



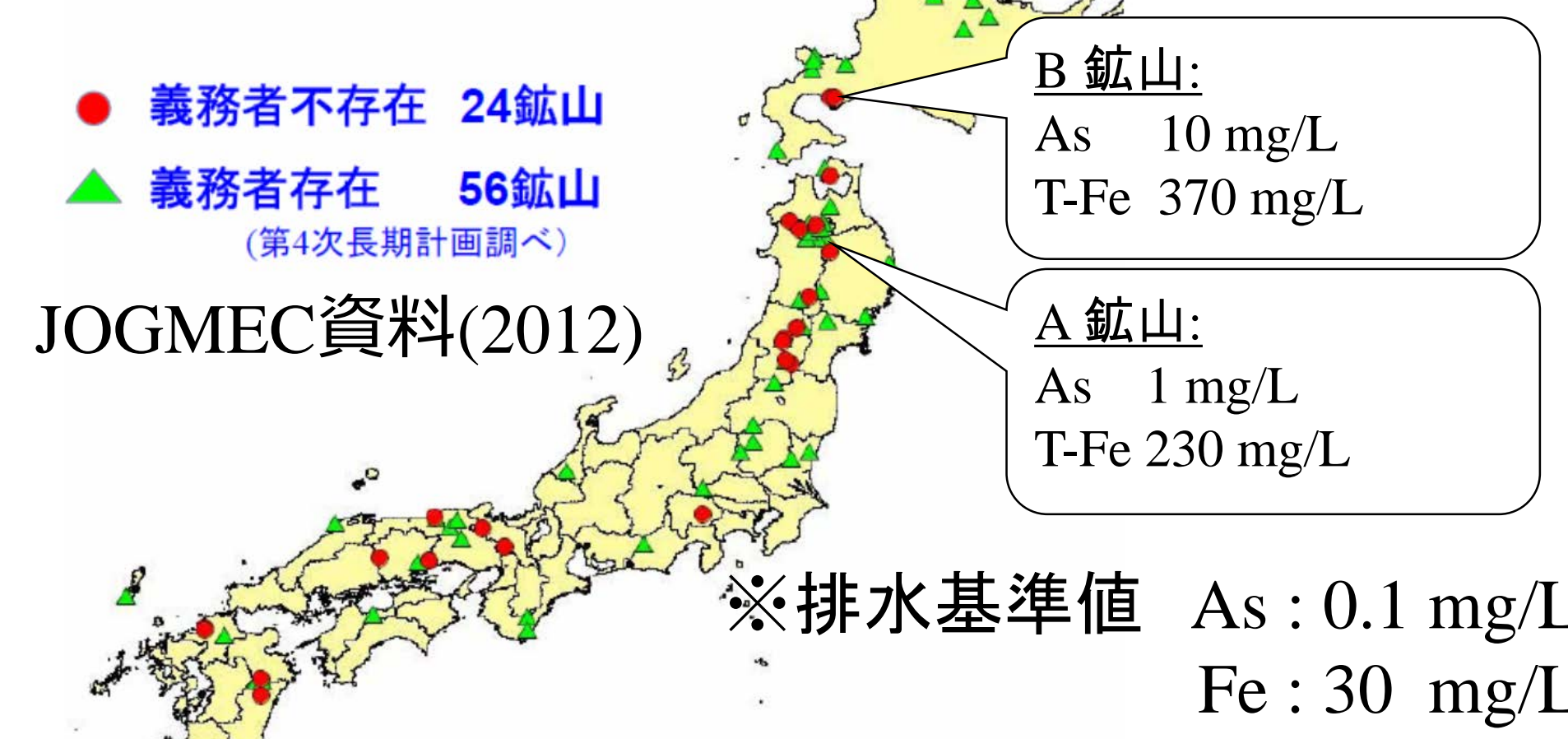
XAFS解析による 無機有害元素の水酸化物界面における捕捉機構の解明

○所 千晴¹, 内田丈博², 川上智³

¹早稲田大学 理工学術院 ²早稲田大学 創造理工学研究科 ³DOWAエコシステム株式会社

研究背景

坑廃水処理鉱山位置図



- 酸性坑廃水の総処理量 6680万 m³/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

