

水酸化第二鉄沈殿へのFe²⁺イオンの吸着

樋口 敏三*

Adsorption of Fe²⁺ Ion on Ferric Hydroxide Precipitate

Binzo HIGUCHI*

The ferric hydroxide precipitate produced from ferrous sulfate solution by air oxidation under the conditions of pH 5.0 and 35 °C was α -FeOOH or a mixture of α -FeOOH and amorphous Fe(OH)₃. The iep and the pzc of the precipitate which had a specific surface area of 142 ± 4 m²/g were pH6.7 and 5.83, respectively. The amount of adsorbed Fe²⁺ ion on ferric hydroxide precipitate was proportional to the concentrations of Fe²⁺ ion and the ferric hydroxide added in solution. And it was proportional to the 1/4th power of the pH of solution and the -1/3th power of the total sulfate concentration in solution.

1. 緒言

水酸化第二鉄沈殿は水溶液中において種々の物質を吸着することが知られており、この現象は例えば、(1)ヒ素の分離および濃縮、あるいは(2)水溶液中のCd²⁺、Pb²⁺あるいはCu²⁺イオン等の有害重金属イオンの吸着除去のような種々の問題に関連して重要である。

したがって、水酸化第二鉄沈殿への重金属イオンの吸着に関して数多くの実験が行われており、またその吸着機構についても種々検討されている。例えばE.A.Forbes等⁽¹⁾はNO³⁻系で α -FeOOHへのCu²⁺、Pb²⁺あるいはZn²⁺イオン等の吸着実験を行ない、吸着が表面基のH⁺イオンと液相内の重金属イオンとの交換反応により起こるとし、沈殿表面の電気化学ポテンシャルを考慮したモデルを用いて実験結果を説明している。H.Tamura等⁽²⁾⁽³⁾はamor.Fe(OH)₃へのFe²⁺イオンおよびZn²⁺イオンの吸着の実験を行ない、-FeOH²⁺の形の表面基のH⁺イオンと液相内のZn²⁺イオンとの交換反応により吸着が起こると仮定し、実験結果を説明している。また、D.G.Kinniburgh等⁽⁴⁾は生成条件よりamor.Fe(OH)₃と考えられるFe gelへのCu²⁺およびZn²⁺イオンの吸着実験をNO³⁻系で行ない、得られた実験結果を幾つかの部分に分け、それぞれの部分にFreundlichの吸着等温式を適用して実験結果を説明している。さらに、J.A.Davis等⁽⁵⁾はFe₂O₃·H₂O(am.)へのCu²⁺およびAg⁺イオンの吸着実験を行ない、site binding modelを用いて実験結果を説明している。

一方、微酸性あるいは中性水溶液中においてFe²⁺イオンの空気酸化反応を行なうと、その反応生成物である水酸化第二鉄沈殿に液相内のFe²⁺イオンあるいは触媒として添加したCu²⁺イオンが吸着して、その酸化反応速度に著しい影響を及ぼし得ることが報告されている。⁽²⁾⁽⁶⁾

しかし、このような酸化条件で生成した水酸化第二鉄沈

殿への重金属イオンの吸着に関する研究あるいは吸着現象を考える上での基本となる界面化学的特性値に関する研究は報告されていない。

そこで、前報⁽⁷⁾では水溶液のpH値が5.0、温度が35°Cの酸化条件で硫酸第一鉄を空気酸化することにより生成した水酸化第二鉄沈殿を用いて、まずその沈殿粒子のζ電位を測定することにより、その帯電状態を調べ、次にその沈殿の電位差滴定を行なうことにより、水酸化第二鉄沈殿の表面基状態を調べ、また水酸化第二鉄沈殿へのCu²⁺イオンの吸着実験を行ない、その吸着挙動について検討を加えた。

さらに、本研究では、前報⁽⁷⁾に引き続き、水溶液のpH値が5.0、温度が35°Cの酸化条件で硫酸第一鉄を空気酸化することにより生成した水酸化第二鉄沈殿へのFe²⁺イオンの吸着実験を行ない、その吸着挙動について検討を加えることとした。

