

鉄酸塩を用いる用水の凝集処理

川 村 静 夫*・照 井 文 哉**
藤 井 清 志***・奥 田 弥 生****

On the coagulation behavior of hydrolysis products of ferrate ion.

Sizuo KAWAMURA, Fumiya TERUI, Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要 旨

40%水酸化ナトリウム溶液中に鉄板を浸漬し、これをアノード溶解して鉄酸ナトリウム溶液を調製した。この鉄酸ナトリウム溶液を凝集剤として、それぞれ Ca^{2+} イオン、ケイ酸、硫酸イオン、フミン酸、 NH_4^+ 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、凝集曲線を作成し、凝集最適pH領域を求めた。 FeCl_3 溶液あるいは一部中和した $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を用いる場合より凝集最適pH領域は著しく拡大することを明らかにした。

Abstract

Sodium ferrate solution was prepared by anodic dissolution of an iron plate dipped in 40% sodium hydroxide solution and was examined as a coagulant for water processing. Effect of calcium ion, silicic acid, sulfate ion, humic acid and ammonium ion on a coagulation was investigated by jar test for solution containing a sodium ferrate as a coagulant. The optimum pH range for coagulation of hydrolysis products of ferrate was determined from the coagulation curves that was the plots for a residual ferric ion concentration against pH of a test solution. An optimum pH range for coagulation was remarkably expanded by using sodium ferrate instead of ferric chloride or partially neutralized ferric nitrate.

I. 緒 言

近年、上水道水源においてリン分、窒素分の濃度増加が進み、それに伴い種々の植物プランクトンが大量発生する現象、いわゆる富栄養化が各地で進行している。この植物プランクトンが分解する過程で水中に有機物が溶け込み、臭気の原因物質となる。

一方、厚生省省令水道法施行規則第16条3項により、塩素消毒を行い残留塩素 $0.1\text{mg}\ell^{-1}$ 以上とすることと規定されているので、上水道においては塩素が殺菌剤として用いられている。このため、水中溶存有機物と塩素が結合し、例えばトリクロロメタン類のような癌誘因物質を生成し、あるいはまた臭気物質を生成する。下水処理場においても

放流水の滅菌のため塩素消毒を行っている。

以上のようなことから、塩素に代わる殺菌剤の開発が急がれている。

鉄酸イオン FeO_4^{2-} は塩素を与えない殺菌剤として注目されその殺菌効果¹⁻⁴⁾および酸化力⁵⁻⁸⁾に関して風間等の研究がある。

鉄酸イオンは水中において加水分解され、酸素を放出し、水酸化鉄(III)として沈殿する。したがって、鉄(IV)酸イオンを使用すると凝集処理を行いながら滅菌処理を行うことができ、場合によっては処理工程を短縮できる可能性がある。鉄酸イオンを用いる凝集試験を行った報告^{9),10)}は少ない。

著者らは $\text{Fe}(\text{III})$ 多核ヒドロキソ錯体(塩基性鉄塩)を利用した凝集処理法を検討しその優れた凝集特性を見出した¹¹⁾。鉄(IV)酸イオンは40(w/v)%NaOH溶液中にて調製・保存しているので、これを加水分解せしめる際には、恐らく $\text{Fe}(\text{III})$ 多核ヒドロキソ錯体が生成し、これが凝集特性に大きく影響するものと考えられる。その凝集

* 教 授 物質工学科

** 技 官 物質工学科

*** 助教授 物質工学科

**** 助 手 物質工学科

特性は単純な Fe^{3+} イオンを使用する凝集剤より大きな作用を示すであろう。

II. 実 験

1. FeO_4^{2-} 溶液の調製：鉄板（純度99.5%）を表裏の合計面積 100cm^2 となるように切りだし、使用直前に $6\text{M}\text{HNO}_3$ 溶液でエッチングを施し、これをアノードとした。電解液には40(w/v)%水酸化ナトリウム溶液を使用した。隔膜には内径4.25cm高さ10.07cmの素焼タンマン管を、カソードには面積 10cm^2 の白金板を使用した。アノードに $0.02\sim 0.002\text{Acm}^{-2}$ の電流を通して電解を行い、 FeO_4^{2-} 溶液を調製した。このようにして調製した FeO_4^{2-} イオン溶液中には、全鉄量の約1割程度の Fe(III) が含まれている。

