

(財)電力中央研究所 下垣 久

(株)青木建設 ○大六野芳秀、尾崎哲二、阿部美紀也

1. はじめに

筆者らは、大量の石炭灰の有効利用に資するため、石炭灰より転化した人工ゼオライトの閉鎖性水域浄化への適用を検討することを目的として、ガス等の吸着実験を行っている。本報告は、既報¹⁾のバッチ実験の成果を踏まえて、底質を模擬したカラム実験により、人工ゼオライトのガス吸着特性を検討したものである。

2. 実験方法

2.1 人工ゼオライトの物性と溶媒

吸着剤として用いた人工ゼオライト(新日本製鉄所製)は、石炭灰を水酸化ナトリウム水溶液で加熱処理し造粒させた径3~5mmのものである。主な物性は、①比表面積 $240\text{m}^2/\text{g}$ 、②陽イオン交換容量 $200\text{meq}/100\text{g}$ および③乾燥密度 $1.61\text{g}/\text{cm}^3$ である。これを1昼夜水洗後、 105°C で炉乾燥して常温に戻し使用した。一方、溶媒として人工海水および純水を使用した。人工海水は、人工海水の素「ニューオーシャン(ジャパンバイオケミカル社製)」を3.65%にて純水に溶解させたものを使用し、また純水は、純水製造装置で水道水をイオン交換したものを使用した。

2.2 対象ガスと設定濃度

実際に底質から発生する主な有害ガスは硫化水素とメタンであり、既往の調査結果によれば^{2), 3)}、その濃度比率は、(硫化水素:メタン) = (0.05%:99.95%) ~ (19.75%:80.25%)である。ここでは、悪臭ガスである硫化水素を最も多く発生する場合を想定して、ガスの混合比率を硫化水素19.7%, メタン80.3%とした。

2.3 実験装置と実験方法

実験装置は図-1に示すように、底質から発生する有害ガスが、底質上面に被覆された人工ゼオライトに吸着される状況を模擬したものである。実験方法は以下の通りである。

(1) カラムに入れた人工ゼオライトの重量は214g、層厚としては約12cmであり、溶媒はゼオライト上面と水位が一致する量とした(この場合の固液比は、1:1である)。ガス供給量とゼオライト量は既報¹⁾のバッチ実験と同じ比率としたが、ガス供給速度は $10.7\text{cc}/\text{分}$ と $85.8\text{cc}/\text{分}$ の2種類とした。

(2) ガス圧力の条件は、水深3mの底質から

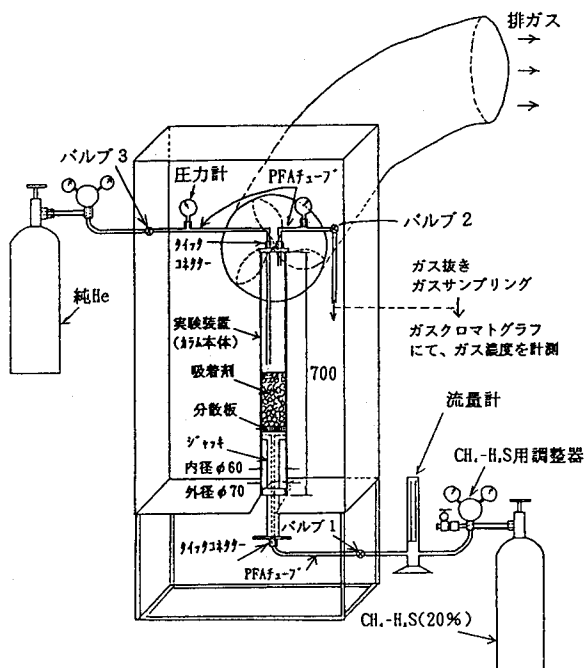


図-1 実験装置の概要

のガス発生に相当する $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。あらかじめ、実験装置のカラム内上部スペースをヘリウムガスで $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ に圧気し、次にカラム底部からガスを供給した。カラム内に残留分が蓄積し圧力が次第に増加するので、 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ になった時点でガスを抜き、 $0.3\text{kg}/\text{cm}^2$ に戻した。この操作を、吸着が平衡に達するまで繰り返した。

(3) 人工ゼオライトの平衡に達するまでの吸着量を算定するため、所定経過時間ごとにカラム内の残留ガスの一部をサンプリングし、ガスクロマトグラフ（島津製作所製）によってガス濃度（残留ガス重量）を測定した。

