

MIS020-05

会場:301A

時間:5月24日 15:45-16:00

## 紫外線照射によるスコロダイト結晶の合成 Crystal growth of Scorodite crystals by UV light irradiation

小松 隆一<sup>1\*</sup>, 岡村秀幸<sup>1</sup>, 永井昌和<sup>1</sup>, 伊東洋典<sup>1</sup>

Ryuichi Komatsu<sup>1\*</sup>, Hideyuki Okamura<sup>1</sup>, Masakazu Nagai<sup>1</sup>, Hironori Itoh<sup>1</sup>

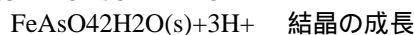
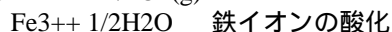
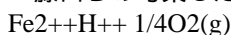
<sup>1</sup> 山口大学大学院理工学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Seg.&Sci., Yamaguchi

### 1. 緒言

銅などの精錬時に副産物としてヒ素が生成される。このヒ素は需要が無いため保管しているがこのヒ素が水に溶け周辺環境を汚染する危険がある。よってヒ素を不溶化し固定する技術が求められている。近年、スコロダイト結晶 (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) を合成し不溶化する研究が盛んに行われている。スコロダイト結晶 (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) が注目されるのはヒ素化合物中で最も溶解度が低いためである。この研究の中で藤田らが大気圧下の硫酸第一鉄溶液を酸素ガスで酸化することによりスコロダイト結晶を合成する方法 [1] を考案した。このとき合成した結晶のヒ素溶出量は基準値を十分に満たしておらず平均粒径は 15 μm ほどであった。我々は結晶を粗粒化し表面積を減らせばヒ素溶出量が減少すると考えスコロダイト結晶の粗粒化を検討した。

藤田らの考案したスコロダイト合成法について説明する。反応式は以下であると考えられている。



合成時には と が平行して起こる。鉄イオンの酸化では硫酸鉄の溶解により生じた Fe<sup>3+</sup> と水溶液中に吹き込まれた酸素ガスが酸化反応し Fe<sup>3+</sup> となる。この Fe<sup>3+</sup> と H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> が反応しスコロダイト (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) が生成される。難溶性の塩であるスコロダイトは容易に過飽和となるため、核生成密度が高くなり成長が妨げられ微細な結晶が出来易い。そこで の反応を加えることで Fe<sup>3+</sup> の濃度を制御し核生成密度を低くする事でスコロダイトを合成した。しかし酸素ガスでは核生成密度を制御できずこれ以上の粗粒化が出来なかった。そこで我々は新たに酸素ガスではなく紫外線照射での光触媒の酸化によるスコロダイト結晶の合成法を考案した。光触媒で酸化させる理由は紫外線照射量と光触媒の量で核生成密度を制御できる事、酸素ガス吹き込むよりも溶液中に分散した触媒近傍で酸化するため均一に酸化が進む事が考えられるためである。また本研究では紫外線強度の異なる 2 種類のランプを使い 2 つの条件で実験を行った。また紫外線強度の弱いランプを使った実験では合成中の生成物を時間毎に採取して顕微鏡で観察し、結晶粒径が時間毎にどの様に変化し粗大化したかの観察を行った。

### 2. 実験方法

実験では手袋、マスクなどを着用し、合成を行うピーカーも密閉できるものを使用し安全対策を行った。

また今回使用したヒ素試薬は実用に近い合成を行うため銅精錬時に発生した煙灰より精製した As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を As 源として使用した。

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を純水に溶解させ As 濃度 1.3[mol/L] の水溶液を作製した。合成には 5 価のヒ素イオンが必要なため H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5.4[mL] 加え 80 ほどに加熱し約 8 時間酸化した。Fe 源に FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Fe 濃度 1.0[mol/L] と光触媒に TiO<sub>2</sub>(アナターゼ型) 0.50g を加えた。その後水溶液を攪拌しつつ 90 に加熱し、UV ランプを当ててスコロダイト結晶を合成した。また UV ランプの波長は 365nm である。

評価方法は粉末 X 線回折による生成物の同定と CCD 光学顕微鏡 (450 ~ 3000 倍) による結晶形態の観察を行った。また弱い UV ランプを使った条件では合成開始 1、6、12、24、36 時間毎に生成物を採取し顕微鏡で観察を行い合成中の結晶粒径の時間変化を観察した。

### 3. 結果と考察

粉末 X 線回折による同定ではスコロダイトの回折ピークが確認できた。また As 源とした As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折ピークは確認できなかった。

スコロダイトは最大で 30-60 μm 程度であった。今まで報告されている最大のスコロダイトの結晶は、15 μm 程度である [1] ので、本方法によりより安定的な砒素固定が出来ることが分かった。

問題として従来法より合成時間が長い点がある。また合成後のろ液にスコロダイトが再沈殿する問題が起きた。この 2 つの問題に対し光触媒と酸素ガスの酸化の 2 つを組み合わせる合成法で解決できないか今後検討する。

#### 4. まとめ

新たに考案した紫外線照射による光触媒での酸化で、初めてスコロダイト結晶を合成した。また強度の異なる2つの紫外線ランプで合成を行ったが強度が弱い物のみ結晶が粗粒化した。また核生成密度を低くすることができ、粗粒なスコロダイト結晶を得ることが出来た。よって本研究の合成法は今後、より粗粒なスコロダイト結晶を合成するのに有望な方法であると考えられる。

#### 5. 参考文献

[1] FUJITA T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I ;Hydrometallurgy Vol.90, No.2-4, Page92-102 (2008.02)

キーワード: 紫外線, スコロダイト, 結晶成長

Keywords: UV light, Scorodite, Crystal growth