硫化鉄粉末によるカドミウム廃水処理時の硫化カドミウム 沈殿生成速度への硫酸イオンの影響

田口 洋治, 加藤 皓一, 山口 東吾, 山岸 賢治, 大泉 学
新潟大学工学部化学システム工学科
(〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050番地)

[平成7年3月20日受理]

Influence of Sulfate Ions on the Rate of Cadmium Sulfide Precipitation during the Treatment of Cadmium-containing Wastewater with Pulverized Iron Sulfide

Yoji TAGUCHI, Koichi KATOH, Togo YAMAGUCHI, Kenji YAMAGISHI
and Manabu OHIZUMI
Department of Chemical and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Niigata University
(8050 Ikarashi 2-no-cho, Niigata 950-21)

[Received March 20, 1995]

Summary

The treatment of wastewater containing heavy metals at a nearly neutral pH with pulverized iron sulfide was investigated. Cadmium-containing wastewater was treated to produce sulfide precipitates. In general, the solubilities of sulfides are lower than those of other salts, so it is preferable to remove heavy metals from the wastewater with sulfide ions and to fix the metals as sulfides. The overall reaction rate for the formation of cadmium sulfide was examined by the change in cadmium concentration observed during the formation process of cadmium sulfide. In particular, attention was paid to the coexisting sulfate ions which may influence the reaction rate.

As a result, it was found that the dissolved sulfate ions came from the pulverized iron sulfide at a nearly neutral pH. Thus, the sulfate ions interfered with the formation of cadmium sulfide precipitates. It was also found that the overall reaction rate in this system was controlled by the rate of dissolution of cadmium sulfate rather than being due to the formation of cadmium sulfide.

Key words: cadmium, iron sulfide, cadmium sulfide, sulfate ions, reaction rate, wastewater treatment

1. はじめに

重金属含有廃水の処理には各種方法がある。例えば電気化学的方法もその一つで、メッキ廃液などからのカドミウム、ニッケル、シアン混合廃液を処理できると報告¹⁾されている。その方法は装置及び操作法が複雑でコ

スト高である。一方処理費が安く、より一般的な方法として廃水中の重金属イオンを水酸化物として沈殿除去する中和凝集沈殿法がある。イオンによってはその水酸化物の溶解度の大きい重金属もあり十分とは言えない。それに対して、硫化物として沈殿除去する方法では、硫化物は水酸化物に比べてはるかに難溶性で、基本的に再溶

解し難い特色をもっている²⁾。実際に、中性付近の処理でも水銀、ヒ素などの濃度を環境基準近くまで処理でき、また硫化物を生成しない金属に対しては、硫化鉄(Ⅱ)の加水分解により水酸化物として処理可能で、六価クロムに対しては還元作用により三価まで容易に還元し、水酸化クロム(Ⅲ)として沈殿除去も可能である³⁾。また、フェライト化法だけでは処理困難な金属、たとえばテトラアンミン銅錯体、アンチモン(Ⅲ)、タリウム(Ⅰ)などの含有廃水も硫化鉄粉末法を前処理として用いることにより処理することが可能である⁴⁾。

硫化物イオンの供給源として硫化ソーダ、多硫化カルシウムなどがあるが⁵⁾、著者らはこれまで中性付近の処理操作で有毒な硫化水素を発生することなく、取り扱いが容易で安価な市販の硫化鉄(硫化水素発生用)⁶⁾を粉末状にし、直接廃水に添加する方法について検討してきた。しかし、カドミウム廃水を処理する際、ヒ素や水銀などを処理した場合と比較して処理速度が遅い。その原因を硫化鉄が溶解する段階で溶出してくる硫酸イオンが阻害していると考え、その処理速度への影響と系全体の反応速度について検討した。

2. 実験装置及び方法

実験はすべて回分式で行なった。硫化鉄によるカドミウム廃水の処理及び硫化鉄の溶解実験にはFig. 1に示した実験装置により実施した。反応槽として容積1.1ℓのガラス製容器を用いた。反応槽内の温度を一定に保つため、槽にジャケットを付設し一定温度の水を循環させた。槽内の硫化鉄粉末がカドミウム模擬廃水またはイオン交換水と十分接触するよう攪拌機の回転数を500rpmとして攪拌した。液の一部を槽外に導いて、pH、温度をモニタリングした。また、槽底より予めピロガロール溶液中を通した窒素ガスを吹き込み、極力硫化鉄の酸化を抑制した。一定時間ごとに槽外のサンプリングバルブより液の一部をサンプリングし、サンプル中の鉄、カドミウム及び硫黄の濃度を原子吸光度法またはICP法により測定した。

