

# 多硫化物薬剤を利用した都市ごみ焼却灰の安定化について

○湯麗君<sup>1</sup>、渡辺信久<sup>1</sup>、中西幸司<sup>2</sup>

1 大阪工業大学、2 株式会社ツインテック

キーワード：多硫化物、飛灰、重金属、キレート、ORP

## 1. はじめに

都市ごみ焼却灰中の重金属を無害化処理させるため、薬剤処理法の一つであるキレート系薬剤が広く使われている。しかし、時間とともに、キレート系薬剤の構造が分解し、重金属が再溶出してしまうことが知られておる。

薬剤処理法中のもう一つである無機硫黄系薬剤は、安価で有効であることが知られているが、作業の過程で有毒な硫化水素ガスが発生するため、注意が必要である。一方、多硫化物 (polysulfide:  $\text{Sn}^{2-}$ ) は、徐々に  $\text{S}^{2-}$  を放出するため、硫化水素ガスの発生も非常に少ない<sup>1)</sup>。この緩慢な多硫化物からの  $\text{S}^{2-}$  の放出は不均化反応： $\text{Sn}^{2-} \rightarrow (n-1) \text{S} + \text{S}^{2-}$  (1) によるものであり、放出された  $\text{S}^{2-}$  (もしくは  $\text{HS}^-$ ) の  $n^{-1}$  倍の単体  $\text{S}$  が発生するため、「 $\text{S}^{2-}$  発生の効率が悪い」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と考えられる。

さらに、環告 13 号および環告 46 号実験方法において、ろ過材質により、重金属の回収率ずいぶん違うことがあった。これは、ろ紙への吸着による損失が疑われた。ろ紙の特性を調べるため、予備実験を行った。

以上さまざまな予想によって、今回、キレート系試薬である「Sodium N, N-Diethyldithio carbamate Trihydrate」(以下カルバと略記)、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、主に硫化水素ガスの発生実験・飛灰中の重金属を沈澱させるおよびORPの関係実験を行った。

## 2. 試料

### 2.1 都市ごみ焼却飛灰

表1に示す全連続ストーカ式都市ごみ焼却炉および流動床式都市ごみ焼却炉のバグフィルタで捕集した二種類の飛灰：Fly ash-A および Fly ash-B を用いた。

表1 使用した都市ごみ焼却飛灰

飛灰種類	Fly ash-A	Fly ash-B
重金属主成分	含有量 mg/kg	
Pb	2691±201	1513±91
Zn	11411±760	5350±393
Cu	884±60	2913±83
Fe	11547±629	15954±1368
Cd	168±56	13±1

(重金属の含有量は王水抽出・ICP 発光分光分析法による。)

### 2.2 薬剤試料

表2に示す3種類の薬剤試料を用意した。

表2 使用した薬剤試料

薬剤試料名	調製・出所等	硫黄分濃度 gS/L
Sodium N, N-Diethyldithio carbamate Trihydrate	5.63g を 50mL 精製水で溶解したもの	32
水酸化ソーダ	自治体での焼却灰重金属固定化に使用されているもの	100.7±4.1
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

(測定値は、回収率で補正した後の値である<sup>2)</sup>。)

## 3. 実験方法

### 3.1 硫化水素ガスの発生ポテンシャル

pH4、pH7 および pH9 の pH 標準液 10mL をバブラーにとり、適量 (5~10 μL) の無機硫黄系薬剤試料 (水酸化ソーダおよび多硫化物) を添加し、50 mL/min 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 100mL を吸引した際の硫化水素濃度値 (ppmV) の目盛りがつけられている。

### 3.2 焼却飛灰から溶出する重金属の沈殿およびORP

#### (1) 固液分離のためのろ紙の選択 (予備実験)

表3に示す3種類のシリンジフィルターを用い、ろ過前後の重金属濃度を調べ、ろ過に使うシリンジフィルターを選ぶ。

分析用鉛標準液と、NaOH と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて、pH13 の 10mg/L 鉛原液 100mL を作成した。15本 15mL 遠沈管を用意し、鉛原液を上記三つシリンジフィルターがついている 25mL 注射筒にこれ、一つシリンジフィルターによる、5mL ずつ5回ろ過し、ろ過した溶液の鉛濃度を原子吸光光度法で測定した。

表3 ろ紙による重金属の回収率の変化

フィルター孔径		0.22	0.45	1.00
ろ紙材質		再生セルロース		ガラス繊維 (GF/B)
ろ液量 mL		鉛濃度 mg/L		
ろ過前	画分	10.00	10.00	10.00
ろ過後	0~5 mL	2.14	3.51	9.29
	5~10 mL	5.30	6.13	9.64
	10~15 mL	6.31	6.49	9.58
	15~20 mL	7.86	7.44	9.46
	20~25 mL	7.86	7.98	9.70

#### (2) 重金属の沈殿生成およびORP

表2に示す三つ薬剤試料を使用し、硫黄分濃度すべて 32 g/L

に希釈して置く。

50mL 容の PP 製ふた付き遠沈管に、飛灰 3g、精製水 30mL および薬剤試料を添加し、6 時間ほど振とう機で振り混ぜ、遠心分離し、孔径 1.00 μm の GF/B シリンジフィルターでろ過して、溶液の ORP を測定した。その後、この溶液を濃縮して、5mL の溶液を作成した。ICP 発光分析装置で、溶液中重金属の濃度を測定した。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 硫化水素ガスの発生ポテンシャル

