

# 地下水中のFe除去についての2.3の考察 (その1)

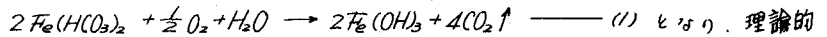
東北工業大学工学部 正員 〇石垣高義  
松山正将

## 1. まえがき

現在みられるように用水の必要性は、用水型諸工業の急速な発展と都市への人口集中による水需要の増大と相速度的となり一層たがまつている。ここでこれらの用水取水個所を地表水と地下水とに大別すると、工業用、飲料用として地下水を用水とする場合に微量の溶解でも問題とされる溶存鉄の除去について、2.3の考察を加えるものである。除去法に数種あるが、著者等は最も基礎的と思われる空気酸化法を、仙台市及び仙台市近郊の地下水について実験を試みた。

## 2. 除鉄の原理及び実験方法

天然水の位置する環境によつて鉄の溶存形態が異なるが、一般に(1)重炭酸第1鉄(2)硫酸第1鉄(3)水酸化第2鉄(4)有機コロイド鉄等の4形態に分類している。これら形態の鉄の除去について原理を考えると、鉄を含む化合物を水に不溶の化合物として析出させ、次にこの析出したものを水から分離することにある。本実験は空気酸化法をもつて溶存鉄を除去するのであるが、曝気によつて溶込んだ酸素が溶存鉄に働きかける反応式を見ると次式となる。地下水中の形態を最も一般的な重炭酸第1鉄とすると、



に1ppmの酸素は698ppmの第一鉄イオンを酸化する事になる。次に酸化反応前後の鉄の溶解度が問題となるのであるが、表-1を参考とすると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が溶解性の非常に小さな塩になる定性を知ることが出来る。表-1の値から、酸化反応を大きく左右するところのpHとの関係を見ると、

$$\text{溶解度積} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}]^2 = 1.65 \times 10^{-15}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1.65 \times 10^{-15}}{[\text{OH}]^2}$$

$$\therefore \log [\text{Fe}^{2+}] = 13.22 - 2\text{pH} \quad \text{--- (2)}$$

同様に、 $\log [\text{Fe}^{3+}] = 4.6 - 3\text{pH} \quad \text{--- (3)}$  となり(2)式より $\text{Fe}^{2+}$ はpH7ではかなりの溶解度をもつが、(3)式より $\text{Fe}^{3+}$ についてはきわめて低い値を示し、酸化後の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ はpH値により無視できるものとなる。

| 水 濃                      | 積                                 | 溶解度積                   |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}]^2$   | $1.65 \times 10^{-15}$ |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3$   | $4.0 \times 10^{-38}$  |
| $\text{FeCO}_3$          | $[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3]$   | $2.0 \times 10^{-10}$  |
| $\text{FeS}$             | $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ | $1.0 \times 10^{-19}$  |

表-1. 鉄塩の溶解度積

実験方法として、自然酸化実験では、10~20分ポンプアップ後の地下水をポリ容器に実験回数本採水し、室内に解放静置した。実験には、上澄水を採り口紙を口過後実験に供した。

曝気酸化実験では、同様にして採水した地下水を曝気槽であるうし容量のガラスビンにサイホンを入れ、先端に曝気球を付けたプラスチク製チューブを槽内へ挿入し、コンプレッサーから通気した。曝気後30分静置し上澄水を口紙を口過後実験に供した。

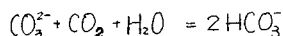
自然酸化及び曝気酸化の溶存鉄の定量には、オルトフナントロリン法による比色で、比色には、光電比色計を用い波長500mμを使用した。

### 3. 実験結果を考察.

対象とした各々の地下水の水質平均値を表-2に示す。はじめに図-1図-2の自然酸化を見ると3.0~4.5日目を境に総鉄、第1鉄、 $\text{KMnO}_4$ 消費量の減少勾配の変化が見られ、以後あまり変動なく一定勾配に近い。pHについても同様に、

