

高濃度シアン含有めっき廃液処理技術

小嶋隆司*, 中田 淳*, 河野 誠*, 大西彬聰**, 横山一男***

The Technology for Treatment of Plating Waste Liquid of High Percentage Cyanide

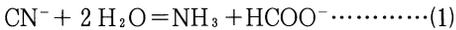
Ryuji KOJIMA*, Kiyoshi NAKATA*, Makoto KAWANO*,
Akifusa OHNISHI** and Kazuo YOKOYAMA***

Key Words · Cyanide, Plating Waste Water, Thermal Hydrolysis, Microbial Treatment Process

金属シアン錯体を多量に含むめっき廃液について、高温高圧の熱加水分解法によってめっき廃液中のシアンを分解処理し、その分解副生成物のギ酸を活性汚泥法により処理を行う技術について解説する。

1. はじめに

Hesse や Foote ら¹⁾ は 1920 年 シアンが 150℃ 以上で (1) 式の反応により加水分解することを見いだした。



1972 年奥河²⁾ はこのシアンの熱加水分解法を廃水処理技術として工業化し、特許出願した。しかしながら、副生するアンモニアやギ酸の処理、装置の材質などが明らかにされず、実用化例は少なかった。日本パーカライジング(株)はその技術を利用し、更に、脱アンモニア、微生物処理によるギ酸分解³⁾を付加し、鉄シアン錯体が主成分である窒化浴(タフトライド)廃液処理プロセスを 1987 年工業化し、1992 年まで 4 工場に適用した⁴⁾。

シアン分解が確実なことやランニングコストが酸化分解法や紺青法など他の処理法に比較して安価であり、かつ発生するスラッジ量も少ないことなどにより大きな成果をあげている。これらは (2)、(3) および (4) 式の反応に基づいて処理されている。



1972 年東京鍍金公害防止協同組合は中小零細めっき工場のシアン濃厚廃液の協同処理場「城南処理センター」を設立し、21 年間にわたり「煮詰め高温燃焼法」⁵⁾によりシアンの無害化処理を行ってきた。シアン乾固物は金属鋳山の精錬工場にて高温炉で燃焼し、シアンの無害化と金、銀などの有価金属の回収を行ってきた。しかし、シアン乾固物を受け入れてくれる金属精錬工場がなくなり、産業廃棄物処理業者に高温燃焼処理を委託しているため、有価金属の回収もなく処理コストが高騰した。1992 年処理設備の老朽化と処理コストの高騰のため、安全かつ低コストのシアン濃厚廃液処理装置「熱加水分解 + 微生物処理」技術を導入することに決定した。

* 日本パーカライジング(株) 総合技術研究所 (〒254 神奈川県平塚市大神 2784)

Nihon Parkerizing Co., Ltd., Central Res. Labs. (2784, Ohgami, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254)

** 日本パーカライジング(株) 開発事業本部 (〒103 東京都中央区日本橋 1-15-1)

Nihon Parkerizing Co., Ltd., New Business Div (15-1, Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 103)

*** 東京都鍍金公害防止協同組合 (〒144 東京都大田区東糀谷 631)

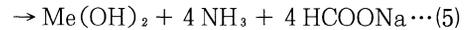
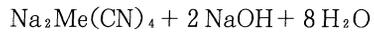
Tokyo Cyanide Treatment Cooperative Association (631, Higashi-kojya, Ota-ku, Tokyo 144)

