

# 濃厚シアン廃液の活性炭添加電解処理

米倉 茂男\* 西脇 徹\* 東 邦彦\*

## Electrolytic Treatment of High-Density-Cyanide-Wastes by Addition of Active Carbon.

Shigeo Yonekura, Tōru Nishiwaki and Kunihiko Higashi

### 1. 緒 言

電気メッキや熱処理を行なっている工場では、濃厚なシアンを含んだメッキ浴や窒化処理浴が使用され、このシアン浴が老化すれば液交換のため多量のシアンが排出される。

この濃厚シアン廃液を毒劇物取締法や水質保全法の工場排水放流基準で定められた制限値まで処理するのは難しく、一般には通常のシアン洗浄廃水に点滴して希釈し、アルカリ性塩素酸化処理法で処理している。しかしこの方法で処理すると、処理コストが高くなり、廃水処理の管理に手を要するため、最近では、濃厚シアン廃液を電解酸化して大部分のシアンを分解処理したのち、洗浄廃水に混合して処理する方法が注目されている。

濃厚なシアン廃液の電解酸化処理については、古くから研究され、Sperry<sup>1)</sup> や Oyler<sup>2)</sup> など数々の報告がある。最近では Easton<sup>3)</sup> の実用実験の報告があり、奥田<sup>4)</sup> はシアン電解処理の最適条件について検討し報告している。

われわれは濃厚シアンを活性炭添加による電解酸化で処理を試み、処理効率の向上を認め西脇<sup>5)</sup> が報告した。この活性炭添加電解における添加粒状活性炭の粒度、シアン濃度などの基礎的条件について検討したので、その結果について報告する。

### 2. 実験方法および装置

#### 2-1 電解方法

電解方法は図—1のように、黒鉛電極を用い、陽極2

に陰極1の割合にし、陽極側に粒状活性炭を充填して電解を行なった。実験条件を表—1および図—1に示す。実験に使用した活性炭はツルミコール製、溶・回収用活性炭を用いた。活性炭の性状を表—2に示す。

表 1 電 解 条 件

項 目	条 件
電 解 槽	500ml ビーカー
電 極	東海電極製黒鉛 (G 152)
寸 法	10×20×100mm 10×40×100mm
電 極 比	陽極2 陰極1
電 柱 間 隔	20mm
活 性 炭	ツルミコール製 2GS、4GS、7GS
シ ア ン	シアンソーダ 工業用

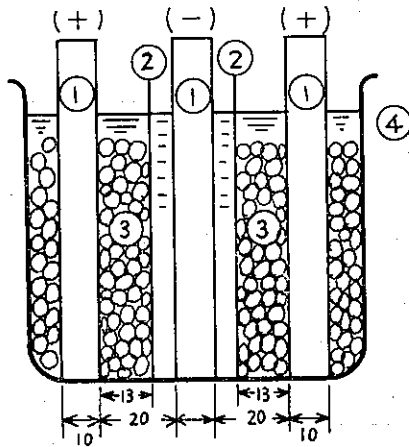
#### 2-2 電解用電源

セレン整流器 (0~25 A, 0~25 V, 千代田製) を用い、直流部で電流、電圧を測定し、その都度設定電流値に調節保持して電解を行なった。電力量は測定間隔での平均電圧を求め計算した。

#### 2-3 シアン溶液

電解実験に用いたシアンは、メッキ工場で使用しているボール状シアンソーダを用い、シアン量の測定は硝酸銀滴定法で行なった。

\* 東京都立工業奨励館化学部



- (1) 黒鉛電極
- (2) ポリエチレンネット (60メッシュウ)
- (3) 粒状活性炭
- (4) 電解槽 (500mlビーカー)

図1 電 解 図 (単位mm)

表2 使用活性炭の一般性状

項 目	活 性 炭		
	2GS	4GS	7GS
用 途	溶 剤 回 収 用		
PH	6.7	6.1	5.8
見掛密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.43	0.40	0.38
乾燥減量(%)	2.1	0.6	12.6
ヨウ素吸着量(1g/g)	924.	946.	915.
空隙率(%)	36.8	38.0	42.2
形 状	円柱状	円柱状	円柱状
寸 法 (mm)			
平均	φ2.0×3.6	φ4.2×6.5	φ7.5×8.8
分布(径)	φ1.6-2.1	φ4.0-4.4	φ7.3-7.8
(高)	3.0-5.4	4.0-7.2	7.1-9.1
表面積(平均mm <sup>2</sup> )	28.9	114.	300.

