

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24561002

研究課題名(和文) 鉱山排水から簡易合成したゲーサイトと超音波酸化を用いた酸性領域における砒素の除去

研究課題名(英文) Removal of arsenic from sulfuric acidic solution using ultrasound oxidation and goethite

研究代表者

大川 浩一 (Okawa, Hirokazu)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00375221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：硫酸酸性である松尾鉱山坑廃水を用いて、ゲーサイトを簡易合成し、それを用いて、坑廃水の砒素を酸性領域で除去することを検討した。坑廃水をオートクレーブで0.15MPa、121℃で2時間処理することでゲーサイトを得た。また、試薬を用いて松尾鉱山坑廃水を模擬した水溶液を調製し、それを用いてゲーサイトの生成条件を調べた。200kHzの超音波を、3価の砒素溶液(10ppm、pH2.2)に照射したところ、90%が5価に酸化した。ゲーサイトを坑廃水もしくは模擬水に添加し、その溶液に超音波を照射し、砒素を酸化させ、吸着させることを検討したところ、約95%の砒素が除去できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Goethite was successfully synthesized from the iron-containing sulfuric acid solution or acid mine drainage (AMD) of the Matsuo abandoned mine using an autoclave apparatus at 0.15 MPa and 121 °C for 2 h. At pH 2.2, ultrasound irradiation (200 kHz) for 60 min was employed to oxidize As(III) to As(V) in various atmospheres for an As(III) concentration of 10 ppm. The oxidation ratio of As(III) to As(V) is quite high (90%) at pH 2.2 in ambient atmosphere. The ratio is close to those obtained for Ar (95%) and O<sub>2</sub> (96%) atmospheres. This may be due to the high concentration of H<sup>+</sup> in the solution. Finally, the removal of As(III) using ultrasound irradiation and goethite simultaneously was investigated. The removal ratio reached 95% after 60 min of irradiation. The dependence of As removal ratio on irradiation time is similar to that of the As(III) oxidation ratio. Goethite is thus a promising material for As adsorption using ultrasound oxidation in acidic conditions and ambient atmosphere.

研究分野：資源生産環境学

キーワード：砒素 鉱山排水 超音波 ゲーサイト 酸化

### 1. 研究開始当初の背景

旧松尾鉱山の坑廃水は硫酸酸性 (pH2.2) であり、主に鉄、砒素、アルミニウムがイオンの状態で存在する。そのため、その溶液を河川に排出するには、中和のみならず、毒性の高い砒素を除去する必要がある。この坑廃水に含まれる砒素の価数は主に 3 であり、5 価の砒素より毒性が強いことが知られている。砒素の除去は、3 価の砒素を酸化させ、5 価にしたのちに、非晶質水酸化酸化鉄を用いた共沈法、活性炭を用いた吸着除去法や陰イオン交換樹脂を用いたイオン交換法などにより除去が可能である。しかしながら大量の殿物生成、適用濃度範囲および価格などの問題を有する。特に、閉山した鉱山からの坑廃水となると、正確な処理とともに安価であることが望まれる。現状は、中和処理により鉄を水酸化鉄として沈殿させ、それに砒素を吸着共沈させる方法をとっている。この方法で生成する殿物の量は多く、また利用価値がないため、貯泥ダムに保存されるだけである。ダムは 100 年分の殿物を貯蔵できるようになっているが、殿物量を削減すること、さらには砒素および鉄を価値ある資源として利用することができれば、松尾鉱山が資源の提供場所と考えられるようになる。特に硫酸酸性溶液中の鉄イオンの使用方法として、リチウムイオン電池用鉄系正極材料が挙げられる。このような可能性からも、酸性領域でまず、砒素を分離し、その後鉄等を回収することを目的として研究を進める必要があると考える。砒素 (3 価) の酸化には酸化剤の添加やバクテリアを用いる方法が一般的に用いられているが、超音波による酸化作用により、中性域において砒素を 3 価から 5 価に酸化が可能であることが既に報告されている。5 価の砒素の吸着剤として、鉱物であるジャロサイトやヘマタイトを利用した研究報告もすでになされている。ただし、水酸化鉄やジャロサイトは pH2 程度の酸性溶液で徐々に溶解して、吸着した砒素を再放出する危険性を有する。そこで pH2 においても鉄が溶出しにくい材料としてゲーサイトを注目した。本研究ではゲーサイトの簡易合成方法を検討するとともに、ゲーサイトと超音波の組み合わせにより、酸性溶液中の砒素 (3 価) を酸化して除去することを検討した。

