

## 特集：産業排水の新しい処理技術

### 7. “熱加水分解法＋微生物処理”による 高濃度めっき廃液のシアン分解と金属の回収

大西 彬 聡, 中田 淳  
(日本パーカライジング株式会社)  
志賀 孝 作  
(東京鍍金公害防止協同組合)

#### はじめに

日本パーカライジング(株)と東京鍍金公害防止協同組合(以下「組合」という)は東京都の助成により,“熱加水分解＋微生物処理法”による高濃度シアン含有めっき老廃液の無害化と有用金属の回収に関する研究開発に成功し,東京都大田区の「城南処理センター」内に東京都中小企業高度化事業として処理設備を完成させ,本年6月より本格稼働させている。

この技術は薬品を使わず,高濃度シアンを規制値以下に分解できるだけでなく,キレート剤が多量に存在する中で金属類を非常にコンパクトな形で回収でき,処理水中の金属類については東京都下水道条例の規制値以内に処理できている。しかもランニングコストは従来法(煮詰め高温燃焼法)の半分程度に低減できた。

本稿においては高濃度シアンの分解と金属類の回収について主に報告し,次の機会に反応生成物のアンモニアとギ酸などの有機汚濁物対策及び,ほかの技術との組み合わせによるめっき排水処理のセミクローズド化について報告を行う予定である。

#### 1. これまでの経緯

東京鍍金公害防止協同組合は,東京都の「都民を公害から守る計画」推進の一環として,昭和47年に中小零細めっき工場のシアン濃厚廃液の共同処理場「城南処理センター」(図1)を設立し,今日まで21年間にわたりシアン濃厚廃液の無害化処理を行ってきた。

これまでの処理方法は「煮詰め高温燃焼法」で,めっき廃液を組合のタンクローリーで集荷し,共

同処理施設で濃縮乾燥して乾固物にする中間処理を行い,乾固物は金属鉱山の金属精錬工場に送り金属鉱石と一緒に高温炉に入れて燃焼し,シアンの無害化と乾固物中の有価金属の金,銀等の回収再利用を実施してきた。

しかし,時代の流れから金属鉱山の金属精錬工場が廃止されるに伴い,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,シアン濃厚乾固物を産業廃棄物処理業者に高温燃焼処理を委託せざるを得なくなった。そのため金,銀等の回収



図1 城南処理センター新設建屋  
(手前は旧処理場)

再利用もなく必然的に処理コストの高騰を招くに至った。

数年前より組合はシアン濃厚廃液処理の価格の低減と安全な無害化処理を図るために、最適技術の検討を行っていた。

一方、日本パーカライジング(株)は三十数年前、ドイツより含有シアン塩浴による軟窒化処理(タフトライド法)を技術導入し、鉄鋼や鋳鉄の窒化処理を行っており、国内25工場、海外5工場(グループ会社も含む)と事業を発展させてきた。この事業に伴って発生する鉄シアン錯体を含むシアン排水処理法に関して多くの研究を行い、種々の方法を実践してきた。そして、10年ほど前から“熱加水分解法”に注目し、実用化の調査を推進した。すなわち、熱加水分解時に生成する高濃度有機汚濁物のギ酸とアンモニアの処理の研究に取り組み、微生物処理等によりこの問題を解決できることを見いだした。7年前より、自社工場では“熱加水分解法+微生物処理法”を実施し、大きな成果を上げてきた。

2年前、組合より高濃度シアン含有めっき老廃液の処理にこの方法が適用できるか否かの検討を依頼され、種々の実験を行った。昨年、東京都中小企業新製品新技術開発助成事業として、組合と共同で研究を進め、処理可能との見通しが得られたので一次計画として熱加水分解設備の建設に着手し、本年2月に完成、6月より実廃液による運

転を実施してきた。

## 2. 熱加水分解法

### 2.1 概 説

シアンが $150^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で後述の式(1)のように加水分解すると Heisse や Foote は報告<sup>1)</sup>(1920年)している。しかし、日本で最初にこれを工業化したのは三菱電線工業(株)であり、そして、1972年に特許<sup>2)</sup>を出願している。

