含鉄酸性坑廃水における常温下での マグネタイト生成に関する定量的評価* — 含鉄坑廃水処理における常温フェライト法の適用 (第1報) —

所 千 晴¹ 高 尾 大² 佐々木 弘³

Quantitative Evaluation of Ferrite Formation at Ambient Temperature in Acid Mine Drainage Containing Iron — An Application of Ferrite Formation at Ambient Temperature to the Treatment of Acid Mine Drainage Containing Iron (Part 1) —

by Chiharu TOKORO^{a*}, Dai TAKAO^b and Hiroshi SASAKI^a

- a. School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo,
169-8555 (*Corresponding author: E-mail tokoro@aoni.waseda.jp)
b. Tsukishima Kikai Co., Ltd.

The removal of iron and various heavy-metal ions in waste water into stable ferrite-type precipitates at ambient temperature is a promising alternative to clean up large volumes of polluted effluents. In this study, quantitative evaluation of ferrite formation method from aqueous solutions containing iron and sulfate at ambient temperature was considered, toward future application of this method to the treatment of acid mine drainage containing iron. In order to evaluate suitable conditions of Fe_3O_4 formation quantitatively, these formation process was considered to be divided into two processes, i.e. oxidation process and aging process.

The reaction rate in the oxidation process was examined by aerial oxidation reaction test. The results showed that the oxidation rate of ferrous iron was determined by the mass transfer of oxygen from atmosphere to solution, so the yield of Fe_3O_4 in precipitation could be evaluated quantitatively by the total oxygen consumption which could be estimated from the oxygen transfer coefficient and the oxidation time.

The reaction rate in the aging process was also examined by solid-solid reaction test in which $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and FeOOH reacted directly in reduction atmosphere and at a fixed pH. At the initial stage of the reaction, the concentration change of FeOOH followed the first-order reaction concerning with FeOOH concentration. Surface complexation model which $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbed to $\text{Fe}(\text{III})$ oxide could describe this phenomenon qualitatively.

Relation between quantitative indexes which investigated in this study and several reaction conditions such as pH, Fe concentration and stirring intensity agrees with the results of Fe_3O_4 forming reaction from aqueous solutions at 25 °C which have been investigated by us or other researchers. These quantitative indexes are useful to understand suitable conditions or mechanisms of ferrite formation.

KEY WORDS: Magnetite Formation, Acid Mine Drainage, Aerial Oxidation, Solid-Solid Reaction

1. 緒 言

我が国における休廃止鉱山からの酸性坑廃水は、主成分を第一鉄 ($\text{Fe}(\text{II})$) とする硫酸酸性である場合が多い。通常の処理法では、 $\text{Fe}(\text{II})$ を第二鉄 ($\text{Fe}(\text{III})$) に酸化させた後、中和処理によって水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) の沈殿を生成し、共存する重金属イオンを共沈させ、固液分離を行なう方法が一般的である。しかし、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は親水性が強く脱水性に限界があるため、沈降速度が遅く固液分離が困難であるほか、殿物容積が大きいという問題がある。また、一般に $\text{Fe}(\text{II})$ の酸化速度は遅く、処理時間に大きく影響している。近年では、炭酸カルシウム二段中和法¹⁾や殿物繰

り返し法²⁾、バクテリア酸化法³⁾の導入により、処理効率や殿物特性は著しく改善されているが、坑廃水処理が半永久的に必要な背景を考えると、更なる処理の効率化および堆積場の延命策が必要である状況に変わりはない。

我々は予ねてより、 $\text{Fe}(\text{II})$ の酸化工程を省略し、中和処理殿物として $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に代わるマグネタイト (Fe_3O_4) 沈殿を常温で生成する処理法 (以下、常温フェライト法と呼ぶ) を提案し、検討を行ってきた⁴⁻⁸⁾。 Fe_3O_4 は、スピネル型構造を有するフェライト (MFe_2O_4 , M は 2 価の金属イオン) の一種である。重金属含有廃水に $\text{Fe}(\text{II})$ 塩を加え、中和により水酸化第一鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) 沈殿を生成させた後、高温下 (65°C 以上) で湿式酸化させることによりフェライトを生成する方法は、「フェライト法」として廃水処理に適用されてきたが⁹⁾、本研究の特長の 1 つは、フェライト法と異なり常温で Fe_3O_4 を生成する点にある。これまでの研究により、pH, $\text{Fe}(\text{II})$ 塩添加量、攪拌またはエアレーション速度を適切に調整することで常温下での Fe_3O_4 生成が可能であることが確認された⁴⁻⁸⁾。常温下での Fe_3O_4 の生成条件に関しては、J.Wang ら¹⁰⁾

*2005 年 9 月 12 日受付 2006 年 2 月 12 日受理 資源・素材学会平成 13 年春季大会にて一部発表

1. 普通会员 博・工 早稲田大学助手 理工学部環境資源工学科

2. 月島機械株式会社

3. 普通会员 工博 早稲田大学教授 理工学部環境資源工学科

【著者連絡先】FAX: 03-5286-3491(早大・環境資源)

E-mail: tokoro@aoni.waseda.jp(早大・所)

キーワード: マグネタイト生成, 酸性坑廃水, 空気酸化, 固相反応

Fig.1 Schematic experimental apparatus of Fe(II) oxidation reactor.