(4) また、溶媒への吸収量を算定するために、カラムに溶媒のみを入れたブランク実験も行った。

3. 実験結果

3.1 吸着ガス重量の算定方法

人工ゼオライトへの吸着ガス重量の算定方法を以下に示す。

$$A = (B - C) / D$$

ここに、A；人工ゼオライトへの吸着ガス重量（mg/g）、B；人工ゼオライトおよび水への吸着ガス重量（mg）、C；水への吸収ガス重量（mg）、D；人工ゼオライト重量（g）

$$B = E - F$$

ここに、E；供給ガス重量（mg）、F；カラム内残留ガス重量（mg）

3.2 ガス吸着量

硫化水素の累積供給量に対する人工ゼオライトへの吸着ガス重量の変化（吸着等温線）を図-2（1）、（2）に示す。硫化水素の累積供給量が多いほど（吸着時間が長いほど）、また、供給速度が大きいほど人工ゼオライトの吸着量が増えることがわかる。吸着がほぼ平衡に達したときの硫化水素吸着量は、人工海水中で 5.6mg/g 、純水中で 4.0mg/g であった。

一方、人工ゼオライトのメタン吸着量は、単独ガスで行ったバッチ実験では 36.6mg/g であったが、混合ガスで行ったカラム実験では吸着しなかった。

4. 考察

バッチ実験とカラム実験の吸着量の比較を表-1に示す。カラム実験における人工ゼオライトの硫化水素吸着量はバッチ実験の吸着量 37.2mg/g と比べて約 $1/7$ であった。その原因として、カラム実験では、①ガスがゼオライト層内に均一に供給されず、ゼオライトと供給ガスとの接触面積が小さくなること（チャンネリング現象

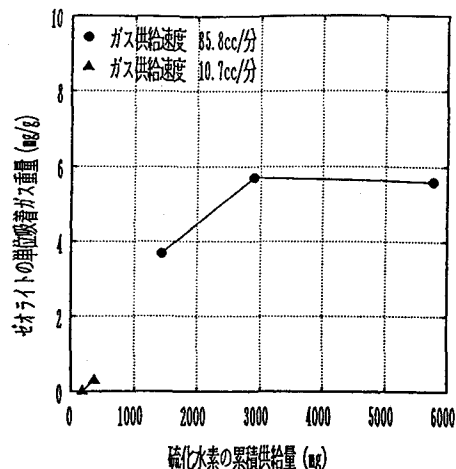


図-2（1） 人工海水中での硫化水素の吸着等温線

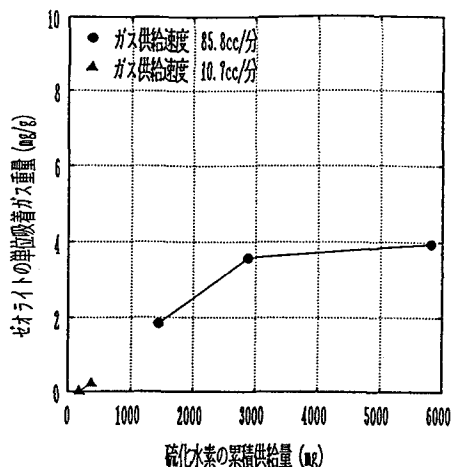


図-2（2） 純水中での硫化水素の吸着等温線

), ②供給ガスの硫化水素分圧がバッチ実験より小さいことなどが考えられる。

つぎにカラム実験でメタンが吸着されなかった原因は、メタン単独のバッチ実験と異なり、混合ガス中の硫化水素が人工ゼオライトの陽イオン交換基 (Na^+) とのイオン交換によって選択的に吸着されたことによると考えられる。

表-1 人工海水中のバッチ、カラム実験による人工ゼオライトの硫化水素、メタン平衡吸着量
(充填圧力: バッチ実験0.3, 0.5, 0.8 kg/cm^2 , カラム実験0.3-0.4 kg/cm^2)

	バッチ実験*1			カラム実験*2
H_2S 分圧 (atm)	0.553	0.634	0.770	0.234
1atm換算の H_2S 吸着量 (mg/g)	67.3	62.9	69.1	23.9*3
H_2S 吸着量 (mg/g)	37.2	39.9	53.2	5.60*3
CH_4 分圧 (atm)	1.277	1.465	1.750	1.080
1atm換算の CH_4 吸着量 (mg/g)	28.7	28.5	29.7	30 *3
CH_4 吸着量 (mg/g)	36.6	41.8	51.9	30 *3

*1 H_2S , CH_4 それぞれ単独での吸着実験

*2 $\text{H}_2\text{S}:\text{CH}_4=19.7\%:80.3\%$ の混合ガスでの吸着実験

*3 ガス供給速度が85.8cc/分の場合の値

なお、今後の課題として、実際の底質からのガス発生速度（カラム実験のガス供給速度より小さい）を想定した規模の大きい実験を行って、人工ゼオライトの吸着特性およびこれに伴う水質変化を検討する必要がある。

<参考文献>

- 1) 下垣他; 閉鎖性水域浄化への石炭灰利用に関する考察, 第30回環境工学研究フォーラム, 1993
- 2) 二階堂清志; 底質からのガス発生試験、ヘドロ No.38、p.50、1987
- 3) 喜田大三, 辻博和; 汚泥の処理処分に関する研究 <ヘドロの悪臭防止対策の検討>、ヘドロ No.38、pp.57-58、1987