

深井戸水の除鉄に関する実験的研究

東北大 工教 今 野 彦 貞

〇 石 垣 高 義

佐々木 惇

1 ま え が き

地下水は地表水と異なり水質的に一般に良質である。また水質は地質によつて影響されるが、深層の水は浅層水より信頼される。地下水は地質からくる無機質に富みCaおよびMgの重炭酸塩、塩化物、硫酸塩等からなり、とくにCO₂を含むためこれらを溶かしやすい。そのうえFe、Mn等を含むことが多くその利用に際し程々の悪影響を及ぼしている。しかしながら、地下水の近代における利用価値は、飲料のみならず、工業、醸造用水等急激に高まりつつあり、逆に都市周辺の地下水はその利用価値に比べ、量不足かつ水質も不良の現状である。このため地下水の浄化、特に除鉄について昔からFeの多い井戸水といわれてきた仙台北方泉町の七北田川流域の地下水について、理論面よりも実験を主とした研究に着手し一連の実験を行つているが、今回は現在までに得られた結果について報告する。

本実験に使用した原水の水質は次のとおりである。

水 温	18°C	総硬度	4280
外 観	無色透明	Ca硬度	2750
pH	6.75	Mg硬度	1530
Mアルカリ度	107.50	全鉄	4.00
蒸発残留物	227	第1鉄	3.60
KMnO ₄ 消費量	3.64		

2 Fe

Feは種々の原子価を容易にとりうる遷移元素であり、また水酸化物として生成時に種々の形態をとる酸化還元元素である。Feが水中に溶存している状態としては、次のように分けられる。

