

3.12 濃厚クロム廃液の処理

塩化バリウム直接法

出雲茂人・田中耕治

1. はじめに

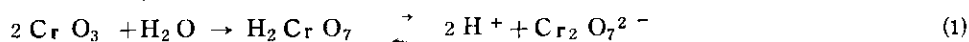
クロムメッキおよびクロメート処理などに起因するクロム含有排水中の六価クロムについては、シアンやその他の重金属同様きびしい規制が適用されているが、その処理法については、従来還元剤を用いて三価クロムへ変換させ、しかる後アルカリによる中和沈降処理という手法が用いられているが、これとは異なったバリウム塩を用いての直接法が、最近また注目されてきている。

ここでは、濃厚クロム廃液について、この直接法の効果および実際の処理法に関して、塩化バリウムを用いて試験した結果について述べる。

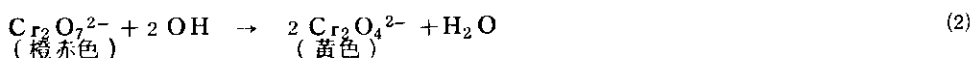
2. 実験

まず、Ba塩による Cr^{6+} の処理効果を調べる目的で、メッキ工場から出たサージエント型クロムメッキ老化廃液を試料液として用い、その一定量をビーカーに分取し、苛性ソーダ溶液を用いて、そのpHを7～13まで段階的に変化調整した。

周知のとおり、クロム酸の反応は

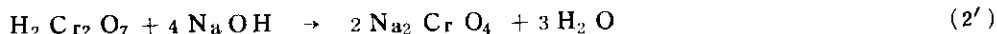


此处で生成した重クロム酸イオン($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$)は塩基の添加によって

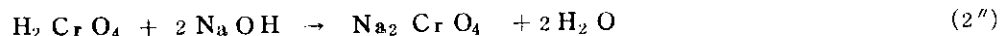


なる平衡が右に傾き、クロム酸イオン(CrO_4^{2-})が出来る。

よって、



あるいは、



(2'), (2'')に BaCl_2 を添加すると



そこで、pH調整後の試料水に、(3)の理論量より過剰の $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を粉末のままで添加して十分に攪拌し、水に難溶性の BaCrO_4 の黄色沈澱(実際には BaSO_4 の白色沈澱を含む)を生成させ、この沈澱をNo.5 Bの濾紙を用いて濾別し、濾液中に残留する Cr_{total} を定量した。

また、 BaCl_2 の適正投入量についての指針を得るために、次の様な実験を試みた。

試料溶液としては、上記同様サージエント型クロムメッキ老廃液を用い、その一定量をビーカーに分取し、これに

市販の工業用塩化バリウムを(3)式の理論必要量の150%まで、段階的に添加し、前記同様濾別し、濾液中の残留クロム濃度を測定した。(分析法は、いずれも原子吸光分析法を用いた。)

反応式(1), (2), (3)から考えると、反応が完結した場合、 Cr^{6+} は全て BaCrO_4 として沈澱さ

せ得ることになり、混在する Cr^{3+} などは $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の如く水酸化物として、沈澱することになる。

また、此処で生成した BaCrO_4 の溶解度を化学便覧の $3.7 \times 10^{-4} / 20^\circ\text{C}$, $4.6 \times 10^{-4} / 30^\circ\text{C}$ となる数値を用いて計算し、たとえば、 30°C における Cr^{6+} としての溶解度に換算した場合、 0.944 ppm となる。

ただこの数値はあくまでも純水に対する溶解度であり、溶存する他のイオン種の影響から、実際の溶解度はこの値よりも小さくなるものと考えられ、事実、測定値もこれを裏付けている。

3. 実験結果および考察

3-1 処理効果（残留濃度）

濃厚クロム廃液の苛性ソーダによる中和滴定曲線を図示すると図-1 のようになり、前述の反応式(2) (2') に従って $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は CrO_4^{2-} に変わることになるが、中和点をすぎると、僅かな苛性添加量でもその pH は大きく変わる。