硫化水素の通過量は以下換算式により、求める。

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

これより、硫化水素の放出率（薬剤試料中に存在する S 量に対する H<sub>2</sub>S として放出された割合）を求め、得られた結果を表 4 に示す。

表 4 無機系硫化物による硫化水素ガスの放出率 (25°C)

経過時間 min			1	2	3	4	5
pH	薬剤	添加量 μg-S	放出率 %				
pH4	NaHS	100.71	44	81	104	116	118
	poly-S	583	2.2	7.9	10.8	11.9	12.7
pH7	NaHS	100.71	17	53	75	85	92
	poly-S	1049.4	2.0	5.0	8.6	10.1	11.9
pH9	NaHS	1007.1	0.3	1.3	2.3	2.9	4.2
	poly-S	3498	0.00	0.01	0.02	0.04	0.05

pH4 および pH7 の場合で、水酸化ソーダに含まれる S 分の全量が H<sub>2</sub>S として放出された。一方、多硫化物について、pH4 および pH7 の場合で、放出率は 13% および 12% であった。pH9 の場合には、水酸化ソーダについては、4.2% であるのに対して、多硫化物では 0.05% であった。すなわち、水酸化ソーダよりも、多硫化物のほうが、H<sub>2</sub>S 放出率が非常に低いことが分かった。とりわけ、pH9 の場合、多硫化物溶液から放出された H<sub>2</sub>S は水酸化ソーダのおよそ 100 分の 1 である。

##### 4.2 重金属の沈殿生成および ORP

ここで、fly ash-B を例として説明する。鉛および亜鉛の実験結果を図 2、図 3 に示す。

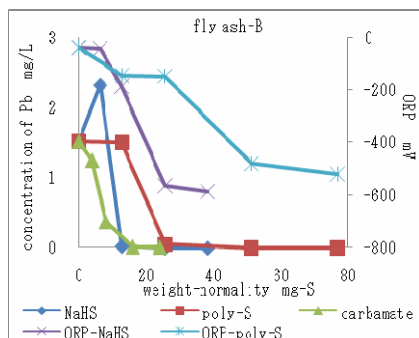


図 3 薬剤添加量と鉛溶出濃度・ORP の関係 (fly ash-B)

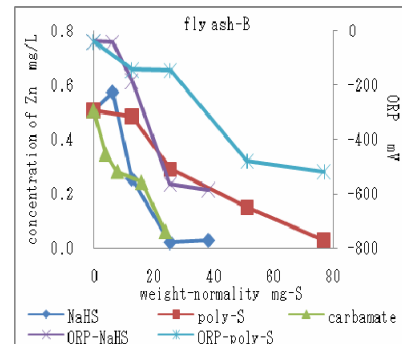


表 2 薬剤添加量と亜鉛溶出濃度・ORP の関係 (fly ash-B)

薬剤試料の添加量の増加と共に、鉛、亜鉛濃度と ORP が下降した。

鉛の初期濃度 (1.5mgPb/L) の 150 分の 1 (0.01mgPb/L) 以下にするまでの必要 S 量は、カルバ: 約 24mg S、水酸化ソーダ: 約 26mg S、多硫化物: 約 51mg S であった。そのときの ORP は、水酸化ソーダ: およそ -560mV (pH12.8)、多硫化物: およそ -480mV (pH12.8) であった。

亜鉛の初期濃度 (0.5mgZn/L) の 8 分の 1 (0.06mgZn/L) 以下にするまでの必要 S 量は、カルバ: 約 24mg S、水酸化ソーダ: 約 26mg S、多硫化物: 約 77mg S であった。そのときの ORP は、水酸化ソーダ: およそ -560mV (pH12.8)、多硫化物: およそ -520mV (pH12.8) であった。

仮に、鉛、亜鉛と HS<sup>-</sup> イオン定量的に反応すれば、溶出している鉛、亜鉛が完全に沈殿するまでに、必要な S<sup>2-</sup> 量は、0.012mg であるが、実験結果から見ると、実際にはその 2000 倍以上の S を要している。これは、焼却飛灰の成分が複雑で、飛灰に含まれている鉛、亜鉛以外の物質と反応して消費されたためと考えられる。

二つ種類無機系薬剤を比較すると、多硫化物の必要 S 量が水酸化ソーダの 2~3 倍であったことから、多硫化物の S の重合度を表す n 値は 2~3 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<sub>2</sub><sup>2-</sup> → S + S<sup>2-</sup> もしくは S<sub>3</sub><sup>2-</sup> → 2S + S<sup>2-</sup> であり、S の沈殿を同時に発生する。S の沈殿は、粒子を成長させたり、表面を覆う効果が期待される。

また、水酸化ソーダのみならず、多硫化物についても、重金属類の沈殿を生成させる際に ORP をモニターしながら添加することが有効であり、「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-Nov21、京都) 講演論文集 615-617
- 2) 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 に関する実験の考察 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会