

京都大学工学部 正会員 平岡正勝, 田中幹也, 松野儀三
学生員 花川哲夫, 木村守一郎

1. 緒言 大気汚染源のうち最も人体に有害な排ガス中の重硫酸ガスの除去法については、各種のプロセスが考えられ研究が行われているが、中間規模装置による実験が推進されようとしているにもかかわらず、平衡論的、速度論的基礎データが欠如している。

われわれは吸着法および吸収法による重硫酸ガス除去機構の本質的な解明を行い、これらの研究を基に最終的には新しい除去プロセスの開発を目的として、活性炭による重硫酸ガス平衡吸着曲線、破過曲線の測定、シユリーレン写真による吸収機構の検討および各種除去装置による除去速度の測定と多面的な面からの研究を始めた。今回はそのオ—報で吸着法についての研究報告を行う。

2. 吸着実験 a. 平衡曲線

吸着剤としては粒状活性炭(武田KBW009)を使用した。 SO_2 の活性炭による平衡曲線はほとんど公表されたデータがみられないので、BET法により吸着平衡曲線を求めた。相当径(表面積が等しい球の径に換算した) $D_p = 0.36 \text{ cm}$ の円筒形バレットの活性炭について測定した結果はFig. 1 に示すようなもので、これを両対数方眼紙に記録すると直線になり、われわれの実験範囲では Freundlich の式

$$V = k p^{1/n} \quad (1)$$

の形で表わされることがわかった。

b. 破過曲線

充てん層による吸着プロセスの設計にはまず破過曲線を知る必要がある。われわれが用いた吸着実験装置のフローシートはFig. 2 に示すようなものである。ポンプ①から石けん膜流量計②と通った SO_2 ガスは、ガラスウール③およびシリカゲル充てん層④と通って除塵、除湿され、ロタメーター⑤で流量測定された空気中に⑥の混合器で定量的に混入される。 SO_2 濃度と一定に調節された混合ガスは活性炭を充てんした吸着塔⑦と通過して SO_2 と吸着除去された後、5%の過酸化水素水と滴した吸収びん⑧によって吸収される。完全に SO_2 と除去された空気は湿式ガスメーターで流量を測定された後最終段の真空ポンプにより排気される。⑤の吸収びんは⑧での吸収が充分でなかった場合の予備として入れてある。実際には殆んど⑧で吸収は完了していた。吸着塔は往

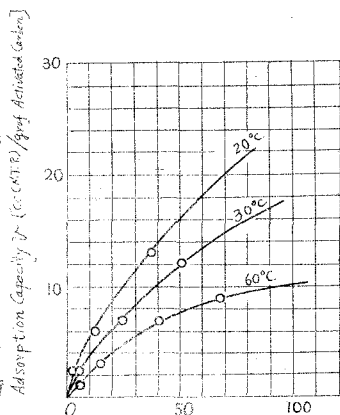


Fig. 1 Equilibrium Partial Pressure P (mm Hg]

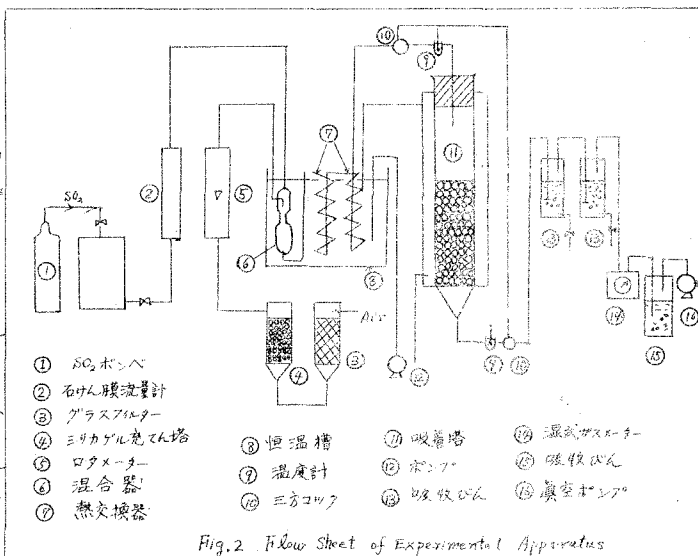


Fig. 2 Flow Sheet of Experimental Apparatus

一定に調節された混合ガスは活性炭を充てんした吸着塔⑦と通過して SO_2 と吸着除去された後、5%の過酸化水素水と滴した吸収びん⑧によって吸収される。完全に SO_2 と除去された空気は湿式ガスメーターで流量を測定された後最終段の真空ポンプにより排気される。⑤の吸収びんは⑧での吸収が充分でなかった場合の予備として入れてある。実際には殆んど⑧で吸収は完了していた。吸着塔は往