もほぼ同様の傾向を報告している。また、殿物繰返し法と組み合わせることにより、 Fe_3O_4 生成が促進されることも確認している⁴⁻⁸⁾。近年では、同処理法を旧幌別硫黄鉱山廃水に適用した結果を吉田ら¹¹⁾が報告している。しかし、常温下での硫酸第一鉄水溶液からの Fe_3O_4 生成条件については、まだ不明な点が多い。

本報の目的は、常温下での Fe_3O_4 生成条件を整理し、反応工学的な観点から定量的な考察を行うことである。これまでの研究より、 Fe_3O_4 生成機構は、① Fe(II) の酸化、② Fe(III) 酸化物表面への Fe(II) の吸着、および③ Fe_3O_4 への結晶化、の3段階に分けることができ、酸化速度と結晶化速度の大小が、 Fe_3O_4 を生成するか否かを決定すると考えられている^{12,13)}。すなわち、②から③の段階に至る Fe(II) と Fe(III) が混合した中間生成物をグリーンラストまたはグリーンコンプレックスと称しているが¹⁴⁾、これらの中間生成物が緩慢酸化を受けた場合には Fe_3O_4 が生成し、急速酸化を受けた場合にはゲータイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) やレピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$) 等の含水酸化鉄を生成すると考えられている。したがって本報では、 Fe_3O_4 生成工程を中和による酸化工程と熟成工程とに分け、それぞれの反応速度を考察する。

また、常温フェライト法に対するこれまでの評価法は、殿物の見かけ上の容積測定や X 線回折法 (以下、XRD) 等による定性的な手法によるものが多く、実際の現場への適用に当たっては、より定量的な評価法の確立が望まれる。本報では、 Fe_3O_4 生成工程における pH および溶存酸素 (以下 DO) 濃度の経時変化を測定し、反応に要した総酸素消費量の推測による定量的な評価を試みる。

2. 実験試料および方法

2・1 酸化反応試験

Fig.1 に酸化反応試験で用いた反応槽を示す。攪拌には速度制御可能な攪拌装置を用いた。反応槽は恒温槽により 25°C に保った。反応の進行に伴う pH、DO および酸化還元電位 (以下 ORP) の経時変化を、それぞれ pH 電極、DO メータおよび ORP 電極で計測した。ORP 電極は 3.33mol/L の KCl を内部溶液とした Ag/AgCl 電極である。

所定の容量の蒸留水を反応槽に注入し、圧力調整装置 (OMEGA 製、WR-11) を用い 0.5L/min の流量に調節した N_2 ガスを吹き込むことによって、溶存酸素を脱気した。DO 値が飽和値の 2% 以下に達した時点で所定の量の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を溶解し、1N の NaOH にて所定の pH に調整後、試験を開始した。試験中は、自動滴定装置 (京都電子、APB-410、AT-400) を用いて 1N の NaOH を連続的に滴下し、pH を一定に保った。

Fig.2 (A) Schematic experimental apparatus of removal reactor of dissolved oxygen from FeOOH suspension. (B) Schematic experimental apparatus of solid-solid reactor between $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and FeOOH.

本研究における大部分の実験では、底辺直径 106mm、高さ 113mm の円筒状の反応槽を用いた。以下の実験では特に断らない限り、この形状の反応槽を用いたものとする。

2・2 固相反応試験

Fig.2 に固相反応試験で用いた反応槽を示す。Fig.2A は FeOOH を作成するための FeOOH 脱気槽である。A 方向から N_2 ガスを吹き込むことによって溶存酸素を脱気し、所定の量の硫酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を蒸留水に溶解し、6N の NaOH により pH8 に調整して FeOOH を作成した。生成した FeOOH 懸濁液は B 方向より注射器で採取した。得られた FeOOH 懸濁液濃度は 442mmol/L であった。生成した沈殿の XRD 分析では結晶系が同定されなかったため、非晶質であると考えられる。

Fig.2B は固相反応に用いた反応槽である。蓋によって外気の混入を遮断し、 N_2 ガスを木下式ガラスボールフィルタ No.4 (粒径 20mm、フィルタ粒子径 5 ~ 10 μm) を介し流量 0.4L/min で吹き込むことによって、試験中に亘って還元雰囲気を保つ以外の仕様は、Fig.1 に示した酸化反応試験用の反応槽とほぼ同様である。

1L の蒸留水を反応槽に注入し、 N_2 ガスを 0.5L/min で吹き込んだ後、DO 値が 0mg/L を示した時点で所定の量の硫酸第一鉄を溶解し、1N の NaOH にて所定の pH に調整することによって $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を作成した。また、同時に Fig.2A の脱気槽にて脱気済みの FeOOH 懸濁液を所定量採取し、反応槽へ注入した。FeOOH 懸濁液を注入した時点を反応開始時とし、自動滴定装置を用いて 1N の NaOH を連続的に滴下し、pH を一定に保った。

Fig.3 Variation in pH, DO and NaOH consumption with reaction time during Fe(II) aerial oxidation test: T-Fe=5mmol/L, pH10, rotation speed=300rpm.

