「阿蘇黄土」及び「阿蘇火山灰土」のガス吸着特性

末永　知子*、永田　正典*
蔵本　厚一**
*材料開発部・**㈱日本リモナイト

Gass Adsorption Characteristics of Aso Oudo and Aso volcanic ash soils

TOMOKO SUENAGA, MASANORI NAGATA
KOUICHI KURAMOTO

世界的カルデラ火山である阿蘇山の赤水地方には水酸化酸化鉄が表層に存在し、鉄の含有量が非常に高い地域がある。以前よりこの水酸化酸化鉄は「阿蘇黄土」と呼ばれている。更に、鉄含有量の高い表層の下層には火山灰土が形成されている。現在、「阿蘇黄土」は金属スラッジと混合、ペレット化して硫化水素ガス吸着剤として製品化されている。本研究ではこの「阿蘇黄土」及びその下層にある火山灰土について硫化水素ガス及びアンモニアガスの吸着特性を評価した。その結果「阿蘇黄土」、火山灰土共に硫化水素ガス及びアンモニアガスを吸着し、特に「阿蘇黄土」は市販のアンモニアガス用活性炭と比べて高い吸着性を示し、火山灰土は現在製品として出荷している硫化水素吸着剤よりも高い吸着性を示したのでここに報告する。

1. はじめに

阿蘇の赤水地域に産出する「阿蘇黄土」（以下黄土と称す）は鉄の含有量が高いため、戦前は鉄鉱石の原料として使われていた経緯がある。黄土は鉱物的には Goethite という結晶物である。

黄土は地下の火山灰土を通過して、溶解した鉄等が微生物等の酸化を受け沈殿し、長い時間をかけて堆積した物質である。また、黄土の下層にある無尽蔵にある火山灰土は、肥料を散布しても、りん等を吸着して、農業用土壌としては使えない資源である。

しかし、Goethite の非結晶性物質である、シュベルトマナイト ($Fe_8O_8(OH)8 \cdot 2X(SO_4)_x$) が金属鉱山廃水中のヒ素を吸着することを金沢大学の小林らが見いだした。[1] また、Ferrihydrite も重金属や陰イオンを吸着することが報告されている。[2]

しかし、水溶液中での吸着は報告されているが、ガス吸着については報告が無い。

そこで、阿蘇に産出する Goethite が主要鉱物である阿蘇黄土や、その下層の火山灰土（通称　黒ボク土）についてアンモニアガス及び硫化水素ガスの吸着特性について実験を行ったので報告する。

2. 実験方法

ガス吸着実験は硫化水素ガス吸着実験は図１に示す方法で、アンモニアガス吸着実験は図２に示す方法で 0.5%ほう酸溶液に吸収させ、吸収液濃度を分光光度計で測定した。[3]

2.1 ガス吸着実験

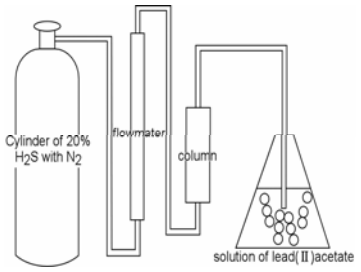

図１　硫化水素ガス吸着試験

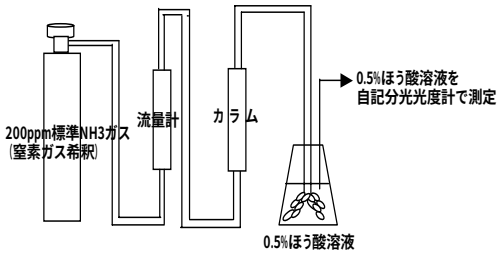

図２　アンモニアガス吸着試験

2.2 物性評価及び組成分析

結晶構造は粉末Ｘ線回折法（㈱理学　RINT-2000）で行った。また、熱分解過程は TG-DTA(マックサイエンス製 TG-DTA2000)で調べた。更に吸着特性に大

