脱気した EDTA 溶液中におけるマグネタイトの溶解挙動*

高崎 新一**, 田村 紘基***, 永山 政一****

**栗田工業株式会社総合研究所

***北海道大学工学部

****日本ケミコン株式会社

Dissolution Behavior of Magnetite in Deaerated EDTA Solutions*

Shinichi Takasaki**, Hiroki Tamura***

and Masaichi Nagayama****

**Kurita Central Laboratories Kurita Water Industries Ltd.

***Faculty of Engineering, Hokkaido University

****Nippon Chemi-Con Co., Ltd.

Magnetite particles were dissolved in deaerated EDTA solutions at 80°C for 9 h, and the saturated concentrations of dissolved iron were examined for different pHs (0.6–10) and EDTA concentrations ($0\text{--}3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). In the absence of EDTA the dissolution occurs only below pH 2, but with EDTA the dissolution region widens up to pH 8. From pH 2 to 4, the (total) concentration of dissolved iron reaches 1.5 times that of EDTA added, but from pH 5 to 7, it is equal to the initial EDTA concentration. The dissolution process is found to consist of the following two reactions: (1) the transfer of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions from magnetite to the solution, and (2) the chelation of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions with EDTA (Y^{4-}) to form $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}$. The solubility product of magnetite was estimated as $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{H}^+]^8 = 10^4 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$, and using this value the (total) concentration of dissolved iron, the sum of the equilibrium concentrations of Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}$, and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}$, was calculated. The results of calculation agree quite well with the experimental findings.

1. 緒 言

鉄や鉄基金属の材料が腐食すると、溶出した $\text{Fe}(\text{II})$ イオンが水や溶存酸素によって酸化され、マグネタイトやヘマタイトなどの酸化物スケールとして表面に析出する。原子力発電の冷却水系（配管、タービン翼など）では、生成するスケールが放射性同位体を取り込んで蓄積するので、放射能で汚染されることになる¹⁾。蓄積した放射能を除去（除染）するには、スケールを溶解除去すれば良いと考えられ、除染剤としては、クエン酸、シュウ酸、EDTAなどのキレート化剤とヒドラジンやア

スコルビン酸などの還元剤の混合溶液が提案されている^{2)~7)}。なお、最近、EDTAの存在下で、還元剤の代りに電解還元法を適用する試みもある^{8)~11)}。

実際の除染においては、スケールは金属母材と接触した状態でキレート化剤等、除染液中の各種の成分と相互作用するので、その過程はかなり複雑である。除染の挙動を理解し、これを自由にコントロールするためには、金属酸化物の溶解機構を基本的に解明する必要がある。

著者らは前報¹²⁾において、大気開放の条件下で各種pHのEDTA溶液中におけるマグネタイトの溶解挙動を調べ、溶解が i) マグネタイトから溶液への Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオンとしての溶出, ii) $\text{Fe}(\text{II})$ 及び $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTAキレートの生成, 及び iii) Fe^{2+} イオン及び $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTAキレートの空気酸化の3つの反応から構成されることを示し、平衡論の立場からその機構を説明した。

本研究では、系を大気からシャ断し、空気酸化が起こらない条件下でEDTA溶液中におけるマグネタイトの

* (社)金属表面技術協会第72回講演大会で発表 (九州大学)

** 〒243-01 厚木市森の里若宮 7-1 (7-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi 243-01, Japan)

*** 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060, Japan)

**** 〒105 港区虎ノ門 1-22-14 (22-14, Toranomon 1, Minato-ku, Tokyo, 105 Japan)

溶解挙動を調べることにした。

2. 実験

2.1 試料

マグネタイトの試料は、市販の粉末試薬（関東化学，試薬 1 級）をそのまま用いた。粒子径は約 $0.5 \mu\text{m}$ であり，BET 法による比表面積は $3.21 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

