

課題番号：1210104P

B L 番号：BL15

(様式第 5 号)

実施課題名 水酸化第二鉄による希薄ヒ素共沈除去汚泥の As および Fe の EXAFS
English As and Fe EXAFS of dilute As(V) co-precipitates by ferrihydrite

著者・共著者 氏名 早稲田大学 理工学術院 所 千晴
English Faculty of Science and Engineering, Waseda university, Chiharu Tokoro

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

水酸化第二鉄への As(V)の共沈機構を解明するため、模擬廃水処理実験において生成した各種沈殿の XAFS 分析を実施した。XANES 解析により、As(V)は水酸化第二鉄に対して表面錯体形成と $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の表面沈殿生成によって収着していることが示された。また EXAFS 解析により、初期 As/Fe 比の増大と共に沈殿の構造が水酸化第二鉄から $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の表面沈殿物へと変化していくことが定量的に示された。

(English)

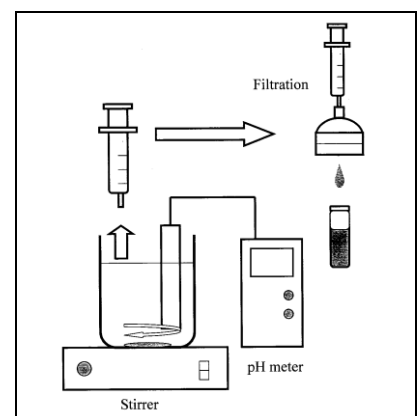
XAFS analysis of As(V) coprecipitated ferrihydrite were achieved to investigate sorption mechanisms in hydroxide coprecipitation treatment. XANES analysis suggested that As(V) was sorbed by both surface complexation and surface precipitation of $\text{FeAsO}_4(\text{s})$. EXAFS analysis quantitatively indicated the construction of ferrihydrite changed into that of $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ with increasing initial As/Fe molar ratio.

2. 背景と目的

水酸化物共沈法は有害元素を含む廃水に対して一般に広く用いられている処理方法であるが、As(V)処理など一部の処理においてその機構は不明瞭であり、定量モデルの構築も進んでいない。よって本研究においては水酸化第二鉄への As(V)の共沈機構の解明およびそのモデル化を目的とした。本研究では模擬廃水処理実験において生成した沈殿物の XAFS 分析を実施することで、除去機構の解明、定量的な裏付けを与えることを試みた。また沈殿物の解析により各種構造物の含有割合についても解析を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

まずPMP製1000 mLメスフラスコに $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ で所定濃度となるAs(V)溶液を作製した。同様に100 mLメスフラスコに $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ で 1000 mg dm^{-3} となるFe(III)溶液を作製した。続いてPMP製100 mLメスフラスコに設定した濃度となるように作製したAs(V)溶液から溶液を分取し、次にイオン強度が 0.05 mol dm^{-3} でpHとなるような分量の 1 mol dm^{-3} の硝酸(HNO_3)と水酸化カリウム(KOH)溶液を加えた。その後ある程度まで純水を加え、希釈した後、最後に設定したFe(III)濃度となるようにFe(III)溶液を加え、純水で標線まで定容した。この溶液をビーカーに移した後、マグネチックスターラーで攪拌を行いながら、実際にpH複合電極とpH計を用いてpHの実測を行なった。多くの場合において設定pHと実際のpHは完全に一致していないので、 1 mol dm^{-3} の硝酸(HNO_3)と水酸化カリウム(KOH)溶液、もしくはこれらを適度に希釈した希 HNO_3 溶液と希KOH溶液を適宜滴下することで所定のpHへと調整した。pHが所定の値となり、ある程度安定した後さらに1時間攪拌を続けた。た