2・3 分析手法

2・3・1 沈殿分析 生成沈殿を固液分離し、室温にて24h乾燥させたものを分析試料とし、X線回折分析装置 (Rigaku, Geigerflex RAD-IR, 以下 XRD) にて結晶種の同定を行った。X線源にはCu管球を使用し、CuK α モノクロメータを使用した。

また、走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-5400, 以下 SEM) を用いて沈殿の直接観察を行った。

2・3・2 固相反応試験における未反応 FeOOH 濃度の測定

固相反応試験における未反応 FeOOH 濃度の定量には、Fe(OH)₂ が酸性溶液中で選択的に溶解する性質を用いた¹⁵⁾。分析手法は、反応溶液から2.5mL採取し、pH2.5(5mmol/LのHCl)溶液20mL中でFe(OH)₂を溶解除去し、プラズマ発光測定装置 (セイコーインスツルメンツ, SPS-4000) にて濃度を測定した。この方法により、Fe(OH)₂は100%、FeOOHおよびFe₃O₄は0.2%以下と定量され、十分な選択性が得られた。

3. 実験結果および考察

3・1 酸化工程における検討

3・1・1 総括酸素移動容量係数による評価 Fig.3は、Fe濃度5mmol/L, pH10, 攪拌速度300rpmでの酸化反応試験におけるNaOH消費量、DO濃度およびORPの経時変化を示したものである。以下の酸化反応試験では、特に断らない限り、Fig.1に示した仕様の反応槽を用いたものとする。この系では、反応溶液は実験開始直後より黒色を呈し、生成沈殿のXRD分析ではFe₃O₄の生成が確認された。Fig.3より、酸化反応は次の3つの領域に区分することができる。Zone Iでは、酸化反応で生じたFe(III)の加水分解によりNaOHが消費されているが、DO値が0の一定値を示していることから、Fe(II)の酸化反応に対してDOは常に枯渇状態であり、酸化反応はDOの移動によって律速されていると考えられる。近藤ら¹⁶⁾も、Fe(II)の空気酸化において、アルカリ領域では酸化速度が十分に速いため、pH8以上では酸素の溶解効率が反応を律速していることを報告している。Zone IIは、Fe(II)の濃度減少と共にDOの移動が優勢となり、DO濃度が上昇し始める遷移領域である。Zone IIIでは、NaOH消費量が一定値を示していることからFe(II)の酸化は終了し、DOの移動現象のみによってDO濃度が上昇していると考えられる。

一般に、任意の時間 t [min]におけるDO濃度 c [mg/L]は以下の式で表される。

Fig.4 Effect of stirring rotation speed on the oxygen transfer coefficient: T-Fe=5mmol/L.

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_s - c) - r \quad (1)$$

ただし、 c_s [mg/L]は飽和DO濃度であり、25℃では8.11mg/Lである。また、 k_1 [min⁻¹]は総括酸素移動容量係数、 r [mg/L/min]は酸化反応による酸素消費速度である。Zone Iでは、 $dc/dt=0$ および $c=0$ より、

$$r = k_1 c_s \quad (2)$$

が成り立つ。Zone IにおけるFe(II)の酸化反応はDOの移動により律速されているため、上述の r はFe(II)の酸化速度に等しい。式(2)は、常温フェライト法におけるFe(II)の酸化速度は k_1 の値により評価できることを示している。すなわち、 k_1 によりFe(II)の酸化速度を定量的に評価することが可能である。一方Zone IIIでは、 $r=0$ より式(2)を積分して、

$$\ln(c_s - c) = -k_1 t + \text{Const.} \quad (3)$$

が成り立つ。したがって、Zone IIIにおける $\ln(c_s - c)$ 値の経時変化より k_1 を算出することができる。

k_1 値は、反応槽の形状や攪拌速度および空気混入速度といった物理的な条件を反映する値である。Fig.4は、Fe濃度5mmol/L, pH8および10での酸化反応試験における式(3)より算出した k_1 値と攪拌速度との関係を示したものである。図中の(a)および(b)は実験に用いた円筒状反応槽の大きさの違いを示しており、(a)は底辺直径85.0mm, 高さ88.2mm, (b)は底辺直径106mm, 高さ113mmである。Fig.4より、攪拌速度の増加に伴い k_1 値は増加し、その傾向は反応槽の大きさの違いにより異なるが、pHにはほとんど依存しないことが確認できる。

3・1・2 Fe₃O₄収率による評価 前項において、Fe(II)の酸化速度は総括酸素移動容量係数 k_1 によって定量的に評価可能であることを示した。しかし、実際にFe₃O₄が生成するか否かは、酸化速度と沈殿あるいは結晶化速度の大小によって決定されるため、酸化速度は1つの目安となるものの、それだけでは評価は不十分である。沈殿あるいは結晶化速度の評価に関しては後述の3・2項における固相反応試験によって考察を行うが、ここでは、酸化反応試験における酸素消費量よりFe₃O₄収率を求め、定量的な評価指標とする方法を提案する。本研究で生成する固相はFe(OH)₂およびFe₃O₄, FeOOHの混合系であり、分析のための前処理における酸化還元条件によって互いに变化する可能性がある

Fig.5 Relation between the oxygen transfer coefficient and the oxidation complete time for different experimental apparatuses: T-Fe=5mmol/L, pH10.

