低濃度シアン化水素の酸化分解処理[†] — 一酸化炭素、二酸化炭素の生成について —

秋吉 亮・久木 哲・福田隆至^{*}・小幡英二・安藤公二

室蘭工業大学 応用化学科^{††}

通気法によるシアン含有廃水処理等に際して排出される含シアンガスを燃焼して無害化する試みが行われている^{5,7,13)}。この場合、シアン化水素ガスは酸化されて二酸化炭素、窒素、水に分解されることが期待されているが、条件によっては有害な一酸化炭素や窒素酸化物が生成する可能性もある^{7-9,12,15)}。また、シアン化水素は酸化反応^{6,16,19)}のほか、アンモニアを生成する加水分解反応^{6,16,19)}、ジシアンを生成する熱分解反応¹⁶⁾等によっても減少する。通気法による処理が特に有効と考えられる低濃度シアン含有廃水の通気ガス無害化の基礎研究として、前報¹⁾では、 6.69×10^{-3} 及び $1.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (150 及び 300 ppm) のシアン化水素を含む空気を 923~1123 K に加熱して、その減少速度について報告した。本報では、希薄シアン化水素含有空気を加熱した際生成する一酸化炭素、二酸化炭素濃度を実測し、炭素の物質収支より、最終生成物の一つは二酸化炭素であることを示した。また一酸化炭素の生成についても若干の知見を得た。

実 験

実験装置および実験操作は前報¹⁾とほとんど同じである。前報では通気ガスとして空気を用いたが、二酸化炭素を完全には除去出来なかったため、本実験では窒素と酸素を用いて人工的に作った模擬空気を用いた。通気ガスは、シアン化カリウム硫酸酸性水溶液の入った気液接触器を通り、所定濃度のシアン化水素と水を伴伴し、電気炉中の反応管で加熱処理される。反応管は石英製でその長さは 237 mm、内径 18.3 mm である。二酸化炭素、一酸化炭素濃度はニッケル還元反応炉付 FID ガスクロマトグラフ (島津 GC-4C, RAF-1A) により、シアン化水素濃度は前報同様北川式ガス検知管により測定した。

結果と考察

1) シアン化水素の減少反応と炭素収支

シアン化水素は、下記酸化反応¹⁶⁾、Eq.(1)のほか、アンモニアを生成する加水分解反応^{6,16,17)}、Eq.(2)、ジシアンを生成する熱分解反応¹⁶⁾、Eq.(3)によっても減少

すると考えられる。

本実験範囲では出口ガス中にアンモニア (検知管検知限度 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) は認められなかった。また、Eq.(3)の平衡定数を計算すると 800, 1000 K で $\log K_p = -11.2$, -8.8 となり、本実験条件下ではジシアンの生成は考えなくてもよいと思われる。したがって、シアン化水素の減少は Eq.(1) による酸化反応のみと考え、反応管入口ガス中のシアン化水素濃度 $C_{\text{HCN},0}$ および出口ガス中の二酸化炭素濃度 C_{CO_2} を測定した。二酸化炭素の生成率 $C_{\text{CO}_2} / C_{\text{HCN},0}$ と滞留時間 θ との関係を Fig. 1 に示した。シアン化水素から二酸化炭素への生成率はばらつきが大きいが滞留時間および温度の増大とともに増大している。前報で得たシアン化水素の減少速度式は以下になる。

Fig. 1 Gas residence time dependence of $C_{\text{CO}_2} / C_{\text{HCN},0}$ at each reaction temperature
 $\boxtimes : (C_{\text{CO}_2} | C_{\text{CO}}) / C_{\text{HCN},0}$

[†] 1992年6月12日受理; 化学工学会米沢大会 (米沢, 1991年7月) にて発表

^{††} 〒050 室蘭市水元町 27-1

^{*} 北海道工業開発試験所

Solid lines show calculated values from substituting the values at each reaction temperature for k_1 and k_2 in Eq.(7).

Fig. 2 Effect of gas residence time on conversion of HCN to CO

$$-\frac{dC_{\text{HCN}}}{d\theta} = k_1 C_{\text{HCN}} C_{\text{O}_2}^0 \quad (4)$$

$$k_1 = 1.1 \times 10^7 \exp \left(-\frac{1.51 \times 10^5}{RT} \right) \quad (5)$$

Eqs.(4), (5) を用いて反応管入口と出口のシアン化水素の濃度比を算出し、反応管内のガス混合特性の影響を前報の方法に準じて加算し、 $1 - C_{\text{HCN}}/C_{\text{HCN},0}$ として Fig. 1 中に実線で示した。 $C_{\text{CO}_2}/C_{\text{HCN},0}$ のデータは、対応する反応温度の実線の近傍にある。