### 3. 実験結果

#### 3-1 シアン濃度20g/lの活性炭添加電解

活性炭2GS、7GSを図1に示すように、陽極側に充填して、シアン濃度20g/lを2g/lになるまで電解酸化を行ない、処理効率を比較検討した。

なお、比較のため、活性炭を添加せずにシアン溶液量を550mlにして電解酸化を行なった。実験条件を表-3実験結果を表-4に、シアンの減少図を図-2~4に示す。

表3 電 解 条 件

項 目	活 性 炭 な し	活 性 炭	
		2GS	7GS
活 性 炭			
容 量 (ml)	—	440	415
重 量 (g)	—	190	158
シアン溶液			
濃 度 (g/l)	20	20	20
容 量 (ml)	550	240	280
シアン量 (g)	10.7	4.80	5.77
陽極電流密度			
3 A/dm <sup>2</sup> (3.7A)	67	154	132
6 A/dm <sup>2</sup> (7.4A)	134	308	264
9 A/dm <sup>2</sup> (11.1A)	201	463	396

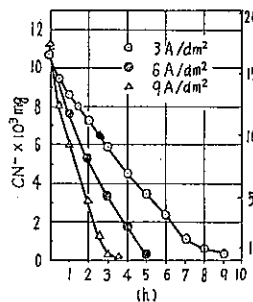


図2 シアン電解酸化 (活性炭なし, CN-20g/l)

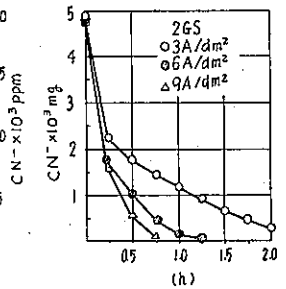


図3 活性炭(2GS)添加電解 (CN-20g/l)

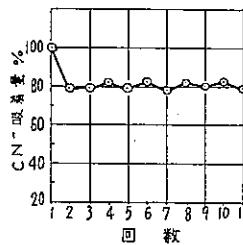


図5 繰返し電解による初期シアン吸着量の変化 (縦軸の%は初回吸着量を100%とした場合の値である)

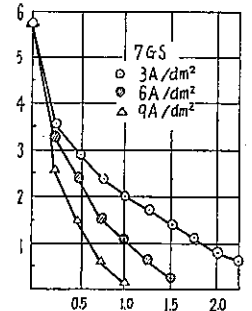


図4 活性炭7GS添加電解 (CN-20g/l)

表4 活性炭添加電解酸化処理の処理結果

その1 電極面積約10cm<sup>2</sup>にした場合

(シアン20g/lから2g/lまでの処理結果)

活性炭	電流		電圧 (平均) (V)	液温 (°C)	CN <sup>-</sup> 初濃度		処理 時間 (h)	CN <sup>-</sup> 処理量 (g)	初期 吸着量 (g)	処理効率		
	A/dm <sup>2</sup>	A			g/l	mg				CN <sup>-</sup> g/h	CN <sup>-</sup> g/Ah	CN <sup>-</sup> g/Kwh
なし	3	3.7	5.0	18-50	19.4	10.7	7.0	9.61	—	1.37	0.370	78
	6	7.4	5.7	17-63	19.4	10.7	4.35	9.61	—	2.21	0.310	51
	9	11.1	6.8	21-79	20.6	11.4	2.60	10.31	—	3.96	0.356	52.7
2GS	3	3.7	5.0	19-45	19.8	4.75	1.75	4.27	2.09	2.44	0.656	130
	6	7.4	7.1	18-61	19.7	4.73	0.83	4.25	2.03	5.25	0.697	98.5
	9	11.1	8.3	21-74	20.0	4.80	0.58	4.32	2.00	7.51	0.675	80.5
7GS	3	3.7	4.0	19-41	20.6	5.77	2.30	5.21	1.90	2.27	0.610	153
	6	7.4	6.0	19-63	20.6	5.77	1.25	5.21	1.87	4.17	0.560	94.3
	9	11.1	8.0	21-81	20.6	5.77	0.78	5.21	1.81	6.74	0.603	75.3

