

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04164

研究課題名(和文) 砒酸鉄(スコロダイト)結晶の生成・成長機構の解明と循環型連続反応プロセスの構築

研究課題名(英文) Clarifying the formation and growth mechanism of scorodite crystals and construction of the recycling type continuous reaction process

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) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：As(V)含有の硫酸第一鉄(FeSO<sub>4</sub>)溶液と固体ヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との反応によるスコロダイト(FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)結晶の生成機構を解明するために、ヘマタイト焼結体上にスコロダイト結晶を生成・成長させる実験を行った。SEM-EDX等の機器分析を行うことにより、焼結体上でのゲル状前駆体の生成ならびにファセット状スコロダイト結晶の生成・成長機構に関して基礎的な知見を得ることが出来た。また、溶液組成等の合成条件がスコロダイト結晶の生成・成長に及ぼす影響も明らかとした。さらに、合成後の廃液を循環利用(再利用)する実験も行い、廃液を使用した場合もスコロダイト結晶が合成できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the mechanism of formation of scorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) crystals by the reaction between ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>) solution containing As (V) and hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solid, scorodite crystals were formed on the sintered hematite surface. Basic knowledge about the formation of the gel-like precursor and the formation and growth mechanism of faceted scorodite crystals was obtained by instrumental analysis such as SEM-EDX etc. In addition, the effects of synthesis conditions such as solution composition on the formation and growth of scorodite crystals were also clarified. Moreover, an experiment to recycle (reuse) the waste solution after synthesis was conducted. It was confirmed that scorodite crystals can be synthesized even when the waste solution was reused.

研究分野：金属生産および資源生産関

キーワード：砒素 スコロダイト 非鉄製錬 安定固定化

### 1. 研究開始当初の背景

銅製錬を初めとする非鉄製錬業においては、鉱石中の砒素含有量の増加により、製錬工程で排出される砒素濃縮物からの砒素の安定固定化が死活的課題となっている。現在、銅製錬等の製錬工程で濃縮される砒素の有効な処理方法が無く、砒素濃縮物は製錬工程に繰り戻されている状態である。スコロダイト ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) は広い pH 領域で安定な化合物であるため砒素を安定固定化し、最終処分または長期保管するのに最適な化合物形態と考えられている。

### 2. 研究の目的

研究代表者は、酸化鉄 (III) が、Fe(II) と As(V) 含有溶液と反応することで、スコロダイト結晶粒子に転換することを明らかにしている。本研究では、ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) との反応におけるスコロダイト結晶の生成・成長機構の詳細を解明して基礎的知見を得ることを目的としている。また、この砒素の安定固定化プロセスにおける廃液の循環利用 (再利用) も検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ヘマタイト焼結体表面でのスコロダイト結晶の生成・成長に関する観察・解析

ヘマタイト焼結体は、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ペレット (高純度化学研究所製) をボックス炉を用いて、大気中で  $1300^\circ\text{C}$  で 48 時間焼結した後、炉冷して作製した。焼結後のペレットは中心部分を平滑に研磨した。60% 砒酸溶液と硫酸鉄 (II) 七水合物を用いて、スコロダイト合成溶液を調整し、スコロダイト合成実験に用いた。スコロダイト合成実験では、空気除去のために Ar ガスを  $400 \text{ mL/min}$  でピーカー内に流通させながら溶液を無攪拌で静置したまま所定温度まで加熱した。溶液を入れたセパラブルピーカー内にヘマタイト焼結体を固定し、平滑に研磨した面を下向きに溶液に浸漬した。反応開始後一定時間ごとにヘマタイト焼結体を取り出して焼結体表面の分析ならびに観察により、時間経過によるゲル状前駆体の生成と結晶性スコロダイトへの転換と成長を調査した。スコロダイト合成実験では、反応溶液の温度 ( $50, 70, 95^\circ\text{C}$ )、pH ( $0.6, 0.9, 1.6$ )、初期 As(V) 濃度 ( $25, 50 \text{ g/L}$ )、初期 Fe(II) 濃度 ( $0, 25, 55.9 \text{ g/L}$ ) を変化させて実験を行い、反応条件がスコロダイト結晶の生成過程に与える影響を検討した。基本条件としては、溶液温度:  $95^\circ\text{C}$ 、初期 pH:  $1.6$ 、初期 As(V) 濃度:  $50 \text{ g/L}$ 、初期 Fe(II) 濃度:  $55.9 \text{ g/L}$  と設定した。

