

活性炭を利用した溶存硫化水素の酸化処理機構に関する研究

隅倉 光博 田崎 雅晴

(技術研究所)

(技術研究所)

Study for Oxidation of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions Using Activated Carbon

by Mitsuhiro Sumikura and Masaharu Tasaki

Abstract

Changes in the forms of sulfur and oxygen consumed during the oxidation of hydrogen sulfide ions using activated carbon have yet to be elucidated fully. Therefore, in this study, an experiment on the oxidation of hydrogen sulfide ions in aqueous solution was carried out to investigate altered forms of the sulfur and oxygen consumed. The oxidation of hydrogen sulfide ions was promoted by activated carbon, and the oxidation of sulfur resulted in the formation of sulfate and thiosulfate ions. Additionally, X-ray photoelectron spectrometry indicated that elementary substances of sulfur adsorbed onto activated carbon. A material balance with an 84% abundance ratio of sulfur oxides and 82% oxygen consumption based on stoichiometry was calculated. The oxidized sulfur compound was confirmed to be safer than hydrogen sulfide ions.

概要

硫化水素イオン等が発生する閉鎖性水域への適用が期待される、活性炭を用いた溶存硫化物の酸化処理促進技術は、酸化処理後の硫黄形態やその存在比、および酸素消費量について、まだ十分に明らかにされていない。そこで、溶存硫化物の酸化前後の形態と酸素消費量を明らかにするために、バイアル瓶を用いたバッチ式の酸化処理実験を行った。その結果、活性炭の触媒作用によって硫化水素イオンは、硫酸イオン、チオ硫酸イオンに酸化されて溶存していることが確認できた。また、活性炭に保持された硫黄成分の形態を調べるために、X線光電子分光分析装置を用いて、活性炭表面にある元素とその電子状態を分析した結果、元素状硫黄であることが示唆された。これらの酸化処理前後の硫黄と酸素の化学量論について計算した結果、それぞれ84%と82%の物質収支を推定することが出来た。さらに、酸化後の硫黄成分の生物毒性について調べた結果、硫化水素イオンは活性炭を用いた酸化により、毒性の低い酸化物になっていることを確認した。

§1.はじめに

有機物が蓄積し嫌気状態になった水域では、ヘドロの蓄積や毒性と腐食性を有する硫化水素が発生し、環境汚染問題となっている。溶存硫化水素は、エアレーション等の処理によって硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、硫黄原子などに酸化される^{3・7}報告や、その硫黄と酸素によるさまざまな酸化反応機構を提案した報告^{4・10}があり、酸素酸化によって処理することができる。しかしながら、硫化水素が発生する貧酸素水域を対象として、実際にエアレーション等による環境改善対策処理を行っても、酸素の接触・利用効率が低い改善効率が悪く、より効果的に

改善できる酸化剤や、触媒が求められている。

臭気対策や水質浄化などにおいて、有害物質等を分離、除去する目的で利用される活性炭は、酸素雰囲気下では酸化触媒として、水素雰囲気下では還元触媒として機能すると言われおり、硫化水素イオン等の酸化触媒としての利用が期待されている^{1,2}。活性炭を利用した溶存硫化物のエアレーション処理の研究が行われており、酸化速度が促進することが報告されている^{8・11}。

硫化水素イオンや貧酸素の問題を抱える水域の改善を目的とした、活性炭の触媒機能を利用した酸化処理技術において、硫化水素イオンの減少速度だけでなく、最終的に硫黄形態が生物等に影響の少な

い物質に処理できているか、また酸化処理に必要な酸素量を把握しておくことが、二次汚染の防止やコスト削減にとって重要になる。

これまでの報告では、酸化反応によって生成される各硫黄化合物の生成比率が不明であったり、硫化水素イオンの減少量だけで活性炭の触媒効果を評価⁸⁻¹⁰⁾しているため、酸化還元反応前後の溶存形態や物質量、酸化に利用された酸素量についての検討はまだ充分とはいえない。また、酸化された硫黄成分の一部は活性炭に吸着され、二硫化炭素を使ってその吸着量を測定した研究報告があるが¹⁰⁾、活性炭に吸着された各硫黄化合物の形態やそれらの吸着量について明らかにされていない。

そこで本報では、活性炭の触媒機能を用いた溶存硫化物の酸化処理について、酸化処理後に溶存する硫黄の形態や、活性炭に保持(吸着、表面沈殿など複数の機構が予想されるのでここでは一般化して保持という用語を用いる)された硫黄の形態を明らかにするとともに、酸化反応前後の化合物の分析を行うことにより、硫化水素イオンの酸化処理に必要な酸素量についてまとめた。

