

炭坑排水より沈澱する Fe の量と排水中に とけている CO₂ の量

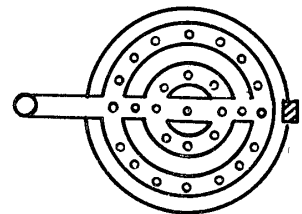
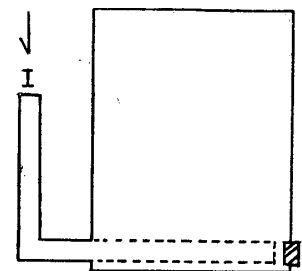
矢田部 俊 一, 高 見 進

1. 概 要

炭坑排水中にとけている Fe が排水管に沈澱して、排水能力を低下させるが、この炭坑排水より沈澱する Fe の量と、この排水にとけている CO₂ との間に、ある関係があると思われるので、この関係を知るために、簡単な実験を試みた。すなわち一定の処置を、炭坑現場にて排水にほどこし、この排水より沈澱した Fe の量と、その排水中にとけている CO₂ を測定し、結果を、統計的方法を用いて考察した。

2. 実 験 方 法

炭坑排水中にとけている Fe は、重炭酸塩の形をなしていると思われる。このとけている Fe は、排水中にとけている CO₂ が大気中に放出するに従い、沈澱すると思われる。この現象を人工的におこさせる。すなわち炭坑排水に、空気を吹き込み、排水をかきまぜ、排水中にとけている CO₂ を大気中に放出させると、Fe が沈澱してくる。著者は松浜炭鉱 KK* の坑内に、図 1 に示すような容器（底面の直径約 57cm、高さ 91cm のドラムカン）をおき、同炭坑大派炭層よりの排水を、容器に例えば、底面よりの高さが 12cm になる迄入れ、同時に図 1 に示す I より平均速度 34m/sec の空気を吹き込み、十分かきまぜながら、排水を入れてより 30分、60分、90分、120分、150分ごとに、沈澱してきた Fe が一様に懸濁している排水をフラスコに取り密封して、実験室に持ち帰り、各条件にて、沈澱した Fe と、その条件にてとけている CO₂ を測定した。このような処置を、水面の高さが、25cm、50cm、80cm の場合においておこない、各場合において、同様に沈澱した Fe と、とけている CO₂ を測定した。以上の測定において、処置後排水をフラスコに密封したので、その排水にとけている CO₂ は逃げることはなく、又とけている CO₂ が逃げなければ、Fe は更に沈澱しないと仮定する。そして高さを 1 次因子、時間を 2 次因子として、2次元配置分割法の実験を行なった。



第 1 図 排水処置装置

2.1 Fe の 定 量

現場より持ちかえった試料を、濾過して沈澱物である Fe の固相に HCl (1 : 5) を加え、加熱し溶解させ、SnCl₂ をやや過剰に加え、Fe⁺³ を Fe⁺² にかえ、過剰の S₄⁺² を H₂Cl₂ で S₄⁺⁴ とし冷却後、ライnhルト溶液を加えて、0.1NKM₄O₄ で滴定し Fe を定量した。

* 山口県宇部市大字小串1959の1

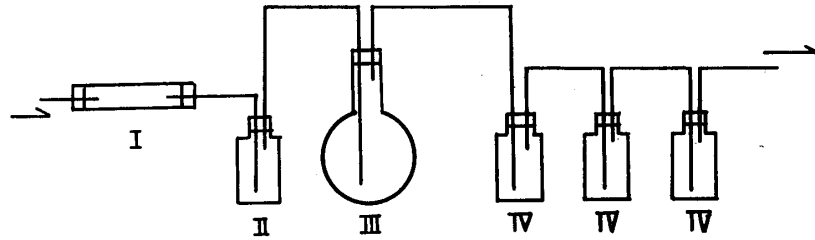
2.2 CO₂ の 定 量第2図 CO₂ 測定装置I ソーダーライム II 50% NaOH水溶液 III 試料 IV 0.1N Ba(OH)₂

図2に示すように、右側よりアスピレーターで引くと、左側より入った空気は、I（ソーダーライム）II（50% NaOH水溶液）を通り、CO₂が除かれ、III（試料）に入る。IIIに入ったCO₂を含まない空気は、排水をかきまぜながら、排水中にとけているCO₂と共にIV（0.1N Ba(OH)₂, 100cc, 3個）を通り外部に逃げる。空気の通過を出来るだけゆるやかに6~7時間行なうと、殆んどの排水中のCO₂はIVのBa(OH)₂と反応してBaCO₃として、沈澱するから、Ba(OH)₂の濃度を、0.1NHClで、メチルオレンジを指示標として滴定すると、Ba(OH)₂の濃度変化より、排水中に含まれているCO₂が測定出来る。この操作により排水中の殆んどのCO₂が測定出来るが、更に少量排水中にCO₂がなおとけているので、この操作後試料を、70°Cに保ちながら同様の装置で空気を1時間通過して残りのCO₂を測定した。