合成実験後のヘマタイト焼結体表面を XRD、顕微 Raman 分光、レーザー顕微鏡、SEM-EDX で分析、観察を行った。また、薄膜 X 線回折法 (GIXD) で合成後のヘマタイト焼結体の表面状態の分析も行った。反応前後の溶液組成の分析は ICP-AES により行った。

#### (2) 放射光によるゲル状前駆体の XAFS 分析

XAS 分析には九州シンクロトン光研究センターのビームライン (BL11) を利用した。

ヘマタイト焼結体の平滑表面上でスコロダイト合成を行い、反応初期段階のゲル状前駆体が生成した試料及び長時間反応させ最終的にスコロダイト結晶を生成させた試料、そして比較のためのブランクとして未反応のヘマタイト焼結体試料の計 3 種類を準備した。ゲル状前駆体は真空下では変質する恐れがあり、また厚みが小さいことから表面敏感な測定手法である転換電子収量 (CEY) モードでの XAS 測定を行った。また、粉末試料についても分析を行った。粉末試料については、転換電子収量 (CEY) XAFS 及び透過法による測定を行った。粉末試料は、合成時間を短く設定し、ヘマタイト粉末上にゲル状前駆体を生成させた試料を 1 種、合成時間を長く取り、ヘマタイト粉末上にスコロダイト結晶を生成させた試料を 1 種、ブランクのヘマタイト粉末 1 種の計 3 種とした。転換電子収量 (CEY) XAFS 測定用には、試料を微粉碎して導電性素地の上に均一に散布した試料を準備した。また、透過法用には、微粉碎した試料を BN と混合し、タブレット化した試料を準備した。

以上の試料に対し、Fe K 吸収端 XANES 測定による鉄の化学状態 (酸化数 2 価 or 3 価) 分析を行った。

#### (3) 加熱ステージを用いたヘマタイト焼結体表面の in situ 観察

ヘマタイト焼結体表面でのスコロダイト生成に関する付加的な検討事項として、加熱ステージとレーザー顕微鏡を用いて、ヘマタイト焼結体表面の in situ 観察を行った。詳細を結果で示しているように鮮明な画像を得るため今回はレーザー顕微鏡を用いているが光学顕微鏡モードで画像取得を行った。実験条件は、観察窓の曇り等の原因で、反応温度は基本条件  $95^\circ\text{C}$  よりも温度が低い  $50^\circ\text{C}$  で行った。溶液組成は基本条件の 5 倍希釈 (Fe(II) 濃度  $11.2 \text{ g/L}$ 、As(V) 濃度  $10 \text{ g/L}$ ) とし、反応初期 (ゲル状前駆体の生成) のみの観察を行った。また、観察は Ar 流通下で行った。

#### (4) ヘマタイト粉末添加法における廃液の循環利用 (再利用) 実験

ヘマタイト粉末添加法では溶液中の Fe(II) の消費が無く、pH が低下しないため、廃液組成の調整が簡素であることから、図 1 に示す廃液循環 (再利用) 装置を用いて廃液の再利用実験を行った。実験は、温度  $90^\circ\text{C}$ 、初期 As(V) 濃度約  $50 \text{ g/L}$ 、初期 Fe(II) 濃度約  $55 \text{ g/L}$  の溶液を用いて行った。ヘマタイト粉末添加量は Fe(III) として溶液に対して約  $38.9 \text{ g/L}$  である。実験では、第一反応後の廃液を第一反応の溶液と同様の組成に調整後、さらにヘマタイト粉末を第一反応と同様に添加して第二反応を行った。両反応とも溶液量は  $300 \text{ mL}$ 、

