

博士論文概要

論文題目

水酸化物共沈法によるフッ素およびヒ素含有
廃水処理の除去機構の解明およびモデル化
Investigation of Removal Mechanisms and
Modeling for Hydroxide Co-precipitation
Treatment in Wastewater Containing
Fluorine or Arsenic

申請者

原口	大輔
Daisuke	HARAGUCHI

地球・環境資源理工学専攻 環境資源処理工学研究

2012年11月

(受理申請する部科主任会開催年月を記入)

廃水処理，特に種々の有害金属元素を含む廃水の処理は環境保全のために非常に重要な技術である。水酸化物共沈法は，比較的希薄な有害金属元素を含む廃水の処理法の1つであり，廃水中に金属の塩を添加して水酸化物沈殿を生成させ，その沈殿に水中の金属有害元素を捕捉させ，除去を図る方法である。手法自体は簡便で広く実用化されているが，この水酸化物共沈法は F(-I)や As(V)といった一部の有害元素の処理においてその除去特性や機構が明らかになっていない。従って処理の汎用的なモデルが確立されておらず予測が困難なことから，薬剤の添加量等の処理条件が現場の経験則により決定されているといった問題を抱えている。

本研究で対象とするフッ素 (F(-I)) は，1999年の環境基本法改正や2001年の水質汚濁防止法改正等により，比較的近年に規制強化がなされている。また排出源も非常に多岐に渡っており，多種多様な共存イオンを含む廃水が存在することから，処理が困難とされている有害金属元素の1つである。またヒ素 (As(V)) は，鉱山を主な排出源としており，特に鉱山の坑道や採掘ズリ等から流出，浸出する坑廃水に含有している。坑廃水の最も大きな特徴は閉山後も流出が続くことであり，その休廃止鉱山からの坑廃水処理費用は，例えば国内では年間合計572億円にも達しており，1鉱山当たりの薬剤の添加量は $4700\text{--}8000\text{ t year}^{-1}$ ，ランニングコストは3.4–4.9億円にも及ぶ。そのため国内外において処理の効率化が重要視されている。これら F(-I)含有廃水や As(V)含有廃水は，第二鉄 Fe(III)やアルミニウム Al(III)を用いた水酸化物共沈法により処理されるのが一般的であるが，薬剤添加量の適正化，生成する殿物の減容化，固液分離性の向上，そして全体的なコスト削減の観点から，処理の更なる効率化が求められている。そのためには先述の通り除去機構を詳細に解明し，その知見に基づいてモデルを構築することによって，処理を予測するツールを確立することが必要不可欠である。以上の背景から本論文では，水酸化アルミニウムや水酸化第二鉄による F(-I)および As(V)共沈処理について様々な条件下での処理特性を比較検討し，溶液中および固体中の F(-I)および As(V)濃度ならびに形態を解析することによって，これら有害元素と水酸化物沈殿との相互作用，除去機構を包括的に明らかにした。また最終的にはその機構を基とした新規モデルの構築を行ない，処理のモデル化による予測を実施した。

本論文は，全7章で構成している。第1章は，緒言として本論文の社会的背景と目的を明らかにした。廃水を取り巻く社会的状況，排出源，処理技術等を簡単に纏めると共に，関連する既往の学術的知見を概観している。さらにそれらを元に，廃水処理の更なる改善に向けて当該分野の今後取り組むべき課題を抽出し，本論文の目的へと結びつけている。

第2章は，本論文の対象である水酸化アルミニウムおよび水酸化第二鉄のキャラクターゼーションを行なった結果を示した。本論文における溶液条件では，Al(III)の水酸化物沈殿は水酸化アルミニウムのうち低結晶性の *gibbsite*，Fe(III)の水酸化物沈殿は水酸化第二鉄のうち *two-line ferrihydrite* であることを X線回折 (XRD) 分析や赤外分光法 (FT-IR) 等の分析により見出した。また化学平衡計算により水酸化アルミニウムおよび水酸化第二鉄の沈殿する条件が実験と一致していることを再確認した。さらに吸着および共沈現象を論じ