(1) 活性炭添加電解の効果

活性炭を添加して電解酸化を行なうと、無添加電解酸化と比較し、処理効率はいずれも1.5倍以上の良好な値を示した。

活性炭添加による処理効率の向上は、図-3ならびに図-4, 5を比較すると明らかのように、活性炭添加電解では電解初期に急激にシアンは減少し、その減少量は、含有シアン量の50~70%にも達していることにある。これは活性炭によるシアンの吸着作用を示している。吸着されたシアンは活性炭表面等で電解酸化されるものと考えられ、活性炭添加電解を繰返し行なっている。電解初期のシアン吸着量に減少傾向はみられなかった。図-5にその例を示す。

(2) 活性炭によるシアン吸着量

電解初期の活性炭によるシアンの吸着量を推定するため、残留シアン量の平方根の2倍値をとると、図-6~8に示すように、ほぼ直線図が得られ、D値を求め計算した値が表-4に示すシアンの初期吸着量である。

この初期吸着量は電解酸化を行わずに、シアン吸着を行なった場合のシアン吸着量とはほぼ一致した値であった。

また、シアンの処理量からこの初期吸着量を除いて、電解酸化の処理効率を求めると、表-5の値となり、活性炭を添加せずに電解酸化を行なった処理効率の値とはほぼ同じ値になった。この結果からみても活性炭添加電解

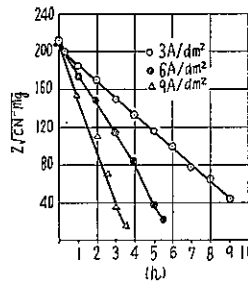


図6 シアン電解酸化 (1/2次プロット)

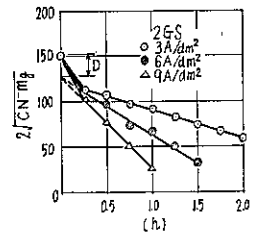


図7 2GS 添加電解 (1/2次プロット)

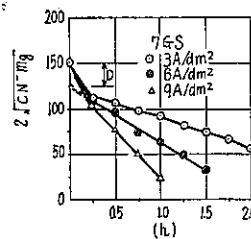


図8 7GS 添加電解 (1/2次プロット)

酸化による処理効率の向上に、シアンの吸着効果が大きな影響を与えていることがわかる。

(3) 活性炭の粒度の影響

添加する活性炭の粒度が異なると、当然シアンの初期

表 5 シアンの初期吸着量を除いた場合の処理結果

活性炭	A/dm <sup>2</sup>	CN <sup>-</sup> g/h	CN <sup>-</sup> g/Ah	CN <sup>-</sup> g/Kwh
2GS	3	1.25	0.336	66.2
	6	2.69	0.362	51.5
	9	4.03	0.361	43.3
7GS	3	1.44	0.387	97.4
	6	2.67	0.359	60.4
	9	4.39	0.393	49.1

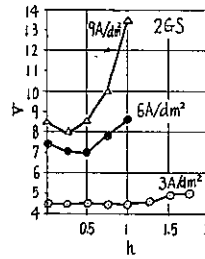


図12 電解電圧 (2GS CN<sup>-</sup>/ℓ)

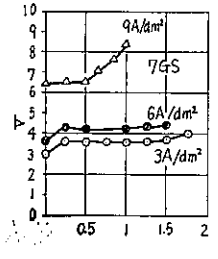


図13 電解電圧 (2GS CN<sup>-</sup>/ℓ)

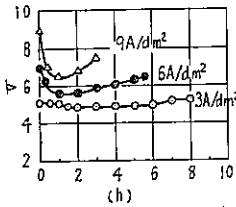


図 9 電解電圧の変化 (活性炭添加せず CN<sup>-</sup>20g/ℓ)

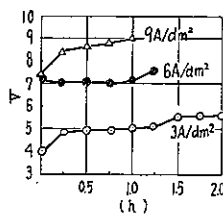


図10 電解電圧の変化 (2GS 添加 CN<sup>-</sup>20g/ℓ)

