Cu(II)存在下の微酸性水溶液中のFe(II)の酸化反応*

樋口 敏 三¹
近 藤 良 夫²

1. 緒 言

pH 5 付近の微酸性水溶液中へ混合ガスを吹き込んで行なう Fe(II)^{a)}の酸化反応の速度論的研究は亜鉛などの湿式製錬における浸出液の浄液工程の基礎として重要である。またこの浸出液には Fe(III)^{b)}あるいは種々のカチオンが含まれることが多い。

pH 5 付近の微酸性領域において Higuchi 等¹⁾は酸素ガス分圧 0.20 atm の混合ガスを吹き込んで Fe(II) の酸化反応を行ない、反応進行途上の Fe(II) 濃度と溶存酸素濃度の同時測定を行なった。またこの反応が液相内の Fe(II) の酸化反応と Fe(III) 沈澱表面に吸着した Fe(II) の酸化反応とからなる並発反応であり、酸化反応の進行によつて Fe(III) 沈澱が生成すると後者の酸化速度が前者のそれに比べて著しく大きくなることから、Fe(III) 沈澱が関与する経路の酸化速度を次式で表した。

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = \frac{4k_s k_c [\text{Fe(II)}]^2 [\text{Fe(III)}] [\text{O}_2]}{k_s + k_c [\text{Fe(II)}]} \quad \dots\dots\dots(1)$$

一方、この浸出液に含まれる種々のカチオンのうち、Cu(II)^{a)}は酸性領域^{2)~6)}あるいは中性領域⁷⁾⁸⁾において Fe(II) の酸化反応を促進する触媒作用を有することが報告されている。Cu(II)は浸出液などの液中に存在することが多く、この場合の微酸性水溶液中の Fe(II) の酸化反応の速度論的研究は、重要であるにもかかわらず、行なわれていない。

N₂-O₂ 混合ガス吹込みによる Fe(II) の酸化反応は

(i) 酸素ガスの水溶液中への溶解過程および

(ii) 溶存酸素による Fe(II) の酸化反応

の両者から成る逐次反応と考えられ、混合ガス吹込みによる Fe(II) の酸化反応の総括速度はその反応条件によつては

(i) の過程によつて律速される物質移動律速、

(ii) の過程によつて律速される化学反応律速、

あるいは

(i) および(ii) の過程によつて律速される混合律速

となることが考えられる。したがつてこのような場合に

Fe(II) の酸化反応を速度論的に検討するためには、反応進行途上の液中の溶存酸素濃度に対する配慮が必要である。

また pH 5 付近の微酸性領域においては Fe(III) 沈澱に吸着した Fe(II) の酸化速度が液相内の Fe(II) の酸化速度に比べて著しく大きく、Fe(III) 沈澱に触媒作用が認められる。一方、液中に Cu(II) が存在すると、Fe(III) 沈澱に Cu(II) が吸着し、Fe(III) 沈澱および Cu(II) の触媒作用が互いに影響を及ぼしあうことも考えられる。したがつて反応の進行に伴つて生成する Fe(III) 沈澱への吸着に対する配慮も必要である。

そこで、本研究においては自動滴定装置を用いて、NaOH 水溶液を Cu(II) を含む試料水溶液中に添加して、反応進行途上の液の pH を 5 前後の一定値に保ち、酸素ガス分圧 0.20 atm の N₂-O₂ 混合ガスを吹き込んで Fe(II) の酸化反応を行ない、反応進行途上の液中の Fe(II) 濃度と溶存酸素濃度との同時測定を行なった。またこの水溶液中には Fe(III) 沈澱への吸着物質として Cu(II) とともに Fe(II) も存在する。しかしこのような反応条件下で生成した Fe(III) 沈澱への Cu(II) あるいは Fe(II) の吸着に関する研究は報告されていないため、Cu(II) および Fe(II) の両者が共存する場合の Fe(III) 沈澱への吸着についても実験を行なった。

得られた実験結果から、まず総括反応の律速段階について検討を加え、次に Cu(II) が存在する場合の Fe(II) の酸化反応について溶存酸素の挙動および生成した Fe(III) 沈澱による影響を考慮して速度論的検討を行なった。

2. 実験装置および方法

2.1 酸化反応実験

本研究に用いた実験装置の概略を Fig. 1 に示した。

高純度の N₂ および O₂ ガスはいずれもガス・ボンベから供給され、それぞれ水銀圧力計および毛細管流量計によつて所定の流量に調整された後、混合され、多孔質ガラス板を通じて加湿器内の水中に送入される。こうして加湿され

a) 2 価の鉄および銅は水溶液中で pH や共存するアニオンの種類によつて種々の形で存在する。したがつて以下 2 価の鉄および銅を Fe(II) および Cu(II) として示す。

b) Fe(II) が酸化され、3 価の鉄となるとき、その反応条件、あるいは水溶液に含まれる共存カチオンあるいはアニオンによつて種々の形の 3 価の鉄の生成が考えられる。したがつて以下 3 価の鉄を Fe(III) として示す。

* 1987 年 4 月 16 日受理

1. 正会員 工博 津山工業高等専門学校助教授 機械工学科

2. 正会員 工博 京都大学名誉教授冶金工学科

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

Fig. 1 Experimental assembly for the study of oxidation reaction.

