

# 鉄粉反応槽を用いた六価クロム汚染水処理法の開発

三浦 俊彦 佐藤 祐司  
久保 博

## Remediation of Water Contaminated with Hexavalent Chromium by Iron Powder Reaction Tank

Toshihiko Miura Sato Yuji  
Hiroshi Kubo

### Abstract

An iron powder reaction tank has been used to remediate contaminated water with hexavalent chromium. Although this equipment is simple, it has been seldom used and treatment conditions and capabilities are unknown. Batch and column tests were performed to clarify the conditions of the iron powder reaction tank. The results show that chromium concentration was so high that the velocity of passing water that can be treated should be very small and it is necessary to manage treatment below certain velocity. The amount of chromium removal per kg of iron powder is about 8g in column tests. Moreover, it is necessary to make the pH of the contaminated water less into 8, and ammonium and phosphoric acid ion may have a bad influence on iron powder reactions. In field tests, contaminated water was treated in a 6m<sup>3</sup> iron powder reaction tank, and the remediation effect was validated.

### 概要

六価クロム汚染水を処理する方法として、鉄粉反応槽に汚染水を通水させて処理する方法がある。鉄粉反応槽は比較的簡易な装置であるが、使用実績が少なく、その処理条件や能力に不明な点も多い。鉄粉反応槽を用いた六価クロム汚染水の処理条件を明らかにするため、室内のバッチ試験とカラム通水試験を行った。その結果、処理できる汚染水の通水速度は、汚染濃度が高いほど小さく、一定値以下に管理する必要があること、カラム通水試験における鉄粉1kg当りの六価クロム除去量は約8gであることがわかった。また、処理対象となる汚染水のpHは、8以下にする必要があることや、アンモニウムイオンやリン酸イオンが共存すると、鉄粉に悪影響を与える可能性があることがわかった。現場試験では、約6m<sup>3</sup>の鉄粉反応槽約を用いて現場で発生した六価クロム汚染水の処理を行い、浄化効果を実証した。

## 1. はじめに

六価クロム汚染水の処理には、還元剤や鉄系の薬剤を使用した凝集沈澱処理や、陰イオン吸着剤による処理が行われている<sup>1)</sup>。これらの処理法は確立しているが、薬剤添加量やpHの調整、凝集剤添加等の複数の操作を必要とする為、処理装置全体として費用が高くなる。汚染土処理工事は、短期間であり且つ発生する汚染水量が少ないことが多い。したがって、従来の処理方法では、工事費に占める水処理装置の割合が大きくなることから、簡易設備による低コストの水処理方法が求められている。近年、六価クロム汚染水の処理方法として、鉄粉を用いた方法が提案されている<sup>2)</sup>。この手法は、主に地下水の原位置浄化を目的とした浄化壁に利用されている。また、地上に鉄粉反応槽を設置して、汚染水を通水して処理する方法もある。鉄粉反応槽は比較的簡易な装置であるが、手法が比較的新しいこともあり、使用実績が少ないため、その処理条件や能力に不明な点も少なくない。

本報告では、鉄粉による六価クロム汚染水の処理条件

と特性を調べることを目的とした以下の3種類の試験結果を報告する。室内バッチ試験：鉄粉の六価クロム除去能力と、処理に適したpHを調査した。カラム通水試験：鉄粉反応槽の通水処理を目的として、六価クロム水溶液の濃度と通水速度の関係、共存する塩の影響、鉄粉で処理できる六価クロム量を調べた。現場実証試験：と の結果をもとに、現場で処理効果の検証を行った。

## 2. 室内バッチ試験

### 2.1 鉄粉による六価クロム除去の基礎特性

2.1.1 目的 鉄粉の六価クロム除去特性を調査するため、汚染水に鉄粉を添加して、六価クロム濃度の変化を調べた。

2.1.2 試験方法 六価クロム濃度が0.1~1.5mg/Lの水溶液200mLを作成し、鉄粉を液量に対して0~5%添加した。鉄粉と水中の六価クロムの接触効率を高めるため、10~20分間スタ-ラ-で攪拌した。攪拌後、固液分離して、溶液中の六価クロム平衡濃度、全クロム濃度を測定した。

