

XAFS による As(V)共沈を用いた廃水処理における 水酸化第二鉄構造の変化の把握

XAFS investigation for structure change of ferrihydrite during As(V) co-precipitation treatment in wastewater

所千晴^{1*}、井澤彩¹、渋谷駿太¹、小田祐史¹、沼子千弥²

¹早稲田大学大学院創造理工学研究科、〒169-8555 新宿区大久保 3-4-1

²千葉大学大学院理学系研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

1 はじめに

鉱山からの酸性坑廃水のように、廃水量が比較的多く、排水基準をわずかに上回るような希薄なヒ素が含有されている場合には、水酸化第二鉄による共沈法を用いた処理法が広く行われている。しかし、水酸化第二鉄は一般に固液分離性が悪く、処理後に As(V)を含有した汚泥が大量に出ることから、その最終処分先の確保に問題を有している。

この汚泥量を減容化するためには、処理における薬剤添加量や pH 等のプロセス条件を最適化することが必要である。我々がかねてより、水酸化第二鉄による As(V)共沈の機構解明による処理法の最適化に取り組んでいる。これまでに収着等温線の作成や、ゼータ電位測定、XRD 分析等により、共沈機構は 2 次元的な As(V)の取り込み機構である表面錯体形成と、3 次元的な As(V)の取り込み機構である表面沈殿形成の 2 種類に大別できることを確認している[1]。それらの割合は初期 As/Fe 比によって決定され、As/Fe=0.3 を境目として、それより比が大きい場合には表面沈殿が共沈機構として優勢になることがわかってきている。

本報では、その機構の詳細を、Fe K 端における EXAFS 解析によって検討した結果を報告する。

2 実験

As(V)源には $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、Fe(III)源には $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ用いた。As 濃度は $0.022 \sim 0.90 \text{ mmol/dm}^3$ 、Fe(III)濃度は $0.042 \sim 4.95 \text{ mmol/dm}^3$ の範囲で、初期 As/Fe モル比 0.13~11 になるように適宜濃度を調整した。本研究では、共沈実験と吸着実験とを厳密に区別している。共沈実験では、ビーカー内に As(V)および Fe(III)溶液を共存させ、KOH によって pH を上昇させることによって水酸化第二鉄を As(V)曝露下で沈殿させた。一方、吸着実験では、水酸化第二鉄の沈殿と As(V)の吸着を別々に生じさせた。すなわち、2 個のビーカーに対して、それぞれ As(V)溶液と Fe(III)溶液を別々に用意し、それぞれの溶液を pH5 または 7 に調整して水酸化第二鉄を沈殿させてから、両者を合わせて 1 つの溶液とした。

固液分離に際しては、微粒の水酸化第二鉄粒子も分離するために 3 kDa のメンブランフィルターを用いた。濾液の残留 As(V)濃度は ICP 発光分光分析装置によって分析した。濾紙上の沈殿物については、約 -45°C 、約 10 Pa で約 24 時間、凍結乾燥器で凍結乾燥させた。これを BN 粉末と混合し、錠剤成形機を用いて錠剤を作成して、XAFS 分析に供した。

その他の詳細な実験方法は文献[1、2]を参照されたい。

3 結果および考察

共沈処理で得られた沈殿の Fe K 端 EXAFS 信号を図 1 に、これをフーリエ変換し、同径構造関数にしたものを図 2 に示す。それぞれのスペクトルは pH5、Fe(III)濃度 10 mg dm^{-3} 、As/Fe=0、0.125、0.25、0.5、1、2、5 の条件下において生成した沈殿と、非晶質ヒ酸鉄の沈殿のものである。

