

鉄の化学的性質を利用した環境浄化

篠田 弘造* 丹野 健徳**
井之上 勝哉** 鈴木 茂***

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なり、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に地球上の主要な元素の存在量(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

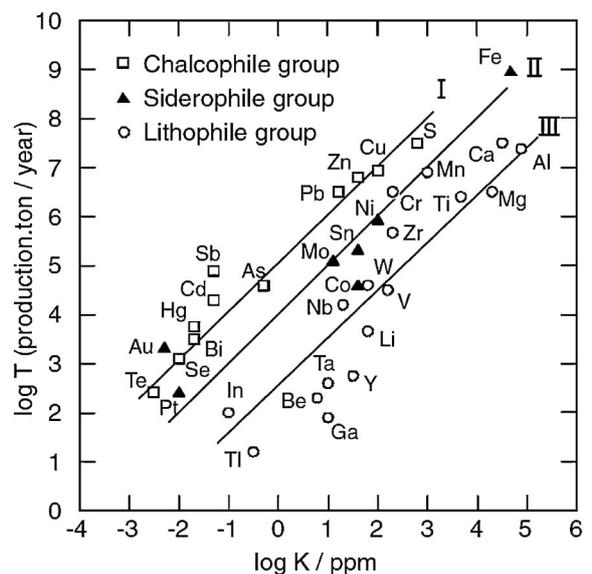


図1 地殻における元素の存在量と1年間の元素生産量の関係⁽³⁾⁽⁴⁾。

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

* 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

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

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(III) の化学状態を取り、反応条件に応じて Fe(II) や Fe(III) 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) を多く含む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

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、SeO₄²⁻)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 SO₄²⁻ 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(VI) が還元する割合が相対的に多いと考えられる。一方、GR が Fe₃O₄ 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

