

流木および廃木材由来木炭フィルターの NO 吸着機構

関 平和

(金沢大学理工研究域環境デザイン学系)

NO (nitrogen monoxide) adsorption mechanism by a charcoal filter made from driftwood and waste lumber

Hirakazu SEKI

(School of Environmental Design, College of Science and Technology,
Kanazawa University, Kakumamachi, Kanazawa, Ishikawa-ken, 920–1192, Japan)

Abstract

Targeting resource management and the effective utilization of waste of plant origin, experiments involving NO (nitrogen monoxide) adsorption by charcoal filter were conducted. The charcoal filter used is made from driftwood into dams and from waste lumber.

According to the experimental results, the amount of equilibrium NO adsorption of the charcoal filter was 40–1300 times as much as that of the soil filter used in the previous paper. Based on the experimental results of the NO breakthrough curve from the charcoal filter and the theoretical analysis of the mass transfer process, the NO adsorption characteristics of the charcoal filter were recognized. It was experimentally and theoretically shown that the fundamental main mechanism of the adsorption by the charcoal filter is the surface diffusion into the micro-pores except in the short early stage, during which the Knudsen diffusion in the meso-pores is the main mechanism. A practical equation that properly shows the stepwise change in the adsorption rate was proposed, and the physical meaning of parameters in the equation was explained through interpretation of the adsorption mechanism.

The adsorption ability would differ based on the kind of materials involved, and that was left for future work examining the details of the charcoal filter structures.

Key words: Adsorption, Breakthrough curve, Charcoal, Driftwood, Nitrogen monoxide, Surface diffusion, Waste lumber.

キーワード: 一酸化窒素, 吸着, 廃木材, 破過曲線, 表面拡散, 木炭, 流木

1. はじめに

前報 (Seki and Okumura, 2007) では, 自動車などの移動源から排出される NO の, 土壌と植物による処理の実施例が公開されている (Fujita corp., 2002) ことに鑑み, ごみ焼却施設などの固定源から排出される NO の資源としての回収・再利用を目的とした, 安価で効果的な処理方法として, 土壌への吸着を実験的・理論的に検討した。その結果, 吸着速度が LDF モデル (Suzuki, 1990) で整理できることを示した。しかし, 土壌だけでは吸着容量が小さすぎるため, 吸着力のある有用材料の添加の必要性が指摘された。そこで本稿では, 有用材料の候補として,

ダムへの流木や廃木材由来の木炭の NO 吸着特性を取上げる。その理由の一つは, 木炭が多孔質媒体で吸着に好都合と考えられること, もう一つは, 木炭などの植物由来廃棄物の再資源化とその有効利用法の開発は, 生態系保全の具体的方法として重要と考えられることである。この二つ目の理由は, 生態系の循環サイクル促進のためには廃棄物そのものが “生産者 (おもに植物)” の栄養源としてサイクルに組み込まれることが望ましいとの視点に基づくものである。例えば, 有害ガスである NO を排出源からそのまま生態系へ放出するのではなく, 木炭混入土壌によって吸着させたのち, 生産者の取込み可能な NO₃⁻ などに変換できれば効果的と考えられる。生態系の保全は, 自然環境の 1 要素である農業気象の制御にもかかわ

るものである。

これまで、NOの除去に関しては、吸着能力の高い金属イオン交換ゼオライトによる吸着・除去技術 (Zhang *et al.*, 1995) などが開発されているが、回収NOの再生利用を念頭に置いたものではない。

多孔質媒体によるガスの吸着に関しては、吸着工学分野 (Suzuki, 1990; Takeuchi, 2000) において、媒体中に存在するマクロ、メソ、ミクロ孔のうち、ミクロ孔が吸着サイトとして重要であること、ミクロ孔内の吸着機構は表面拡散が主であることが指摘されている。本稿では、対象とする木炭のNOガス吸着特性に関する基礎的情報を得ることを目的に、円筒型カラム内充填木炭層へのNO含有ガスの吸着実験を行い、カラム出口におけるガス中NO濃度(破過曲線)を測定した。破過曲線法 (Takeuchi, 1999) と呼ばれるこの方法は比較的簡便かつ有効な方法として工学的にはよく用いられる。そして、破過曲線の実験結果と吸着過程の物質移動に関する理論解析結果に基づき、吸着機構の特性を確認するとともに、上記吸着機構を考慮した吸着速度の段階的変化を的確に表現する実用式を導いた。

2. 材料および方法

2.1 使用木炭の特性

使用木炭は、ダムへの流木や廃木材を素材(針葉樹が90%)とし、750℃で炭化製造したIOTカーボン社製の木炭(灰分3%)で、基本物性は評価方法も含めてTable 1に示すとおりである。このうち、比表面積、細孔分布(ミクロ孔、メソ孔)は窒素吸着法 (Yoshida, 2005) によって測定した。比表面積は450 m² g⁻¹で、活性炭(比表面積800 m² g⁻¹以上 (Yoshida, 2005)) よりも小さいが、一般的な木炭(比表面積100 ~ 200 m² g⁻¹) よりも大きい。

2.2 実験装置と実験方法

Fig. 1(a)に実験装置を示す。試料容器本体、マスフローコントローラー、調整ガスボンベ(N₂をベースにNO 200 ppm含有の混合ガス)、濃度測定センサー (Testo製, 300 M, 測定精度: O₂: ± 0.2%, NO: ± 5 ppm) からなる。実験をほぼ定温下で行うために、市販の冷蔵庫を改造して低温槽を作成した。なお、濃度測定センサーの先端部にはK型熱電対が内蔵されており、その測定値を実験中の槽内温度とした。槽内温度はおおむね0 ~ 10℃の範囲に調整可能である。ただし、低温槽の温度制御は完全ではなく、設定値の上下に若干の温度差(最大± 0.5℃)が生じた。Fig. 1(b)に試料容器本体を示す。試料容器とその上下部のガスチャンバーは厚さ5 mmの亚克力樹脂製で、下部ガスチャンバー内には直径15 mmのガラス球を充填し、チャンバー内に供給された調

整ガスが試料容器下部から均一に送入されるように配慮した。排出ガスは最終的にドラフターを介して大気へ放出するようにしてある。

粒子径を2.0 ~ 3.35 mmに篩い分け調整した試料木炭を、乾燥器(器内温度105℃)内で約150 h乾燥後、デシケータに移して常温にまで冷却後、試料容器に充填し、試料容器本体を低温槽内に入れる。その状態から低温槽内の温度がほぼ一定に達するまで、約11時間そのまま静置する。低温槽内温度が安定したら、ガスボンベ内の調整ガスを、マスフローコントローラーを介して下部ガスチャンバーに供給し、実験を開始する。デシケータへ移してから実験を開始するまでの時間(大気への暴露時間)は約24 hとした。上部ガスチャンバー内のNOおよびO₂濃度は所定の間隔でパソコンに転送・記録される。ガス流量はサンプルガスの吸込速度以上となるよう予め計算し、全実験について0.60 l min⁻¹に固定した。

