

平成 22 年 4 月 12 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760569

研究課題名（和文） 酸性坑廃水処理への赤泥の適用に関する研究

研究課題名（英文） Removal of toxic ions in acid mine drainage using “Red Mud”

研究代表者

所 千晴（TOKORO, Chiharu）

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：90386615

研究成果の概要（和文）：赤泥の坑廃水処理への適用を目指し、赤泥の As(III/V)の吸着特性を実験的に検討した。廃水として、硝酸系と硫酸系の 2 種類を用意し、それぞれにおける As(III/V)吸着特性を相互比較することによって、赤泥による吸着特性の解明を試みた。また、赤泥中の Al 分を予め溶出させた脱 Al 赤泥を作成し、通常の赤泥との処理特性を比較することによって、赤泥が有害元素を取り込む機構を詳細に解明した。

研究成果の概要（英文）：Sorption mechanism of As(III/V) by Red Mud was experimentally investigated. Sorption behavior in H₂SO₄ system was different from compared with it in HNO₃ system. Al-free Red Mud, which prepared by dissolution of only Al contents from Red Mud, was also used to investigate sorption mechanism of As(III/V) in detail.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、地球・資源システム工学

キーワード：環境修復技術, 省資源技術, リサイクル技術, 環境負荷低減技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸性坑廃水処理の現状

休廃止鉱山からの坑廃水は重金属を含む廃水の代表的な例の一つである。坑廃水の現在の問題点として、中和沈殿処理工程で生成する賸物は固体濃度が低く、脱水性が悪いという点、一般の産業排水とは異なり操業停止後も引き続き流出する 경우가多く、廃水処理をいわば半永久的に継続して行わなければ

ならない点が挙げられるため、従来の処理法である中和沈殿法に代わる、または補完する新規な方法の確立が求められていた。

(2) 赤泥の再利用先への期待

バイヤー法によりボーキサイトからアルミナを生産する際に排出される高 pH の残渣である赤泥は、国内で年間約 160 万トンもの赤泥を排出しているが、その処理のほぼ全量

を海洋投棄に頼っている。赤泥の海洋投棄は地球の環境保全の立場から制限しようとする気運が高まり、多国間での条約の締結などがなされていることから、その処理対策が急務となっている。赤泥には鉄酸化物、アルミナ、シリカ、チタニアなど有用な物質が数多く含まれているため、それらの物質を有効に活用しようと数多くの研究が行なわれてきた。しかし赤泥の化学組成が一定でないことや、各成分の量がどれも中途半端で含水率も多いことなどから、大量処理が可能、かつ経済的で有用な利用法は未だ確立されていないのが現状であった。

(3) 赤泥による廃水処理の先行研究

海外では、赤泥を廃水中の有害金属の吸着剤として再利用する研究をなされている。As(V、ヒ素)や Cr(VI、クロム)等を吸着する特性が報告されていたが、赤泥への吸着のメカニズムや共存イオンの影響等の詳細は解明されておらず、化学組成が一定でない赤泥の吸着特性を一般化できていない状況であった。

2. 研究の目的

(1) 坑廃水処理への赤泥の適用

坑廃水処理に中和剤および吸着剤として赤泥を利用することで、廃棄物の新しい有効利用法の可能性を探った。坑廃水としては、国内で例の多い As 含有廃水を対象とし、赤泥による酸性項廃水の中和特性および As(III/V)吸着特性を詳細に検討した。

(2) 赤泥による As(III/V)吸着機構の解明

赤泥のような種々の鉱物相の混合体による As(III/V)吸着機構は、学術的には未解明な部分が多い。赤泥を 1 つのケーススタディとして、主として Fe 分と Al 分から成る吸着剤に、As(III/V)がどのような機構でどのように分配されるかを解明することも、本研究のうち 1 つの目的であった。

3. 研究の方法

(1) 赤泥試料の調整

赤泥は住友化学工業株式会社より提供を受けた。実験の再現性および安定性を考慮し、予め乾燥処理を施したものを試料として使用した。また、pH3 程度の溶液中で赤泥から Al 分のみを溶出させた脱 Al 赤泥を別途用意し、通常の赤泥との処理特性の違いを検討した。

