

技術情報

壽化工機株式会社 技術本部
 名古屋市瑞穂区豊岡通1-14
 TEL 052-853-2361
 FAX 052-853-3701

三価クロムからの六価クロムの生成について

還元処理されたはずの六価クロム(Cr⁶⁺)が処理水中に微量(放流基準値以下)検出された事例が、愛知県内T社工場でありました。この工場では、Cr⁶⁺は適切に処理されて三価クロム(Cr³⁺)に還元されていましたが、その後Cr⁶⁺に変化し、処理水中に検出されたものです。

亜硫酸イオンの存在でCr³⁺が酸化されるとい報告は30年以上前の文献に見られますが、広くは一般に知られていません。そこで本報では、Cr³⁺がCr⁶⁺に酸化されるメカニズムとその対策について述べます。

1. 六価クロムの性状

Cr⁶⁺は強い酸化作用があり、皮膚や粘膜に付着すると皮膚炎や腫れ物の原因になり、発がん性があるなど、毒性がきわめて強いことも知られています。また、Cr⁶⁺の排水基準は0.5mg/L、環境基準は0.05mg/L(水中)と、厳しく規制されています。さらに、環境に与える影響が大きく、PRTRの対象物にもなっています。一方、Cr³⁺は毒性がほとんど無く、むしろ人体の必須栄養素である有用な金属です。

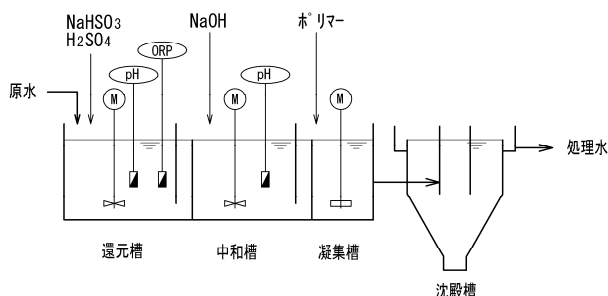
2. 六価クロムの排出源

Cr⁶⁺は、昔からクロムメッキ工場や印刷工場で広く使用され、強い酸化力を活かしてガラス器具の洗浄剤として使われていた「クロム酸混液」にも含まれています。

3. 六価クロムの処理方法

Cr⁶⁺はそのままでは有毒であるため、毒性のない形態にする必要があります。多くの重金属イオンは凝集処理できますが、Cr⁶⁺は水酸化物を生成しないため、凝集処理ができません。

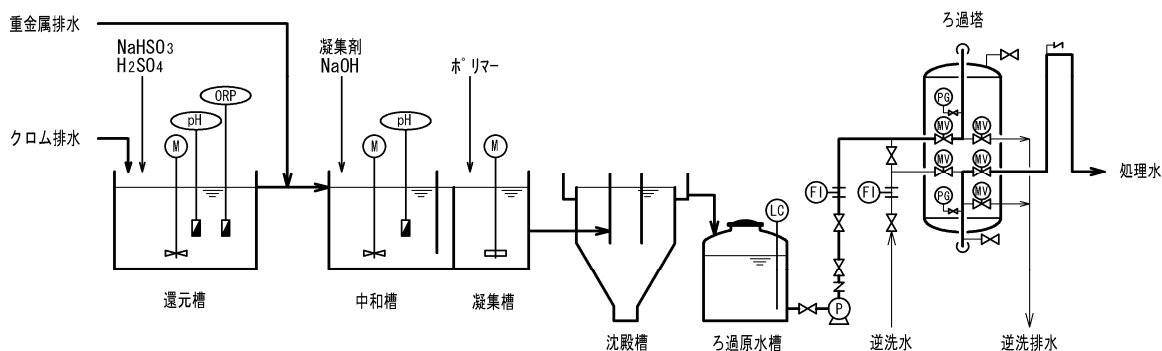
このため、一般的には、Cr⁶⁺をCr³⁺に還元し、次いで、凝集して水酸化物を生成させて処理します。つまり、Cr⁶⁺をpH2~3の酸性条件下で亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤と反応させることでCr⁶⁺をCr³⁺とし、その後、水酸化ナトリウムなどで中和して凝集処理します。



4. T社工場で何が起きたのか

T社の工場では、型どおりにCr⁶⁺を酸性条件下でCr³⁺に還元し、次いで、その他の重金属と共に凝集沈殿・ろ過処理をしています。この時、凝集前に還元剤が過剰に注入されていたこともあり、その還元剤をブローの空気で除去していました。

還元槽ではCr⁶⁺は完全にCr³⁺に変化し、凝集処理水からはCr⁶⁺が検出されないことが確認できています。しかし、その下流にあたる放流水からは無いはずのCr⁶⁺が検出されました。



5. 三価クロムが六価クロムに「変化する」条件

Cr^{3+} を Cr^{6+} にするには、強力な酸化剤が必要になります。通常のクロムの還元処理では Cr^{6+} を完全に Cr^{3+} に還元できる状態にしており、このような状況下では酸化剤は存在しないと考えられました。

酸化剤がなければクロムは酸化されることはなく、「一度、クロムを三価に還元してしまえばクロムは三価のままである」と考えるのが一般的です。

しかし、一度は完全に還元処理して消えたはずの Cr^{6+} があとから現れた。つまり、完全に三価に還元されていたクロムが六価に酸化されてしまったわけです。

Cr^{3+} は、以下の条件で Cr^{6+} に酸化されます。

- (1) 還元剤が過剰に存在する
- (2) 鉄・銅などの遷移金属が存在する
- (3) pHが高い
- (4) 溶存酸素濃度が高い

この(1)～(4)の条件が重なると、 Cr^{6+} が生成します。

このとき、亜硫酸イオン(還元剤)が酸素によって酸化剤に変化すると考えられています。

この反応はpHが高いと起こりやすく、Cuなどの遷移金属が存在すると触媒の役割をするために反応がより早く進行するとされています。

6. 六価クロムへの酸化を防ぐために

Cr^{6+} への酸化は、上記4条件が揃ったときに起こります。

	対応	評価
1	還元剤の使用量を減らす	水質の変動があると、還元剤が不足することがあり、完全なクロムの還元ができない。
2	酸性域で曝気	酸性で曝気すると SO_2 が揮散する。
3	他の金属イオンを完全に除去する	クロム排水が排出される場合、他の重金属が含まれることが多々ある。もちろん、他の重金属を除去することは効果的であるが、完全に除去することには限界がある。
4	pHを高くしない	重金属の除去性は、一般的にpHが高いほど向上する(両性金属などの例外もあり)。Crとの同時処理では、対策としては必ずしも現実的ではない。
5	溶存酸素濃度を抑える	他の重金属の存在でブローで攪拌すると溶存酸素が増え、クロムを酸化させる要因となる。
6	Fe^{2+} の添加	SS中に Fe^{2+} が取り込まれ、Crの酸化を防ぐ。

ひとつの方法では完全なものがないため、これらを組み合わせて対処します。

7. 終わりに

今回の事例は、原水水質の変動もあり、「クロムを確実に還元しよう」と過剰の還元剤を入れたことと、他の重金属を併せて処理したためにこのような結果をもたらしたものです。

メッキ工場ではクロム以外の重金属も使用されていることが一般的で、ごく微量ながらも六価クロムが生成している事例は少なくないのではないかと考えられます。

壽化工機(株) ホームページURL(各種技術情報他 掲載中)

<http://www.kotobuki-grp.com>