

## 論 文

銅・還元剤処理法とアルカリ塩素法を併用した  
工場汚水中の各種シアン化合物の処理\*

八尾泰子\*\* 中田 守\*\*\* 中村知道\*\*\* 久保井幸代\*\* 野々村 誠\*\*\*\*

工場汚水には、 $\text{CN}^-$ に加え、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ として各種のシアン化合物が存在する。このように異なる化学形態のシアン化合物を含有する汚水を適正に処理することを目的に、化学形態ごとのシアン化合物の処理方法を検討した。その結果、鉄シアノ錯体などの難分解性シアン処理に適用される銅・還元剤処理では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$ は安定的に銅(I)と複合錯体を生成し不溶化処理できた。しかしながら、 $\text{CN}^-$ や $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ は銅錯体として沈殿しにくく、溶解性シアンとして汚水中に残留した。一方、アルカリ塩素法では、 $\text{CN}^-$ や $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ は分解できるが、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$ は分解できなかった。以上の結果より、複数種のシアン化合物を含有する汚水の処理には、銅・還元剤法と二次処理としてアルカリ塩素法を組み合わせることによって、いずれの形態のシアン化合物も除去できると結論した。

キーワード：シアン化合物、形態、銅・還元剤処理、アルカリ塩素処理

## 1. はじめに

コークス製造汚水に代表されるような燃焼ガスの冷却や洗浄汚水には、各種のシアン化合物が含まれることがある。これは、炉内の化学反応で合成されたシアン化水素(HCN)が、ガス洗浄時に洗浄水に溶解することによって生成する<sup>1)</sup>。

洗浄水に含まれるシアン化合物としては、シアン化物イオン( $\text{CN}^-$ )と亜鉛、カドミウム、銅、鉄、コバルトなどの金属シアノ錯体がある。 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ などの金属シアノ錯体は、安定度定数が小さくCNを解離しやすい易分解性シアンである。一方、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は安定度定数が大きく難分解性である。

シアン化合物を含有する汚水の一般的な処理方法としては、アルカリ性で次亜塩素酸ナトリウム溶液を追加して、シアン酸イオン( $\text{CNO}^-$ )とし、次にpHを中性にしてさらに次亜塩素酸ナトリウム溶液で窒素と

炭酸水素塩に分解するアルカリ塩素法が広く用いられている<sup>1) 2) 3)</sup>。このアルカリ塩素法は、 $\text{CN}^-$ や銅、亜鉛、カドミウムなどの易分解性の金属シアノ錯体は分解できる。しかしながら、鉄、コバルト、金などの難分解性の金属シアノ錯体はほとんど分解できないという問題がある。

このため、アルカリ塩素法では分解できない金属シアノ錯体を含む汚水の場合は、金属シアノ錯体と重金属塩との反応で難溶性錯化合物を生成させ、凝集沈殿法によって除去する難溶性錯化合物沈殿法が、アルカリ塩素法と組み合わせて使われている<sup>2) 3)</sup>。例えば、鉄シアノ錯体の難溶性鉄シアノ錯体 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (ターンブルブルー)の生成反応を利用した紺青法がシアン汚水の処理に適用されている<sup>1) 3)</sup>。また、銅・還元剤処理法は、銅(II)塩を還元剤共存下で銅(I)とし、各種シアノ錯体と難溶性の銅シアノ錯体を生成させ、凝集沈殿法によって除去する。さらに、 $\text{CN}^-$ とも反応して難溶性のシアン化銅( $\text{CuCN}$ )を生成するため、基本的にはアルカリ塩素法は不要であると報告さ

\* Efficient treatment of an industrial wastewater containing various kinds of cyanide using the alkaline chlorination method together with copper-cyanide solid precipitation method.

