

XAFS解析による層状鉱物における 各種無機有害元素の除去機構の解明

所 千晴¹, 林 浩志², 原口 大輔², グラナタジュセッペ¹, 加藤 達也¹,
高橋 一将¹, 福田 宏樹¹, 井上 翔太¹, 余 哲邦¹

¹早稲田大学, ²三菱マテリアル 中央研究所

研究背景

■ 酸性坑廃水処理の現状

- 日本全国に酸性坑廃水処理を行う必要がある鉱山は80ヶ所存在する
- 酸性坑廃水処理量は降雨の影響を受け多少の変動はあるが2003年以降ほぼ横ばいで推移し、今後も発生し続けることが予想される

➡ 酸性坑廃水処理は半永久的に必要である

■ 酸性坑廃水処理方法

水酸化物共沈法：

中和により、有害元素身の水酸化物生成や、水酸化第二鉄/水酸化アルミニウムなどとの共沈により除去する

利点

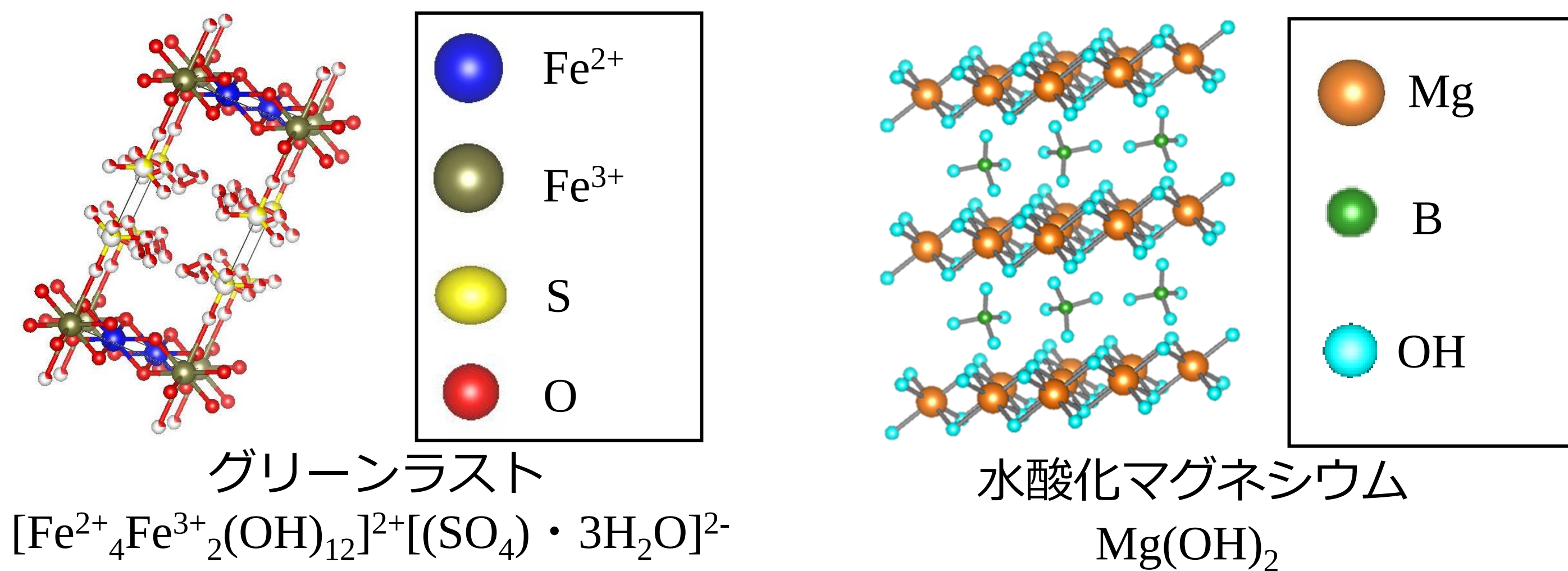
- コストが安い
- 比較的容易に有害元素を除去可能

欠点

- Se(VI)、Bなどの難処理元素
- 固液分離性が低い

➡ 本研究では水酸化物共沈法では処理困難な元素除去のため層状鉱物に着目

層状鉱物：価数の異なる2種類の陽イオンが塩を構成し層状の構造を有する鉱物



利点

- 水酸化物とは異なる選択性や除去特性を有する
- 良好な固液分離性や還元能など、特徴的な機能を付与できる場合がある

欠点

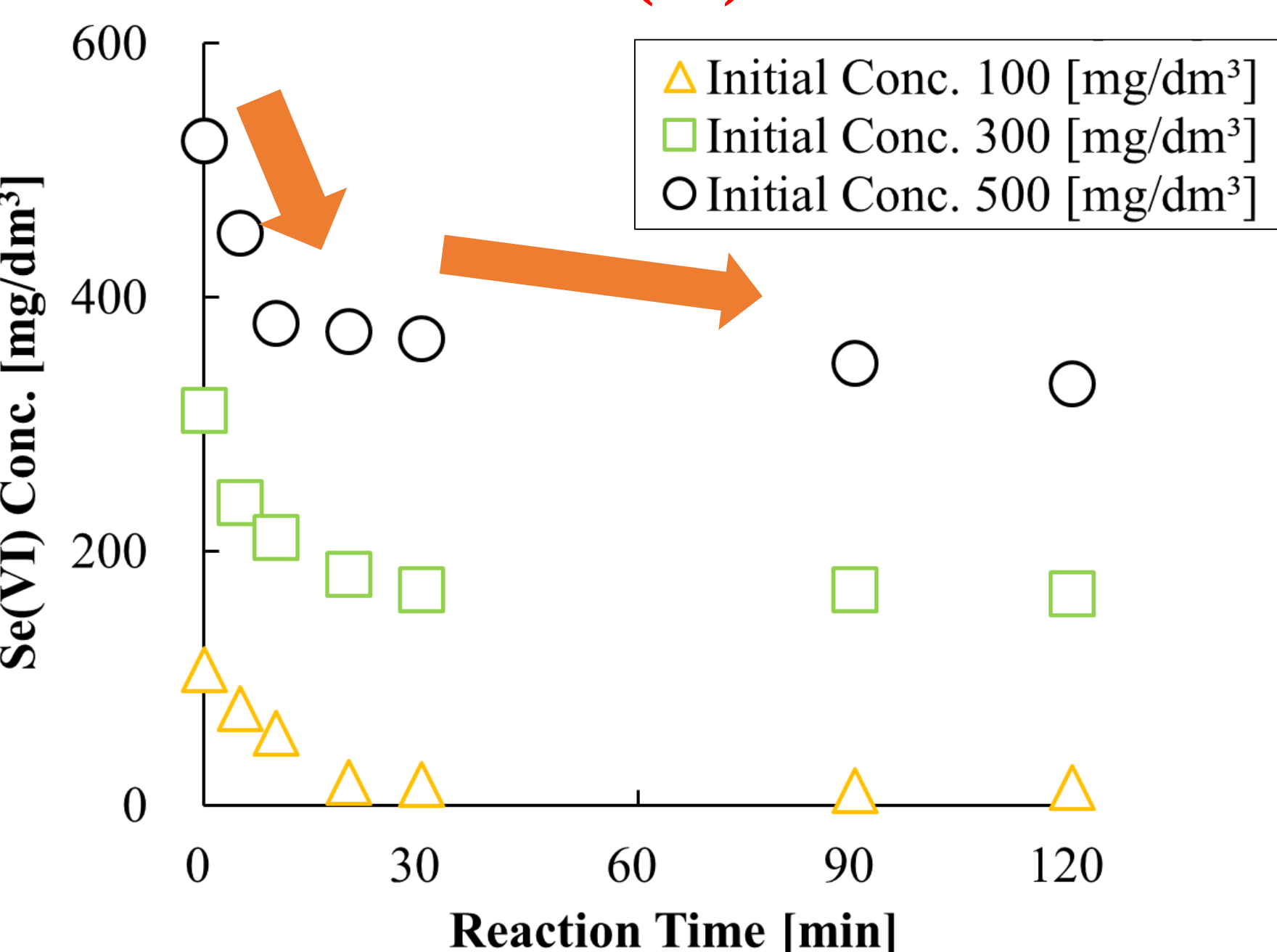
- 安定に生成する範囲が狭く、複雑な構造を有するため詳細な有害元素除去機構が把握できていない

