

萌芽課題研究報告書

東北大学 工学研究科 金属フロンティア工学専攻
多元物質科学研究所 鈴木研究室所属 DC2 丹野 健徳

課題番号：2009B1709

利用ビームライン：BL01B1

課題名：大粒径 scorodite における Fe および As の ex-situ および in-situ XAS 測定

研究概要

1. 背景および目的

非鉄製錬プロセスからの廃水中に含まれる砒素処理が問題となっている。その対策の一つとして、砒酸溶液に鉄溶液を添加し砒酸鉄 scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を形成させる As 固定化法がある。従来、砒酸鉄作製に Fe(III)溶液を用いた共沈プロセスが検討されていた⁽¹⁾。しかし、そこで得られる砒酸鉄粒子は、微細で取り扱いが困難である上に耐 As 溶出特性が低い問題があった。近年、Fe(III)の代わりに Fe(II)を用い、 O_2 ガス吹込みによる Fe(II)の酸化を伴った共沈反応を利用する新しい scorodite 作製プロセスが開発された^(2,3)。本プロセスで得られる粒子は、大粒径で耐 As 溶出特性が高い。単位質量当たりの表面積を考えると、粒子表面からの As 溶出量抑制抑制の観点から、scorodite 粒径は出来る限り大きいことが望まれる。現状の scorodite 粒子をさらに大粒径とするためには、本プロセスにおける scorodite 形成・成長機構を理解することが不可欠である。本プロセスにおいては、反応開始後酸化されて生じる Fe(III)によって核生成が起き、その後粒成長するプロセスが予想される。その場合、核生成量を抑制するように溶液のポテンシャル（酸化還元電位）を制御することにより、大粒径 scorodite 粒子を得ることが可能と考えられる。しかし、 O_2 ガス吹込み開始前の反応溶液中には、溶存酸素により Fe(II)が一部自然酸化した Fe(III)が存在し、すでに微量の析出物がある。この析出物は、scorodite 成長を促進する核となる可能性がある。このように、本プロセスにおける反応は、Fe の化学状態変化と核生成および粒成長が進行する複雑な反応である。そのために、本プロセスにおける scorodite 生成・成長機構を解明することは容易ではない。本研究では、より安定な scorodite 粒子を得るための反応機構調査を目的として、反応開始前の析出物に着目し、その有無による scorodite 形成反応進行への影響を検討した。

粒子成長場である粒子表面における局所構造変化は、scorodite 成長機構を理解する上で重要な情報となる。scorodite 形成反応の最終段階では、溶液中の As(V)濃度が希薄となるため scorodite 以外の鉄酸化物あるいは鉄水酸化物が表面で形成する可能性がある。本研究では、表面敏感な測定法である転換電子収量法(CEY)による X 線吸収分光測定を用いて、粒子表面の局所構造についても調査を行った。

2. 実験方法

反応初期段階試料の作製方法は以下の通りである。As(V)源、Fe(II)源として 60% H_3AsO_4 溶液、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ用いて、As(V)濃度 50 g/L、Fe/As モル比 1.5 となるように蒸

留水と混合し反応溶液を調製した。反応溶液を攪拌しながら 95 °C の反応温度まで昇温後、その温度を維持しながら O₂ ガスを吹き込み、scorodite 形成反応を開始した。所定の反応時間経過後に、吹込みガスを Ar に切り替えて反応を停止させた。反応時間は、1, 5, 60 min である。形成した粒子を含む懸濁液を吸引ろ過分離し、回収した固相を凍結乾燥し試料とした。また、反応開始前の溶液中における砒酸鉄析出を抑制するための前処理を以下のように行う。調製した反応溶液に Ar ガスを吹込みながら 50 °C で 30 分間脱酸素処理を行い、それでも生成した析出物は吸引ろ過によって除去し、反応開始時まで Ar ガスを吹込み続ける。

scorodite 成長過程における粒子表面の局所構造を調べるために、反応時間 60, 540 min の粒子を用意した。これらの試料作製にあたっては、非鉄製錬から排出される副生成物より抽出、濃縮した溶液を As 源として用い、作製条件は上述の通りである。所定時間反応させた後に、加圧ろ過分離し、回収した固相に対して固液重量比 1 : 10 となるように蒸留水を加え洗浄を 3 回繰り返す、60 °C で 18 時間乾燥した。

