脱硫剤の新規再生法の検討

末永　知子*・永田　正典*
蔵本　厚一**・高水　恵**

＊ 材料開発部、　** （株）日本リモナイト

Recycle Method of De-sulfurization pellet

Tomoko SUENAGA*, Masanori NAGATA*
Koichi KURAMOTO**, Megumi TAKAMIZU**

使用済脱硫剤の再生効率を高めるため、試料の粉砕・混合・化学処理を短時間で一括処理し、装置をコンパクト化するための検討を行なった。その結果、テフロン製ポットミルを用い、アルカリ、酸化の２段階処理を行うと、硫化水素ガス吸着能力は初期能力の８５～９５％に回復したが、処理液から脱硫剤を分離する際、ろ過に時間が多く取られ再生工程でのネックとなることが分かった。なお、処理液中のイオウはイオンクロマト法による測定の結果、SO_4^{2-}イオンとして存在し、かつ化学処理による脱硫剤の結晶構造の変化はないことが分かった。

1. はじめに

下水処理場や食品工場、家畜等の糞尿処理施設ではメタン発酵（嫌気性発酵）により多くの汚泥が処理されている。こうした施設では、メタン発酵により猛毒の硫化水素ガスが発生するため、脱硫装置を用いて環境基準の 10ppm 以下に浄化している。脱硫の方法には現在、タカハックス法 [1] と言われる触媒を含むアルカリ溶液に硫化水素ガスを吸収させて、イオウを固体として分離させる湿式法と、鉄系の硫化水素吸着剤に硫化水素ガスを吸着させる乾式法 [2] 及び、近年、家畜等の糞尿の野積みが禁止されたために普及してきた、硫化水素ガスをイオウ酸化バクテリアに直接酸化させてイオウとして分離させる方法 [3] 等がある。

全国で唯一、乾式法による使用済み脱硫剤の引き取りと再生を行っている共同研究者の㈱日本リモナイト（熊本県阿蘇市）では、搬送されてきた脱硫剤をジョークラッシャー等で粉砕し、化学処理を行って再生している。しかし、再生には粉砕された脱硫剤と化学処理液の接触をよくすることが必要で、パワーシャベル等により現場で混合されているが十分とはいえない。そこで、吸着剤の再生効率を高める目的で、アルカリ液、酸化剤との接触・化学反応を十分行なわせる新規再生方法について研究したので報告する。

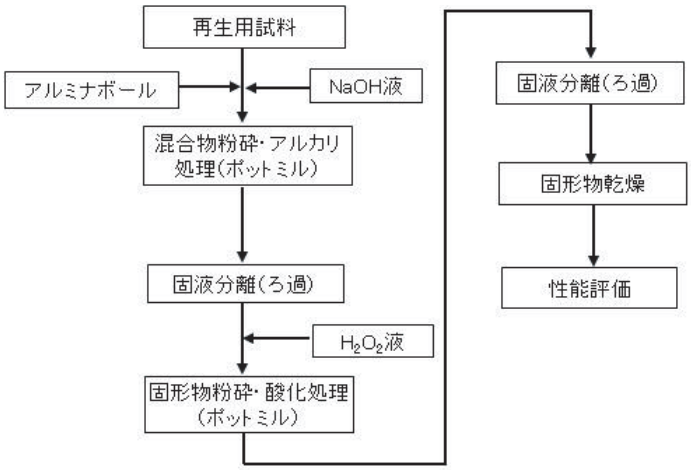


図１　実験のフローチャート

2. 実験方法

実際下水処理場に設置されている乾式脱硫塔では、硫化水素ガスは脱硫剤充填層の下層から順次平行して吸着せず、空隙の多い塔壁等にできるガスの通り道に沿って流れる、いわゆるチャンネリング現象が起きることが前年度の研究から明らかとなっている。そのため、下水処理場等の使用済脱硫剤には硫化水素ガスが均一に吸着されていないことが十分考えられるので、今回の研究では、あらかじめ以下に示す方法で実験室的に硫化水素ガスを吸着させて調製したものを再生用試料とした。すなわち、市販のペレ