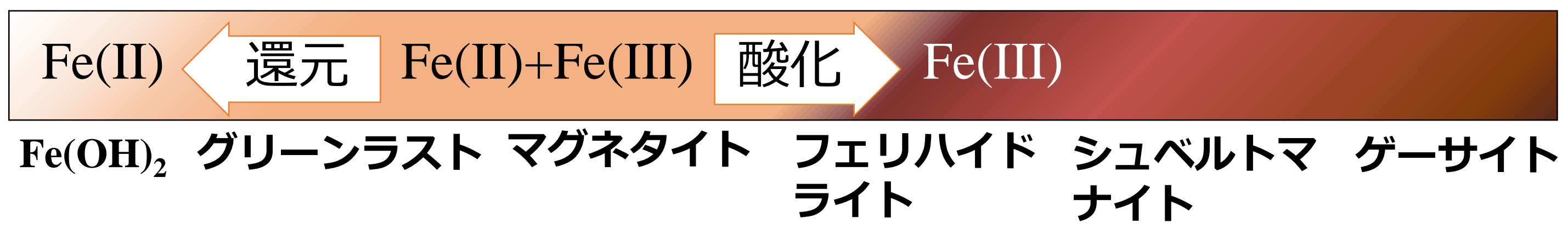
酸性坑廃水処理は半永久的に必要であるという認識

■環境浄化プロセスの省エネルギー化

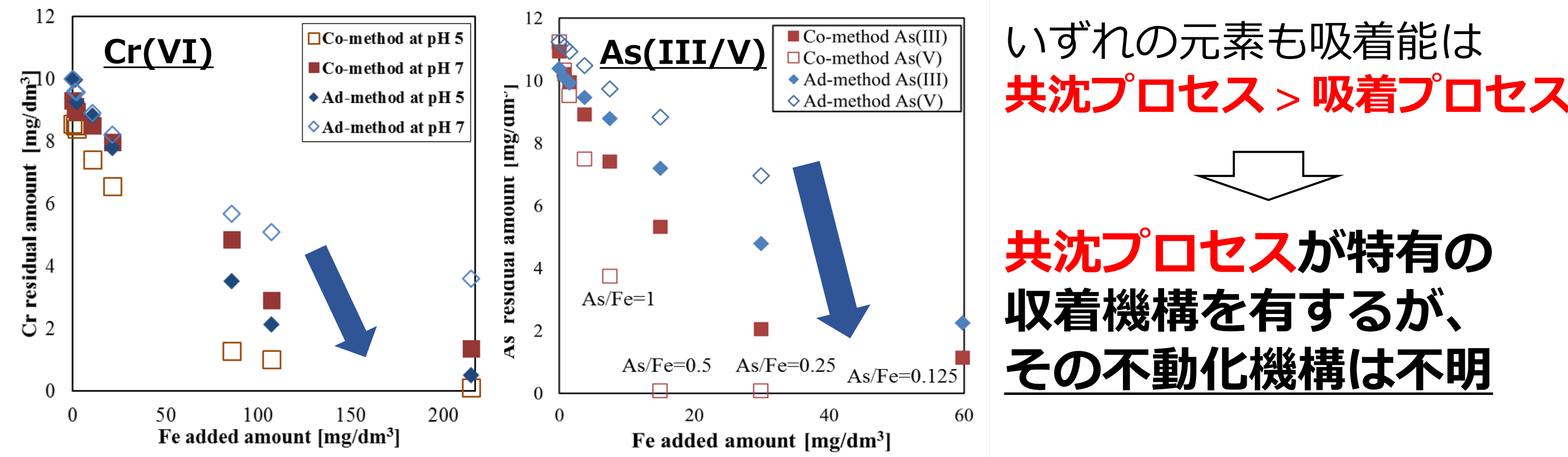
AMD処理の問題点

- AMD処理は利益を生み出さないで、大きな負担となる
- 除去機構が未解明な部分があり、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