(1) 重炭酸第1鉄 Fe(HCO₃)₂

(2) 水酸化第2鉄 Fe(OH)₃

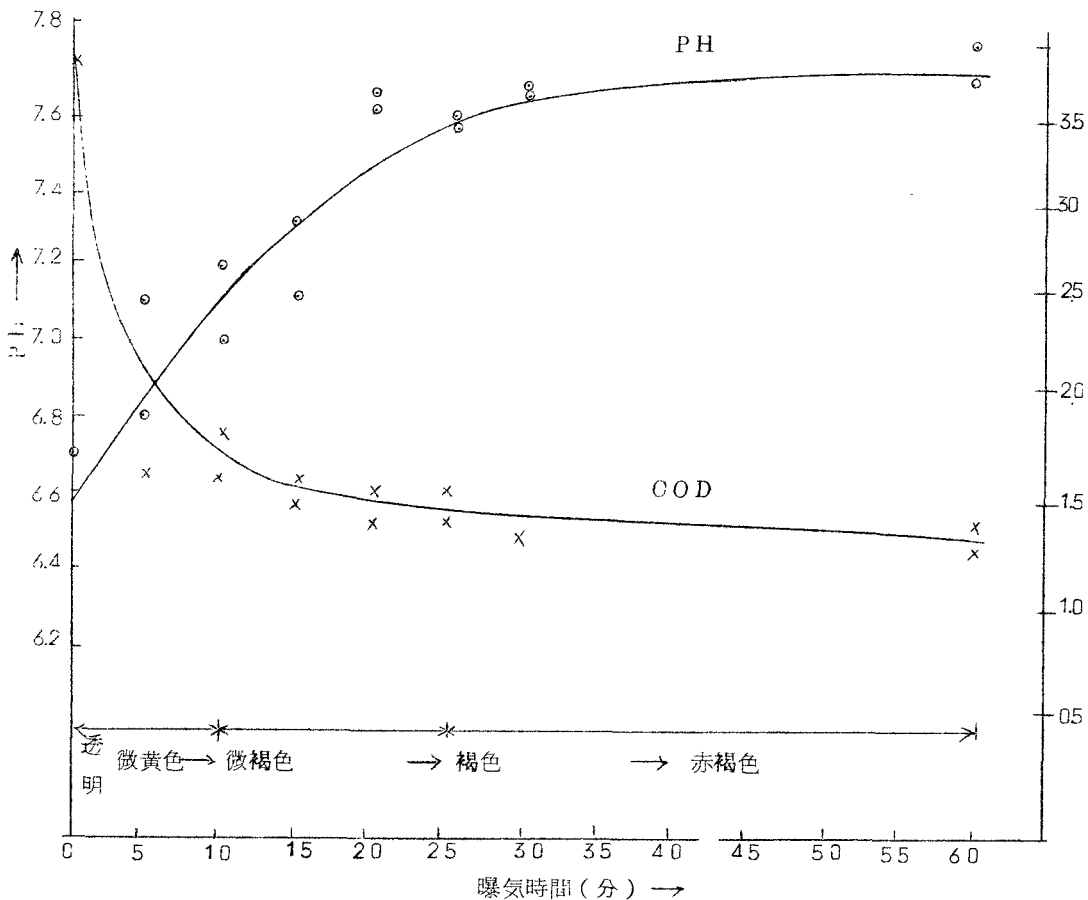
(3) 硫酸第1鉄 FeSO₄

(4) コロイド状、あるいは有機物と結合した形で存在し、一般にコロイド鉄、あるいは有機鉄と

呼ばれている。

このように Fe は水中で Fe^{2+} と Fe^{3+} の状態で存在する場合が多い。溶存酸素が充分含まれている地表水では、 Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるため、 Fe^{3+} を含むことはまれであり、 Fe^{3+} は水酸化第2鉄の溶解度が極めて低いので中性附近のPHでは、ほとんど沈殿するのが普通である。このため洗たく物を黄褐色にしたり、鉄バクテリアの繁殖の原因となり、また Fe の含有量が多ければ醸造用水等として問題となる場合が多い。

3 曝気時間



図一 曝気時間とPHおよびCOD

水中の Fe には2価 (Fe^{2+}) と3価 (Fe^{3+}) の2つの状態がある。水酸化第1鉄の溶解度積は、 1.65×10^{-15} であるといわれ、 Fe^{2+} の溶解度は

$$\log [Fe^{2+}] = 13.21 - 2PH \quad \text{--- (1)}$$

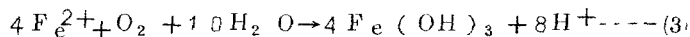
15-2

であらわすことができる。水酸化第2鉄の溶解度積は、はるかに小さく 4.6×10^{-38} であり Fe^{3+} の溶解度は

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = 4.6 - 3 \text{PH} \quad \text{--- (2)}$$

となる。二つの式から Fe は中性付近では Fe^{2+} として溶けうるが、 Fe^{3+} としては溶けられないことが分る。したがって、酸素またはその他の酸化剤で Fe^{2+} を酸化すれば Fe を沈殿させることができる。

Fe^{2+} の空気酸化は非常に複雑な反応で、途中いろいろの過程をとるが、結局



であらわされる。この式から 1 mg の酸素は、6.98 mg の Fe^{2+} を酸化することかできる。このように Fe の酸化はごく微量の酸素があれば充分であるか、実際には PH、共存イオン、温度および溶存酸素等に影響されて理論値よりは、はるかに多くの酸素が必要である。

