

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02753

研究課題名(和文)ヒ素処理技術の革新に向けたスコロダイト結晶合成における鉄のRedox機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the redox mechanism of iron in scorodite crystal synthesis for the innovation of arsenic treatment technology

研究代表者

柴田 悦郎 (Shibata, Etsuro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70312650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化鉄(III)添加によるスコロダイト結晶の生成・成長機構の解明を目的としている。ヘマタイト(Fe₂O₃)添加法での安定同位体鉄を用いる実験により、ゲル状前駆体はFe(III)とともに溶液由来のFe(II)で構成されており、そのFe(II)がヘマタイト由来のFe(III)と電子交換を行うことで前駆体がスコロダイト結晶に転換することを定量的に推測した。また、マグネタイト(Fe₃O₄)添加法において、前駆体の生成とスコロダイト結晶への転換に対する溶液pHの詳細な影響を明らかとした。その他、ヘマタイト添加法での廃液循環利用は、複雑なプロセスを経ることなく十分に実現可能なことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、国内の銅製錬等の非鉄製錬工程で副産物中に濃縮されるヒ素の有効な最終処分法が無く、ヒ素濃縮物は主に製錬工程に繰り返されている状態である。スコロダイトは広いpH領域で安定な化合物であるためヒ素を安定固定化し、最終処分または長期保管するのに最適な化合物形態である。本研究では、研究代表者らが合成プロセスを開発した固体酸化鉄(III)を原料としたスコロダイト結晶の生成・成長機構の解明を詳細に行うことで、上記プロセスの実用化に向けた科学的基盤を得ることが出来た。また、実用上重要である、廃液循環利用の技術開発に向けた基礎的実験も行い、技術的に十分に可能性を持つことを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to elucidate the formation and growth mechanism of scorodite crystals in the iron (III) oxide addition method. By experiments using stable isotope iron in the hematite (Fe₂O₃) addition method, it was quantitatively speculated that the gel-like precursor was composed of Fe(II) derived from the solution together with Fe(III), and the Fe(II) was converted to scorodite crystals by electron exchange with Fe(III) derived from hematite. In addition, in the magnetite (Fe₃O₄) addition method, the detailed effects of solution pH on the formation of gel-like precursor and conversion to scorodite crystals was clarified. And, from the experiments of waste solution circulation in the hematite addition method, it was shown that the waste liquid circulation process can be sufficiently realized without complicated procedures.

研究分野：リサイクル工学/金属生産工学

キーワード：スコロダイト ヒ素 非鉄製錬 安定固定化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本申請で研究を行う、ヘマトイト等の酸化鉄(III)添加によるスコロダイト合成法[1]では、合成用溶液(5価のヒ素(As(V))と2価の鉄(Fe(II))含有の硫酸溶液)に、ヘマトイト(Fe_2O_3)粉末を添加することで、Fe(II)含有のヒ酸鉄ゲル(前駆体)が生成し、その後ゲルが結晶へと転換することでファセット状のスコロダイト結晶粒子の合成が可能である。ガス酸化法である従来の DMSP®法[2]に比べて、下記の総括反応式(1)に示すように、ゲル状前駆体の生成に不可欠な Fe(II)の消費が無く、また、反応式上プロトン(H^+)の生成も無いため、反応液の pH を比較的一定に保つことが可能である。



Fe(II)のスコロダイト生成による消費が起こらず、また、pH も低下しないため、最終的な溶液中の残存ヒ素濃度が低下する。かつ、廃液を循環利用する際に、再度の大幅な pH 調整ならびに Fe(II)添加を必要としないため、低濃度ヒ素含有廃液の追加的な処理を大幅に低減できる可能性を持っている。

しかし、学術的「問い」として、酸化鉄(III)添加によるスコロダイト合成法は新規的な方法であるため、Fe(II)が不可欠であるゲル状前駆体の生成やスコロダイト結晶粒子への転換、溶液中の Fe(II)ならびに固体酸化鉄中の Fe(III)の電荷の移動(Redox 反応機構)など、その生成・成長機構に関して未解明な点が多い。

