

## 表面処理関係でのシアンの生成事例と反応機構

環境技術評価研究所 野々村 誠

キーワード：表面処理、めっき液・排水、シアン生成、反応機構

### 1. はじめに

シアン化合物は有毒物質であり厳しく規制されていること、シアンの流出事故などの悪影響や排水処理をしなければならないことから、工場ではシアン化合物の使用を止めたり、シアン化合物を含まない原料や製法に転換する傾向にある。

しかし、シアン化合物を使用していない事業所の排水や産業廃棄物からシアン化合物が検出される事例が増え、環境、下水道などの規制機関や行政とトラブルを生じている。

今回は、表面処理に関するシアン化合物の生成事例と反応機構について紹介する。

### 2. シアン化合物の分析方法

我が国における排水中のシアン化合物の試験は、工場排水試験方法 (JIS K 0102) で規定された方法で行われており、めっき液やその排水中のシアン化合物の分析にも準用されている<sup>1,2)</sup>。

シアン化合物の試験に用いる試料を直ちに試験できない場合は、試料に水酸化ナトリウムを加えて pH を約 12 以上に調節して保存する。これは、試料中のシアン化合物を安定に保持するために行う前処理で、一般にアルカリ固定と言われている。

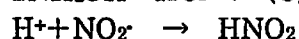
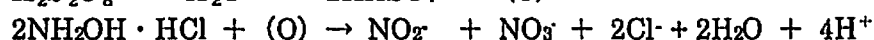
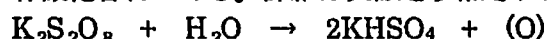
JIS K 0102 で規定されているシアン化合物には、シアン化物 (遊離シアン) と全シアンがある。全シアンの分離は、試料にりん酸を加えて pH2 以下にし、エチレンジアミン四酢酸塩 (EDTA) を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素(HCN)を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。この溶液中のシアン化物イオン (CN<sup>-</sup>) は 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾン吸光光度法やイオン電極法で定量する。また、JIS の全シアンを分析する場合の注意点として、試料中に亜硝酸イオンが存在すると EDTA と反応して HCN を生成するので、あらかじめアミド硫酸アンモニウム溶液を加えて亜硝酸イオンを分解することが JIS の注<sup>3)</sup>に記載されている。さらに、「特殊の試料では、亜硝酸イオン以外にも EDTA との反応によって HCN を生成し、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加してもその妨害を除けないものもある。添加した EDTA が関与する場合は、EDTA 溶液を添加しないで加熱蒸留を行う」という注<sup>4)</sup>がある。

### 3. シアンの生成事例

#### (1) プリント基板めっき工場排水<sup>3)</sup>

約 30 年前、シアン化合物を使用していないプリント基板製造の無電解銅めっき工場の排水原液から 46.3mg/L、最終放流口の排水から 18.2mg/L の全シアンが検出された。この工場のめっき工程及び排水処理工程を調査し、その原因究明を行い報告した<sup>3)</sup>。

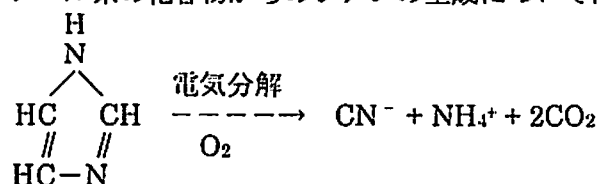
この工場排水から全シアンが検出された原因は、めっき工程でソフトエッキング剤として使用されているペルオキシ二硫酸ナトリウムの酸化剤を当時の JIS 法<sup>4)</sup>で規定されていた塩化ヒドロキシルアンモニウムで還元し、りん酸と EDTA を添加して全シアンを分離するための加熱蒸留を行った際に、これらの薬剤が反応してシアン化物イオンを生成したものと推定された<sup>3, 5, 6)</sup>。この条件で HCN を生成する薬剤としては、カルボン酸、アミノカルボン酸、オキシカルボン酸など多くの有機化合物がある。詳細は文献を参照されたい。



## (2) ジンケートめっき排水<sup>7)</sup>

シアン化合物を含まない亜鉛めっきとしてジンケート浴は広く普及している。しかし、このめっき工場の排水からも全シアンが検出されたとのことでその原因を調査した結果、ジンケートめっき液中で 2.25mg/L、排水貯槽で 2.18mg/L、最終 pH 調整槽で 0.07mg/L の全シアンが検出された<sup>7)</sup>。

ジンケートめっき浴の場合は、光沢剤としてイミダゾール系の化合物が用いられていることから、めっき中にこの化合物が電気分解してシアン化物イオン (CN<sup>-</sup>) を生成したものと推定される。イミダゾール系の化合物からのシアンの生成については、立本らも報告している<sup>8)</sup>。



