

転換電子収量 XAFS による砒酸鉄粒子表面の局所構造解析 Local Structural Study on Surface of Iron Arsenate Particles by Conversion Electron Yield XAFS

篠田 弘造^a, 藤枝 俊^a, 鈴木 茂^a
Kozo Shinoda^a, Shun Fujieda^a, Shigeru Suzuki^a

^a 東北大学
^aTohoku University

非鉄製錬の廃棄物として排出される砒素の安定固定を目的として開発された、水溶液中での鉄との砒酸鉄共沈固定化プロセスにより得られる砒酸鉄 (scorodite) に対して長期間保管する際に想定される高温雰囲気への暴露試験を実施し、その前後における砒酸鉄粒子表面の構造変化を調べた。表面敏感な局所構造情報を与える実験手法として、Fe K および As K 吸収端において転換電子収量 XAFS を用いた。結果、暴露試験前後における scorodite 粒子表面の局所構造に大きな変化はなく、この砒酸鉄が化学的に極めて安定であることを確認した。

キーワード： 溶出、表面局所構造、転換電子収量 XAFS

背景と研究目的：

近年の銅鉱石低品位化に伴い、銅製錬プロセスから排出される鉱石不純物由来の砒素が問題となっている。そのような状況のなか、回収した砒素を酸化・濃縮した濃厚砒酸溶液に Fe (II) 溶液を添加、酸化ガスを吹込むことにより Fe 酸化とともに砒酸鉄 (scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を共沈させる砒素固定化プロセスが開発された[1-3]。この新プロセスでは、得られる scorodite 粒子は結晶性が高く、粒径が大きいという特徴を有し、通常为非晶質性砒酸鉄あるいは結晶性微粒子砒酸鉄と比較して大幅に砒素溶出が抑制される。それでも砒素溶出に対する安全性確保のためには、砒酸鉄作製プロセスの最適化や、得られた砒酸鉄を高温・多湿の厳しい環境下に長時間暴露した後の溶出特性評価、および溶出前後の砒酸鉄結晶粒子表面の構造に関する情報収集が不可欠である。そこで本課題では、(1) 高温環境暴露による表面局所構造変化を調べることで、そして (2) 砒酸鉄表面からの砒素溶出による表面局所構造変化を調べることを目的として、転換電子収量 XAFS 測定実験を実施することとした。

実験：

実験試料には、小坂製錬 (株) で稼働中の実証プラントより採取された scorodite を用いた。粒子形態を表す走査電顕像を図 1 に示す。粒径は 10 μm 程度で、粒子表面は平滑であり、結晶性が

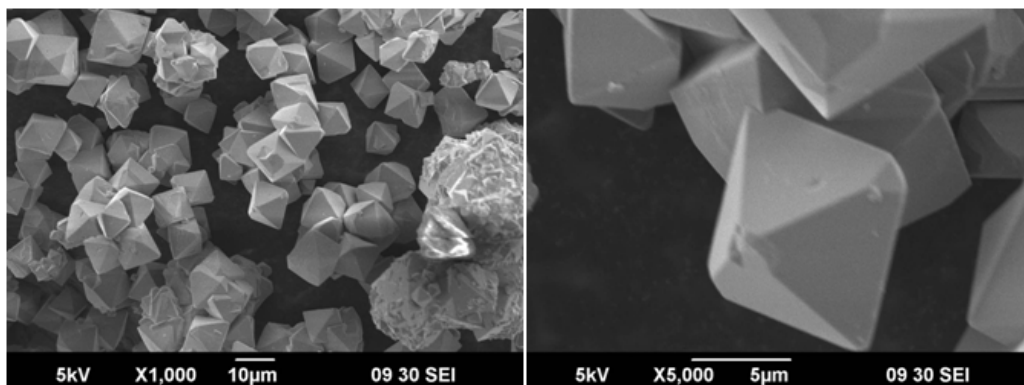


図 1. scorodite 粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真。(a) 1000 倍 (b) 5000 倍。

非常に高いことが示唆される。この scorodite 粒子に対して、環境温度および湿度を 50°C および 70% にそれぞれ設定した恒温恒湿装置中で 60 日間貯蔵試験を行った。この環境試験前後において、純水による砒素溶出試験を行った。

XAFS 測定は、SPring-8 産業利用ビームライン BL14B2 において、転換電子収量 (Conversion Electron Yield, CEY) モードで実施した。粒子試料を導電性カーボンテープ上に塗布し、He ガスフロー中で転換電子を検出し XAFS スペクトルを得る。転換電子収量モードでの測定からは、表面敏感な構造情報が得られるが、入射 X 線エネルギーにより、試料表面から放出される Auger 電子のエネルギーが異なることに対応した脱出深さ依存性から、Fe K 吸収端における測定では情報深さは粒子表面から数十 nm、As K 吸収端における測定では数百 nm 程度と考えられる。なお環境試験前の試料については、粒子内部の局所構造に対応した情報を与える蛍光収量 (Fluorescence Yield, FY) モードによる測定も併せて実施した。