Fig.6 Effect of oxygen transfer coefficient on the yield of Fe₃O₄; pH10.7, rotation speed=200 ~ 550rpm.

など、個別の定量分析は困難であることから、以下の方法は、特に実用面において有用であると考えられる。

前述の Zone I では、酸素消費速度 r は式 (2) で示され、反応時間に依存しない。従って、Zone I における酸素消費量 q_I は、Zone I の終了時間を T_I [min] とすると、次式で表される。

$$q_I = \int_0^{T_I} r dt = k_1 c_s T_I \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方 Zone II では、 r は式 (1) に従うため、Zone II における酸素消費量 q_{II} は、Zone II の終了時間を T [min] とすると、次式で表される。

$$q_{II} = \int_{T_I}^T \left(k_1 (c_s - c) - \frac{dc}{dt} \right) dt = k_1 c_s (T - T_I) - \int_{T_I}^T \left(k_1 c - \frac{dc}{dt} \right) dt \quad \dots\dots\dots (5)$$

したがって、全反応領域における総酸素消費量 q は次式となる。

$$q = q_I + q_{II} = k_1 c_s T - \int_{T_I}^T \left(k_1 c - \frac{dc}{dt} \right) dt \quad \dots\dots\dots (6)$$

式 (6) を用いて、前述の Fig.3 における酸素消費量を計算すると、 $k_1 = 0.048$ [min⁻¹], $c_s = 8.11$ [mg/L], $T_I = 49$ [min], $T = 55.5$ [min] より、

Table 1 Reactor design in Fe(II) oxidation test of Fig.5.

Name	Solution Volume [L]	Size	Rotation Speed [rpm]
CY-1	1	Cylindrical reactor (diameter 106mm)	500
CY-2	2	Cylindrical reactor (diameter 115mm)	250
CY-3	2	Cylindrical reactor (diameter 115mm)	550
CY-4	0.5	Cylindrical reactor (diameter 88.0mm)	250
RE-1	3	Rectangular reactor (151 × 152mm)	9000

$$k_1 c_s T = 21.6 \quad [\text{mg/L}]$$

$$\int_{T_I}^T \left(k_1 c - \frac{dc}{dt} \right) dt = 1.1 \quad [\text{mg/L}] \quad \dots\dots\dots (7)$$

と見積もることができる。本研究では、より簡便な指標を導入するため、式 (6) を次式により近似する。

$$q \approx k_1 c_s T \quad \dots\dots\dots (8)$$

Fig.5 は、反応槽の形状および攪拌速度を種々に変化させ、Fe 濃度 5mmol/L, pH10 での酸化反応試験において算出した k_1 値と酸化終了時間 T との関係を示したものである。反応槽の形状および攪拌速度を Table 1 に示す。Table 1 における装置 CY-1 は、Fig.1 に示した実験装置である。これらの系では、反応溶液は実験開始直後より黒色を呈し、生成沈殿の XRD 分析では Fe₃O₄ の生成が確認された。Fig.5 では k_1 と T は反比例しており、式 (8) の妥当性を確認することができる。

Fe(II) の初期濃度を m [mol/L] とすると、100% Fe(III) へ酸化するのに必要な酸素消費量 q_t [mg/L] は、

より、

$$q_t = \frac{m}{4} \cdot M \cdot 10^3 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 M は酸素の分子量 32 である。Fe(II) が 100% 酸化された場合には、FeOOH が生成すると考えられる。一方、Fe₃O₄ が生成するのに必要な酸素消費量は、化学量論的には FeOOH 生成の 2/3 である。したがって、Fe(II) の酸化により生成する沈殿が FeOOH と Fe₃O₄ の 2 種類であると仮定すると、最終生成沈殿中の Fe₃O₄ 収率 Y [-] は、次式で定義することができる。

$$Y = 3 \left(1 - \frac{q}{q_t} \right) \quad \dots\dots\dots (11)$$

式 (11) は、 $q = q_t$ 、すなわち FeOOH が 100% 生成すると考えられる場合には $Y = 0$ となり、 $q = 2/3 \cdot q_t$ 、すなわち化学量論的には Fe₃O₄ が 100% 生成すると考えられる場合には $Y = 1$ となる。

なお、 Y の算出をより簡便にするために式 (8) で行なった近似は、実際の値よりも q を大きく、 Y を小さく見積もることになり、結果として Fe₃O₄ 収率を実際よりも小さく評価することになる。

Fig.6 は、Fe 濃度 3 または 5mmol/L, pH10.7 での酸化反応試験より算出した総酸素消費係数 k_1 値と Fe₃O₄ 収率 Y との関係を示したものである。多くの研究者が、攪拌速度またはエアレー

Fig.7 Effect of pH on the yield of Fe₃O₄:
T-Fe=5mmol/L, rotation speed=500rpm.

Fig.8 Effect of ORP on the yield of Fe₃O₄:
T-Fe=5mmol/L, rotation speed=500rpm.

