

# 土壌フィルターによる NO 吸着実験

関 平和・奥村綱雄<sup>†</sup>

(金沢大学大学院自然科学研究科社会基盤工学専攻)

## An Experiment of NO (nitrogen monoxide) Adsorption by a Soil Filter

Hirakazu SEKI, and Tsunao OKUMURA

(Division of Civil and Environmental Engineering, Natural Science and Technology, Kanazawa University,  
Kakumamachi, Kanazawa, Ishikawa-ken, 920–1192, Japan)

### Abstract

In this paper, NO (nitrogen monoxide) adsorption ability of a soil filter was considered both experimentally and theoretically as the first step in developing a new nitrogen recovery system using the soil filter and plants. In this proposed system, a gas component NO that is discharged from fixed sources such as incineration plants will be trapped by a soil filter and transformed into  $\text{NO}_3^-$ , and then absorbed by the plants. At first, by comparing the  $\text{O}_2$  breakthrough curve obtained experimentally with that calculated from the analytical solution of  $\text{O}_2$  concentration, the apparent gas diffusivity in the soil filter was obtained. Next, assuming that the rate of adsorption follows a linear driving force (LDF) model, two parameters  $a$  (equilibrium constant) and  $\Theta$  (time constant) of the LDF model were evaluated for each experiment, and a solution of NO concentration was numerically derived. The validity of the solution was proved by comparing the NO breakthrough curve obtained experimentally with that calculated numerically. The value of  $\Theta$  greatly differs according to soil texture, and the value of  $a$  is large under moderate moisture content conditions. Since the adsorption ability of the soil filter is small, however, it seems insufficient to use the soil alone as a filter to trap NO from fixed sources.

**Key words:** adsorption, breakthrough curve, LDF model, nitrogen mono-oxide, soil filter

**キーワード:** 一酸化窒素, LDFモデル, 吸着, 土壌フィルター, 破過曲線

## 1. 緒 言

酸性雨, 光化学スモッグの原因物質の一つとして知られている窒素酸化物(以下,  $\text{NO}_x$  と表示する)には, 自動車などの移動源由来のものと, 有機系廃棄物(都市ゴミなど)や汚染土壌の焼却炉などの固定源由来のものがある。道路もしくはトンネル内の  $\text{NO}_x$  は, 移動源である自動車排ガスの影響により, 環境基準( $\text{NO}_2$  は 0.06 ppm 以下, NO についての基準はない)をはるかに超えて 1 ppm にも達することがある。近年, この道路もしくはトンネル内の  $\text{NO}_x$  について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)。この処理技術は, 吸着剤としての土壌層に捕捉された  $\text{NO}_x$  を土壌微生物の働きで硝酸態窒素  $\text{NO}_3^-$  に変換した後, 植物の栄養として吸収・

消費しようというものである。

一方, 固定源の一つである廃棄物焼却炉からの  $\text{NO}_x$  排出基準は 250 ppm 程度と比較的高く(Editorial board of “Technology and regulations for pollution control”, 1998), 最近では地球環境保全の観点から排出基準よりもさらに厳しい目標値を設けて焼却場の改善を図る自治体が増えてきている(例えば, Editor of Journal of solid and liquid wastes, 2004)。

土壌と植物による上記の  $\text{NO}_x$  処理システムを, トンネル内の  $\text{NO}_x$  よりもはるかに高濃度である固定源排出  $\text{NO}_x$  の一部を処理するのに利用できれば窒素資源循環利用の観点からも効果的である。ただし, このシステムの実現可能性を明らかにするには, 予め, 固定源からの排ガス中  $\text{NO}_x$  の 90% 以上を占める NO の土壌による吸着能力を実験的かつ理論的に明らかにしておくことが不可欠である。

2006年11月30日 受付, 2007年 7月13日 受理

<sup>†</sup>現在, (株)日立ハイコス

これまで、NOの土壌による吸着に関しては、1960～70年代に実験的に検討され、粘土鉱物の交換基が遷移金属で飽和されているときにNOを吸着すること(Mortland, 1965)、吸着容量はNO濃度と土壌の比表面積に関係し、吸着NOは $\text{NO}_3^-$ に変換されること(Prather *et al.*, 1973)、NOと $\text{H}_2\text{O}$ は同時吸着するため土壌のNO吸着容量は、空気が湿っている状態で著しく高くなること(Miyamoto *et al.*, 1974)、ガス状 $\text{O}_2$ がない場合、NO吸着が阻害されること、NO吸着は $\text{NO}_3^-$ への反応による化学吸着が必須であること(Prather and Miyamoto, 1974)、などの重要な知見が明らかにされている。また、1990年前後には、Remde *et al.* (1989)、Baumgartner and Conrad (1992)により、土壌のNO吸着、生成は微生物代謝に負うところが大きいことが指摘されている。

