

濃厚シアン廃液の活性炭添加電解処理

—第2報—

米倉茂男 東邦彦

(都立工業技術センター兼務)

1 緒言

濃厚シアン液を活性炭添加電解酸化処理すると、先ず活性炭にシアン吸着され、吸着されたシアンは、活性炭面で酸化されるため、シアンの電解酸化効率は著しく向上する。添加した活性炭は再生せずに、かなり繰返し使用できるなど多くの利点がある。

添加する活性炭は、粒径が大きい程、電解浴電圧の上昇は少なく、経済的であった。

そこで、本報においては、前報¹⁾と同じ条件で、添加する活性炭の種類による処理効率の相違と、金属イオンや有機物の共存による影響について検討を行なった。

2 実験方法

(1) 電解条件

前報と同じく電解槽 500 ml、電極は黒鉛(10×40×100 mm)を陽極2枚、陰極1枚の割合で入れ、極間は20mmにし、添加した活性炭容量は350 ml、電解液(供試液)250 mlの条件で電解を行なった。

(2) 添加した活性炭の種類

実験に使用した活性炭は、ツルミコール製活性炭3種(GS, GW, GL)、ピッツバーグ、ケミカル製(オル

ガノ)2種(MWT, GAL)、それに日立炭素工業製やしがら炭(N6482)で、それぞれ活性炭の材質、用途も異なるものを選定した。活性炭の一般的性状を表1に示す。

MWT, CAL, やしがら炭は、GS, GW, GLよりも粒径は小さく、同一粒径品がないため、市販品をそのまま使用した。

(3) 添加した重金属ならびに有機物

実験に使用したシアン化亜鉛、シアン化銅、重クロム酸ソーダ、グリコン酸ソーダ、EDTAは工業用薬品を用いた。

3 実験結果

(1) 活性炭の種類による影響

各活性炭を添加し、電流密度3A/dm²と6A/dm²、シアン濃度20g/lと100g/lの各条件で電解酸化を行ない、いずれの場合もシアン濃度2g/lまで処理を行なった。処理結果を表2に示す。

ア シアン濃度20g/lの場合

シアン濃度20g/lの場合、初期のシアン吸着量に比例して処理効率は向上する傾向がある。

表1 使用活性炭の一般性状

項目	GS		GW		GL		MWT	CAL	ヤシガラ炭
	2	4	2	4	2	4			
PH (25°C)	6.7	6.1	7.0	7.1	8.2	7.1	4.7	7.4	9.9
見掛密度(g/cm ³)	0.43	0.40	0.43	0.35	0.44	0.35	0.59	0.39	0.45
乾燥減量(%)	2.1	4.6	3.5	1.6	3.6	4.0	10.2	3.1	7.5
ヨウ素吸着量(1g/g)	924.	946.	1120.	1110.	1040.	1110.	899.	1080.	695.
空隙率(%)	36.8	38.0	39.0	39.3	38.2	39.8	43.1	34.8	43.0
形状	Pellet						Granular		
粒度	2.0×3.6	4.2×6.5	2.0×3.6	4.1×6.3	2.2×3.4	4.2×6.0	2.4~0.59	1.68~0.42	2.41~0.42

表2 処理結果 (CN-20g/l)

