

一部中和した第2鉄イオン溶液による用水の凝集処理

川 村 静 夫*・照 井 文 哉**・木 村 健 二***

On the coagulation behavior of industrial water
by partially neutralized ferric ion solution.

Shizuo KAWAMURA, Fumiya TERUI, and Kenji KIMURA

要 旨

硝酸鉄(III)溶液に水酸化ナトリウムを添加し、一部中和した硝酸鉄(III)溶液(PNFN)を調製した。この溶液を凝集剤として、それぞれ Ca^{2+} イオン、ケイ酸(シリカ)、硫酸イオン、リン酸イオンを含む水について凝集試験を行った。凝集試験の結果より、沈降曲線、濾過曲線の二種の凝集曲線を作成し、PNFN溶液を用いた凝集処理では、通常の鉄(III)塩溶液の凝集処理より、凝集最適 pH 領域が著しく拡大することを明らかにした。また凝集曲線より凝集機構を論じ、PNFN 溶液の凝集能力はその中に含まれる鉄(III)の多核ヒドロキシ錯体の量によると推論した。

Abstract

The coagulation behaviour of partially neutralized ferric nitrate (PNFN) in the aqueous solution was studied by a jar test.

Two diagrams to show a residual ferric ion concentration as a function of coagulation pH and basicity of PNFN solution were obtained. These diagrams show that coagulation pH range was shifted to acidic side for solution contained SO_4^{2-} , SiO_2 and PO_4^{3-} ion. Coagulation pH range in the case of PNFN solution is broader than that of a ferric nitrate solution. Coagulation mechanism was discussed and it was inferred that coagulation ability is affected by quantity of $\text{Fe}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$ ($n=1000, m/n=2.3\sim 2.5$).

1. 緒 言

用水の凝集処理にはアルミニウム塩あるいは鉄塩などが、とくにアルミニウム塩が広く用いられている。近年、いわゆる塩基性アルミニウム塩(PNAN)系凝集剤が開発された後¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、凝集処理装置もそれに適合するように改良されるに至った。

塩基性アルミニウム塩溶液中には、アルミニウム多核錯体 $[\text{Al}_n(\text{OH})_m]^{a+}$ が存在し、四ッ柳ら⁵⁾によれば、塩基度 ($B = [\text{OH}^-]_{\text{add}} / [\text{Al}]_{\text{T}}$) の程度により異なるが、 $B=1.0\sim 1.75$ では $n=6$

~ 8 , $B=2.0\sim 2.5$ においては $n=10\sim 15$, また、 $m/n=2.4\sim 2.6$ であるという。

鉄塩については PNAN に相当する凝集剤の開発がおくれており、また、鉄塩溶液中の Fe^{3+} イオンの挙動については Al^{3+} イオンのそれが研究されているほどされていないが、鉄塩溶液中にも平均分子量 1.4×10^5 程度の重合錯体が存在することが知られている⁶⁾。

PNAN 系凝集剤を用いると、一般にその良好な凝集を示す pH 領域が、通常のアルミニウム塩、例えば硫酸アルミニウムの示す凝集 pH 領域の数倍拡大することが知られている²⁾。このような効果には、恐らく PNAN 溶液中に存在するアルミニウム多核錯体が大きな役割を果たしていると考えられる。

