



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、松岡 光昭¹、劉 暢之¹、内田 丈博¹、帆保 駿吾¹、川上 智²
1 早稲田大学 理工学術院 創造理工学研究科
2 DOWA エコシステム株式会社 環境ソリューション室

1. 測定実施日

2016 年 10 月 5 日 14 時 30 分 – 22 時 30 分 (2 シフト) 、 BL5S1
2016 年 11 月 4 日 14 時 30 分 – 22 時 30 分 (2 シフト) 、 BL5S1
2016 年 12 月 16 日 10 時 00 分 – 18 時 00 分 (2 シフト) 、 BL6N1

2. 概要

本研究では、廃水処理により得られた沈殿物に対して XANES および EXAFS 法を適用することによって、処理機構の解明および効率的な処理プロセスの提案を行うことを目的としている。本申請では、模擬廃水(比較的雑多な共存イオンを含まない廃水)に対して水酸化物共沈法により廃水処理した沈殿物中の Mn、As、Cr または Si などの形態を XANES および EXAFS 法により把握した。

3. 背景と研究目的

我が国の鉱山ではかつて多種多様な硫化鉱物を採掘していたが、操業を停止した後もこれらが地下水や空気中の酸素と反応することによって硫酸酸性の坑廃水が発生し、現在も継続的な処理が求められている休廃止鉱山が約 80 ヶ所存在する。このような酸性坑廃水は年間で約 70 百万 m³ 程度発生し、その処理には年間約 37 億円ほどの費用が発生している¹⁾。一般に酸性坑廃水は消石灰(Ca(OH)₂)や炭酸カルシウム(CaCO₃)などを添加する中和処理により処理されている。この方法により、有害元素を水酸化第二鉄などの重金属を吸着する能力を有する水酸化物へ吸着させる。または有害元素自身の水酸化物を生成させることによって除去している。この方法は比較的簡単に溶液中から有害元素を除去できる一方で、特に吸着挙動に関しては、生成する水酸化物の種類と表面特性、さらには共存イオンの種類と濃度によって大きな影響を受けることから、詳細な重金属除去特性が把握されておらず、結果として安全のために薬剤

添加量が過剰となり、引いては大量の汚泥発生を引き起こしている場合も見受けられる。そこで本研究では、各種水酸化物界面における各種有害元素の捕捉機構に関して、XANES 及び EXAFS 分析を用いて解明を試みた。本報告ではその中から、以下の2項目について報告する。

- ・水酸化第二鉄による亜ヒ酸(As(III))除去機構の解明
- ・水酸化マグネシウムによる Si(ケイ酸イオン)の除去機構の解明

4. 実験内容

4.1. 水酸化第二鉄による亜ヒ酸(As(III))除去機構の解明

過去の検討より既知である除去に対する最適 pH 7 において得られた処理殿物に対して、それぞれ K 端における XANES 解析を行った。As(III)に対しては、その処理特性に最も影響を及ぼすことが知られている水酸化第二鉄との共存モル比を 0.125 ~ 10 に変化させ、除去機構の変化を As と Fe の両方の K 端から解析した。試料は全て凍結乾燥後、BN と混合した後にペレット成形したものをを用いた。また測定は全て透過法にて行った。

4.2. 水酸化マグネシウムによる Si(ケイ酸イオン)の除去機構の解明

Si 含有廃水に対してマグネシウム塩を溶解させ、pH 11.5 にし、共沈法によって得られた殿物に対して、Si-K 端における XANES 解析を行った。事前の X 線回折(XRD)による測定によって、Si/Mg モル比が 0.125 ~ 8 の間で除去機構が変化していると考えられたため、それらを Si-K 端から解析した。試料は全て凍結乾燥させたものをそのまま用いた。また測定は全て蛍光法にて行った。

5. 結果および考察

5.1. 水酸化第二鉄による亜ヒ酸(As(III))除去機構の解明

As(III)の処理殿物に対して分析を行った結果を以下の Fig.1 に示す。As K 端における XANES 解析(左図)では、As(III)の価数は基本的に変化しておらず、ほとんどが As(III)のまま処理されていることが確認された。一方、Fe K 端における EXAFS 解析(右図)では、As/Fe モル比が大きくなるにしたがって水酸化第二鉄の変質が見られ、構造が変化していることが確認された。EXAFS フィッティング結果より、As(III)はその除去によって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ことが推察された。

