

中性水溶液中における硫酸第一鉄の空気酸化

樋口 敏三* 川口 善澄** 朝木善次郎*** 近藤 良夫***

(昭和54年5月1日受理)

Air Oxidation of Aqueous Ferrous Sulfate Solution in the Neutral Region

Binzo HIGUCHI, Yoshizumi KAWAGUCHI, Zenjiro ASAKI and Yoshio KONDO

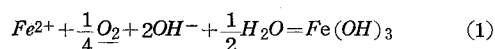
(Received May 1, 1979)

The oxidation of FeSO_4 solution by O_2 gas was studied at pH between 6.0 and 7.7. The oxidation was presumed to be composed of the sequential steps of dissolution of O_2 gas and reaction between Fe^{2+} ion and O_2 , and the rate determining steps were pursued. The rate of oxidation increased with pH. In the region of pH (at 25°C and Re 4000), the overall rate was controlled by the transferring rate of O_2 in the liquid boundary film adjacent to the gas bubbles. The rate of reaction between Fe^{2+} ion and O_2 was revealed to be proportional to the 4/3th power of COH^- . At the temperature below 15°C , (at pH 6.8 and Re 1000), the overall rate was affected by both rates of mass transfer of O_2 and chemical reaction. From the calculated rate constant of the reaction between Fe^{2+} ion and O_2 , the activation energy of 21 kcal/mole was obtained. The overall rate of oxidation increased with the flow rate of gas stream (at 25°C and pH 6.8). At lower Reynolds number, the oxidation was mass transfer control. When Reynolds number was higher, it was of mixed control of mass transfer of O_2 and chemical reaction.

1. 緒 言

金属の湿式製錬における浸出液の再生と浄液ならびに排水処理などに関連して、 Fe^{2+} イオンの空気酸化反応は工業的に重要な反応であり、従来数多くの研究^{(1)~(12)}が行なわれている。特に、中性もしくは弱酸性の水溶液中における Fe^{2+} イオンの空気酸化は分別沈澱法による浸出液の浄液操作の基礎として重要である。

Stumm等⁽⁶⁾は CO_2 分圧の異なる O_2 - CO_2 混合ガスを用いることによって、反応進行途上における水溶液のpH値を一定値に調整し、この反応について速度論的研究を行なった。水溶液中における Fe^{2+} イオンの酸化反応を次式で表わし、



また、水溶液中の溶存酸素濃度が酸素の飽和濃度に等し

く、したがって、水溶液中に送入する混合ガス中の酸素分圧に比例しているとして、その反応速度式を次式で表わしている。

$$-\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = kC_{\text{Fe}^{2+}}p_{\text{O}_2}(\text{OH}^-)^2 \quad (2)$$

さらに、この式(2)の速度式が実験結果と良く一致することを示した。また、 Cu^{2+} イオンは式(1)の酸化反応の触媒として有効であり、その添加が酸化反応を促進させることも併せて報告している。

Schenk等⁽⁷⁾および永山等⁽⁸⁾もStumm等とほぼ同様の実験を行ない、式(1)および式(2)が実験結果を良く説明することを追証し、さらに溶解性珪酸塩あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がこの反応において有効な触媒作用を持ち、その反応を促進させることも報告している。

水溶液中における Fe^{2+} イオンの空気酸化反応はふつう水溶液中に設置されたノズルを通じて水溶液中に空気を吹き込むことによって行なわれる。したがってこの反応は総括的には気、液両相からなる不均一系における逐次反応と見做すことができる。すなわち、水溶液中に吹き込まれた

*金属工学科

**京都大学大学院

***京都大学工学部

空気中の酸素ガスは式(3)に示される過程を経て液中に溶解し、この溶存酸素によって Fe^{2+} イオンの酸化反応が進行すると考えられる。



津田等⁽¹²⁾は弱アルカリ性水溶液中においては溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応速度が十分に大きいため、式(3)に示される酸素ガスの溶解過程が総括速度の律速段階となると報告している。したがって、空気酸化の反応条件によっては水溶液中への空気吹込みに関する流体力学的条件がその総括速度に大きい影響を与えることも起こり得る。

したがって、本研究においては中性水溶液中の Fe^{2+} イオンの空気酸化反応について、これらの流体力学的条件をも考慮して速度論的検討を行なうこととした。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

本研究に用いた実験装置の概略を Fig.1 に示す。

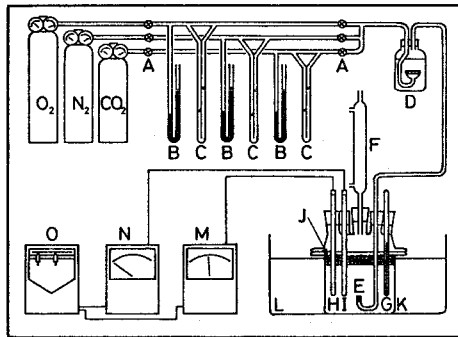


Fig.1 Experimental arrangement

- (A) Valve (B) Manometer (C) Capillary flowmeter
- (D) Humidifier (E) Nozzle (F) Reflux condenser
- (G) Thermometer (H) Combined glass electrode
- (I) Platinum electrode for measuring CO_2
- (J) Styrofoam floats (K) Reaction vessel
- (L) Thermostat (M) pH meter (N) Oxygen meter
- (O) Recorder

O_2 , CO_2 および N_2 ガスはそれぞれ高純度ガスを使用した。Fig.1 に示すように、これらの3種類のガスはそれぞれボンベから供給され、水銀圧力計Bおよび毛細管流量計Cによって所定流量に調整された後、混合され、加湿器Dに送られる。この加湿器には図に示すように多孔質ガラス板の吹出口を設け、混合ガスをこのガラス板から小気泡として水中に吹き出させることによって、ガス中の水分を室温における飽和濃度に近づけるようにした。このようにして加湿された混合ガスはガラス製上向き垂直ノズルEを通じて反応槽K内の試料水溶液中に吹き込まれる。ノズルの

