

有害な陰イオンの除去法開発における  
XAFS 法による除去機構解明に基づく高効率化  
A Study on the Development of Effective Removal Methods of Toxic  
Elements Based on Understanding of Removal Mechanism Based on XAFS

高橋 嘉夫, Lee Sang-Ho,  
Yoshio Takahashi, Sang-Ho Lee

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻  
Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo,

放射性核種や鉱山廃水中で陰イオンを形成し、有害元素として重要なヨウ素（ヨウ化物）、ヒ素（ヒ酸）、アンチモン（アンチモン酸）の効率的な除去に関する研究を、XAFS 法による除去機構の解明を基にして進めた。ヨウ化物については、これまでも陰イオンの除去に有効とされてきた層状水酸化物（LDH）について、ヨウ化物と親和性の高いビスマスを含担・焼結した Mg/Al/Bi 系 LDH を開発し、生成した Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子への吸着によりヨウ化物を効率的に除去できることが分かった。一方、ヒ酸とアンチモン酸については、鉱山廃水から得られた水酸化物をでんぷん添加し焼結させた鉄酸化物を用いた除去法を開発した。XAFS 解析からこの物質は ferrihydrite と magnetite の混合物であり、これらイオンの吸着は前者が担うのに対して、magnetite が共存することで、懸濁溶液からこの吸着媒を磁石で容易に集められ、有害元素の最終的な除去に必要であるが時間がかかり目詰りなど問題の多い過作業が不要ないし効率的に行える点に特徴がある。

キーワード： ヨウ素、ヒ素、アンチモン、除去、層状水酸化物（LDH）、ferrihydrite、magnetite

背景と研究目的：

放射性廃棄物や鉱山廃水などに含まれる放射性核種や有害元素の除去は、人間が様々な資源の開発や先端産業の育成を進める上で避けられない有害物質の発生に対応する上で、極めて重要な課題である。我々は、これまでこうした有害元素の除去（あるいは有用元素の濃縮）について、様々な媒体（鉱物（パライト、層状珪酸塩など）、微生物、DNA 関連物質）を用いた幅広い研究を展開してきており、既に日鉄住金セメント株式会社、アイシンコスモス研究所、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）などと共同で関連研究を推進している。こうした有害元素の除去の中でも特に陰イオンの効率的な除去は依然として困難な課題である。例えば、ヨウ素（I; ヨウ化物、ヨウ素酸）、セレン（主にセレン酸）、モリブデン（モリブデン酸）、ヒ素（As; 亜ヒ酸、ヒ酸）、アンチモン（Sb; アンチモン酸）などはその代表例である。そのため、これらのイオンの除去技術の開発について様々な研究が進められており、吸着反応や共沈反応を利用した有害元素の除去に関する研究が様々に展開され、特に効率的な除去やコストの安い手法の開発が重要である。そこで本研究では、主にヨウ化物とアンチモン酸を対象に、除去法を開発を行うと共に、その化学種を XAFS 法により特定することによる除去機構の解明や高効率化を目指す研究を行った。それぞれの背景と具体的な目標を以下に示す。

【研究 1】マグネシウム層状水酸化物（Layered Double Hydroxide, LDH）は、特に Mg<sup>2+</sup>の層状水酸化物に 3 価のイオン（本研究では Al<sup>3+</sup>あるいは Bi<sup>3+</sup>）を添加することで正電荷を持たせ、陰イオンに対する高い反応性を付与できる。我々は、ヨウ化物と不溶性の塩を作るビスマス（III）（Bi<sup>3+</sup>）に着目し、ヨウ化物の効率的な除去法を開発を行った。ヨウ素は、ウランの核分裂において高い収率で生成し半減期が長い <sup>129</sup>I が放射性廃棄物中に含まれ、水中で陰イオン（I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を形成する。このうちヨウ化物（I<sup>-</sup>）の除去は特に困難であり、その効率的な手法の開発は重要な課題である。これらの除去プロセスにおいて、I および Bi の化学状態を調べることは、除去の素過程の解明とそれに基づく除去率の向上において極めて重要である。そのため、ここでは広域 X 線吸収微細構造（XAFS）法の応用により、これらのイオンの吸着構造の解明を行った。ここでは特に、