2.2 溶解液

溶解液は，エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) を $0 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲の種々の濃度で含み（容積 0.2 dm^3 ），pH（範囲 $0.6 \sim 10$ ）は硫酸または水酸化ナトリウムを添加して調整した。

2.3 溶解実験

あらかじめアルゴンガスを 6 h 以上吹き込んで脱気した溶解液 (80°C) に，マグネタイトを Fe として $3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度で，大気に触れることなく加えた。実験中，アルゴンガスを通じておく。9 h 溶解した後，未溶解のマグネタイトをミリポアフィルターで濾別し，濾液中の Fe 濃度，すなわち，溶出 Fe イオン濃度を原子吸光法により測定した。また，pH は濾液を室温まで冷却した後，測定した。

3. 結果

マグネタイトの溶解速度は，空気開放の場合（前報¹²⁾）に比べてかなり速く，溶解 9 h で溶出 Fe イオン濃度はほぼ飽和に到達した。溶解実験終了後における溶出 Fe イオン濃度と溶液の pH との関係を Fig. 1 に示す。EDTA を添加しない場合には， $\text{pH} < 2$ でなければ溶解しないが，EDTA を添加すると， $\text{pH} > 2$ でも溶解するようになり，溶出 Fe イオン濃度は EDTA の添加濃度 $[Y]_T$ と共に増加していく。溶出 Fe イオン濃度は $\text{pH} 2 \sim 4$ では $[Y]_T$ よりも高く， $\text{pH} 5 \sim 7$ では $[Y]_T$ にほぼ等しい。 $\text{pH} > 8$ では EDTA の存在下でも溶解は起こらない。

4. 考察

実験的に求めた溶出 Fe イオン濃度と pH 及び EDTA 添加濃度との関係 (Fig. 1) を理解するため，Fe イオンの溶出反応について平衡論的な検討を行った。

4.1 溶出反応の経路

マグネタイトの溶解過程は，前報の考え方に従い，次の反応から成立つものと考えた (Fig. 2)。i) マグネタイトから Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオンの溶液への移行，ii) Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオンと EDTA (Y^{4-}) とのキレート生成，iii) Fe^{3+} イオンと SO_4^{2-} イオン（pH 調節のために加えた H_2SO_4 に由来する）との錯形成。

いま，溶解の最終段階ではこれらの諸反応がすべて平

Fig. 1 Relationship between the dissolved Fe concentration and pH after 9 h dissolution in deaerated EDTA solutions at 80°C ($[Y]_T$: $\circ$, $0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\triangle$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\square$, $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\bullet$, $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Solid lines show the calculated concentration of dissolved Fe as a function of pH and the EDTA concentration.

衡にあるものとする。平衡条件 (25°C) は次のように表わされる。

a) マグネタイトの溶解反応

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{H}^+]^8 \quad (1)$$

溶解度積 K_s の値については，後で述べる。

b) Fe-EDTA キレートの生成反応¹⁵⁾

$$\begin{aligned} \beta_{\text{II}} &= [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}] \\ &= [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]/\alpha[\text{Fe}^{2+}][Y'] = 10^{14.3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \beta_{\text{III}} &= [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^{-}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}] \\ &= [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^{-}]/\alpha[\text{Fe}^{3+}][Y'] = 10^{25.1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで， $[Y']$ は Fe イオンと結合していないフリーの EDTA の全濃度であるが，EDTA が最大 6 個までプロトンが付加し得る（強酸性条件）ことを考慮すると，一般に

$$\begin{aligned} [Y'] &= [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^{+}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] \\ &\quad + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] \end{aligned} \quad (4)$$

また， α は $[\text{Y}^{4-}]$ の $[Y']$ に対する分率であり，EDTA

Fig. 2 Reaction path for magnetite dissolution.