た混合ガスは内径0.5 mm, 長さ3 mmの毛細管から成るガラス製垂直上向きノズルから反応槽内の試料水溶液中に吹き込まれる。この反応槽は容量1 dm³の摺合わせ蓋付き円筒型ガラス製容器で、その蓋にはノズル、温度計、pH測定用複合ガラス電極、溶存酸素計用電極および還流冷却器を取り付けるための5個の孔が設けられている。

試料水溶液の調整は次のようにして行なつた。

まず所定量の試薬特級のCuSO₄・5H₂OおよびNa₂SO₄を溶解した1 dm³の脱イオン水を反応槽に入れ、N₂ガスを吹き込んで液中の溶存酸素を除去した。引き続きN₂ガスの吹き込みを続けながら所定量の試薬特級のFeSO₄・7H₂Oを添加し、溶解した。その水溶液にNaOH水溶液を添加してpHが所定値となるように調整した。以上のようにして調整した試料水溶液の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後、試料水溶液の所定量を採取し、0.007規定のKMnO₄溶液で滴定してFe(II)濃度を求め、これを反応開始時のFe(II)濃度とした。

次に、試料水溶液中に既に入力しているN₂ガスに所定流量のO₂ガスを添加混合して酸化反応を開始した。反応開始後は所定時刻ごとに試料を採取し、上と同様のKMnO₄溶液滴定法によりFe(II)濃度を求めた。

また試料水溶液中の溶存酸素濃度は東亜電波工業(株)製DO-1B型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。なおこの溶存酸素計による溶存酸素濃度の測定値は絶対濃度ではなく、その酸素分圧と平衡する飽和濃度に対する相対濃度である。

反応進行途上の液のpHは東亜電波(株)製HM-20型pH

メータによって測定したが、反応の進行に伴いpHが低下するのを防ぐためにpHメータに接続した同社製HSM-10 A型pHスタットの毛細管から所定濃度のNaOH水溶液を試料水溶液中に添加した。なお実験中の試料水溶液のpHの変動はpHが5以下の場合には±0.03以内、5以上の場合には±0.05以内であった。

2.2 吸着実験

吸着実験に用いた実験装置は酸化反応に用いた装置とほぼ同じ装置である。

吸着実験は次のようにして行なつた。まず反応生成物である所定量のFe(III)沈澱(比表面積142±4 m²/g, 等電点pH 6.7), 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内にいれ、マグネチック・スターラで攪拌しながらN₂ガスを所定時間吹き込んだ。一方、脱イオン水中に所定量の試薬特級のCuSO₄・5H₂Oを溶解して作製したCuSO₄水溶液の所定量を上試料水溶液中にN₂ガスを吹き込みながら添加した。次に別に秤量した試薬特級のFeSO₄・7H₂Oをこの水溶液に添加した。さらに所定濃度のNaOHあるいはH₂SO₄水溶液をこの液に添加してpHを所定値に調整した。

この水溶液の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、試料を採取し、小型遠心分離機で固液分離を行なつた。まず遠心分離後の上澄液をD. D. T. C. 法⁹⁾によって発色させ、(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型を用いて波長436 nmにおける吸光度を測定して、その中に含まれるCu(II)濃度を求め、それをFe(III)沈澱に吸着していない液相内のCu(II)濃度とした。この液相内のCu(II)濃度と試料水溶液中に添加したCu(II)濃度とから、Fe(III)沈澱に吸着したCu(II)濃度を次式により求めた。

$$[\text{Cu(II)}]_{\text{ad}} = [\text{Cu(II)}] - [\text{Cu(II)}_i] \quad \cdots \cdots (2)$$

また液相内のFe(II)濃度は遠心分離後の上澄液を1, 10 フェナントロリン法¹⁰⁾によって発色させた後、波長508 nmにおける吸光度を測定して、その中に含まれるFe(II)濃度を求め、それを液相内のFe(II)濃度とした。この液相内のFe(II)濃度と試料水溶液中に添加したFe(II)濃度とから、Fe(III)沈澱に吸着したFe(II)濃度を次式により求めた。

$$[\text{Fe(II)}]_{\text{ad}} = [\text{Fe(II)}] - [\text{Fe(II)}_i] \quad \cdots \cdots (3)$$

ただし、吸光度測定用の試料液は、測定中のFe(II)の酸化を防止するために、0.025規定のH₂SO₄水溶液を添加してpHを2に調節した。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化反応の実験結果

