

札幌市内の鋳物工場からのシアン化合物 排出について

Examination of an Iron Foundry Waste- water Containing Cyanide in Sapporo

小林 毅 湯浅 正和 鈴木 欣哉
川瀬 洋三 市川 修三 高杉 信男

Takeshi Kobayashi, Masakazu Yuasa,
Kin-ya Suzuki, Youzo Kawase,
Shyuzo Ichikawa and Nobuo Takasugi

シアン化合物の定量下限を下げ、河川水を検査したところ、市内のある河川から微量のシアン化合物が検出された。その発生源は水質汚濁防止法の特定施設を有しない鋳物工場であり、製造工程ではシアン化合物を使用していないにもかかわらず、その排水からは高濃度のシアン化合物が検出された。

1. 緒言

昭和57年12月、市内北東部を流下する河川から公定法の定量下限未満ながら微量のシアン化合物が検出されたとの情報があった。このため、我々は当該河川流域の水質検査を実施して発生源をつきとめるとともに、発生源工場（鋳物工場）におけるシアン化合物発生のメカニズムを解明し、若干の知見を得たので報告する。

2. 方法

2-1 分析方法

河川水の微量のシアン化合物（0.006～0.029mg CN/l）を分析するため、全シアン（pH2以下で発生するシアン化水素）の前処理として、検水350mlを蒸留し、その留出液から25mlを分取した。

なお定量は4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロ
ン吸光光度法で行い、その定量下限を0.006mg
CN/lとした。

2-2 妨害物質

(1) 亜硝酸

シアン化合物の分析では、亜硝酸が存在するとアミン類または分析時に添加するEDTAと反応して正の誤差を与える¹⁾ことが報告されている。そこで亜硝酸についても同時分析したが、公定法で添加するアミド硫酸アンモニウムで消去できる微量しか在存しなかった。

(2) 酸化性物質

公定法では試料をアルカリ性にして保存運搬することとなっているが、この時、酸化性物質が存在するとシアン化合物がシアン酸に変化して検出されなくなったり、ホルムアルデヒド、アンモニウム及び残留塩素が反応してシアン化合物を生成するといった報告²⁾もある。そこで発生源工場の排水等の分析に際しては、検水を中性・アルカリ性の両方で保存運搬し、両検水について分析したが、シアン化合物濃度に大きな差は生じなかった。

3. 結果

3-1 河川水

微量のシアン化合物が検出された河川は、市内北東部を流下する一級河川石狩川水系K川である。このK川には多くの側溝排水等が流入しており、流域には工業団地がある。昭和58年1月、発生源を探るため、K川流域9カ所において調査を実施した(図1)。

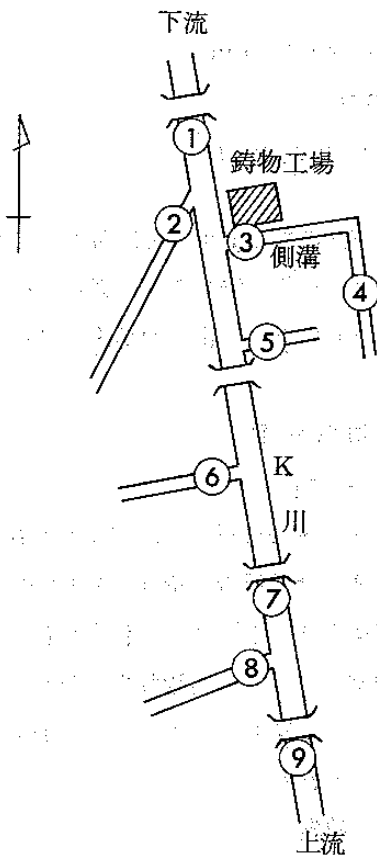


図1 調査地点

流域調査結果は表1のとおりである。シアン化合物が検出された地点は、K川最下流の①地点、これに流入する側溝の③地点だけであった。この側溝上流の④地点、②、⑤、⑥、⑧地点の各側溝、K川の⑦、⑨地点のシアン化合物濃度はいずれも定量下限(0.006mgCN⁻/ℓ)以下であった。

表1 調査地点別シアン化合物濃度 (単位 mg/ℓ)

