

Cr (Ⅲ) 加水分解生成物の凝集挙動について

川 村 静 夫*・藤 井 清 志**・奥 田 弥 生***・照 井 文 哉****

On coagulation behavior of hydrolysis products of chromium (Ⅲ).

Shizuo Kawamura, Kiyoshi Fujii, Yayoi Okuda and Fumiya Terui

要 旨

硝酸クロム九水和物水溶液を種々の pH に調整し、硫酸イオン、ケイ酸（シリカ）、カルシウムイオンを添加して凝集試験を行い、凝集曲線を作成した。これにより Cr (Ⅲ) 加水分解生成物の凝集特性は、Al (Ⅲ) 及び Fe (Ⅲ) 加水分解生成物のそれに類似していることを明らかにした。すなわち、硫酸イオンは凝集の最適 pH 領域を酸性側に移動させ、カルシウムイオンはアルカリ側において凝集をほぼ完全とする。しかし、ケイ酸を添加した場合は、Fe (Ⅲ) および Al (Ⅲ) では酸性側に移動する凝集最適 pH 領域が Cr (Ⅲ) の場合ではアルカリ側においても拡大することが明らかになった。

Abstract

Effect of sulfate ion, calcium ion and silica as additives on coagulation of chromium (Ⅲ) was investigated by jar test. It was found that coagulation characteristics of hydrolysis products of chromium (Ⅲ) was similar to those of aluminum (Ⅲ) and iron (Ⅲ) as described below.

An optimum pH range for coagulation of chromium (Ⅲ) was shifted to acidic side in addition of sulfate ion. Complete coagulation in alkaline region took place in addition of calcium ion. Addition of silica caused a shift of optimum pH range for coagulation of aluminum (Ⅲ) and iron (Ⅲ) to acidic side. On the other hand for chromium (Ⅲ), critical values of pH of coagulation were extended to both acidic and basic side.

1. 結 言

クロム化合物とくに Cr (Ⅵ) 化合物については、それらの有する毒性のため、法等により厳しく規制されている。一般に Cr (Ⅵ) 塩は 3 価に還元され、凝集沈澱処理により除去される。

Cr (Ⅲ) 含有排水中には他の金属イオンをも含むのが普通である。さらに例えばクロムメッキ排水であれば硫酸イオンを多量に含むなど、特定

の陰イオンを多量に含有する。これら重金属イオンの凝集挙動はそれぞれ異なっており、また、その凝集挙動はさらに共存アニオンにより大きく影響される。Cr (Ⅲ) イオン単独の場合、その凝集特性の検討は殆どされていない。

ここでは、Cr (Ⅲ) イオンの凝集に際し種々の化学種を添加してその凝集特性を検討した。

2. 実 験 方 法

試 料 溶 液

i) 硝酸クロム水溶液 : $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 76.9352 g 精秤して水に溶解し、1 l とした。こ

* 教 授 工業化学科

** 助教授 工業化学科

*** 助 手 工業化学科

**** 技 官 工業化学科

の溶液をクロム原液 (10mg Cr (Ⅲ) /ml) とした。

ii) 1 N NaOH 溶液

iii) 硝酸カルシウム水溶液: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 7.3650 g を溶かして 500ml とした。

iv) 硫酸ナトリウム水溶液: Na_2SO_4 3.6964 g を溶かして 500ml とした。

凝集試験 (Jar-test)

硝酸クロム水溶液を正確に 25ml とり, メスフラスコを用いて全容 500ml とする (Cr (Ⅲ) 濃度 500mg l^{-1})。

共存イオンとして, Ca^{2+} イオン及び SO_4^{2-} イオンなどを含有させる場合は, 所定の濃度となるよう, 硝酸カルシウム水溶液及び硫酸ナトリウム水溶液を添加し 500ml とした。

所定の pH となるよう, 1 N NaOH 溶液を加え, 5 分間 100rpm 次いで 30 分間 40rpm で攪拌し, 一定時間 (5 分間, 1 及び 3 時間) 静置した。

