

## 空気浄化に関する総合的研究 第I部

## 吸着剤による空気中の各種ガスの吸着 (第1報)

—SO<sub>2</sub>の吸着—

鈴木良延

西当修作

宮路栄二

## § 1. 序

都市の大気汚染については特定の汚染ガスの濃度は減少しているが、全体としてはまだまだ環境基準を十分満足するものになっていない。しかも、光化学スモッグに代表されるように、まだ成分の明確でないものがあり、汚染物質は多様化しているといえる。このような外気環境に対し、居室空間を十分環境基準を満足すべき快適な環境に維持するためには、外気取入空気浄化が考えられる。汚染物質の発生源は排煙、自動車等に代表されるように居室空間外にばかり存在するのではなく、居室空間内部にもある。代表的なものは喫煙、体臭等である。したがって居室空間を外気に対するのと同様、快適に維持するためには、室内再循環空気を浄化しなければならない場合もある。しかし、都市大気環境の向上についてはもっとマクロ的にみれば排煙、自動車排ガス等の発生源での浄化を徹底することが根本的な事項である。以上のような問題点に対処するため、当社では乾式空気浄化装置の開発を進めてきた。粉じん、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、COの除去、除害を対象とし、一般ビルの外気取入空気浄化、再循環空気浄化、さらに発生源としての地下駐車場、車道トンネルの空気浄化等についてである。これらの実施例は日ごとに増し、また、小型空気清浄機も普及しつつある。これら乾式法における空気浄化装置では汚染ガス除去として活性炭、金属酸化物吸着剤、あるいはその他の吸着剤が用いられているが、これら吸着剤の基本的な吸着性能、吸着機構についての系統的な研究は非常に少ない。とくに特定ガスに対する吸着剤の寿命については、幾つかの推定方法が散見される程度でそれらを検討したものはない。

一般に大気のような多成分ガス系において微量のSO<sub>2</sub>ガスを除去する場合は他ガスの影響があり、吸着剤の吸着性能はある場合には高められたり、また減少させられたりする。大気圧760mm Hg、温度20℃、相対湿度50%の標準大気各成分の体積濃度を求めると表一のよう

になる。都市の外気成分にはさらにSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、オゾン、炭化水素等が微量含まれている。これら成分の活性、不活性さらに沸点、体積濃度等を考慮すると影響の一番大きなものはH<sub>2</sub>Oである。

今回は静的方法で各種吸着剤のSO<sub>2</sub>平衡吸着量を求めて比較検討し、次に活性炭1例、金属酸化物吸着剤1例については数種の吸着温度について吸着等温線を求め、吸着等温線の型、吸着熱、吸着速度、H<sub>2</sub>Oの影響について検討した。吸着剤の寿命については平衡吸着量および脱着時の吸着保持量から求めたもの、破過曲線から求めたもの、実際の運転実績のデータについて比較検討した。検討の資料として、吸着剤の比表面積をB.E.T.法で求め、X線マイクロアナライザで吸着剤表面の2次電子像を撮影した。

成分	重量濃度*(%)	体積濃度(%)
N <sub>2</sub>	74.99	77.19
O <sub>2</sub>	22.95	20.69
H <sub>2</sub> O	0.73	1.169
Ar	1.277	0.9221
CO <sub>2</sub>	0.04527	0.02966
Ne	0.001241	0.001774
He	0.00007	0.0005047
Kr	0.0003	0.0001032
Xe	0.00004	0.000008986

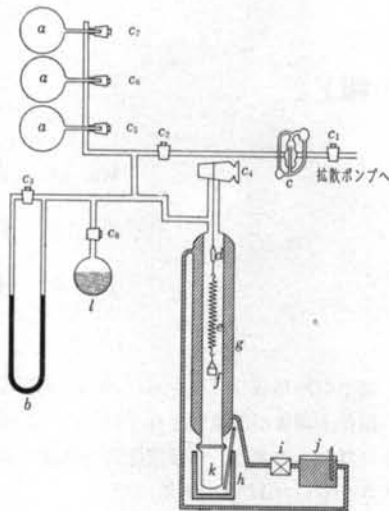
\* 理化学辞典(1971)

表一 大気成分(760mmHg, DB 20℃, RH 50%)

## § 2. 実験

## 2.1 実験装置および操作方法

実験装置は比表面積測定装置(柴田化学製)を用いた。装置の主要部分は図一1に示すようにaガス溜、b水銀



図—1 吸着実験装置

圧力計, cマクラウド真空計, d 鍾, e 石英スプリング  
f 石英バスケット, g 恒温吸着槽, h マントルヒータ,  
i ポンプ, j 恒温槽, l 水溜, C<sub>1-8</sub> コックである。

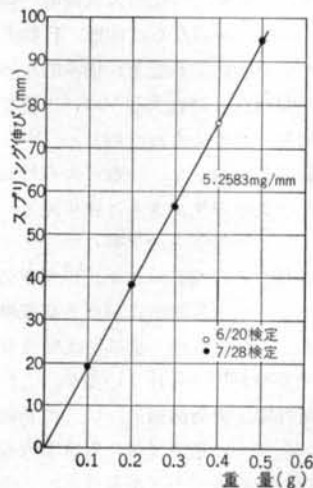
平衡吸着量は次のような手順で求めた。コック C<sub>1-3</sub> を開けておき化学天秤で秤量済みのサンプル約 0.3 g を石英バスケットに載せ、マントルヒータで 200°C に加熱しながら拡散ポンプで吸着槽を真空にし、水分その他の吸着ガスを脱着させる。マクラウド真空計で 10<sup>-5</sup> mm Hg 台の高真空を確認した後、約 1 hr 加熱脱着を継続する。石英バスケットを上方へあげて一定温度に冷却し、石英スプリングの伸びを測定することにより、脱着時の吸着剤の重量を測定する。次にコック C<sub>1-3</sub> を閉じ C<sub>5-7</sub> を開け、ガス溜から SO<sub>2</sub> を導入する。ただちに吸着は始まるので、吸着剤の重量は増加し石英スプリングは伸び始める。この伸びを 0.05 mm まで読み取れる顕微鏡を用いて測定した。吸着槽 (g) の容積は約 2 l なので吸着が進むにつれ b の水銀柱は変化するが、吸着が平衡状態に達した時は圧力は一定となる。この時の圧力を平衡圧と見なした。次に再びコック C<sub>5-7</sub> を開けガス溜めより SO<sub>2</sub> を導入し、もう一段高い圧力を作りこの圧の平衡吸着量を求める。このようにして順次平衡吸着量を求めた。吸着温度 (10°C, 20°C, 30°C) は恒温槽で所定の水温を作りポンプで循環させ、0°C は恒温槽に氷を入れて作った。