研究目的：XAFS解析を用いた層状鉱物による有害元素の除去機構の解明

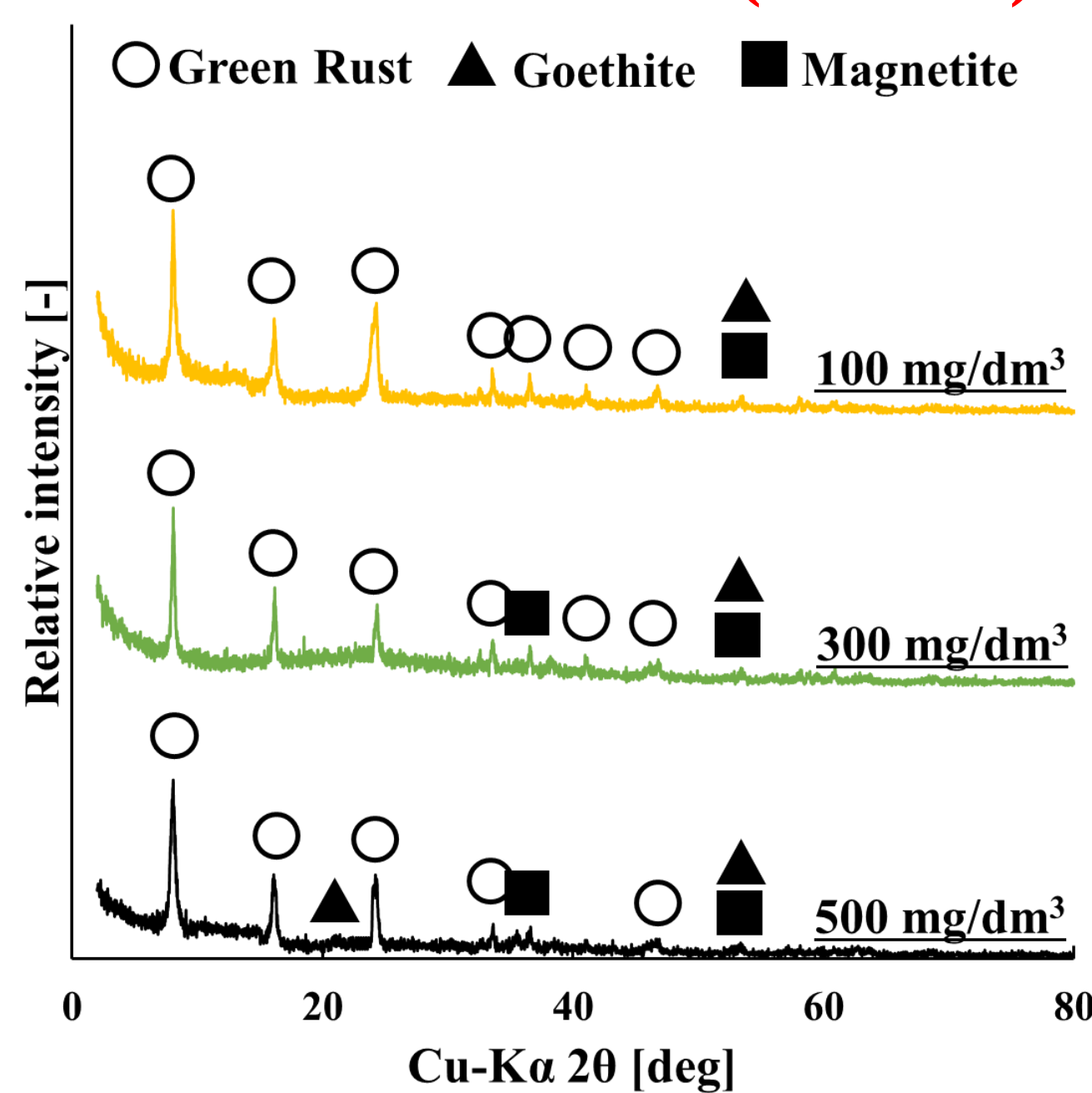
研究結果

■ グリーンラストによるSe(VI)除去 (pH 9)

反応時間とSe(VI)濃度の関係



残渣のXRD分析結果(120分後)



