

# 添着活性炭による空气中の酸性ガスの除去に関する研究

梶 間 智 明  
(技術研究所)

鈴 木 良 延  
(技術研究所)

## § 1. はじめに

各種の公害問題が社会的に関心を持たれたのを契機として、建物内の環境保持のため昭和45年にビル衛生管理法が施行された。その後、我が国の大気汚染状況は、環境保全諸施策の推進、経済成長率の低下、省資源・省エネルギーの浸透等により全般的には改善の状況を示してきている。しかし、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)については長年横ばいの状態が続いているように、改善の進まない分野が残されており、特に人口や産業の集中した大都市地域での汚染が目立っている<sup>1)</sup>。

建物内の空気環境を健康的に維持するためには、こうした大気汚染物質を除去する必要がある、この目的のために空気調和の一環として空気清浄装置が設置されている。当社でも乾式のビル用空気清浄装置を開発し、事務所ビル、美術館、博物館、電算センター、放送施設、病院等で広く利用されている。

ところで、空気清浄装置によってNO<sub>2</sub>やSO<sub>2</sub>のような空气中の酸性ガスを除去する場合には、一般に活性炭等の吸着剤が用いられている。しかし、空气中の極低濃度の酸性ガスの吸着についての研究はきわめて少ない。筆者らは、これまで種々の吸着剤を試験し、椰子殻活性炭がNO<sub>2</sub>除去に有効であることを確認するとともに、市販の活性炭のほとんどがNO<sub>2</sub>を吸着する際に、その一部をNOとして脱離する性質を発見した<sup>2)3)</sup>。そして、

この問題を解決する吸着剤としてアルカリ添着活性炭が有効であることを明らかにした<sup>4)~6)</sup>。

本論文では、大気中の主な酸性ガスであるNO<sub>2</sub>、HClおよびSO<sub>2</sub>に対するKOH添着活性炭および椰子殻活性炭の除去性能を実験的に明らかにするとともに、吸着プロセスを考慮した数値シミュレーションによる破過曲線の予測方法を検討した。

## § 2. KOHの選定と添着方法

市販の各種活性炭のNO<sub>2</sub>除去性能を試験したところ、pH値の高い(アルカリ性の強い)椰子殻活性炭が最も優れていた<sup>2)3)</sup>。また、椰子殻活性炭は相対湿度の高いときほど、NO<sub>2</sub>除去性能が良いことも分かった<sup>3)</sup>。そこで、低湿度においても高い除去性能が得られるようにするため、各種のアルカリ剤の添着を試みた。それぞれ効果は認められたが、その中ではKOHが最も効果が高かったので、アルカリ剤としてはKOHを選定した。

KOHの添着方法としては、椰子殻破砕炭をKOHの水溶液中に浸漬し、水切り後恒温乾燥器で乾燥させた。KOHの添着量は、図-1に示すようにKOH溶液濃度に比例し、浸漬時間には関係しなかった。また、同じ溶液濃度に対しては、粒径が小さいほど添着量は大きくなる。

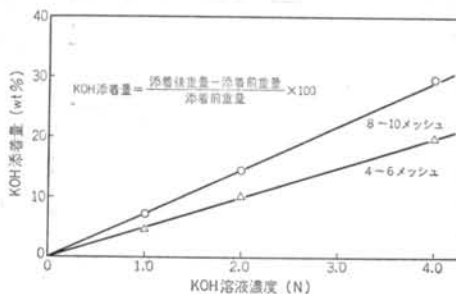


図-1 KOH溶液濃度と添着量の関係

## § 3. 一定条件下におけるNO<sub>2</sub>除去

### 3.1 目的

吸着現象は一般に温度、湿度、共存ガス等の影響を受けるが、ここでは温湿度一定で、かつ単一成分の条件下におけるKOH添着炭および活性炭のNO<sub>2</sub>に対する除去性能を検討する。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 実験方法

本実験は、図-2に示す流通法による動的吸着実験装置を用いて行なった。まず、室内空気を除湿、清浄化した後、所定の湿度に加湿し、NO<sub>2</sub>標準ガス(高千穂化学製)を混入して一定の濃度に調製する。そして、吸着剤を充填した吸着反応管(内径30mmφ)へ導き、吸着剤層前後でのNO<sub>2</sub>およびNO濃度を化学発光式NO<sub>x</sub>分析計(モニターラボ製 Model 8440)で測定し、除去性能を求めた。なお、一定条件下で実験を行なうため、大部分の経路は恒温水槽中に浸漬した。

#### 3.2.2 試料

本実験に供した吸着剤は、表-1に示すBLANKの活性炭、およびKOHの添着量を3段階に変化させた3種類のKOH添着炭である。

#### 3.2.3 結果および考察

##### (1)NO<sub>2</sub>除去率

入口NO<sub>2</sub>濃度4.0ppm、温度20℃、相対湿度(RH)50%の条件下におけるNO<sub>2</sub>除去率の経時変化を図-3に示す。ここで、NO<sub>2</sub>除去率(η)は式(1)により求める。

$$\eta = (c_1 - c_0) / c_1 \quad \dots\dots(1)$$

ここに、c<sub>1</sub>: 入口NO<sub>2</sub>濃度 (ppm)

c<sub>0</sub>: 出口NO<sub>2</sub>濃度 (ppm)

初期の除去率はBLANK、KOH(1N)およびKOH(2N)の3種類はほぼ同じであり、KOH(4N)だけが他

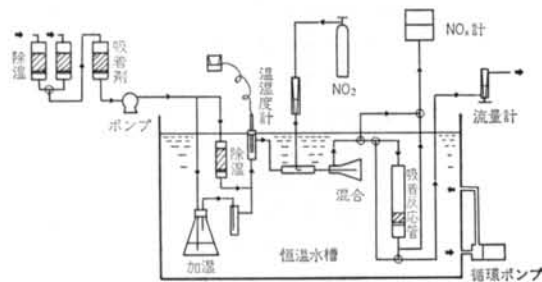


図-2 実験装置

種類	製造方法	KOH添着量 (wt%)
BLANK	KOH添着炭の担体として使用している椰子殻破砕活性炭(KINTAL GA, キャタラー工業製)	0
KOH(1N)	BLANKにKOH 1(N)溶液を添着	7.3
KOH(2N)	BLANKにKOH 2(N)溶液を添着	14.6
KOH(4N)	BLANKにKOH 4(N)溶液を添着	29.8

表-1 供試吸着剤

に比べて低い。これは、4(N)のKOHを添着した場合には活性炭の細孔の一部が閉塞されるためだと考えられる。除去率の経時変化は、KOH添着量が多いほど除去率の低下が遅い。

##### (2)NO発生率

前述したように、活性炭はNO<sub>2</sub>を吸着する際にその一部をNOとして還元脱離する性質がある。同条件におけるNO発生率の経時変化を図-4に示す。ここで、NO発生率(ζ)は式(2)のように定義する。

$$\zeta = (c_{NO_0} - c_{NO_1}) / c_1 \quad \dots\dots(2)$$

ここに、c<sub>NO<sub>1</sub></sub>: 入口NO濃度 (ppm)

