



# XAFS解析による 無機有害元素の水酸化物界面 における捕捉機構の解明

所 千晴<sup>1</sup>, 内田丈博<sup>2</sup>, 川上智<sup>3</sup>

<sup>1</sup>早稲田大学 理工学術院

<sup>2</sup>早稲田大学 創造理工学研究科

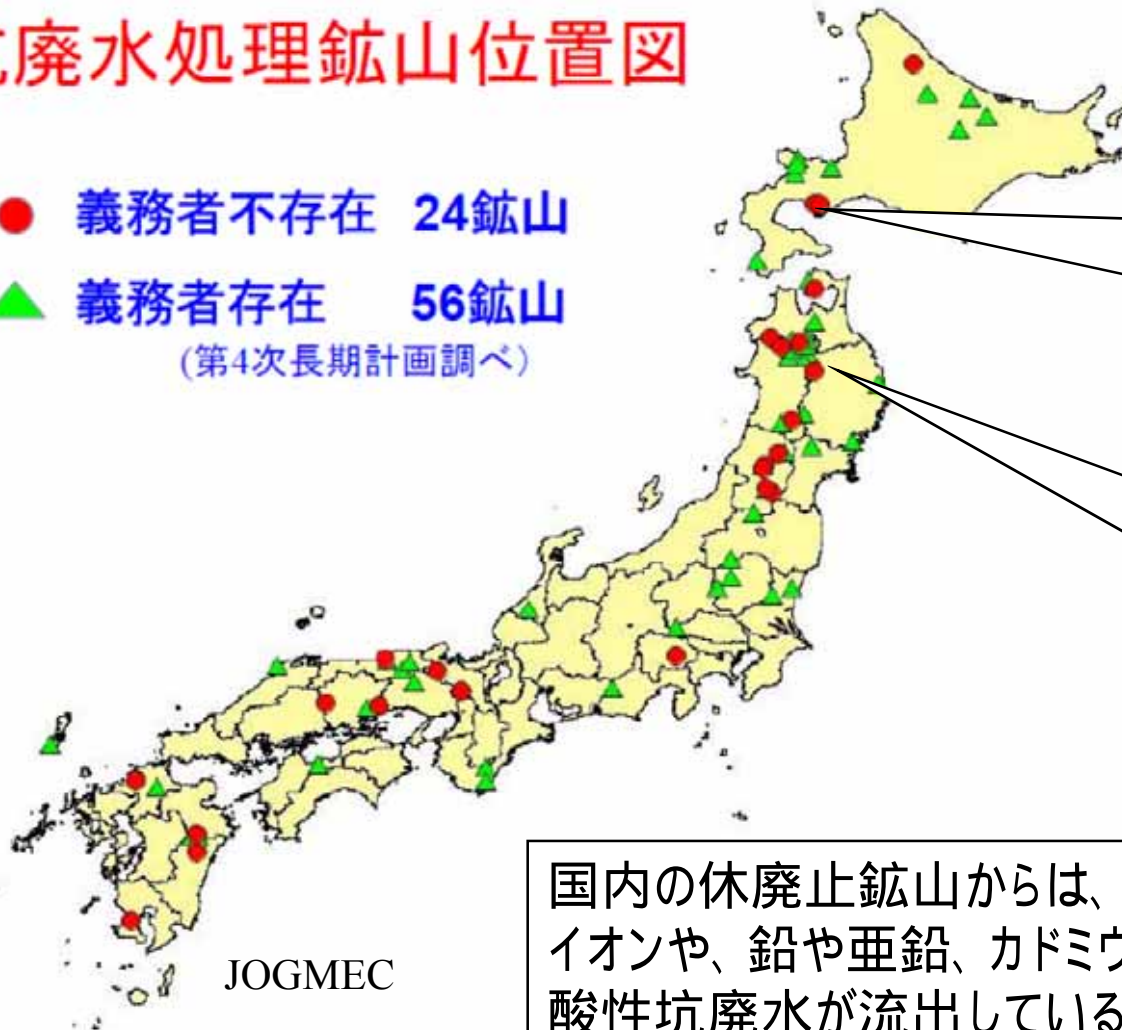
<sup>3</sup>DOWAエコシステム株式会社





## 坑廃水処理鉱山位置図

- 義務者不存在 24鉱山
- ▲ 義務者存在 56鉱山  
(第4次長期計画調べ)



### B 鉱山:

As 10 mg/L

T-Fe 370 mg/L

### A 鉱山:

As 1 mg/L

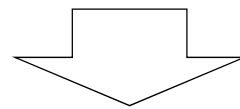
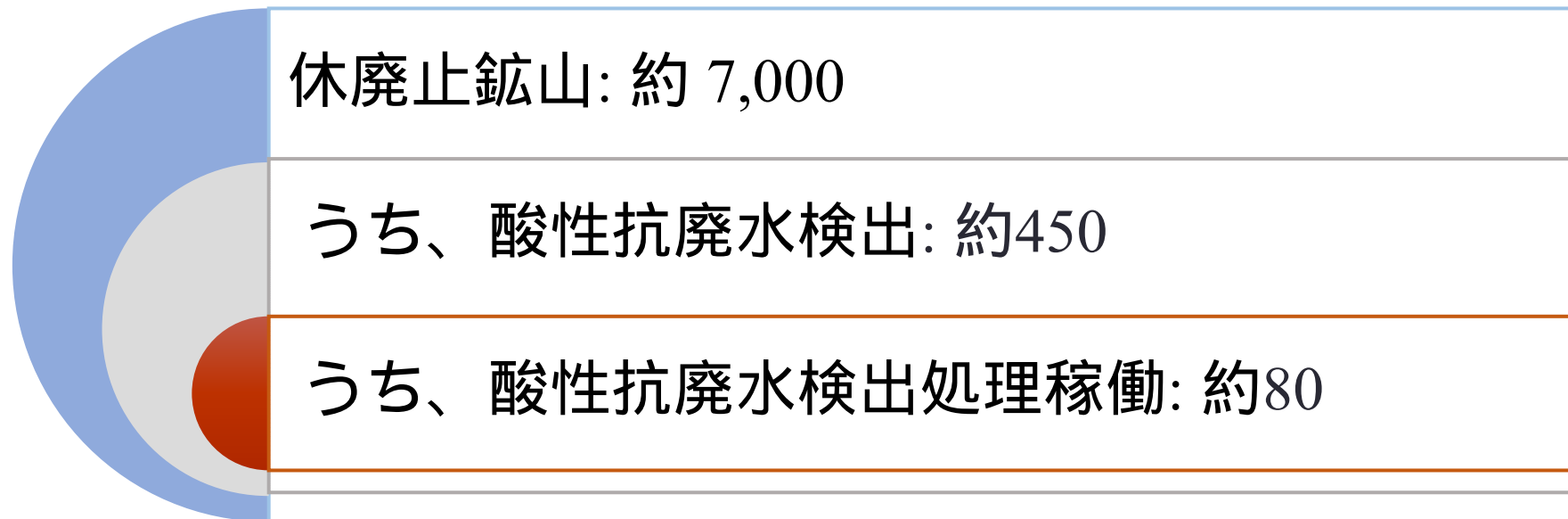
T-Fe 230 mg/L