の6段の酸解離定数を $K_1 \sim K_6$ とすれば*,

$$\begin{aligned} \alpha &= [\text{Y}^{4-}]/[\text{Y}'] \\ &= K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 / ([\text{H}^+]^6 + K_1 [\text{H}^+]^5 + K_1 K_2 [\text{H}^+]^4 \\ &\quad + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{H}^+]^2 \\ &\quad + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6) \end{aligned} \quad (5)$$

c) Fe-硫酸錯体 ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+$) の生成反応¹⁵⁾

$$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+ \quad \beta = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]/[\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (6)$$

4.2 溶出 Fe イオン濃度 c_{Fe} -pH 曲線の計算

4.2.1 EDTA を添加しない場合

溶出 Fe イオン濃度 c_{Fe} はマグネタイトの溶解反応 ((1) 式) 及び Fe-硫酸錯体の生成反応 ((6) 式) により与えられる次の各イオンの濃度の和に相当する。

$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] \quad (7)$$

Fe^{3+} イオンの加水分解化学種 (FeOH^{2+} 及び $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) は、溶解の起きる pH 領域 (<2) ではきわめて微少なので考慮する必要はない。溶液中の Fe(II) 化学種と Fe(III) 化学種の濃度比はマグネタイトの組成比と同一であり、1:2 なので、

$$2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] \quad (8)$$

(1) 式より $[\text{Fe}^{2+}]$, (6) 式より $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]$ を求め、(8) 式に代入して整理すると、

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (2K_6[\text{H}^+]^8 - [\text{Fe}^{3+}]^3)/\beta[\text{Fe}^{3+}]^3 \quad (9)$$

溶存化学種について電荷均衡をとると、 OH^- イオンの濃度は無視できるので、

$$\begin{aligned} 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] + [\text{H}^+] \\ = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 HSO_4^- イオンのプロトン解離平衡は、

$$\begin{aligned} \text{HSO}_4^- &\rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \\ K_a &= [\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-] = 10^{-1.8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned} \quad (11)$$

K_a は HSO_4^- の解離定数 (25°C) である。(6), (8), (9), (11) 式を組合せて、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HSO}_4^-]$ を $[\text{Fe}^{3+}]$ 及び $[\text{H}^+]$ の関数として求め、(10) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} 2\beta[\text{Fe}^{3+}]^4 + (\beta[\text{H}^+] + 2 + [\text{H}^+]/K_a)[\text{Fe}^{3+}]^3 \\ + 4K_a\beta[\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{3+}] - 2K_6[\text{H}^+]^8(2 + [\text{H}^+]/K_a) = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

ここで β と K_a は既知なので、 K_6 値がわかれば (後述)、各 pH において (12) 式を解いて、 $[\text{Fe}^{3+}]$ を算出し、次いで、(1) 式より $[\text{Fe}^{2+}]$ を算出できる。また、(6) 式と (9) 式より $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]$ が求まるので、これらを (7) 式に入れて、全濃度 c_{Fe} を知ることができる。

4.2.2 EDTA を添加した場合

a) 低 pH ($\text{pH} < 2.5$) のとき: c_{Fe} には、前項の Fe 化学種に加えて、Fe-EDTA キレートも考慮しなければならない。すなわち、

$$\begin{aligned} c_{\text{Fe}} &= [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \\ &\quad + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] \end{aligned} \quad (13)$$

c_{Fe} の計算は以下のように行う。まず、EDTA の添加濃度 $[\text{Y}]_{\text{T}}$ は、

$$[\text{Y}]_{\text{T}} = [\text{Y}'] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] \quad (14)$$

溶液中の Fe(II) 濃度と Fe(III) 濃度の比はマグネタイトの組成比に等しく 1:2 なので、

$$2([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]) = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] \quad (15)$$