活性炭	A/dm ²	Amp (A)	Volt (平均V)	処理時間 (hr)	処理効率			初期吸着量 (g)	処理効率 (初期吸着量分を除く)		
					CNg/h	CNmg/Ah	CNg/kwh		CNg/h	CNmg/Ah	CNg/kwh
2GS	3	6.2	4.5	1.43	3.26	524	115	1.84	1.97	316	78.5
	6	13.5	7.2	0.65	7.13	572	80.0	1.77	4.40	353	49.7
4GS	3	6.2	4.3	1.20	3.86	549	138	1.76	2.39	383	85.3
	6	12.5	6.4	0.68	6.81	546	84.8	1.76	4.22	338	52.6
2GW	3	6.0	6.0	1.00	4.36	727	122	1.83	2.53	421	70.8
	6	11.9	8.6	0.54	8.04	676	78.5	1.72	4.86	409	47.5
4GW	3	6.3	4.9	0.90	4.97	796	163	1.73	2.76	441	90.3
	6	12.0	7.1	0.55	7.93	661	96.6	1.72	4.80	399	55.9
2GL	3	6.3	5.1	1.03	4.25	682	134	1.70	2.63	421	82.9
	6	11.9	8.5	0.64	6.79	571	66.8	1.50	4.46	375	43.9
4GL	3	6.0	5.9	0.88	5.11	852	144	1.73	3.14	524	88.7
	6	12.4	7.6	0.50	8.95	724	95.1	1.61	5.73	463	60.9
MWT	3	6.3	6.1	0.67	6.71	1090	181	2.77	2.56	417	67.5
	6	12.5	8.2	0.35	12.80	1020	124	2.43	5.86	468	57.0
CAL	3	6.3	5.5	0.93	4.83	773	142	2.57	2.38	381	69.9
	6	13.0	8.1	0.65	6.89	527	65.7	2.23	2.93	225	27.9
ヤシガラ炭	3	6.5	6.3	0.98	4.55	665	143	2.22	2.29	353	56.3
	6	13.0	9.2	0.57	7.89	606	88.3	2.22	3.80	292	31.7

表3 処理結果 (CN-100g/l)

活性炭	A/dm ²	Amp (A)	Volt (平均V)	処理時間 (hr)	処理効率			初期吸着量 (g)	処理効率 (初期吸着量分を除く)		
					CNg/h	CNmg/Ah	CNg/kwh		CNg/h	CNmg/Ah	CNg/kwh
2GS	3	6.2	4.8	8.50	3.08	498	104	12.6	1.65	267	55.9
	6	12.5	5.5	4.50	5.10	408	77.2	12.3	2.34	188	35.5
4GS	3	6.2	4.2	9.70	2.51	406	98.6	10.5	1.49	340	58.3
	6	12.5	5.0	4.75	5.10	411	81.2	10.2	2.99	240	47.4
2GW	3	6.0	5.1	8.00	2.85	474	93.3	8.92	1.73	289	56.7
	6	12.5	6.8	3.50	6.51	520	79.5	9.42	3.81	305	46.6
4GW	3	6.2	5.0	7.90	3.00	484	91.4	8.92	1.74	300	56.8
	6	12.5	6.7	3.50	5.86	480	81.8	9.42	3.80	290	48.0
2GL	3	6.2	5.3	8.60	2.91	469	89.3	10.0	1.75	281	53.6
	6	12.5	6.6	4.50	5.54	443	67.0	11.0	3.09	247	37.4
4GL	3	6.3	5.1	7.43	3.35	537	105	9.90	2.02	323	63.1
	6	12.2	6.2	4.48	5.57	455	73.4	9.90	3.35	274	44.2
MWT	3	6.25	5.3	7.00	3.57	571	106	10.27	2.10	336	71.9
	6	12.0	6.4	3.89	6.41	534	84.1	10.91	3.60	300	47.3
CAL	3	6.5	5.3	7.50	3.32	511	96.0	10.91	1.87	287	54.0
	6	12.9	6.4	4.17	5.98	461	72.4	10.41	3.48	269	42.2

MWT, CAL, やしがら炭は粒径もGS等よりも小さく、したがってシアン吸着量も大きく、処理効率も良好な値が得られ、特にMWTは最高の処理効率を示した。

初期のシアン吸着量を除いた処理効率では、粒径の小さい程、浴電圧が上昇するため、粒径の大きい4GWが最高の処理効率を示した。しかし、MWTは粒径が小さい割合には処理効率の低下は少なかった。

各活性炭によるシアン減少曲線を図1に示す。

① MWT

MWTのシアン初期吸着量は $2.77\text{g}(3\text{A}/\text{dm}^2)$ の高い

値を示し、処理効率も $6.71\text{g}/\text{hr}$, $1090\text{mg}/\text{A h}$, $18\text{g}/\text{kwh}$ ($3\text{A}/\text{dm}^2$) と、いずれも本実験の最高値になっている。