2. 研究の目的

上記スコロダイト合成法では、結晶の成長に先立って生成するゲル状前駆体に含有された Fe(II)は、Redox 反応により Fe(III)に転換されてスコロダイト結晶中に取り込まれるのか、あるいは溶液中に再度排出されるのか、また固体酸化鉄(III)中の Fe(III)が電荷の移動(Redox 反応)に寄与するのか等、スコロダイト結晶の生成・成長機構に関して解明されていない点は非常に多い。そこで、本研究では、鉄の安定同位体を用いたスコロダイト合成実験を行い、反応溶液やゲル状前駆体ならびにスコロダイト結晶の質量分析(ICP-MS 分析)を行う。ヘマトイト添加法におけるゲル状前駆体の生成ならびにスコロダイト結晶への転換過程における鉄原子の挙動(Redox 反応機構)を調査し、固体酸化鉄中の Fe(III)ならびに溶液中の Fe(II)イオンの役割解明を行なう。また、研究代表者らは添加する酸化鉄(III)として主にヘマトイト($\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_3$)を用いて研究を行ってきたが、固体酸化鉄中の鉄の価数の影響も調査するために、本申請ではマグネタイト($\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_4$)も用いて実験を行い、溶液 pH の影響等を詳細に調査する。また、ヘマトイト添加法での廃液の循環利用に関して、合成条件等のプロセス最適化に関する検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 鉄の安定同位体を用いたスコロダイト生成機構の調査

安定同位体には ^{54}Fe 粉末(CMR 社製 99.90%品)を使用した。安定同位体鉄(^{54}Fe)粉末は $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4$ 溶液として実験に供するために化学両論量の硫酸と超純水で溶解させた。安定同位体鉄(^{54}Fe)の $\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4$ 溶液に試薬の硫酸第一鉄七水和物($\text{Fe}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を添加して全 Fe(II)濃度が 25 g/L、さらに 60%ヒ酸($\text{H}_3\text{As}(\text{V})\text{O}_4$)溶液を As(V)濃度が 50 g/L になるように加えて合成用溶液を調整した。合成用溶液中の鉄同位体比($^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)は 0.278 または 1.103 とした。ヘマトイト中での鉄同位体比は自然界由来で 0.0637 である。実験では、ガラス製容器中の合成用溶液(25 mL)を加熱して 83℃ に達したところでヘマトイト($\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_3$)粉末を溶液量に対して Fe(III)濃度が 9.73 g/L になるように添加して反応を開始した。反応中は溶液温度を 83~84℃ に保持し、空気除去のために Ar ガスを 50 mL/min でガラス製容器に流入させながらマグネティックスターラー(300rpm)で溶液を攪拌した。反応時間は 5 時間とし、反応終了後、溶液全量をろ過して残渣を超純水でリパルプ洗浄後に回収して凍結乾燥を行った。ろ過残渣は生成したスコロダイト結晶粒子に未反応のヘマトイトが混入した状態であるが、その残渣を XRD 分析と SEM 観察に供した。さらにろ過残渣(回収物)を酸溶解して ICP-AES による As 濃度の分析、ICP-MS により鉄同位体比の分析を行った。また、反応前後の溶液についても ICP-MS による鉄同位体比の分析を行った。この回収物と溶液の分析値より、生成したスコロダイト結晶を構成する Fe(III)の由来(溶液またはヘマトイト由来)を定量的に評価した。