(2) 模擬廃水の作成

模擬廃水として、硝酸系および硫酸系の 2 種類の初期 As 濃度 10 mg/dm^3 の溶液を用意した。

(3) 実験条件

反応時間

反応時間に関しては、As(III/V)除去特性を把握するための実験では、通常の処理時間と同様の 1 時間に固定したが、反応速度および除去機構を詳細に検討する実験では、最大で 2000 分の長時間反応試験を行なった。

pH 条件

pH に関しては、初期 pH を 1.8 に固定して中和および As(III/V)除去特性を把握する実験と、pH4.5 および 5.5 に終始固定しながら As(III/V)除去特性を把握する試験の 2 種類を行なった。

赤泥添加量

赤泥の添加量に関しては、0.5-8.0g/L の範囲で最適値を検討した。

(4) 実験方法

As 除去実験では、 200 cm^3 ビーカー内に、As は 10 mg/dm^3 、pH および赤泥添加濃度は所定値になるように溶液 100 cm^3 を作成し、マグネチックスターラにて一定時間攪拌した。懸濁液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルター (ADVANTEC) を用いてろ過し、ろ液中の As 濃度を ICP 発光分光分析装置 (SPS-400、IRIS-AP) および水素化物発生装置 (HYD-10) にて分析した。

中和実験では、 200 cm^3 ビーカー内に、As 濃度は 10 mg/dm^3 、pH1.8 の溶液 100 cm^3 を作成し、所定の添加濃度となる赤泥を加えた後、マグネチックスターラにて pH 上昇が定常に達するまで攪拌した。その後、As 除去実験と同様にろ液中の As イオン濃度を測定した。

(5) XAFS による吸着機構の解明

上記実験にて得られたろ過上残さを茨城県つくば市の KEK にて XAFS 解析した。

4. 研究成果

(1) As(III/V)除去に対する pH の影響

pH 範囲 3 ~ 11 において、As(III/V)の除去特性を検討した。As(V)は As(V)は pH5 で最も良好に除去されたが、As(III)は pH9 にて最も除去されたものの、pH7 ~ 9 では残留 As 濃度にほぼ差はなく、As(V)ほど顕著な pH 依存性は見られなかった。また、As(V)は赤泥を 2.0 g/dm^3 を添加すれば排水基準値 (0.1 mg/dm^3) を満たすことができたが、As(III)の場合は 100 mg/dm^3 を添加しても満たすことはできなかった。その原因として、As(V)は赤泥中の Fe および Al 分へ吸着するのに対して As(III)は赤泥中の Al 分への吸着が困難であることや、As(V)は赤泥中の Fe および Al 分に内圏錯体を生成すると考えられるが、As(III)は外圏錯体を生成するため、容易に脱着しやすいことなどが推察された。As(III)と As(V)の最大吸着容量を比較したと

ころ、As(V)は 435 $\mu\text{mol/g}$ に対し、As(III)は 82.0 $\mu\text{mol/g}$ と大きく差が出ていた。以上の結果より、赤泥による As(III)の除去結果は良好であるとは言い難く、赤泥にて As(III)処理を行なう際には、事前に As(V)への酸化が必要となると考えられた。一例として、As(V)は赤泥添加濃度 2.0g/dm³、As(III)は泥添加濃度 25g/dm³、反応時間 1h、イオン強度 0.05 に設定した場合のそれぞれの除去実験結果を図 1 に示す。

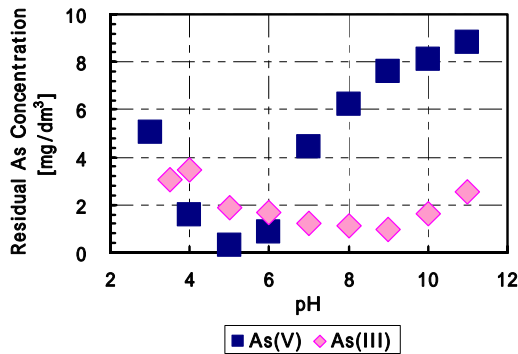


図 1 赤泥による As(III/V)除去の pH 依存性

赤泥による As(III/V)吸着能をさらに把握するために、それぞれの最適処理条件における吸着等温線を作成した。本実験では、As(V)は pH5、反応時間を 2h、As(III)は pH8、反応時間 1h、赤泥添加濃度は As の価数に関わらず 2.0g/dm³とした。図より、赤泥は As(V)に対して As(III)の約 5 倍の飽和吸着量を持っていることが明らかになり、一般的な吸着剤と同様、As を除去する際には、As(V)への酸化を行なってから処理することが必須であることが明らかになった。これらの結果より、As(V)の最大吸着量は 435 $\mu\text{mol/g}$ 、吸着強度は 0.59 dm³/ μmol が得られた。また、As(III)の最大吸着量は 82.0 $\mu\text{mol/g}$ 、吸着強度は 0.0023 dm³/ μmol が得られた。