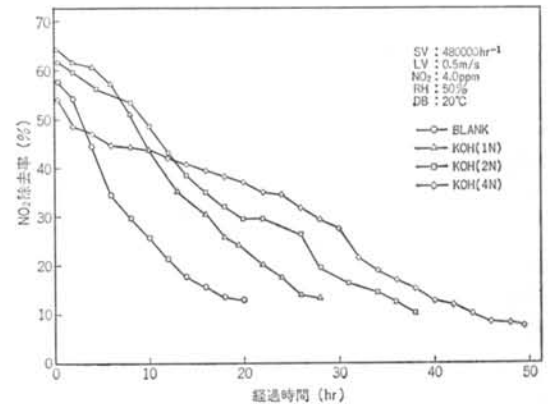


図-3 NO<sub>2</sub>除去率の経時変化

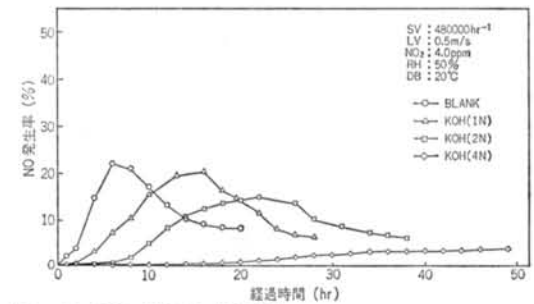


図-4 NO発生率の経時変化

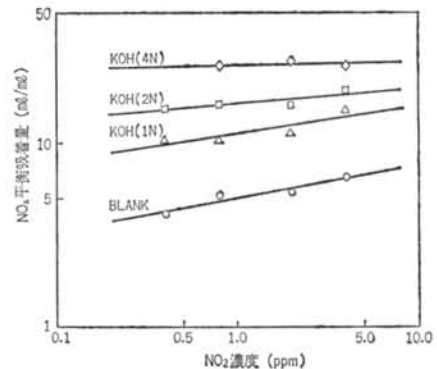
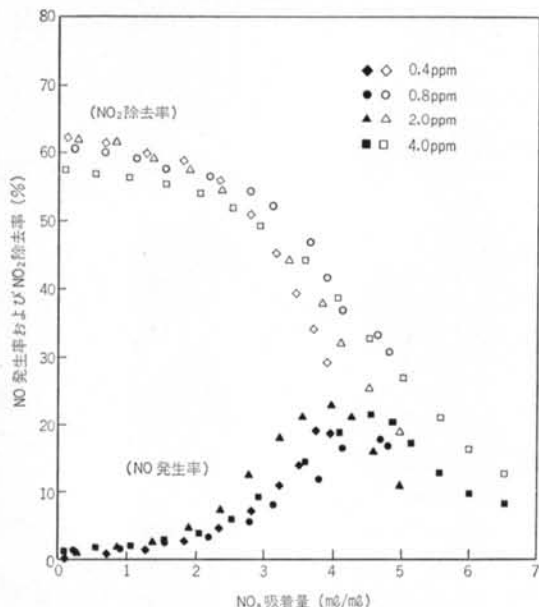


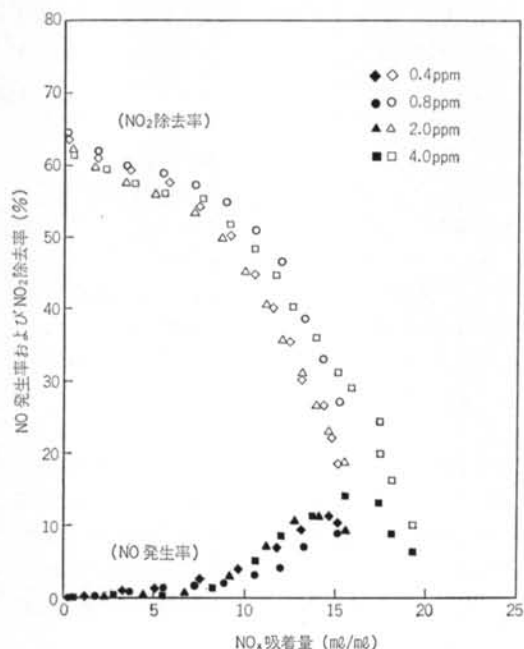
図-5 NO<sub>2</sub>濃度とNO<sub>x</sub>平衡吸着量の関係

試料	$a$	$n$	$r$
BLANK	5.04	5.52	0.961
KOH(1N)	11.27	6.47	0.903
KOH(2N)	16.38	11.77	0.887
KOH(4N)	26.28	78.74	0.308

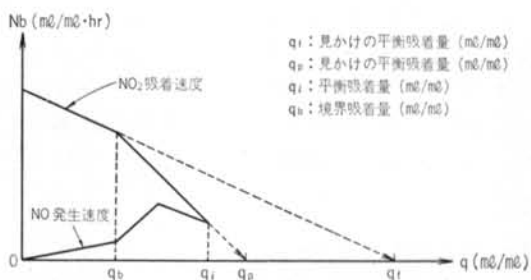
表一 2 吸着平衡定数および相関係数



図一 6 吸着量と除去率および発生率の関係 (BLANK)



図一 7 吸着量と除去率および発生率の関係 (KOH(2N))



図一 8 NO<sub>x</sub> 吸着モデル

$c_{NO_0}$ : 出口 NO 濃度 (ppm)

NO 発生率は、各吸着剤とも時間の経過とともに増大し、ある点を頂点として次第に減少していく傾向が見られる。KOH 添着量が多いほど最大発生率に達するまでの時間は長くなり、最大発生率も小さくなっている。

(3)NO<sub>x</sub> 吸着量

NO<sub>2</sub> 入口濃度と、NO<sub>x</sub> 平衡吸着量の関係を図一 5 に示す。NO<sub>x</sub> 吸着量( $q$ )は NO<sub>2</sub> の吸着量から NO の発生量を差し引いたもので、式(3)により求める。

$$q = \int_0^t (Q \cdot c_1 \cdot (\eta - \zeta) / V) dt \quad \dots\dots(3)$$

ここに、 $Q$ : 処理風量 (ml/min)

$V$ : 吸着剤量 (ml)

$t$ : 時間 (min)

NO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 平衡吸着量の関係は、各吸着剤とも両対数グラフ上でほぼ直線関係になり、吸着現象でよく用いられる式(4)のフロイドリッヒ式で近似できる。

$$q_i = a c_1^{1/n} \quad \dots\dots(4)$$

ここに、 $a$ ,  $n$ : 定数

各吸着剤について最小二乗法により  $a$ ,  $n$  および相関係数( $r$ )を求めると、表一 2 のようになる。KOH 添着量が多くなるほど平衡吸着量が大きくなるとともに、濃度に対する傾きが小さくなっている。したがって、低濃度になるほど BLANK 活性炭と KOH 添着炭の平衡吸着量の差は大きくなる。

(4)吸着量に対する除去率と発生率の関係

BLANK および KOH(2N) の NO<sub>x</sub> 吸着量に対する NO<sub>2</sub> 除去率および NO 発生率の関係を図一 6, 7 に示す。各吸着剤とも NO<sub>x</sub> 吸着量との関係でみると、ある吸着量までは NO<sub>2</sub> 除去率および NO 発生率とも NO<sub>2</sub> 濃度の違いによる有意差は認められず、吸着量の増加とともに除去率は低下し、逆に発生率は増大する。また、吸着量がある点を過ぎると除去率が急激に低下し、それとともに発生率が急上昇する。これは、ある点を境界にして NO<sub>2</sub> 吸着速度および NO 発生速度の律速段階が変わるためだと考えられる。この境界点を境界吸着量( $q_b$ )と

定義する。また、NO 発生率は境界吸着量からある点までは吸着量の増加とともに上昇するが、それ以上になると逆に低下していく傾向が見られる。そして、NO<sub>2</sub> 除去率と NO 発生率が等しくなったところで平衡になるものと考えられる。この関係を模式的に表わすと図-8 ようになる。

### 3.3 破過曲線シミュレーション

これまで述べてきた実験結果をもとに、NO<sub>2</sub> 吸着除去における各吸着剤の破過曲線<sup>注)</sup>を数値シミュレーションによって予測する方法を検討する。

#### 3.3.1 吸着基礎式

図-9 に示すような吸着剤固定層を考え、その微小層高についての物質収支は一般に式(5)で表わされる<sup>7)</sup>。

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \dots\dots(5)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 空げき率

