

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04739

研究課題名（和文）固相変態によるスコロダイトの生成

研究課題名（英文）Formation of scorodite through solid-to-solid phase transformations

研究代表者

高須 登実男（Takasu, Tomio）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20264129

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、非晶質のヒ酸鉄を経由して気相中にて結晶化させる方法、すなわち固相変態によるスコロダイトの生成を対象として取り上げ、結晶化の挙動と生成物の性状に及ぼす各種の結晶化条件の影響を系統的に明らかにした。温度や圧力を制御して結晶化が可能な方法と装置を設計・製作した。その上で、操作因子の中で温度と圧力の影響を調査した。XRD、TG/DTAを用いて、得られた試料の性状を調査した。本プロセスではスコロダイトを安定に生成できることが確認された。また、スコロダイトが生成する温度域を明らかにした。さらに、加圧力に依らずスコロダイトが生成されることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界的な銅資源の低品位化により、不純物で有害元素のヒ素が製錬工程で高濃度に排出され、その処理が問題となっている。ヒ素を溶出させない安定化処理としてスコロダイト形態での固定が、従来よりオートクレーブを用いる方法で行われている。申請者らは、気相中でのスコロダイト生成が可能であることを見出した。この知見を用いた新規プロセスの開発には、結晶化の挙動と生成物の性状を基礎的に把握することが必須である。今回の研究では、結晶化の挙動と生成物の性状に及ぼす各種の結晶化条件の影響を明らかにした。これら本研究で得られた成果を活かすことで、今後、安定で安価な新規プロセスの開発が期待される。

研究成果の概要（英文）：This study focused on a method to crystallize amorphous ferric arsenate into scorodite in the gas phase, i.e., formation of scorodite through solid-to-solid phase transformations, and systematically clarified the effects of various crystallization conditions on the crystallization behavior and on the properties of the products. The methods and the apparatus were designed and manufactured to enable the crystallization under controlled temperature and pressure. Using the established process, investigations were conducted on the effects of temperature and pressure among the operating factors. The properties of the obtained samples were analyzed using XRD and TG/DTA. It was confirmed that this process can stably produce scorodite. The temperature range was clarified in which scorodite is produced. In addition, it is demonstrated that scorodite forms regardless of the applied pressure.