土壌によりNOが吸着されることは以上の基礎的研究から明らかだが、Kaneko and Ishikawa (1998)が指摘するように、吸着機構およびそれに関係する吸着速度は土壌の種類や条件によって大きく異なり、それらについて統一的に整理された定量的指針は示されていないようである。また、本システムの可能性を、システム設計を目的とした実用的見地から調べるためには、吸着速度の把握に加えて、土壌層の厚さ、流量、拡散などの因子をも組込んだ移動過程の数学的モデル式を展開し、対象土壌層内のNO濃度の時間的、場所的变化を正確に予測できるようにしておく必要がある。しかしこれまで、土壌のNO吸着に関するこの種の工学的手法に基づく検討結果は報告されていない。

そこで本論文では、上記NO処理システムの可能性を検討するための第1段階として、NO吸着剤としての土壌の機能を工学的見地から実験的かつ理論的に検討することを目的とした。

まず、土壌層下部から強制的にNOを含む窒素ガスを通気した場合のNO吸着実験を行った。次いで、吸着を伴う土壌中ガス成分の移動過程の数学的モデル化を行い、装置出口のNO濃度の計算結果と実験結果との比較によりモデルの妥当性を検証した。そして、実験から得られた吸着速度の結果に基づき土壌のNO吸着能力について考察した。

## 2. 材料および方法

### 2.1 試料土および実験装置

実験に用いた試料土はTable 1に示す4種である。試料土①、②は畑土、試料土③はプランター用に調製された団粒土、試料土④は砂(珪砂5号)である。同表には各試料土の真密度と固相率も示した。

実験装置は、Fig. 1に示すように、試料容器本体、マスフローコントローラー(KOFLOC製、MODEL3660、測定精度 $\pm 1.5\%$ )、調整ガスボンベ( $\text{N}_2$ ガス中にNOガス200 ppm含有)からなる。試料容器本体は厚さ5 mm、内径200 mm、高さ650 mmのアクリル樹脂製円筒容器で、上下部にはガスチャンバーが取り付けられている。下部チャンバー内には、最下部に砂(珪砂5号：平均粒子径0.5 mm)を入れて空間部分の容積を調整し、その上に直径30 mmのプラスチック球と、直径15 mmのガラス球を充填し、下部チャンバー内に供給された調整ガスが試料土の充填された試料容器下部から上方に均一に送入されるように配慮した。上部チャンバーは高さ150 mmの円錐形で、頂部に設置した排気管から処理後のガスが排出され、ドラフターを介して大気へ放出されるようにしてある。また、上部チャンバー内にはNOおよび $\text{O}_2$ 濃度測定センサー(Testo製、300M、測定精度： $\text{O}_2 \cdots \pm 0.2\%$ 、 $\text{NO} \cdots \pm 5 \text{ ppm}$ )が設置されている。

### 2.2 実験手順

試料土の体積含水率をハロゲン水分計(メトラートレド製、HB43)により測定したのち、試料土を試料容器に充填する。充填高さは650 mmとした。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チャンバーに供給し、実験を開始する。任意の時間間隔で上部チャンバー内のNOおよび $\text{O}_2$ 濃度を測定・記録する。実験の継続は測定されたNO濃度が流入ガス中の濃度に漸近するのが確認できるまで(3～9h)とした。

実験室内の温度は17～23℃であった。観測の便宜上、ガスの流入量は、測定器のサンプルガスの吸込み量以上の値とするという制約条件下において試料土の気相率の値を考慮して、ガスの見掛けの滞留時間(=流量/容器断面積)が0.5h程度となることを目安に $0.04 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ とした。

Table 1. Characteristics of the sample soil

Soil type	Density of soil particle ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Volume fraction of solid (-)
Sample ① Field soil A	2486	0.335
Sample ② Field soil B	2137	0.520
Sample ③ Prepared Soil	2206	0.238
Sample ④ Sand (Silica sand No. 5)	2490	0.539

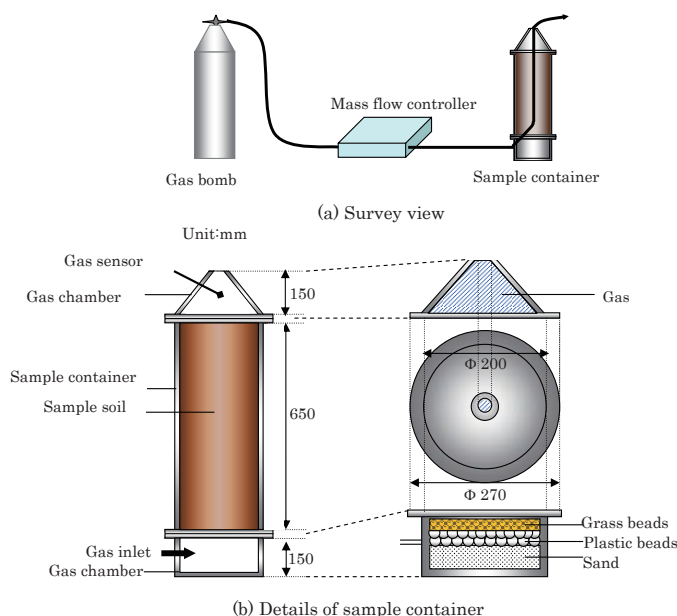


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 2. Operating conditions for the experiment