まず、試料水溶液のpHを5.0に、温度を35℃に、水溶液中の硫酸塩の合計濃度を0.10 mol・dm⁻³に、また混合ガスの流量をノズルにおけるレイノルズ数に換算して4000の一定値に保ち、Cu(II)硫酸塩の濃度を1.0×10⁻⁶から3.0×

Fig. 2
Effect of [Cu(II)] on the
oxidation rate of Fe(II).
(pH = 5.0, Temp. = 35°C,
[MSO₄] = 0.10
mol·dm⁻³)

[Fe(II)] / mol·dm ⁻³	[O ₂]/[O ₂] ₀	[Cu(II)] / mol·dm ⁻³
●	—	0
▲	—	1.0×10 ⁻⁶
■	—	1.0×10 ⁻⁵
◆	—	1.0×10 ⁻⁴
●	—	1.0×10 ⁻³
▲	—	1.0×10 ⁻²

10⁻² mol·dm⁻³までの10水準に変えて酸化反応の実験を行なった。得られた実験結果のうち、いくつかのものとCu(II)を添加していない場合の結果をFig.2に示した。同図に見られるように、Cu(II)濃度を高くすると酸化速度は上昇した。またCu(II)濃度が1.0×10⁻³ mol·dm⁻³以上の場合には酸化反応の実験開始前からFe(II)濃度の低下が認められた。この酸化反応開始前のFe(II)濃度の低下は、式(4)および(5)によるものと考えられた⁴⁾¹¹⁾。

一方、溶存酸素濃度は反応開始直後より急激に上昇したが、酸化速度の上昇とともに低下し、さらにその後の酸化速度の低下とともに再び上昇した。またCu(II)濃度が1.0×10⁻² mol·dm⁻³以上の場合には溶存酸素濃度は反応開始直後に急激に上昇した後、酸化速度の低下とともに緩やかに上昇を続けやがて飽和濃度に達した。いずれの実験においても反応の進行途上で溶存酸素はその飽和濃度に達しないことから、酸化反応の総括速度は酸素ガスの溶解過程と溶存酸素によるFe(II)の酸化反応の両者による混合律速であると考えられる。

1.緒言で述べたように、pH約5.0の微酸性領域ではFe(II)の酸化によって生ずるFe(III)沈澱は触媒作用を持ち、Fe(II)の酸化反応を促進する。そこで水溶液のpHを5.0に、温度を35°Cに、また硫酸塩の合計濃度を0.10 mol·dm⁻³に保ち、液中のCu(II)濃度を0, 1.0×10⁻⁴ および1.0×10⁻² mol·dm⁻³に変え、同一条件で作製したFe(III)

Fig. 3
Effect of [Fe(III)] on the
oxidation rate of Fe(II).
(pH = 5.0, Temp. = 35°C,
[MSO₄] = 0.10
mol·dm⁻³)

[Fe(II)]	[Cu(II)] / mol·dm ⁻³	[Fe(III)] / mol·dm ⁻³
●	0	0
▲	0	0.003
■	1.0×10 ⁻⁴	0
◆	1.0×10 ⁻⁴	0.003
●	1.0×10 ⁻²	0
▼	1.0×10 ⁻²	0.003

沈澱0.003 molをそれぞれに添加して酸化反応を行なった。これらの実験結果をFe(III)沈澱を添加していない場合の実験結果とともにFig.3に示した。

同図に見られるように、液中にCu(II)を含まない場合には、Fe(III)沈澱を添加すると酸化速度はFe(III)沈澱を添加していないものに比べて著しく上昇した。また液中のCu(II)濃度が1.0×10⁻⁴ mol·dm⁻³の場合には、Fe(III)沈澱を添加したものの酸化速度は反応初期においては無添加のものに比べて上昇したが、反応の進行とともに両者の間の相違はほとんど認められなくなつた。さらに液中のCu(II)濃度が1.0×10⁻² mol·dm⁻³の場合にはFe(III)沈澱を添加したものの酸化速度は無添加のものそれと比べて反応終期を除き幾分低下した。すなわち液中のCu(II)濃度の増加とともにFe(III)沈澱の触媒としての効果は次第に認められ難くなつた。

次に、試料水溶液のpHを5.0に、温度を35°Cに、Cu(II)

Fig. 4 Relationship between $-d[\text{Fe(II)}]/dt$ and $[\text{O}_2]$.
(pH = 5.0, Temp. = 35°C, [Cu(II)] = 1.0×10⁻² mol·dm⁻³,
[MSO₄] = 0.10 mol·dm⁻³)

Fig. 5
Relationship
between
 $-d[\text{Fe(II)}]/dt/[\text{O}_2]$ and
 $[\text{Fe(III)}]$.
(pH = 5.0,
Temp. = 35°C,
[MSO₄] = 0.10 mol·dm⁻³)

濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に、また硫酸塩の合計濃度を $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に保ち、また混合ガスの酸素分圧を 0.10, 0.20, 0.40 および 0.80 atm に変化させて Fe(II) の酸化反応を行なった。その実験結果から Fe(II) の酸化速度の溶存酸素濃度に対する依存性を知るために、得られた Fe(II) 濃度-時間曲線でそれぞれ一定の Fe(II) 濃度における切線を求め、それらの酸化速度をそれぞれの溶存酸素の飽和濃度と相対濃度の積として求められる溶存酸素濃度に対してプロットして Fig. 4 を得た。ただし、本実験の試料水溶液中には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および Na_2SO_4 を添加したため SO_4^{2-} イオンが、また Fe(II) の酸化反応により生成した Fe(III) 沈澱が含まれるが、それらは塩析効果を考慮しなくても良い低濃度であり¹²⁾、また本実験条件の範囲内では Henry の法則が成立する¹³⁾ ため、溶存酸素の飽和濃度の値は各実験に用いた混合ガスの酸素分圧と JIS K 0102 に示された純水中の飽和濃度の値¹⁴⁾ から求めた。同図に見られるように、両者の間にはほぼ原点を通る直線関係が認められた。また、Cu(II) 濃度が 0 および $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合にもこのような関係が認められたことから、Fe(II) の酸化速度は溶存酸素濃度に対してほぼ 1 次の依存性を示すことが判つた。

次に、試料水溶液の pH を 5.0 に、温度を 35°C に、また硫酸塩の合計濃度を $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に保ち、反応開始時の Fe(II) 濃度を変えて酸化反応を行ない、その実験結果を用いて、Fe(II) の酸化速度の Fe(III) 濃度に対する依存性を検討することとした。ここで Fe(II) の酸化反応の反応生成物が全て Fe(III) 沈澱であると考え、便宜上その濃度に Fe(II) と同じ濃度単位を採用した。Fig. 4 に示したように Fe(II) の

酸化速度は溶存酸素濃度に対して 1 次の依存性を示したので、Fe(II) 濃度が一定の時の酸化速度をその時点の溶存酸素濃度で割り、これをそれぞれの Fe(III) 濃度に対してプロットして Fig. 5 を得た (以下、酸化速度をその時点の溶存酸素濃度で割った値を反応速度と呼び、両者を区別する)。

Cu(II) を添加していない場合の Fe(II) の反応速度は Fe(III) 濃度が増加するとほぼ 1 次の依存性を示して上昇した¹⁾。これに対して、Fig. 5 に見られるように、Cu(II) 濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合の Fe(II) の反応速度は Fe(III) 濃度が増加すると約 1/2 次の依存性を示して上昇し、また Cu(II) 濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合の反応速度は Fe(III) 濃度が増加すると約 -0.1 次というわずかな依存性を示すにすぎなかった。このことは Cu(II) 濃度の増加とともに Fe(III) 沈澱の触媒としての効果が次第に認められ難くなった Fig. 3 の実験結果と定性的に一致している。

3.2 吸着の実験結果

試料水溶液の pH を 5.0 に、温度を 35°C に、Fe(II) 濃度を $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に、また Na_2SO_4 の所定量を添加して硫酸塩の合計濃度を $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に保ち、Cu(II) 濃度および Fe(III) 濃度の組合わせを種々に変えて、Fe(III) 沈澱に吸着していない液相内の Cu(II) 濃度、および Fe(III) 沈澱に吸着している Cu(II) 濃度と Fe(II) 濃度を求めた。

Fig. 6 に示したように、Fe(III) 沈澱に吸着していない液相内の Cu(II) 濃度は液に添加した Cu(II) 濃度とともにほぼ 1 次の依存性を示して増加した。また Fig. 7 に見られるように、液相内の Cu(II) 濃度は Fe(III) 濃度が増加すると -0.2 次の依存性を示して減少した。したがって、これらの実験結果から、Fe(III) 沈澱に吸着していない液相内の Cu(II) 濃度は近似的に次式で表すことができる。

$$[\text{Cu(II)}]_i = 0.25 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、Fe(III) 沈澱への Cu(II) および Fe(II) の吸着量と液に添加した Cu(II) 濃度の関係を Fig. 8 に示した。同図に見

Fig. 6 Relationship between $[\text{Cu(II)}]_i$ and $[\text{Cu(II)}]$.
(pH = 5.0, Temp. = 35°C, [MSO₄] = 0.10 mol·dm⁻³, [Fe(II)] = 0.005 mol·dm⁻³)

Fig. 7 Relationship between $[\text{Cu(II)}]_i$ and $[\text{Fe(III)}]$.
(pH = 5.0, Temp. = 35°C, [MSO₄] = 0.10 mol·dm⁻³, [Fe(II)] = 0.005 mol·dm⁻³)