静置後, 上澄液をピペットにて採取し, 濾紙 5 種 A による濾液について, ジフェニルカルバジド法により残存クロム濃度を求めた。

また, 同時に上澄液の pH を東亜 HM-5 BS 型 pH メーターにより測定した。

濾液クロム濃度を pH に対してプロットした図を凝集曲線と呼ぶことにする。

3. 結果及び考察

i) 凝集最適 pH

Fig. 1 は, 蒸留水に硝酸クロム 500mg l^{-1} を溶存させて Jar-test を行った際の凝集曲線である。

静置 5 分後の濾液中には, 最も良好に沈降する pH 領域においても, まだ沈降しきれずに残存している Cr (Ⅲ) が, 約 100mg l^{-1} の濃度で存在している。

同条件で, 1 時間静置すると, 最も良好に沈降する pH 領域において, 残存 Cr (Ⅲ) 濃度は 2mg l^{-1} 程度となる。この 2mg l^{-1} (水質汚濁に係わる環境基準, 排水基準値) 程度となる pH 領域 (この場合 pH 7~10.5) を凝集最適 pH 領域ということにする。さらに, 静置時間を 3 時間とすると, 残存 Cr (Ⅲ) 濃度は低下して, 0.2mg l^{-1} 程度となる。Fig. 1 中の点線は以下に述べる水酸化クロムの溶解度曲線である。

いま熱力学の教えるところにしたがって

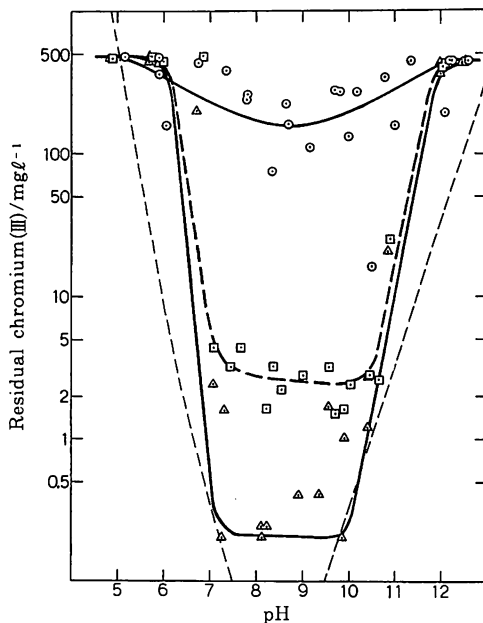


Fig. 1 Effect of standing time on coagulation.

Standing time
○ 5 min
□ 1 hr
△ 3 hr
--- Solubility curve

Cr(OH)₃の蒸留水中の溶解度曲線を描いてみる。

計算にあたっての溶液中の溶存クロム化学種は, Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, CrO_2^- および CrO_3^{3-} イオンのみであるとした。また, 考慮した反応は以下の通りである。

- ① $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$
 $\beta_1 = K_1 = 1.56 \times 10^{-4}$
- ② $\text{CrOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$
 $K_2 = 6.03 \times 10^{-7}$, $K_1 K_2 = \beta_2$
- ③ $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2 \text{H}^+$
 $K_3 = 1.10 \times 10^{-17}$
- ④ $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_3^{3-} + 2 \text{H}^+$
 $K_4 = 1.78 \times 10^{-30}$
- ⑤ $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^-$
 $K_{sp} = 6.0 \times 10^{-31}$

平衡定数は Pourbaix¹⁾ の著書中の化学ポテンシャルの数値に基づき計算した。溶存クロム化学種の合計量を $[\text{Cr}]_T$ と書くと,

$$\begin{aligned}
 [\text{Cr}]_T &= [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrOH}^{2+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_2^+] \\
 &\quad + [\text{CrO}_2^-] + [\text{CrO}_3^{3-}] \\
 &= \frac{K_{sp}}{K_4} \{ [\text{H}^+]^3 + \beta_1 [\text{H}^+]^2 + \beta_2 [\text{H}^+] \}
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\beta_2 K_3}{[H^+]} + \frac{\beta_2 K_3 K_4}{[H^+]^3} \}$$

