最近の研究

鉄の化学的性質を利用した環境浄化

1. はじめに

金属資源の大きな価格変動に関する最近のニュースに対応 するかのように、有価金属への関心が高まっている.その一 方で、金属プロセスで発生する副産物や、土地開発で地中か ら露出する有害元素などの環境への影響の問題も顕在化して おり、金属資源やその製錬プロセスがいろいろな面で注目さ れている⁽¹⁾.金属製錬プロセスで排出される有害元素の固定 化や、自然界からの高濃度有害元素除去は、人間や動植物の 生活環境を維持する上で重要である⁽²⁾.土地開発においては 有害元素の地中から水中への溶出を抑制する技術、あるいは 汚染された環境水から有害元素を除去する技術の開発が求め られている.また、天然資源やスクラップ等の原料から金属 を製錬するプロセスでは、発生する副産物中に含まれる有害 元素の効率的な固定化も必要となっている.

これら有害元素処理問題と関連して、図1に地球上の主な 元素の存在量(クラーク数)と年間生産量の関係を示す⁽³⁾⁽⁴⁾. 生産量の多い金属元素には、Fe, Cu, Zn, Pbなどがある が、それらの生産に伴いSなどの目的以外の元素が副生成 物中に排出される.これまで、これら不要元素の排出はそれ ほど問題視されることはなかったが、有価金属生産量の増加 や鉱石の低品位化に伴って、副生成物中の不要元素排出量が 無視できなくなり、新たな処理技術の開発が急務となってい る.Asは銅等非鉄金属の製錬に伴い排出される不要元素の 一つであるが、上述のような理由によりその固定化や貯蔵が 課題となっている.また、SeやTe等の元素もしばしば水 質汚染の原因となっており、その除去技術の開発が求められ ている.

これら有害元素の環境中への混入・拡散を低減する処理方

篠田弘造* 丹野健徳**井之上勝哉** 鈴木 茂***



図1 地殻における元素の存在量と1年間の元素生産量 の関係⁽³⁾⁽⁴⁾.

法として、Fe およびその関連物質を利用したものがしばし ば用いられる⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾.Fe は無害である上に、図1に示した ように資源量が潤沢であり、安定な化合物の形成による環境 負荷元素の固定化や除去への利用が期待される.また、有害 元素処理プロセスを考える場合、エネルギー消費量が少なく 高温高圧等の特殊な条件が不要な方法が望まれる.このよう な観点から、室温付近の温度における水溶液利用プロセスが 有望であり、実際に水溶液中における各種鉄酸化物への有害 元素吸着等に関する多くの研究報告がある⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾.本稿で は、特に水溶液中における Fe の特徴的な化学的性質に着目 して、沈殿反応による Se と As の除去や固定化について紹

Environmental Purification Utilizing Chemical Properties of Iron; Kozo Shinoda*, Takenori Tanno**, Katsuya Inoue**, Shigeru Suzuki***(Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai) Keywords: *iron ions, green rust, aqueous solution, environmental purification* 2009年1月13日受理

^{*} 東北大学准教授; 多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

^{**} 東北大学大学院生;多元物質科学研究所

^{***} 東北大学教授;多元物質科学研究所

介したい.

2. 水溶液中における Fe の状態

鉄は一般に Fe(0), Fe(II)および Fe(II)の化学状態を取り、反応条件に応じて Fe(II)や Fe(II)を含む多様な酸化物が生成する.水溶液中においては、鉄酸化物の相を決定する条件は電位や pH といった電気化学的パラメータとなるが、それらの条件パラメータと生成する鉄化合物のとの関係は単純でない.図2 に硫酸イオンを含む Fe-H₂O 系の E_h-pH 図⁽¹¹⁾を示す.図中に示された GR2(SO₄²⁻)は Green Rust (GR)の一種であり、水溶液中における鉄酸化物の形成過程で生成する中間体である.適度な反応性をもつことからこれを利用した環境浄化に関する研究は最近盛んに行われている.