### 2. 研究の目的

旧松尾鉱山の坑廃水を用いてゲーサイトを簡易に合成し、それと超音波の酸化作用を利用して、坑廃水中の砒素を酸性領域で吸着除去することを目的とした。ゲーサイトは坑排水のみを用いて合成する。超音波は照射条件を制御し、砒素を 3 価から吸着されやすい 5 価へ酸化するために使用する。この方法を確立することにより、坑廃水の主成分である砒素と鉄を別々に回収し、資源として有効利用することが期待できる。

### 3. 研究の方法

#### (1) ゲーサイトの合成とその特徴

ゲーサイトは、松尾鉱山の坑廃水を濾過した後に、オートクレーブ処理することで得た。また、松尾鉱山坑廃水には、砒素、鉄以外にも様々なイオン等が混在しており、これらがゲーサイトの生成に影響を与えることが考えられる。これら影響を無視できるように、試薬を用いて、坑廃水を模擬した水溶液を作成し、それをオートクレーブ処理して、ゲーサイトを得た。模擬水は、所定量の  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を使用して、イオン交換水に溶かし、その後  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (>97%) を用いて、pH を 2.2 に調整した。オートクレーブ (ALP KTS-2346A) は、0.12 MPa、121 °C で 1 時間行った。得られた試料は、0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター (Advantec) でろ過後、45 °C で 1 日乾燥した。合成した試料は、X 線測定装置 (Rigaku RINT2000, Cu K $\alpha$ ) を用いて、同定した。収率は、電子天秤を用いて算出した。試料の形態やサイズは、走査型電子顕微鏡 (SEM; Hitachi TM-1000) を用いて観察した。

#### (2) 砒素溶液の調製

砒素含有溶液として、今回は松尾鉱山坑廃水と、試薬を使用して坑廃水を模擬した水溶液の 2 種類を検討した。模擬水は、砒素が 3 価の溶液は  $\text{As}_2\text{O}_3$  (>98%) を用いて、砒素が 5 価の溶液は  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (>99%) を用いて任意の砒素濃度の溶液を調製した。溶液の pH 調整には 1.0 M の硫酸 (>97%) を用いた。

#### (3) 超音波による酸化反応を用いた砒素 (3 価) の酸化

3 価の砒素溶液である As(III) に対して、超音波を照射して、5 価砒素 (As(V)) への酸化を検討した。超音波振動子は、主に 200kHz の投げ込み型 (Kaijo, 直径: 65 mm) を使用した。出力は 200W とした。今回は、振動子を、反応溶液内に直接設置するわけではなく、反応容器の外から超音波を照射するため、容器内に伝わる超音波強度は低下する。そのため、カロリーメーター法でその強度を測定したところ、12.6W であった。反応容器としては、平底フラスコを利用した。また、超音波照射中の溶液温度は約 25 °C に維持した。また、超音波照射時の雰囲気空気を空気、アルゴン、窒素、酸素に置換して、各雰囲気における As(III) から As(V) への酸化率を求めた。

#### (4) 超音波による酸化反応およびゲーサイトを用いた酸性溶液中の砒素の除去

まず、最初に合成したゲーサイトの砒素吸着特性を As(III) および As(V) を用いて確認した。次に、As(III) 100mL にゲーサイトを 0.2g 添加後、超音波を 1 時間照射した。濾過をして、ゲーサイトを除いたる液中の As(III) 濃度を高周波誘導結合プラズマ (ICP) を用いて測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ゲーサイトの合成とその特徴