\*\* YAO Yasuko, KUBOI Sachiyo, JFEスチール(株), 主任研究員(210-0855 川崎市川崎区南渡田1-1)

\*\*\* NAKATA Mamoru, NAKAMURA Tomomichi, 同 主任部員

\*\*\*\* NONOMURA Makoto, 環境技術評価研究所代表

れている<sup>1) 4) 5)</sup>。

ステンレスダストをコークスにより還元処理するプロセスから発生するガスの洗浄水は、シアンを含有するため、銅・還元剤処理法を用いてシアン化合物を処理している。本研究では、この汚水中のシアン化合物の化学形態を同定し、そのシアン化合物の形態に適した処理技術を明らかにする目的で、銅・還元剤処理法とアルカリ塩素法によるシアン汚水の処理能を検討した。汚水中に含まれる各種のシアン化合物を処理する方法について報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 試薬

シアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) はシアン化ナトリウム ( $\text{NaCN}$ , 和光純薬) を10mM NaOH溶液に溶解して調製した。 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  はシアン化銅 ( $\text{CuCN}$ , 和光純薬) に4倍量 (モル比) のシアン化ナトリウム ( $\text{NaCN}$ , 和光純薬) を加え1時間攪拌し調成した。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  はテトラシアノニッケル (II) 酸カリウム1水和物 ( $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 和光純薬),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  はヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム3水和物 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 関東化学),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  はヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 関東化学) を用いた。

### 2.2 工場汚水

ステンレスダストをコークスにより還元処理するプロセスから発生するガスの洗浄水から微細な浮遊物質を0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターで除去した汚水を、工場汚水として実験に供した。異なる時期に採取した汚水を汚水1から12とした。

### 2.3 シアン化合物の定量方法

全シアン濃度はJIS K 0102<sup>6)</sup> に準拠し、38.1.2 (pH 2以下で発生するシアン化水素) で試料中の全シアンを蒸留分離し、NaOH溶液 (20g/L) に捕集した後、38.3の4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で定量した。

遊離シアン濃度は、JIS K 0102<sup>6)</sup> に準拠し、38.1.1.2の加熱蒸留法 (pH5.5で酢酸亜鉛の存在下で発生するシアン化水素) でHCNをNaOH溶液 (20g/L) に捕集した後、同様に38.3の4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で定量した。

### 2.4 シアン化合物の形態分析

シアン化合物の形態分析には2種類のイオンクロマ

トグラフィー (以下、IC法と略記) を用いた。

シアン化物イオンは、以下の条件で測定した。

分離カラム: IonPacAS19 (ダイオネクス)  
ガードカラム: IonPacAG19 (ダイオネクス)  
溶離液: KOH 10~58mmol/Lグラジエント  
流速: 1.0mL  
測定温度: 35°C  
検出器: 電気化学検出器 (EC)  
試料注入量: 25  $\mu\text{L}$

金属シアノ錯体は、ASTM D 6994<sup>7)</sup> に準拠したIC法で測定した。分析条件を以下に示す。

分離カラム: IonPacAS11 2  $\times$  250mm (ダイオネクス)  
ガードカラム: IonPacAG11 2  $\times$  50mm (ダイオネクス)  
溶離液: E1 20mM NaOH + 150mM NaCN  
E2 20mM NaOH + 300mM NaClO<sub>4</sub>  
E3 20mM NaOH

流速: 0.25mL  
測定温度: 35°C  
検出器: 紫外吸収検出器 (UV), 215nm  
試料注入量: 25  $\mu\text{L}$   
検出金属シアノ錯体:  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  (銅シアノ錯体は複数種存在するが  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  として定量<sup>7)</sup>),  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  は  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  として検出)

### 2.5 銅・還元剤処理実験

試薬のシアン化合物を合成汚水 (50mg/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1000mg/L NaCl) に溶解した模擬汚水、または、工場汚水に、硫酸銅溶液 ( $\text{Cu}$ : 150mg/L) を添加し1分間攪拌、続いて亜硫酸水素ナトリウム ( $\text{NaHSO}_3$ : 300mg/L) 溶液を添加し1分間攪拌してから、水酸化ナトリウム又は硫酸でpHを6に調整した。還元剤添加から10分間攪拌後、0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過し、JIS K 0102<sup>6)</sup> に準拠してシアンを定量した。