試料充填層(木炭層)を通過するガス成分の分散係数Eは前報 (Seki and Okumura, 2007) で述べたように酸素濃度の破過曲線と、吸着なしの場合の出口濃度解析による計算結果とが一致するよう、最小二乗法に基づくカーブフィッティングにより決定した。

2.3 木炭層内吸着過程の理論解析と吸着速度算出方法

(a) 木炭層内平均吸着速度 R_{ad}

木炭層全体のNO物質収支式は、前報 (Seki and Okumura, 2007) に示したように次式で与えられる。

$$\frac{dX_{av}}{dt} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} R_{ad} - \frac{\nu}{\varepsilon L} (X_{ou} - X_0) \quad (1)$$

ただし、 X_{av} : NOモル分率の層内平均値 [-], X_{ou} : 層出口のNOモル分率 [-], X_0 : 層入口から供給されるガス中のNOモル分率 [-], t : 時間 [h], ε : 層空隙率 [-], L : 層高 [m], ν : ガスの層断面平均速度 [m h⁻¹], R_{ad} : 木炭層内平均吸着速度 [m³-NO m⁻³-charcoal particle h⁻¹] を表す。

実験結果を用いての試算によると、式(1)左辺の絶対値は、実験初期の1時期 ($t = 0.1 \sim 0.2$ h) において右辺第2項の絶対値の9%を示すものの、その期間以外は1%以下で近似的に無視できると考えられるため、擬定常状態を仮定する。この場合、 R_{ad} は、後述 Fig. 5の時間初期のNO破過曲線からわかるように実験開始(調整ガス供給開始)直後から X_{ou} が0に保たれる期間(0 ~ 0.07 h)以降を対象に、次式から計算できる。

$$R_{ad} = \frac{\nu}{(1-\varepsilon)L} (X_0 - X_{ou}) \quad (2)$$

Table 1. Basic physical properties of a charcoal particle.

| | symbol | value | unit | Valuation method or equation for estimation |
|---|-----------------|-----------------------|---------------------------------|---|
| Average particle radius | R_p | 1.5×10^{-3} | m | Average particle diameter = 2.7×10^{-3} m= 3.0×10^{-3} m |
| True density of a charcoal particle | ρ_s | 1.585×10^3 | kg m ⁻³ | Pycnometer |
| Apparent density of charcoal packed bed | ρ_{ap} | 125 | kg m ⁻³ | =(total mass of charcoal particles packed in a sample container)/(container volume) |
| Void ratio of charcoal packed bed | ε | 0.543 | [-] | Image analysis using RTV as void space filler |
| Density of a charcoal particle | ρ_p | 273 | kg m ⁻³ | = $\rho_{ap}/(1-\varepsilon)$ |
| Specific surface area | a | 450 | m ² kg ⁻¹ | Nitrogen adsorption method (250°C, in vacuum) |
| Specific micro-pore volume | v_{micro} | 1.72×10^{-4} | m ³ kg ⁻¹ | Nitrogen adsorption method (250°C, in vacuum) |
| Specific meso-pore volume | v_{meso} | 1.8×10^{-5} | m ³ kg ⁻¹ | Nitrogen adsorption method (250°C, in vacuum) |
| Average micro and meso-pore diameter | d_{mp} | 1.5×10^{-9} | m | Nitrogen adsorption method (250°C, in vacuum) |
| Porosity of a charcoal particle | ε_p | 0.828 | [-] | = $1-\rho_p/\rho_s$ |
| Porosity of micro and meso-pore | ε_i | 0.052 | [-] | = $\rho_p(v_{micro}+v_{meso})$ |
| Porosity of macro-pore | ε_a | 0.776 | [-] | = $\varepsilon_p-\varepsilon_i$ |
| Diffusivity of NO gas component | D_p | 1.9×10^{-2} | m ² h ⁻¹ | estimated by Takeuchi (1999) |
| Knudsen diffusivity | D_k | 5.5×10^{-4} | m ² h ⁻¹ | estimated by Takeuchi (1999) |

(b) 木炭粒子マクロ孔内 NO モル分率 Y の解析

吸着材としての木炭は連続多孔性と異方性が特徴であり (Yoshida, 2005), 形状も定まっていないため, これらの特徴を厳密に満足する数学的モデル化は現時点では極めて困難である。しかし, 多孔質体の吸着現象を定量化する際には, まず, 分子拡散, Knudsen 拡散, 表面拡散という物質移動の基本機構の出現に着目したモデルを作成し, 異方性と形状の多様性の影響については今後詳細情報が明らかになった段階でこのモデルの補正という形で取り入れるのが適当と判断した。そこでここでは, 基本機構の解明に焦点を絞り, 連続多孔性のみを前提にして拡散・吸着の同時進行過程を, 以下の仮定の下に数学的にモデル化する。

- 1) 木炭は粒子径一定の球状粒子とみなせる。
- 2) 木炭粒子の連続多孔性を考慮し, かつ, マクロ孔内の拡散とメソ・ミクロ孔内の拡散を分けて考えるために, 木炭粒子は, 2元細孔構造モデル (Takeuchi, 2000) にしたがって, マクロ孔とミクロ粒子から構成され, ミクロ粒子内にはメソ孔とミクロ孔が存在するもの

とする。

- 3) マクロ孔内の物質移動は分子拡散が支配的で, ミクロ粒子内に存在するメソ孔では Knudsen 拡散, ミクロ孔では表面拡散が起こる。
- 4) メソ孔, ミクロ孔への吸着速度は NO 分子と孔壁との衝突頻度がマクロ孔内の NO モル分率 Y [-] に比例するものと考えられるため, 吸着速度も Y に比例する。
- 5) 木炭粒子とその周囲の通過ガスとの間の着目ガス成分の物質移動は粒子外表面の流体境界膜を通してなされる。

以上の仮定に基づき, 木炭粒子内のマクロ, メソ, ミクロ孔の配置モデル図は Fig. 2 のように示され, 粒子内の着目ガス成分の物質移動方程式は以下のごとく示される。

$$\varepsilon_a \frac{\partial Y}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} \right) - k_N Y \tag{3}$$

ここで, ε_a : マクロ孔空隙率 [-], D_p : マクロ孔内の分子拡散係数 [m² h⁻¹], r : 木炭粒子半径方向距離 [m], k_N : 吸着速度定数 [m³-macropore m⁻³-charcoal