Fig. 8
Comparison with
[Fe(II)]_{ad} and
[Cu(II)]_{ad}.
(pH = 5.0, Temp.
= 35°C, [MSO₄]_T
= 0.10 mol·dm⁻³,
[Fe(II)] = 0.005
mol·dm⁻³)

られるように、Fe(III)沈澱へのCu(II)の吸着量は液に添加したCu(II)濃度とともに増加した。また、Fe(II)の吸着量は添加したCu(II)濃度とともに緩やかに増加したが、添加したCu(II)濃度が $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を越えると急激に増加した。これは液に添加したCu(II)濃度が高くなると、式(4)および(5)に示した反応が起こり、このためにFe(II)の吸着量が増加することによって考えられた。しかし、液に添加したCu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の低濃度の場合には、Fe(III)沈澱へのCu(II)の吸着量はFe(II)の吸着量に比べて10%以下と小さな値を示した。

3.3 酸化速度式の検討

以上の実験結果に基づいて液相内のCu(II)濃度を考慮して酸化速度式の検討を行なうこととした。

Fig. 2に示したように、Fe(II)の酸化速度はCu(II)濃度の増加とともに上昇した。またFig. 8に示したように、液に添加したCu(II)はFe(III)沈澱に吸着する。したがって、Cu(II)を含む微酸性水溶液中におけるFe(II)の酸化反応は次の経路の並発反応によって進行するものと考えられる。

- (i) Cu(II)が関与しない液相内のFe(II)の酸化反応
- (ii) Fe(III)沈澱に吸着したFe(II)の酸化反応
- (iii) Cu(II)が関与する液相内のFe(II)の酸化反応
- (iv) Fe(III)沈澱に吸着したCu(II)が関与する吸着Fe(II)の酸化反応

これらのうちCu(II)が関与しない反応は経路(i)および(ii)の反応であり、酸化反応がある程度進行してFe(III)沈澱が生成すると、経路(i)の酸化速度は経路(ii)の酸化速度に比べて著しく小さくなり無視できる¹⁾。

一方、Cu(II)が関与する反応は経路(iii)および(iv)の反応であるが、Fig. 8に示したように、Cu(II)の一部はFe(III)沈澱に吸着し、この吸着したCu(II)は沈澱表面で起こる経路(ii)および(iv)の反応に対して複雑な作用を及ぼすことが考えられる。

Fig. 8から分かるように、Cu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の場合には、Cu(II)の吸着量はFe(II)の吸着量の10%以下となる。このことから、Cu(II)濃度が低い場合

Fig. 9
Relationship
between
 $r_3/[O_2]$ and
[Cu(II)].
(pH = 5.0, Temp.
= 35°C, [MSO₄]_T
= 0.10 mol·dm⁻³)

には、経路(iv)の酸化反応の寄与は小さいものと考えられ、Fe(II)の酸化反応は次の3種類の並発反応によって優先的に進行すると考えられる。

- (i) Cu(II)が関与しない液相内のFe(II)の酸化反応
- (ii) Fe(III)沈澱に吸着したFe(II)の酸化反応
- (iii) Cu(II)が関与する液相内のFe(II)の酸化反応

一方、Fig. 3に述べたように、液に添加したCu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のように高い場合には、Fe(III)沈澱の存在は酸化速度にほとんど影響を与えない。このことから、経路(iii)の酸化反応の寄与は他の経路の反応のそれに比べて大きく、Cu(II)が関与する酸化反応については、経路(iii)の反応の寄与は経路(iv)の反応のそれよりも著しく大きいと考えられる。

以上から、Fe(II)の酸化速度のCu(II)濃度およびFe(II)濃度に対する依存性の検討に際して、この酸化反応が上述の経路(i)、(ii)および(iii)をとる並発反応によって進行すると仮定して差支えないと考えられる。

いま、経路(i)、(ii)および(iii)によるFe(II)の酸化速度をそれぞれ r_1 、 r_2 および r_3 とすると全体の酸化速度は次のように表される。

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad \dots\dots\dots(7)$$

そこで液相内のCu(II)が関与する経路の酸化速度のCu(II)濃度依存性について次のように検討した、すなわち、Fig. 2に示した実験結果からCu(II)を添加した場合の酸化速度を求め、これを溶存酸素濃度で割って $(r_1 + r_2 + r_3)/[O_2]$ を求め、それからCu(II)を添加していない場合の酸化速度を溶存酸素濃度で割って求めた $(r_1 + r_2)/[O_2]$ の値を差引いて $r_3/[O_2]$ を求め、これをCu(II)濃度に対してプロットしてFig. 9を得た。同図に見られるように、Cu(II)が関与する経路(iii)の反応速度は、Cu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まではCu(II)濃度に対してほぼ1次の依存性を示して上昇した。このことはFig. 6に示した液相内のCu(II)濃度が全Cu(II)濃度にほぼ比例して上昇することと対応している。また、Cu(II)濃度がそれ以上増加すると、反応速度のCu(II)濃度に対する依存性は1次よ