■多様な鉄系水酸化物の形態制御が重要

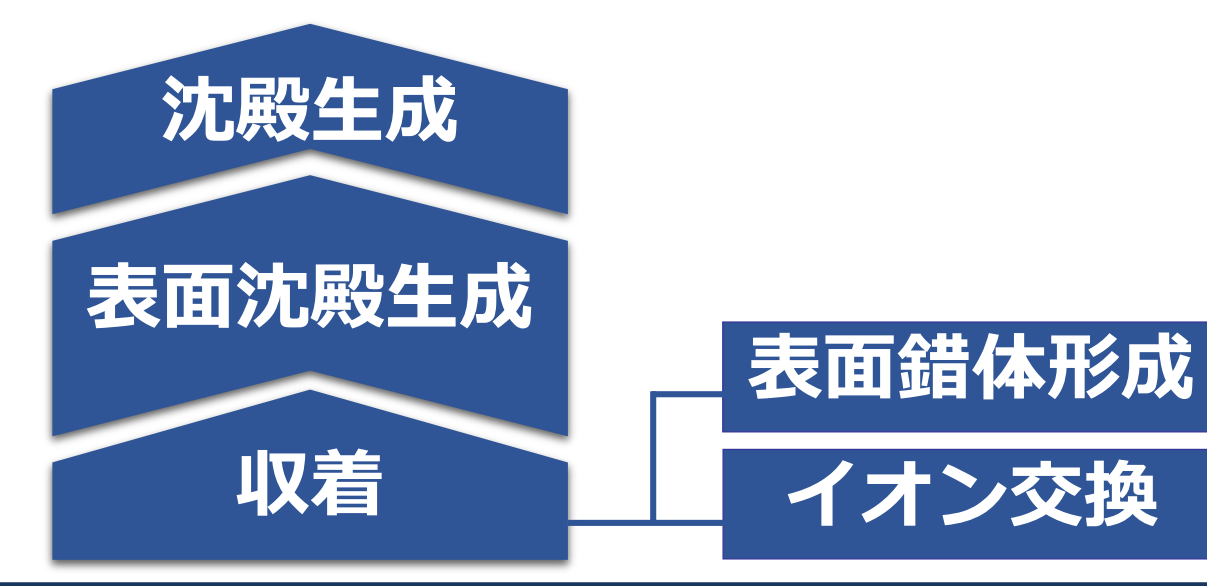


■除去特性の比較(吸着法・共沈法)



