

As K-edge および Fe K-edge における XAFS 分析による水酸化第二鉄への As(V) 共沈機構の考察

Study of As(V) Sorption mechanism in ferrihydrite co-precipitation by XAFS analysis on As K-edge and Fe K-edge

早稲田大学 創造理工学研究科 地球・環境資源理工学専攻

古賀創*・小田裕史・野原雄介・所千晴

hajime-koga@asagi.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¹⁾、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、水酸化第二鉄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、水酸化第二鉄による As(V)共沈物の As-K edge XAFS および Fe-Kedge XAFS 測定より、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 モル比を 0.125-5 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を作成し、As-K edge XAFS および Fe-Kedge を測定した。

水酸化第二鉄による As(V)共沈では、As/Fe=0.125 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単核二座錯体 (As-Fe:2.9 Å) が主とそれより少ない単核単座錯体 (As-Fe:3.6 Å) として As(V)が水酸化第二鉄に吸着している事が確認された。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ていった。つまり、As/Fe モル比が増加するにつれて、単核単座錯体割合は一定であるものの、単核二座錯体割合が徐々に減少していき、非晶質ヒ酸鉄のパターンに見られる 3.3 Å 付近の As-Fe 間の配位数が徐々に大きくなるということが確認された。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た。

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ったところ、As/Fe > 0.4 で共沈物中の非晶質ヒ酸鉄の割合が 0.5 を超える事が確認されたが、この結果は我々が別途行った XRD 測定、ゼータ電位測定結果と傾向が一致していた。