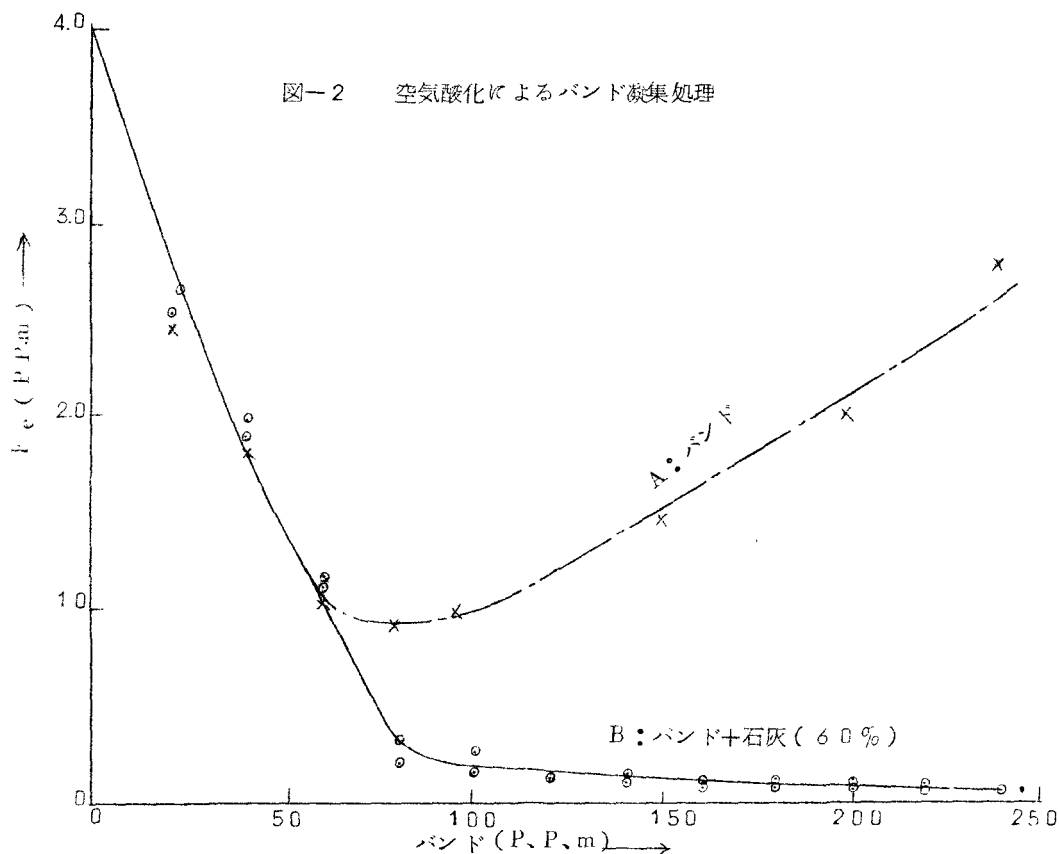
(1)式から Fe^{2+} を曝気によつて除くためには、PH は 6.5 以上であることが必要である。曝気すると CO_2 が除去され PH は上昇する。また空気酸化に対して触媒的作用をするといわれる OH^- が増加する。このように曝気は溶存酸素を補うばかりでなく、 CO_2 を追い出して PH を高めるなど重要な意義がある。

図-1 は曝気時間と PH および KMnO_4 消費量の関係を求めたものである。空気量は $28.8 \text{ } \ell / \text{hr} / \ell$ と $36.0 \text{ } \ell / \text{hr} / \ell$ であり、この範囲の空気量での PH の上昇は 30 分で飽和状態となり、この状態のとき前述のように、 Fe^{2+} は水酸化第2鉄となる。したがって曝気時間はこの場合、30 分で充分といえる。また KMnO_4 消費量曲線を見るとほぼ 15 分で飽和的傾向を示しているが、30 分をとれば PH と同様と推定される。また空気量を $50.0 \text{ } \ell / \text{hr} / \ell$ および $12.0 \text{ } \ell / \text{hr} / \ell$ に変へ曝気時間を比較実験した結果、前者は約 15 分、後者は約 55 分で PH が飽和状態となつた。またこの場合の KMnO_4 消費量曲線も PH を同様に 15 分および 55 分で飽和状態を示した。