2. FeO_4^{2-} の定量： FeO_4^{2-} を亜ヒ酸で還元、過剰の亜ヒ酸を $2\times 10^{-3}\text{M}$ 臭素酸カリウム標準溶液を用いて滴定し、 FeO_4^{2-} 濃度を求めた。また FeO_4^{2-} 溶液はワインレッドに着色しているので、濃度既知の FeO_4^{2-} 溶液を40(w/v)% NaOH 溶液により希釈し、波長505nmで吸光度を測定、検量線を作成しておき、吸光光度分析も行った。

3. 全鉄 $[\text{Fe}]_T$ の定量：オルトフェナントロリン吸光光度法によった。

4. 凝集試験：500mlビーカーに蒸留水を500ml入れ、4連のJar-testerを用いて回転数100rpmで攪拌しつつ、 Fe として $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となるように FeO_4^{2-} 溶液あるいは FeCl_3 溶液を添加した。後、pH調整のため希 HCl を添加した。また、必要に応じてケイ酸塩溶液、 CaCl_2 溶液あるいは Na_2SO_4 溶液を添加し、凝集効果におよぼすそれらの影響を調べた。

100rpmで15分間溶液を攪拌後、1時間静置、上澄液のpHを測定した。また上澄液を濾紙5種Aにより濾過、濾液中の残存全鉄濃度をオルトフェナントロリン法により定量した。

III. 結 果

i) 凝集の最適領域

凝集試験後の上澄液のpHに対して濾液中の残存全鉄濃度をプロットした曲線を凝集曲線と呼ぶことにする。

いま、共存物質のない蒸留水中に FeCl_3 溶液あるいは FeO_4^{2-} 溶液を添加して、それぞれについてJar-testを行い凝集曲線を描いて見るとFig.1に示したようになる。Fig.1において、それぞれの曲線の内側は凝集が良好に行われるpH領域である。二つの曲線のそれぞれについて酸性側、アル

カリ側の両方において残存鉄濃度は高いが、あるpHにおいて鉄濃度が急激に低下する。鉄濃度が $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となるpH領域を凝集最適pH領域ということにする。

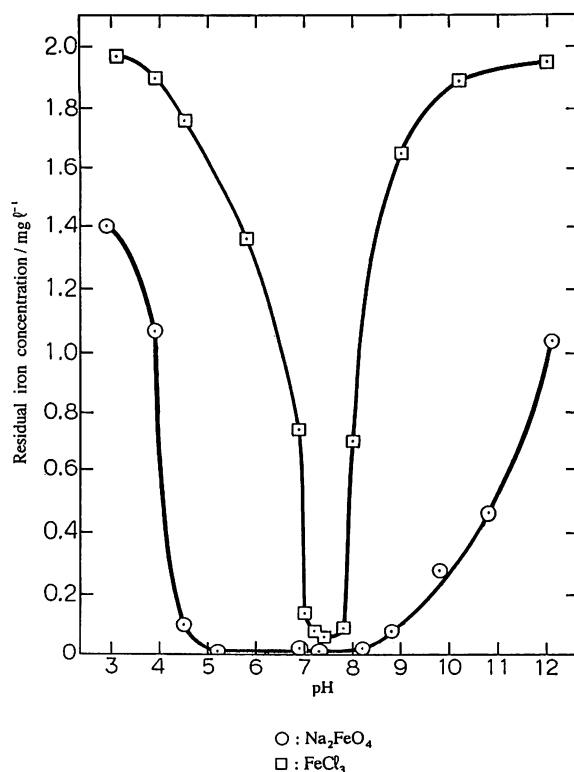


Fig. 1 Effect of pH on coagulation of iron salts in distilled water.