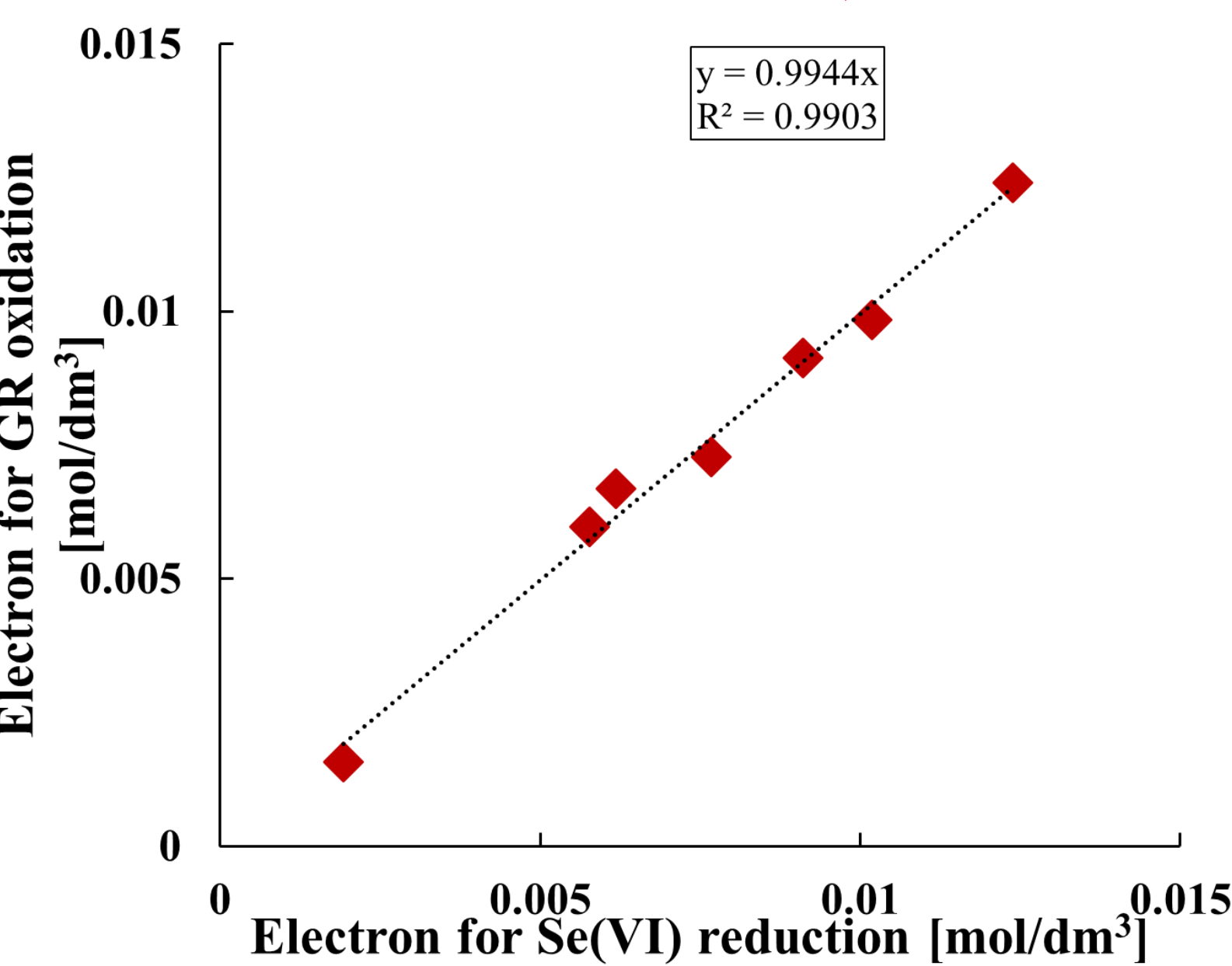
- 反応時間10分までは急激にSe(VI)濃度が減少
- 反応時間10分以降はSe(VI)濃度が徐々に減少