### 2.6 アルカリ塩素処理実験

試薬のシアン化合物を合成汚水 (50mg/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1000mg/L NaCl) に溶解した模擬汚水、または、工場汚水を銅・還元剤処理した後の処理水に、塩化鉄 (III) ( $\text{FeCl}_3$ : 100mg/L) を添加した後、水酸化ナトリウム溶液でpH12に調整した。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (50g/L) をORPが350mVになるように添加して、30分間攪拌反応させた。0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルター

で水酸化銅沈殿を除去した後、試験薬水素ナトリウム溶液 (30g/L) でORPを250mVまで戻し、JIS K 0102<sup>6)</sup> に準拠してシアン濃度を定量した。

### 3. 結果

#### 3.1 汚水中のシアン化合物の形態

汚水1から4について、JIS K 0102<sup>6)</sup> に準拠して全シアンと遊離シアンを分析した。汚水中のシアン化合物の6~30%が遊離シアンであり、残りが金属シアノ錯体と考えられ、その割合は汚水ごとに異なっていた (表-1)。

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法で汚水中の金属イオンを分析した結果、鉄、ニッケル、銅が検出された (表-1)。汚水中のCN<sup>-</sup>は、これらの金属イオンと結合して金属シアノ錯体を形成していると考えられる。そこで、汚水中に溶解しているシアン化合物の形態を2種類のIC法で分析した。

ASTM D 6994<sup>7)</sup> に準拠したIC法で分析した結果、汚水1には、図-1に示すように、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>が同定された。銅シアノ錯体は複数種存在するが、ASTM D6994に準拠して[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>と表記した。その他に大きな未同定ピークが確認され、鉄複合錯体と推定した。異なる日時に採取した汚水2、3、4には、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>のいずれかが検出され、汚水2ではCN<sup>-</sup>も検出された。いずれの汚水も形態の異なるシアン化

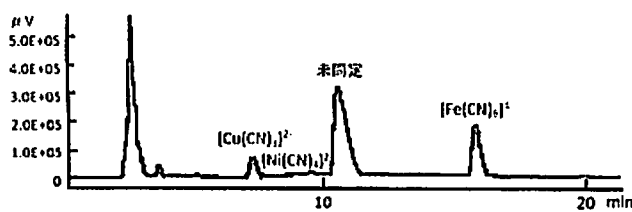


図-1 汚水1のICクロマトグラムによるシアン化合物の分析結果

合物が混在することがわかった。

次に、同定したシアン化合物について、試験薬NaCN、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>を用いてJIS法で遊離シアンを分析した。CN<sup>-</sup>と[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は全量が遊離シアンとして定量されるのに対し、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>は25%のみ遊離シアンと定量された。[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>と[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>は1%未満であった。この結果は、CN<sup>-</sup>と[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は遊離シアンとして検出されるが、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>は遊離シアンとして分析されないことを示している。

そこで、IC法で定量した各形態のシアン化合物濃度とJIS法で分析したシアン濃度を比較した (表-1)。CN<sup>-</sup>と[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の和は、JIS法で遊離シアンとして分析されるシアン量に近い値であった。一方、IC法で定量したCN<sup>-</sup>、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>の総和は、JIS法の全シアン量に比べて低く、これはIC法で未同定ピークの定量ができていないためと考えられる。

#### 3.2 各種シアン化合物の銅・還元剤処理

汚水中に同定されたシアン化合物を試薬で模擬汚水に添加し、化学形態ごとに銅・還元剤法を適用した。

CN<sup>-</sup>又は銅、ニッケル、鉄のシアン化合物を添加した模擬汚水を銅・還元剤処理し銅シアノ錯体として凝集沈殿除去した結果、CN<sup>-</sup>は初期CN<sup>-</sup>濃度5mg/L以上の場合、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>は初期CN<sup>-</sup>濃度20mg/L以上の場合、添加したシアン化合物を完全に除去することができず、処理水に溶解性シアンが残留した。一方、[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>は初期CN<sup>-</sup>濃度20mg/L、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>1-</sup>と[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>は初期CN<sup>-</sup>濃度100mg/Lでも、銅・還元剤処理によってCN<sup>-</sup>濃度を0.1mg/L以下まで除去できた (図-2)。