オートクレーブの中にシアン含有排水を入れ、生蒸気を吹き込み、 $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ に温度を上昇し、保持するだけでシアンが分解するという簡単なものであったが、この技術は反応後の生成物のアンモニアや有機汚濁物のギ酸塩の処理が必要なこと、反応器材料の耐食性、寿命などが不明なことなどから実用例は少なかった。

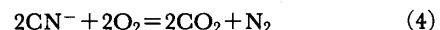
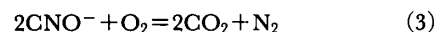
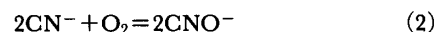
日本パーカライジング(株)は鉄シアン錯体を含むシアン排水に対してこの方法を適用し、反応生成物の難分解有機汚濁物のギ酸塩に対して特殊な方法で馴養した微生物で処理することに成功し、併せてアンモニアの処理についても種々の検討を行ってきた。

### 2.2 熱加水分解の反応式

上記のようにシアン排水は $150^{\circ}\text{C}$ 以上で式(1)のように加水分解反応をする。

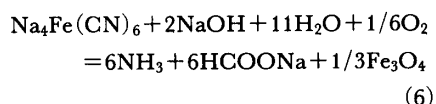
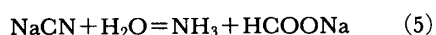


一方、式(2)~式(4)のように酸化反応でシアンが分解しているのではないかという考えもあったが、著者らの実験ではオートクレーブ(密閉容器)上部空間の酸素量以上に分解されており、酸化反応ではなく加水分解反応である。反応機構が酸化反応でないということは重要なことである。すなわち、湿式接触酸化のような酸化反応の場合は、チタンのような特殊な反応器材料が必要であるが、熱加水分解法では高級な材料を使用しなくてもよいというメリットがある。また、湿式接触酸化は処理前排水中にCrがある場合、六価クロムになるので厄介である。

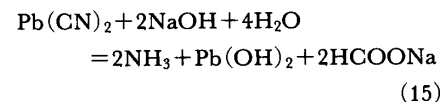
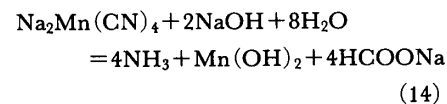
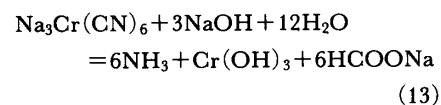
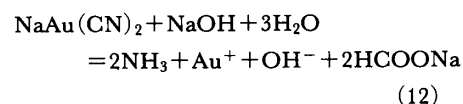
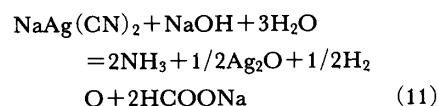
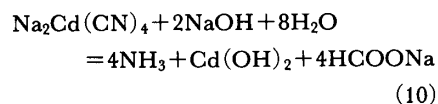
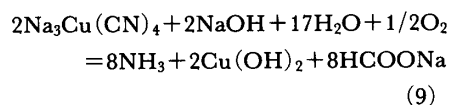
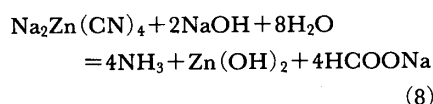
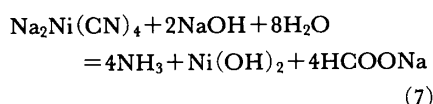


当社のタフトライド排水についての反応式<sup>3)</sup>は式(5)、式(6)と考えられる。熱加水分解後オート

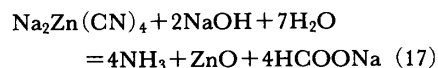
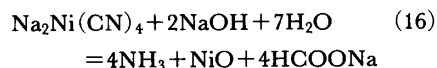
クレーブを開けるとアンモニア臭がする。また、真っ黒い沈殿物ができ磁石に付着し、X線回折によっても  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が確認されている。処理水を液体クロマトグラフで分析した結果ではギ酸以外のピークは現れず、熱加水分解によるほかの有機物は生成されない。