Fig. 10
Relationship
between
 $r_3/[O_2]$ and
 $[Fe(II)]$ at
various
 $[Cu(II)]$.
(pH = 5.0,
Temp. = 35°C,
ReN = 4000,
[MSO₄] = 0.10 mol·dm⁻³)

りも減少し、さらにCu(II)濃度が $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を越えたとほとんど依存性を示さなくなった。

次に液相内のCu(II)が関与する経路(Ⅲ)の反応速度のFe(II)濃度依存性について検討するため、Fig. 9を求めたのと同様に、Cu(II)を添加した場合の酸化速度を溶存酸素濃度で割った $(r_1 + r_2 + r_3)/[O_2]$ の値からCu(II)を添加していない場合の酸化速度を溶存酸素濃度で割った $(r_1 + r_2)/[O_2]$ の値を差引いて、 $r_3/[O_2]$ を求め、これをFe(II)濃度に対してプロットしてFig. 10を得た。この図に見られるように、Cu(II)濃度が低く $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合には $r_3/[O_2]$ の値はFe(II)濃度に対し約1次の依存性を示して上昇した。また、Cu(II)濃度が増加するとその依存性も大きくなり、Cu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ またはそれ以上になると約2次の依存性を示すようになった。

これらのことから、液相内のCu(II)濃度が十分に低濃度の場合には液相内のCu(II)が関与する経路の酸化速度は次式で表される。

$$r_3 = k_a [Cu(II)_i] [Fe(II)] [O_2] \quad \text{.....(8)}$$

また液相内のCu(II)濃度が十分に高濃度の場合には酸化速度は次式で表される。

$$r_3 = k_b [Fe(II)]^2 [O_2] \quad \text{.....(9)}$$

そこで式(8)に含まれた見かけの速度定数 k_a を求めるために、液に添加したCu(II)濃度が低濃度の場合の実験結果を用いて、 $r_3/[O_2]$ の値を求め、それを $[Fe(II)]$ に対してプロットしてFig. 11に示した。ただし $[Cu(II)_i]$ の値には式(6)による計算値を用いた。同図に見られるように、両者の間には原点を通る良好な直線関係が認められ、またこの直線の勾配から得られる見かけの速度定数を用いてCu(II)濃度が低い場合の液相内のCu(II)が関与する酸化速度式として次式を得た。

$$r_3 = 1.42 \times 10^4 [Cu(II)_i] [Fe(II)] [O_2] \quad \text{.....(10)}$$

次に式(9)の速度定数を求めるために、Cu(II)濃度が高い場合の実験結果を用いて、 $r_3/[O_2]$ の値を求め、それを $[Fe(II)]^2$ に対してプロットしてFig. 12を得た。同図に見られるように、Fe(II)濃度が低濃度になると $r_3/[O_2]$ の値は原点を通る直線よりも高値を示すが、両者の間にはほぼ良好な直線関係が認められ、この直線の勾配から得られる見かけの速度定数を用いるとCu(II)濃度が高い場合の酸化速度式として次式が得られた。

$$r_3 = 2.1 \times 10^2 [Fe(II)]^2 [O_2] \quad \text{.....(11)}$$

そこでこの酸化速度のCu(II)濃度およびFe(II)濃度に対する依存性の変化を連続的に説明できる見かけの速度式として次式を考えた。

$$r_3 = \frac{3.5 \times 10^3 [Cu(II)] [Fe(II)]^2 [Fe(III)]^{-0.2} [O_2]}{17.1 [Cu(II)] [Fe(III)]^{-0.2} + [Fe(II)]} \quad \text{.....(12)}$$

式(12)において、 r_3 はCu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の領域では、Cu(II)濃度に対して1次の依存性を、またFe(II)濃度に対しても約1次の依存性を示すが、Cu(II)濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に上昇するとCu(II)濃度に対して0次の依存性を、またFe(II)濃度に対して2次の依存性を示す。 r_3 が示すこれらの依存性は、Fig. 9および10に示した傾向と一致している。

式(12)はCu(II)がそれぞれ低濃度および高濃度の領域での

Fig. 11
Relationship between
 $r_3/([O_2][Cu(II)_i])$ and
 $[Fe(II)]$.

Fig. 12
Relationship between
 $r_3/[O_2]$ and $[Fe(II)]^2$.

