活性白土製造後の廃酸の利用に関する研究（第１報）
（硫化水素等、有害物質除去剤への展開）

鈴木　一彦*　　溝口　保夫*　　渡辺　博文*
渡邉　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*　　MIZOGUCHI　Yasuo*　　WATANABE　Hirofumi*
WATANABE　Kenjirou**　　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水和含鉄アルミニウムが調製されている。水和含鉄アルミニウムは主に水処理剤として使われているが、有害物質吸着剤、特に硫化水素の吸着剤注)としても優れた能力を有している。そのため本研究では水和含鉄アルミニウムの吸着剤としての応用について検討した。水和含鉄アルミニウムを用いた硫化水素発生現場における実証試験では著しい周辺環境の改善が認められた。また速度論的解析により、水和含鉄アルミニウムによる硫化水素吸着のメカニズムを推定できた。さらに水和含鉄アルミニウムはアンモニア吸着能力を有していることが明らかとなった。

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。活性白土は酸性白土を硫酸処理することで製造されるが、その工程より排出される酸廃棄物（廃酸）は浄水用の凝集沈殿剤として利用するとともに、吸着剤などの製造原料としても用いているが、一部は中和処理等を行った後固形分を埋め立て処理しており、廃棄物の削減を進める上から更なる再利用開発が求められている。廃酸を中和・凝集沈殿処理等することにより得られる水和含鉄アルミニウム（以後アルフェマイトと略す）はアルミ、鉄などの金属分を含むとともに、比表面積も比較的大きい。このため、各種吸着剤への展開の可能性が考えられ、アルフェマイトの硫化水素等有害物質除去剤への適用について、現在までに行った研究について報告する。

＊　　水澤化学工業株式会社
＊＊　研究開発センター

注）：正確には反応処理剤として機能していると考えるが、ここでは吸着を広義に考えこれを使用する。

２　硫化水素吸着剤への展開

２．１　硫化水素吸着試験

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%である。アルフェマイトには鉄分が含まれていることから硫化水素の吸着性能があると考えた。そこで定量容器中にアルフェマイトを入れ、硫化水素ガスを注入して硫化水素の吸着減少をみる定性実験を行った。その結果、自重の140wt%を越える硫化水素ガスを吸着することが明らかとなった。（本報における吸着は広義の吸着と定義する）

２．２　硫化水素発生現場における実証試験

アルフェマイトに硫化水素の吸着性能が認められたことから、実用性を確認するため、硫化

水素臭がするとの住民苦情がある産業廃棄物処理場（建築廃材埋め立て地）に小規模な固定床式吸着反応塔を設置し、硫化水素の除去実験を行った。

実験地の硫化水素発生は試掘坑（地中 4～6 m）による検査で、1,000 ppm～10,000 ppm に達するものであった。

アルフェマイトを詰めた固定床式吸着反応塔（吸着塔部分：φ0.2×0.8 m、写真１）を試掘抗上部に設置し、土圧により抗をあがってくる硫化水素ガスをアルフェマイトに吸着させた。

空間速度を 277（吸着層：15.3 L、通気量：69.6 L/min）としたが、500～1,000 ppm で発生する硫化水素を長期にわたって 100%近く除去することを確認した。（図１）

その結果、埋め立て地付近の硫化水素臭は激減し、実験前には草も生えていなかった処分場に草が生育するところまで環境回復が認められた（写真２，３）。

写真１　実験に使用した吸着塔

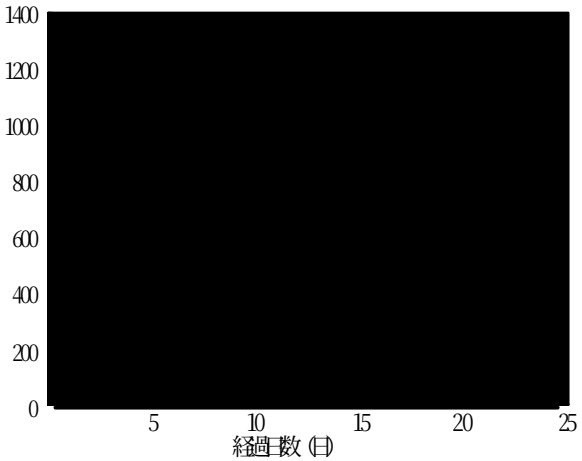

図１　実証実験データの一例

写真２　実証実験前の埋め立て地の様子

写真３　実証実験後の様子（約３ヶ月後）

２．３　硫化水素吸着メカニズムの解明
～定性的解析～

アルフェマイトは硫化水素を吸着すると瞬時に淡黄褐色から黒化し、時間の経過とともに元の淡黄褐色へと変化する。そこで硫化水素の吸着がどのようなメカニズムにより行われているのかを明らかにするため、X 線回折実験を行った。X 線回折装置は理学電機（株）社製 RAD-2B を用いた。硫化水素を吸着させる前と、吸着させた後のアルフェマイトについて、X 線回折による解析を行ったところ、吸着前は目立ったピークは認められず、ベーマイトゲル様のパターンを示していた。吸着後のサンプルでは固体硫黄のピークが認められ、本アルフェマイトでは硫化水素を吸着するのみではなく、反応により固体状の硫黄まで酸化させていることが明らかとなった。