タフトライド排水の場合は鉄以外の金属イオンはないが、めっき廃液の場合、たくさんの金属類が入っている。それぞれの金属のシアノ錯体の熱加水分解反応式は式(7)～式(15)と考えられる。

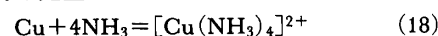


金属水酸化物は高温下で、水熱反応により式(16)、式(17)のような反応も考えられる(ほかの金属水酸化物についても同様)。



### 2.3 熱加水分解法における金属類の除去

熱加水分解反応後、処理水をろ過するとろ液中に鉄を除いて Cu, Ni, Zn など多量に残留している。これは上記の反応が鉄シアノ錯体以外の金属錯体では完全に起こるのではなくて、反応生成物として多量に発生するアンモニアと下式のようなアンモニア錯体を形成するため、一部が溶解して沈殿物を完全にはつくらないためである。



また、めっき廃液の場合、最初から EDTA などのキレート剤が入っているため、Cu, Zn, Ni などとキレートをつくり溶解したのとも考えられる。

熱加水分解後、金属イオンを除去しようとしても単純な pH コントロールでは処理できないと予想される。今回、一連の研究でこれらの溶解性の金属を除去するため、高温下で金属捕捉剤(硫化物)の添加により、これらを沈殿除去するシステムを開発した。

表1は実験用のオートクレーブで種々の廃液を熱加水分解後残留金属を除くため常温で硫化物を加えて処理した排水の残留金属濃度を調べた結果である。Cu, Zn については結果は良好であったが Ni については悪かった。市販されている数社のキレート樹脂でも実験したが、余り効果がなかった。そこで、高温下で硫化物を添加する実験を試みた。その結果の一例を図2に示す。

処理前に添加する一段添加も、処理前後で添加する二段添加もいずれも良好な結果となった。この事実はキレートと結合した処理困難な Ni も 130°C 以上で硫化物と反応させれば処理できることを示唆しており、めっき廃液に限らずほかの分野でも応用できると考えられ、別の機会に発表したい。

### 2.4 熱加水分解の反応速度

シアンの熱加水分解の反応速度<sup>3)4)</sup>を論じた報告は少ないし、過去の報告に一部誤りもある。

三菱電線工業(株)の技術資料<sup>3)</sup>を使って、KCN,

表1 硫化物添加（常温）における金属類の除去

整理 記号	試料の種類	Cu		Zn		Ni		硫化物の 添加量			
		原液	熱加水分解後 硫化物無添加	熱加水分解後 硫化物無添加	熱加水分解後 硫化物無添加	原液	熱加水分解後 硫化物無添加	熱加水分解後 硫化物無添加	熱加水分解後 硫化物無添加	必要量	
No.2	混合廃液	3900	183	0.9	110	1600	1.7	1500	397	183	23.8
A	2液混合	6320	35	1.0	240	1640	—	89.7	0.5	5.7	6.1
C	青化亜鉛めっき	26280	190	0.3	150	72	0.4	5.3	13	0	4.9
D	アルカリエッチング	1480	1.5	0.1	1300	2480	0.2	2119	1.4	2.2	5.2
E	前処理脱脂液	24.4	57	0.3	15	9	0.3	ND	1.6	0	20.5
F	青化銅めっき洗浄	16120	16	0	90	128	0.4	6.4	0.5以下	0	5.5
H	剝離混合液	1914	80	0.5	27	64	0.6	1121	130	148	7.9
J	重金属回収液	9200	80	1.1	21	28	8.1	88.7	120	119	2.5
K	Ni剝離液	7480	56	1.0	5.6	28	0.6	2623	8.3	5.7	8.7
平均		8080	74.6	0.58	217.6	672	1.54	839	73.6	51.5	9.5