濃厚シアン含有めっき廃液は一般工場廃水と異なり、(1)青化銅めっき廃液と回収液、(2)亜鉛めっき回収廃液、(3)カドミウムめっき廃液、(4)真鍮めっき廃液と代用金めっき廃液、(5)電解脱脂廃液と脱脂廃液、(6)めっきはく離廃液、(7)各めっき工場の混合廃液など多岐にわたること、廃液成分が一定でないこと、シアン濃度が12,000～24,000ppmと高濃度であること、Fe以外にZn, Ni, CuのほかPb, Cdの有害金属やAu, Agの有価金属も含まれていること、更に、グルコン酸ナトリウム、EDTA、酒石酸塩、アルコールアミン、エチレンジアミン、アルキルアミン、クエン酸塩、コハク酸塩、リンゴ酸塩、m-ニトロベンゼンスルホン酸塩、界面活性剤などの有機物質も含んでおり、その組成成分も明らかにされず、かつその量も一定でない。これら濃厚シアン含有めっき廃液を東京都下水道の下水排除基準値以下に処理しなければならない。シアンの熱加水分解法においては(1)高濃度のシアン分解、(2)種々の金属シアノ錯体のシアン分解、(3)重金属イオンの除去、(4)熱加水分解によって生成するアンモニアガスの除去処理があり、次の微生物処理においては、(5)熱加水分解によって生成したギ酸の除去処理、(6)その他有機汚濁物質の処理、などの問題点が挙げられる。これらの問題を解決し、実機設備化するために平成4年度東京都中小企業新製品新技術開発助成事業として1991年8月より研究開発を行った。その成果に基づき1993年東京鍍金公害防止協同組合城南処理センターに1次処理である熱加水分解装置が導入され、引き続き同年10月に2次処理である微生物処理が導入され、現在順調に稼働中である。そのプロセスについて解説する。

2. 1次処理 (熱加水分解処理)⁶⁾

2.1 シアン分解促進と重金属除去

一般に金属シアノ錯体の熱加水分解反応はアルカリの存在下で(5)式のように反応し、処理温度が高く、処理時間が長ければシアン分解はより進行する。



(但し Me : 2価金属イオンの場合)

奥河⁷⁾はシアンの熱加水分解処理における各種金属シアノ錯体の影響について検討した。シアン分解は金属シアノ錯体の解離定数とは異っており、解離定数では $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Zn}^{2+}$ の順に安定なシアノ錯体を形成しているが、熱加水分解反応では $\text{KCN} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} \gg \text{Cu}^+$ の順にシアノ錯体が分解しやすい傾向がある。この理由は明らかにされていないが、アルカリ性領域、高温高圧状態での金属シアノ錯体が金属水酸化物の生成と相伴ってFeが分解しやすく、Cuが分解し難いものと推察される。タフトライド廃液の主成分である第一鉄シアノ錯体に比較し亜鉛シアノ錯体の分解は速いが、めっき廃液中に存在する銅シアノ錯体の分解反応がかなり遅い。このことは種々の重金属シアノ錯体が混合しているめっき廃液においては熱加水分解反応性が悪いことが予想され、シアノ錯体の分解条件を検討しなければならないことを示唆している。

高濃度の重金属シアノ錯体を含むめっき廃液の場合、アルカリ添加のみの熱加水分解法では、図1に示すように高温高圧 (210℃, 20kg/cm²以上, 13h) 処理により全シアンを1mg/L以下にすることが可能であるが、重金属除去は不十分であった。残存重金属イオンは2次処理の微生物処理に

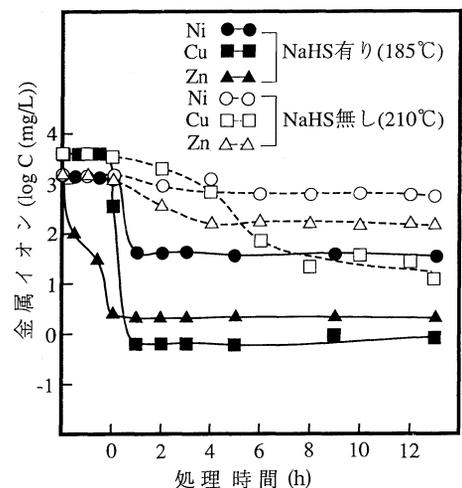


図1 硫化物添加効果 (重金属)

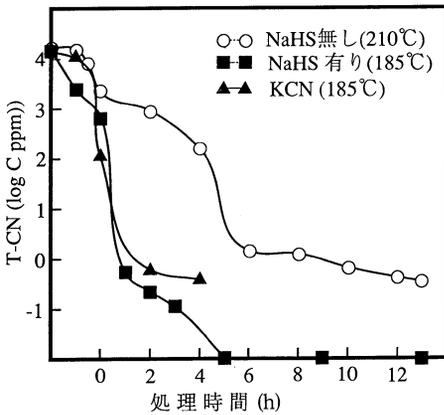


図2 硫化物添加効果 (シアン)