また、 $\text{pH} < 2.5$ では EDTA の3段階以上の酸解離化学種 (H_2Y^{2-} , HY^{3-} 及び Y^{4-}) の濃度、 Fe^{3+} イオンの加水分解化学種の濃度及び OH^- イオンの濃度が無視できるので、電荷均衡式は、

$$\begin{aligned} 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \\ + [\text{H}_3\text{Y}^+] + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2+}] \\ = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + 2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}] \\ + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] \end{aligned} \quad (16)$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{Y}^{2+}]$, $[\text{H}_3\text{Y}^+]$, $[\text{H}_3\text{Y}^-]$ は (5) 式により、

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2+}] = \alpha[\text{H}^+]^2[\text{Y}']/K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \quad (17)$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^+] = \alpha[\text{H}^+]^3[\text{Y}']/K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \quad (18)$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = \alpha[\text{H}^+]^3[\text{Y}']/K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \quad (19)$$

$[\text{Na}^+]$ は EDTA 2 ナトリウムに由来し、

$$[\text{Na}^+] = 2[\text{Y}]_{\text{T}} = 2([\text{Y}'] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-]) \quad (20)$$

として表される。(11), (17), (18), (19) 及び (20) 式を用いて (16) 式を書き直すと、

*1 EDTA の解離定数 (25°C) は^{13), 14)}

$$K_1 = [\text{H}_5\text{Y}^+][\text{H}^+]/[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = 10^{-0.004} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ①$$

$$K_2 = [\text{H}_4\text{Y}][\text{H}^+]/[\text{H}_5\text{Y}^+] = 10^{-1.5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ②$$

$$K_3 = [\text{H}_3\text{Y}^-]/[\text{H}^+]/[\text{H}_4\text{Y}] = 10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ③$$

$$K_4 = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}][\text{H}^+]/[\text{H}_3\text{Y}^-] = 10^{-2.68} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ④$$

$$K_5 = [\text{HY}^{3-}][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 10^{-6.11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ⑤$$

$$K_6 = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]/[\text{HY}^{3-}] = 10^{-10.7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad ⑥$$

$$\text{⑥より} \quad [\text{HY}^{3-}] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]/K_6 \quad ⑦$$

$$\text{⑦と⑤より} \quad [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^2/K_6 \quad ⑧$$

$$\text{⑧と④より} \quad [\text{H}_3\text{Y}^-] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^3/K_4 K_5 K_6 \quad ⑨$$

$$\text{⑨と③より} \quad [\text{H}_4\text{Y}] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^4/K_3 K_4 K_5 K_6 \quad ⑩$$

$$\text{⑩と②より} \quad [\text{H}_5\text{Y}^+] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^5/K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \quad ⑪$$

$$\text{⑪と①より} \quad [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^6/K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \quad ⑫$$

⑦~⑫式を(4)式に代入すると(5)式が得られる。

$$\begin{aligned}
 & 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] + [\text{H}^+] \\
 & + 2[\text{Y}'] + \alpha[\text{H}^+]^8[\text{Y}'] / K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \\
 & + \alpha[\text{H}^+]^9[\text{Y}'] / K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \\
 & = (2 + [\text{H}^+] / K_a) [\text{SO}_4^{2-}] + \alpha[\text{H}^+]^3[\text{Y}'] / K_1 K_2 K_3
 \end{aligned} \quad (21)$$

以上に記した (1), (2), (3), (14), (15) 及び (21) の 7 個の式は互いに独立で, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]$, $[\text{Y}']$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 及び $[\text{H}^+]$ の 8 個の濃度項及び α , K_a 及び $K_1 \sim K_6$ の 8 個の定数を含んでいる。そのうち, $K_1 \sim K_6$ は既知であり, α は $\text{pH}([\text{H}^+])$ を与えれば定まるので ((5) 式), K_a 値 (後述) がわかれば, pH を指定して 7 元連立方程式 ((1), (2), (3), (6), (14), (15), (21) 式) を解き, 7 個の化学種の濃度 ($[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+]$, $[\text{Y}']$, $[\text{SO}_4^{2-}]$) を求めることができる (計算方法の詳細は付録で説明する)。したがって, (13) 式から c_{Fe} が計算できる。