Fig. 13 Comparison of observed and calculated value. (pH = 5.0, Temp. = 35°C, [MSO₄] = 0.10 mol · dm⁻³)

[Fe(II)] [O ₂] / [O ₂] _s	method
●	observed
—	calculated

検討から導かれたものであるが、この式をそれらの中間の濃度領域で採用することの妥当性について次に検討することとした。

pH 5で、硫酸塩の合計濃度が0.10 mol · dm⁻³で、Cu(II)を含んだ微酸性水溶液におけるFe(II)の酸化速度は、式(1)に実験的に求められた速度定数を代入して得られるFe(III)沈殿に吸着したFe(II)の酸化速度式とCu(II)が関与する液相内のFe(II)の酸化速度式(2)との和として次のように表される。

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = \left(\frac{8.14 \times 10^3 [\text{Fe(III)}]}{1 + 36.2 [\text{Fe(II)}]} + \frac{3.5 \times 10^3 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2}}{17.1 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} + [\text{Fe(II)}]} \right) [\text{Fe(II)}]^2 [\text{O}_2] \quad (13)$$

一方、酸化反応の進行途上における溶存酸素の物質収支式は次のように表すことができる。

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_L a ([\text{O}_2]_s - [\text{O}_2]) + \frac{1}{4} \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} \quad (14)$$

上式の右辺第1項は酸素ガスの溶解による溶存酸素の増加速度を表しており、また右辺第2項はFe(II)の酸化反応による溶存酸素の減少速度を表している。これらの式(13)および(14)を用いてCu(II)が低濃度、高濃度およびそれらの中間濃度の場合について[Fe(II)]および[O₂] / [O₂]_sの時間変化の計算をそれぞれ行なった。その初期条件は次に示す通りである。

$$t=0, [\text{Fe(II)}]=0.01, [\text{O}_2]=0 \quad (15)$$

なお、この数値計算にあたり、容量係数 $k_L a$ は別に純水へ

の酸素ガスの溶解実験を行なって求めた値を採用した。Cu(II)濃度を低濃度から高濃度まで変化させた場合の計算値を実測値と対比させてFig. 13に示した。同図に見られるように、Cu(II)濃度が1.0 × 10⁻² mol · dm⁻³の場合は時間 $t=0$ におけるFe(II)濃度の実測値が低値のため、計算値が終始高値を示したが、それらの傾向は一致した。またCu(II)濃度が低濃度および中間濃度の場合は実測値と計算値との間に若干の差異は認められたが、両者の値はほぼ一致した。

4. 結 言

本研究ではCu(II)を含むpH 5付近の微酸性水溶液中に酸素ガス分圧0.20 atmのN₂-O₂混合ガスをガラス製垂直上向きノズルから吹き込んでFe(II)の酸化反応を行ない、反応進行途上のFe(II)濃度と溶存酸素濃度の同時測定を行なった。なお反応進行途上の試料水溶液のpHは自動滴定装置からNaOH水溶液を添加することにより一定に保った。またこのような条件で生成したFe(III)沈殿へのCu(II)およびFe(II)の吸着実験も行なった。

得られた結果を要約すると次のようになる。

- 1) いずれの酸化反応の実験においても反応の進行途上は溶存酸素濃度が飽和濃度に達しないことから、Fe(II)の酸化反応の総括速度は酸素ガスの溶解過程と溶存酸素によるFe(II)の酸化反応の両者による混合律速である。
- 2) 本反応の生成物であるFe(III)沈殿へのCu(II)およびFe(II)の吸着実験から、Fe(III)沈殿に吸着していない液相内のCu(II)濃度は近似的に次式で表された。

$$[\text{Cu(II)}]_i = 0.25 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} \quad (1)$$

- 3) 溶存酸素によるFe(II)の酸化反応を(i) Cu(II)が関与しない液相内の酸化反応、(ii) Fe(III)沈殿に吸着したFe(II)の酸化反応および(iii) Cu(II)が関与する液相内の酸化反応の並発反応であると仮定した。これらのうちCu(II)が関与する液相内の酸化速度はCu(II)濃度の変化に伴いCu(II)濃度およびFe(II)濃度に対する依存性が変化した、その依存性の変化を説明できる見かけの速度式として次式を得た。

$$r_3 = \frac{3.5 \times 10^3 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(II)}]^2 [\text{Fe(III)}]^{-0.2} [\text{O}_2]}{17.1 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} + [\text{Fe(II)}]} \quad (2)$$

したがって、Cu(II)を含んだ微酸性水溶液におけるFe(II)の酸化速度は、Fe(III)沈殿に吸着したFe(II)の酸化速度とCu(II)が関与する液相内のFe(II)の酸化速度の和として次の速度式で表された。

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = \left(\frac{8.14 \times 10^3 [\text{Fe(III)}]}{1 + 36.2 [\text{Fe(II)}]} + \frac{3.5 \times 10^3 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2}}{17.1 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} + [\text{Fe(II)}]} \right) [\text{Fe(II)}]^2 [\text{O}_2] \quad (3)$$

- 4) このような酸化反応の進行途上における溶存酸素の

物質収支式と上の酸化速度式を用いて $[\text{Fe(II)}]$ および $[\text{O}_2]$ の時間変化を計算し、それぞれの実測値と比較した。これらの計算値と実測値の間には若干の差異は認められたが、両者の値はほぼ一致した。