$D_L$  : 軸方向拡散係数

$t$  : 時間

式(5)で、左辺第1項は単位時間当たりの被吸着質が空気流によって微小層高に持込まれる量と持去られる量の差である。第2項は、吸着剤の粒子の間の空げきにおける吸着質濃度の変化量である。第3項は、空気流から吸着剤への単位時間当たりの吸着量(吸着速度)である。また、右辺は $z$ 軸方向の濃度差による拡散量であるが、流速 $u$ が非常に小さい場合以外は一般に無視できる。よって、式(5)は式(6)として通常は問題ない。

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots(6)$$

#### 3.3.2 吸着速度

式(6)を解くためには、吸着速度( $dq/dt$ )を求めなければならない。気体の多孔質吸着剤への吸着過程は、図-10 に示すように3段階に分けて考えることができる。

- ①被吸着質のガス境膜中の拡散
- ②被吸着質の吸着剤粒子内の拡散
- ③吸着剤表面への吸着

一般に、吸着速度は初期においてはガス境膜拡散が律速で、吸着量の増加に伴い粒子内拡散律速に移行する場合が多い<sup>8)</sup>。そこで、拡散過程は図-11 に示すような二重境膜モデルを用いて考えることができる。ガス境膜中の物質移動速度(吸着速度) $Nb$ は、ガス境膜中の濃度勾配を推進力とする式(7)で表わされる。

注) 破過曲線とは、被吸着質の吸着剤固定層入口濃度に対する出口濃度の比率(破過率)を、経過時間に対して図示して得られる曲線のことで、破過率( $x$ )と除去率( $\eta$ )の関係は次式で表わされる。

$$\eta = 1.0 - x$$

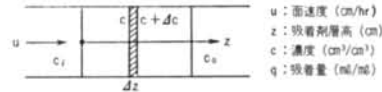


図-9 吸着剤固定層

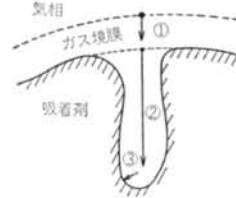


図-10 吸着過程モデル

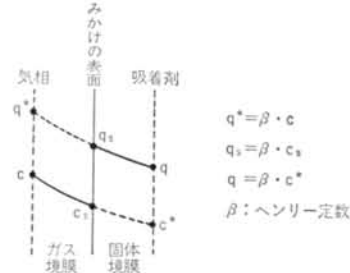


図-11 二重境膜モデル

$$Nb = k_f a_v (c - c_s) \quad \dots\dots(7)$$

ここに、 $k_f$  : ガス境膜物質移動係数

$a_v$  : 単位体積当たりの吸着剤表面積

$c_s$  : 吸着剤表面における被吸着質濃度

また、粒子内の物質移動速度( $Nb$ )は粒子内部の吸着量勾配を推進力とする式(8)で表わされる。

$$Nb = k_p a_v (q_s - q) \quad \dots\dots(8)$$

ここに、 $k_p$  : 粒子内物質移動係数

$q_s$  : 吸着剤表面における吸着量

$q$  : 吸着剤内部の吸着量

式(7)において、濃度をヘンリー型吸着平衡式により吸着量に置きかえると、

$$Nb = k_f a_v (q^* - q_s) / \beta = k_p a_v (q_s - q)$$

となり、二重境膜モデルにおいては、物質移動係数 $Nb$ は総括物質移動係数 $K_F$ を用いて式(9)で表わされる。

$$Nb = K_F a_v c (1 - q/q^*) \quad \dots\dots(9)$$

$$\text{ただし、} \frac{1}{K_F} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_p \beta}$$

ガス境膜拡散律速の場合には $K_F = k_f$ 、粒子内拡散が律速の場合には $K_F = k_p \beta$ である。また、NO<sub>2</sub> 吸着の場合の $q^*$ は図-8において吸着初期(ガス境膜拡散律速)には $q_f$ 、吸着後期(粒子内拡散律速)には $q_p$ で示される。したがって、吸着速度( $Nb$ )は式(9)および式(10)で近似できる。

$$Nb = k_f a_v c (1 - q/q_f) \quad (\text{初期}) \quad \dots\dots(10)$$

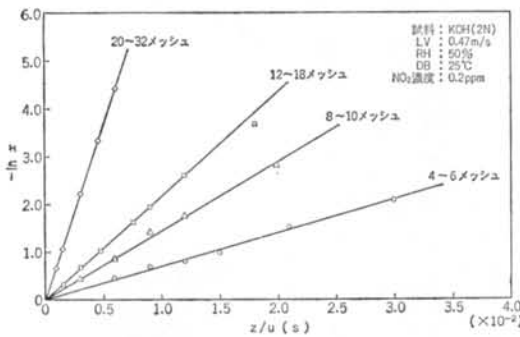


図-12 接触時間と破過率の関係

メッシュ	D (cm)	$a_v$ (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	$k_f \cdot a_v$ (ml/cm <sup>3</sup> ·hr)	$k_f$ (ml/cm <sup>2</sup> ·hr)
4~6	0.401	11.07	$2.48 \times 10^5$	$2.24 \times 10^4$
8~10	0.201	22.10	$5.11 \times 10^5$	$2.31 \times 10^4$
12~18	0.115	38.77	$9.34 \times 10^5$	$2.41 \times 10^4$
20~32	0.066	66.91	$2.28 \times 10^6$	$3.41 \times 10^4$

表-3 ガス境膜物質移動係数 (KOH(2N))

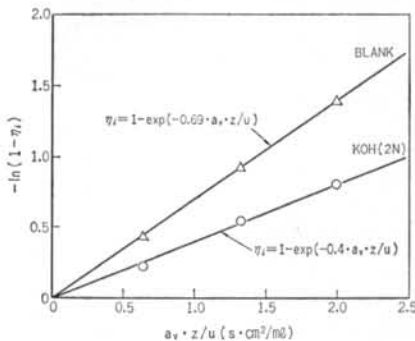


図-13 平衡 NO<sub>2</sub> 除去率 ( $\eta_t$ ) と接触時間との関係

$$Nb = k_p \beta a_v c (1 - q/q_p) \quad (\text{後期}) \quad \dots\dots(11)$$

式(10)を式(6)に代入し、 $c/c_i = x$  (破過率) とおくと、

$$u \frac{\partial x}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial x}{\partial t} + k_f a_v x \left(1 - \frac{q}{q_f}\right) = 0 \quad \dots\dots(12)$$

となる。吸着のごく初期を考えると、空げきにおける濃度変化および表面吸着量は0となり、また  $x = 0$  のとき  $x = 1$  であるから、式(12)が得られる。

$$\ln x = -k_f a_v z / u \quad \dots\dots(13)$$

実験により、NO<sub>2</sub> 吸着初期の破過率 ( $x$ ) と接触時間 ( $z/u$ ) の関係を求めると、図-12に示すような直線関係が得られ、式(13)が成り立つことが確認される。したがって、NO<sub>2</sub> 吸着初期においてはガス境膜拡散律速であると考えられる。そして、図-12の直線の勾配から  $k_f \cdot a_v$  が求められる。また、吸着剤を球形とみなし最密充填させた場合には、吸着剤の粒径を  $D$ (cm) とすれば単位体積当たりの表面積 ( $a_v$ ) は、

$$a_v = \sqrt{2} \pi / D$$

で表わされる。また、最密充填した場合の空げき率 ( $\varepsilon$ ) は粒径に関係なく0.26になる。

図-12の勾配から求めた  $k_f$  を表-3に示す。

図-8において、 $q_i$  は図-5の関係から式(4)で得られる。 $q_f$  (見かけの平衡吸着量) および  $q_b$  (境界吸着量) は  $q_i$  に比例して変化するものと考え、実験結果を踏まえて次のように仮定した。

$$q_f = 2q_i, \quad q_b = 0.5q_i$$

また、 $k_p$  および  $q_p$  は以下のようにして求めた。つまり、 $q = q_b$  において式(10)と式(11)は等しくなるから、式(10)および式(11)が得られる。

$$k_p = 0.75k_f / (1 - 0.5q_i/q_p) \quad \dots\dots(14)$$

$$q_p = 0.5q_i / (1 - 0.75k_f/q_p) \quad \dots\dots(15)$$

また、吸着後期における吸着基礎式から  $q = q_i$  における NO<sub>2</sub> 除去率 ( $\eta_t$ ) は式(10)で表わされる。

$$-\ln(1 - \eta_t) = k_p a_v z / u \cdot (1 - q_i/q_p) \quad \dots\dots(16)$$

BLANK と KOH(2N) について  $-\ln(1 - \eta_t)$  と  $a_v z / u$  の関係を図-13に示す。直線の傾きは  $k_p(1 - q_i/q_p)$  を表わしているから、この値を式(14)および式(15)に代入することによって  $k_p$  と  $q_p$  が求められる。

