

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656452

研究課題名(和文)新規多孔質酸化鉄粒子を用いる吸着・脱着によるヒ素回収プロセス

研究課題名(英文)Control of arsenic adsorption and arsenic desorption properties of novel porous iron particles for application to arsenic recovery process

研究代表者

鈴木 茂 (Suzuki, Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40143028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：粗大な砒酸鉄水水和物およびリン酸鉄水水和物の粒子をアルカリ溶液に浸漬することにより、maghemiteの多孔質酸化鉄粒子が得られる。この粒子は、大きな比表面積および優れたろ過性を示すため、砒素吸着材料への応用が期待できる。異なるpHの溶液で砒素吸着特性を調べた結果、本多孔質酸化鉄粒子の砒素吸着量はpHの低下に伴い増大することが明らかになった。また、砒素が吸着した粒子をアルカリ溶液に浸漬することにより、砒素は脱着した。金属鉄の板を浸漬した水溶液では、砒素の脱着が促進された。水溶液の電位の低下が砒素の脱着を促進させたと推察される。

研究成果の概要(英文)：The porous particles of maghemite are synthesized from hydrated iron arsenite and hydrated iron phosphate particles such as scorodite, strengite and metastrengite. Such particles are candidates of arsenic adsorbents, because these exhibit large specific surface and superior filterability. In this study, arsenic adsorption and arsenic desorption properties were investigated under different solution conditions. The arsenic adsorption capacity was increased with decreasing pH. The arsenic adsorbed on porous particles was desorbed by the immersion in an alkaline solution. In addition, the arsenic desorption was accelerated by the immersion of a metallic iron plate. Such behavior is attributable to the decrease of electrical potential in the solution.

研究分野：材料プロセス

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工業

キーワード：金属生産工学 廃棄物処理 非鉄金属製錬 水処理

1. 研究開始当初の背景

非鉄金属の製錬において、副産物または廃棄物として砒素が発生する。これらの砒素は化合物および水溶液として回収されているが、環境負荷低減のためには、それらを効率的に行う画期的な方法が強く求められている。特に、最近、砒素を多く含む非鉄金属鉱石が増えているため、砒素の回収プロセスの高度化が急務となっている。

砒素を多く含む非鉄金属鉱石などから発生した高砒素濃度の水溶液から砒素を回収する方法として、その水溶液と2価の鉄イオン溶液と混合した後、酸素ガスを吹き込んで砒酸鉄水和物の scorodite 粒子を生成させる方法が確立されつつある<sup>1,2)</sup>。このプロセスで得られる scorodite 粒子は、水溶液中でも高い安定性を示す<sup>3)</sup>。また、そのサイズは10~20 μm 程度で濾過性にも優れているため、実用化が期待されている。一方、scorodite 粒子の洗浄等で発生する100 mg/L 程度以下の低砒素濃度の水溶液から砒素を回収する方法として、酸化鉄および水酸化鉄粒子の砒素吸着が注目されている<sup>4-6)</sup>。しかし、単に酸化鉄および水酸化鉄粒子に砒素を吸着させるだけでは、吸着砒素を粒子と共に保管することになる。吸着および脱着を効率良く繰り返して砒素を濃縮することが望まれる。また、このような技術は、最近、世界的に問題となっている河川や地下水の低砒素濃度の汚染の解決にも繋がるため、その確立には大きな期待が集まっている。

- 1) T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata and T. Nakamura, *Hydrometallurgy*, **90** (2008) 92-102.
- 2) T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata and T. Nakamura, *Hydrometallurgy*, **93** (2008) 30-38.
- 3) S. Fujieda, K. Shinoda, T. Inanaga, M. Abumiya and S. Suzuki, *High Temp. Mater. Proc.* **31** (2012) 451-458.
- 4) P. Lakshminathiraj, B. R. V. Narasimhan, S. Pranhakar and G. Bhaskar Raju, *J. Hazard. Mater. B* **136** (2006) 281-287.
- 5) J. Jönsson and D. M. Sherman, *Chem. Geology*, **255** (2008) 173-181.
- 6) H. Guo, Y. Ren, Q. Liu, K. Zhao and Y. Li, *Environ. Sci. Technol.* **47** (2013) 1009-1016.