調査地点番号	シアン化合物濃度
1	0.030
2	< 0.006
3	4.1
4	< 0.006
5	< 0.006
6	< 0.006
7	< 0.006
8	< 0.006
9	< 0.006

3-2 工場排水

3-1の河川水調査結果から図1に示した位置にある鑄物工場が発生源であると判断した。この鑄物工場(資本金3,000万円、年間1,600t生産)は水質汚濁防止法の特定施設を有していない。この工場からの排水は、図2のとおり4系統あるが、シアン化合物排出を確認するため、これらの排水系統別に5カ所について調査を実施した。

その結果は表2のとおりである。

④、⑤の洗面手洗台排水及び電気炉冷却水からシアン化合物は検出されなかった。①の砂冷却装置冷却水及び③の換気用コンプレッサ冷却水からは微量ではあるが、シアン化合物が検出され、さらに②の真空ポンプ補給水出口からは11mg/ℓという高濃度のシアン化合物が検出された。

3-3 シアン化合物の発生メカニズム

この鑄物工場では次の3種類の方法で鑄型を製造している。

- 有機自硬性プロセス：砂に粘結剤としてフェノールウレタン樹脂(以下「P樹脂」という)を加えて固め、鑄型とする。
- V-プロセス：真空ポンプで鑄型砂中の空気を吸引し、大気圧で砂を固めて鑄型を作る。ただし、管など中空製品を作るときは、内側に用い

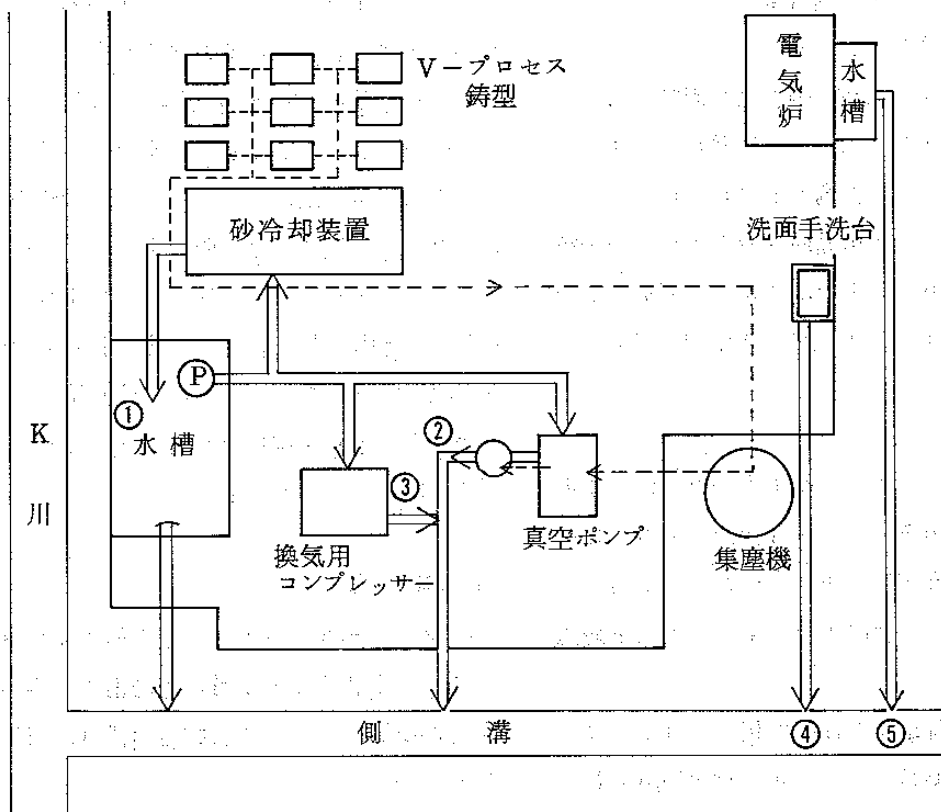


図2 工場（V-プロセス）の調査箇所

(← : 水の流れ, ←--- : ガスの流れ)

表2 排水口別シアン化合物濃度 (単位 mg/l)

