

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561006

研究課題名(和文) XAFSによる水酸化物・硫化物処理法における不均一・不可逆反応機構の解明

研究課題名(英文) XAFS investigation for inhomogeneous and irreversible reaction mechanism in hydroxide/sulfide coprecipitation treatment

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：高効率な鉱山廃水処理プロセスの構築を目指し、主要な殿物成分である水酸化第二鉄および水酸化アルミニウムに対するAs(V)、F、Si(IV)、Zn(II)、Cd(II)の共沈機構を固体分析および化学工学的な手法を用いて定量的に同定した。得られた知見を元に、水酸化第二鉄および水酸化アルミニウムへの表面錯体モデルおよび沈殿生成に対する反応速度モデルを組み込んだ化学平衡計算により、固液界面における各種有害元素の不動化に関する定量モデルを得た。得られたモデルを実在の坑廃水の中和処理に適用したところ、いずれも有害元素の除去も良好に再現可能であった。

研究成果の概要(英文)：Immobilization mechanism of As(V), F, Si(IV), Zn(II) to ferrihydrite and aluminum hydroxide in co-precipitation process was revealed using several solid analysis and basic chemical engineering method, toward construction of efficient treatment process for acid mine drainage. Based on the knowledge obtained from these investigation, a quantitative model was constructed for immobilization of several toxic elements to in wastewater treatment, using chemical equilibrium calculation coupled by surface complexation model between each toxic element and ferrihydrite/aluminum hydroxide and reaction rate model of precipitation. Obtained model could represent experimental neutralization results using real acid mine drainage.

研究分野：資源循環工学

キーワード：廃水処理 固液界面 固体分析 定量モデル 表面錯体 表面沈殿

1. 研究開始当初の背景

重金属汚染廃水処理では、比較的処理量の多い場合に水酸化物共沈処理が用いられる。この水酸化物共沈は大半の有害元素に適用可能であり、古くから用いられてきた手法であるが、その反応が不均一かつ不可逆反応であるために、試薬の添加順序や、処理時間等の条件によって、処理性能が大きく影響され、その反応機構は詳細に解明されていない。したがって、薬剤の過剰添加による処理コストの増大、および汚泥量の増加による2次汚染の懸念などの問題があった。

2. 研究の目的

頑健かつ安価、省エネルギー型の重金属汚染自然水・廃水処理システムを確立することを目的として水酸化物法における重金属の共沈現象の機構解明を図った。本研究では、最適処理条件における水酸化物沈殿生成あるいは共沈現象を実験的かつ理論的に明らかにし、固液分離の容易性や殿物の減容化・再資源化の観点からも最適な処理システムの確立を目指した。さらに、処理機構について得られた知見に基づき、廃水処理プロセスに設計に有用な定量モデルの構築を試みた。

3. 研究の方法

(1) 実験に用いた試薬

本研究では、ヒ素(As(V))・亜鉛(Zn(II))・ケイ素(Si(IV))・アルミニウム(Al(III))の模擬廃水をヒ酸水素二ナトリウム七水和物・硝酸亜鉛六水和物・メタケイ酸ナトリウム九水和物・硝酸アルミニウム九水和物をそれぞれ用いて作製した。

(2) 共沈・吸着実験方法

本研究では、共沈実験および吸着実験を比較検討し、共沈機構の解明を試みた。吸着実験は、先に水酸化アルミニウム沈殿を生成させ、その後重金属イオンに接触させる方法である。共沈実験は、Al(III)イオンと重金属イオンが共存する溶液を用意し、そこから水酸化アルミニウムを生成させる方法である。実験後にろ過を行い、溶液をICP-AES、残渣を主にXRDにて分析を行った。

(3) 中和滴定試験方法

基礎ピーカー試験より構築した定量モデルを実証するために、実在の酸性抗廃水に対して水酸化ナトリウムによる中和試験を行った。各pHにつき反応時間は1分間とし、ろ液中の陽イオンをICP-AES、陰イオンをICにてそれぞれ定量分析した。