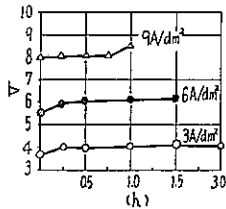


図11 電解電圧の変化 (7GS 添加 CN<sup>-</sup>20g/ℓ)

吸着量は異なり、電解電圧も異なってくる。粒度の大きい7GS添加電解では、活性炭を加えない電解よりも電解電圧は低く、したがって消費電力も少なく、消費電力量当たりのシアン処理量は最高の値を示した。粒度の小さい2GS添加電解では、活性炭層に電解で発生する気泡がたまり、電流の流れを阻害するため電解電圧は上昇した。この電解電圧の変化を図-9~11に示す。

(4) 陽極電流密度

この実験では、陽極電流密度3, 6, 9 A/dm<sup>2</sup> に設

定して電解酸化を行なったが、表-4の結果からみて、陽極電流密度の増加でシアンの処理速度は増加するが、電力量当たりのシアン処理量は低下した。

シアン濃度20g/ℓを2g/ℓまで処理する条件としては7GS, 3 A/dm<sup>2</sup> の条件が最もよく、吸着効率を考慮すれば2GS, 3 A/dm<sup>2</sup> も良い結果を示した。

(5) 電極面積を2倍にした場合

ほぼ同じ電解条件で電極面積を倍にして電解酸化を行なった結果を表-6に示す。

電極面積を2倍にすると時間当たりの処理量は増加するが、電流量、電力量当たりの処理量は低下した。電解電圧の変化を図-12, 13に示す。

(6) 水温の影響

シアンの電解酸化では、浴温65°C以上でシアンを効率よく処理できるといわれている。この実験では浴温調節は行なわなかったため、電流密度、電流濃度が高い場合は浴温はかなり上昇し80~100°Cにも達した。そのため、6, 9 A/dm<sup>2</sup> の処理効率には浴温上昇による効果

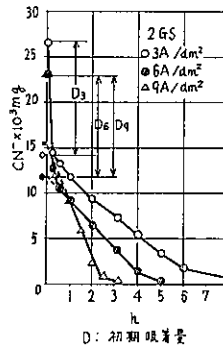


図14 シアン電解酸化 (2GS CN<sup>-</sup>100g/ℓ)

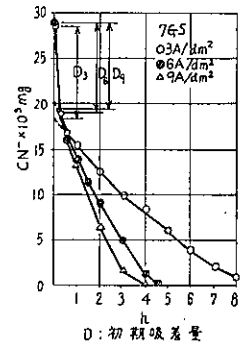


図15 シアン電解酸化 (7GS CN<sup>-</sup>100g/ℓ)

表6 活性炭添加電解酸化処理の処理結果  
その2 電極面積約2dm<sup>2</sup>にした場合

(シアン20g/lから2g/lまでの処理結果)

活性炭	電流		電圧 (平均) (V)	液温 (℃)	CN <sup>-</sup> 初濃度		処理 時間 (h)	CN <sup>-</sup> 処理量 (g)	初期 吸着量 (g)	処理効率		
	A/dm <sup>2</sup>	A			g/l	mg				CN <sup>-</sup> g/h	CN <sup>-</sup> g/Ah	CN <sup>-</sup> /Kwh
2GS	3	6.2	4.5	19-52	20.6	5.13	1.43	4.65	1.84	3.26	0.524	115
	6	12.5	7.2	19-79	20.5	5.13	0.65	4.63	1.77	7.13	0.572	80.0
	9	18.7	8.3	17-93	20.5	5.13	0.43	4.63	1.77	10.9	0.582	71.0
4GS	3	6.2	4.3	19-52	20.5	5.13	1.2	4.63	1.76	3.86	0.549	138
	6	12.5	6.4	20-77	20.5	5.13	0.68	4.63	1.76	6.81	0.546	84.8
	9	18.7	9.1	21-94	20.5	5.13	0.45	4.63	1.76	10.5	0.550	68.0
7GS	3	6.2	3.6	20-48	20.5	5.13	1.38	4.63	1.35	3.38	0.540	152
	6	12.5	4.2	17-54	20.5	5.13	1.13	4.63	1.17	4.11	0.330	71.5
	9	18.7	6.6	20-88	20.5	5.13	0.53	4.63	1.17	8.82	0.472	71.5

