

ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性

南陽研究所 環境化学グループ 鈴木 紳正
榊 孝

1. はじめに

我が国では、都市ゴミなどの可燃性廃棄物は清掃工場等で焼却処分される。この時に発生する焼却飛灰には鉛等の有害な重金属が含まれており、埋め立て処分するためには飛灰にキレート剤を添加・混練し、重金属が溶出しにくいようにする処理が必要である。この目的に適用される国内流通の工業キレート剤はすべてジチオカルバミン酸塩系（一般式を図1に示した）である。この化合物はアルカリ金属イオンを失うと分解を

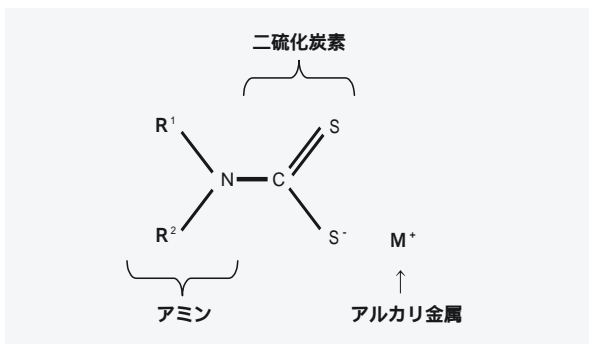


図1 ジチオカルバミン酸塩の構造

始め、二硫化炭素を放出する¹⁾。飛灰のキレート剤処理の条件下でも一部この反応が起こり、有害な二硫化炭素発生は2002年には問題となった（厚生労働省通達²⁾により作業環境改善等の対策が求められた）。

この事態を受け、メーカー各社は二硫化炭素発生量の低いピペラジン系新規薬剤（図2のa）を開発・上市するようになり、昨年、東ソー株式会社は、特殊製法により重金属処理能と二硫化炭素発生抑制能を両立させた「重金属処理剤TS-275」³⁾の製造・販売を開

始した。我々は今後、工業キレート剤では従来からのジエチルアミン系薬剤（図2のb）との2つが主流となると観測している。

本稿ではこの2つの薬剤の重金属処理能力、また薬剤・成分化合物および鉛キレート錯体の安定性について、能力評価のテーブルテスト、分解ガス検知量試験および熱分解試験の結果を比較し論ずる。

2. 重金属処理能力の比較試験

まず、ピペラジン系、ジエチルアミン系両薬剤の重金属処理能力を、標準的なストーカー炉飛灰（飛灰組成を表1に示した）を用いたテーブルテスト結果と比較する。

表1 飛灰組成

Ca	27.3	Al	0.91	Ti	0.13
K	3.2	Fe	0.26	Cu	0.04
Na	2.8	Zn	0.61	Mn	0.02
Mg	0.52			Pb	0.22

エネルギー分散型蛍光X線分析；原子重量%

飛灰 50 gに所定量のキレート剤と加湿水 30 wt%分を加え、スパーテルで3分間混練した。約16時間室温放置した処理飛灰の 50 gを秤りとり、水 500 ml を加え、6時間平行振とうし、このろ液をガラス繊維ろ紙（目開き 1 μm）でろ過し⁴⁾、ろ液を ICP-AES法で分析した（表2）。キレート剤添加率に応じた処理飛灰溶出液の鉛濃度を図3にプロットした。TS-275は、ジエチルアミン系より0.5 wt%少ない量でこの飛灰を処理することができた（重金属処理能がやや高い）。

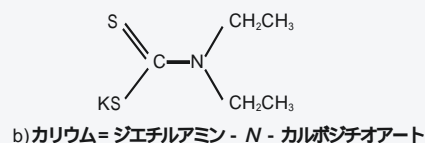
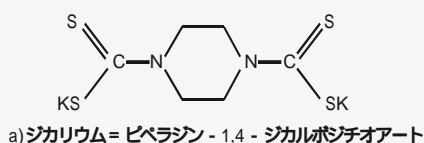


図2 工業キレート剤成分として主流の化合物

表2 溶出試験結果

キレート剤 (ブランク)	添加率	Cd	Pb	pH	加湿水
	0%	<0.01	75.8	12.4	0%
TS - 275	0.5%	<0.01	32.1	12.5	30%
	1.0%	<0.01	19.6	12.5	
	1.5%	<0.01	7.66	12.5	
	2.0%	<0.01	<0.05	12.5	
	2.5%	<0.01	<0.05	12.6	
ジエチル アミン系	0.5%	<0.01	40.0	12.5	
	1.0%	<0.01	24.2	12.5	
	1.5%	<0.01	10.0	12.5	
	2.0%	<0.01	0.46	12.5	
	2.5%	<0.01	<0.05	12.5	
溶出基準値		0.3	0.3	単位 : mg/L	