詳細を Fig.2 に示す。同図に示すようにノズル先端の毛細管は長さ3mm、内径0.5mmのものを用いた。

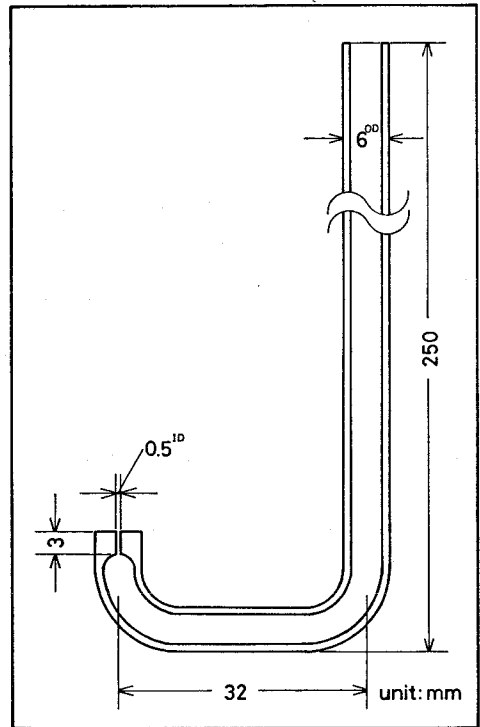


Fig.2 Glass nozzle

反応槽Kは容量1000mlの摺合せ蓋付き円筒ガラス製容器で、その本体寸法は内径114mm、高さ125mmである。またその蓋にはノズルE、温度計G、pH測定用複合ガラス電極H、溶存酸素計用電極Iおよび還流冷却器Fを取付けるための5個の孔が設けられている。ただし、温度計取付孔は試料採取用の孔を兼ねている。また還流冷却器は反応槽から排出される混合ガス中の水分を室温における飽和濃度にもまで低下させ、凝縮した水分を反応槽に還流させるものであり、これは先に述べた加湿器と合わせて、反応槽を通過する混合ガスによる液の蒸発とこれによって生ずる水溶液の濃度変化を極力防止するためのものである。また、反応槽内の水溶液表面にはスチロール製のフロートJを浮かべ、液表面からの酸素の溶解をできるだけ防ぐように工夫した。

試料水溶液のpH値の測定には日立堀場製作所製42-A型pHメータを、また溶存酸素濃度の測定にはユニオン技研株式会社製溶存酸素計を用いた。

2.2 試料

試料として用いた硫酸第一鉄は試薬1級の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ で、これをpH値が約1の硫酸酸性水溶液に溶解し、電解鉄粉を加えて約5日間放置し、 Fe^{3+} イオンの還元と重金属

イオンの置換を行なって精製した後、実験毎に濾過して使用した。

試料水溶液の調整は次のようにして行なった。まず約990mlの脱イオン水に所定量の試薬1級のNaHCO₃を溶解して反応槽に入れ、フロートを浮べた後、CO₂-N₂混合ガスを約10時間ノズルから反応槽内に吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。その後、上記の精製FeSO₄水溶液を所定量添加し、試料水溶液の容積を1000ml、Fe²⁺イオン濃度を0.01M、NaHCO₃濃度を0.1Mとした。

なお、Fe²⁺イオン濃度は予めシュウ酸ナトリウムで標定した0.01N KMnO₄溶液を用い、常法に従って滴定により決定した。

2.3 実験方法

以上のようにして作製した試料水溶液が所定温度に達し、またそのpH値が安定していることを確認した後、水溶液に送入しているCO₂-N₂混合ガスにO₂ガスを添加混合することによって実験を開始した。なお混合ガス中のO₂分圧は空気中のそれとほぼ等しい0.2atmを選んだ。またCO₂分圧およびN₂分圧は水溶液のpH値が所定の値となるような分圧を選び、混合ガスの流量が所定流量となるように調節した。反応開始後は所定時刻毎に反応槽から試料を採取し、予め1:4H₂SO₄を入れたビーカーに移し、これをKMnO₄溶液で滴定し、水溶液中のFe²⁺イオン濃度を決定した。一方、水溶液のpH値および溶存酸素濃度はpHメータおよび溶存酸素計に接続した記録計によって連続的に測定した。

3 実験結果

本研究では中性水溶液中のFe²⁺イオンの空気酸化反応について、水溶液のpH値、温度およびノズルからのガスの吹き込み条件が酸化反応の総括速度に及ぼす影響について検討を行なった。また予め触媒としてFe(OH)₃を添加した場合の反応速度の変化についても併せて検討を加えた。

なお本研究ではNaHCO₃およびCO₂ガスの緩衝作用を利用して試料水溶液のpH値を制御したが、いずれの実験においても反応進行途上のpH値の変動は最高0.04ないし0.05程度の範囲内に抑えることができた。

3.1 pH値の影響

混合ガス中のCO₂分圧を変化させることによって試料水溶液のpH値を6.0から7.7までの6水準にそれぞれ調整し、液の温度25°C、ノズルにおける流入ガスに関するレイノルズ数4000で空気酸化を行なった。

実験結果をFig.3およびFig.4に示す。

pH値が6.0から6.5に上昇すると、Fig.3から判るように、空気酸化の総括速度は上昇する。また一方、溶存酸素濃度の増加速度は低下する。溶存酸素濃度が飽和濃度に達するまでの期間はFig.4から判るように、Fe²⁺イオン濃度

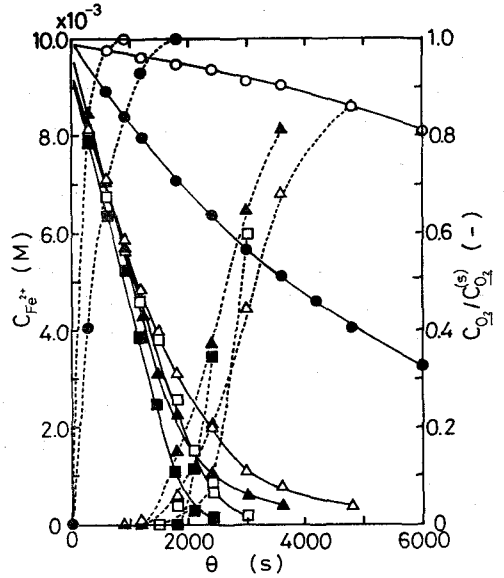


Fig.3 Effect of pH on the rate of the oxidation (25°C, Re=4000)

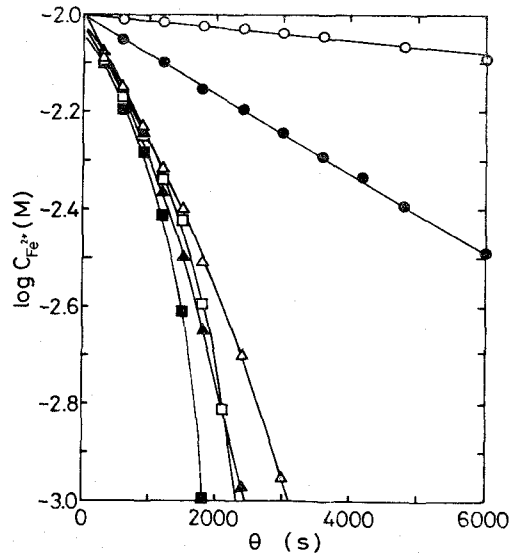
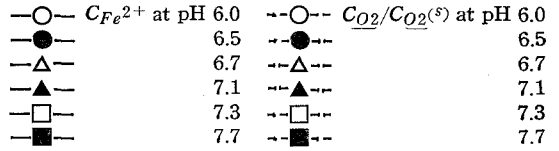
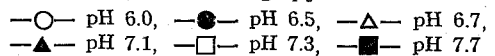