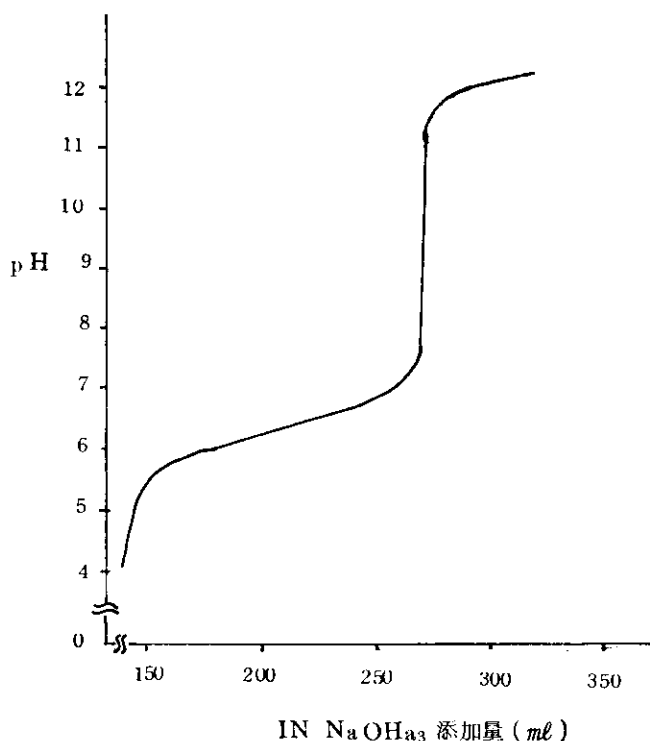


図-1 クロム廃液中和曲線

ここに、それぞれの設定 pH における BaCl_2 処理後の上澄液（汙液）中の全クロム、および六価クロムの残留濃度を表1に示す。

表1 pH調整値と残留クロム濃度

(BaCl₂ 一定量投入)

pH	全クロム (ppm)	六価クロム (ppm)
試料原水	4 5 6 6	3 0 2 0
未調整	3 0 7 9	1 0 3 5
6.9 5	2 4 3.8	0.8 6
8.2 0	4.6	0.0 4
9.3 0	0.2	0.0 2
9.6 0	0.2	0.0 1
1 0.3 5	0.2	0.0 1
1 1.0 0	0.1 5	0.0 1
1 1.9 0	0.1 5	0.0 1

また、一定のpHにおけるBaCl₂添加量と残留クロム濃度との関係(安全率)は表2のとおりであった。

表2 BaCl₂添加量と残留クロム濃度

(pH一定)

BaCl ₂ 添加率(%)	残留全クロム濃度 (ppm)
0	4 5 6 6
1 0 3	7 0 1.4
1 0 8	0.1 9
1 1 3	0.1 2
1 1 8	0.1 5
1 2 3	0.1 7
1 2 8	0.1 5
1 3 3	0.1 0
1 4 4	0.1 2
1 5 4	0.1 2

(備考) 反応式(3)による理論当量を100(%)とした。

そこで、処理の実際操作としては、クロム含有液にアルカリを添加して、pH 9～10に過上昇させてから、BaCl₂を投入して十分攪拌すればよいことになる。この際上澄液のpHは放流前に再調整することが必要になったとしても、この場合の酸、アルカリの添加量は少量ですむ。

アルカリの過剰添加はpHメーターを用いることによって避けることは出来る。又、塩化バリウムは大過剰に投入される可能性もあるが、予め液中のクロム濃度を測定しておけばその理論当

量の 110～115% 添加で十分であるので過剰添加の防止策となる。また、たとえば、クロム含有排水をイオン交換法で処理している工場等における樹脂再生の洗浄脱離水のように、 H_2SO_4 あるいは、 HCl 濃度が大きい場合、中和剤としての苛性ソーダの必要量が増加するのは明白であるが、混在する HCl については、 Ba 塩と反応しないので、中和後の $NaCl$ の生成量増加のみで、特に注意する必要はない。