### 3.3.3 NO 発生速度

実験結果からも明らかなように、NO<sub>2</sub> の吸着においてはその一部が NO として還元脱離される。このため、シミュレーションを行なう場合にも NO 発生量を差し引かなければならない。NO 発生速度は図-8に示すように三つの段階に分かれるが、そのまま表現するためには三つの速度定数が必要であり、大変複雑になる。そこで、次のように近似させた。つまり、NO<sub>2</sub> 除去率 ( $\eta$ ) に対する NO 発生率 ( $\zeta$ ) の比率を NO<sub>2</sub> 還元率 ( $\xi$ ) と定義すると、 $\xi$  は図-14に示すように NO<sub>x</sub> 吸着量とともに指数関数的に増加していき、平衡吸着量で100(%)になると考えられる。そこで、NO<sub>2</sub> 還元率と NO<sub>x</sub> 吸着率 (平衡吸着量に対する吸着量の割合) の関係を図-15のように仮定し、NO 発生速度 ( $Nd$ ) は式(17)で近似した。

$$Nd = (q/q_i)^m Nb \quad \dots\dots(17)$$

ここに、 $Nb$ : NO<sub>2</sub> 吸着速度

式(17)の  $m$  は、実験値とのカーブフィッティングにより求めた。したがって、NO 発生についての基礎式は次式で表わされる。

$$u \frac{\partial \zeta}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial \zeta}{\partial t} + Nd = 0 \quad \dots\dots(18)$$

### 3.3.4 NO<sub>x</sub> 吸着量

NO<sub>x</sub> 吸着量 ( $q$ ) は NO<sub>2</sub> 吸着量から NO 発生量を差し引いたものであり、次式で表わされる。

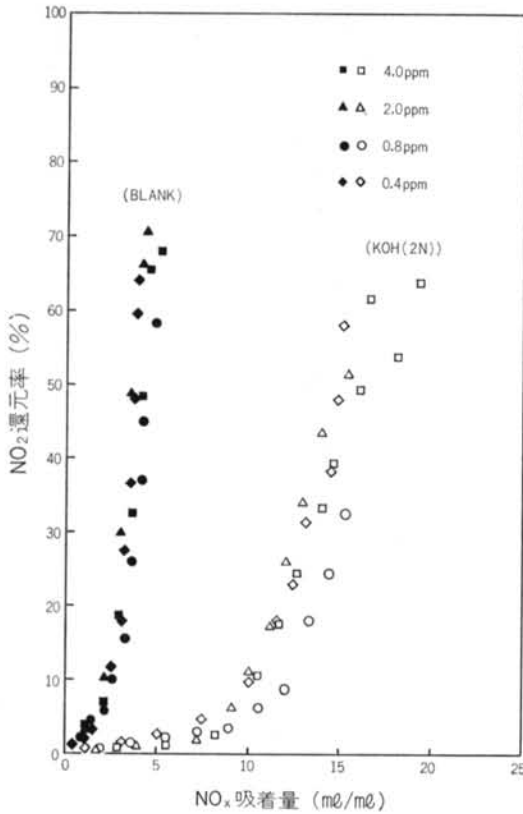


図-14 NO<sub>x</sub> 吸着量と NO<sub>2</sub> 還元率の関係

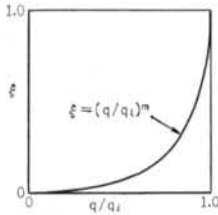


図-15 NO<sub>2</sub> 還元率と NO<sub>x</sub> 吸着率の関係

$$\frac{\partial q}{\partial t} = Nb - Nd \quad \dots\dots(19)$$

### 3.3.5 数値解法

吸着基礎式の数値解法としては前進差分法を用いた。層高方向および時間方向について差分化し、層高方向の格子点番号を  $n$ 、時間方向の格子点番号を  $m$  とすれば、差分近似は以下ようになる。

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{x(m, n+1) - x(m, n)}{\Delta z} \quad \dots\dots(20)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{x(m+1, n) - x(m, n)}{\Delta t} \quad \dots\dots(21)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{\zeta(m, n+1) - \zeta(m, n)}{\Delta z} \quad \dots\dots(22)$$

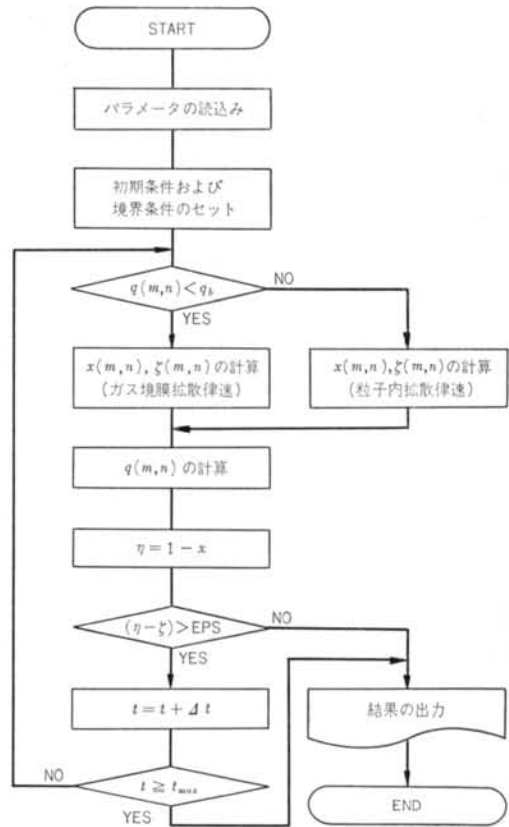


図-16 破過曲線計算の流れ図

パラメータ	KOH(2N)	BLANK
$k_f$ (ml/cm <sup>2</sup> ・hr)	$2.32 \times 10^4$	$2.32 \times 10^4$
$k_p$ (ml/cm <sup>2</sup> ・hr)	$3.34 \times 10^4$	$3.23 \times 10^4$
$q_f$ (ml/ml)	$2 \times q_i$	$2 \times q_i$
$q_p$ (ml/ml)	$1.045 \times q_i$	$1.083 \times q_i$
$q_b$ (ml/ml)	$1/2 \times q_i$	$1/2 \times q_i$
$q_i$ (ml/ml)	$a \times c_i^{1/n}$	$a \times c_i^{1/n}$
$a$ (ml/ml)	16.38	5.04
$n$ (-)	11.77	5.52
$m$ (-)	4	5

表-4 シミュレーション用パラメータ

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\zeta(m+1, n) - \zeta(m, n)}{\Delta t} \quad \dots\dots(23)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{q(m+1, n) - q(m, n)}{\Delta t} \quad \dots\dots(24)$$

以上を基礎式に代入し、図-16に示す計算手順により破過曲線を求める。なお、初期条件および境界条件は以下のように与えた。

初期条件:  $t=0$  のとき  $x(1, n)=0$ ,  $\zeta(1, n)=0$ ,

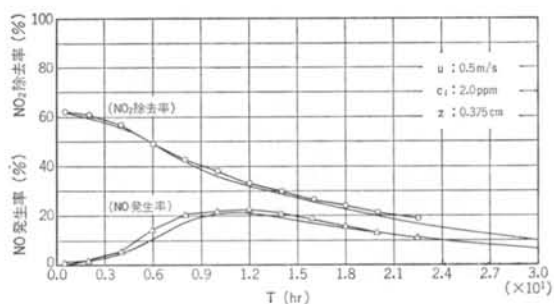


図-17 実験値と計算値の比較 (BLANK)