FeCl_3 を使用した際、凝集最適pH領域は $\text{pH}7.0\sim 7.8$ の間にあり、 0.8pH 幅と狭い。これに対し、 FeO_4^{2-} 溶液を使用した場合には、凝集最適pH領域は $\text{pH}4.5\sim 9.0$ の間にあり、 4.5pH 幅と5倍程度に拡大する。

一方、 Fe(III) 水溶液に、水酸化物沈殿が生成せぬよう注意深く、ごく微量ずつ OH^- を添加（添加量を $[\text{OH}]_{\text{add}}$ と書く）し、熟成すると、鉄多核ヒドロキシ錯体（ポリマーと呼ぶことにする）が生成する。これを含む溶液を用いて凝集曲線を作成すると、 Fe^{3+} イオン（モノマーと呼ぶことにする）溶液による凝集最適pH領域に比べ、著しく凝集最適pH領域が拡大する。この拡大の大きさは塩基度 $B = [\text{OH}]_{\text{add}}/[\text{Fe}]_T$ に依存している¹¹⁾。

種々の塩基度のポリマー溶液を調製し、これを用いて凝集曲線を作成し、それらの凝集最適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(○印)が得られる。Fig.2からわかるように、塩基度が大きくなると、凝集最適pH領域は酸性側にもアルカリ側にも拡大する。その拡大の程度

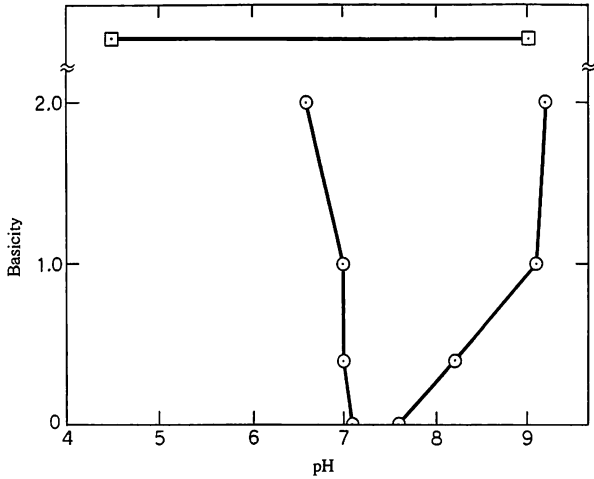


Fig. 2 Effect of basicity on pH range of coagulation(Fe; 2.2mgℓ⁻¹).

はアルカリ側において著しく、塩基度 2 において pH 9 程度となる。塩基度 2 のポリマー溶液を用いた場合、凝集最適 pH 領域は pH 6.7~9.2 の間にあるが、 FeO_4^{2-} 溶液を用いた場合 (□印), pH 4.3~9.0 となり、酸性側に大きく拡大する。既報によればポリマー溶液を用いた場合の凝集 pH 領域の拡大はこの溶液中に存在する Fe(III) 多核ヒドロキソ錯体によると考えた¹¹⁾。そして、Fe(III) 多核ヒドロキソ錯体の重合度の大きさとその量は塩基度が大きくなるにつれ大となるので凝集最適 pH 領域も塩基度が大きくなるにしたがって拡大するであろう。このような考え方をもちてすれば、 FeO_4^{2-} 溶液を用いた場合、Fe(IV) が還元され、同時に加水分解を受ける際、重合度の高い Fe(III) 多核ヒドロキソ錯体を生成し、これが鉄水酸化物の凝集に大きく作用しているといえる。

ポリマー溶液を使用し、硫酸イオン、リン酸イオンが共存する場合、凝集の最適 pH 領域は酸性側に大きく拡大する¹¹⁾。 FeO_4^{2-} 溶液を用いた場合、共存アニオンを特に添加しなくても酸性側に著しく拡大するのは、 FeO_4^{2-} が加水分解され生成する Fe(III) 多核ヒドロキソ錯体の中に負電荷を有するものが相当量存在するためではなかろうか。Parks and Bruyn¹²⁾ によれば $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を加水分解・加熱処理して調製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面には酸性側で H^+ 、アルカリ側において OH^- の吸着が優勢であり等電点は pH=8.5 である。また、水和 Fe_2O_3 の等電点は 8.5 付近にある³⁾。