きく影響する比表面積はB･E･T法で（ユアサアイオニクス製　AUTOSORB-1）、組成分析は蛍光X線分析（㈱理学 ZSX100）で行った。

3．実験結果及び考察

3.1 化学組成及び結晶構造

表１に黄土及び火山灰土の化学分析結果を示す。

表１　黄土等の化学分析値及び比表面積

元 素 名	黄土(%)	阿蘇火山灰土(%)	合志町火山灰土(%)
鉄(Fe2O3)	72.70	27.15	19.30
アルミニウム(Al2O3)	1.49	8.83	11.24
カルシウム(CaO)	2.61	3.93	2.71
マグネシウム(MgO)	0.09	1.24	0.99
ナトリウム (Na2O)	0.21	1.38	0.91
りん(P2O5)	0.37	0.52	
珪素(SiO2)	5.61	37.12	26.97
カリウム(K2O)	0.50	1.40	1.24
強熱減量	14.57	17.02	26.97
比表面積 (m^2/g)	34.82	22.95	33.01

火山灰土の参考として、熊本県合志町の火山灰土の分析結果を示す。阿蘇の火山灰土が鉄の含有量が高いことが分かる。また、黄土に比べて強熱減量が大きいのは、火山灰土が火山噴火した時、林の樹木や草等が蒸し焼き状態で存在するため、有機物の含有量が高いためである。また、結晶構造を調べた結果を図３に示す。

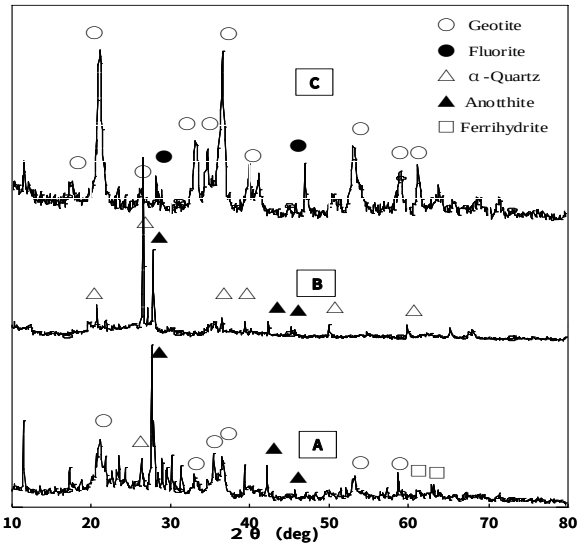

図３　阿蘇黄土等のＸ線回折パターン

Ａ：阿蘇火山灰土　Ｂ：合志町火山灰土

Ｃ：阿蘇黄土

黄土の主要鉱物は FeO(OH)の化学式をもつ Goethite と呼ばれる鉱物である。

２θで28°付近にフッ化カルシウムのピークが見られる。この近辺の河川はフッ素イオン濃度が高いことが反映している。Goethite の結晶性は低く、ピークはブロードである。火山灰土の主要鉱物はα-石英、Goethite であり、正長石及び Ferrihydrite ($Fe_5O_7(OH)\cdot 4H_2O$) が検出された。比較した合志町の火山灰土の主要鉱物はα-石英、正長石、沸石等である。同じ火山灰土であるが、構成鉱物に差が見られた。