謝辞 本研究を遂行するにあたり、ご懇切なご教示を賜った京都大学教授工学博士 真嶋宏先生ならびに京都大学講師工学博士 栗倉泰弘先生に厚く御礼申し上げます。

記 号

K_1 : 平衡定数	(—)
K_2 : 平衡定数	($\text{mol}^{-4} \cdot \text{dm}^{12}$)
k_a : 反応速度定数	($\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$)
k_b : 反応速度定数	($\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$)
k_c : 反応速度定数	($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
k_s : 反応速度定数	($\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{-s} : 反応速度定数	(s^{-1})
k_{La} : 化学反応を伴わない場合の容量係数	(s^{-1})
Re_N : ノズルにおけるレイノルズ数	(—)
r_1 : Cu(II) が関与しない液相内の Fe(II) の酸化速度	($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
r_2 : Fe(III) 沈澱に吸着した Fe(II) の酸化速度	($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
r_3 : Cu(II) が関与する液相内の Fe(II) の酸化速度	($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

t : 時間	(s)
$[\quad]$: 濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$[ad]$: 吸着物の濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$[i]$: 液相内の濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$[\quad]_s$: 飽和濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$[\quad]_T$: 合計濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

参 考 文 献

- 樋口敏三・近藤良夫：水曜会誌，20，499～505，(1987)
- Lamb A. B. and Elder, Jr. L. W. : J. Amer. Chem. Soc., 53, 137～166, (1931)
- Huffman R. E. and Davidson N. : J. Amer. Chem. Soc., 78, 4836～4842, (1956)
- Cher M. and Davidson N. : J. Amer. Chem. Soc., 77, 793～798, (1955)
- McKay D. R. and Halpern J. : Trans. TMS-AIME, 212, 301～309, (1958)
- Mathews C. T. and Robins R. G. : Proc. Aust. Inst. Min. Met., No. 242, 47～56, (1972)
- Stumm W. and Lee G. F. : Ind. Eng. Chem., 53, 143～146, (1961)
- 田村紘基・佐藤一男・永山政一：電気化学協会第49回大会講演予稿集，228，(1982)
- 日本分析化学会編：分析化学便覧，127～128，(1971)，丸善(株)
- 日本分析化学会編：分析化学便覧，102～104，(1971)，丸善(株)
- Pourbaix M. : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 307～321, (1966), Pergamon Press (New York)
- Yasunishi A. : J. Chem. Eng. (Japan), 10, 89～94, (1977)
- 化学工学協会編：化学工学便覧，459，(1968)，丸善(株)
- 日本規格協会：JIS K0102, 73～126, (1974)

The Oxidation of Fe(II) in Weakly Acidic Solution Containing Cu(II)

by Binzo HIGUCHI¹ and Yoshio KONDO²

The oxidation of Fe(II) in weakly acidic solution containing Cu(II) was studied by blowing a mixed gas of 80% N_2 and 20% O_2 from an upward vertical nozzle into the solution. The adsorption of Cu(II) and Fe(II) on Fe(III) precipitate formed by the oxidation was also studied.

The experimental results are summarized as follows.

- The concentration of Cu(II) in the solution which is not adsorbed on Fe(III) precipitate is apparently expressed as $[\text{Cu(II)}] = 0.25 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2}$.
- The oxidation is composed of the sequential steps of the dissolution of gaseous oxygen and the oxidation of Fe(II) by dissolved oxygen. The latter reaction is presumed to proceed along three paths: (i) homogeneous reaction in the solution in which Cu(II) does not participate, (ii) heterogeneous reaction on the surface of Fe(III) precipitate and (iii) homogeneous reaction in the solution in which Cu(II) reacts as the catalyser.
- The oxidation rate of Fe(II) through path (iii) is expressed by

$$r_3 = \frac{3.5 \times 10^3 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(II)}]^2 [\text{Fe(III)}]^{-0.2} [\text{O}_2]}{17.1 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} + [\text{Fe(II)}]}$$

The oxidation rate of Fe(II) in weakly acidic solution containing Cu(II) is presumed to be the sum of the oxidation rates through paths (ii) and (iii). It is expressed as

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = \left(\frac{8.14 \times 10^3 [\text{Fe(III)}]}{1 + 36.2 [\text{Fe(II)}]} + \frac{3.5 \times 10^3 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2}}{17.1 [\text{Cu(II)}] [\text{Fe(III)}]^{-0.2} + [\text{Fe(II)}]} \right) [\text{Fe(II)}]^2 [\text{O}_2].$$

The calculated $[\text{Fe(II)}]$ and $[\text{O}_2]$ from the above rate equation and the mass balance equation of dissolved oxygen agree with the observed values.

- Assoc. Prof., Department of Mechanical Eng., Tsuyama National College of Technology.
- Prof. Emeritus, Kyoto University.