2.1.3 結果と考察 Fig. 1に、溶液中の鉄粉量と六価クロム平衡濃度の関係を示す。六価クロム濃度は、鉄粉量の増加とともに減少し、鉄粉による除去効果が認められた。環境基準値の0.05mg/Lまで浄化するために必要な鉄粉量は、初期の六価クロム濃度が高いほど多く、0.1mg/Lでは約0.05%、1mg/Lでは約3%であった。なお、結果は示していないが、溶液中の全クロムは六価クロムと同程度の濃度を示し、三価クロムの存在は認められなかった。このことから、液中の六価クロムは、鉄粉による還元だけでなく、除去されていることが確認できた。

Fig. 1の結果をもとに、単位鉄粉量当りの六価クロム除去量を算出した結果をFig. 2に示す。本試験における六価クロム除去量は、鉄粉1kg当り30~50mgと算出された。単位鉄粉量当りの六価クロム除去量は、鉄粉添加率が小さいほど、大きくなる傾向にあった。このことは、本試験での単位鉄粉量当りの六価クロム除去量は、鉄粉の還元・吸着の飽和量に達しておらず、鉄粉添加率が小さくなるほど増加する可能性が示唆された。

上述の結果や鉄粉の性質等から、鉄粉による六価クロム除去の現象は、Fig. 3のように推定される。水中の六価クロムは、鉄粉により還元されて三価クロムとなる。三価クロムは、鉄粉表面の酸化・腐食により発生する酸化・水酸化鉄と共沈して、鉄粉表面に吸着保持される。

## 2.2 pHの影響

2.2.1 目的 六価クロム汚染水のpHが、鉄粉処理に与える影響を調査して、処理に適したpH範囲を求めた。

2.2.2 試験方法 六価クロム濃度0.5mg/Lの水溶液200mLに、硫酸または水酸化ナトリウムを添加して、pHを2~11に調整した。その後、鉄粉を液量に対して1.25%添加し、鉄粉と六価クロムの接触効率を高めるため、約10分間スタ-ラ-で攪拌した。攪拌後、固液分離して、溶液中の六価クロム平衡濃度、全クロム濃度を測定した。

2.2.3 結果と考察 Fig. 4に、溶液のpHと六価クロム平衡濃度の関係を示す。鉄粉添加後の六価クロム濃度は、pHが2~8の範囲では環境基準値以下となったが、pHが8以上になると増加し、鉄粉の六価クロム除去力が低下した。したがって、鉄粉で六価クロム汚染水を処理する場合は、溶液のpHを8以下にする必要があると判断された。このことは、pHが8以上になると鉄粉表面が水酸化鉄となり、還元反応が生じにくくなるためと推定される。

## 3. 室内カラム通水試験

### 3.1 汚染濃度と通水速度の関係

3.1.1 目的 鉄粉反応槽を用いた通水処理を想定し、六価クロムの濃度に対して、処理に適した通水速度を調べた。

3.1.2 試験方法 直径5cm、高さ10cmの円筒カラムに、砂と鉄粉を均一に混合した浄化材を充填した。鉄粉添加量は、透水性確保のため5%または10%とした。通水方式は、カラムの下部から上部へ向けて、一定速度とした。

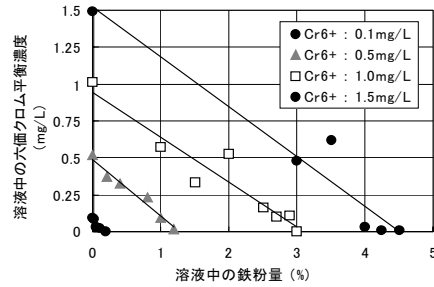


Fig. 1 溶液中の鉄粉量と六価クロム濃度の関係  
Relation of Quantity of Iron Powder and Equivalent Cr( ) Concentration

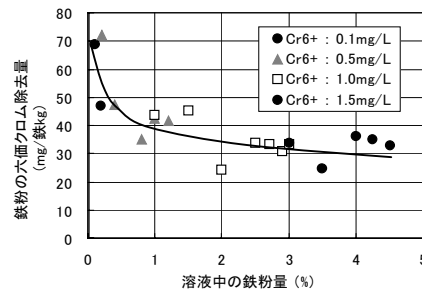
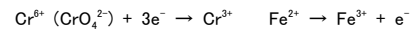