Fig.4 Plot of $\log C_{Fe^{2+}}$ vs. θ



の対数の時間に対するプロットは幾分直線から外れるが、溶存酸素が飽和濃度に達するとその後は非常に良い直線性が認められる。この直線性はFe²⁺イオンの空気酸化速度がFe²⁺イオン濃度に関して一次の速度式によって表わされる

ことを示す。

さらに pH 値が 6.7 以上に高くなると Fig.3 より判るように、反応初期の溶存酸素濃度が零の期間は Fe²⁺ イオン濃度と時間との間には直線関係が認められ、このことは Fe²⁺ イオンの空気酸化速度が Fe²⁺ イオン濃度に関して零次反応であることを示す。また、pH 値が 6.5 以下の領域に比べると溶存酸素濃度の上昇開始はかなり遅れ、上記の直線関係は空気酸化の反応率がかなり高い値に達するまでの範囲で認められた。また、溶存酸素濃度の上昇が起こるとその反応速度は時間とともに低下していることが判る。

3.2 温度の影響

水溶液の pH 値を 6.8 に、またノズルにおけるレイノルズ数を 1000 に保ち、水溶液の温度を 0°, 10°, 15°, 25° および 35°C の 5 水準に変化させ空気酸化を行なった。

実験結果を Fig.5 に示す。

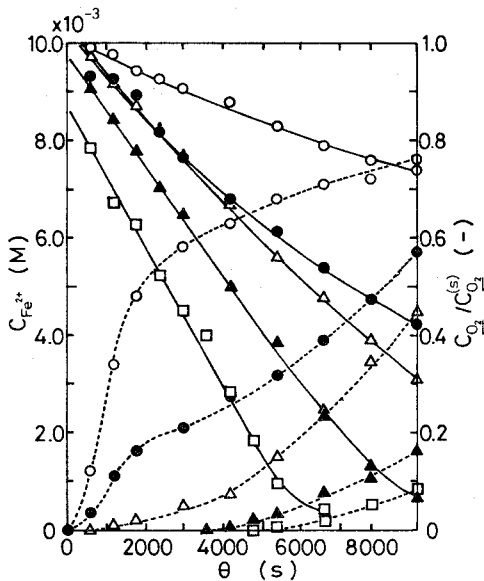


Fig.5 Effect of temperature on the rate of the oxidation (pH 6.8, Re=1000)

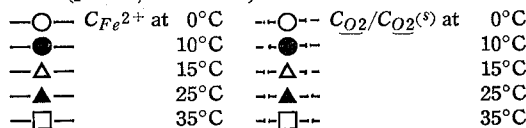


Fig.5 より判るように、温度の上昇とともに空気酸化の総括速度は上昇する。

温度 0° および 10°C の場合には溶存酸素濃度は空気酸化の開始と同時に上昇し始め、Fe²⁺ イオンの空気酸化速度は時間とともに低下した。また、15°C の場合にも反応初期を除いて Fe²⁺ イオンの空気酸化速度はこれと同様の傾向を示した。そこでこれらの Fe²⁺ イオン濃度の対数値を時間に対してプロットして Fig.6 を得た。同図より判るように、

0°, 10° および 15°C の場合には両者の間に直線関係は認められず、Fe²⁺ イオンの空気酸化速度を Fe²⁺ イオン濃度に関しての一次反応を見做すことはできない。

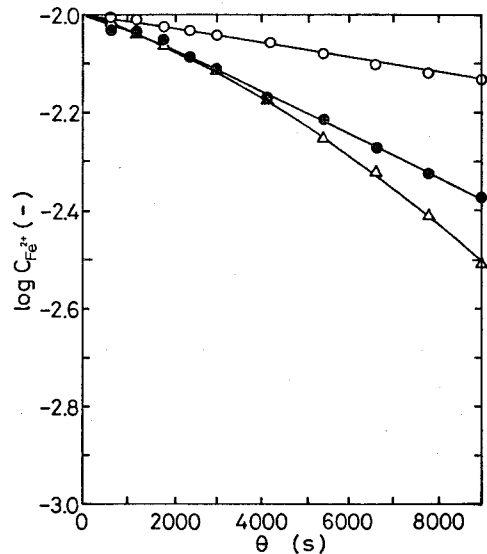


Fig.6 Plot of $\log C_{Fe^{2+}}$ vs. θ
—○— 0°C, —●— 10°C, —△— 15°C

一方、温度 25° および 35°C の場合には溶存酸素濃度が零の反応初期においては Fe²⁺ イオン濃度は時間とともに直線的に低下し、空気酸化速度が Fe²⁺ イオン濃度に関して零次反応であることを示す。また、温度 15°C の場合にも反応初期においては Fe²⁺ イオン濃度は時間とともに直線的に低下している。また、溶存酸素濃度の上昇開始は温度が高いほど遅れ、Fe²⁺ イオン濃度と時間との直線関係は空気酸化の反応率がかなり高い値に達するまで認められた。

3.3 ガス流量の影響

試料水溶液の pH 値を 6.8 に、また温度を 25°C に保ち、ノズルにおけるレイノルズ数を 500 から 6000 までの 6 水準に変化させ、それぞれの条件において空気酸化を行なった。

実験結果を Fig.7 に示す。

Fig.7 から判るように、レイノルズ数の増加とともに空気酸化の総括速度は上昇する。

レイノルズ数が 500 および 1000 の場合には Fe²⁺ イオン濃度は時間とともに直線的に減少し、総括速度は Fe²⁺ イオン濃度に関して零次反応と見做すことができる。

一方、レイノルズ数が 2000 以上の場合には Fe²⁺ イオンの空気酸化速度は時間とともに低下する。そこで 3.1 および 3.2 で行なったのと同様に Fe²⁺ イオン濃度の対数値を時間に対してプロットして Fig.8 に示した。同図から明らかなように、いずれのレイノルズ数においても直線関係は得られず、一次反応と見做すことはできない。