3.2 熱分析結果について

温度上昇による変化について考察するため、熱分析を行った。その結果を図４に示す。

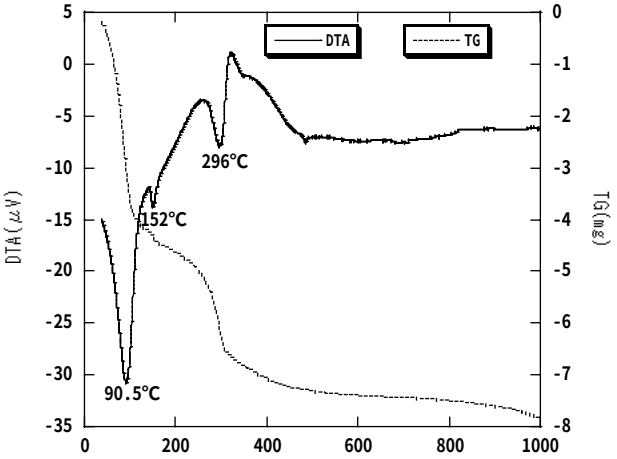

図４　黄土の熱分析

TG 曲線は約 100℃と約 350℃の２段階の屈曲している。約 100℃は TDA 曲線が大きな吸熱を示していることから、付着水分の減量と考えられ、350℃の減量は同様に DTA 曲線が 296℃で大きな吸熱を示していることから、Goethite の水酸基の脱離と考えられる。また、DTA 曲線の 152℃に吸熱を示しているが、これは TG 曲線が微妙に変化していることから、試料に含まれる鉱物の融解が考えられる。また、火山灰土の熱分析結果を図５に示す。

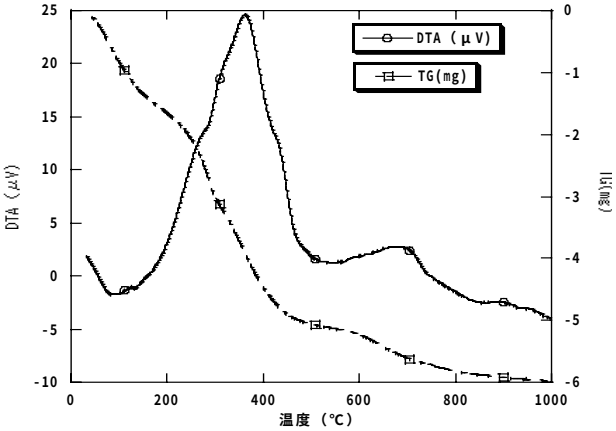

図５　阿蘇火山灰土の熱分析

火山灰土は通常 150℃付近にだらだらとした吸熱反応が見られる。これは火山灰土特有のアロフェン

やイモゴライトの結晶水に由来しているが、阿蘇の火山灰土も同様な吸熱反応が見られる。更に 300℃付近に発熱反応過程での吸熱反応が見られる。これは Goethite 由来の水酸基と考えられる。こうした吸熱反応は他の火山灰土（人吉、一宮町）では見られなかった。

3.3 阿蘇黄土等の比表面積と焼成温度

黄土、火山灰土及合志町火山灰土の比表面積の結果を表１に示す。黄土は 34.82m^2/g、火山灰土は 22.95m^2/ｇ、合志町火山灰土は33.01m^2/gであった。比表面積は黄土が最も大きい。鉄の水酸化物が沈殿して形成されたため最も大きいと考えられる。更に黄土、火山灰土を焼成したときの比表面積を調べた。その結果を図６に示す。

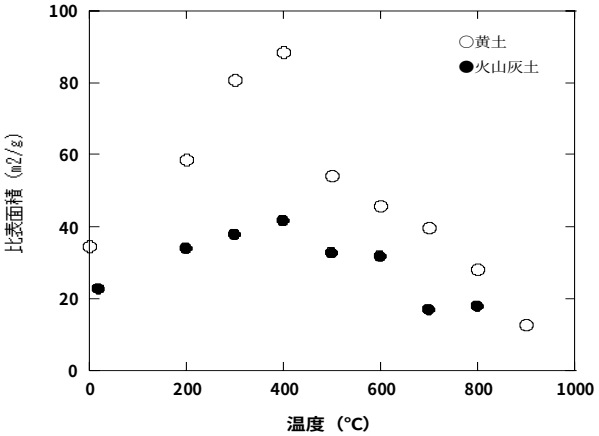

図６　阿蘇黄土等の焼成温度と比表面積

比表面積は黄土、阿蘇火山灰土ともに常温から増大し、400℃で最大となり、常温比で黄土は約３倍、火山灰土は 1.8 倍となった。その後温度上昇と共に比表面積は低下した。これは黄土、火山灰土とも同様であった。

本実験では所定温度に達した後の保持時間は１時間とした。焼成時間を長くとったケースでは異なった経過が観察された。このことについては詳細に調べる必要がある。

これは、熱分析の結果から 400℃において Goethite の OH 基がはずれて、多孔質となったため比表面積が大きくなったと考えられる。その後加熱によって、結晶粒が成長して比表面積が低下したと考えられる。