Fig. 2 鉄粉の六価クロム除去量  
Removal Quantity of Cr( ) by Iron Powder

#### 1) 六価クロムの三価クロムへの還元



#### 2) 三価クロムの水酸化鉄等との共沈



Fig. 3 鉄粉による六価クロム除去の推定メカニズム  
Presumed Mechanism of Cr( ) Removal by Iron Powder

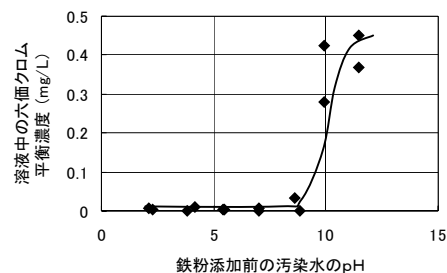


Fig. 4 溶液のpHと六価クロム濃度の関係  
Relation of pH and Equivalent Cr( ) Concentration

Table1 カラム通水試験のケ-ス

Case of Column Test				
No.	Cr( )濃度 (mg/L)	鉄粉混合率 (%)	通水速度 (SV)	処理目標 (mg/L)
1	0.1	5	4~72	0.01
2	0.1	10	4~96	0.01
3	1	5	4~8	0.05
4	1	10	4~12	0.05

通水速度（SV値）は、4～96の範囲で行った。なお、通水速度を示すSV値とは、単位時間当りに浄化材体積の何倍の汚染水量を処理するかを表す指標で、処理水量(L/h) / 浄化材体積(L)で算出する。通水後のカラム透過液を採取し、pHと六価クロム濃度を測定した。試験中の通水量Qは、浄化材体積Vの20倍量（Q/V=20）に達したところで終了とした。処理目標は、六価クロム濃度0.1mg/Lの場合は0.01mg/L、1mg/Lの場合は環境基準（0.05mg/L）とした。

3.1.3 試験ケ - ス Table1に試験ケ - スを示す。六価クロム濃度は0.1mg/Lと1mg/Lの2種類とし、鉄粉混合率は5または10%とした。通水速度（SV）は、SV値で4を最低速度とし、処理目標を超えるSV値まで試験を行った。

3.1.4 結果と考察 Fig. 5と6に、六価クロム濃度が0.1、1mg/Lの場合の通水速度（SV）と透過液の六価クロム濃度の関係を示す。図中の値は、Q/V=20までの範囲における平均値である。いずれのケ - スにおいても、六価クロム濃度は、通水速度（SV）が小さい範囲では処理目標が達成できた。処理目標が達成される最大通水速度は、鉄粉混合率の高い方が大きい値を示し、六価クロム濃度が0.1mg/Lの場合、鉄粉混合率5%ではSV = 36、鉄粉混合率10%ではSV = 72、六価クロム濃度が1mg/Lの場合、鉄粉混合率5%ではSV = 4、鉄粉混合率10%ではSV = 8であった。したがって、通水処理を行う場合、その体積や鉄粉混合率等に応じて、通水速度を一定値以下に管理することが重要であることがわかった。

### 3.2 鉄粉の処理水量とその向上対策

3.2.1 目的 鉄粉の通水処理において 単位鉄粉量当りに処理できる六価クロム汚染水量と六価クロム量を調べた。還元剤を添加して、処理水量を増やす方法も検討した。

3.2.2 試験方法 3.1章と同様のカラム通水試験装置を用いた。鉄粉混合率10%の鉄粉と砂の混合した浄化材を充填し、1mg/Lの六価クロム水溶液をSV=8の速度で通水した。還元剤を添加するケ - スは、鉄粉と砂の充填層へ通水される直前に微量の還元剤を添加した。通水は、透過液の六価クロム濃度が環境基準値（0.05mg/L）を超えるまで継続した。定期的に透過液を採取し、pHと六価クロム濃度、全クロム濃度を測定した。なお、還元剤添加直後の六価クロム濃度は約0.8mg/Lを示し、初期濃度に対して2割ほど減少し、pHは添加前と同じ4～5であった。