2. 研究の目的

本研究は、砒酸鉄水和物もしくはリン酸鉄水和物の粗大粒子をアルカリ溶液に浸漬する独自の手法で作製した maghemite の多孔質酸化鉄粒子に着目し<sup>7)</sup>、非鉄金属製錬工程から排出される水溶液中の低濃度の砒素を効率的に吸着および脱着するプロセスの確立を目的とする。具体的には、多孔質酸化鉄粒子の砒素の吸着や脱着に適した水溶液の pH および電位を調査した。さらに、砒素脱着に及ぼす熱処理の影響も調べた。

- 7) T. Tanno, S. Fujieda, K. Shinoda and S. Suzuki,

*High. Temp. Mater. Proc.*, **30**, 305-310 (2012).

3. 研究の方法

(1) 多孔質酸化鉄粒子の作製

maghemite の多孔質酸化鉄粒子の出発原料として、粒子サイズが10~20 μm 程度の scorodite を用いた。また、リン酸と2価の鉄イオンを含む溶液に酸素ガスを吹き込んで、リン酸鉄水和物の strengite 粒子および metastrengite 粒子を作製した。図1に示すように、strengite および metastrengite の粒子サイズは、それぞれ5~160 μm 程度および5~50 μm 程度であった。それらを1 mol/L の NaOH 水溶液に浸漬して反応させることにより、外形を保持した状態で maghemite の多孔質酸化鉄粒子を得た。

(2) 砒素の吸着および脱着特性の評価

砒素の吸着実験は、砒素濃度が20 ppm の溶液200 ml に40 mg の多孔質酸化鉄粒子を浸漬した後、150 rpm で攪拌しながら240分まで保持して行った。一方、砒素の脱着実験は、pH3 に調整した溶液を用いて前述の条件で砒素を吸着させた約40 mg の多孔質酸化鉄粒子を200 ml の水溶液に浸漬して行った。水溶液中の砒素濃度を ICP-AES により分析して、砒素の吸着量を評価した。また、脱着実験後の多孔質酸化鉄粒子を溶解した溶液を ICP-AES により分析して、砒素の脱着量を評価した。

4. 研究成果

(1) 異なる出発原料から作製した多孔質酸化鉄粒子の砒素吸着特性

strengite から作製した多孔質酸化鉄粒子

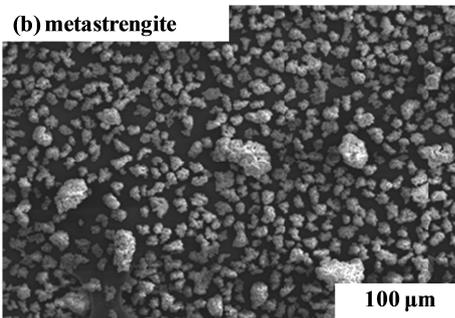
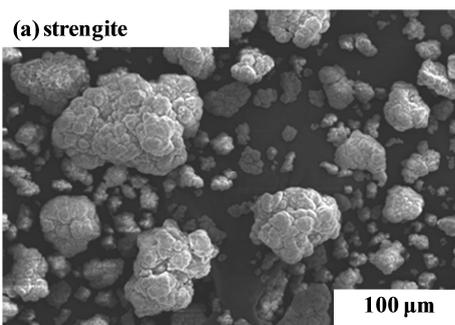


図1 リン酸と2価の鉄イオンを含む溶液に酸素ガスを吹き込んで作製したリン酸鉄水和物の (a)strengite 粒子および (b)metastrengite 粒子の SEM 像。