シアンの初期吸着量を除いた処理効率では、吸着効果を除かれるため粒径の小さいMWTは、当然処理効率はかなり低下すると思われたが、粒径の大きい他の活性炭と大差のない値を示した事は注目すべき点である。

② CAL

CALはMWTと同種の活性炭で、シアンの初期吸着量も大きく、 $2.57\text{g}(3\text{A}/\text{dm}^2)$ を示したが、処理効率

図1 シアン減少曲線 (CN-20g/l)

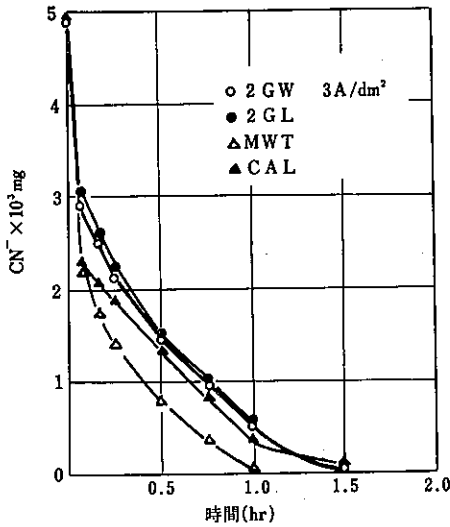


図2 電解浴電圧の変化 (CN-20g/l)

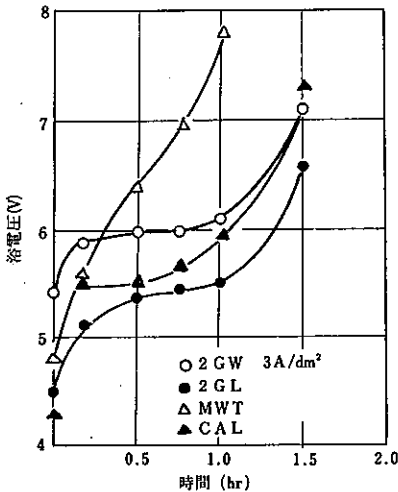


図3 シアン減少曲線 (CN-100g/l)

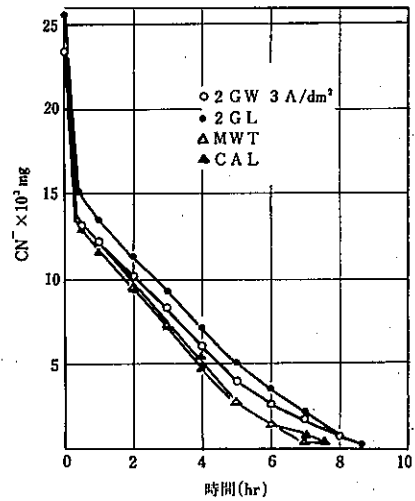
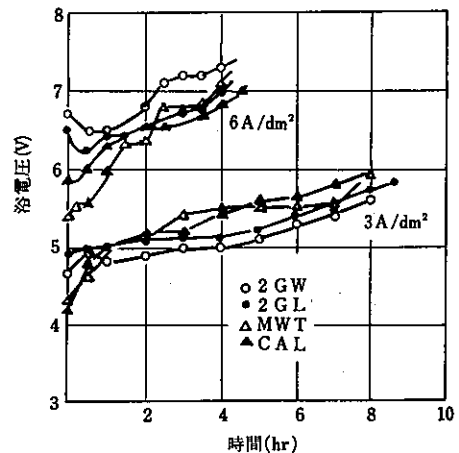


図4 電解浴電圧の変化 (CN-100g/l)



ではMWTのような特徴ある結果はみられなかった。

③ GS, GW, GL

GS, GW, GLでは, GWが比較的良好な処理効率を示し, しかも粒径の大きい4 GWが最も良好な値を示している。しかし, シアンの初期吸着量を除いた処理効率は, 粒径が大きいという利点があるにもかかわらず, MWTよりも幾分よい値を示したにすぎない。

④ 電解浴電圧の変化

電解浴電圧は, 活性炭の粒径の影響を受け, 粒径の小さいやしがら炭, MWTが大きな変化を示し, 平均電圧でも最も高い値を示した。電解浴電圧を図2に示す。粒径の大きい活性炭は, 電解電圧も低く, 平均電圧でも4 GSが最も低い値を示した。