鉄塩溶液においても重合錯体の存在が知られて

* 教 授 工業化学科

** 技 官 工業化学科

*** 現在 大日本インキ化学工業株式会社

おり、その重合錯体の電荷がもし3以上であれば、例えば塩化鉄(III)のような単純な Fe^{3+} イオンを用いる凝集剤よりその凝集効果は大となるであろう。

以上の想定に基づき、一部中和した鉄塩溶液(PNFN)を用いて用水の凝集試験を行った。

2. 実 験

試料溶液

- i) 硝酸鉄(III)溶液(モノマー溶液)：硝酸鉄(III)九水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、 0.024 mol l^{-1} HCl 溶液に Fe^{3+} として 2 g l^{-1} 含有するよう溶解した。この溶液にはまた、過塩素酸ナトリウムを添加し、イオン強度を1としてある。
- ii) 一部中和した硝酸鉄溶液(PNFN溶液)：モノマー溶液を激しく攪拌しながら、 1 mol l^{-1} NaOH 溶液を 10 ml h^{-1} の速度で、所定の塩基度($B = [\text{OH}^-]_{\text{add}} / [\text{Fe}]_{\text{T}}$)となるまで添加した。添加した OH^- イオン濃度が $[\text{OH}^-]_{\text{add}}$ である。次いで 25°C の恒温槽中に12~13時間静置熟成した。このようにして調製した溶液は極めて安定で調製後20年経過した現在でも沈殿を生成していない。また、この溶液中には、鉄の多核ヒドロキソ錯体が存在すると考えられる⁹⁾。

凝集試験

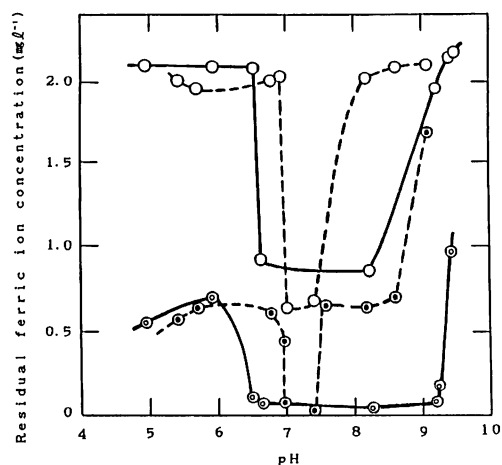
所定の凝集pHに調節するため 0.1 mol l^{-1} NaOH 溶液を用いた。凝集試験時の攪拌は100 rpmにて3分間、次いで17分間60 rpmで行った。

攪拌後、pHメーターによりpHを測定し、その後1時間静置して上澄液の全鉄濃度をオルトフェナンスロリン法で吸光度定量し、pH vs. 残存鉄濃度曲線を求めた。この凝集曲線を沈降曲線とよぶことにする。また、凝集試験をし、1時間静置後上澄液を濾紙5種Aを用いて濾過し、濾液中の全鉄濃度を求め、pH vs. 残存鉄濃度曲線を作成した。この凝集曲線を濾過曲線と呼ぶことにする。

3. 結 果

i) 凝集の最適pH領域

蒸留水に対して、モノマー溶液あるいはPNFN溶液($B=2.0$)を、全鉄濃度 2 mg l^{-1} となるように添加し、それぞれ沈降曲線、濾過曲線を作成す



- monomer solution, settled 1 hour.
- PNFN solution, settled 1 hour.
- monomer solution, filtration.
- PNFN solution, filtration.

Fig. 1 Effect of pH on coagulation of iron salts in distilled water (Fe ; 2.2 mg l^{-1}).

ると Fig. 1 に示したようである。Fig. 1 においていずれの凝集曲線でも、pH が低い領域では残存鉄濃度が比較的大きく、pH を次第に高くすると、ある pH 値において残存鉄濃度は急激に低下し、さらに pH 値が増大すると再びある pH 値において急激に残存鉄濃度が増加する。この比較的低い pH 領域を凝集の最適 pH 領域ということにする。この領域において比較的良好な凝集が起こっている。

さて、凝集の最適 pH 領域は、モノマー溶液を用いた場合、沈降曲線および濾過曲線の両者とも、pH 7.0~7.5 付近の狭い pH 領域にあり、濾過曲線においては、残存鉄濃度が測定全 pH 領域にわたって沈降曲線におけるそれよりも低い数値である。1 時間という短い静置時間では沈降しない微少な沈殿があるのであろう。