2. 実験装置および方法

2.1 Fe(III)沈殿の作成

Fe(II)^{a)}の吸着実験に用いたFe(III)沈殿^{b)}は次のようにして作成した。まず、所定量の試薬特級のFeSO₄·7H₂Oを脱イオン水に溶解し、この水溶液中に酸素ガス分圧0.20atmのN₂-O₂混合ガスを吹き込んで酸化させた。反応進行途上はpHスタットからNaOH水溶液を添加して液のpHを終始5.0 ± 0.03の範囲内に保ち、また液温は35°Cに保った。この反応で生成したFe(III)沈殿を濾過し、洗浄を十分に繰返した。

以上のようにして作成したFe(III)沈殿をデシケータ中で常温で乾燥し、粉末X線回折によって、これが α -FeOOHであることを確認した。したがって生成したFe(III)沈殿は α -

- a) 二価の鉄は水溶液中でpHあるいは共存するアニオンの種類によって種々の形で存在する。したがって以下二価の鉄をFe(II)として示す。
b) Fe(II)が酸化され、三価の鉄となるとき反応条件、あるいは水溶液中に含まれる共存アニオンあるいはカチオンの種類によって種々の形の三価の鉄の沈殿の生成が考えられる。したがって以下三価の鉄をFe(III)として示す。

* 電子制御工学科
平成7年7月26日受理

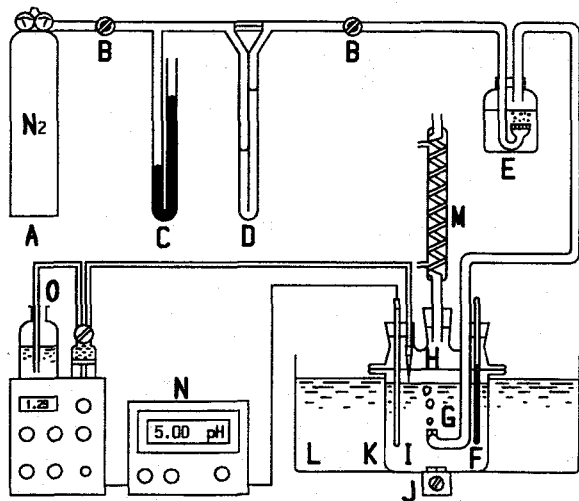


Fig.1 Experimental Arrangement

A:gas cylinder, B:valve, C:manometer, D:capillary flowmeter, E:humidifier, F:thermometer, G:nozzle, H:capillary, I:combined glass electrode, J:stirrer, K:reaction vessel, L:thermostat, M:reflux condenser, N:pH meter, O:pH-stat

Fe(OH)₃あるいはα-Fe(OH)₃と無定形のFe(OH)₃の混在物のいずれかであると考えられた。⁽⁷⁾またこのことはM.Kiyamaの報告⁽⁸⁾からも十分考えられるところである。またこのようにして乾燥した沈殿の比表面積を(株)島津製作所製マイクロメリティックス比表面積細孔分布解析装置2100-D型を用いて測定し、142±4m²/gの値を得た。⁽⁷⁾さらにFe(III)沈殿の濾過・洗浄を十分に繰返したものを所定濃度で脱イオン水中に懸濁し、そのと電位を(株)島津製作所製マイクロメリティックス粒子輸送式電気泳動解析装置1202-02型を用いて測定し、と電位は酸性および微酸性領域で正の値であり、等電点のpHは6.7であることが判った。⁽⁷⁾一方、G.A.Parks⁽⁹⁾の集録によるとα-Fe(OH)₃のpH(iep)は6.7であり、無定形Fe(OH)₃のそれは7.0であることから、本反応の生成物であるFe(III)沈殿の等電点としては妥当な値であると考えられた。⁽⁷⁾さらに蒸留水と所定量のFe(III)沈殿を含んだ蒸留水をそれぞれ0.12N-H₂SO₄水溶液で滴定することにより、零電荷点のpHは5.83であることが判った。⁽⁷⁾一方、G.A.Parks⁽⁹⁾の集録によるとα-Fe(OH)₃のpH(pzc)は6.7であり、無定形Fe(OH)₃のそれは4.3~8.6であることから、本反応の生成物であるFe(III)沈殿の零電荷点としては妥当な値であると考えられた。⁽⁷⁾

