



粒状活性炭による気相脱硫に関する基礎研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 柳井, 弘, 林, 忠信, 後藤, 信一, 石井, 正道 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3454

粒状活性炭による気相脱硫に関する基礎研究

柳 井 弘・林 忠 信
後 藤 信 一・石 井 正 道

A Fundamental Study on the Gaseous Desulfurization by Activated Carbon

Hiroshi Yanai, Tadanobu Hayashi, Shin-ichi Goto
and Masamichi Ishii

Abstract

The observations described below refer to the gaseous desulfurization by activated carbons. The SO₂-laden gases are passed through a tubular reactor containing either granular activated carbons or that treated with conc. H₂SO₄. The results are as follows;

- 1) The adsorption of SO₂ gas obeys the McBain equation regarding to the rate of adsorption at the room temperature.
- 2) The adsorption values of the carbons treated with conc. H₂SO₄ are superior to those of untreated carbons.
- 3) In all cases, it is observed that there is the maximum adsorption point at ca. 250°C.
- 4) The SO₂ gas adsorbed is mostly oxidized to SO₃ gas (or H₂SO₄) at the temperature above 150°C.
- 5) No sulphonation of the carbon concerned is occurred in the concentration range (SO₂ 3.5-5.5 vol%) of these experiments.

1. 緒 言

大気汚染の一因となっている SO₂ ガスの除去方法については、水洗法、石灰乳法、アンモニア水法などの湿式法と、吸着法、吸収法、接触酸化法などの乾式法が考えられる¹⁾。湿式法は一般に排ガス温度の低下を来し大気中への拡散が不良になったり、水質汚濁をまねいたりするほか副製品の経済的回収もむずかしいなどの問題点があって、乾式法の方が有望だとされている。最近、炭素質吸着剤による SO₂ ガス吸着に関する研究が活発に取り上げられ、パイロットプラントによる実用研究の段階にまで到達している²⁾。

本報告では粒状活性炭による SO₂ ガスの吸着を固定層流通式吸着装置を用い、吸着量と温度の関係、SO₂ ガス吸着による活性炭のスルホン化の有無、硫酸処理活性炭による吸着などについて乾式気相脱硫の基礎的研究を行ない、種々検討を加えたので報告する。

2. 実験装置および方法

2-1 試料の調製

市販の粒状活性炭ツルミコール 2GS (粒径 2 mm のペレット状) を用い、実験使用前に 105°C で 48 時間以上乾燥し、実験ごとに新しいものを使用した。

硫酸処理活性炭は、ツルミコール 2GS と濃硫酸を体積比 1:4 の割合で混合し、190°C で 2 時間処理後、イオン交換水で十分に流通洗浄し、24 時間風乾後、さらに 4 日間真空乾燥したものを使用した。この試料の中性塩分解容量を 4% NaCl 溶液の流通法³⁾ で測定したら 0.2 meq/g であった。

2-2 SO₂ ガスの吸着

乾式気相脱硫装置を図-1 に示した。吸着塔は内径 2 cm の磁製管で炭量約 6 g を層高 3.8 cm に充填する。原料ガス組成は SO₂ ガス 3.5~5.5 vol%, O₂ ガス 92~95 vol% に調製する。ガスだめは 20 ℓ のもの 2 個使用し両方の SO₂ ガス濃度を均一にするためエアーポンプでよく混合し、原料ガスは吸着塔に入る前、無水硫酸銅を充填した乾燥塔を通して乾燥する。流量は 250 ml/min と 125 ml/min を用い、前者は空塔速度 7.96 cm/min, 吸着時間 1.5 hr, 後者はそれぞれ 3.98 cm/min, 2.5 hr である。SO₂ ガス濃度は吸着塔入口および出口のガスビュレットより一定量のガスを採取し、それを 3% H₂O₂ 溶液に吸収し、その溶液を 1/100 N-NaOH 溶液で、メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬を用いて滴定して算出する。