排水基準値 As : 0.1 mg/L  
Fe : 30 mg/L

国内の休廃止鉱山からは、ヒ素やフッ素、ホウ素等の陰イオンや、鉛や亜鉛、カドミウム等の陽イオンが含まれて酸性坑廃水が流出している箇所が存在し、その処理の更なる効率化が求められている。



# 国内における休廃止鉱山の現状



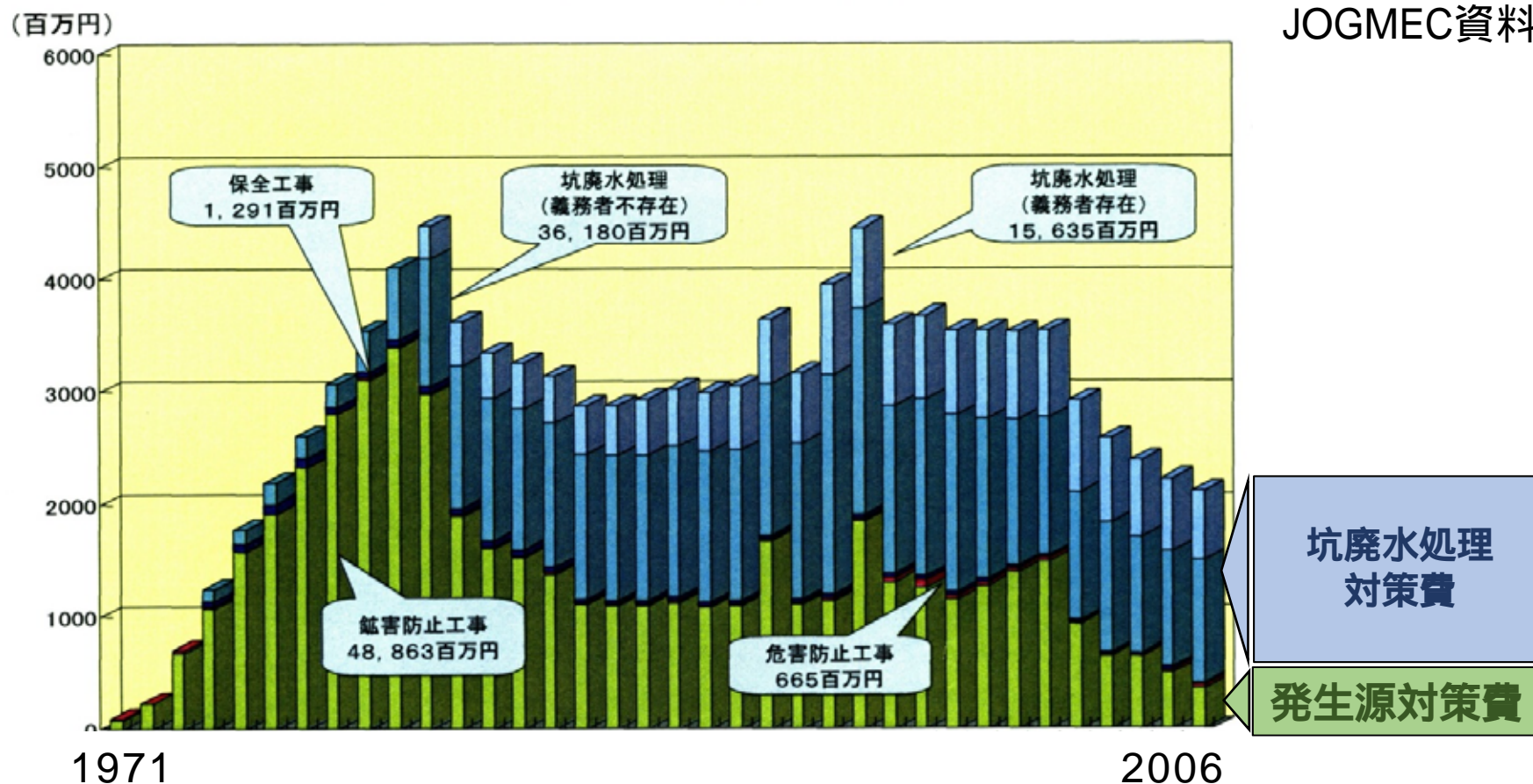
酸性坑廃水の総処理量 :	6680 万 m <sup>3</sup> /年
酸性坑廃水の総処理費 :	32 億 円/年
政府からの補助額 :	20 億円/年 (2012)

Source: JOGMEC, 2003/2007; METI, 2012



# 補助額の推移

JOGMEC資料より



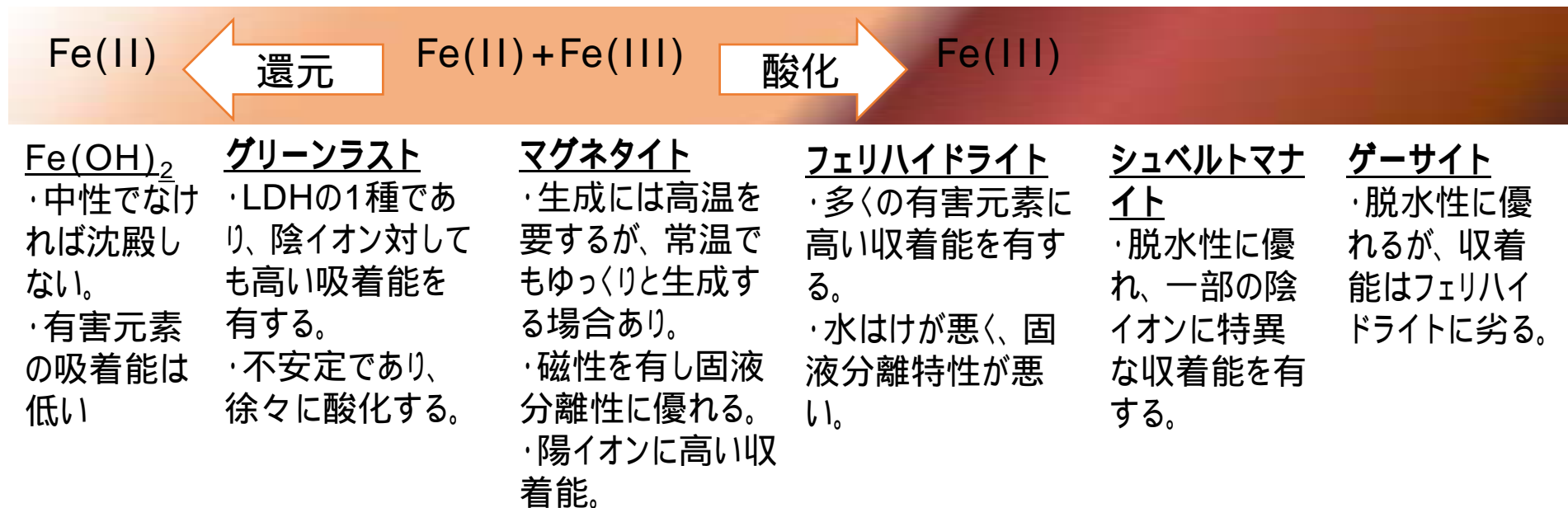
40年間にわたる発生源対策の結果、水質はやや改善したものの、完全な酸性坑廃水の排出を止めることは困難  
→ **酸性坑廃水処理は半永久的に必要なという認識**