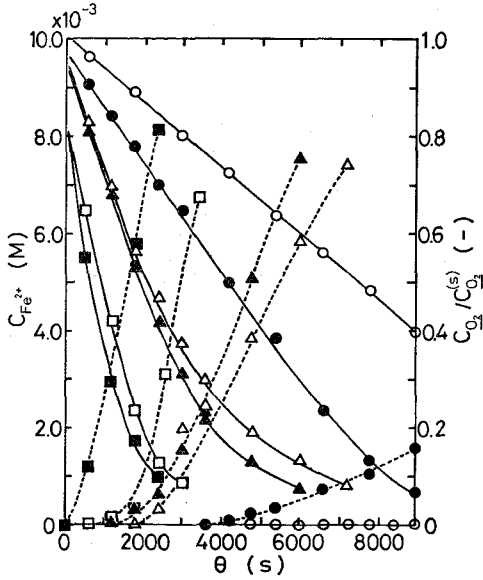


Fig.7 Effect of Reynolds number on the rate of the oxidation (25°C, pH 6.8)

○—○— $C_{Fe^{2+}}$ at Re = 500 ○—○— $C_{O_2}/C_{O_2^0}$ at Re = 500
 ●—●— Re = 1000 ●—●— Re = 1000
 ▲—▲— Re = 2000 ▲—▲— Re = 2000
 △—△— Re = 3000 △—△— Re = 3000
 □—□— Re = 4000 □—□— Re = 4000
 ■—■— Re = 6000 ■—■— Re = 6000

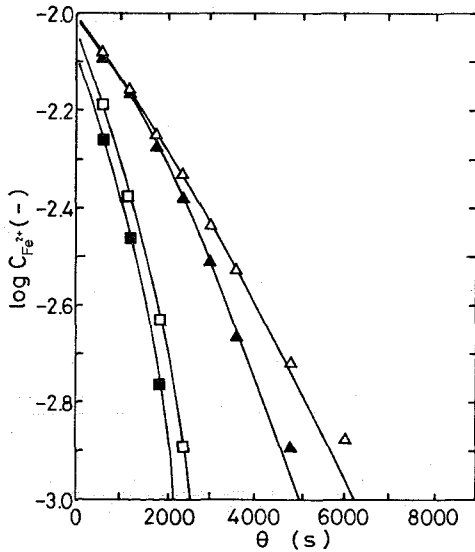


Fig.8 Plot of $\log C_{Fe^{2+}}$ vs. θ

△— Re = 2000, ▲— Re = 3000,
 □— Re = 4000, ■— Re = 6000

以上 3.1, 3.2 および本節で述べた Fe^{2+} イオンの空気酸化速度に及ぼす試料水溶液の pH 値, 温度およびガス流量の影響に関する検討結果をまとめると, これらはほぼ次の三つのタイプに分類することができる。すなわち, 第 1 の

タイプは温度 25°C, レイノルズ数 4000, pH 値 6.0 および 6.5 の条件における空気酸化で, その総括速度が Fe^{2+} イオン濃度に関して一次反応と見做し得るものであり, 第 2 のタイプは pH 値 7.7, 温度 25°C, レイノルズ数 4000 および pH 値 6.8, 温度 35°C, レイノルズ数 1000 ならびに pH 値 6.8, 温度 25°C, レイノルズ数 500 と 1000 の各条件における空気酸化で, その総括速度が Fe^{2+} イオン濃度に関して零次反応と見做し得るものである。さらに, 第 3 のタイプは上記以外の条件における空気酸化で, その総括速度が Fe^{2+} イオン濃度に関して零次反応あるいは一次反応のいずれを仮定しても説明できないものである。

3.4 $Fe(OH)_3$ 添加の影響

予め別途に作製した $Fe(OH)_3$ 0.01M を添加した試料水溶液について, pH 値 6.3 および 6.8, 温度 25°C, レイノルズ数 4000 で空気酸化を行なった。

実験結果を Fig.9 に示す。

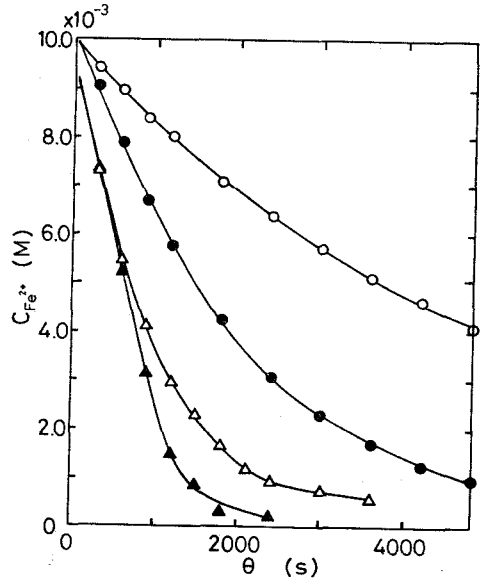


Fig.9 Effect of added $Fe(OH)_3$ on the rate of the oxidation (25°C)

○— $Fe(OH)_3 = 0M$, pH 6.3, Re = 4000
 ●— $Fe(OH)_3 = 0.01M$, pH 6.3, Re = 4000
 △— $Fe(OH)_3 = 0M$, pH 6.8, Re = 4000
 ▲— $Fe(OH)_3 = 0.01M$, pH 6.8, Re = 4000

Fig.9 から判るように, $Fe(OH)_3$ を添加すると明らかに空気酸化速度は上昇し, $Fe(OH)_3$ 添加の影響が認められた。

4 考 察

以上に述べた実験結果にもとづいて, Fe^{2+} イオンの空気酸化反応について反応速度論的検討を加えることとする。緒言で述べたように, この反応は気泡中の酸素ガスが水溶

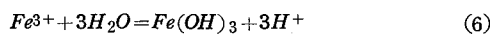
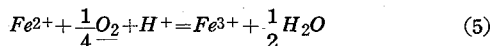
液中に溶解する過程と水溶液中の溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応とから成る逐次反応と考えることができる。さらに、これらのうち前者の気泡中の酸素ガスの溶解過程は次の三つの逐次過程から成ると考えられる。

- 1) 気泡内のガス境膜内での酸素ガスの物質移動
- 2) 気液界面における酸素ガスの溶解
- 3) 液境膜内での溶存酸素の物質移動

本研究で使用したガス流量の範囲内では水溶液中を上昇する気泡は大きく、気泡内のガスの還流は十分行なわれていると考えられる。また気泡表面の気液界面における酸素ガスの溶解速度が十分大きいと考えると、上に述べた三つの逐次過程のうち3)の液境膜内の溶存酸素の物質移動が酸素ガスの溶解過程の総括速度を律速するものと考えられる。この場合には酸素ガスの溶解速度式は式(4)で示される。

$$V \frac{dC_{O_2}}{d\theta} = S k_L (C_{O_2}^s - C_{O_2}) \quad (4)$$

次に、本研究ではpH値6ないし8の $NaHCO_3$ 水溶液を用い、液の温度が0°ないし35°Cの範囲で空気酸化を行なっていること、さらにこのような反応条件下で得られた沈澱生成物の粉末X線分析の結果がいずれも非晶質であったことから、この反応生成物は $Fe(OH)_3$ であると考えられる⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾。すなわち、総括的な化学反応としては Fe^{2+} イオンから $Fe(OH)_3$ が生成する反応と考えられる。したがって、本研究の溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応は中性領域において実験を行なったStumm等⁽⁶⁾によって示された式(1)および微酸性領域において研究を行なったHolluta等⁽¹¹⁾による式(5)および(6)に従うと考えられる。



