

京都大学工学部 正員 平岡 正勝
京都大学大学院 学生員 奥村 知一

1. まえがき

亜硫酸ガスはその及ぼす害の大きさから、早急な防止対策が切望されており、日本においても、パイロットプラント等によって、除去技術の研究が進められているが、未だ実用化には至っていない。特に吸着機構、固気系反応機構等の基礎的な研究が十分ではないと思われる。そこで著者らは、活性炭による吸着除去法に注目し、高温域での気体の活性炭への吸着量を測定し、吸着機構の検討を試みた。あわせて、Shell model を仮定しての数値解析を併行して行なった。

2. 実験装置、実験条件および方法

吸着量測定装置としては自動記録熱天秤を用いた。装置の概略を Fig.1 に示した。使用した活性炭の性状を Table-1 に示した。

実験は、100, 120, 150 °C の各温度で、気体の圧力を変化させ、定圧法で吸着量を測定した。実験方法は、約 500 mg の活性炭を熱天秤の試量容器に入れ、真空ポンプで脱気しながら 300 °C まで加熱し、約 2 時間後、雰囲気を 0.05 mmHg 程度の真空にし、活性炭の重量に変化がないようにした。真空にしたガス溜めに、試料気体を水銀マノメータを見ながら所定の圧力になるように導入し、熱天秤が所定の温度になった時にコックを開いて、熱天秤内に導入して活性炭に吸着させ、その重量変化を記録させた。重量変化がなくなった時、その吸着量を平衡吸着量、圧力を平衡圧とした。

3. 実験結果および考察

a) 吸着等温線：亜硫酸ガスの平衡吸着量と平衡圧力との関係を示したのが Fig. 2, Fig. 3 である。これらより、亜硫酸ガスの吸着等温線はフロインドリッヒ型またはラングミュア型の式で近似できることがわかる。Fig. 2 より、フロインドリッヒの式

$$V = a P^{1/n} \quad (1) \quad \text{における定数 } a, 1/n \text{ を求めると各温度}$$

において、次の関係が得られた。

$$100^\circ\text{C} \quad V = 0.499 P^{0.805}$$

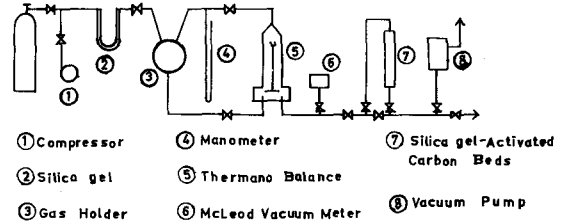


Fig.1 Schematic Diagram for Experiment

Table 1. Properties of the Activated Carbon

Surface Area	1150 m ² /g
Void Fraction	0.36
True Density	2.10 g/cm ³
Particle Density	1.35 g/cm ³
Average Radius	2.3 mm

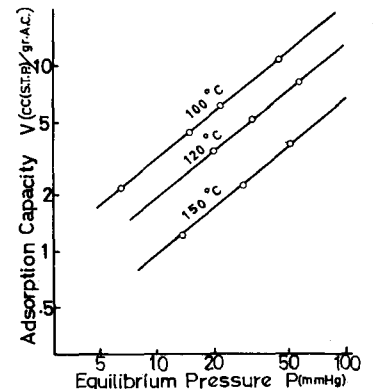


Fig.2 Adsorption Isotherm

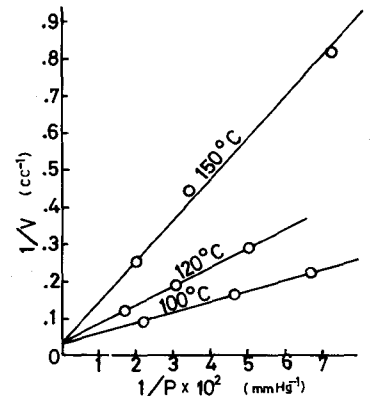


Fig.3 Adsorption Isotherm

$$120^{\circ}\text{C} \quad v = 0.294 P^{0.825}$$

$$150^{\circ}\text{C} \quad v = 0.133 P^{0.845}$$

但し、 v は吸着分子の標準状態における体積(cc)、 P は圧力(mmHg)。またFig. 3より、圧力が無限大、 $1/P$ がゼロにおける吸着等温線の値は、30.3 ccであって、ラングミュアの式における飽和吸着量、総吸着点数(吸着席)を示唆している。この飽和吸着量より求めた吸着した1分子の占有面積は約 $45 \text{ \AA}^2$ であって単分子膜を形成しうる値である。