3.2.3 結果と考察 Fig. 7に、透過液のpHと六価クロム濃度の経時変化を示す。還元剤を添加しない場合、透過液の六価クロム濃度は、通水量Q/Vが約1,000まで低い値で推移したが、1,000を超えると急激に上昇し、1,200以上になると環境基準値を超えた。したがって、1mg/Lの六価クロム水溶液であれば、鉄粉と砂の充填層体積に対して、約1,200倍の水量を処理できることがわかった。環境基準を超えるまでに、鉄粉により除去された六価クロム量は、鉄粉1kg当りに約8gと算出された。

還元剤を添加した場合、透過液の六価クロム濃度は、

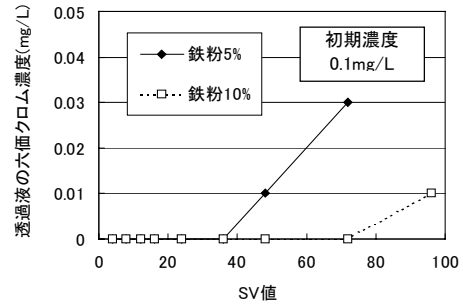


Fig. 5 通水速度と透過液の六価クロム濃度の関係 (初期濃度が0.1mg/Lの場合)

Relation of Velocity of Water Pass and Cr( ) Concentration in Treated Water (Initial Concentration 0.1mg/L)

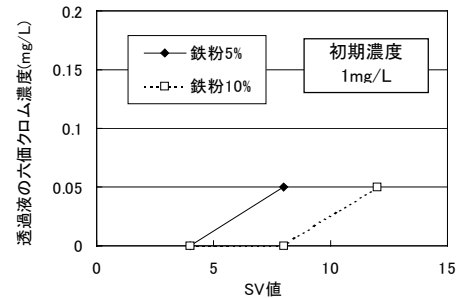


Fig. 6 通水速度と透過液の六価クロム濃度の関係 (初期濃度が1mg/Lの場合)

Relation of Velocity of Water Pass and Cr( ) Concentration in Treated Water (Initial Concentration 1mg/L)

通水量Q/Vが約2,500まで環境基準値以下で推移した。

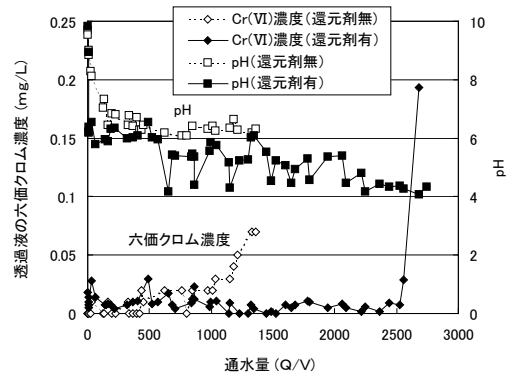


Fig. 7 透過液の六価クロム濃度の経時変化

Change of Cr( ) Concentration in Treated Water

還元剤を添加しない場合に比べると、約2倍の水量を処理できた。これは、還元剤添加による六価クロムの減少とともに、水中の溶存酸素が除去されて、鉄粉の酸化が防止され、除去力が継続したためと考えられる。

### 3.3 共存する塩の影響

3.3.1 目的 六価クロム水溶液中に共存する塩が、鉄粉処理に与える影響を調べた。陽イオンとしてナトリウムとアンモニウムイオンを、陰イオンとして硫酸イオンとリン酸イオン、炭酸イオンの影響を調査した。

3.3.2 共存塩の種類 Table 2で示すとおり、共存塩は、いずれも0.01mol/Lの濃度で、6種類を使用した。炭酸ナトリウム溶液のpHは高かったため、硫酸でpHを7まで下げて使用した。他の塩溶液のpHは、6~8の中性であった。

3.3.3 試験方法 3.1章と同じカラム通水試験装置を用いた。鉄粉混合率10%の鉄粉と砂の混合物を充填し、0.2~0.4mg/Lの六価クロム水溶液をSV=8の速度で通水した。通水は、通水量Qが反応槽体積Vの20倍量(Q/V=20)に達した時点で終了とした。透過液の全量を用いてpH、六価クロム濃度、全鉄濃度、溶解性鉄濃度を測定した。全鉄と溶解性鉄濃度は、下水試験方法に基づいて測定した。