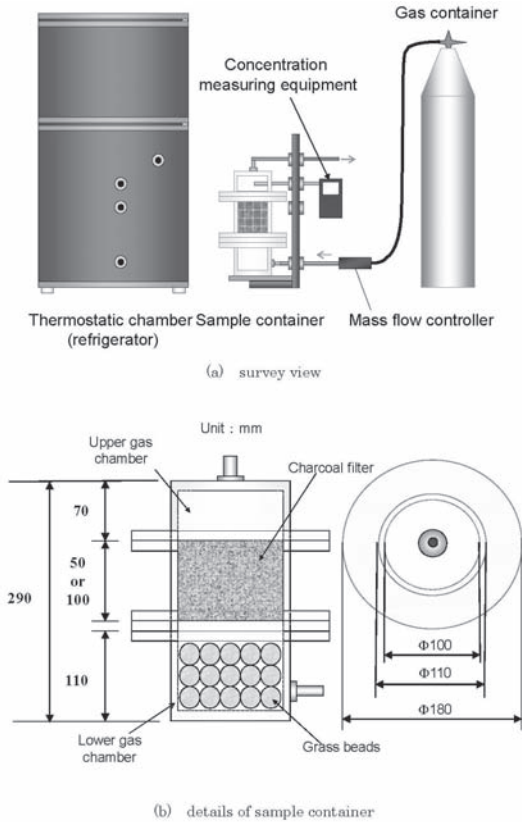


Fig. 1. Experimental apparatus.

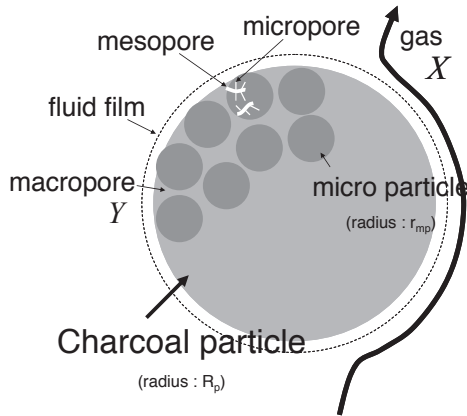


Fig. 2. Macro, meso, and micro-pore arrangement model in a charcoal particle.

particle h^{-1}] を表す。

粒子中心では濃度分布が対称であるとして

$$r = 0; \quad \frac{\partial Y}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

仮定 5) より, 木炭粒子外表面では

$$r = R_p; \quad D_p \frac{\partial Y}{\partial r} = k \{ X(t, z) - Y \} \quad (5)$$

ここで, R_p : 粒子半径 [m], k : 粒子外表面の流体境界膜内の物質移動係数 [$m \ h^{-1}$], $X(t, z)$: 木炭層任意高さ z , 時間 t における通過ガス中 NO モル分率 [-] を表す。

初期条件は

$$t = 0; \quad Y = 0 \quad (6)$$

式 (4) ~ (6) を満たす式 (3) の解析解は, Green 関数法 (Carslaw and Jaeger, 1959) により以下のごとく求められる。

$$Y = \frac{2k}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 + \frac{k}{D_p} \left(\frac{k}{D_p} - \frac{1}{R_p} \right)} \frac{\sin(\beta_n r)}{\sin(\beta_n R_p)} \int_0^t X(\tau, z) e^{-\frac{1}{\varepsilon} \int_{\tau}^t k_N(\tau) d\xi - D_p \beta_n^2 (t - \tau)} d\tau \quad (7)$$

ただし, $\beta_n [m^{-1}]$ は次式を満たす正根である。

$$\beta_n \cot(\beta_n R_p) + \left(\frac{k}{D_p} - \frac{1}{R_p} \right) = 0 \quad (8)$$

(c) 木炭層任意高さ z における NO モル分率 X の解析

木炭層を通過するガスの移動過程は Fig. 3 のように模式化され, 層内通過ガス中の NO のモル分率 $X [-]$ は, 次の物質収支式にしたがい変化する。

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{v}{\varepsilon} \frac{\partial X}{\partial z} + E \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{3}{R_p} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} k \{ X - Y(R_p, t) \} \quad (9)$$

ただし, z : 木炭層底部から上方向への距離 [m], E : 木炭層を通過する際のガス成分の分散係数 [$m^2 \ h^{-1}$] である。

上式の左辺は蓄積項, 右辺第 1 項は移流項, 第 2 項は分散項, 第 3 項は吸着項を表す。

装置入口においては NO 濃度が一定値 X_0 に保たれるから, そこでの境界条件は

$$z = 0; \quad X = X_0 \quad (10)$$

前報 (Seki and Okumura, 2007) で述べたように, 上部ガスチャンバー内では着目成分濃度は均一であるとする, チャンバー内の濃度は次式に従って変化する。この式は

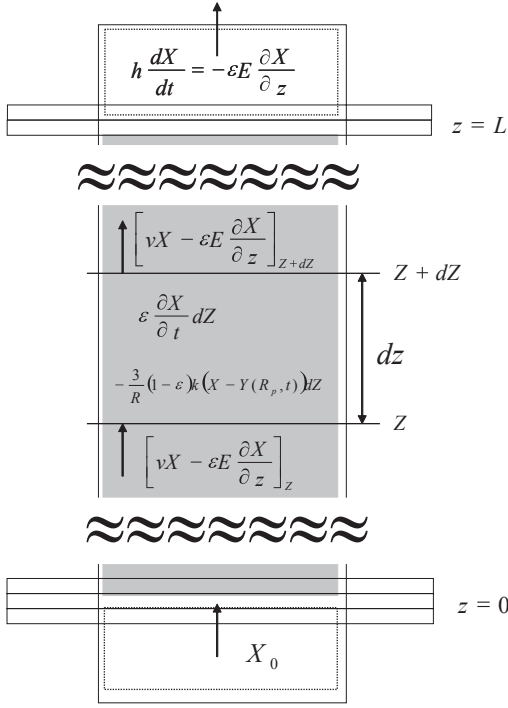


Fig. 3. Mass transfer model in a charcoal filter.