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吸着機構を有するが、その不動化機構は不明

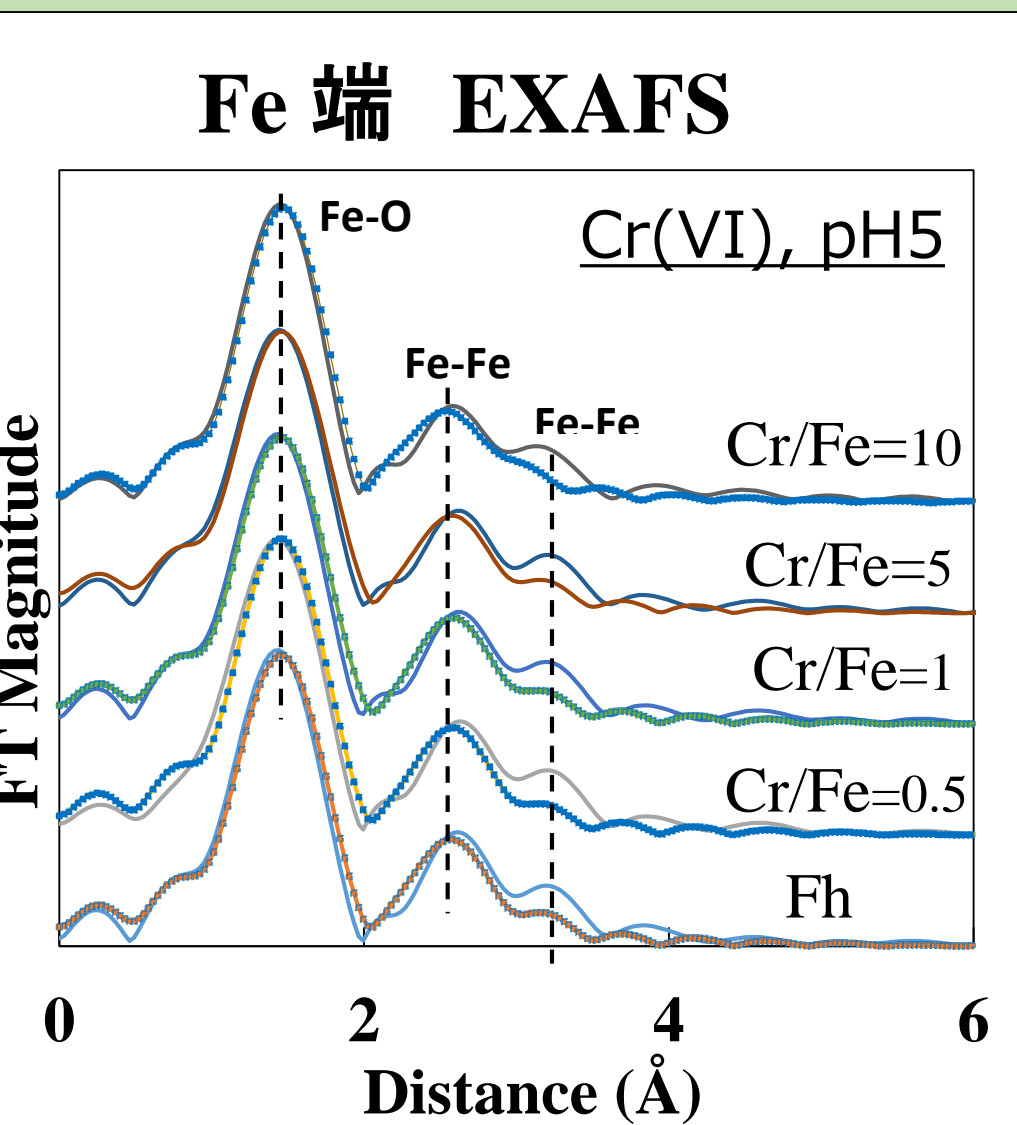


不動化機構解明のため、XAFS分析による精密な分析が必要である

研究結果

Cr(VI), As(III), Hg(II)に対してXAFS分析を実施し、ferrihydriteの構造変化や表面錯体構造に注目して解析を行った。

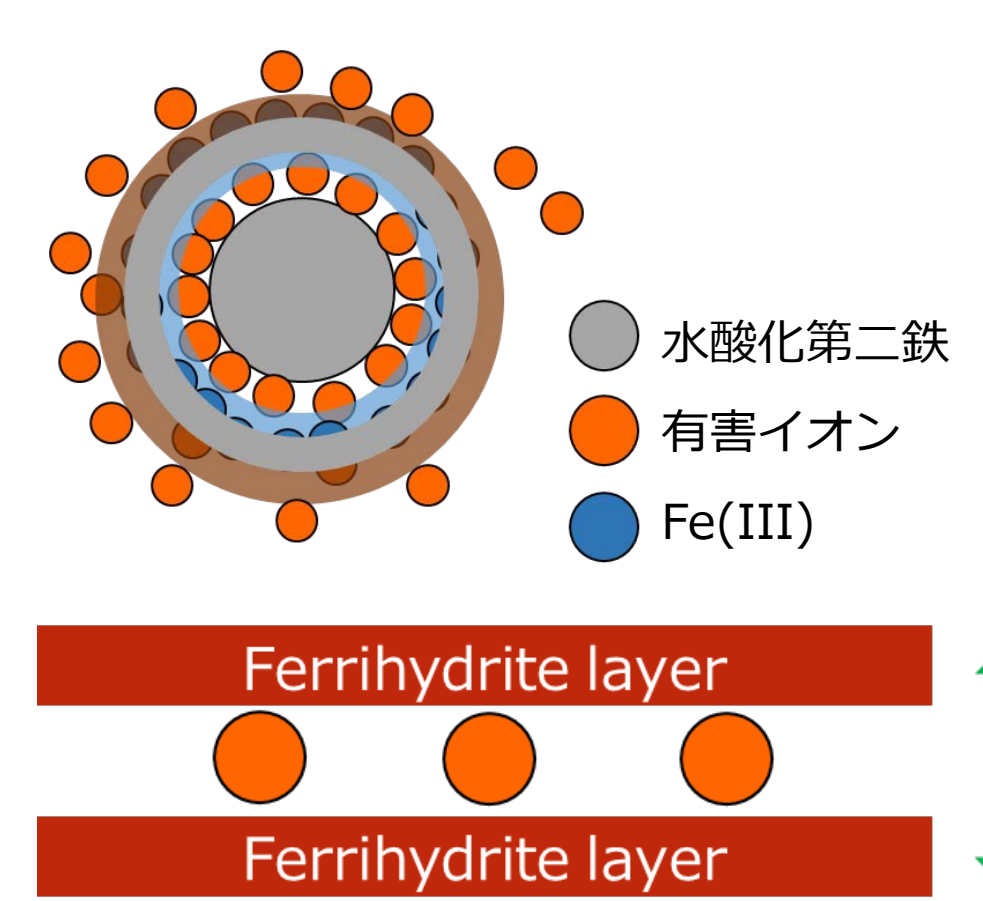
■共沈プロセスにおけるferrihydriteの構造変化



| | N | Fe-O R(Å) | σ ² (Å ²) | N ₁ | Fe-Fe ₁ R(Å) | σ ² (Å ²) | N ₂ | Fe-Fe ₂ R(Å) | σ ² (Å ²) | E _o (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 |
| Cr/Fe=0.5 | 6.27 | 1.9864 | 0.01 | 1.58 | 3.0560 | 0.01 | 1.00 | 3.3490 | 0.02 | -0.82 | 0.020 |
| 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 | 3.3586 | 0.02 | -0.43 | 0.018 |