吸着速度は、平衡吸着量を求める初回の手順で行なった。脱着についてはコック C<sub>1,2</sub> を開放し常に拡散ポンプで排気しながら行なった。吸着槽 (g) は約 2 l なので吸着が進むにつれ圧力の変化があるがこれは無視した。参考までに吸着の時は水銀圧力計で、脱着のときはマクラウド真空計で圧力を測定した。

SO<sub>2</sub> 吸着に対する H<sub>2</sub>O の影響については、温度 20°C、相対湿度 50% の大気の水蒸気分圧は約 8.6 mm Hg であるから 10 mm Hg を目標として実験した。実験は活性炭 K については、① 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させその後脱着させる。② 再び 10 mm Hg で SO<sub>2</sub> を吸着させ平衡とした後、再度 20 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着、平衡とし、脱着させる。③ 10 mm Hg の H<sub>2</sub>O を吸着させ平衡とした後 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を加える。平衡とした後、脱着させる。④ 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させた後、10 mm Hg の H<sub>2</sub>O を吸着させ脱着。以上を連続して行なった。金属酸化物吸着剤 D については⑤ 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させ後、脱着。⑥ 再度 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させ、後脱着。⑦ 10 mm Hg の H<sub>2</sub>O を吸着させた後、10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させ脱着。⑧ 10 mm Hg の SO<sub>2</sub> を吸着させた後、10 mm Hg の H<sub>2</sub>O を吸着させ脱着。以上の吸着、脱着の過程を 0.01 mm まで読み取れる顕微鏡を用いて測定し、それぞれのパターンについて比較検討した。使用した SO<sub>2</sub> は Matheson Gas Products 社製、純度 99.99% である。

## 2.2 石英スプリングの検定

石英スプリングの検定した結果は図—2 に示すように重量と伸びの関係は直線的である。この石英スプリングを 1 か月間使用し、再び検定した結果、図のようにほとんど変化はなかった。



図—2 石英スプリングの検定

## 2.3 予備実験

実験を始めるに当たって吸着槽および石英スプリングの安定度を調べるため空試験を行なった。石英バスケットには吸着剤をのせずに約 2, 5, 10, 20, 40, 80, 320

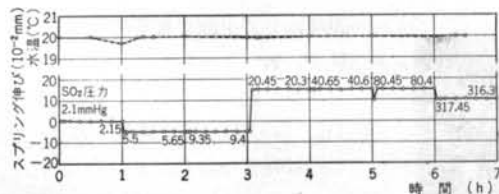


図-3 吸着空試験

mm Hg の SO<sub>2</sub> 圧力を作り、この時の恒温槽の温度変化および石英スプリングの伸び変化を調べた。結果は図-3のごとくで、温度変化は ±0.3°C、石英スプリングの伸び変化は  $-0.005\text{mm} \leq \Delta l \leq +0.015\text{mm}$  であり、これは SO<sub>2</sub> の標準状態における体積に換算すると  $-0.092\text{Ncc} \leq \Delta v \leq +0.276\text{Ncc}$  である。したがって次に述べる実験結果においてこの程度の誤差があるものと考えられる。もう一つ考慮しなければならない事項として、吸着剤の浮力による誤差があるが、これは微小と考え無視した。

### § 3. 結果と考察

#### 3.1 吸着剤の一般特性

市販されている活性炭 K, S, F, 実験乾燥用シリカゲル、金属酸化物吸着剤 D, A の性状を表-2 に示す。このうち、比表面積は窒素の沸点 (-195.8°C) における N<sub>2</sub> 吸着により B. E. T. 法を用いて求めた。比表面積は大きいものの順に F > K > S > シリカゲル > D > A であった。一般に活性炭は金属酸化物吸着剤に比べ 6 倍程度の比表面積を持っている。

写真-1~8 は X 線マイクロアナライザによる吸着剤表面の 2 次電子像である。ヤシガラ活性炭 K, S, F 全て直径約 1 μ の細孔がある。S の表面は斑状になっているのは他と異なる。F は写真-3, 4 に示すように破面の部分である。このような部分は K においても同様に観察された。写真-5 では直径 1 μ 以下の細孔径 0.08 μ 程

度のものも多数ある。F は比表面積が一番大であるが、それはこのような細孔が存在するためと推察される。活性炭に比べシリカゲル、金属酸化物吸着剤では 10,000 倍程度では細孔は見えない。D, A は微小粒子が多数存在し、これらが比表面積を大にしているものと考えられる。D は 1~20 μ の粒子から構成され、A は 1~5 μ の粒子が焼き固められた表面に付着している。

#### 3.2 各種吸着剤の比較

K, S, F, シリカゲル, D, A の 6 種について吸着

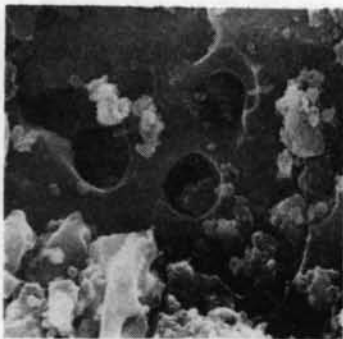
吸着剤	実験番号	圧力 (mm Hg)	吸着量 (Ncc/g)	
			実測値	計算値
K	1	1.05	19.9	19.3
	2	5.05	36.7	38.2
	3	11.7	53.2	55.0
	4	20.9	71.0	70.8
	5	40.25	97.6	94.1
S	1	1.4	17.0	17.0
	2	5.8	33.3	33.6
	3	11.65	47.5	46.9
	4	21.15	62.9	62.5
	5	43.45	87.3	88.2
F	1	2.85	22.6	21.8
	2	5.45	29.1	29.9
	3	9.7	38.5	39.8
	4	19.8	57.0	56.5
	5	38.3	79.3	78.1
シリカゲル	1	3.0	8.8	9.7
	2	6.15	14.6	13.9
	3	12.2	21.3	19.5
	4	22.1	27.4	26.0
	5	41.85	32.6	36.0
D	1	2.5	17.4	17.4
	2	5.2	19.8	19.5
	3	10.25	22.0	21.8
	4	19.65	24.2	24.2
	5	39.95	26.3	27.1
A	1	1.0	11.5	11.4
	2	5.8	13.9	14.6
	3	11.55	16.1	16.1
	4	20.85	18.6	17.5
	5	39.5	18.9	19.2

表-3 SO<sub>2</sub> の吸着量 (20°C)