木炭層上部の境界条件を与える。

$$z = L; \quad h \frac{\partial X}{\partial t} = -\varepsilon E \frac{\partial X}{\partial z} \quad (11)$$

ただし、 L ：木炭層の高さ [m]， h ：上部ガスチャンバーの高さ [m] を表す。

初期には吸着質である NO 濃度が 0 であるから、

$$t = 0; \quad X = 0 \quad (12)$$

式 (10) ~ (12) を満たす式 (9) の解析解を求めるのは極めて困難であるが、差分法による数値解法により X の値を求めることができる。

(d) 吸着過程のモデル化と速度定数 k_N の算出手順

Y の解析解 (式 (7)) を k_N の算出に直接用いることは困難である。しかし、(a) で述べたごとく、対象とする NO 吸着過程はほとんどの時間帯で擬定常状態 ($\partial X / \partial t = 0$) を仮定できることから、以下の手順によって、 k_N の値を算出することができる。

まず、粒子内の物質移動も近似的に擬定常状態 ($\partial Y / \partial t = 0$) を仮定できるものとして、式 (4) ~ (5) を満たす式 (3) の定常解を求めると、

$$Y = \frac{kR_p X}{\left(k - \frac{D_p}{R_p}\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right) + D_p \sqrt{\frac{k_N}{D_p}} \cosh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right)} \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} r\right)}{r} \quad (13)$$

式 (13) を式 (9) に代入した後、式 (10) ~ (11) を満たす式 (9) の定常解は次のように求められる。

$$X = X_0 e^{\frac{v}{2E\varepsilon} z} \frac{\alpha \cosh\{\alpha(L-z)\} + \frac{v}{2E\varepsilon} \sinh\{\alpha(L-z)\}}{\alpha \cosh(\alpha L) + \frac{v}{2E\varepsilon} \sinh(\alpha L)} \quad (14)$$

ただし、 α [m⁻¹] は

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{v}{E\varepsilon}\right)^2 + \frac{4\lambda}{E}} \quad (15)$$

で、式中の λ [h⁻¹] は

$$\lambda = \frac{3}{R_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k \frac{-\frac{1}{R_p} \sinh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right) + \sqrt{\frac{k_N}{D_p}} \cosh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right)}{\left(\frac{k}{D_p} - \frac{1}{R_p}\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right) + \sqrt{\frac{k_N}{D_p}} \cosh\left(\sqrt{\frac{k_N}{D_p}} R_p\right)} \quad (16)$$

式 (14) において、 $z = L$ とすれば、層出口濃度 X_{ou} は次式で与えられる。

$$X_{ou} = X_0 e^{\frac{v}{2E\varepsilon} L} \frac{\alpha}{\alpha \cosh(\alpha L) + \frac{v}{2E\varepsilon} \sinh(\alpha L)} \quad (17)$$

k_N の算出に当たっては、まず、式 (17) に、時間ごとの X_{ou} の実測値を代入し、式 (17) を満たす α の値を算出する。次に、式 (15) より α に対応する λ を求める。最後に、式 (16) より、 λ に対応する k_N の値を時刻ごとに算出することができる。

3. 結果と考察

木炭層の高さを 2 種類、操作温度域を 2 種類とし、合計 3 回の吸着実験を行った。実験条件を Table 2 に示す。また、表には式 (2) から求めた各時刻における R_{ad} を実験終了時まで積算して求めた総吸着量をも併記した。ただし、Run 1, 2 については総吸着量 = 平衡吸着量であるが、

Run 3 は実験終了時に吸着が完了しなかったため、総吸着量は平衡吸着量ではない。前報 (Seki and Okumura, 2007) の土壌の平衡吸着量の最大値 ($1.51 \times 10^3 \text{ m}^3\text{-NO m}^3\text{-system}$) に比べ、Run 1 で 1300 倍、Run 2 で 40 倍と大きな値となった。

3.1 破過曲線と吸着速度

各実験についての NO 濃度の破過曲線を Fig. 4 に示した。この図には温度も併示した。各実験について実験開始から 0.5 h までの初期における O₂ 濃度と NO 濃度の破過曲線を温度とともに Fig. 5 に示した。NO 出口濃度の経時変化は Run 1 の結果に代表されるように、おおむね 3 つの期間に分かれる。濃度が急速に増大する第 1 期間 (Run 1 では、 $t = 0 \sim 0.3 \text{ h}$)、濃度がほぼ一定に保たれる第 2 期間 (Run 1 では $t = 0.3 \sim 140 \text{ h}$)、再び濃度が上昇し最終的に入口濃度に近づく第 3 期間 (Run 1 では $t > 140 \text{ h}$) である。このような傾向は、同様の方法で以前に行った実験結果 (Seki *et al.*, 2006) においてもみられた。

層高 L を同一にし、操作温度を $3 \sim 4^\circ\text{C}$ 上げて行った Run 2 では、第 2 期間が約 30 h と短く、 $t = 50 \text{ h}$ で吸着がほとんど終了した。操作温度を Run 2 と同一とし、木炭層の高さを 2 倍にして行った Run 3 では、ボンベ内のガス残量の関係で $t = 50 \text{ h}$ に実験を終了したが、その時点では吸着は終わらなかった。

Table 2 に示したごとく、操作温度は約 4.5°C (Run 1), 8°C (Run 2, 3) の 2 種類としたが、結果的には制御動作に伴う温度変動があった。特に、冬季 (2008 年 11 月) に実施した Run 2, 3 では操作温度と実験室内気温の差が約 1°C であったのに対して、秋期 (2007 年 10 月) に実施した Run 1 はその差が約 15°C と大きかったため、制御動作時の温度変動が大きかった。そこで、期間中の吸着速度に及ぼす温度の影響を検討するために、一例として Fig. 6 に、Run 1 について、第 2 期間の初期の 10 時間 ($t = 10 \sim 20 \text{ h}$)、第 3 期間の初期の 10 時間 ($t = 140 \sim 150 \text{ h}$) における破過曲線と温度履歴を示した。NO 濃度は温度変動に追従して変化しており、吸着速度の温度依存性が第 2, 3 期間では顕著であることがわかる。一方、第 1 期間では、Fig. 5 によれば、NO 濃度が温度変動と

は無関係であることから、吸着速度はほとんど温度に依存しないことがわかる。

Fig. 7 に、式 (2) から算出した吸着速度 R_{ad} の結果を示した。第 1 期間できわめて大きい値を示すが、第 2 期間ではほぼ一定の値を保った後、第 3 期間では徐々に低下する傾向を示す。第 2 期間の値と比較すると、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ m}^3\text{-NO m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$ (Run 1), $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{-NO m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$ (Run 2), $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{-NO m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$ (Run 3) で、温度が低い Run 1 の吸着速度は Run 2 の約 10 倍、Run 3 の約 5 倍と大きかった。

3.2 吸着速度定数 k_N の算出結果とその考察

(a) k_N の定式化と算出結果の妥当性

Fig. 8 に、2.3(d) で述べた手順で求めた k_N を時間についてプロットした。 k_N の値は、1) 期間 2 においてほぼ一定、2) 期間 1, 3 では指数関数的に変化する傾向を示す。この経時変化の特徴から、 k_N を次式で整理した。

$$k_N = \left(k_{N0} e^{-\beta_1 t} + k_{N1} \right) e^{-\beta_2 (t-t^*) u(t-t^*)} \quad (18)$$

