

氏 名	辻 幸 男 つじ ゆき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 593 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	2, 3の金属表面処理廃水の処理反応機構の解明に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 岩井重久 教授 合田 健 教授 末石富太郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、メッキ廃水中の二大毒性物質であるクロム酸ならびにシアン化物を除去したり、無害化する場合の反応機構を解明するために行なった研究の成果を述べ、あわせてフッ酸を含むピクリング廃酸よりのフッ素の回収法について論じたものであり、6章よりなっている。

第1章は、産業廃水の組成による分類とその処理方式の概要、およびこの両者の関連性を論じ、さらに本論文で主対象とした重金属類、およびこれらを含むメッキ廃水の処理法に関しての問題点を指摘し、本論文で取扱った研究の目的と意義とを明らかにしている。

第2章は、クロム酸の還元処理のうちで、重要と考えられる硫酸第1鉄による還元処理法、および亜硫酸による還元処理法についての研究の成果を述べたものである。硫酸第1鉄によるクロム酸還元反応は、低 pH 領域において過剰の硫酸第1鉄を加えなければ完結しないと一般にいわれていた。しかし本研究によって、こうした還元反応は、広い pH 領域において、しかも化学量論的な注入量だけで、ほとんど瞬間的に完結することが明らかにされ、さらに還元反応と酸化還元電位の関係も把握された結果、処理工程の自動制御の可能性が示唆された。

一方亜硫酸によるクロム酸の還元反応においては、反応速度を支配する因子のうちで、pH が最も重要であることが明らかにされた。すなわち反応系の pH が3以下であれば、小過剰の亜硫酸注入で反応は速やかに進行するが、pH が5以上では、かなりの過剰注入を行ない、かつ長時間にわたって反応させても、この反応はほとんど進行しない。さらに亜硫酸によるクロム酸の還元は、亜硫酸イオンによるものではなく、未解離の亜硫酸によることを、亜硫酸の解離式と反応の結果とから推論した。また反応を完結させるためには、ある一定量の過剰亜硫酸が必要であることも明らかにした。クロム酸濃度とそれを還元するのに必要な硫酸第1鉄、あるいは亜硫酸の注入率との関係についても究明し、両者の関係を示す実験式を導いている。この関係式の導入によって、廃水中の含有クロム酸量を測定すれば、還元に必要な亜硫酸、あるいは硫酸第1鉄の必要量が容易に算出できると述べている。

第3章は、シアン化物の処理法のうち、重要と考えられる硫酸第1鉄によるフェロシアン化鉄生成法、および塩素による酸化法に関する研究成果を述べている。シアンをフェロシアン化物生成反応によって処理する場合、pHを8以上とし、フェロシアン化鉄生成に理論的に必要とされる硫酸第1鉄の小過剰量を加えれば、残留遊離シアンを1ppm以下とすることができ、また生成フェロシアン化物も、過剰鉄塩の添加によって沈澱分離できると述べている。硫酸第1鉄の注入率を、フェロシアン化カリの生成に必要なだけの理論的注入率とした場合は、かなり多量の残留シアンが生じ、シアンの除去率は低くなる。したがって効果的な処理を行なうためには、フェロシアン化鉄が生成するようになるまでの多量の硫酸第1鉄の注入が必要であると述べている。また硫酸第1鉄注入率とシアン除去効果の関係について、化学的方法とバイオアッセイとによって検討を進め、ほぼ一致する結果がえられたと述べている。すなわち、シアンの99%以上を除去して残留シアンを1ppm以下とするためには、硫酸第1鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)の注入率をCNの5~6倍とする必要があるが、80~90%程度の除去率を得るためには、注入率は3~4倍でよいことを見出した。またこの方法は、スラッジ発生量は多いが、中濃度シアン廃水や遊離シアンの錯化シアンとの混合廃水の処理には高い効率を発揮すると述べている。

塩素によるシアンの酸化処理に関しては、シアン酸生成反応についての詳細な研究を行なっている。シアンの酸化は、シアンが直接シアン酸にまで酸化されるのではなく、シアンは塩素と反応して一たん塩化シアンを生成し、これが加水分解されてシアン酸を生成する過程を、化学的方法とバイオアッセイとによって解明している。反応を低pHで行なわせると有毒な塩化シアンを生成するので、高pH領域で反応を進めなければならないと一般にいわれている。この点を究明した結果、塩化シアンの生成反応は反応時のpHに関係なく行なわれるが、塩化シアンよりシアン酸を生成する塩化シアンの加水分解速度は、pHに大きく支配されるので、シアン酸の生成には塩化シアンの加水分解が律速段階となることを明らかにした。すなわち、低pHでは加水分解速度はきわめて小さいが、pHが高くなるにしたがって加水分解速度は上昇する。また塩素反応のさいのpHを最初から高くして行なっても、最初は低pHで、つぎに高pHで反応させても、ともにシアン酸を生成するので、結果は全く同じとなることをバイオアッセイによって確認している。現在の塩素によるシアン処理法としては、シアン酸をさらに酸化して、炭酸ガスやチッ素にまで分解させる方法が一般的であるが、バイオアッセイの結果、シアン酸の毒性はシアンの1/100程度であることを明らかにしている。したがって、シアンを処理するためには、必ずしも完全に酸化分解させる必要はなく、場合によっては、シアン酸までの処理に止めておくのも一つの方法であると提案している。