ット型吸着剤を 30mmφ高さ 600mm のガラスセルに 150ml（90g）入れ、窒素ガスで希釈した硫化水素ガス(20Vo l %)を毎分 120ml で流通させ吸着させた。なお、図１のアルカリ及び酸化処理は、図２に示すポットミル粉砕装置を用いて行なった。使用したポットミルはテフロン製で、容量は 2L である。ポットミル内に、試料、アルミナボール、及び処理液をそれぞれ 300ml ポットミルに入れ混合・粉砕を行なった。表１に今回行なった再生処理条件を示す。

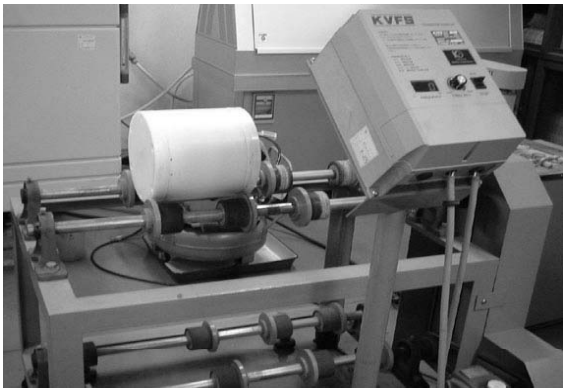


図２　ポットミルを用いる使用済脱硫剤再生装置
ポットミル回転速度：30rpm

表１　使用済脱硫剤の再生処理条件

NaOH処理槽		H_2O_2処理槽
NaOH濃度(%)	処理時間（分）	H_2O_2濃度'(%)
15	15	5
		10
		20
	30	5
		10
		20
25	15	5
		10
		20
	30	5
		10
		20

H_2O_2 処理時間：20 分

再生液の NaOH 残量は 1/2N HCl でフェノールフタレインを指示薬として中和滴定で求めた。また、再生液に溶存するイオン濃度はイオンクロマトグラフィーで調べた。

2.1 再生処理脱硫剤の硫化水素ガス吸着実験

図３に再生した脱硫剤の硫化水素ガス吸着性能評価実験フローを示す。再生試料 3g（2.5ml）を吸着セルに充填後、市販の硫化水素ガス（1,000ppm、窒素ガス希釈）を、ボンベから減圧バルブで圧力調整し、更にボンベに取付けたフローメータとガラス製の流量計で流速 100m l /分となるように制御しながら、吸着セル下方から上向きで流通させた。なお、吸着セルが小さい時もガスの偏流がおきるので、いったん測定試料に水を添加し鱗片状として乾燥させた後、吸着実験に用いた。硫化水素ガス吸着の終点は吸着セル出口のガス濃度が検知管で 5ppm になった時とした。

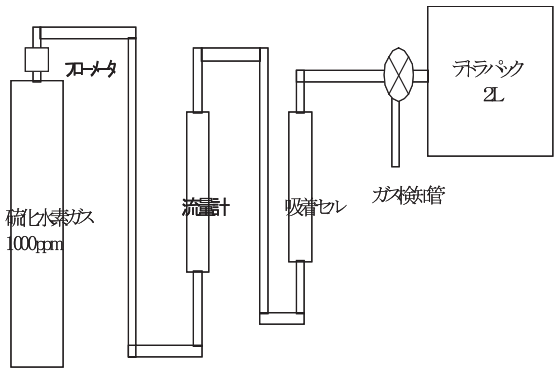


図３　再生ガス吸着評価試験
ガス流速：100ml／分
吸着セルの容積：10ml

2.2 脱硫剤の化学組成、結晶及び再生液の分析方法

脱硫剤試料の化学組成は蛍光Ｘ線分析装置（㈱リガク製 ZSX100e）、結晶構造はＸ線回折装置（㈱リガク製　RINT2000）で調べた。また、再生処理溶液中のイオウの存在を把握するため、イオンクロマトグラフィー（ダイオネクス（株）製　DX-120）で分析した。