2.2 吸着実験

吸着実験に用いた装置の概略図をFig.1に示した。

吸着実験は次のようにして行った。まず上記のようにして作成した所定量のFe(III)沈殿、所定量の試薬特級のNa₂SO₄および所定量の脱イオン水を反応槽に入れて1dm³とする。次にこの試料水溶液をマグネチック・スターラーで攪拌しながらN₂ガスを所定時間吹き込んで溶存酸素を除去

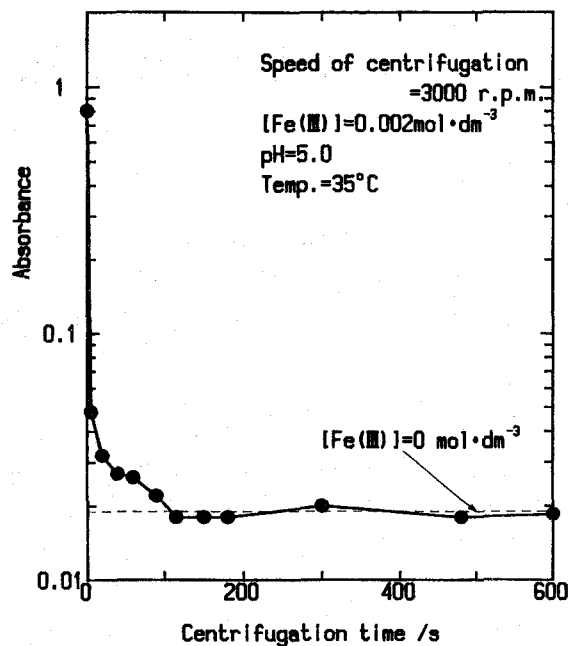


Fig.2 Relationship between absorbance and centrifugation time

した。さらに引続きN₂ガスを吹き込みながら、別に秤量した試薬特級のFeSO₄·7H₂Oをこの溶液に添加し、さらに所定濃度のNaOH水溶液をも添加してpHを所定値になるように調整した。この試料水溶液のpHおよび温度がそれぞれ所定値で安定していることを確認したのち、溶液から試料を採取し小型遠心分離機で固液分離を行った。

この遠心分離条件を決定するために所定量のFe(III)沈殿のみを含んだ液を3000r.p.m.で遠心分離し、その上澄み液をFe(II)を含んだ液と同様に1,10フェナントロリン法⁽¹⁰⁾によって処理した後、(株)島津製作所製ボシュロム分光光度計スペクトロニック20A型で波長508nmにおける吸光度を測定した。この吸光度と遠心分離時間との関係をプロットしてFig.2に示した。同図に見られるように、遠心分離時間約2分で上澄み液とFe(III)沈殿との分離が達成できると考えられた。そこで本研究では3000r.p.m.で3分間遠心分離を行った後の上澄み液中のFe(II)濃度を1,10フェナントロリン法によって発色させ、分光光度計を用いて波長508nmにおける吸光度を測定することにより求め、それを液相内のFe(II)濃度、[Fe(II)_i]とした。一方、添加したFe(II)の量を確認するために、溶液から別に試料を採取し固液分離することなく1,10フェナントロリン法によりその吸光度を測定して[Fe(II)]を求めた。ただし、吸光度を測定するためのFe(II)を含む液は、測定中のFe(II)の酸化反応速度を小さくするためとFe(III)沈殿に吸着しているFe(II)を離脱させて発色させるために、0.025規定のH₂SO₄水溶液を添加してpHを2に調節した。また検量線作成のために所定濃度のFe(II)およびFe(III)沈殿を含むpH2の溶液を作成したが、これらの液の1,10フェナントロリン法による発色後の吸光度は80時間を経過しても変化なく安定であった。これ

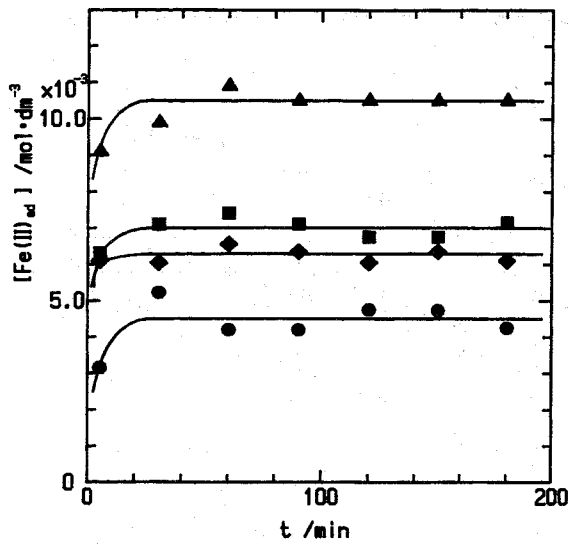


Fig. 3 Time variation of [Fe(II)_{ad}] (pH=5.0, Temp=35 °C, [MSO₄]_T=0.01mol·dm⁻³)