吸着量は次の三つの方法によって求める。1) (1) 式により SO₂ ガス吸着前後の活性炭の重

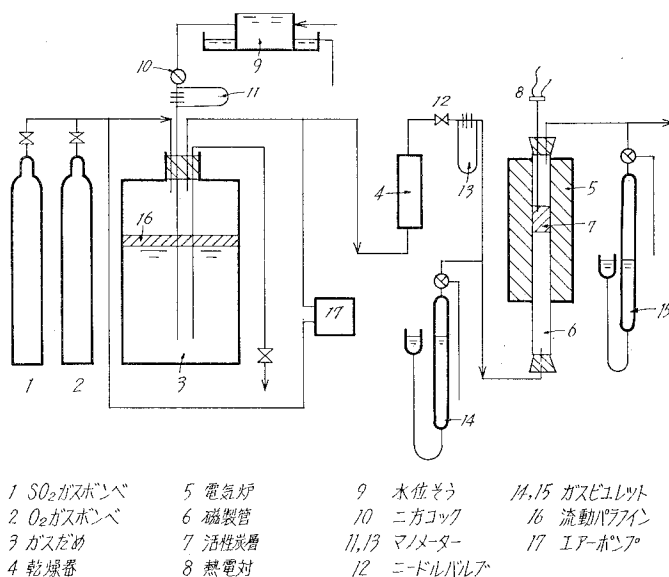


図-1 亜硫酸ガス吸着実験装置

量変化から求める方法。2) (2)~(5) 式により吸着塔前後の SO_2 ガス濃度を測定し、破過曲線の面積積分から求める方法 (吸着温度が比較的低い場合)。3) 後述の水洗法である。

$$Q_W = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (1)$$

$$Q_I = \frac{C_0}{W_0} \int_0^\alpha \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) d\alpha \quad (2)$$

$$C = 0.00286 \frac{v}{100 - v} \quad (3)$$

$$v = 312 \frac{NfV(T+273)}{PF} \quad (4)$$

$$\alpha = ut \left(1 - \frac{v_0}{100} \right) \quad (5)$$

2-3 水洗法

SO_2 ガス吸着後の活性炭を二分し、それぞれ 2 本の硝子製円筒型カラム中に入れ、イオン交換水 800 ml を SV 20 で 6 時間以上かけて連続洗滌する。洗滌水の受器の一方 (a) には 1/10 N- I_2 溶液 50 ml, 他方 (b) には H_2O_2 溶液を適当量予め入れておく。受器 (a) に 1/10 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を滴下し、デンプン指示薬で中和点を求め、受器 (b) には 1/10 N- NaOH 溶液を滴下し、メチルレッド-メチレンブルー混合指示薬で中和点を求める。水洗法による吸着量は (6), (7), (8) 式によって求められる。

$$Q_{\text{MSO}_2} = \frac{N_1 f_1 V_1 W}{2 W_0 W_1} \quad (6)$$

$$V_1 = V_0 - \frac{N_s f_s}{N_1 f_1}$$

$$Q_{\text{MT}} = \frac{NfVW}{2 W_0 W_2} \quad (7)$$

$$Q_{\text{MSO}_3} = Q_{\text{MT}} - Q_{\text{MSO}_2} \quad (8)$$

3. 実験結果および考察

3-1 破過曲線および吸着速度式

比較的温度の低い範囲においては、 SO_2 ガス吸着の破過曲線は正常な吸着帯を形成しているので吸着量を求めることができる。しかし、吸着温度が高くなると次第に無効容積⁴⁾が大きくなり、本実験で一定とした活性炭量では破過曲線が求められなくなり、前述の水洗法によって吸着量を求めなければならない。

また活性炭は多孔性吸着剤であるから吸着速度は多孔性吸着剤に適用される速度式に従うことが予想される。Damköhler の理論式⁵⁾ (9) の第 2 項までとると McBain が提出した式 (10)