る上で重要な特性である比表面積やサイト密度などの表面特性の測定結果を示した。

第3章は、水酸化物共沈法によるF(-I)の除去機構の解明を目的とし、種々の条件における模擬廃水処理実験および各種分析を行い、除去機構の考察を行なった。本章では、吸着実験と共沈実験とを厳密に区別し、比較検討により共沈機構の解明を試みた。水酸化第二鉄によるpH5における共沈処理実験では典型的なLangmuir型等温線が認められた。一方で水酸化アルミニウムによるpH7における共沈処理実験では非飽和型のBET様あるいはFreundlich様の等温線の形状が認められた。また初期F/Alモル比3付近で収着密度が若干増加する傾向が認められ、Al(III)塩による共沈処理がF⁻による単層吸着ではなく、多層吸着相当の除去機構がさらに発現していること、さらに除去機構がF/Alモル比に依存していることを見出した。またF(-I)はAl(III)と錯体を形成し、溶液中のF(-I)濃度が相対的に高くなるほど溶液中のAl(III)濃度も高くなることも確認した。また比較対象として実施したAl塩による吸着実験では共沈実験とほぼ同傾向の結果が得られ、共沈実験においてもF(-I)は全て表面錯体形成により収着していることが示唆された。さらに生成した沈殿のゼータ電位測定やFT-IR分析より、既往の研究で述べられているF⁻の表面錯体形成に加え、Al(III)とF(-I)の錯イオン(AlF₃⁰, AlF₄⁻, AlF₅²⁻, AlF₆³⁻等)が水酸化アルミニウム表面において表面錯体を形成していることを新たに見出した。またXRD分析およびFT-IR分析によって水酸化アルミニウムに加えて新たに別の沈殿物が生成していないことも確認した。

第4章は、第3章と同様に水酸化物共沈法によるAs(V)の除去機構の解明を目的として各条件における模擬廃水処理実験および各種分析により、除去機構についての考察を行なった。本章においても吸着実験と共沈実験とを厳密に区別し、比較検討により共沈機構の解明を試みた。As(V)の吸着処理においては水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄の双方において典型的なLangmuir型の等温線が得られ、沈殿のXRD分析では低結晶性gibbsite, two-line ferrihydriteのパターンが各々確認された。一方、共沈実験ではやはり水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄の双方において高い収着密度、一部BET様の等温線が得られ、さらにXRD分析では一定条件において非晶質ヒ酸アルミニウムAlAsO₄(s)、非晶質ヒ酸鉄FeAsO₄(s)の生成が確認された。特にXRD分析とゼータ電位測定結果により初期モル比が、特定のAs/Al, As/Fe以上において非晶質ヒ酸アルミニウム、非晶質ヒ酸鉄がAs(V)収着において優位になることを確認した。なお本研究で対象としている実験条件では、バルク沈殿としてこれらの沈殿物が生成するには化学熱力学的に不飽和であることから、これらの沈殿は水酸化第二鉄表面において新たに生成した「表面沈殿」とであると考察した。

第5章は、As(V)が共沈したFe(III)沈殿内のAsとFeの構造について、放射光を用いたXAFS解析、特にXANES解析とEXAFS解析結果を論じた。まずAs端におけるXANES解析により、pH5とpH7、および各初期As/Feモル比における表面錯体割合と表面沈殿割合を算出した。またAs端におけるEXAFS解析においては、既往の研究を参考にAs-Fe結合について単座錯体、二核二座錯体、単核二座錯体の3種類を仮定して解析し、初期As/Fe比が増加するにつれ2.85Å付近の単核二座錯体に相当するAs-Fe結合が増加し、逆に3.24Å付近の二核二座錯体に相当するAs-Fe結合が減少すること、徐々に表面錯体

構造から沈殿構造へと推移する様子を確認した。これはより直接的に表面沈殿の生成が見出されたものであり、4章の結論の裏付けにもなっている。またFe端におけるEXAFS解析より、4種類のFe-Fe結合のうち、0.34-0.37Åに相当するdouble-corner sharing linkage構造の距離が、表面沈殿の生成と同時に広がっていることが確認された。

