論文

亜リン酸の二酸化硫黄による液相酸化の反応条件の影響* — 酸素—二酸化硫黄混合ガスによる亜リン酸の液相酸化(第2報)—

山下 智司¹ 近藤 隆文² 増子 昇³

Effect of Reaction Conditions on the Aqueous Oxidation of Sodium Phosphite by Mixed Gas of Oxygen and Sulfur Dioxide

— Aqueous oxidation of sodium phosphite by mixed gas of oxygen and sulfur dioxide (2nd Report) —

by Satoshi YAMASHITA^a, Takafumi KONDO^b and Noboru MASUKO^a

a. Department of Metallurgical Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino-shi 275-8588, Japan

b. Graduate Student, Chiba Institute of Technology (Present at Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd., 2200 Oka, Okabe-cho, Osato-gun, Saitama 369-0297, Japan)

In the previous report, it was explained that O₂-SO₂ mixed gas oxidized the phosphorous acid to phosphoric acid. In this report, effects of reaction conditions, such as agitation speed, partial pressure of oxygen, pH, and temperature, on the aqueous oxidation of H₃PO₃ by O₂-SO₂ mixed gas are investigated. The results were summarized as follows.

Agitation speed hardly changes over 1,000min⁻¹ on the oxidation rate of H₃PO₃. The oxidation rate of H₃PO₃ is proportional to the partial pressure of oxygen. The oxidation rate of H₃PO₃ increases with the increase of pH. With the rise in solution temperature, the oxidation rate of H₃PO₃ increases, however, the temperature dependency is low. In all conditions of reaction, the quantity of H₃PO₃ oxidized did not exceed the quantity of SO₂ oxidized. Within the range of these experimental conditions, the oxidation rate of SO₂ was not affected.

KEY WORDS : Phosphonic Acid, Aqueous Oxidation, Oxidizing Agent, Sulfur Dioxide, Oxygen, Reaction Condition

1. 緒 言

前報¹⁾において、O₂-SO₂混合気体が亜リン酸をリン酸まで酸化することを述べ、反応温度 80℃、一定の攪拌条件の下で H₃PO₃ の初期濃度と酸素ガス中の SO₂ 濃度を変化させたときの酸化反応の変化を報告した。ここではこの反応が攪拌速度、気相中の酸素分圧、pH、温度にどのように依存するかについて報告する。さらに反応に伴う pH 変化を一定に保つために加えた NaOH 量を測定し、前報の結果と併せて総合的に O₂-SO₂ 混合ガスによる亜リン酸の液相酸化の反応機構に関する考察を行った。

2. 実験方法

実験装置および分析方法²⁾は前報と同じである。所定条件に調整された亜リン酸溶液 0.5dm³ を容積 1dm³ の 5 ロフラスコに入れ、窒素雰囲気下で所定温度に加熱保持後、所定の攪拌速度で溶液を攪拌しながら所定混合比の O₂-SO₂ 混合ガスを反応容器内に吹き込んだ。実験中の pH は NaOH 溶液を pH コントローラーと電磁弁を介して滴下させて一定に保った。

実験では所定時間ごとに抜き出した溶液は液中の亜リン酸量、リン酸量、溶解 SO₂ を求めた。また、系外に排出された SO₂ 量を分析で求め、送入 SO₂ 量から溶解 SO₂ と系外に排出された SO₂ 量

の和を差し引き反応に使われた SO₂ 量(亜リン酸の酸化に消費された SO₂)を求め、反応の物質収支を調べた。また反応に伴う pH 変化を補償するために NaOH 滴下量を測定した。

3. 実験結果

基本溶液条件として H₃PO₃ 濃度は 0.1mol/dm³、液温は 80℃とし、pH 値は無電解めっき廃液の pH である 4.5³⁾ に保つ。

攪拌速度が亜リン酸の酸化に及ぼす影響を Fig.1 に示した。攪拌速度は 750min⁻¹、900min⁻¹、1,000min⁻¹、1,200min⁻¹ と変化させた。得られた結果を縦軸の左軸に H₃PO₃ の酸化率で、また右軸には酸化率に対応した H₃PO₃ 酸化量を表記した。攪拌速度が大きくなると

Fig.1 Effect of agitation speed on oxidation of H₃PO₃ at the H₃PO₃ concentration of 0.1 mol/dm³.

* 2001 年 7 月 13 日受付 11 月 19 日受理 資源・素材学会平成 12 年度春季大会において一部発表(2000 年 3 月 28 日)

1. 普通会員 千葉工業大学助教授 金属工学科

2. 学生会員 千葉工業大学大学院生 金属工学専攻(現 新神戸電機(株))

3. 普通会員 千葉工業大学教授 金属工学科

[著者連絡先] FAX 047-478-0329 (千葉工大・金属)

キーワード: 亜リン酸, 液相酸化, 酸化剤, 亜硫酸ガス, 酸素ガス, 反応条件

Fig. 2 Relationships between the quantities oxidized H_3PO_3 and oxidized SO_2 , and the time at the H_3PO_3 concentration of 0.1 mol/dm^3 .