弊害をきたすことが知られている⁸⁾。シアン分解の促進方法としては硫酸第一鉄添加法⁹⁾、亜硫酸塩、亜硝酸塩、硫化物などの無機還元剤¹⁰⁾添加方法が挙げられるが、共存する重金属除去については明らかにされていない。そこで硫化物、特に重金属硫化物は溶解度積が小さいため、その除去に効果があるものと考えられ、シアン分解の促進と重金属処理に硫化物を併用する方法を検討した⁶⁾。その結果を図1及び図2に示す。即ち、(6)式に示すように硫化物の添加により、高温高压下で金属硫化物が沈殿し、シアンを遊離するため(1)式の反応が促進され熱加水分解の低温化、短時間処理が可能となった。

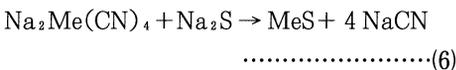


図1に示すように重金属のうち、Zn, Cuはほぼ完全に除去できるがNiの除去は不十分であった。ニッケルシアン錯体単独溶液の熱加水分解ではNiが除去されているので、めっき廃液の特にニッケルはく離廃液中に多く含まれる錯化剤の影響によるものと推定され、硫化物を2段に分割添加する方法を試みた。1段目の添加はシアン分解促進、2段目の添加は重金属除去を目的とした。その結果、Niも微生物処理に影響しない目標の10ppm以下に除去できた。過剰の硫化物は硫酸第一鉄もしくは過酸化水素により沈殿除去もしくは酸化した。

2.2 アンモニア除去

シアンの分解によりアンモニアが発生する。ア

ンモニアは金属錯体を生じ、重金属処理に弊害をきたす。また、微生物好気処理により硝酸化され嫌気処理により脱窒が行われるので¹¹⁾微生物に負荷がかかる。このためアンモニアをできるだけ除去することが望ましい。生成アンモニアは熱加水分解後のオートクレーブ内が高温高压のため、常温常圧に戻す際、アンモニアガスを系外に留出させ硫酸溶液中に吸収させることにより、約90%のアンモニアが除去可能となった。

3. 2次処理 (微生物処理)¹²⁾

シアンの熱加水分解によって生成したギ酸及びめっき廃液中の有機汚濁物質の微生物処理を行うにあたり、窒化浴廃液の熱加水分解-微生物処理設備の余剰汚泥と下水道処理場余剰汚泥の混合汚泥を選択し、この汚泥を用いて微生物処理(嫌気及び好気処理)を検討した。これらの汚泥のうち前者は種汚泥が屠殺場の余剰汚泥で、高い塩濃度に順応しており、ギ酸に対して効力があるよう馴養されている、後者は種々の有機汚濁物質に対して馴養されている。めっき廃液中に含有されている種々の有機キレート剤それぞれについて微生物処理を行った結果、グルコン酸ナトリウム、ロッシェル塩、ギ酸ナトリウム、りんご酸、エタノールアミンは生分解性であり、EDTA, NTA, m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムは難生分解性であった。めっき廃液中の有機汚濁物質の種類や量は明らかにされていないため、めっき工場から廃液種による分別収集を行い、これらの混合液についてあらかじめ1次処理を行い、シアン、重金属及びアンモニアを除去し、微生物処理実験用廃液とした。有機汚濁物質が多いめっきはく離液系廃液は図3に示すように有機物が高濃度のため分解は不可能であった。しかし、めっき廃液中のはく離液の混合割合は30%程度であって、図4および図5に示すように有機汚濁物質の少ない混合廃液で希釈し、TOCの初期濃度を4000ppm以下にすれば有機物の分解が認められ、微生物への悪影響も認められなかった。BODを処理目標値以下までするには曝気時間は7日間必要であり、MLSS濃度3,000ppm、温度25°Cの条件で満足な