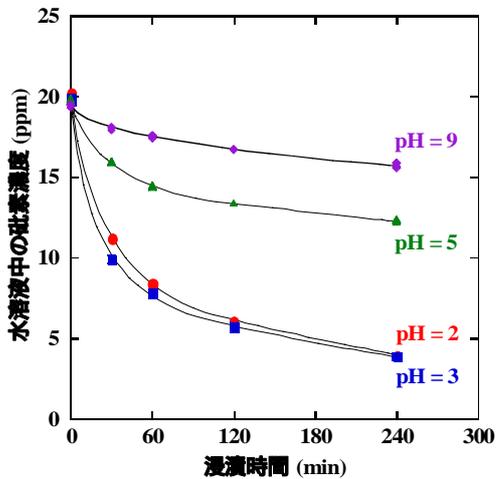


図2 strengite から作製した多孔質酸化鉄粒子を用いて異なる pH の水溶液で行った砒素吸着実験における水溶液中の砒素濃度と浸漬時間の関係。

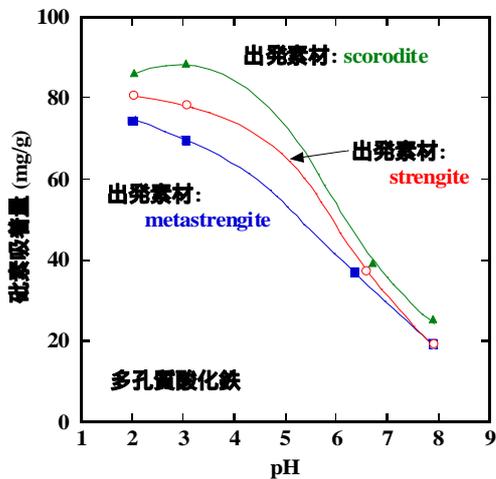


図3 strengite、metastrengite および scorodite から作製した多孔質酸化鉄粒子における水溶液の pH と砒素吸着量の関係。

を異なる pH の水溶液に浸漬して行った砒素吸着実験における、溶液中の砒素濃度の浸漬時間依存性を図2に示す。多孔質酸化鉄粒子に砒素が吸着するため、溶液中の砒素濃度は浸漬時間の増加に伴い減少する。比較的低い pH では、比較的時間で砒素濃度は急激に減少する。つまり、比較的低い pH では、比較的時間で砒素は多孔質酸化鉄粒子に吸着する。

図2の砒素吸着実験における pH と砒素吸着量の関係を図3に示す。また、metastrengite および scorodite から作製した多孔質酸化鉄粒子における砒素吸着実験結果も合わせて示す。strengite から作製した多孔質酸化鉄粒子の砒素吸着量は pH の減少に伴い増加する。砒素吸着量は多少異なるが、metastrengite から作製した多孔質酸化鉄粒子も同様の傾向を示した。また、scorodite から

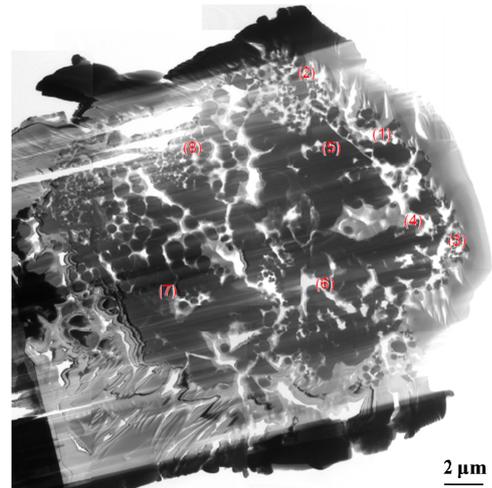


図4 pH3の水溶液を用いて砒素を吸着させた多孔質酸化鉄粒子の断面 TEM 像。赤字の数字は EDS 測定箇所を表わす。

表1 多孔質酸化鉄粒子の断面の異なる箇所(図4に赤字で示した)における EDS 測定結果。

測定箇所	(1)	(2)	(3)	(6)
Fe (at%)	92.41	92.87	93.59	92.04
As (at%)	7.59	7.13	6.41	7.96

作製した粒子も pH > 3 では同様の傾向を示した。異なる出発原料でもアルカリ溶液を用いた独自の手法で作製した maghemite の多孔質酸化鉄粒子は、比較的低い pH において優れた砒素吸着特性を示すことが明らかになった。

粒子内部における吸着砒素の分布を調べるために、strengite から作製した多孔質酸化鉄粒子に砒素を吸着させた後、集束イオンビーム(FIB)で粒子を切断し、その断面の TEM 観察および EDS 測定を行った。pH3の水溶液中で砒素を吸着させた多孔質酸化鉄粒子の断面 TEM 像を図4に示す。また、図4に示した幾つかの箇所における EDS 測定結果を表1に示す。粒子は微細粒子の凝集体であり、その微細粒子間には複数の空隙が観測された。また、表1に示すように、粒子内の異なる箇所における砒素濃度は、ほぼ同程度であった。砒素を含む水溶液が粒子内部の空隙に侵入し、粒子内部にも砒素が吸着されていることが明らかになった。

## (2) 多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着特性におよぼす pH の影響

図3の実験結果に基づくと、砒素が吸着した多孔質酸化鉄粒子をアルカリ溶液に浸漬することにより、砒素の脱着が生じる可能性がある。そこで、strengite から作製した多孔質酸化鉄粒子に pH3 の条件で砒素を吸着させた後、NaOH 溶液に浸漬して砒素の脱着