# 環境浄化プロセスの省エネルギー化

## AMD処理の問題点

- AMD処理は利益を生み出さないで、大きな負担となる
- 除去機構の解明に不十分な部分があり経験則に大きく依存
- 有害金属除去後の固液分離の難しさ





# 固液界面における汚染物質の不動化機構

## 沈殿生成

...溶液中で溶解度積を満たし、沈殿を生成する。

## 表面沈殿生成

...バルク溶液中では溶解度積を満たしていないにもかかわらず、固液界面において局所的に溶解度積を満たし、沈殿を生成する。

## 収着

...溶液中のイオンが、固液界面上に濃縮される

## 表面錯体形成

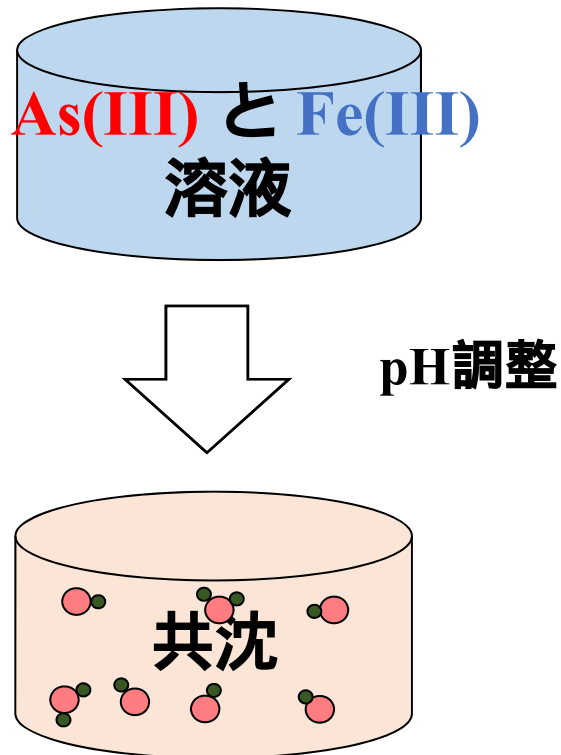
...金属（水）酸化物や粘土鉱物のエッジにて生じる。  
静電的な力で固液界面上に濃縮したイオンが固相表面との化学的な結合により表面に収着し、自身も電位決定イオンとなる。