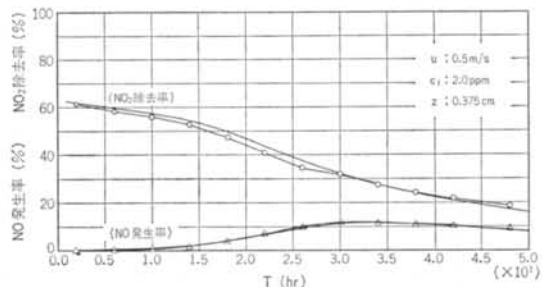


図-18 実験値と計算値の比較 (KOH(2N))

$$q(1, n) = 0$$

境界条件:  $z=0$  のとき  $x(m, 1)=1, \zeta(m, 1)=0$

また,  $\text{NO}_2$  吸着モデルにおけるシミュレーション用パラメータの一覧を表-4に示す。

### 3.3.6 シミュレーション結果と考察

BLANK と KOH(2N) について, 数値計算した結果と実験結果の比較を図-17, 18に示す。図で○印が  $\text{NO}_2$  除去率の実験値であり, △印が NO 発生率の実験値である。計算値は,  $\text{NO}_2$  除去率および NO 発生率ともシンボルなしの実線で示した。いずれも実験結果と良い一致を示しており, このシミュレーションによって任意の層高, 濃度における  $\text{NO}_2$  除去率および NO 発生率の経時変化が予測できるものと考えられる。

## § 4. 外気条件下における $\text{NO}_2$ 除去

### 4.1 目的

吸着現象は一般に温度, 湿度, 共存ガス等の影響を大きく受ける。空気清浄装置においては取り入れ外気の浄化を目的とする場合が多く, その場合には温度も共存ガスも全て外気の変動そのままに条件が変化する。したがって, 空気清浄装置における吸着剤の性能を評価するためには, 外気条件下における性能で判断すべきであり, ここでは外気条件下における  $\text{NO}_2$  に対する KOH 添着

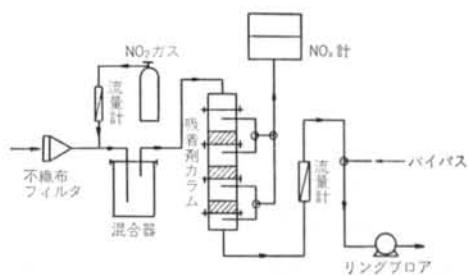


図-19 実験装置

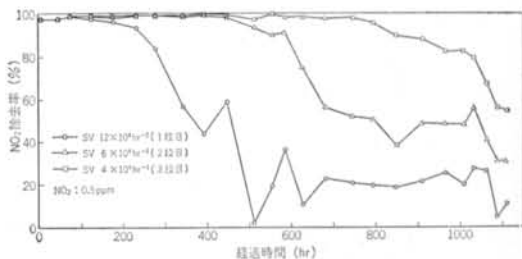


図-20 KOH(2N)の  $\text{NO}_2$  除去率の経時変化

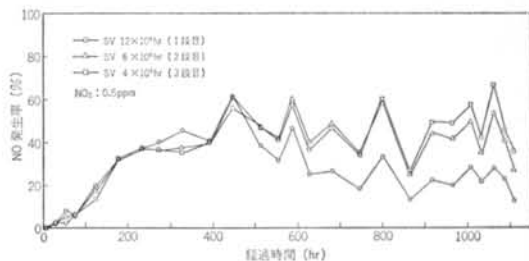


図-21 KOH(2N)の NO 発生率の経時変化  
炭と椰子殻活性炭の除去性能を検討する。

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験方法

実験装置を図-19に示す。まず, 実際の空気清浄装置に近い条件とするため, 粉じん除去用の不織布フィルターを介して外気を導入する。これは, 大気中の浮遊粉じんが吸着剤表面に付着するのを防ぐためである。次に,  $\text{NO}_2$  標準ガスを混入し, 所定の濃度に設定する。そして, 混合器で一定濃度にした後, 吸着剤を入れたカラム (内径 50mmφ) に導入する。カラムは3段にして, 一度に3種類の層高 (SV 値) の実験ができるようにした。また,  $\text{NO}_2$  濃度は実験時間を短縮するために外気濃度より約 2~20倍高い濃度で実験を行なった。この実験に供した吸着剤は, 粒径 6~10メッシュの KOH 添着炭 (KOH(2N)) と BLANK の活性炭の2種類である。

### 4.2.2 結果および考察

KOH(2N)の入口  $\text{NO}_2$  濃度 0.5ppm における  $\text{NO}_2$  除

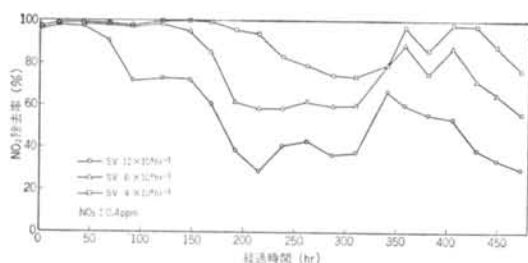


図-22 BLANK の NO<sub>2</sub> 除去率の経時変化

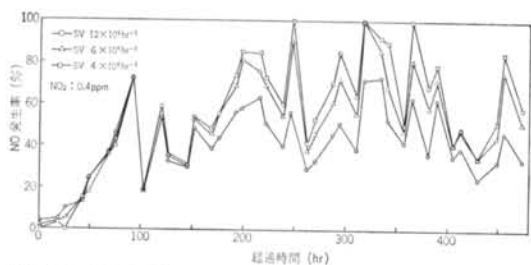


図-23 BLANK の NO 発生率の経時変化

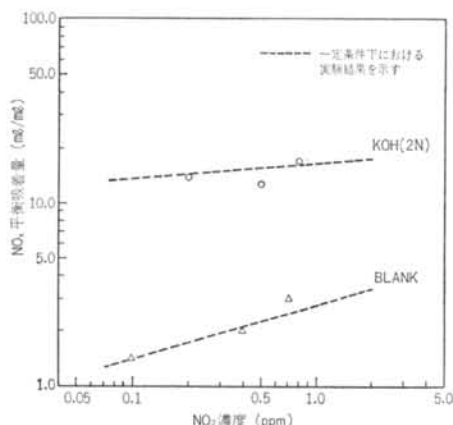


図-24 NO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 平衡吸着量の関係

去率の経時変化を図-20に、また NO 発生率の経時変化を図-21に示す。NO<sub>2</sub> 除去率は、ほぼ層高に比例して急激な低下が見られる。また、NO 発生率は初期のうちは層高の違いによる差は見られないが、2 段目の NO<sub>2</sub> 除去率が低下し始めると 1 段目と 2 段目の NO 発生率に明らかな違いが見られる。同様に、3 段目の NO<sub>2</sub> 除去率が低下し始めると、3 段目の NO 発生率が高くなっている。また、温湿度の変化は、吸着量の少ない初期においてはほとんど NO<sub>2</sub> 除去率および NO 発生率に影響しないが、吸着平衡に近づくと相対湿度の変化に伴って変動し、相対湿度の高いときは NO<sub>2</sub> 除去率、NO 発生率とも低くなり、相対湿度の低いときには NO<sub>2</sub> 除去率も高いが NO 発生率も高くなっている。

次に、BLANK の入口 NO<sub>2</sub> 濃度 0.4ppm の条件における NO<sub>2</sub> 除去率の経時変化および NO 発生率の経時変