と同形になる。この関係をプロットしたのが 図-2 で粒状活性炭による SO_2 ガス吸着は常温

$$Q = Q_e \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left\{ - \left(\frac{D(2m+1)^2 \pi^2}{L^2} \right) t \right\} \right] \quad (9)$$

$$Q = Q_e \{ 1 - a \exp(-kt) \} \quad (10)$$

$$\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q} = kt - \ln a \quad (11)$$

において McBain の吸着速度式に従うことが判明した。図-2 によると流量が大きくなると傾斜 k の値が大きくなっている。

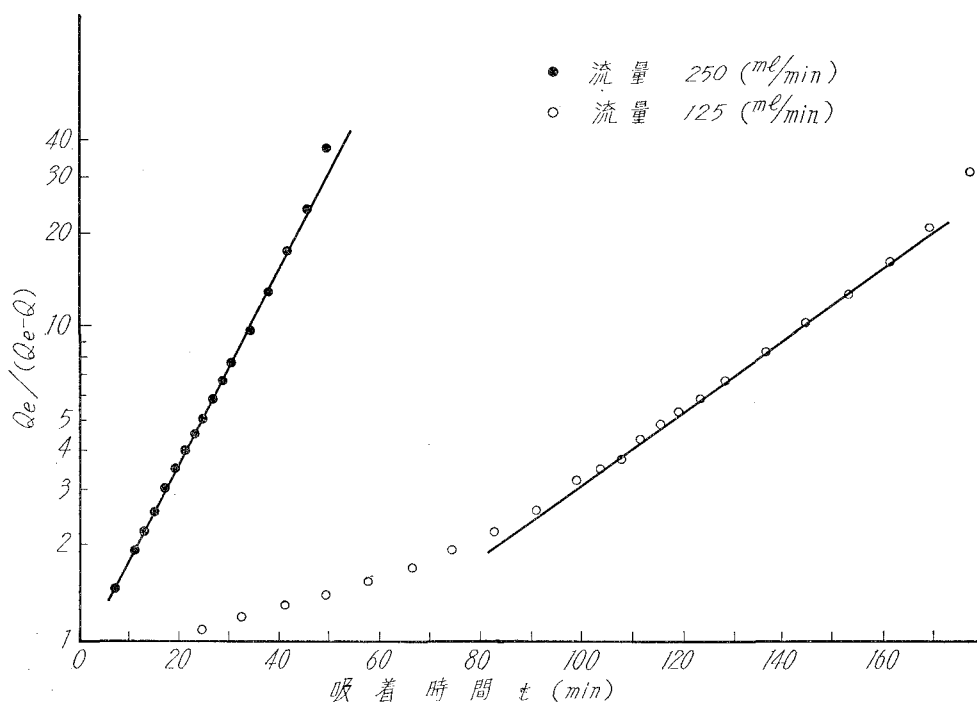


図-2 粒状活性炭の McBain 吸着速度式 (常温)

3-2 吸着温度と吸着量

ツルミコール 2GS およびそれを硫酸処理したものについて吸着温度と吸着量の関係を 図-3 に示した。また、流量 125 ml/min, 吸着時間 2.5 hr におけるツルミコール 2GS の吸着温度と吸着量 (Q_W , Q_T , Q_{SO_2} , Q_{SO_3}) の関係を 図-4 に示した。