4. 研究成果

(1) モデル構築

水酸化アルミニウム表面錯体モデル

本研究では、Karamalidis and Dzombak (2010)らが提唱した拡散二重層モデルおよび平衡定数を用いて水酸化アルミニウム表面

錯体モデルを構築した。本モデル構築に必要なサイト密度についてはHiemstra (1999)らが提唱した 13.8 nm^{-1} 、比表面積については実験値から $324.2 \text{ m}^2/\text{g}$ とした。本モデルにて考慮した表面錯体種を表1に示す。

表1 水酸化アルミニウムへの表面錯体種
表面錯体種

| |
|--|
| $\equiv\text{AlOH}_2^+$, $\equiv\text{AlO}^-$, $\equiv\text{AlH}_2\text{AsO}_4$, $\equiv\text{AlHAsO}_4^-$ $\equiv\text{AlOHAsO}_4^{3-}$, AlOZn^+ , $\equiv\text{AlH}_2\text{SiO}_4^-$ |
|--|

水酸化第二鉄表面錯体モデル

水酸化第二鉄表面錯体モデル構築には、Dzombak and Morel (1990)らが提唱した拡散二重層モデルおよび平衡定数を用いた。また、表面錯体モデル構築に必要なサイト密度および比表面積を、それぞれDzombak and Morel (1990)らが提唱した 2.31 nm^{-1} 、 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ とした。本モデル構築にて考慮した表面錯体種を表2に示す。

表2 水酸化第二鉄への表面錯体種
表面錯体種

| |
|---|
| $\equiv\text{FeO}^-$, $\equiv\text{FeOH}_2^+$, $\equiv\text{FeOH}_3\text{SiO}_4^+$, $\equiv\text{FeOCa}^+$ $\equiv\text{FeOMg}^+$, $\equiv\text{FeOCu}^+$, $\equiv\text{FeOHCa}^{2+}$, $\equiv\text{FeOZn}^+$ $\equiv\text{FeOMn}^+$, $\equiv\text{FeOCd}^+$, $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4$, $\equiv\text{FeSO}_4^-$ $\equiv\text{FeHAsO}_4^-$, $\equiv\text{FeHAsO}_4^{3-}$, $\equiv\text{FeOHSO}_4^{2-}$ |
|---|

化学平衡計算

Parkhurst and Appelo(1990)らによってまとめられたPhreeqcを用いて溶液および固液平衡計算を行った。表3に本モデルにて考慮した固相種を示す。

表3 本モデルにて考慮した固相種
固相種

| |
|--|
| $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnOOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{0.165}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
|--|

(2) 水酸化アルミニウム-As(V)モデル

pH5における吸着/共沈法による水酸化アルミニウムを用いたAs(V)除去結果を図1に示す。図1から吸着法による吸着等温線はLangmuir型を示し、表面錯体形成による除去が行われていることが示唆された。一方で共沈法による吸着等温線はBET型を示し、除去機構が異なることが示唆された。

図2に共沈法による実験後残渣のXRDパターンを示す。図2からAs/Alモル比が1.0程度からピーク位置が緩やかにヒ酸アルミニウムのものに変化することが確認された。よって、共沈法によるAs(V)除去は、表面錯体形成のみでなく、表面沈殿生成による除去が行われていることが確認された。

また、図1に水酸化アルミニウム表面錯体形成を考慮したモデルによる計算値を示す。図1から、As/Alモル比が小さい場合において、作成したモデルは正確に実験結果を再現できることを確認した。

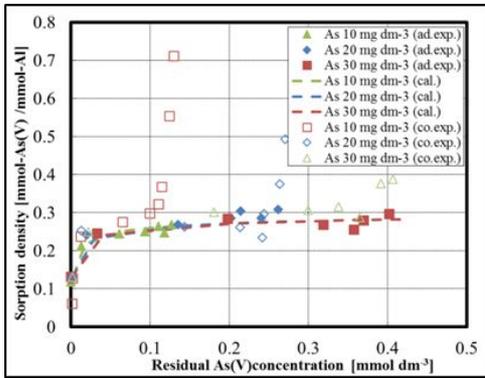


図 1 吸着/共沈法による収着等温線(As(V))