PNFN を用いた場合、濾過曲線における残存鉄濃度は測定全 pH にわたって、沈降曲線のそれよりも低い。

また、PNFN を用いた場合、濾過曲線、沈降曲線の両者共その凝集最適 pH 領域がモノマー溶液の対応する曲線のそれに比べて酸性側に約 0.5 pH, アルカリ側に約 1.5~2.0 pH 拡大し、全体として濾過曲線においては 3 pH 程度、沈降曲線においては 2 pH 程度拡大した。

ii) 塩基度の凝集効果によぼす影響

以上の様にして、種々の塩基度の PNFN 溶液

を用いて濾過曲線を作成し、凝集最適 pH 領域を求め、これを塩基度に対してプロットすると、Fig. 2 のようになり、塩基度が大きなるほど凝集最適 pH 領域は拡大し、とくに塩基度 0.5 より 1.0 にかけてアルカリ側に大きく拡大することがわかる。この点、一部中和した硝酸アルミニウム塩溶液 (PNAN) の場合と異なる。筆者等は PNAN の凝集について塩基度を大とするとかえって凝集最適 pH 領域が狭まることを報告した²⁾。

四ッ柳ら⁵⁾は PNAN を用いた凝集試験において、凝集能力を各塩基度について比較すると、 $B=1.5 > B=2.06 > B=2.51 > B=0$ であり、 $B=1.5$ の溶液が最大の能力をもつと述べている。四ッ柳らは、この能力差は溶液中に存在する多核錯体の重合度と関連づけて考えた。すなわち、 $B=1.5$ 付近の溶液には、 $[Al(OH)_{2.5 \pm 0.1}]_{6-8}^{4+}$ の多核錯体が主生成物として存在し、これが凝集活性が最も高く、これ以下の重合度のもの、これ以上に重合が進んだものは凝集活性が低下すると考えたのである。

鉄塩とアルミニウム塩の加水分解挙動は極めて類似していると考えられるので、恐らく凝集活性の最も強いある特定の重合度の錯体の存在があるのであろう。それは Fig. 2 の様子から考えて $B=2.0$ より高い塩基度のところに多く存在するであろう。

iii) 共存物質の凝集に及ぼす影響

アルミニウムイオンを用いる凝集処理において、共存物質の存在が凝集最適 pH 領域を拡大あるいは縮小または移動させることが知られている²⁾。

一方、鉄 (III) イオンを用いる凝集処理においても、共存物質の存在がアルミニウムイオンを用

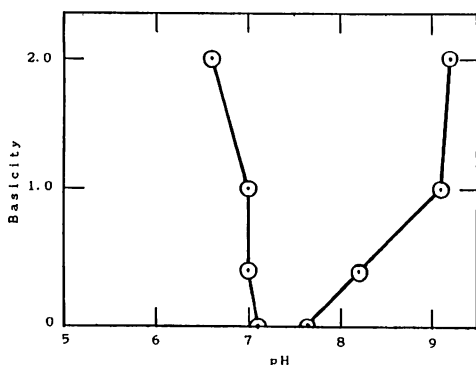


Fig. 2 Effect of basicity on pH range of coagulation (Fe; 2.2mg/l⁻¹).

いた場合と同様の効果をもたらす⁸⁾。

Fig. 3 および 4 は、それぞれモノマー溶液および PNAN 溶液を用いた際の凝集におよぼす硫酸イオンの効果を示している。

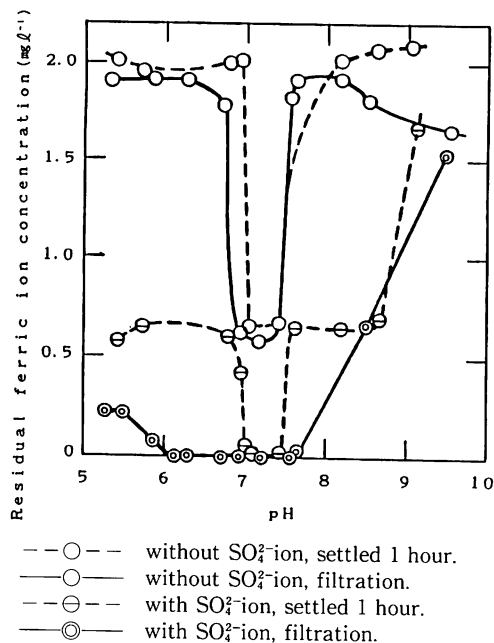


Fig. 3 Effect of sulfate ion on coagulation of monomer solution (SO_4^{2-} : 20mg/l⁻¹, Fe: 2.2mg/l⁻¹).