ピペラジン系のTS-275では、分解ガス検知量は検出下限未満であったが、製法によっては二硫化炭素が高濃度で検知されるもの(A社品)があることが判った。ジエチルアミン系薬剤では、アミン発生を抑制し得ないことが判った(A社、B社品とも)。

4. 成分化合物の熱分解試験

成分化合物の熱分解試験を、理学電機製示差熱天秤(TG-DTA) TAS-100を用いて行った(図4、5)。試験に用いた試料は、それぞれの薬剤を濃縮して得られた成分化合物結晶を水を溶媒として連続再結晶させ、乾燥させて得た。熱分解試験は窒素気流(10 ml/min)下、昇温速度 10 /minで行った。

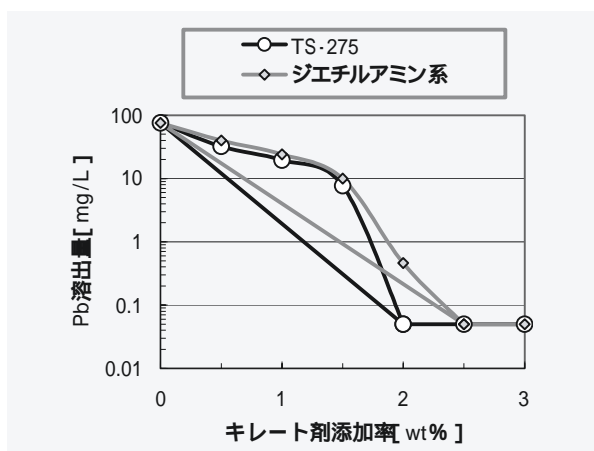


図3 キレート剤添加量テスト(溶出試験)結果

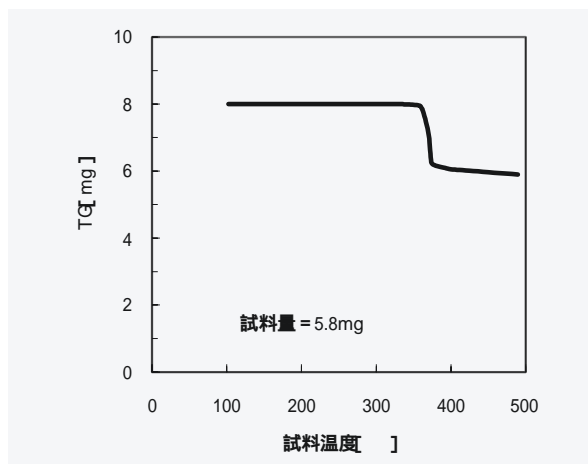


図4 ピペラジン系薬剤成分のTG曲線。

3. 薬剤の分解ガス検知量試験

薬剤原液から検知される分解ガス測定を、二硫化炭素については厚生労働省通達別添の試験方法に準じ、アミンについては当社試験法にて行った(表3)。

表3 薬剤からの分解ガス検知量試験

	ピペラジン系		ジエチルアミン系	
	TS-275(東ソー品)	A社品	B社品	
二硫化炭素	<0.1	110	330	0.1
アミン	<0.5	<0.5	>200	>200

数値の単位はppm。

二硫化炭素の検知量試験方法：

ガラスバイアル(容積40ml)に薬剤3mlを採り、室温下で放置して、1日後の二硫化炭素濃度をガスクロマトグラフ法で測定する。

アミンの検知量試験方法：

ポリエチレン瓶(容積1,000ml)に薬剤50gを採り、室温下30分間の振とう後に、ガス検知管(ガステック製、No.180)で測定する。

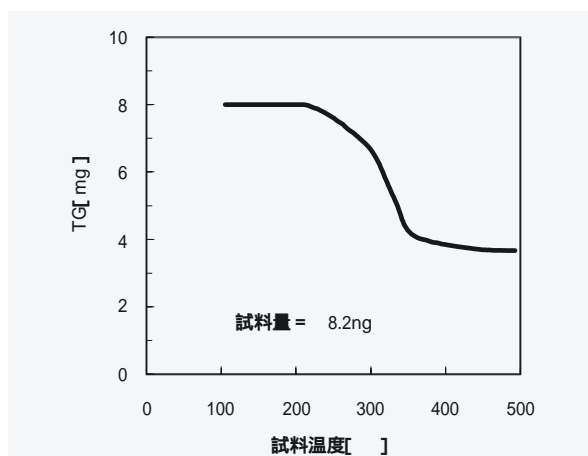


図5 ジエチルアミン系薬剤成分のTG曲線。

ピペラジン系薬剤成分は362 で熱分解を開始し、400 までに34 wt%の重量減を示した。一方、ジエチルアミン系薬剤成分では、熱分解開始が 274 で 380 までに 49 wt%の重量減が観測された。