b) 吸着熱: 吸着気体と吸着媒を非吸着気体と平衡にある熱力学系になると考え、温度 T 、圧力 P で体積 V に閉じこめられた吸着気体と吸着媒に溶液熱力学を適用すると、吸着気体に対し、クラウジウス-クラペイロンの式と同様に、微分吸着熱 q_{iso} は次式で与えられる。 $q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_V$ — (2)
ここで q_{iso} は等量微分吸着熱であり、真の微分吸着熱 q_d とは熱力学的に次の関係がある。 $q_d = q_{iso} - RT$ — (3)

吸着等温線がフロインドリッヒ型の時、吸着等量線の一般式は $\ln P = A + B/T$ — (4)

で表わされる。したがって、(2)と(4)式より $q_{iso} = -RB$ — (5) となり q_{iso} が求まる。

5, 10, 20 cc(S.T.P.)の各平衡吸着量についての吸着等量線をFig. 4に示した。Fig. 4の直線の勾配より求めた等量微分吸着熱 q_{iso} をTable - 2に示した。

c) 結論: 以上の結果より、亜硫酸ガス-活性炭系では、 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ という比較的高温域においても化学吸着より物理吸着によって吸着され、その速度は非常に速いと考えられる。

4. Shell modelによる多孔性吸着剤への一成分系吸着の数値解析

$$\text{基礎式は} \quad \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2D_e}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{--- (6)}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1 C (q_m - q) - k_2 q \quad \text{--- (7)}$$

$$\text{I.d. } C=0, \quad q=0 \quad \text{at } t=0 \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{--- (8)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{B.C. } C=C_0 \quad \text{at } r=R \quad t>0 \\ \frac{\partial C}{\partial r}=0 \quad \text{at } r=0 \quad t>0 \end{array} \right\} \quad \text{--- (9)}$$

ここで D_e : 粒子内有効拡散係数, ϵ : 粒子の空隙率, ρ_p : 粒密度, q : 吸着剤単位重量当りの吸着量, k_1, k_2 : 速度定数。(6)-(7)式を無次元化した後, quasilinearizationを行なうと、(6), (7)式は

$$\epsilon \frac{\partial w_{n+1}}{\partial \tau} + \frac{R}{f} \frac{\partial \theta_{n+1}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 w_{n+1}}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial w_{n+1}}{\partial z} \quad \text{--- (10)}$$

$$\frac{\partial \theta_{n+1}}{\partial \tau} = f \{ w_{n+1} (1 - \theta_n) - \theta_{n+1} (w_n + e) + \theta_n w_n \} \quad \text{--- (11)}$$

ここで, $C/C_0 = w$, $q/q_m = \theta$, $r/R = z$, $D_e t/R^2 = \tau$, $R^2 k_1 C_0 / D_e = e$, $R^2 k_2 q_m \rho_p / D_e = f$

計算結果は、講演時に発表する予定である。

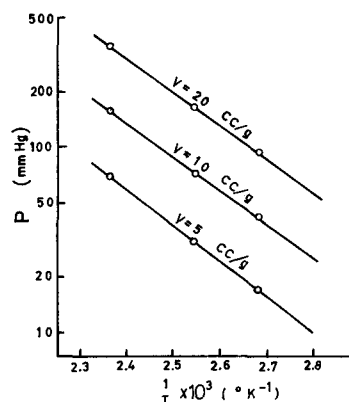


Fig.4 Isostatic Adsorption

Table 2 Isostatic Differential Heat of Adsorption, q_{iso}

SO ₂ adsorbed per gr. carbon (cc(S.T.P.))	q_{iso} (Kcal/mol)
5	8.42
10	8.24
20	8.01