

ドロマイトの熱分解過程の Mg K および Ca K-XAFS による局所構造解析

Local structure analysis in the thermal decomposition process of dolomite by Mg K and Ca K-XAFS

板谷 裕輝^a, 國西 健史^a, 蔭山 博之^b, 小川 雅裕^c, 太田 俊明^c
 Yuki Itaya^a, Kenji Kuninishi^a, Hiroyuki Kageyama^b, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^c

^a住友大阪セメント株式会社, ^b独立行政法人 産業技術総合研究所
^c立命館大学 SR センター

^aSumitomo Osaka Cement Co., Ltd.

^bNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology

^cThe SR Center, Ritsumeikan University

焼成したドロマイトは、未焼成のドロマイトと比較し土壌中における各種重金属等に対し優れた吸着能を示す。焼成したドロマイトの吸着能と結晶構造との関係を調べるため、ドロマイトの構成成分である Mg および Ca の K 吸収端 XANES 測定を行い、その焼成時間による局所構造の変化を調べた。その結果、焼成前後で Ca 原子周りの局所構造変化は見られなかったが、Mg 原子周りの局所構造は焼成時間の経過とともに変化を示す事が分かった。さらに蛍光法測定と全電子収量法測定では、Mg K-XANES が異なるスペクトル変化を示す事が判明した。これらの結果からドロマイトを焼成する事により生成した MgO は、最表面とバルクで異なる構造を有している事が示唆された。

Calcined dolomites showed higher adsorption capability to heavy metals than the raw dolomite. To investigate the relationship between the structure and the adsorption capability, We measured Mg K and Ca K-edge XANES spectra. The analysis of obtained spectra revealed that the local structure around Ca atoms did not change, but that around Mg atom showed gradual change depending on calcination time. Furthermore the different spectral changes of the Mg K-XANES were found for PFY and TEY modes. These results suggested that MgO derived from calcined dolomite has the different structures at the outermost surface and in the bulk (inside).

Keywords: Dolomite, Mg K-XANES, Heavy metals, Insolubilization

背景と研究目的: 2010年4月に改正土壌汚染対策法が施行され、旧法では対象外であった自然由来による土壌汚染についても法による規制対象となった。土壌汚染対策法に定められている物質のうち、第二種特定有害物質は自然界に多く存在し、その処理対策が課題である。第二種特定有害物質により汚染された土壌を処理する主な手段として汚染土壌のセメント資源化などがあるが、今後、比較的安価な不溶化処理のニーズが高まることが予想される。

Roques らにより焼成したドロマイトの排水処理への適用性が示されており¹⁾、筆者らは重金属等に汚染された土壌中からの重金属等不溶化材として使用する際の最適な焼成条件を見出している。不溶化は、不溶化材と汚染土壌中における重金属等との化学反応であるため、対象となる重金属等の種類や濃度、存在形態、土の pH や酸化還元電位、リンな

どの共存物質やフミン酸など有機物含有量等が影響するとされている²⁾。よってそれらの影響を低減するには、各種不溶化材による不溶化メカニズムを解明する必要があり、その前段階として各種不溶化材の結晶構造の確認が必要であると考えられる。

本研究では、最適条件により焼成されたドロマイトの結晶構造と吸着能との関係性を明らかにするために Mg K および Ca K 吸収端 XAFS 測定により、局所構造解析を行った。

試料作製: 電気炉を用い、大気中、温度1073 Kにおいて焼成時間を5–300 minの間で変化させドロマイトを焼成した。得られた各種焼成試料をX線回折(PANalytical X'Pert Pro MPD)に供し、リートベルト解析により各相の定量を行った(Table 1)。

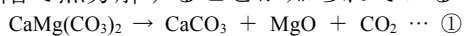
実験: ドロマイトの構成成分であるCaおよびMgのK吸収端XAFSをそれぞれ、SRセンター

BL-3およびBL-10を用いて測定した。分光結晶は、Ca K吸収端測定においてSi(111)を用い、Mg K吸収端測定においてBeryl(10-10)及びKTP(011)を用いた。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)及び蛍光収量(PFY)にて行った。なお、チャージアップを緩和するために基板にはSiウエハーを用いた。

Table 1 リートベルト解析による各相の定量結果(wt %)

焼成時間(min)	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	MgO	Ca(OH) ₂
raw	17.5	82.5	-	-
10	44.6	55.4	-	-
20	63.8	19.4	16.8	-
30	76.5	2.6	20.9	-
40	77.9	0.1	22.0	-
60	79.4	-	20.6	-
120	61.3	-	21.6	17.2