ここで、 k_{N0} [$\text{m}^3\text{-macropore m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$], k_{N1} [$\text{m}^3\text{-macropore m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$], β_1 [h^{-1}], β_2 [h^{-1}], t^* [h] は実験によって定まるパラメータ、 $u(t-t^*)$ は Heaviside の階段関数 [=1 ($t > t^*$), 0 ($t < t^*$)] を表す。各実験についてのパラメータの値を Table 3 に示す。

ただし、既述のごとく、Run 3 については第 3 期間の出現まで至らなかったことから、関連するパラメータ値 t^* , β_2 が決定不能であった。

式 (18) により、木炭粒子単位体積当たりの吸着速度 $k_N Y$ [$\text{m}^3\text{-NO m}^3\text{-charcoal particle h}^{-1}$] は次式で表される。

$$k_N Y = Y \left(k_{N0} e^{-\beta_1 t} + k_{N1} \right) e^{-\beta_2 (t-t^*) u(t-t^*)} \quad (19)$$

k_N が、吸着の期間ごとに、すなわち、時間的に変化するにもかかわらず、式 (19) は、2.3(d) で述べた定常解によって算出した結果を整理して得られたものである。そこでまず、定常解に基づいて得られた k_N の算出結果が、特

Table 2. Experimental conditions.

| Run | Height of a charcoal packed column [m] | System temperature [$^\circ\text{C}$] | Duration of the experiment [h] | Total amount of NO adsorption [$\text{m}^3\text{-NO m}^3\text{-charcoal particle}$] |
|-----|--|---|--------------------------------|---|
| 1 | 0.05 | 4.6 ± 0.5 | 174 | 2.00 |
| 2 | 0.05 | 7.7 ± 0.3 | 50 | 0.06 |
| 3 | 0.1 | 8.0 ± 0.4 | 50 | 0.13* |

*unequal to the equilibrium amount of NO adsorption

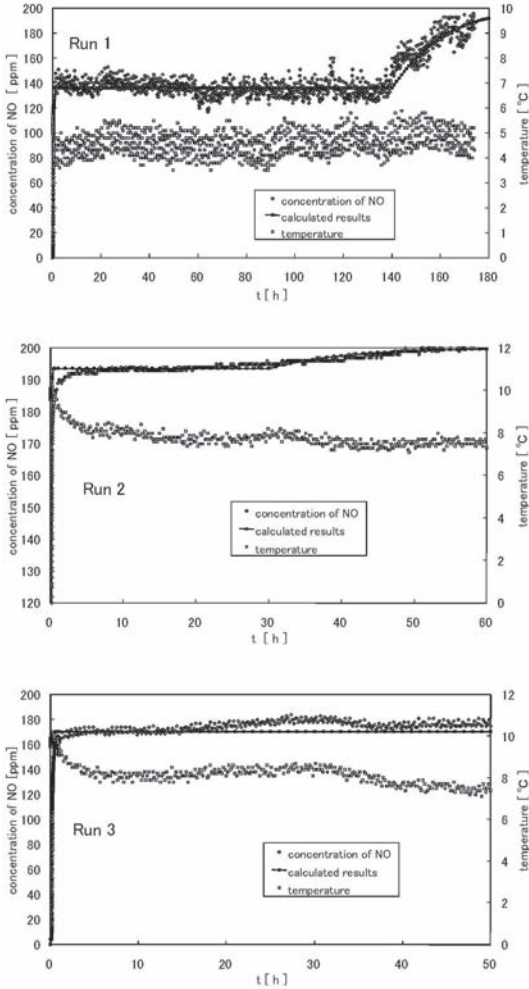


Fig. 4. Experimental results of NO breakthrough curve.

に非定常変化の顕著な第 1 期間において妥当であるかを確認するために、式 (3) の非定常解析解 (式 (7)) を式 (9) に代入したのち、予測子—修正子法 (陽的 Crank-Nicholson 法) による差分法により、出口濃度 X_{ou} の数値解を求めた。Fig. 9 にその結果と実験結果とを比較した図を示した。両者は良好に一致し、第 1 期間の擬定常近似と、それに基づいて得られた k_N の値がほぼ妥当であることが確かめられた。擬定常近似が可能であった理由は、Fig. 8 からわかるように、第 1 期間は k_N の値が極めて大きく、吸着能力が大きいため、木炭粒子マクロ孔内に分子拡散で運ばれた NO 分子は迅速に捕捉されるため (次項 (b) で述べるが、この捕捉機構はメソ孔内の Knudsen 拡散と解釈される)、 Y の値の時間的変化が小さくなり、式 (3) の左辺の値が右辺各項の値に比べて無

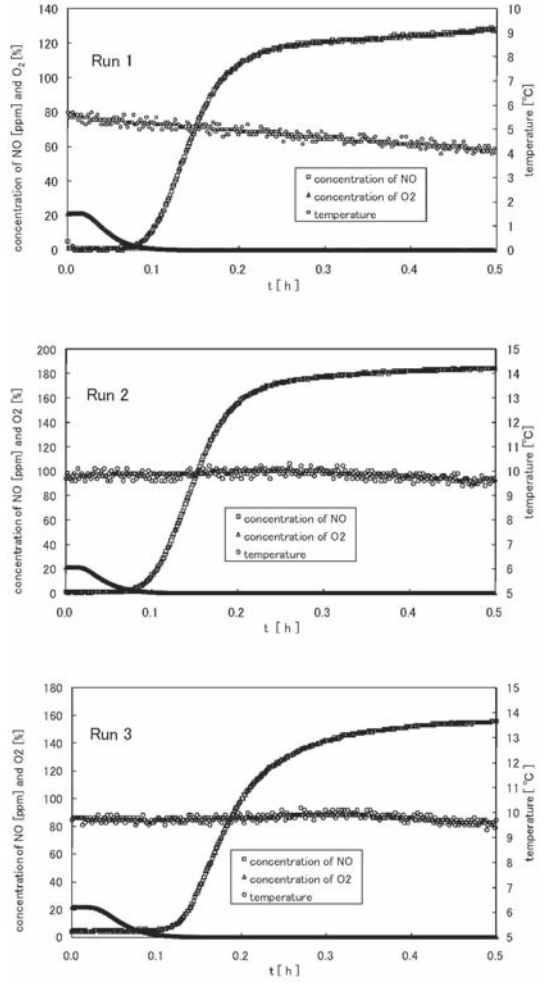


Fig. 5. Breakthrough curves for the gas components NO and O_2 in the early stage ($t=0\sim 0.5$ h).