研究分野：金属生産および資源生産

キーワード：ヒ酸鉄 スコロダイト 固相変態 結晶化 非晶質 結晶性 処理特性 操作因子

1. 研究開始当初の背景

銅製錬をはじめとして非鉄製錬では、しばしばヒ素が鉱石中に含まれており、製錬工程で分離されている。しかしながら、ヒ素は有害金属であり、厳しい環境規制が導入されているために大きな市場を持たず、通常は安定化して保管されている。製錬工程等で分離回収したヒ素を二次鉱害源としないためには、ヒ素が溶出ししない形態で固定化しなければならない。一方で、近年の資源の減少に伴い鉱石中のヒ素濃度は増加しており、以下に記載するように安全かつ効率的な安定化の方法が開発されてきている。固定形態として多くの提案があるが、大きく硫化物形態と酸化物形態に分けられる[1]。酸化物に限っても多くの提案が古くからなされている[2][3]。現在、ヒ素を固定化する場合、もっとも安定しているとされているのがヒ酸鉄であるスコロダイト形態での固定である。鉱物のスコロダイト($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)として知られている結晶質のヒ酸鉄は高濃度のヒ素を含有している。また、スコロダイトの溶解性は低く、密度が高く、ろ過性に優れている。スコロダイトはこれらの優れた特性を持つため、ヒ素固定のための適切な化合物といえる[4]。スコロダイトは一般に、鉄およびヒ素を含んだ水溶液からの結晶析出によって生成される。しかし、析出させる条件によってはスコロダイトではなく非晶質の(あるいは結晶性の低い)ヒ酸鉄が析出する。非晶質のヒ酸鉄は高い溶解性を示すことから、ヒ素安定化のためには、高い結晶性を有するスコロダイトとしてヒ素を固定化する方法が重要になる。ヒ酸鉄の析出については多くの研究者によって研究されており、スコロダイトを生成するには高温高压の水溶液処理としてオートクレーブを用いる方法が一般的であった[2]。しかしながら、Demopoulosら[4]は、オートクレーブを用いずにスコロダイトを生成することに成功した。その基本的な考えは、非晶質のヒ酸鉄を生成させないことであり、そのためにpHを精細に調整し、過飽和度を小さくすることが必要であるとしている。また種結晶の存在が重要であることも指摘しており、その種結晶は必ずしもスコロダイトである必要はなく石膏でもよいとしている。一方、申請者ら[5]は95°Cでのスコロダイトの生成実験を行い、過飽和が高い条件では種結晶上でも反応初期には非晶質のヒ酸鉄が形成されるが、保持時間の経過に伴い結晶化することを明らかにした。Berreら[6]も、水溶液中での非晶質の結晶化について調べ、非晶質(前駆体)中で固相変態としての結晶核の生成と成長が重要であると推定している。また、Fujita[7,8]らは、鉄源としてFe(II)を用い、吹込み酸素によって酸化させるという新しい方法を提案し、大気圧下で、大きなファセット状の良質な結晶が得られることを示した。Shinodaら[9]は、この方法で作成された試料の性状を調査し、反応初期にはFe(II)を含むゲル状の生成物が形成され、スコロダイトの前駆体であるとしている。Iizukaら[10]は溶液中のFe(II)の存在によりヘマタイト表面でもゲル状の生成物が形成されスコロダイトになることを示している。以上の全ての水溶液中のプロセスにおいて、非晶質の形成はスコロダイトの生成に直接あるいは間接的に影響している。溶液中での非晶質ヒ酸鉄の結晶化過程には溶解析出と固相変態があると考えられる。溶解析出とは溶解度の高い非晶質ヒ酸鉄が溶解し、溶液から溶解度の低い結晶質が析出する過程である。固相変態は非晶質ヒ酸鉄が液相を介さず直接結晶質に変化する過程である。申請者ら[11]は、2つの過程を分離するために、気相中での非晶質ヒ酸鉄の保持実験を行い、水蒸気飽和雰囲気では結晶化すること、結晶化と粒子の粗大化とが同時に起こることを見出した。この結晶化は気相中で起きているので、固相変態であると言える。どのような条件で固相変態が起きるか、またその変態の特徴は何であるかが本研究課題の核心をなす学術的な問いである。スコロダイトの生成は、従来、水溶液中でのみ行われてきた。これは、スコロダイトが結晶水を持っているため、気相中では結晶化しないと思われてきたためと考えられる。申請者らは、水蒸気を制御することで、気相中での結晶化が可能となることを見出した[11]。気相での凝集・結晶化を用いることで、これまでにない新しいプロセスの開発が期待できる。例えば、大型の緻密体が形成できれば、減容化が可能となるとともに、反応面積を低下させることで安定性についても飛躍的に向上できる可能性がある。また、煙灰などの処理については、水溶液への溶解処理を省略できる可能性もある。いずれにしても、気相中での結晶化の挙動と生成物の性状を基礎的に把握することが、新規プロセスを開発する上で必須である。さらに、気相中での結晶化の基礎的な知見は、水溶液中での結晶化を制御する上でも重要な知見になるものと考えられ、ヒ素の固定化技術の発展にとって大きな寄与が期待できる。

2. 研究の目的

非晶質のヒ酸鉄が、水蒸気を含む気相中で凝集・結晶化しスコロダイトになることは明らかになった[11]が、この結晶化に関しては、非常に限られたデータしか存在していない。そこで、本研究では、非晶質のヒ酸鉄を経由して気相中にて結晶化させる方法、すなわち固相変態によるスコロダイトの生成を対象として取り上げ、結晶化の挙動と生成物の性状に及ぼす各種の結晶化条件の影響を系統的に明らかにすることを目的とした。また、得られた知見に基づいて新規なプロセスの開発を目指した。