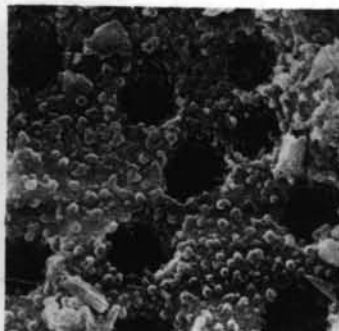
略称	吸着剤名	製造会社	比表面積	充填密度	粒 度	原料・主成分
K	KINTAL	第一炭素工業	901 m <sup>2</sup> /g		4~6 mesh	椰子殻破砕活性炭
S	白鷺 GC 4/8	武田薬品工業	890	0.468 g/cc	4~8 mesh	"
F	TAIKO CG 61 2B	二村化学	1,156			"
シリカゲル	SILICA GEL	昭和化学	641			H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
D	DK-73 A	キャタラー工業	154	0.9 g/cc	4~6 mesh	マンガン系吸着剤
A	AL-73	キャタラー工業	153			アルミナ系触媒

\* 慶伊富長「吸着」共立全書 p. 204

表-2 吸着剤の性状



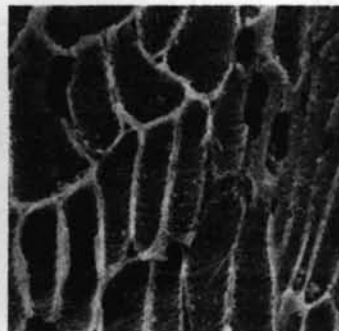
写真一 1 K×10000× $\frac{1}{2}$



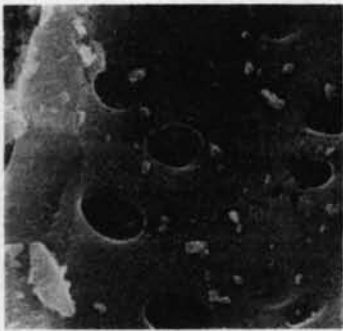
写真一 2 S×10000× $\frac{1}{2}$



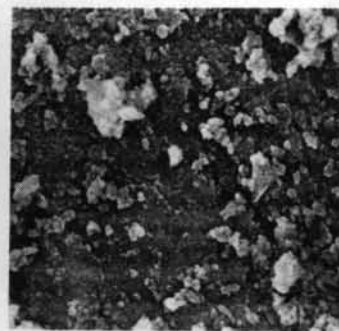
写真一 3 F×100× $\frac{1}{2}$



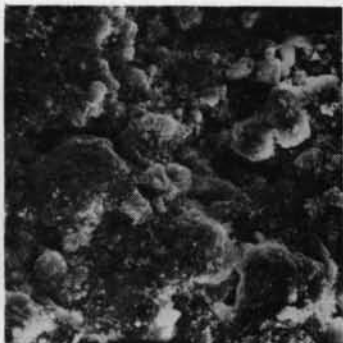
写真一 4 F×1000× $\frac{1}{2}$



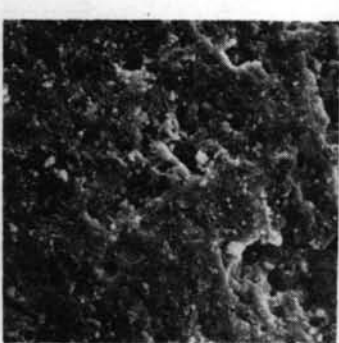
写真一 5 F×10000× $\frac{1}{2}$



写真一 6 シリカゲル×10000× $\frac{1}{2}$



写真一 7 D×1000× $\frac{1}{2}$



写真一 8 A×1000× $\frac{1}{2}$

温度20℃で平衡吸着量を求めた。実験値は表一3実測値に示しこれを図示すると図一4のようになる。KとDについては2回実験しており、ここには吸着量の大きいものを示した。低圧下(1~50mm Hg)では図一4から吸着量の大きい順にほぼK>S>F>シリカゲル>D>Aである。これらを両対数グラフにプロットすると図一5のごとくで良く一直線上にのるから、いわゆるフロインドリッヒ型の吸着等温線に合致する。フロインドリッヒ型吸着等温線は次式で表わされる。

$$\log v = \frac{1}{n} \log p + \log a \quad \dots(1)$$

ここに、 $v$ は平衡吸着量(Ncc/g)、 $p$ は平衡圧(mm Hg)、 $n$ 、 $a$ は定数である。各吸着剤について最小二乗法により $n$ 、 $a$ を決定すると、表一4のようになる。この $n$ 、 $a$ を用いて実験の時の平衡圧について計算から求めると表一3の計算値のごとくで実測値に良く一致している。一般の外気浄化用として吸着剤を用いるとき、外気に含まれるSO<sub>2</sub>の濃度は0.01~0.1 ppm程度であるから、この濃度に対するSO<sub>2</sub>分圧 $7.6 \times 10^{-6} \sim 7.6 \times 10^{-5}$  mm Hgにおける吸着剤の吸着量を検討する必要がある。表一4の $n$ 、 $a$ を用いてこの分圧に対する吸着量を求めると図一6のようになる。すなわち、微圧下では吸着量の大きい順にD>A>K>S>F>シリカゲルであった。

実用上は吸着量は単位重量当りではなく、単位体積当りの方が重要である。表一1より充填密度は活性炭は約0.5 g/cc、金属酸化物吸着剤は0.9 g/ccであるから、両者の単位体積当りの吸着量の差は単位重量当りの差に比べて2倍程度になる。



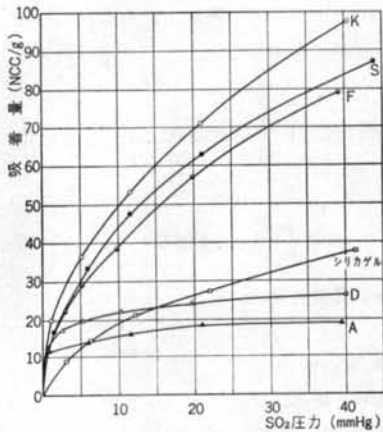


図-4 SO<sub>2</sub>の吸着等温線

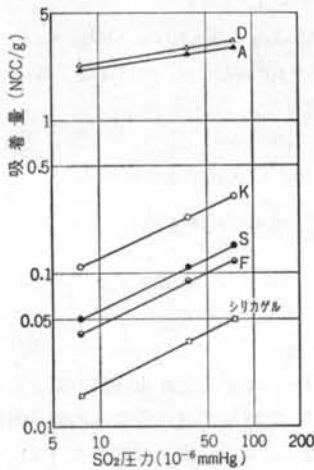


図-6 微圧下におけるSO<sub>2</sub>の吸着量(20°C)

