



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³、余 哲邦³

1 早稲田大学 創造理工学研究科、2 三菱マテリアル 中央研究所、3 早稲田大学 創造理工学部

キーワード： グリーンラスト、酸化マグネシウム、セレン、ホウ素

1. 測定実施日

2017年6月27日 BL1N2、BL5S1 (4シフト)

2017年7月20日 BL1N2 (2シフト)

2017年8月1日 BL5S1 (2シフト)

2. 概要

水酸化第二鉄等の一般的な水酸化物では効率の高い除去が困難である六価セレンに対して、その効果が期待されているグリーンラストを用いた際の除去機構を XAFS 分析により検討した。また、同様に除去が困難であるホウ素に対して、酸化マグネシウムを用いた除去機構を XAFS 分析により検討した。

3. 背景と研究目的

層状鉱物は、層間に廃水中の無機有害元素を選択的に取りこむ特徴を有し、単体の水酸化物とは異なる収着特性を有することから、鉱山廃水や工業廃水中からの高効率な吸着材としてその活用が期待されている。例えば Fe(II)と Fe(III)から成るグリーンラストは、収着作用だけでなく還元作用も有することが期待され、水酸化第二鉄等の水酸化物では効率の高い除去が困難である六価クロムや六価セレン

(Se(VI)) に対して有望な吸着剤であるほか、除去後の有害元素に対する還元による不溶化効果も期待されている。また、水酸化マグネシウムも層状の構造を有し、その層間にホウ素 (B) などの有害元素を取り込む特徴を有することが知られている。そこで、XAFS 法によりこれら種々の無機有害元素の除去や還元、固定化機構を検討した。

4. 実験内容

4.1 グリーンラストによる Se(VI)の除去機構の検討

Se(VI)含有廃水に対してグリーンラストを添加し、反応時間を 2 時間、pH8.0 または pH9.0 の条件下で行った除去実験後に得られた殿物に対し、Se-K 端における XANES 分析を実施した。殿物の酸化による形態変化を防ぐため、乾燥、BN との混合、ペレット成形は全てグローブボックス内にて無酸素状態で行った。また、測定は全ての試料に対し透過法にて行った。

4.2 酸化マグネシウムによる B の除去機構の検討

B 含有廃水に対して酸化マグネシウムを添加し、反応時間を 1 時間、pH 7 の条件下で行った除去実験後に得られた殿物に対し、Mg-K 端における XANES 解析を行った。このとき、B/Mg モル比が 0.125 ~ 0.5 となるように酸化マグネシウム添加量を変化させた。試料は全て凍結乾燥させたものを用いた。試料台の上に貼ったカーボンテープの上に In シートを貼り、その In シートに傷をつけ、その傷の隙間に試料を埋め込んだ。また測定は全ての試料に対し、電子収量法で行った。

5. 結果および考察

5.1 グリーンラストによる Se(VI)の除去機構の検討

Se(VI)含有廃水に対するグリーンラスト吸着法による除去実験後に得られた殿物に対して、Se-K 端における XANES 分析を行った結果と Fe-K 端における XANES 分析を行った結果 Fig.1 に示す。また、算出した殿物中の Se の価数ごとの存在割合と、Fe の酸化物の存在割合を Table.1 に示す。参照試料として Se(0)と、Se(IV)である Na_2SeO_3 、Se(VI)である Na_2SeO_4 を測定した。分析結果より、両 pH において、殿物中に含まれるセレンは 0 価と 4 価が共存していることが確認され、グリーンラストによるセレンの還元が行われていることが確認された。このときの Fe は、両 pH において XANES 解析より一部がゲーサイト(FeOOH)に酸化していることが確認された。また pH が高いほど Se(0)の割合が高く、ゲーサイトへの変化割合も高い結果が得られたことから、pH8.0 よりも 9.0 の方が、グリーンラストによる Se(VI)還元能力は高いことが確認された。しかし、XANES 解析では共に Fe の酸化形態であるゲーサイトとマグネタイト(Fe_3O_4)の波形がほぼ同様であるため、両者の識別が困難であった。今後は EXAFS 領域におけるこれらの構造変化のより詳細な検討が課題である。