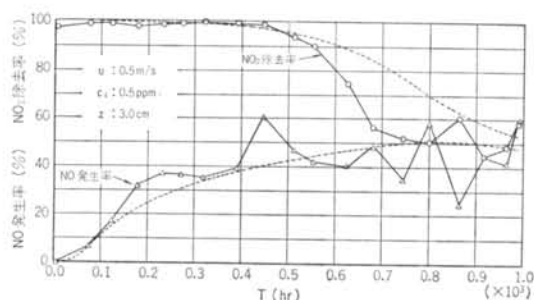


図-25 実験値とシミュレーション結果の比較(KOH(2N))

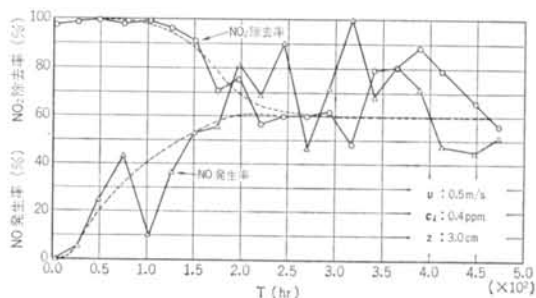


図-26 実験値とシミュレーション結果の比較 (BLANK)

化を図-22, 23に示す。BLANK の場合にも KOH(2N) の場合と同様の傾向が見られるが、NO 発生率が大きいため NO<sub>2</sub> 除去率も高い値で平衡になっている。また、温湿度の影響については、NO<sub>2</sub> 除去率は比較の変動が小さいが、NO 発生率の変動は KOH(2N) に比較して非常に大きい。

次に、KOH(2N)および BLANK の NO<sub>2</sub> 濃度と NO<sub>x</sub> 平衡吸着量の関係を図-24に示す。図の中で点線で示したのは、温湿度一定の条件で行なった実験結果である。いずれも一定条件下の結果と良く一致しており、NO<sub>x</sub> 平衡吸着量については外気条件下においても、一定条件下と同じ関係式(フロイドリッヒ式)で近似される。

#### 4.3 破過曲線シミュレーション

前章で述べたシミュレーション手法により予測した、NO<sub>2</sub> 除去率の経時変化および NO 発生率の経時変化と実験値の比較を図-25, 26に示す。点線がシミュレーション結果であり、実線が実験結果を示している。KOH 添着炭の場合には、外気条件下においても NO<sub>2</sub> 除去率および NO 発生率とも比較の変動が少ないので、一定条件下と仮定したシミュレーションにより十分予測できると考えられる。また、BLANK についても平衡に近づくまでは良く一致しており、平衡に達してからの実験値の変動は非常に大きい、平均的な値はほぼ一致している。



## § 5. HCl 除去

### 5.1 目的

塩化水素ガス(HCl)は、ごみ焼却施設等から排出されるほか、海塩粒子と酸性ガスの反応によっても生成するといわれている<sup>9)</sup>が、大気における汚染の実態についてはまだ十分に把握されていない。しかし、筆者らは空気清浄装置の入口および出口での金属片暴露試験の結果<sup>10)</sup>から、都市大気中に粒子状の塩化物のほかにガス状の塩素化合物が存在すると考え、その可能性が最も強いと考えられる HCl について KOH 添着炭による除去性能を検討する。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 実験方法

実験は、外気条件下の NO<sub>2</sub> の場合と同じ実験装置(図一19)で行なった。なお、HCl 濃度は吸収液として純水を用い、チオシアン酸第二水銀法によって測定した。また、実験に供した吸着剤も外気条件下における NO<sub>2</sub> の場合と同様、6~10メッシュの BLANK と KOH(2N) である。

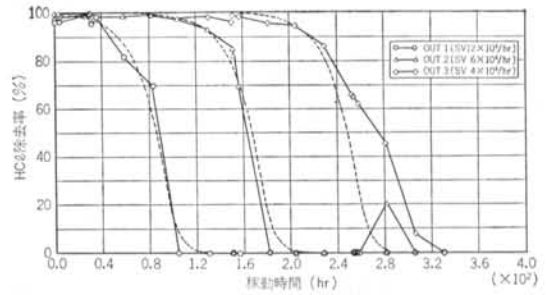
#### 5.2.2 結果および考察

入口 HCl 濃度 2.0ppm の条件における HCl 除去率の経時変化を図一27、28に示す。破過曲線の形は BLANK も KOH(2N) もほぼ同じであり、層高に比例して除去率の低下が見られる。また、除去率の低下が非常に急激なことから、いずれの場合にも吸着帯の長さが非常に短いことが分かる。なお、BLANK においては除去率が 0% に達した後は、出口の濃度の方が入口より高くなる脱離現象が見られた。HCl 吸着量と除去率の関係を図一29に示す。いずれの吸着剤の場合にも、ある吸着量までは吸着速度が大きい、それを越えると急激に吸着速度が低下する。

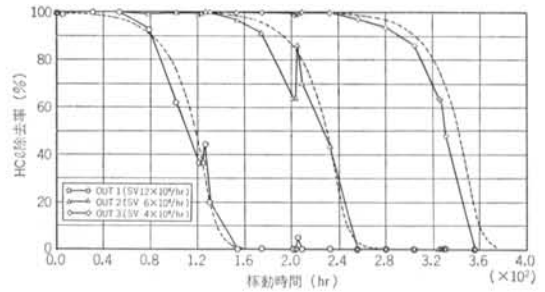
次に、HCl 濃度と平衡吸着量の関係を図一30に示す。KOH(2N) は濃度の影響が少なく、ほぼ一定の吸着量になっているが、BLANK は濃度の影響が大きく、濃度が低くなるほど平衡吸着量も小さくなる。大気における HCl の濃度は 0.1ppm 以下と考えられるので、そのような低濃度における活性炭の HCl 吸着量はかなり小さいと考えられる。また、いずれの吸着剤とも NO<sub>2</sub> の場合と同様、濃度と平衡吸着量の関係は式(4)のフロイン

吸着剤	a	n
BLANK	12	1.43
KOH(2N)	26	21.70

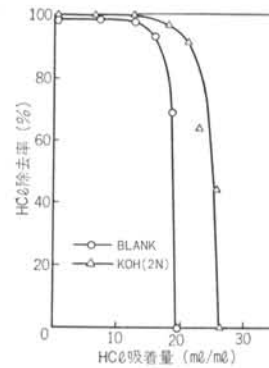
表一5 HCl 吸着平衡定数



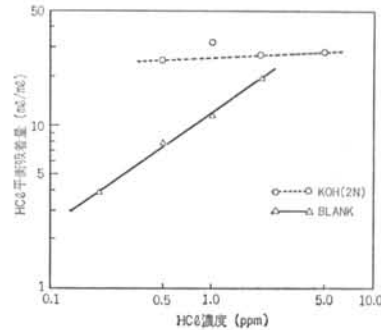
図一27 BLANK の HCl 除去率の経時変化およびシミュレーション結果



図一28 KOH(2N) の HCl 除去率の経時変化およびシミュレーション結果



図一29 HCl 吸着量と除去率の関係



図一30 HCl 濃度と平衡吸着量の関係

ドリッヒ式で表わされる。グラフより求めた定数  $a$ ,  $n$  を表-5 に示す。

### 5.3 破過曲線シミュレーション

#### 5.3.1 吸着モデル

HCl 除去における各吸着剤の破過曲線の数値シミュレーション手法も、基本的には  $\text{NO}_2$  の場合と同じである。式(6)の吸着基礎式を解くために、吸着速度 ( $dq/dt$ ) を実験結果から吸着量の関数として表わす。つまり、図-29の吸着量と除去率の関係から、HCl 吸着モデルは図-31のように仮定した。HCl の吸着速度は  $\text{NO}_2$  吸着の場合と同様に、2つの物質移動係数  $k_f$  および  $k_p$  を用いて表わすことができ、境界吸着量 ( $q_b$ ) を境にしてそれぞれ次式で近似する。

$$dq/dt = k_f a_v c (1 - q/q_f) \quad (0 \leq q < q_b) \quad \dots\dots (25)$$

$$dq/dt = k_p a_v c (1 - q/q_i) \quad (q_b \leq q \leq q_i) \quad \dots\dots (26)$$