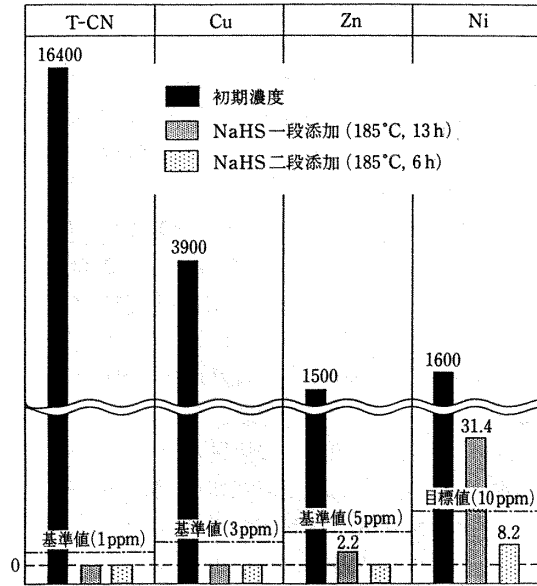


図2 硫化物の二段添加法による効果

$K_4Fe(CN)_6$ ,  $Na_2Cu(CN)_4$ （鉄添加，無添加）及び，めっき混合廃液 No. 1, 2 の熱加水分解の反応速度定数を計算してみた。

アレニウスの式に従い，速度定数を推定した。なお，温度条件が2点でしかとっていないので，かなり不正確なものになっているかもしれない。速度定数を求める上での次数は一次式と推定した。結果を表2に示す。

鉄シアノ錯体は熱加水分解されやすいが，銅シアノ錯体は分解しにくい。そのため必然的に反応温度を上げざるを得ない，しかし温度を上げると反応器の内圧も上がり，設備上も厄介になる。反応を促進させ，反応温度を下げるには鉄添加と硫化物の添加が効果がある。

鉄添加は反応生成物として四三酸化鉄のスラック

表2 熱加水分解反応の速度式

反応原系物質	反応速度式
KCN	$k = 6.50 \times 10^{11} \exp(-92700/RT)$
$K_4Fe(CN)_6$	$k = 5.29 \times 10^{13} \exp(-108500/RT)$
$K_4Ni(CN)_4$	$k = 5.25 \times 10^{16} \exp(-140500/RT)$
$Na_2Cu(CN)_3$ 鉄無添加	$k = 2.38 \times 10^{13} \exp(-116800/RT)$
$Na_2Cu(CN)_3$ 鉄添加	$k = 1.78 \times 10^9 \exp(-112500/RT)$
めっき廃液 No.1	$k = 3.94 \times 10^{11} \exp(-110500/RT)$
めっき廃液 No.2	$k = 1.78 \times 10^{10} \exp(-96700/RT)$

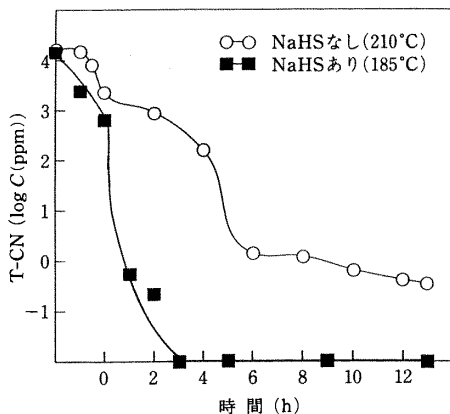


図3 硫化物の添加効果（シアン分解）

ジが発生するので得策ではない。硫化物は残留金属類も同時に除去する効果もあり、最も有効である。添加結果の一例を図3に示す。

### 3. めっき老廃液の組成と設備のフローシート

#### 3.1 廃液の組成

組合では毎月原液の分析を行っている。昭和63年4月より平成3年7月までの40カ月のデータの平均値と標準偏差は表3にまとめた。このほかにグルコン酸ナトリウム、ロッシェル塩、EDTA、NTA、メタニトロベンゼンスルホン酸などの有機汚濁物があり、また水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムが多量に存在するため塩濃度は12%近くもあり、廃液としては極めて処理しにくいものといえる。

#### 3.2 フローシートの説明

日本パーカライジング(株)と組合は協力し処理実験とエンジニアリングに関する実験を行った。そして図4のようなフローシートの設備を本年2月に完成させた。

めっき廃液はプレフィルターでろ過され、原液槽に蓄えられる。蒸気で間接的に80°Cまで加熱し、オートクレーブへ送り、ボイラーより生蒸気を吹き込み185°Cまで昇温する。このときの内圧はゲージ圧で約11 kg/cm<sup>2</sup>である。