[Fe(II) _{ad}]	[Fe(II)]/mol·dm ⁻³	[Fe(III)]/mol·dm ⁻³
●	0.002	0.005
▲	0.005	0.005
■	0.002	0.008
◆	0.008	0.002

らより, Fe(III)沈殿に吸着したFe(II)の量を次式により求めた。

$$[\text{Fe(II)}_{\text{ad}}] = [\text{Fe(II)}] - [\text{Fe(II)}_i] \quad (1)$$

なお[Fe(II)]は添加したFe(II)の量に比べて±1.8%以内の相違が認められた。

3. 実験結果および考察

所定量の試薬特級のNa₂SO₄を添加して液中の硫酸塩の合計濃度を0.010mol·dm⁻³となるように調整した試料水溶液を用い, そのpHを5.0に, また温度を35°Cに保ち, 液のFe(III)濃度および液に添加したFe(II)濃度の組合せを変えて, Fe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量を実験開始から所定時間毎に測定した。

得られた測定結果をFig.3に示した。なお, 本実験においては液のpHを5.0となるように所定濃度のNaOH水溶液を添加して調整したが, この調整開始時刻を吸着実験の開始時刻とした。

同図に見られるように, いずれの実験においても吸着実験開始から約5分の比較的短時間で相当量のFe(II)がFe(III)沈殿へ吸着しており, 30分を経過すると吸着量はほとんど一定値を示し, 平衡状態に達していることが判る。したがって以後の実験では吸着実験の開始から1時間以上経過した試料水溶液を採取し, Fe(II)の平衡吸着量を求めることとした。

次に, 温度を35°Cに保ち, 液のFe(III)濃度を0.005mol·

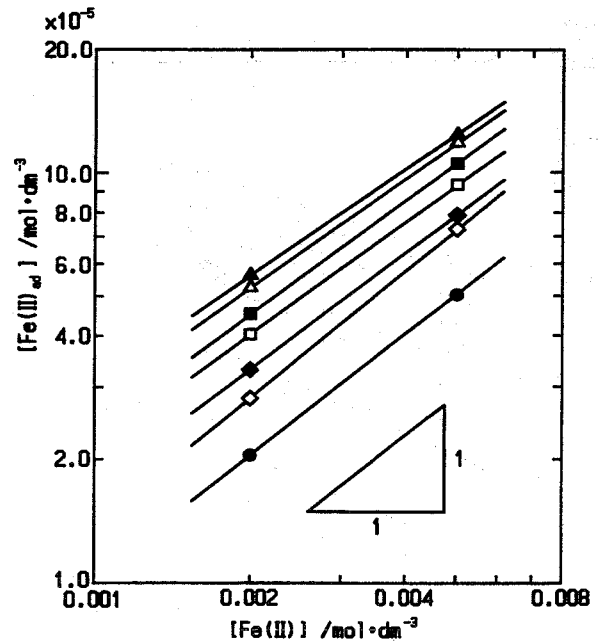


Fig. 4 Relationship between [Fe(II)_{ad}] and [Fe(II)] ([Fe(III)] = 0.005mol·dm⁻³, Temp=35 °C)

[Fe(II) _{ad}]	pH	[MSO ₄] _T /mol·dm ⁻³
◆	4.6	0.01
□	4.8	0.01
■	5.0	0.01
△	5.2	0.01
▲	5.4	0.01
◇	5.0	0.05
●	5.0	0.10

dm⁻³に調整した試料水溶液について, 液のpHと所定量のNa₂SO₄を添加することによって液中の硫酸塩の合計濃度を変化させてFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量を測定した。

得られた結果をFig.4に示した。

Fig.4に見られるように, Fe(III)沈殿に吸着したFe(II)の量は液のpHが4.6から5.4までの範囲内では, 多少の変動は認められるが, 添加したFe(II)濃度に対して平均的には約1次の依存性を示した。