オートクレープ処理(121、0.15MPa、2h)を行ったところ、模擬水(Fe( ):200ppm, pH2.2)より合成したゲーサイトの色は、黄褐色であったが、松尾鉱山坑廃水から生成したゲーサイトは黄褐色であった(図1)。また、粉末XRD測定にて同定したところ、模擬水から生成したものは、ゲーサイトであったが、松尾鉱山坑廃水から生成したものは、ゲーサイトとヘマタイトのピークが確認された。生成したゲーサイトもしくはゲーサイトとヘマタイトの混合試料の収率は、模擬水、松尾鉱山坑廃水どちらを使用してもおよそ98%と高い値を示した。両試料をSEM観察すると、模擬水より生成したゲーサイトは1 $\mu$ m近い粒子であったが、松尾鉱山坑廃水より生成したゲーサイトの粒子はより微細であり0.2 $\mu$ m前後のものが多かった。松尾鉱山坑廃水の方が溶液中に、いろいろなイオンや微細粒子等が存在しているため、それらが結晶核となり、その結果、核形成が速く、微細粒子が得られたと考えられる。また、松尾鉱山坑廃水からゲーサイトを合成する際のオートクレープ処理時間を変更したところ、60分ではゲーサイトの生成が確認できたが、結晶性が悪く、また、180分ではヘマタイトのピークが強くなった。模擬水を使用した場合は、60分でも結晶性のゲーサイトが確認できた。また120分までは単一相のゲーサイトであり、180分ではヘマタイトが確認された。180分では、ゲーサイトの酸化が進みヘマタイトが生成したと考えられる。松尾鉱山坑廃水(原水)には、全鉄202ppm、砒素0.95ppm、アルミニウム70ppmが含まれるため、この溶液を使用して合成したゲーサイトに砒素やアルミニウムが含まれる可能性がある。そこで、生成したゲーサイト200mg中の各元素重量をICPにて確認したところ、鉄が125mg、砒素が1.1mg、アルミニウム2.2mg程度が含まれていた。



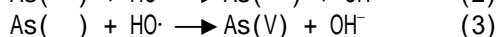
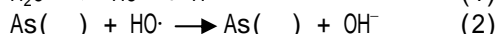
図1 松尾鉱山坑廃水から合成したゲーサイト

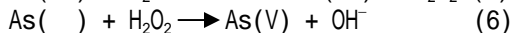
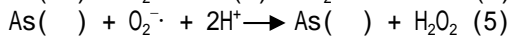
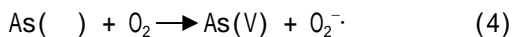
##### (2) 合成したゲーサイトを用いた砒素(5価)吸着特性

模擬水(Fe( ):200ppm, pH2.2)から合成したゲーサイトを用いて、砒素吸着特性および鉄の溶出率について確認した。As( )1ppmの溶液100ml(pH1.0、2.0、2.2、2.5)にゲーサイトを200mg添加し、スターラー(500rpm)にて、30分攪拌を行い、砒素の吸着率及び鉄の溶出率を算出した。攪拌による砒素の除去率とpHとの関係を調べたところ、pHが1.0、2.0、2.2、2.5における砒素の除去率は38、95、95、98%という値を示し、酸性領域において、そのpH値が低いほど砒素の除去率は低くなった。また、pHが1.0、2.0、2.2、2.5における鉄の溶出率は、それぞれ7.5、3.5、0.7、0.3、0.3%であったことから、pH低下に伴う鉄の溶出により、砒素の除去率が低下したと考えられる。pHが2.2以上であれば、溶液中の残存砒素濃度は0.1ppm以下であり鉄の溶出率も1%以下であるため、ゲーサイトによる砒素除去は、pH2.2以上で行うことが望ましいと考えられる。松尾鉱山坑廃水はpHが2.2程度であるため、ゲーサイトを用いて砒素を除去することが可能である。松尾鉱山坑廃水から合成したゲーサイトは砒素を含んでいるため、溶解による砒素の放出が懸念されるが、今回砒素の除去を行ったpH2.2の溶液では、攪拌時間30分で砒素の溶出量は0.05ppmであった。オートクレープによる坑廃水(As(V)0.95ppm、Fe( )202ppm)からのゲーサイトの合成時には0.91ppmの砒素を吸着することができ、それを吸着材(200mg)として用いることで、As(V)溶液(10ppm、100mL)から、さらに9.5ppmの砒素を吸着することができた。また、模擬水から生成したゲーサイトを用いた場合は9.6ppmの砒素を吸着することができた。