## イオン交換

...主に粘土鉱物にて生じる。  
結晶構造中の原子の同型置換により生じた電荷を打ち消すためにイオンを収着する。

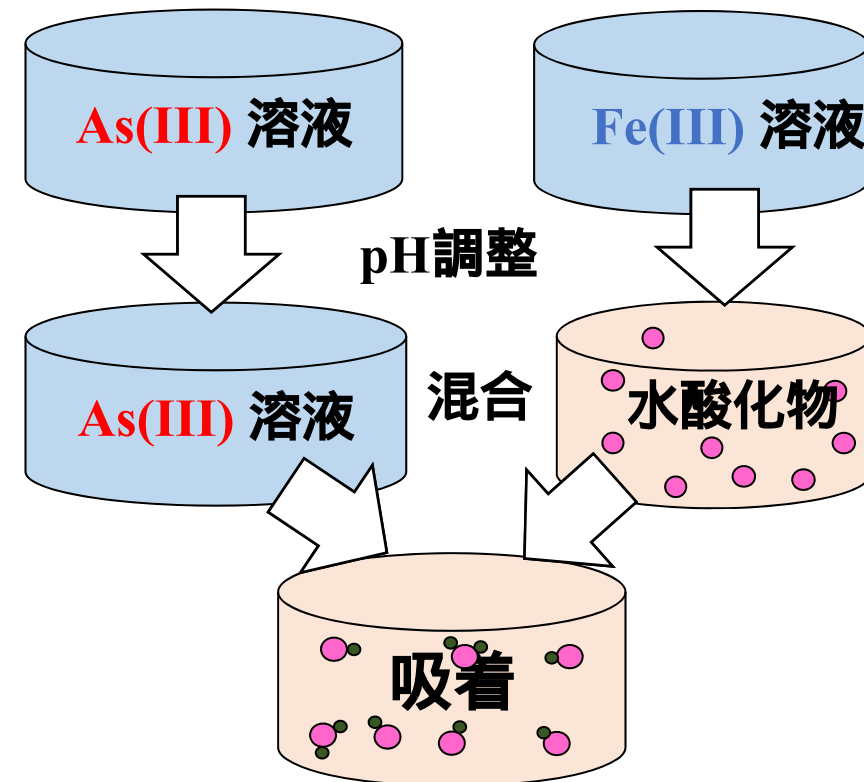


## 共沈法



As(III)イオンの存在下で  
水酸化第二鉄を析出

## 吸着法



水酸化第二鉄を生成後  
As(III)イオンと接触

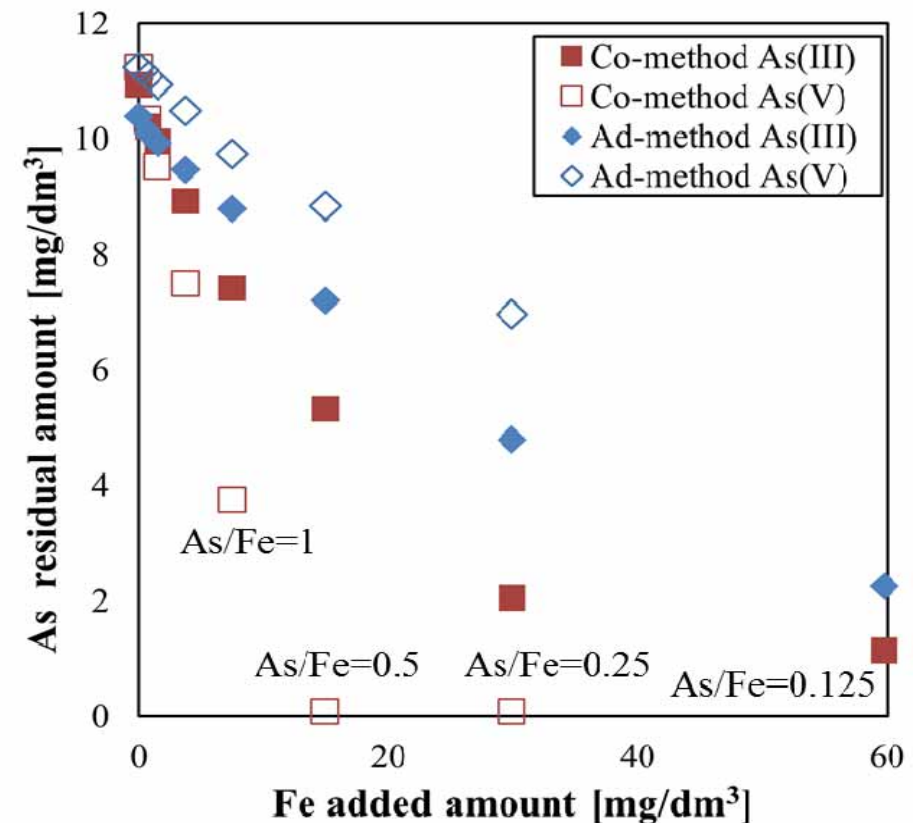
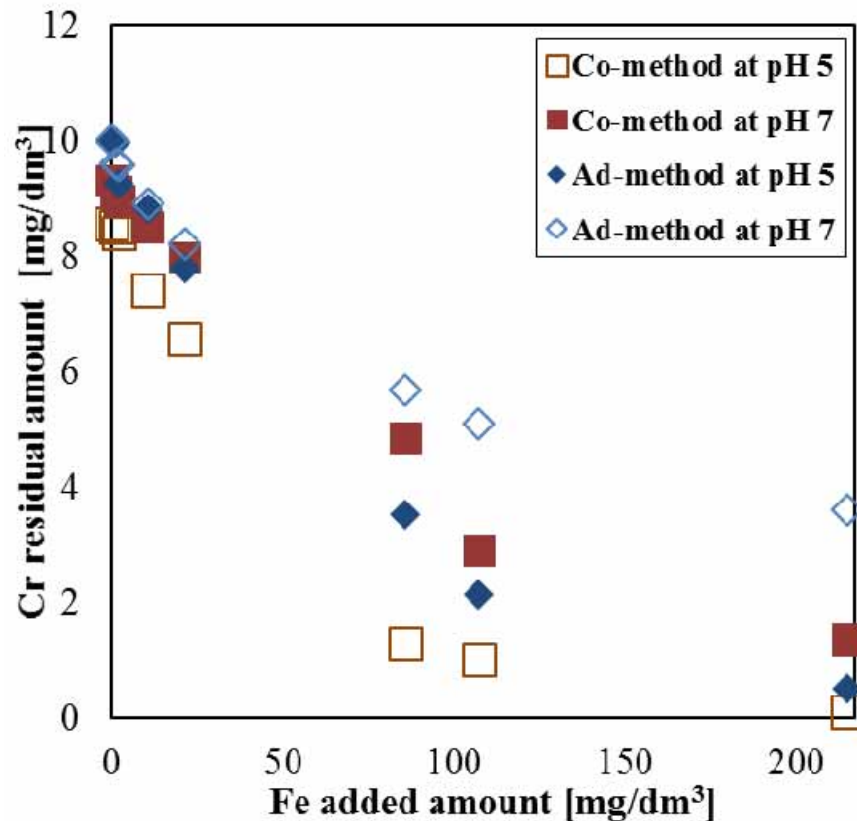


# As(III)及びCr(VI) の捕捉機構の解明





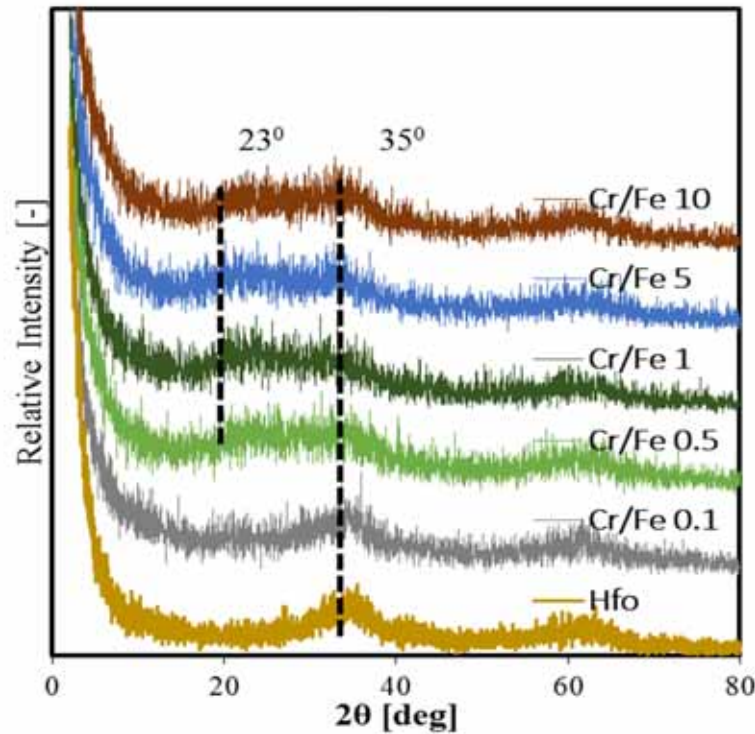
# 除去特性の比較



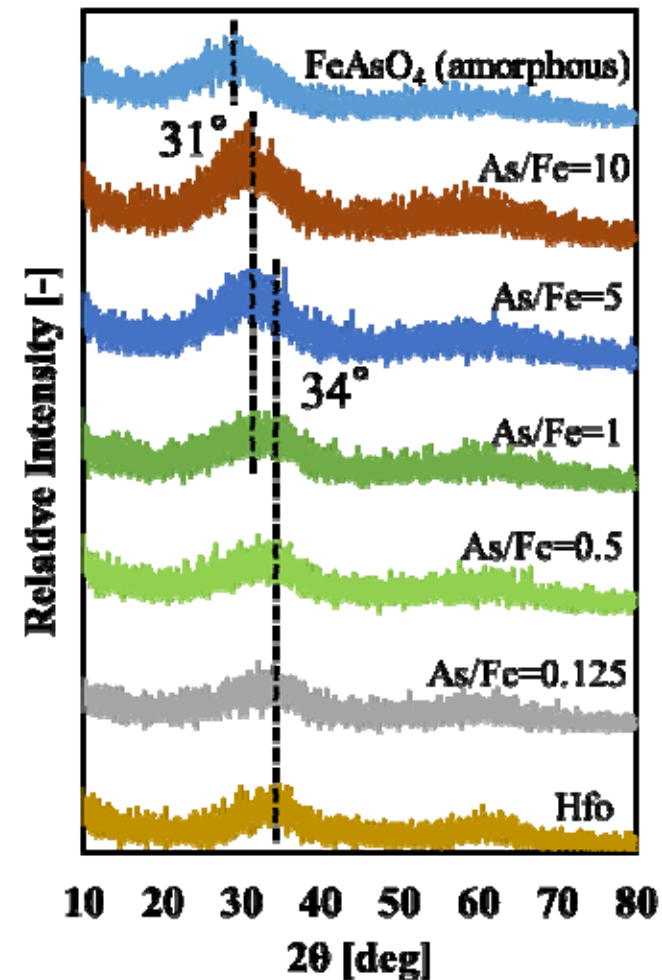
いずれの元素も吸着能は**共沈プロセス** > **吸着プロセス**  
**共沈プロセスが特有の収着機構を有する**