またその反応速度式として反応式(1)については式(7)が、反応式(5)および(6)については式(8)が提唱されている。

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} = k_1 C_{Fe^{2+}} C_{O_2} C_{OH^-}^2 \quad (7)$$

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} = k_2 C_{Fe^{2+}} C_{O_2} C_{OH^-} \quad (8)$$

これらの式(7)および(8)を一般化して本研究における反応速度式として次式(9)を用いることとした。

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} = k_r C_{Fe^{2+}} C_{O_2} C_{OH^-}^a \quad (9)$$

また式(1)および(5)から判るように、 Fe^{2+} イオンの酸化に要する溶存酸素のモル数は Fe^{2+} イオンのモル数の1/4に相当する。したがって、酸化反応進行途上における溶存酸

素濃度に関しては次式が成立する。

$$\frac{dC_{O_2}}{d\theta} = \frac{S}{V} k_L (C_{O_2}^s - C_{O_2}) + \frac{1}{4} \frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} \quad (10)$$

さて、 Fe^{2+} イオンの空気酸化反応を構成する酸素ガスの溶解過程と溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応のうち前者が総括速度を律速する場合、すなわち物質移動律速の場合には次式(11)の関係が成立する。

$$\frac{dC_{O_2}}{d\theta} = -\frac{1}{4} \frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta}, \quad C_{O_2} \neq 0 \quad (11)$$

上の関係を式(4)に代入することにより式(12)が得られる。

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} = 4 \frac{S}{V} k_L C_{O_2}^s \quad (12)$$

式(12)は Fe^{2+} イオン酸化反応の総括速度が Fe^{2+} イオン濃度に関する零次の速度式によって表わされることを示している。すなわち、物質移動律速の場合には Fe^{2+} イオン濃度の減少速度は一定である。

一方、これとは逆に水溶液中の溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応が空気酸化の総括速度を律速する場合、すなわち化学反応律速の場合には $C_{O_2} = C_{O_2}^s$ の関係が成立するので式(9)は次のようになる。

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} = k_r C_{Fe^{2+}} C_{O_2}^s C_{OH^-}^a \quad (13)$$

すなわち化学反応律速の場合には Fe^{2+} イオンの酸化反応の総括速度は OH^- イオン濃度が一定ならば、 Fe^{2+} イオン濃度に関して一次の速度式によって表わされる。

次に、 Fe^{2+} イオンの空気酸化反応の総括速度がこの反応を構成する酸素ガスの溶解過程と溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応の両者によって律速される場合、すなわち混合律速の場合には、その反応速度は式(9)および(10)の両者によって示されるので Fe^{2+} イオンの酸化反応速度は Fe^{2+} イオン濃度に関して零次反応と一次反応との間の中間的な速度を示すと考えられる。このような場合には反応の進行に伴って Fe^{2+} イオン濃度は低下するため、その酸化反応速度は低下する。一方、気泡から水溶液中への酸素ガスの供給速度は変化しないので溶存酸素濃度は反応の進行に伴って上昇すると考えられる。

まず、Fig.3に示した実験結果について上記のことを考慮して、さらに検討を加えることとする。pH値が6.0および6.5における空気酸化反応の反応初期においては溶存酸素濃度が反応開始直後から急速に増加しており混合律速と考えられるが、溶存酸素濃度が飽和濃度に達した後の反応中期以降においては Fe^{2+} イオン濃度の対数値が時間とともに直線的に低下して式(13)を満足するので化学反応律速と考えることができる。一方、pH値が6.7以上の空気酸化反応では反応中期までは溶存酸素濃度がほとんど零に近く、

また Fe^{2+} イオン濃度が時間とともに直線的に低下して式(12)を満足することから物質移動律速と考えることができる。これに対し、これらの pH 値における反応後期では溶存酸素濃度が増加しており混合律速と考えられる。

これらの検討結果から、化学反応律速あるいは混合律速と考えられる場合について Fe^{2+} イオンの酸化反応速度に及ぼす pH 値の影響について考察することとした。本研究においては反応進行途上の pH 値は一定であるので $k_r = k_r' COH^-$ と置くことができる。したがって式(9)および(10)より CO_2 を消去すると次式が得られる。

$$k_r' = \frac{\frac{1}{C_{Fe^{2+}}} \left\{ \frac{1}{C_{Fe^{2+}}} \left(\frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} \right)^2 - \frac{S}{V} k_L \frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta} - \frac{d^2C_{Fe^{2+}}}{d\theta^2} \right\}}{\frac{S}{V} k_L + \frac{1}{4} \frac{dC_{Fe^{2+}}}{d\theta}} \quad (14)$$

この式(14)を用いて k_r' を求めた。ただし、この式に含まれる $S k_L / V$ の値はそれぞれの実験条件において本研究と同一の反応槽とノズルとを用いて、水中への酸素ガスの溶解速度を測定することによって求めた。また CO_2^s の値は JIS⁽¹³⁾ の値を採用した。さらに $dC_{Fe^{2+}}/d\theta$ の値は Fe^{2+} イオン濃度の時間変化曲線の切線から図式的に求め、 $d^2C_{Fe^{2+}}/d\theta^2$ の値はこのようにして求めた $dC_{Fe^{2+}}/d\theta$ の時間変化曲線の切線から同様にして求めた。このようにして求めた k_r' の値をそれぞれの pH 値に対してプロットして Fig.10 を得た。同図より判るように k_r' の対数値と pH 値との間には勾配 1.33 の直線関係が成立する。すなわち Fe^{2+} イオンの溶存酸による酸化反応速度は水溶液中の OH^- イオン濃度の 1.33 乗に比例する。このことは本研究における Fe^{2+} イオンの一部は式(7)に示される反応速度式に従って OH^- イオンに対して 1 次の依存性を示し、残部は式(8)に示される反応速度式に従って 2 次の依存性を示した結果、反応速度の OH^-