GR は図3に示すように複雑な構造をもつ酸化物であるが、 Fe(II)を多く含み空気に晒されると酸化して、Fe(III)を多 く含むオキシ水酸化鉄やマグネタイトに変化する.GR は湿 式製錬や水溶液腐食の分野でも重要な中間生成物であり、中 性付近の比較的低い電位の水溶液中に存在する⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾.ま た、pH が低い水溶液中では Fe(II)はイオンとして溶存し



図2 硫酸イオンを含む Fe-H₂O 系の電位-pH図.nは Fe²⁺の活量のべき指数.



図 3 Green Rust(SO₄⁻)の結晶構造. FeO₆ 八面体およ び SO₄ 四面体で構造を記述.

ているが、これもやはり反応性を有する.この反応性を利用 して、水溶液中で固相粒子を沈殿させることが可能である. 水溶液中のSeやAs等有害元素に対しても、Fe(II)の特徴 的な化学的性質を利用した還元や共沈により、固相粒子を生 成させて固定化・除去し、水溶液中のこれらの元素の量を環 境基準値よりも低減することができる.ここでは、水溶液中 における鉄の酸化還元に関する基本的な性質を基に、環境分 野の問題解決に向けた取り組みの例をいくつか述べる.

3. Green Rust によるセレン酸イオンの除去

水溶液中において、セレン酸イオン(オキソアニオン, SeO^{2⁻})の金属セレンへの還元電位は比較的高いため、Fe (II)によりセレン酸イオンを金属セレンまで還元できる可能 性がある⁽⁵⁾⁽⁶⁾.近年、反応条件を制御して多量のGRが安定 に合成できるようになり、Fe(II)供給源としてのGRの有 効性が期待された.そのような観点から、GRの還元力を利 用してセレン等有害元素を含む汚染水の処理法が開発されて きた.この方法は、土壌や地下水の汚染現場において実際に 連続処理の原理として採用されており⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、従来法では処 理が困難であった Se(VI)(セレン酸イオン)が効率的に除去 されている.

GRの酸化によって生成する鉄酸化物の相は水溶液の pH に依存するため、GR とセレン酸イオンの反応過程もpH に 依存して異なることが予想される. セレン酸イオンが GR に より還元され無害化する機構を明らかにするために行った実 験を以下に示す⁽¹⁶⁾.この研究では、結晶構造中に硫酸イオ ン SO²⁻ を含む GR を合成し、これを異なる pH 条件の水溶 液中でセレン酸イオンと反応させ、生成した沈殿物のX線 回折やX線吸収微細構造解析を行った.それと併せて,反 応中における水溶液中のセレン量および鉄沈殿物中のFe (Ⅱ)量/全 Fe 量比を分析した. その結果,水溶液からの Se 除去が GR の酸化により起こったことを示す,水溶液中の全 Se 量減少,および Fe(Ⅱ) 量/全 Fe 量比の減少がみられた. 反応中に GR 酸化および Se(VI)の還元が起きてきたことを 確認するために実施した、反応終了後に得られた沈殿物の X線回折測定結果を図4に示す.図より、pH7.5のときには 反応後 goethite (α-FeOOH)が,一方 pH9.0 のときには magnetite (Fe₃O₄)が生成したことが分かる.また,水溶液 中のセレン酸イオンが金属セレンまで還元された後に沈殿し たことが示唆される. α-FeOOH はすべて Fe(Ⅲ)で構成さ れ, Fe₃O₄ における Fe(Ⅱ) 量/全 Fe 量の割合は33%程度で ある. この値は,水溶液中における Fe(Ⅱ) 量/全 Fe 量の分 析値にほぼ近かった⁽¹⁶⁾.従って、α-FeOOH 生成反応にお いては, GR 中の Fe(Ⅱ)から Se(Ⅵ)への電子供与により GR が α-FeOOH に酸化する過程で, Fe(Ⅱ)がすべて Fe (Ⅲ)に酸化し、Se(Ⅱ)が還元する割合が相対的に多いと考 えられる.一方, GR が Fe_3O_4 に酸化するときには, Se(VI) の還元に寄与する Fe(II)の量は,GR が α-FeOOH に酸化 する場合よりも少ない. このため, GR の酸化により生成す



図4 pH7.5 および9.0の水溶液中において,GR とセレ ン酸を反応させて生成した粒子のX線回折パタ ーン.セレン酸から金属セレンが生成したことを 示している.