## Cr(VI) at pH5



## As(III) at pH7

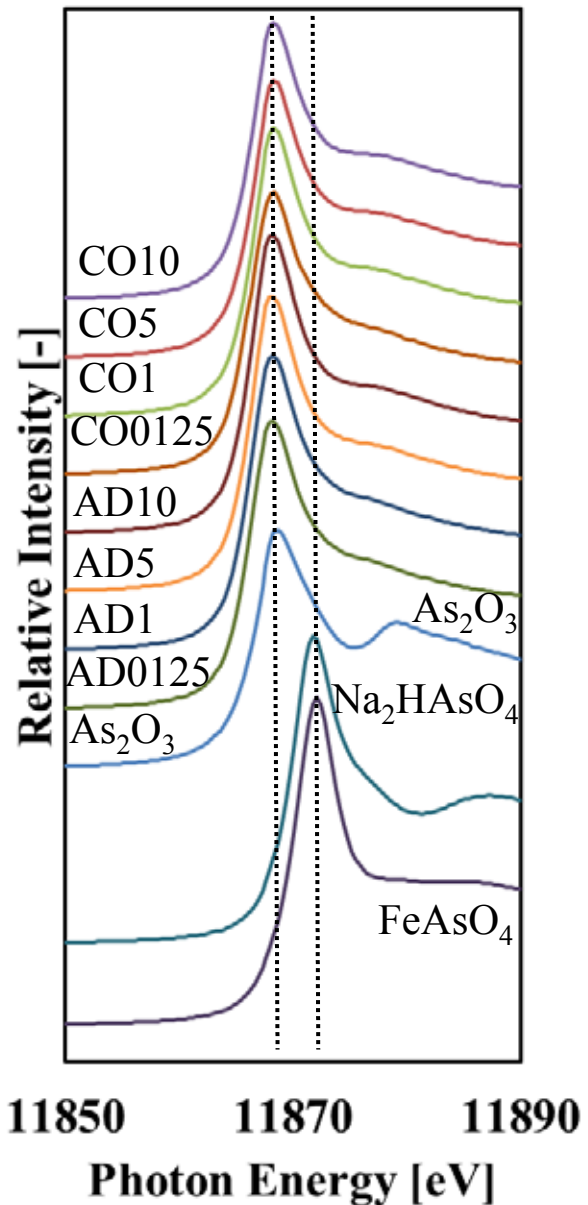


高Cr/Feまたは高As/Feにてピークシフトが認められる



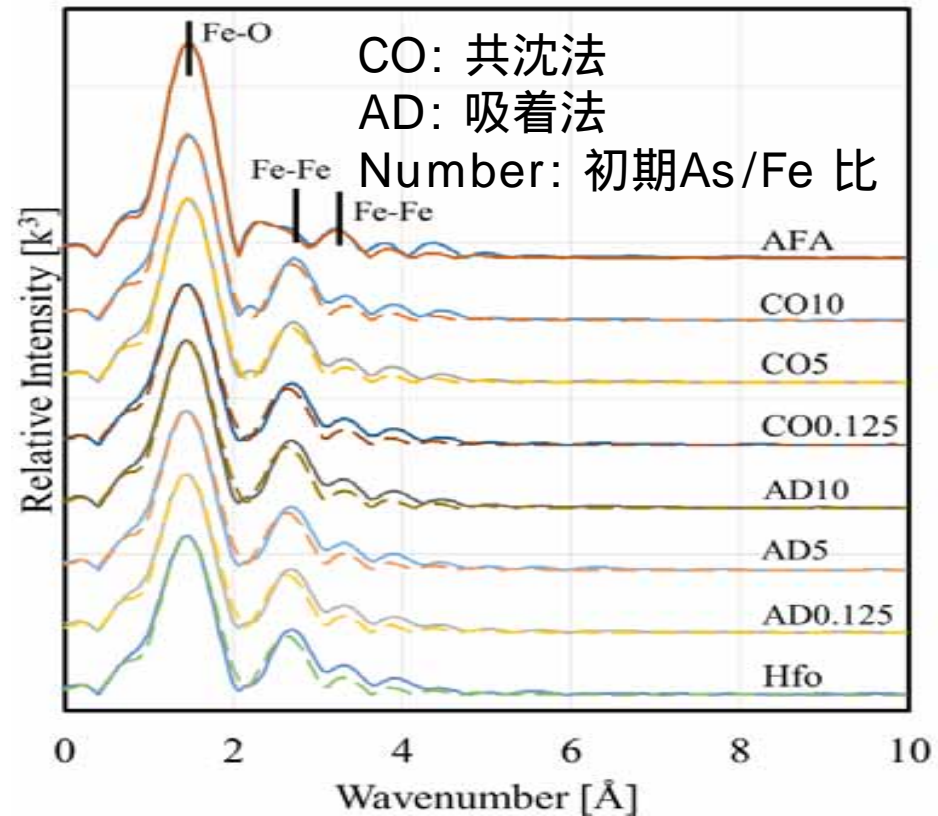
# XANES/EXAFS分析結果 (As(III))

## <As edge XANES>



## Fe edge EXAFS

pH 7



- ・As(III)の除去時には、ferrihydriteによる酸化は受けていない。
- ・As(III)の除去によって、ferrihydriteの構造は大きくは変化しない。



# EXAFSフィッティング結果 Fe端

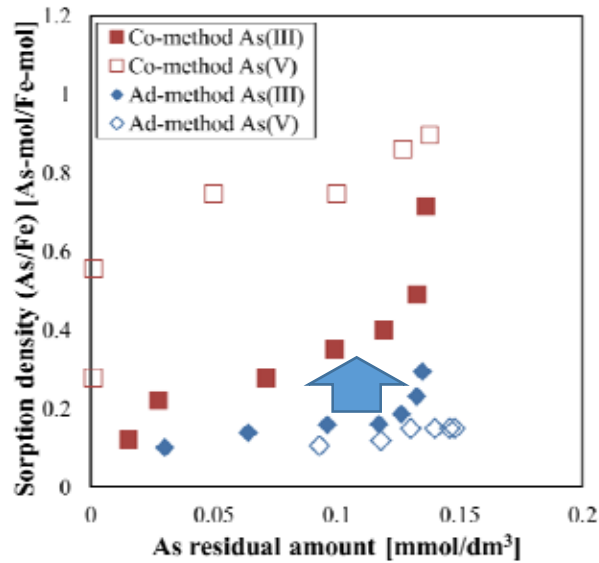
資料		Fe-O		Fe-Fe <sub>1</sub>		Fe-Fe <sub>2</sub>		CN-O	CN-Fe	r
		r (Å)	σ <sup>2</sup>	r (Å)	σ <sup>2</sup>	r (Å)	σ <sup>2</sup>			
As(III)-co	As/Fe=10	1.979	0.0106	3.049	0.0149	3.342	0.0253	5.5	1.7	0.0057
	As/Fe=5	1.977	0.0110	3.047	0.0167	3.340	0.0245	5.6	2.4	0.0051
	As/Fe=0.125	1.973	0.0125	3.042	0.0198	3.335	0.0242	5.5	3.6	0.0098
As(III)-ad	As/Fe=10	1.970	0.0120	3.040	0.0190	3.333	0.0216	5.5	3.4	0.0123
	As/Fe=5	1.970	0.0123	3.039	0.0191	3.332	0.0218	5.7	3.6	0.0119
	As/Fe=0.125	1.969	0.0122	3.039	0.0194	3.332	0.0226	5.3	3.5	0.0124
As(V)-co	As/Fe=10	1.980	0.0096	3.049	0.0410	3.342	0.0279	5.5	7.0	0.0012
	As/Fe=5	1.982	0.0091	3.052	0.0386	3.345	0.0222	5.6	6.3	0.0010
	As/Fe=0.125	1.977	0.0124	3.047	0.0260	3.340	0.0244	5.6	5.1	0.0078
As(V)-ad	As/Fe=10	1.973	0.0105	3.043	0.0223	3.336	0.0238	5.0	4.1	0.0106
	As/Fe=5	1.973	0.0124	3.043	0.0223	3.336	0.0239	5.5	4.1	0.0100
	As/Fe=0.125	1.973	0.0133	3.043	0.0203	3.336	0.0223	5.6	3.7	0.0120
Fe(OH) <sub>3</sub>		1.975	0.0126	3.044	0.0208	3.337	0.0240	5.4	4.5	0.0142
FeAsO <sub>4</sub>		1.980	0.0094	3.050	0.0345	3.343	0.0212	6.0	6.6	0.0012