視できることによるものと考えられる。

また、このようにして得られた数値解により得られた実験全期間の X_{ou} の計算値を Fig. 4 に併示した。実験結果と計算結果には良好な一致が見られる。

(b) 吸着速度式 (19) の解釈

Fig. 5 から分かるように、第 1 期間において、 X_{ou} の値は温度変化にほとんど追従しないことから、この期間の物質移動機構は表面拡散ではなく、木炭粒子マクロ孔内の分子拡散とメソ孔内の Knudsen 拡散であると考えられる。ただし、Table 1 に示したように分子拡散係数 D_p のオーダー ($10^{-2} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$) は Knudsen 拡散係数 D_{km} のそれ ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$) に比べて大きいため、Knudsen 拡散が律速と考えられる。そこで、木炭粒子内のミクロ粒子内の拡散問題を考えると、粒子表面 NO 濃度が Y であるとして、

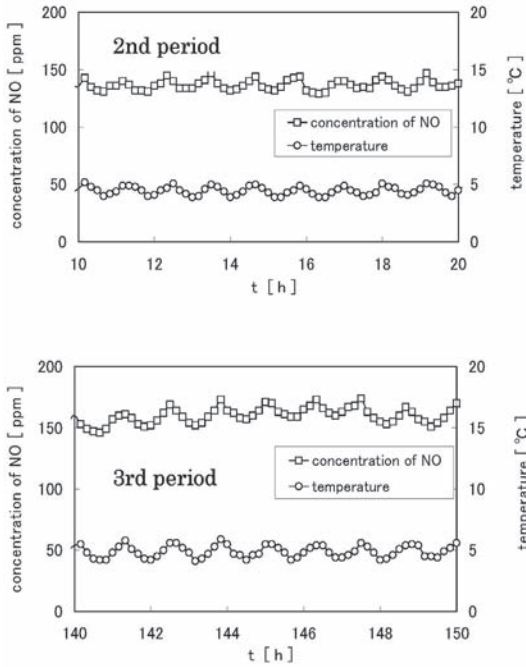


Fig. 6. Relation between concentration of NO and temperature for the 2nd and 3rd periods of adsorption for Run 1.

マイクロ粒子メソ孔内のNOモル分率 Ψ [-]の解は次式で与えられる(Crank, 1975)。

$$\Psi = Y \left\{ 1 - \frac{2r_{mp}}{\pi r_m} \sin\left(\frac{\pi r_m}{r_{mp}}\right) e^{-D_{km} \left(\frac{\pi}{r_{mp}}\right)^2 t} \right\} \quad (20)$$

ここで、 r_m : ミクロ粒子半径方向距離 [m], r_{mp} : ミクロ粒子半径 [m], D_{km} : メソ孔内の Knudsen 拡散係数 [$m^2 h^{-1}$] を表す。

式(20)を用いると、式(3)中の吸着項 $k_N Y$ (木炭粒子単位容積あたりの吸着速度)は以下のごとく表される。

$$\begin{aligned} k_N Y &= \left(\frac{1 - \varepsilon_a}{\frac{4}{3} \pi r_{mp}^3} \right) \times \left(4 \pi r_{mp}^2 D_{km} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial r} \right]_{r=r_{mp}} \right) \\ &= \left(\frac{1 - \varepsilon_a}{\frac{4}{3} \pi r_{mp}^3} \right) \times \left(8 \pi^3 D_{km} r_{mp} e^{-D_{km} \left(\frac{\pi}{r_{mp}}\right)^2 t} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

右辺の積の第1項は木炭粒子単位容積あたりに存在するマイクロ粒子数、第2項はマイクロ粒子1個当たりへの Knudsen 拡散流束を表す。

この場合、式(21)と式(19)を対比すると、式(19)の

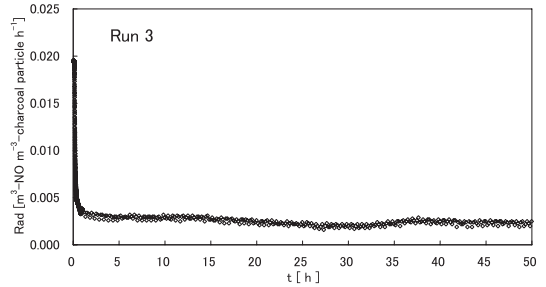
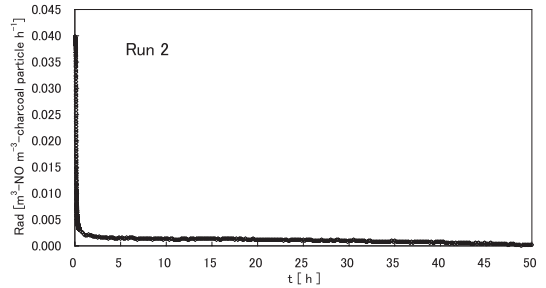
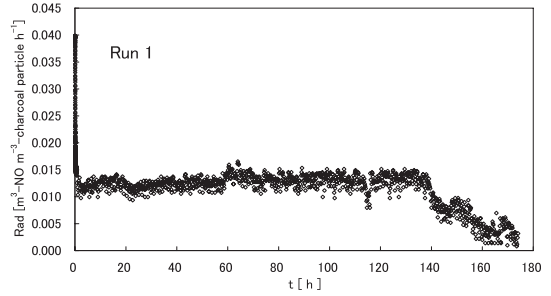


Fig. 7. Experimental results of the change in the rate of adsorption R_{ad} with time.

パラメータ k_{N0} , β_1 を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} k_{N0} &= 6 \left(\frac{\pi}{r_{mp}} \right)^2 (1 - \varepsilon_a) D_{km} \\ \beta_1 &= D_{km} \left(\frac{\pi}{r_{mp}} \right)^2 \end{aligned} \quad (22)$$

定数をこのように整理できたことから、第1期間の吸着過程は、推測通りマイクロ粒子メソ孔内の Knudsen 拡散が支配的であるといえる。

一方、第2、第3期間は Fig. 6 から分かるように材料温度の時間的変化に追従して吸着速度が変化する、すなわち、吸着速度に及ぼす温度の影響が大きいことから、マイクロ孔内の表面拡散が律速と考えられる。しかし、Run1, 3 のように、第2期間が長く続き、木炭層出口で NO の