本研究での X 線吸収分光測定は、萌芽的研究支援課題(課題番号 2009B1709)として SPring-8 BL01B1 において実施した。反応初期段階試料に対しては、Fe K および As K 吸収端において透過法で、反応段階の異なる粒子表面と内部の構造比較を行うために、Fe K 吸収端において転換電子収量法(CEY)および蛍光収量法(FY)で測定した。また、試料の結晶相同定、形態観察のために粉末 X 線回折測定、走査電子顕微鏡観察をそれぞれ行った。

3. 結果と考察

3.1. 反応初期段階における粒子の構造

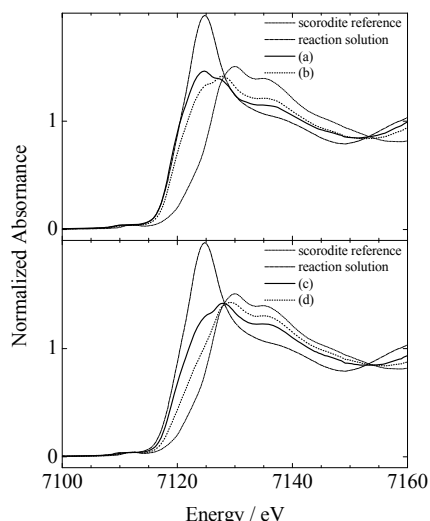


Fig. 1 前処理試料反応時間 1 min (a), 5 min (b) のもの、および前処理なし反応時間 1 min (c), 5 min (d) のものに対する Fe K 端規格化 XANES スペクトル。

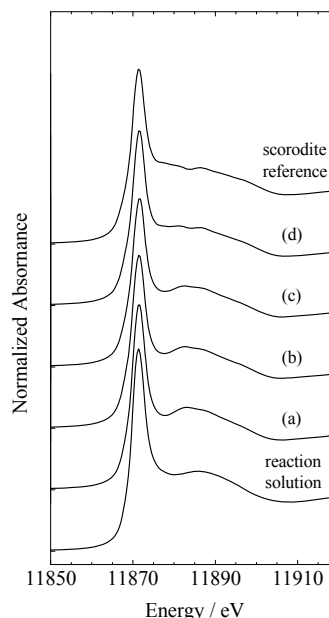


Fig. 2 Fig. 1 と同試料の As K 端規格化 XANES スペクトル。

scorodite 形成反応初期の、反応時間 1min および 5min 試料にに対する Fe K および As K XANES 領域の規格化吸光度スペクトルを Fig. 1 および 2 にそれぞれ示す。Fe K スペクトルをみると、反応開始前の前処理の有無に関わらず反応初期段階では固相中に含まれる Fe の大部分が Fe(II)であり、その存在比は時間経過と共に減少し、Fe(III)比が増加していることがわかる。この Fe 価数変化は、反応開始直後に Fe(II)を含む固相が生じ、反応開始から 5 min 以内という短時間で Fe(III)を含む固相へ変化していくことを示唆している。一方 As K スペクトルをみると、前処理試料では鋭いホワイトラインの高エネルギー側に現れる光電子多重散乱に起因する微細構造が結晶である scorodite とは異なり、砒酸イオン AsO_4^{3-} を含む反応溶液と同様の単純な形状を示す。このことから、初期段階における析出固相中の As は第二近接以遠の相関が弱い環境中にあることがわかる。

前処理実施の有無で XANES スペクトル形状を比較すると、Fe K、As K いずれも反応時間 1 min の前処理なし試料と反応時間 5 min の前処理試料とではほぼ一致している。すなわち、前処理の有無にかかわらず形成される固相の局所構造に大きな差異がなく、反応進行の速度のみが異なることを示唆する。前処理をしていない試料では前処理をした場合よりも速く反応が進行することがわかる。