熱加水分解が始まるとオートクレーブ内のアンモニア分圧が上昇するので、数回ガス抜き操作を行う。金属捕捉剤はあらかじめ測定しておいた原液のCu, Zn, Ni濃度を基に計算し、必要とされ

表3 めっき廃液の組成各成分の濃度平均と標準偏差

成分	平均値	標準偏差	備考
pH	13.18	0.141	
比重	1.10	0.010	
水分率	88.07	1.425	残 固形分濃度
T-CN	19200	3330	
Au	4.15	1.41	
Ag	166.5	38.83	
Cu	6330	1250	
Zn	2610	1224	
Cd	126.3	65.6	
Ni	1170	257.4	
Fe	325	90.86	
Pb	12.3	3.75	
Cr	17.9	7.67	
F-CN	13200	2460	

(単位：pH, 比重以外は ppm)

る量の1.3倍量をオートクレーブに添加する。

添加法は最初に入れる方法と、熱加水分解反応前後で入れる方法、あるいは反応終了時に入れる方法がある。185°C到達後6時間放置すれば熱加水分解反応でシアンは完全に分解し、1.0 ppm以下になり、アンモニアとギ酸塩が生じる。金属類もほぼ完全に沈殿を起こす。しかし、Niは大部分除去できるもののほかの金属ほどではない。

反応終了時、サンプリング用小型熱交換器よりオートクレーブ内液を採取して、シアンを分析し、反応が完全に行われたかどうかを確認する。

その後、オートクレーブ上部(図5)よりクッションタンクへフラッシュさせる。この作業で処理液中の大部分のアンモニアは除去され、No. 1スクラバー、No. 2スクラバーへ送られ処理される。

フラッシュ後オートクレーブの下部の弁を開け処理液をクッションタンクへ移液する。この作業で185°Cの熱水は100°Cにまで温度が低下する。その後、熱水は徐々にアンモニアストリッピング槽へ送られ、さらに、アンモニアストリッピング槽内でエアレーションしアンモニアを除去しながら連続的にpH調整金属類除去槽へオーバーフローし、そこでpHを調整しながら、処理液中に残留した硫化物を除去するため、硫酸第一鉄を添加する。