➡ グリーンラストによるSe(VI)除去は反応初期と後期で機構が異なることが示唆

- 一部のグリーンラストがゲーサイトやマグネタイトに変質

➡ XAFSを用いて残渣中の各鉱物の割合を分析

グリーンラスト酸化/セレン還元反応の電子授受の関係

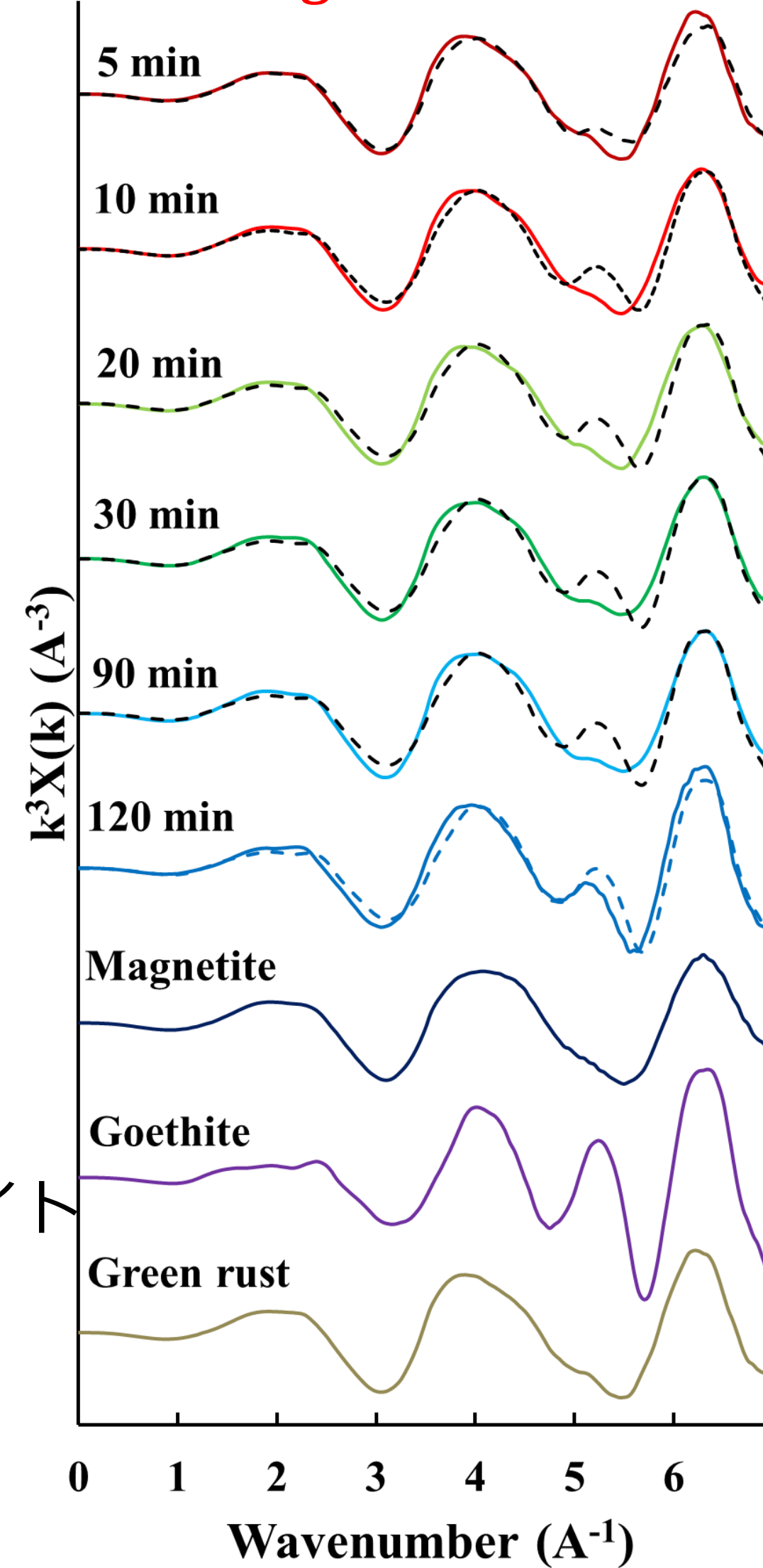


- グリーンラストの酸化に要した電荷量とSe(VI)の還元に要した電荷量がほぼ1:1となったことから、固相中でSe(VI)はグリーンラストとの直接的な電子授受によって還元されていることを確認