#### 5.3.2 シミュレーション用パラメータ

シミュレーションで用いた各パラメータを表-6 に示す。ここで、 $k_f$  は  $\text{NO}_2$  の場合と同様に、図-32に示す接触時間と初期除去率の関係から求めた。

#### 5.3.3 シミュレーション結果および考察

HCl 濃度 2.0ppm の条件における、BLANK および KOH(2N) の破過曲線のシミュレーション結果を図-27, 28の破線で示す。いずれの吸着剤とも良い一致が見られ、HCl 除去においても数値シミュレーションによる破過曲線の予測が十分可能だと考えられる。

## § 6. $\text{SO}_2$ 除去

### 6.1 目的

二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )は代表的な大気汚染物質の一つであるが、大気中における濃度の年平均値は昭和42年をピークに減少しており、57年度には0.013ppmとなっている<sup>1)</sup>。しかし、筆者らの行なっている空気清浄装置への金属片暴露試験<sup>10)</sup>では、現在でも硫黄系のガスが主要な腐食原因物質であり、空気浄化においては  $\text{SO}_2$  の除去は今も重要な項目と考えられる。本章においては、KOH 添着炭と活性炭について、 $\text{NO}_2$  や HCl に対して行なったように  $\text{SO}_2$  に対する除去性能を実験的に明らかにするとともに、吸着モデルを推定し数値計算による破過曲線の予測を行なう。

### 6.2 実験

#### 6.2.1 実験方法

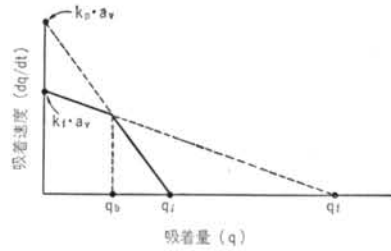


図-31 HCl 吸着モデル

吸着剤 パラメータ	BLANK	KOH(2N)
$k_f$ (ml/cm <sup>2</sup> ·hr)	$3.43 \times 10^4$	$4.08 \times 10^4$
$k_p$ (ml/cm <sup>2</sup> ·hr)	$8.01 \times 10^4$	$11.70 \times 10^4$
$q_i$ (ml/ml)	$a \cdot c_i^{1/n}$	$a \cdot c_i^{1/n}$
$q_f$ (ml/ml)	$3 \times q_i$	$5 \times q_i$
$q_b$ (ml/ml)	$0.67 \times q_i$	$0.7 \times q_i$
$a_v$ (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	17.84	17.84
$a$ (ml/ml)	12	26
$n$ (-)	1.43	21.7

表-6 HCl シミュレーション用パラメータ

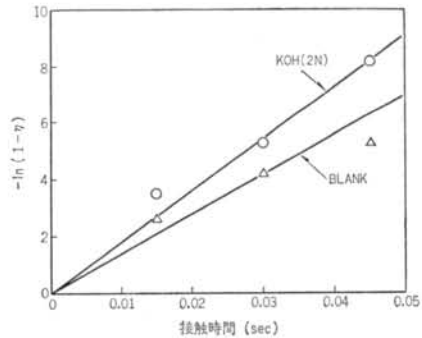


図-32 接触時間と HCl 初期除去性能の関係

実験に供した吸着剤および用いた実験装置とも、外気条件下の  $\text{NO}_2$  除去および HCl 除去の場合と全く同じである。なお、 $\text{SO}_2$  濃度の測定はパラ・ロザニン法で行なった。また、入口濃度は 0.1ppm, 0.5ppm, 1.0ppm の 3水準について実験を行なった。

#### 6.2.2 結果および考察

##### (1) $\text{SO}_2$ 除去率の経時変化

入口  $\text{SO}_2$  濃度を 0.1ppm に設定した場合の  $\text{SO}_2$  除去率の経時変化を、図-33, 34に示す。BLANK および KOH(2N)とも破過曲線の形は良く似ており、初期には非常に緩やかに低下し、その後急速に低下し、それ以後また非常に緩やかに低下している。また、破過曲線はいずれも鋸歯状になっているが、これは相対湿度の変化と大変よく一致しており、相対湿度の高いときに除去率が高くなっている。KOH(2N)は、BLANK に比べると相対

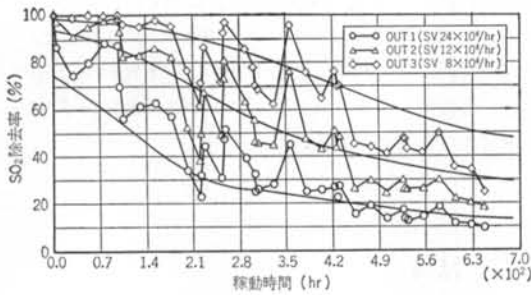


図-33 SO<sub>2</sub> 除去率の経時変化およびシミュレーション結果 (BLANK)

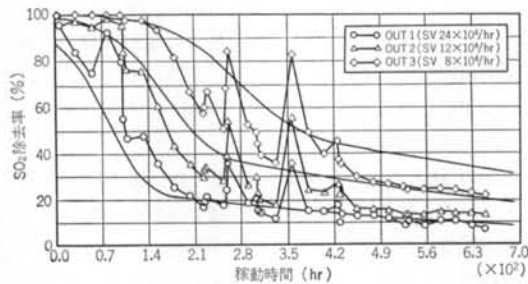


図-34 SO<sub>2</sub> 除去率の経時変化およびシミュレーション結果 (KOH(2N))

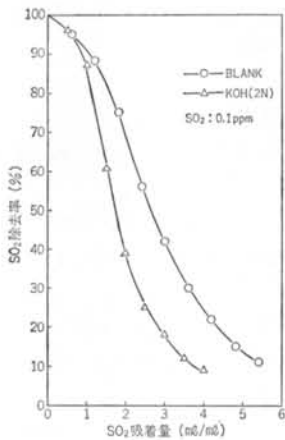


図-35 SO<sub>2</sub> 吸着量と除去率の関係  
湿度の影響は小さい。

(2)SO<sub>2</sub> 吸着量と除去率の関係

SO<sub>2</sub> 吸着量と除去率の関係を図-35に示す。いずれの吸着剤ともほぼ吸着量に反比例して除去率が低下しているが、吸着平衡に近づくにつれて低下の傾きが緩やかになっており、NO<sub>2</sub>やHClの場合と様子が異なっている。

(3)平衡吸着量

SO<sub>2</sub> 濃度と平衡吸着量の関係を図-36に示す。両吸着剤とも SO<sub>2</sub> 濃度が高いほど平衡吸着量も大きくなって

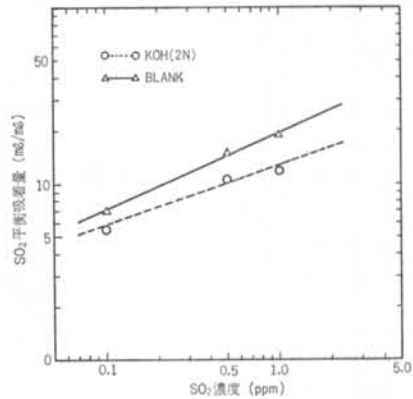


図-36 SO<sub>2</sub> 濃度と平衡吸着量の関係

吸着剤	<i>a</i>	<i>n</i>
BLANK	19.5	2.25
KOH(2N)	12.5	3.14

表-7 SO<sub>2</sub> 吸着平衡定数

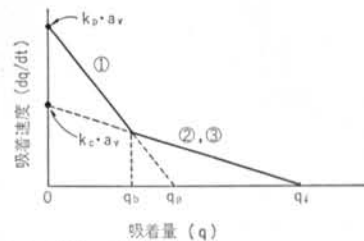


図-37 SO<sub>2</sub> 吸着モデル

おり、その関係はフロイドリッヒ式で近似される。両吸着剤についてグラフから求めた平衡定数 *a*, *n* を表-7に示す。実験の濃度範囲での平衡吸着量は (BLANK > KOH(2N)) となっており、KOH 添着炭より何も処理しない活性炭の方が吸着量大きい。これは、吸着された SO<sub>2</sub> が細孔内に硫酸として蓄積されるためだと考えられる。つまり、KOH 添着炭の場合には KOH を添着したことにより、細孔の一部が閉塞し細孔容積が減少する。ただし、吸着平衡式の傾きは KOH(2N)の方が小さいので低濃度になるほどその差は小さくなり、大気濃度レベルへ外挿すれば KOH 添着炭の方が平衡吸着量は大きくなる。