§2.実験

2.1 供試材料

実験には、活性炭 GL-30S(株式会社ツルミコール社)を用いた。活性炭 GL-30 の諸物性を表-1 に示す。GL-30S は、浄水および浄液用として脱色や排水処理に用いられている石炭系の活性炭である。活性炭は超純水で水洗し、105℃で 20 時間乾燥後、デシケーター中で室温まで冷却したものを秤量し、実験に使用した。

硫化水素イオン水溶液は、溶液中の溶存酸素の影響を除くために、窒素ガスで 1 時間以上曝気し溶存酸素濃度が 0.15 mg/L 以下に減少した超純水を用いて作成した。窒素ガスで曝気した超純水に $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を硫黄換算で 100 mg-S/L となるよう窒素ガス雰囲気中で溶解し、1 mol/L 塩酸にて pH = 8.0 ± 0.1 に調整した。

2.2 活性炭による硫化水素イオンの酸化実験

活性炭による硫化水素イオンの酸化反応を明らかにするために、バイアル瓶を用いて硫化水素イオンの酸化実験を行った。バイアル瓶のサイズと事前調査の結果から、バイアル瓶(内容積 123 ml)に、秤量した活性炭を入れ(0.05 g, 0.1 g)、100 mg-S/L の硫化水素イオン水溶液を 86 ml 入れた後、ブチルゴム栓で密栓した。バイアル瓶の気相には空気が入

表-1 活性炭の物性

| | | |
|-----------------|------|------|
| 充填密度 | g/ml | 0.44 |
| 乾燥減量 | % | 1.1 |
| 粒度 (10~32 mesh) | % | 98.9 |
| 硬度 | % | 98 |
| 強熱残分 | % | 5.9 |
| pH | | 6.5 |

っている。また、活性炭の影響を比較するために、活性炭を入れない実験系も準備した。各系のバイアル瓶は、経過時間(0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6.5, 8, 10, 12 時間)ごとに 2 本ずつ開栓するため、それぞれ 20 本ずつ準備した。

これらのバイアル瓶を 20℃恒温室で振とう機(NR-80; TAITEC 社)で往復振とう(160 rpm)した。各反応時間を経過したバイアル瓶は酸素消費量を把握するために、開栓前にバイアル瓶のヘッドスペースの酸素濃度を TCD ガスクロマトグラフ(GC323; GL Science 社、以下 GC-TCD)でそれぞれ測定した。その後バイアル瓶を開栓し、検水中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフ(ICS-1500; DIONEX 社)で測定した。残留硫化水素イオン濃度は液体検知管(溶存硫化物 No. 211, 211LL, 211H; GASTEC 社)および、JIS K 0102 39.1 のメチレンブルー吸光度法に準じて紫外可視分光光度計(U-2000; HITACHI 社、測定波長 540 nm)で測定した。なお、これらの分析では測定される硫化水素イオン濃度は、 HS^- と S^{2-} の合計量となる。また溶液の pH と ORP は、それぞれ pH 電極(pH METER D-52; HORIBA 社)、ORP 電極(ORP METER RM-20P; TOA-DKK 社)で測定した。

2.3 硫黄成分の形態と酸化量の分析

反応後の溶液中の硫黄成分や活性炭に保持された硫黄成分の形態を明らかにするために、1.28 L のブチル栓付きメジウム瓶を用いて 2.2 と同様な実験を行った。活性炭および硫化水素イオン水溶液は、それぞれ 1.00 g、860 ml とした。また、活性炭を用いた硫化水素イオンの酸化における空気(酸素)の影響について比較するために、メジウム瓶の気相を窒素で置換した系を設けた。反応条件は 2.2 と同様に 160 rpm、20℃とし、反応時間は 12 時間とした。

反応後、ヘッドスペースの酸素濃度を GC-TCD で測定した。開栓後、溶液中の硫黄成分の酸化形態を検討するためにイオンクロマトグラフにて硫酸イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン濃度を測定した。また、活性炭に吸着された硫黄の形態を明らかにするために、X 線光電子分光(XPS)分析装置

表-2 XPS の測定条件

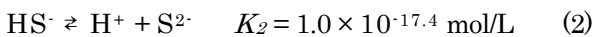
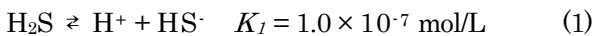
| | sweep center (eV) | sweep width (eV) | Step (eV/point) | Dwell time (ms) | cumulated number |
|------|----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Wide | 693 | 1386 | 1 | 300 | 1 |
| O 1s | 532 | 20 | 0.1 | 298 | 4 |
| C 1s | 286 | 22 | 0.1 | 298 | 8 |
| S 2p | 400 | 16 | 0.1 | 298 | 32 |