結果および考察：

図 2 に、Fe K 吸収端における XAFS スペクトルから求めた Fourier 変換を示す。環境試験前の試料に対する測定結果を見ると、溶出試験を実施する前は粒子内部と表面との間に Fe 周囲の局所環境構造に差異がみられ、溶出試験後にはその差がほとんどなくなっているように見える。

一方、60 日間の環境試験実施後の粒子表面における局所構造は、溶出試験前後においてほとんど差がみられず、また内部構造との差もほとんどない。

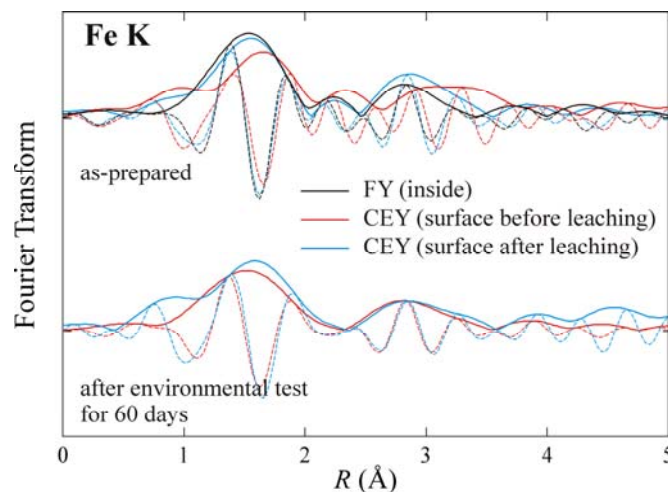


図 2. Fe K 端 XAFS スペクトルから求めた Fourier 変換。実線は絶対値、破線は虚数部。

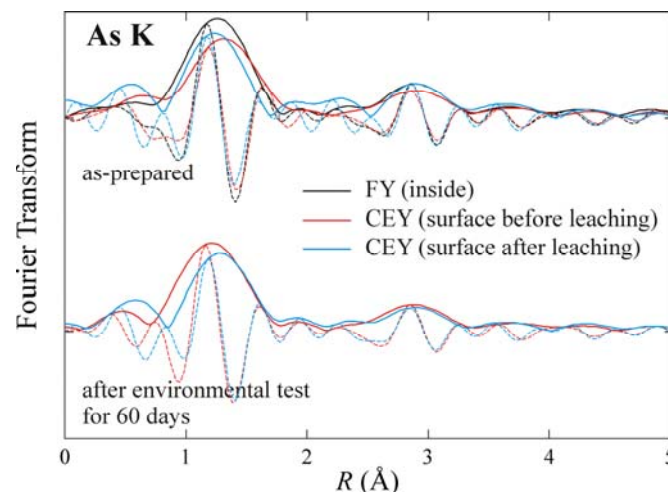


図 3. As K 端 XAFS スペクトルから求めた Fourier 変換。

続いて図3に、As K吸収端におけるXAFSスペクトルから求めたFourier変換を示す。As周囲の環境構造については、環境試験実施および溶出試験実施前後いずれの試料もほとんど差異がない。これは、環境試験による表面の変質など局所構造の変化をほとんど受けないことを示唆するとも考えられるが、As K吸収端における転換電子収量XAFS測定時の検出深さが必ずしも粒子表面層とはいえ、変質や砒素溶出の影響が及ぶ範囲が極表面層に限定されるためにスペクトルの違いとして顕著に現れていない可能性も考えられる。しかし、溶出試験における砒素溶出量が0.1 mg/L以下と極めて少ないという実験事実を考慮すると、環境温度50℃および湿度70%への60日間の暴露という条件では、scorodite粒子の表面は変質を受けず化学的に極めて安定であるとみてよいと思われる。

結果をまとめると、以下のようなことがいえる。

1. as-prepared 試料表面には scorodite とは異なる構造の鉄酸化物が存在するが、溶出試験で粒子表面から除去される。
2. As の環境構造は常に不変であり、安定な scorodite を形成している。

今後の課題：

今回の実験では粒子表面の吸着水分に起因するとみられるXAFSスペクトルへのノイズ混入があり、高波数にわたるFourier変換に十分な範囲かつ高品質なスペクトルを得ることができなかつた。図に示したFourier変換では、使用した波数範囲は $k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ であった。従って、最近接Fe-OおよびAs-O相関の背後、第二近接相関への寄与が大きい高波数領域がカットされており、詳細な議論は困難である。十分な乾燥など、試料の前処理に配慮してより品質の良い転換電子収量XAFSスペクトルを得る工夫が必要と考えられる。

参考文献：

- [1] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, *Hydrometallurgy* **90**, 92 (2008).
- [2] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, *Hydrometallurgy* **90**, 85 (2008).
- [3] K. Shinoda, T. Tanno, T. Fujita, S. Suzuki, *Materials Transactions* **50**, 1196 (2009).