第4章では、第3章で述べられたシアン化物の硫酸第1鉄による錯化処理において、問題視されるフェロシアン化物の安定性をバイオアッセイによって検討している。すなわち、フェロシアン化カリは曝気による溶存酸素濃度の上昇に対しては比較的安定であるが、紫外線照射によってシアンが解離され、それによる毒性が生じる。しかしフェロシアン化カリも鉄イオンと反応させてフェロシアン化鉄を生成させれば、紫外線によるシアン解離反応がかなり抑制され、毒性が1/50程度となることが確認された。本章と第3章との研究結果より、バイオアッセイは、複雑な組成をもつ廃水の毒性の推定や処理効果の確認のためには、すぐれた方法であると述べている。

第5章では、ピッキング廃酸のうちで、有害度の高いフッ素を含む混酸ピッキング廃液より有用物質を回収する方法に関し、基礎的な研究を行なっている。すなわちまずフッ酸や硫酸を用いたステンレス・スチールのピッキング廃酸より、ケイ酸やフッ化カルシウムを回収する方法、およびフッ硫酸を回収する方法について検討した。ケイ酸を高純度で回収するためには、廃液中の硬度成分の除去が必要であるので、それらの除去法にイオン交換樹脂を使用し、その反応条件について検討を加えた。またケイ酸の分解にカセイアルカリを使用するとケイ酸の溶出が多くなり、フッ化カルシウムの純度を低下させるので、アンモニアによる分解のほうがすぐれていることを明らかにした。つぎに、石灰によるフッ化カルシウム生成の反応条件について検討した。すなわち基礎実験より、まず廃酸を陽イオン交換樹脂で処理して硬度成分を除去し、これをアンモニアで分解させてケイ酸を回収し、このケイ酸回収濾液にカルシウム剤を加えて生成したフッ化カルシウムを回収するという方法が最も有効であると述べている。また陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の組合せによってフッ酸を回収する方法についても究明した。つぎに、フッ酸と硝酸との混酸によるステンレス・スチールのピッキング廃酸より、フッ化カルシウムや硝酸アンモニウムを回収する方法について検討を加えた。廃酸中の重金属イオンの分離にアンモニアを用いるが、アンモニアの適正注入が行なわれないと、フッ素回収率が低下したり、重金属イオンの可溶性錯塩が生成されるので、その適正注入率を究明した。重金属を分離した濾液、すなわちフッ化アンモニウムと硝酸アンモニウムとの混合液に、カルシウム塩を加え、フッ化カルシウムを生成させてこれを回収するが、濾過困難なコロイド状生成物が生じて回収困難となることが多い。こうした事態を防止し、濾過の容易なフッ化カルシウムを生成させるためには、硫酸のような難溶性カルシウム塩を生成する酸の添加がきわめてすぐれていることを見出し、同時にその化学的反応機構についての考察を行なった。最後に、こうした方式の工業化の可能性を示し、そのフローシートについても検討を加えている。

第6章は以上の研究成果を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

メッキ廃水は毒性が強いので、その処理は広く実施されているにもかかわらず、そのさいの反応機構を解明するために行なわれた研究の例は少ない。本論文の内容は、いままで十分な究明がなされていなかったこうした反応の機構について、系統的な検討を加えてその解明を試み、さらにその結果をバイオアッセイによって検証したものである。またフッ酸含有廃水に関しては、有用物質の回収方法についての研究を行ない、回収プロセスのフローシートを提示している。これらの研究によって、いくつかの新しい知見がえられたが、その成果を要約列記するとつぎのようになる。

- (1) クロム酸の硫酸第1鉄による還元反応は、広い pH 領域において、化学量論的注入量ですみやかに進行させることを明らかにし、こうした処理法のすぐれていることを示した。
- (2) クロム酸の亜硫酸による還元反応の反応速度は、反応系の pH によって大きく支配され、他の因子の影響は比較的少ないことを明らかにし、またこうした還元反応は亜硫酸イオンによるものではなく、未解離の亜硫酸によるものであると推論している。
- (3) クロム酸の還元処理における、クロム酸濃度と必要還元剤量の関係式を導いている。

(4) 硫酸第1鉄によるシアン処理は、フェロシアン化鉄を生成させることにより、残留遊離シアン濃度を 1 ppm 以下にまで低下させることができ、さらに過剰鉄塩によってシアンを不溶性フロックとして分離させることを明らかにした。

(5) シアン酸生成反応は、塩素による単純な酸化反応ではなく、まず中間生成物として塩化シアンが生成され、ついでこれが加水分解されてシアン酸が生成されるということを、化学的方法とバイオアッセイとによって明らかにした。

(6) 塩化シアン生成反応は、広い pH 領域で瞬間的に行なわれるが、加水分解は pH に大きく支配され、また生成されたシアン酸の毒性はシアンの 1/100 程度であることをバイオアッセイによって示した。

(7) フェロシアン化によるシアン化物の処理には、フェロシアン化鉄が生成されるまで反応を行なわせることが必要であることを、バイオアッセイによって明らかにした。またこうした実験の結果から、廃水の毒性の測定や処理効果の確認のためにはバイオアッセイがすぐれていることを提示し、こうした研究手法が今後の廃水処理法の開発に当って重要な位置を占めるであろうことを示唆した。

(8) フッ酸と硫酸、あるいは硝酸との混酸ピッキング廃液の処理はかなり面倒であるが、これらから有用物質を回収することにより、廃液の効果的な処理が行なえる可能性のあることを提示した。

以上のように、この論文は毒性の強い金属表面処理廃水処理するさいの各種の反応機構を究明し、さらに有用物質の回収についての研究をも行ない、ひいては多くの新しい処理方法を考察するなど、学問上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。