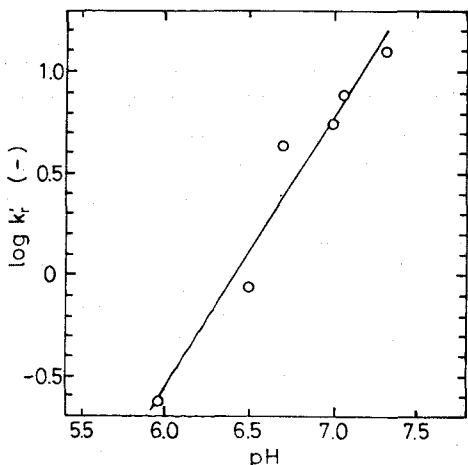


Fig.10 Plot of $\log k_r'$ vs. pH (25°C, Re=4000)

イオン依存性が式(7)と(8)との中間値を示したのではないかと考えられる。

次に、Fig.5 に示した水溶液の温度の影響について検討する。前に述べたように温度 0°, 10° および 15°C における空気酸化反応の後半においては混合律速を示し、また 15°C における反応の前半ならびに 25° および 35°C における反応の律速段階は酸素ガスの溶解過程にあると考えられた。

上記の検討にもとづいて

$$k_r = k_r' / COH^-^{1.33} \quad (15)$$

と置き、0°, 10° および 15°C, レイノルズ数 1000 における混合律速と考えられる空気酸化反応ならびに 25°C, レイノルズ数 2000, 3000, 4000 および 6000 における混合律速と考えられる反応についてそれぞれ k_r を求めた。これを水溶液中の Fe^{2+} イオン濃度に対してプロットして Fig.11 を得た。同図よりこのようにして求めた k_r の値がそれぞれの実験において Fe^{2+} イオン濃度に関係なくほぼ一定値を示していることが判る。また k_r の温度依存性は明らかに認められるのに対し、同一温度でレイノルズ数を変化させた場合には k_r はレイノルズ数に関係なくほぼ一定値を示している。

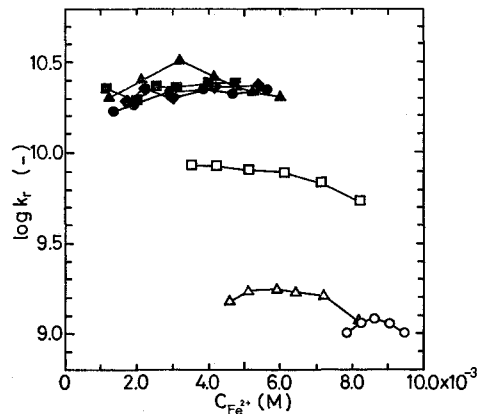


Fig.11 Plot of $\log k_r$ vs. $C_{Fe^{2+}}$

- at 0°C Re=1000
- △ at 10°C Re=1000
- at 15°C Re=1000
- at 25°C Re=2000
- ▲ at 25°C Re=3000
- at 25°C Re=4000
- ◆ at 25°C Re=6000

それぞれの温度における k_r の平均値の対数値を絶対温度の逆数に対してプロットして Fig.12 のアレニウス・プロットを得た。同図から得られる活性化エネルギーは約 21Kcal/mol で、水溶液中における反応の活性化エネルギーとして妥当な値であると考えられる。またこの値は Stumm 等⁽⁶⁾ が報告している約 23Kcal/mol という値とも良く一致していると考えられる。

一方、空気酸化反応の総括速度が酸素ガスの溶解過程によって律速されると考えられる場合についてその活性化エ

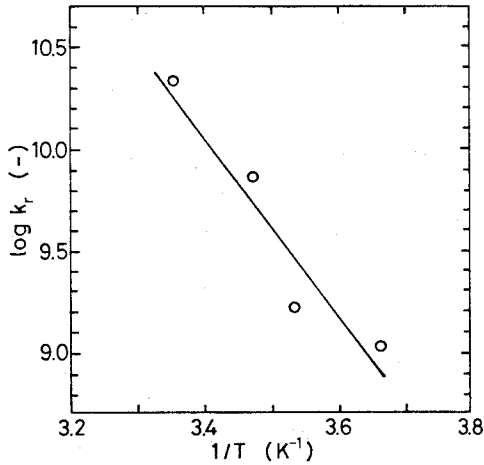


Fig.12 Arrhenius plot of k_r

エネルギーをも求めることとした。式(12)の Sk_L の値をアレニウス・プロットにまとめFig.13を得た。同図から求められる活性化エネルギーの値は約7 Kcal/molであり、この値は物質移動律速の場合の総括反応速度の温度依存性を示す値として妥当な値であると考えられる。

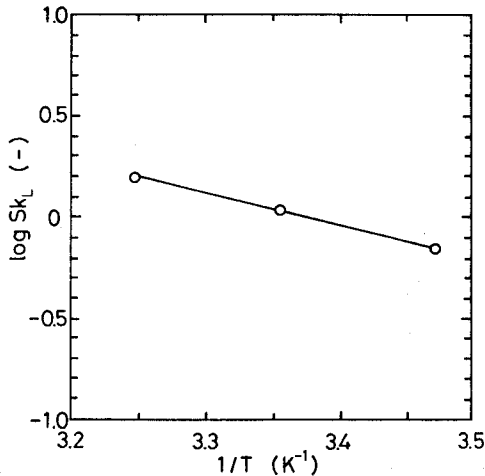


Fig.13 Arrhenius plot of Sk_L

さらに混合ガス流量の影響について検討した。実験結果はFig.7に示したが、前に述べたようにレイノルズ数500および1000の場合には物質移動律速、レイノルズ数2000以上では混合律速と考えられた。 Sk_L および k_r をレイノルズ数に対してプロットしてFig.14を得た。同図より判るように、 Sk_L の値はレイノルズ数の増加とともに直線的に上昇するが、 k_r の値はレイノルズ数に関係なくほぼ一定値を示している。

最後に、 $Fe(OH)_3$ を添加した場合の実験から得られた k'_r をFig.15に示した。永山等⁽⁸⁾も報告しているように、同図

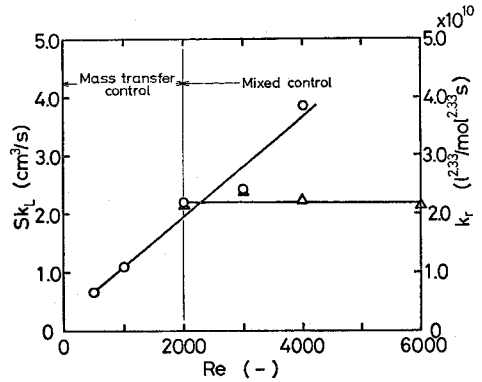


Fig.14 Plot of Sk_L and k_r vs. Re (25°C, pH 6.8)