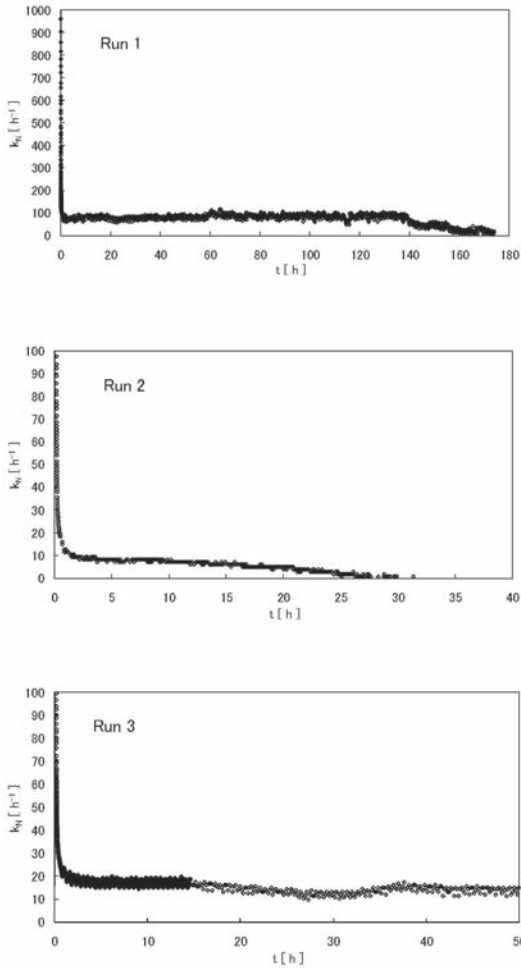


Fig. 8. Change in the adsorption rate constant k_N with time.

破過に時間がかかるのは、実験開始前の空気への暴露時間中に吸着した O_2 の脱着と NO の吸着がこの期間において連動して起こるため、すなわち、吸着質の入れ替わりが起こるためと推測される。なお、実験開始前の空気への暴露時間中の H_2O 吸着については、試料容器を入れた低温槽内温度が $10^\circ C$ 以下なので、飽和状態を仮定しても H_2O のモル分率は 0.012 以下であり、モル分率 0.21 の O_2 に比べて小さいため木炭への吸着量は無視できると

考えられる。第 3 期間では O_2 の脱着が完了し、NO の吸着サイトがこれ以上増加しないため、NO の吸着速度が徐々に低下してくるものと考えられる。以下、これに関する定量的解釈結果を記述する。

まず、本実験に関わるガス成分は N_2 、 O_2 、NO である。このうち、 N_2 は実験開始前のガス中のモル分率が 0.79、実験開始後はほぼ 1 と極めて高濃度なので、吸着量は平衡値のまま実験中にほとんど変化しないものと考えられる。 O_2 は実験開始前のガス中モル分率は 0.21 であるが、実験開始後に急激に O_2 のモル分率 0 の調整ガスが連続的に装置内に流入するため、平衡吸着量も低下し、脱着が進むものと考えられる。NO は実験開始前はモル分率が 0 であるが、実験開始時から 2.0×10^{-4} のモル分率 (200 ppm) のガスが流入するため、脱着した O_2 と置き換わるように吸着していくものと考えられる。この場合、表面拡散による木炭粒子への NO 吸着速度は Suzuki (1990) による LDF モデルに従うものと仮定すれば、次式で与えられる。

$$\frac{dq}{dt} = Ka(q^* - q) \quad (23)$$

ここで、 Ka : 物質移動容量係数 [h^{-1}]、 q^* : NO の平衡吸着量 [$m^3\text{-NO } m^{-3}\text{-charcoal particle}$]、 q : NO の吸着量 [$m^3\text{-NO } m^{-3}\text{-charcoal particle}$] を表す。 q および q^* は木炭粒子 1 個について定義されるものであるが、現実には個々の粒子の状態を知るのは困難なので、ここでは層内に存在する全木炭粒子に対する吸着量を、粒子単位容積あたりの値に換算したものとみなせば、 dq/dt を R_{ad} と等置することができる。

$$\frac{dq}{dt} = R_{ad} \quad (24)$$

式 (24) に、式 (2) から求めた第 2、第 3 期間の任意時刻における R_{ad} の実測値を代入すると各時刻における dq/dt の値を求め得る。式 (24) を時間 t について数値積分することにより各時刻における q の値が求められる。

また、既述のごとく、第 2 期間においては、吸着速度 dq/dt が一定に保たれる。このことは、2.2 で述べたように最大 $\pm 0.5^\circ C$ の温度変動があったものの、各実験をほ

Table 3. Values of the experimentally determined parameters in Eq. (18).

| Run | k_{N0} [$m^3\text{-macropore } m^{-3}\text{-charcoal particle } h^{-1}$] | k_{N1} [$m^3\text{-macropore } m^{-3}\text{-charcoal particle } h^{-1}$] | t^* [h] | β_1 [h^{-1}] | β_2 [h^{-1}] |
|-----|---|---|--------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 8390 | 84 | 140 | 26.5 | 0.057 |
| 2 | 8921 | 7 | 30 | 26.7 | 0.1 |
| 3 | 5131 | 17 | – | 22.4 | – |

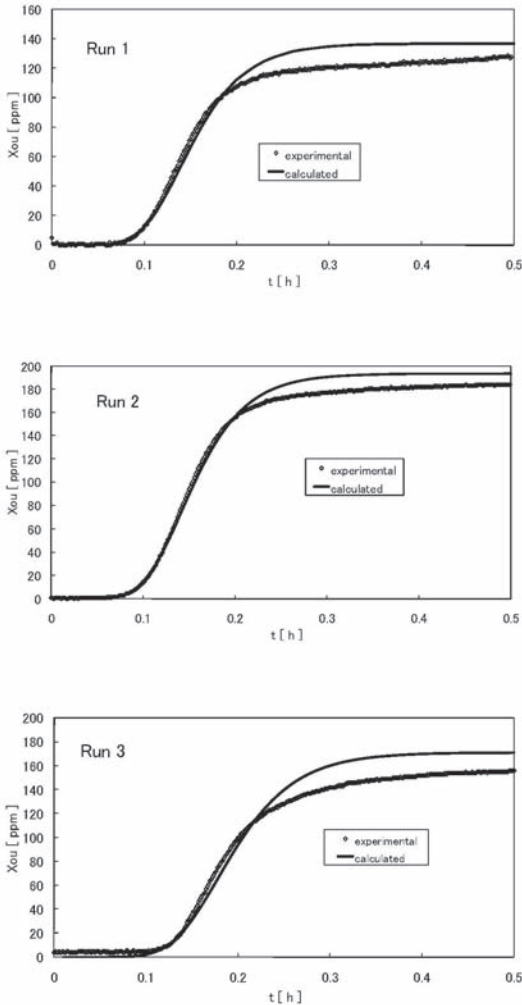


Fig. 9. Comparison of the numerically calculated results of NO concentration at the outlet of the apparatus in the early stage with the experimental results.

