

活性白土製造後の廃酸の利用に関する研究（第2報） （硫化水素等、有害物質除去剤への展開）

鈴木 一彦* 岡林 誠治* 溝口 保夫* 渡辺 博文*
渡邊 健次郎** 久保田 順一** 内山 雅彦** 山田 昭博**

Utilization of acid wastes from activated bleaching clay manufacturing process
(Application to harmful compound absorbents)

SUZUKI Kazuhiko*, OKABAYASHI Seiji*, MIZOGUCHI Yasuo*, WATANABE Hirofumi*,
WATANABE Kenjiro**, KUBOTA Junichi**, UCHIYAMA Masahiko** and YAMADA Akihiro**

抄 録

活性白土製造工程より発生する酸廃棄物（廃酸）の有効利用を目的として、金属分を含む廃酸を中和・凝集沈殿処理などを行い調製された水和含鉄アルミニウム（アルフェマイト）による硫化水素の吸着に関する研究を行った。昨年度の研究では、アルフェマイトによる硫化水素吸着機構の解明と吸着性能の評価を行い、その吸着性能は市販吸着剤よりも優れたものであることを明らかにした。しかしながら酸素の無い条件では吸着性能が著しく低下したため、本年度は無酸素条件下における吸着性能の向上について第三元素の添加による検討を加えた。また、硫化水素吸着後の吸着剤の処理方法についても検討を行い、硫化水素吸着後の酸への再溶解による再処理方法に関して目処が立った。

1 緒言

水澤化学工業（株）では新潟県北部より産出する酸性白土を原料にして活性白土を製造している。その製造工程より発生する酸廃棄物（廃酸）を有効利用するため、廃酸を中和・凝集沈殿処理などを行い調製された水和含鉄アルミニウム（以後アルフェマイトと略す）の、各種吸着剤への展開の可能性を検討した。昨年度の研究ではアルフェマイトの硫化水素等有害物質除去材への適用について検討を行った。その結果、アルフェマイトによる硫化水素吸着反応は硫化水素を固体状の硫黄にまで変換するとともに、酸素のある条件では市販の吸着剤よりも優れた吸着性能を有していた。⁽¹⁾しかしながら無酸素条件下では著しくその吸着性能を低下させることから、アルフェマイトに第三物質を添加する

ことにより、アルフェマイト中の酸素放出を期待して、無酸素条件下における硫化水素吸着性能の向上を試みた。また、各種吸着剤に於いては使用後の処理方法が問題となっているため、使用済みアルフェマイトの再生方法についても検討を行った。

さらに、硫化水素のみでなく、硫化水素を含む複合臭気の除去に対する要望が多く、硫化水素を含む複合臭気に対応できる横型多段式吸着装置も作製した。

2 無酸素条件下における硫化水素吸着性能の向上に関する試験検討

昨年度の速度論的解析より、アルフェマイトによる硫化水素吸着反応は次のように進むと考えた。⁽¹⁾

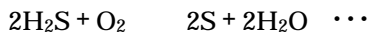
（第1段階）



* 水澤化学工業株式会社

** 研究開発センター

(第2段階)



(FeO : FeS が触媒的な働きをしている)

酸素がないと第2段階の反応が進まず、

$\text{FeO} \cdot \text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \cdots$ の反応により硫化水素の吸着が止まってしまう。一方、アルフェマイトの組成はおよそ Al_2O_3 : 70%、 Fe_2O_3 : 8%、 SiO_2 : 2%、 SO_3 : 1%、Ig-loss : 19%であり、アルミと結合した酸素原子が多量に存在している。この酸素原子を反応に用いることができれば、硫化水素の吸着が進むと期待できる。そこで、アルフェマイトにアルミと鉄の中間の電気陰性度を有する第三元素を添加して、その効果を検討することとした。

2.1 添加元素の選定

アルミと鉄の中間的な電気陰性度を有する元素としては In、W、Zn、Cr、Ga、Nb、V の七種類である。これらの中で、試薬としての入手性、合成のための溶解性・操作性、毒性、価格等で検討したところ、In、Zn、Cr の三元素が候補となった。これら元素をアルフェマイト合成時に 5、10、及び 20wt% となるように添加したドーピングアルフェマイトを合成し、その効果を検討した。

2.2 ドーピングアルフェマイトの静的硫化水素吸着試験

第三元素添加の効果を、デシケーターを用いた静的硫化水素吸着試験により検討することにした。容量約 12L のデシケーターに、0.05 g のアルフェマイトを入れて窒素ガスで置換した後、硫化水素ガス 10 ml を加えて一定時間経過後の残留硫化水素濃度の変化を検知管により測定した。その結果を図 1 に示す。