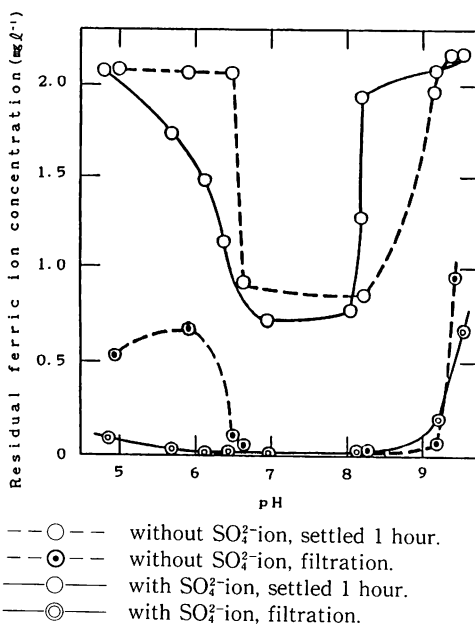


Fig. 4 Effect of sulfate ion on coagulation of PNAN solution (SO_4^{2-} : 20mg/l⁻¹, Fe: 2.2mg/l⁻¹).

モノマー溶液を用いた際、沈降曲線および凝集曲線において最適凝集 pH 領域のアルカリ側凝集限界 pH は SO_4^{2-} イオンの有無に無関係であるが、酸性側 pH は酸性側に凝集領域が拡大し、特に PNFN の場合に 1.0 pH 程度拡大した。このモノマーの結果は大蔵らの結果⁸⁾と一致する。

一方、PNFN 溶液を用いると、沈降曲線においては凝集曲線全体が、 SO_4^{2-} の存在では、酸性側に移行する。濾過曲線においては、曲線のアルカリ側凝集限界 pH 値については変化がないが、酸性側では凝集が極めて良好となる。

以上の様な最適凝集 pH 領域におよぼす硫酸イオン濃度の効果を濾過曲線について図示すると Fig. 5 のようになる。

この図が示しているように、モノマー溶液あるいは PNFN 溶液を用いた際、アルカリ性側凝集限界 pH 値は、硫酸イオン濃度に依存せず一定である。PNFN 溶液の場合、限界 pH 値はモノマー溶液のそれより 1.5 pH 程度アルカリ側に移動する。酸性側においては凝集限界 pH 値は、硫酸イオン濃度が増加すればするほど、モノマーあるいは PNFN 溶液の使用の際、両者とも酸性側に移動する。

SO_4^{2-} イオンで見られたこのような共存物の効果は、シリカ (Fig. 6)、リン酸 (Fig. 7) についても観察された。3 号ケイ酸ナトリウムを添加したところ、モノマー溶液の場合、沈降曲線において

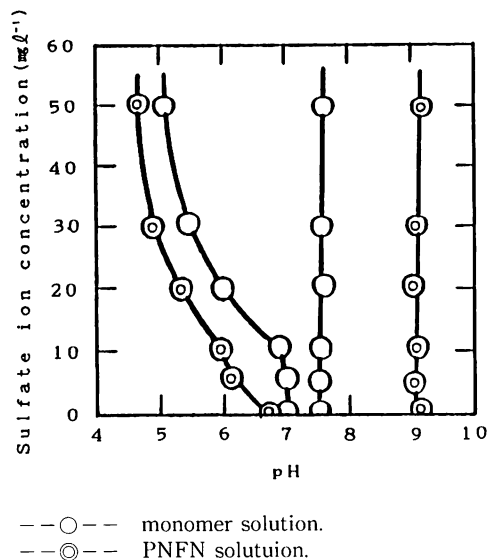


Fig. 5 Effect of sulfate concentration on pH range of coagulation of PNFN solution ($B=2.0$, $\text{Fe}:2.2\text{mg l}^{-1}$).