結果及び考察： ドロマイトは、①,②式から2段階で熱分解することが知られている^[1]。



$\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 \dots \text{②}$
リートベルト解析の結果から焼成 30 - 40 min の間に①式は完了したと考えられる。本報告書には記載していないが TG-DSC 分析からも上記考察を裏付けるデータを得ている。

Fig. 1 に各種焼成試料の Mg K 吸収端 XANES を示す。バルクの情報を多く含む PFY 測定では、焼成 5 min までは未焼成ドロマイトと類似したスペクトル(1313eV 付近にピークを持つ)を示すが、20 min 焼成試料では、MgO に類似した 1309eV 付近のピークが出現し、焼成時間が 30 min より長い焼成試料では 20 min 焼成試料よりも顕著に 1309eV 付近のピークが観測される。一方、表面敏感である TEY 測定では、5 min 焼成試料で既に MgO に類似した 1309eV 付近のシャープなピークが出現し、5 min までに表面では局所構造変化が始まっていると考えられる。

Fig. 2 に各種焼成試料の Ca K 吸収端 XANES (PFY)を示す。未焼成ドロマイトと 5, 30, 60 min 焼成試料のスペクトルパターンは、ほぼ同様である。よって焼成前後における Ca 原子周りの局所構造は、平均としては、ほとんど変化していないと考えられる。この結果から②式に示す CaO の生成は、少なくとも焼成 60 min より後に起こると考えられ、この考察は、Table 1 に示すリートベルト解析結果及び TG-DSC 分析の結果と一致している。

これらの結果から焼成前後で Ca 原子周りの局所構造には、ほとんど変化は見られなかったが、Mg 原子周りの局所構造は焼成時間の経過に伴って変化を示すことが分かった。さらに PFY 測定と TEY 測定では、Mg K-XANES が異なるスペクトル変化を示す事が判明した。よってドロマイトを焼成する事

により生成した MgO は、最表面とバルクで異なる構造を有している事が示唆された。

文献

- [1] H. Roques, L. Nugroho-Jeudy and A. Lebugle Wat. Res. Vol. 25, No. 8, pp. 959-965(1991)
[2] 独立行政法人日本学術振興会 鉱物新活用第 111 委員会重金属類と鉱物の相互作用に関するワーキンググループ編(2012)：重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック

論文・学会等発表 (予定)

未定

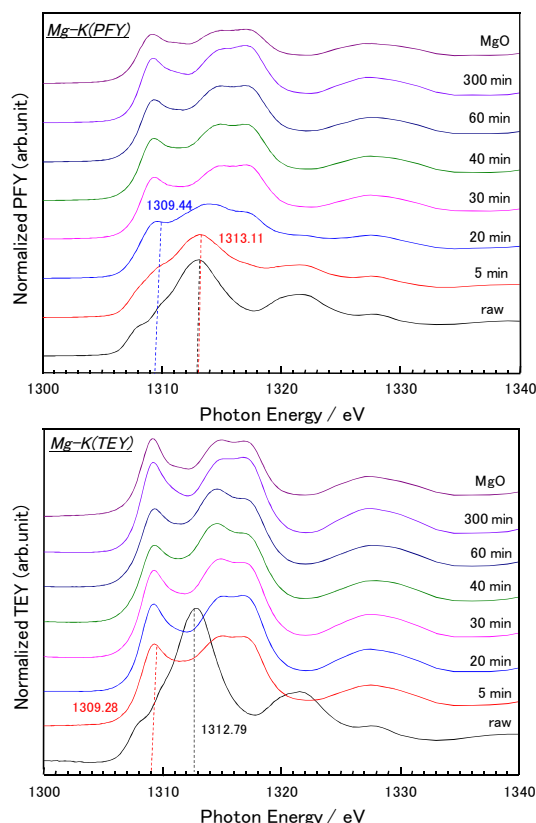


Fig. 1 Observed Mg K-edge XANES spectra(PFY, TEY))

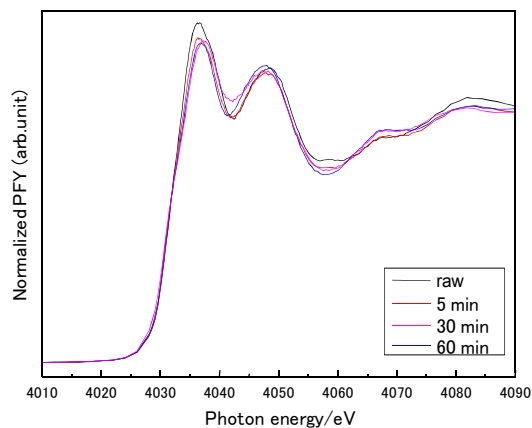


Fig. 2. Observed Ca K-edge XANES Spectra(PFY)