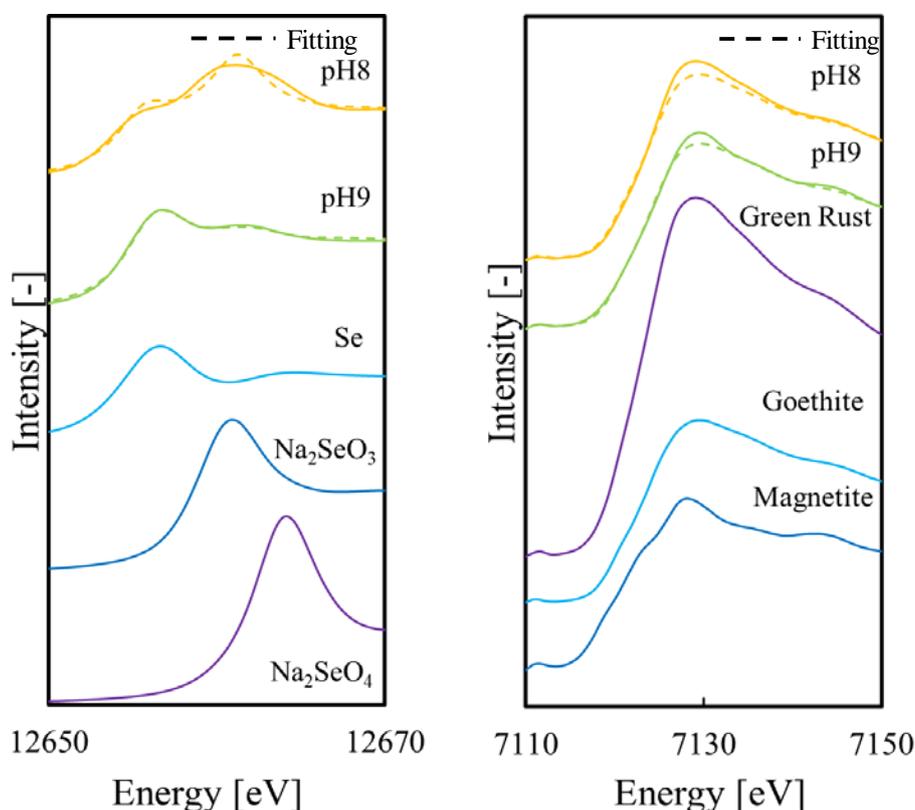


Fig.1 グリーンラストによる Se(VI)除去後の殿物の XANES 解析結果
(左 : Se-K 端、 右 : Fe-K 端)

Table.1 殿物中に含まれる Se の価数ごと、および Fe 酸化物の存在割合 [%]

	Se-K edge			Fe-K edge		
	Se(0)	Se(IV)	Se(VI)	Green Rust	Goethite	Magnetite
pH8.0	4.2	44.3	51.5	71.6	28.4	0.0
pH9.0	38.1	50.8	11.1	51.6	48.4	0.0

5.2. 酸化マグネシウムによる B 除去機構の検討

B 含有廃水に対する酸化マグネシウム吸着法による除去実験後に得られた殿物に対して、Mg-K 端における XANES 解析を行った結果を Fig. 2 に示す。Fig.2 中の濃度は、ホウ素の初期濃度を示している。標準試料として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を測定した。全ての殿物において、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確認された。ホウ素の初期濃度が上がるにつれ、この 1316 eV のピークの両サイドのピーク強度がブロードになっていることが確認された。この結果は、既往の研究(Yoshida et al., 1995)によると、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歪んでいることを示唆している。つまり、殿物中の Mg 原子の周りの構造自体は大きく変化していないが、ホウ素を取り込むことにより、その構造に歪みを生じさせている。また、X 線粉末回折結果より、ホウ素が水酸化マグネシウムの層状構造の間に取り込まれていることが示唆されている。これらの結果より、ホウ素は、Mg と O を介して共有結合するなどの Mg 原子周りの環境を大きく変化させることはしておらず、水酸化マグネシウムの層状構造の間に取り込まれ、その構造を歪ませていることが示唆された。初期ホウ素濃度をより高くすることで、水酸化マグネシウムの構造に歪みを与える以上の影響が出るのかなどを今後より詳細に検討する。

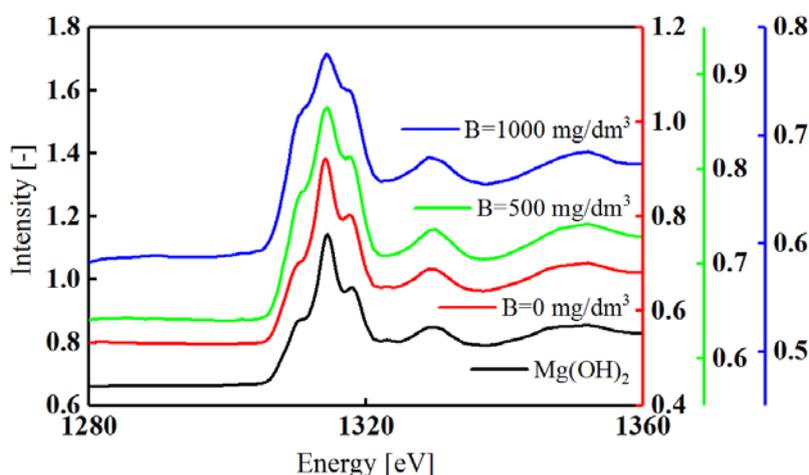


Fig.2 酸化マグネシウムによるホウ素除去後の殿物の XANES 解析結果

6. まとめと今後の課題

グリーンラストを用いた $\text{Se}(\text{VI})$ 除去では、セレンが $\text{Se}(\text{IV})$ や $\text{Se}(0)$ まで還元されており、pH が高いほど還元傾向が強いことが確認された。その際グリーンラストは主にゲーサイト (FeOOH) へ酸化していることが示唆されたが、マグネタイト (Fe_3O_4) の共存の可能性も高いことから、今後はこれらの構造変化を EXAFS 分析にて詳細に検討したいと考えている。

酸化マグネシウムによる B 除去機構では、XANES 解析より、ホウ素除去後の水酸化マグネシウムの構造は大きく変化しないものの、ホウ素を取り込むことでその構造に歪みを生じることが示唆された。X 線粉末回折結果と合わせると、ホウ素が生成する水酸化マグネシウムの層間に取り込まれ、その構造を歪ませていることが示唆された。初期ホウ素濃度をより高くすることで、水酸化マグネシウムの構造に歪みを与える以上の影響が出るのかなどを今後より詳細に検討したいと考えている。また、今回は Mg 原子に注目したが、より詳細な機構解明のため B 原子側からの分析も検討したいと考えている。

5. 参考文献

1. Yoshida, T., Tanaka, T., Yoshida, H., Funabiki, T., Yoshida, S., & Murata, T. (1995). Study of Dehydration of Magnesium Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10890–10896. <https://doi.org/10.1021/j100027a033>.