シオン速度が過剰に大きい場合には Fe₃O₄ ではなく FeOOH が生成しやすいことを報告しているが^{5-8,17)}, Fig.6 においても k_1 が小さいほど Y が大きくなっており, その傾向を良好に示している。Fe 濃度 3mmol/L の場合に得られた生成沈殿の SEM 像を観察したところ, 総括酸素移動容量係数が小さい範囲では球状の Fe₃O₄ が確認されたが, 中間の範囲では針状の, 大きい範囲では非晶質状の FeOOH が確認され, 上述の収率 Y と矛盾しない結果が得られた。また, Fig.6 では Fe 濃度 3mmol/L に比べて 5mmol/L の場合の方が, Fe₃O₄ が生成しやすい傾向を示しているが, これも過去の研究者が報告している傾向と同様である。

Fig.7 は, Fe 濃度 5mmol/L, 攪拌速度 500rpm における酸化反応試験より算出した収率 Y と pH の関係を示したものである。Fig.7 より, Fe₃O₄ は pH8 よりアルカリ側の範囲で生成し, pH9.5 付近で最も生成しやすいことが確認できる。これらの系では, pH9 以上で黒色の沈殿が得られ, 生成沈殿の XRD 分析では Fe₃O₄ の生成が確認された。収率 Y の pH 依存性は, Fe₃O₄ の沈殿あるいは結晶化速度に関係すると思われるが, 詳細は次項の固相反応試験によって考察する。

以上より, 本報において導入した Fe₃O₄ 収率 Y は, 過去の実験結果と矛盾することなく Fe₃O₄ 生成を定量的に評価していると言える。

3・1・3 ORP による評価 Perez and Umetsu¹⁸⁾ は, ORP が Fe₃O₄ 生成の指標の 1 つと成り得ることを報告している。我々も過去の検討より, ORP が -200mV 以上では FeOOH が生成し, それ以下では ORP が小さくなるほど沈殿中の Fe₃O₄ の割合が増加することを確認している。しかし一方で, Perez and Umetsu は, 主に FeOOH が生成する攪拌速度が大きい範囲でも ORP が小さい値を示すことがあり, Fe₃O₄ 生成と ORP が一意的な関係ではないことを報告している。

常温フェライト法における ORP 値 $E[V]$ は, 次式に示すように, 溶液中の Fe(II) と Fe(III) の濃度比を反映していると考えられる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (12)$$

ただし, $E_0[V]$ は Fe(III)/Fe(II) の標準酸化還元電位, R は気体定数, $T[K]$ は絶対温度, F はファラデー定数であり, 式(12)中の $[\]$ は濃度を示す。常温フェライト法では必ずしも反応が平衡に達しているとは限らないため, 式(12)のみによって ORP 値が Fe₃O₄ 生成の指標と成り得るかどうかを判断することはできないが, 目安

には成り得る。

Fig.8 は, Fe 濃度 5mmol/L, pH8 または 10, 攪拌速度 500rpm での酸化反応試験より算出した収率 Y と ORP との関係を示したものである。Fig.3 に示したように, 酸化反応試験における ORP は, Zone I では比較的小さい値で安定しているが, Zone II および Zone III では急激に上昇する。Fig.8 に示した ORP は, Zone I における安定化 ORP を示している。Fig.8 より, ORP が小さい場合には良好に Fe₃O₄ が生成していることが確認できる。しかし, ORP が比較的大きい範囲では, pH8 の場合には収率が小さいものの, pH10 の場合には収率 0.95 以上を示している。

以上より, Fe₃O₄ 生成と ORP 値とは必ずしも一意的な関係ではないが, 少なくとも ORP 値が小さい場合には, Fe₃O₄ 生成が期待できることがわかる。

3・2 熟成工程における検討

3・2・1 固相反応速度式 Lee ら^{19,20)} は Fe(OH)₂ と FeOOH を溶液中に混合することによって, 固相反応により Fe₃O₄ が生成することを報告している。

また, これらの固相反応は, 以下のように 2 段階に分けて記述することもできる。

このように記述すると, 式(14)および(15)の双方の反応において, pH が大きいほど Fe₃O₄ が生成しやすいことが確認できる。Fig.7 において pH が大きいほど Fe₃O₄ 収率が大きくなる結果が得られたのは, このためであると考えられる。

一方, Fig.7 では pH9.5 以上の範囲で Fe₃O₄ 収率が小さくなっているが, これは結晶化速度の影響であると考えられる。Tamura and Buduan¹³⁾ は, 固相反応における Fe₃O₄ 生成は, FeOOH 表面に吸着した Fe(II) の加水分解種 FeOH⁺ によるものであると報告している。このとき, 固相反応における Fe₃O₄ 生成は, (i) Fe(OH)₂ の FeOH⁺ への加水分解反応, (ii) FeOH⁺ の FeOOH 表面への吸着反応, (iii) 吸着種の Fe₃O₄ 結晶化反応, の 3 段階に分けることができる。Fe(OH)₂ の FeOH⁺ への加水分解反応は次式で表される。

Table 2 Equilibrium reactions and constants for adsorption on ferric hydroxide.