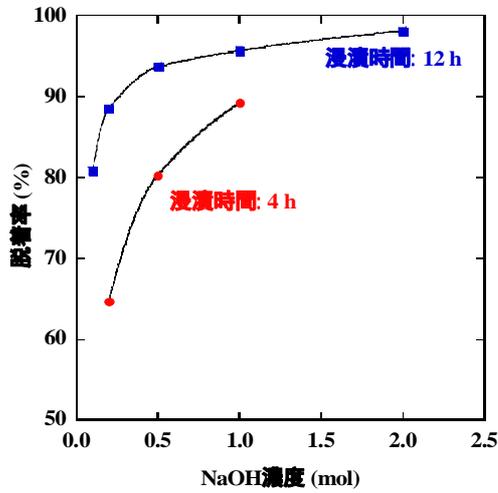


図5 砒素を吸着させた多孔質酸化鉄粒子をアルカリ(NaOH)溶液に浸漬して行った砒素脱着実験において、砒素の吸着量に対する脱着量の割合として見積もった脱着率のNaOH濃度依存性。

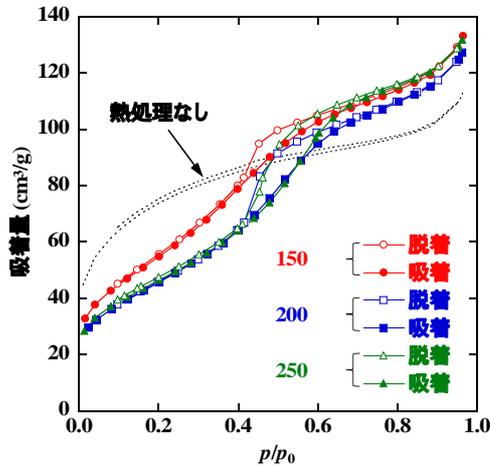


図6 異なる温度で熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子の窒素ガスの吸着等温線。比較のために熱処理を施していない粒子の結果も示す。

実験を行った。砒素の吸着量に対する脱着量の割合として見積もった脱着率のNaOH濃度依存性を図5に示す。砒素の脱着量はNaOH濃度の増加に伴い増加する。同じNaOH濃度で比較すると浸漬時間が12時間の脱着率は浸漬時間4時間よりも高いが、NaOH濃度が高いほどその差は小さい。NaOH濃度が高いほど砒素の脱着速度は早くなることが示唆される。多孔質酸化鉄粒子に吸着した砒素を脱着させるには、比較的高濃度のアルカリ溶液で長時間の浸漬が必要となることが明らかになった。

(3) 熱処理による多孔質酸化鉄粒子の形態および砒素脱着特性の制御

多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着特性は、その形態と密接に関連すると予測される。そこで、形態を制御する目的で strengite から作製

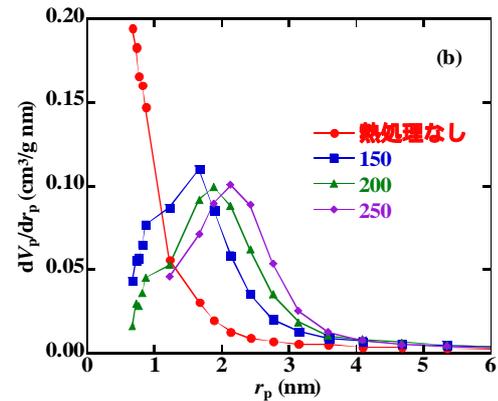
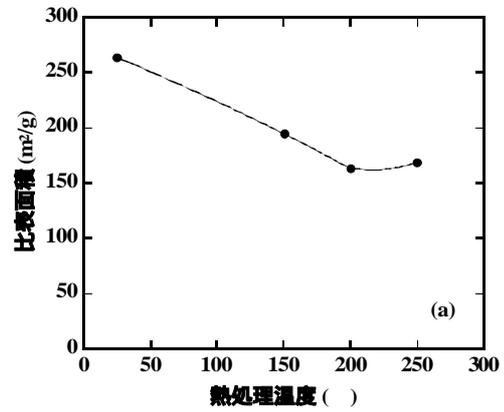


図7 異なる温度で熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子の窒素ガスの吸着等温線から見積もった(a)比表面積および(b)BJH法から求めた細孔分布。比較のために熱処理を施していない粒子の結果も示す。