反応時間は 3h である。

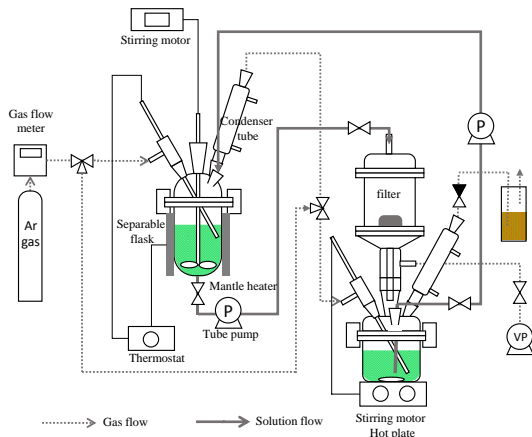


図 1 廃液循環実験用装置（ヘマタイト粉末添加法）の概略図

#### 4. 研究成果

##### (1) ヘマタイト焼結体表面でのスコロダイト結晶の生成・成長に関する観察・解析

まず、基本条件においてヘマタイト焼結体表面の分析ならびに観察を行った。その結果、ヘマタイト結晶粒界で優先的に溶液との反応が進行し、ゲル状前駆体がまず生成してヘマタイト焼結体表面への被覆と堆積が進行する様子が確認された。また、図 2 のようにヘマタイト結晶粒界で優先的にスコロダイト結晶核が生成し、結晶核が合体ならびに成長しながらステップを形成して最終的にファセット状のスコロダイト粒子へと成長する様子が観察された。さらに図 3 のように、その後、成長したファセット状のスコロダイト粒子の隣接する粒子との合体・凝集が進行することが分かった。

また、ヘマタイト焼結体表面に成長したファセット状スコロダイト結晶粒子を集束イオンビーム（FIB）で縦断面加工して SEM-EDX 分析を行ったところ、スコロダイト結晶はヘマタイト結晶粒界にくさびを打ち込むように成長していることが確認され、ヘマタイト結晶粒界で優先的にスコロダイトの生成と成長が進行していることが裏付けされた（図 4）。

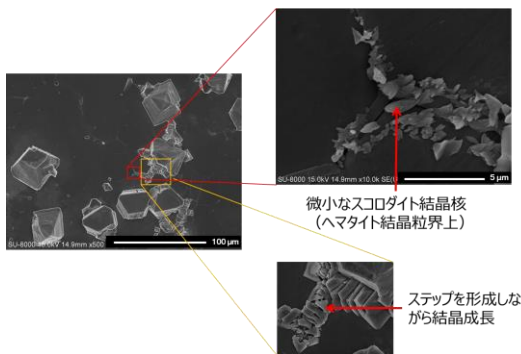


図 2 ヘマタイト焼結体表面のスコロダイト

##### 結晶の SEM 写真（反応時間 180 min）

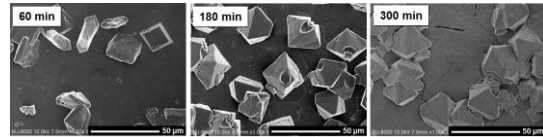


図 3 ヘマタイト焼結体表面のスコロダイト結晶の SEM 写真（反応時間 60-360 min）

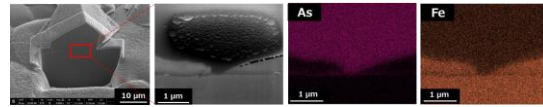


図 4 ヘマタイト結晶粒界上のスコロダイト結晶断面の SEM-EDX 分析結果

次に、反応温度がスコロダイト合成に与える影響の調査を行なった。図 5 に異なる溶液温度と合成時間で生成したスコロダイト結晶の SEM 写真を示す。基本条件とした 95°C の条件（初期 pH: 1.6, 初期 As(V)濃度: 50 g/L, 初期 Fe(II)濃度: 55.9 g/L）では、反応開始から 420 min 経過後には八面体のファセット状のスコロダイト結晶が生成した。スコロダイト粒子の結晶径は 20μm 以下であった。また、420 min 経過後にもゲル状前駆体が観察された。溶液温度が 70°C の場合にも、420 min 経過後にはファセット状スコロダイト結晶が生成していることが観察された。70°C の場合にはゲル状前駆体の量は少なかった。一方、50°C の場合には、420 min ではファセット状スコロダイト結晶は得られなかった。しかし、50°C においても長時間（98h）の反応後には 95°C（反応時間 7h）と同程度にファセット状スコロダイト結晶が得られた。

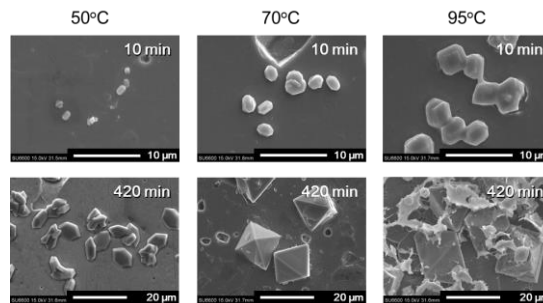


図 5 異なる溶液温度と合成時間で生成したスコロダイト結晶の SEM 写真

また、溶液 pH の影響では、基本条件（pH=1.6）と比較すると、pH=0.9 ではファセット状結晶が生成するが結晶成長は遅く、また、pH=0.6 の場合には、明確なファセット状結晶は得られなかった。