これを縦軸に $[Cr]_T$, 横軸に pH をとり作図すると Fig. 2 のような曲線が得られる。Fig. 2 の点線は、それに付してある番号の反応において、クロム化学種の活量が等しい際に示す pH である。したがって、例えば、3.81 から 6.22 の pH 領域においては、溶存優勢種は $CrOH^{2+}$ であることを示す。

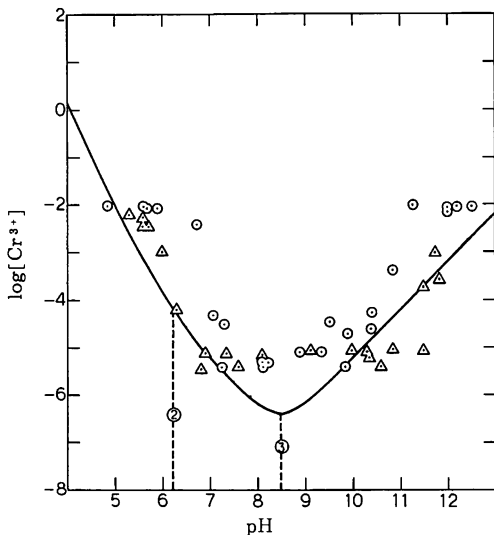


Fig. 2 Solubility curve of chromium (III) hydroxide.
Standing time
○ 3 hr
△ 24 hr
— Theoretical curve

さて、この Fig. 2 中に Fig. 1 の静置 3 時間後及び 1 昼夜静置後、濾液中のクロム濃度をそれぞれ○印及び△印でプロットすると、各点は概ね溶解度曲線の中にあり、短時間に相当程度平衡状態に近づくことを示している。

溶解度曲線において Cr(Ⅲ) 濃度が 2 mg l^{-1} となる pH は、酸性側で pH 6.40 付近、アルカリ側で 10.75 付近である。

Fig. 1 の 3 時間静置の凝集曲線において、Cr(Ⅲ) 濃度が 2 mg l^{-1} となる pH 領域は 7～10.3 であり、1 昼夜静置後のそれは、6.9～11.3 であるのは、時間が経過すればするほど平衡状態に近づくことを示している。

ii) 共存物質の凝集最適 pH 領域に及ぼす影響

種々の金属イオンの加水分解生成物の凝集において、共存物質の存在が凝集最適 pH 領域を、拡

大あるいは縮小または移動させることが知られている^{2) 3) 4)}。

いま、種々の濃度の SO_4^{2-} イオンを添加して、凝集試験を行い、 SO_4^{2-} イオン濃度に対して凝集最適 pH 領域をプロットすると Fig. 3 のようになる。この図において実線は凝集曲線における最小の Cr^{3+} イオン濃度の pH 領域であり、点線は Cr^{3+} イオン濃度が 2 mg l^{-1} となった pH 領域である。 SO_4^{2-} イオンの濃度が 0 から 30 mg l^{-1} までは、凝集最適 pH 領域(点線)は酸性側に大きく拡大していき、 30 mg l^{-1} 以上であるとアルカリ側に大きく拡大するようになる。これは、 Cr^{3+} イオン濃度が凝集曲線において最小となる pH 領域についても同様の傾向がみられる。