熱分解開始温度には 90 の温度差が見られ、同じ 2 級アミンでも環状ジアミン原料のピペラジン系化合物が錯体アミン原料のジエチルアミン系化合物より安定であることが示された。分子の熱分解は、N - C 結合の開裂(アミン、二硫化炭素に分離)によるものと考えられ、この結果は、薬剤の分解ガス検知量試験結果を裏付けるものであると考えられる。

5. 鉛キレート錯体の熱分解試験

[1] 鉛キレート錯体の調製

硝酸鉛 (Pb (NO₃)₂) と水酸化カリウム (KOH) を用いて Pb 濃度 1,500 mg/kg、pH 13.7 の水溶液を調製した。この 200 g に表 4 に記載した量の薬剤を添加し、15 分間攪拌した。得られたスラリー溶液を静置し、デカンテーション、水洗 (100 ml で 3 回) を行い、ガラス繊維ろ紙 (目開き 1 μm) でろ過し、50 ml の水洗を行った。ろ紙上の鉛キレート錯体は 120 で 48 時間かけて乾燥させ、秤量後、熱分解試験に供した。

表 4 鉛キレート錯体の生成収率

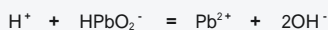
薬 剤	ピペラジン系	ジエチルアミン系
	TS-275(東ソー品)	B 社品
成分化合物の分子量	314.60	187.37
鉛キレート錯体の式量*1	443.61	503.75
鉛水溶液への添加量:	1.14mmol	1.99mmol
鉛水溶液からの鉛減量:	1.11mmol	0.95mmol
/	1.0	2.1
得られた錯体の収率*2	95%	95%

*1 鉛1モル基準の式量。鉛：ジチオカルボキシル基 = 1:2 の錯体を想定。
*2 理論収量は、上記*1で想定した式量を基準として求めた。

ピペラジン系錯体は黄白色、ジエチルアミン系錯体は薄い黄白色であった。

ろ液は洗浄液と合せ全量回収し、鉛濃度を測定して錯体の鉛取込みの量を調べた (表 4)。

ジチオカルバミン酸塩は、分子中の硫黄上の孤立電子対を金属側に供与して配位を行うため、金属はカチオンであることが要請される。鉛キレート錯体の調製は、ジチオカルバミン酸の分解を抑制するため強アルカリ性の条件下で行った。鉛はアルカリ性下では HPbO₂⁻ の組成であるが、下式の平衡反応によって生じた Pb²⁺ が速やかに錯体を生ずるものとする。錯



鉛カチオンを与える平衡反応

体の調製時間は、生成した錯体が凝集する時間を考慮し 15 分間と設定した。

錯体スラリーの沈降に要する時間は、ジエチルアミン系では 1 分間程度と短かったが、ピペラジン系では凝集物の沈降に数分間を要し、微粒子懸濁が残って上澄みは得られなかった。ジエチルアミン系錯体は均一な凝集状態を与え、ピペラジン系では凝集物のサイズに分布が生じたということになる。後者の錯体では、キレート剤成分化合物が二官能性であることに関係があると考えており、この現象と重金属処理能との関連については興味深い。

錯体に取り込まれた鉛の量とキレート剤成分化合物の添加量との比から、2 つの化合物系に共通して、錯体生成反応の化学量論比が鉛カチオン (2 価) : ジチオカルボキシル基 = 1 : 2 であることを確認した。得られた錯体の乾燥重量は、上記量論比の錯体の理論重量と一致し、これを支持した。

