

XAFS による水酸化物共沈法における廃水からの 希薄 As(V)除去機構解明

所千晴・古賀創・小田祐史(早稲田大学)

tokoro@waseda.jp

国内におけるヒ素の排水基準値は 0.1 mg/dm^3 であるが、その値をわずかに超過するような希薄ヒ素汚染水は、一般に、水酸化物共沈法により処理される。しかし、水酸化第二鉄へのヒ素の共沈機構は不明な点が多く、このことが廃水処理プロセスを最適化する際の妨げになっている。

本研究では、水酸化第二鉄および水酸化アルミニウムによる As(V)共沈物の As-K edge XAFS より、その As(V)収着機構の解明を試みた。本研究では、As(V)の収着と水酸化物生成が同時に進行する共沈法と、予め水酸化物を生成させた後に As(V)を吸着させる吸着法とを厳密に区別し、初期 As/Fe または As/Al モル比を 0.13-5 に変化させた共沈物および吸着物と、参照試料として非晶質ヒ酸鉄および非晶質ヒ酸アルミニウムを作成し、それぞれの As-K edge XAFS を測定した。

水酸化第二鉄による As(V)共沈では、As/Fe=0.13 で吸着物とほぼ同様の EXAFS パターンが得られ、カーブフィッティングの結果から corner-shearing 型の bidentate 錯体(As-Fe:3.26 Å)により As(V)が水酸化第二鉄に吸着していることが確認された。また、As/Fe モル比が増加するにつれて、水酸化第二鉄による As(V)共沈物の EXAFS パターンは徐々に非晶質ヒ酸鉄のパターンに類似し、カーブフィッティングの結果、As-Fe 結合間距離はほぼ同様であるものの、その配位数が約 1 から 3 へ増加することが確認された。したがって、水酸化第二鉄による As(V)共沈では、初期 As/Fe モル比が小さい場合には表面錯体を形成しているが、初期 As/Fe モル比が増加するにつれて、徐々に非晶質ヒ酸鉄様の沈殿を生成すると考えられる。本研究は熱力学的にはヒ酸鉄を生成し得ないほど希薄な As および Fe 溶液を対象としているが、初期 As/Fe モル比が大きい範囲で沈殿生成が認められたことは興味深い。k 空間において、水酸化第二鉄への As(V)吸着物と非晶質ヒ酸鉄を端成分としてフィッティングを行なったところ、As/Fe>0.5 で共沈物中の非晶質ヒ酸鉄の割合が 0.5 を超えることが確認されたが、この結果は、我々が別途行ったゼータ電位測定結果と一致していた。

また水酸化アルミニウムによる As(V)共沈においても、水酸化第二鉄の場合と同様に、初期 As/Al モル比が小さい場合には吸着法の場合と同様に表面錯体を形成しているが、初期 As/Al モル比が増加するにつれて、徐々に非晶質ヒ酸アルミニウム様の沈殿を生成することが確認された。