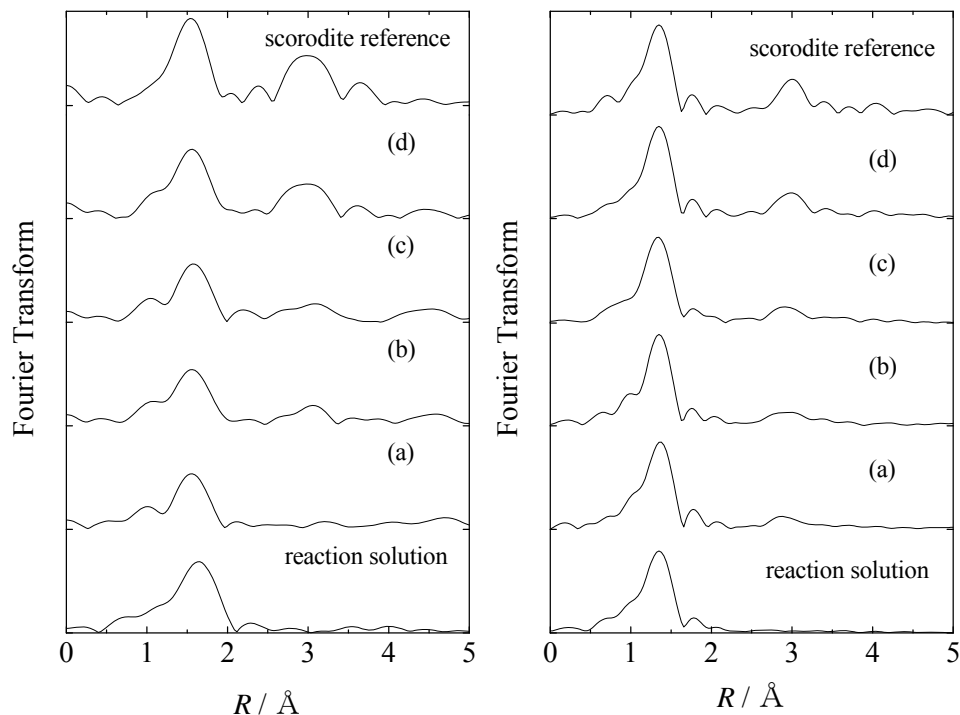


Fig. 3 各試料の Fe K (左) および As K (右) における EXAFS スペクトルの Fourier 変換。

各試料の Fe K および As K 吸収端において測定した EXAFS スペクトルの Fourier 変換を Fig. 3 に示す。前処理を行った試料では、Fe-As 相関がほとんど見られず、明確な長距離規則性を持たないことが分かる。これは、非晶質あるいは微結晶の砒酸鉄、もしくは Fe-As 相関を持たない鉄酸化物や鉄水酸化物の存在を示すと考えられる。上述の XANES 結果から

反応初期段階においては固相中に Fe(II)が多く含まれていること、一度 scorodite 以外の Fe(III)関連化合物を形成してからの scorodite への構造変化は極めて困難であると考えられる。このことを考慮すると、Fe(III)を含む固相はほぼ完全な scorodite 結晶であり、反応初期の段階における固相中には Fe(II)を含む硫酸鉄あるいは鉄(水)酸化物が多く含まれている可能性が考えられる。これら化合物の形成は、O₂ 吹込みによる酸素の溶解に伴う溶液のポテンシャル（酸化還元電位）上昇によると考えられる。XANES、EXAFS 結果から、前処理を行った場合には固相中に現れる Fe(III)含有相の形成量増加進行が遅いといえる。Fe(II)を含む固相の形成、および Fe(II)から Fe(III)への酸化には反応溶液への酸素の溶解が深く関わっており、前処理の有無が大きく影響することはないと考えられる。従って、Fe(III)が液中から直接固相を形成するのは容易ではなく、反応開始前から存在する析出物が Fe(III)含有固相形成および成長反応を促進していると考えられる。この析出物は、粉末 X 線回折実験によって scorodite と同定された。前処理を行わない場合には酸化された Fe(III)はこの析出物を核としてその表面に即座に析出し scorodite 粒子として成長すると考えられ、前処理を行った場合には scorodite 核生成反応が律速となって、これが粒成長による Fe(III)固相存在比の増加速度を相対的に遅くする要因であると考えられる。

反応時間 60 min 試料の SEM 像を、前処理の有無について比較して Fig. 4 に示す。前処理を行わなかった試料は相対的に平均粒径が大きいのが、前処理の有無に関わらず核生成と粒成長が同時に起こったためと考えられる粒度分布を持っていた。特に前処理を行なった場合には、個数は非常に少ないものの前処理を行っていない試料には見られない 20 μm 以上の大粒径まで成長した粒子が観察される。これは、反応開始直後における反応溶液内の核存在量に関係していると考えられる。