も、濾過曲線においてもシリカ濃度が大きくなるほど凝集曲線全体が酸性側に移動し、それにとともに凝集最適 pH 領域も酸性側に移動し、同時に広がる。このようなシリカ共存下における凝集最適 pH 領域の酸性側への移動は鉄 (III) イオン⁸⁾凝集の場合ばかりでなく、アルミニウムイオンの場合も知られている⁹⁾¹⁰⁾。

さて、PNFN を用いた際、モノマー溶液の場合と同様な現象が起り、凝集曲線全体が酸性側に移動する。PNFN の場合、モノマー溶液の場合と

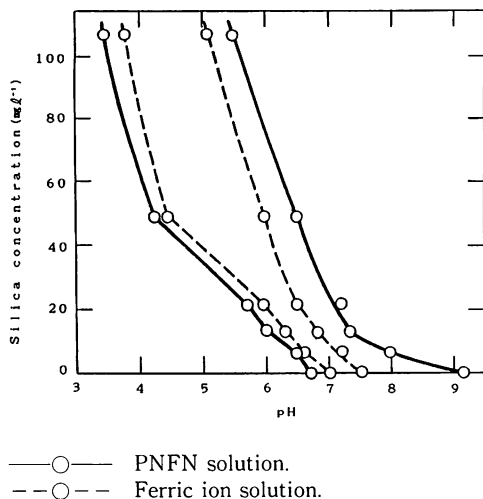


Fig. 6 Effect of silica concentration on pH range of coagulation ($\text{Fe}:2.2\text{mg l}^{-1}$).

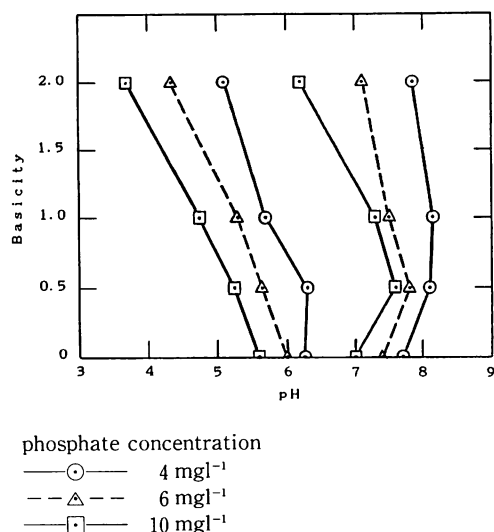


Fig. 7 Effect of phosphate concentration and basicity of PNFN solution on pH range of coagulation ($\text{Fe}:50\text{mg l}^{-1}$).

比較して、凝集最適 pH 領域が著しく酸性側にもアルカリ側にも拡大する。そして、凝集の pH 領域はシリカ濃度に大きく依存するが、シリカ濃度 10 mg l^{-1} 付近で狭まり、濃度が増大すると再び拡大し、以後 50 mg l^{-1} 付近までシリカ濃度の増大するにともなう拡大し、その後はシリカ濃度が増大すると凝集最適 pH 領域は同程度の巾を保ちつつ、酸性側に移動していく。

リン酸イオン共存の場合 (Fig. 7)、塩基度ゼロにおいて、リン酸イオン濃度が $4 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$ と変化しても、凝集最適 pH 領域の巾に変化はないが、pH 領域はリン酸濃度が増加するにしたがって酸性側に移動する。

リン酸濃度を一定として、塩基度を $0 \sim 2.0$ まで変化させると、凝集最適 pH 領域は、 $B=0.5$ では、酸性側、アルカリ側へともに拡大する。しかし、塩基度がさらに増大すると、酸性側凝集限界 pH 値は、どのリン酸濃度であっても、酸性側に移動する。