### 3.3 吸着剤KとDの吸着等温線

前述の実験結果に基づきKおよびDについてさらに詳しく調べた。Aは当社開発の乾式空気清浄装置ではCO除害に用いられているもので他の吸着剤に比べ高価である。一般ビル浄化用にはDおよびKが組み込まれている。一般の外気温度を考慮し吸着温度は0, 10, 20, 30°C圧力は2, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 520mm Hgを目標に行なった。結果は図-7のごとくで吸着量はK>Dであり、また温度変化に対してKはDに比べ吸着量の変化が大きい。実験に用いたサンプルは各温度ごとに取替えて行なったが、以上のような均一な結果が得られたことは製品にばらつきが少ないことを意味している。

次にこのデータを両対数グラフにプロットしたところ図-8のようになった。椰子殻破砕炭のSO<sub>2</sub>吸着については0~50°C, 0~700mm Hgにおいて良くフロイドリッヒ型に合致するという報告があるが<sup>1)</sup> 図-8のKにつ

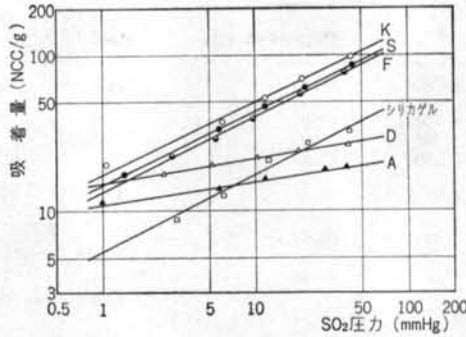


図-5 両対数グラフによるSO<sub>2</sub>吸着等温線

吸着剤	定数	
	$n$	$a$
K	2.2999	18.88
S	2.0859	14.46
F	2.0342	13.01
シリカゲル	2.0109	5.617
D	6.2344	14.99
A	7.0621	11.39

表-4 吸着剤の定数( $n, a$ )

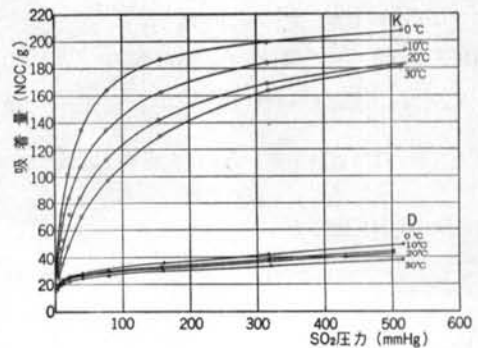


図-7 SO<sub>2</sub>の吸着等温線

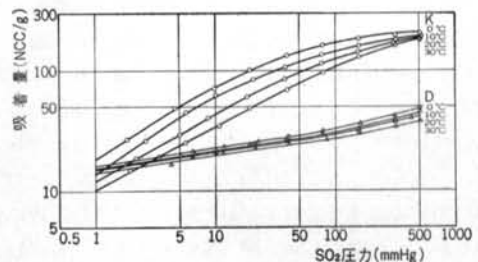


図-8 両対数グラフによるSO<sub>2</sub>吸着等温線

いては50mm Hg以上の圧力では当てはまらない。吸着温度90, 100°Cでの吸着ではKのような傾向があるという報告<sup>2)</sup>がある。これらの相違の原因は細孔分布、吸着点の分布等によるものと推察される。吸着剤Dについては100mm Hg程度までフロイドリッヒ型に合致している。図-8の吸着等温線におけるKとDの大きな相違はKは上に凸な曲線であり、Dは下に凸な曲線であることである。したがって1mm Hg以下の微圧下では吸着量はD>Kである。フロイドリッヒ型に当てはまる部分について最小二乗法により式(1)の定数 $n, a$ を求めると表-5のようになった。フロイドリッヒ式は表面の吸着点分布を、

吸着名	吸着温度	$n$	$a$
K	0℃	1.7898	18.88
	10	1.7662	16.0
	20	1.9889	13.89
	30	1.9635	10.5
D	0	6.4935	15.97
	10	6.2775	15.16
	20	6.4767	15.02
	30	6.6445	13.99

表一5 吸着剤K, Dの定数

$$f(E) = Ce^{-\alpha E} \quad \dots\dots(2)$$

$E$ は吸着熱,  $C, \alpha$ は定数.

と仮定することにより導びかれ, 最終式は,

$$N_A = N_S \frac{C}{\alpha} a_0^{\alpha RT} p^{\alpha RT} \quad \dots\dots(3)$$

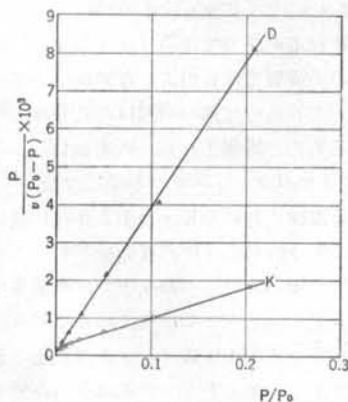
$N_A$ は吸着分子数,  $N_S$ は全吸着点総数,  $a_0$ はラングミュア式の定数

となる<sup>3)</sup>. 式(1)と比較すると,

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{1}{\alpha RT} \\ \log a &= N_S \frac{C}{\alpha} a_0^{\alpha RT} \end{aligned} \right\} \dots\dots(4)$$

したがって, 温度が高くなると $n$ は増加する性質を持っている.  $a$ は減少する性質を持っているという報告がある<sup>4)</sup>ので式(4)から $0 < a_0 < 1$ である. 表一5より $a$ は温度の上昇とともに減少するが,  $n$ は明確な傾向はないから, フロイドリッヒ式では完全に表わせないようである.

次に20℃におけるKおよびDの吸着がB. E. T.式に合致するかどうか検討した. 図一9に示すようにK, Dと



図一9 B. E. T. プロット (20℃)

もに $0.01 < P/P_0 < 0.21$ では良く一直線上にのる. これらのデータについて直線式を求めると,

Kについては,

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = 0.007774 \frac{P}{P_0} + 0.0002223 \quad \dots\dots(5)$$

Dについては,

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = 0.0382 \frac{P}{P_0} + 0.0000845 \quad \dots\dots(6)$$

したがって, 単分子膜吸着量 $v_m$ をK, D各々について求めると,

$$\left. \begin{aligned} v_m K &= 125.06 \text{ Ncc/g} \\ v_m D &= 26.12 \text{ Ncc/g} \end{aligned} \right\} \dots\dots(7)$$

20℃の $\text{SO}_2$ 分子断面積を次式<sup>5)</sup>より求める.

$$S = 2\sqrt{3} \left( \frac{M}{4\sqrt{2} n_A \cdot d} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \dots\dots(8)$$

ここに,  $M$ は分子量 64.06g/mol,  $n_A$ はアボガドロ数  $6.023 \times 10^{23}$ 個/mol,  $d$ は密度 1.4407g/cc

上記の値を代入して,

$$s = 19.202 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \dots\dots(9)$$

比表面積 $S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )は次式で求められる.

$$S = s \cdot \frac{v_m}{22400} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{10^4} \quad \dots\dots(10)$$

式(7), (8), (10)からKとDの比表面積を求めると,

$$S_K = 645 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_D = 135 \text{ m}^2/\text{g}$$

これらの値は表一1に示した比表面積の値より小さいから, KおよびDの $\text{SO}_2$ 吸着は吸着剤内部へ吸収されているような取着ではなく, 表面だけの多分子層吸着にとどまっているものと推察される.

