

## 使用済み脱硫剤の再生技術の開発

### —その場再生技術の確立に向けて—

末永 知子\*・永田 正典\*・廣瀬 勉\*\*・蔵本 厚一\*\*\*・高水 恵\*\*\*

\*材料開発部、\*\* 熊本大学工学部(現・中間法人吸着の研究舎)、\*\*\* (株)日本リモナイト

Development of Reuse Technological to Used Desulfurization Agent

—Establish to Reuse Technological on the Spot —

Tomoko SUENAGA\* , Masanori NAGATA\* , Tsutomu HIROSE\*\* , Kouichi KURAMOTO\*\*\* and Megumi TAKAMIZU\*\*\*

下水処理場や食品廃棄物、さらには家畜等で発生する有毒な硫化水素ガスを除去する方法の一つとして、酸化鉄系吸着剤で吸着する方法がある。この方法は初期設備費用が安く、管理が容易であるため、中小規模の下水処理場等で行われている。吸着後の硫化水素吸着剤(以降脱硫剤と呼称)を脱硫塔から引き出すことなく、再生する方法を検討した。更に、現在の脱硫剤はバインダー(粘着物)として、糖蜜や米糠等の有機物成分を含有しているため、脱硫剤の再生の際、有機物の加水分解によって黒色の廃液が生じる。そこで、有機物を含まない脱硫剤の造粒を行った。その結果、バインダーを含まない造粒脱硫剤は、20時間水中崩壊試験において比重1.14の試料はほとんど崩壊しなかった。また、包剤化に適した材料を検討した結果、ポリプロピレンの不織布を選択した。ポリプロピレン不織布を用いて包剤化脱硫剤を作製し、その場再生試験を行った。その結果、繰り返し回数4回まで初期吸着量を維持した。不織布の劣化及び目詰まりは観察されなかった。

#### 1. はじめに

下水処理場で発生する消化ガス中の硫化水素ガスを除去する方法として、酸化鉄等に吸着させる乾式法がある。吸着が終わった脱硫剤は現在、産業廃棄物として埋め立て処理されている。しかし、ゼロエミッションが推進され、また、安定型産業廃棄物処理場において、硫化物の硫酸還元菌等による硫化水素ガス発生等が報告されているため、その処理が求められている。更に、吸着後の脱硫剤を脱硫塔から引き抜く作業は非常に作業性が悪く、その対策も求められた。そこで、本研究では、5mmφの顆粒状脱硫剤を作製し、不織布で包剤化した。硫化水素ガスを吸着させた包剤化脱硫剤を脱硫塔から引き出すことなく、その場再生処理の実験を行ったので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 不織布の選択

再生処理液にアルカリ及び酸化剤を使用するため、不織布の材質について検討した。材質はポリプロピレン及びポリエチレン被覆ポリプロピレンの2種類で検討した。

それぞれの材質について、引っ張り強度測定用に幅15mm、長さ20mmの試験片を作製し、NaOH、NaClOをそれぞれ10%濃度とした溶液に1~24時間浸漬した試験片は島津製作所製(株)AGS-100Dで引っ張り強度を測定した。試験数はn=5本とし、平均値を求めた。

##### 2.2 脱硫剤の再生試験

図1に脱硫剤の再生試験装置を示す。

試料重量は150gとし、包剤サイズは70mm×50mmとした。セルは断面積23.7cm<sup>2</sup>で全容積は800mlとした。硫化水素ガス流速は150~300ml/minとした。硫化水素ガス濃度は窒素ガスで希釈した20%濃度とした。リーク試験は0.5%酢酸鉛溶液が黒色に変化したところを終点とした。

