

氏名（本籍）	北村 優弥（秋田県）
専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	工博 甲第 244 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 第 1 項該当
研究科・専攻	工学資源学研究科・機能物質工学専攻
学位論文題目（英文）	超音波を用いた砒素の安定貯蔵を目的とする粗大なスコロ ダイト粒子の合成に関する研究 (Sonochemical Synthesis of Large Scorodite Particles for Stable Storage of Arsenic)
論文審査委員	(主査) 教授 菅原 勝康 (副査) 教授 柴山 敦 (副査) 教授 村上 賢治 (副査) 教授 林 滋生

## 論文内容の要旨

本論文は、超音波の酸化作用および凝集作用を用いることにより、砒素の貯蔵材料であるスコロダイト( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を低温・短時間にて合成出来ること、そして溶液の温度や pH が、スコロダイト粒子のサイズや形状に与える影響について述べたものである。さらにスコロダイトは、酸性において優れた砒素安定貯蔵特性を示すもののアルカリ性では溶解するため、その特性が著しく低下する。そこで中性からアルカリ性の溶液中における砒素の貯蔵材料として期待されるアーセニオシデライト [ $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] の合成を行い、その生成条件について述べた。本論文は全 8 章から構成されている。

第 1 章では、砒素の発生源とその対策、スコロダイトの合成方法に関する既往の研究および現状の課題を述べるとともに、超音波利用の可能性について述べた。近年、低品位の銅鉱石の使用量の増加に伴い、銅の製錬過程では高濃度の砒素が生じるため、その処分が問題になっている。この高濃度の砒素を銅製錬の系外へ排出するため、スコロダイトを合成して砒素を固定化する技術が開発されている。スコロダイトは鉄と砒素を主元素とする砒酸鉄の一種であり、結晶中に砒素を固定化する。また中性から酸性にかけては難溶解特性であることから、砒素の安定貯蔵材料に適している。スコロダイトは硫酸酸性溶液中で五価砒素[As(V)]と二価鉄[Fe(II)]を含んだゲル状の非晶質体を酸化することで合成でき、比表面積が小さくかつ粒径が大きいほど、難溶解性が向上する。非晶質体中の二価鉄[Fe(II)]

を溶液温度 95 °C にて酸素を硫酸溶液中に流入しながら 7 時間攪拌を行うことで、10  $\mu\text{m}$  以上の粗大なスコロダイト粒子が得られることが報告されている。このスコロダイトは、日本の環境省が定めた溶出試験において、砒素溶出量が 0.02 ppm と、基準値である 0.3 ppm を大幅に下回る。しかしながら、この方法では、高温 (>90 °C)、長時間 (7 時間) の酸化が必要であるため、より低温・短時間で 10  $\mu\text{m}$  以上の粗大なスコロダイト粒子を合成する方法が望まれる。そこで本論文では超音波照射の利用を検討した。高出力の超音波を定在波が生成するように溶液中に照射すると、音圧が変化する腹の位置において溶液中の溶存気体が微細気泡として生成し、それが圧壊すると気泡内部が高温となるため、気泡内部および周辺の水が熱分解を起こし、OH ラジカルなどの酸化剤を生成する。生成した酸化ラジカルは、酸化力が強いいため、従来の酸素流入しながら攪拌を行う方法よりも、低温・短時間で粗大なスコロダイト粒子の合成が期待できる。

第 2 章では、超音波の酸化作用がスコロダイト合成に与える影響を調べるとともに、低温・短時間で粗大なスコロダイト粒子を合成し得る条件について検討した。五価砒素 [As(V)] の濃度を 20 g/L とし、Fe(II)/As(V) のモル比が 1.5 となるように反応溶液 (50 mL, pH 2.0) を調製した。合成反応は、70 °C の溶液温度にて酸素ガスを流入 (100 mL/min) しながら周波数 200 kHz の超音波を反応溶液に 3 時間照射した。本実験では、ジャケット型ビーカーを反応容器として用いることで、反応溶液の温度を制御した。また反応容器は水槽に入れ、その容器の底部から水槽の水を介して超音波を照射した。そのため、本論文では反応容器内に入った超音波エネルギーを超音波出力とした。11.6, 8.4, 5.6, 2.1, 0 W の各超音波出力条件にて実験を行った。スコロダイトの収率および反応前後の溶液の酸化還元電位の変化量は、超音波出力の増加に従って大きくなり、二価鉄 [Fe(II)] の酸化が進行した。超音波により生成した酸化ラジカル量を、ヨウ化カリウムを用いて定量したところ、超音波出力が高くなるほど三ヨウ化物イオンの生成量が増加した。このことから、生成した酸化ラジカルが、スコロダイト合成における二価鉄 [Fe(II)] の酸化に寄与することを明らかにした。スコロダイト粒子のサイズや形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、超音波を使用しない場合 (0 W) では、1  $\mu\text{m}$  程度の小さな粒子や 2 次粒子の形成が多くみられ、不均一な粒子であった。2.1–11.6 W では、10  $\mu\text{m}$  以上を有する粗大なスコロダイト粒子がみられた。特に、11.6 W の高出力では、粒子表面が平らで、比表面積が最も小さい値を示した。砒素溶出試験結果においても 11.6 W の超音波出力を用いて合成したものが、最も低い溶出量を示した。これらの結果から、超音波の酸化作用が粒子の結晶成長を促進することが明らかになった。また報告されている従来法の攪拌 (1,000 rpm) による 7 時間の合成 [70 °C, As(V) 50 g/L] で得られる粒子サイズは 3  $\mu\text{m}$  程度であるが、本実験では、周波数 200 kHz, 超音波出力 11.6 W の条件にて、70 °C の反応溶液に 3 時間照射することで、10  $\mu\text{m}$  以上の粗大なスコロダイト粒子を合成することに成功した。