アルカリ側凝集限界 pH 値は、リン酸濃度が低いと (4 mg l^{-1}) 塩基度が増大しても、ほぼ一定値を保つが、リン酸濃度が 6 mg l^{-1} の場合は酸性側に移動するようになり、その傾向は 10 mg l^{-1} とリン酸濃度が増加するほど著しい。このようにして、塩基度が増大すると、凝集の pH 領域は拡大しつつ酸性側に移動していく。

4. 実験結果の考察

以上に述べたように、PNFN 溶液の塩基度が増大すると、凝集最適 pH 領域は一般に拡大する。また、硫酸イオン、シリカ、リン酸イオンが存在すると、その濃度の増大にともない凝集最適 pH 領域が酸性側に移動、あるいは拡大した。

鉄イオンあるいはアルミニウムイオンの加水分解生成物がよく沈殿する $7 \sim 8$ の pH 領域では、この加水分解生成物の有する電荷が零に近づくことが知られている。このようなことから、鉄イオンの加水分解生成物の凝集も pH $7 \sim 8$ で起こり易いであろう。Fig. 1 の結果はこれを支持している。また、 CaCl_2 を添加して凝集試験を行うと、モノマー溶液、PNFN 溶液のいずれを使用しても、pH 7 付近より高い pH 領域において良好に凝集する。これは、加水分解生成物が pH $7 \sim 8$ 以上の pH において負の電荷を有するとの説を支持するものである (Fig. 8)。

硫酸イオン、シリカ、リン酸イオンの存在は、

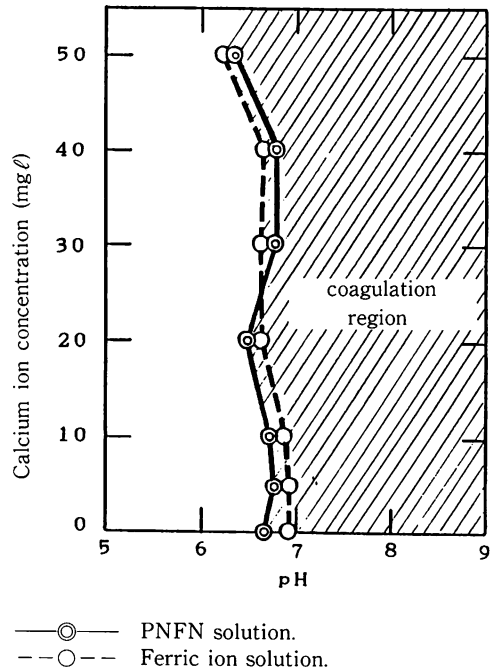


Fig. 8 Effect of Ca^{2+} ion concentration on pH range of coagulation (Fe: 2.1 mg l^{-1} , $B=2.0$).

その濃度の増加するのにしたがい、凝集最適 pH 領域を酸性側に移動させるが、シリカ、リン酸の場合、これらの量が多いと凝集最適 pH 領域は pH $7 \sim 8$ 付近からずれてしまい、pH $7 \sim 8$ では良好な凝集が起こらなくなる (Fig. 6)。

後藤⁷⁾は、凝集最適 pH 領域の値は、凝集剤の量と、これらイオンの量の比によって定まると述べ、これらイオンと加水分解生成物との間に、電荷の中和のみならず、化学結合の存在を推察している。池畑¹¹⁾は種々の塩基度の PNAN を用いた凝集試験において、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、スルホサリチル酸などの配位子を添加してゼータ電位を測定した。その結果等電点が配位子濃度に大きく影響されることを認めている。そして、赤外線吸収スペクトルによる凝集生成物の観察により、添加配位子が配位結合をしていることを確認している。

このように、負の電荷を有するイオンが配位すると加水分解生成物の電荷は中和され、その結果加水分解生成物と配位子の錯体は凝集し、沈殿する⁷⁾。

永山ら¹²⁾¹³⁾は一部中和した過塩素酸鉄溶液の加水分解反応について研究をし、 $B=1.0 \sim 2.5$ において、この溶液中の Fe(III) のヒドロキソ錯体