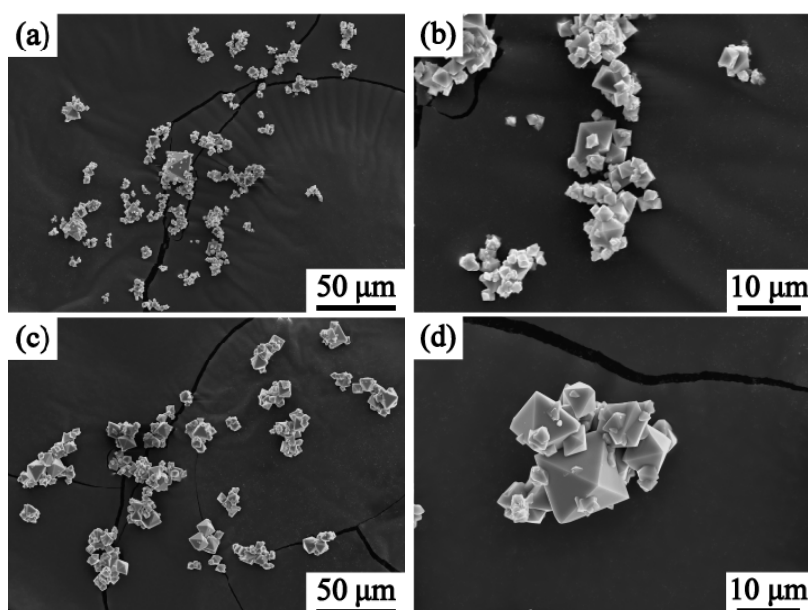


Fig. 4 前処理を行った場合((a), (b))および前処理を行わない場合((c), (d))の反応時間 60 min 試料の形態.

核生成のエネルギーは粒子成長のエネルギーに比べ高く、溶液からの核生成は既存の核表面への析出による粒成長と比べ起こりにくいと考えられる。すなわち、予め反応溶液中に適度な個数の核が存在すれば、新たな核生成よりも粒成長が優先的に起こることになる。従って、前処理を行わなかったときは反応開始前すでに少量の核が存在したために新たな核生成が抑制され粒成長が進行したのに対し、前処理した場合には反応開始後酸化した Fe(III)によって核生成が起きるが、核生成と粒成長が時間的に分離されておらず、核生成時期の違いにより最終的に得られる粒径に大きなばらつきが生じたものと考えられる。

3.2. scorodite 粒子表面における局所構造の反応時間による違い

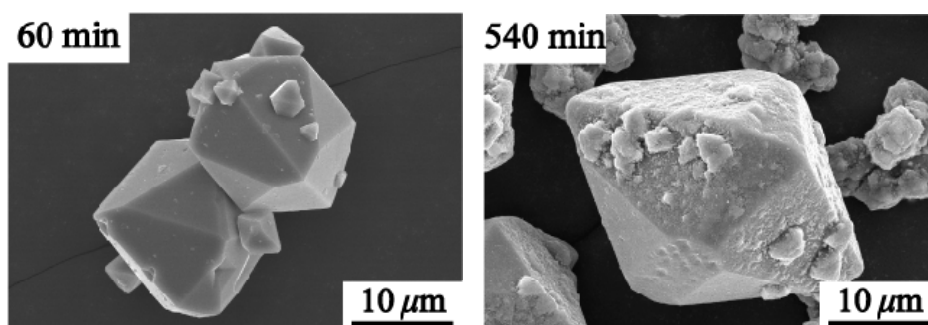


Fig. 5 scorodite 試料の表面形態⁽³⁾.

反応開始から 60 min および 540 min 経過後に回収した粒子の SEM 像を Fig. 5 に示す。反応時間 60 min 試料における粒子表面は平滑である。一方、反応時間 540 min 試料では、粒子表面が微結晶で覆われている。粒子の成長機構を考慮すると、540 min 試料の粒子も内部の大部分は 60 min 試料の粒子と同様の構造を有すると考えられる。