第 3 章では、超音波による波の性質を利用した凝集作用がスコロダイト粒子のサイズや形態に与える影響について検討した。超音波照射下におけるスコロダイトの粒子成長過程

を SEM で観察したところ、反応初期過程(<60 分)で、非晶質粒子が凝集して大きな凝集体を形成し、それが酸化することで粗大なスコロダイト粒子が得られることがわかった。このことから、凝集体の形成を促進することが、粗大なスコロダイトを短時間に合成するには必要であると考えた。超音波の凝集作用として、波の特性を利用して粒子を衝突させる力学的凝集が報告されている。実験で使用した 200 kHz の周波数の凝集可能な粒子サイズを、超音波の力学的凝集式から求めたところ、非晶質粒子のサイズと同程度であった。そこで、実際に超音波による凝集作用を確かめるため、酸素ガスを流入しながら攪拌による 3 時間の合成時間のうち、非晶質粒子が凝集可能なサイズに成長した段階で、10 分間のみの超音波照射を行った。この結果、攪拌のみで得られたスコロダイト粒子と比べ、粒径が大きくなることがわかった。また周波数の異なる超音波においても、それぞれの周波数に応じた凝集可能なサイズの非晶質粒子に超音波照射を行うことで、最終的に得られる粒子のサイズは大きくなった。このことから、超音波の凝集作用が反応初期の非晶質粒子の凝集を促し、一結晶核あたりの溶質供給量が増加したため、粒子成長が促進したと考えられる。したがって、短時間(3 時間)の超音波照射によって粗大なスコロダイト粒子が得られた要因として、超音波の酸化作用による結晶成長の促進に加えて、凝集作用による反応初期の非晶質粒子の凝集促進が影響することを明らかにした。

第 4 章では、粗大なスコロダイト粒子の合成を目的とした超音波照射過程における二酸化炭素の利用を検討した。凝集可能なサイズの非晶質粒子に 10 分間の超音波照射を行うことで、スコロダイト粒子が成長したが、SEM で一次粒子を観察すると、10  $\mu\text{m}$  に満たない粒子が多くみられた。超音波は波の特性による凝集作用だけでなく、照射中に生成する微小気泡の圧壊に伴うジェット流などの分散作用も発生させる。二酸化炭素は酸素よりも溶解度が高いため、超音波照射による気泡の収縮過程で溶解しやすくなり、この分散作用を軽減できると考えた。そこで酸素ガスを流入しながら攪拌による 3 時間の合成時間のうち、200 kHz の超音波が凝集することができる非晶質粒子サイズになった段階で、二酸化炭素を流入しながら 10 分間照射した。この結果、80 vol.% 酸素と 20 vol.% 二酸化炭素を含む混合ガスを流入しながら超音波照射をすることで、酸化ラジカルや酸素ガスによる酸化作用を維持しつつ、超音波照射による分散作用を軽減できることを明らかにした。これにより 10  $\mu\text{m}$  程度の粗大なスコロダイト粒子の合成に成功した。

第 5 章ならびに 6 章では、超音波を用いたスコロダイト合成における溶液の温度と pH の影響を検討した。従来の攪拌を用いた方法は、50  $^{\circ}\text{C}$  以下ではスコロダイトの合成が確認できなかったが、超音波の酸化作用を用いることで、これまで報告例がない低温(30  $^{\circ}\text{C}$ )においてスコロダイトの合成を可能にした。強酸性の pH 1.0 にて酸素ガス流入のみで合成した場合は、結晶化度が低かったが、超音波を照射することで、結晶化度の高いスコロダイトを得ることができた。

第 7 章では、アルカリ溶液中において砒素の安定貯蔵として期待されるアーセニオシデライトの合成を検討した。近年、高濃度の砒素溶液中におけるアーセニオシデライトの合