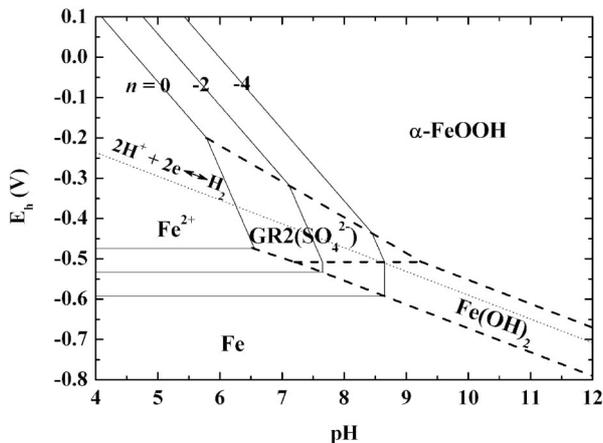


図 2 硫酸イオンを含む Fe-H₂O 系の電位-pH 図。n は Fe²⁺ の活量のべき指数。

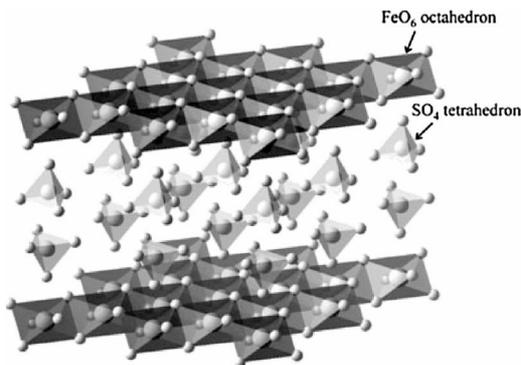


図 3 Green Rust(SO₄²⁻)の結晶構造。FeO₆ 八面体および SO₄ 四面体で構造を記述。

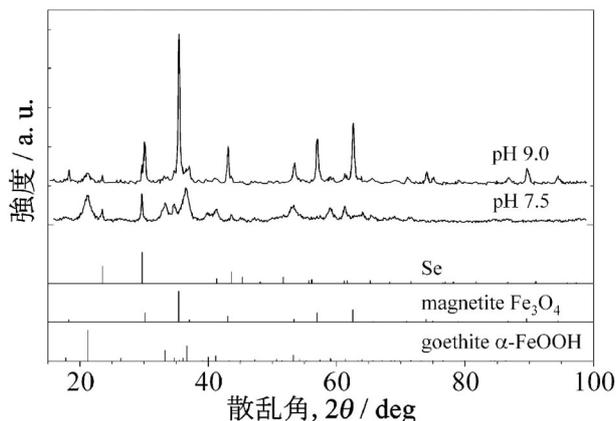


図4 pH7.5 および9.0の水溶液中において、GR とセレン酸を反応させて生成した粒子のX線回折パターン。セレン酸から金属セレンが生成したことを示している。

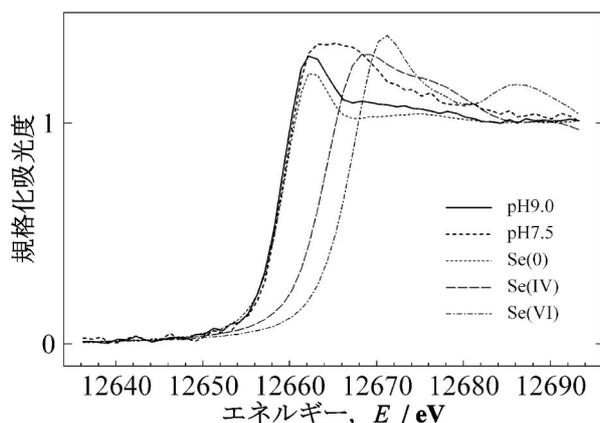


図5 pH7.5 および9.0の水溶液中において、GR とセレン酸を反応させて生成した粒子のX線吸収微細構造スペクトル。参照試料のスペクトルも示す。いずれの水溶液からも、GR とセレン酸の反応により金属セレンが生成したことを示している。

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(IV)、セレン酸、Se(VI)と価数が高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

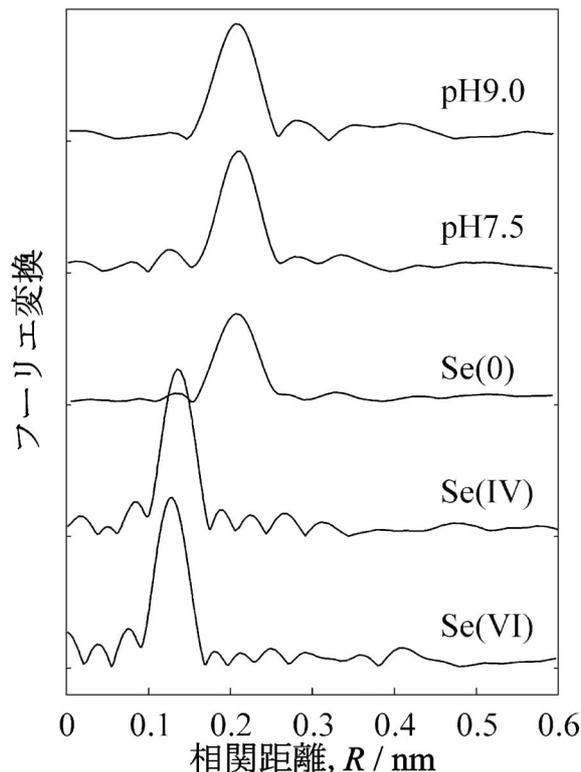


図6 pH7.5 および9.0の水溶液中において、GR とセレン酸を反応させて生成した粒子からのEXAFSスペクトルから求めた動径構造関数。参照試料の動径構造関数も示す。GR とセレン酸の反応により、金属セレンの局所構造をもつ粒子が生成したことを示す。

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はほぼ一致しており、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方が除去される全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的非鉄金属以外に、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 ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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⁾。ここでは、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°C 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