溶液 Fe(II)濃度の影響に関しては、Fe(II)濃度 25 g/L の場合にも、基本条件（Fe(II)濃度 55.9 g/L）と同様のファセット状結晶が生成した。しかし、ゲル状前駆体の量は基本条件と比較して少なく、また、Fe(II)濃度 0 g/L の場合には、スコロダイト結晶の生成は確認され

なかった。

As(V)濃度の影響に関しては、基本条件 (As(V)濃度 50 g/L) と比較するために、As(V)濃度 25 g/L でも実験を行ったが顕著な差異は確認されなかった。

さらに、基本条件で反応 (10 min, 420 min) させたヘマタイト焼結体表面を薄膜X線回折法 (GIXD) により分析した。比較のために未反応の焼結体も同様に分析した。分析結果を図6に示す。反応時間 10 min の試料では、入射角が小さくなるにしたがってヘマタイトのピーク強度が低下するが、ピーク形状が未反応のヘマタイト焼結体に比べブロードであることがわかる。ヘマタイト表面にゲル状前駆体と考えられる結晶構造を持たない物質が存在することを示唆している。反応時間 420 min の試料では表面がスコロダイト結晶で覆われており、入射角  $1.0^\circ$  でようやくヘマタイトのピークが現れる結果となった。

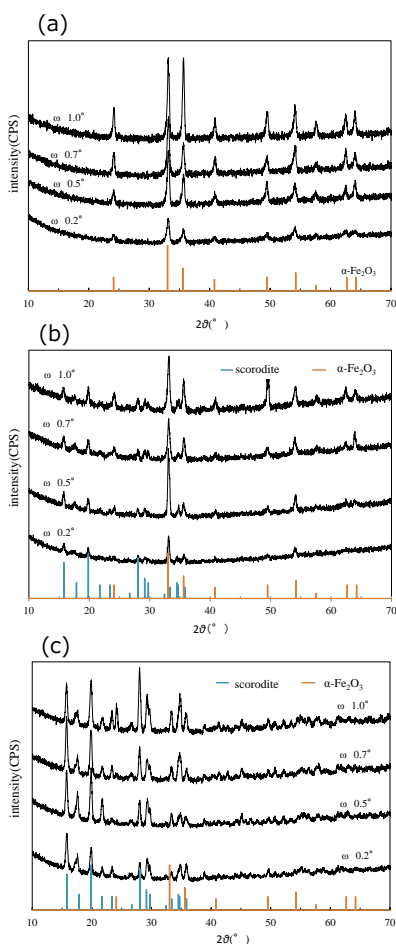


図6 ヘマタイト焼結体表面の薄膜X線回折 (GIXD) 結果(a)未反応試料、(b)反応時間 10 min 試料、(c)反応時間 420 min 試料

## (2) 放射光によるゲル状前駆体の XAFS 分析

まず、ヘマタイト焼結体試料に対して、転換電子収量 (CEY) モードによる表面敏感 XAS 測定を試みたが、前駆体のヘマタイト表面への被覆が十分ではなかったため、その化

学状態および局所構造に関する情報を得ることはできなかった。

しかし、粉末ヘマタイトを用いた試料の透過モードおよび転換電子収量 (CEY) モードを用いた XAS 測定結果から、多くのゲル状前駆体を含む反応の初期段階 (30 min) に得られた試料の Fe K 吸収端の位置は、ヘマタイトおよびスコロダイト試料における (両者とも Fe(III)を含む) 位置よりも低いエネルギー領域であることが分かった。これは、Fe(II) がゲル状前駆体に含まれていることを示している。

これは、ヘマタイトから供給される Fe(III) が直接砒酸イオンとスコロダイトを形成するのではなく、水溶液中に溶存した Fe(II) が関与してゲル状前駆体を形成した後にスコロダイトへと構造変化する経路を辿ることを示していると考えられる。