Reactions	Log K^{int}
$\equiv\text{Fe}^{s,w}\text{OH}^0 + \text{H}^+ = \equiv\text{Fe}^{s,w}\text{OH}_2^+$	7.29*
$\equiv\text{Fe}^{s,w}\text{OH}^0 = \equiv\text{Fe}^{s,w}\text{O}^- + \text{H}^+$	-8.93*
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH}^0 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Fe}^w\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7.78*
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH}^0 + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{Fe}^w\text{OHSO}_4^{2-}$	0.79*
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH}^0 + \text{Fe}^{2+} = \equiv\text{Fe}^w\text{OFe}^+ + \text{H}^+$	-2.98**
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH}^0 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Fe}^w\text{OFeOH}^0 + 2\text{H}^+$	-11.55**
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH}^0 + \text{Fe}^{2+} = \equiv\text{Fe}^s\text{OFe}^+ + \text{H}^+$	-0.95**

*) D.A.Dzombak and F.M.M.Morel (1990)

**) C.A.J.Appelo et al (2002)

式(16)が平衡状態に達している場合には、平衡定数を k_h とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{[\text{FeOH}^+]}{[\text{H}^+]} = k_h \dots\dots\dots (17)$$

一方、含水酸化鉄表面への金属イオンの吸着現象に関しては、多くの研究が報告されている。一般に、吸着現象は表面錯体モデルを用いてモデル化することができる^{21,22)}。本報における固相反応試験に關与する吸着反応を Table 2 に示す^{22,23)}。Fe(II) と FeOOH の吸着に關しては、次式の吸着反応が支配的であると考えられている²²⁻²⁵⁾。

ただし、 $\equiv\text{FeOH}^0$ は FeOOH 表面の吸着サイトを示す。式(18)が平衡状態に達している場合には、吸着平衡定数を k_a とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{[\equiv\text{FeOFeOH}^0][\text{H}^+]}{[\equiv\text{FeOH}^0][\text{FeOH}^+]} = k_a \dots\dots\dots (19)$$

Tamura and Buduan によれば、 $\equiv\text{FeOFeOH}^0$ は徐々に Fe_3O_4 へ結晶化する。このとき、式(16)の加水分解反応や式(18)の吸着反応が結晶化に比べて十分に速いと仮定すると、次式が成り立つ。

$$\frac{d[\text{Fe}_3\text{O}_4(s)]}{dt} = k_2[\equiv\text{FeOFeOH}^0] \dots\dots\dots (20)$$

ここで、 $[\text{Fe}_3\text{O}_4(s)]$ は Fe_3O_4 固相濃度、 k_2 は $\equiv\text{FeOFeOH}^0$ から Fe_3O_4 への結晶化速度定数を示す。固相反応試験では pH を一定に保っているため、反応の初期段階の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が存在する範囲では、式(17)より FeOH^+ 濃度は一定である。また、FeOOH 表面の吸着サイト中の $\equiv\text{FeOFeOH}^0$ が占める割合は、Table 2 に示した他の吸着種の平衡定数との大小によって決定されるものであるが、pH および FeOH^+ 濃度が一定の場合には、一定になると考えられる。

したがって、FeOOH 表面の吸着サイト中の $\equiv\text{FeOFeOH}^0$ が占める割合を $\theta[-]$ 、交換容量を $E[\text{mol/mol-Fe}]$ とすると、式(20)は次式となる。

$$\frac{d[\text{Fe}_3\text{O}_4(s)]}{dt} = k_3[\text{FeOOH}(s)]$$

ただし、 $k_3 = k_2 E \theta \dots\dots\dots (21)$

また、式(13)より、

Fig.9 Variation in FeOOH concentration with reaction time during solid-solid reaction test: $\text{Fe}(\text{OH})_2=2\text{mmol/L}$, $\text{FeOOH}=4\text{mmol/L}$, pH11, rotation speed=400rpm.

$$\frac{d[\text{Fe}_3\text{O}_4(s)]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{FeOOH}(s)]}{dt} \dots\dots\dots (22)$$

が成り立つので、式(21)は最終的に、

$$\frac{d[\text{FeOOH}(s)]}{dt} = -2k_3[\text{FeOOH}(s)] \dots\dots\dots (23)$$

の形となる。これは、pH を一定に保った場合、固相反応試験の初期段階では、FeOOH 濃度の経時変化は一次反応に従うことを示している。本研究では、 $k_3[\text{min}^{-1}]$ を固相反応速度係数と呼ぶことにする。

Fig.9 は、2mmol/L の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と 4mmol/L の FeOOH を pH11 および攪拌速度 400rpm で混合させ、固相反応試験を行なった場合の FeOOH 濃度の経時変化を示したものである。生成沈殿の XRD 分析では Fe_3O_4 の生成が確認された。Fig.9 では反応の初期段階において FeOOH 濃度変化が 1 次反応に従っており、上述の導出の式(23)と矛盾しないことが確認できる。また、攪拌速度 300 および 550rpm の条件で同様の固相反応試験を行なったところ、Fig.9 と同様に、反応の初期段階において FeOOH 濃度変化が 1 次反応に従い、その固相反応速度係数は攪拌速度に依存しないことが確認された。これは、本研究で行った固相反応試験では、粒子が溶液中に十分に分散していることを示唆している。