3.4 アンモニアガス吸着

塩基性ガスであるアンモニアガスの吸着特性について阿蘇黄土及び阿蘇火山灰土の吸着結果を図７に示す。

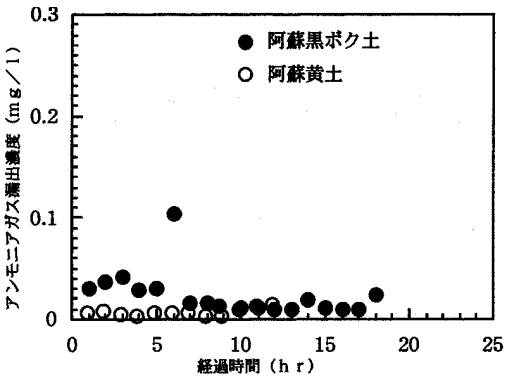

図７　アンモニアガスの漏出濃度と経過時間

流速：80ml/min　　アンモニアガス濃度 200ppm

ガス流速は 80mi/min とし、試料は 2.5ml である。アンモニアガス濃度は200ppmの標準ガスを用いた。吸着剤を通過させない場合のアンモニア濃度（空試験）は 5.3mg/ℓとなった。図から黄土の方がアンモニアガス吸着性能は高いことが分かる。一方火山灰土の吸着性能も高い。鉄とアンモニアが錯体として反応していると考えられるが、鉄含有量から推測した場合ガス吸着量の差が小さい。

図８に合志町火山灰土のアンモニアガス吸着特性と比較した。阿蘇火山灰土の吸着量の大きさが分かる。

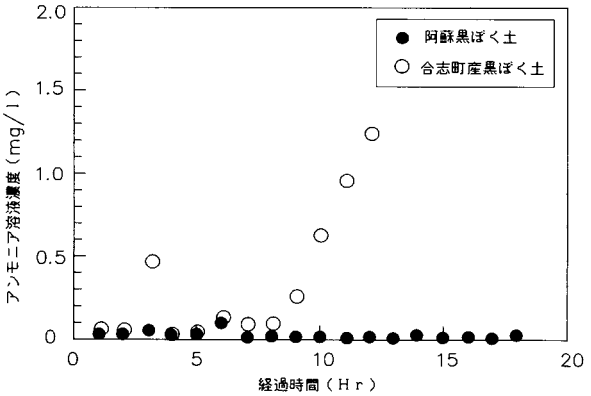

図８　アンモニアガスの漏出濃度と経過時間

流速：80ml/min　　アンモニアガス濃度 200ppm

試料：2.5ml

火山灰土は風化作用等を受け粒子表面がプラスに帯電しているといわれており、このため、マイナスイオンの PO_3^{2-}等の吸着が起こるといわれている。一方、主要鉱物である Goethite 結晶の非結晶物である、反応性の大きい Ferrihydrite は陽イオンも陰イオンも吸着する事が分かっている。

火山灰土のガス吸着メカニズムは明確ではない。

今後研究の必要がある。さらに、アンモニアガス

吸着を高くするために化学的処理を行っている活性炭との比較では、黄土は市販品と同等の吸着特性があることが確かめられた。

α-FeO(OH)の重金属イオンの吸着についての報告は多い。しかし、ガス吸着の報告は少なく、今後吸着のメカニズムを調べる必要がある。

3.5 硫化水素ガス吸着特性

図９に阿蘇黄土の焼成によるガス吸着量を示す。

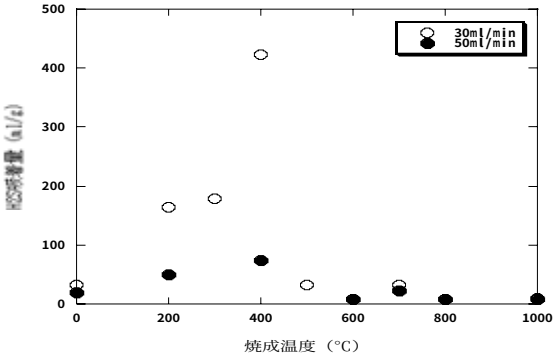

図９　阿蘇黄土の焼成温度と H2S ガス吸着量・流速

図５で示した用ように、焼成温度と共に比表面積は増大し、400℃で最大となった。ガス流速硫化水素ガス吸着量も比表面積の増大とともに多くなり 400℃で最大となった。比表面積は常温と比較して約３倍増大したのに対し、硫化水素吸着量は流速 30ml／分では約 10 倍以上増大した。