XRD, EXAFS分析, EXAFSフィッティングより

- As(III)は水酸化第二鉄の構造を壊すことはないが、**結晶構造の中に入り込み、原子間距離を引き延ばす**
- As(V)は水酸化第二鉄の構造を変化させ、**異なる結晶種として除去される**



# 亜ヒ酸の吸着機構に関するまとめ

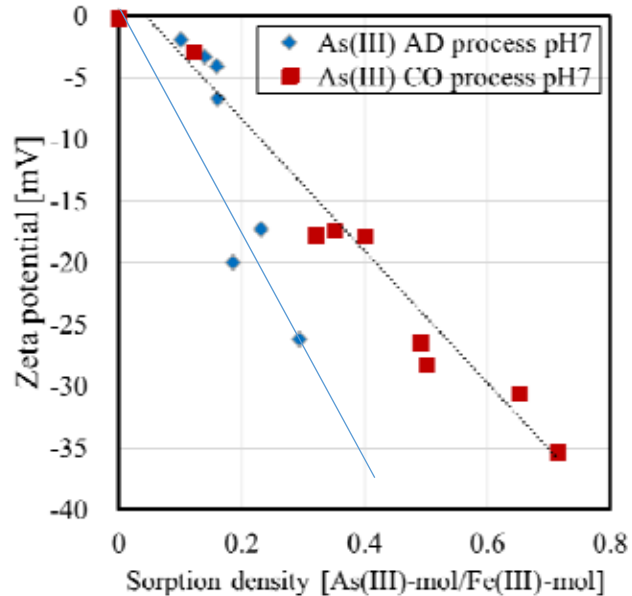
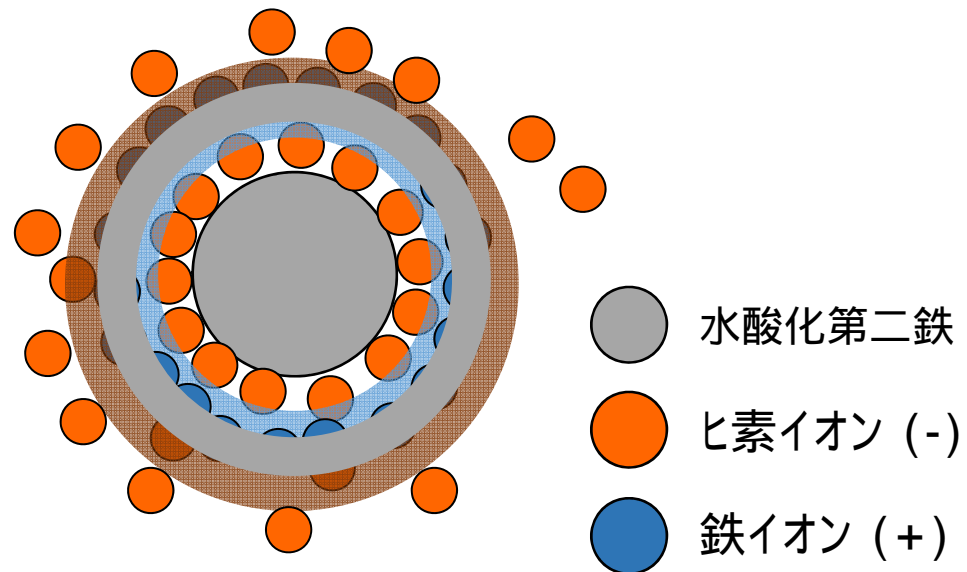