(AXIS-165; Shimadzu/Kratos 製)を用いて活性炭表面のX線光電子分光測定を行った。全試料において、中和銃を使用し、試料に含まれる元素の同定と各元素のピーク強度に関する情報を得るために、ワイドスペクトル測定を行った。各元素の主要ピークについて測定したナロースペクトルの標的元素の測定条件を表-2にまとめた。活性炭に吸着された硫黄成分の吸着量は、JIS K 2541-3(原油及び石油製品-硫黄分試験法 第3部:燃焼管式空気方)に準じて活性炭を燃焼管式空気法試験器にて燃焼し、燃焼ガスを0.4%NaOHの吸収液(0.3% H_2O_2 含有)に吸収させ、吸収液中の硫酸イオンをイオンクロマトグラフで定量し濃度を算出した。

§3.結果および考察

3.1 溶存硫化物の形態について

溶存硫化物は、 H_2S (溶存硫化水素)、 HS^- (硫化水素イオン)、 S^{2-} (硫化物イオン)の形態をとり、以下の式で示されるように2段階に解離する。



式の K_1 、 K_2 はそれぞれの解離定数^{12, 13)}を示しており、pHに対する各溶存硫化物の溶液中の存在比を解離定数から計算したグラフを図-1に示した。中性

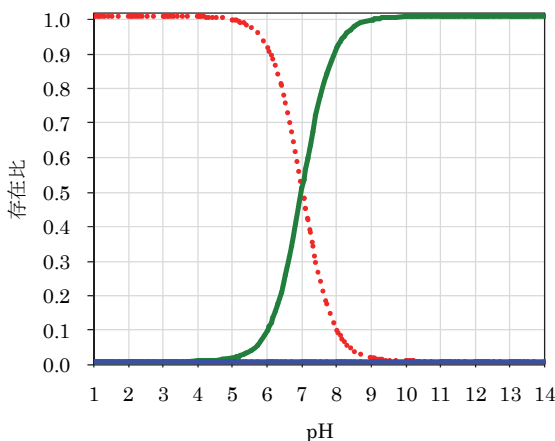


図-1 pHに対する各溶存硫化水素の存在

から酸性側では、溶存硫化水素の存在比が高くなり、気化する可能性があるため、実験に用いた硫化水素水溶液は $pH = 8.0 \pm 0.1$ に調整した。 $pH 8.0$ の時の溶存硫化物は、解離定数による計算からその約91%が HS^- (硫化水素イオン)の形態であると考えられる。

3.2 活性炭による硫化水素イオンの酸素酸化実験

空気(酸素)による硫化水素イオンの酸化実験における、活性炭(0.05 g)が存在する系と存在しない系のpHおよび酸化還元電位(ORP)の経時変化を図-2に示した。硫化水素イオン水溶液のpHは、実験開始30分後に9.0付近まで高くなり、その後、活性炭が存在する系(w AC_pH)は時間の経過とともに上昇し、12時間後は10.9まで上昇した。一方、活性炭が存在しない系(w/o AC_pH)のpHは9.5まで上昇し安定していた。実験開始30分後にはpHが9.0付近まで上昇しているため、硫化水素イオン水溶液中の溶存硫化物は、99.9%が硫化水素イオン(HS^-)の形態になっていると考えられる(図-1)。また、酸化還元電位は、活性炭が存在すると(w AC_ORP)時間の経過とともに上昇しているのに対し、活性炭が存在しないと(w/o AC_ORP)ではほとんど変化しなかった。これは、硫化水素イオン等の還元物質が活性炭によって酸化反応が促進された