沈殿物はNo. 2遠心脱水機で処理し、処理液を

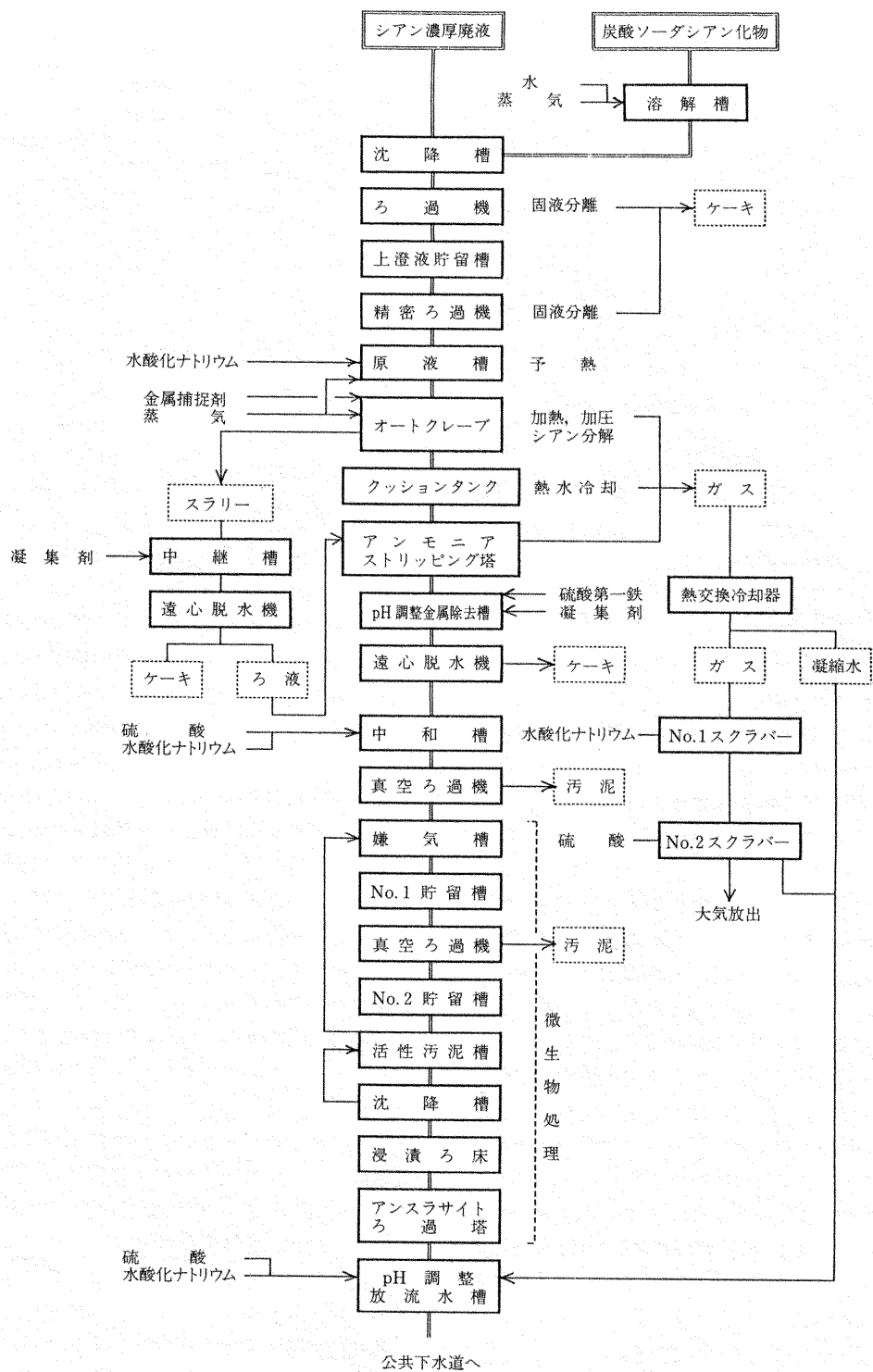


図4 シアン濃厚廃液無害化処理設備フローシート

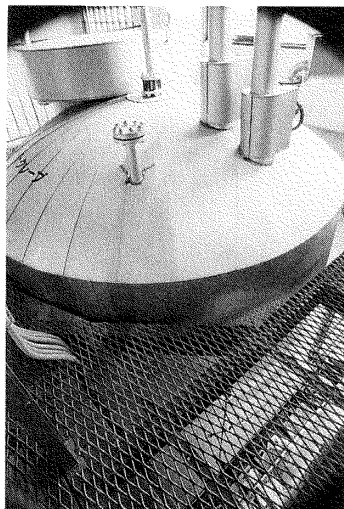


図5 オートクレーブ上部

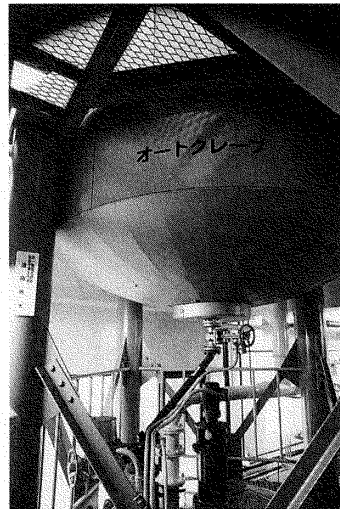


図6 オートクレーブ下部

さらにプレコートフィルターで精密ろ過し、二次処理に備える。

一方、オートクレーブ下部（図6）に残ったスラッジはドレンバルブを開けて中継槽に移し、オートクレーブ内を洗浄し、スラッジを含む洗浄液はNo.1遠心脱水機で固液分離する。ここで発生するスラッジは有用金属がかなり入っているので、山元に有価原料として売却する。