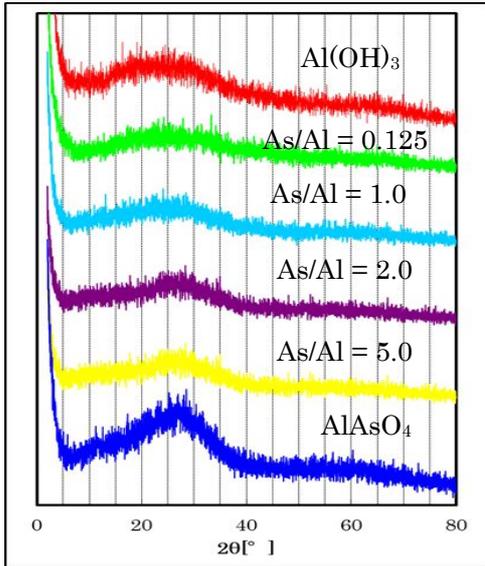


図 2 共沈法による XRD パターン(As(V))

(3)水酸化アルミニウム-Zn(II)モデル

pH7 における吸着/共沈法による水酸化アルミニウムを用いた Zn(II)除去結果を図 3 に示す。図 3 から吸着法による収着等温線は Langmuir 型を示し、表面錯体形成による除去が行われていることが示唆された。一方で共沈法による収着等温線は BET 型を示し、除去機構が異なることが示唆された。

図 4 に共沈法による実験後残渣の XRD パターンを示す。図 4 から Zn/Al モル比が 0.5 程度からピーク位置が緩やかに層状複水酸化物(LDH)のものに変化することが確認された。よって、共沈法による Zn(II)除去は、表面錯体形成のみでなく、LDH 生成による除去が行われていることが確認された。

(4)Al(III)-Si(IV)モデル

pH7 における吸着/共沈法による水酸化アルミニウムを用いた Si(IV)除去結果を図 5・6 に示す。図 5 および 6 から吸着/共沈法による収着等温線は共に BET 型を示した。

図 7 に共沈法による実験後残渣の XRD パターンを示す。図 7 から Si/Al モル比が 1.0 程度からピーク位置が緩やかにカオリナイトのものに変化することが確認された。よって、共沈法による Si(IV)除去は、表面錯体形

成のみでなく、カオリナイト生成による除去が行われていることが確認された。

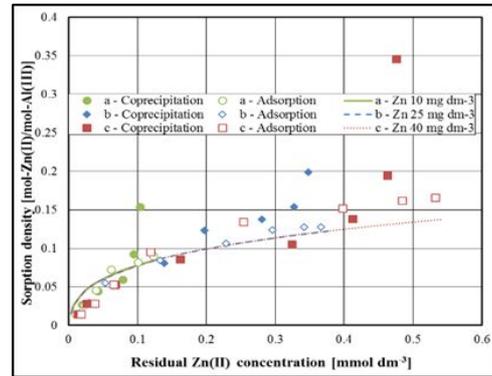


図 3 吸着/共沈法による収着等温線(Zn(II))

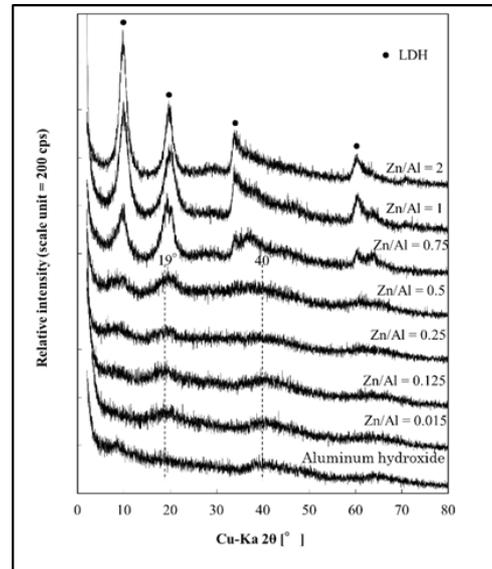


図 4 共沈法による XRD パターン(Zn(II))