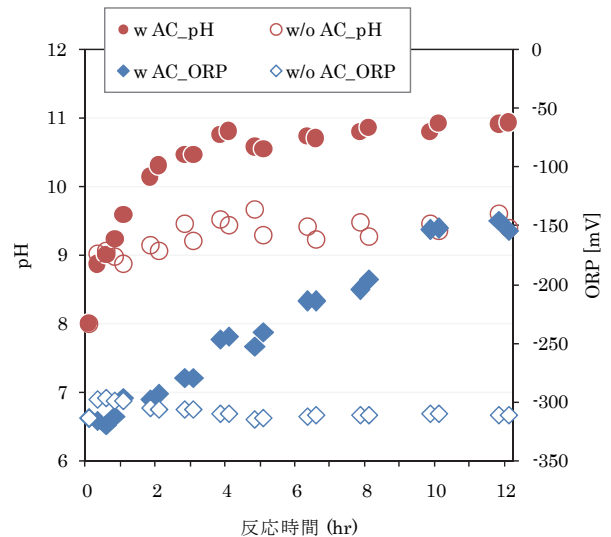


図-2 pHとORPの経時変化

め、酸化還元電位が上昇したと考えられる。

活性炭添加系(活性炭量: 0.05 g)と無添加系の各硫黄成分と、ヘッドスペースの酸素消費量の経時変化をそれぞれ図-3、図-4に示した。各硫黄成分のSH₂Sは水溶液中に残存する硫化水素イオン、SO₄²⁻Sは溶液中の硫酸イオン、Unknown_Sは初期の硫化水素イオンから、SH₂SとSO₄²⁻Sを引いた硫黄分を表している。系内に活性炭が存在すると(図-3)、水溶液中の硫化水素イオンは実験開始直後から減少し、8時間後には4%まで減少した。時間の経過と共に硫化物イオンが減少しているにもかかわらず、2時間経過以降の硫酸イオンは10~14%で一定していた。これは、残り80%の硫化水素イオンは硫酸イオン以外の物質に変化していることを示唆している。また、酸素の消費量は、硫化物イオンの減少と反比例して増加していた。

一方、活性炭がない場合(図-4)は、反応(開始)12時間後でも水溶液中の硫化物イオンはほとんどが残存し、検出された硫酸イオンの硫黄は、初期硫化水素イオン由来の硫黄全体の0~1%であった。また、ヘッドスペースの酸素消費量は、実験開始15分後に10%程度消費されたが、それ以降ほとんど変化がなかった。

硫化水素イオンがほとんど減少していないにもかかわらず、酸素ガスが減少した理由として、ヘッドスペースの酸素ガスが、気液平衡により水溶液へ溶解したと考えられる。そこで、バイアル瓶内の圧力を1気圧(101.325 kPa)、ヘッドスペースの体積が37 mL、空気の窒素ガスと酸素ガスの比が4:1として、ヘッドスペースの酸素ガスが水溶液に溶解した体積を計算した。なお、窒素ガス、酸素ガスの溶解度はそれぞれ0.016、および0.031の値を用いた¹⁴⁾。酸素ガスを理想気体とみなし、状態方程式から溶解した酸素ガスの物質量を求めた結果、酸素ガスの溶解量は20.9 μmol-O₂となった。酸素原子に換算すると、41.8 μmol-Oの酸素原子が水溶液中に溶解することになる。活性炭を入れない実験系で測定したバイアル瓶中の酸素消費量は、実験開始後4~12時間の平均値で35.7 μmol-Oであった。理論的に計算した結果から、実験開始後にヘッドスペースの酸素が消費されていたのは、酸素ガスが硫化物イオン水溶液に溶解したためだと考えられた。一方、活性炭が存在する系(図-3)では酸素の減少が顕著だったことより、硫化水素イオンの酸化に溶存酸素が消費され、気相から液相への酸素の溶解が進み、バイアル瓶の酸素消費が進んだと考えられる。活性炭はこの溶解した酸素を利用して硫化水素を速やかに酸化する働きがあると推測された。

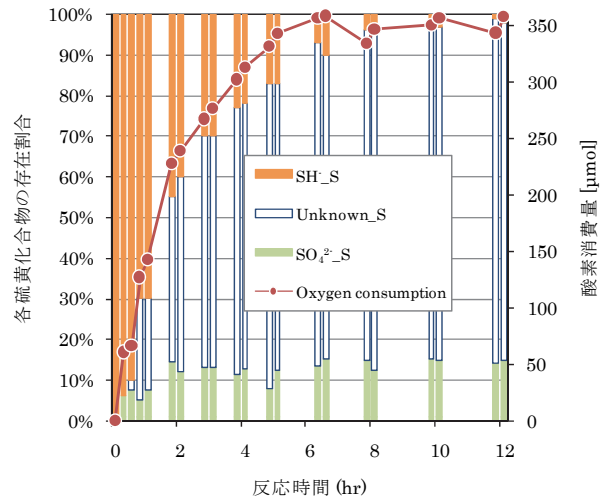


図-3 各硫黄化合物の存在割合とORPの経時変化(活性炭あり)

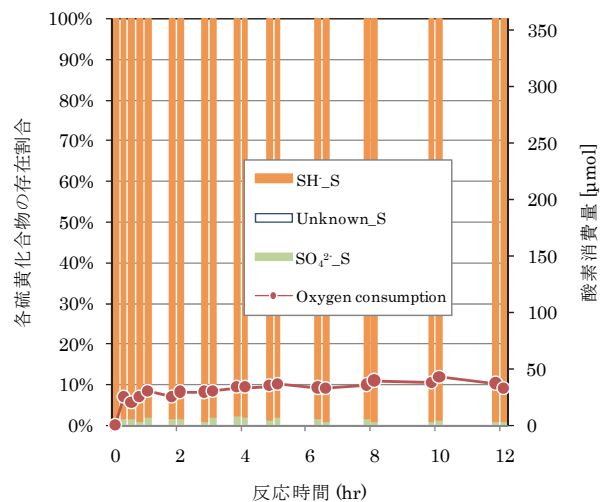


図-4 各硫黄化合物の存在割合とORPの経時変化(活性炭なし)