図5 pH7.5 および9.0の水溶液中において,GR とセレン酸を反応させて生成した粒子のX線吸収微細構造スペクトル.参照試料のスペクトルも示す.いずれの水溶液からも,GR とセレン酸の反応により金属セレンが生成したことを示している.

る固相の種類の違いが水溶液中における全 Se 減少量の差と なるものと考えられる.

さらに、沈殿した粒子中のセレンの化学状態を調べるため に、X線吸収微細構造解析を行った結果を示す.図5に、 pH9 および7.5の水溶液における反応生成物のSe K吸収端 (12652 eV)近傍、いわゆる XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure)領域のエネルギー範囲における X線 吸収スペクトルを示す.あわせて示した参照物質のスペクト ルをみると明らかなように、金属セレン、Se(0)、亜セレン 酸、Se(N)、セレン酸、Se(N)と価数が大きいほど吸収端 は高エネルギー側の位置に現れる.各試料と参照試料のSe K吸収端におけるスペクトルの比較から、いずれのpH条件 においても金属セレン Se(0)が生成したことが示唆される. また、XANES よりも高エネルギー側数百から1 keV の範囲 にわたる領域における X線吸収スペクトルから抽出した



図6 pH7.5 および9.0の水溶液中において,GR とセレン酸を反応させて生成した粒子からの EXAFS スペクトルから求めた動径構造関数.参照試料の動 径構造関数も示す.GR とセレン酸の反応により,金属セレンの局所構造をもつ粒子が生成した ことを示す.

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)振動を フーリエ変換して得られた動径構造関数を,図6に示す.こ れは,Se原子を中心とした距離に対して,周囲の原子の分 布を表している.反応生成物に対しては,動径構造関数も金 属セレンとほぼ一致しており,化学状態および局所構造解析 の結果はいずれもセレン酸イオンの還元および金属セレン生 成を示唆している.この結果は,図4のX線回折による結 果ともよく一致している.

また、反応に伴う水溶液中全 Se 量の経時変化⁽¹⁷⁾について みると、溶液中の pH が10または 9 のときに全 Se 量の減少 速度が最も大きく、低い pH 条件のときほどそれが小さくな った.しかし、反応により減少した水溶液中の全 Se 量、す なわち反応前後の全 Se 量の差は、低い pH 条件の場合の方 が大きかった.すなわち、pH が高い場合には、全 Se 量の 減少速度は大きいが除去される全 Se 量は少ないのに対し、 pH が低い場合には全 Se 量の減少速度は小さいが、Se 除去 量は多かった.これらの結果も、GR から生成する鉄酸化物 の種類の違いによるものと考えられる.

4. 水溶液中におけるFe(II)による As の固定

非鉄鉱石中には目的の非鉄金属以外に、As, Sb, Biなどの

不純物が含まれており、その中でもAsは製錬プロセスで排 出される副産物中に多く含まれる. このため副産物から As を回収し固定化する処理がなされるが、As を効率的かつ安 定に固定化する技術の確立が望まれ、そのための As に関わ る熱力学的研究等が行われてきた⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁶⁾. As を固定化する 方法の一つとして, As を化学的に安定な化合物の形にす る,たとえば水溶液中における Fe(Ⅲ)とAs(V)との共沈反 応による scorodite (FeAsO₄ · H₂O) 粒子生成などの方法があ る⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾.しかし、このプロセスで得られる scorodite 粒子 は微細で水による洗浄性が悪く、水分を多く含むため体積当 たりの As 含有量が低いという欠点があった. これらの欠点 を克服するための結晶性向上および大粒径化を実現する、 scorodite 粒子の製造方法が望まれていた.近年,このよう な scorodite 粒子が作製できる新規液相プロセスが開発され た⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾.そこでは、Fe(Ⅱ)と高濃度のAs(V)を含む水溶 液に酸素ガスを吹き込むことによる, Fe(Ⅱ)の酸化を伴っ た共沈反応を利用しており、大粒径かつ結晶性の高い scorodite 粒子を得ることができる.また反応速度が大きく,大気 圧下において100℃以下の温度で実現可能である.このプロ セスで得られる scorodite 粒子は、体積当たりの As 含有量 が高く,通常の水溶液へのAsの溶出量も極めて少ない.こ の新規液相プロセスにおける scorodite 粒子の生成や成長機 構は未解明であり、粒子の形態や粒子の構造解析等に着目し た研究が行われてきた(30)(31).