Run	Sample soil	Volumetric moisture content $\theta_l$ (-)	Gas flow rate $q_l$ ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )
1	①	0.080	0.04
2	①	0.167	0.04
3	①	0.249	0.04
4	②	0.081	0.04
5	②	0.221	0.04
6	②	0.389	0.04
7	③	0.095	0.04
8	④	0.001	0.04

ここでは、試料土①、②については水分の影響を調べるために体積含水率をそれぞれ3種類に変えた。Table 2に実験条件を示した。

### 3. ガス濃度分布解析に基づく 吸着速度の算出方法

一般に土壌のような分散媒体内を流体が通過するとき、流体中の着目成分は移流拡散方程式に従って移動し、吸着を伴う場合には着目成分の出口濃度の時間的变化(破過曲線)が、吸着がない場合のそれに比べて遅くなることが知られている(例えば、Bear and Bachmat, 1991)。

ここで対象とする系では、実験開始前、土壌層内には空気( $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ が主成分)が存在し、実験開始時にNO 200 ppmを含んだ $\text{N}_2$ ベースの調整ガスを容器底部から供給する。従って、対象のガス成分は $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , NOの3

種類である。土壌層を通過するとき、どのガス成分もある程度吸着するが、 $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ については開始時にそれぞれ79% (790000 ppm), 21% (210000 ppm)と多量に存在しているので、それらのガス成分については土壌層への流入量に比べて吸着量は圧倒的に小さく無視できる。よって、吸着を考慮した解析は調整ガス中に200 ppmしか存在しないNOについてののみ行えばよい。

以上のことから、ここではまず、 $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ の濃度変化を表す理論として吸着がない場合の濃度分布解析解を求める。次いで、吸着のある場合の数学的モデル式を組立て、実験で得られたNOの破過曲線に基づいてNO吸着速度式のパラメータを算出する方法について述べる。

#### 3.1 吸着がない場合の濃度分布解析解

組成の定まったガスが土壌層下部へ連続的に流入し、土壌層を通過後、上部から排出する場合を考える。モデル化にあたり、以下の仮定を設定する。

- 1) ガスの通過時に土粒子への着目ガス成分の吸着はない。
- 2) 土壌層下部から送り込まれる調整ガスの流量は一定に保たれる。
- 3) 土壌層の上に設置された上部チャンバー内のガス組成は均一である。

以上の仮定の下に、着目ガス成分の土壌層内物質移動モデルはFig. 2のように示され、移流拡散方程式は以下のごとく示される。

$$\epsilon \frac{\partial X}{\partial t} = \epsilon D_{ap} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - v \frac{\partial X}{\partial z} \quad (1)$$

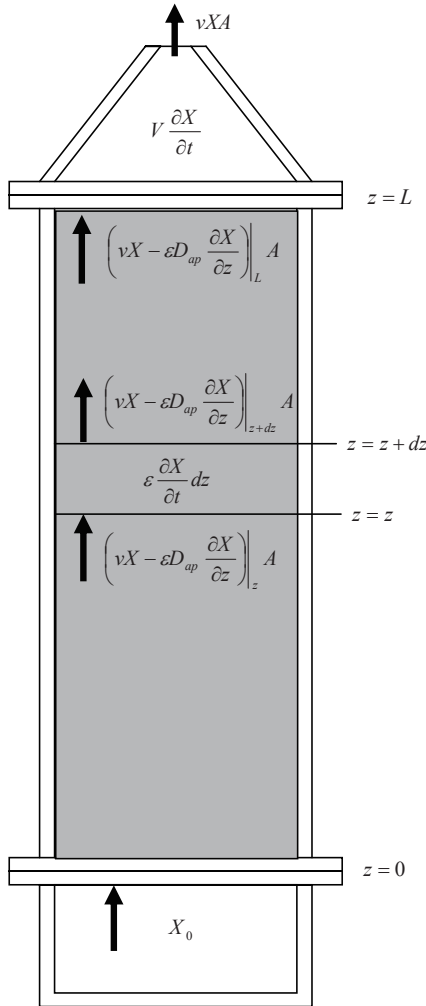


Fig. 2. Mass transfer model in a soil bed.