3.3 硫化水素イオンの酸化速度

初期濃度を C_0 mg/L、 t 時間後の濃度を C mol/L とすると1次反応の速度式は、 $-dC/dt = kt$ で表され、これを積分すると $\ln(C_0/C) = kt$ が得られる。この $\ln(C_0/C)$ を t に対してプロットすると原点を通る直線になり、この時の傾きが速度定数となる。そこで、硫化水素イオンの減少量を t 時間後に対する $\ln(C_0/C)$ を計算した値をプロットしたグラフを図-5に示した。図-5の系列名AC_0.05は、硫化物イオン水溶液86 mLに対して活性炭を0.05 g加えた時、AC_0.10は同様に活性炭を0.10 g加えた時の反応速度を表している。AC_0.05、AC_0.10共に原点を通る直線がえられたことから、硫化水素イオンの反応速度は硫化水素イオンの濃度に対する一次反応であることがわかる。また、活性炭により硫化

水素イオンの酸化が促進されている(図-3、図-4)ことや、活性炭量が2倍になると、直線の傾きが示す反応速度定数も約2倍になっていることから、活性炭は硫化水素イオンの酸化触媒として機能していると推測された。また、流通式で行った森ら⁹⁾および川上ら¹⁰⁾の実験では、実験条件等も異なるため反応速度は異なるが、活性炭により硫化物イオンの酸化速度が本研究と同様に促進することが報告されている。

3.4 酸化された硫黄成分の形態と量

1.28 Lのメジウム瓶で行った酸化実験後(12時間後)の溶液中の硫黄成分濃度を表-3に示した。溶液中の残存硫化水素イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオンの濃度は、それぞれ1.3、13.0、未検出(検出限界0.2 mg/L)、34.3 mg-S/Lであった。

活性炭表面をX線光電子分光でワイドスペクトル測定した結果を図-6に示した。図-6は、上から酸化実験に用いた後(Oxygen)、メジウム瓶の気相を窒素ガスで置換した実験に用いた後(Nitrogen)、および酸化実験前(Blank)の活性炭をそれぞれワイドスペクトル測定した結果を示している。Blank、Nitrogenの活性炭表面には、左から530 eV付近に酸素の1s電子(O_{1s})、285 eV付近に炭素の1s電子(C_{1s})、165 eVと103 eV付近にケイ素の2s電子(Si_{2s})と2p電子(Si_{2p})の結合エネルギーを示すピークがそれぞれ確認できた。さらにOxygenではこれらのピーク以外に、228 eVと164 eV付近に硫黄の2s電子(S_{2s})と2p電子(S_{2p})の結合エネルギーを示すピークが確認された。また、それ以外の元素の顕著なピークは確認できなかった。これらのワイドスペクトルの分析結果から、活性炭表面に硫黄成分が保持されていると判断した。

Blank、Oxygen、NitrogenのC_{1s}の結合エネルギー付近とS_{2p}の結合エネルギー付近をナローズペクトル測定し、C_{1s}のピークを284.8 eVに補正した時のS_{2p}付近のピークを図-7に示した。また、硫黄化合物中の硫黄の2p電子の軌道の結合エネルギー¹⁵⁾を表-4に示した。表-4に示した元素状硫黄のS_{2p}電子の結合エネルギー値(164.2 eV)付近に、Blankの活性炭では検出されなかったピークが、Oxygenの活性炭で検出された。また、Nitrogenの活性炭では、Oxygenと同じ位置にブロードなピークが検出された。さらに、表-4に示した各硫黄酸化物(硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム)のS_{2p}電子の結合エネルギー値の位置(168.6、166.6、168.6 eV)付近には、ピークは観察されなかった。以上のナローズペクトル測定結果か

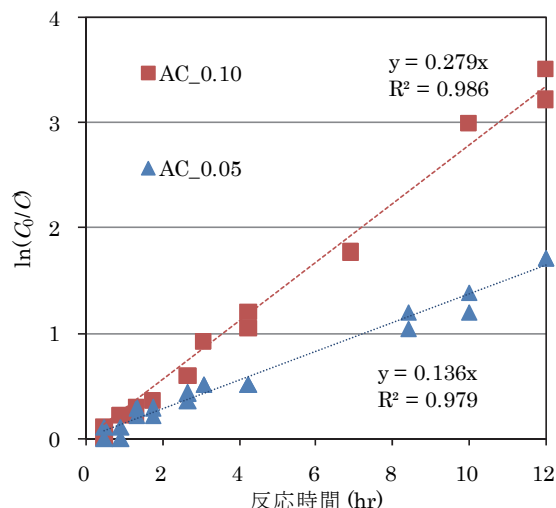


図-5 硫化物イオンの反応速度

表-3 酸化処理後の溶存硫黄化合物の濃度

| ion species | concentration (mg/L) |
|---|----------------------|
| S ²⁻ | 1.3 |
| SO ₄ ²⁻ | 38.1 |
| SO ₃ ²⁻ | ND |
| S ₂ O ₃ ²⁻ | 60.0 |