また、図 5 および 6 に水酸化アルミニウム表面錯体形成、およびカオリナイト生成、および表 4 に示す反応速度定数を考慮したモデルによる計算値を示す。図 5 および 6 から作成したモデルは正確に実験結果を再現することができることを確認した。

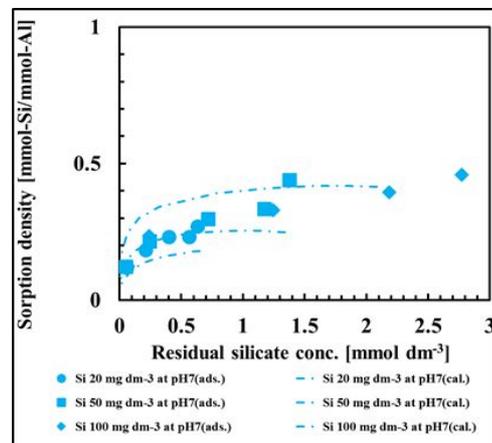


図 5 吸着法による収着等温線(Si(IV))

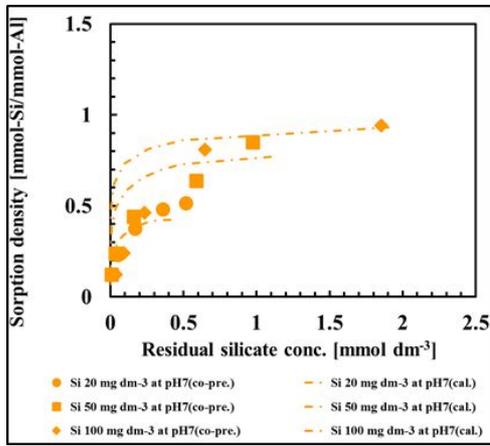


図 6 共沈法による収着等温線(Si(IV))

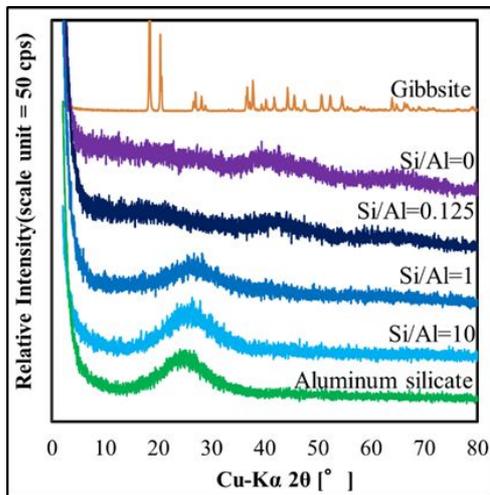


図 7 共沈法による XRD パターン(Si(IV))

表 4 考慮した反応速度

| 条件 | 反応速度 [s ⁻¹] |
|---------------|-------------------------|
| 共沈(水酸化アルミニウム) | 5.0×10^{-5} |
| 共沈(カオリナイト) | 4.5×10^{-12} |
| 吸着(水酸化アルミニウム) | 5.0×10^{-4} |
| 吸着(カオリナイト) | 2.5×10^{-13} |

(5) 構築モデルの酸性抗廃水処理への適用
 以上 3 つのモデルを、実在の酸性抗廃水中和滴定へ適用した。表 5 に用いた酸性抗廃水の組成を示す。なお、初期 pH は 2.96 である。

表 5 酸性抗廃水の組成

| Al | Fe | Si | K | Na | Mg |
|-------|------|------|-------|-----------------|-----------------|
| 16.2 | 32.4 | 16.1 | 4.3 | 8.0 | 11.6 |
| Ca | Cu | Zn | Cd | As | SO ₄ |
| 16.7 | 2.5 | 8.6 | 0.023 | 0.0066 | 397 |
| B | Pb | Mn | Co | NO ₃ | Cl |
| 0.094 | ND | 1.2 | ND | 19.0 | 13.7 |