これとは別に、カドミウムイオンと硫化物イオンの二成分系およびカドミウムイオン、硫化物イオン、硫酸イオンの三成分系による硫化カドミウム生成実験においては、適宜イオン濃度を調整した各溶液をビーカーに入れ攪拌し、一定時間ごとにサンプリングし、硫化物イオン、硫酸イオン濃度を吸光光度法⁷⁾に従って測定した。また、必要に応じて陰イオンをイオンクロマトグラフィー法で測定した。

カドミウムイオン、硫化物イオン及び硫酸イオン溶液はカドミウム粉末、硫化ナトリウム、硫酸カリウムのそれぞれ純正化学社製の特級試薬を用いて調製した⁷⁾。

3. 実験結果及び考察

3. 1 硫化鉄粉末によるカドミウム廃水の処理

カドミウム模擬廃水に平均径0.250mmの硫化鉄粉末20.0gを添加した時の鉄、カドミウム及び硫黄の濃度変化をFig. 2に示した。鉄の濃度は50分位までに急に高

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Change of concentration of iron, cadmium and sulfur
($d_p = 0.250\text{mm}$, $w_0 = 20.0\text{g}$, and $\text{PH} = 6$, 20°C , 500rpm)

くなり、後に一定値を示す傾向にあった。硫黄濃度の変化も同様であった。カドミウムは、初濃度 $4.0\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ から徐々に減少し240分後には $2\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ まで減少した。もし硫化物イオンが硫化鉄の溶解量に比例して供給され、カドミウムが瞬時に硫化物イオンと反応するとすれば、硫化カドミウムの溶解度積が小さいので、カドミウムの沈殿速度は硫化鉄の溶解速度に支配される。しかし、Fig. 2ではカドミウム濃度はゆるやかに減少し、硫化鉄の溶解速度に従っていない。また、硫黄は鉄と同様に50分位までの間に増加し、後に一定値を示している。これより、硫化鉄粉末によるカドミウム廃水の処理過程では、硫化物イオン以外の形で硫黄が存在し、硫化鉄から溶出してくると思われる。それが硫化カドミウムの生成を妨害していると考えられる。

3. 2 カドミウムイオンと硫化物イオンの反応

硫化カドミウムの生成反応は瞬時反応と予想されたので、カドミウムイオンと硫化物イオンのみによる硫化カドミウムの生成実験を行い、硫化鉄によるカドミウム沈殿生成反応への寄与を検討した。すなわち、2ℓのビーカーにpH 6のカドミウムイオン溶液を500ml入れ、攪拌し、pH 6の硫化ナトリウムから調製した硫化物イオン溶液を500ml加えて反応を開始した。一定時間ごとにサンプリングし、カドミウム濃度の経時変化を調べた。その結果をFig. 3に示した。加えた硫化物イオン濃度を0.94, 1.60, $3.17\text{mg}\cdot\ell^{-1}$ と変化させた場合の結果である。硫化物イオンの添加と同時に1～2分の間でカドミウム濃度は急激に減少し、4～5分後には一定値を示している。

以上の結果から、カドミウムイオンと硫化物イオンの反応は、瞬時に進行する反応であることが確認された。

Fig. 3 Reaction of cadmium ions with sulfide ions

3. 3 硫化鉄の溶解実験

次に溶液中での硫化鉄の溶解速度を調べるために、水への硫化鉄の溶解実験を行なった。実験はpH、温度、攪拌速度を一定に保ち、硫化鉄粉末の添加量(w_0)を変えて行なった。その結果の一例をFig. 4に示した。硫化鉄粉末は篩分けして粒子径のほぼ揃ったもの(平均粒子径 $d_p=0.250\text{mm}$)を使用した。当然のことながら、硫化鉄の添加量が多い程硫化鉄からの鉄の溶解量が多いことが分かる。硫化物イオンの濃度変化は測定していないが、鉄の濃度変化と同様な変化を示すと考えられる。

