キレート樹脂 UR-60 による用水の除鉄

難波 康之祐*・網本 博孝**

(国税庁醸造試験所)

昭和 57 年 5 月 6 日受理

Removal of Iron from Water by Chelating Resin UR-60

Yasunosuke NAMBA and Hirotaka AMIMOTO

(National Research Institute of Brewing)

キレート樹脂は、その特殊な官能基により各種溶液から重金属を特異的に吸着するので、廃液中の重金属の除去や有害金属の回収など目的に応じて有効に使用されている¹⁾。また清酒²⁾やブドウ酒中³⁾から重金属を除去し酒質の改良にも応用されている。

本報では、キレート樹脂 UR-60 を用いて用水中の重金属特に鉄の除去について検討した結果について報告する。

実験方法

使用吸着剤キレート樹脂 ユニチカ(株)UR-60 (Ca型或いはH型) 60 ml を内径 9 mm, 層厚 100 cm で使用した。

マンガンゼオライト トーケン(株)フエロライト M₂ (有効径 0.55 mm, 均一示数 1.5) を、キレート樹脂と同じカラムで使用した。

粒状活性炭 市販粒状炭ダイヤイオン及びピッツバーグの二種類を水に懸濁しキレート樹脂と同じカラムで使用した。

金属の分析 主として原子吸光によって分析した。試料は pH 測定後水 100 ml 当り精密分析用硝酸 1 ml を添加し pH 1.0 以下となるようにして 24 時間放置後あるいは水 250 ml 当り精密分析用塩酸 2.5 ml を加えて濃縮し、25 ml に定容後金属の分析を行った。通常の分析には日本ジャーレルアッシュ社製 AA-MK-1 型、フレームレスの場合は同社製 AA 8500 に FLA 10 (制御部) を付属させて使用した。測定はいずれも標準状態でい、D₂ ランプによるバックグラウンドの補正を行った。フレームレスによる灰化は、乾燥 15 秒、

20 A (約 220°), 灰化 20 秒, 40 A (約 640°), 原子化 8 秒, 160 A (約 2,000°) で行った。

試薬 特級あるいは社内規格でそれ以上の品質を保証したものをを用いた。

その他 使用した水の調整, ガラス器具などの洗浄は、いずれも前報⁴⁾の通りである。

モデル水 蒸留水に硫酸第 1 鉄を加え、さらに塩酸ヒドロキシルアミンを還元剤として 25 mg/l の割で加えた。鉄濃度は使用直前に原子吸光で測定した。沈澱状鉄溶液は、還元剤を含まない鉄溶液を 1 日放置し 0.45 μ のフィルターを用いて濾別し、全鉄量から溶解鉄量を引いて求めた。

実験結果

吸着等温線 UR-60 を用いて鉄の交換容量を測定した。イオン交換水 1 l に 10, 8, 5, 2 mg 鉄濃度となるよう硫酸第一鉄と還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン 25 mg を加え (pH 6.7~7.4), これに UR-60 を 100~300 mg 添加し、16~19° で 24 時間吸着を行わせた。1 G 3 のグラスフィルターで樹脂を除いた後、残存鉄濃度を測定した。

図示してある如く、低濃度領域においても除去到達下限が非常に低いことが明らかとなった (第 1 図)。

第 1 図 吸着等温線

* 現広島国税局鑑定官室,

** ユニチカ(株)中央研究所

第2図 溶解鉄の UR-60 処理

第3図 溶解鉄の活性炭, UR-60 処理の比較

モデル水による除鉄試験

1. UR-60 処理 還元剤を含む鉄溶液 (Fe^{2+} 0.3 ppm, pH 5.1) を SV 5 で通液し経時的に鉄濃度を測定した。

図示してある如く漏出鉄量は樹脂量の 8,000 倍処理 (樹脂 1 l 当り約 2.4 g の鉄を吸着) しても 0.01 ppm 以下であり、pH の変化も殆んどなかった (第2図)。

2. 活性炭との比較 上と同様還元剤を含む鉄溶液 (Fe^{2+} , 0.6 ppm, pH 5.1) を 2 種類の浄水用活性炭と UR 60 を用い、SV 5 で通液し、経時的に試料を採取して鉄量を測定した。

図示してある如く、活性炭は樹脂量の 400 倍から漏出が認められたが、UR 60 は 2,000 倍の通液でも鉄は不検出であった。活性炭 1 l 当り約 240 mg の鉄を吸着した (第3図)。

3. マンガンゼオライト処理 同様の鉄溶液 (Fe^{2+} 0.41 ppm, pH 5.5) をフェロライト M_2 に SV 10 で通液した。図示してある如く 500 倍の処理を行っても 0.01 ppm 以下であり、活性炭よりも効果があるように見受けられる (第4図)。

