

有害ガスの吸着除去プロセスに関する基礎的研究 —第1報 亜硫酸ガスの吸着機構—

京都大学工学部

正員 平岡正勝

学生員 ○奥村知一 安永俊克

1. まえがき

大気汚染物のなかで、亜硫酸ガスはその及ぼす害の大きから、早急な防止対策が切望されている。排ガス中の亜硫酸ガスを除去する技術の研究は、日本においても現在、パイロットプラント等によって行なわれているが、実用化にはまだまだであり、

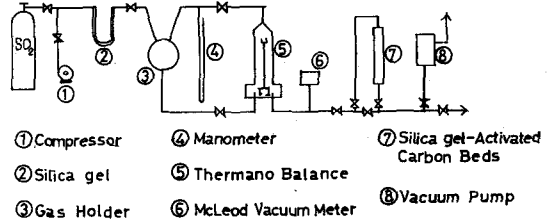


Fig.1. Schematic Diagram for Experiment

特に吸着機構、固気反応機構等の基礎的な研究が選れていると思われる。そこで著者らは、活性炭による吸着除去法に注目し、高温域での亜硫酸ガスの活性炭への吸着量を測定し、吸着機構の検討を試みた。またShell modelを仮定しての数値解析をも併行して行ないつつある。

2. 実験装置、条件および実験方法

吸着量測定装置としては、自動記録熱天秤（島津製作所RT11型）を用いた。装置のフローシートをFig.1に示した。使用した活性炭の性状をTable-1に示した。

Table1. 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

実験は、測定温度100, 120, 150℃、亜硫酸ガスの圧力が6~55 mmHgの範囲で行なった。

活性炭約500mgを熱天秤の試料容器に入れ、脱気しながら300℃まで加熱し、約2時間、重量変化がなくなるまで脱着させ、雰囲気と0.05 mmHg程度まで真空とした。真空にしたガス溜に、亜硫酸ガスをマンメータを見ながら所定の圧力になるように導入する。試料が所定の温度に冷却してからエックを開いて、亜硫酸ガスを熱天秤に導入して活性炭に吸着させ、その重量変化を見る。重量変化がなくなった時、その吸着量を平衡吸着量、圧力を平衡圧とする。

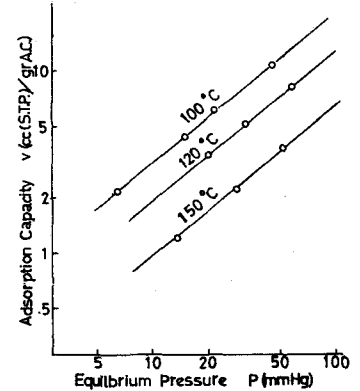


Fig.2. Adsorption Isotherm

3. 実験結果および考察

a). 活性炭における亜硫酸ガスの吸着量：亜硫酸ガスの圧力と平衡吸着量との関係をFig.2に示した。吸着等温線は、フロイドリッヒ型に近似できることがわかる。Fig.1より、フロイドリッヒ式

$$v = a p^{1/n} \quad (1)$$

における定数 a と $1/n$ を求めると、各温度において、次の関

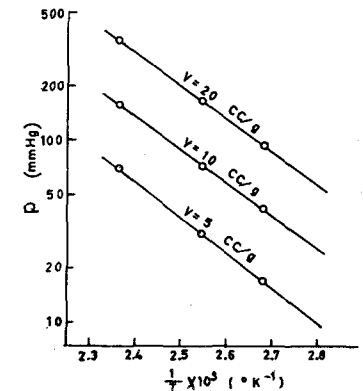


Fig.3. Isosteric Adsorption

係式が得られた。

$$\begin{aligned} 100^{\circ}\text{C} & \quad V = 0.499 P^{0.805} \\ 120^{\circ}\text{C} & \quad V = 0.294 P^{0.825} \\ 150^{\circ}\text{C} & \quad V = 0.133 P^{0.845} \end{aligned}$$

(V : 吸着した分子の標準状態における容積 (cc)
 P : 圧力 (mmHg))

b). 吸着熱: 吸着ガスと吸着媒を非吸着ガスと平衡にある熱力学系と考え、温度 T 、圧力 P で体積 V に閉じこめられた吸着ガスと吸着媒 (物理吸着では不活性で無視しうる) に、溶液熱力学を適用すると、吸着ガスに対しクラウジウス-クラペイロンの式を導くときと同様な考えを用いることができ、微分吸着熱 q_{iso} は次式によって与えられる。

$$q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (\ln V)} \right)_V \quad (2)$$

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。

$$q_d = q_{iso} - RT \quad (3)$$

a) において、吸着等温式がフロインドリッヒ型で示されるので、 V - 定として (1) 式に (2) 式を適用すると、 $q_{iso} = -nRT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V - RT^2 \left(\frac{\partial \ln}{\partial T} \right)_V \ln A + RT^2 \left(\frac{\partial \ln}{\partial T} \right)_V \ln V$ (4) となり、等量微分吸着熱は $\ln V$ と直線関係にある。フロインドリッヒ式の場合、吸着等量線的一般式は $\ln P = A + B/T$ (5) で表わされる。したがって (2) 式と (5) 式より

$$q_{iso} = -RB \quad (6) \quad \text{となり、これより } q_{iso} \text{ が求められる。5, 10, 20 cc (S.T.P.) の各平衡吸着量についての吸着等量線を Fig. 3 に示した。Fig. 3 の直線の勾配を求め、(5), (6) 式を用いて求めた等量微分吸着熱 } q_{iso} \text{ を Table 2 に示した。}$$

Table 2. Isosteric 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

c) 吸着した分子 1 個が占める面積: 活性炭表面積はほぼ $1150 \text{ m}^2/\text{gr}$ であるから、今 $V = 10 \text{ cc}$ とすると、吸着した分子 1 個が占める面積は $A = 1150 \times 10^{20} / \left(\frac{10}{22400} \right) \times 6.02 \times 10^{23} \approx 430 \text{ \AA}^2$ となる。分子が平均的に一定の円内を移動する考えると、その半径は $r \approx 12 \text{ \AA}$ であり、分子は単分子膜を形成しうる。

d) 結論: 以上の結果より、亜硫酸ガス-活性炭系では、 150°C という比較的高温においても、化学吸着より物理吸着によって吸着されると考えられる。

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

実験と併行して、Shell model による数値解析を進めている。その基礎式は。

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial g}{\partial t} = De \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2De}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (7)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} = k_1 C (g_m - g) - k_2 g \quad (8)$$

$$\text{初期条件} \quad C = 0 \quad g = 0 \quad \text{at } t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (9)$$

$$\text{境界条件} \quad C = C_0 \quad \text{at } r = R \quad t > 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad t > 0$$

ここで De : 粒子内有効拡散係数, ϵ : 粒子の空隙率, ρ_p : 粒子密度, g : 吸着剤単位重量当りの吸着量, k_1, k_2 : 速度定数である。(7) ~ (10) 式を無次元化した後, quasilinearization を行なって, Crank-Nicolson 法で差分近似し, パラメータを変化させてその影響を解析しつつある。