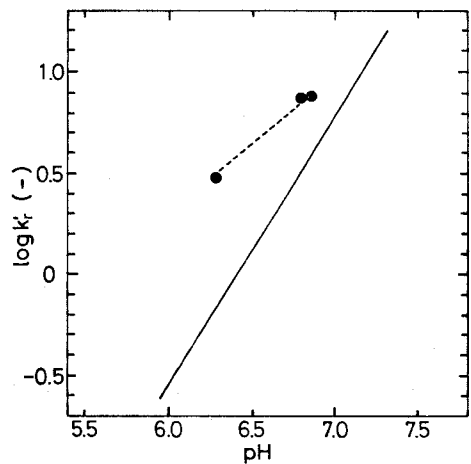


Fig.15 Plot of $\log k'_r$ vs. pH (25°C)

—○— k'_r , without $Fe(OH)_3$
—●— k'_r , with $Fe(OH)_3$

から $Fe(OH)_3$ を添加しない場合に比べて $Fe(OH)_3$ を添加した場合にはその反応速度定数が著しく大きくなることが判る。本研究での反応は反応の進行に伴い $Fe(OH)_3$ が生成する反応であるため、反応の進行に伴い反応速度定数の値は大きくなることが考えられる。しかしFig.11から判るように、本研究で求められた k_r の値は Fe^{2+} イオン濃度が減少し、 $Fe(OH)_3$ 濃度が増加してもほぼ一定値を示した。また Fe^{2+} イオン濃度に関して一次反応である化学反応律速の場合に $Fe(OH)_3$ の効果を考えると、 Fe^{2+} イオン濃度の対数値と時間との間には直線関係が成立しないと考えられる。しかしFig.4から明らかなように、化学反応律速と見なされるpH6.0および6.5における空気酸化反応については Fe^{2+} イオン濃度の対数値と時間との間には非常に良い直線関係が認められた。一方、Fig.15に示した実験において添加した $Fe(OH)_3$ は沈澱生成後約10時間を経過して十分に熟成したものを使用した。以上の事から、十分に熟成された $Fe(OH)_3$ は有効な触媒作用を持つが、反応進行中に生成す

る $\text{Fe}(\text{OH})_3$ にはその作用が認め難く、本研究においての反応速度の検討で生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の影響を考慮しなかったことは妥当であると考えられる。

5 結 言

本研究においては硫酸第一鉄を含む中性水溶液中に O_2 ガス分圧 0.2atm. の $\text{O}_2\text{-N}_2\text{-CO}_2$ の混合ガスを上向き垂直ノズルから吹き込み、 Fe^{2+} イオンの空気酸化を行ないその反応速度を測定した。またこれと同時に、反応進行の途中における溶存酸素濃度も測定した。また酸化反応の総括速度に及ぼす水溶液のpH値、温度、ガス流量および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 添加の影響について検討を行なった。さらに得られた実験結果にもとづき、総括反応の律速段階についても種々の検討を加えた。

得られた研究結果は次のように要約される。

(1) Fe^{2+} イオンの空気酸化の総括速度は水溶液のpH値の上昇とともに増大する。またpH値が6.7以上になると反応初期には溶存酸素濃度が零で、この期間の総括速度は酸素ガスの溶解過程によって律速される。溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応の速度定数は水溶液の OH^- イオン濃度の1.33乗に比例した。

(2) 水溶液のpH値を6.8に、またノズルにおける混合ガスのレイノルズ数を1000に保ち、水溶液の温度を上昇させると空気酸化の総括速度は温度とともに増大する。温度が高い場合には反応初期の溶存酸素濃度は零で、その期間の総括速度は酸素ガスの溶解過程によって律速される。一方、温度が低い場合には反応初期から溶存酸素濃度は上昇し、総括速度は酸素ガスの溶解過程と Fe^{2+} イオン溶存酸素による酸化反応との両者の混合律速となる。溶存酸素による Fe^{2+} イオンの酸化反応の速度定数を求め、この反応の活性化エネルギーとして21Kcal/molを得た。

(3) 水溶液のpH値を6.8に、温度を25°Cに保ち、ノズルにおける混合ガスのレイノルズ数を500ないし6000に変化させて空気酸化を行なった。レイノルズ数を上昇させると空気酸化の総括速度は上昇する。レイノルズ数1000以下の領域では水溶液中の溶存酸素濃度はほぼ零で、総括速度は酸素ガスの溶解過程によって律速されるが、レイノルズ数2000以上の領域における総括速度は酸素ガスの溶解過程と Fe^{2+} イオンの溶存酸素による酸化反応との両者の混合律速となる。

(4) 十分に熟成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を水溶液に添加すると空気酸化の総括速度は上昇し、有効な触媒作用が認められたが、空気酸化の反応進行中に生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ にはその作用が認められなかった。

付 録

1 スチロール製フロートの効果

水溶液中に設置したノズルを通じて液中に気泡として空気を吹き込む場合、その気泡からの酸素ガスの溶解速度に比べ、水溶液表面からの酸素ガスの溶解速度が無視できない事を小野木等⁽¹⁴⁾は明らかにした。そこで本研究を行なうにあたり、水溶液表面から液中への酸素ガスの溶解を極力防ぐための工夫として、液表面に直径約10mmの球状のスチロール製フロートを5層ないし6層の高さに浮べた。酸素ガスの溶解速度の測定を行なうために使用した実験装置は小野木等⁽¹⁴⁾の使用した装置とほぼ同一のFig.1に示した装置を使用した。ノズルについては小野木等⁽¹⁴⁾と同じ内径1mmのガラス製横向きノズルを使用した。試料水溶液は1/1000M-KCl溶液を用いた。液温21.5°Cで種種レイノルズ数を変え、酸素ガスの溶解速度の測定を行ない、 Sk_L の値を求めた。その実験結果を小野木等⁽¹⁴⁾の結果と併せてFig.16に示す。

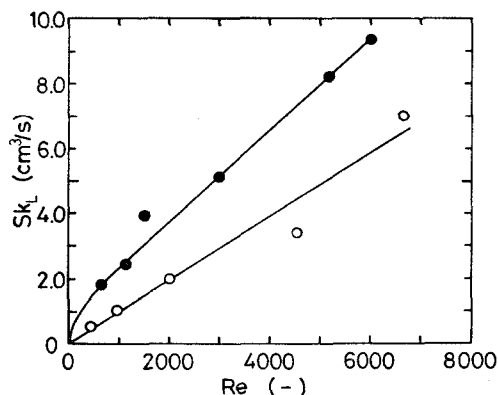


Fig.16 Effect of styrofoam floats on the apparent mass transfer coefficient (21.5°C)