3. 研究の方法

まず、初期試料となる非晶質ヒ酸鉄を作製した。図1に非晶質ヒ酸鉄作製のための実験装置図を示す。Fe源に硫酸鉄(III)・*n*水和物、As源に60%ヒ酸溶液を用いた。セパラブルフラスコに入れたFe源溶液にAs源溶液を滴下し、Fe/Asモル比が1である混合溶液0.5Lを30℃に保持しながら、300 rpmで24 h攪拌した。保持後のpH 1.0の懸濁液を吸引ろ過により固液分離し、得られた試料を洗浄し、乾燥させた。次に、得られた試料を用いて固相変態の挙動を調べる加圧保持実験を行い、試料の結晶化に及ぼす温度や加圧力の影響を調査した。初期試料を入れた金型を金型内部の気圧が加圧時に1気圧(0.1 MPa)になるように脱気した。脱気後、図2のように試料の入った金型をプレス機で64 MPaに加圧した。室温からの昇温速度を10 °C/minとし、所定の温度まで昇温し、6 h加圧保持した。表1に示す条件で試料の結晶化に及ぼす温度の影響を調査した。また、表2に示す条件で加圧力の影響を調査した。64 MPaの条件で金型内部を脱気しない場合の影響も調査した。脱気無しの場合の内気圧は1.1 MPaである。得られた試料について、XRD, TG/DTA分析を行った。

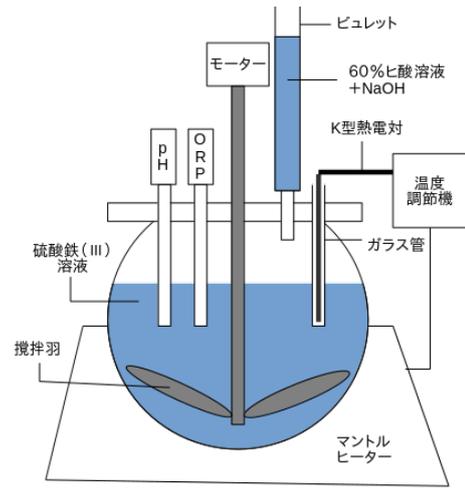


図1 非晶質ヒ酸鉄作製のための実験装置の模式図。

表1. 保持温度の影響を調べるための実験条件.

保持温度(°C)	95	110	120	130	160
昇温速度	10 °C/min				
初期試料量	0.10 g				
加圧力	64 MPa				
保持時間	6 h				
雰囲気	水蒸気飽和				
室温時の金型内部の気圧	0.1 MPa				

表2. 加圧力および金型内部の気圧の影響を調べるための実験条件.

保持温度	120 °C			
昇温速度	10 °C/min			
初期試料量	0.10 g			
加圧力 (MPa)	1	8	64	64
保持時間	6 h			
雰囲気	水蒸気飽和			
室温時の金型内部の気圧	0.1 MPa	脱気無(1.1 MPa)		

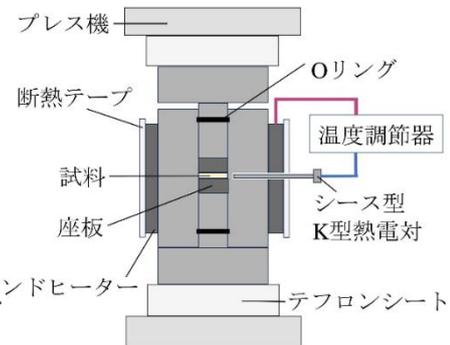


図2 加圧保持実験のための実験装置の模式図。

4. 研究成果

(1) 保持温度による影響

図3に保持温度110~160℃の実験で得られた試料について、XRD分析により求めた、スコロダイトのメインピーク(2θ=19.8°)のピーク強度および半値幅の比較を示す。ピーク強度については、120℃が最も高くなった。半値幅については、120℃と130℃が最も小さくなった。図4、図5に各温度の保持実験で得られた試料の示差熱重量分析結果を示す。非晶質ヒ酸鉄および保持温度95℃、110℃の試料では、100℃付近

