

特殊鉄粉へのカドミウム吸着形態に関する検討

株式会社神戸製鋼所 正会員○飯島勝之・加藤剛

1. はじめに

トンネル掘削工事等で発生する自然由来の重金属等を含有する岩石や土壌を浄化する方法として、吸着層工法^{*1*2}が実用化されている。我々は、吸着層工法に用いる吸着剤種として、さまざまな重金属等に効果を有し^{*3}かつ環境負荷の少ない材料として鉄粉が有効であることを明らかにしてきた。また、鉄粉はヒ素と反応し難溶性のヒ酸鉄を形成^{*4}するため、いったん鉄粉へ吸着した後に再溶解することが非常に小さくできることを XAFS 分析によって明らかにしている。本報告では同様に XAFS 分析を用いて、特殊鉄粉へのカドミウム吸着形態に関して検討した事例について報告する。

2. 試験方法

以下の試験で用いた特殊鉄粉は大量に供給可能で、かつ品質の安定性が保証できる水アトマイズ法にて製造した環境浄化用特殊鉄粉(神戸製鋼所製, 53NJ)とした。

まず、500ml ポリ容器に対しイオン交換水に硝酸カドミウム四水和物($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を混合し、カドミウム濃度を 1mg/L に調整した溶液 0.25L, および鉄粉 0.25g を投入した。24 時間水平振とうさせて鉄粉にカドミウムを吸着させた後、静置して鉄粉層および溶液層に分離させ、溶液部分のみデカンテーションした。デカンテーションで取りきれなかった溶液および鉄粉をスポイトで取り、濡れたまま透明ハイバリアフィルムで作製した袋に入れて XAFS 用試料(以下, Cd 吸着鉄粉(wet))とした。なお、参照試料としてカドミウムを含まない水と接触させた鉄粉(以下, 水と接触させた場合(wet)と記載), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (乾燥), 1mg/L の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 飽和水溶液, Cd(乾燥), Cd(wet), CdO(乾燥), CdO(wet), CdS(乾燥), CdS(wet), CdSO_4 飽和水溶液, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (wet)を用いた。Cd K 吸収端の XAFS 測定は SPring-8 BL16B2 を用いた。分光結晶は Si(311)を用い, Cd 吸着鉄粉(wet), 鉄粉(wet), 1mg/L の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の測定は蛍光法, その他の試料は透過法により測定を行った。なお, Fe K 吸収端は以前同様の分析でヒ素について測定した際に鉄粉内部の情報に支配され吸着種による影響を評価できなかったため, 今回の分析対象としなかった。

3. 試験結果および考察

Cd 吸着鉄粉(wet)と鉄粉(wet), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の Cd K-edge XAFS スペクトルを図 1, 規格化した全スペクトルを図 2, 参照試料の中から CdS(乾燥), CdS(wet)と Cd 吸着鉄粉(wet)を重ね合わせた XANES スペクトルおよび抽出した EXAFS 振動を図 3, 図 4 に示した。図 1 より, Cd 吸着鉄粉(wet)のみ Cd K 吸収端のピークが得られた。これは, 鉄粉上にはもともとカドミウムが存在しないこと, Cd 吸着鉄粉(wet)上になんらかのカドミウム化合物が吸着し濃縮されていることを示している。鉄粉上の吸着物を同定するために標準試料と比較した結果を図 2 に示す。これらの中から最も形状が一致した化合物が図 3 に示す硫化カドミウム(CdS)である。同時に測定される EXAFS 振動(図 4)で比較しても硫化カドミウムと一致することから, 電子・局所構造両面から硫化カドミウムである可能性が高い分析結果を得られた。

今回の分析で吸着したカドミウムのほとんどが硫化カドミウムとして存在していることがわかった。これは用いた鉄粉中に含まれるイオウ成分とカドミウムが反応し生成したと考えられる。しかしながら, カドミウム

キーワード: 鉄粉, ヒ素, カドミウム, XAFS

連絡先 〒651-2271 兵庫県高砂市荒井町新浜 2-3-1 (株)神戸製鋼所 TEL 079-445-7517

はイオウを含まない純鉄粉でも浄化できるため、硫化カドミウムとしてのみ吸着されることはうまく説明がつかない。よってカドミウムは、はじめに鉄粉上にカドミウム金属として析出し、析出後に今回用いた特殊鉄粉中に含まれるイオウ成分と反応し硫化カドミウムを形成した可能性がある。硫化カドミウムは水に不溶性のため、一旦硫化カドミウムが形成されると再溶解の心配は小さくなると考えられ、カドミウム汚染土壌を吸着層工法で処理する際に特殊鉄粉を用いることの有用性が確認できたと考えている。