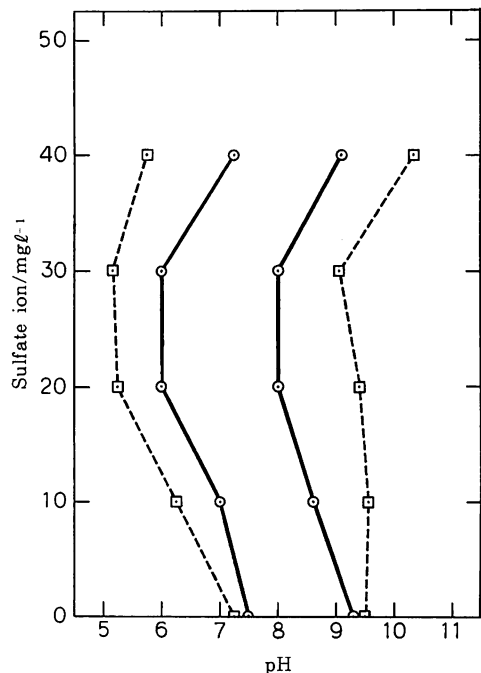


Fig. 3 Effect of sulfate ion on pH range of coagulation.
○ pH range, $[Cr^{3+}]$ (minimum)
□ pH range, $[Cr^{3+}]$ ($< 2 \text{ mg l}^{-1}$)

Al(Ⅲ)⁵⁾ 及び Fe(Ⅲ)^{3) 6)} の加水分解生成物の凝集に際しても、 SO_4^{2-} イオンの存在により凝集最適 pH 領域は酸性側に拡大する。Al(Ⅲ) の場合、硫酸イオン濃度が増大すると、かえって凝集の悪くなることが指摘されている⁵⁾。Cr(Ⅲ) の場合も、Fig. 4 に示したように、硫酸イオン濃度が $100 \sim 500 \text{ mg l}^{-1}$ の間では、硫酸イオン濃度は凝集の pH 領域に影響を与えない。ま

た、 Cr^{3+} イオンの最低濃度も高くなってしまふ。

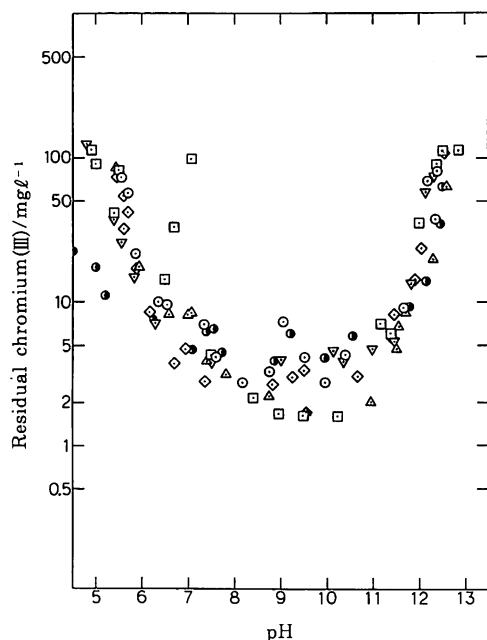


Fig. 4 Effect of sulfate ion on coagulation.

$[\text{SO}_4^{2-}]$

- $50\text{mg}\ell^{-1}$
- $100\text{mg}\ell^{-1}$
- △ $200\text{mg}\ell^{-1}$
- ▽ $300\text{mg}\ell^{-1}$
- ◇ $400\text{mg}\ell^{-1}$
- $500\text{mg}\ell^{-1}$

永山ら⁷⁾は、アルカリ側において $\text{Al}(\text{III})$ 加水分解生成物の凝集の pH が硫酸イオン濃度に無関係であるのは、アルカリ側において、 $\text{Al}(\text{III})$ はアルミン酸イオンとして存在するためであると推論した。

$\text{Cr}(\text{III})$ の場合、十分酸性の溶液であると Cr^{3+} イオンとして存在すると考えられるが、pH が次第に増加すると、 Cr^{3+} イオンは加水分解反応を起こして、 CrOH^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 、 CrO_2^- さらに CrO_3^{3-} へと変化する。pH の増大に伴うこれらクロム化学種の量の変化をある化学種量の全クロム量に対する分率 α で示すと Fig. 5 のようである。pH < 8.48 の pH 領域においては、陽イオンの $\text{Cr}(\text{III})$ が優勢種であり、pH > 8.48 の pH 領域においては陰イオンの $\text{Cr}(\text{III})$ が優勢種である。pH 9.5 ~ 13.5 では 99% 以上が CrO_2^- として存在する計算結果である。