3. 結果及び考察

3.1 脱硫剤再生実験結果

25%NaOH 溶液で 15 分間、30 分間のアルカリ処理後、所定濃度の過酸化水素（H_2O_2）で酸化処理した結果を表２に示す。

表２からアルカリ処理による除去率の差はなかった。しかし、表２に示したとおり再生前のイオウ含有量は、予想した硫化水素ガス吸着量に比較して低かった。すなわち、硫化水素ガスと脱硫剤との反応は(1)式に示すとおり進む。

$$FeO(OH) + H_2S \longrightarrow FeS(OH) + H_2O \quad (1)$$

表２　脱硫剤再生実験結果

アルカリ処理時間（分）	酸化剤濃度 H_2O_2（%）	再生前のイオウ含有量（g）	再生後のイオウ含有量（g）	除去率（%）
15	5	13.74	4.98	63.8
	10	1.90	0.68	64.2
	20	1.80	0.72	60.0
30	5	1.23	0.50	59.3
	10	1.17	0.47	59.8
	20	1.52	0.62	59.2

(1) 式から、求められる理論上の硫化水素ガス反応量（吸着量）は脱硫剤試料（FeO(OH)）１ｇ当たり385mgH_2S となる。通常、下水処理場の脱硫塔では硫化水素吸着量は概ね理論値（385mgH_2S ）の 1/3 程度と言われている。表２に示したとおり再生前のイオウは 1.17～13.74g(300ml、180g 脱硫剤)で、1g 脱硫剤あたりに換算すると 6.5～76.3mg/g のイオウが吸着されることになり理論値と比べて低い。また、15% NaOH 処理液で処理した試料についても、25%NaOH 同様に硫化水素ガス吸着量が低かった。この原因として、①ガス流速、②充填密度、③ペレットと吸着セルのサイズの設定が適切でなかったことが考えられ、化学工学的見地からの検討が必要である。

3.2 再生処理前後の化学組成

表３に再生処理した試料の化学組成のうち、特にガス吸着と再生率に関係すると考えられる鉄（Fe)、ナトリウム(Na)、イオウ（S）含有量を示す。

表３　再生処理で得られた試料の組成

元素	未使用脱硫剤	25%NaOH 15min			25%NaOH 30min			15%NaOH 15min		
		5%H_2O_2	10%H_2O_2	20%H_2O_2	5%H_2O_2	10%H_2O_2	20%H_2O_2	5%H_2O_2	10%H_2O_2	20%H_2O2
Na	0.13	4.98	4.92	5.05	3.86	4.09	4.57	3.32	3.55	4.12
S	1.14	3.10	0.41	0.45	0.31	0.28	0.38	0.55	0.48	0.53
Fe	40.30	38.91	38.94	40.70	41.62	39.20	40.00	39.40	39.20	41.60

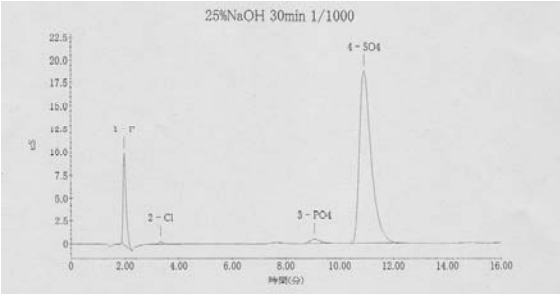
単位：Wt ％

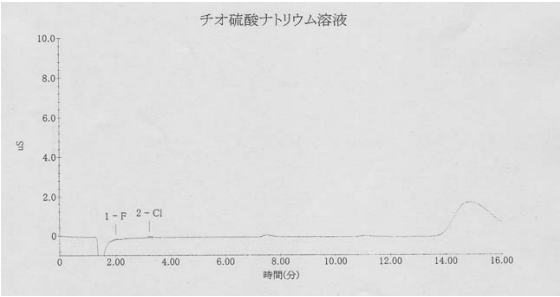
鉄分は処理前後で含有量の変化はほとんど認められない。また、ナトリウムは未使用脱硫剤に比べて多くなっており、余剰の水酸化ナトリウムや酸化反応により生成する硫酸ナトリウム等が試料に付着したものと考えられ、再生処理後、水洗工程の導入について検討する必要がある。

