

氏 名	柏 原 太 郎 かし はら た ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 835 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 11 月 25 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	クロムを含む廃水およびスラッジ処理に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 平 岡 正 勝 教 授 岩 井 重 久 教 授 渡 辺 信 淳

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、クロムを含む廃水およびスラッジ処理の一貫処理犬立場から、3価クロライオンの中和過程とクロム-カルシウム系化合物の高温酸化反応機構を明らかにすると共に、クロム化合物を含むスラッジの最適処理プロセスの開発を行ったものであり、9章からなっている。

第1章総論においては、クロムを含む廃水およびスラッジ処理についての従来の関連研究を述べ、その未検討事項および問題点を明らかにするとともに、本研究の目的と内容および社会的背景を含めてその重要性を説明している。

第2章においては、3価クロムイオンを含む溶液として $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を選び、中和剤として NaOH および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用い、それぞれの凝集機構を対比して検討した結果がまとめられている。

第3章においては、第2章において類推した3価クロムイオンの溶液中の存在形態を、pH 変化による水和錯体の存在分布測定することにより確め、さらに共存金属イオンとして Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} の Cr^{3+} の凝集に与える影響を中和滴定曲線、溶解度曲線、沈降容積より検討している。

第4章においては、 $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 系の高温酸化時における挙動を Cr^{6+} 生成量、示差熱分析、X線解析などより検討し、6価クロムは 300°C を境界として2つの機構によって生成することを明らかにしている。

第5章においては、 H_2 および CO の気流中で 600°C 以上に焼却することにより Cr^{6+} の抑制が可能であることを示している。

第6章においては、スラッジの構成母体を $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 系として、 Fe , Ni , Cu などの水酸化物を含む高温時の挙動について検討している。

第7章においては、 $\text{Cr}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ 系を H_2 気流中で焼成することにより、 CaCO_3 の生成因子を排除して、その挙動を検討し、併せて CaCrO_4 を用いての還元反応より、水と酸に不溶性の物質 ($\text{Ca}_3\text{Cr}_{10}\text{O}_{18}$) の生成反応、組成および反応性について考察した。

第8章においては、第4章、5章、7章において述べた諸条件を基礎にクロムを含む製革工場より排出されるスラッジを対象として、中間規模での実験結果および工業化における問題点について検討を行った。焼却時に問題となるばいじん Cr^{6+} の中には排煙をベンチュリスクラバーで水洗することにより、その排出を抑制することができた。さらに還元焼成は 800°C 、10分程度で十分であるが、 Cr^{6+} への再酸化を防止するには炉外に排出する前に 300°C まで冷却する必要がある。還元灰は適当な割合の水と混合し、加圧成型によって十分な強度を有する固体が形成でき、 Cr^{6+} 、全 Cr などの重金属の溶出は産業廃棄物法の規制範囲に抑制できることを述べている。また、還元灰は HCl 処理によって、クロムを含む成分と CaCl_2 に分離回収が可能であるとの結論を得ている。

第9章は研究結果の総括と結論である。

論文審査の結果の要旨

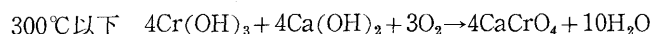
本論文はクロムを含む廃水およびスラッジ処理に関して、一貫処理という立場から、3価クロムイオンの中和過程における挙動とクロム-カルシウム系化合物の挙動を詳細に検討し、 Cr^{3+} から Cr^{6+} への変化の機構を明らかにすると共に、有害物質である Cr^{6+} 化合物の抑制のプロセスを開発した研究をまとめたものであり、その主な成果は次の通りである。

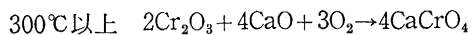
1. 3価クロムイオンを含む溶液として $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を選び、中和剤として NaOH および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合の凝集機構を詳細に検討し、NaOH による中和の場合、濃度の影響は全く見られず、水酸化クロムの凝集最適 pH は 7～9 であり、この領域で水酸化クロムの見掛けの密度、沈降速度とも最小となり、一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による場合は凝集最適 pH 7～8 において沈降速度は最大となり、凝集時の pH によって沈殿物の性状の異なることが示された。

2. pH 変化による水和錯体の存在分布を測定することにより、3価クロムイオンの溶液中の存在形態を検討し、 $\text{pH} < 5.0$ では正および負の電荷をもつ水和錯体がほぼ 7:3 の割合で存在するが、 $\text{pH} \geq 5.0$ では正の電荷をもつ水和錯体の占める割合が減少し、逆に負の電荷をもつ水和体が増加して、その比が 1 に近づき、この領域は流動電流がほとんど 0 となり、溶解度曲線からみられる水酸化クロムの凝集の起る pH 域であることを確認した。

3. Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} の共存重金属イオンが Cr^{3+} の凝集に与える影響を中和滴定曲線、溶解度曲線、沈降容積より検討し、凝集特性が Cr^{3+} - Fe^{3+} 、 Cr^{3+} - Cu^{2+} 系と Cr^{3+} - Fe^{2+} 、 Cr^{3+} - Zn^{2+} 、 Cr^{3+} - Ni^{2+} 系の2つの群に分れ、前者は各単独系の場合の特性を示し、その沈殿物は単独系の混合物に近似しており、後者の場合は Cr^{3+} の凝集が支配的で、 Cr^{3+} と複雑な複合錯体を形成して、凝集することを明らかにした。

4. クロム化合物を含むスラッジを焼成する場合に問題となる6価クロムの生成に関する定量的データを得ることを目的として、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の高温酸化時における挙動を、 Cr^{6+} 生成量、示差熱分析、X線回析により詳細に検討し、6価クロム化合物は次式のように、 300°C を境界として異なった2つの機構によって生成すると結論した。





5. クロム化合物を含むスラッジは、 H_2 気流中では 700°C 以上の温度で、 CO 気流中では 400°C 以上の温度で焼成した場合は、 Cr^{6+} の生成を抑制できることを示した。

6. CaCrO_4 は CO 気流中で 600°C 以上の温度で還元可能であり、還元反応の結果、水と酸に不溶の物質 $\text{Ca}_3\text{Cr}_{10}\text{O}_{18}$ が生成されることを示した。

7. 以上の結果を基に、クロム化合物を多量に含む皮革製造工場より排出されるスラッジの還元焼成処理プロセスを提案して、中間規模実験を行い、 Cr^{3+} の Cr^{6+} への再酸化防止には炉外へ排出する前に 300°C まで冷却する必要がある等の工業化への問題点を明らかにした。

以上、要するに、本論文はクロムを含む廃水およびスラッジ処理の反応機構を明らかにすると同時に、その結果を処理プロセスの設計に適用して有用な知見を得たものであり、学術上、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。