< 原子間距離が増大したことに対する考察 >

XRD, EXAFS, Zeta potential結果より

## 共沈法・高As/Fe比の場合

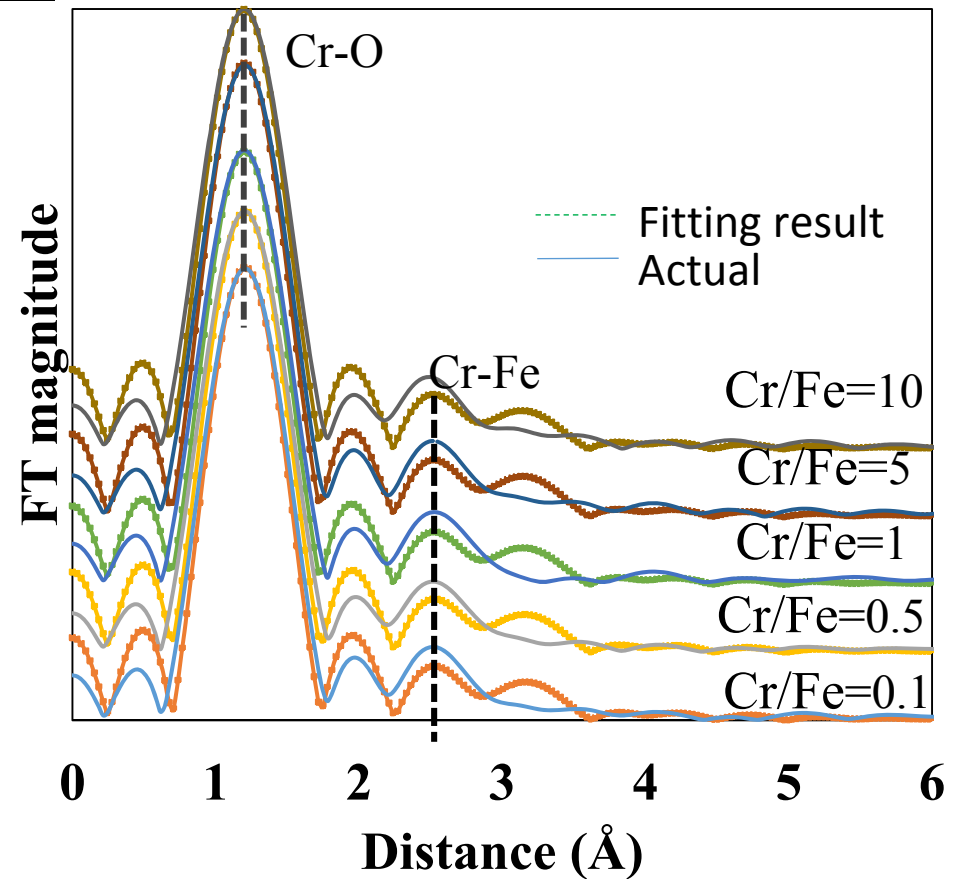
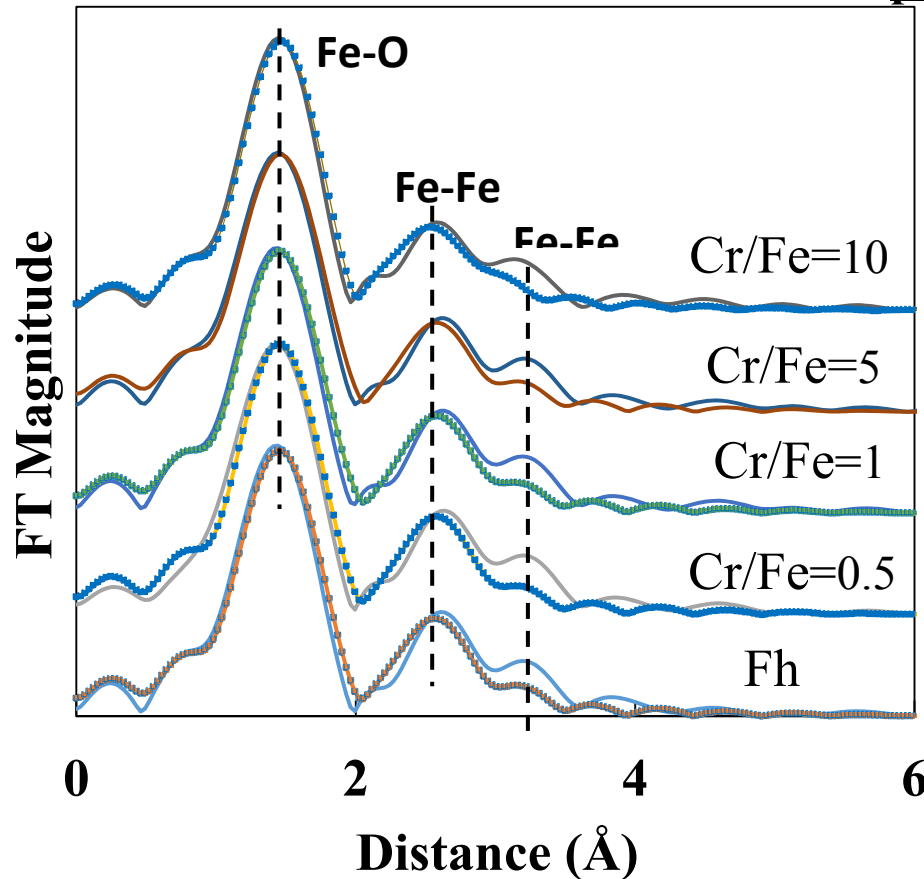
周囲に高濃度のイオンが存在する





# EXAFSフィッティング(Cr(VI)除去)

pH 5



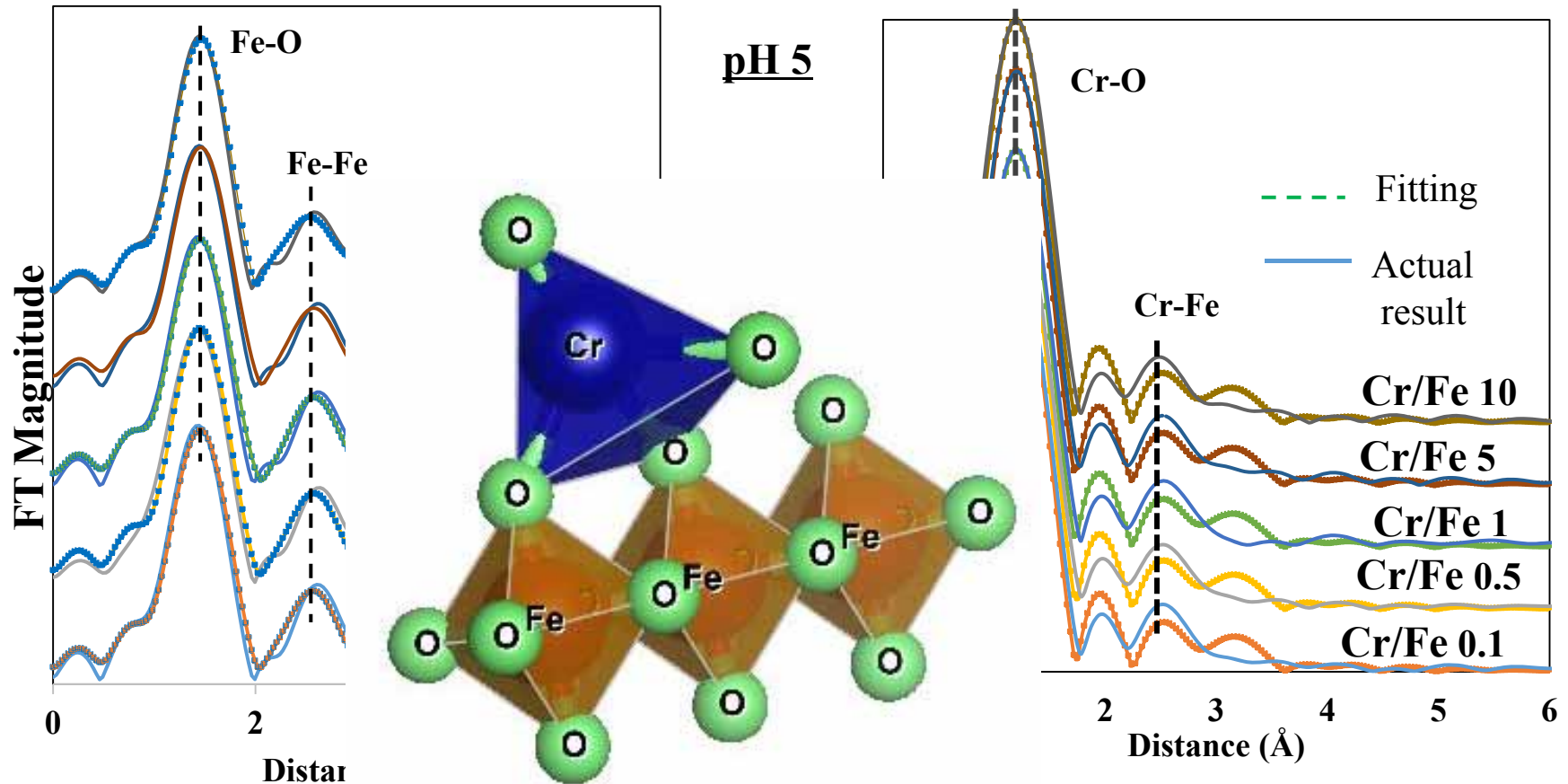
- **20-30%の四面体配位鉄**を有する
- Edge sharing Fe-Fe 八面体 ( 2.99-3.07 Å ) と Fe-Fe double corner Fe-Fe 八面体 ( **3.4-3.5Å** ) が混在。

