

無機硫黄系重金属固定化剤の硫化水素ガスの発生とORPに関する実験的考察

(正)○湯麗君¹, 渡辺信久¹, 中西幸司²

1 大阪工業大学; 2 株式会社 ツインテック

1 はじめに

水中に溶解した重金属類を沈澱させるために硫化物イオン(S²⁻)を利用することは、安価で確実だが、作業の過程で硫化水素ガス(H₂S)が発生するため、注意が必要である。一方、多硫化物(polysulfide: S_n²⁻)は、徐々にS²⁻を放出するため、H₂Sの発生も非常に少ない¹。この緩慢な多硫化物からのS²⁻の放出は不均化反応:



によるものであり、放出されたS²⁻(もしくはHS⁻)のn-1倍の単体Sが発生するため、「S²⁻発生効率が悪い」ことが予想される。

無機硫黄系薬剤を利用する重金属沈澱技術の利点として、もう一つ重要なことは、ORPによる簡便な観察が可能なことである。すでに、CaSを利用するめっき廃水処理での報告例²もあるが、多硫化物の場合でも同様であると予想される。そこで、今回、試薬であるNa₂S、重金属固定化剤として使用されている「水酸化ソーダ」、ツインテック社製多硫化物の3試料を用いて、H₂S発生実験と、水溶液中のPbを沈澱させる実験を行った。

2 試料

表1に示す3種類の薬剤試料を用意した。

表1 使用した薬剤試料

薬剤試料名	調製・出所等	S分濃度*
0.5 M Na ₂ S水溶液	Na ₂ S・9H ₂ OをNaOH-Na ₂ CO ₃ でpH13-14の水溶液としたもの	15.8 gS L ⁻¹
水酸化ソーダ水溶液	自治体での焼却飛灰重金属固定化に使用されているもの	100.7 ± 4.1 gS L ⁻¹
多硫化物	ツインテック社製(主成分: 多硫化カルシウム)	58.3 ± 4.6 gS L ⁻¹

※ 測定値は、回収率で補正した後の値である。

3 硫黄分の測定

ボートにのせたる紙の小片に薬剤試料をしみ込ませ、素早く石英燃焼管に挿入し、空気を通じて最高温度 900 °Cで燃焼させた。ガスを過酸化水素水で捕集し、これを、イオンクロマトグラフに注入して、SO₄²⁻濃度を測定した。Na₂Sを用いた計測で回収率を求め、水酸化ソーダと多硫化物中のS分濃度を求めた(表1)。回収率は、約80%であった。

4 硫化水素の発生

pH 4, pH 7 および pH 9 の pH 標準液 10 mL をバブラーにとり、適量(5 ~ 10 μL)の試料を添加し、50 mL min⁻¹のヘリウムガスを通じ、バブラー出口に検知管(ガステック 4H もしくは 4LT)を接続した。検知管は100 mLを吸引した際のH₂S濃度値(ppmV)の目盛りがつけられている。目盛り値(ppmV)からH₂S通過量(μgS)を求める際の換算式は、次の通りである(室温を25 °Cとした)。

$$H_2S \text{ 通過量 } (\mu \text{ gS}) = \text{目盛り値} (\text{ppmV}) \times 0.128 \quad (2)$$

H₂S放出率(薬剤試料中に存在するS量に対するH₂Sとして放出された割合)を求め、得られた結果を図1に示す。pH 4 および pH 7 の場合の結果はほぼ同等で、Na₂Sと水酸化ソーダに含まれるS分の全量が、H₂Sとして気相に移行した。一方、多硫化物の放出率は、pH 4 および pH 7 の場合で、13.2 および 11.9%であった。pH 9 の場合、Na₂Sと水酸化ソーダについては、1.6%および 4.2%であるのに対して、多硫化物では 0.09%であった。すなわち、多硫化物水溶液から放出されるH₂SはpH7ではNa₂Sや水酸化ソーダの1/10、pH9では1/40 ~ 1/20である。