図7は、Fe(Ⅱ)とAs(V)を含む水溶液に、1時間および



図7 (a)1時間, (b)5時間,反応させて生成した scorodite 粒子の形態.

5時間,酸素ガスを吹き込んで生成した粒子の走査電子顕微 鏡(SEM)像を示す.1時間反応させて生成した粒子は、粒 径 10 µm 程度の多面体となっており、粒子表面は平滑であ った.これに対し、5時間反応させて生成した粒子において は粒子径が若干大きくなり、粒子表面に微小結晶が形成して いた.反応時間がそれ以上長くなると、この粒子表面の微小 結晶がさらに成長し粒子表面全体を被覆する. これと対応し て、反応溶液中の Fe および As 濃度分析結果(27)によると、 反応時間とともにこれらは単調に減少し,反応開始後3時 間以上経過するとその濃度減少は鈍化する. この分析結果は 粒子成長の観察結果とよく一致しており, 多面体 scorodite 粒子の成長とともに水溶液中の Fe および As 濃度が減少 し、反応時間3時間以上では溶液中のFe濃度がAsに比べ 過剰になり,それらが粒子表面に微小結晶として析出したも のと考えられる.また,X線光電子分光法による粒子表面 の組成分析も行われ、反応時間の経過とともに粒子表面にお ける As/Fe 存在比が低下するが、反応時間 5 時間以上で再 び増加する結果が得られた(30)(31).これは、反応過程で変化 した水溶液中のFe およびAsの量や化学状態が、粒子表面 の組成に影響したためと考えられる.

図8(a)および(b)は、それぞれ Fe(II)とAs(V)を含む水 溶液に1時間および5時間酸素ガスを吹き込んで沈殿した 粒子のX線回折パターンを示している.また図8(c)に、参 照データとして、Fe(III)を含む水溶液から生成した scorodite 粒子のX線回折パターンを、比較しやすいように一部 を拡大して示す.これらの結果は、反応時間1時間ですで に scorodite が生成しており、5時間後も結晶構造に大きな 変化はないことを示している.また、Fe(III)を含む水溶液 から生成した scorodite 粒子については、全体のX線回折パ ターンをみるとこれも基本的に scorodite の結晶構造を示し



図8 Fe(II), As(V)を含む水溶液に酸素ガスを吹き 込み、1時間(a)、5時間(b)、反応させて生成し た粒子のX線回折パターンを拡大したパター ン.(c)はFe(III)を含む水溶液から生成した粒子 のX線回折パターン、いずれも、基本的に scorodite($FeAsO_4 \cdot H_2O$)のX線回折によるものであ るが、(a)と(b)の試料は同様の結晶格子であるの に対し、(c)の試料の構造は歪んでいることを示 唆している.



9 scorodite (FeAsO₄ · H₂O)の原子配列. FeO₆の八面体,およびAsO₄の四面体 で表示.



 図10 Fe(I)とAs(V)を含む水溶液に酸素ガスを吹き 込みにより約15分間反応させたゲル状の試料 (a),それを室温で100時間程度保持した試料 (b),および最終的な scorodite 粒子(c)の Fe K 吸収端の XANES スペクトル.

ているが,その格子定数*a*,*b*および*c*に対応する200,020お よび002回折ピーク位置は,Fe(II)とAs(V)を含む水溶液 から沈殿した粒子のものと異なっている.