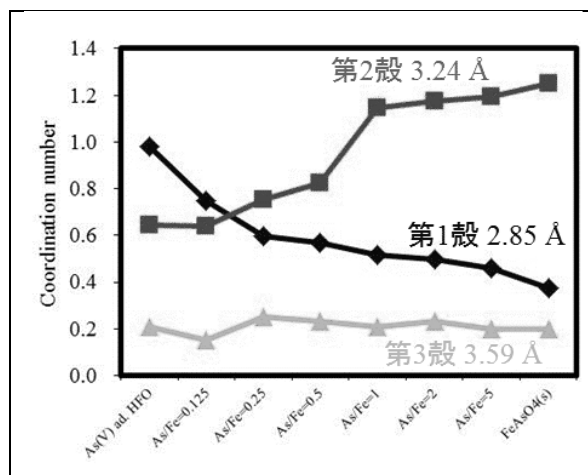


だし1時間ほど攪拌させるとおおよそpHがやや上昇する傾向が認められるため、このような場合においては予め若干pHを低めに調整した。1時間攪拌した後に、孔径0.1 μ mのメンブレンフィルター (ADVANTEC Co.) で濾過を実施し、沈殿を分離した。分離後は表面の洗浄などは行わず、そのまま濾紙ごと24時間、 -45°C 、約10Paの下で真空凍結乾燥させ、その後、メノウ乳鉢で適当に粉碎し、測定試料を得た。測定試料はさらに窒化ホウ素(BN)を用いて錠剤整形した後にXAFS分析に供した。

4. 実験結果と考察

As吸収端における解析を実施した結果、初期As/Fe比の増加と共にXANESスペクトルの11.88 keV付近に小さなピークが出現し、低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の波形に近づいていくことが確認され、表面沈殿物質として低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ が生成していることが示唆された。さらに各種試料を水酸化第二鉄と低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の複合物であると仮定し、さらにXANESスペクトルについても水酸化第二鉄と低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の重ね合わせと仮定してフィッティングによる解析を実施した。その結果、初期モル比が上昇するに従って低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の含有率、すなわち表面沈殿生成率が上昇していくことが定量的に確認された。

As吸収端におけるEXAFS解析を実施した結果、初期As/Fe比の増加と共にEXAFS振動関数が徐々に変化していき、As(V)が吸着した水酸化第二鉄から低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の波形へと近づいていくことが確認された。さらに動径構造関数において、文献よりAs-Fe第1殻を2.85 Å、第2殻を3.24 Å、第3殻を3.59 Åとしてフィッティングを実施し、各条件における各結合の配位数を算出した。その結果、各結合の配位数はAs/Feの上昇とともに変化し、沈殿の構造が低結晶性 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ のそれへと近づいていくことが定量的に明らかとなった。



5. 今後の課題

As吸収端におけるXAFS測定に加え、Fe吸収端におけるXAFS測定を実施し、さらなる定量的な裏付けを得ることが今後の課題である。

6. 参考文献

- 1) G. A. Waychunas, M. J. Apter and G. E. Brown Jr.: Phys. Chem. Minerals, 13 (1986), 31–47.
- 2) G. A. Waychunas, C. C. Fuller, B. A. Rea and J. A. Davis: Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (1996), 1765–1781.
- 3) G. A. Waychunas, B. A. Rea, C. C. Fuller and J. A. Davis: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57 (1995), 2251–2269.
- 4) T. Ota: X-sen Kyushu Bunkouhou - XAFS to Sono Ouyou -, (IPC, Tokyo, 2002), pp. 1–81.
- 5) Y. Udagawa: X-sen Kyushu Bisai Kouzou - XAFS no Sokutei to Kaiseki -, (Gakkaishuppan Center, Tokyo, 2002), pp. 29.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) S. Izawa, C. Tokoro, Y. Oda, D. Haraguchi and S. Owada, “XAFS investigation for sorption mechanism in As(V) coprecipitation with ferrihydrite”, The 22nd V. M. Goldschmidt Conference, (2012年6月24日–29日).
- 2) 井澤彩, 原口大輔, 所千晴, 大和田秀二, “XAFSとゼータ電位測定による水酸化第二鉄を用いたAs(V)共沈処理のメカニズム”, 化学工学会第77年会, (2012年3月15日–17日), 661.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

水酸化第二鉄共沈法, As(V), XAFS

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年3月)