3.3.4 結果と考察 透過液のpH、六価クロム濃度、鉄濃度等の結果をTable 2に示す。透過液の六価クロム濃度は、いずれも環境基準値以下であった。したがって、本試験条件の範囲内では、共存する塩が鉄粉の六価クロム除去力に与える影響は認められなかった。しかし、硫酸アンモニウム溶液を通水した場合は全鉄濃度が高く、リン酸二水素ナトリウム溶液は溶解性鉄濃度が高い値を示したことから、これらアンモニウムイオンとリン酸イオンが対象液中に存在する場合は、鉄粉に含まれる鉄分が溶解する可能性があるため、注意が必要である。

#### 4. 現場実証試験

##### 4.1 目的

上述の試験結果をもとに、約6m<sup>3</sup>の鉄粉と砂の混合浄化材を用いて、六価クロム汚染水の処理試験を行い、除去効果の検証を行った。

##### 4.2 装置と試験方法

10m<sup>3</sup>の水槽に、鉄粉混合率7.5%の浄化材を約6m<sup>3</sup>投入・充填した。Photo1に、鉄粉反応槽の写真を示す。現場で発生した六価クロム汚染水を、SV=4~8の速度で鉄粉反応槽に通水させ、通水前後の六価クロム濃度を測定した。試験期間全体で1,342m<sup>3</sup>の汚染水を処理した。なお、通水しないときは鉄粉反応槽が空気に触れないように湛水状態とした。

##### 4.3 結果と考察

Fig. 8に、通水処理前後の六価クロム濃度の経時変化を示す。処理前の六価クロム濃度は、試験期間中0~0.9mg/Lの範囲で推移したが、処理後の六価クロム濃度は0.01mg/L以下であった。したがって、本試験の範囲では、鉄粉反応槽の安定な処理能力が検証できた。なお、期間全体の鉄粉1kg当りの平均六価クロム除去量は、0.18gと算出された。この除去量は、室内カラム通水試験時の値(8g/kg)と比べて小さく、除去能力が残っていることが推定された。なお、透過液のpHは、ほぼ中性のまま推移し、水質は無色透明で赤水の発生はなかった。

#### 5. まとめ

Table 2 鉄粉処理における共存する塩の影響  
Effect of Coexistence Salts on Powder Iron Treatment

溶液種	濃度 M	通水後の透過液			
		pH	Cr( )濃度 mg/L	全Fe濃度 mg/L	溶解性Fe濃度 mg/L
水		8.6	<0.01	0.9	<0.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	8.3	<0.01	0.7	<0.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	7.1	<0.01	15	<0.1
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.01	7.1	<0.01	5.0	4.8
NaHCO <sub>3</sub>	0.01	8.3	0.01	0.5	<0.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.01	9.0	0.02	0.1	<0.1



Photo 1 実証試験で用いた鉄粉反応槽  
Iron Powder Reaction Tank at Field Test

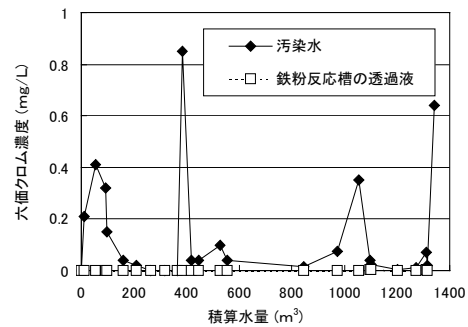


Fig. 8 汚染水と透過液の六価クロム濃度の変化  
Changes of Cr( ) Concentration in Contaminated Water and Treatment Water

本研究の結果をまとめると以下の通りである。

- 1) 鉄粉で処理する汚染水のpHは、8以下にする必要があった。また、アンモニウムイオンやリン酸イオンは、鉄粉処理に悪影響を与える可能性が示唆された。
- 2) 処理可能な通水速度は、汚染濃度が高いほど小さく、一定値以下に管理することが重要であった。また、カラム通水処理における鉄粉1kg当りの六価クロム除去量は、約8gと算出された。
- 3) 鉄粉反応槽による六価クロム汚染水処理は、約6m<sup>3</sup>の実規模装置においても可能であることが実証された。

#### 参考文献

- 1) 公害防止の技術と法規 水質編, 社団法人産業環境管理協会, pp.258~260, (1995)
- 2) 根岸昌範, 他: 透過性地下水浄化壁工法による六価クロム汚染地下水の原位置安定化処理, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.179~182, (2000)