図9に scorodite (FeAsO₄・H₂O)の結晶構造を示す. scorodite の空間群は斜方晶系 Pcab(61)に属し,結晶格子内ではAsと4つのOからなる四面体,およびFeと6つのOからなる八面体がO原子を介しFe-O-As結合を形成しながら連結している.また,2つのH₂O分子中の3つのH原子が水素結合を形成することによって scorodite の結晶構造が安定化すると考えられている⁽³²⁾⁽³³⁾.図8に示した結果は,その水素結合の寄与がFe(II)から作製した scorodite と Fe(III)から作製した scorodite とで異なっていることを示唆している.

さらに、水溶液中で Fe(II)から scorodite が生成する過程 での化学状態の変化を明らかにするために、Fe(II)と As (V)を含む水溶液から scorodite 粒子が生成する過程の中間 生成物の Fe K 吸収端近傍の XANES スペクトルを図10に示 した.反応初期の中間生成物粒子はゲル状で、これを濾過、

回収した試料のスペクトル,(a),においては,FeK吸収 端が低エネルギー位置にあり,この試料がFe(II)を含有す ることを示している.また,この粒子は水分を含んでいる が,これを酸素を遮断した状態で約4日間保管した後に測 定した XANES スペクトル,(b),においてFeK吸収端位 置のシフトは僅かであり,酸素の供給がない限りは比較的安定で,Fe(II)を含んだ状態を維持することがわかる.1時間酸素吹き込みを行った後の試料では,FeK吸収端位置は高エネルギー側にシフトし,Fe(III)のみを含む scoroditeのスペクトル形状,(c),となっている.以上の結果等から,反応の初期で,Fe(III)は酸素吹き込みによりFe(III)に酸化されるとともに,溶液中のAs(V)とともに共沈が起こり,粒子の粗大化が進むと考えられる.反応がある程度進行すると,溶液中のAs(V)量が低下して粗大粒の成長が緩やかになり,やがて溶液中に残留するFe(III)濃度がAs(V)に対して過剰となると微小結晶が生成し始めると考えられる.反応の素過程については不明な点もあるものの,この種のAs固定化に関する研究^{(34) (35)}は近年盛んに行われており,技術の確立が急がれている.

5. おわりに

本稿では,Feを利用した水溶液中のAsやSeの固定化お よび除去の際の反応進行を追跡した結果を紹介した.これら の反応は,Feが水溶液中において適度な電気化学的性質を 持っているために起こる.一般の金属材料は天然資源やスク ラップ(人工資源)から造られ,それに伴い多くの副産物が生 成する.さらに,それらの副産物は用途があるかどうかによ って,有効資源,廃棄物,貯蔵物等になる.これらのプロセ スの制御においても各元素の化学的性質や電気化学的性質が 利用されており,社会ニーズの点からも金属の製錬や材料の 技術だけでなく,環境分野も包括した技術や学術が発展する ことが期待される.

ここで紹介した研究についてご議論,ご支援をいただいた 東北大学 早稲田嘉夫教授,中村崇教授,柴田悦郎准教授, 村松淳司教授,蟹江澄志准教授,梅津良昭名誉教授,早稲田 大学 佐々木弘元教授に感謝します.また,共同研究者の DOWA メタルマイン株式会社の藤田哲雄氏,三菱マテリア ル株式会社の林浩志氏等の皆様にも感謝します.