上昇勾配に変化が見られ、以後一定勾配に近くなる。これは、溶存酸素と空気中からの酸素の溶け込みにより、鉄の酸化とある程度の沈澱が進み、鉄の減少勾配を見る。この水中での酸化で、被酸化物の含有が減少し、 $\text{KMnO}_4$ 消費量の減少勾配の一因ともなっているであろう。

pHの上昇については、酸化反応の(1)式より、 $\text{CO}_2$ が放出されて、



の割合が、



と進み、酸化反応が終了に近づくことで上昇勾配に変化がなす平衡状態となれば勾配も一定に近づく。大蔵氏等が行なった自然酸化<sup>(1)</sup>では、 $\text{Fe}$ 初濃度47ppmで、第1鉄の減少勾配変化まで7~8週間まで生じている。この勾配変化域までの、 $\text{Fe}$ 初濃度に対する鉄の酸化割合は、図-1で残留総鉄5%、第1鉄96%、図-2で残留総鉄30%、第1鉄96%、大蔵氏では第1鉄77%となり、かなり広がりが見られる。これは地下水が地域的に非常に特徴があり実験値に幅が見られるのは当然であろう。このように水質の違いで、酸化終了と思われるまでの時間が異なるが、

一般的に地下水で20~50週間を完了すると言われている事を考えると、実験に供した地下水は、酸化終了と思われるまでの時間が長い事がわかる。

| 試料項目      | pH値  | 硬度    | $\text{KMnO}_4$ 消費量 | 硫酸イオン | 総鉄    | 第1鉄  |
|-----------|------|-------|---------------------|-------|-------|------|
| 中新田町A地下水  | 7.12 | 36.1  | 5.24                | 14.7  | 3.12  | 2.70 |
| 中新田町B地下水  | 6.68 | 64.0  | 1.64                | 19.0  | 7.44  | *    |
| 泉町七北田A地下水 | 6.78 | 47.1  | 6.88                | 25.3  | 10.33 | 9.70 |
| 泉町七北田B地下水 | 6.80 | 120.5 | 3.18                | *     | 4.50  | 4.10 |
| 仙市蔵地下水    | 6.85 | 85.7  | 0.25                | *     | 2.20  | 1.90 |
| 仙市A地下水    | 6.52 | 90.0  | 2.00                | 34.0  | 0.50  | *    |

表-2 水質平均値

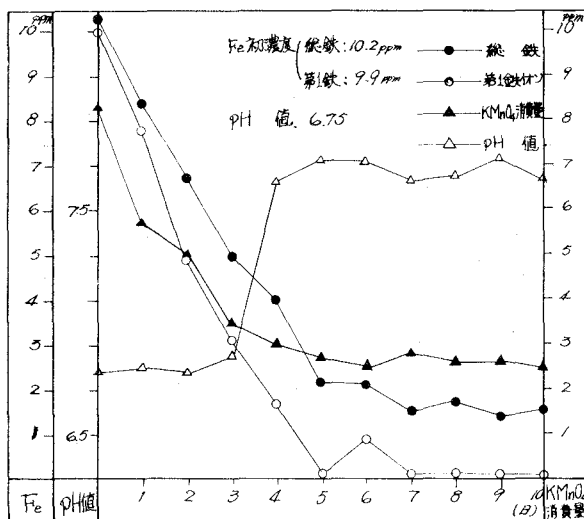


図-1 泉町七北田A地下水10日間自然酸化

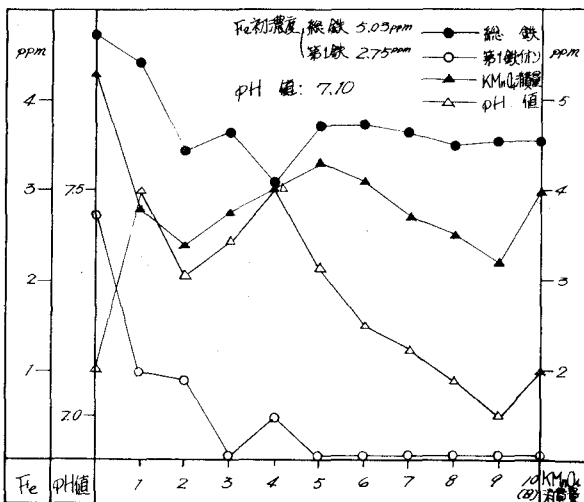


図-2 中新田町A地下水10日間自然酸化

つぎに、曝気による酸化を見ると、pHが最も大きい影響をもつ事は、(12)及び(13)式、図-3の地下水実験でも明らかとなる。pH6.5以下であっても酸化は行なわれるが曝気酸化についてはpHを下げずにpH6.5以上に保つ事が必要である。pHが高くなれば酸化速度が大きくなり、例えばpH1上昇する毎に酸化速度が10倍にもなると言われている。又、温度、三価の鉄等が酸化に影響を与える。