調査箇所番	調査箇所	検体の種類	シアン化合物濃度
1	砂冷却装置 (水槽)	冷却水	0.007
2	真空ポンプ	補給水	11
3	換気用コンプレッサー	冷却水	0.012
4	洗面手洗台	排水	<0.006
5	電気炉	冷却水	<0.006

る鋳型（いわゆる中子^{なかご}）には、有機自硬性プロセスで作成した鋳型を用いる。

○生型プロセス：デキストリン、ベントナイトなどの糊で砂を固める。

真空ポンプ補給水出口から高濃度のシアン化合物が検出されたが、この真空ポンプはV-プロセスで使用され、いわゆる湿式タイプである。ポンプ

内部には2個のローターがあり、このローターとポンプ内壁との空隙（0.4mm）をふさぎ、気密を保つために、毎分20ℓ程度の補給水が圧入されている。従って、ポンプから排出される補給水は鋳型から吸引される空気と、ポンプ内部で接触していることになる。

Scottらは鋳型粘結剤のP樹脂が、注湯時（鋳

型に高温の溶解鉄を流し込む時)に熱分解されて、シアン化水素を発生すると報告している³⁾。この鋳物工場のV-プロセスでは中にP樹脂で固めた鋳型を用いているところから、注湯時に発生する熱分解ガスにシアン化水素が含まれている疑いがもたれた。そこで、北川式検知管を用いて注湯時の真空ポンプ排出ガス中のシアン化水素濃度を測定したところ10ppm、工場内でも1ppm検出された。

4. 考 察

3-3の結果からシアン化水素の発生源は鋳型粘結剤として使用されているP樹脂であり、発生したシアン化水素が真空ポンプ捕給水に溶解し、シアン化合物として検出されたものであると結論された。

表2中の砂冷却装置及び換気用コンプレッサーの冷却水からも微量のシアン化合物が検出されているが、これは工場内の空気中にシアン化水素が含まれていたためと推測できる。

Scottらは、一般に広く使用されている12種類の鋳型粘結剤のうち、P樹脂以外にも4種類の粘結剤から、P樹脂と同程度のシアン化水素が発生したと報告している。P樹脂については今回の調査結果からも裏付けられたが、他の4種類の粘結剤(中N₂フラン- TSA, フランホットボックス, フェノリックホットボックス, シェルフェノール)を使用する鋳物工場においてもシアン化水素発生の可能性は大きい。さらに今回の鋳物工場のように熱分解ガスと水が接触する場合には、排水中に高濃度のシアン化合物を含んでいるおそれがある。今回、当該鋳物工場に対しては、真空ポンプ排水を循環使用することで行政指導し、河川への排出を防止したが、公共用水域の保全という観点から、この種の鋳物工場に対する何らかの法的措置が必要と考える。

また、シアン化合物分析の現行公定法についての疑問も提起される。今回も、河川水については

公定法定量下限(0.1mg/l)以下の濃度であった。しかし検水量250mlをそのまま蒸留することにより、定量下限を0.02mg/l程度に下げることが容易に可能である。公定法の、検水50mlを水で250mlに希釈してから蒸留する操作は、分析法上特段の意味もなく、単に定量下限を引き上げる結果となっているにすぎない。現在、シアン化合物の環境基準は「検出されないこと」すなわち公定法の定量下限と同じとなっているが、公共用水域の監視・保全上、定量下限は分析法の能力を生かすよう引き下げるべきと考える。

5. 結 語

(1) フェノールウレタン樹脂を鋳型粘結剤として使用する鋳物工場(水質汚濁防止法非適用工場)から高濃度のシアン化合物含有排水が河川に排出されていた。

(2) 公共用水域の適切な監視及び保全という観点から、シアン化合物分析の公定法の定量下限を、検水量を多くすることなどにより引き下げる必要がある。

なお、本件の調査及び本報告書のとりまとめに関し、公害部水質騒音課水質係各位に多大のご協力を頂いたことを深謝します。

6. 文 献

- (1) 樋口育子, 会田朋子, 森田昌敏, 三村秀一: 東京衛研年報, 25, 417~425 (1974)
- (2) 並木 博ほか: “詳解 工場排水試験方法” p.228~246 (1982) 日本規格協会
- (3) William D.Scott, Charles E. Bates, Ruby James: AFS Casting Congress, Chincinnati, Ohio (1977)