$\text{Fe}_n(\text{OH})_{m(n-m)}^{+}$ の重合度は $n=1000$ であると結論した。

これは Spiro⁶⁾ の結果と一致する。Spiro の結論では、 $n=1000$, $m/n=2.3\sim 2.5$ であり、加水分解生成物は直径約 700 nm の球状をしており、その分子量は 1.4×10^5 程度であるとされる。

本研究で使用した PNFN 溶液の塩基度は最高 2.0 であるので、我々の使用した PNFN 溶液中にも重合度 1000 程度のヒドロキシ錯体が存在しているといえる。

PNFN 溶液を用いた我々の凝集実験において、PNFN は PNAN 溶液と同様な凝集挙動を示すので、アルミニウムのヒドロキシ錯体が果しているのと同様な役割を Fe (III) のヒドロキシ錯体が果していると考えることができる。Al (III) のヒドロキシ錯体にアニオンが配位結合する¹¹⁾ ように、Fe (III) のヒドロキシ錯体においてもアニオンとの間に配位子置換反応が起こり得て、その結果ヒドロキシ錯体の電荷が減少し、加水分解生成物が凝集しやすくなるのであろう。モノマー溶液と PNFN 溶液との凝集能力の差はその中の多核ヒドロキシ錯体の量の差によるものであろう。永山¹³⁾ のデータによれば、塩基度の増大するにともない Fe (III) の多核ヒドロキシ錯体濃度は増加する。我々の凝集実験において塩基度の大きな PNFN 溶液ほど凝集効果がよい (Fig. 7) のはこの推論を支持するものである。

5. 結 言

鉄 (III) 多核ヒドロキシ錯体を含む PNFN 溶液を使用して凝集処理を行うと凝集最適 pH 領域が著しく拡大することを明らかにした。

ケイ酸、リン酸イオン、あるいは硫酸イオンの存在は凝集最適 pH 領域を酸性側に移動させるかあるいは酸性側に拡大させる。

以上の結果により、水質の急変に際しては、その水の凝集処理操作に対応しやすい。

(1970 年 6 月、日本水道協会第 21 回全国水道研究発表会(松江)および 1971 年 8 月、日本化学会、日本分析化学会各北海道支部 1971 年夏季研究発表会(苫小牧)にて講演した)

参 考 文 献

- 1) 前田 稔：水道協会雑誌, No. 310, p 49(1960).
- 2) 川村 静夫, 後藤 克己：工業用水, No. 52, p 29 (1963).
- 3) 後藤 克己, 四ッ柳 隆夫, 永山 政一：工業化学雑誌, **72**, 1871 (1969).
- 4) 饗庭 喜和, 佐藤 洋子：工業用水, No. 101, p 55 (1967).
- 5) 四ッ柳 隆夫, 岩瀬 政吉, 後藤 克己, 永山 政一：工業化学雑誌, **72**, 1932 (1969).
- 6) T. G. Spiro, S. E. Allertom, J. Renner, A. Terzis, R. Bils, P. Saltman : J. Am. Chem. Soc., **88**2721 (1966).
- 7) 後藤 克己, 四ッ柳 隆夫：化学と工業, **16**, 1406 (1963).
- 8) 大蔵 武, 浅野 敏夫：工業化学雑誌, **64**, 1362 (1961).
- 9) 大蔵 武, 京墓 賢二, 後藤 克己：工業用水, No. 52, p 32 (1963).
- 10) 岩瀬 政吉, 四ッ柳 隆夫, 後藤 克己：水処理技術, **9**, 29 (1968).
- 11) 池畑 昭, 清水 珠子：表面, **6**, 187, (1968).
- 12) 永山 政一, 後藤 克己, 四ッ柳 隆夫, 戸谷 昭：コロイド化学討論会 (1967. 札幌).
- 13) 永山 政一：防蝕技術, **17**, 548 (1968).

(平成 2 年 12 月 3 日受理)