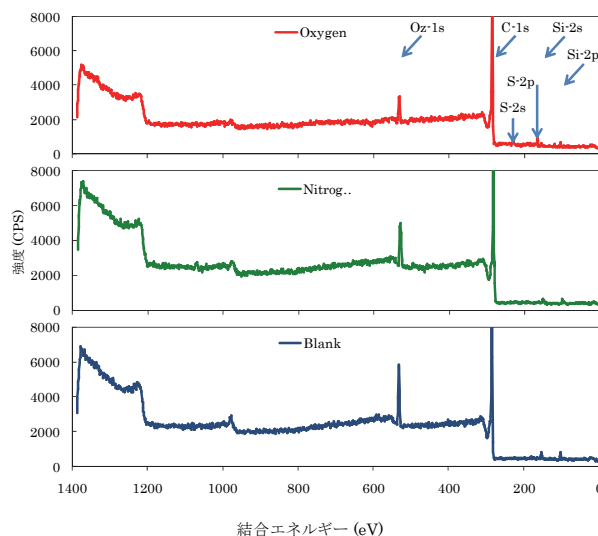


図-6 XPSによる活性炭の分析結果 (wide scan)

ら、活性炭表面に保持されている硫黄成分の形態は、元素状硫黄であると判断した。Ajay K. Dalaiらによる活性炭を含む硫化水素イオン溶液に連続的に酸素を供給する実験でも、二硫化炭素により活性炭から元素状硫黄が抽出されたことが報告¹⁰⁾されている。

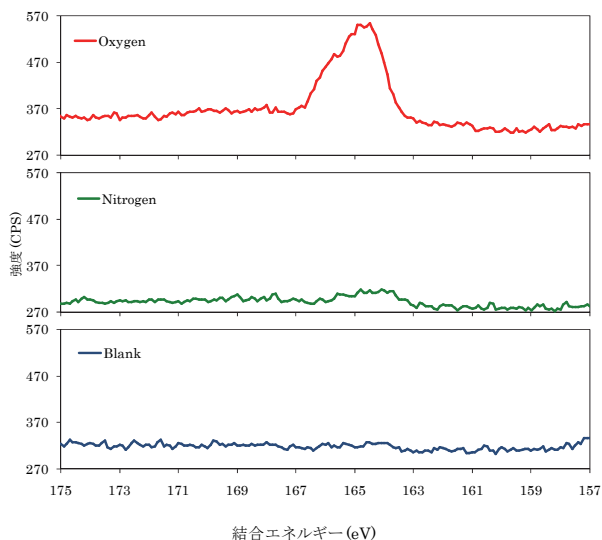


図-7 XPSによる活性炭の分析結果 (narrow scan)

表-4 各硫黄化合物の2p電子軌道の結合エネルギー

| Sulphur | 2p (eV) |
|---|---------------|
| S(s) | 164.25 |
| Na ₂ SO ₄ | 168.6 |
| Na ₂ SO ₄ | 168.9 (2p3/2) |
| Na ₂ SO ₃ | 166.6 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ (central S) | 168.6 |
| (peripheral S) | 162.5 |

表-5 活性炭に含まれる硫黄の重量比

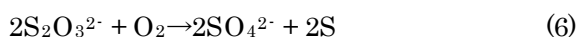
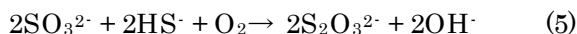
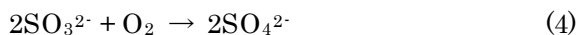
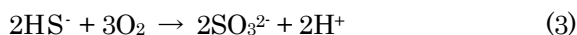
| | oxygen | nitrogen | blank |
|------------|--------|----------|-------|
| 硫黄含量 (wt%) | 3.69 | 1.02 | 0.28 |

Oxygen、Nitrogen、Blank、の活性炭に含まれる硫黄成分について、活性炭に対する硫黄の重量比を表-5に示した。空気および窒素ガス雰囲気下の実験後、それぞれの活性炭に保持されている硫黄成分が、質量百分率で3.41%、0.74%増加していたことから、酸素が存在する条件においてより多くの硫黄成分が活性炭に保持されていることが明らかになった。これは活性炭の触媒機能により硫化水素イオンが疎水性の単体硫黄に酸化されたことで、活性炭に保持されやすくなったと考えられる。また、窒素ガス雰囲気下でも硫黄成分が検出されたのは、活性炭の微細孔に含まれていた酸素によって硫化水素が酸化され、生成した硫黄が活性炭に保持されたと考えられる。