以下の図 8-12 に中和滴定結果を示す。また、表 1-3 に示す表面錯体種・固体種を考慮して作成したモデルによる予測値を示す。な

お、黒線が水酸化第二鉄のみ、赤線が水酸化アルミニウムおよび水酸化第二鉄の両方に対する表面錯体形成を考慮したモデル計算値を示している。これらの結果より、水酸化第二鉄のみでなく、水酸化アルミニウムに対する表面錯体形成を追加で考慮した当該モデルは実験結果を良好に再現することを確認した。

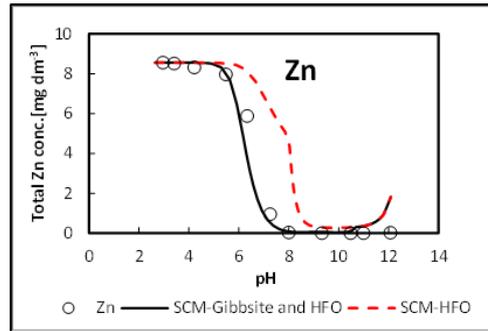


図 8 中和滴定結果(Zn(II))

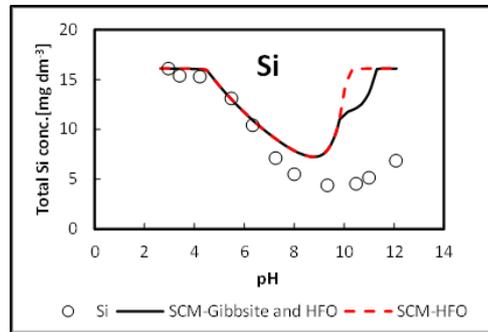


図 9 中和滴定結果(Si(IV))

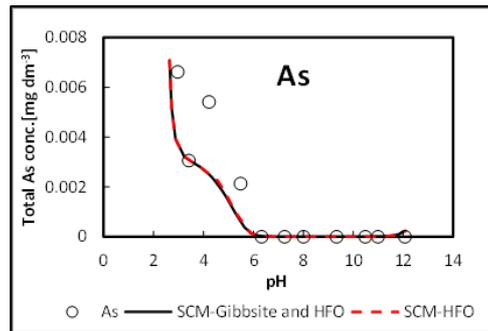


図 10 中和滴定結果(As(V))

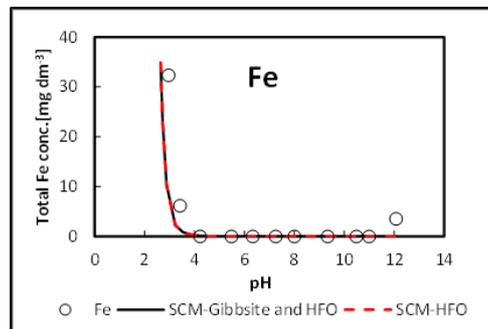


図 11 中和滴定結果(Fe(III))

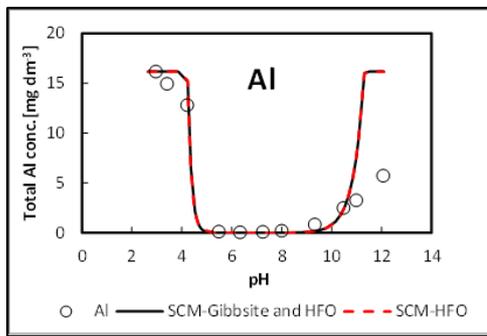


図 12 中和滴定結果(Al(III))

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 9 件)

所千晴、Removal Mechanism in Anionic Co-precipitation with Hydroxides in Acid Mine Drainage Treatment、環境資源工学会誌、査読有、Vol.62、No.1、2015、pp.3 - 9.

所千晴、水酸化物共沈法を用いた廃水処理における固液界面での有害元素の不動態機構、粉体工学会誌、査読有、Vol.51、No.11、2014、pp.765 - 771.