次に図一7に示したデータをすべて網羅する実験式を求めてみた.

Kについては,

$$\log v = (0.005893 \log p - 0.018591)t + e^{(0.2173 \log(\log p) + 0.2774)} \quad \dots\dots(11)$$

Dについては,

$$\log v = -e^{(0.1146 \log p - 2.7996)t} + 0.174 \log p + 1.1848 \quad \dots\dots(12)$$

ここに,  $t$ は吸着温度(℃),  $v$ は吸着量(Ncc/g),  $p$ は平衡圧(mm Hg)

上式をまとめるとき, 図一7のグラフより0, 10, 20, 30℃の値を読み取り使用した. 表一6, 7は実測値, 図一7から読んだ値, ならびに上式より計算で求めた値をまとめたものである. かなり良く一致するから吸着温度0~30℃, 平衡圧1~500mm Hgについては式(11), (12)で表わされることが理解できる.

SO <sub>2</sub> 圧力 p(mm Hg)	吸 着 量 v(Ncc/g)											
	0℃			10℃			20℃			30℃		
	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値
2	26.7(1.85)	28	29	26.3(2.65)	22	20	26.7(3.75)	18	14	14.9(1.95)	14.5	9
5	48.1(4.65)	50	56	45.2(5.65)	41	40	36.2(6.6)	29	29	24.9(5.7)	18	21
10	72.0(9.8)	74	78	63.1(10.25)	61	58	46.6(11.2)	41	43	35.2(10.75)	34	32
20	102.4(19.5)	102	101	84.5(20.85)	84	79	59.1(18.2)	63	61	48.3(19.5)	48	48
40	134.6(39.35)	135	125	107.7(38.5)	110	102	84.0(37.85)	88	82	69.7(40)	69	67
80	164.1(78.35)	164	151	136.5(77.55)	138	128	112.8(77.3)	116	108	97.4(79.25)	98	91
160	186.4(157.7)	188	178	162.1(158.3)	166	155	141.9(155.25)	144	137	130.1(156.85)	130	121
320	199.1(315.6)	208	206	183.8(315.8)	185	188	168.2(316.15)	170	172	163.4(316.95)	162	158
500	207.5(515.35)	210	224	192.8(521.25)	190	211	180.5(497.25)	185	198	181.5(515.8)	180	186

表一六 SO<sub>2</sub> の吸着量 (K)

SO <sub>2</sub> 圧力 p(mm Hg)	吸 着 量 v(Ncc/g)											
	0℃			10℃			20℃			30℃		
	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値	実 測 値	図7	計算値
2	19.1(3.35)	18	17	16.6(1.8)	17	17	17.4(2.5)	16.7	16	16.6(4.3)	15.7	15
5	21.5(6.55)	20.7	20	20.6(6.75)	19	19	18.8(5.2)	18.8	19	19.1(6.55)	18	18
10	23.4(11.75)	23	23	21.6(10.25)	21.3	22	22.0(10.25)	21	21	20.7(11.45)	19.8	20
20	25.9(22.75)	25.4	26	25.3(20.15)	24	25	24.2(19.65)	23	23	22.3(21.6)	22	22
40	28.1(40.3)	28	29	27.2(39.4)	27	27	26.3(39.95)	25.5	26	24.5(41.15)	23.8	25
80	31.4(79.0)	32	33	30.0(79.1)	29.5	31	29.4(81.1)	28	29	26.7(80.55)	26.2	27
160	36.0(161.65)	36	37	33.1(157.75)	33	35	32.5(158.5)	32	32	30.1(159.75)	29.5	30
320	41.9(316.05)	42	42	38.8(316.95)	39	39	37.8(316.2)	37	36	33.9(319.95)	34	34
500	49.2(517.05)	48	47	44.7(502.05)	45	44	40.0(430.8)	41	40	37.9(515.75)	38	37

表一七 SO<sub>2</sub> の吸着量 (D)

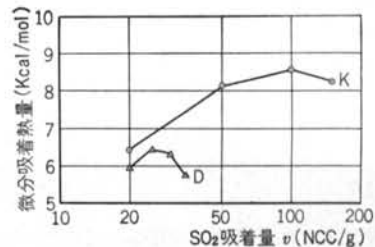
### 3.4 吸着熱 (等量微分吸着熱)

吸着の強さを知るため、KとDの吸着等温線から等量微分吸着熱を計算した。一般には吸着熱の大きいほど被吸着ガスと吸着剤の結合力は大である。

等量微分吸着熱は次式より求めた。

$$q_{iso} = -2.303 R \left( \frac{\log p_1 - \log p_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) v \quad \dots\dots(13)$$

図一七の吸着等温線から0~30℃間の等量微分吸着熱を求めると図一10のようになる。吸着熱量はDよりKの方が大であり、また各々の吸着熱量の最大となるSO<sub>2</sub>吸着量は、Kでは100Ncc/g、Dでは25Ncc/gであった。この値は前述の20℃におけるK、Dの単分子膜吸着量  $v_{mK} = 125.06\text{Ncc/g}$ 、 $v_{mD} = 26.12\text{Ncc/g}$  に近い値である。



図一10 等量微分吸着熱

参考までにSO<sub>2</sub>の気化熱を調べてみると-20℃では5.95 kcal/mol、20℃では5.38 kcal/molである。K、Dの等量微分吸着熱はいずれも20℃におけるSO<sub>2</sub>気化熱より大であった。

### 3.5 吸着速度および脱着

吸着剤K、Dについて吸着温度20℃、圧力約10mm Hg

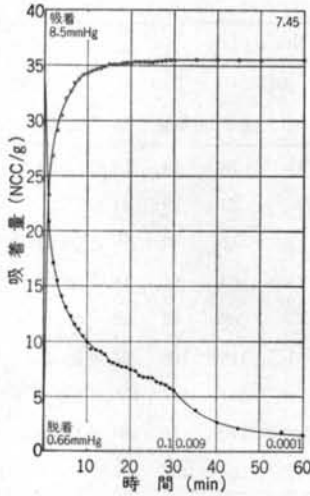


図-11 吸着速度20°C (K)

