

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

(正)○渡辺信久¹ 湯麗君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

前報¹では、ツインテック社製の多硫化物水溶液と、自治体で実際に飛灰重金属固定化剤として使用されている水酸化ソーダ水溶液との比較を行い、多硫化物イオン(S_n⁻, n= 2 - 5)は、水中に溶出する重金属の固定化剤として有望であり、一方で硫化水素の生成が僅少であることを報告した。その後、試薬として購入した Na₂S をアルカリ性の水に溶解して調製した硫化物イオン水溶液との比較を含め、実験的・理論的検討を行っている。ここでは、その理論的背景を考察する。

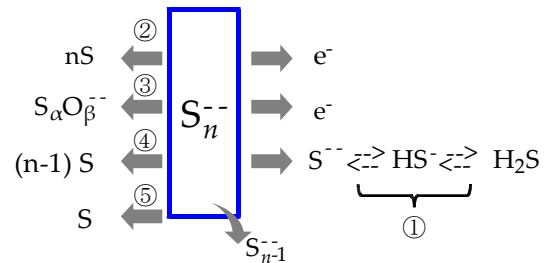


図1 多硫化物イオンの反応様式

S_n⁻の反応様式は、図 1 に示すとおり、① H₂S - HS⁻ - S⁻のイオン平衡、②自らが元素状 S に変化する還元反応、③ S_n⁻が SO₄⁻などに变化する還元反応、④元素状 S と HS⁻に変化する不均化反応、および⑤元素状 S と S_{n-1}⁻に変化する不均化反応である。

2 計算

2.1 H₂S-HS⁻-S⁻のイオン平衡(①)

H₂S(aq), HS⁻, S⁻のイオン平衡を調べた(図 2)。計算では、データベース²に記載されている log K_p を、直接、化学平衡式に適用した。硫化物は、弱酸であり、水中での解離は、pH 7 および pH 13 を境界として、H₂S(aq), HS⁻, S⁻ が主要化学種となる。

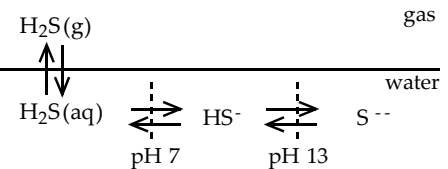


図2 H₂S - HS⁻ - S⁻ のイオン平衡

2.2 S_n⁻ → S の還元反応(②)

S_n⁻が単体 S を生成しながら、電子を放出する(他を還元する)反応の標準電極電位(E₀ vs 標準水素電極 SHE)を計算した。1/2 S + e⁻ = 1/2 S⁻の場合の化学ポテンシャル釣り合いの式と E₀ の式は次の通りとなる。

$$\frac{1}{2}(G_S + 2.3RT \log[S]) + (G_{e^-} - EF) = \frac{1}{2}(G_{S^{2-}} + 2.3RT \log[S^{2-}]) \quad (1)$$

$$E_0 = -\{ \frac{1}{2}G_{S^{2-}} - (\frac{1}{2}G_S + G_{e^-}) \} / F \quad (2)$$

使用した標準化学ポテンシャル G の値²は、本報末に示したとおりである。S⁻ → S の E₀ は -0.445 V であった。同様に、S₂⁻ → S で -0.301 V; S₃⁻ → S で -0.350 V; S₄⁻ → S で -0.400 V; S₅⁻ → S で -0.449 V であった。

2.3 S⁻ → SO₄⁻の還元反応(③)

ここでは、代表的な例として、S⁻から SO₄⁻を生成する反応について計算した。S⁻は、pH7-13 の区間では HS⁻が支配的であるから、HS⁻と SO₄⁻の式とした。E₀ は 0.250 V となり、征矢ら³に一致した。

$$\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+ + e^- = \frac{1}{8} HS^- + \frac{1}{2} H_2O \quad E = 0.250 + \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[SO_4^{2-}]^{1/8} [H^+]^{9/8}}{[HS^-]^{1/8}} \quad (3)$$

2.4 S_n⁻の不均化反応(④)

S_n⁻から、HS⁻と単体 S を生成する不均化反応の境界 pH を計算した。n の値によって異なるが、境界 pH は 9-12 の範囲に存在する。すなわち、pH が中性域であれば、不均化反応は自発的に進行し、pH が 12 以上であれば、S_n⁻は安定である。なお、⑤の反応については、今回、検討してない。