3. 4 硫化鉄の組成

次に硫化鉄の組成を調べた結果をTable 1に示した。少量の硫化鉄粉末(0.10075g)を1.5N塩酸溶液(250ml)に溶かし、それをICPで分析した結果、極めてわずかにマンガンなどの金属の存在が認められたが、ほぼ鉄と硫黄で占められていた。100%になっていないのは塩酸添加で硫化水素ガスが発生し、硫黄の一部は散逸したこと

Fig. 4 Dissolution of iron sulfide
($d_p=0.250\text{mm}$, and $\text{PH}=6$, 20°C , 500rpm)

Table 1 Composition of iron sulfide
($0.10075\text{g}/250\text{ml}$)

Element	wt %	Element	wt %
Fe	52.5	Al	trace
S	12.5	Cr	trace
Ca	trace	Ni	trace
Mn	trace	As	trace
Cu	trace		

Table 2 Concentrations of sulfate and sulfate ions in the solution of dissolved iron sulfide particles, analyzed by IC

Sample No.	$\text{SO}_3^{2-} [\text{mg} \cdot \ell^{-1}]$	$\text{SO}_4^{2-} [\text{mg} \cdot \ell^{-1}]$
1	0	77.50
2	0	17.13
3	21.16	15.31

1 : Neutralized hydrogen chloride solution with sodium hydroxide, after dissolving the particles with the hydrogen chloride

2 : Deionized water

3 : Dilute sodium hydroxide solution

による。

Table 1 では残留硫黄の存在が認められたが、この硫黄がどのような形で存在しているかをイオンクロマトグラフで検討した。あらためて少量の硫化鉄粉末を異なる pH の溶液で溶解し、その溶解液をイオンクロマトグラフで測定し、その結果を Table 2 に示した。サンプル No.1 は 1.5N 塩酸溶液に溶解したのち水酸化ナトリウムで中性にしたもの、No.2 はイオン交換水に溶解したものである。No.1、No.2 では、硫酸イオンの存在が認められ、No.3 では、亜硫酸イオンと硫酸イオンの存在が認められた。中性溶液中では硫酸イオンが存在していると考えられる。

硫酸イオンの存在の推定にもとづき、硫化鉄の溶解実験における鉄と硫酸イオンの濃度変化を調べた結果を Fig. 5 に示した。この図から鉄濃度の増加と同様、多量の硫酸イオンも時間とともに増加していくことが判明した。なお、鉄濃度の 10 分以降の減少については、溶液中の鉄 (II) イオンが一部酸化されて、鉄 (III) イオンとなり水酸化鉄 (III) 沈殿を生じるため鉄濃度が減少すると考えられる。

3. 5 硫酸イオンによる影響

3. 2 で述べた硫化カドミウムの生成実験と同様に、カドミウムイオンと硫化物イオンの他に硫酸イオンを加えて三成分系で硫化カドミウムの生成実験を行なった。その結果を Fig. 6 に示した。カドミウムイオン、硫化物イオンの初濃度をそれぞれ $5, 10 \text{mg} \cdot \ell^{-1}$ と一定にし、硫酸イオンの量を変えて生成実験を繰り返した。この図から Fig. 3 のカドミウムイオンと硫化物イオンの二成分系による反応に比べて、硫酸イオンを加えると明かに反応は遅くなることが分かる。また加える硫酸イオンの量が多いほど、遅くなることも分かる。

Fig. 5 Change of concentrations of iron and sulfate ions at the dissolution of iron sulfide ($w_0 = 40.0 \text{g}$, $d_p = 0.250 \text{mm}$, and 20°C , 500rpm)

Fig. 7 には、Fig. 6 のカドミウムと硫化物イオンの初濃度がともに $5 \text{mg} \cdot \ell^{-1}$ の場合について、カドミウム、硫化物イオン、硫酸イオンの三成分の濃度変化を調べた結果を示した。カドミウム及び硫化物イオンは徐々に減少し、後に硫化物イオンは一定値を示し、カドミウムは 120 分で検出限界以下となった。また、硫酸イオンは反応初期の段階で減少し、最小値を示してから徐々に増加し、最終的には初濃度と同じ値に接近した。