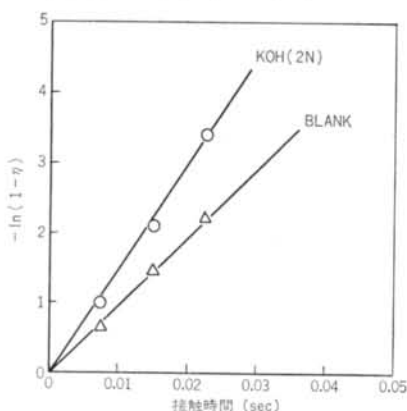
6.3 破過曲線シミュレーション

6.3.1 SO<sub>2</sub> 吸着モデル

吸着実験の結果から BLANK および KOH(2N)の吸着機構を推定すると次のように考えられる。まず、①気相中の SO<sub>2</sub> がガス境膜と吸着剤の細孔内を拡散によって移動し、吸着剤表面に吸着される。次に、②吸着された SO<sub>2</sub> が O<sub>2</sub> または NO<sub>2</sub> と反応し SO<sub>3</sub> に酸化される。

吸着剤	BLANK	KOH(2N)
パラメータ		
$k_p(\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$	$1.92 \times 10^4$	$2.96 \times 10^4$
$k_c(\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$	$8.33 \times 10^8$	$5.91 \times 10^4$
$q_i(\text{ml}/\text{ml})$	$a \cdot c_i^{1/n}$	$a \cdot c_i^{1/n}$
$q_p(\text{ml}/\text{ml})$	$0.565 \times q_i$	$0.444 \times q_i$
$q_b(\text{ml}/\text{ml})$	$0.424 \times q_i$	$0.391 \times q_i$
$a(\text{cm}^2/\text{ml})$	17.84	17.84
$a(\text{ml}/\text{ml})$	19.5	12.5
$n(-)$	2.25	3.14

表一8 SO<sub>2</sub> シミュレーション用パラメータ



図一38 SO<sub>2</sub> 初期除去率と接触時間の関係

さらに、③SO<sub>3</sub> が吸着された H<sub>2</sub>O と反応して H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成する。

以上の過程を吸着モデルで表わすと、図一37のようになる。SO<sub>2</sub> の吸着速度も二つの物質移動係数 ( $k_p$  および  $k_c$ ) を用いて表わすことができ、境界吸着量 ( $q_b$ ) を境にしてそれぞれ次式で表わされる。

$$dq/dt = k_p a_{vc}(1 - q/q_p) \quad (0 \leq q < q_b) \quad \dots\dots(27)$$

$$dq/dt = k_c a_{vc}(1 - q/q_i) \quad (q_b \leq q \leq q_i) \quad \dots\dots(28)$$

ここに、 $k_p$ : 拡散支配での物質移動係数

$k_c$ : 反応支配での物質移動係数

### 6.3.2 シミュレーション用パラメータ

シミュレーションで用いた各パラメータを表一8に示す。ここで、 $k_p$  は NO<sub>2</sub> および HCl の場合と同様に、図一38に示す接触時間と初期除去率の関係から求めた。

### 6.3.3 シミュレーション結果および考察

SO<sub>2</sub> 濃度0.1ppmの条件における破過曲線のシミュレーション結果を図一33、34の破線で示す。BLANK の場合には相対湿度の変動が除去率に影響を及ぼすので、部分的には実験値とかなりの食い違いも見られるが、全

体的には良く一致している。また、KOH(2N) の場合には相対湿度は影響が小さく、その分だけ BLANK よりは良い一致が見られる。このように、いずれの吸着剤の場合にも数値シミュレーションによる破過曲線の予測が十分可能だと考えられる。

## § 7. 結論

NO<sub>2</sub> の除去性能を高めるために開発した KOH 添着炭の、主な大気中の酸性ガスである NO<sub>2</sub>、HCl および SO<sub>2</sub> に対する除去性能を活性炭との比較で明らかにするとともに、数値シミュレーションによる破過曲線の予測方法を検討した。その結果は以下のように要約される。

(1)KOH 添着量が多くなるほど NO<sub>x</sub> 吸着量は大きくなり、NO 発生率は小さくなる。

(2)NO<sub>2</sub> 除去の場合、NO<sub>2</sub> 吸着速度および NO 発生速度とも NO<sub>x</sub> 吸着量の関数として表わされ、一定条件下および外気条件下のいずれも、破過曲線のシミュレーション結果と実験値は良く一致した。

(3)NO<sub>2</sub> 除去においては温湿度の変化は吸着量の少ないときは影響が小さいが、平衡吸着量に近づくと相対湿度の変化に伴って NO<sub>2</sub> と NO の吸脱着を繰り返す。活性炭は特に影響が大きい。

(4)HCl 除去においては両吸着剤とも吸着速度は大きい、活性炭は低濃度での平衡吸着量が非常に小さい。一方、KOH 添着炭は濃度によらず平衡吸着量がほぼ一定している。

(5)SO<sub>2</sub> 除去においては、活性炭の方が KOH 添着炭より平衡吸着量が大きいが、大気濃度レベルではほとんど差はない。

(6)HCl 除去および SO<sub>2</sub> 除去のいずれの場合も、今回推定した吸着モデルにより破過曲線の予測が十分可能である。

以上のように、KOH 添着炭が大気中の酸性ガスの除去に大変有効な吸着剤であることを実験的に明らかにするとともに、今回検討した数値シミュレーションによる破過曲線の予測手法が有効であることを確認した。

なお、今回の検討は比較的単一成分に近い条件下で行なったが、実際の大気は複合成分である。KOH 添着炭の複合ガスに対する除去性能と、実際に空気清浄装置に使用した場合の効果については、次回に報告する。

<参考文献>

- 1) 環境庁編：“環境白書（昭和59年版）”（1984年）
- 2) 鈴木良延他：“吸着剤による空気中の各種ガスの吸着（第2報）NO<sub>2</sub>について” 空気調和・衛生工学会学術講演論文集（1974年）
- 3) 鈴木良延他：“活性炭による NO<sub>2</sub> の吸着除去” 空気調和・衛生工学会学術講演論文集（1975年）
- 4) 鈴木良延他：“活性炭による NO<sub>2</sub> の吸着除去(1)” 大気汚染研究 Vol.10, No.4（1975年）
- 5) 梶間智明他：“活性炭による NO<sub>2</sub> の吸着除去(2)” 大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集（1977年）
- 6) 梶間智明他：“活性炭による NO<sub>2</sub> の吸着除去(3)” 大気汚染学会講演要旨集（1978年）
- 7) 化学工学協会編：“化学工学便覧”
- 8) 慶伊富長：“吸着” 共立出版
- 9) 宮崎元一，今成登志男：“塩素及び塩化水素” 東京化学同人（1978年）
- 10) 梶間智明他：“空気清浄装置の金属片暴露による効果の検討” 日本建築学会大会学術講演梗概集（1985年）