##### (3) 超音波による酸化反応を用いた砒素(3価)の酸化

超音波装置は、200kHzの超音波発振器、投げ込み式振動子を用いて組み立てた。また、超音波照射中も処理溶液温度を維持できるように冷却循環装置を接続した。この装置を用いて、空気雰囲気中で3価砒素溶液(pH2.2 10ppm 100ml)に60分照射したところ、約90%が5価の砒素に酸化することがわかった。また、超音波による酸化作用がpHにより影響を受けるか確認するため、pH2.0、2.2、3.0、3.5、4.0において、3価から5価砒素への酸化率を確認したところ、低pHほど高い酸化率を示した(各pHにおける酸化率はそれぞれ99%、90%、67%、57%、50%)。これは、pHが低くH<sup>+</sup>濃度が高い場合、(5)の反応が進みやすく、その結果、高い酸化率につながったと考えた。





次に、超音波照射における、ガス雰囲気の影響を調べるために、アルゴン、空気、酸素および窒素を用いて、各雰囲気下で 3 価砒素 100mL(10ppm, pH2.2)に対して超音波を 60 分照射した。その結果、酸素とアルゴン雰囲気が、それぞれ 96%、95%の高い酸化率を示し、次に空気の 90%、そして窒素 31%であった。この順序になった理由の一つとして、ガスの比熱比が考えられる。超音波照射により生成する微細気泡の圧壊時の到達温度に影響する比熱比が、最も高いのがアルゴンであり、高い到達温度は水の熱分解を促進し、酸化ラジカルを効率的に生成したと考えられる。また、酸素が高い値を示した理由として、溶存酸素が考えられ、上記反応式の(4)が効率的に進み、結果として高い酸化率を示したと考えられる。空気は、酸素を含んでいるため、純粋な酸素ガスと比較すると酸化率は幾分か劣るが、経済的なことを考えると、3 価砒素を 5 価砒素に酸化するには最も適している雰囲気といえる。また、低い周波数である 28kHz についても酸化作用を確認したが、その値は 200kHz と比較して小さかった。

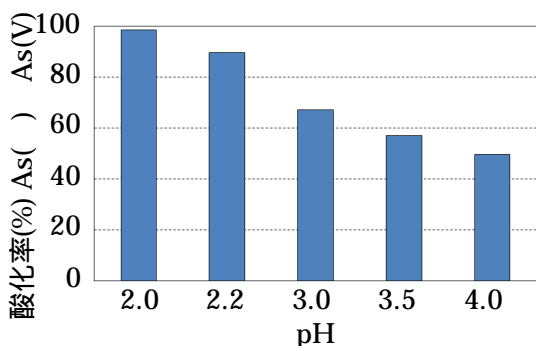


図 2 各 pH における超音波照射による砒素(3 価, 10ppm)の酸化率(60 分, 100mL, pH2.2)