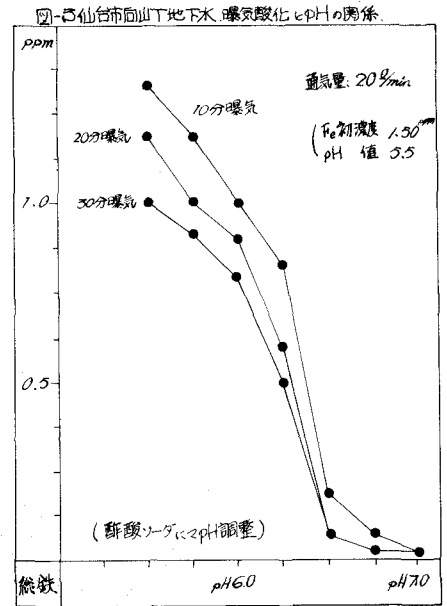
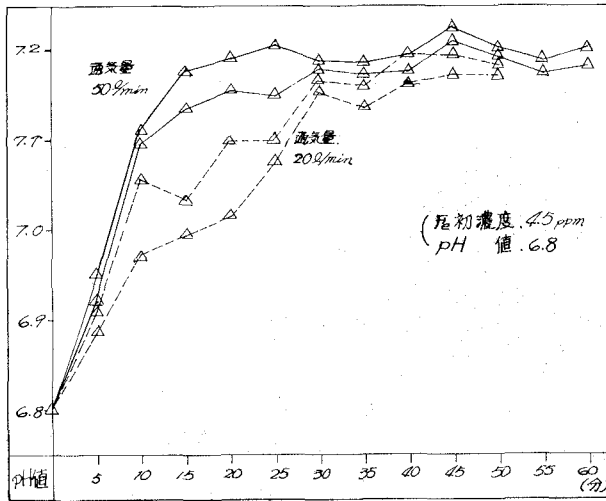


図-4.5.6.7.の曝気酸化で、各地下水とも鉄の含有量にあたり左右される事なく、曝気時間10分~20分の幅でpHの上昇勾配に変化が見られ、後勾配は一定に近くなる。この勾配に変化がある10分~20分で、一応酸化が終了これと見る事ができる。

これは、20℃、1気圧で酸素8.84ppm、CO<sub>2</sub>が0.5ppmを含み平衡であるものが、地層下で種々の溶解性の塩、ガス等を溶存し不安定な状態となつてしまふ<sup>(2)</sup>。これが曝気によつて攪拌し平衡状態となるまでの時間が10分~20分であると理解される。

又、図より地下水の酸化終了のpHの上昇勾配変化時間とみなして、一応酸化終了の示標とてさそりである。しかし残留総鉄についてはかなり多く、用水としての規準を満足させるには至らない。

残留総鉄が多いという原因を考へると、未酸化鉄が多量に溶存するのか、酸化されても沈殿するまで

に至らない粒子を浮遊している  
 のが、この2点となる。しかし、  
 水が大気と平衡状態であれば理  
 論的に溶解する酸素は70ppmの第  
 1鉄を酸化するに可能であり、  
 実際にはpH、温度、有機物、等  
 が関係し簡単に進行しないすべ  
 も、溶解酸素の不足、原水の  
 曝気による黄褐色への変色など  
 考えると、未酸化鉄が溶解する  
 とは考えられない。残る酸化さ  
 れた第2鉄が、沈澱に至るま  
 のフロック状粒みに成長してい  
 ない原因について、曝気後の粒子  
 沈降特性、沈澱物の量の測定等  
 考え合わせなければならぬ。  
 しかし、コロイド状粒子になっ  
 た $Fe(OH)_3$ 、珪酸による酸化妨害  
 と酸化した $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ 微粒子の  
 表面に対する不活性化の働き、  
 原水中のコロイド状有機物によ  
 る保護コロイドの接触凝集作用  
 の妨害、過剰曝気による粒る成  
 長の破壊等が考えられる。