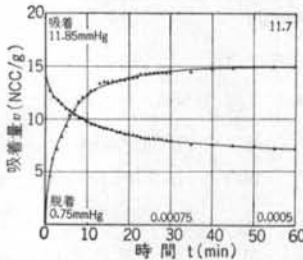


図-12 吸着速度20°C (D)

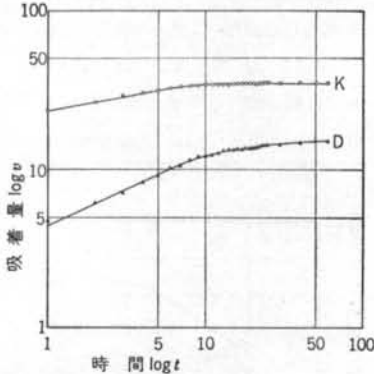


図-13 吸着速度

で吸着速度を求めた。同時に脱着の過程も測定し、その結果を図-11, 12に示した。図中、初期圧および平衡圧を吸着の場合は上部に脱着は下部に示した。これらを両対数グラフにプロットすると図-13のごとく、10分以下では一直線上にのることがわかる。この速度式はフロイドリッヒ型と同型のものであり次式で表わされる。

$$v = kt^{\frac{1}{m}} \quad \dots\dots(14)$$

ここに、 $v$ は吸着量 (Ncc/g),  $t$ は時間 (min),  $k$ ,

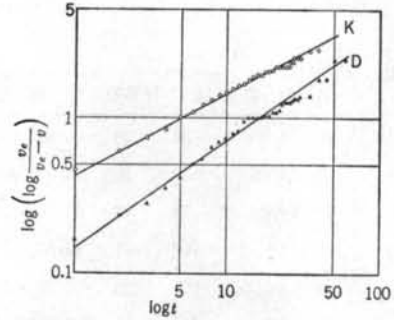


図-14 吸着速度

$m$ は定数である。10分以下について求めると、K, Dはそれぞれ次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} K : v &= 23.47 t^{0.1817} \\ D : v &= 4.498 t^{0.4578} \end{aligned} \right\} \dots\dots(15)$$

次に次式で表わされるバンガムの速度式について検討してみた。

$$\log\left(\frac{v_e}{v_e - v}\right) = kt^{\frac{1}{m}} \quad \dots\dots(16)$$

ここに、 $v_e$ は  $t = \infty$  における平衡吸着量 (Ncc/g)

図-11, 12に60分までのデータが記入されているが、実験では120分まで行なっているので、このときの値を平衡実吸着量と見なした。計算の結果は図-14のごとくで全体についてかなり良く一致している。図より実験式を求めると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} K : \log\left(\frac{v_e}{v_e - v}\right) &= 0.4199 t^{0.5309} \\ D : \log\left(\frac{v_e}{v_e - v}\right) &= 0.7186 t^{0.6951} \end{aligned} \right\} \dots\dots(17)$$

図-10, 11から経過時刻10分以下では、吸着速度は  $K > D$  である。Dの場合は固体表面への吸着そのものが律速となっており、Kの場合は吸着分子の細孔内拡散が律速となっているものと推察される。

脱着過程ではKは1時間で吸着量1.5Ncc/gまで脱着し、平衡吸着量35.58Ncc/gに対する比率は0.0422である。さらに200°Cで加熱脱着をした結果は0.315Ncc/gとなった。一方、Dは1時間で吸着量7.0Ncc/gまで脱着し、平衡吸着量15.1Ncc/gに対する比率は0.464であるから、 $SO_2$ 分子との結合力はDはKより大である。さらにDを200°Cで加熱脱着した時も1.218Ncc/gとなり、同条件下のKよりも吸着量は大きであった。以上のことから、KおよびDにおいて $SO_2$ の吸着は不可逆吸着であると推論できる。

### 3.6 $SO_2$ 吸着に対する $H_2O$ の影響



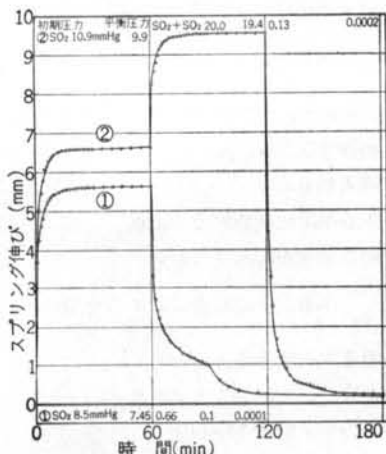


図-15 SO<sub>2</sub> 吸着 (K)

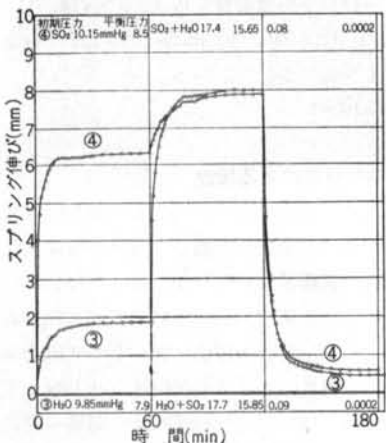


図-16 SO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の吸着 (K)

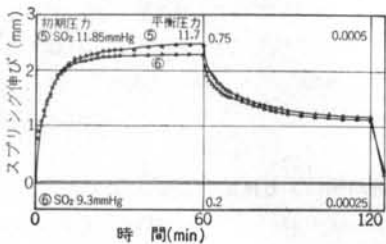


図-17 SO<sub>2</sub> の吸着 (D)

H<sub>2</sub>O の影響を調べる前に吸着剤が加熱脱着により十分もとの吸着性能を回復しているかどうか吟味した(図-15)。Kについては実験①の平衡吸着量は 35.6 Ncc/g (7.45mm Hg) ②の平衡吸着量は41.6Ncc/g (9.9mm Hg), 59.9Ncc/g (19.4mm Hg) であり図-8におけるK20℃の値と良く一致している。すなわち加熱脱着により十分もとの吸着性能を回復している。実験③ H<sub>2</sub>O 吸着後 SO<sub>2</sub> 吸着と ④SO<sub>2</sub> 吸着後 H<sub>2</sub>O 吸着をまとめると図-16のようになる。④のSO<sub>2</sub> 吸着によるスプリングの伸び6.3mm,

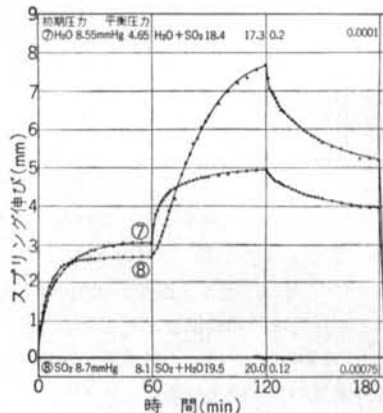


図-18 SO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の吸着 (D)