また, 温度を35°Cに保ち, 液に添加したFe(II)濃度が0.005mol·dm⁻³の試料水溶液について, 液のpHと所定量のNa₂SO₄を添加することによって液中の硫酸塩の合計濃度を変化させてFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量を測定した。

その測定結果をFig.5に示した。

同図に見られるように, Fe(III)沈殿に吸着したFe(II)の量は液のpHが4.6から5.4の範囲内では, 多少の変動は認められるが, Fe(III)濃度に対して平均的に1次の依存性を示した。

さらに, Fe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量に及ぼす液のpHおよび液中の硫酸塩の合計濃度の影響を調べるために, Fig.4および5に示したFe(II)の吸着量をpHおよび硫酸塩の合計濃度に対してそれぞれプロットし直してFig.6および7を得た。

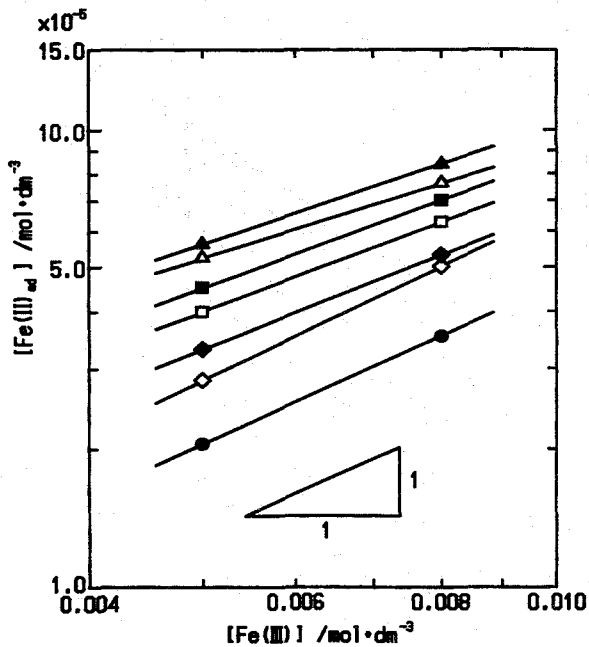


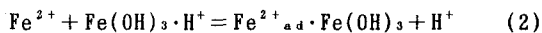
Fig. 5 Relationship between $[Fe(II)_{ad}]$ and $[Fe(III)]$ ($[Fe(II)] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Temp = 35 °C)

$[Fe(II)_{ad}]$	pH	$[MSO_4]_T / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
◆	4.6	0.01
□	4.8	0.01
■	5.0	0.01
△	5.2	0.01
▲	5.4	0.01
◇	5.0	0.05
●	5.0	0.10

Fig. 6に見られるように、液のpHが高くなるとFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量は増加するが、同図に示すFe(II)濃度およびFe(III)濃度のいずれの組合せにおいてもpHに対して整数次の依存性を示さず、多少の変動は認められるが、平均的には約1/4次の依存性を示した。

またFig. 7に見られるように、液中の硫酸塩の合計濃度が上昇するとFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量は減少し、平均的には硫酸塩の合計濃度に対して約-1/3次の依存性を示した。

以上のようなFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着を報告した例としては、液の温度が25°CまたpHが6.6~7.4の中性領域で行われたTamura等⁽²⁾の研究が挙げられる。彼等はFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着がFe(III)沈殿へ吸着しているH⁺イオンと溶液中のFe²⁺イオンの交換反応、すなわち次式(2)で示される平衡関係によるとしている。



さらにFe(III)沈殿へ吸着しているH⁺イオン量がFe(III)濃度に比例しているとして、上式(2)を次式(3)のような形に書き直し、その平衡定数を式(4)の関係式で表している。