この設備の処理能力は1バッチ12 m<sup>3</sup>で、初期シアン濃度は5万 ppmでも処理できる。作業工程は6ステップあり、各ステップ内は自動運転一つのステップから次のステップに進むとき、人間の手動操作と判断を介するような方式をとっている。

## 4. 処理結果

### 4.1 処理後の水質

表4は立ち上がりの1バッチ目から12バッチ目までの結果を示している。シアンは平均初期濃度が16750 ppmのものが0.26 ppmまで下がっており、さらに後工程で0.17 ppmまで下がっている。実験での結果（0.1 ppm以下）よりは悪いものの驚異的な分解効率である。

シアンに限らず、高濃度Cu、Znもオートクレーブ内で極めて低濃度に処理されており素晴らしい結果である。

Cu、Znの一次処理水の値の方が熱加水分解後の値より高くなっているのは、立ち上がり時の設

備の不具合により、遠心脱水機の処理液が混入したものである。高濃度Niも96%除去されているものの目標値の10 ppmをオーバーし、実験結果より悪かった。Niの除去率を上げるため、硫化物の添加量を増やすことも考えられるが、弊害もあるので硫化物の添加量を増やすことはしなかった。しかしながら、後工程でNiは落ちて平均で8.8 ppmとなっている。後工程でなぜ落ちるのか現在調査中である。

### 4.2 金属類の回収と再利用

表5は熱加水分解後の処理水を遠心脱水したスラッジの分析結果である。含水率も極めて低く、ドライな状態でコンパクトに回収され、成分からも有価金属として評価できる。めっき工業の中で金属類のリサイクルが叫ばれている中で、このシステムは今後大きな評価をいただけるものと確信している。

表6は遠心脱水機No.2と真空脱水機のスラッジの溶出試験結果を示している。結果は良好であり、含水率も低い。

## おわりに

“熱加水分解+微生物処理法”による高濃度シアン含有廃液の無害化設備を東京鍍金公害防止協同組合城南処理センターに設置し、実廃液による運転を実施し、次のような知見が得られた。

- 1) めっき老廃液中の高濃度シアンは完全に分解される。

表 4 廃液処理結果

処理 No.	原液の水質 (ppm)														熱加水分解後の水質 (オートクレーブ内液の上澄み 液) (ppm)														一次処理水 (微生物処理前) (ppm)														備 考
	T-CN	Cu	Zn	Ni	Fe	Cd	Pb	Mn	Cr	T-CN	Cu	Zn	Ni	Fe	Cd	Pb	Mn	Cr	T-CN	Cu	Zn	Ni	Fe	Cd	Pb	Mn	Cr	T-CN	Cu	Zn	Ni	Fe	Cd	Pb	Mn	Cr							
1	14700	5200	1400	1500	32	0.13	0.18			0.08	ND	0.1	24.6				0.50		0.38	0.50	1.5			ND	ND											0.19							
2	11300	3280	1320	1300	29	0.1>	0.1>	0.12		0.18	0.13	0.1	66.9																														
3	14200	3020	1220	1380	80	0.1>	0.12	0.29		0.56	0.1>	4.21	12.1				2.52		0.20	0.80	1.3			ND	ND												0.1						
4	11600	4770	1260	1190	65	0.1>	0.12	0.49		0.57	0.60	0.13	10.9						0.08																								
5	15800	4700	4800	700		0.1>	0.07		5.9	0.23	0.06	1.00	9.7																														
6	14700	3600	2400	750		0.29	0.21		8.25	0.21	0.15	0.26	55.1		ND	0.04	1.94		ND	0.99	1.7	5.0			ND	0.03										0.18							
7	20300	5200	3400	340						0.09	0.16	0.18	74.5		ND	0.05			ND	1.31	3.83	9.17														0.39							
8	18800	5000	2500	560		0.55	0.76		7.65	0.31	0.16	1.1	60.4		0.15	0.07	3.6		ND	0.72	2.41	6.3			ND	ND																	
9	19800	4200	3000	770		ND	0.09		7.0	ND	0.11	0.11	12.1		ND	0.03	0.96		ND	0.57	4.40	11			ND	ND											0.30						
10	19800	4720	2820	730	70				6.4	ND	1.2	0.65	31		0	ND	2.4		ND	0.79	1.4	7.4			ND	ND											0.27						
11	19000	4660	2060	840						0	0.07	0.19	40		0	ND			0.27	0.79	1.4	7.4			ND	ND											ND						
12	21000	4000	1600	830		1.9	0.22		5.2	0.88	0.18	0.11	30		0	ND	2.1		0.57	2.1	2.0	13			ND	ND											ND						
平均	16750	4360	2320	910	55	0.27	0.21	0.30	6.7	0.26	0.24	0.68	35.6		0.02	0.03	2.0		0.17	0.97	2.3	8.6			ND	ND											0.18						