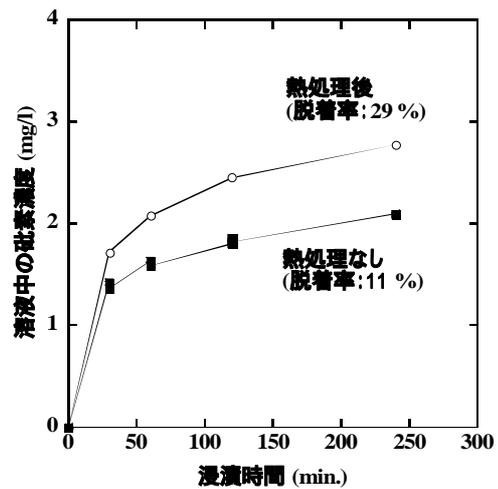


図8 200 °Cで6時間の熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子の脱着測定結果。比較のために熱処理を施していない粒子の結果も示す。

した多孔質酸化鉄粒子に熱処理を施した。高温で熱処理を施すと maghemite から hematite に変態が生じるため、250 °C以下で熱処理を行った。熱処理後の多孔質酸化鉄粒子の窒素ガスの吸着等温線を図6に示す。比較のため

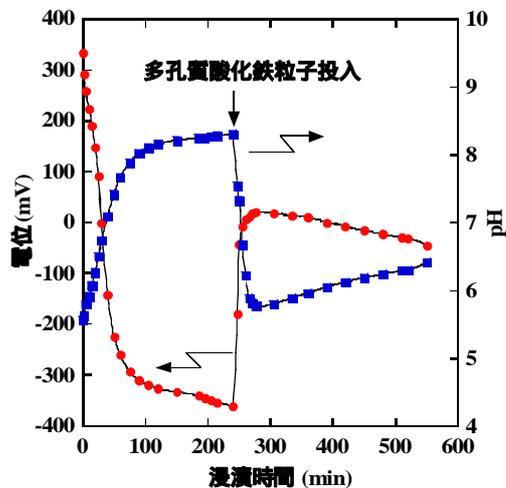


図9 鉄片を浸漬した水溶液を用いた多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着実験における水溶液の電位とpHの時間依存性。

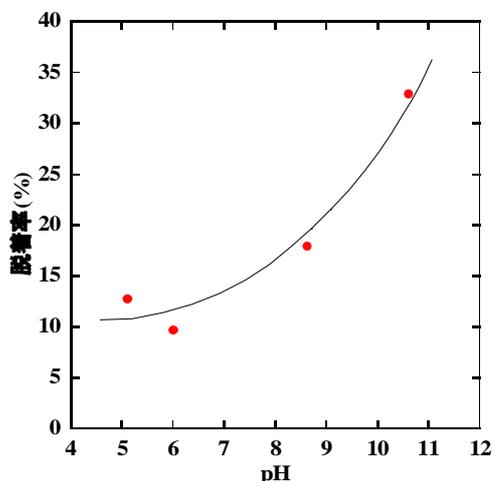


図10 多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着実験における、水溶液のpHと脱着率の関係。

に熱処理を施していない粒子の結果も示した。熱処理を施すことにより吸着等温線は顕著に変化し、粒子形態が大きく変化したことが示唆される。吸着等温線から求めた多孔質酸化鉄粒子の比表面積の熱処理温度依存性を図7(a)に示す。また、BJH法で求めた細孔分布を図7(b)に示す。200程度までの熱処理温度の増加に伴い比表面積は減少する。また、図7(b)に示すように、熱処理温度の増加に伴い細孔分布におけるピークは高半径側へシフトする。従って、熱処理を施すことにより、多孔質酸化鉄粒子の細孔は大きくなる。

200で6時間の熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子をpH10の溶液に浸漬して、砒素脱着特性を調べた。溶液中の砒素濃度と浸漬時間の関係を、熱処理を施していない多孔質酸化鉄粒子の結果と比較して図8に示す。比表面積が減少したにも関わらず、熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子からの砒素の脱着量は、熱処理を施していない粒子よりも多い。

さらに、熱処理を施した多孔質酸化鉄粒子の脱着率は29%であり、熱処理を施していない粒子よりも高い値を示した。熱処理を施すことにより多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着率は向上することが明らかになった。