3. 実 験 結 果

表1に実験値を示す。単位は 10⁻²g/l

時間(hr)	水 面 の 高 さ cm							
	80		50		25		12	
	F _e	CO ₂	F _e	CO ₂	F _e	CO ₂	F _e	CO ₂
0		5.09						
0.5	1.83	3.75	2.05	3.05	3.42	2.40	3.80	2.50
1.0	2.76	3.39	3.38	2.83	3.79	2.09	3.99	1.97
1.5	3.12	3.03	3.73	2.75	4.00	1.90	4.13	1.70
2.0	3.33	2.93	3.92	2.64	4.05	1.82	4.21	1.50
2.5	3.70	2.61	4.24	2.40	4.22	1.61	4.31	1.36
∞	4.86		4.87					

4. 考 察

実際問題として、F_eの沈澱速度、CO₂の放出速度すなわち減少速度が重要であるので、この点を考察する。

CO₂ xの放出速度、すなわち排水中のCO₂の減少速度 $-\frac{dx}{dt}$ は、その時存をしたCO₂ xに比例するとすれば、

$$-\frac{dx}{dt} = R_1 x$$

t=0の時、x=x₀なる初期条件のもとで上をとけば、

$$\log \frac{x}{x_0} = -R_1 t \quad (1)$$

実験値より, $\log x/x_0$ を t の関数として展開し, t の何次の項まで有意であるか, 否かを検定する。すなわち $\log x/x_0$ が t の関数として, 1 次の項のみ有意で, (1) が成立するか, 2 次の項まで有意であるかを検定する。高さを1次因子 H , 時間を2次因子 t として, 2元配置分割法して解析するが, t の1次傾向が H の水準で異なることが予想されるので, t (1次) $\times H$ を誤差から分離することにする。

また, F_e の沈澱速度 $\frac{dy}{dt}$ は $(y_\infty - y)$ に比例するとする。ここに y_∞ は $t = \infty$ のときの y の値である。

$$\frac{dy}{dt} = R_2 (y_\infty - y)$$

$t=0$ のとき $y=y_0$, $\log\left(1 - \frac{y_0}{y_\infty}\right) = A$ として上式をとけば

$$\log\left(1 - \frac{y}{y_\infty}\right) = A - R_2 t \quad (2)$$

CO_2 の場合と同様に, $\log(y/y_\infty)$ を t の関数として展開し, (2) が成立するか否かを検定する。実験値より直交分解を行なって次の分散分析表を得た。

分散分析表

1. CO_2

要因	平方和	自由度	不偏分散	F_0
H (高さ)	0.2069	3	0.6896	91.0**
t (時間)	ℓ (1次)	1	0.06964	91.8**
	q (2次)	1	0.00052	0.68
	res (残差)	2	0.00071	0.95
t (1次) $\times H$	0.00871	1	0.00871	10.4**
E (誤差) ($H \times t$)	0.009096	12	0.000758	

2. F_e

要因	平方和	自由度	不偏分散	F_0
H (高さ)	0.4017	3	0.1339	38.3**
t (時間)	ℓ (1次)	1	0.3922	112**
	q (2次)	1	0.0050	1.43
	es (残差)	2	0.0036	1.04
t (1次) $\times H$	0.0378	1	0.0378	10.8**
E (誤差) ($H \times t$)	0.0420	12	0.0035	

上の表より, 水面の高さには, 1次単位誤差が交絡しているが, 一応2次単位誤差にたいして検定され, 有意である。 t の効果は, 1次のみ有意であるから, CO_2 は(1)に従い減少し, F_e は(2)に従って沈澱すると考えてよい。そして R_1 が大きいほど, CO_2 は早く減少し, R_2 が大きい程 F_e が早く沈澱するが, t 1次 $\times H$ (これには1次単位誤差が交絡していない) が有意であるから R_1, R_2 の値は, 水面の高さにより異なる。実験値より, R_1, R_2 の値を求め次表を得る。

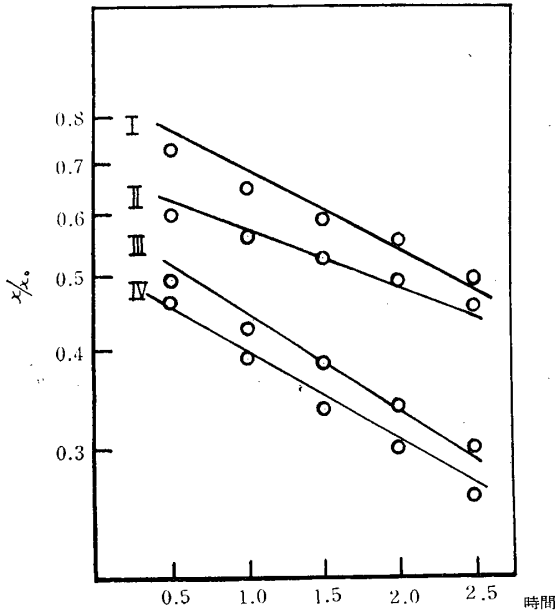
水面の高さ(cm)	80	50	25	12
R_1	0.075	0.048	0.081	0.130
R_2	0.193	0.299	0.162	0.138

水面の高さが, 50cmのとき, CO_2 の減少速度が一番おそく, F_e の沈澱速度が一番早い。

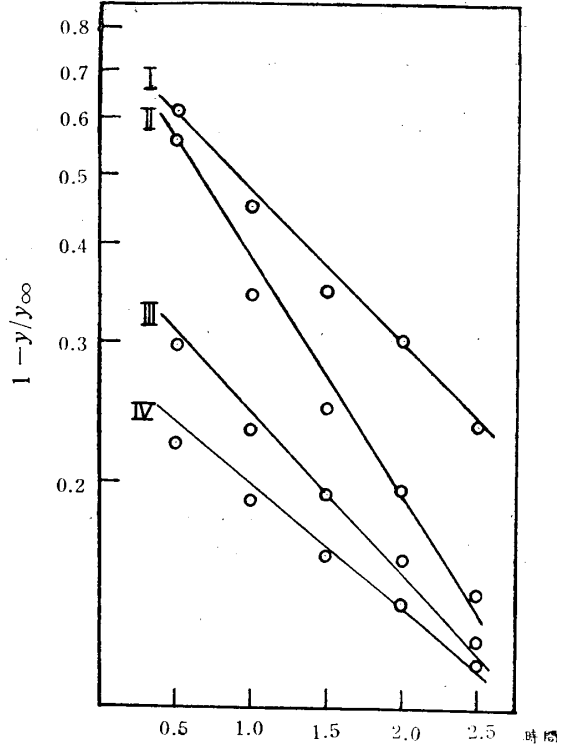
(1), (2)より, y と x との関係として, 式(3)を得る。

$$y = A - Bx^R \quad 10^{-2}g/l \quad (3)$$

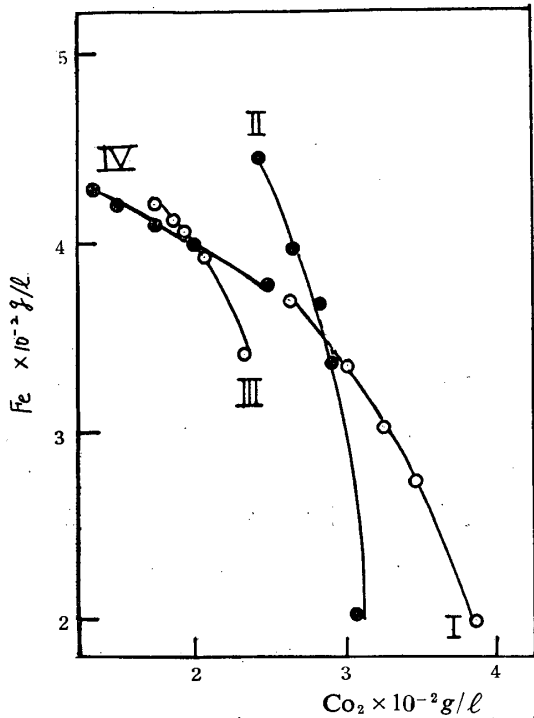
ここに $R = R_2/R_1$



第3図 各水面の高さごとの, CO_2 と時間との関係
 I 水面の高さ80cm II 50cm
 III 25cm IV 12cm



第4図 各水面の高さごとの, F_e と時間との関係
 I, II, III, IV 図3と同様



第5図 各水面の高さごとの, F_e と CO_2 との関係
 I, II, III, IV 図3と同様

式(1), (2)を考慮して, 実験値を図(3), (4), (5)にプロットした。

図中の記号 I II III IVはそれぞれ, 水面の高さ80cm, 50cm, 25cm, 12cmを示す。

上の表より, 水面の高さ80cm, 50cm, 25cm, 12cmにたいする R の値として, それぞれ2.58, 6.22, 1.99, 1.07を得るから, y は水面の高さ50cmの時, x の値に一番影響され, 12cm影響の時一番されない。

5. 総括

炭坑排水をドラムカンに一定の高さ迄入れ, 空気を送りながら一定時間毎に排水中の CO_2 とそれより沈澱する F_e を測定し, 結果へ分散分析法を通用し, CO_2 は $\log x/x_0 = -R_1t$ に従い減少し, F_e は $\log(1 - y/y_\infty) = A - R_2t$ に従い, 増加することが分った。又 CO_2 と F_e との間には, $y = A - Bx^R, R = R_2/R_1$ なる関係が成立

つことが分った。そして R_1/R_2 は水面の高さにより異り、50cm の処で R_1 の極小、 R_2 の極大があるから、 y は水面の高さ50cmの処で、 x の量に一番影響される。

これらより、炭坑排水中の F_e が排水管に沈澱し、排水能力を低下させるため、炭坑排水を一定場所に貯え、空気を送り、 F_e をそこに前もって沈澱させるとき、その水面の高さにより、沈澱速度が異り、その適当な高さを知る必要がある。

本研究に御協力下さいました、松浜炭鉱KK殿にあつく御礼申し上げます。