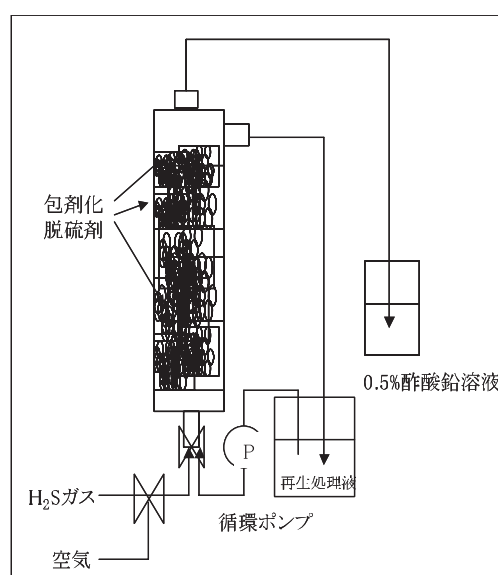


図1. その場再生処理実験装置

吸着後、再生処理のため、循環ポンプと再生処理液をセットして、吸着層の下部から再生液を導入した。処理液は最初水酸化ナトリウム溶液を循環させ、その後酸化剤を投入した。このときガスが発生し、ポンプの圧損が生じるため、間隙滴加した。再生処理後、蒸留水で洗浄を行い、ガス吸着用にセットし、吸着層の下部より空気を導入して、吸着剤を乾燥させた。

### 2.3 再生試料等の結晶構造

得られた試料の組成を調べるため、結晶構造はX線回折装置(株リガク RINT-2000)で測定した。また、化学組成は蛍光X線分析装置(株リガク ZSX100c)で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 不織布の物性試験

10%NaOH、および10%NaOHに10%NaClOの酸化剤を添加した再生処理液に浸した後水洗・乾燥した不織布の引っ張り強度は、ポリプロピレン繊維が細かい材料では初期値17kg/cm<sup>2</sup>に対して1時間で1/3程に低下したが、24時間経過後でも同程度であった。図2にシンテックスPK108についての引っ張り強度変化を示す。また、繊維が大きい材料では、浸漬後の強度に大きい差は見られなかった。これは繊維の大きさに関係しているためと考えられる。また、ポリエステル系はアルカリによって加水分解し、引っ張り強度は測定できなかった。

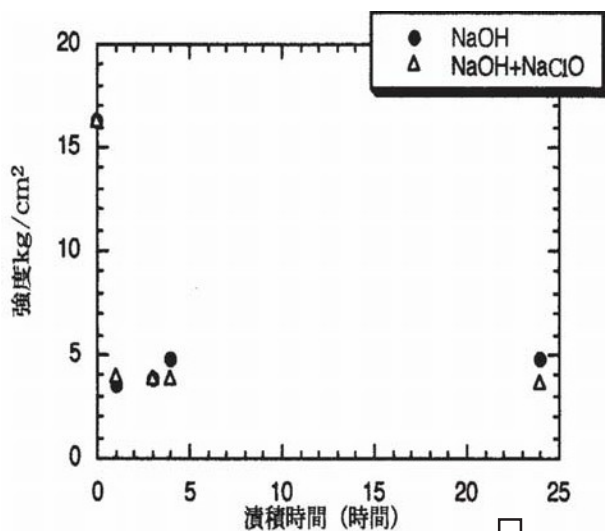


図2. 不織布の引っ張り強度試験  
シンテックス PK108 n=5本

### 3.2 脱硫剤の造粒

造粒では既存のペレットは5mmφ×50mmの円柱状で統一されているため、吸着効率が悪く概ね30%程度である。そこで、比表面を大きくする事、さらには吸着の際に生成する水に対して崩壊しない事を目的として造粒した。

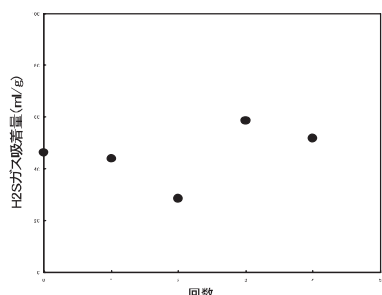
回転ドラム内での転動造粒により直系約5mmの球状の顆粒が製造された。また、吸着による耐水性を調べるため水中崩壊試験を行った。その結果を図3に示す。水分量を変化させることで、20時間経過後崩壊した割合は比重1.14の場合で2.3%であった。