したがってアルカリ側の $\text{Cr}(\text{III})$ の凝集では CrO_2^- の挙動が重要となるであろう。

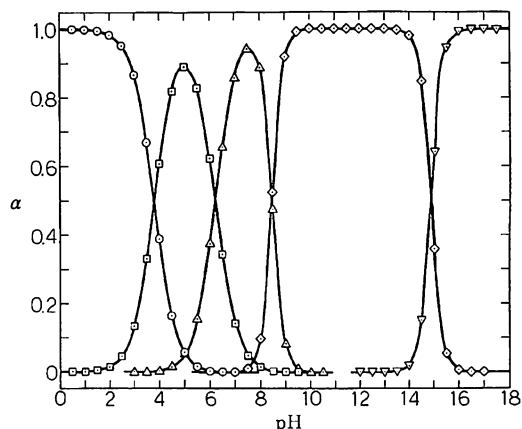


Fig. 5 Distribution diagram for chromium(III) hydroxide complexes.

- Cr^{3+}
- CrOH^{2+}
- △ $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$
- ◇ CrO_2^-
- ▽ CrO_3^{3-}

Ca^{2+} イオンを添加すると、アルカリ側において著しく凝集が良好となり、凝集の最適 pH 領域が拡大する (Fig. 6)。点線は $\text{Cr}(\text{III})$ の溶解曲線である。このようなことは、 $\text{Fe}(\text{III})$ 及び

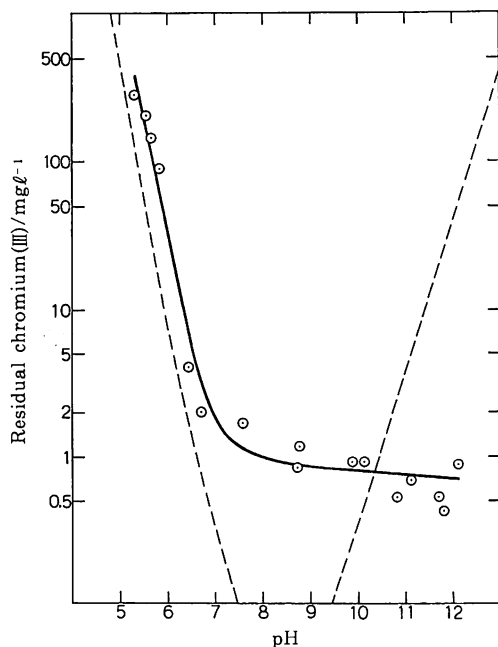


Fig. 6 Effect of calcium ion on coagulation.
(Calcium ion concentration: $100\text{mg}\ell^{-1}$)
--- Solubility curve

Al(Ⅲ) 加水分解生成物の凝集についても知られている^{3) 4) 6)}。

Cr(Ⅲ) 水酸化物は pH8.2~9.3 の間に等電点があり⁸⁾、酸性側ではプラス電荷、アルカリ側ではマイナス電荷をもつとされる。したがって、 Ca^{2+} イオンの作用は、表面電気二重層の圧縮を含む表面電荷の中和としても説明できる。

一方、柏原ら⁹⁾は $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系の凝集沈澱処理に際し CaSO_4 を添加して影響を調べた。

柏原らは、反応生成物を赤外線吸収分析、X線回折法により Ca^{2+} , SO_4^{2-} , OH^- を含むクロムの多核錯体であるとし、クロム間を結ぶのは OH^- 架橋と SO_4^{2-} 架橋であると考えた。我々の実験についてもおそらく柏原らの推論のようなことが生じているのであろうが、この点はさらに詳細に検討する必要がある。