２．４　硫化水素吸着メカニズムの解明
～速度論的解析～

速度論的解析から吸着メカニズムを解明するため、デシケーター（容量約 12 L）を用いて以下の方法により静的吸着実験を行った。

(1)デシケーター中に約 1 g（含まれる鉄分約 1 mmol）の粉末状のアルフェマイトを投入し、硫化水素ガスを 10 ml(約 0.45 mmol)注入し、

(2)適当な時間に内部の硫化水素濃度を検知管を用いて測定。

(3)残留硫化水素濃度がほぼゼロとなった時点で検知管吸引により陰圧になっているデシケータに外気を導入して圧力差をゼロとし、再度硫化水素ガス 10～100 ml を注入し、測定を繰り返した。

デシケータ内の硫化水素濃度をガス注入後の経過時間に対してプロットすると図２のようなグラフが得られた。このグラフより、本アルフェマイトにおける硫化水素吸着は一次反応的であることが明らかとなった。また、それぞれの吸着曲線に対し、近似曲線（近似式：Y=Bexp(-AX)、X：時間、Y：残留硫化水素濃度）を求め、近似式における A の値を反応定数とした。静的吸着実験を繰り返し各バッチで求められる反応定数Ａをその実験までに吸着した硫化水素量に対してプロットすると、図３中■のようなグラフを示した。

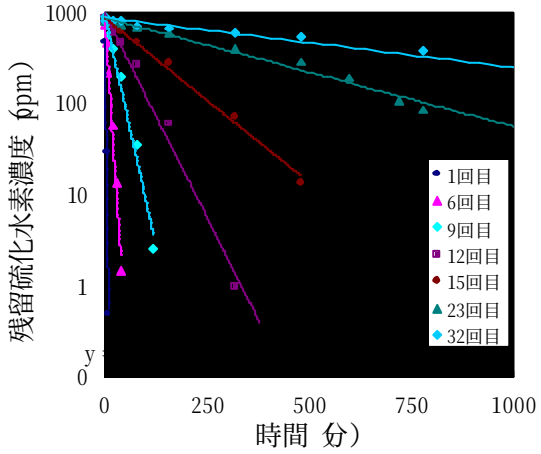

図２　硫化水素吸着実験データの一例

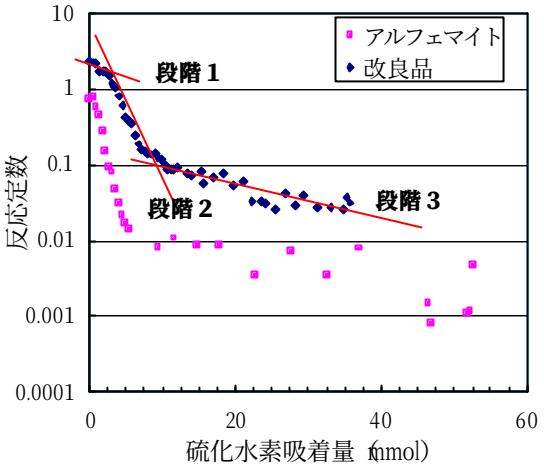

図３　硫化水素吸着量に対する反応定数変化

これを見ると硫化水素の吸着は３つの段階に分かれているように思われた。

(1)段階１：約 1 mmol の硫化水素を吸着するまで

硫化水素吸着量の少ない段階で、硫化水素のモル数がアルフェマイト中の鉄のモル数とほぼ等しい量までは反応速度定数にほとんど変化が起こらずに吸着される。この段階では鉄と硫化水素が化学的な反応を行うために非常に早い吸着を示すものと思われる。

(2)段階２：約 5.5 mmol の硫化水素を吸着するまで

次の段階では反応定数がその反応までに吸着した硫化水素量に対してほぼ指数関数的に減少している。これはアルフェマイト表面の反応部位が硫化水素の吸着に伴い酸化されて生成した硫黄分の蓄積等により減少するためと思われる。

(3)段階３

その後は吸着した硫化水素量に対して反応定数は非常に緩やかな減少傾向を示しつつ乱高下を示している。この段階では反応部位へほぼ硫黄分が蓄積され、蓄積層への硫化水素拡散が律速となる。さらに S-S 結合などの生成、反応表面の変化が生じるなどで反応定数の乱高下が認められるものと思われる。