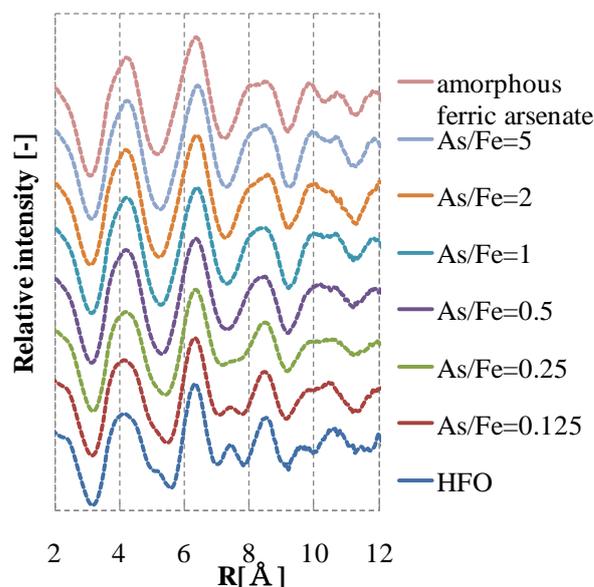


図 1 水酸化第二鉄による As(V)共沈物、水酸化第二鉄、非晶質ヒ酸鉄の Fe K 端における EXAFS

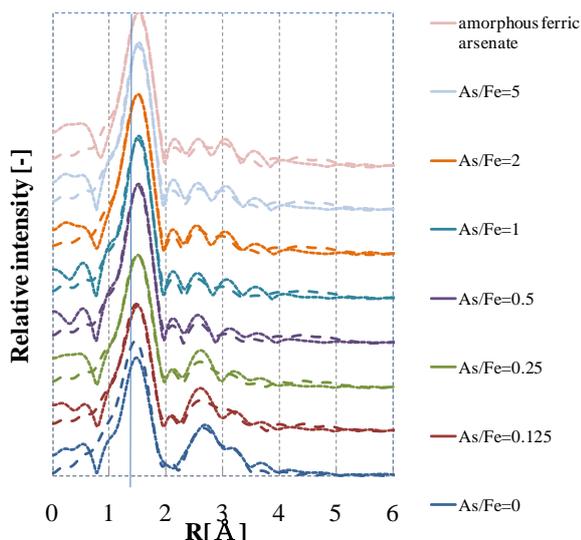


図 2 水酸化第二鉄による As(V)共沈物、水酸化第二鉄、非晶質ヒ酸鉄の Fe K 端における RDF

図 2 において、Fe-O のピークの次に見られる小さなピークは、水酸化第二鉄では認められず、As(V) 共沈物および非晶質ヒ酸鉄のみに認められる。このピークは、As(V)の水酸化第二鉄への表面錯体形成によるピークであると予想される。As(V)の水酸化第二鉄への表面錯体構造には、単核単座錯体 (Fe-Fe=2.8 Å)、二核二座錯体 (Fe-Fe=2.8 Å)、単核二座錯体 (Fe-Fe=2.5 Å) があり、ピークの位置はこれらの錯体における Fe-Fe 間距離に一致している。

水酸化第二鉄に見られる 3.0 Å 付近の大きなピークは、edge sharing linkage 構造に相当するが、このピークは、As(V)共沈物および非晶質ヒ酸鉄では、より近距離側にピークがシフトしている。このことから、As(V)はまず水酸化第二鉄の中の edge sharing linkage 構造の Fe へ取り込まれ、水酸化第二鉄のこの構造が崩れるものと考えられる。この構造の変化は、共沈構造が表面錯体かあるいは表面沈殿か、の区別による影響は見られない。

一方、このピークの更に外側に位置する 3.4-3.7 Å のピークは、水酸化第二鉄中の double-corner sharing linkage 構造に相当するが、このピークは、As/Fe ≤ 0.25 ではシフトが見られないが、As/Fe ≥ 0.5 では、より近距離側へのシフトが見られる。この As/Fe ≥ 0.5 の領域は、他の実験結果より、表面錯体ではなく表面沈殿が優勢であると予想されることから、このピークシフトは表面沈殿に特有の現象であると予測される。すなわち、As/Fe が大きい場合には、As(V)は double-corner sharing linkage 構造中の Fe へ取り込まれ、その構造は表面沈殿構造、すなわち非晶質ヒ酸鉄へと変化すると考えられる。

4 まとめ

廃水中の希薄 As(V)の水酸化第二鉄による共沈処理を効率化すべく、種々の初期 As/Fe モル比に対して得られた共沈物中の構造を、Fe K 端における EXAFS 解析により詳細に明らかにした。As(V)が水酸化第二鉄中に取り込まれると、水酸化第二鉄には認められない Fe-Fe 間距離 2.8 Å 付近の小さいピークが認められ、これは単核単座錯体、二核二座錯体、単核二座錯体といった As(V)の表面錯体構造を示していると考えられた。一方、水酸化第二鉄中の Fe 構造としては、edge sharing linkage 構造に相当する Fe-Fe 間距離 3.0 Å 付近の比較的大きなピークと、double-corner sharing linkage 構造に相当する Fe-Fe 間距離 3.4-3.7 Å の小さなピークが認められたが、前者は、As(V)の取り込みによって近距離側へのシフトが認められた。したがって、希薄 As(V)は、まず edge sharing linkage 構造中の Fe へ取り込まれると考えられる。一方、後者は、As/Fe ≥ 0.5 でのみ近距離へのシフトが認められた。初期 As/Fe モル比が 0.5 以上の領域では、表面錯体よりもむしろ表面沈殿が優勢であることを、我々は既に別の実験より確認している。このことから、表面沈殿が形成されるような高い As/Fe の領域では、As(V)は double-corner sharing linkage 構造中の Fe へ取り込まれ、水酸化第二鉄の構造を徐々に表面沈殿、すなわち非晶質ヒ酸鉄へと変化させることがわかった。

参考文献

- [1] C. Tokoro *et al.*, Environ. Sci. Technol. **44** (2010) 638.
- [2] 所千晴ほか, Journal of MMIJ. **127**(2011) 127.

* tokoro@waseda.jp