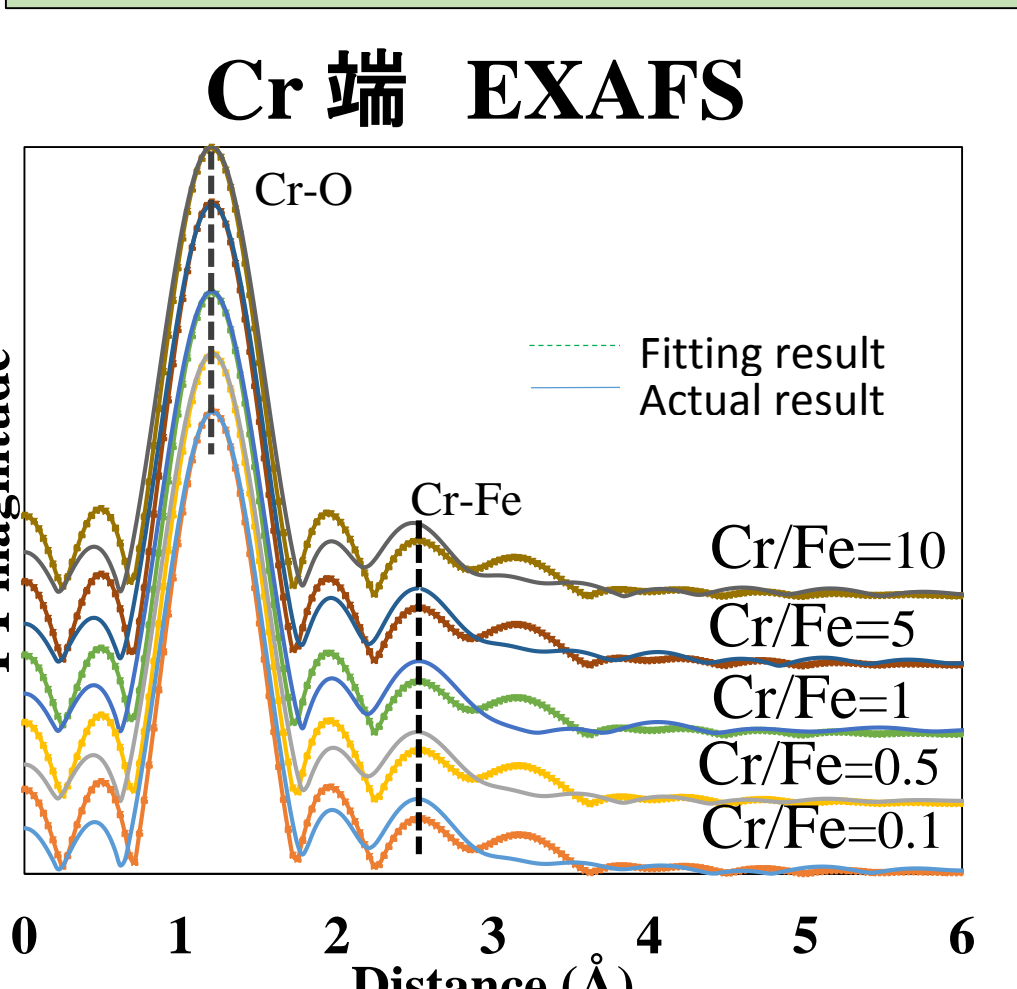
- 20-30%の四面体配位鉄を有する
- Edge sharing Fe-Fe 八面体 (2.99-3.07 Å) とFe-Fe double corner Fe-Fe 八面体 (3.4-3.5 Å) が混在している
- Cr(VI)の取り込み量が増加するほど、Fe-O原子間距離が増加し、ferrihydrite全体が拡張している。→この傾向はAs(III)、Hg(II)の除去時にも同様に確認。

Cr(VI), As(III), Hg(II)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、取り込み量増加に伴いFe-O原子間距離が長く変化する。→共沈プロセスでのみ認められる現象。