b) $\text{pH} > 2.5$ のとき: H_2SO_4 添加量が少ないので, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+$ の生成は無視できる。 $\text{Fe}(\text{III})$ の EDTA キレート の安定度が大きいので, $\text{Fe}(\text{III})$ はそのほとんどが EDTA キレートとして存在しており, Fe^{3+} イオン及び Fe^{3+} イオンの加水分解生成物の存在は考えなくてもよい。したがって, (15) 式は

$$2([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]) = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-] \quad (22)$$

K_a 値を与え (後述), pH を指定して, (1), (2), (3), (14), (22) 式からなる 5 元連立方程式を解けば, 5 個の化学種の濃度 $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-]$ が得られ, c_{Fe} が計算できる。

4.3 c_{Fe} - pH 計算曲線

このようにして求めた c_{Fe} - pH 曲線は, K_a 値を大にとると高 pH 側へ移動し, K_a 値を小さくすると低 pH 側へ移動する。つまり, c_{Fe} - pH 曲線の $c_{\text{Fe}} \approx 0$ となる pH (溶解の限界 pH) は K_a 値によって変化するので, 本研究では K_a 値を種々仮定して曲線を求め, 実測の限界 pH に最もよく一致するように K_a 値を選定したところ, $K_a = 10^4 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$ となった。Fig. 1 の曲線は, この K_a 値を用いて計算した結果であるが, 実測結果 (○, △, □, ●) をよく説明しており, この K_a 値は妥当なものと思われる。

Fig. 1 の曲線の特徴は次のとおりである。i) マグネタイトは $\text{pH} < 2$ でよく溶ける。EDTA が無ければ, $\text{pH} \approx 2$ で溶解が停止してしまう。ii) EDTA があれば, $\text{pH} > 2$ でも溶解が可能である。 $\text{pH} 2 \sim 4$ では c_{Fe} は EDTA 添加濃度の 1.5 倍である。iii) $\text{pH} 5 \sim 7$ では c_{Fe} は EDTA 添加濃度と等しい。iv) $\text{pH} > 8$ では, EDTA があっても溶解は起こらない。

さて, Fig. 1 の曲線の c_{Fe} - pH 関係をより詳細に理

解するために, EDTA $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液の各 pH について, c_{Fe} を構成する各種の溶存 Fe イオンの濃度を示した (Fig. 3)。これによれば, 次のことが明らかである。

a) $\text{pH} 0 \sim 2$: 溶出 Fe イオン濃度 c_{Fe} は Fe^{2+} イオン濃度, Fe^{3+} イオン濃度, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+$ 錯イオン濃度及び $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ キレート濃度の和である。EDTA はすべて Fe^{3+} と反応し, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ となるので, Fe^{2+} はキレートを生成せず, Fe^{2+} イオンのままで存在する。 pH が極めて低い領域では ($\text{pH} < 0.5$), HSO_4^- が大量に存在するため, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+$ の生成によって $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ の生成が妨げられるので, 代りに, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{2-}$ が生成する。

b) $\text{pH} 2 \sim 4$: $\text{Fe}(\text{III})$ は Fe^{3+} イオンとしてはほとんど存在せず, すべて EDTA キレート $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ として存在する。その濃度は EDTA の添加濃度に相等しい。 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ の生成の際, マグネタイトから $\text{Fe}(\text{III})$ イオンの 1/2 の $\text{Fe}(\text{II})$ イオンが溶出するが, EDTA がすべて $\text{Fe}(\text{III})$ イオンにより消費されてしまうので, $\text{Fe}(\text{II})$ イオンは Fe^{2+} イオンのままで存在する。したがって, 溶出鉄濃度 c_{Fe} は, Fe^{2+} イオンと $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}^-$ キレートの濃度の和であり, EDTA 添加濃度の 1.5 倍となる。なお, この領域では H_2SO_4 の添加量は少ないので, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{SO}_4^+$ の生成は無視できるようになる。

c) $\text{pH} 5 \sim 6$: Fe^{3+} イオン濃度と共に Fe^{2+} イオン濃度も極めて少なくなる。しかし, Fe^{2+} イオンも Fe^{3+} イ

Fig. 3 Calculated concentrations of iron species constituting the (total) concentration of dissolved Fe , c_{Fe} , for a $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA solution without dissolved oxygen ($K_a = 10^4 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$).