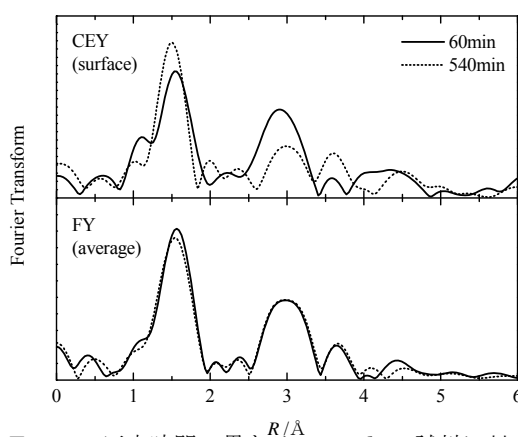


Fig. 6 反応時間の異なる scorodite 試料に対する蛍光収量法(下)および転換電子収量法(上)で測定した EXAFS スペクトルの Fourier 変換。

各試料に対して、転換電子収量法(CEY)と蛍光収量法(FY)で測定したデータから得られた EXAFS の Fourier 変換を Fig. 6 に示す。FY 測定結果から、試料全体平均の Fe 周囲局所環境構造は反応時間によらず等しいが、CEY 測定結果から、表面における局所構造に差異がみられる。反応時間 60 min 試料の粒子表面における局所構造は、粒子内部の局所構造に近い。

これは、scorodite 粒子形成反応初期段階から 60 min 経過時まで、粒子表面において内部と同じ構造をもつ scorodite が析出し、粒成長していることを示している。一方、反応時間 540 min 試料の表面における Fe 周囲の局所環境構造は、粒子内部の scorodite 構造と比較して Fe-As ペアに相当する第二近接相関が小さい。粒子表面を被覆する微粒子には結晶性の低い相の存在が示唆される。scorodite 形成反応の最終段階では、反応溶液中の As 濃度が希薄となっているため鉄(水)酸化物の形成も考えられるが、現段階での化合物の直接同定は困難である。粒子表面の固相が化学的に十分安定とはいえない非晶質あるいは微結晶の砒酸鉄であれば、粒子表面からの As 溶出量は比較的多いと予想される。一方、鉄(水)酸化物であれば、その As イオン吸着性から⁽⁴⁾、鉄(水)酸化物層内部の scorodite の溶解による溶出 As を表面の鉄酸化物が吸着するため、As 溶出量が抑制されると予想される。実際の As 溶出試験結果から、反応時間 60 min 試料からの As 溶出量は若干高く、反応時間の経過とともに減少することが分かっている⁽²⁾。これは、粒子表面に鉄(水)酸化物が形成しており、その As 吸着特性により As 溶出量が抑えられたと考えられる。

4. 結論

本 scorodite 形成プロセスにおいて、scorodite 粒子形成は Fe(II)を含む前駆体を経由する。これが過剰の核生成を抑制し、最終的な粒径が大きくなる要因と考えられる。また、反応溶液中では核生成が粒子成長段階中も継続することが示唆された。反応開始前に存在する析出物は、反応全体の律速となる核生成抑制と粒成長促進に寄与する。ただしその場合でも核生成は起こっており、現状より大粒径の粒子を得るためのプロセス条件改善の余地はまだあるといえる。scorodite の大粒径化には、反応開始前の析出物存在量を制御する、あるいは反応開始前の溶液に核となる粒子を適量添加する、などが効果的と考えられる。

また本実験から、scorodite 成長機構として以下の知見が得られた。反応開始とともに Fe(II)を含む前駆体固相が形成され、溶液中の As 濃度が十分に高い反応初期ではすでに十分な結晶性をもつ scorodite が析出し粒成長する。一方 As 濃度が希薄な反応の最終段階では、非晶質または微結晶の鉄(水)酸化物が粒子表面に析出し被覆する。その As 吸着効果によって、scorodite からの As 溶出が抑えられる。従って、反応初期における核生成量の制御とともに、最終段階において適切な量の鉄(水)酸化物析出と粒子表面被覆が有効と期待される。

このように、X 線吸収分光を利用した測定とその結果の検討により、水溶液からの粒子析出と粒成長メカニズムに関する有用な知見を得ることができた。

参考文献

- (1) G. P. Demopoulos et al., *Hydrometallurgy*, **38** (1995) 245.
- (2) T. Fujita et al., *Hydrometallurgy*, **90** (2008) 92.
- (3) K. Shinoda et al., *Materials Transactions*, **50** (2009) 1196.
- (4) T. Tuutijärvi et al., *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1415.