クロム貯槽からも微量の全シアンが検出されていることから、硝酸がめっきされた亜鉛で還元されて一部亜硝酸となり、これが加熱蒸留中に EDTA と反応して CN<sup>-</sup> を生成したものと推定される。

この他にも、塩化アンモニウム亜鉛めっき工場、塩化カリウム亜鉛めっき工場などノーシアン亜鉛めっき工場排水からも CN<sup>-</sup> が検出されている。

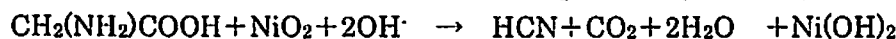
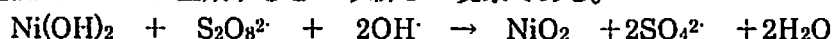
この場合も、硝酸がめっきされた亜鉛で還元されて一部亜硝酸となり、これが加熱蒸留中に EDTA と反応して CN<sup>-</sup> を生成したものと推定される。

## (3) 無電解ニッケルめっき排水<sup>9)</sup>

これは、無電解ニッケルめっき排水に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ固定した際に、遊離シアン (CN<sup>-</sup>) が検出された。めっき工程及び排水処理工程を調査した結果、フィルタープレスの排水と無電解ニッケルめっき系の排水の混合液からは 1.94mg/L、最終放流口からは 0.81mg/L の CN<sup>-</sup> が検出された<sup>9)</sup>。

この原因は、無電解ニッケルめっき液中に含まれているペルオキシ二硫酸塩、ニッケル塩及びアミノカルボン酸塩が排水中に共存したとき、排水に水酸化ナトリウムを加えてアルカリ性になると、ペルオキシ二硫酸が、ニッケルを酸化して酸化ニッケルとなり、これが、めっき液中のアミノ酸(グリシン) と反応してシアンを生成すると考えられる。

これは、これまでの事例と異なり、室温でシアンが生成する現象であり、極めて興味深い反応であると共に、本来、排水中のシアン化合物を安定に保持するための前処理(アルカリ固定)の際に室温でシアンが生成するという新しい現象である。



## (4) 3価クロメート液<sup>10)</sup>

この工場では、亜鉛めっきの後処理として3価クロメート処理を行っている。この3価クロメート液を廃棄するために産業廃液の分析を行ったところ、23~27mg/L の全シアンが検出された。3価クロメートの組成は、クロム化合物(10%)、コバルト化合物(5%)、硝酸(18%)を含む液である。添加剤等については明らかでないので、全シアンが検出された原因も明らかではないが、ノーシアン亜鉛めっきと同様に、3価クロメート液中の硝酸がめっきされた亜鉛で一部還元されて、亜硝酸になり、JIS の全シアンの分析時に添加した EDTA またはめっき液中の有機化合物と反応してシアンを生成したものと考えられる。また、EDTA を添加せずに全シアンの分析を行ってもシアンが検出されたことから、めっき液中に既にシアンが存在していたことも考えられる。

## (5) 電解洗浄液<sup>10)</sup>

めっき工場で約2年使用した電解洗浄液を更新するために、廃液を分析したところ、全シアンとして 32mg/L、遊離シアンとして 11mg/L が検出され、引き取りを拒否された。電解洗浄液には、界面活性剤(アルキル(ラウリル)アミノオキサイド溶液)、トリエタノールアミン、ブチンジオールなどの有機化合物が含まれており、シアン化合物は使用しておらず、新しい電解洗浄液からは全シアンは検出されなかった。

シアンの生成原因は調査していないので明らかでないが、電解洗浄液中に含まれているトリエタノールアミン又は界面活性剤などの含窒素有機化合物が電解酸化されてシアンを生成したものと考えられる。

#### (6) 亜鉛—ニッケル合金めっき液<sup>10,11)</sup>

使用中の亜鉛—ニッケル合金めっき液から全シアンが検出された。このめっき液の組成は明らかでないが、アミン系有機化合物が含まれている。新しいめっき液からは全シアンも遊離シアンも検出されなかったが、使用中の3種類の亜鉛—ニッケル合金めっき液からは全シアンとして79.6~218mg/L、遊離シアンとして5.7~28.4mg/Lが検出された<sup>10)</sup>。

このめっき液からシアンが検出された原因は、この時点で、めっき液の組成や調査が十分でなかったため明らかでないが、めっき液中に遊離シアンが検出されたことから、めっき液に含まれているアミン系の有機化合物がめっき中に酸化分解してシアンを生成したものと考えられる。

その後、Sonntagらは、アルカリ性・亜鉛—ニッケル合金めっき液から全シアンが検出されることを報告している<sup>11)</sup>。

これによると、めっき液中に含まれている添加剤の有機アミン類がアノード上で酸化分解してシアンを生成すると報告している。実際のめっき工場では、690~1170mg/Lのシアンが検出されている。この原因を確認するために、このめっき液を使用して電解酸化実験を行った結果、建浴時にはシアンは検出されなかったが、電解が進むにつれてシアンの生成量が増加し、シアンの生成速度は7mg/Ah~10mg/Lであった<sup>11)</sup>。