イ シアン濃度100g/l の場合

シアン濃度が100 g/l の場合は, 活性炭の粒度によるシアン吸着量の差は殆どなくなり, 電解浴電圧の差が残る程度である。そのため活性炭の種類による相違もかなり明確になった。処理結果を表3に示し, シアンの減少曲線を図3に示す。

① MWT

MWTはシアン濃度100 g/l でも他の活性炭よりも良好な処理効率を示し, とくに電流量当りのシアン処理量は, 571 mg/Ah (3 A/dm²), 534 mg/Ah (6 A/dm²) の最高値を示した。

しかも, MWTは粒径が小さく, 電解浴電圧が高いため, それだけ電力量当りのシアン処理量は低下するの一般的な傾向であるが, シアン濃度100 g/l の場合は電解浴

電圧に大差がないため(図4), MWTは電力量当りのシアン処理量でも106 g/kwh (3 A/dm²), 84.1 g/kwh (6 A/dm²) と最も良い値を示した。

② CAL

CALもMWTについて良好な結果を示した。とくに電流量当りのシアン処理量は511 g/Ah (3 A/dm²), 461 mg/Ah (6 A/dm²) と, GS等よりも良い値を示している。

③ GS, GW, GL

GS, GW, GLは粒径も大きく, シアンの電解酸化条件としては, MWT, CALよりも良い条件にもかかわらず, 処理効率はMWTよりも劣った結果しか得られなかった。

(2) シアン化亜鉛, シアン化銅の影響

シアンソーダ液にシアン化亜鉛, シアン化銅を加え, シアンの電解酸化処理に対する影響を検討した。

電解酸化は, 7 GS活性炭を添加し, 電流密度3 A/dm² と6 A/dm², シアン濃度20 g/l の条件で行ない, シアン濃度2 g/l 以下になるまで電解酸化を行なった。実験結果を表4に示す。

① シアン化亜鉛

シアン化亜鉛の処理液は, Zn(CN)₂:NaCN:NaOH の比を60:42:80の割合に調節したものをを用いた。

シアン化亜鉛の場合, シアンの初期吸着量はシアンソーダ液の場合の約50%に低下した。しかし処理効率はそれ程低下せず, 多少下まわる程度で亜鉛による影響はそれ程大きくなかった。

表4 活性炭添加電解酸化処理結果

CN20g/l 活性炭 7GS

処 理 液	A/dm ²	Amp (A)	処 理 効 率			初期吸着量 (g)	初期吸着量を除いた処理効率		
			g/h	mg/Ah	g/Kwh		g/h	mg/Ah	g/Kwh
CN-Zn	3	6.2	3.01	482	137	0.59	2.61	417	119
	6	12.5	5.75	460	98.6	0.60	4.96	397	58.1
CN-Cu	3	6.2	2.95	472	103	0.93	2.34	375	81.9
	6	12.5	6.04	483	86.3	0.93	4.78	382	68.5
CN-Zn-CO ₂	6	12.5	4.91	393	85.5	0.53	4.32	346	75.4
CN-Cr ⁶⁺	3	6.2	2.91	465	138	0.72	2.45	392	116

表5 繰返し電解酸化における有機物の影響

処理液の組成	回数	処理率			初期吸着量 (g)	初期吸着量を除いた処理効率		
		g/h	mg/Ah	g/kwh		g/h	mg/Ah	g/kwh
NaCN 20g/l	0	2.55	408	108	0.54	1.84	295	78.0
グルコン酸 20g/l	2	1.77	284	72.3	0.31	1.48	237	60.3
EDTA 20g/l	3	1.86	297	72.6	0.28	1.57	252	61.5
	6	2.00	320	71.9	0.53	1.52	243	54.7
	9	2.04	327	75.4	0.38	1.70	272	62.8

② シアン化銅

シアン化銅の処理液は、 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ を用い、シアンソーダ液に溶かし、銅として 3g/l になるように調節したものを用いた。