ここで、 $X$ : 着目成分の濃度 (モル分率),  $\epsilon$ : 気相率,  $D_{ap}$ : 着目成分の見掛けの拡散係数,  $v$ : 土壌を通過するガスの断面平均速度,  $t$ : 時間,  $z$ : 土壌層下部から上部方向への距離を表す。 $D_{ap}$  は次式:

$$D_{ap} = \frac{D}{\xi} + D_h \quad (2)$$

で与えられる (例えば, Arita *et al.*, 2001)。ただし,  $D$ : 着目ガス成分の分子拡散係数,  $\xi$ : 屈曲係数,  $D_h$ : 分散係数である。

入口における着目ガス成分濃度を  $X_0$  とすれば,

$$z = 0; \quad X = X_0 \quad (3)$$

仮定 3) を考慮し, 層上部チャンバー内における着目成分の物質収支をとると,

$$z = L; \quad h \frac{\partial X}{\partial t} = -\epsilon D_{ap} \frac{\partial X}{\partial z} \quad (4)$$

ただし,  $h$ : 上部チャンバーの相当高さ (= 上部チャンバー容積  $V$  を土壌層断面積  $A$  で除した値),  $L$ : 土壌層高さを表す。

初期における土壌層内の着目ガス成分濃度を  $X_i$  とすれば,

$$t = 0; \quad X = X_i \quad (5)$$

式 (3) ~ (5) を満たす式 (1) の解析解は, Laplace 変換法により以下のように導かれる。

$$X = X_0 - (X_0 - X_i) e^{\frac{v}{2\epsilon D_{ap}} z} \times \sum_{n=1}^{\infty} A_n (\alpha_n) \sin(\alpha_n z) e^{-\left[\left(\frac{v}{2\epsilon D_{ap}}\right) + \alpha_n^2\right] D_{ap} t} \quad (6)$$

ただし, 式中の  $A_n (\alpha_n)$  は

$$A_n (\alpha_n) = \frac{2\alpha_n}{\alpha_n^2 + \left(\frac{v}{2\epsilon D_{ap}}\right)^2} \times \frac{\alpha_n^2 + \left[\frac{v}{2\epsilon D_{ap}} - \frac{h}{\epsilon} \left\{\alpha_n^2 + \left(\frac{v}{\epsilon D_{ap}}\right)^2\right\}\right]^2}{L \left\{\alpha_n^2 + \left[\frac{v}{2\epsilon D_{ap}} - \frac{h}{\epsilon} \left\{\alpha_n^2 + \left(\frac{v}{\epsilon D_{ap}}\right)^2\right\}\right]^2\right\} + \left[\frac{v}{2\epsilon D_{ap}} - \frac{h}{\epsilon} \left\{\alpha_n^2 + \left(\frac{v}{\epsilon D_{ap}}\right)^2\right\}\right]^2 + \frac{2h}{\epsilon} \alpha_n^2} \quad (7)$$

であり,  $\alpha_n (n = 1 \sim \infty)$  は次式を満たす正根である。

$$2\alpha_n \cot(\alpha_n L) + \frac{v - 2D_{ap} \alpha_n^2 h}{D_{ap} \epsilon} - \frac{v^2 h}{2D_{ap}^2 \epsilon^3} = 0 \quad (8)$$

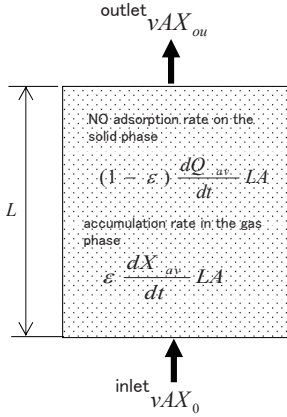
### 3.2 吸着がある場合の数学的モデル式

着目ガス成分が土壌層内で吸着されるとき, 式 (1) の右辺に吸着による着目成分のシンクの項が加えられる。

$$\epsilon \frac{\partial X}{\partial t} = \epsilon D_{ap} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - v \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Q}{\partial t} (1 - \epsilon) \quad (9)$$

ただし,  $Q$ : 着目ガス成分の土壌層への吸着量 (= 単位湿潤固相 (固相と液相の和) 単位体積当りに吸着する NO の体積),  $\partial Q / \partial t$ : 局所吸着速度を表す。

一般に, 配的な物質移動機構が粒子表面への拡散プロセスである土壌のような多孔質媒体への流体吸着速度に関して, Suzuki (1990) は, LDF (Linear Driving Force) モデルの適用可能性が高いことを指摘している。このモデルによれば, 任意の環境条件における吸着速度は, その条件における平衡吸着量 (吸着容量)  $Q_{max}$  とそ



**Fig. 3.** Mass balance of a target gas component in a whole soil bed.

の時点での吸着量  $Q$  の差に比例するとされている。この場合、吸着速度  $\partial Q / \partial t$  は次式で与えられる。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{\theta} (Q_{\max} - Q) \quad (10)$$