表 5 回収スラッシュ中の金属濃度

処理ロット No.	Au		Ag		Ni		Cu		Zn		Cr		Fe	
	原液 (mg/l)	スラッシュ (g/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (kg/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (kg/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (kg/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (kg/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (g/t)	原液 (mg/l)	スラッシュ (kg/t)
20	16	410	79	10	1100	31	7600	330	35	11	100	75	8.2	
21	12	330	52	14	700	29	6600	350	36	9.4	81	440	9.6	
22	9.4	670	64	12	950	44	6900	430	50	7.4	180	160	25	
23	9.2	490	64	14	1100	37	8600	390	47	8.1	160	190	21	
平均	11.7	475	64.8	12.5	962.5	35.3	7425	375	42	9.0	130	216	11	

(注) スラッシュ含水率：19.5%



表6 遠心脱水機 No. 2 及び真空ろ過機のスラッジの溶出試験結果

分析項目	分 析 値		分 析 方 法	定量限界
	遠心脱水機 No.2 スラッジ	真空ろ過機 (プレコートフィルター)		
含水率	64.1%	60.8%	環境庁告示第13号	
全シアン	検出せず	検出せず	JIS K 0102 38.1,38.3	0.10
六価クロム	検出せず	検出せず	JIS K 0102 65.2.1	0.05
カドミウム	検出せず	検出せず	JIS K 0102 5.2,55.2	0.01
鉛	0.11	検出せず	JIS K 0102 5.2,54.2	0.01
総水銀	0.0007	検出せず	環境庁告示第13号 付表3	0.0005

(注) 試験方法：環境庁告示第13号及び第22号に掲げられた産業廃棄物に含まれる有害物質の検定

- 2) シアンは水と反応するのでシアン分解のための薬剤は不要でランニングコストが極めて安い。
- 3) 薬剤をほとんど使わないため、副生成物、発生スラッジが少ない。
- 4) Niを除く金属類は熱加水分解後、酸化物、硫化金属として、コンパクトに回収され、有価金属として売却できる。処理水中の金属濃度も極めて低い。
- 5) Niについても96%は沈殿除去、回収できるが、処理水中のNi濃度は10 ppm程度残留する。
- 6) この方式は密閉状態で温度を185°Cまで上げるので煮詰め法のように蒸発潜熱は不要で、エネルギーコストは1/3以下となる。
- 7) 当社は現在実験中の湿式接触酸化法も含め、アルカリ塩素法、紺青法、高温煮詰め

法，“熱加水分解+微生物処理法”などを研究し、実践してきたが、総合的にみて高濃度シアン廃液には“熱加水分解+生物処理法”が最も優れた処理法と考える。  
最後に、このシステムの開発に御援助、御指導くださった東京都と東京都立工業技術センター東邦彦主任研究員に心から感謝したい。

参 考 文 献

- 1) G. W. Hesse and H. E. Foote: *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 331 (1920)
- 2) 特許第1127062号 (特願昭49-124596号)
- 3) 奥河理英: PPM, (8), pp. 58~67 (1977)
- 4) T. C. Tan and W. K. Teo: *Plating and Surface Finishing*, pp. 70~73 (1987. 4)
- 5) 河野 誠, 中田 淳, 小嶋隆司, 横山一男: 表協第87回講演大会発表