③の SO<sub>2</sub> 吸着によるスプリングの伸び6.14mm (7.95mm Hg) を比較するとほとんど同一であることから、Kにおいては H<sub>2</sub>O のSO<sub>2</sub> 吸着に及ぼす影響はないものと考えられる。式(8)より 20℃ の H<sub>2</sub>O 分子 1 個の断面積を求めると、 $s=10.535 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  である。実験③の H<sub>2</sub>O 吸着量は 26.79Ncc/g であるから式(8)よりこの吸着量の占める面積を求めると 75.9m<sup>2</sup>/g, 実験③の SO<sub>2</sub> 吸着量は 38.5Ncc/g であるから SO<sub>2</sub> の占める面積は 198.7m<sup>2</sup>/g である。したがって、合計 274.6m<sup>2</sup>/g であるから比表面積 901m<sup>2</sup>/g に対し 3 割吸着していることになる。DについてはKと同様、実験⑤、⑥でSO<sub>2</sub> 吸着を調べ加熱脱着により吸着性能が十分回復するかどうか検討した(図-17)。実験⑤ではSO<sub>2</sub> の平衡吸着量は15.04Ncc/g (11.7 mm Hg), ⑥では 13.89Ncc/g (約9.3mm Hg) であり図-8のD20℃線より 5 cc ほど減少している。しかし、実験⑤、⑥のSO<sub>2</sub> 吸着量は相対的に減少しているから、DについてもKと同様加熱脱着により吸着性能は回復するものと考えられる。次に引き続き実験⑦H<sub>2</sub>O 吸着後SO<sub>2</sub> 吸着、⑧SO<sub>2</sub> 吸着後 H<sub>2</sub>O 吸着を行ない図-18のような結果を得た。DはKに比べH<sub>2</sub>O 吸着量は大で 3.05mm 伸びている。実験⑦においてはH<sub>2</sub>O 吸着量 42.46Ncc/g, 単分子膜吸着としてこの占める面積は 120.2m<sup>2</sup>/g, SO<sub>2</sub> 吸着量は11.75Ncc/g, これの占める面積は60.32m<sup>2</sup>/g である。これらの合計面積は 180.83m<sup>2</sup>/g で D の比表面積 151m<sup>2</sup>/g に対し1.2倍の吸着量である。したがってSO<sub>2</sub> は単分子膜的に吸着しているだけでなく、H<sub>2</sub>O分子とともに多層を形成しているものと推察される。⑧のSO<sub>2</sub> 吸着の伸び2.7mm (8.1mm Hg) と⑦のSO<sub>2</sub> 吸着の伸び1.9mm (12.65mm Hg) を比較すると⑦の場合はかなり低い。したがって、Dについてはこの程度の圧力においてSO<sub>2</sub> 吸着に対しH<sub>2</sub>O は若干影響しているもの推察される。

動的方法で K および D の SO<sub>2</sub> 吸着と湿度の関係を求

入ガス 濃度	K		D	
	乾燥空気	RH=50%	乾燥空気	RH=50%
10ppm	2.3hr	3.5hr	3hr	9hr
5	4.8	11.6	13.5	20

(キャタラー工業提供資料)

表-8 SO<sub>2</sub> 吸着と湿度の関係 (SV=20000hr<sup>-1</sup>)  
 めると表-8 のようになる。これは SO<sub>2</sub> 入ガス濃度 10 ppm, 5 ppm に対し, 出ガス濃度が 0.1ppm (除去率 99%, 98%) になるまでの時間を示している。すなわち, K, D ともに 10ppm, 5 ppm の低濃度では乾燥空気より湿度 50% の空気の方が除去性能は大きくなっている。

#### § 4. 吸着剤の寿命について

空気清浄機のメンテナンス上およびランニングコスト算定上, 吸着剤の寿命を予測しておくことは非常に重要な事項である。この寿命算定について空気清浄関係や化学関係では確立された手法はないが, あえて推定できる方法を捜がすと次のような手段があげられる。

- (1) 微圧下 (7.6×10<sup>-6</sup>~7.6×10<sup>-5</sup>mm Hg) における平衡吸着量を求め, これから概算により推定する。
- (2) 吸着保持量を求め, これから概算により推定する。
- (3) 動的な方法により吸着剤の破過曲線を求め, これと理論的な解析を用いて推定する。

その他, 吸着剤の性能試験として日本空気清浄協会より“換気用空気清浄器 (有害ガス用) の性能試験法”が提案されているが, これは初期ガス除去率と高濃度時の吸着容量の算定法を決めており, 寿命の算定法については言及していない。次に, 各方法により吸着剤 D を使用した場合の寿命を推定する。

##### 4.1 平衡吸着量による推定

物質収支について考えると, 吸着槽入口空気から SO<sub>2</sub> の除去される量は,

$$10^{-8} \eta \gamma Q t C_0 \text{ (Ncc)} \quad \dots\dots(18)$$

吸着剤の SO<sub>2</sub> 吸着量は,

$$\gamma V v_e / \phi \text{ (Ncc)} \quad \dots\dots(19)$$

ここに,

C<sub>0</sub>: 吸着槽入口濃度 (ppm)

C<sub>t</sub>: 吸着槽出口濃度 (ppm)

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \text{ 平均除去効率 (\%)} \quad \dots\dots(20)$$

Q: 風量 (Nm<sup>3</sup>/h)

V: 吸着剤体積 (m<sup>3</sup>)

$$SV = \frac{Q}{V} \text{ 空間速度 (h}^{-1}\text{)}$$

v<sub>e</sub>: 吸着剤 1g 当りの SO<sub>2</sub> 入ガス濃度に対する平衡吸着量 (Ncc/g)

t: 吸着剤寿命 (h)

ρ<sub>a</sub>: 吸着剤絶乾状態密度 (g/cc)

ρ: 吸着剤使用時密度 (g/cc)

$$\phi = \frac{\rho}{\rho_a} \text{ 吸着剤絶乾状態に対する使用時の密度比}$$

γ: 吸着剤充填密度 (g/cc)