$$Q_{\text{SO}_2} = M_{\text{SO}_2} Q_{\text{MSO}_2}$$

$$Q_{\text{SO}_3} = M_{\text{SO}_3} Q_{\text{MSO}_3}$$

$$Q_T = Q_{\text{SO}_2} + Q_{\text{SO}_3}$$

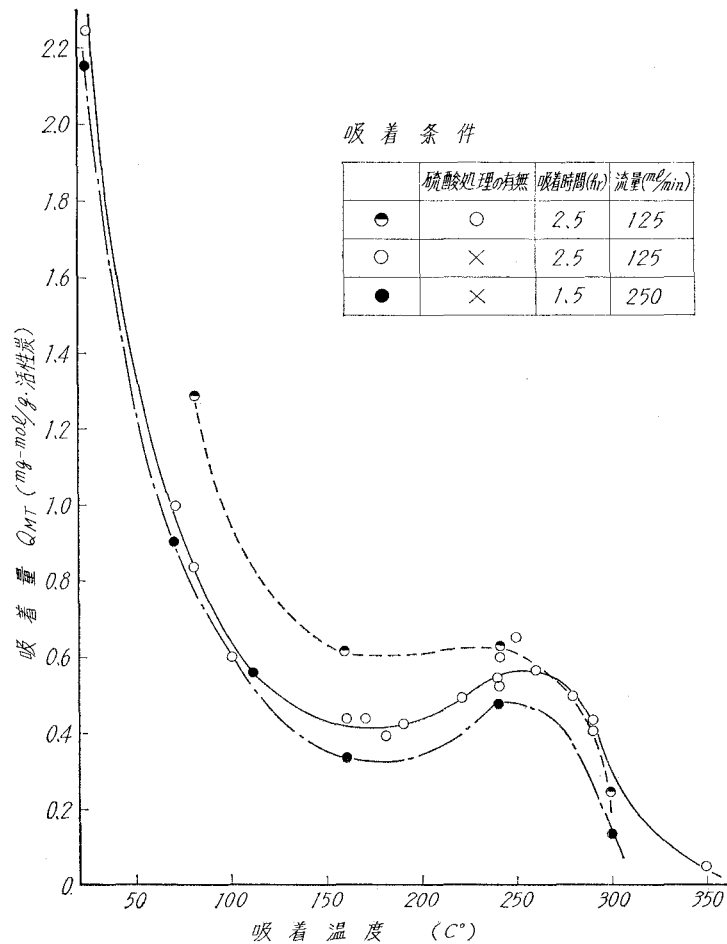
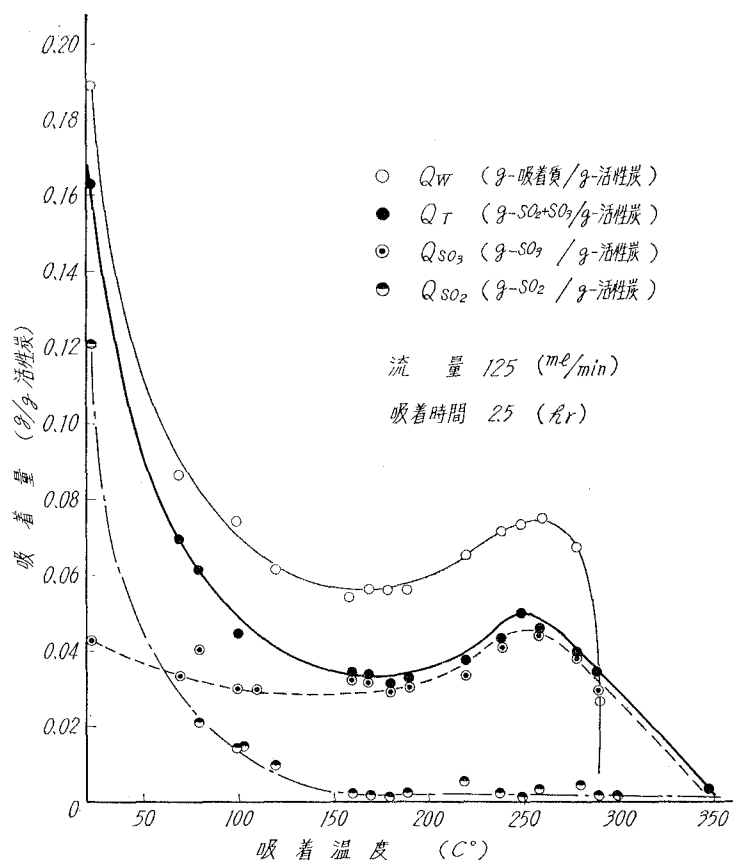