3.5 硫黄と酸素の化学量論

活性炭を用いた本実験では、溶液中や活性炭で検

出された硫黄化合物から、M. Avrahamら⁴⁾が報告した酸化反応式と同様な反応が起こっていると推測された。M. Avrahamらは、活性炭がない条件で、低濃度の硫化水素イオンが酸素によって酸化される反応式を硫黄の酸化数の変化から、以下の式(3)~(6)を報告している。



式(3)で生成される亜硫酸イオンは、還元剤として知られているように、酸化条件化では速やかに式(4)や式(5)の反応が進み、硫酸イオンやチオ硫酸イオンに酸化されるため、本実験では検出されなかったと考えられる。また、式(5)で生成されるチオ硫酸イオンは、酸性条件下では不安定で二酸化硫黄や硫化水素に分解されやすいが、本実験のようにアルカリ性条件下では比較的安定しており、さらに強い酸化条件では式(6)のように徐々に硫酸イオンにまで酸化されると考えられる¹⁷⁾。

反応系に添加した硫化水素イオン(全量)に対する、酸化実験後の溶液中及び活性炭に保持された各硫黄形態の割合を、各形態の硫黄原子で換算した結果を図-8に示した。この結果から反応後の各硫黄成分の生成比率は、硫酸イオンとチオ硫酸イオンがそれぞれ13%と34%溶存し、元素状硫黄(S⁰)として36%が活性炭に保持されており、全体の約80%について明らかにすることができた。

酸化によって生成された各硫黄化合物(硫化水素イオン、硫酸イオン、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン)の生物毒性を比較するために、US EPAのECOTOX Database¹⁰⁾でそれぞれのナトリウム塩について *Daphnia magna* の24時間暴露後の半数致死濃度を調べたところ、硫化ナトリウムは0.6~13.0 mg/L(0.01~0.17 mmol-S/L)、硫酸ナトリウムは1116~8600 mg/L(7.86~60.56 mmol-S/L)、チオ硫酸ナトリウムは1334 mg/L(16.87 mmol-S/L)、亜硫酸水素ナトリウムは72.4~148.9 mg/L(0.8~1.44

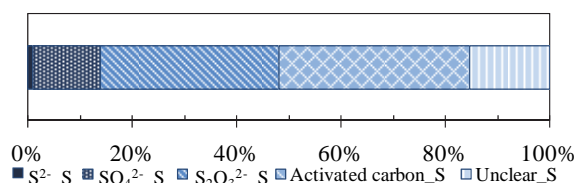
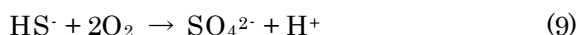
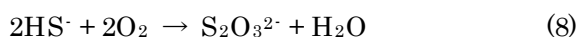


図-8 酸化実験後の各硫黄形態の割合

mmol-S/L)であった(亜硫酸ナトリウムは半数致死量のデータがなく、24 時間暴露後の致死の閾値で440 mg/L(3.49 mmol-S/L))。したがって、活性炭を用いた酸化処理は、生物(*Daphnia magna*)毒性の高い硫化水素イオンと比較して、毒性が約200~400倍低い硫酸イオンやチオ硫酸イオンに処理する効果があると考えられる。

酸化実験によって消費された酸素に対する、硫黄形態別の酸素量、および水溶液に溶解した酸素量の割合を酸素原子で換算した結果を図-9に示した。なお、硫化水素イオンの酸化反応に利用された酸素量は、酸化後の各硫黄形態の量から計算し、水溶液に溶解した酸素量は、3.3の活性炭が無い条件で酸素濃度が減少した時と同様な計算から求めた。図-9の結果から、消費された酸素は、硫酸に27%、チオ硫酸に27%、硫黄分子に19%利用され、溶存された酸素は9%であることが示唆された。硫化水素イオンの途中の酸化機構は不明だが、本実験条件での酸化反応は、検出できた各硫黄成分とその酸化反応前後の化学量論から、式(7)~(9)の反応が起こっていると考えられる。