また大蔵¹⁸⁾ は水酸化アルミニウムについて電気泳動実験を行い酸性領域において正電荷の表面電荷を有すると述べている。このようなことから類

推し、あるいはまた、鉄(III)水酸化物沈殿の表面は調製直後の水和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面と類似しているであろうから、等電点より酸性側において正の電荷を帯びており、このため、負イオンを添加すると凝集しやすくなると考えることができる。

ii) 共存物質の凝集におよぼす影響

アルミニウムイオン¹⁴⁾、塩基性アルミニウム塩¹⁵⁾、鉄塩¹⁶⁾、塩基性鉄塩¹¹⁾、クロム(III)塩¹⁷⁾等の金属水酸化物の凝集挙動に関して、水中にシリカ等の共存物質が存在すると凝集最適 pH 領域が全体として酸性側あるいはアルカリ側に移動したり、あるいはまた拡大することが知られている。

ケイ酸の影響を調べるため粉末ケイ酸を無水炭酸ナトリウムで融解し、 SiO_2 として $1000\text{mg}\ell^{-1}$ の水溶液を調製した。このケイ酸水溶液を必要量添加し凝集曲線を作成した。それを Fig. 3 に示す。

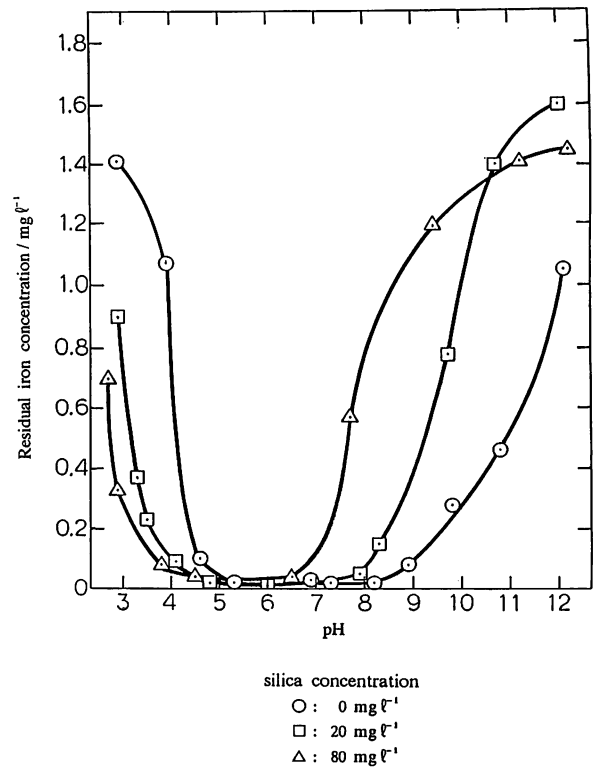


Fig. 3 Effect of silica concentration on coagulation of FeO_4^{2-} .

ケイ酸を添加すると、凝集曲線は全体として酸性側に移動し、凝集最適 pH 領域はややせままる。この凝集最適 pH 領域におよぼすケイ酸濃度の影響を示したのが Fig. 4 である。ケイ酸濃度の増加にともない凝集最適 pH は酸性側に移動し、pH 領域はせままっていくことがわかる。点線はモノマー溶液を用いた場合の凝集最適 pH 領域である。モノマー溶液を用いた場合より FeO_4^{2-} 溶液を