ここで、 $\theta$  は時定数で、物質移動係数の逆数を意味する。 $Q_{\max}$  は一般に Langmuir 式、Freuntlich 式などで整理され、濃度に依存して変化するが、本研究のように、吸着質である NO の濃度 (モル分率  $X$ ) が 200 ppm 以下と小さい場合は、近似的に次式のように、 $Q_{\max}$  が  $X$  に比例するものとみなせる (Suzuki, 1990)。

$$Q_{\max} = aX \quad (11)$$

この場合、比例定数  $a$  は平衡定数を表す。

式 (9)、(10) を、式 (3) ~ (5) の条件下で解いて  $X$ 、 $Q$  の解析解を導くのはきわめて煩雑である。しかし、パラメータ  $a$  と  $\theta$  の値が求められれば、基礎式を差分化することにより、微小時間刻みごとの逐次計算により容易に濃度分布の数値解を得ることができる。

### 3.3 吸着速度の算出法

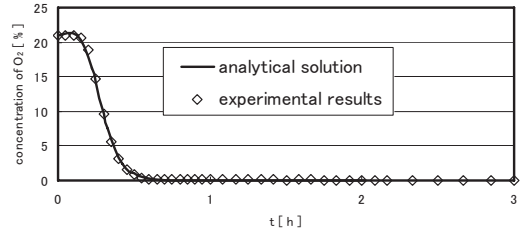
LDF モデルを仮定したとき、吸着速度の算出は式 (10) 中の 2 つのパラメータ  $a$  と  $\theta$  を求めることに帰着される。ただし、これらのパラメータは、土性と操作条件、すなわち、実験ごとに決まる定数である。そこでここでは、これらの値を土壌層全体の NO の物質収支をとることにより、実験ごとに求めることにした。その手順を以下に示す。

まず、土壌層全体の物質収支は Fig. 3 のように表される。この図に基づき、NO 濃度のカラム内平均値  $X_{av}$  と吸着量  $Q_{av}$  の時間的変化は次式で与えられる。

$$\frac{dX_{av}}{dt} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{dQ_{av}}{dt} - \frac{v}{\varepsilon L} (X_{ou} - X_0) \quad (12)$$

**Table 3.** Values of the molecular diffusivities

	$D$ ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ )	Gas-Pair
NO	0.07142	NO-Air
$\text{N}_2$	0.07132	$\text{N}_2$ - $\text{O}_2$
$\text{O}_2$	0.07132	$\text{N}_2$ - $\text{O}_2$



**Fig. 4.** Comparison of the calculated results of  $\text{O}_2$  break-through curve with the experimental results.

**Table 4.** Values of  $\varepsilon D_{ap}$ , volume fraction of gas  $\varepsilon$  times apparent diffusivity  $D_{ap}$ .

Run	$\varepsilon D_{ap}$ ( $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$ )
1	0.066
2	0.056
3	0.066
4	0.029
5	0.029
6	0.018
7	0.087
8	0.034

$$\frac{dQ_{av}}{dt} = \frac{1}{\theta} (aX_{av} - Q_{av}) \quad (13)$$

本実験では、土壌層に供給されたガスの平均滞留時間 ( $= L\varepsilon/v$ ) の約 1/2 の時間が経過するまで  $X_{ou}$  の値がほぼ 0 ( $= X_i$ ) であった。この事実から、ここでは上部チャンバーに NO が到達する時間以降 ( $t > L\varepsilon/(2v)$ ) のみを対象に実験結果を整理することとし、その時間条件下で式 (12)、(13) 中の  $X_{av}$  を、次のように出入口濃度  $X_{ou}$ 、 $X_0$  の算術平均値で表せるものとした。

$$X_{av} = \frac{X_{ou} + X_0}{2} \quad \left(t \geq \frac{L\varepsilon}{2v}\right) \quad (14)$$

式 (14) を式 (12) に適合させ、初期から所定の時間間隔 (約 0.1h) で測定された各時刻における  $X_{ou}$  の実測値を代入して各時刻における  $dQ_{av}/dt$  の値を算出する。更に、 $Q_{av}$  の初期値が 0 であることに留意すれば、上記の  $dQ_{av}/dt$  の算出値を用いて各時刻における  $Q_{av}$  の値を算出できる。このようにして得られた各時刻における  $X_{ou}$ 、



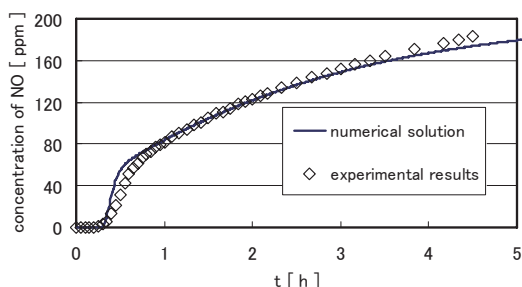


Fig. 5. Comparison of the calculated results of NO break-through curve with the experimental results.