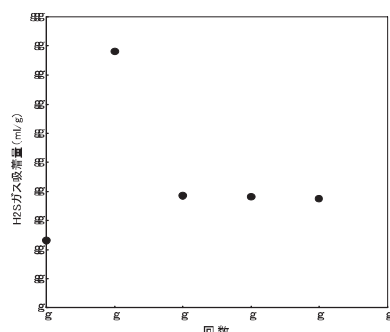
図3. 粒脱硫剤の水中崩壊試験

### 3.3 再生試験結果

不織布繊維が大きいPK-108及びスパンボンド6640で再生処理を行った結果を図4に示す



A) 不織布: PS-108 (三井化学製)  
 ガス流速: 250ml/min H<sub>2</sub>S濃度: 20%  
 試料重量: 150g



B) 不織布: 6640 (シンテックス製)  
 ガス流速: 250ml/min H<sub>2</sub>S濃度: 20%  
 試料重量: 150g

図4. その場再生試験の回数と吸着量

A)及び B)も共に初期吸着能力をほぼ維持した状態で再生回数4回実現できた。A)では再生回数2回では若干能力が低下したが、3~4回では初期吸着量より増大した。実験後の包剤化脱硫剤の中を調べると、吸着、再生の過程で顆粒状吸着剤が細かく粉砕された状態となっていることが観察された。脱硫剤の接触面積が大きくなったためと考えられる。また、B)は初期吸着力が1回目が大きくなっている。これはガスの吸着速度が 80ml/min と小さかったためと考えられる。2回の処理から1回目の処理まで、ほとんどガス吸着力に大きな変化は無かった。A)と同様初期吸着量より大きくなった。B)も実験後の試料を観察すると、水流による粉砕効果が見られた。循環ポンプで再生処理液を流している途中、溶液が鉄のため、黄色に変色したが、不織布の再生処理液による破壊は見られず、また、溶液中の鉄に鉄粉末も見られなかった。4回再生した後包剤化脱硫の状態を図5に示す。



図5. 包剤化脱硫剤の使用後の状態

### 3.4 結晶構造及び化学組成

図6に4回繰り返し再生した脱硫剤のX線回折パターンを示す。吸着前の脱硫剤は Goethite 構造を持つ含水酸化鉄及び $\alpha$ -FeO(OH)、マグネタイトや金属スラッジ中和剤としてのカルサイト等が検出された。4回繰り返し再生した試料B)及びC)は $28.5^\circ$ 及び $29.3^\circ$ に大きなピークが見られ、原料の脱硫剤と結晶がかなり異なり、別構造となっている。硫化鉄になった硫黄は空气中に放置し硫化鉄になった硫黄は空气中に放置しているだけで水分、酸素と結合して $SO_3$ や $SO_2$ となることが報告されている。

さらにアルカリで処理すると硫黄が遊離してくることが報告されている。このピークは化学組成等からナトリウムや硫黄の化合物及び硫酸塩が考えられる。が特定できなかった。しかし、繰り返し試験で、吸着量が粉砕効果等で増加している結果と一致しない。今回の実験では硫黄の結晶は検出されなかったが、生成した物質の特定が必要である。

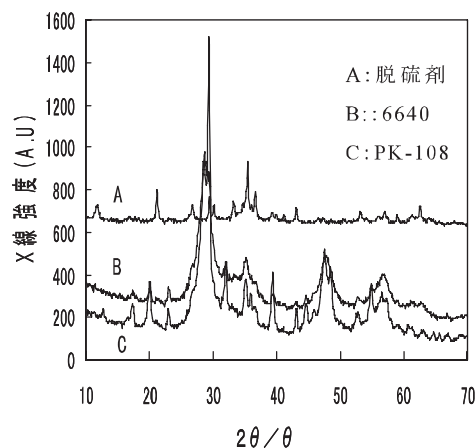


図6. 再生脱硫剤等のX線回折パターン

#### 4. まとめ

使用済み脱硫剤のその場再生試験の試験を行った結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 包剤化する材質としてポリプロピレンは10%水酸化ナトリウム及び10%次亜塩素酸ナトリウムに対して、不織布繊維が大きい場合は24時間経過しても劣化しなかった。
- (2) その場再生試験では、初期では低下した吸着量が水流等の粉砕効果で増大し、4回の繰り返しが可能となった。

しかし、再生した試料のX線回折分析等の結果から、初期原料からはその構造が異なっているため、増大した原因及び生成を把握する必要がある。