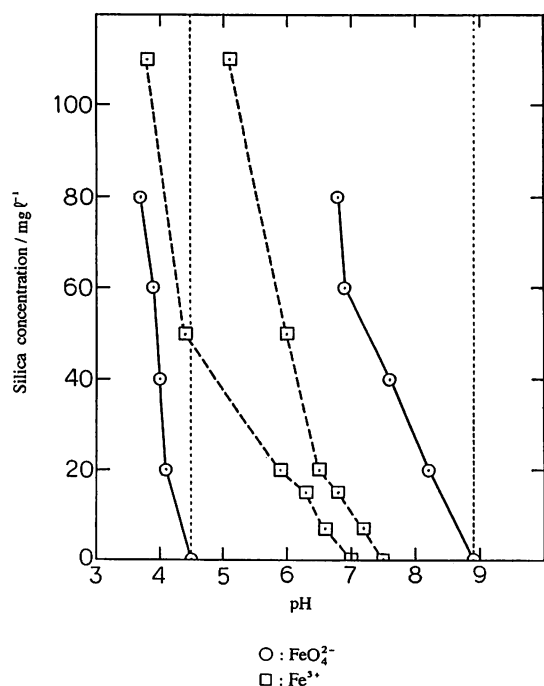


Fig. 4 Effect of silica concentration on pH range of coagulation (Fe: 2.0 mg l⁻¹).

使用した場合は3~5倍広いことがわかる。

Na₂SO₄を添加して硫酸イオンの影響を調べたところ、Fig. 5の結果が得られた。硫酸イオンの場合、アルカリ側の凝集限界pHはほぼ9.0付近にありSO₄²⁻イオン濃度に依存しない。酸性側の凝集限界pHはSO₄²⁻イオン濃度の増加にともなわずかに酸性側に移動する (Fig. 5△印)。したがってFeO₄²⁻を用いた場合、凝集最適pH領域はSO₄²⁻イオン濃度によらないといってよい。これに対しモノ

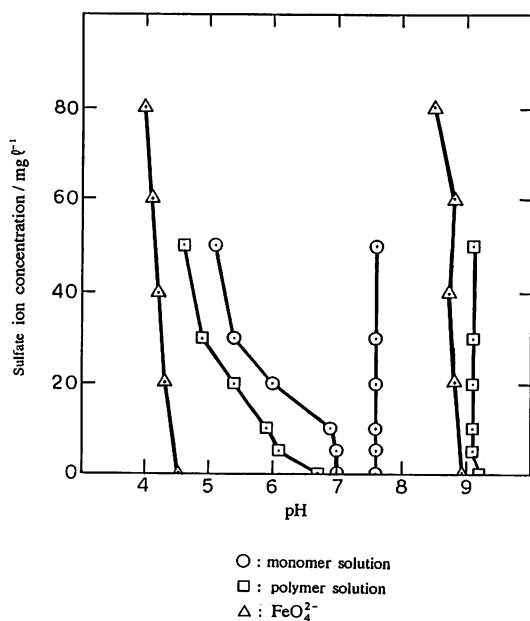


Fig. 5 Effect of sulfate ion concentration on pH range of coagulation.

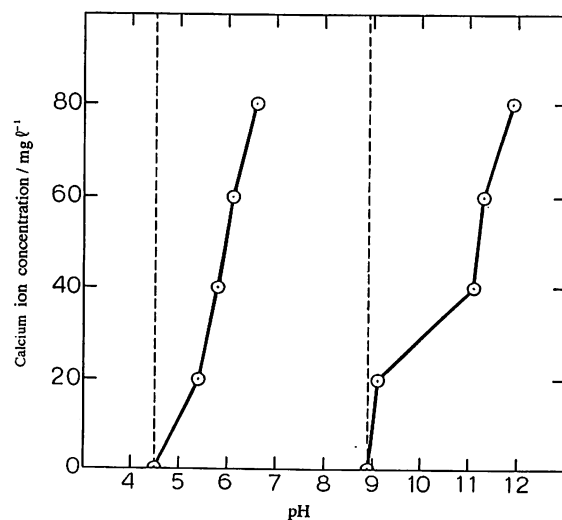


Fig. 6 Effect of calcium ion concentration on pH range of coagulation.