- Crは、酸素原子で配位された四面体(Cr-O 1.63 Å)
- Cr-Fe表面錯体は八面体Feに対する **四面体Crの二座二核錯体** ( 3.378Å ) が優位。





# EXAFSフィッティング(Cr(VI)除去)



- **20-30%の四面体配位鉄**を有する
- Edge sharing Fe-Fe 八面体 ( 2.99-3.07 Å ) と Fe-Fe double corner Fe-Fe 八面体 ( **3.4-3.5Å** ) が混在。

- Crは、酸素原子で配位された四面体 (Cr-O 1.63 Å )
- Cr-Fe表面錯体は八面体Feに対する **四面体Crの二座二核錯体** ( 3.378Å ) が優位。



# EXAFSフィッティング(Fe端(Cr除去))

	N	Fe-O R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	Fe-Fe	N <sub>1</sub>	Fe-Fe <sub>1</sub> R(Å)	$\Sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	N <sub>2</sub>	Fe-Fe <sub>2</sub> R(Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	E <sub>0</sub> (eV)	R factor
Fh	6.14	1.9882	0.01		1.89	3.0578	0.02	1.63	3.3508	0.02	-0.77	0.019
<b>Cr/Fe=0.5</b>	<b>6.27</b>	<b>1.9864</b>	<b>0.01</b>		<b>1.58</b>	<b>3.0560</b>	<b>0.01</b>	<b>1.00</b>	<b>3.3490</b>	<b>0.02</b>	<b>-0.82</b>	<b>0.020</b>
Cr/Fe=1	6.10	1.9875	0.01		1.38	3.0571	0.01	0.93	3.3501	0.03	-0.71	0.022
Cr/Fe=5	6.17	1.9928	0.01		1.45	3.0624	0.01	1.26	3.3554	0.02	-0.42	0.017
Cr/Fe=10	5.74	1.9960	0.01		1.43	3.0656	0.01	1.00	3.3562	0.02	-0.43	0.018

- 全ての条件でferrihydrite中に**一部四面体鉄の存在が示唆**されるが、これはCr(VI)の共存によって、**八面体構造の一部再配列が生じた**のではないかと考えられる。
- Cr/Feモル比の増加に伴い、Fe-O原子間距離が長くなり変化しているが、これは、より多くのCr(VI)がferrihydriteと**内圏錯体を形成したため**であると考えられる。

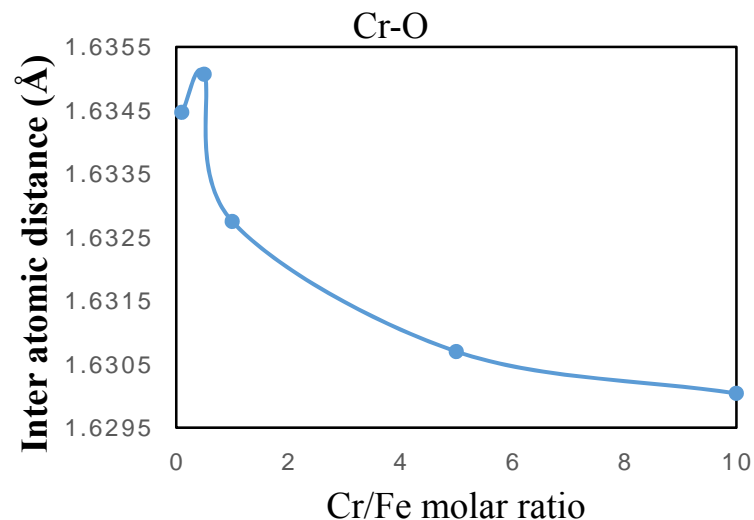
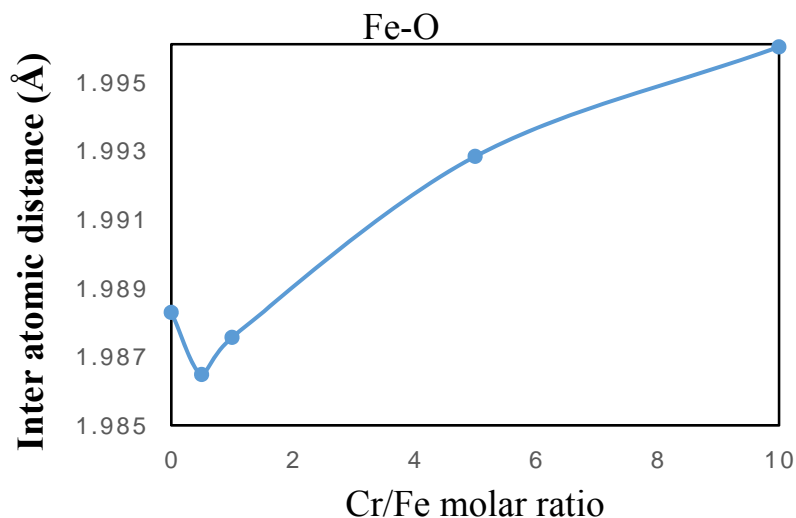
N: coordination number,  $\sigma^2$ : Debye Waller Factor,  $E_0$ : threshold shift in electron volts, R(Å): inter atomic distance.





# EXAFSフィッティング(Cr端(Cr除去))

資料 (モル比)	Cr-O			Cr-Fe			E <sub>0</sub> (eV)	R Factor
	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)	N	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R(Å)		
Cr/Fe=0.1	4.03	0.00124	1.63447	1.40	0.04772	3.38087	8.72	0.017
<b>Cr/Fe=0.5</b>	<b>4.04</b>	<b>0.00158</b>	<b>1.63507</b>	<b>1.47</b>	<b>0.04831</b>	<b>3.38147</b>	<b>8.59</b>	<b>0.018</b>
Cr/Fe=1	4.04	0.00180	1.63275	1.60	0.05029	3.37915	8.22	0.017
Cr/Fe=5	3.99	0.00110	1.63070	1.61	0.04875	3.37710	8.26	0.016
Cr/Fe=10	4.08	0.00175	1.63004	1.68	0.05016	3.37644	8.02	0.018



N: coordination number,  $\sigma^2$ : Debye Waller Factor,  $E_0$ : threshold shift in electron volts, R(Å): inter atomic distance.



As(III)やCr(VI)のferrihydriteによる除去においては、吸着プロセスよりも、共沈プロセスの方が高い除去効率を有するが、その理由は以下の通りであることがXAFS法等で確認された。

- 界面におけるAs(III)やCr(VI)の影響により、本来八面体構造を有するferrihydrite構造の一部が四面体化しやすい。
- 共沈プロセスではAs(III)やCr(VI)が内圏錯体を形成しやすく、それによってferrihydriteのFe-Fe原子間距離を引き延ばし、ferrihydrite構造を全体的に拡張させる傾向にある。
- これらの傾向は、XRDにおけるピークシフトや、ゼータ電位測定結果からも裏付けされている。