式(21)に示したように、固相反応速度定数 k_3 は $k_2 E \theta$ に相当する。 θ は FeOOH 表面の吸着サイト中の $\equiv\text{FeOFeOH}^0$ が占める割合であり、pH や表面電位に依存する。また、交換容量 E は、FeOOH 中の吸着サイトの割合であり、我々は過去の研究より、 E が FeOOH 濃度に依存する場合があることを報告している²⁶⁾。さらに、吸着種から Fe_3O_4 への結晶化速度係数である k_2 自身が、種々の反応条件の影響を受ける可能性も存在する。以下では、固相反応速度係数 k_3 に対する種々の反応条件の影響を検討する。

3・2・2 初期濃度の影響 Fig.10 は、pH11 および攪拌速度 400rpm において、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と FeOOH のモル比を 1:2 に固定し、総 Fe 濃度を変化させた場合の固相反応試験より、固相反応速度定数 k_3 を算出した結果を示したものである。Fig.10 より、総 Fe 濃度の増加と共に、 k_3 値はやや増加する傾向にあることがわかる。

Fig.11 は、pH11 および攪拌速度 400rpm において、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 濃度を 2mmol/L に固定し、FeOOH 濃度を変化させた場合の固相反

Fig.10 Effect of initial Fe concentration on the solid-solid reaction coefficient: $\text{Fe}(\text{OH})_2:\text{FeOOH}=1:2$, pH11, rotation speed=400rpm.

Fig.12 Effect of pH on the solid-solid reaction coefficient: $\text{Fe}(\text{OH})_2=2\text{mmol/L}$, $\text{FeOOH}=4\text{mmol/L}$, rotation speed=400rpm.

Fig.11 Effect of initial FeOOH concentration on the solid-solid reaction coefficient: $\text{Fe}(\text{OH})_2=2\text{mmol/L}$, pH11, rotation speed=400rpm.

Fig.13 Relation between pH and concentration of surface complexation species.

応試験より、固相反応速度定数 k_3 を算出した結果を示したものである。Fig.11 より、 FeOOH 濃度の増加と共に、 k_3 値はやや減少する傾向にあることがわかる。しかし、実際の Fe_3O_4 生成速度は式 (21) に示したように k_3 と FeOOH 濃度の積より得られることを考慮すると、 Fe_3O_4 生成速度に対しては、 k_3 よりむしろ FeOOH 濃度の方が影響は大きいと考えることができる。

3・2・3 pHの影響 Fig.12 は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 濃度 2mmol/L、 FeOOH 濃度 4mmol/L、攪拌速度 400rpm において、pH を変化した場合の固相反応試験より、固相反応速度定数 k_3 を算出した結果を示したものである。Fig.12 より、 k_3 値は pH に大きく依存し、pH9.7 付近で最大となる傾向にあることがわかる。この傾向は、Fig.5 の酸化反応試験において、pH9.5 で Fe_3O_4 収率が最大となった傾向と一致しており、pH9.5 ~ pH9.7 付近に結晶化速度の最大点が存在すると考えられる。

Fig.13 は、Fig.12 に示した実験条件に相当する $\text{Fe}(\text{II})$ 濃度が 2mmol/L、 $\text{Fe}(\text{III})$ 濃度が 4mmol/L の場合に、吸着を考慮した化学平衡計算により各吸着種濃度を計算した結果である。図中の各吸着種濃度は、総吸着濃度で正規化した値である。吸着の計算には、表面錯体モデルの一種である拡散層モデルを用い、比表面積および交換容量は、Dzombak and Morel²²⁾ が含水酸化鉄に対して推奨している値である $5.34 \times 10^4 \text{m}^2/\text{mol}$ および weak サイ

ト 0.2mol/mol-Fe、strong サイト 0.005mol/mol-Fe を用いた。また、吸着平衡定数には Table 2 に示した値を用い、固相には FeOOH のみを考慮した。Table 2 中の上付き添え字は weak または strong サイトの区別を示している。計算には SO_4 も考慮したが、アルカリ側における SO_4 吸着種濃度は $\text{Fe}(\text{II})$ 吸着種濃度に比べて小さいため、Fig.13 では図示を省略した。我々は、既に坑廃水処理への拡散層モデルの適用についての詳細を別報にて考察しており²⁶⁾、モデルの詳細はそれを参照されたい。Fig.13 より、Tamaura and Buduan が徐々に Fe_3O_4 へ結晶化するとしている $\text{Fe}(\text{II})\text{OFeOH}^0$ 濃度は、pH9.5 付近で最大値を取っており、 k_3 値が pH9.5 付近で最大値を取る傾向と定性的に一致している。

4. 結 言

常温フェライト法における Fe_3O_4 生成に適する反応条件を定量的に評価するため、 Fe_3O_4 生成工程を中和による酸化工程と熟成工程とに分け、それぞれの反応速度を考察した。

酸化工程における反応速度は、pH を一定にした酸化反応試験により検討した。酸化工程では酸素の物質移動による反応が律速されることから、総括酸素移動容量係数 k_1 による酸化速度の定量的評価が可能であることを示した。また、総括酸素移動容量係数 k_1 と酸化完了時間 T から算出することができる総酸素消費量