ビスマスとヨウ素の結合状態の有無や LDH 骨格との相互作用が重要である。

【研究 2】アンチモンの除去に対しては、酸性鉍山廃水中で大量に沈殿する水酸化鉄とその処理媒体を用いた。この水酸化鉄 (FHP) に有機物を加えて加熱処理することで、有機物の作用により鉄鉍物中に磁鉄鉍が生成することが予想される。ここでは、前駆物質である水酸化鉄がナノ粒子であるため、ナノ粒子の磁鉄鉍が生成することが期待され、この磁鉄鉍を含む水酸化鉄粒子によるアンチモンの除去法の開発を行った。

### 実験：

【研究 1】様々なモル比で Mg、Al、Bi の硝酸塩溶液を混合し、pH をアルカリ性にするすることで Mg-Al-Bi 系の LDH を合成した。これを 400°C で 4 時間焼結させて、吸着媒とした。XRD、SEM、表面積測定 (BET) などによる吸着媒の特性評価を行った。また、ヨウ素の除去率を測定した。

【研究 2】韓国の Hambak 炭鉍から排出される酸性鉍山廃水を大気曝露して得られた水酸化鉄 (MFHP, 生成量 173 t/日) を用いて実験を行った。この試料中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量は 79.3% であった。この試料にでんぷんを加えて、450°C で加熱処理して得られた水酸化鉄粉末を実験に用いた。比較として有機物を加えずに焼結させた試料 (CFHP) も用いた。

【XAFS 測定】これらの試料中の除去元素であるヨウ素およびアンチモンの K 吸収端の XAFS スペクトルを SPring-8 BL14B2 において常温常圧で測定した。

### 結果および考察：

【研究 1】沈殿した Mg-Al-Bi 系 LDH の前駆体を加熱して得た試料 (Mg/Al/Bi LDH) についてヨウ化物除去の実験を行い、Mg : Al : Bi = 3 : 0.4 : 0.6 の時に最も除去率がよくなることが分かった。この試料の XRD を測定したところ、加熱により LDH 中に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  が生成していることが分かった (Fig. 1)。また SEM 観察により、この LDH 中に生成した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒子は、従来ヨウ素の除去に用いられてきた  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末に比べて、より小さなサブ  $\mu\text{m}$  レベルの粒径を持つことが分かった。また BET 法による等温吸着線から、今回合成した Mg/Al/Bi LDH は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粉末とは異なり、メソポーラスな細孔の存在を示す曲線を示し、これは LDH の層状構造に由来するものと考えられる。以上から、本研究で得られた Mg/Al/Bi LDH は、LDH をテンプレートとして用いることで、微小な  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒子を LDH 中に保持していると推定された。

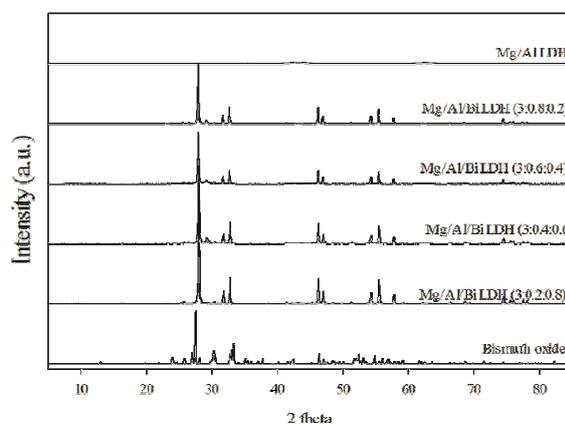


Fig. 1. XRD patterns of synthetic materials.