【連絡先】〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1 大阪工業大学 環境工学科 渡辺信久

Tel : 06-6954-4407 FAX : 06-6954-4051 e-mail : watanabe@env.oit.ac.jp

【キーワード】多硫化物、キレート、硫化水素、飛灰、ORP

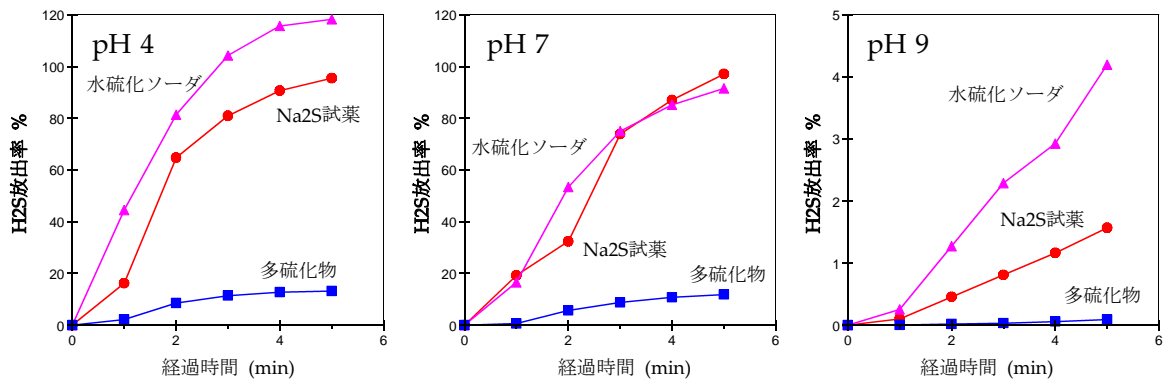


図1 薬剤試料からのH₂S放出率

他報³において、Na₂S、水酸化ソーダおよび多硫化物の ORP を比較している。同じ S 濃度で比較すると、多硫化物の ORP は、他の 2 種類に比べて、50 ~ 60 mV ほど高い。S⁻の還元反応が、 $1/2S + e^- = 1/2S^-$ であるとすれば、 $2.3RT/2F = 29 \text{ mV}$ の差が、10 倍の濃度の違いを表しているわけであるから、多硫化物中の S⁻の濃度は、他の 2 種類の 100 分の 1 程度であることになる。すなわち、ORP が低い(還元力が強い)ほうが H₂S 放出率が高いことが確認された。

5 Pb標準水溶液の沈澱生成とORP

原子吸光用 Pb 標準液と、NaOH と Na₂CO₃ を用いて、pH 12.9 の 50 mg L⁻¹ の Pb 原液を作成した。この Pb 原液 10 mL を 50 mL 遠沈管にとり、薬剤試料(Na₂S、水酸化ソーダおよび多硫化物)を段階的に添加した。pH と ORP を測定し、遠心分離後に 0.20 μm フィルターを用いてろ過を行い、5 倍に希釈して硝酸を加えて安定化させてからろ液中の Pb の濃度を原子吸光光度法で測定した。

結果を図 2 に示す。薬剤試料の添加量の増加と共に、ORP と Pb 濃度が低下した。Na₂S と水酸化ソーダについては、100 μg の Pb を初期濃度(50mg L⁻¹)の 10 分の 1 にするまでの必要 S 量は約 300 μg であったが、多硫化物については 1000 μg であった。そのときの ORP は、Na₂S と水酸化ソーダについては-450 ~ -500 mV、多硫化物については-350 ~ -400 mV であった。

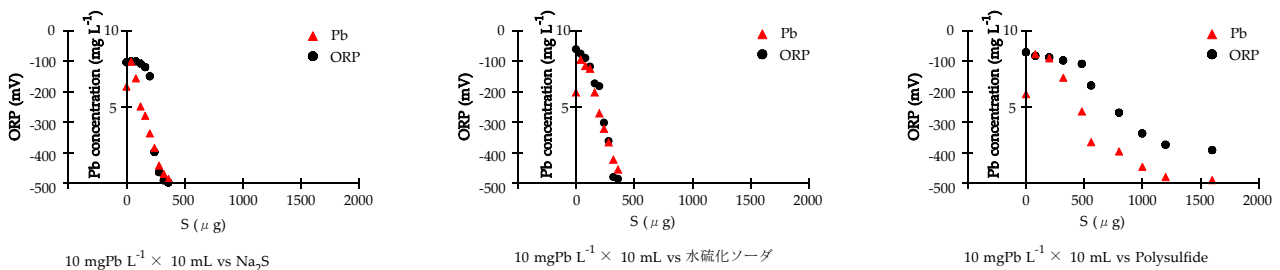


図2 Pb標準水溶液の沈澱生成とORP

仮に、 $Pb(OH)_3^- + HS^- = PbS + 2 OH^- + H_2O$ が定量的に反応すれば、500 μg の Pb を完全に沈澱させるのに要する S 量は 70 μg であるが、実際にはその 4 倍以上の S⁻を要している。mg L⁻¹ レベルの希薄域での反応であることや、コロイドがろ紙を通過する可能性などが、過剰の S⁻を必要としている理由であろう。

多硫化物の必要 S⁻量が 1000 μg と、他の 2 種類の薬剤の 3 倍であったことから、多硫化物の S の重合を表す n の値は 4 付近であると考えられる。すなわち、(1)式の主たる反応は、 $S_4^{2-} \rightarrow 3S + S^{2-}$ であり、S の沈澱を同時に発生する。S の沈澱は、粒子を成長させたり、表面を覆う効果が期待される。

また、S のみならず、多硫化物についても、重金属類の沈澱を生成させる際に ORP をモニターしながら添加することが有効であり、「仮に ORP が上昇した際には、再度、多硫化物を追加して ORP を低く保つ」ことで重金属類の溶出抑制の持続が可能であると考えられる。

*1 渡辺信久・孫軼斐・石川宗孝: 多硫化物薬剤の焼却灰重金属固定化剤としての応用, 第 19 回廃棄物学会研究発表会 (2008 Nov19-Nov 21, 京都) 講演論文集 615-617

*2 征矢勝秀・松田仁樹・福田正: めっき廃液中の銅、亜鉛、ニッケルの硫化カルシウムによる硫化反応特性. 硫酸と工業 平成 20 年 10 月 1-6 (2008)

*3 湯麗君・渡辺信久・中西幸司: 無機硫黄系重金属固定化剤の反応メカニズムに関する理論的考察, 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会