ば等温条件下で行ったので実験ごとに Ka は一定とみなせることから、 O_2 脱着に伴う q^* の増加速度 dq^*/dt が dq/dt に等しくなることを意味する。そして、第2期間の終了時 ($t = t^*$ のとき) に O_2 の脱着が完了するので、 q^* は、それ以降の第3期間においては、 $t = t^*$ における値、 $q^*(t^*)$ のまま一定に保たれる。

以上の結果を踏まえると、第2,3期間における吸着速度 $k_{N1}Y$ は次のように導かれる。

$$k_{N1}Y = Ka \{q^*(t^*) - q^*(t^*)\} e^{-Ka(t-t^*)} \quad (25)$$

この式を式 (19) と対比すると

$$k_{N1} = Ka \{q^*(t^*) - q^*(t^*)\} / Y \quad (26)$$

$$\beta_2 = Ka \quad (27)$$

と置くことができる。

第2期間においては Y の値が時間的にほぼ一定に保たれることから k_{N1} を定数とみなすことができる。また、式 (27) の関係から、表面拡散係数 (吸着量基準) D_s [$m^2 h^{-1}$] (たとえば, Takeuchi, 1999) を、Glueckauf の式 (Takeuchi, 2000) :

$$Ka = \frac{15D_s}{R_p^2} \quad (28)$$

によって求めれば、 $8.6 \times 10^{-9} m^2 h^{-1}$ (Run 1), $6.3 \times 10^{-8} m^2 h^{-1}$ (Run 2) となる。これらの値のオーダーは文献値 (Takeuchi and Shigeta, 1991) に近い値であり、ここでの理論的解釈は妥当と思われる。

(c) 第2, 第3期間の長さについて

Run 1, 2 は、破過が完了するまで実験を継続したが、Table 2 に示した吸着量、および、Table 3 の k_{N1} , t^* , β_2 の値が両者で大きく異なる。具体的には、Run 2 の平衡吸着量が Run 1 の3%と極めて小さい。操作温度の違いがその理由の一つだが、平均値で3℃程度の温度差のみが原因とは言い切れない。また、2.2で指摘したごとく、乾燥後の冷却から実験開始までの空気への暴露時間をどの実験についてもほぼ同一 (24 h) としたので、両者において初期吸着量の差はほとんどなかったものと思われる。加熱乾燥の段階で材料の細部構造に何らかの差が生じた可能性が考えられるが、ここでの巨視的視点からの考察ではこの理由を明確にできなかった。今後、再現性検討の観点から、材料の細部構造を調べつつ理由を明確にする必要がある。加えて、実験中に若干の温度変動が見られたことから、上記結果の妥当性をより正確に確かめるためにも、低温槽の温度制御方法を改善しつつ、結果の再現性を確認することが望まれる。さらに、操作温度の違いが吸着速度 (吸着期間の長さ) に及ぼす影響を定量的に明らかにするためには、今後、操作温度を数種類に変えて実験を行う必要がある。

4. 結 論

木炭層の NO 吸着実験を行い、吸着機構を理論的、実験的に検討したところ、以下の結論を得た。

- 1) 木炭層の NO 平衡吸着量は土壌の 40 ~ 1300 倍で、その吸着能力は土壌に比べてきわめて大きかった。
- 2) 破過曲線と物質移動モデルの解析結果に基づき材料

層の吸着特性を検討することができた。吸着の基本的機構が、初期にはメソ孔への Knudsen 拡散、それ以降はミクロ孔への表面拡散であることが実験的、理論的に確認できた。

- 3) 吸着速度の時間的変化を表す簡便な式が提示され、パラメータの物理的意味を、吸着機構の解釈を通じて明らかにすることができた。
- 4) 材料による吸着能力の差については、材料の細部構造を調べつつ、その理由を明確にすること、低温槽の温度制御方法を改善しつつ、結果の再現性を確認すること、操作温度を数種類に変えて実験することが今後の課題として残された

謝 辞

本研究を行うに当たり、使用木炭の基本物性に関する資料をご提供いただきました IOT カーボン(株)久枝俊弘様、ならびに、実験に際しご協力いただきました当時修論学生：鎌足慶樹君、卒論学生：鈴木将司君に謝意を表します。

References

- Carslaw, H. S., and Jaeger, J. C., 1959: Chap. 14 The use of Green's functions in the solution of the equation of conduction. In *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, London, pp. 353–386.
- Crank, J., 1975: Chap. 6 Diffusion in a sphere. In *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, London, pp. 89–103.
- Fujita Corp., 2002: Patent Gazette(A) 2002–282648, Japan Patent Office, Tokyo. (株式会社フジタ, 2002: 特許公開広報(A), 特開 2002–282648, 日本国特許庁, 東京).
- Seki, H., Ihira, Y., and Kamatari, Y., 2006: NO adsorption experiment by a charcoal filter, *Proceedings of presentation for Joint conference on environmental engineering in agriculture 2006*, p. 1467 (CD-ROM). (関 平和・井平陽大・鎌足慶樹, 2006: 木炭による NO 吸着実験, 農業環境工学関連学会 2006 年合同大会講演要旨集, 2006, p. 1467 (CD-ROM)).
- Seki, H., and Okumura, T., 2007: An experiment of NO (nitrogen monoxide) adsorption by a soil filter. *J. Agric. Meteorol.*, **63**(4), 193–200. (関 平和・奥村綱雄, 2007: 土壌フィルターによる NO 吸着実験, 農業気象, **63**(4), 193–200).
- Suzuki, M., 1990: Chap. 7 Kinetics of adsorption in a column-breakthrough curves. In *Adsorption engineering*, Kodansha, Tokyo, pp. 151–186.
- Takeuchi, Y., 1999: *Handbook of adsorption technology*, NTS, Tokyo, pp. 1–867. (竹内 雍, 1999: 吸着技術便覧—プロセス・材料・設計—, エヌ・ティー・エス, 東京, pp. 1–867).
- Takeuchi, Y., 2000: *Adsorptive separation*, Baifukan, Tokyo, pp. 1–181. (竹内 雍, 2000: 吸着分離, 培風館, 東京, pp. 1–181).
- Takeuchi, Y., and Shigeta, A., 1991: Adsorption of binary and ternary organic solvent vapor in air by a fixed bed of granular activated carbon, *J. Chem. Eng. Jpn.* **24**, 411–417.
- Yoshida, H., 2005: *Handbook of porous adsorbent*, Fuji-technosystem, Tokyo, pp. 1–715. (吉田弘之, 2005: 多孔質吸着材ハンドブック, フジ・テクノシステム, 東京, pp. 1–715).
- Zhang, W., Yahiro, H., Izumi, J., and Iwamoto, M., 1994: Measurement of intraparticle effective diffusion coefficient of NO in metal ion-exchanged zeolites by analysis of breakthrough curves. *Nihon kagaku kaishi*, **8**, 748–751. (張 文祥・八尋秀典・泉 順・岩本正和, 1994: 破過曲線の解析による金属イオン交換ゼオライト中の NO の有効拡散係数の測定, 日本化学会誌, **8**, 748–751).