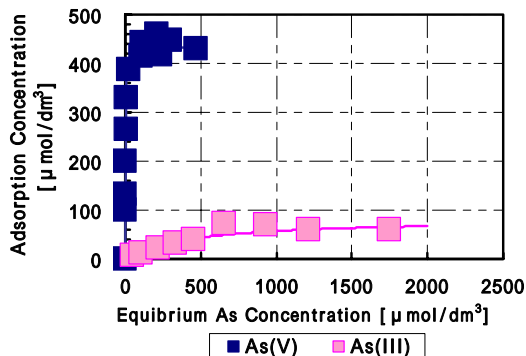


図 2 赤泥による As(III/V)吸着等温線

(2) 硝酸系と硫酸系の比較

図 3 および 4 に、中和実験より得られた H₂SO₄ 系、HNO₃ 系における時間と残留

As()濃度および溶出 Al 濃度の関係を示す。本実験では、初期 pH1.8、赤泥添加濃度を 4.0g/dm³としたところ、最終 pH は約 4.5 であった。このとき、HNO₃系では赤泥から Al 分が溶出し、その溶出と共に一旦赤泥に吸着した As(V)の再溶出が確認されたが、硫酸系では一旦 Al 分は溶出するものの、時間の経過と共に残存 Al 濃度は減少し、溶液中の As(V)も時間の経過と共に緩やかに減少することが確認された。このことから、HNO₃系と H₂SO₄系では赤泥による As(V)除去メカニズムが異なると推察された。

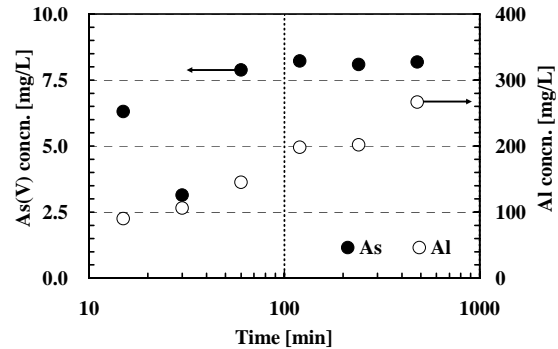


図 3 As と Al 濃度の時間変化 (HNO₃系)

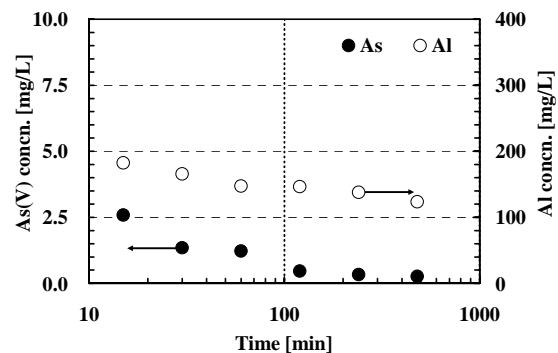


図 4 As と Al 濃度の時間変化 (H₂SO₄系)

図 5 は pH4.5 における残留 As(V)濃度の経時変化を示したものである。本実験では、通常の赤泥 (図中の "standard") に加え、予め酸性域において赤泥から Al 分を溶出させた脱 Al 赤泥 (図中 "deAl") を用いた比較実験も行った。脱 Al 赤泥では、As(V)は主に Fe 分に吸着すると考えられるが、その吸着速度は HNO₃系と H₂SO₄系ではほぼ同様であり、最終的には初期 As(V)濃度 10mg/dm³のうち、約 4mg/dm³が吸着除去された。したがって、通常の赤泥では、残りの 6mg/dm³の As(V)は Al 分に吸着除去されると予測された。一方、通常の赤泥を用いた場合には、HNO₃系では初期の As(V)吸着速度が速いものの、時間の経過と共に吸着した As(V)が再溶出する傾向が見られるのに対し、H₂SO₄系では初期の As(V)吸着速度は遅いものの、時間の経過

と共に徐々に残存 As(V)濃度は低下した。pH4.5において、通常の赤泥を用いた場合には Al 分が溶出するが、H₂SO₄系では As(V)吸着がその影響を受けないことがわかった。