4 空気酸化→硫酸バンド凝集処理

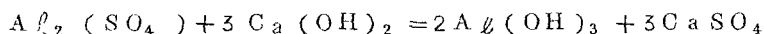
前項で空気量 $28.8 \text{ } \ell / \text{hr} / \ell$ では 30 分では酸化が完了することが判つたので、酸化後の沈殿→ろ過をおこなつた。しかし残留 Fe は含有 Fe と全く変化なく、これは水酸化第2鉄粒子が沈殿作用が極めて遅く、除鉄されないものと思われる。そのため、凝集剤による薬品凝集処理を実験した。

図一2は空気酸化後30分後の試料についての、硫酸バンドの添加量と残留Feとの関係を示したものである。(A曲線)



この結果から、硫酸バンドのみの添加によるものは、60～80 P.P.mまでは直線的に残留Feは減少しているが、100 P.P.m以上で再び直線的に増加している。これは硫酸バンドの添加量が増大するにつれて、PHが減少し空気酸化によつて生じた水酸化第2鉄が溶解するためと考えられる。このように、硫酸バンドの添加量の増加によつて、PHが降下し硫酸バンドの単独凝集では、満足すべき結果が得られぬことが判明した。このためPHの調整とアルカリ度の増加という意味で凝集補助剤として消石灰の併用による凝集処理を試みた。

硫酸バンドと消石灰は



となり、硫酸バンド1 mgに対して消石灰0.65 mgあれば理論的に充分である。そのため補助剤として消石灰の量を硫酸バンドの添加量の60%として実験した。図一2のB曲線は空気酸化後の硫酸バンド(石灰60%)添加量と残留Feとの関係を示すものである。この結果から

硫酸バンド100 P.P.m、消石灰60 P.P.mの添加量で残留Feが0.3 P.P.m以下になることが認められた。しかしながら、工業、醸造用水等として0.1 P.P.m以下を要求される場合もあるので、硫酸バンド120 P.P.m、消石灰72 P.P.m以上の添加量が必要であると考えられる。

5 塩素酸化→硫酸バンド凝集処理

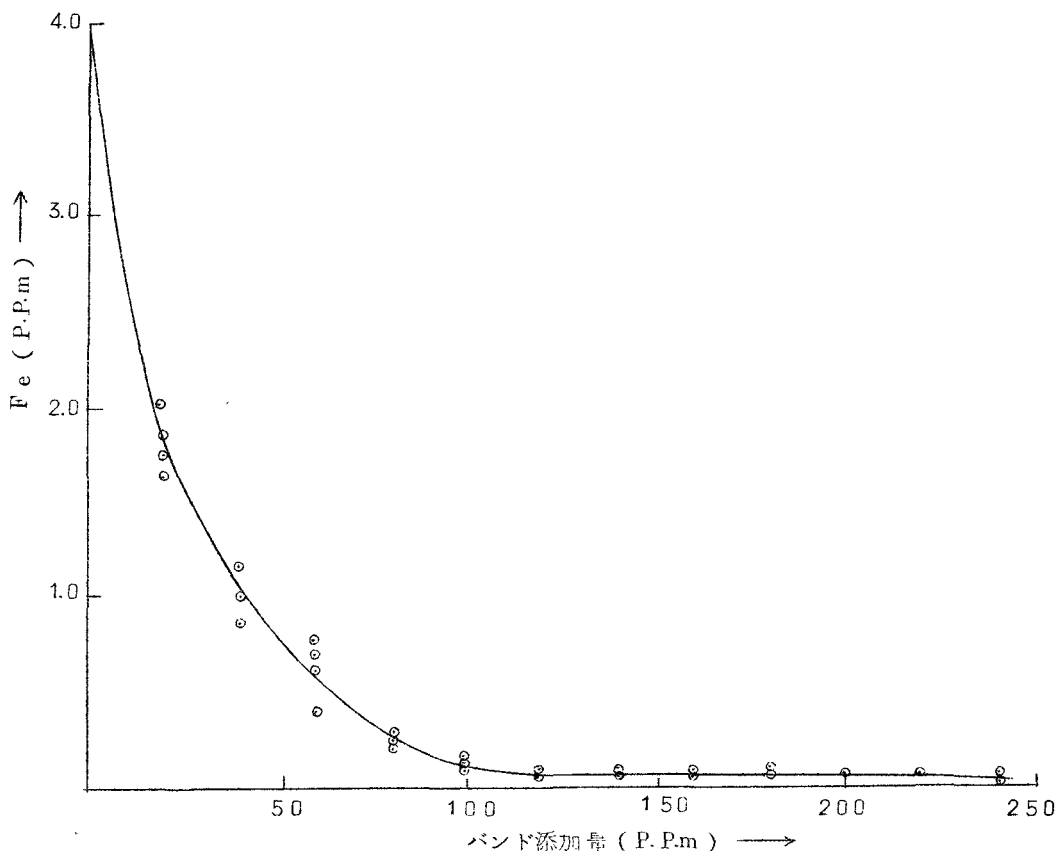
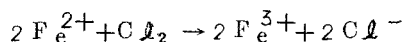