ケイ酸は Al(Ⅲ) 及び Fe(Ⅲ) 加水分解生成物の凝集の場合、その最適 pH 領域全体をケイ酸濃度が大になるほどより酸性側に移動させる^{3) 5) 6)}。

Fig. 7 は 3 号ケイ酸ナトリウムを添加し、凝集試験を行った結果を最適 pH 領域 (2 mg l^{-1}

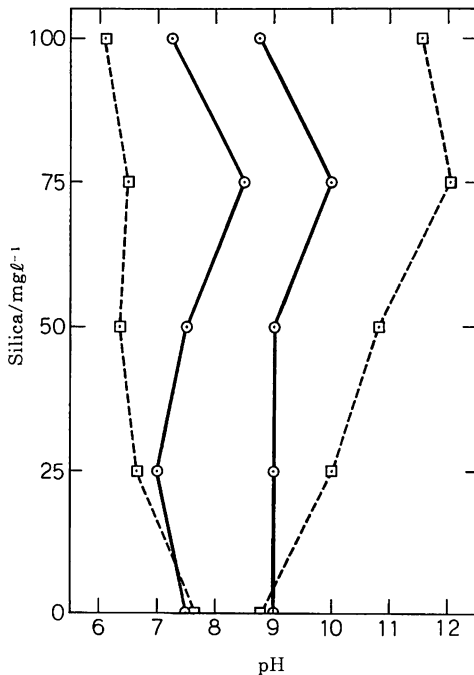


Fig. 7 Effect of silica on pH range of coagulation.

○ pH range, $[\text{Cr}^{3+}]$ (minimum)
□ pH range, $[\text{Cr}^{3+}]$ ($< 2 \text{ mg l}^{-1}$)

$> \text{Cr(Ⅲ)}$, 点線) と最低 Cr 濃度となる pH 領域 (実線) についてまとめた図である。点線で示した最適 pH 領域は、予想に反して、酸性側には若干、アルカリ側には大幅に広がっている。

ケイ酸の溶存状態については種々の議論があるが、この場合負電荷を有するケイ酸イオンとして存在していると考えられる。そうであるとすると、アルカリ側の凝集特性については、Cr(Ⅲ) 加水分解生成物の表面電荷の中和という観点からは説明が難しく、化学的な結合の存在を仮定すると説明が容易となる。

岩瀬らは、アルミニウムモノマーイオン¹¹⁾ 及びポリマーイオン¹²⁾ の凝集に際して、ケイ酸モノマーとアルミニウム間の反応について研究し、アルミニウムイオンが、凝集する過程の中で、まず重合し多核錯体を生成する際、ケイ酸モノマーとアルミニウムとの間に化学結合があることを推定した。Si と Al との比は

アルミニウムモノマーの場合



アルミニウムポリマーの場合

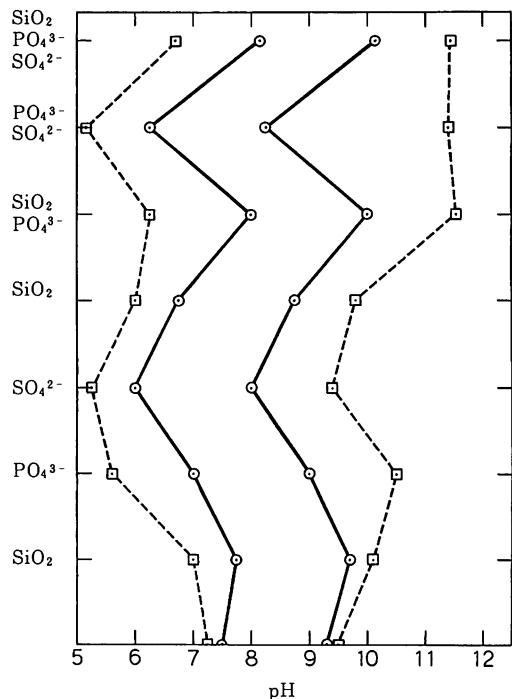
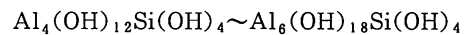


Fig. 8 Effect of various additives on pH range of coagulation.