【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

3 ORPによる観察

酸化還元反応の様子を調べる方法として、酸化還元電位 (ORP: oxidation-reduction potential) を観察する方法がある。KCl 溶液を塩橋とした Ag/AgCl 電極と、試料水溶液に接触した Pt 電極の間の起電力を測定するものであり、Horiba D-53 - #9300-10D を用いた。ORP、E (vs Ag/AgCl) および、E (vs SHE) は以下の関係がある。

$$\text{ORP} = E (\text{vs Ag/AgCl}) = E (\text{vs SHE}) - 0.206 \quad (4)$$

他報⁴ で報告した Na₂S 水溶液、水酸化ソーダ、および多硫化物水溶液の濃度を変化させて、ORP を測定した (図 3)。S や SO₄²⁻ を生成する還元反応での E の理論値もあわせて示した。Na₂S 水溶液の場合は、S²⁻ が存在するのみであり、S²⁻ → S の還元反応が起こっていれば、E (vs Ag/AgCl) は、-500 ~ -600 mV のはずであるが、実測の結果は、-300 ~ -400 mV であった。すなわち、ORP と E (vs Ag/AgCl) は一致していない。しかし、濃度の対数値と ORP 変化は比例しているため、Pt 電極の表面の汚れなどの影響で、200 mV 程度のシフトが起こっているものと考えている。

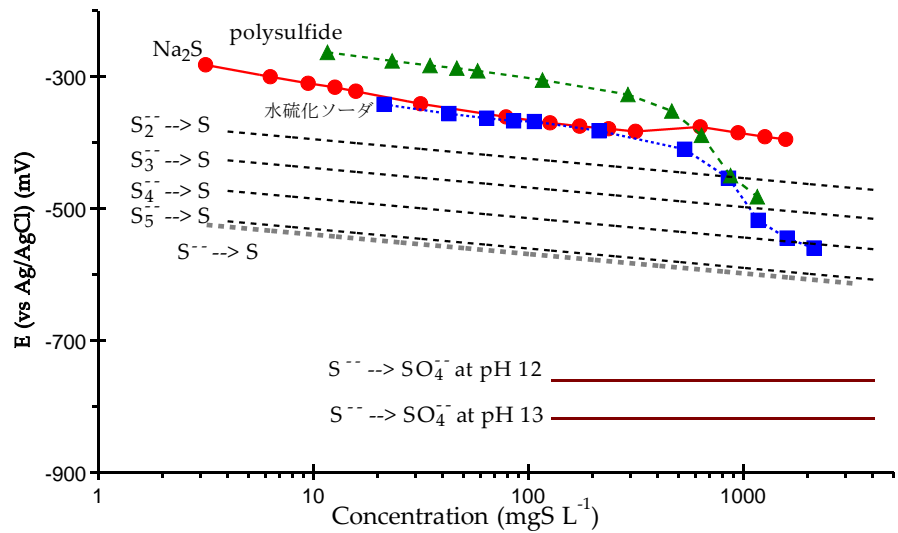


図3 Na₂S、水酸化ソーダおよび多硫化物水溶液のORP (pH 13)

水酸化ソーダと多硫化物については、薬剤の濃度を上昇させると、ORP が急激に低下した。このことは、反応のメカニズムが変化したことをうかがわせるものである。すなわち、濃度が低い間は、S²⁻ → S の還元反応が支配的であり、濃度上昇に伴い、S²⁻ → SO₄²⁻ (もしくは他の S-O イオン) の寄与が増大すると思われる。

一方、多硫化物については、濃度が低いときの ORP が、他の 2 つに比べて高かった。これは、低濃度域での多硫化物の還元力が、他の 2 つを下回っていることを示しており、他報で述べる「多硫化物は H₂S ガスの発生量が非常に少ない」ことの電気化学的な傍証となる。

(データベース²より抽出して使用した熱力学データ)

	H+	OH-	H ₂ O	e-	Ag(s)	AgCl(s)	Cl-
H [kJ mol ⁻¹]	0	-230.9	-286.9		0	-127.6	-167.7
S [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	0	-10.8	70.1		42.7	96.6	57.0
G = H-TS [kJ mol⁻¹]		-227.7	-307.8	-19.5*	-12.7	-156.4	-184.7

e-のG=-19.5 [kJ mol⁻¹]は、標準水素電極の電位を0 Vとするために、便宜的に決められた値である。

	S	S ²⁻	HS-	H ₂ S(aq)	H ₂ S(gas)	S ₂ ²⁻	S ₃ ²⁻	S ₄ ²⁻	S ₅ ²⁻	SO ₄ ²⁻
H [kJ mol ⁻¹]	0	32.9	-16.2	-37.8	-20.7	30.2	26.0	23.1	21.4	-913.1
S [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	32.1	-14.6	68.5	126.0	206.6	28.6	66.4	103.7	141.1	18.9
G = H-TS [kJ mol⁻¹]	-9.6	37.3	-36.6	-75.4	-82.3	21.7	6.3	-7.8	-20.7	-919

出典: Geochemist's workbench thermo.v8.r6+.full および FactSage ver 5.3

*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 RockWare 社 Geochemist's Workbench に格納されているデータベース Thermo.v8.r6+.full を参照した
 *3 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)
 *4 湯麗君・渡辺信久・中西幸司: 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, 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会