マーおよびポリマー溶液を用いた場合には、アルカリ側ではSO₄²⁻イオン濃度によらないが酸性側が広がるので凝集最適pH領域はSO₄²⁻イオン濃度が増すにつれ拡大している。

Ca²⁺イオンを添加すると、モノマーおよびポリマー溶液を使用した際、pH 7付近より高いpH領域においてほとんど完全に凝集する¹¹⁾。しかし、FeO₄²⁻イオン溶液を用いた場合、Fig. 6に示すようにアルカリ側においても凝集しないpH領域が生じる。そして酸性側の凝集限界pH領域もアルカリ側のそれもCa²⁺イオン濃度が増すにつれアルカリ側に移動する。すなわち個々の凝集曲線でいえば凝集曲線全体がアルカリ側に移動するのであ

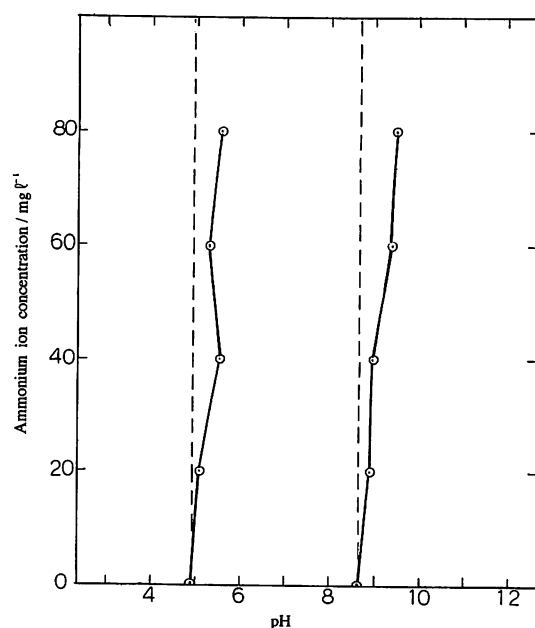


Fig. 7 Effect of ammonium ion concentration on pH range of coagulation.

る。

NH_4^+ イオンを添加して、 FeO_4^{2-} を使用し凝集最適pH領域を求めると(Fig.7), 最適pH領域は若干アルカリ側に移動する。 NH_4^+ イオン添加濃度が増すにつれ, その移動幅は大きい, NH_4^+ イオン濃度 80mg l^{-1} であってもpH0.8程度移動するのみであった。 Ca^{2+} イオンの場合は 80mg l^{-1} のとき, pH2.5~3.0程度移動するので NH_4^+ にくらべ Ca^{2+} は3倍から3.8倍移動させる能力を有することになる。

定性的にはSchulze-Hardyの法則と一致している。

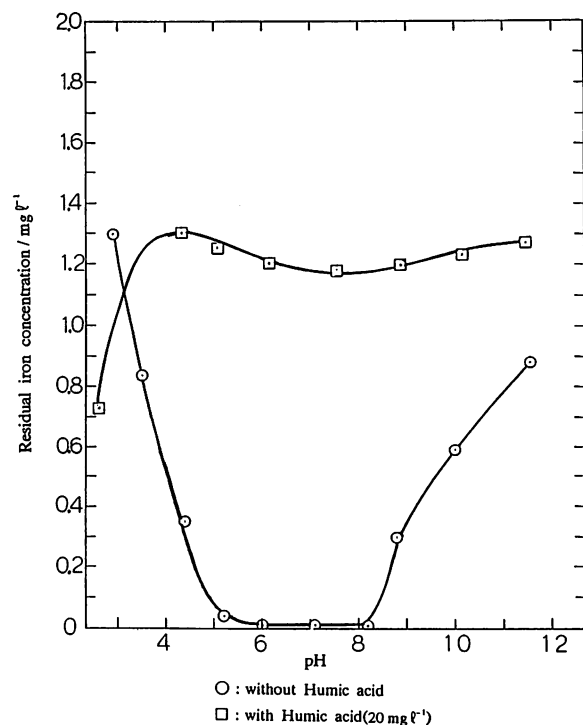


Fig. 8 Effect of addition of Humic acid on coagulation.