式(18), (19)を等しいとおくことにより,

$$t = 10^8 \gamma v_e / (\eta \phi SV C_0) \quad \dots\dots(21)$$

さて, 吸着槽入口空気の SO<sub>2</sub> 濃度を C<sub>0</sub>=0.03ppm, 図-6 より D の平衡吸着量を v<sub>e</sub>=2.8Ncc/g, SV=30000 (h<sup>-1</sup>), γ=0.9 (g/cc), η=85%, φ=1.2 と仮定すると t は次のようになる。

$$t \approx 2750 \text{ (h)}$$

##### 4.2 吸着保持量による推定

吸着保持量とは高濃度でいったん吸着剤に吸着させたガスを, 清浄な乾燥空気を通してガスの脱離を行ない, もはやガスの脱離が認められなくなった場合に, 吸着剤に保持されている量であって, 低濃度ガスの吸着量の目安とされている。吸着保持量は図-1 の装置を用いて測定できるが石英スプリングの故障により実験できなかつた。しかし図-12 に示した脱着試験と同様の考え方にたっているため, この値を代用できるものと考えられる。前述のようにこの値は v<sub>k</sub>=7.0 (Ncc/g) であるから, 式(21)において v<sub>e</sub> の代りに v<sub>k</sub> を代入して計算すると寿命は次のようになる。

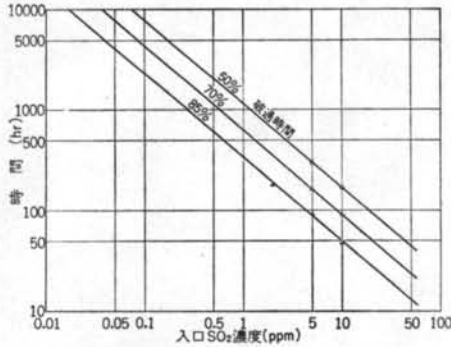
$$t \approx 6860 \text{ (h)}$$

##### 4.3 破過時間による推定

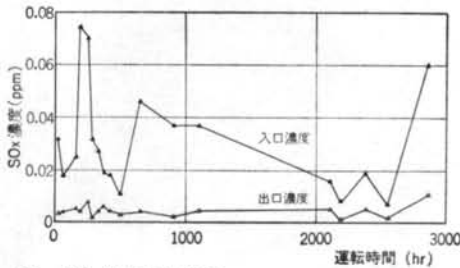
動的な方法により D の SO<sub>2</sub> 破過曲線を求め, これから SO<sub>2</sub> 入ガス濃度に対する破過時間をプロットすると図-19 のようになる。この実験は SV=20000 (h<sup>-1</sup>), 乾燥空気で行なっている。SO<sub>2</sub> 入ガス濃度 0.03ppm に対する 85% 破過時間は約 6000h である。SV=30000 (h<sup>-1</sup>) の場合はこの値より小さくなるものと考えられる。

##### 4.4 実際の運転実績との比較

昭和47年11月1日より, 当社研究所空気清浄装置は運転を開始し, 延べ運転時間は現在約2900時間に及んでいる。この装置の SO<sub>2</sub> 除去実績は図-20 のごとくで現在



図一十九 SO<sub>2</sub> 破過時間 (SV=20000h<sup>-1</sup>)  
(キャタラー工業(株)提供資料より作成)



図一二十 SO<sub>2</sub> 除去実績 (D)

も80%以上の除去率を維持している。入口濃度の平均値は、 $C_0=0.0309\text{ppm}$ 、除去率の平均値は $\eta=83.3\%$ である。なお、この装置には金属酸化物吸着剤Dのみ組み込まれており  $SV=30000\text{ (h}^{-1}\text{)}$  である。4.1, 4.2ではこの装置とほぼ同一の条件で計算してある。平衡吸着量からの推定では2750 h, 脱着時の保持量からは6860 h, 破過時間からは約6000 h, 実際の運転実績2900 h (平均除去率83.3%) を合せ考えると、平均SO<sub>2</sub>外気濃度0.03 ppmに対し、平均除去率85%を維持する寿命は少なくとも3000 hであると推定される。

## § 5. むすび

本実験は吸着剤のSO<sub>2</sub>吸着についての吸着性能, 吸着機構, 寿命等の解明のため静的実験方法により測定, 分析したもので得られた結果は次のように要約される。

### <参考文献>

- 1), 2) 有井癸巳雄: "理化学研究所彙報" vol.13 (1934)
- 3) 慶伊富長: "吸着" 共立出版 (昭和47) p. 46
- 4) 有井癸巳雄: "理化学研究所彙報" vol.15 (1936) p. 257
- 5) 慶伊富長: "吸着" 共立出版 (昭和47) p. 96

- (1)吸着剤の比表面積は活性炭K, S, Fでは800m<sup>2</sup>/g以上, 金属酸化物吸着剤D, Aは150m<sup>2</sup>/g, シリカゲルは中間値約600m<sup>2</sup>/gであった。
- (2)X線マイクロアナライザによる2次電子像では, 活性炭の細孔は確認されたが, 金属酸化物吸着剤では細孔はなく, むしろ微小粒子の存在により比表面積を大にしている。
- (3)6種の吸着剤K, S, F, シリカゲル, D, Aについて吸着温度20℃, 平衡圧1~50mm Hgで平衡吸着量を求めたところフロイドリッヒ式に良く合致し, この圧力では吸着量の大きい順にK>S>F>シリカゲル>D>Aであったが, 一般都市外気中のSO<sub>2</sub>濃度(0.01~0.1ppm)に相当する分圧の吸着量については大きな順にD>A>K>S>F>シリカゲルであった。
- (4)KとDについては吸着温度0, 10, 20, 30℃, 平衡圧2~500mm Hgについて実験した結果, 吸着量はK>Dであり, 温度差による吸着量の変化はK>Dであった。K, Dともに単分子膜吸着量まではフロイドリッヒ式に合致するが, それ以上ではKは漸小, Dは漸大の傾向があった。さらにこれらの実験値をすべて表わせる実験式を求めた。
- (5)K, Dともに  $P/P_0=0.01\sim0.2$  で B. E. T. 型吸着を示すので多分子層吸着をしているものと考えられる。
- (6)K, Dについて等量微分吸着熱を求めた結果, Kは6.4~8.6 kcal/mol, Dは5.7~6.5 kcal/mol でK>Dであった。
- (7)K, Dについて20℃における吸着速度を求めた結果バンガム式に合致することがわかり, 各々実験式を求めた。吸着速度はD<Kであった。
- (8)K, DについてSO<sub>2</sub>吸着に対するH<sub>2</sub>Oの影響を調べたところKは影響はほとんどなく, Dも微圧では影響はないが10mm Hgでは若干影響が見られた。
- (9)Dの寿命について平衡吸着量, 脱着時の保持量, 動的方法による破過曲線, 実績等から検討したところ  $SV=30000\text{ (h}^{-1}\text{)}$ , SO<sub>2</sub>入ガス濃度0.03ppmでは少なくとも3000 hの寿命があることがわかった。