図-3 塩素酸化によるバンド凝集処理

Fe は塩素、または次亜塩素酸イオンにより容易に酸化されることはよく知られている。

その反応は



であらわれ、理論的には1 P.P.mのFeを酸化するためには約0.64 P.P.mの塩素が必要である。

図-3は原水に前処理の酸化剤として、3 P.P.mの塩素を加へ、凝集剤として硫酸バンド（石灰60%）により凝集処理をおこなった結果を示すものである。このFe曲線に見られるよう

に、 Fe 0.3 P.P.m以下になるには硫酸バンド80 P.P.m以上、また0.1 P.P.m以下にするには硫酸バンド100 P.P.m以上添加すればよいことになる。このような結果は、前処理としての塩素添加量を5 P.P.mとしてもほとんど変りない。したがって Fe に対する塩素添加量の比が0.7～1.0の範囲で空気酸化と塩素酸化を比較すると

$$\begin{aligned} 0.3 \text{ P.P.m 塩素酸化力} &= \frac{100}{80} \times \text{空気酸化力} \\ &= 1.25 \times \text{空気酸化力} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0.1 \text{ P.P.m 塩素酸化力} &= \frac{120}{100} \times \text{空気酸化力} \\ &= 1.2 \times \text{空気酸化力} \end{aligned}$$

となり、除鉄に関する本実験の範囲では、塩素の酸化力は空気の酸化力の約1.2倍であつたと考えられる。

6 結 論

使用した原水中の Fe は3.8～4.5 P.P.mで、これを0.3 P.P.m～0.1 P.P.m以下にするには空気酸化および塩素酸化を利用しても、硫酸バンドの添加量は100～120 P.P.m以上必要であることが判つた。また空気酸化、塩素酸化の併用による硫酸バンド凝集処理の組合せでも硫酸バンドの減少は極めて大きい、硫酸バンドの添加量は100 P.P.m以上必要である。この結果から、いずれにしてもかなりの硫酸バンドの添加量が必要である。したがって、これから生ずる沈殿物の量もかなり多いことが予想され、この方法を用いる場合、沈殿物処理および処分を考慮する必要があると思われる。また含有 Fe に対する最適塩素量による凝集処理をおこなえば、処理水の残留塩素との関係もあり飲料水等には、より効果的と思われる。なお現在まで種々の除鉄方法が研究発表されかつ利用されているが、筆者らは酸化→沈殿→ろ過による一連の組合せ研究の上、経済的かつ一般的除鉄法について現在実験中である。

本実験の試薬、分析方法等はすべて上水試験法（日本水道協会）に基づいておこなつた。

最後に本研究の試料の提供に便宜を計つて下さつた泉町の浅見醸造KK、種々助言を下さつた脇山先生ならびに実験の一部を担当した白鳥修一君に感謝します。