文 献

(1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 金属資源

web-site: http://www.jogmec.go.jp/jogmec_activities/index. html

- (2) 環境省,環境統計·調查,環境基準 web-site: http://www. env.go.jp/kijun/
- (3) N. Masuko: Metallurgical Processes for the Early 21st Century, ed. by H. Y. Sohn, TMS, (1994), 21-30.
- (4) N. Masuko: Mater. Trans., 45(2004), 2489–2495.
- (5) S. C. B. Myneni, T. K. Tokunaga and G. E. Brown: Science, 278(1997), 1106-1109.
- (6) A. C. Scheinost, R. Kirsch, D. Banerjee, A. Fernandez-Martinez, H. Zaenker, H. Funke and L. Charlet: Journal of Contaminant Hydrology, 102 (2008), 228-245.
- (7) P. Refait, P. Girault, M. Jeannin and J. Rose: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **332**(2009), 26-35.
- (8) M. I. M. Darwish, V. M. van Beek and J. Bruining: Journal of Geochemical Exploration, 88(2006), 19-23.
- (9) S. Mitsunobu, Y. Takahashi and Y. Sakai: Chemosphere, 70(2008), 942-947.
- (10) S. R. Randall, D. M. Sherman and K. V. Ragnarsdottir: Geochimica et Cosmochimica Acta, 65 (2001), 1015-1023.
- (11) Ph. Refait, A. Géhin, M. Abdelmoula and J.-M. R. Genin: Corrosion Science, 45 (2003), 659-676.
- (12) Y. Waseda and S. Suzuki: Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer-Verlag, Heidelberg, (2005).
- (13) S. K. Kwon, K. Kimijima, K. Kanie, S. Suzuki, A. Muramatsu, M. Saito, K. Shinoda and Y. Waseda: Corrosion Science, 49(2007), 2946-2961
- (14) K. Inoue, M. Okui, M. Tanaka, K. Shinoda, S. Suzuki and Y. Waseda: Corrosion Science, 50(2008), 811-817.
- (15)林浩志,竹内均,相川良雄,佐々木弘:資源と素材, 122(2006), 134-140.
- (16) 林 浩志, 篠田弘造, 蟹江澄志, 村松淳司, 鈴木 茂, 佐々 木 弘:資源·素材2008春季大会講演集, p. 151-152.
- (17) J. E. Dutrizac and J. L. Jambor: Hydrometallurgy, 19(1988), 377-384.
- (18) E. Krause, V. A. Ettel: Hydrometallurgy, 22(1989), 311-337.
- (19) E. Virčíková, L'. Molnár, P. Lech and E. Reitznerová: Hydrometallurgy, 38(1995), 111-123.
- (20) G. P. Demopoulos, D. J. Droppert and G. Van Weert: Hydrometallurgy, 38(1995), 245-261.
- (21) B. W. Vink: Chemical Geology, 130(1996), 21–30.
- (22) N. J. Welham, K. A. Malatt and S. Vukcevic: Minerals Engineering, 13(2000), 911-931.
- (23)D. Langmuir, J. Mahoney and J. Rowson: Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(2006), 2942-2956.

- (24) Y. Jia, L. Xu, X. Wang and G. P. Demopoulos: Geochimica et Cosmochimica Acta, 71 (2007), 1643-1654.
- (25) M.-C. Bluteau and G. P. Demopoulos: Hydrometallurgy, 87(2007), 163-177.
- (26) R. A. Root, S. Dixit, K. M. Campbell, A. D. Jew, J. G. Hering and P. A. O'Day: Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(2007), 5782-5803.
- (27) T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata and T. Nakamura: Hydrometallurgy, 93(2008), 30-38.
- (28)T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata and T. Nakamura: Hydrometallurgy, 90(2008), 85-91.
- (29) T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata and T. Nakamura: Hydrometallurgy, 90(2008), 92-102.
- (30) 丹野健徳, 篠田弘造, 藤田哲雄, 鈴木 茂: 資源·素材2008 春季大会講演集, p. 149-150.
- (31) K. Shinoda, T. Tanno, T. Fujita and S. Suzuki: Mater. Trans., **50**(2009), 1196–1201.
- (32)K. Kitahama, R. Kiriyama and Y. Baba: Acta Cryst., **B31**(1975), 322-324.
- (33) F. C. Hawthorne: Acta Cryst., B32(1976), 2891-2901.
- (34) J. F. Le Berre, R. Gauvin and G. P. Demopoulos: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **315**(2008), 117–129.
- (35) M. L. Caetano, V. S. T. Ciminelli, S. D. F. Rocha, M. C. Spitale and C. L. Caldeira: Hydrometallurgy, 95(2009), 44-52.



**************** 1998年 東北大学大学院工学研究科修了 工学博 士;東北大学大学院工学研究科助手,同大 学環境科学研究科講師を経て 2005年 東北大学多元物質科学研究所准教授 専門分野:構造解析,物質科学 *****

篠田弘造





丹野健徳