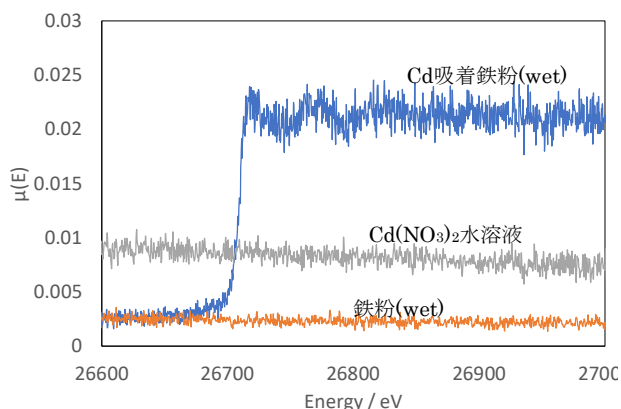


図1 Cd 吸着鉄粉(wet), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 鉄粉の Cd K 吸収端 XAFS

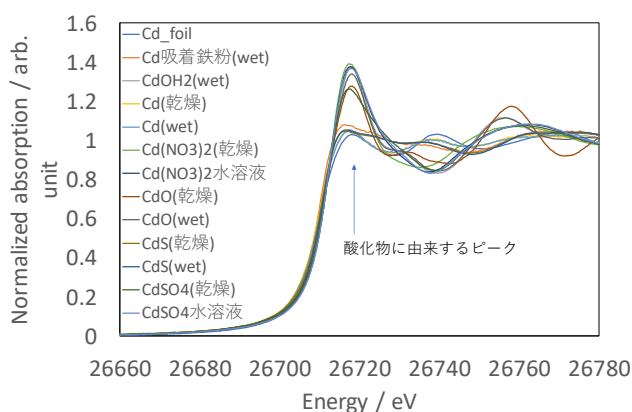


図2 規格化した Cd K 吸収端 XAFS スペクトル

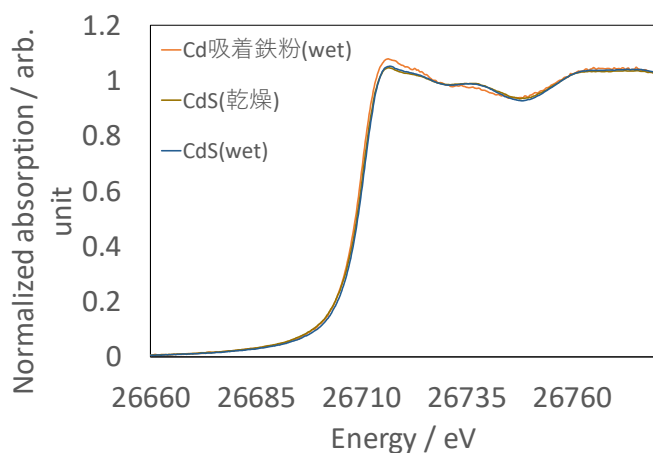


図3 Cd 吸着鉄粉(wet)と硫化カドミウム(CdS)の比較

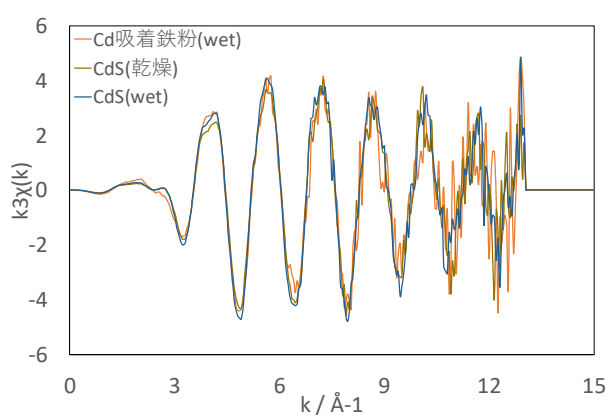


図4 EXAFS 振動

4. まとめ

特殊鉄粉にカドミウムが吸着する形態を XAFS で解析したところ、水への溶解性に乏しい硫化カドミウムとして存在していることが明らかとなった。これは吸着層工法に特殊鉄粉を使った場合、吸着されたカドミウムがほとんど再溶解しないことから、安全性に優れる工法となると考えられた。

5. 参考文献

- 1) 井上豊基(寒地土木研) (2011) : 寒地土木研究所月報, No699 号, pp. 41~44
- 2) 北海道環境保全技術協会(2012) : 吸着層工法設計マニュアル, No6 号, pp. 20~21
- 3) 飯島勝之, 吉川英一郎, 古田智之(2014) : 第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, S1-05
- 4) 飯島勝之, 古田智之(2019) : 第 13 回環境地盤工学シンポジウム, セッション 7-5