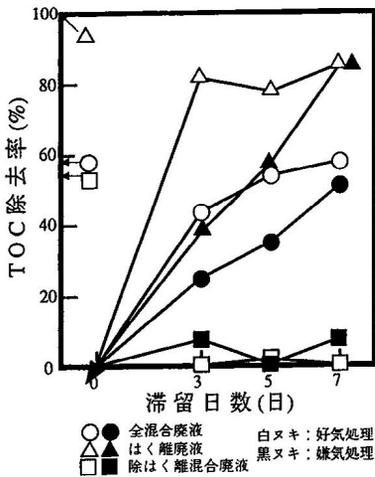


図3 各種めっき廃液の微生物処理

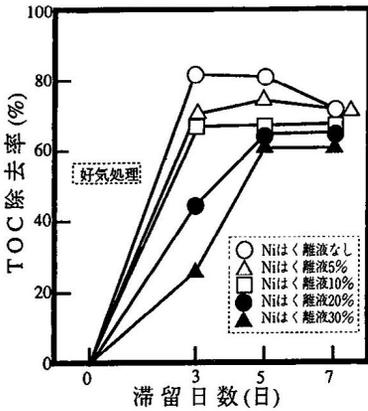


図4 微生物処理 Ni はく離液の希釈効果

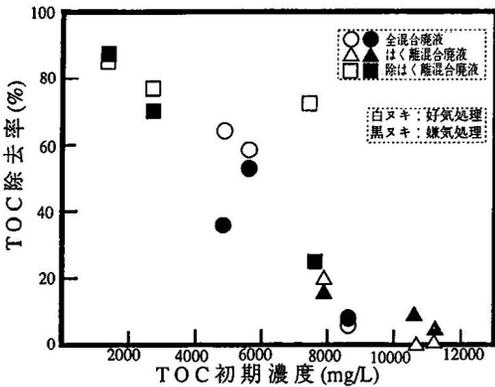


図5 微生物処理における TOC 濃度の影響

結果が得られた。嫌気処理は1次処理の残留金属や硫化物の除去に効果があり、前処理として重要である。

4. 城南処理センターにおける処理状況

図6に城南処理センター設置の熱加水分解+微生物処理のフローシート、図7にその設備の一部を示した。本設備は1バッチあたり12m³の処理が可能である。めっき廃液は原液槽より予熱後オー

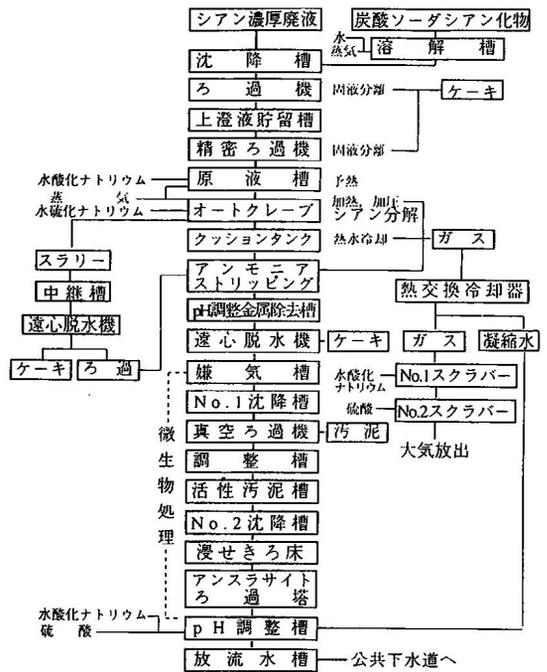


図6 シアン濃厚廃液無害化処理設備フローシート

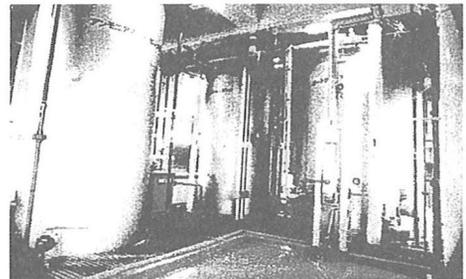


図7 シアン無害化設備写真

左よりアンモニアストリッピング、クッションタンク、オートクレーブ

表1 めっき廃液処理結果

項目	処理前	処理後	規制値
pH	13.57	7.8	5.7-8.7
T-CN	16,400	N. D.	1
Au	4.8	—	—
Ag	250	—	—
Cu	3,900	0.2	3
Zn	1,600	0.07	5
Cd	49	0.03	0.1
Ni	1,500	7.7	(10)
Fe	480	6.2	10
Pd	28	0.05	0.1
Cr	40	0.05	2
BOD	—	100	(300)