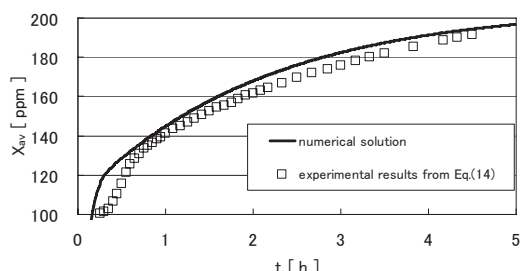


Fig. 6. Comparison of the experimental results of  $X_{av}$  estimated from Eq. (14) and the calculated results by the numerical solution.

$Q_{av}$ ,  $dQ_{av}/dt$  の値を式 (13) に適合させることにより, その実験におけるパラメータ  $a$ ,  $\theta$  の値を最小二乗法により求めることができる。

## 4. 結果と考察

### 4.1 $O_2$ の破過曲線と拡散係数

分散体内の物質移動においては, 見掛けの拡散係数  $D_{ap}$  は式 (2) に示したように, 分子拡散係数の寄与  $D/\zeta$  と分散係数  $D_h$  の和になる。 $D$  の値を Chapman-Enskog の式 (Kagaku Kogaku Binran, 1988) によって求めた結果を Table 3 に示す。ただし, NO の拡散係数は NO-Air 二成分系の,  $N_2$ ,  $O_2$  の拡散係数は  $N_2$ - $O_2$  二成分系の拡散係数として求めた。両者はほぼ同一の値である。一方,  $D_h$  は土壌層内の空隙の性質と流速のみに依存し, ガス成分の種類には無関係である。以上から本実験では  $D_{ap}$  はガス成分の種類にほとんど無関係になることから, ここでは実験ごとに  $O_2$  の破過曲線の実験結果と解析解 (式 (6)) による計算結果とを, 最小二乗法に基づくカーブフィッティングを行うことにより,  $\varepsilon D_{ap}$  を決定した。Fig. 4 に  $O_2$  の破過曲線の実験結果と式 (6) による計算結果を併示したものの一例 (Run2) を示した。また, このようにして求められた各実験の  $\varepsilon D_{ap}$  の値を Table 4 に示す。

Table 5. Values of parameters of the rate of NO adsorption.

Run	$a$ ( $m^3$ -gas $m^{-3}$ -solid)	$\theta$ (h)
1	6.92	0.687
2	7.05	1.24
3	3.65	0.786
4	6.53	2.69
5	7.57	2.72
6	0.932	2.35
7	1.20	0.126
8	0.679	0.0786

### 4.2 NO 濃度の経時変化と NO 吸着速度式の妥当性

Fig. 5 に NO 破過曲線の実験結果の一例を示した (Run2)。また, 図には, 吸着があるものと仮定して得られた数値解による計算結果も併示した。なお数値解を得るにあたっては, 3.3 の手順で  $a$  と  $\theta$  の値を求め, それらを基礎式 (9), (10) に与えた。そして, 基礎式を差分表示し, 時間刻み  $\Delta t$  を 0.0001h として, 陽的 Crank-Nicolson 法により, 高さ方向各位置の濃度を逐次計算して求めた。実験結果と計算結果は良好に一致している。紙幅の都合上割愛するが, 他の Run についても良好な一致が見られた。また, LDF モデルのパラメータ値算出に当たって仮定した式 (14) の妥当性を確認するために, 数値解で得られた  $X_{av}$  と,  $X_{ou}$  の実験結果を式 (14) に代入して求めた  $X_{av}$  を比較したものの一例を Fig. 6 に示した。値が小さい時間初期を除き,  $t > 0.5h$  では式 (14) による実験値は数値解による理論値に比べ最大 5% 小さいものの, 比較的よく一致している。

以上より, LDF モデルによる吸着速度の表示は妥当であると判断した。

### 4.3 LDF モデルのパラメータの値に関する考察

ここで行った各実験について 3.3 の手順で求めた  $a$  および  $\theta$  の値を Table 5 に示した。本実験では  $X$  の最大値が 200 ppm ( $= X_0$ ) であるから,  $Q_{max}$  の最大値は  $aX_0$  となる。したがって,  $Q_{max}$  の大小は  $a$  の大小に帰着すると考えることができる。

Table 5 によれば, 試料土①を対象とした Run1, 2, 3 において,  $\theta$  の値は Run1, 3 間で大差がないが, Run2 の値は Run1, 3 の 1.6 ~ 1.8 倍であった。後述のごとく, 試料土②については水分に無関係にほぼ一定値を示したので, 試料土①においてのみ, Run2 の値が大きかった理由を水分と関連付けて定量的に説明することは困難である。しかし, 定性的には, 同一土性であっても実験毎に試料土が異なったため, Run1, 3 と Run2 では試料土の土粒子内部細孔構造に若干の違いがあり, 結果的に Run2 の方が内部への拡散抵抗が大きくなったためと推測される。