この結果は、シアン化合物の形態によって、銅シアノ錯体としての沈殿形成のしやすさが異なることを示

表-1 工業汚水中の成分分析結果

		汚水1	汚水2	汚水3	汚水4
JIS法 CN <sup>-</sup> : mg/L	遊離シアン	1.7	8.0	2.7	0.5
	全シアン	28.1	75.0	29.0	1.7
IC法 CN <sup>-</sup> : mg/L	CN <sup>-</sup>	N.D.	7.6	N.D.	N.D.
	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0.7	2.2	0.7	0.5
	[Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1.4	N.D.	N.D.	0.3
	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>1-</sup>	4.6	7.6	N.D.	N.D.
ICP発光分光分析法 mg/L	Cu	2.3	1.6	3.2	6.1
	Ni	0.1	0.6	1.7	0.3
	Fe	16.0	32.0	16.3	0.5

N.D.: Not detected

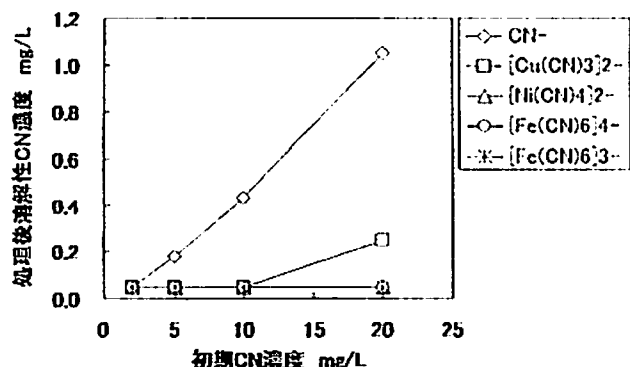


図-2 各種シアン化合物を銅・還元剤処理した水に残留したシアン化合物濃度

している。鉄シアノ錯体やニッケルシアノ錯体は高濃度でも銅・還元剤処理で沈殿除去することができるが、 $\text{CN}^-$ や銅シアノ錯体の濃度が高い場合は溶解性シアンとして汚水に残留し、完全には除去できなかった。

次に、処理水に残留したシアン化合物の化学形態は銅シアノ錯体と推察し、同定を試みた。 $\text{CN}^-$ 又は $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ を含有する模擬汚水を銅・還元剤で処理した後、各種孔径のフィルターでろ過して残留シアンが微細沈殿か溶解性か確認した結果、残留シアンは $0.025\mu\text{m}$ のろ紙をも通過する溶解性シアンであり、微細な沈殿ではなかった。しかしながら、処理水に残留する溶解性シアンが低濃度であったことから、IC法では同定できなかった。

### 3.3 各種シアン化合物のアルカリ塩素処理

銅・還元剤処理で処理水にシアン化合物が残留した場合の二次処理としてアルカリ塩素法の適用を考え、汚水中に同定されたシアン化合物を試薬で模擬汚水に添加し、化学形態ごとのアルカリ塩素処理による分解実験を行なった。

その結果、 $\text{CN}^-$ 及び $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ は初期 $\text{CN}^-$ 濃度 $20\text{mg/L}$ で、ほぼ完全に次亜塩素酸塩によって分解された。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は分解率が54%、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は塩素分解できなかった(図-3)。

銅・還元剤処理後に残留する溶解性シアンが銅シアノ錯体であれば、アルカリ塩素法で分解可能と考えた。

### 3.4 汚水の銅・還元剤処理とアルカリ塩素処理実験

銅・還元剤処理した処理水中に残留するシアン化合物がアルカリ塩素法で分解することを実汚水処理で確認した。表-2に示すように、汚水中シアンの初期濃度、さらには全シアンと遊離シアンの割合に係わらず、銅・還元剤処理後の処理水には検出されたシアン化合物が、アルカリ塩素処理で検出限界( $0.1\text{mg/L}$ )以下