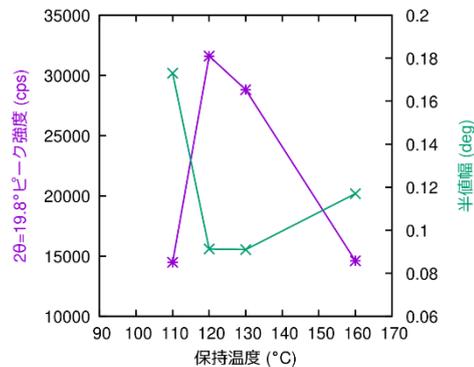


図3 XRD分析により求めたピーク強度および半値幅。

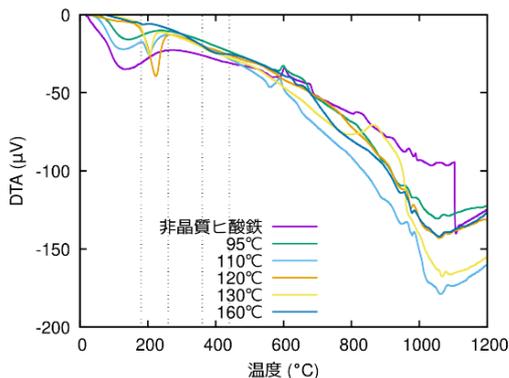


図4 各温度の保持条件で得られた試料のDTA.

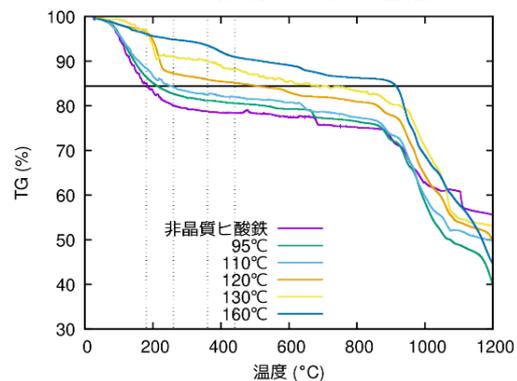


図5 各温度の保持条件で得られた試料のTGA.

で吸熱ピークが見られ、それに伴って質量減少が見られた。これは式(1)に示す非晶質ヒ酸鉄の脱水反応であると考えられる。



$\text{FeAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が脱水開始した時点から質量が安定したのは 600℃であり、600℃までの質量減少量は 22.6%であった。このことから、 n の値は 3.2 と算出された。保持温度 110℃以上の試料では、200℃付近で吸熱ピークが見られ、それに伴って質量減少が見られた。これは式(4)に示すスコロダイトの脱水反応であると考えられる。



保持温度 160℃の試料では、400℃付近で吸熱ピークが見られ、それに伴って質量減少が見られた。これは式(3)に示す $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応であると考えられる。



図 6 にスコロダイトの脱水反応と見られる 200℃付近での質量減少率に及ぼす保持温度の影響を示す。質量減少率は 120℃で最も高くなり、それ以上の温度では温度が高くなるほど質量減少率が低くなった。図 7 に $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応と見られる 400℃付近での質量減少率の比較を示す。温度が高くなるほど質量減少率が高くなった。これらの結果から、保持温度 120℃の試料では大部分がスコロダイトであると考えられる。また、温度が高くなるほどスコロダイトの割合が減少し、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の割合が増加したと考えられる。

(2) 加圧力および金型内部の気圧による影響

図 8 に保持実験で得られた試料の XRD 分析により求めた、スコロダイトのメインピーク ($2\theta = 19.8^\circ$) のピーク強度および半値幅に及ぼす加圧力の影響を示す。ピーク強度については、加圧力が大きいほど高くなった。半値幅については、8 MPa のときが最も小さくなった。また、64 MPa の条件において、脱気の有無による影響を比較すると、脱気を行うことで、ピーク強度が高くなり、半値幅が小さくなった。このことから、脱気を行うことで結晶化が促進されたと言える。図 9、図 10 に各温度の保持実験で得られた試料の示差熱重量分析結果を示す。いずれの条件においても、200℃付近で吸熱ピークが見られ、それに伴って質量減少が見られた。これは式(2)に示すスコロダイトの脱水反応であると考えられる。