から Fe_3O_4 収率を求めることにより、生成沈殿中の Fe_3O_4 割合を定量的に評価できることを示した。これらの値は、酸化反応試験における DO 濃度および pH または中和剤添加量の経時変化より算出することができる。

熟成工程における反応速度は、pH を一定に保ち、還元雰囲気では $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と FeOOH を直接反応させることによる固相反応試験により検討した。固相反応速度式は、 FeOOH 表面に吸着した FeOFeOH^0 が徐々に Fe_3O_4 に結晶化すると考えることによって導くことができ、反応の初期段階において FeOOH 濃度の経時変化が 1 次反応に従う式が導出された。また、固相反応試験においても、導出された式同様に、反応の初期段階において FeOOH 濃度の経時変化が 1 次反応に従うことが確認された。固相反応速度係数 k_3 は pH に大きく依存し、pH10 付近で最大値を持つことが確認された。

本報は、Fe および SO_4 以外の共存イオンが存在しない単純系において、 Fe_3O_4 生成に適する反応条件を定量的に評価する指標を考察したものであるが、常温下での Fe_3O_4 生成は、種々の共存イオンによって影響を受けることが知られている。次報では、共存イオンの影響に関する考察を行う予定である。

謝辞 本研究の一部は JOGMEC の助成金により遂行されたものであり、ここに関係者各位に謝意を表する。

また、本研究の一部は科学研究費若手研究 B (課題番号 17760657) により遂行されたものであり、ここに謝意を表する。

References

- 1) T.Ohyama, J.Shimoiizaka, S.Usui: *Touhoku Kouzan*, **4**(1958), 21-26.
- 2) P.D.Kostenbader and G.F.Haines: *Coal Age*, **75**(1970) 90-97.
- 3) Y.Kobara and K.Fukuda : *Nihon Kogyo Kaishi*, **92**(1976), 306-310.
- 4) O.P.Perez, Y.Umetsu and H.Sasaki: *Hydrometallurgy*, **50**(1998), 223-242.
- 5) O.P.Perez, Y.Umetsu and H.Sasaki: *Sigen-to-Sozai (Journal of MMIJ)*, **116**(2000), 297-301.
- 6) H.Sasaki: *Kougai Boushi Gijutsu Chosa Kenkyu Houkokusyo*, (MMAJ, Tokyo, 2001), pp.39-173.
- 7) H.Sasaki: *Kougai Boushi Gijutsu Chosa Kenkyu Houkokusyo*, (MMAJ, Tokyo, 2002), pp.120-149.
- 8) D.Takao, T.Takada and H. Sasaki: *Proc. Eight International Conference on Ferrites, Japan Soc. of Powder and Powder Met.*, (2000), pp. 53-55.
- 9) T.Katsura: *Kougyou Yousui*, **22**(1977), 16-29.
- 10) J.Wang, T.Deng and Y.Dai: *Journal of Alloys and Compounds*, **390**(2005), 127-132.
- 11) T.Yoshida, T.Igarashi, K.Asakura, H.Miyamae, N.Iyatomi and K.Hashimoto: *Sigen-to-Sozai (Journal of MMIJ)*, **120**(2004), 577-583.
- 12) T.Misawa, K.Hashimoto and S.Shimodaira: *Corrosion Science*, **14**(1974), 131-149.
- 13) Y.Tamura and P.V.Buduan: *J. Chem. Soc. Dalton*, **9**(1981), 1807-1811.
- 14) J.M.R.Genin, A.A.Olowe, P.H.Rafait and L.Shimon: *Corrosion Science*, **38**(1996), 1751-1762.
- 15) S.Minobe, H.Katayama, H.Oya, S.Suzuki, S.Koyanaka and T.Endo: *Proc. MMIJ Spring Meeting* (1999), Vol.II, pp.132-133.
- 16) M.Kondo, N.Nakashima and T.Hirasawa: *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*, **29**(1982), 236-240.
- 17) W.Wang, Z.Xu and J.Finch: *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1996), 2604-2608.
- 18) O.P.Perez and Y.Umetsu: *Hydrometallurgy*, **63**(2002), 235-248.
- 19) H.S.Lee, N.K.Kang and J.H.Oh: *Sigen-to-Sozai (Journal of MMIJ)*, **110**(1994), 297-302.
- 20) H.S.Lee, N.K.Kang and J.H.Oh: *Sigen-to-Sozai (Journal of MMIJ)*, **110**(1994), 303-306.
- 21) J.A.Davis and D.B.Kent: *Reviews In Mineralogy*, **23**(1990), 177-260.
- 22) D.A.Dzombak and F.M.M.Morel: *Surface Complexation Modeling* (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1990), pp.200-204.
- 23) C.A.J.Appelo, M.J.J.Van Der Weiden, C.Tournassat and L.Charlet: *Environ. Sci. Technol.*, **36**(2002), 3096-3103.
- 24) E.Liger, L.Charlet and L.V.Cappellen: *Geochim Cosmochim Acta*, **63**(1999), 2939-2955.
- 25) Y.Zhang: *Colloids and Surfaces*, **63**(1992), 259-268.
- 26) C.Tokoro, Y.Maruyama, G.C.Badulis and H.Sasaki: *Shigen-to-Sozai (Journal of MMIJ)*, **121**(2005), 532-537.