—○— Sk_L with floats
—●— Sk_L without floats⁽¹⁴⁾

Fig.16から判るように、フロートを浮べた本実験結果の Sk_L の値はフロートを浮べない値に比べて明らかに低い値を示した。すなわち水溶液表面からの酸素ガスの溶解に対してフロートは顕著な効果を示したと考えられる。しかしレイノルズ数が5000以上になると一部フロートが吹き飛ぶなどということもあり、酸素ガスの溶解に対する防御法として未だ不完全であるので更に検討の必要があると考えられる。

2 pH値の制御

中性水溶液中での Fe^{2+} イオンの酸化反応は式(1)あるいは(5)および(6)で示される酸生成型の反応であり、またその反応速度は式(7)あるいは(8)で示されるように水

溶液の pH 値の影響を大きく受ける。そこで本研究においては試料水溶液の pH 値の設定および設定した pH 値の反応進行途上における変化を制御するために、既に中性水溶液中での Fe²⁺ イオンの酸化反応においてその効果が報告されている(6),(7)(8) NaHCO₃-CO₂ ガス系の緩衝作用を利用することとした。

まず試料溶液の pH 値の設定のために CO₂ 分圧と pH 値との関係を調べた。試料溶液は 0.10M-NaHCO₃ 水溶液を用い、温度 30°C、ノズルにおけるレイノルズ数 1000 に保ち、N₂-CO₂ 混合ガス中の CO₂ 分圧を種々に設定しその時の pH 値を測定した。実験結果を Fig.17 に示す。同図より判るように、CO₂ 分圧の対数値と pH 値との間には次式で示される非常に良い直線関係が認められた。

$$pH = -0.98 \log p_{CO_2} + 6.94 \quad (16)$$

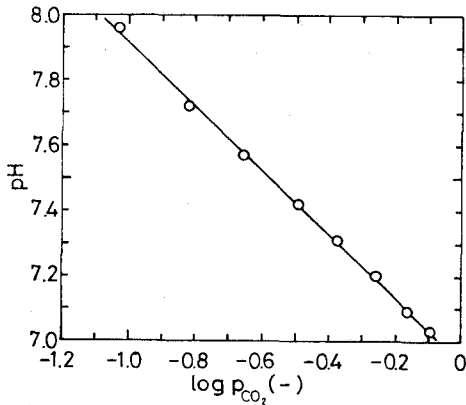


Fig.17 Relationship between partial pressure of CO₂ and pH (30°C)

次に反応進行途上の pH 値の変化を推測するために次式で定義される緩衝容量 π を調べることにした。

$$\pi = dB / dpH \quad (17)$$

ここで dB は加えた強酸のグラム当量数を dpH は添加によって生じた pH の変化を示している。前と同じ 0.10M-NaHCO₃ 水溶液の温度を 30°C、ノズルにおけるレイノルズ数を 1000 に保ち、5 N-H₂SO₄ を 10 分毎に 5 ml ずつ試料溶液に添加し、その pH 値を測定した。実験結果を Fig.18 に示す。同図より判るように、CO₂ 分圧が 0.30 atm. あるいは 0.70 atm. においての試料溶液の緩衝容量は約 0.6 であった。一方、Fe²⁺ イオンの空気酸化反応においては Fe²⁺ イオン濃度は 0.01M であるため、H⁺ イオンの生成量は高々 0.02 グラム当量であることが判る。すなわち反応進行途上の pH 変化は 0.04 以下となることが推測され、速度論的検討を行なう上で支障がないと考えられた。

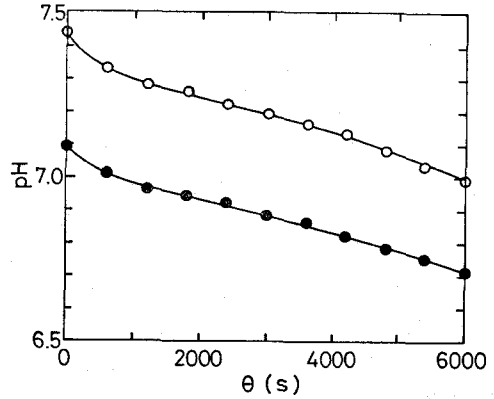


Fig.18 pH value variation with adding H₂SO₄ into solution (30°C)

○ — P_{CO₂} = 0.30 atm.
● — P_{CO₂} = 0.70 atm.

記号

C _{Fe²⁺}	: Fe ²⁺ イオン濃度	(mol/l)
C _{OH⁻}	: OH ⁻ イオン濃度	(mol/l)
C _{O₂}	: 溶存酸素濃度	(mol/l)
C _{O₂^s}	: 飽和溶存酸素濃度	(mol/l)
k	: 反応速度定数	(l ² /mol ² .atm.s)
k ₁	: 反応速度定数	(l ³ /mol ³ .s)
k ₂	: 反応速度定数	(l ² /mol ² .s)
k _L	: 液境膜物質移動係数	(cm/s)
k _r	: 反応速度定数	(l ^{2.33} /mol ^{2.33} .s)
k' _r	: = k _r C _{OH⁻} ^{1.33}	(l/mol.s)
P _{O₂}	: 酸素分圧	(atm.)
S	: 気泡の全表面積	(cm ²)
V	: 水溶液の体積	(cm ³)
θ	: 時間	(s)

文献

- (1) A. B. Lamb and L. W. Elder; J. Amer. Chem. Soc., vol. 53 (1931), 137-166
- (2) T. H. Ingraham and G. Thomas; "Unit Process in Hydrometallurgy, Group A," (1964), Gordon and Breach Science Publishers, New York, 67-79
- (3) P. George; J. Chem. Soc. (London), (1954), 4349-4359
- (4) A. M. Posner; Trans. Faraday Soc., vol. 49 (1953), 389-395
- (5) R. E. Huffman and N. Davidson; J. Amer. Chem. Soc., vol. 78 (1956), 4836-4842
- (6) W. Stumm and G. F. Lee; Ind. Eng. Chem., vol. 53 (1961), 143-146
- (7) J. E. Schenk and W. J. Weber Jr.; J. Am. Wat. Work. Assos., vol. 16 (1968), 199-212
- (8) H. Tamura, K. Goto and M. Nagayama; Corros. Sci., vol. 16 (1976), 197-207
- (9) M. Kiyama; Bull. Chem. Soc. Jap., vol. 47 (1974), 1646-1650
- (10) 田村絃基, 高橋謙一, 永山政一; 第53回電気化学春季大会講演要旨集, (1976), 160

- (11) J. Holluta and W. Kölle; g. w. f., **vol. 18** (1964), 471-474
- (12) A. Tsuda, B. Higuchi and Y. Kondo; DENKI KAGAKU, **vol. 46** (1978), 252-258
- (13) JIS K 0102, (1974), 74, Japan Standards Association, Tokyo
- (14) 小野木孝二, 馬場明, 近藤良夫; 水曜会誌, **vol. 19** (1978), 67-71