沈澱状鉄を含む溶液 (全鉄として 1.10 ppm, 0.45μ 通過鉄 0.018 ppm) を同じ条件で通液した結果を第5図に示した。通液初期から鉄の漏出がみられたが、20 l 以降はほぼ一定となった。全鉄約 300 mg 中約 50 mg (約 17%) が漏出した計算になるが、常に一定量が漏出することは、吸着除去よりも表面酸化によるろ過による

第4図 溶解鉄のマンガンゼオライト処理

第5図 沈澱鉄のマンガンゼオライト処理

第6図 鉄濃度の経時変化

ものではないかと考えられる。

井水の除鉄試験

1. 井水中の溶解鉄の経時変化 約 100 m の深井戸からポンプで採水した水を 0.45μ のメンブランフィルターでろ過して溶解鉄の変化を経時的に調べた。採水時には 0.27 ppm の鉄を含有していたが、サンプリング時に多量の空気が混入したため自然曝気が行われ、10 分後に 0.05 ppm 以下、30 分後では 0.02 ppm となった (第6図)。従って無機鉄を主体とした水は、空気に接触させるだけで不溶化することが出来る。

2. UR-60 による連続処理 酒造場の井水あるいは水道水をイオン塔 10 l の UR-60 の装置を用い、SV 7, 全自動で終夜運転を行い、除去効果を検討した。また 1 日 1 回樹脂の逆洗を行って使用した。

図示してある如く、井水の場合原水が 0.22~0.24 ppm であり樹脂処理を行っても 0.19~0.23 ppm で効果は認められなかった。一方水道水を処理すると 0.02 ppm 以下となったが、原水中の鉄含量は 0.01 から 1.16 ppm と大きく変化した。これは水質それ自身の問題なのか庫内の配管などに問題があるのか検討を要する (第7図 a, b)。

3. その他の成分の変化 井水を UR-60, 60 ml のカラムに SV 10 で通液し経時的に採水し、成分の変化を調べた。

第8図に示してある如く、Na と K 量は処理前後に差がみられなかった。Mg は処理の初期に吸着がみられ

第7図 樹脂処理

方 Ca は樹脂からの溶出があったが、通水 200 時間以降両者の間に差がなくなった。不良金属である鉄は原水中 0.1~0.8 ppm (平均で約 0.2 ppm) 存在していたが、処理水は 0.02 ppm 以下にまた Mn は原水中 0.5~0.9 ppm であったが通水 700 時間まで不検出でありそれ以降やや増加した。

第8図 連続処理による成分の変化

同じカラムに約 800 時間 (35 日間, 500 l) 通水後, 4 N 塩酸 100 ml (SV 1) で吸着金属を溶出し, 100 ml (SV 1) の水で洗浄後定容して, 金属量を測定した。

通水前の原水中および通水後樹脂より溶出した金属量を比較すると Ca は樹脂に吸着させて使用しているのが塩酸によって溶出されるが, アルカリ土金属は約 10% 程, アルカリ金属は殆んど吸着されていない。一方 Fe は日間変動が大きいかかわらず良く吸着除去された。原水と溶出液中の含量から処理水中の含量を推定すると, Fe で 0.02 ppm 以下, Mn で 0.024 ppm と計算され, 浄水効果が認められた。Zn や Cu についても処理効果があったと考えられるが, 含量が少なく推定の域を出ない (第 1 表)。

4. 井水の前処理と防鉄効果 UR-60 で処理を行っても除鉄効果の認められない井水があったので, 0.1 μ の膜ろ過処理, 次亜塩素酸処理後精密ろ過および王水処理後精密ろ過を行って除鉄効果の有無を検討した。

第 2 表に示してある如く原水中の鉄濃度は 0.23 ppm であった, が, 0.1 μ の膜ろ過, 次亜塩素酸 (有効塩素として 1,000 ppm ととなるよう添加し, 1 時間放置) 処理後 0.1 μ の膜ろ過, UR-60 (H^+ , SV 2) 処理いずれを行っても除鉄効果は殆んど認められなかった。一方王水で加熱濃縮後中和して膜ろ過を行った場合は, 明らかな

第1表 樹脂への吸着率

	原水 ppm	水 mg/500l	溶出液中 mg	吸着率 (%)	処理水中 (推定) ppm
Na	23.2	11,600	9	0.1	23.2
Ca	20.0	10,000	1,410	14.1	17.2
Mg	5.53	2,865	288	10.1	5.15
Fe	0.27	135	125.6	93.0	0.019
Mn	0.55	265	253	95.5	0.024
Zn	0.01	5			
Cu	0.01	以下	5 以下	0.6 以下	
K	2.1	1,050			
pH	7.19				

Ca は樹脂からの溶出を含む

第2表 井水の前処理と鉄量

前処理	鉄量 (ppm)
未処理	0.23
0.1μろ過	0.22
次亜塩素酸処理→0.1μろ過	0.21
UR-60 (H ⁺)	0.23
〃 水の pH を 2 とする	0.22
王水処理→0.1μろ過	0.03

原水 PO₄³⁻ 2.1ppm, KMnO₄ 消費量 6~10ppm

第3表 モデル水による鉄の形態の推定

	原水 Fe (ppm)	UR-60 (H)	UR-60 (Ca)	粉末炭
硫黄系 Na ₂ S+FeCl ₃	224	54	0.8	
リン系 Na ₂ HPO ₄ +FeCl ₃	0.17	0.55	0.18	0.01
原水 0.1μろ過				

除鉄効果が認められた。またこの水にはりん酸 (PO₄³⁻) が 2.1 ppm, 過マンガン酸カリの消費量は 6~10 ppm であった。

このように直接除去できない形態の鉄が存在しているので実験室で硫黄系の鉄化合物とりん系の鉄化合物を作成し、樹脂処理を行った。

水に硫化ナトリウムと塩化第1鉄を適量加え pH を 7 に調整後 0.1μの膜でろ過して試料とした。りん系の場合は、りん酸 2 ナトリウムと塩化第1鉄を用いて同様に作成した。吸着実験には樹脂 2g をつめたカラムに試料 50 ml を SV 1 で通液し通過液中の鉄量を測定した。粉末活性炭の場合は、100 mg を 50 ml の試験水に添加攪拌後、0.1μの膜でろ過して試料とした。

第3表に示してある如く、硫黄系の試料は樹脂処理によって比較的良く除去されたが、りん系のものは活性炭処理を除いて除去効果は良くなかった。従って井水で吸着除去効果がなかったのは、りん系の鉄成分であったのか、さらにケイ酸などの他の成分が複雑にからんでいるためか有機錯体鉄のように強い結合をしており、樹脂を通過するのみでは除去されず、清酒のように循環しなければ除去できないものかさらに検討を要する。

考 察

キレート樹脂は、イオン交換樹脂と異なり特定の金属

イオンを選択的に吸着し、その最大吸着量は金属の種類や pH によって変化する。また金属イオンは低濃度でも、他の共存イオン例えば食塩や有機物が存在していても吸着能には差がないといわれている¹⁾。このような性質を利用して廃水中の重金属イオン処理¹⁾、酒類中の不良金属の除去^{2,3,5,6)}などに使用されている。

醸造用水をめぐる環境は、水質水量共悪化の傾向を辿っている。特に水質は、正常と思われる井水でも日間の変動が大きいたことが分り、井水自身が配管などに問題があるのかさらに検討を要するが、酒質の安定化のために水質を均一化しさらに酒質を劣化させる不良成分を除く必要がある。

不良成分の除去法については、いろいろな方法があるが本報で用いたキレート樹脂 UR-60 は、活性炭やマンガネオライトより単位樹脂当りの吸着除去能力が大きい。一方水中の鉄の形態によって吸着に難易があることや吸着速度が遅いなどの問題がある。イオン状の鉄は早く吸着除去されるが、有機錯体鉄とかコロイド鉄などは除去されにくく、金属の形態を調べてから浄水方法を検討しなくてはならない。また除去法については、安価で能率が良く装置の取り扱いが簡便であるなどの条件があるが最終には 1μ以下の穴径で精密ろ過を行い微粒子を除き、水を磨き上げることが大切である。

要 約

キレート樹脂 UR-60 (Ca 型) を用いて醸造用水の除鉄を中心とした浄水法を検討した。

無機鉄のみを含むモデル水を UR-60 で処理すると、活性炭やマンガネオライトよりも除鉄能力が大きかった。

井水中の成分特に全鉄量は、大きく変動しており、無機鉄を主体としている水は、汲み上げ時に空気と接触させて精密ろ過するだけで可成り除鉄された。UR-60 処理では、鉄以外にマンガネも水質規準以下にすることができた。しかし有機錯体鉄やコロイド状鉄を含むとみられる用水は、除鉄効果がみられない時があった。

文 献

- 1) 守屋：PPM 1976 (4) 19
- 2) 難波、大場、北本、網本：醸協 74 619 (1979)
- 3) 難波、網本：醸協 77 130 (1982)
- 4) 戸塚、泉谷、難波、小武山：発工 49 475 (1971)
- 5) 清酒製造技術：日本醸造協会 (1984)
- 6) 加賀美：発工 42, 565 571 (1964)