

酸化鉄資材を用いた重金属汚染水の除去技術の検討 Removal of Heavy Metals in Water using an Iron Oxide Material

橋本洋平^a,
Yohey Hashimoto^a

^a東京農工大学大学院
^aTokyo University of Agriculture and Technology

本研究の目的は、重金属類を不溶化する機能を有する酸化鉄を主成分とする資材を用いて、鉛の不溶化機構を X 線吸収微細構造法により解明することを目的とした。鉛の吸着量は初期 pH6、ヒ素の吸着量は初期 pH3 において最大となった。鉛吸着後の化学形態は、硫酸鉛 (PbSO₄) の存在割合が最も大きく、その他に Pb-フェリハイドライト吸着態、Pb-MnO₂ 吸着態として存在することが確認された。

キーワード： ヒ素, 鉛, 重金属類, XAFS

背景と研究目的：

重金属類に汚染された土壤に資材を添加し、重金属類の溶解性を低下（不溶化）させることによって地下水への溶出を遮断する不溶化措置は、掘削除去に比べて低コストかつ低環境負荷で適用できる汚染対策技術である。しかし、使用する資材や対象とする重金属類によっては、逆に溶出を引き起こす可能性があることや、不溶化措置後にも土壤中に重金属類が残留しているため、重金属類が確実に不溶化形態にあるか、またその形態で長期的に安定であるかといった不安により、現状における不溶化措置の適用例は非常に少ない（全体の 5%未満）。不溶化措置後の土壤における重金属類の不溶化形態、およびそれらの溶解性を把握することは、今後土壤汚染対策技術としての不溶化措置の普及を促すうえで必要な検討事項である[1, 2]。本研究の目的は、重金属類を不溶化する機能を有する酸化鉄を主成分とする資材を用いて、鉛の不溶化機構を X 線吸収微細構造法（XAFS 法）により解明することを目的とした。

実験：

不溶化資材には、酸化鉄・硫酸カルシウム混合資材を用いた。資材の鉛とヒ素に対する不溶化特性を検討するために、pH3, 6, 9 の 3 条件においてバッチ試験にて吸着等温線を作成した。pH6 におけるバッチ吸着試験後の試料は、高輝度光科学研究センター（SPring-8）の BL14B2 の XAFS 測定によって、鉛の化学状態（不溶化形態）を分析した。鉛が吸着した資材は、メノウ製のすり鉢で粉砕後、25 mm 四方のジップロック袋に梱包して測定に供した。鉛は結晶面 Si(111)の Pb LIII 端（励起エネルギー13035 eV）、透過法により測定した。XAFS 分析によって得たスペクトルから鉛の化学種を同定するにあたり、最小二乗法（Linear Combination Fitting, LCF）による解析を行った。一部の標準試料の測定は 19 素子 SSD を用いた蛍光法で実施した。

結果および考察：

鉛の吸着量は初期 pH6 において最も大きく（985 mg Pb g⁻¹）ヒ素の吸着量は初期 pH3 において最大（45.6 mg AsO₄ g⁻¹）であった（表 1）。Langmuir 式より算出した pH3, 6, 9 の鉛の最大吸着量は、それぞれ 837, 985, 373 mg Pb g⁻¹であった。ヒ素に対する資材の吸着等温線は、Langmuir 型吸着等温線によって精度良く回帰することができた（R²≥0.98）。pH3, 6, 9 におけるヒ素（ヒ酸）の最大吸着量は、それぞれ 45.6, 24.8, 19.7 mg AsO₄ g⁻¹であった。初期 pH が低いほどヒ酸の吸着量が増大し、pH が高いほどヒ酸の吸着量は減少した。ヒ酸の移動性が低 pH になるほど低下し、金属酸化物表面でのヒ酸との錯体形成は低 pH で促進されることが、pH が低いほど吸着量が大きくなった理由として考えられる。

鉛の標準試料と、資材と反応後の鉛の XAFS スペクトルを示す（図 1）。標準試料の XAFS スペ

クトルに基づき LCF を行った結果、鉛吸着後の化学形態は、硫酸鉛 (PbSO_4) の存在割合が最も大きく (45-60%)、続いて Pb-フェリハイドライト吸着態、Pb- MnO_2 吸着態の順に大きかった。したがって、鉛の溶液系について、本資材の主な不溶化機構としては、難溶性の硫酸塩沈殿や Pb-フェリハイドライト、Pb- MnO_2 態の形成が示唆された。鉛吸着実験後の資材を SEM-EDX によって表面の元素分布の分析した。その結果、特に鉛と硫黄の元素分布が一致し、鉛と鉄の元素分布も非常に似ていたことが確認された。このことは、本資材によって溶液中の鉛は硫酸鉛および Pb-フェリハイドライト吸着態に変化するという XAFS 法の結果と一致した。

表 1. Langmuir 吸着等温式より求めた異なる pH における資材の鉛、ヒ素の最大吸着量、吸着平衡定数および等温式の回帰係数 (R^2)

初期 pH	Pb			As		
	R^2	最大吸着量 b (mg g^{-1})	吸着平衡定数 K	R^2	最大吸着量 b (mg g^{-1})	吸着平衡定数 K
3	0.98	837	0.03	0.99	45.6	2.1
6	0.99	985	0.03	0.99	24.8	14.7
9	0.98	373	3.81	0.99	19.7	4.8

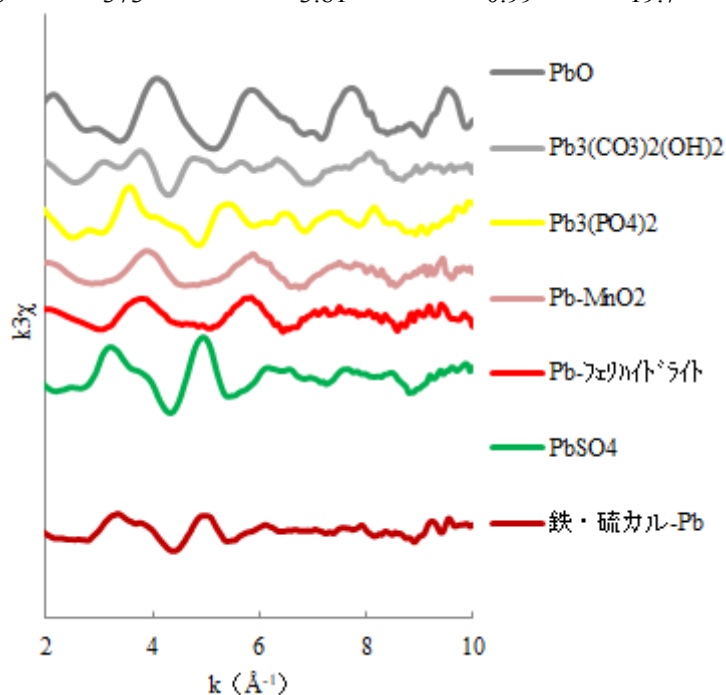


図 1. 鉛の標準試料および鉛吸着資材 (鉄・硫カル-Pb) の Pb LIII EXAFS スペクトル

今後の課題：

本研究は水溶液中での資材と鉛（およびヒ素）の反応実験を中心に実施したが、今後は汚染土壌を用いて土壌中の鉛やヒ素と本資材の不溶化反応、化学形態を明らかにしていくことが課題となっている。

参考文献：

- [1] Hashimoto, Y., Takaoka, M., Shiota, K. *J. Environ. Qual.* **40**, 696-703. (2011)
- [2] Ludwig, R.D. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1970-1976. (2009)

謝辞

本研究の一部は、石原産業株式会社との共同研究によって実施された。