Fig. 3 Effect of agitation speed on the oxidation rate of H_3PO_3 and SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1 mol/dm^3 .

なるに伴い $1,000 \text{ min}^{-1}$ までは、亜リン酸の酸化は撹拌速度の大きさとともに増加するが、それ以上の $1,200 \text{ min}^{-1}$ としてもあまり変わらない。酸化量を 180min で比べると 750 min^{-1} では 0.035 mol (約 75%) が、 900 min^{-1} では 0.04 mol (約 80%)、 $1,000 \text{ min}^{-1}$ および $1,200 \text{ min}^{-1}$ では 0.045 mol (約 90%) が酸化された。

この条件下での SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量を Fig. 2 に示した。実線が SO_2 酸化量、破線が H_3PO_3 酸化量を示す。図中の 1 点鎖線は全 H_3PO_3 量 0.05 mol を示す線である。すなわちここが液中の亜リン酸が全量リン酸に酸化されたことを示す。 SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量がほぼ同じである時間は撹拌速度が大きくなるほど長くなる。 $1,000 \text{ min}^{-1}$ および $1,200 \text{ min}^{-1}$ においては 60min までである。それ以降は SO_2 酸化量が H_3PO_3 酸化量より大きくなる。

この時間と H_3PO_3 酸化曲線から初期段階 60min までの初期酸化速度 k (mol/h) を求め、撹拌速度との関係を Fig. 3 に示した。撹拌速度が大きくなるに伴い、溶液中の亜リン酸の酸化速度が大きくなる。しかし、 $1,000 \text{ min}^{-1}$ 以上 $1,200 \text{ min}^{-1}$ の撹拌速度で行っても、ほとんど酸化速度が変わらない。以後の実験の撹拌速度は $1,000 \text{ min}^{-1}$ 一定で行うことにした。

次に亜リン酸の酸化に及ぼす気相中の酸素分圧の影響について調べた。酸素分圧は $P_{\text{O}_2} 20 \text{ kPa}$ (空気 $1 \text{ dm}^3/\text{min}$)、 $P_{\text{O}_2} 51 \text{ kPa}$ ($\text{O}_2 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ と $\text{N}_2 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ の混合)、 $P_{\text{O}_2} 101 \text{ kPa}$ ($\text{O}_2 1 \text{ dm}^3/\text{min}$) とし、 SO_2 ガスはそれぞれのガスに体積比で 1% となる $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ を混合させ吹き込んで実験を行った。使用した各種ガスはボンベ入りガスを乾燥・精製せずにそのまま反応系に吹き込み使用した。

得られた結果を SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量の関係でプロットし

Fig. 4 Effect of the partial pressure of oxygen on the quantities oxidized H_3PO_3 and oxidized SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1 mol/dm^3 .

Fig. 5 Effect of the partial pressure of oxygen on the oxidation rate of H_3PO_3 and SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1 mol/dm^3 .

Fig. 4 に示した。気相中の酸素分圧が大きくなるに伴い、亜リン酸の酸化は進行する。240min で比較した場合、 20 kPa では約 60%、 51 kPa では約 80%、 101 kPa ではほとんどがリン酸に酸化された。

このときの H_3PO_3 酸化量と SO_2 酸化量を比較した場合、酸素分圧が大きくなるほど両者の酸化量がほぼ同じである時間は長くなるが、 H_3PO_3 酸化量は液中の H_3PO_3 量が少なくなるので、低下する。このため H_3PO_3 酸化量に比べて SO_2 酸化量が大きくなる。両者が同じである時間は $P_{\text{O}_2} 20 \text{ kPa}$ では 60min、 $P_{\text{O}_2} 51 \text{ kPa}$ では 30min であった。

Fig. 4 の初期段階 60min までの直線の勾配から亜リン酸と SO_2 の初期酸化速度 k (mol/h) を求め、酸素分圧との関係で Fig. 5 に示した。亜リン酸のリン酸への酸化は酸素分圧にほぼ比例して進行しており、 H_3PO_3 の酸化反応は酸素分圧に大きく依存することがわかった。一方 SO_2 の酸化速度は酸素分圧を大きくしてもほとんど変わらず、この実験条件範囲内では酸素分圧に影響されない。