Fig.8は, フミン酸 20mg l^{-1} を含む際の FeO_4^{2-} イオンの凝集であるが, 凝集が極めて悪くなっていることがわかる。

IV. 実験結果の考察

すでに述べたように, FeO_4^{2-} イオン溶液を用いて凝集試験を行うと, FeO_4^{2-} から生成した水酸化鉄(III)の凝集最適pH領域はFe(III)塩を用いる場合よりも著しく拡大する(Fig.1)。また, 一部中和した鉄(III)塩溶液(ポリマー)を使用した場合よりも凝集最適pH領域が酸性側に大きく拡大した(Fig.2)。ポリマー溶液の場合, 溶液の塩基度により凝集最適pH領域が支配され, 塩基度が大きくなるにつれ, 凝集最適pH領域は拡大する。

四ッ柳等¹⁹⁾によれば, 一部中和したアルミニウムイオン溶液中には, アルミニウムヒドロキシ多

核錯体 $[\text{Al}_n(\text{OH})_m]^{n+}$ が存在するが, 塩基度

$$\left(B = \frac{[\text{OH}]_{\text{add}}}{[\text{Al}]_{\text{T}}}\right) \text{が } B=1.0 \sim 1.75 \text{の間では } n=6 \sim 8,$$

$B=2.0 \sim 2.5$ では $n=10 \sim 15$ である。そして m/n は塩基度によらず2.4~2.6とほぼ一定値をとる。

一方, 鉄(III)についても例えばMulay and Selwood²⁰⁾は二核ヒドロキシ錯体 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ の存在を認めている。またSpiro等²¹⁾は平均分子量, 1.4×10^5 , 直径700nmの球状の多核ヒドロキシ錯体の存在を認めている。このように一部中和した金属イオン溶液中にはその金属の多核ヒドロキシ錯体が生成すると考えてよいであろう。

鉄(III)塩の加水分解を利用した凝集処理において, モノマー溶液の凝集挙動とポリマー溶液の凝集挙動とでは凝集最適領域の広さに大きな差がある¹¹⁾。これはポリマー溶液の塩基度によっても差があることから, 溶液中の多核ヒドロキシ錯体の量によるものと考えられる。アルミニウムのポリマー溶液の場合, 塩基度の増大と共に溶液中のポリマー濃度は増加し, モノマー濃度は減少する。そして, 生成するポリマーは種々の形をとるが, ある形の存在量の大きさは塩基度による。四ッ柳等¹⁹⁾は $B=1.5$ のとき,

$[\text{Al}(\text{OH})_{2.5 \pm 0.1}]_{6-8}^{3+}$ が主生成物として存在し, このものが凝集作用に最も大きな活性を示すと考えた。これ以上の多核錯体の存在はかえって活性が小さくなるという。

著者らの行った鉄ポリマー溶液に関する凝集実験では, 塩基度が大きなるほど凝集効果は良好となる。鉄ポリマー溶液を用いた凝集では, アルミニウムポリマー溶液の場合と異なり, 単純に鉄ヒドロキシ多核錯体の量により凝集挙動の良否が左右されるのではなかろうか。

鉄酸溶液を用いた凝集試験結果では, 鉄ポリマー溶液よりもさらに著しく酸性側に凝集最適pH領域が拡大する(Fig.2)のは生成した鉄多核錯体のうちある量が負電荷を有する錯体となっていることをうかがわせる。Spiro等は彼等が生成した鉄多核錯体を実験式 $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}]_n$ で表現し, $x=2.3 \sim 2.5$, $n \approx 900$ とした。これでは鉄多核錯体は負電荷を有することになる。

鉄酸溶液を水中に添加するとまず $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ が還元され Fe^{III} を生成し, これが加水分解を受け鉄ヒドロキシ錯体を生成するのであるが, この一連の反応の速度は通常の化学分析の手段では追跡が困難なlabileな反応である。還元された Fe^{III} がヒドロキシ錯体を生成する錯生成過程もモノマー溶液を