第6章は、上記の解析結果を受け、F(-I)およびAs(V)共沈処理について新規モデルの導入、構築を行い、水酸化物共沈処理の再現を試みた。前章までの一連の実験結果より、除去機構を表面錯体形成と表面沈殿生成に大別し、表面錯体モデルと新規に構築した表面沈殿モデルの組み合わせによりモデル化を行った。F(-I)共沈処理についてはFの表面錯体形成に加え、錯イオンの表面錯体形成によって除去が達成されていることから、水酸化アルミニウムに対する錯イオンの表面錯体形成を新たに考慮した表面錯体モデルを導入した。すなわち沈殿の表面特性を設定し、錯イオンの生成平衡定数および吸着平衡定数をフィッティングにより求め、それらの値によりF(-I)共沈が広く再現可能か確認した。またAs(V)共沈処理については表面錯体形成と表面沈殿生成により除去が達成されていることから、表面錯体モデルを拡張した表面沈殿モデルを新たに構築した。表面沈殿モデルは生成する沈殿物を固溶体として扱うものであり、条件によって沈殿の活量が変わるため数値計算的に解を求める必要がある。実際のモデルの適用においては、XANES解析結果に対しモデル計算を行ない、非晶質ヒ酸鉄を主成分とする表面沈殿の溶解度積をフィッティングで求め、その値を用いて新規構築した表面沈殿モデルが実際の処理に広く適用可能か、除去が再現可能か確認した。最終的にはF(-I)共沈処理、As(V)共沈処理ともに上記モデルによって良好に再現可能であることを確認し、モデルの構築の成功を確認するに至った。

第7章は、以上を総括し、本論文の結論および成果、今後の展望について述べている。

以上、本論文では、F(-I)やAs(V)の水酸化アルミニウムならびに水酸化第二鉄への共沈機構において、従来のイオン種の一般的な単層吸着に加え、錯イオンの表面錯体形成や、非晶質ヒ酸アルミニウム $\text{AlAsO}_4(\text{s})$ や非晶質ヒ酸鉄 $\text{FeAsO}_4(\text{s})$ の表面沈殿、固溶体生成といった除去機構が発生していることを新規に指摘している。さらにこれら新たに明らかになった除去機構を基に、新規に構築を行なった表面錯体モデルおよび表面沈殿モデルによって、水酸化物共沈による処理が良好に再現できることを確認した。これらの結果は、水酸化アルミニウムならびに水酸化第二鉄の固液界面におけるF(-I)やAs(V)の分配挙動に新たな知見を与えるものであり、水酸化物共沈による廃水処理の効率化やコスト削減に寄与するばかりではなく、例えば土壌汚染や土壌浄化、あるいは水中からの有価金属の回収やリサイクルなど、環境保全、資源循環分野全体の学術的発展に貢献し得る内容である。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 原口 大輔 印

(2012年10月 現在)