その結果、水澤化学工業(株)の工場で合成したアルフェマイトに比べて 5% の Zn、および 10% の Cr を添加したアルフェマイトが高い硫化水素吸着性能を示した。最も良い吸着を示したのは実験室レベルで合成したアルフェマイトであった。

本実験の静的吸着試験では反応により生成し

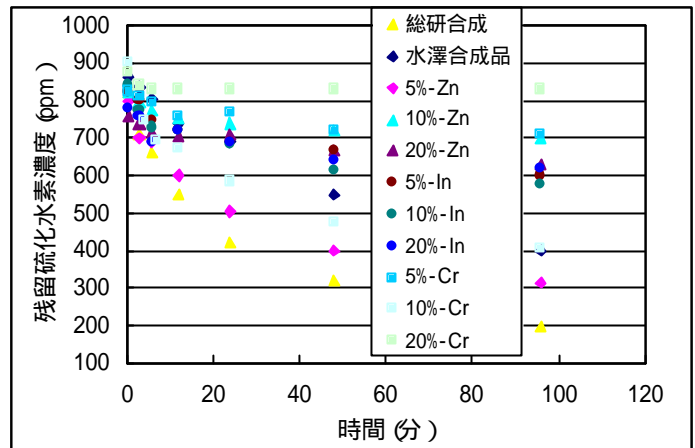


図 1 窒素条件下における静的硫化水素吸着特性

た硫黄が反応部位に蓄積するため、硫化水素吸着性能に影響を与えると考えられる。そこで、水澤化学合成品より高い吸着性能を示したサンプル(10%-Cr、5%-Zn)について、カラムを用いた動的試験により硫化水素吸着性能を検討することとした。

2.3 ドーピングアルフェマイトの動的硫化水素吸着試験

動的試験に用いた装置の概略図を図 2 に示す。窒素ガス中に定量ポンプを用いて硫化水素ガスを供給・混合し、カラムに供給した。カラム前後の硫化水素濃度は検知管もしくはガス警報器にて測定し、供給ガス量は SV (空間速度) が約 3,000 (/hr)、供給硫化水素ガス濃度は 1.2 ~ 2.0% となるように調整した。

実験結果を図 3 に示す。比較として市販の脱硫剤を用いた。テストした 4 つのサンプル(水澤化学合成品、10%-Cr および 5%-Zn を添加したもの、総研合成品)では、すべて市販脱硫剤に比べて高い硫化水素吸着性能を示していた。さらに、試験時におけるカラムの様子の一例を図 4 に示すが、アルフェマイトでは硫化水素を吸着した部分が徐々に黒化していき、カラムの下端まで到達すると、出口側の硫化水素濃度が上昇するため、実使用では視覚的に確認できる利点がある。しかしながら、今回試験したサンプルにおいては静的試験と同様に総研合成品を上回る吸着性能を示すものは見られなかった。

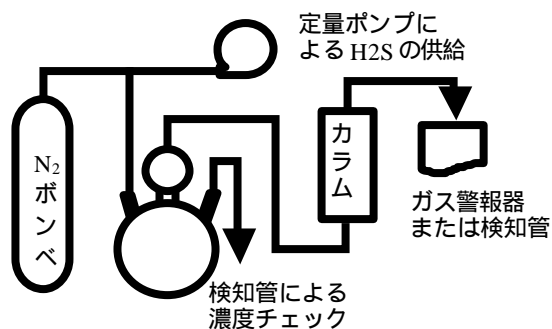


図2 カラム実験の概略図

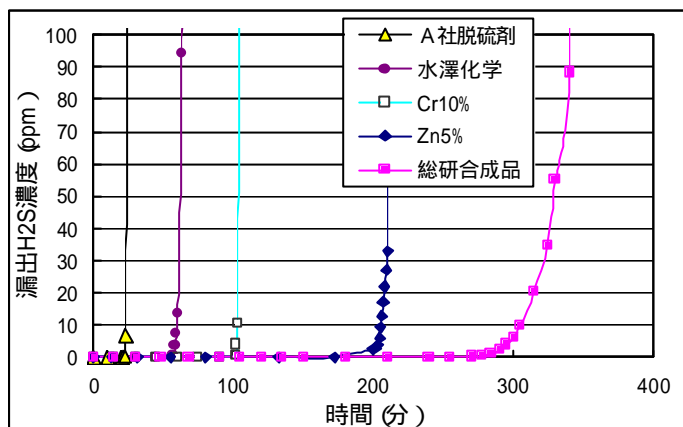
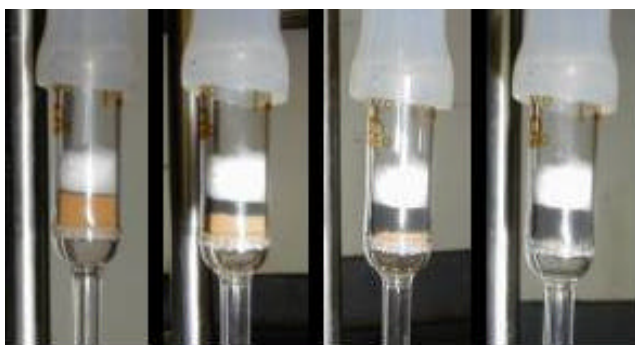