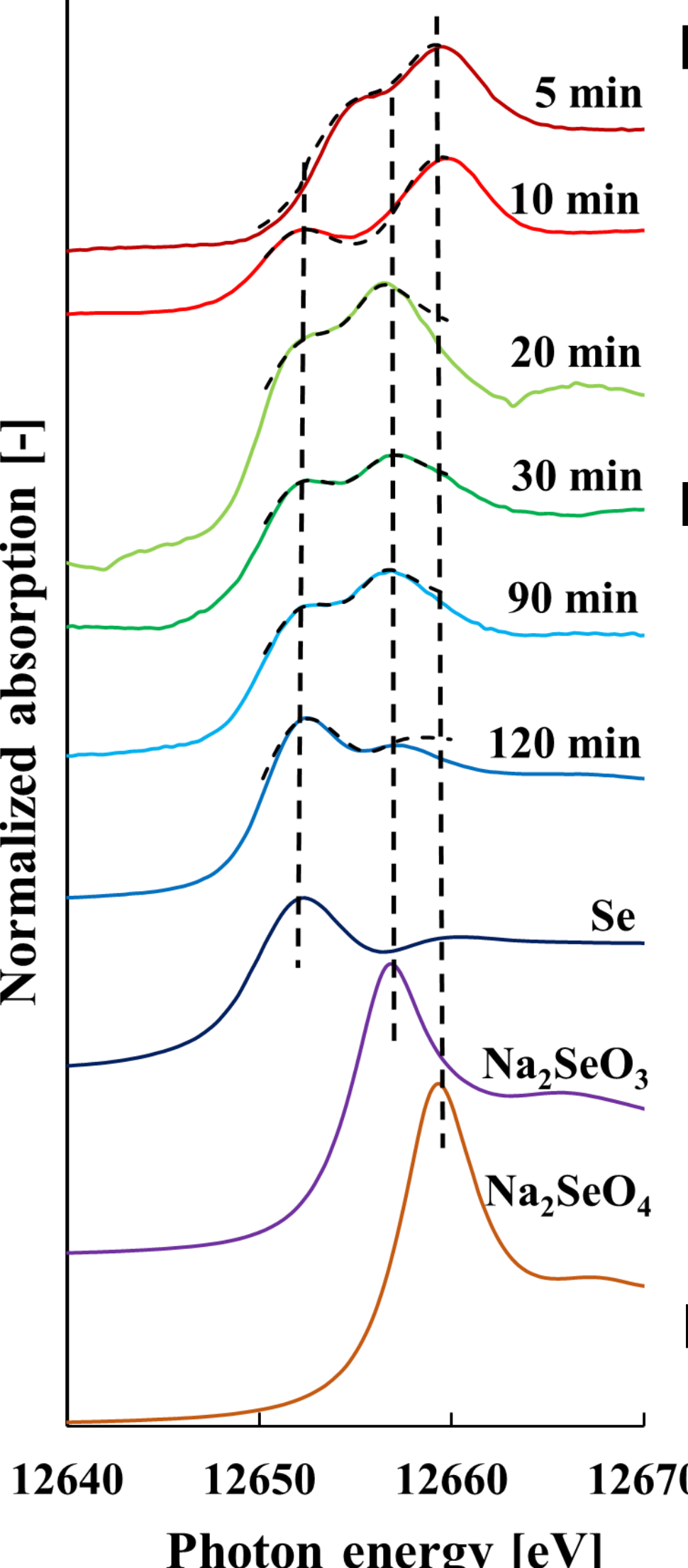
以上より

グリーンラストによるSe(VI)除去はグリーンラストへの吸着だけでなく、グリーンラスト酸化に伴うSe(VI)の還元による金属セレンの生成によっても達成されていることが確認された