#### (4) 超音波による酸化反応およびゲーサイトをを用いた酸性溶液中の砒素の除去

pH2.2 の 3 価砒素溶液(10ppm、100mL)にゲーサイトを 200mg 添加した後、超音波を 60 分照射した。超音波照射による砒素 3 価から 5 価への酸化と共に、ゲーサイトへの吸着量は増加し、60 分後の除去率は 95%となった。この値は、超音波による砒素 3 価から 5 価への酸化率と近い値であった。このことから、超音波による酸化作用と本合成方法によるゲーサイトをを用いることで、pH2.2 の砒素(3 価)溶液から、砒素の効率的な除去が可能であることがわかった。また、除去率は、砒素の酸化率と関係するため、酸素やアルゴンガス雰囲気中で処理する方が、高い値を示した。また、砒素の初期濃度が 1ppm の場合でも、60 分照射後の除去率は 90%程度と、10ppm の場合と近い値を示した。

#### (5) 超音波による砒素の酸化速度の改善

鉱山廃水の処理を考えた場合、超音波による酸化作用は砒素だけではなく、鉄(2 価)の酸化にも使用される。また、スケールアップが必要となる。さらには、より早い酸化速度が望まれる。そこで、酸化剤の添加と超音波照射の併用を検討した。酸化剤は鉱山廃水の水質に与える影響ができるだけ小さいものとして、鉱山廃水中に含まれるイオン種で構成されたものを探索し、ペルオキソ二硫酸カリウム(PDS)を候補とした。この酸化剤は超音波を照射している時だけ、酸化剤として働くことがわかった。また、酸化剤として働いた後は  $\text{K}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  になるので、水質に与える影響は少ないと考えられる。鉄(2 価)200ppm と砒素(3 価)を 1ppm 含有した松尾鉱山坑廃水を模擬した溶液(pH2.0、35ml)に対して、PDS を添加し超音波(200kHz)を 20 分照射したところ、鉄の酸化率は超音波のみの場合と比較して、4 倍以上という良好な結果が得られた。また、28kHz と PDS を組み合わせた場合は、超音波だけを使用する場合と比較して 5 倍程度酸化率が高くなり、200kHz と PDS を組み合わせた場合の酸化率とほぼ同等の値を示した。このことから、超音波による衝撃が PDS に作用することで、 $\text{SO}_4 \cdot^-$  が生成し、このラジカルが、鉄の酸化率に大きく寄与したと考えられる。上記の結果より、超音波と PDS の組み合わせることで、砒素および鉄の酸化速度を高めることができ、また、周波数も低周波数から高周波数まで使用が可能であることがわかった。

#### (6) スコロダイト合成過程における超音波照射の検討

超音波は、酸性域における砒素の酸化に効果があることがわかったため、超音波利用の発展として、砒素貯蔵材料であるスコロダイトの合成に利用したところ、超音波の酸化および凝集作用が寄与し、低温合成できることが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara, Effect of reaction temperature on the size and morphology of scorodite synthesized using ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有, 2016, In press  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.04.026



Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara, Effect of ultrasound intensity on the size and morphology of synthesized scorodite particles, *Advanced Powder Technology*, 査読有, 27(3), 2016, 891-897  
DOI: 10.1016/j.appt.2016.02.005

Hirokazu Okawa, Tomohiro Yoshikawa, Ryota Hosokawa, Shinji Hangui, Youhei Kawamura, Katsuyasu Sugawara, Removal of arsenious acid from sulfuric acidic solution using ultrasound oxidation and goethite, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 54, 2015, 07HE17  
DOI: 10.7567/JJAP.54.07HE17

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, Synthesis of large scorodite particles using short period time sonication to enhance agglomeration of precursor, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 54, 2015, 07HE12  
DOI: 10.7567/JJAP.54.07HE12

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara, Size and Morphology of Scorodite Particles Synthesized Using Ultrasound Irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 53(7S), 2014.07KE05  
DOI: 10.7567/JJAP.54.07HE12

〔学会発表〕(計 14件)

大川浩一、北村優弥、大澤隆裕、菅原勝康、超音波を用いた環境材料の合成、資源・素材学会平成 28 年度春季大会、2016 年 3 月 29 日、東京大学本郷キャンパス(東京都文京区)