() 内は目標値 単位 mg/L

トクレーブへ送り、NaHSを添加し、加熱水蒸気により185°C(内圧11kg/cm²)まで加熱する。6時間以上保持すればシアンは完全に分解し、アンモニアとギ酸塩を生じ、重金属類は硫化物となって沈殿する。シアンの分解を確認後、オートクレーブ上部より常圧になるまでガス抜きを行い、凝縮液はクッションタンクに移送する。オートクレーブより上澄液をクッションタンクへ移送し、更にアンモニアストリッピング槽に送り、エアレーションを行ってアンモニアの大部分を除去し、発生したアンモニアはスクラバーに吸収される。その後pH調整槽にて硫酸第一鉄により過剰硫化物を除去する。更に中和を行い精密ろ過後、嫌気槽に移送し、嫌気処理2日間、好気処理3日間を2段、さらに浸せきろ床処理を1日間行う。処理液はろ過後下水道へ放流する。オートクレーブ内の沈殿物は中継槽へ移送し、遠心脱水機で固液分離した。得られたケーキはAu 475g/トン、Ag 12.5kg/トン、Ni 35.3kg/トン、Cu 375kg/トンなどの有価金属が含有され¹³⁾、山元還元している。

規制項目であるBODはTOCより求めることとした。両者の相関性は、実機処理データを解析した結果、 $n=8$ でTOCとBODの相関係数0.975、CODとBODの相関係数が0.98とかなり高い相関を示し、TOCよりBOD、CODが算出できる。本技術によるめっき廃液処理前後における分析結果を表1に示した。いずれの有害物質も規制値以下まで除去されている。

5. 結 言

熱加水分解+微生物処理法を高濃度シアン含有めっき廃液に実用化し、廃液処理のみならず有価金属回収にも有用な装置であることが認識された。現在、窒素規制に対応できるよう、廃アンモニアガスを直接燃焼する方式および廃液中残留アンモニアを微生物処理にて除去する設備を付設中である。表面処理、特にウェットの分野は環境汚染型技術であり、シアンやクロム、ニッケル、亜鉛などの重金属類は機能的に優れているため種々の分野に広く適用されている。ノンシアン、ノンクロムなど有害物質を使用しないものも実用化されつつあるが、総合的な性能は前者に及ばない。これら有害物質の処理システムとして、排水を全く出さないクロズドシステムや無害化して排出する方法に大別されるが、再利用志向の現在、排出技術から回収技術への転換がせまられており、本技術はこれに対応した技術とも言える。

(1994-9-21 受理)

文 献

- 1) G. W. Hesse and H. E. Foote ; *Ind. Eng. Chem.*, 12, 331 (1920)
- 2) 奥河理英 ; 特許第1127062号 (特願昭49-124596 (1974))
- 3) 大西彬聰, 中西治雄, 升田正彦 ; 特公平1-194997 (1989)
- 4) 大西彬聰, 中田 淳 ; 日本パーカライジング技報, 2, 20 (1989)
- 5) 長谷川龍司 ; 実務表面技術, 23, 647 (1976)
- 6) 河野 誠, 中田 淳, 小嶋隆司, 大西彬聰, 横山一男 ; 表面技術, 46, 47 (1995)
- 7) 奥河理英 ; *PPM*, 8, 58 (1977)
- 8) 山田浩一監修 ; 応用微生物学シリーズ③廃水の生物処理 (地球社, 1980)
- 9) 奥河理英 ; 特公昭57-20036 (1982)
- 10) 奥河理英 ; 特公平1-18793 (1993)
- 11) 中田 淳, 大西彬聰, 小嶋隆司 ; 防錆管理, 36, 458 (1992)
- 12) 中田 淳, 河野 誠, 小嶋隆司, 横山一男 ; 表面技術協会第88回講演大会要旨集, p.10 (1993)
- 13) 大西彬聰, 中田 淳, 志賀孝作 ; 産業公害, 29, 364 (1993)