図3 動的試験結果のまとめ



開始時 破過時

図4 動的試験時のカラムの様子
(硫化水素は上方より下方へ流れる。
時間経過に伴い黒色部分が増えていく)

しかしながら第三物質添加の効果として、アルフェマイトの粒体構造に改良が加えられることが推察された。このアルフェマイトにおける粒体構造の変化から、偶発的に構造表面での鉄：アルミの出現比率の変化を生じたものが高い吸着性能を有したものと考えた。

3 使用済みアルフェマイトの再生処理方法に関する検討

多くの各種市販吸着剤は使用後の処分方法が問題となっている。アルフェマイトも実証試験後の廃棄方法が問題となったため、安価な再生処理方法について検討することとした。今回、高温水中での硫黄の溶融分離、二硫化炭素を溶媒に用いた抽出分離、アルフェマイト自身を酸へ溶解し、再利用する溶解分離の三法について検討を行うこととした。

3.1 高温水中での溶融分離

アルフェマイトへの硫黄の蓄積が、表面への硫黄の沈着と考えられるため、水中に入れたアルフェマイトを硫黄の融点(110~120)以上の温度に加熱することで、水をキャリアとして硫黄を遊離できると考えた。そこで、20gの硫黄吸着アルフェマイトと水200mlを反応容器に入れ、150に設定したオートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製 TAS-065)にセットした。150 到達後30分間これを保持、その後徐冷し、硫黄の分離状況を確認したが、硫黄の分離は認められなかった。本方法を用いるためにはアルフェマイトと溶融硫黄との間に分離力を働かせる必要があると考えられる。

3.2 二硫化炭素による抽出分離

硫黄の良溶媒である二硫化炭素を用いた硫黄の抽出分離によるアルフェマイトの再生を検討した。硫黄の抽出方法としては、2Lの大型ソックスレー脂肪抽出器を用いて行った。

その結果、吸着した硫黄量の9割以上が除去されたと思われるものの、未使用アルフェマイトの2割程度しか硫化水素吸着性能が回復しなかった。

3.3 廃酸への再溶解による分離

アルフェマイト自体を廃酸に溶解し、硫黄を固形分として回収後、再利用する溶解分離方法について検討した。廃酸に使用済みアルフェマイトを加え、90 程度で1時間加熱したところ、アルフェマイトの溶解と、乳白色の固形物が認められた。これをろ過し、溶媒による溶解およ

びX線回折により、ほとんどが硫黄であると確認できた。経済性、品質等も併せて考えると、廃酸への再溶解による吸着物分離方法が最も優れていると考えられる。

4 複合臭気に対応できる新規吸着装置の試作

本共同研究においては各種現場実験を多く行ってきた。その中で硫化水素単独臭気が問題となるところもあるものの、硫化水素を含む複合臭気に対して効果のある吸着剤に関する要望が多かった。アルフェマイトは硫化水素の吸着性能は非常に高く、アンモニア、メルカプタン等もある程度は吸着できる。しかしながら硫化メチル、トリメチルアミン等の臭気物質に対する吸着性能が弱い。

そこで、アルフェマイトに加え、塩基性および中性ガスにも対応できるアルフェマイトの改良品や活性炭等の各種吸着剤を併せて使用できる多段式横置型吸着装置を設計、製作した。その写真を図5に示す。本装置はトラックの荷台にプロワ、吸着塔部分、発電機等がすべて収まるため、臭気発生場所へそのまま移動できる利点がある。



図5 多段式横置型吸着装置

5 結言

(1) アルフェマイトにおける硫化水素吸着性能の向上の検討では、第三物質添加によりアルフェマイトの粒体構造に改良が加えられることが明らかになり、

吸着性能向上へのヒントが得られた。

- (2) 使用済みアルフェマイトの処理方法として熔融分離、抽出分離、溶解分離の三法を検討した結果、廃酸への再溶解による吸着物分離方法が経済性、品質等で最も優れていた。
- (3) 多段式横置き吸着塔を設計・製作し、硫化水素を含む複合臭気に対応できる吸着装置を作製した。

参考文献

- 1) 新潟県工業技術総合研究所：工業技術研究報告書「活性白土製造後の廃酸の利用に関する研究(第1報)」p33～p37, No.32, (2003)