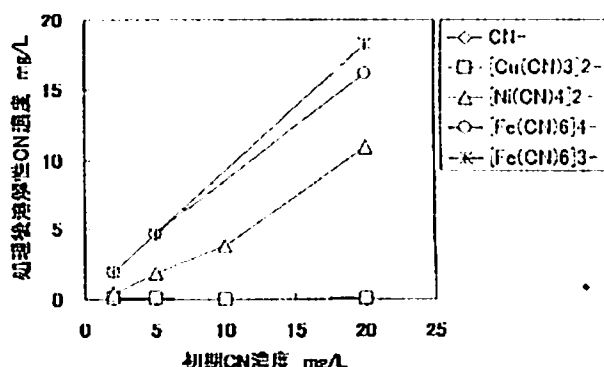


図-3 各種シアン化合物をアルカリ塩素処理した水に残留したシアン化合物濃度

まで分解されることが確認できた。

以上の結果より、 $\text{CN}^-$ から鉄シアノ錯体まで形態の異なるシアン化合物を含有する汚水の処理には、銅・還元剤処理による難溶性銅シアノ錯体としての沈殿除去とアルカリ塩素処理の組み合わせが適していることを明らかにした。

表-2 銅・還元剤処理水に残留したシアン化合物のアルカリ塩素処理による分解

汚水 No.	汚水		銅・還元剤処理水	塩素処理水
	全シアン mg/L	遊離シアン mg/L	全シアン mg/L	全シアン mg/L
5	5.4	2.1	0.4	<0.1
6	6.6	1.3	0.5	<0.1
7	8.6	3.4	0.4	<0.1
8	22.6	2.8	0.2	<0.1
9	29.5	6.1	0.3	<0.1
10	27.2	2.9	0.2	<0.1
11	7.8	1.9	0.2	<0.1
12	35.6	2.1	0.2	<0.1

## 4. 考察

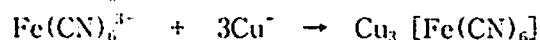
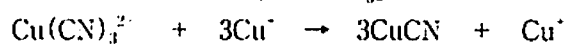
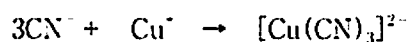
製鉄所のシアン含有汚水の適正な処理を目的に、汚水中のシアン化合物の形態をIC法で同定し、そのシアン化合物の形態に適した処理方法を検討した。

工場汚水中のシアンの6~30%は遊離シアンとして定量され、残りが金属シアノ錯体であった。シアン化合物の存在形態としては、 $\text{CN}^-$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を同定した。IC法の遊離液水酸化ナトリウム溶液中では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ に還元され<sup>7)</sup>、いずれの鉄シアノ錯体も $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ として同定されるため、鉄シアノ錯体としては $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の存在が考えら

れる。その他に未同定の金属シアノ錯体が存在していると考えた。汚水中に検出されたFeとNiはガス洗浄水由来、Cuは銅・還元剤処理の後段で過剰な銅を水酸化物にして沈殿させて循環させることで混入すると考えられ、これらの金属塩錯体としてシアンが存在していると考えられる。

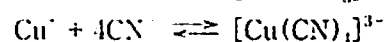
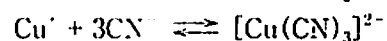
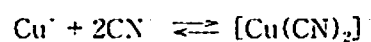
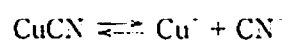
汚水中に同定されたシアン化合物の銅・還元剤法における銅シアノ錯体としての沈殿除去能を、試薬のシアン化合物に硫酸銅 (Cu: 150mg/L) と亜硫酸水素ナトリウム (300mg/L) 添加して検討した結果、 $\text{CN}^-$  と  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  は、銅シアノ錯体としての沈殿除去が不十分で、処理後も溶解性シアンが残留することがわかった。汚水中の  $\text{CN}^-$  や  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  の濃度が上昇した時に、銅シアノ錯体による不溶化が不十分で、溶解性シアンが残留する原因となる可能性を示している。