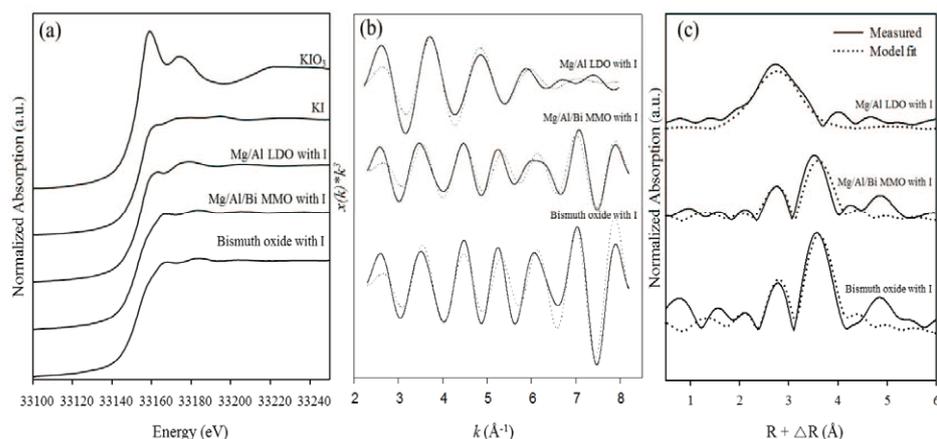


Fig. 2. I K-edge XANES and EXAFS for adsorbed iodide.

この試料にヨウ化物を吸着させて得られた試料中のヨウ素の K 吸収端 XAFS を Fig. 2 に示した。ヨウ素には、通常安定な価数として、ヨウ化物とヨウ素酸があると考えられるが、得られたスペクトルから、ここでは主にヨウ化物として吸着されていることが示唆された。また EXAFS 解析から、Mg/Al/Bi LDH に吸着されたヨウ化物は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に吸着されたヨウ化物と同様の構造を示すことが分かった。また、Mg/Al LDH、Mg/Al/Bi LDH、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に対するヨウ化物イオンの等温吸着線および吸着率の時間変化を調べたところ、最大吸着量および吸着速度定数はそれぞれ 161、202、57 mg/g および 0.036、0.0290、0.0032  $\text{min}^{-1}$  となり、Mg/Al/Bi LDH が最も多量のヨウ化物イオンを吸着すると共に、吸着速度も速いことが分かった。これらは、ヨウ化物除去剤として、今回開

発した Mg/Al/Bi LDH が有効であることを示す。

【研究 2】

鉍山廃水から回収された鉄沈殿物 (FHP) は、鉄の K 吸収端 EXAFS 分析 (Fig. 3) から ferrihydrite であることが分かった。

これをそのまま焼結した CFHP とでスペクトルに大きな変化は無く、これは価数に敏感な pre-edge 領域 (7110 eV 付近) でも同様であった。一方、でんぷんを添加して焼結した MFHP では、E XAFS 領域の特徴から magnetite が一部含まれていることが示唆され、pre-edge も低エネルギー側にシフトしていた。従って、MFHP は ferrihydrite と magnetite の混合物と考えられ、また

19.2 emu/g 程度の飽和磁化を持つことが分かった。これにより、MFHP は水溶液中に分散させた場合、磁石で容易に集めて回収できることが分かった。

一方、MFHP は、ヒ酸およびアンチモン酸を pH=7 でそれぞれ 0.15 および 0.08 mmol/g 吸着することができ、これは他の吸着媒と同等なレベルであった。EXAFS 法により固相への吸着状態を調べた結果、MFHP へのヒ酸やアンチモン酸の吸着種は、FHP のそれと類似しており、それぞれ 2 核 2 座および単核 2 座の内圏型の表面錯体を形成することが分かった (Fig. 4)。これは、ヒ酸やアンチモン酸が、magnetite を含む MFHP 中でも主に ferrihydrite に吸着して存在することを意味している。また内圏型の表面錯体を形成するため、イオン強度を増加させても、これらのイオンの吸着量は大きな影響を受けないことも分かった。

これらの成果は、鉍山廃水から多量に生成する水酸化鉄を母材とし、有機物存在下で焼結することで、ヒ素などの有害元素が除去できると共に、magnetite が共存することで、懸濁溶液からヒ素やアンチモンを吸着した吸着媒を磁石で容易に集められ、有害元素の最終的な除去に必要な時間がかり目詰りなどの問題があるろ過作業が不要ないし効率的に行える点で特徴がある。そのため、この方法は、環境に負荷がなく、簡便で低コストな環境浄化方法として注目される[1]。