しかし、硫酸の混入量は Ba 塩の添加量に大きく影響するので、再生時における H_2SO_4 の添加量に相当するだけの Ba 塩を投入予定量に加算することが必要になる。

ただイオン交換樹脂の再生時に要する HCl 、 H_2SO_4 の量は殆ど一定であり、樹脂の交換容量はその樹脂個々の最高値を越えることはないので、再生回数増加による交換能力の低下を無視すると、再生第一回目のデータを継続して利用出来る利点がある。

3-2 凝集助剤の利用と汙過性

これまで述べた処理法で生成する $BaCrO_4$ の沈澱は $Cr(OH)_3$ の沈澱に比較して、式量が非常に大きく、沈降速度も十分に大きいので、凝集助剤はあえて使用しなくともよいが、此処では汙過速度の向上を考え併せて、市販の三種類の凝集助剤を用いて、沈降効果を比較した結果を図 2 に示した。

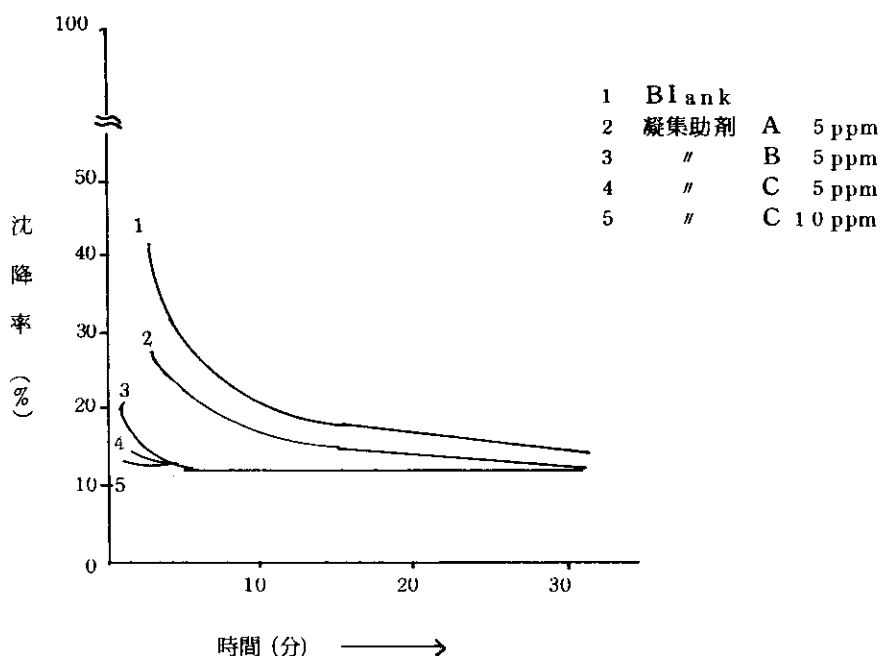


図-2 各種凝集助剤の沈降効果

最終的な沈澱容積に関しては、無添加の場合が小さくなることは他の金属の水酸化物沈澱と同様であるが、凝集助剤を用いて、フロックを形成させると、滷過の際フィルターが目づまりが少ないので、滷過操作のスピードアップというメリットが得られる。

3-3 スラッジの後処理

BaCrO_4 の黄色沈澱は、このままでは無理としても PbCrO_4 の形に変えると、現在使用されている黄色の顔料として十分に活用出来ることになるので、集積して顔料メーカーへ還元することも可能と考えられる。

4. あ と が き

バリウム塩は、硫酸バリウムを除いて全て劇物に指定されている化合物であり、その乱用は極力避けねばならないが、 BaCrO_4 の沈澱生成反応を排水処理に利用する場合、どうしても十二分に添加する必要がある。そこで未反応の過剰の Ba^{++} を排水から除去するために処理後の水に空気を吹き込むかあるいは煙道ガスをバブルさせて炭酸塩あるいは硫酸塩を生成させて、出来るだけ除去する工夫をしたり、滷液の pH 再調整の必要がある場合は硫酸を用いて硫酸バリウムとして沈降除去したりして、出来るだけ Ba^{++} の排出を抑えるように努めることが望ましいと考えられる。