オンと共に EDTA キレートを定量的につくるので、 $c_{Fe}=[Fe^{II}Y^{2-}]+[Fe^{III}Y^{-}]$ であり、その値は EDTA 添加濃度に相等しい。 $[Fe^{II}Y^{2-}]$ と $[Fe^{III}Y^{-}]$ の比は 1:2 である。

d) pH>8: EDTA と平衡にある Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオンの濃度が極度に低いので、EDTA が存在しても実質的にキレートは生成せず、溶出は起こらない。

以上のように、 K_s として単一の値 ($10^4 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15}$) を仮定するだけで、広い pH 領域にわたる溶解挙動をうまく説明できた。すなわち、飽和溶解量 c_{Fe} 及び溶解の限界 pH が同時に説明されている。したがって、提出した溶解のモデルは正当なものであり、 K_s 値はマグネタイトの溶解度積として妥当な値であるといえる。

前報における空気開放条件下の溶解実験では、 $K_s=10^{-6} \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}$ であり¹²⁾、本報の値より 10 桁も小さい値を得た。これは共存する空気が溶解を抑制するための効果として説明することができる。そして、このことは空気の存在下では溶解速度が遅いことから確かめられている。空気による溶解抑制の原因として、マグネタイト表面が酸化により変質することが考えられるが、沢ら⁹⁾は溶出した Fe イオンの水酸化物 (EDTA キレートを含む) がマグネタイト表面に析出して皮膜を形成することが溶解性低下の原因と考え、これが空気の存在により容易になるとして説明している。

5. 結 言

脱酸素条件下で EDTA 溶液中におけるマグネタイトの溶解挙動を検討し、平衡論的な解析を行った結果、次のことが明らかになった。

1) EDTA を含まない H_2SO_4 溶液中における溶解量は pH と共に減少し、pH 2 以上ではマグネタイトはほとんど溶けない。

2) EDTA を添加すると、pH 2 以上でも溶解するようになり、Fe 溶出イオン濃度は pH 2~4 では EDTA 濃度の 1.5 倍であり、pH 5~7 では EDTA 濃度に等しい。

3) pH>8 では EDTA があっても溶解は起こらない。

4) この溶解挙動は、マグネタイトの溶解平衡、溶出 Fe イオンと EDTA 及び SO_4^{2-} イオンとの錯体生成平衡を考慮することにより定量的に説明できた。

(Received September 16, 1986)

文 献

- 1) 石樽顕吉: 防食技術, **32**, 276 (1983).
- 2) 諏訪 武, 安中秀雄: 防食技術, **32**, 721 (1983).
- 3) 石樽顕吉, 大沢安隆, 内田俊介: 原子力学会誌, **25**, 337 (1983).