Cohen ら⁵⁾ が示したシアン化水素の酸化の素反応式によると、生成ガス中には水、二酸化炭素、窒素の他に一酸化炭素、窒素酸化物の存在が予想される。反応管出口ガス中の一酸化炭素濃度 C_{CO} を実測し、一酸化炭素の生成率 $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ と θ の関係を Fig. 2 に示した。シアン化水素の初濃度 $C_{\text{HCN},0}$ の影響は現れていない。 $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ の値は、滞留時間とともに減少している。 Figs. 1, 2 より、 $C_{\text{CO}_2}/C_{\text{HCN},0} + C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ を求めた。代表例として $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ の実測値が比較的大きい条件である 973K、滞留時間 5 秒のデータを Fig. 1 に図示 (□) した。対応する $C_{\text{CO}_2}/C_{\text{HCN},0}$ のデータとの差は小さい。したがって $C_{\text{CO}_2}/C_{\text{HCN},0} + C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ も対応する $1 - C_{\text{HCN}}/C_{\text{HCN},0}$ の実線の近傍にあると考えられる。すなわち、炭素の収支からみると、シアン化水素は二酸化炭素と一酸化炭素のみになると考えられる。

2) 一酸化炭素の生成濃度

本実験と類似の実験を行った村上ら¹⁵⁾、笠岡ら¹²⁾の報告によると、一酸化炭素が共存してもシアン化水素の濃度は増加しない。また、シアン化水素が酸化されて一酸

化炭素が生成するとして平衡定数を試算すると 800, 1000 K で $\log K_P = 24.1, 21.5$ となった。したがって本実験条件下では一酸化炭素からシアン化水素への逆反応は無視できると思われる。さらに Miller ら¹⁴⁾ が示した酸化分解機構を考慮すると、シアン化水素の酸化反応では一酸化炭素を中間生成物とする逐次反応が起こっており、Fig. 2 の $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ は実線で示したように極大値を経て後減少しているものと考えられる。

シアン化水素が二酸化炭素になる反応を、Eq.(6) で進行すると仮定する。

本実験においては、模擬空気中の酸素濃度はシアン化水素濃度に対し 140 から 700 倍と過剰である。また通気ガスが水を飽和しているとする、シアン化水素の濃度に対し同伴している水の濃度は 20 倍から 100 倍と過剰である。一酸化炭素濃度に対してはさらにそれらの一桁から二桁大きい。したがって反応速度に及ぼす酸素濃度および水の濃度の影響はほとんどないと推察される。以上を考慮すると、Eq.(6) はシアン化水素と一酸化炭素に関してそれぞれ一次の逐次不可逆擬一次反応とみなし得るので、一酸化炭素の生成速度式は Eq.(7) で示される。

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{d\theta} = k_1 C_{\text{HCN}} C_{\text{O}_2}^0 - k_2 C_{\text{CO}} \quad (7)$$

反応温度ごとに種々の k_2 を Eq.(7) から得られる Eq.(8)¹¹⁾ に代入して $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ と θ との関係を求めた。

$$\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{HCN},0}} = \frac{1}{k_2/k_1 - 1} \{ \exp(-k_1\theta) - \exp(-k_2\theta) \} \quad (8)$$

Table 1 The values of k_1 and k_2 at each reaction temperature

T [K]	923	953	973	1003	1023
k_1 [s^{-1}]	0.0295	0.0548	0.0812	0.142	0.203
k_2 [s^{-1}]	0.83	1.37	1.79	2.84	-

Fig. 2の実線はもっともデータに適合した計算値を示している。その時用いた k_1, k_2 の値をTable 1に示した。なお k_1 はEq.(5)より算出した。Fig. 2のデータは滞留時間が大きいほど反応管内混合特性のピストンフローからのずれの影響をうける。しかし、滞留時間が20秒以内ではその影響は小さい¹⁾。反応管内混合特性の影響は無視出来るものとし、Fig. 2の実線を与える k_2 をArrheniusプロットしてFig. 3に示した。同図より活性化エネルギーおよび頻度因子はそれぞれ $1.19 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $4.04 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ となった。この活性化エネルギーの値は、一酸化炭素の均一酸化反応の活性化エネルギーの文献値¹⁷⁾、 $1.0 \sim 1.7 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲内にある。相対反応性指数、 k_2/k_1 の値は、本実験範囲では20~28であり、反応温度が高いほど小さくなる傾向にある。すなわち、 k_1, k_2 はともに反応温度の上昇に伴って増大するが、一酸化炭素が酸化されるのに比べてシアン化水素が分解して一酸化炭素になる速度の増加割合がそれ以上に大きくなることを示している。ここで得られた反応中間体である一酸化炭素の酸化の速度定数は、シアンガスに同伴してくる水の存在下で得られたものである。シアン化水素の無触媒酸化過程で生成した一酸化炭素の酸化速度定数に関する報告は見当たらなかった。そこで、プロパンの均一酸化過程で生成した中間体である一酸化炭素の酸化が同時に生成した水存在下で進行する場合について、その速度定数に本実験の水濃度、酸素濃度を代入し、反応速度が一酸化炭素濃度に一次とした場合の換算速度定数と本実験の速度定数 k_2 とを比較してみた。文献^{4, 18, 3)}から得られた換算速度定数は1003Kで18, 3.3, 0.071 s^{-1} であり、広範囲にばらついている。また燃焼ガス中の一酸化炭素の酸化¹⁰⁾では 38 s^{-1} であった。これらの値を本研究で得られた1003Kでの値 2.84 s^{-1} と比べると、本研究の値はそれらの間に位置している。