シアン化銅の場合、シアンの初期吸着量も処理効率もシアンソーダの場合の約70%に低下し、シアン化亜鉛の場合と異なった傾向を示した。

③ 炭酸ソーダ

シアン化亜鉛の処理液に炭酸ソーダを加え、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 、 NaCN 、 NaOH 、 Na_2CO_3 の比を26.7:27.6:35.6:10に調節して、炭酸ソーダの影響を検討した。

その結果、シアンの処理効率はシアン化亜鉛の場合よりも、さらに低下した。

④ クロム酸ソーダ

シアンソーダ液にクロム酸ソーダを加え、クロムとして 0.25g/l になるよう調節したものを用いた。

クロム酸ソーダの場合、シアンの初期吸着量は約70%に低下したが、処理効率はそれ程低下せずシアン化亜鉛の場合とほぼ同じ値になった。

(3) 有機物の影響

活性炭添加電解酸化処理では、活性炭によるシアン吸着効果が処理効率に大きな影響を与えるため、有機物による活性炭の汚染は、処理効率を低下させる。そのためグルコン酸ソーダ、EDTAをシアン液に加えて、電解酸化処理を繰返し行ないその影響を検討した。

処理液は、シアンソーダ液 20g/l ($\text{CN}_{10}\text{g/l}$) にグルコン酸ソーダ 20g 、EDTA 20g を加え、溶解した溶液を用いた。添加した活性炭は、7GS、シアン濃度 10g/l 、電流密度 3A/dm^2 の条件で、シアン濃度 2g/l 以下になるまで電解酸化処理を行ない、繰返して電解を行なった。処理結果を表5に示す。

シアンソーダのみの場合に比較し、シアンの初期吸着量、処理効率ともに低下しているが、繰返し電解による処理効率の低下は、初回の効率の約70%ほど一定になっている。有機物の影響がこの程度であれば、活性炭の繰返し利用はかなり可能であると思われる。

4 考 察

活性炭添加電解酸化処理の基礎条件を検討するため、活性炭の種類、亜鉛、銅等の影響、有機物(グルコン酸ソーダ、EDTA)の影響について実験を行なった。

(1) 活性炭の種類

濃厚シアン液を活性炭添加電解で処理する場合、活性炭によるシアン吸着量が多く、しかもシアンが吸着後すみやかに酸化され、電解浴電圧が低いことが必要である。

各種活性炭を添加して電解酸化を行なった結果、MWTの処理効率が極めて高く、非常に有効であった。

MWTやCALは、粒径が小さい割合に電解浴電圧も上昇せず、電力量当りのシアン処理量もかなり高い値を示している。MWTとCALの相違は、MWTが水処理用で、CALが糖液中粘度溶液用の活性炭であるため活性炭の細孔径分布等の相違があるためと思われる。

(2) シアン化亜鉛、シアン化銅

シアンソーダのみに比較し、シアン化亜鉛、シアン化銅が含まれると、処理効率は低下したが、これは遊離シアン量、シアンの金属錯イオン量、シアンの金属錯イオンの活性炭への吸着、酸化分解過程の相違によるものと思われる。

(3) グルコン酸ソーダ、EDTA

グルコン酸ソーダ、EDTAによる活性炭の汚染は、9回の繰返し実験の結果では、それ程大きな影響とはならなかった。

活性炭に対する有機物汚染は、有機物の種類、量によって当然異なるため、今回の実験だけでは不十分であるが、グルコン酸ソーダ、EDTAであれば活性炭を繰り返し使用しても問題ないと考えられる。

5 結 論

活性炭添加電解酸化による濃厚シアン処理の場合、瀝青炭を原料としたMWTが最も有効であり、MWTの粒径が大きい程、有利である。

シアン化亜鉛、シアン化銅を含む濃厚シアン液も電解

酸化されるが、シアンソーダのみの場合よりも処理効率は低下する傾向にある。

グルコン酸ソーダ、EDTAを含むシアン液では、活性炭の汚染は少なく、活性炭は繰り返し使用できる。

(この研究は、工業用水協会、研究発表会において発表した。)

参 考 資 料

- 1) 米倉・西脇・東：東京都公害研究所年報(1970)

1 卷 2 部 P. 30