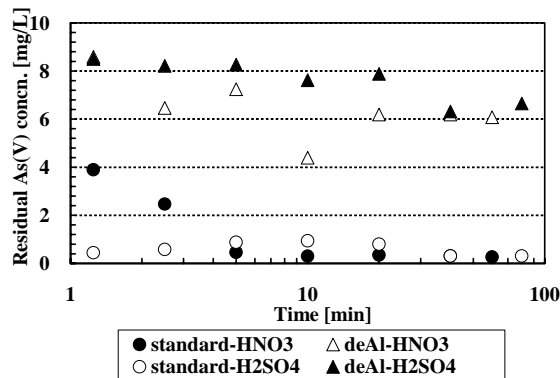


図5 脱 Al 赤泥との比較

図6に、H₂SO₄系における pH4.5 および 5.5 での残存 SO₄濃度の経時変化を示す。図より、溶液中の SO₄の一部が赤泥に取り込まれることによって減少する傾向が確認できた。H₂SO₄系における pH4.5 では、溶出した Al 分が再び減少する傾向も確認されていることから、Al や SO₄の赤泥への多層吸着や、Al₂(SO₄)₃のような沈殿が生じている可能性がある。また、H₂SO₄系では、それらの多層吸着サイトや沈殿上へ As(V)が再吸着することによって、As(V)除去が継続的に達成されている可能性が示唆された。

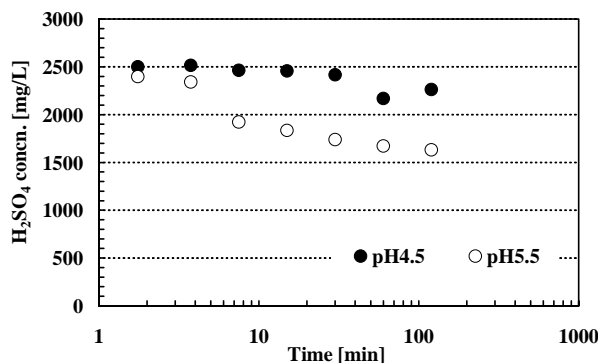


図6 硫酸濃度の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) C. TOKORO, Y. YATSUGI, H. KOGA and S. OWADA: "Sorption Mechanisms of Arsenate during Coprecipitation with Ferrihydrite in Aqueous Solution", Environmental Science & Technology, vol.44, no2, 2010, pp. 638-643

〔学会発表〕(計8件)

- (1) 平井美香・所千晴・中津川香世・大和田秀二: 「酸性坑廃水処理への適用を目的とした赤泥への As 吸着機構の解明」, 資源・素材春季大会, 2010年3月30日, 東京.
- (2) 原口大輔・小田裕史・所千晴: 「水酸化アルミニウムによる希薄 F(-) または As() 含有廃水の共沈処理の相互比較および除去メカニズムの類型化」, 資源・素材春季大会, 2010年3月30日, 東京.
- (3) 古賀創・原口大輔・所千晴: 「希薄 As() の水酸化第二鉄への共沈メカニズムに関する分光学的手法と界面工学的手法の比較」, 資源・素材春季大会, 2010年3月30日, 東京.
- (4) H. KOGA, C. TOKORO, Y. YATUGI and S. OWADA: "Experimental Investigation for Co-precipitation Mechanism of Dilute Arsenate With Ferric Salts in Aqueous Solution", Proceedings of The 10 th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2009), pp781-784, November 2009, JEJU.
- (5) 中津川香世・所千晴・大槻晶・大和田秀二: 「酸性坑廃水処理への適用を目的とした赤泥への As 吸着機構の解明」, 資源・素材学会春季大会, 2009年3月, 千葉
- (6) 原口大輔・所千晴・大和田秀二: 「水酸化鉄およびアルミニウムによる希薄ヒ素およびフッ素の共沈廃水処理における除去機構の解明」, 資源・素材 2008, Vol.CDE, pp.243-246, 2008年10月, 仙台.
- (7) C.Tokoro, Y.Yatsugi, A.Otsuki, S.Owada and H.Sasaki: "Co-precipitation phenomena in wastewater treatment of dilute toxic anions", Proceedings of XXIV Mineral Processing Congress, pp.3809-3814, 2008, September 24-28, Beijing.
- (8) C.Tokoro, Y.Yatsugi, D.Haraguchi, A.Otsuki, S.Owada and H.Sasaki: "Removal mechanism of dilute As(V) or F(I) in wastewater using Fe(III) or Al(III) hydroxides co-precipitation method", Interface Against Pollution 2008 pp.65, 2008, June 1-4, Kyoto.