[1] S.-H. Lee and Y. Takahashi (2019) Starch-mediated carbothermal preparation of magnetic-responsible ferrihydrite based on mining waste for arsenic and antimony removal: Batch and EXAFS studies. Chemosphere, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124489

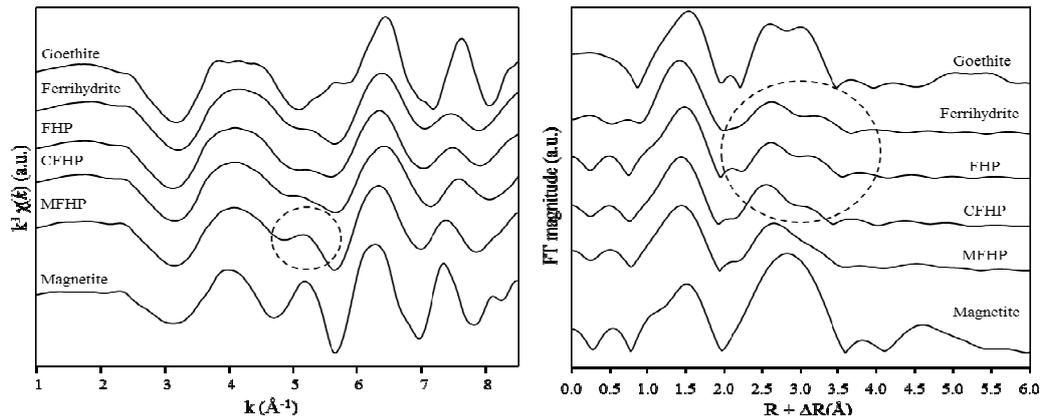


Fig. 3. Iron K-edge EXAFS for the synthetic materials.

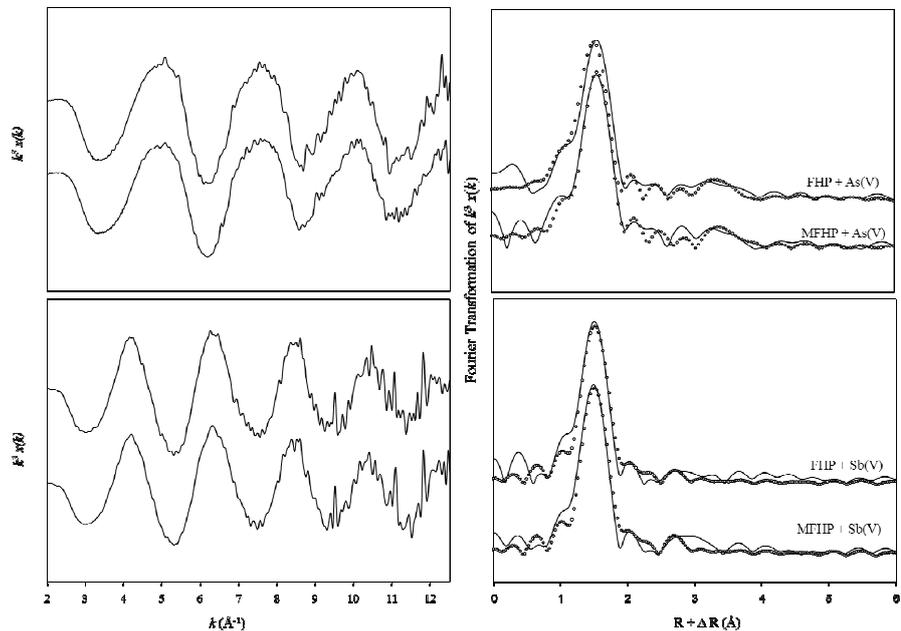


Fig. 4. Arsenic (upper) and antimony (lower) K-edge EXAFS for those adsorbed on FHP and MFHP