Fe K-edge EXAFS解析



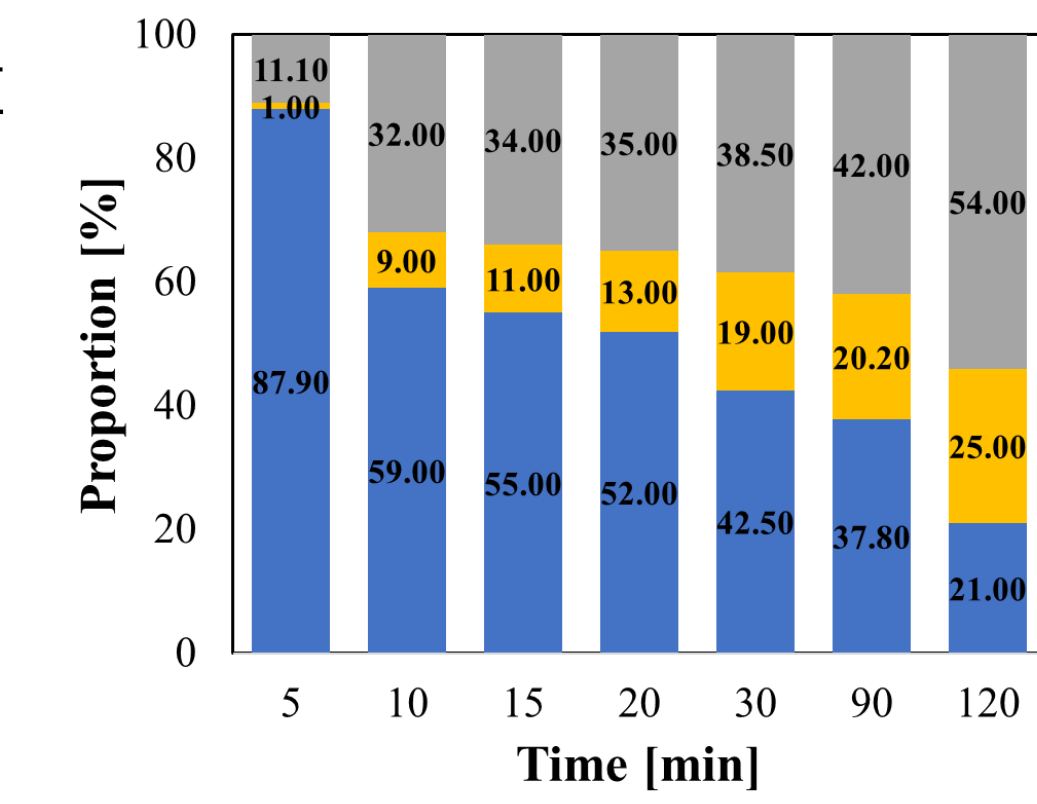
Se K-edge XANES解析



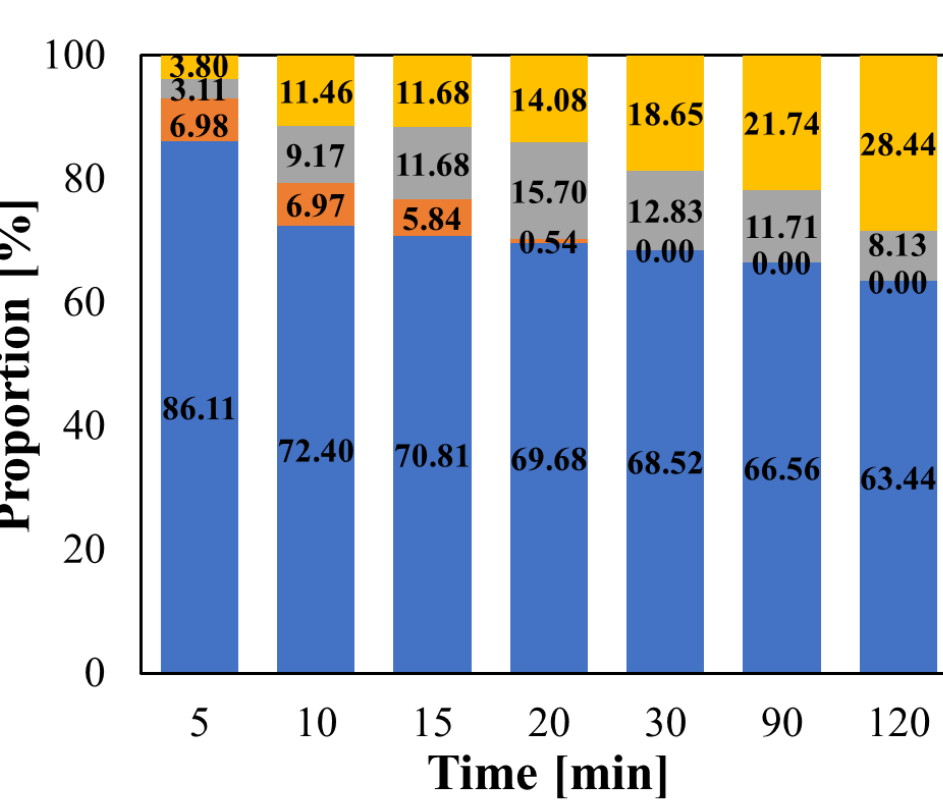
- XAFS分析より、グリーンラストは反応が進むにつれて酸化されマグネタイトやゲーサイトに変質することを確認
- XAFS分析より、6価セレンは反応が進むにつれて4価・0価に還元され、30分以降は6価セレンの割合は0%であることを確認