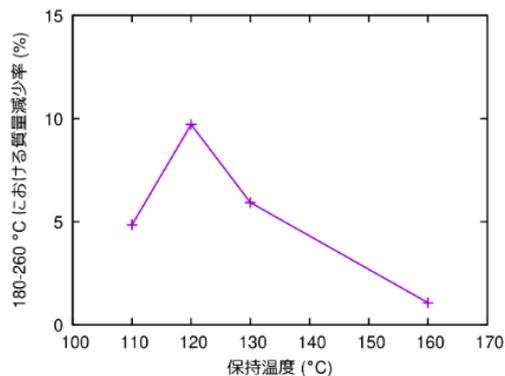


図 6 示差熱重量分析での 200℃付近における質量減少率に及ぼす保持温度の影響。

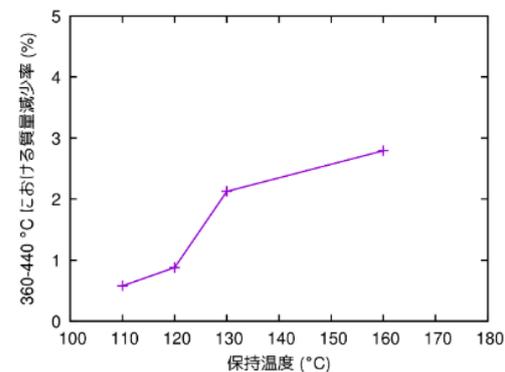


図 7 示差熱重量分析での 400℃付近における質量減少率に及ぼす保持温度の影響。

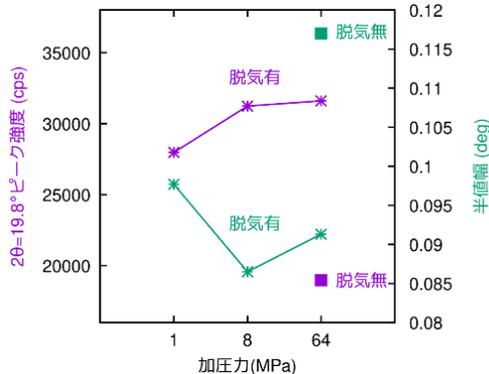


図 8 XRD 分析により求めたピーク強度および半値幅に及ぼす加圧力の影響。

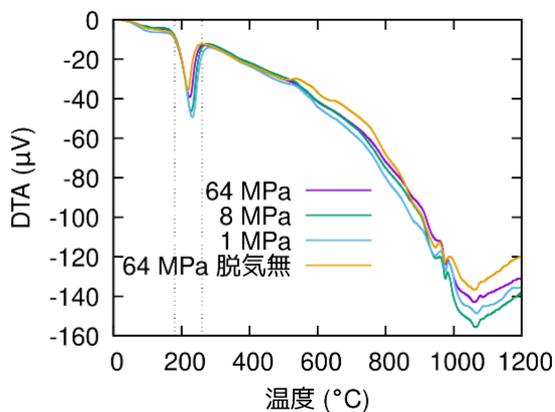


図 9 各加圧力の保持実験で得られた試料の DTA.

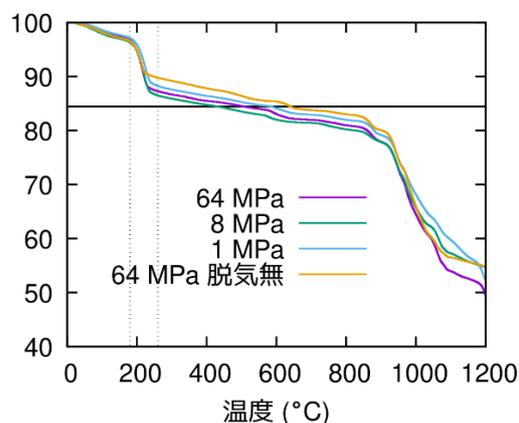


図 10 各加圧力の保持実験で得られた試料の TGA.