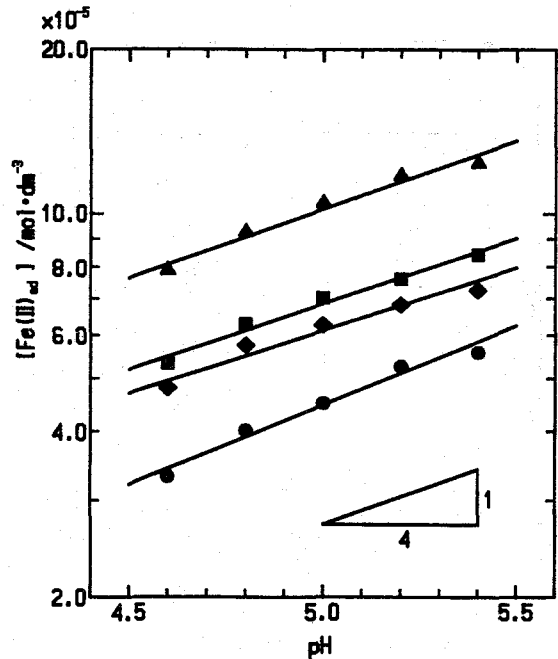
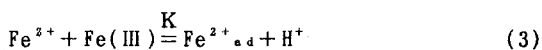


Fig. 6 Relationship between $[Fe(II)_{ad}]$ and pH (Temp = 35 °C, $[MSO_4]_T = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$[Fe(II)_{ad}]$	$[Fe(II)] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[Fe(III)] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
●	0.002	0.005
▲	0.005	0.005
■	0.002	0.008
◆	0.008	0.002

$$[Fe^{2+}_{ad}] / [Fe^{2+}] = K [Fe(III)] / [H^+] \quad (4)$$

式(4)より、Tamura等のFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量は、水溶液中のFe(II)濃度、Fe(III)濃度および液のpHに対してそれぞれ1次の依存性を示すことが分かる。一方、本研究の吸着量は、液中のFe(II)濃度およびFe(III)濃度に対しては、彼等の依存性と同様、それぞれ1次の依存性を示したが、液のpHに対しては、彼等の依存性と異なり、約1/4次の依存性を示した。

さらに本研究の吸着量と彼等の吸着量を比較するために、上式(4)を次式(5)のように変形した。

$$[Fe^{2+}_{ad}] / [Fe^{2+}] / [Fe(III)] = K / [H^+] \quad (5)$$

上式の左辺の値、すなわち本研究および彼等によって得られたFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着量をそれぞれ液相内のFe(II)濃度およびFe(III)濃度で割った値をH⁺イオン濃度の逆数の対数値すなわち液のpHに対してプロットしたものをFig. 8に示した。

前に述べた本研究結果と彼等の結果のpH依存性の相違は顕著に同図において認められたが、Fe(II)の吸着量に関しては、吸着実験を行ったpH領域が異なるため、直接的な比較はできなかった。そこで彼らの得た値を本研究のpH範囲まで外挿し、同一のpHにおけるそれらの値を比較すると本研究で得られた値の方が高値を示した。

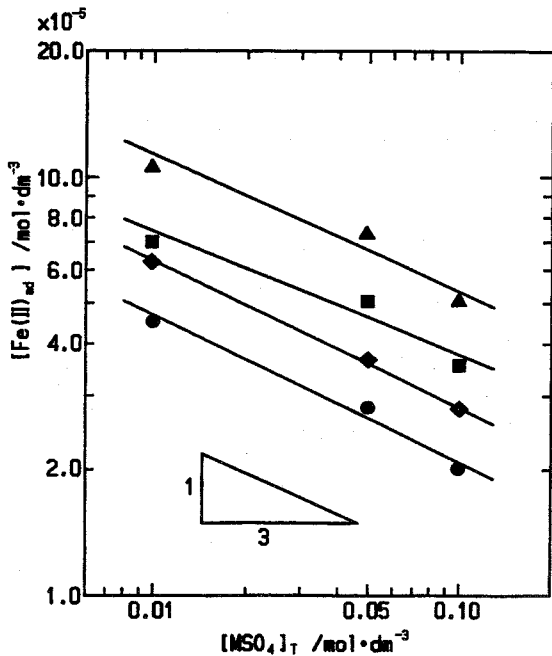


Fig. 7 Relationship between [Fe(II)_{ad}] and [MSO₄]_T (pH=5.0, Temp=35 °C)

[Fe(II) _{ad}]	[Fe(II)]/mol·dm ⁻³	[Fe(III)]/mol·dm ⁻³
●	0.002	0.005
▲	0.005	0.005
■	0.002	0.008
◆	0.008	0.002

これらのFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着挙動の相違は、本研究の方が高い液温で実験を行っており、また本研究のFe(III)沈殿がα-FeOOHあるいはα-FeOOHと無定形のFe(OH)₃との混在物であるのに対し、Tamura等のFe(III)沈殿がNaHCO₃-CO₂(g)系の緩衝剤を用いてFe(II)を空気酸化することによって作成された無定形のFe(OH)₃であるため、両者の沈殿の比表面積の相違あるいは単位面積当たりの吸着サイト数の相違のためと考えられた。さらに本研究では彼等の実験と異なり、Na₂SO₄を添加して液中の硫酸塩濃度を比較的高濃度に調整したが、Fig. 7にも見られたように、この硫酸塩がFe(II)あるいはFe(III)沈殿に何らかの作用を及ぼし吸着挙動に相違が生じたと考えられた。

4. 結 言

水溶液のpH値が5.0、温度が35°Cの酸化条件で硫酸第一鉄を空気酸化することにより生成したFe(III)沈殿は、α-FeOOHあるいはα-FeOOHと無定形のFe(OH)₃との混在物であり、その比表面積は142±4m²/gであり、等電点および零電荷点のpHはそれぞれ6.7および5.83である。そのようなFe(III)沈殿へのFe(II)の吸着実験を行ない、その吸着挙動について検討を行なった。

得られた研究結果は次のように要約される。

(1) Fe(III)沈殿へのFe(II)の吸着は比較的短時間で平衡に

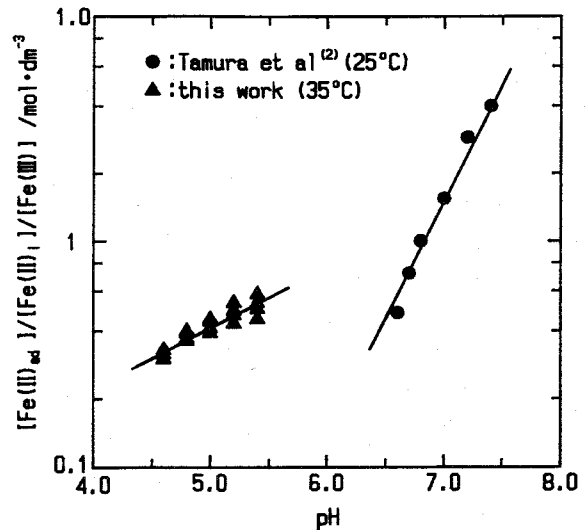


Fig. 8 Relationship between [Fe(II)_{ad}]/[Fe(II)]/[Fe(III)] and pH

達した。

- (2) 吸着量は試料水溶液に添加したFe(II)濃度およびFe(III)濃度に対してそれぞれ約1次の依存性を示した。
- (3) 吸着量は試料水溶液のpHが高くなると約1/4次の依存性を示して増加したが、硫酸塩の合計濃度が高くなると約-1/3次の依存性を示して減少した。
- (4) 本研究の吸着結果と本研究のFe(III)沈殿と性状が異なるFe(III)沈殿への吸着結果と比較したが、両者の吸着挙動には著しい相違が認められた。

文 献

- (1) E.A.Forbes, A.M.Posner and J.P.Quirk; J. Soil Sci., vol.27(1976), p.154
- (2) H.Tamura, K.goto and M.Nagayama; Corrosion Sci., vol.16 (1976), p.197
- (3) 田村紘基, 大島優, 郷和久, 永山政一; 北海道大学工学部研究報告, No.91(1978), p.139
- (4) D.G.Kinniburgh and H.L.Jackson; Soil Sci. Am. J., vol.46(1982), p.56
- (5) J.A.Davis, R.O.James and J.O.Reckie; J. Colloid Interface Sci., vol.27(1978), p.90
- (6) T.Minegishi, Z.Asaki, B.Higuchi and Y.Kondo; Met. Taans. B, vol.14B(1983), p.17
- (7) 樋口敏三, 近藤良夫; 津山工業高等専門学校紀要, No.23(1985), p.31
- (8) M.Kiyama; Bull. Chem. Soc. Jap., vol.47(1974), p.1646
- (9) G.A.Parks; Chem. Rev., vol.65(1965), p.177
- (10) 日本分析化学会編; 「分析化学便覧」, 丸善(株), (1968), p.459