3.3 再生処理液中のイオウ

再生処理液中のイオウの形態を調べるためイオンクロマト法によって調べた。その結果を図４に示す。

イオウは再生処理液中ではSO_4^{2-}イオンとして存在することが分かった。従って遊離のナトリウムの存在によって、Na_2SO_4 として存在していると考えられる。





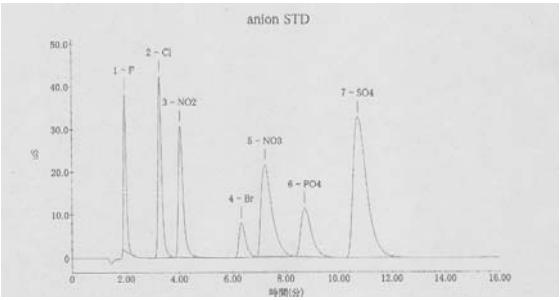


図４　再生溶液のイオンクロマトグラフイー
上から A)再生溶液、B)チオ硫酸ナトリウム標準液 C)陰イオン混合標準溶液

3.4 化学処理による結晶構造変化

化学処理による脱硫剤の結晶構造の変化を調べた結果を図５に示す。示したＸ線回折データは25%NaOH で処理した試料である。結果から H_2O_2 濃度による大きな影響はほとんどなく、初期の結晶構造が回復した。

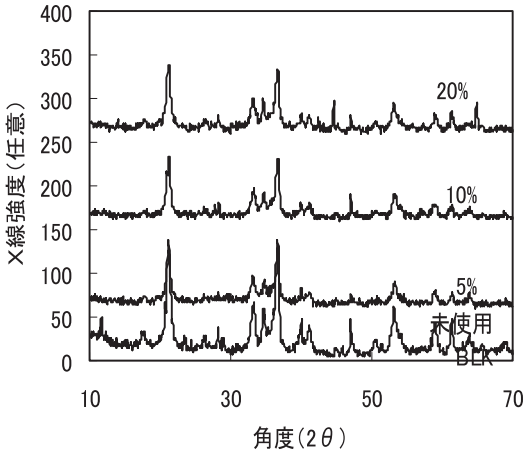


図5　H_2O_2濃度変化による再生脱硫剤の結晶構造の変化（25%NaOH　15分処理）

3.5 再生処理品の硫化水素ガス吸着力評価

得られた再生脱硫剤の評価を行った。その結果を表４に示す。

表4　処理条件と再生脱硫剤の再生結果

処理時間15分		硫化水素ガス吸着量(mgH_2S/g)	再生率(%)
NaOH濃度(%)	H_2O_2添加量ml		
15	5	248	82.3
	10	251	83.4
	20	280	93.0
25	5	254	84.3
	10	278	92.3
	20	293	97.3
製品		301	

表４から再生率はNaOH濃度25%が15%より高い傾向が見られた。また、酸化剤となるH_2O_2濃度が高くなるほど再生率は向上することが分かる。今回の実験では15%及び25%のNaOH15分処理時間で再生率は概ね80～95%であった。なお、NaOH溶液で湿式粉砕・撹拌した後、処理物を固液分離する場合、ろ過が困難で時間が多く取られた。

４．まとめ

ポットミルを使って、化学的処理と粉砕・撹拌を同時に行う使用済脱硫剤の再生研究を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

１．ポットミル回転数：３０回転／分において、処理時間１５分、３０分では粉砕及び化学処理に大きな差は見られなかった。

２．酸化処理を過酸化水素水で行ったが、アルカリ溶液と同時に行うと、十分酸素が接触せず気泡となった。そこで、アルカリ、酸化の２段階処理を行った。

３．２段階処理によって、硫化水素ガス吸着能力は初期能力の８５～９５%に回復した。

４．処理液中のイオウはイオンクロマト法による測定の結果、SO_4^{2-}イオンで存在した。

５．処理液から脱硫剤を分離する際、ろ過に時間が多く取られ再生工程でのネックとなることが分かった。

文献

1)　社団法人石油学会，プロセスハンドブック，Vol. 3, 1986
2)　檜山和成，実例に見る脱臭技術，工業調査会，1999
3)　ハインツ シュルツ（原著）他，浮田良（翻訳），バイオ実用化技術，オーム社，2002