(2) マグネタイト添加によるスコロダイト合成

マグネタイト添加によるスコロダイト合成の総括反応式を以下に示す。



合成用溶液は、60%ヒ酸溶液を As(V) 濃度が 50 g/L となるよう超純水で希釈することで作製した。この合成用溶液にマグネタイト粉末を、Fe(III)が 39 g/L となるよう添加して 420 min 反応を行った。反応中、空気除去のため合成用溶液中に Ar ガスを 700 mL/min で流入させた。合成用溶液を温度 95 °C に保持し、攪拌機により 1000 rpm で攪拌した。溶液 pH の調整は 2.0 mol/L に調製した硫酸を添加して行った。基本条件の初期 pH = 1.5 から反応開始後 30 min 付近で pH が急上昇し、その時点から自動調整装置を用いて、溶液の pH を 4.0, 3.0, 2.0, 1.5 と維持した。なお、pH = 1.0, 0.5 の条件では、反応開始前に硫酸を添加して初期 pH を 1.0, 0.5 に調整し、その後も持続的に pH を一定に保った。反応中、スラリー状の反応溶液を 0、10、(40)、60、(240)、420 min で採取してろ過した。ろ液は、過マンガン酸カリウム溶液による酸化還元滴定および ICP-AES により溶液組成の分析に供した。生成物に関しては、リバルブ洗浄および凍結乾燥の後、FE-SEM による観察および XRD による分析を行った。

(3) ヘマタイト添加法によるスコロダイト合成における廃液循環利用

廃液循環利用用のスコロダイト合成装置を用いて実験を行った。合成用溶液として、硫酸第一鉄七水合物試薬と 60%ヒ酸溶液を用いて 250 ml (As(V): 50 g/L, Fe(II): 55 g/L) の溶液を調整した。その後、溶液温度を 90°C とし、溶液に対してヘマタイト粉末を Fe(III)が 38.9 g/L となる量を添加した。Ar ガスを溶液に吹込みながら、かつ、350rpm で溶液を攪拌して反応時間 3h 後にろ過により生成物を回収した。廃液を循環利用する際に、事前に一定量の廃液を溜め置くために上記のスコロダイト合成実験を三回行い、384 ml の廃液を廃液貯蔵用容器に回収した。廃液循環利用実験では、廃液 230 mL を合成用容器に移して 60%ヒ酸溶液を 40°C の溶液温度で pH が約 1.2 になるように添加した。その後、溶液温度を 90°C とし、ヘマタイト粉末を 13.9g 添加することにより、事前の廃液回収実験と同様にスコロダイト合成を行った。合成後溶液からろ過により生成物を回収し、廃液は廃液貯蔵容器に戻した。同様の廃液循環利用実験を計三回行い、得られたスコロダイト結晶粒子の性状を調査した。

4. 研究成果

(1) 鉄の安定同位体を用いたスコロダイト生成機構の調査

実験より得られた回収物の XRD 分析では、スコロダイト結晶と未反応のヘマタイトのピークのみが確認された。ピーク強度より未反応ヘマタイトの量はスコロダイト結晶に比べて少量であることも確認された。スコロダイト結晶を構成する Fe(III)の由来 (溶液またはヘマタイト由来) の定量的な評価は、回収物中のヒ素の物質質量から求めたヘマタイトの転換率 (反応率) 、ICP-MS による反応液および回収物中の鉄同位体比 ($^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$) から導き出した。その結果、表 1 に示すようにスコロダイト結晶を構成する Fe(III)の約 80% が溶液中の Fe(II)由来であることが明らかとなった。

表 1 スコロダイト中の Fe(II)SO₄ 溶液由来の Fe の割合

実験 No.	スコロダイト中の Fe(II)SO ₄ 溶液由来の Fe の割合 [-]	68% 信頼区間 [-]	95% 信頼区間 [-]
1	0.780	[0.692, 0.866]	[0.603, 0.950]
2	0.867	[0.773, 0.957]	[0.678, 1.046]
3	0.834	[0.797, 0.869]	[0.759, 0.903]
4	0.808	[0.781, 0.835]	[0.753, 0.860]

これより、スコロダイト結晶の生成機構を考察すると、ヘマタイト添加により生成するゲル状前駆体は Fe(III)とともに溶液から取り込まれた Fe(II)で構成されており、その Fe(II)がヘマタイト由来の Fe(III)と電子交換 (Redox 反応) を行うことで前駆体がスコロダイト結晶に転換することが示唆される。スコロダイト結晶への転換に伴い、この電子交換により生成した Fe(II)は溶液中に溶け込むこととなる。以上のように、本合成法でのスコロダイト結晶の生成には、溶液由来の Fe(II)とヘマタイト由来の Fe(III)間の電子交換が重要な役割を果たしていることが推測された。図 1 に推測されたヘマタイト添加法におけるゲル状前駆体を介したスコロダイト結晶の生成機構の概略図を示している。