3. 6 反応式及び速度式の検討

硫酸イオンが反応にどのように関与しているか検討するために下記に示す式を仮定し、各物質の物質収支から

Fig. 6 Effect of sulfate ions on the reaction of cadmium with sulfide ions

Fig. 7 Change of concentrations of cadmium, sulfide and sulfate ions

濃度変化を数値計算により求めた⁸⁾。

ここで、 k_1 , k_{-1} , k_2 は反応速度定数を表す。カドミウムイオン、硫化物イオン、硫酸イオンの三成分系の反応においては、(1), (2)の反応式からカドミウムイオン及び硫酸カドミウムの速度式を次式のように仮定した。

Fig. 8 Change of calculated concentrations of cadmium ions, sulfate ions, sulfide ions, cadmium sulfate and observed cadmium concentration

$$\frac{dC_{Cd}}{dt} = -k_1 C_{Cd} \cdot C_{SO_4} + k_{-1} C_{CdSO_4} - k_2 C_{Cd} \cdot C_{S^{2-}} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{CdSO_4}}{dt} = k_1 C_{Cd} \cdot C_{SO_4} - k_{-1} C_{CdSO_4} \quad (4)$$

ここで、 C は各物質の濃度を示す。硫化物イオン、硫酸イオン濃度は、量論的に次式で示される。

$$C_S = C_{S0} - (C_{CS0} - C_{Cd} - C_{CdSO_4}) \quad (5)$$

$$C_{SO_4} = C_{SO_40} - C_{CdSO_4} \quad (6)$$

ここで、添字 0 は各物質の初濃度を表す。式(5), (6)をそれぞれ式(3), (4)の速度式に代入し、速度定数を仮定しこの連立微分方程式を数値解法⁹⁾で解き、各物質の濃度変化を求め、実測濃度と比較しつつ最適な速度定数を決定した。その結果を Fig. 8 に示した。3. 5 で述べたカドミウムイオン、硫化物イオン、硫酸イオンの三成分系の反応実験における濃度変化と比較すると、この計算値の結果はよく追従している。

またカドミウムに注目すると、実測されるカドミウムの濃度は溶液中の全カドミウム量なので、計算値におけるカドミウムイオンと硫酸カドミウム中のカドミウムとを加算すると Fig. 8 に示した曲線 (T-Cd) で表わされる。白丸のプロットがカドミウム濃度の実験値であり、計算値と比較するとよく一致している。

さらに、硫化鉄粉末でカドミウムを処理する場合には、(1)、(2)の反応式に次の硫化鉄の溶解の式が加わる。

ここで、 k_d は溶解速度定数を表す。硫化物イオン、硫酸イオンは硫化鉄の次式の溶解速度式に従い、供給される。

$$\frac{V}{A} \frac{dC}{dt} = k_d (C_\infty - C) \quad (8)$$

$$C_S = C_{S\infty} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (9)$$

$$C_{SO_4} = C_{SO_4\infty} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (10)$$

ここで、数添字 ∞ は平衡時の濃度、 A は硫化鉄粉末の全表面積、 V は溶液の体積、 α は $k_d A/V$ である。上記の式をカドミウムイオン、硫化物イオン、硫酸イオンの三成分系の場合と同様、式(3)、(4)の速度式に代入して数値解法を用いて解き、全カドミウムの濃度変化を求め、実験値と比較した。その結果をFig. 9に示した。ほぼ一致することが確認された。

3. 7 生成硫化カドミウム沈殿

硫化鉄粉末によるカドミウム廃水の処理後の硫化鉄粉末と硫化カドミウムの沈殿物を回収し、硫化カドミウムの沈殿の状態を調べた。硫化鉄粉末を20℃、pH6でカド

Fig. 9 Comparison between observed cadmium concentrations and calculated ones
(dp=0.250mm, w_0 =20.0g, and PH=6, 20℃, 500rpm)