- グリーンラストとセレンが酸化還元反応していると考えられる

残渣中の各鉱物の割合



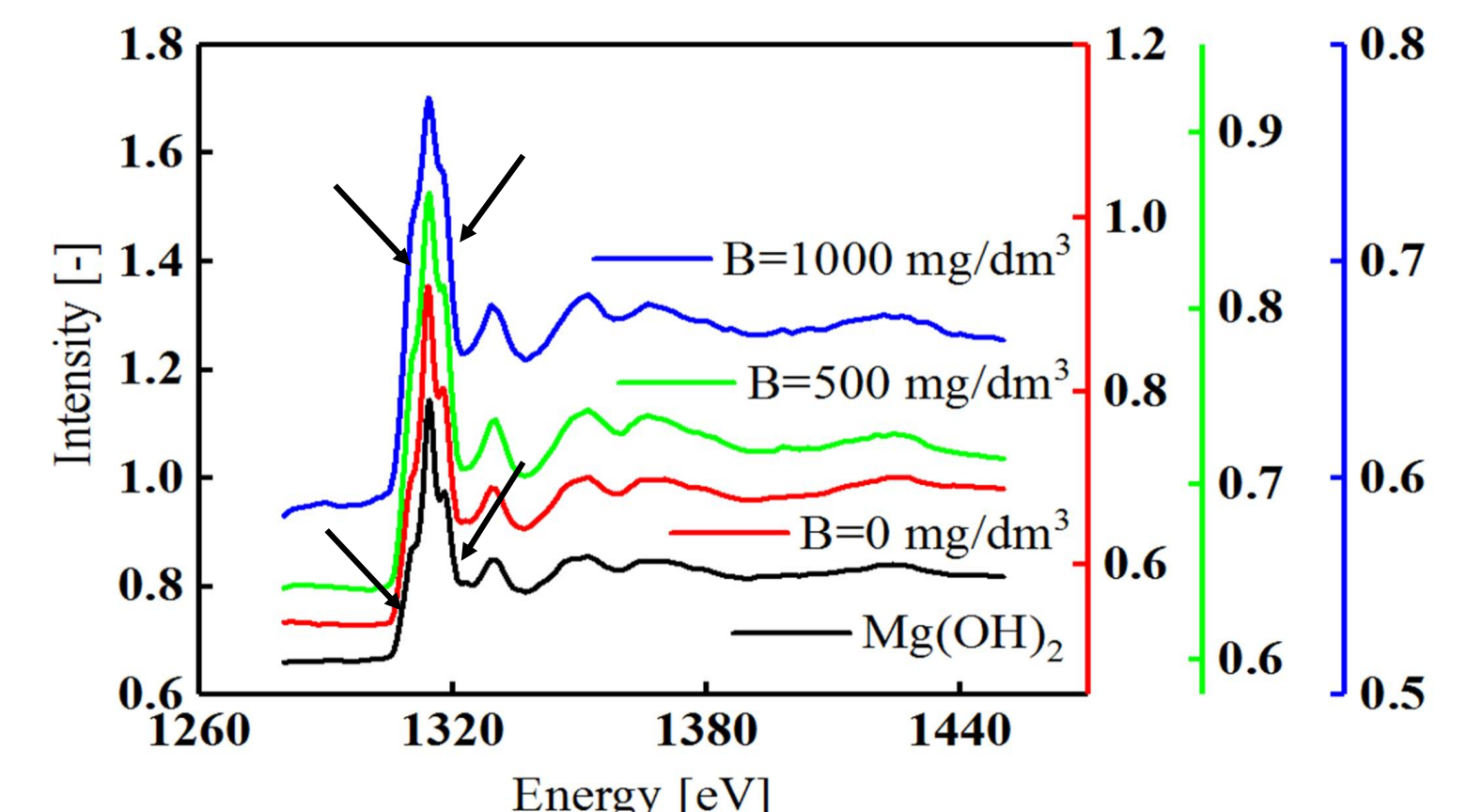
残渣中のセレンの価数



■ 水酸化マグネシウムによるホウ素除去 (pH 7)

- 全てのサンプルのスペクトルから1316 eV付近に最も大きなピークが観察され、その両サイドに2つの小さなピークがあり、初期ホウ素濃度が上昇するにつれ、1316eV付近の両再度のピークがブロードに変化することを確認

➡ マグネシウム原子とその周りの酸素原子が形成する八面体構造がゆがんでいることを示している
ホウ素を取り込むことでマグネシウム周りの構造自体は変化しないが、水酸化マグネシウムの構造に歪みを生じさせていることを確認



結言

- pH 9におけるグリーンラストによるSe(VI)除去機構：グリーンラストへの吸着・グリーンラスト酸化に伴うSe(VI)還元による金属セレン生成
- pH 7における水酸化マグネシウムによるホウ素除去機構：水酸化マグネシウムへの吸着・水酸化マグネシウムの層間への取り込み