また、本実験で酸化実験後の形態を明らかにできなかった残りの2割の硫黄や酸素成分についてはさらに検討が必要である。

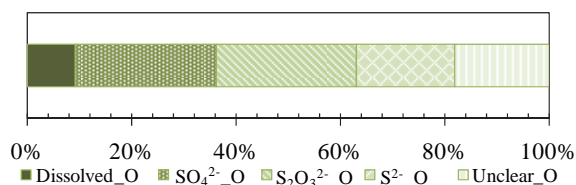


図-9 酸化消費された酸素形態の割合

§4.まとめ

活性炭を用いた硫化水素イオンの酸素酸化実験を密閉瓶による試験を行い、酸化実験後の硫黄形態と酸素量について各種分析した結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 活性炭が触媒として機能し、硫化水素イオンの酸素酸化速度はが、促進されていることが確認できた。
- 2) 活性炭と酸素によって酸化された硫黄成分の一部は、活性炭に保持され、その保持された硫黄成分の形態は元素状硫黄であった。
- 3) 本実験条件で酸化された各硫黄成分を硫黄原子に換算すると、硫酸、チオ硫酸、硫黄への酸化割合は、13%、34.3%、36.3%であり、硫黄成分の反応前後の形態について、84%の化学量論を明らかにした。また、酸化された硫黄化合物は、硫化水素イオンよりもより生物毒性の低い物質であることを確認した。
- 4) 活性炭による硫化水素イオンの酸素酸化に利用された酸素について実験結果から計算すると、硫酸イオンに27%、チオ硫酸イオンに27%、単体硫黄への酸化に19%、水溶液に溶解した分が9%で、全酸素消費量のうち82%の酸素についてその物質収支が推定できた。

活性炭の触媒機能を利用した硫化水素イオンの酸化処理は、効率的に酸素を利用でき、生物的にも安全な方法であることが明らかになった。しかし、活性炭への硫黄の一部が吸着されることもわかったので、活性炭の破過による触媒機能の低下を考慮すると、活性炭を用いた硫化水素イオンの連続的な処理を構築するには、活性炭の交換時期等の検討が必要である。

本酸化処理機構を利用した連続処理方法を確立し、これまで効率が悪かったエアレーション処理をより高効率な技術にし、硫化水素の発生や貧酸素水域の改善策として実用化して行きたい。

<参考文献>

- 1) 藤川光男：“活性炭による酸化及び還元-硝酸イオン, 亜硫酸イオンの酸化, 及び第二鉄イオンの還元-”, 水処理技術, 24, No.4, pp.321-324, 1983.
- 2) 斎藤勇：“活性炭等による金属イオンの酸化, 還元および吸着に関する研究”, 公害資源研究所報告, 45, pp.1-68, 1989.
- 3) Janice D. Martin and L. D. Levanas : “New Column Removes Sulfide with Air” , Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner, 41. NO.5, pp.149-153, 1962.
- 4) M. Avrahami, R. M. Golding : “The Oxidation of Sulphide Ion at Very Low Concentrations in Aqueous Solutions” , Journal of the Chemical Society/Section A, 3, pp.647-651, 1968.
- 5) Joel D. Cline, Francis A. Richards : “Oxygenation of Hydrogen Sulfide in Seawater at Constant Salinity, Temperature, and pH, Environmental Science and Technology, 3, pp.838-843, 1969.
- 6) Dennis J. O'Brien, Francis B. Birkner : “Kinetics of Oxygenation of Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution” , Environmental Science and Technology, 11, pp.1114-1120, 1977.
- 7) Kenneth Y. Chen, J. Carrell Morris : “Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by O₂, Environmental Science and Technology, 6, pp.529-537, 1972.
- 8) Jan B. Lefers, Wicher T. Koetsier, and Willibrordus P. M. Van Swaaij : “The Oxidation of Sulphide in Aqueous Solutions” , The Chemical Engineering Journal, 15, pp.111-120, 1978.
- 9) 森利克, 武内澗士, 松田臣平：“撥水性触媒存在下における硫化物イオンの酸素酸化, 日本化学会誌, 2, pp.204-208, 1989.
- 10) Ajay K. Dalai, A. Majumdar, and Eric L. Tolefson : “Low Temperature Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide in Sour Produced Wastewater Using Activated Carbon Catalysts, Environmental Science and Technology, 33, pp.2241-2246, 1999.
- 11) 川上幸衛, 小森俊哉, 楠浩一郎：“活性炭触媒の疎水化による硫化ナトリウム水溶液の酸化反応速度の促進”, 化学工学論文集, 12, No.3, pp.357-359, 1986.
- 12) 鳥居泰男, 康智三：“定量分析化学”, 改訂版, 培風館, 1982.
- 13) Art A. Migdisov, A. E. Williams-Jones, L. Z. Lakshtanov, and Yu V. Alekhin : “Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surface sulfidation of crystalline sulfur, Geochemica et Cosmochimica Acta, 66, No.10, pp.1713-1725, 2002.
- 14) 国立天文台：“理科年表第 83 冊平成 22 年, 丸善, 2009.
- 15) JEOL : “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” , 1991.
- 16) US EPA ECOTOX Database : <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- 17) Peter Atkins, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong, Tina Overton, (翻訳)田中勝久, 平尾一之, 北川進：シュライバー・アトキンス無機化学〈上〉“, 第 4 版, pp.602-603, 東京化学同人, 2008.