図-3 吸着温度と吸着量の関係

図-3によると、硫酸処理活性炭は処理しないものより吸着性がすぐれている。硫酸処理による SO_3H , COOH , OH , CO 基などの導入が考えられ、その影響を考慮しなければならない。図-4によると吸着している SO_2 ガスは 150°C 以上になると、ほとんど完全に酸化され、 250°C 付近で Q_W , Q_R はともに極大値を示す。Reinluft 法によると活性炭による SO_2 ガスの吸着は、ある程度温度が高い方が、ガスの拡散がよく、 SO_2 ガスの酸化反応速度も大きくなるので吸着量も多くなると報じている。これらの原因のほか前述の通り表面酸化物生成による吸着性の向上もある。いずれの場合にも、この SO_3 ガスは活性炭に吸着されていて、この処理条件では脱着しない。これらの現象の解明には今後の研究が必要である。 Q_W 曲線が 250°C を過ぎると急激に減少しているのは活性炭が酸化損失されるためである。 Q_W および Q_R 曲線を比較すると 290°C までは $Q_W > Q_R$ である。この原因として水洗によって完全に除去されない化合物の残存および表面酸化物の生成などが考えられる。



図—4 吸着温度と吸着量の関係

3-3 活性炭のスルホン化の有無

前述の方法で SO_2 ガス吸着後の活性炭のスルホン化の有無について調べたが、本実験に使用した SO_2 ガス濃度範囲 (3.5~5.5 vol%) では、スルホン化されていない。

4. 結 言

粒状活性炭および硫酸処理活性炭による SO_2 ガスの吸着を固定層流通式反応装置を用いて行ない次のような結果を得た。

- 1) 常温における SO_2 ガスの吸着は McBain の吸着速度式に従う。
- 2) 硫酸処理粒状活性炭の吸着量は未処理のものより大きい。
- 3) 吸着温度 250°C 付近に吸着量の極大値がある。
- 4) 150°C 以上では吸着している SO_2 ガスはほとんど全部酸化され、 SO_3 ガス (または H_2SO_4) となって吸着している。
- 5) 本実験の SO_2 ガス濃度範囲 (3.5~5.5 vol%) では実験に使用した活性炭はスルホン

化されていない。

使用記号

a	常 数	[—]
C_0, C	吸着塔入口および出口の SO_2 ガス濃度	[g- SO_2 /mℓ, SO_2 を含まないガス]
D	有効拡散係数	[cm/sec ²]
F	採取ガス量	[mℓ]
f, f_1, f_s	NaOH, I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の力価	[—]
k	常 数	[—]
m	整数 (0, 1, 2, ……)	[—]
N, N_1, N_s	NaOH, I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の規定値	[—]
P	気 圧	[cmHg]
Q, Q_s	ある時間後および平衡に達したときの吸着量	[g- SO_2 /g-活性炭]
Q_t, Q_w	図積分および重量変化による吸着量	[g-吸着質/g-活性炭]
$Q_{\text{SO}_2}, Q_{\text{SO}_3}, Q_r$	活性炭による $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ の吸着量	[g-吸着質/g-活性炭]
$Q_{\text{MSO}_2}, Q_{\text{MSO}_3}, Q_{\text{MT}}$	活性炭による $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ の吸着量	[mg-mol-吸着質/g-活性炭]
T	温 度	[°C]
t	吸着時間, サンプリング時間	[min]
$\bar{u}$	ガス流量	[mℓ/min]
v_0, v	吸着塔入口および出口の SO_2 ガス濃度	[vol%]
V, V_s	NaOH, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の滴定量	[mℓ]
W_0, W	吸着前後の活性炭の重量	[g]
W_1, W_2	カラム (a), (b) に入れた活性炭の重量 ($W_1 + W_2 = W$)	[g]
α	SO_2 ガスを含まないガス量	[mℓ]

文 献

- 1) 山田 剛：日本機械学会誌, **67**, 265 (1964).
- 2) : 日本化学会第21年会, 研究発表要旨集 (1968).
- 3) 柳井・菊地：室工大研究報告, **6**, 投稿中.
- 4) K. ブラッツラー：吸着技術, 48 (1961).
- 5) 慶伊富長：吸着, 新化学工学講座 VI-36, 29 (1961).