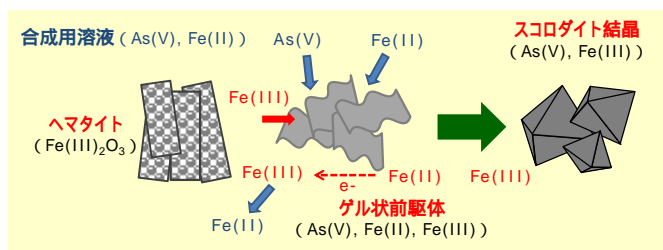


図 1 ゲル状前駆体を介したスコロダイト結晶の生成機構の概略 (ヘマタイト添加法)

(2) マグネタイト添加によるスコロダイト合成

マグネタイト添加によるスコロダイト合成実験での、調整した溶液 pH と As(V)濃度の時間変化を図 2 および図 3 に示す。反応時間 60 min における As(V)濃度は pH=1.5 を境目に大きく異なり、高 pH 条件ほど濃度低下が速いことが分かった。また、低 pH 条件では、420 min においても As(V)濃度は数千 ppm が維持されたが、高 pH 条件では数十 ppm まで低下した。得られた生成物の SEM 画像を図 4 に示す。反応時間 60 min では、pH=4.0 と 3.0 の条件ではゲル状前駆体が確認されるのに対し、pH=2.0 と 1.5 の条件ではほぼスコロダイト結晶のみが確認された。pH=1.0 と 0.5 の条件では、反応時間 60 min では未反応のマグネタイトが多く残存していた。420 min では、pH = 4.0 の条件のみゲル状前駆体が残存していたが、その他の条件ではスコロダイト結晶までの生成が確認された。

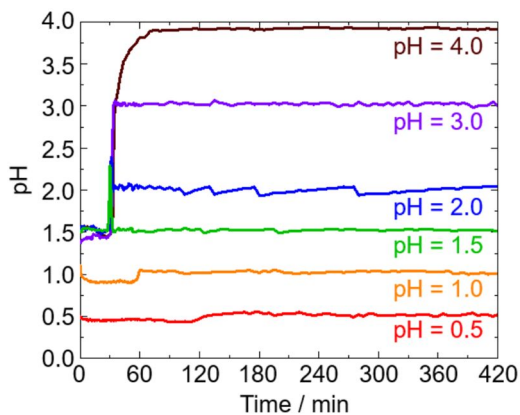


図 2 スコロダイト合成実験における溶液 pH の調整結果 (マグネタイト添加法)

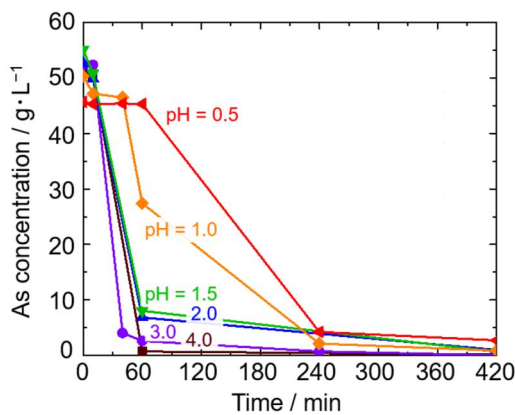


図 3 スコロダイト合成実験における溶液中 As(V)濃度の時間変化 (マグネタイト添加法)