酸性側から徐々に中和してヒドロキシ錯体を生成する反応よりも格段に速いように思われる。Fig. 2, Fig. 5の結果より考えると、モノマー溶液に酸性側からアルカリを徐々に添加して調製するポリマー溶液と異なり、 FeO_4^{2-} を還元・加水分解を行うと塩基度が高い溶液に相当するポリマーを大量に含む溶液が調製されるのではないだろうか。その生成する多核錯体は負電荷を有する錯体がある一定量生成され水酸化物沈殿となる際、正電荷の錯体のみを溶存している溶液よりも沈殿を形成しやすく、したがって酸性側領域に拡大するのであろう。

V. 結 言

鉄酸溶液を使用して凝集処理試験を行った結果、凝集最適pH領域が著しく拡大することが明らかとなった。ケイ酸の存在は凝集最適pH領域を酸性側に移動させ、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ のカチオンの存在は凝集最適pH領域をアルカリ側に移動させる。いずれの場合でも凝集最適pH領域は広く、しかも FeO_4^{2-} は殺菌力を有するので、原水の水質が急変しても対処し易い。

VI. 謝 辞

本研究を行うのに際し、実験の一部を担当してくれた故堀江聡氏、大浦貴史氏に対し、記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 加藤健司, 風間ふたば: 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(1)―河川水や下水などの水質因子と殺菌効果―, 水処理技術, **24**, 929(1983).
- 2) 加藤健司, 風間ふたば: 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(2)―検水の緩衝能と殺菌効果―, 水処理技術, **25**, 9(1984).
- 3) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(3)―検水の緩衝能と殺菌効果(II)―, 水処理技術, **29**, 399(1988).
- 4) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウムの殺菌特性(4)―共存有機物と殺菌効果―, 水処理技術, **29**, 469(1988).
- 5) 風間ふたば: 鉄(VI)酸カリウム処理による下水およびフルボ酸の酸化, 山梨大学工学部研究報告, **34**, 100(1983).
- 6) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウム処理による水中有機物の存在形態の変化, 山梨大学工学部研究報告, **35**, 117(1984).
- 7) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウム処理によるぶどう糖の酸化に関する検討, 山梨大学工学部研究報告, **35**, 123(1984).
- 8) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウム処理によるアミノ酸の酸化, 山梨大学工学部研究報告, **36**, 97(1985).
- 9) 風間ふたば, 加藤健司: 鉄(VI)酸カリウム処理による微量重金属イオンとフミン酸の凝集除去効果, 工業用水, No.357, 8(1988).
- 10) R. Kent Murmann and Paul R. Robinson: Experiments utilizing FeO_4^{2-} for purifying water, Water Research, **8**, 543(1974).
- 11) 川村静夫, 照井文哉, 木村健二: 一部中和した第2鉄イオン溶液による用水の凝集処理, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第26号, 55(1991).
- 12) G. A. Parks and P. L. Bruyn: J. Phys. Chem., **66**, 967(1962).
- 13) George A. Parks: Chem. Rev., **65**, 177(1965).
- 14) 後藤克己: 凝集処理の化学, 産業公害, **6**, 404(1970).
- 15) 川村静夫, 後藤克己: ポリアルミニウムイオンの凝集, 工業用水, **52**, 29(1963).
- 16) 大蔵 武, 浅野敏夫: 工業用水中の水酸化鉄コロイドの凝集, 工業化学雑誌, **64**, 1362(1961).
- 17) 川村静夫, 藤井清志, 奥田弥生, 照井文哉: Cr(III)加水分解生成物の凝集挙動について, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第27号, 63(1992).
- 18) 大蔵 武: 水の凝集処理, 工業用水, **6**, 6(1968).
- 19) 四ッ柳隆夫, 岩瀬政吉, 後藤克己, 永山政一: フミン酸の凝集に対する一部中和したアルミニウム塩の効果, 工業化学雑誌, **72**, 1932(1969).
- 20) L. N. Mulay and P. W. Selwood: Hydrolysis of Fe^{3+} : Magnetic and Spectrophotometric Studies on Ferric Perchlorate Solutions, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2693(1955).
- 21) T. G. Spiro, S. E. Allertom, J. Renner, A. Terzis, R. Bils, P. Saltman: The Hydrolytic Polymerization of Iron(III), J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2721(1966).

(平成7年11月29日受理)