次に、亜リン酸の酸化に及ぼす溶液 pH の影響について調べた。溶液の pH を 1.0、2.0、3.0、4.5 と変化させた。この条件下での SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量をプロットした結果を Fig. 6 に示した。pH 値が大きくなるに伴い亜リン酸の酸化は少し大きくなる傾向にある。亜リン酸の酸化量と SO_2 酸化量が同じである時間は pH=4.5 において 60min まで、pH=1.0、2.0、3.0 では 30min までであり、それ以降 H_3PO_3 酸化量は SO_2 酸化量に比べ小さくなる。

Fig. 6 からのそれぞれ初期酸化速度 k (mol/h) を求め、pH との関係で Fig. 7 に示した。溶液の pH の上昇に伴い、亜リン酸の酸化速度は大きくなる。これは $\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_2\text{PO}_3^-$ の pK がほぼ 2 であり、

Fig.6 Effect of the pH value on the quantities oxidized H_3PO_3 and oxidized SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1mol/dm^3 .

Fig.9 Effect of the solution temperature on the oxidation rate of H_3PO_3 and SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1mol/dm^3 .

Fig.7 Effect of the pH value on the oxidation rate of H_3PO_3 and SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1mol/dm^3 .

Fig.10 Relationship between the mole ratio of quantities oxidized SO_2 and the quantities consumed NaOH for the pH adjustment and time.

Fig.8 Effect of the solution temperature on the quantities oxidized H_3PO_3 and oxidized SO_2 at the H_3PO_3 concentration of 0.1mol/dm^3 .

pH とともにプロトン配位が変化することと関係するものと思われる。pH の大きい方が亜リン酸の酸化には有利といえる。一方、 SO_2 の酸化速度にはこの範囲内では pH の影響は見られない。

次に、液温の亜リン酸の酸化に及ぼす影響について調べた。液温は 60°C 、 70°C 、 80°C とした。この条件下での SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量を比較したものが Fig.8 である。

いずれの温度においても時間の経過とともに亜リン酸の酸化は進行し、液温が上がるにつれて亜リン酸の酸化速度は大きくなることわかる。どの条件においてもほぼ 60min までは直線的に

H_3PO_3 の酸化は進行しているが、それ以降になると時間経過とともに低下する。 H_3PO_3 の酸化量は反応時間 180min で比較すると 60°C で 0.027mol (約 55%)、 70°C で 0.032mol (約 65%)、 80°C で 0.045mol (約 90%) である。

また、 SO_2 酸化量と H_3PO_3 酸化量が同じである時間は 70°C 、 80°C においては 60min まで、 60°C では 30min までであり、それ以降は SO_2 酸化量が H_3PO_3 酸化量より多くなる。

Fig.8 から初期段階 60min までの初期酸化速度 k を求め、液温との関係で Fig.9 に示した。液温を上げると亜リン酸の酸化速度は大きくなり、これらの関係は比例関係となる。一方、 SO_2 の酸化速度には温度はほとんど影響しない。この Fig.9 における初期反応速度の温度変化の勾配から H_3PO_3 酸化の見掛けの活性化エネルギーを求めると約 10kJ/mol であった。この温度依存は一般的に水溶液中の拡散に支配される場合に相当し、大きな温度依存性ではない。

次に、溶液 pH の調整液に使用した NaOH の役割について以下の検討を行った。

まず、前報の結果も含めて反応条件との結果で整理すると、酸素単独、窒素に SO_2 を搬送させたガスおよび窒素単独吹き込みでは、 H_3PO_3 の酸化はほとんど進行せず、また pH 調整溶液の NaOH は実験開始時から全く消費されなかった。それに対して、酸素に SO_2 を混合したガスを吹き込んだ場合は、時間経過とともに H_3PO_3 の酸化は進行し、それに対応して NaOH も滴下されていくのでその消費量が大きくなる。

ここでは基本条件 O_2 - SO_2 1%混合ガスについて Fig.10 に NaOH

消費量とSO₂酸化量の関係(モル比)を示した。実験開始から終了まで約1.3~1.7を示し、1以下または2以上にはならないことがわかる。この関係はO₂-SO₂混合ガスを吹き込んだすべての実験において同様であった。

ガス中のSO₂濃度が大きくなるとともにSO₂酸化量はほぼ比例して大きくなり、またNaOH消費量も同様であった。O₂にSO₂を混合したすべての条件下においても未反応として系外に排出したSO₂量はなく、また水溶液中に残留しているSO₂量は極微量であった。したがって送入したSO₂のほとんどが酸化される結果となった。また、すべての実験条件において、前報と同じくH₃PO₃酸化量がSO₂酸化量を超えることはなかった。