表7 活性炭添加電解酸化処理の処理結果  
その3 シアン濃度100g/lの場合

(シアン100g/lから2g/lまでの処理結果)

活性炭	電流		電圧 (平均) (V)	液温 (℃)	CN <sup>-</sup> 初濃度		処理 時間 (h)	CN <sup>-</sup> 処理量 (g)	初期 吸着量 (g)	処理効率		
	A/dm <sup>2</sup>	A			g/l	mg				CN <sup>-</sup> g/h	CN <sup>-</sup> g/Ah	CN <sup>-</sup> /Kwh
2GS	3	6.2	4.7	23-50	116	26.6	8.5	26.1	12.6	3.08	0.498	104
	6	12.5	5.5	25-76	101	23.3	4.5	22.9	12.3	5.10	0.408	77.2
	9	18.7	8.6	23-98	101	23.3	2.8	22.9	9.5	8.17	0.437	52.5
4GS	3	6.2	4.2	22-52	99.4	24.9	9.7	24.4	10.5	2.51	0.406	98.6
	6	12.5	5.0	23-75	99.4	24.9	4.75	24.4	10.2	5.10	0.411	81.2
7GS	3	6.2	3.2	23-46	99.4	27.8	8.45	27.2	10.0	3.22	0.522	162
	6	12.5	4.1	22-69	101	28.4	4.38	27.9	10.0	6.37	0.510	124
	9	18.7	6.4	23-90	101	28.4	3.4	27.9	9.4	8.21	0.438	73.8

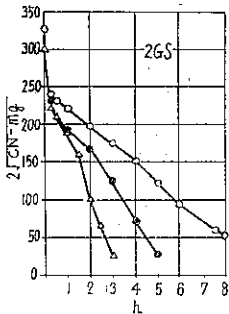


図16 シアン電解酸化  
(1/2次プロット)

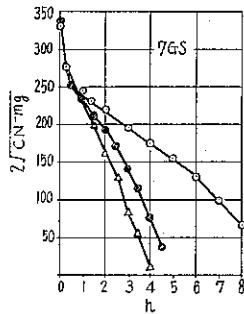


図17 シアン電解酸化  
(1/2次プロット)

も加味されていると考えられる。(表-4, 6を参照)

### 3-2 シアン濃度100g/lの電解酸化

活性炭添加電解酸化では活性炭によるシアン吸着が処理効果に大きく影響を与えるので、シアン濃度100g/lに高めて処理効率を検討した。処理結果を表-7, シアンの減少を図-14, 15, またシアン濃度の平方根の2倍値を用いて図-16, 17に示す。

図-16, 17はシアン濃度20g/lの場合と異なり直線を示さず、むしろ活性炭無添加電解の図-6に類似しており、そのためシアン吸着量の測定は図-14, 15を用い

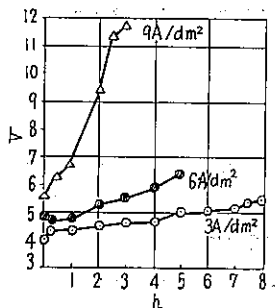


図18 電解電圧の変化  
(2 GS添加100 g/l)

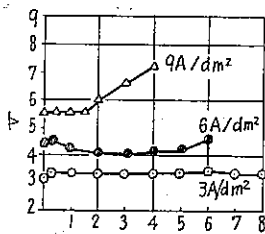


図19 電解電圧の変化  
(7 GS添加100 g/l)

て初期吸着量D値を求めた。

#### (1) 活性炭によるシアン吸着量

シアン濃度を100 g/lに高めると、電解初期におけるシアン吸着量も高くなり、初濃度の40~50%も吸着する。シアン濃度20 g/lの場合と異なり活性炭の粒度による吸着量の差はあまり認められなかった。

#### (2) 処理効果の比較

シアン濃度100 g/lと20 g/lとの処理効果を比較すると、(表一6,7) 一般的に処理効率は僅かに低下の傾向を示している。7 GSの場合は電力量当たりのシアン処理量は増加し最高の値となり、3 A/dm²で162 g CN⁻/kWhとなった。