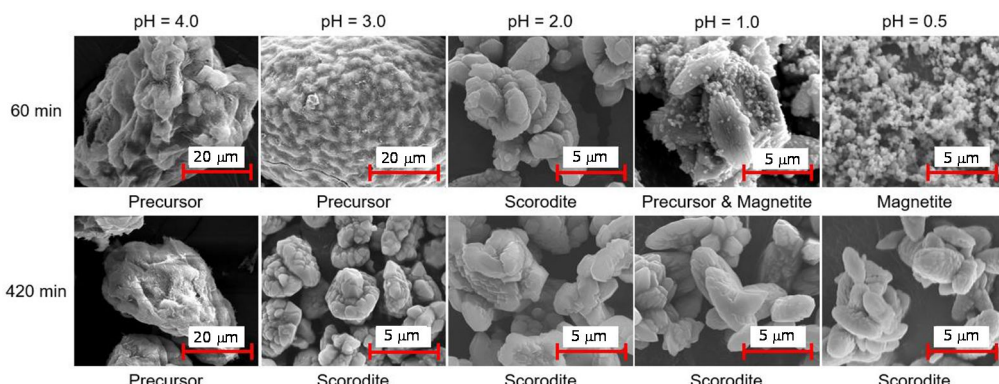


図 4 スコロダイト合成実験で得られ生成物の SEM 写真 (マグネタイト添加法)

(3) ヘマタイト添加法によるスコロダイト合成における廃液循環利用

図 5 に、廃液循環利用 (計三回) 実験で得られたスコロダイト結晶粒子の SEM 写真を示している。一部前駆体の残存や未反応のヘマタイト粒子の混在が見られるが、どの循環利用回数でも 10 μm 以上のファセット状のスコロダイト結晶粒子が得られていることがわかる。XRD 分析結果もシャープなスコロダイト結晶のピークを示していた。今回の基礎的検討から、ヘマタイト添加法では、廃液循環利用は複雑なプロセスを経ることなく十分に実現可能なことが示唆された。

< 参考文献 >

- [1] 特開 2015-003852 「5 価の砒素を含有する溶液からの結晶性砒酸鉄の製造方法」
- [2] 例えば、T. Fujita et al., Hydrometallurgy, 90, 92-102 (2008)

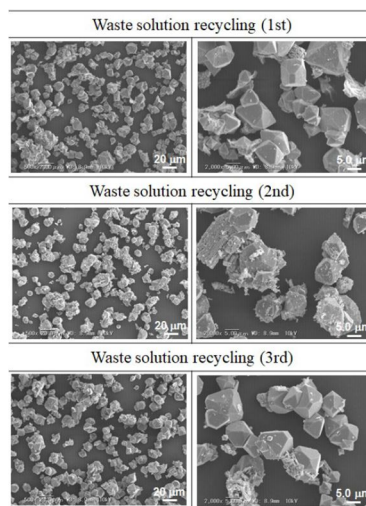


図 5 廃液循環利用 (計三回) 実験で得られたスコロダイト結晶粒子の SEM 写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iizuka Atsushi, Adachi Ken, Shibata Etsuro	4. 巻 63
2. 論文標題 Investigation of the Scorodite Formation Mechanism in As(V) Solution Containing Fe(II) with Hematite Addition Using a Stable Iron Isotope	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 655 ~ 661
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.M-M2022801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 姉崎託巳、安達謙、飯塚淳、柴田悦郎
2. 発表標題 マグネタイトをFe源として用いるAs(V)含有溶液中でのスコロダイト合成
3. 学会等名 資源・素材2021（札幌）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田悦郎、飯塚淳、安達謙
2. 発表標題 ヘマタイト添加法によるスコロダイト合成における廃液循環利用技術の検討
3. 学会等名 資源・素材2021（札幌）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴田悦郎、飯塚淳、安達謙
2. 発表標題 安定同位体鉄を用いたヘマタイト添加法におけるスコロダイト生成機構の調査
3. 学会等名 資源・素材学会2021年度春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Etsuro Shibata
2. 発表標題 Scorodite Synthesis in As(V) Containing Fe(II) Solution by Addition of Hematite (Fe2O3)
3. 学会等名 The 3rd Minor Metal Symposium (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 軽部 友朗, 飯塚 淳, 柴田 悦郎
2. 発表標題 酸化鉄粉末添加によるスコロダイト合成に対する Fe(II)および Fe(III)の影響
3. 学会等名 資源・素材学会2020年度春季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	飯塚 淳 (Iizuka Atsushi) (70451862)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------