共沈法の場合には、有害イオン取り込み時に、周囲に高濃度のFe(III)イオンが存在するため、ferrihydrite生成と有害イオンの表面錯体形成を同時に繰り返すのではないかと予想される。

■Cr(VI)除去 (pH5)

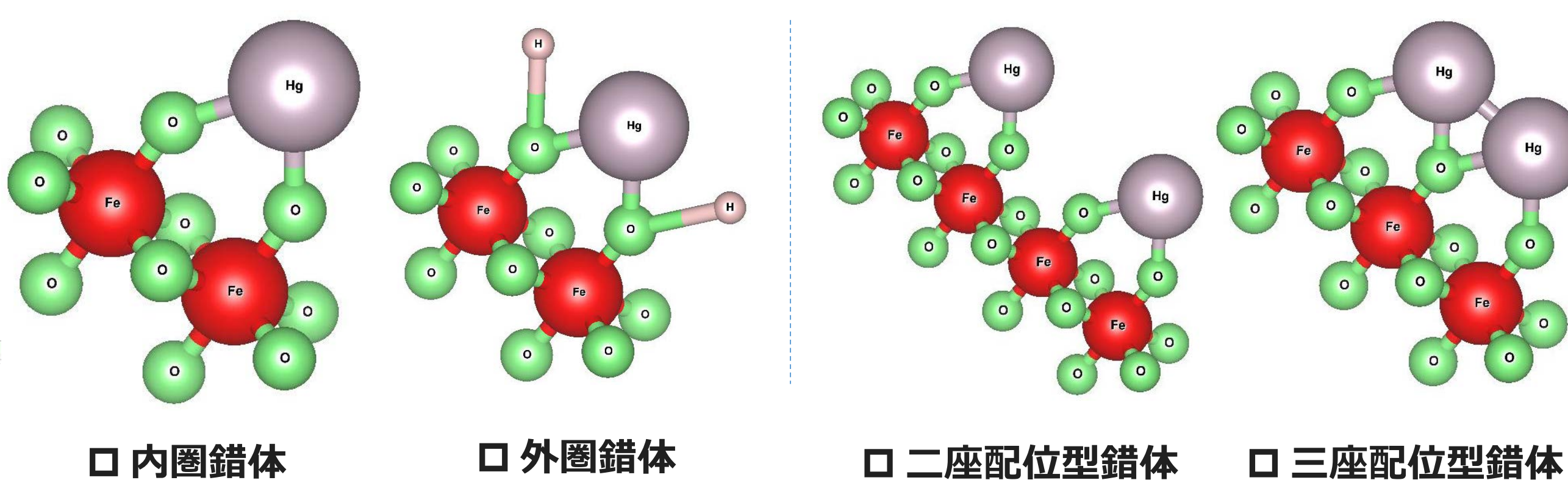


| Sample (molar ratio) | N | Cr-O σ ² (Å ²) | Cr-O R(Å) | N | Cr-Fe σ ² (Å ²) | Cr-Fe R(Å) | E _o (eV) | R Factor |
|----------------------|------|---------------------------------------|-----------|------|--|------------|---------------------|----------|
| Cr/Fe=0.1 | 4.03 | 0.00124 | 1.63447 | 1.40 | 0.04772 | 3.38087 | 8.72 | 0.017 |
| Cr/Fe=0.5 | 4.04 | 0.00158 | 1.63507 | 1.47 | 0.04831 | 3.38147 | 8.59 | 0.018 |
| 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 |

- 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)が優位である

■Hg(II)除去 (pH4)

Hg/Feモル比の増加に伴い、
 □Hg-O原子間距離とHg-Fe原子間距離が短く変化。
 →外圏錯体優位から内圏錯体優位へ。
 □Hg-Hg原子間距離が短く変化。
 →二座配位型錯体優位から三座配位型錯体優位へ。



□Cr/Feモル比の増加に伴い、Fe-O原子間距離が長く、Cr-O原子間距離が短く、変化した
 →より多くのCr(VI)がferrihydriteと内圏錯体を形成したためと推察される。

結言

Cr(VI), As(III), Hg(II)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

- ✓ 界面における有害イオンの影響により、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。
- ✓ 共沈プロセスでは有害イオンが内圏錯体を形成しやすく、それによってferrihydriteのFe-O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

期待される効果・社会的インパクト

- ①経験則ではなく、除去機構に基づく廃水処理設計により、長期的なコスト削減が可能となる
- ②薬剤添加量の削減、発生汚泥量の削減など、より効率の高い除去剤の開発に貢献する