また、シアンの生成機構としては、アミンが酸化してニトリルが生じ、これが求核反応により変化してシアンを生じると報告している<sup>11)</sup>。生成したシアンはめっき液中のニッケルイオンと反応してテトラシアノニッケル(Ⅱ) 錯塩を生じるため、ニッケルの析出を妨害し、電流効率が低下し、ニッケルの損失が多くなり作業コストが高くなる。シアンの増加を防ぐ方法として、イオン交換法で吸着除去する方法が有効であると報告している。

シアンの生成に関与する、有機アミン類としては、アミノ酢酸(グリシン)などがある。

## 4. シアンの反応機構

シアン化合物を使用していない事業所からシアンが検出される事例として、金属熱処理工場、アルミニウム合金溶融工場、電着塗装排水、カラー写真廃液、大学棟の実験室排水、半導体用フォトレジストはくり剤、石炭ガス化工場、重油、石炭燃焼施設の排水、下水汚泥焼却施設、し尿処理施設、廃棄物焼却施設などが報告されている<sup>2,12,13)</sup>。

これらの試料からシアンが生成される反応機構は、次のようにまとめられる。

### 4.1 亜硝酸塩と有機化合物の反応

(1)アミン類との反応、(2)フェノールとの反応、(3)アルコール類、有機酸類、炭水化物類との反応、(4)金属や鉄粉による硝酸塩の還元と有機化合物との反応

### 4.2 ヒドロキシアンモニウム塩、ペルオキシ二硫酸塩及び有機化合物との反応

### 4.3 アンモニウム塩、次亜塩素酸塩(塩素)と有機化合物との反応

(1)ホルムアルデヒドとの反応、(2)芳香族炭化水素類、芳香族アミン類との反応  
(3)アミノ酸、ペプチド、タンパク質との反応、(4)尿酸及びその関連化合物との反応  
(5)フミン酸と塩素の反応、(6)酒石酸との反応

### 4.4 過マンガン酸カリウムと有機化合物との反応

### 4.5 含窒素有機化合物の分解

(1)ホルムアルドキシム、(2)オキシム系ブロックイソシアネート、(3)含窒素有機化合物の熱分解あるいは酸化分解

### 4.6 金属シアナミド類の加水分解

### 4.7 メタン、アンモニア及び酸素の反応(アンモ酸化法)

### 4.8 アンモニアとメタン、エタン、アセチレンあるいは一酸化炭素の反応

### 4.9 窒素酸化物と炭化水素あるいは一酸化炭素の反応

## 5. まとめ

シアン化合物を使用していないめっき液やめっき工場の排水からシアン化合物が検出される事例としては、めっき液中に含まれている添加剤や光沢剤であるアミン類、アミノ酸、含窒素有機化合物が電解酸化によってシアンを生成する。また、排水中の全シアンを分析した際に、排水中の薬剤と全シアンの分離に使用する薬剤との反応によって生成することが報告されている。したがって、これらの試料からシアンが検出された場合には、めっき工程で使用している薬剤を調査し、原因を明らかにすると共に、薬剤を変更することが必要である。

さらに、めっき関係では、シアンが検出された際に、これらは、「疑似シアン」として処理されることが多い。しかし、これまで調査した結果から判断すると、めっき液やめっき排水から検出されるシアンは「疑似シアン」ではなく、「本物のシアン化合物」であると言える。「疑似シアン」か「本物のシアン」かを判断するには、一般的に用いられている吸光光度法だけでなく、イオンクロマトグラフ法やX線回折法で確認することが必要である。

## 文献

- 1) JIS K 0102、工場排水試験方法、(2013).
- 2) 野々村誠：ぶんせき、1994(11)917.
- 3) 野々村誠：実務表面技術、32,(1)11(1985).
- 4) JIS K 0102、工場排水試験方法、p.108(1981).
- 5) 野々村誠：工業用水、305、26(1984).
- 6) M.Nonomura:Toxicol. & Environ. Chem., 17(1)47(1988).
- 7) M.Nonomura: Metal Fin.,92(6)21(1994).
- 8) H.Tatsumoto and T.Hattori: Environ. Technol. Lett.,9.,1431(1988).
- 9) M.Nonomura, et.al, The 9th Asian Conference on Analytical Science,p.360(2007).
- 10) 野々村誠：未発表.
- 11) B.Sonntag, B.Dingwerth, R.Vogel und B.Scheller:Galvanotechnik,102(9)1948(2011)..
- 12) 野々村誠：分析化学、58(2)57(2009).
- 13) 野々村誠：東京都立産業技術研究センター技術資料、環境中のシアン化合物の分析方法—シアンの誤検出原因と正確な分析のために—、p.1-73,2009年.