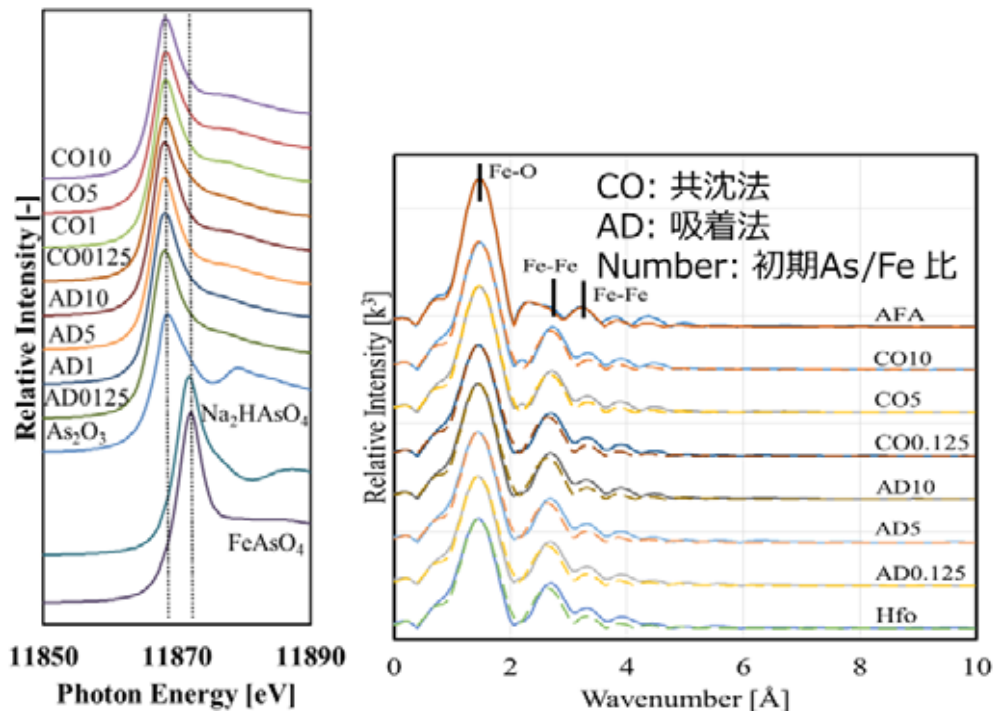


Fig.1 As(III)沈殿に対する XANES 及び EXAFS 解析
 (左図 As に対する XANES 解析、右図 Fe に対する EXAFS 解析)

5.2. 水酸化マグネシウムによる Si(ケイ酸イオン)の除去機構の解明

Si 含有廃水に対してマグネシウム塩を溶解させ、pH 11.5 にし、共沈法によって得られた廃水殿物に対して、Si-K 端における XANES 解析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。全ての殿物において、1848 eV 付近にピークが観察され、Si/Mg モル比が小さい場合(0.125)において 1846 eV 付近にピークが観察された。これにより、Si/Mg モル比が小さい場合と大きい場合では、Si がマグネシウムによって除去される際の形態が違うことが分かった。特に、1848 eV 付近のピークは、Si/Mg モル比が大きくなるにつれて、参照試料である $Mg_2Si_3O_8 \cdot 5H_2O$ のピーク位置に一致する傾向がみられる。このピークのずれに関しては、Yokoyama, T. et al. (2013)²⁾によると、Si に対する酸素の配位数が 4 配位から 6 配位に変化することによるものだと考察されている。これに関しては EXAFS などによる詳細な考察が必要であるが、XANES のピーク位置の違いが、Si に対する酸素の配位数に大きく影響することが示唆された。これにより、今回の除去実験において、Si/Mg モル比が変化すると除去後の Si の配位数が変化することが示唆された。

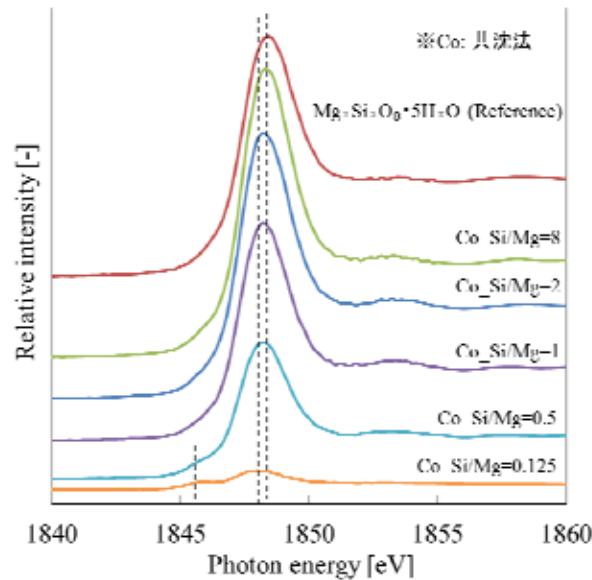


Fig.2 ケイ素を含むマグネシウム殿物の XANES 解析結果

6. 今後の課題

水酸化第二鉄による As(III)除去に関しては除去機構が明らかになり、共沈法においてもたらされる高効率な除去の発現理由が解明されたため、今後はこのような除去機構が多種多様な水酸化鉄群にも発現するかどうかを横断的に調べると共に、このような高効率な除去を発現させるためのプロセス設計最適化につなげることができる。一方、水酸化マグネシウムを用いた Si(ケイ酸イオン)の除去機構に関しては、XANES 解析によって Si に対する O の配位数が異なることが示されたため、今後の EXAFS 解析によって、殿物内の Si の配位数を詳細に考察することで更なる詳細な除去機構の解明につなげたいと考えている。

7. 参考文献

- 1) Ueda, H. and Masuda, N. (2005). An Analysis on Mine Drainage Treatment Cost and the Technical Development to Prevent Mine Pollution. *Shigen-to-Sozai*, 121, 323-329.
- 2) Yokoyama, T., Numako, C., Kurisaki, T. and Wakita, H. (2013). Measurement of XANES spectra of 6 and 4 coordinate Silicon compounds and their DV-X α electronic state calculation. Photon Factory Activity Report, 2012 #30 (2013) B.