- 4) 森谷 淵: 原子力工業, **29**, 25 (1983).
- 5) 石樽顕吉: 原子力工業, **31**, 14 (1985).
- 6) 諏訪 武: 原子力工業, **31**, 21 (1985).
- 7) 立川圓造, 諏訪 武, 栗林伸英: 原子力学会誌, **28**, 390 (1986).
- 8) 沢 俊雄, 和泉健吉, 高橋燦吉, 伊藤久雄: 電気化学, **52**, 672 (1984).
- 9) 沢 俊雄, 和泉健吉, 高橋燦吉, 吉谷保正: 電気化学, **52**, 678 (1984).
- 10) 沢 俊雄, 吉谷保正, 澄田修正: 防食技術, **33**, 509 (1984).
- 11) 沢 俊雄, 高橋燦吉, 片岡一郎, 伊藤久雄: 防食技術, **34**, 442 (1985).
- 12) 高崎新一, 田村紘基, 永山政一: 防食技術, **34**, 222 (1985).
- 13) 日本化学会編: “化学便覧基礎編” 改訂 2 版, p. 957, p. 958, p. 973, 丸善 (1975).
- 14) 武井信典: 分析化学, **22**, 137 (1973).
- 15) A. Ringbom (田中, 杉沢): “錯形成反応”, p. 290, p. 331, p. 328, 産業図書 (1965).

(付 録)

指定した pH において、 $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[Fe^{II}Y^{2-}]$, $[Fe^{III}Y^{-}]$, $[Fe^{III}SO_4^{+}]$, $[Y']$ 及び $[SO_4^{2-}]$ の 7 個の化学種の濃度を計算する方法を示す。

まず、計算に用いる 7 個の式 (1), (2), (3), (6), (14), (15) 及び (21) をあらためて列挙すると、

$$K_s=[Fe^{2+}][Fe^{3+}]^2/[H^+]^8=10^4 \text{ mol}^{-5} \cdot \text{dm}^{15} \quad (1)$$

$$\beta_{II}=[Fe^{II}Y^{2-}]/\alpha[Fe^{2+}][Y']=10^{14.3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (2)$$

$$\beta_{III}=[Fe^{III}Y^{-}]/\alpha[Fe^{3+}][Y']=10^{25.1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (3)$$

$$\beta=[Fe^{III}SO_4^{+}]/[Fe^{3+}][SO_4^{2-}]=10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (4)$$

$$[Y]_T=[Y']+[Fe^{II}Y^{2-}]+[Fe^{III}Y^{-}] \quad (5)$$

$$2([Fe^{2+}]+[Fe^{II}Y^{2-}])=[Fe^{3+}]+[Fe^{III}Y^{-}]+[Fe^{III}SO_4^{+}] \quad (6)$$

$$3[Fe^{3+}]+2[Fe^{2+}]+[Fe^{III}SO_4^{+}][Fe^{III}Y^{-}]+[H^+]+2[Y']+\alpha[H^+]^5[Y']/K_1K_2K_3K_4K_5K_6+\alpha[H^+]^6[Y']/K_1K_2K_3K_4K_5K_6 \\ = (2+[H^+]/K_s)[SO_4^{2-}]+\alpha[H^+]^3[Y']/K_1K_2K_3 \quad (7)$$

⑤式に②式と③式を代入して整理すると、

$$[Y']=[Y]_T/(1+\alpha\beta_{II}[Fe^{2+}]+\alpha\beta_{III}[Fe^{3+}]) \quad (8)$$

いま、ある pH において、 $[Fe^{3+}]$ に任意の初期値を与え、①式より $[Fe^{2+}]$ を計算する。この $[Fe^{2+}]$ と $[Fe^{3+}]$ を用いて、⑧式より $[Y']$ を求め、②, ③, ⑥, 式より、順次、 $[Fe^{II}Y^{2-}]$, $[Fe^{III}Y^{-}]$, $[Fe^{III}SO_4^{+}]$ を算出する。つぎに、これらを⑦式に代入して $[SO_4^{2-}]$ を求める。こうして得られた $[Fe^{III}SO_4^{+}]$ と $[SO_4^{2-}]$ を④式に代入して、 $[Fe^{3+}]$ を計算する。この $[Fe^{3+}]$ と最初に与えた $[Fe^{3+}]$ との差が大きければ、両者の平均値を新たな $[Fe^{3+}]$ の初期値として計算をくり返し、両者の相対誤差が 10^{-3} 以下になったら、それを解とする。