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者 (申請者含む)
論文	D. Haraguchi, C. Tokoro, Y. Oda and S. Owada: "Sorptions Mechanisms of Arsenic in Aqueous Solution during Coprecipitation with Aluminum Hydroxide", Journal of Chemical Engineering of Japan, (in press).
論文	原口大輔・小田佑史・所千晴・大和田秀二: "水酸化物アルミニウムによる希薄 As(V) 含有廃水処理における共沈法と吸着法の比較", Journal of MMIJ, Vol.127(2), pp. 82-87, 2月, 2011.
論文	原口大輔・所千晴・大和田秀二: "水酸化物アルミニウムによるフッ素含有廃水処理における共沈法と吸着法の比較", Journal of MMIJ, Vol.127(1), pp.26-31, 1月, 2011.
論文	C. Tokoro, D. Haraguchi, and S. Owada: "Sorptions Mechanisms of Arsenic Coprecipitation with Ferric or Aluminum Hydroxides in Aqueous Solution", Research Advances in Environment Science and Technology, Vol.1, pp.1-14, 2010.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者（申請者含む）
講演	C. Tokoro, S. Izawa, D. Haraguchi and S. Owada: "Sorption Mechanism of Dilute As(V) to Ferrihydrite in Coprecipitation or Adsorption Process in Aqueous Solution", 51st ANNUAL CONFERENCE OF METALLURGISTS - COM2012 (September 30th-October 1st, Ontario), pp. 299-310, 2012.
講演	C. Tokoro, R. Koide, D. Haraguchi, S. Murakami, T. Adachi, S. Owada and T. Okura: "A Predictive Model for Solution Composition, Neutralizer Dosage, and Sludge Generation in the Treatment of Acid Mine Drainage from Abandoned Mines", XXVI International Mineral Processing Congress - IMPC2012 (September 24th-28th, New Delhi), pp. 4069-4077, 2012.
講演	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 (V) 共沈除去機構の解明", 化学工学会 第44回秋季大会 (9月19日-21日, 仙台), pp. 213, 2012.
講演	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・素材秋季大会講演資料 (9月11日-13日, 秋田), pp. 407-410, 2012.
講演	原口大輔・井澤彩・所千晴・大和田秀二: "水酸化物による廃水中有害元素の共沈除去に対する定量モデル化", 平成24年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会 (9月11日-13日, 秋田), pp. 40, 2012.
講演	D. Haraguchi, C. Tokoro, S. Owada: "Spectrophotometric analysis for As(V) sorption mechanism in the aluminum hydroxide coprecipitation method", The 22nd V.M. Goldschmidt Conference (June 24th-29th, Montreal), 2012.
講演	S. Izawa, C. Tokoro, Y. Oda, D. Haraguchi, S. Owada: "XAFS investigation for sorption mechanism in As(V) coprecipitation with ferrihydrite", The 22nd V.M. Goldschmidt Conference (June 24th-29th, Montreal), 2012.
講演	C. Tokoro, S. Izawa, D. Haraguchi and S. Owada: "XRD and XAFS investigation for As(V) co-precipitation mechanism with ferrihydrite", The 10th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (May 28th-30th, Deajeon), pp. 194, 2012.
講演	F. Yamagishi, D. Haraguchi, C. Tokoro and T. Murata: "Fundamental Study on the Reduction of Carbon Dioxide to Methanol/Ethanol using a Cyclic Fenton Reaction", The 10th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (May 28th-30th, Deajeon), pp. 338, 2012.
講演	原口大輔・所千晴・大和田秀二: "廃水中の As (V) と金属水酸化物との共沈機構の解明", 資源・素材春季大会講演資料 (3月26日-28日, 東京), pp. 105-106, 2012.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者（申請者含む）
講演	井澤彩・原口大輔・所千晴・大和田秀二：“XAFS とゼータ電位測定による水酸化第二鉄を用いた As(V) 共沈処理のメカニズム”, 化学工学会 第 77 年会(3 月 15 日-17 日, 東京), pp. 661, 2012.
講演	所千晴, 原口大輔：“水酸化第二鉄微粒子による廃水からの高効率ヒ素除去”, INCHEM TOKYO 2011(11 月 16 日-18 日, 東京), pp. 11, 2011.