これは比表面積の影響と同時に試料容積に対するガス流速の影響が大きい事を示している。

さらに、酸化鉄系の市販品と火山灰土の硫化水素ガス吸着を調べた。

その結果を図 10 に示す。

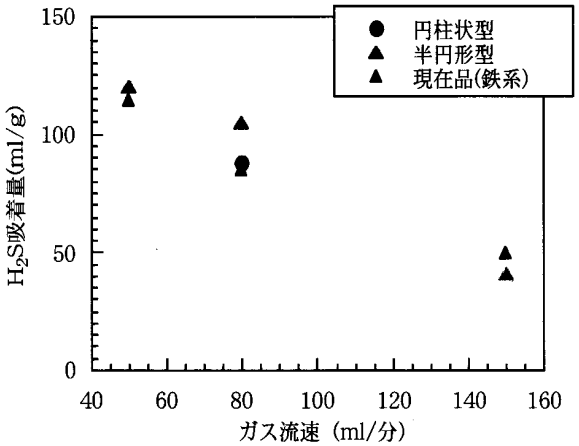

図10　火山灰土と市販酸化鉄系硫化水素吸着量・流速・形状

硫化水素ガス濃度：20%　　試料 100ｇ

表２　市販用酸化鉄系脱硫剤の化学組成及び比表面積

Fe	Ca	Zn	Ni	Cu	Al	Si	水分	比表面積
74.10	1.90	1.46	0.22	0.30	0.24	3.78	5.62	96.32m2/g

(単位:%)

流速を150ml／分から30ml／分へ遅くするとガス吸着量は市販の脱硫剤よりも大きく成った。表２に市販品酸化鉄系脱硫剤の化学分析値及び比表面積を示す。

これは鉄含有量では市販品が圧倒的に大きいため、化学吸着・物理吸着だけでは説明できない。火山灰土にある Ferrihydrite から結晶性の Goethite に変化した場合水溶液中の反応では見かけ上吸着が激減することが報告されている。また、本実験に用いた火山灰土は採掘されて１～２年野積みされていた物である。火山灰土の pH は 5.8 であった。しかし、採掘直後の火山灰土は場所によって、pH が 3.0 の所もあった。こうした火山灰土では吸着が低下した。火山灰土の吸着はとりまく環境イオンによって大きく変化する事が示唆された。

4．まとめ

鉄含有量の高い黄土、その下層にある火山灰土について塩基性のアンモニアガス、酸性の硫化水素ガスの吸着特性について研究を行い次のことが明らかとなった。

１．阿蘇黄土はアンモニアガス特性が優れており、市販のアンモニアガス吸着用活性炭と同等の吸着性能を示した。

２．黄土は焼成により比表面積が大きくなり 400℃で最大となり常温の約３倍となった。硫化水素ガス吸着量も 400℃で最大となり流速 30ml／分で 10 倍以上となった。

３．火山灰土はアンモニアガス、硫化水素ガス共に吸着し、硫化水素ガス特性は酸化鉄系市販品と同等以上であった。

４．火山灰土も焼成により比表面積が大きくなり 400℃で最大となり常温の約1.8倍となった。

文　　献

1) Solid solution reactions in As(V) sorption by schwertmannite, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 37 巻 pp3581-3586, (2003.4).

2) 室之園　貴、河野元治「鉄水酸化鉱物の表面電荷解析とイオン吸着特性」粘土学会

3) 排ガス中のアンモニア分析法　JIS　K-0099(1998)