## (3) 加熱ステージを用いたヘマタイト焼結体表面の in situ 観察

図7に反応溶液に浸漬したヘマタイト焼結体表面の顕微鏡観察写真を示している。観察はレーザー顕微鏡を用いて行ったが、レーザー観察モードでは画像取得までの時間が数十秒ほどかかり、その間に試料がドリフトまた溶液の揺らぎが生じ、鮮明な画像が得られなかった。そのため今回は、観察はレーザー顕微鏡を用いて行ったが、最短で画像が得られるように光学顕微鏡モードで画像取得を行った。図7は反応開始から 7 min までの観察結果であり、連続的にもや状の黒い物質がヘマタイト表面を覆う様子が確認された。観察後にヘマタイト焼結体を取り出し、表面を SEM で観察すると繊維状の物質が付着していた。(写真右下の大きな黒い影は気泡である。) 付着物はゲル状前駆体と考えられ、基本条件よりも低温 ( $50^\circ\text{C}$ ) かつ 5 倍希釈溶液 (Fe(II)濃度 11.2g/L, As(V)濃度 10g/L) ではあるが、連続的にゲル状前駆体の生成を観察することが出来た。

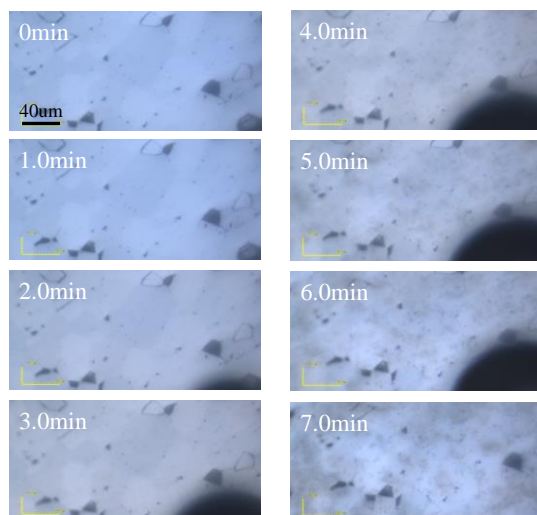


図7 反応溶液に浸漬したヘマタイト焼結体

表面の顕微鏡写真 (in situ 観察 光学顕微鏡モード)

(4) ヘマタイト粉末添加法における廃液の循環利用 (再利用) 実験

第一反応ならびに廃液を再利用した第二反応ともに溶液中の Fe(II)濃度はほとんど変化なく、一方で T.As 濃度は第一反応で 7.2 g/L、第二反応で 5.4 g/L まで低下していた。

図 8 に第一反応で合成したスコロダイト結晶粒子と第二反応で合成したスコロダイト結晶粒子の SEM 写真を示している。形状はやや不定形ではあるが、どちらの反応でもファセット状のスコロダイト結晶が合成出来ていることがわかる。

これらの結果より、廃液を利用した場合も溶液中から砒素が除去され、スコロダイト結晶が合成されることが確認された。

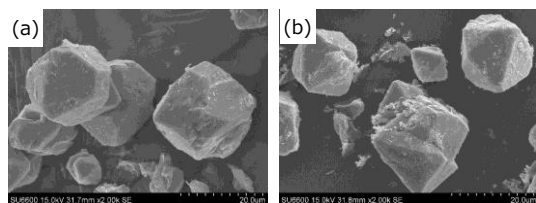


図 8 (a)第一反応ならびに(b)第二反応 (廃液再利用) で合成したスコロダイト結晶粒子の SEM 写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

①Atsushi Iizuka, Kozo Shinoda, Etsuro Shibata, Scorodite Synthesis in As(V)-Containing Fe(II) Solution in the Presence of Hematite as a Fe(III) Source, Materials Transactions, Vol. 59, No. 5 (2018) pp. 843-849 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.M-M2018809

[学会発表] (計 6 件)

①飯塚 淳、柴田悦郎、ヘマタイト焼結タブレット上でのスコロダイト結晶生成過程の観察、資源・素材学会 平成 30(2018)年度春季大会、2018 年

②柴田悦郎、飯塚 淳、スコロダイト合成における廃液循環利用に関する検討、資源・素材学会 平成 30(2018)年度春季大会、2018 年

③石井駿介、柴田悦郎、飯塚 淳、中村 崇、ヘマタイト焼結タブレット上でのスコロダイト結晶の生成機構の解明、資源・素材学会 平成 29(2017)年度春季大会、2017 年

④Etsuro Shibata, Stabilization of Arsenic by Synthesizing Crystalline Particles of Scorodite, Melbourne-Tohoku Symposium on Advanced Materials... Scientific & Engineering Challenges, Part 2, 2016 年

⑤Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Effect of

Synthesis Conditions on Particle Shape of Scorodite, XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC2016), 2016 年

⑥石井駿介、飯塚 淳、柴田悦郎、中村 崇、ヘマタイト焼結タブレット上でのスコロダイト結晶の生成メカニズム (ポスター)、資源・素材 2016 (盛岡)、2016 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )