

㈱ 鴻池組技術研究所 正員 ○吉田清司
同 正員 国松勝一
堺化学工業㈱ 生産本部 深津良樹

1. はじめに

廃水中に含まれる六価クロムの一般的な処理方法は、亜硫酸ソーダ等の亜硫酸塩によつて六価クロムを三価クロムに還元し、水酸化物として処理する方法であるが、その還元反応はpH 3.0以下の強酸性域で行う必要があり、更に水酸化クロム $[\text{Cr}(\text{OH})_3]_\infty$ を沈殿させるためにはpHを8付近のアルカリ性に調整する必要がある。従つて、アルカリ性廃水、特にセメントを使用する製造工場から発生する高pH廃水中に含まれる六価クロム処理においては、二段、三段のpH調整を必要とし、操作が煩雑であるばかりではなく、はなはだ不経済な方法と言わざるを得ない。そこでアルカリ側で六価クロムを三価クロムに還元することができれば、還元と同時に水酸化クロムが生成し、煩雑なpH調整を必要とせず非常に好都合である。アルカリ側で六価クロムを三価クロムに還元する方法は、既に提案されており、これは弱アルカリ域において硫酸第一鉄を添加する方法である。しかし、この方法では多量の硫酸第一鉄を必要とし、またスラッジ発生量が非常に多くなるという欠点があり工業的には余り利用されていない。筆者等はこのような欠点の多い従来法にかわるべき処理方法として、硫化ソーダまたは水硫化ソーダと硫酸第一鉄の如き水溶性第一鉄塩とを併用することによつて六価クロムを三価クロムに還元できる方法を見出したので報告する。

2. 予備実験

アルカリ域で六価クロムを三価クロムに還元できる還元剤を採すために標準電極電位より可能性のある還元剤を数種選択し、0.01モル溶液として H_2SO_4 または NaOH で種々pHを変化させながら酸化還元電位を測定した。図-1にその代表的なものを示す。還元剤によつて六価クロムを還元する場合、還元剤の酸化還元電位は六価クロムのそれより、少なくとも0.5Vの電位差がないと酸化還元反応が起らないと言われている。アルカリ側で還元剤として使用可能なものをあげると、硫酸第一鉄、硫化ソーダ、ヒドラジンが考えられるが、工業的に薬剤コストが安いという観点から硫酸第一鉄と硫化ソーダを選択し、以下の実験を行った。

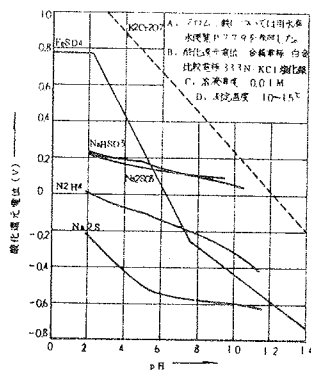


図-1 各種還元剤のpHによる酸化還元電位曲線

3. 実験方法

普通ポルトランドセメントを水道水に20wt%として分散させ、約5時間攪拌した後、一昼夜静置し、その上澄水を注意深く採水し、分析したところ、 $\text{pH} = 13.2$ 、 $\text{Cr}^{\text{VI}} = 1.4 \text{ ppm}$ であつた。しかし、六価クロム濃度が低いと考えたので試薬一級 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を添加し、六価クロム濃度が12ppmになるように調整した。この調整液を500ml毎に10% H_2SO_4 で任意のpH範囲に調整し、 Na_2S 溶液を各モル数添加し(このとき液のpHは上昇するが、そのまま放置した。)、10分間攪拌した後、 FeSO_4 溶液を同様に添加して10分間攪拌を行った。このときpHが変化するが、直に硫酸または苛性ソーダで各pHに調整した。攪拌後アニオン系高分子凝集剤を2ppm添加して、5分間緩速攪拌し、5種A紙で濾過した液について分析した。分析方法は、全クロム、全鉄についてはJIS K-0102の原子吸光光度法により、 Cr^{VI} はJIS K-0102のジフェニルカルバジド比色法により分析した。

4. 実験結果及び考察

従来から提案されているアルカリ側での硫酸第一鉄と六価クロムとの反応式は、次のように書くことができ、 $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 3\text{FeSO}_4 + 6\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \dots\dots\dots (1)$ 式1モルの六価クロムを還元するのに必要な硫酸第一鉄は3モルである。図-2に示した硫酸第一鉄による六

価クロム残存量と還元 pH との関係はこのことをよく示しており、硫酸第一鉄の添加量が理論添加量 3 モルを下まわると、その還元力は著しく低下し、六価クロムは 1 ppm 以上残存する。

アルカリ域において、 Na_2S 単独では六価クロムに対して還元力を発揮しないが、筆者等は Na_2S を FeSO_4 と併用させることによつて、 Na_2S が六価クロム還元に寄与することを見出した。そのときの反応式は、次のように推定される。 $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdots \cdots (2)\text{式}$ 。