これらの結果を踏まえて、以下の考察を行った。

4. 考 察

前報ではSO₂、H₃PO₃の酸化反応を次の4つの電気化学的単極反応の組合せで説明した。

酸素の還元：

亜リン酸の酸化：

二酸化硫黄の酸化：

前報で述べた仮説は、①均一相内で式(1)の反応は式(4)との組合せで進行するが、式(3)との組合せでは進行しない、②式(2)と式(3)の組合せ、また式(2)と式(4)の組合せはいずれも進行する、の2項目からなる。

この仮説の要点は、水溶液に溶解した分子状酸素の酸化力が有効に作用するためにはO₂を分解する式(1)で表される第1段の反応が必要であると考えている点にある。第1段の反応では酸素はH₂Oまで還元されずに、まだ酸化力を残している中間産物を生じ、その中間産物が亜リン酸の酸化を進行させる。

このような中間産物としては、H₂O₂が現在知られている化合物の中でこの条件に合うという理由で式(1)にH₂O₂を取り上げた。この実験では、H₂O₂の存在を確認できてはいないが、酸化力を残している中間産物を代表する化学種という意味でH₂O₂と書くことが許されるものと考えている。

実験的に明らかにした反応の化学量論は、このような単位反応を組合せて次のような形で述べるができる。

まずSO₂の酸化によって分子状酸素が中間産物であるH₂O₂を生じる。

このH₂O₂はH₃PO₃およびSO₂を酸化する

これらは先にTiwariら⁴⁾が提案した説を支持するものである。

著者ら⁵⁾は先にSO₂が分子状酸素を活性化するという形でこれらの現象を説明したが、今回の化学量論的な結果として、より具

体的な形で理解が可能となった。

酸化過程で反応溶液のpHを一定に保つために消費したNaOH量の測定の結果をFig.10に示したが、これは次のような意図で行った。反応系に吹き込まれたSO₂がSO₄²⁻に酸化される過程で、結果として、式(5)、(7)からSO₂1molに対して2molのH⁺イオンを生じ、pHを一定に保つには2molのNaOHを必要とすることになる。

次に式(5)で生成するH₂O₂が式(6)で消費される場合のプロトンの収支を考える。Proubaxのリン水系電位-pH図⁶⁾から判断するとpH4.5の領域において亜リン酸はH₂PO₃⁻、リン酸はH₂PO₄⁻という化学種が安定であり、このことを考慮に入れると式(6)は次のように書くことができる。

すなわち、この反応ではプロトン生成はないので、NaOHの消費量には関係がない。このことはFig.10のNaOH消費量が2であると説明つけやすいが、実験結果では1.3~1.7であり、説明がつかない。このことの説明としては、SO₂酸化生成物の一部が6価のSO₄²⁻まで到達せずに、S₂O₆²⁻のような低原子価化合物のレベルに止まった可能性が考えられる。今回の研究ではこの点の解明はできていない。

5. 結 言

前報に引き続き、亜リン酸を含む酸性溶液中にO₂とSO₂の混合ガスを吹き込み亜リン酸のリン酸への酸化挙動を調べた。反応条件として攪拌速度、酸素分圧、pH、溶液温度などを取り上げ、それらが亜リン酸および亜硫酸の初期酸化速度に与える影響を調べ、酸化反応機構について検討した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) 攪拌速度が大きくなるにつれ、亜リン酸の初期酸化速度は大きくなるが、1,000min⁻¹以上ではほとんど変わらない。

(2) 酸素分圧を変化させて行った場合、亜リン酸の初期酸化速度は酸素分圧に比例する。

(3) 溶液のpHを上げると亜リン酸の初期酸化速度は大きくなる。

(4) 液温の上昇に比例して亜リン酸の初期酸化速度は大きくなるが、酸化速度の温度依存性は大きくはない。

(5) すべての反応条件においてH₃PO₃酸化量はSO₂酸化量を超えることはなかった。また、本実験範囲内ではいずれの反応のパラメータもSO₂の酸化速度には影響を示さなかった。

おわりに、本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究(B2))課題番号12450305で行われたことを記して謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 山下智司・近藤隆文・増子 昇: 資源と素材, Vol.118, p.54-58, (2002)
- 2) 上野景平: キレート滴定法, p.203-207, (1989), 南江堂(東京)
- 3) 神戸徳蔵: 無電解めっきの応用, p.155, (1984), 横書店(東京)
- 4) Tiwari, B.L., Kolbe, J. and Hayden, Jr.W.: Oxidation of ferrous sulfate in acidic solution by a mixture of sulfur dioxide and oxygen, Metallurgical Transaction 10B, p.607-612 (1979)
- 5) Yamashita, S., Hata, K. and Goto, S.: Zinc & Lead '95(Sendai), p.492-501, (1995)
- 6) Pourbaix, M.: Atlas Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Nace Cebelcor, p.504-511, (1966)