銅・還元剤法における銅シアノ錯体形成反応は、



と考えられる<sup>1) 5)</sup>。 $\text{CN}^-$  や易分解性シアノ錯体である  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  (安定度係数<sup>8)</sup>  $\log K=28.65$ ) は、 $\text{CN}^-$  が金属と緩く結合しているため、 $\text{CN}^-$  を解離しやすく、銅・還元剤処理では  $\text{CN}^-$  が銅と  $\text{CuCN}$  沈殿を形成してシアンが不溶化される。一方、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $\log K=52.63$ )、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $\log K=45.61$ ) といった安定度定数の大きい難分解性シアノ錯体は、 $\text{CN}^-$  に解離することなく銅と銅-鉄シアノ複合錯体を形成して不溶化される。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\log K=30.13$ ) は易分解性シアノ錯体として分類されている<sup>8)</sup> が、銅・還元剤処理では銅との銅-ニッケル複合錯体を形成して沈殿除去が可能であった。本研究の結果より、銅-鉄シアノ複合錯体や銅-ニッケルシアノ複合錯体による不溶化処理は安定であるが、シアン化銅 ( $\text{CuCN}$ ) による沈殿除去は不安定であると考えた。

銅シアノ錯体には、結合するCNのモル数によって不溶性の  $\text{CuCN}$  の他に  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  や  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  や  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  といった様々な形態がある。銅シアノ錯体の平衡としては、以下の反応が考えられる<sup>8)</sup>。



本研究の銅・還元剤処理条件における銅とシアンの平衡解析結果からは、溶液中に残存したシアン化合物

のほとんどは、 $\text{CN}^-$  と、1個の銅に  $\text{CN}^-$  が2分子結合した銅シアノ錯体  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  であった (山口、未発表データ<sup>9)</sup>)。銅・還元剤で処理した汚水では、銅シアノ錯体は  $\text{CuCN}$  としては安定に存在できず、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  として処理水に溶解していると考察した。

汚水中のシアン化合物が銅・還元剤処理で  $\text{CuCN}$  沈殿を形成する場合は、この  $\text{CuCN}$  が不安定で溶解性の  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  が生成されるために、処理水に溶解性シアンが残留した。この処理水に残留した銅シアノ錯体は、アルカリ塩素法で分解できることを、汚水の銅・還元剤処理とアルカリ塩素処理の組み合わせ処理で実証した (表-2)。

以上の結果から、遊離シアンと鉄シアノ錯体など安定定数の異なるシアン化合物を含有する汚水のシアン処理には、最初に銅・還元剤処理で鉄シアノ錯体やニッケルシアノ錯体を銅 (I) との複合錯体として沈殿除去した後、さらに二次処理としてのアルカリ塩素処理と組み合わせることによって、処理水に残留した銅シアノ錯体を次亜塩素酸ナトリウム溶液で分解する方法が有効であることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) “新・公害防止の技術と法規 (2013) 水質編”, p.471~479 (2013), (公害防止の技術と法規編集委員会).
- 2) “産業公害防止の技術-金属表面処理排水の処理技術”, p.54 (1978) (東京都立工業技術センター).
- 3) 野々村誠: “シアン化合物の分析と処理方法 (その9) 低濃度シアン化合物の処理”, 工業用水, No.497 (2), 22~28 (2000).
- 4) 恵藤良弘, 中原敏次: “無機排水処理技術”, p.154 (2005), (工業調査会).
- 5) 特許公報: 平2-48315 “シアン含有排水の処理方法”.
- 6) JIS K 0102: 工場排水試験方法, p.126~136 (2013) (日本規格協会).
- 7) ASTM D6994, Standard Test Method for Determination of Metal Cyanide Complexes in Wastewater, Surface Water, Groundwater and Drinking Water Using Anion Exchange Chromatography with UV Detection (2004).
- 8) D.A.Dzombak, R.S.Ghosh, and G.M.Wong-chong: “Cyanide in Water and Soil”, p.57~92 (2005) CRC Press.
- 9) 山口東洋司: 未発表データ.