(Each additives concentration : 20 mg l^{-1})

○ pH range, $[\text{Cr}^{3+}]$ (minimum)
□ pH range, $[\text{Cr}^{3+}]$ ($< 2 \text{ mg l}^{-1}$)

であるという。このように化学結合して水中のケイ酸は凝集処理により除去される。Cr (Ⅲ) 加水分解生成物についても同様のことが生起していると考えられるがなお詳細な検討が必要である。

以上見てきたように Cr (Ⅲ) 加水分解生成物の凝集挙動に対する添加化学種の影響は次のようである。

SO_4^{2-} イオンを添加した場合、最適凝集 pH 領域全体は酸性側に移動するが、 30mg l^{-1} を越えると、アルカリ側に移動するようになる。また、ケイ酸を添加した場合、最適凝集 pH 領域は酸性側、アルカリ側両側へ拡大した。

いま、これらを混合して添加すると Fig. 8 のようであり、ケイ酸と硫酸イオンが共存すると、ケイ酸の影響がより強く表れる挙動を示す。

Al (Ⅲ) 加水分解生成物の凝集の場合、アルミニウムと結合しているケイ酸は硫酸イオンに比べて OH^- イオンにより置換されにくく、それ故、アルミニウムに対する結合力はケイ酸 > 硫酸イオンであるとの推定があり¹³⁾、そのようなことが Cr (Ⅲ) 加水分解生成物でもあるのであろう。

4. 結 言

Cr (Ⅲ) 加水分解生成物の凝集挙動について種々の共存化学種の影響を調べ、その凝集特性が

Al (Ⅲ) 及び Fe (Ⅲ) の凝集特性と著しく類似していることを明らかにした。この結果 Cr (Ⅲ) 排水中に Al (Ⅲ) あるいは Fe (Ⅲ) が混入していたとしても pH 領域を十分選定して凝集処理を行えば三者共に除去できる。

5. 謝 辞

本研究に際し、実験の一部を担当してくれた阿部賢二、田中稔、松原淳、盛継彦、竹内聡、鷹嘴司、小野寺亜紀の諸氏に対し、記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Pourdaix: "Atlas Dequilibres Electrochimique" Gauthier-Villars & C. Ecliteur-Imprimeur, Paris (1963).
- 2) 川村静夫、後藤克己: 工業用水, No. 52, p. 29 (1963).
- 3) 川村静夫、照井文哉、木村健二: 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第26号, p. 55 (1991).
- 4) 後藤克己、四ッ柳隆夫: 化学と工業, 16, 1406 (1963).
- 5) 大蔵武、京基賢二、後藤克己: 工業用水, No. 52, p. 34 (1963).
- 6) 大蔵武、浅野敏夫: 工業化学雑誌, 64, 1362 (1961).
- 7) 永山政一、後藤克己、四ッ柳隆夫: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 12, 403 (1966).
- 8) G. A. Parks: Chem. Rev., 65, 177 (1965).
- 9) 柏原太郎、有馬純治、加藤敏春、毛利信幸、吉岡一和: 金属表面技術, 26, 27 (1975).
- 10) 後藤克己: 水処理技術, 1, [2], 6 (1960).
- 11) 岩瀬政吉、四ッ柳隆夫、後藤克己: 水処理技術, 9, [3], 29 (1968).
- 12) 岩瀬政吉、四ッ柳隆夫、後藤克己: 釧路工業高等専門学校紀要, 第2号, p. 89 (1968).
- 13) 岩瀬政吉、四ッ柳隆夫、後藤克己: 水処理技術, 10, [3], 17 (1969).

(平成3年11月30日受理)