シアン濃度を高めると、当初の電解電圧は20 g/lの場合よりも低い、電解中に電圧は上昇し、結果的には20 g/lの場合と大差ない値を示した。7 GSのみは多少電解電圧は低下した。電解電圧の変化を図一18, 19に示す。

### 4. 考 察

濃厚シアン溶液を活性炭添加電解で酸化処理すると、電解初期にシアンが活性炭に吸着、濃縮され、しかも活性炭表面でも酸化分解されると推定される。また活性炭の添加により電解電圧が低下するため、消費電力量当たりのシアン処理量は増大し、処理効率を高めることができた。

#### (1) 活性炭の粒度

実験では、7 GSが最もよい処理効率を示し、添加する活性炭の粒度は大きい方が、電解電圧の低下に有効

で、電解中に発生する気泡の影響も少なくなることが認められた。

#### (2) 活性炭のシアン吸着と処理効率

この実験では、活性炭の粒度を重視して選定したため、活性炭のシアン吸着量は2次的にしか考慮しなかった。しかし、実験結果を比較すると、

①シアン濃度が高くなり、従ってシアン吸着量が多くなると、電流効率は低下の傾向を示す。

②シアン濃度20 g/lでは2 GSが平均して良い電流効率を示し、シアン濃度100 g/lではむしろ7 GSが平均して良い電流効率を示した。

このことから、シアン吸着量が過大になると電流効率の低下を招くことを示している。

#### (3) 活性炭添加電解の効率

実験結果を比較すると、つぎのようになり

##### ①活性炭添加電解 (3 A/dm² 6.2 A 100 g/l)

3.22 g CN⁻/h 0.522 g CN⁻/Ah 162 g CN⁻/kWh

##### ②無添加電解

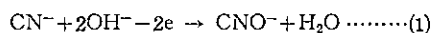
1.37 g CN⁻/h 0.370 g CN⁻/Ah 78 g CN⁻/kWh

##### ③奥田実験値

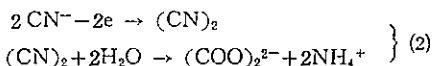
1.46 g CN⁻/h 0.485 g CN⁻/Ah 121 g CN⁻/kWh

活性炭添加電解がかなり有効なことが推察される。

シアン電解は一般に(1)式で示されるが、(1)式では理論処理効率は0.483 g CN⁻/Ahとなり、この実験でも100%以上の電流効率となり、この反応以外の有効反応があるものと推察される。



奥田 もこの点を指摘し、(2)の方がむしろ(2)式の方が妥当であるといっている。



(2)式では理論処理効率は0.966 g/Ahとなる。

電解後の液を分析した結果では、シアン酸とアンモニウムイオンは検出されたが、この反応を確認することはできなかった。

#### (4) 電極の消耗

黒鉛電極を使用した、陽極電極の消耗は大きく、特に陰極との対極面がかなり消耗した。しかし消耗量の確認はできなかったが、電極の消耗を軽減する方策は必要である。

## 5. 結 論

活性炭 2 G S, 4 G S, 7 G S を用い, シアン濃度 20 g/l, 100 g/l の条件で, 活性炭添加電解酸化処理を行なった結果,

- (1) 活性炭添加電解処理では, 添加する活性炭の粒度は大きい方が, 電解電圧を低下させ, 電解で発生する気泡の悪影響を軽減できた。
- (2) 陽極電流密度は 3 A/dm<sup>2</sup> の値が最も良く, 処理速度を加味すれば, 6 A/dm<sup>2</sup> もかなり有効である。
- (3) 電解処理の処理効果は 7 G S 添加電解, 3 A/dm<sup>2</sup> で 162 g CN<sup>-</sup>/kWh の値が得られた。

(この研究の一部は工業用水協会研究発表会において発表した。)

## 文 献

- 1) Sperry, L. B and Caldwell, M. R., *Plating*, **36** 343 (1949).
- 2) Oyier, R. W., *Plating* **36** 341 (1949).
- 3) Easton, J. K., *J. WPCF* **39** (No. 10) port. 1 1621 (1967).
- 4) 奥田, *科学と工業*, **43** (No. 1) 23 (1969).
- 5) 西脇, *東工奨報告* **19** 72 (1968).