30 mm中のガラス製で吸着熱を除去して等温で実験を行うため筒内を水で冷却した。活性炭は円筒形に成形されたペレット($\rho_p=0.1\text{ cm}$, 0.36 cm の2種類)を15 cmの高さKで充てんした。吸着塔と混合ガス中の未吸着 SO_2 は吸収びんで全量吸収され、時間的濃度変化は吸収びんから適当な時間間隔でサンプリングして、 $\% \text{N NaOH}$ 溶液で滴定して求めた。したがって得られる濃度変化は積算されたものなので、破過曲線は積算濃度曲線を図微分して求めた。実験結果の一例を Fig. 3 に示す。

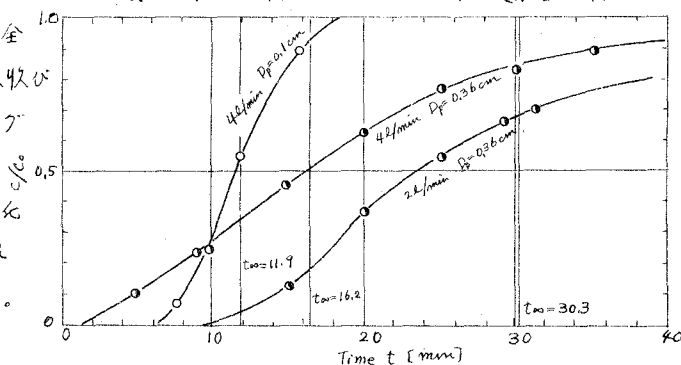


Fig. 3 Experimental Break Through Curve

縦軸は吸着塔入口濃度 C_0 と出口濃度 C の比を示す。

3. 考察 SO_2 が活性炭に吸着される機構は殆ど明らかにはされていないが、大体次のように考えられている。吸着された SO_2 および O_2 の分子が活性炭の作用によって SO_3 の形に酸化され、そのために SO_2 および O_2 の吸着がさらに進むが、 SO_2 が脱着する場合にはそのまゝの形ではなれず、活性炭の炭素と結合して炭酸ガスと SO_2 とがって気相中に移る。すなわち $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (2)

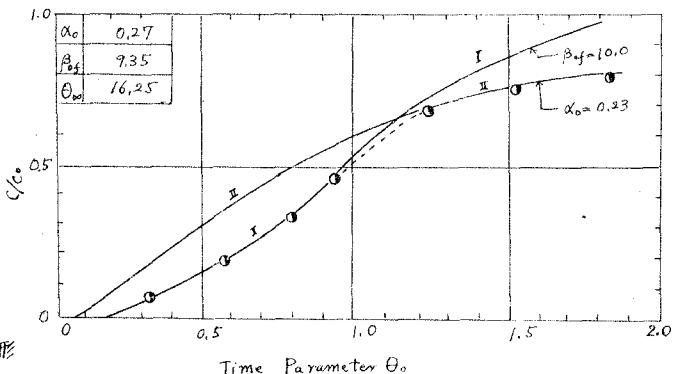


Fig. 4 Comparison of Experimental Results and Theoretical Values

$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2$ の反応が行っていると考えられている。したがって炭酸ガスに注目しなければ、 SO_2 に関しては見掛け上は物理吸着および物理脱着が行われていると同じになる。矢木らは酸素共存系で SO_2 を活性炭に吸着させると、破過曲線が普通の物理吸着のように 50 % 破過時間付近で対称に近い曲線が得られず、時間と共にだんだんと右へいく傾向がみられることから以上の現象が生じていると推論している。われわれの実験においても Fig. 3 からわかるように対称な破過曲線は得られず吸着の後半では時間と共に右へいく傾向がみられる。しかし実験は常温で行ったので物理吸着と考えてガス境膜支配の場合と内部拡散支配の場合について理論的解析を行い、両者の理論破過曲線を求めた。紙面の都合で理論解析の詳細は講演の際にゆずり、実験条件を入れて計算した理論曲線を Fig. 4 に示した。曲線 I は前者で、曲線 II が後者の場合を示す。実験値と比較してみると、図からわかるように、吸着の前半は曲線 I に後半は実験 II により一致を示している。すなわち、吸着現象は最初ガス境膜支配であり徐々に内部拡散支配に移行していくものと考えられる。われわれの実験範囲では (2) の反応を確認することはできないが、単純な機構の物理吸着ではないことは確かである。今後温度を上げて化学吸着の影響と特に吸着機構の解明に進みたい。