この(2)式から 1 モルの六価クロムを還元する場合、硫化ソーダ、硫酸第一鉄は各々 1 モルずつ必要である。図-3 のグラフは硫化ソーダと硫酸第一鉄のモル比を 1 にとり、六価クロム濃度 12 ppm の実験液に添加したときの六価クロム残存量を示したものである。添加モル数が 3 モルの場合、還元 pH の範囲が 7.0 から 9.0 まで幅広い還元力を示す。更に、添加モル数を増加していくと、かなり高い pH 領域まで還元力が維持される。これは添加モル数が増加すると、硫酸第一鉄の増加につながり、硫酸第一鉄による還元力が強く影響するためと考えられる。六価クロム濃度が 12 ppm の場合、実験液の pH を 5.0 としたとき、添加モル数は、2.5 モルで還元力を示した。更に六価クロム濃度 100 ppm、1000 ppm の液を調整し、実験した所、液の pH 8.0~9.0 において、添加モル数 ($\text{Na}_2\text{S}/\text{FeSO}_4=1$) は 2.25 モルで還元力を示した。この値は、理論還元モル数 2 モルに非常に近い値であり、(2)式の反応式に具体性をもたせる根拠の 1 つになつている。

本法の最も有利とする点は、スラッジ発生量が少ないという点にあるが、表-1 は六価クロム濃度 100 ppm 溶液 10ℓ を pH 8.0~9.0 に調整し、本法の $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ 法で、225 モル ($\text{Na}_2\text{S}/\text{FeSO}_4=1$)、 FeSO_4 法で 3 モル添加したときのスラッジ発生量を示したものである。本法のスラッジ発生量は、 FeSO_4 法に比べて約 1/2 である。また、Dry 重量では、本法の理論式より算出した値と非常に近似している。表-2 は、理論薬剤コストを比較したものであるが、実際のアルカリ性廃水进行处理する場合、アルカリ調整用としての NaOH は少量ですむものと考えられる。

5. おわりに

アルカリ側で、硫化ソーダ単独では六価クロム還元に寄与しないが、硫酸第一鉄を併用することによつて、硫化ソーダが六価クロム還元に寄与することが明らかになつた。本法は、広い pH 範囲において六価クロムの還元に応用できるが、薬剤添加量、スラッジ発生量、pH 調整の頻度(放流する場合)等を考慮すると、pH は 7.0~9.0 の範囲において処理するのが望しい。また、本法による実プラント稼働の結果、4.2 ppm Cr^{VI} 原水に対して、処理水の Cr^{VI} 濃度は、0.01 ppm であり、本法の性能が確認された。

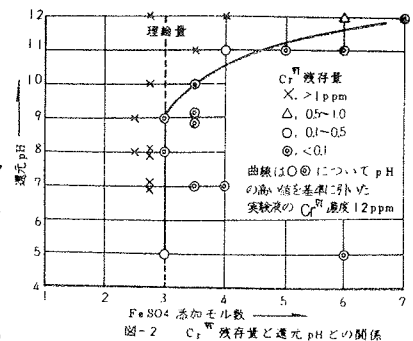


図-2 Cr^{VI} 残存量と還元 pH との関係

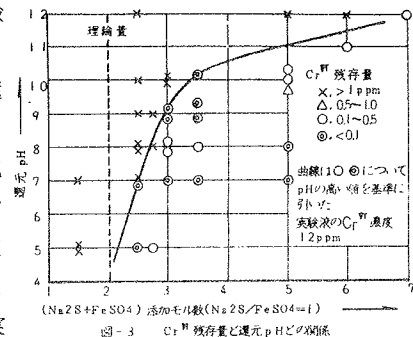


図-3 Cr^{VI} 残存量と還元 pH との関係

表-1 スラッジ量の比較

処 理 法	Wet 重量	Dry 重量 (理論量)	含水率
$\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$	341g	51g (49.9g)	85.0wt%
FeSO_4	82g	81 (81.7)	90.1

表-2 Cr^{VI} kg を還元するのに必要な薬剤コスト

(単価については、852520の化学工業月報による)			
薬 剤 名	$\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ 法	FeSO_4 法	
60% Na_2S	使用量	2.82kg	
	単 価	8.0円/kg	
	小 計	22.6円	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	使用量	6.04kg	16.04kg
	単 価	2.0円/kg	2.0円/kg
	小 計	12.1円	32.1円
NaOH (フレック)	使用量		4.62kg
	単 価		10.2円/kg
	小 計		47.1円
	合 計	34.7円	79.2円

FeSO_4 法は(1)式を、 $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ 法($\text{Na}_2\text{S}/\text{FeSO}_4=1$)は(2)式より算出した

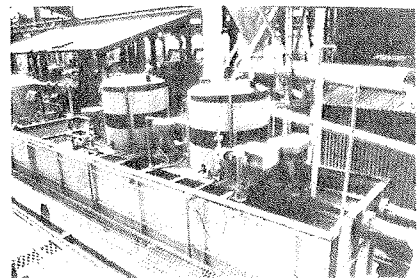


写真-1 六価クロム処理装置