条件を選択することが重要であるといえる。

3.4 曲げ強度試験

標本数を 6 として実施した 3 点曲げ強度試験において、400 °C で焼成した組成① (リモナイト含有量 100 %) の試料の曲げ強度は 1.1 MPa (標準偏差 0.56) であったのに対し、1000 °C 焼成試料の曲げ強度は 6.0 MPa (標準偏差 1.8) であり、高温での焼成によって強度が大幅に向上した。なお、200 °C で焼成した試料は強度が非常に弱く、測定ができなかった。このことから、焼成温度を高くすることで、試料の機械的強度を向上させられることが確認できた。一方、カオリンを 40 % 添加した組成④ (リモナイト含有量 55 %) の試料を 1000 °C で焼成したものは、曲げ強度が 4.9 MPa (標準偏差 0.36) であり、リモナイト 100 % となる組成①のものよりも強度が劣ることが確認された。このことから、カオリンの添加は試料の機

械的強度向上に対し何ら効果を発揮しないことが分かった。カオリンの焼結反応には、より高温 (1200 ~ 1300 °C) でかつ長時間の処理が必要であるとされており¹³⁾、このため今回採用した作製条件では、カオリンの反応が十分に進まなかったことが考えられる。上述のとおり、高温かつ長時間の熱処理はリモナイトの結晶構造を変化させ、鉄イオン溶出を妨げると考えられることから、試料の機械的強度向上を目的としたカオリンの添加は、今研究における鉄イオン供給剤の作製には不適であると判断された。試料の機械的強度の確保にあたっては、より適切な添加剤の探索や、作製条件の最適化が望まれる。

4. まとめ

天然鉱物であるリモナイトの藻類活性化用鉄イオン供給剤としての利用可能性を検討するため、リモナイトを主成分とする粉体をプレス及び焼成して作製したペレットについて、海水中への鉄イオン溶出特性を調査した。

リモナイト乾燥粉末及び未焼成のペレットは海水の汚濁を引き起こす一方で、焼成体ペレットを用いることにより、今回の試験条件および試験期間 (静水中 7 日間静置) においては形状が保たれ、海水の汚濁は生じないことが分かった。

1000 °C で焼成したペレットでは、海水中への鉄イオン溶出は見られなかったが、200 °C または 400 °C の低温で焼成したペレットでは、鉄イオンの溶出が確認され、ペレット中のリモナイト添加量が多いほど、また焼成温度が低いほど鉄イオン溶出量が多くなる傾向が見られた。Ar フロー下 200 °C で焼成したペレットでは、鉄イオン溶出が促進される傾向が見られ、リモナイト 100 % のペレットを Ar フロー下 200 °C で焼成して作製したペレットは、未焼成ペレットよりも多くの鉄イオンを溶出した。このことから、適切な条件を選択することで、鉄イオン溶出に有利なペレットが作製できる可能性が示唆された。

200 °C での焼成により作製した試料は機械的強度の確保ができず、取り扱いの点で課題が残った。より適切な添加剤の探索や、作製条件の最適化等により、藻類活性化用鉄イオン供給剤としての実用可能性を検討していく必要がある。

謝辞

本研究の実施に当たり、株式会社タニサケよりリモナイト粉末の提供をいただきました。ここに謝意を示します。

参考文献

- 1) “藻場の復元に関する配慮事項”. 平成 16 年 3 月 環境省
- 2) 倉島彰ほか：“ジベレリンとステビオサイドによるコンブ目 3 種配偶体の成熟と生長の制御”. 藻類, 60, p9-14 (2012)
- 3) 森田晃央ほか：“ヒジキ幼体の生長と形態形成におよぼす水温の影響”. 藻類, 62, p93-98 (2014)
- 4) T. Motomura et al. : “Effect of Chelated Iron in Culture Media on Oogenesis in *Laminaria angustata*”. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish, 47(12), p1535-1540 (1981)
- 5) 山本光夫ほか：“スラグと腐植物質による磯焼け回復技術に関する研究”. 日本エネルギー学会誌, 85(12), p971-978 (2006)
- 6) 藤本健一郎ほか：“製鉄副生スラグによる海の森づくり (藻場造成技術開発)”. 新日鉄技報, 391, p206-209 (2011)
- 7) M. YAMAMOTO et al. : “The Effect of Humic Substances on Iron Elution in the Method of Restoration of Seaweed Beds Using Steelmaking Slag”. ISIJ Int., 52(10), p1909-1913 (2012)
- 8) 劉 丹ほか：“製鋼スラグと腐植物質を利用した藻場再生技術における鉄溶出の温度依存性と有機物の添加効果”. 鉄と鋼, 100(8) p119-123 (2014)
- 9) 矢島博文：“阿蘇黄土リモナイト (褐鉄鉱) のセシウム放射量低減効果”. Isotope News, 715, p14-18 (2013)
- 10) 田中利宜ほか：“‘シンク効率’を指標とした固相吸着剤の硫化水素吸着特性に関する動的評価ーリモナイトなどの脱硫特性を例にー”. 分析化学, 60(8), p641-646 (2011)
- 11) 中村哲男ほか：“藻類増殖用付着基質の開発”. 熊本県工業技術センター研究報告, 41, p22-27 (2002)
- 12) 末永知子ほか：“「阿蘇黄土」及び「阿蘇火山灰土」のガス吸着特性”. 熊本県工業技術センター研究報告, 43, p1-4 (2005)
- 13) 浜野健也ほか：“カオリン素地の焼き締め過程に関する研究”. 窯業協会誌, 80(3), p93-104 (1972)

(本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構「研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) 機能検証フェーズ試験研究タイプ」により実施しました。)