講演	山岸史弥, 原口大輔, 所千晴, 村田逞詮：“高効率フェントン法による CO2 還元メタノール・エタノール化の可能性”, 環境資源工学会 第 127 回例会(11 月 10 日-11 日, 山形), 2011.
講演	D. Haraguchi, C. Tokoro, S. Owada：“Characterization of Removal Mechanism for aluminum hydroxide co-precipitation treatment in wastewater containing dilute fluorine.”, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology(10 月 31 日-11 月 4 日, 台湾), pp. 142-145, 2011.
講演	原口大輔・小田祐史・所千晴・大和田秀二：“FT-IR および固体 NMR による水酸化アルミニウム共沈法におけるフッ素除去機構の把握”, 資源・素材秋季大会プログラム(9 月 26 日-29 日, 大阪), pp. 33, 2011.
講演	原口大輔・所千晴・大和田秀二：“水酸化アルミニウムによるヒ素(V)含有廃水とフッ素含有廃水の共沈処理と比較および除去機構解明”, 化学工学会 第 43 回秋季大会(9 月 14 日-16 日, 名古屋), pp. 840, 2011.
講演	原口大輔・所千晴・大和田秀二：“分光学的手法を用いた水中のフッ素の水酸化物沈殿への共沈機構解析”, 3 支部合同札幌大会 化学工学会(8 月 25 日-26 日, 札幌), pp. 75, 2011.
講演	D. Haraguchi, C. Tokoro and S. Owada, “Sorption mechanism of dilute fluorine in wastewater using aluminium hydroxide coprecipitation method”, Goldschmidt2011(August 14th-19th, Prague), pp978, 2011.
講演	原口大輔・所千晴：“分光分析による水酸化アルミニウム共沈法における廃水中のフッ素の収着機構解析”, 第 8 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会(8 月 4 日, 東京), 2011.
講演	山岸史弥・原口大輔・所千晴・村田逞詮：“高効率フェントン法による CO2 還元アルコール化への試み”, 第 8 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会(8 月 4 日, 東京), 2011.
講演	原口大輔・所千晴・大和田秀二：“分光学的手法による廃水中のフッ素の水酸化アルミニウム沈殿への共沈機構の解明”, 環境資源工学会第 126 回例会(6 月 2 日-3 日, 大阪), 2011.
講演	小田祐史・原口大輔・古賀創・所千晴・大和田秀二：“XAFS を用いた水酸化第二鉄による希薄 As(V) 共沈機構の解明”, 環境資源工学会第 126 回例会(6 月 2 日-3 日, 大阪), 2011.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月, 連名者（申請者含む）
講演	Y. Oda, D. Haraguchi, C. Tokoro and S. Owada: "Revealing dilute As(V) sorption mechanism with ferrihydrite in coprecipitation treatment method using XAFS", The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science(5月30日-6月1日, 大阪), pp.0P-30, 0506, 2011.
講演	原口大輔・堤侑子・小田祐史・所千晴: "FT-IR および固体 NMR による水酸化アルミニウム共沈法におけるフッ素除去機構の把握", 資源・素材春季大会講演資料(II)(3月28日-3月30日, 東京), pp.161-162, 2011.
講演	原口大輔・所千晴・村田逞詮: "高効率フェントン法による CO2 還元アルコール化に関する基礎的検討", 化学工学会(3月22日-3月24日, 東京), pp.576 2011.
講演	原口大輔・古賀創・小田祐史・所千晴・大和田秀二: "FT-IR によるヒ素およびフッ素の水酸化アルミニウム共沈機構の把握", 資源・素材秋季大会プログラム(9月13日-15日, 福岡), pp62, 2010.
講演	D. Haraguchi, Y. Oda, C. Tokoro and S. Owada: "Removal of Dilute Toxic Anions in Wastewater Using Aluminum Hydroxides Coprecipitation Method", XXV International Mineral Processing Congress - IMPC2010(September 6th-10th, Brisbane), pp.4069-4077, 2010.
講演	原口大輔・小田祐史・堤侑子・所千晴: "水酸化アルミニウムによる水中有害元素共沈機構の解明", 「資源・素材・環境」技術と研究の交流会 2010(8月2日, 東京), 2010.
講演	古賀創・原口大輔・津坂望・所千晴: "水酸化鉄共沈法による As(V) 処理の機構解明および効率化の検討", 「資源・素材・環境」技術と研究の交流会 2010(8月2日, 東京), 2010.
講演	C. Tokoro, H. Koga, D. Haraguchi and S. Owada: "Sorption mechanism of dilute As(V) to ferrihydrite in wastewater treatment using co-precipitation method", The 4th International Workshop and Conference on Earth Resources Technology(May 11th-13th, Phuket), pp.A14, 2010.
講演	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(-I)または As(V) 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・素材春季大会講演資料(II)(3月30日-4月1日, 東京), pp.127-128, 2010.
講演	古賀創・原口大輔・所千晴: "希薄 As(V) 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・素材春季大会講演資料(II)(3月30日-4月1日, 東京), pp.129-130, 2010.