一方、 $a$  の値は Run2 が最大で、Run1 は Run2 より僅かに値が小さく、Run3 が最も小さい。この理由は水蒸気と関連付けて次のように推測される。緒言で述べたように、ガス中に水蒸気が共存する場合に土壌の NO 吸着が促進されることが Miyamoto *et al.* (1974) により指摘されている。Run2 では体積含水率が Run1 よりも高いため、気相中の水蒸気圧が高くなり、僅かではあるが NO 吸着が促進されたものと考えられる。一方、Run3 で  $a$  の値が小さいのは体積含水率が高すぎるため、それにより平衡水蒸気圧が高まる効果よりも、土粒子の細孔の一部が水によって塞がれて吸着サイトの総面積が縮小される効果のほうが大きかったためと考えられる。

試料土②を対象とした Run4, 5, 6 においては、 $\theta$  の値は  $2.6 \pm 0.2$  h で実験間で大差がなかった。このことは、Run4, 5, 6 では、各実験で使用した試料土が土性のみならず、土粒子内部の細孔構造もほぼ同一であったことを示唆している。

一方、 $a$  については、Run5 が最大で、Run4 がそれに続き、Run6 では Run4, 5 の 12 ~ 14% 程度で小さい。このような結果となったのは試料土①と同様に、水蒸気の効果により説明できる。

Run7 (試料土③) および Run8 (試料土④) は、Run1 ~ 3 (試料土①), Run4 ~ 6 (試料土②) と比べ、 $a$  が小さく (すなわち、 $Q_{max}$  が小さく)、かつ、 $\theta$  が小さいため、 $Q$  が瞬時に  $Q_{max}$  に達することが分かる。

要約すると以下の通りである。1) 平衡吸着量に達するまでの細孔内拡散過程の時定数  $\theta$  は土性および土粒子の細孔構造によって異なる。本実験では調製団粒土と砂で小さく、畑土で大きかった。2) NO 吸着容量に関するパラメータ  $a$  も土性によって異なる。本実験では相対的に畑土で大きく、調製団粒土と砂で小さかった。3) ただし  $a$  は、同一土性であっても土壌水分が適度な値 (本実験では、 $\theta_1 = 0.08 \sim 0.22$ ) に保たれば、水蒸気存在によって NO 吸着が促進されて大きくなるが、少なすぎると ( $\theta_1 < 0.1$ ) 低下する。また、水分が多すぎると ( $\theta_1 > 0.25$ ) 吸着サイトである細孔が塞がれて激減する。

なお、ここでは明らかにできなかったが、土粒子の細孔構造と水分との関係、そして、その関係がパラメータ  $\theta$  と  $a$  に及ぼす影響の機構説明が急がれるとともに、緒言でも述べたように、NO の土壌吸着への微生物の関与が指摘されていることから、微生物の存在基盤である有機物量の存在が吸着特性に及ぼす影響を定量的に明らかにする必要がある。

#### 4.4 土壌の NO 吸着能力

本実験で得られた  $Q_{max}$  の最大値 ( $= aX_0$ ) は Run2 の  $1.51 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{-NO m}^{-3}\text{-moist solid}$  ( $= 1510 \text{ ppm}$ ) で

ある。これは土壌フィルター  $1 \text{ m}^3$  当たり NO200 ppm 含有ガスを約  $7.6 (= 1510/200) \text{ Nm}^3$  処理できる能力に相当する。今、排ガス量が  $30000 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  程度の標準的な焼却炉の場合、例えば  $3200 \text{ m}^3$  (高さ  $2 \text{ m} \times$  横  $40 \text{ m} \times$  縦  $40 \text{ m}$ ) の土壌層を用いた場合でも、約  $0.81 (= 7.6 \times 3200/30000) \text{ h}$  分のガス量しか処理できないことになる。限られた実験結果からのみの類推ではあるが、フィルター材料として土壌のみを単独で使用するだけでは移動源から発生する NO の全量を吸着することはできないものと思われる。

以上のことから、本システムは固定源由来の NO の全てを処理するのではなく、その一部を捕捉して直接に植物の窒素源として回収するという補完的な役割を目指すべきであると考えられる。

## 5. 摘 要

固定源由来 NO<sub>x</sub> の土壌と植物による吸着・有効利用新システムの可能性を検討するための第 1 段階として、円筒容器内の土壌に NO 含有ガスを通過させることによる NO 吸着実験を行った。得られた結果は以下のごとく要約される。