[2] 鉛キレート錯体の熱分解試験

試験条件は、成分化合物の試験と同じものとした。

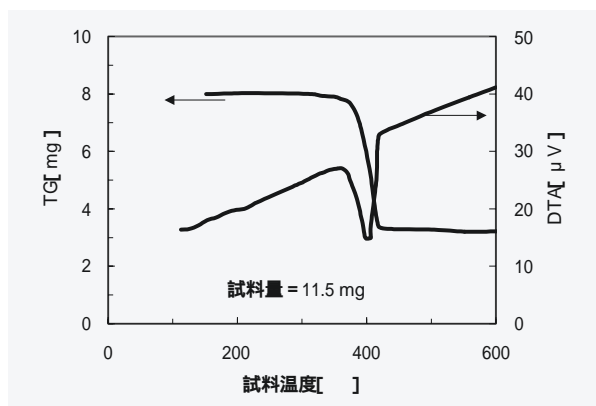


図 6 ピペラジン系薬剤の鉛キレート錯体の TG-DTA 曲線。

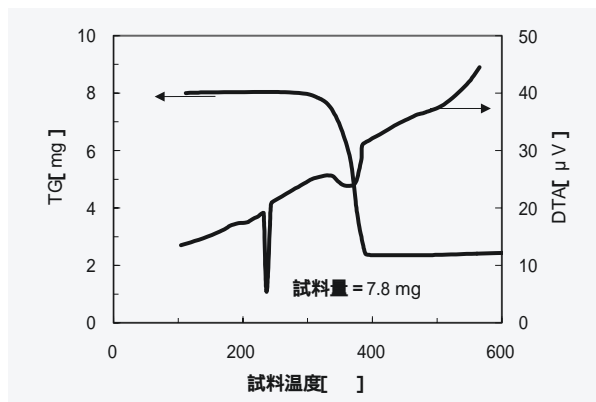


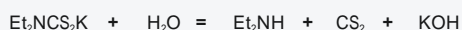
図 7 ジエチルアミン系薬剤の鉛キレート錯体の TG-DTA 曲線。

ピペラジン系錯体は388 で熱分解を開始し、420 までに42 wt%の重量減を示した。一方ジエチルアミン系錯体では、熱分解開始が347 で390 までに67 wt%の重量減が観測された。いずれも重量減の起こる温度範囲は30~40 で、比較的TG曲線の変化はシャープであった。

熱分解開始温度には40 の温度差が見られ、ピペラジン系錯体がジエチルアミン系錯体より安定であることがここでも示された。

また、いずれの化合物系についても、重量減は錯体の有機物部分の分解・揮発によるものと考えられた。

ジエチルアミン系について、キレート剤成分化合物と錯体の熱分解の様子を比較すると、分解の起こる温度幅に大きな変化が見られる(図5と図7)。キレート剤成分化合物は、薬剤の分解ガス検知量試験結果が示すように比較的に不安定であり、薬剤は下式の分解・再生成の平衡状態にあるのではないかと考えてい



ジチオカルバミン酸塩の分解平衡

る。このことが広い温度幅に渡るTG曲線(図5)に現れていると考えられる。

さらに、分解時に生成するアミン、二硫化炭素とともに低沸点化合物で揮発性に富んでいることから、ジエチルアミン系薬剤は、開放系の保存条件下では、徐々に薬剤成分を失っていくものと考えられる。

しかし、鉛キレート錯体を生じたものは、上記の分解平衡反応を起こさず、比較的に安定に存在し得るようになるものと考えられ、図7のシャープなTG曲線がこれを裏付けていると考えられる。

各種鉛キレート錯体の安定性比較に関しては、現在、計算化学手法による検討を準備中である。先述の通り、ジチオカルバミン酸系鉛キレート錯体の金属：ジチオカルボキシル基の量論関係は明確になっている。しかし、2価鉛の配位数は通常6であり⁵⁾、この場合、残る2つの配位子(水溶液中では水分子ではないかと考えられる)の特定とすべての配位結合の立体方向性が論じられなければならない。ピペラジン系あるいはジエチルアミン系のように基質の異なるキレート錯体の安定性の差異は、錯体の構造に関わるものであり、その構造が対称性の高いものであれば基質の静電的な効果が支配的であり、非対称構造であれば、静電的效果に加えて基質の配置・配座のような電子立体効果も考慮する必要がある。

6. おわりに

今後、工業キレート剤で主流になると考えられるピペラジン系、ジエチルアミン系の2つのキレート剤についての重金属処理能力および安定性を調べ、ピペラジン系薬剤が優れていることを、テーブルテスト、ガス検知量試験および熱分解試験のデータで示すことができた。

また、ジチオカルバミン酸塩が鉛キレート錯体を生じる際に安定化されることを裏付ける知見を得た。

謝辞

本研究を行うに当たり、精密な分析データのご提供とご助言を賜りました東ソー分析センター殿に、謝意を表します。

参考文献

- 1) G.D.Thorn, R.A.Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, 51 (1962)
- 2) 平成12年2月18日付, 基安化発第0218001号
- 3) 特許第3391173号
- 4) 昭和48年2月17日付, 環境庁告示第13号で定める 溶出液の作成方法である
- 5) 坂口武一、上野景平、金属キレート [1], 6 (1965)