#### (4) 多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着特性におよぼす電位の影響

砒素の電位-pH図に基づくと、低電位では砒素が5価の砒酸よりも、3価の亜砒酸が安定となる。従って、砒酸イオンが吸着した多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着特性は、水溶液の電位の低下の影響を受けると予測される。そこで、鉄片を浸漬した水溶液を用いて多孔質酸化鉄粒子の砒素脱着実験を行った。この実験では、strengiteから作製した多孔質酸化鉄粒子に、水素濃度が5%のアルゴンガス雰囲気下において150で5時間の熱処理を施して用いた。鉄片から溶解した鉄イオンの酸化および砒素との反応を抑制するために、実験はアルゴンガスを溶液に吹き込みながら行った。溶液に浸漬する鉄片の面積は12 cm<sup>2</sup>とした。図9に、水溶液の電位とpHの変化を示す。横軸は、鉄片を溶液に浸漬してからの時間を表わす。また、比較のために、本多孔質酸化鉄粒子をpHの異なる水溶液に浸漬して行った砒素脱着実験におけるpHと脱着率の関係を図10に示す。図9に示すように、鉄片を浸漬することにより水溶液の電位は-350 mV程度まで減少し、pHは8.4程度まで上昇する。矢印で示したように、電位およびpHがほぼ定常状態に落ち着いてから砒素を吸着させた多孔質酸化鉄を溶液に約240分浸漬した。試料浸漬直後、pHは急激に減少し、電位は急激に上昇する。その後、pHは緩やかに増加し、電位は緩やかに減少する。240分の浸漬による砒素の脱着率は21%程度であった。この値は、図10から明らかのように、pH6.5程度における10~15%程度の脱着率よりも大きい。また、溶液に浸漬する鉄片の面積を8 cm<sup>2</sup>と減らして同様の実験を行った結果、脱着率は4~10%程度であった。これらの結果より、水溶液の電位低下に伴い砒素の脱着が促進することが示唆される。

#### 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2件)

S. Suzuki, S. Fujieda, K. Shinoda, E. Shibata, T. Nakamura, T. Inanaga and M. Abumiya  
Characterization of large scorodite particles synthesized from Fe(II) and As(V) solution  
査読有

Ceramic Transactions 印刷中

S. Fujieda, K. Shinoda and S. Suzuki  
Arsenic adsorption properties of porous iron oxide particles synthesized from iron phosphate particles using alkaline solution

査読有

Ceramic Transactions 印刷中

〔学会発表〕(計8件)

篠田弘造、藤枝 俊、坂田和夫、鈴木 茂  
多孔質酸化鉄粒子の砒素吸脱着特性評価  
資源・素材学会、2014年3月26~28日、東京

中田有紀、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂  
多孔質磁性酸化鉄粒子の形態評価および制御

日本鉄鋼協会、2014年3月21~23日、横浜

S. Suzuki, S. Fujieda, K. Shinoda, E. Shibata,  
T. Nakamura, K. Inanaga, M. Abumiya  
Characterization of Large-sized Scorodite  
Particles Synthesized from Fe(II) and As(V)  
Solution

Materials Science & Technology, 2013, October  
27-31, Montreal, Canada

S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Arsenic Adsorption Properties of Porous Iron  
Oxide Particles Synthesized from Iron Phosphate  
Particles Using Alkaline Solution

Materials Science & Technology, 2013, October  
27-31, Montreal, Canada

神谷忠弘、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂  
珪酸イオンを吸着した異なる酸化鉄粒子の  
熱処理による maghemite-hematite 結晶構造変化

資源・素材学会、2013年9月3日、札幌

神谷忠弘、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂  
maghemite ナノ粒子凝集体の熱的結晶構造変化に及ぼす珪酸イオン吸着の影響

資源・素材学会 東北支部大会、2013年6月  
10日、仙台

K. Shinoda, S. Fujieda, T. Fujita, S. Suzuki

Novel Solution Phase Synthesis of Porous Iron  
Oxide Particles

French Research Organizations - Tohoku  
University Joint Workshop on Frontier Materials,  
2012, December 2-6, Rennes, France

篠田弘造、藤枝 俊、鈴木 茂、藤田哲雄  
多孔質酸化鉄粒子の新規液相合成とその構造

資源・素材学会、2012年9月11~13日、秋田

〔その他〕

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 茂 (Suzuki Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40143028

### (2) 研究分担者

篠田 弘造 (Shinoda Kozo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10311549

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60551893