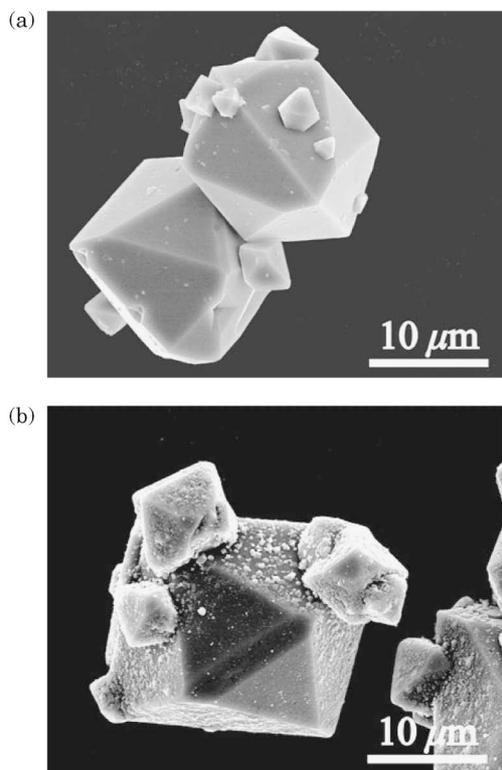


図 7 (a) 1 時間、(b) 5 時間、反応させて生成した scorodite 粒子の形態。

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

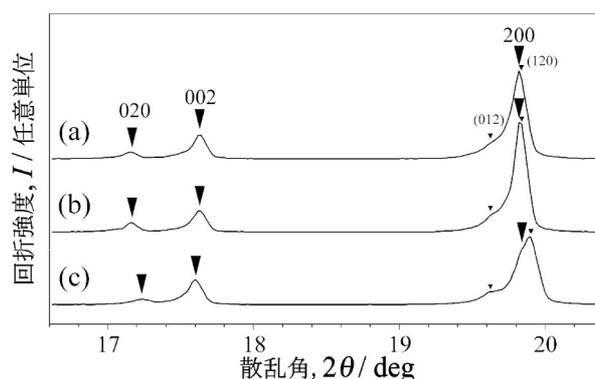


図 8 Fe(II), As(V) を含む水溶液に酸素ガスを吹き込み、1 時間(a)、5 時間(b)、反応させて生成した粒子の X 線回折パターンを拡大したパターン。(c) は Fe(III) を含む水溶液から生成した粒子の X 線回折パターン。いずれも、基本的に scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の X 線回折によるものであるが、(a) と (b) の試料は同様の結晶格子であるのに対し、(c) の試料の構造は歪んでいることを示唆している。

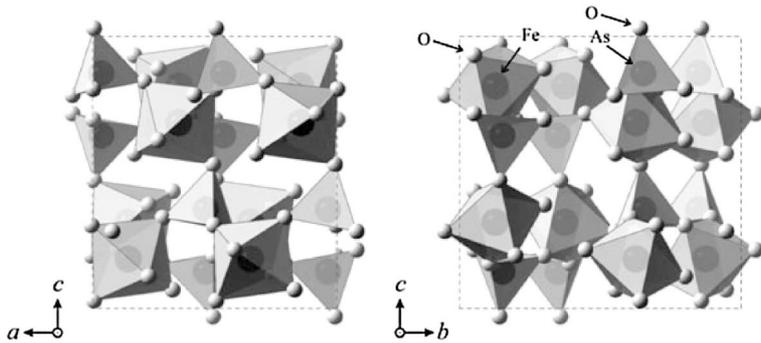


図9 scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の原子配列. FeO_6 の八面体, および AsO_4 の四面体で表示.

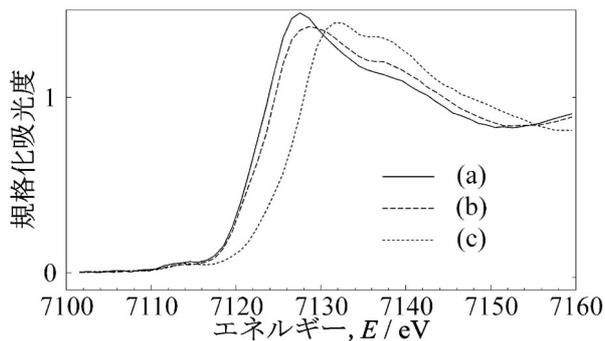


図10 Fe(II) と As(V) を含む水溶液に酸素ガスを吹き込みにより約15分間反応させたゲル状の試料(a), それを室温で100時間程度保持した試料(b), および最終的な scorodite 粒子(c)の Fe K 吸収端の XANES スペクトル.

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 ($\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の結晶構造を示す. scorodite の空間群は斜方晶系 $\text{Pcab}(61)$ 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 H_2O 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, Fe K 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 Fe K 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, Fe K 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(II) 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