- 1) 吸着がない場合の着目ガス成分の土壌内濃度分布解析解を導いた。得られた解を同伴ガス成分である O<sub>2</sub> の破過曲線とカーブフィッティングさせることにより、ガス成分の見かけの拡散係数を求めることができた。
- 2) 吸着速度が LDF モデルで表されるものと仮定し、吸着を伴う土壌内の着目ガス成分濃度の数値解を求めた。実験で得られた土壌層出口における NO 濃度の実験結果は数値解による計算結果と良好に一致し、LDF モデル適用の妥当性が確かめられた。
- 3) NO 吸着容量に関するパラメータ  $a$  と時定数  $\theta$  は土性および土粒子内部の細孔構造により異なる。畑土ではこれらの値が砂や調製団粒土に比べて相対的に大きかった。また、 $a$  の値は適度に水分を含む場合に大きく、水分がそれより高くなると小さくなることが分かった。
- 4) 本実験で得られた吸着容量  $Q_{max}$  の最大値は  $1.51 \times 10^{-3} \text{ (m}^3\text{-NO m}^{-3}\text{-Moist Solid)}$  で、フィルター材料として土壌のみを単独で使用するだけでは固定源由来の NO シンクとしては不十分と思われた。

## 謝 辞

文献引用に際しまして、資料提供いただきました (株) アクトリー山口俊雄氏に謝意を表します。

## References

Arita M., Egusa, N., Oziri, T., Nakai, M.,

- Nakamura, Y., Hirata, T., and Yishiba, Y., 2001: *Environment in Geosphere*, Tokyo Denki Daigaku Shuppanyoku, Tokyo, pp. 1–272 (有田正光・江種伸之・小尻利治・中井正則・中村由行・平田健正・吉羽洋周, 2001: 地圏の環境, 東京電気大学出版局, 東京, pp. 1–272).
- Baumgartner, M., and Conrad, R., 1992: Effects of soil variables, and season on the production and consumption of nitric oxide in oxic soils. *Biol. Fertil. Soils.*, **14**, 166–174.
- Bear, J., and Bachmat, Y., 1991: *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1–553.
- Editorial board of “Technology and regulations for pollution control”, 1998: *Technology and regulations for pollution control*, 5th edition, Maruzen, Tokyo, pp. 496–503 (「公害防止の技術と法規」編集委員会, 1998: 公害防止の技術と法規—大気編—五訂, 丸善, 東京, pp. 496–503).
- Editorial staff of Journal of solid and liquid wastes, 2004: Informational report on a model of industrial waste intermediate treatment in Kanagawa clean center. *J. Solid Liquid Wastes*, **34** (3), 28–34 (「都市と廃棄物」編集部, 2004: 産廃中間処理のモデル施設にかながわクリーンセンターを訪ねる, 都市と廃棄物, **34**(3), 28–34).
- Fujita Corp., 2002: Patent Gazette(A) 2002–282648, Japan Patent Office, Tokyo. (株式会社フジタ, 2002: 特許公開公報(A), 特開 2002–282648, 日本国特許庁, 東京).
- Kaneko, K., and Ishikawa, Y., 1997: Part2, Chap. 3, Sec. 1. Clarification function of soil. In *Tsuchi no Kankyouden* (ed. by Iwata S., and Kida, D.) Fujitechnosystem, Tokyo, pp. 481–485 (金子和己・石川洋二, 第2編第3章第1節 土の空気浄化機能, 土の環境圏 (岩田進午・喜田大三編). フジテクノシステム, pp. 481–485).
- Katayama, S., 1988: Chap. 1 Thermodynamics and physical properties. In *Kagaku Kogaku Binran*. 5th edition (ed. by SCEJ), Maruzen, Tokyo, pp. 3–106 (片山 俊, 1988: 第1章 熱力学および物性, 化学工学便覧—改訂五版, 化学工学協会, 丸善, 東京, pp. 3–106).
- Miyamoto, S., Prather, R. J., and Bohn, H. L., 1974: Nitric oxide sorption by calcareous soils: II. Effect of moisture on capacity, rate and sorption products. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 71–74.
- Mortland M. M., 1965: Nitric oxide adsorption by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Proc.*, **29**, 514–519.
- Prather, R. J., Miyamoto, S., and Bohn, H. L., 1973: Nitric oxide sorption by calcareous soils: I. Capacity, rate, and sorption products in air dry soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **37**, 877–879.
- Prather, R. J., Miyamoto, S., 1974: Nitric oxide sorption by calcareous soils: III. Effect of temperature and lack of oxygen on capacity and rate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 582–585.
- Remde, A., Slemr, F., and Conrad, R., 1989: Microbial production and uptake of nitric oxide in soil. *FEMS Microbiology Ecology*, **62**, 221–230.
- Suzuki, M., 1990: Chap.7 Kinetics of adsorption in a column-breakthrough curves. In *Adsorption engineering*, Kodansha, Tokyo, pp. 151–186.
- Tanahashi, T., 1996: *CFD for beginners, advection-diffusion equation*, Koronasha, Tokyo, pp. 1–209 (棚橋隆彦, 1996: はじめてのCFD—移流拡散方程式—, コロナ社, 東京, pp. 1–209).