図 11 にスコロダイトの脱水反応と見られる 200 °C 付近での質量減少率に及ぼす加圧力の影響を示す。質量減少率への加圧力による影響は見られなかった。また、64 MPa の条件において、脱気の有無による影響を比較すると、脱気を行うことで質量減少率が約 2% 高くなった。このことから、脱気を行うことでスコロダイトの割合が上がったことが分かった。

<引用文献>

- [1] B. Harris, “The Removal of Arsenic from Process Solutions: Theory and Industrial Practice”, Hydrometallurgy 2003 – Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie – Volume 2 : Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy Edited by C.A. Young, et al. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2003, pp.1889–1902.
- [2] J.E. Dutrizac and J.L. Jambor: “The Synthesis of Crystalline Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, Hydrometallurgy, Vol.19 (1988), pp.377–384.
- [3] J.E. Dutrizac, J.L. Jambor and T.T. Chen, “The Behaviour of Arsenic during Jarosite Precipitation: Reactions at 150°C and the Mechanism of Arsenic Precipitation”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.26, No.2, 1987, pp.103–115.
- [4] G.P. Demopoulos, F. Lagno, Q. Wang and S. Singhania: “The Atmospheric Scorodite Process”, COPPER 2003–COBRE 2003, Vol. VI – Hydrometallurgy of Copper (BOOK 2), pp.597–616.
- [5] H. Itou, T. Takasu, T. Nakamura, E. Shibata, H. Tateiwa: “Mechanism of scorodite formation at ambient temperature as determined by TEM analysis”, Proceedings of the third International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy [METSOC], 2006, pp.897–909.
- [6] J.F. Le Berre, R. Gauvin, G.P. Demopoulos, “A study of the crystallization kinetics of scorodite via the transformation of poorly crystalline ferric arsenate in weakly acidic solution”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol.315, 2008, pp.117–129.
- [7] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, “Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I”, Hydrometallurgy, Vol.90, 2008, pp.92–102.
- [8] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, “Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part II. Effect of temperature and air”, Hydrometallurgy, Vol.90, 2008, pp.85–91.
- [9] K. Shinoda, T. Tanno, T. Fujita, S. Suzuki, “Coprecipitation of Large Scorodite Particles from Aqueous Fe(II) and As(V) Solution by Oxygen Injection”, Materials Transactions, Vol.50, 2009, pp.1196–1201.
- [10] A. Iizuka, E. Shibata, S. Ishii, “Scorodite Crystal Formation on Hematite (Fe_2O_3) Surface in Fe(II) Solution Containing As(V)”, Materials Transactions, Vol.61, 2020, pp.402–411.
- [11] H. Itou, T. Takasu, Y. Ueno, “Crystallization of the Amorphous Ferric Arsenate in the Saturated Steam Atmosphere”, High Temperature Materials and Processes, Vol.30, Nos.4/5, 2011, pp.473–483.

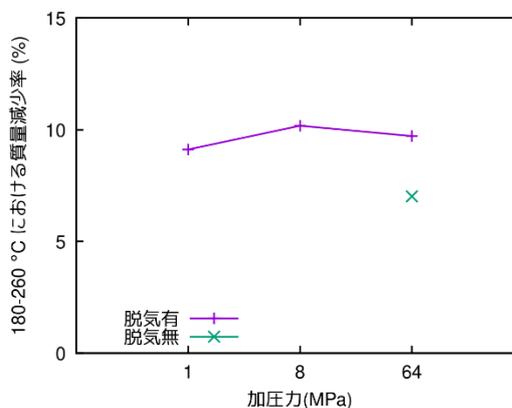


図 11 示差熱重量分析での 200 °C 付近における質量減少率に及ぼす加圧力の影響。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------