大塚啓司、村上進亮、山富二郎、小出瑠、所千晴、統計解析と地球科学コードを用いた酸性坑廃水処理の将来予測に関する研究、Journal of MMIJ、査読有、Vol.130、No.10、11、2014、pp.488 - 493.

井澤彩、前田素生、所千晴、笹木圭子、水酸化マグネシウム共沈法における廃水中のホウ素除去機構の考察、Journal of MMIJ、査読有、Vol.130、No.5、2014、pp.155 - 161.

F.Futami、C.Tokoro、S.Izawa、S.Owada、Mechanism of As(V) Removal in Wastewater Treatment Using Fe(III)-Supported Exchange Resins、Resources Processing、査読有、Vol.61、2014、pp.3 - 9.

C.Tokoro、S.Suzuki、D.Haraguchi、S.Izawa、Silicate Removal in Aluminum Hydroxide Co-precipitation Process、Materials、査読有、Vol.7、No.2、2014、pp.1084 - 1096.

原口大輔、所千晴、大和田秀二、井澤彩、表面沈殿モデルを用いた希薄 As(V)廃水の水酸化第二鉄共沈処理に対する定量モデル化、Journal of MMIJ、査読有、Vol.129、No.5、2013、pp.158 - 164.

D.Haraguchi、C.Tokoro、Y.Oda、S.Owada、Sorption Mechanisms of Arsenate in Aqueous Solution during Co-precipitation with Aluminum Hydroxide、Journal of Chemical Engineering of Japan、査読有、Vol.46、No.2、2012、pp.173 - 180.

R.Koide、C.Tokoro、S.Murakami、T.Adachi、A.Takahashi、A Model for Prediction of Neutralizer Usage and Sludge Generation in the Treatment of Acid Mine

Drainage from Abandoned Mines: Case study in Japan、Journal of the International Mine Water Association、査読有、Vol.31、2012、pp.287 - 296、2012

〔学会発表〕(計 26 件)

榊原泰佑、鈴木慎哉、所千晴、迫田昌敏、"水酸化アルミニウムへの表面錯体形成を考慮した酸性坑廃水処理の定量モデル化"、資源・素材学会春季大会、2015年3月27日~29日、千葉

鈴木慎哉、榊原泰佑、所千晴、"反応速度論と表面錯体モデルを用いた希薄 Si(IV)廃水の水酸化アルミニウム共沈処理に対する定量モデル化"、資源・素材学会春季大会、2015年3月27日~29日、千葉

二見文也、所千晴、"Fe(III)担持樹脂によるAs(V)除去機構の把握およびpH特性"、粉体工学会秋季研究発表会、2014年11月25日~26日、東京

C.Tokoro、D.Haraguchi、S.Izawa、S.Suzuki、S.Owada、"A quantitative modeling for coprecipitation of arsenic with ferrihydrite in treatment of acid mine drainage"、IMPC2014:International Mineral Processing Congress、2014年10月20日~24日、チリ

C.Tokoro、S.Suzuki、T.Sakakibara、S.Owada、"Quantitative Modeling for Neutralization / Co-precipitation Treatment of Acid Mine Drainage"、COM2014-The Conference of Metallurgists、2014年9月28日~10月1日、バンクーバー

榊原泰佑、所千晴、鈴木慎哉、"水酸化アルミニウムによる亜鉛含有廃水の共沈処理に対する定量モデル化"、化学工学会 第46回秋季大会、2014年9月17日~19日、福岡

二見文也、所千晴、"Fe(III)を担持させたイオン交換樹脂によるAs(V)除去機構の把握およびpH特性"、化学工学会 第46回秋季大会、2014年9月17日~19日、福岡

榊原泰佑、所千晴、鈴木慎哉、"酸性坑廃水処理の将来予測を目的とした水酸化アルミニウムへのZnの表面錯体モデル構築"、資源・素材学会秋季大会、2014年9月15日~17日、熊本

C.Tokoro、"Removal mechanism in anions co-precipitation process with hydroxides in AMD treatment"、The 12th Korean/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science、2014年4月17日~18日、Daejeon,Korea