反応温度923K~1003Kにおける $C_{\text{CO}}/C_{\text{HCN},0}$ の最高値は0.03~0.04程度と推定される。通気法が特に有効と考えられる低濃度シアン含有排水の処理において、通気ガス中のシアン化水素濃度としては比較的高濃度である $2.23 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (500ppm)の場合、最大一酸化炭素濃度の推定値は約 $9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (20ppm)となる。この値は1983年に日本産業衛生学会が勧告した一酸化炭素

Fig. 3 Arrhenius plot

許容濃度 (50 ppm)²⁾以下である。しかし、さらに高濃度のシアン化水素含有ガスを対象とする場合には、処理条件選定において一酸化炭素の生成防止に対する配慮が必要となる。

Nomenclature

C_{CO}	= CO concentration in gas	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_{CO_2}	= CO_2 concentration in gas	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_{HCN}	= HCN concentration in gas	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
K_P	= equilibrium constant for reaction	[-]
k	= reaction rate constant	[s^{-1}]
R	= gas constant	[$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T	= temperature	[K]

θ = gas residence time [s]

<Subscript>

0 = initial value

Literature cited

- 1) Ando, K., M. Akiyoshi, T. Yahata and T. Fukuda: *Nenryo Kyokaishi*, **65**, 348-354 (1986)
- 2) Araki, S., M. Numata and O. Wada: "Kankyo Kagaku Ziten", p.47, Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo (1985)
- 3) Bracco, F.V., C. Bruno, Y. Yaw and P.M. Walsh: fourth Workshop on Catalytic Combustion, Cincinnati, Ohio, May 14-15 (1980)
- 4) Bruno, C., P.M. Walsh, D.A. Santavicca, N. Sinha Y. Yaw and F.V. Bracco: *Combust. Sci. Technol.*,

- 31, 43-74 (1983)
- 5) Cohen, L. and P. Simposon: *J. Appl. Chem.*, **7**, 413-418 (1957)
- 6) Fenimore, C.P.: *Combust. Flame*, **26**, 249-256 (1976)
- 7) Haynes, B.S.: *Combust. Flame*, **28**, 113-121 (1977)
- 8) Haynes, B.S.: *Fuel*, **56**, 199-203 (1977)
- 9) Higashihara, T., K. Saito and I. Murakami: *J. Phys. Chem.*, **87**, 3707-3712 (1983)
- 10) Howard, J.B., G.C. Williams and D.H. Fine: 14th Symposium on Combustion, 975-986 (1973)
- 11) Kagiya, T.: "Kagaku Hanno no Sokudoronteki Kenkyuho", p.175, Kagaku dojin, Tokyo (1968)
- 12) Kasaoka, N., E. Sasaoka, K. Nakagawa and T. Ozaki: Preprints of the 47th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs. Japan, Tokyo, p.284 (1982)
- 13) Kurihara, Y.: *Monthly Kougai Boushi Sangyo*, No. 2, 49-55 (1973)
- 14) Miller, J. A., M.C. Branch, W.J. McLean, D.W. Chandler, M.D. Smooke and R.J. Kee: Preprints of Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, USA, WSS/CI 84-36, p. 3-31 (1984)
- 15) Murakami, N., K. Tokunaga and M. Sakai: *Nenryo Kyokaishi*, **61**, 759-769 (1982)
- 16) Okada, T. and Y. Otsuka: "Shiano Kagoubutsu no Kagaku to Kogyo", 35-40, Saiwai Shobo, Tokyo (1976)
- 17) Prasad, R., L.A. Kennedy and E. Ruckenstein: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, 1-58 (1984)
- 18) Tien, J.S.: Forth Workshop on Catalytic Combustion, Cincinnati, Ohio, May 14-15 (1980)
- 19) Yoshida, T., A. Motizuki, S. Ueno and M. Mizuno: *Gesuido Kyokashi*, **12**, No. 12, 37-39 (1975)

Oxidation Treatment of Dilute Hydrogen Cyanide

— On the Formation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide —

Makoto Akiyoshi, Satoru Hisaki, Takashi Fukuda*,
Eiji Obata and Koji Ando

Dept. of Appl. Chem., Muroran Inst. of Tech., Muroran 050

Key Words: Combustion, Environment, Oxidation Treatment, Hydrogen Cyanide, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide

The air oxidation of trace amounts of hydrogen cyanide contained in air was examined in the temperature range from 927K to 1003K. From the material balance of carbon it is found that the carbon of hydrogen cyanide was converted only to CO and CO₂. The conversion rate of hydrogen cyanide to CO was found to be slower than that of CO to CO₂. Most of the poisonous hydrogen cyanide and CO were oxidized immediately, and air containing hydrogen cyanide was made harmless. Air oxidation for the treatment of hydrogen cyanide in air is recognized to be one of the methods that enable us to fulfill environment restrictions.

* Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Sapporo 061