２．５　鉄分による硫化水素吸着性能の向上

硫化水素の吸着がアルフェマイトに含まれる

鉄分に依存すると思われるため、鉄分を増量したアルフェマイト（改良品）を調製し、上記方法にて同様に硫化水素の吸着実験を行った。鉄分を増量したアルフェマイトの組成は Al_2O_3：57%, Fe_2O_3：20%(鉄分約 2.5 mmol)であり、鉄含量は改良前の約 2.6 倍であった。

改良したアルフェマイトの硫化水素吸収量の増加に伴う反応定数変化は改良前のものと同様であった（図３◆）が、段階１より段階２に移る点が高硫化水素側に移っており（鉄のモル数とほぼ等しい点）、さらにその点までの平均的な反応定数は改良前に比べ約 2.8 倍と鉄含量の増加に応じて高くなっていた。

３　アンモニア吸着剤への展開

３．１　アンモニア吸着性能試験

硫化水素以外にもアルフェマイトが悪臭物質の除去に適用できるかを調べるために、カラムを用いたアンモニアの吸着実験を行った。アンモニアガスの発生源としては、フラスコに所定濃度のアンモニア溶液を入れておき、そこへポンプからのガスを通しバブリングすることで所定濃度（約 100～1,000 ppm）のアンモニアガスを発生させた。このアンモニアガスを改良したアルフェマイトを詰めたカラムに約 200 ml～1 L /min の流量で通し、カラム前後のアンモニア濃度変化から吸着されたアンモニア量および吸着率を調べた。

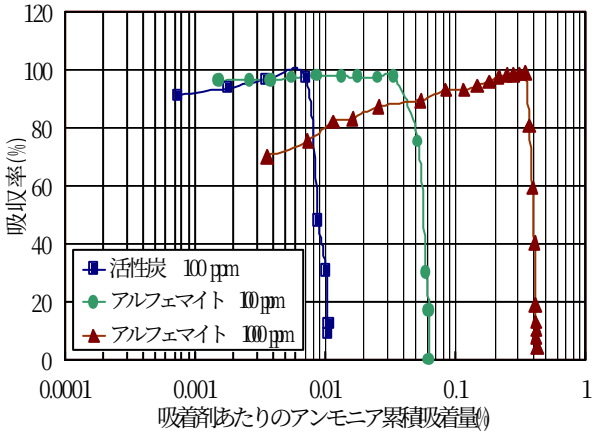

図４　脱硫基材によるアンモニア吸着データ

カラム実験の結果を図４に示す。比較として市販の活性炭を用いた。その結果、低濃度（約 100 ppm）のアンモニアガスを通した際に、活性炭では自重の約 0.007%しか吸着しないのに対し、アルフェマイトでは低濃度(100 ppm)で活性炭の約 6 倍、高濃度（約 1,000 ppm）では約 60 倍高い吸着が認められた。

３．２　工場臭気除去への展開

ある堆肥製造工場では食品残渣等を発酵させて堆肥を製造している。しかし、その発酵工程で数十から数百 ppm のアンモニアを含む悪臭が発生し、その対策に苦慮していた。そこで、酸性ガスである硫化水素を吸収するとともにアンモニアも吸着できるアルフェマイトを用いアンモニアを含む複合臭気の除去に適用できるかの試験を行った。

工場内部の空気をポンプにより吸引し、ガス溜め用の袋に溜め、このガスを送風ポンプによりアルフェマイトを詰めたカラムに通過させた。カラム前後のアンモニア濃度を検知管によりチェックすると共に、脱臭効果を確認した。その結果、アンモニア成分の除去によりアンモニア特有の刺激臭から、野菜の腐敗臭程度の悪臭に低減できた。しかしながら吸着法の高濃度対応性の限界があり、高濃度臭気に対しては前処理の必要があると考えられた。しかしながら吸着速度と量的問題から考えて、作業員の防臭マスク用吸着剤としては十分に利用でき、現在も作業用マスクとして利用している。

４　結言

これまでの実験より以下のことが明らかとなった。

(1) 廃酸より調製したアルフェマイトは硫化水素を吸着する。
(2) 硫化水素の吸着と共に化学反応により分子状の硫黄まで酸化する。
(3) 建築廃材埋め立て地における実証試験では、付近の硫化水素臭が激減し、草も生育する

まで環境が改善した。

(4) 酸素のある条件下では市販の硫化水素吸着剤よりも優れた吸着性能を有していた。

(5) アルフェマイトはアンモニアも吸着した。

5　今後の課題

本アルフェマイトは酸素のある条件では十分に硫化水素を吸着するものの、無酸素条件下では著しくその能力を低下させることが実験により明らかとなっている。そのため無酸素条件における硫化水素吸着性能の向上と硫化水素吸着後の再生処理が今後の課題である。