成が報告されているが、低濃度における合成は報告されておらず、生成条件は十分に明らかになっていない。そこで、低砒素濃度の溶液中におけるアーセニオシデライトの合成およびその生成条件を検討した。報告されている高濃度の条件では、中性から弱酸性溶液中でアーセニオシデライトが合成されるが、本実験における低濃度の条件では、中性から弱アルカリ性溶液が合成に適していることを明らかにした。

最終章の第 8 章において本論文の結言を記した。本論文では、スコロダイト合成における超音波の酸化作用と凝集作用の利用を検討し、従来よりも低温・短時間において粗大なスコロダイト粒子が合成できることを明らかにした。また、スコロダイトのサイズや形状に与える溶液条件の影響についても明らかにした。一方、アルカリ溶液中において砒素の貯蔵材料として期待されるアーセニオシデライトの合成を行い、その生成条件を明らかにした。

## 論文審査結果の要旨

銅製錬において低品位の銅鉱石の使用量の増加に伴い不純物である砒素が高濃度で排出され、その処理が問題となっている。その処理方法の一つとして砒酸鉄であるスコロダイト( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を合成することによって結晶中に砒素を安定に貯蔵する方法が提案されている。スコロダイトは、酸性溶液中における難溶解性を高めるため、 $10 \mu\text{m}$  以上の粗大な粒子として得ることが望まれる。課題は、合成において二価鉄を三価鉄に酸化するために高温・長時間の酸化反応を必要とすることである。本論文は、超音波の化学反応および物理作用を選択的に利用し、従来よりも低温・短時間における粗大なスコロダイト粒子の合成を検討するとともに、その合成メカニズムを明らかにした。また、中性からアルカリ性の溶液における砒素の貯蔵材料として期待される Ca-Fe 砒酸塩の合成条件について明らかにした。本論文は以下の 8 章からなる。

第 1 章の緒言は、砒素の発生源とその対策、スコロダイトの合成方法に関する既往の研究および現状の課題、超音波利用の可能性について述べるとともに本論文の構成を示した。

第 2 章では、超音波による酸化反応がスコロダイトの粒子サイズに与える影響について述べた。超音波出力と得られたスコロダイト粒子のサイズの関係について調べたところ、出力が大きいほど、比表面積が小さな粗大な粒子が得られることが明らかになった。スコロダイトの収率および反応前後の溶液の酸化還元電位は、出力の増加に従って大きくなったことから、超音波の酸化作用がスコロダイトの結晶成長に寄与することが明らかになった。超音波を用いることで、従来と比較して低温・短時間の合成条件にて、粗大なスコロダイト粒子を合成することに成功した。

第 3 章では、超音波の凝集作用がスコロダイト粒子のサイズに与える影響について検討した。スコロダイトの合成過程を丁寧に観察したところ、前駆体である非晶質体が凝集した後に、結晶成長していることを明らかにした。そこで、超音波の凝集作用に着目し、合

成の初期段階で凝集を促し、溶液中の核の数を減少させることで、粒子を成長させることを検討した。3つの周波数を用いて検討したところ、各周波数は、それぞれ凝集可能な粒子サイズの範囲を有していることがわかった。また、このサイズは力学的凝集式から求めた値と同じになることが明らかになった。以上の結果から、凝集可能なサイズの前駆体に対して、超音波を10分程度照射するだけで、粒子成長を促進できることを明らかにした。

第4章では、超音波照射を用いたスコロダイト粒子の合成過程における二酸化炭素の利用を検討した。超音波照射による気泡由来の分散作用が、超音波振動による凝集作用を阻害していると考え、超音波照射過程において溶解度が高い二酸化炭素を導入した。その結果、気泡由来の分散作用が軽減し、超音波による凝集作用が促され、一次粒子が10  $\mu\text{m}$ 程度の大きさを有する粗大なスコロダイト粒子の合成に成功した。

第5章ならびに6章では、超音波を用いたスコロダイト合成における溶液の温度とpHの影響を検討した。従来の攪拌を用いた方法では、50  $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度ではスコロダイトの合成は確認できないが、超音波の酸化作用を用いることで、30  $^{\circ}\text{C}$ においてもスコロダイトの合成が可能であった。また、結晶化度の高いスコロダイトを得るのが困難な強酸性pH 1.0において、超音波を利用することで、その値が高いスコロダイトが得られることがわかった。

第7章では、アルカリ溶液中において砒素の貯蔵材料として期待されるCa-Fe砒酸塩の合成およびその生成条件を検討した。pH 4–12の範囲で実験を行い、中性からアルカリ性の溶液においてCa-Fe砒酸塩が生成することを明らかにした。

第8章では本論文の総括および展望を述べた。