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, Synthesis of large scorodite particles using ultrasound irradiation, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015, 2015 年 12 月 16 日, Honolulu(USA)

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, Size and Morphology of Scorodite Particles Synthesized using Partial Ultrasound Irradiation, 2nd Asia-Oceania Sonochemical Society Conference, 2015 年 7 月 27 日, Kuala Lumpur(Malaysia)

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara, Synthesis of large scorodite particles using ultrasound irradiation, 5th International Conference on Characterization and Control of

Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI), 2015 年 7 月 8 日, 倉敷ロイヤルアートホテル(岡山県倉敷市)

大川浩一、超音波による液相反応場を利用した機能素材粒子の合成、資源・素材学会平成 27 年度春季大会、2015 年 3 月 28 日、千葉工業大学津田沼キャンパス(千葉県習志野市)

大川浩一、吉川智紘、細川亮太、半杭慎二、松沼高嶺、大澤隆裕、川村洋平、菅原勝康、超音波による酸化と酸化鉄を用いた硫酸酸性溶液中の亜硫酸の除去、第 35 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2014 年 12 月 5 日、明治大学駿河台キャンパス(東京都千代田区)

大川浩一、菅原勝康、超音波を用いた硫酸酸性坑廃水中の亜硫酸の酸化とその除去、第 23 回ソノケミストリー討論会、2014 年 10 月 31 日、秋田市にぎわい交流館 AU(秋田県秋田市)

大川浩一、超音波を用いた材料合成と環境浄化、第 19 回東北ジョイント夏季セミナー、2014 年 8 月 30 日、あいの温泉鶴ヶ池荘(秋田県横手市)

北村優弥、大川浩一、加藤貴宏、菅原勝康、超音波照射を用いて合成したスコロダイト粒子の粒径およびその形態、第 34 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2013 年 11 月 22 日、同志社大学室町キャンパス寒梅館(京都市上京区)

松沼高嶺、大川浩一、加藤貴宏、菅原勝康、硫酸酸性坑廃水における亜硫酸の超音波酸化処理条件の検討、第 22 回ソノケミストリー討論会、2013 年 10 月 26 日、信州大学松本キャンパス(長野県松本市)

北村優弥、大川浩一、加藤貴宏、菅原勝康、超音波照射を用いて合成したスコロダイト粒子の粒径およびその形態、第 22 回ソノケミストリー討論会、2013 年 10 月 26 日、信州大学松本キャンパス(長野県松本市)

Yuya Kitamura, Hirokazu Okawa, Synthesis of Large Scorodite Particles at Low Temperature using Ultrasound Irradiation, 1st Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, 2013 年 7 月 11 日, Melbourne (Australia)

半杭慎二、大川浩一、鉄酸化物と超音波酸化を用いた砒素吸着除去、第 21 回ソノケミストリー討論会、2012 年 11 月 10 日、明治大学理工学部生田キャンパス(神奈川県川崎市)

北村優弥、大川浩一、スコロダイト生成過程における超音波の利用、第 21 回ソノケミストリー討論会、2012 年 11 月 10 日、明治大学理工学部生田キャンパス(神奈川県川崎市)

〔図書〕(計 3 件)

大川浩一、北村優弥、加藤貴宏、菅原勝康、日本工業出版株式会社、超音波照射を用いたスコロダイト粒子の合成、超音波テクノ Vol.27 No.3 p.20-25、2015、6

大川浩一、細川亮太、化学工業社、水酸化鉄と超音波酸化を用いたヒ素の吸着除去、ケミカルエンジニアリング Vol.58 No.4 pp.44-48、2013、5

大川浩一、株式会社エヌ・ティー・エス、排水・汚水処理技術集成 vol.2 第 9 章 第 2 節、2013、7

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大川 浩一 (OKAWA, Hirokazu)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・講師

研究者番号： 00375221