#### 4. まとめ

本実験は地下水中に含まれる鉄の曝気酸化がどこまで可能であるのか、2,3の地下水で比較検討し  
 たものである。これらの実験的検討から、次のような傾向を知る事が出来た。

- 1). 水質の違いにより問題はあるが、実験に供した地下水において第1鉄の酸化は曝気で充分である。
- 2). 酸化終了とみなせる時間は、鉄の含有量にあまり支配されず10分〜20分の間にまとまる様である。
- 3). 酸化終了とみなせる示標として、pH上昇勾配の変化を用いる事が可能のよりに思われる。
- 4). 曝気には、酸化の他に、 $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ 、等及び揮発性物質の除去も兼ねるので、空気との接触面積  
 (接触回数)を効果的にもつて行くと、かなり大量の鉄を酸化でき、水処理できるよりに思う。  
 今後は、水質分析の細分化を行ない、酸化終了時とpH、沈澱促進の方法を試み、各地下水の鉄  
 の定性を調べ、定性に対する効果的曝気処理方法を考えたい。

#### 参考文献

1) 大蔵 武, 『工業用水の化学と処理(旧刊工業新聞)』 2) 酒井 軍次郎 『地下水学』 (朝倉書店)。

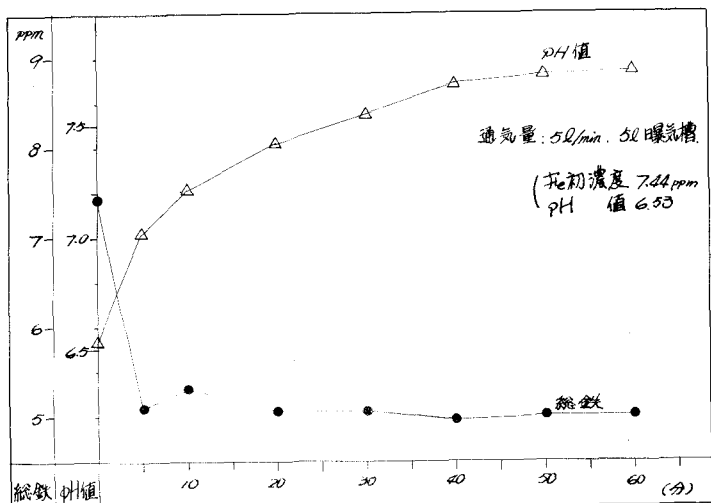


図-6 中新田町B地下水、曝気酸化とpH。

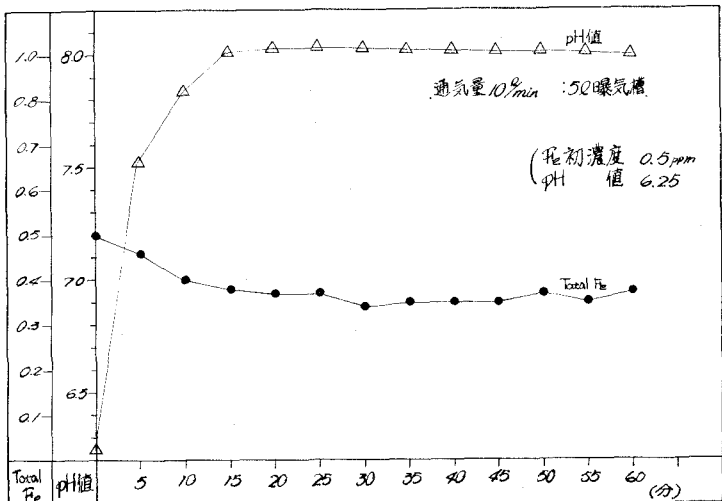


図-7 仙台市A地下水、曝気酸化とpH。