鈴木慎哉、井澤彩、所千晴、"水酸化アルミニウム共沈法による希薄 Si 含有廃水からの Si 除去のプロセス最適化を目的とした除去特性・温度影響の評価"、資源・素材学会春季大会、2014年3月26日~28日、東京

二見文也、井澤彩、所千晴、"XAFS による Fe()担持樹脂を用いた廃水からの

As()除去機構の解明”、資源・素材学会春季大会、2014年3月26日～28日、東京
所 千晴、” 鉱山廃水処理の効率化を目指した有害無機陰イオンの水酸化物共沈機構の解明”、化学工学会第79年会、2014年3月18日～20日、岐阜

C. Tokoro、” The role of surface complexation at the hydroxide/water interface in AMD treatment”、WATER DYNAMICS、2014年3月12日～14日、仙台

S. Izawa、C. Tokoro、K. Sasaki、F. Futami、” Clarification for removal mechanism of Boron using co-precipitation with magnesium hydroxide”、ASEAN++ 2013 Moving Forward 2013年11月11日～13日、タイ

F. Futami、C. Tokoro、S. Izawa、” As(V) Removal Mechanism in Wastewater using Ion Exchange Resin Supported by Fe(III)”、ASEAN++ 2013 Moving Forward 2013年11月11日～13日、タイ

T. Sakakibara、K. Takeshita、C. Tokoro、S. Kawakami、” Modeling of Column Test for Metal Contaminated Soil Washing under Saturated/Unsaturated Flow”、The 12th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology、2013年11月3日～5日、Hunan (中国)

二見文也、所千晴、井澤彩、” Fe()を担持させたイオン交換樹脂を用いた廃水中のAs()除去機構の解明”、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月16日～18日、岡山

鈴木慎哉、原口大輔、所千晴、井澤彩、大和田秀二、” 水酸化物アルミニウムによる希薄 Si 含有廃水処理における共沈法と吸着法の比較”、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月16日～18日、岡山

所 千晴、” 国内におけるヒ素含有抗廃水処理の現状と展望”、資源・素材学会秋季大会、2013年9月3日～6日、北海道

所 千晴、” 汚染物質の不動化機構における表面錯体モデルの重要性”、資源・素材学会秋季大会、2013年9月3日～6日、北海道

②① C. Tokoro、D. Haraguchi、S. Izawa、” Investigation of Sorption Mechanism on Arsenic Co-Precipitation with Ferrihydrite for Quantitative Modelling of AMD Treatment”、European Metallurgical Conference 2013、2013年6月23日～26日、Weimar (ドイツ)

②② 井澤彩、原口大輔、所千晴、笹木圭子、” マグネシウム塩を用いた共沈法におけるホウ素除去機構の解明”、資源・素材学会春季大会、2013年3月28日～30日、千葉

②③ C. Tokoro、S. Izawa、D. Haraguchi、S. Owada、” SORPTION MECHANISM OF DILUTE As(V) TO FERRIHYDRITE IN COPRECIPITATION

OR ADSORPTION PROCESS IN AQUEOUS SOLUTION”、Water, air & Land: Sustainability Issues in Mineral & Metal Extraction、2012年9月30日～10月3日、ONTARIO (カナダ)

②④ 所 千晴、原口大輔、井澤彩、” 廃水中の希薄 As(V) 高度処理を目的とした水酸化物との共沈機構の解明”、資源・素材学会秋季大会、2012年9月11日～13日、秋田

②⑤ 所 千晴、原口大輔、井澤彩、大和田秀二、” 水酸化第二鉄によるAs()共沈除去機構の解明”、化学工学会第44回秋季大会、2012年9月19日～21日、仙台

②⑥ C. Tokoro、S. Izawa、D. Haraguchi、S. Owada、” XRD and XAFS investigation for As() co-precipitation mechanism with ferrihydrite”、The 10th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science、2012年5月28日～30日、Deajeon (韓国)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

沼子 千弥 (NUMAKO, Chiya)
千葉大学・理学研究科・准教授
研究者番号：80284280