ミウム廃水と反応させ、その沈殿物と上澄み液を回収し分析した。上澄み液中には、鉄のみが検出された。上澄み液を除去後、残留硫化鉄粉末を0.1N 塩酸溶液で洗浄しても、カドミウム及び鉄は検出限界以下であった。次に、それを超音波照射しその一部を塩酸酸性にしICPで測定したところ、鉄とカドミウムの両方が検出され、その大部分は鉄(99.7%)であった。以上から、生成された大部分の硫化カドミウムが硫化鉄粉末表面を被覆しており、超音波照射することにより硫化カドミウムが硫化鉄粉末の表面から離れ、硫化鉄が溶解し鉄が検出されたと思われる。また、硫化鉄表面でカドミウムの一部は吸着¹⁰⁾により表面に残存するものもあるかもしれない。その場合、表面の鉄は酸化された三価の鉄をサイトとした錯体形成が前提である。このインクラステーション(incrustation)が進行すると鉄や硫化物イオンの溶解が抑制される。よって、硫化鉄の再利用については、処理回数が増す度に硫化鉄の溶解が妨げられ処理速度が遅くなると思われる。

4. まとめ

硫化鉄粉末によってカドミウム廃水を処理する際の硫酸イオンの硫化カドミウム沈殿生成速度への影響について検討し、以下の結論を得た。

硫化鉄が中性溶液中で溶解する時、鉄と硫化物イオンの他に硫酸イオンも溶出する。硫酸カドミウム及び硫化カドミウムの生成速度は両方とも速いため、反応の初期段階で硫酸カドミウムと硫化カドミウムの生成反応が競争的に起こり、硫化カドミウムは沈殿物となる。引き続き溶液中の生成硫酸カドミウムが再解離し、生じたカドミウムイオンと硫化物イオンとが反応し、硫化カドミウムの沈殿が生成する。系全体の反応は硫酸カドミウムの解離速度が律速である。

問題点としては硫化鉄の酸化防止法、生成沈殿物の分離法、未反応の硫化鉄の回収法等が考えられる。また、カドミウムの資源が近い将来枯渇すると懸念されていることから、カドミウムのより効率的な回収方法がさらに模索されることになると思われる。

(化学工学会関東支部つくば大会にて一部講演発表、1994年7月28日)

要 約

硫化鉄粉末を用い中性付近のpHで重金属含有廃水を処理するために、カドミウム含有廃水を用い硫化物沈殿を生成した。一般的に、硫化物の溶解度積は他の塩のそれと比較し小さいので、硫化物イオンを用い廃水から重金属を除去し、硫化物として固定することは好ましい。硫化カドミウム生成の総括反応速度を、硫化カドミウム生成過程のカドミウムの濃度変化から検討した。殊に、

反応速度に影響を及ぼす可能性のある共存硫酸イオンに注目した。

その結果、溶液のpHが中性付近にあっても粉碎した硫化鉄から硫酸イオンが溶出し、それが、硫化カドミウム沈殿の生成に妨害することが判明した。この反応系の総括反応速度は、硫化カドミウム生成反応速度よりも、硫酸カドミウムの溶解速度に支配されることも明らかとなった。

文 献

- 1) Abda, M. and Oren, Y. : Removal of cadmium and associated contaminants from aqueous wastes by fibrous carbon electrodes. *Water Research*, 27, 1535-1544 (1993)
- 2) 用水廃水便覧編集委員会：「用水廃水便覧（改訂二版）」, p1052, 丸善、東京（1981）
- 3) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 大泉学, 清水隆貴, 長谷川準：硫化鉄粉末による重金属系廃水の処理, 水処理技術, 26, 711-715 (1985)
- 4) 真島美智雄, 田口洋治, 吉田浩, 釜島孝一：硫化鉄粉末を前処理とするフェライト化法による重金属廃水の処理, 水質汚濁研究, 10, No.11, 690-697 (1987)
- 5) 矢野武夫, 荒谷敏朗：凝集沈殿式廃水処理システムとスラリー処理, 粉碎, No.23, 55-69 (1978)
- 6) 日本規格協会：「硫化鉄（Ⅱ）（硫化水素発生用）（試薬）」, pp1-2, JIS K 8948, 東京（1980）
- 7) 日本規格協会：「工場排水試験方法」, pp136-137, pp143-144, pp218-223, JIS K 0102 東京（1993）
- 8) 久保田宏：「反応操作設計」, pp41-54, pp143-157, 日刊工業新聞、東京（1970）
- 9) Coughanowr, D. R. : "Process System Analysis and Control", pp517-540, McGraw-Hill Inc., Aukland (1991)
- 10) Fu, G., and Allen, H. E. : Cadmium adsorption by oxic sediment. *Water Research*, 26, 225-233 (1992)