



吸着について

Adsorption

檜山 和成 気熱装置事業部
大気環境部
工学博士

まえがき

着色した水に木炭を入れ、振り混ぜながら見ると、水の色が次第に薄くなっていくのが分かる。これは色が木炭に取り去られていくためである。菓子缶の中にシリカゲルが入った小さな袋が入れていることがある。これは缶内の湿気を取り去る役目をする。取り去られた色素や水蒸気は、木炭やシリカゲルの表面に付着している。このように、液相や気相から溶質や気体分子が固体の表面に取り去られる現象を吸着という。

本稿では、吸着の特性および各種吸着法について述べる。

1. 吸着の特性

吸着は発熱現象であり、吸着に伴う発熱量を吸着熱と呼ぶ。吸着熱は、吸着量1モル当りの発熱量で表す。

時間が経てばそれ以上吸着しなくなり、一定の気相分圧に一定量の吸着量が存在する平衡状態に達する。温度を上げると脱離が起こって、時間が経てばまたその温度での平衡状態に達する。このような平衡状態を吸着平衡という。

吸着量を q 、温度を t 、分圧（濃度）を p とおけば、

$$q = f(p, t) \tag{1}$$

である。すなわち、吸着量は分圧と温度の関数である。

吸着熱が正であるから、温度が低いときほど吸着量が多く、温度が高いときほど吸着量が少ない。すなわち、低温側の吸着はガス分子と固体表面との物理的引力が原因、高温側の吸着は化学的引力が原因で起こるとされている。前者を物理吸着、後者を化学吸着という。

より多孔質の固体ほどよく気体を吸い、凝縮しやすい気体ほどよく吸われる。そして吸うという現象は、固体表面に気体が凝縮する現象であると考えられている。

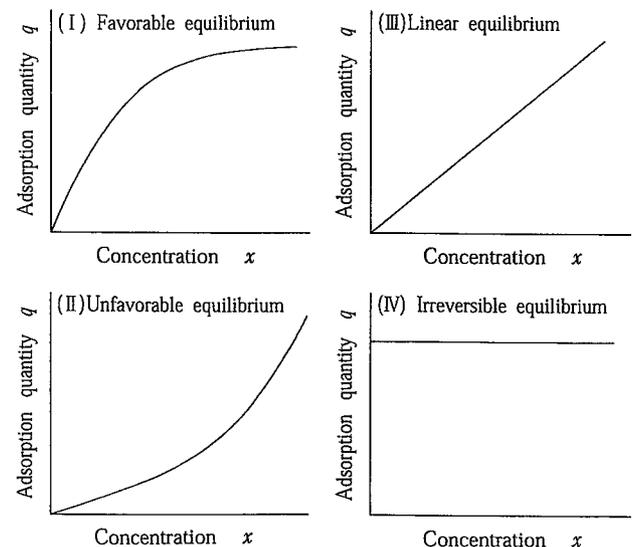
吸着法の計画時、基本的に必要なことは、吸着等温線、破過曲線および混合系における相互影響を知ることである。

1.1 吸着等温線

吸着等温線は、吸着塔の充填層長を算出するための基礎となる平衡吸着量を表し、気体の圧力が変化し、温度が一定に保たれるとき、吸着量を圧力に対してプロットしたもので、(2)式で表される。

$$q = f(p) \tag{2}$$

吸着等温線は、第1図のように分類される。(I)



第1図 吸着等温線の分類

Fig. 1 Classification of adsorption isotherm

のように上向きに凸な場合には、favorable な平衡といわれ、充分長い充填層に対し、定形の破過曲線が得られる。(II) のように下向きに凸な場合は unfavorable な平衡といわれ、破過曲線が充填層の長さにつれて長くなる。(III) の直線平衡は両者の中間に位置するが、破過曲線は (II) と同様の形を示すことが知られている。(IV) の平衡は直角平衡ともいわれ、(I) の平衡の限界と見なすことができる。実際の吸着の多くは (I) 型の平衡を示すことが多く、Langmuir 式あるいは Freundlich 式として知られている。次に代表的な吸着等温式の概要を述べる。

(1) Henry 式

直線平衡は気体の液体への溶解に対する Henry 則と同じであるので、Henry 型の吸着という。

$$q = H \cdot x$$

H : 係数 (-) (3)
 x : 被吸着質の濃度 (ppm)

モレキュラーシーブによるエタンの吸着、活性炭による希薄な Kr ガスの吸着などがこれに該当する。

(2) Langmuir 式

吸着速度は、被吸着質の濃度 (x) に比例し、吸着剤表面のまだ吸着されていない点の数に比例すると考えた。それゆえ、すでに吸着されている点の割合を θ とすれば、 $k \cdot x (1 - \theta)$ で表される。一方、吸着速度はすでに吸着されている点の数に比例すると考えられるので、 $k' - \theta$ で表される。平衡では両者が等しいから、 $k \cdot x (1 - \theta) = k' - \theta$ が成立する。したがって、 $b = k/k'$ とおけば、

$$\theta = b \cdot x / (1 + b \cdot x) \quad (4)$$

濃度 x における吸着量を q 、すべての点が被吸着質で満たされたときの飽和吸着量を q_m とすれば、 $\theta = q/q_m$ であるから、(4)式は次のようになる。

$$q = b \cdot q_m \cdot x / (1 + b \cdot x) \quad (5)$$

活性炭による炭化水素の吸着、モレキュラーシーブによる水蒸気や CO₂ の吸着などが知られている。

(3) Freundlich 式

表面が不均一で、位置によって異なる吸着エネルギーをもつ場合には、Langmuir 式は不適切であ

るため、Freundlich は、吸着点の指数分布を考え次式を提案した。

$$q = A \cdot x^{1/n}$$

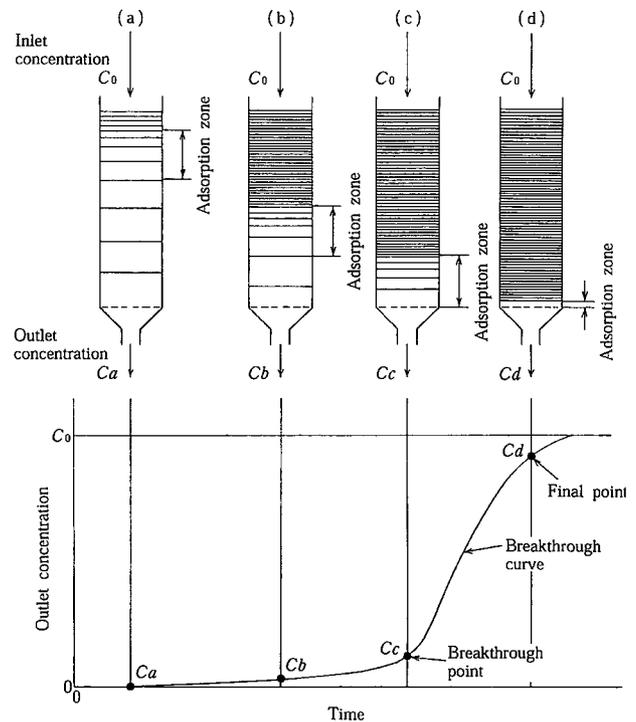
A, n : 係数 (-) (6)

活性炭による硫黄系の吸着、液相における p-ニトロフェノールや DBS の吸着など幅広い物質の吸着に適合できることが知られている。

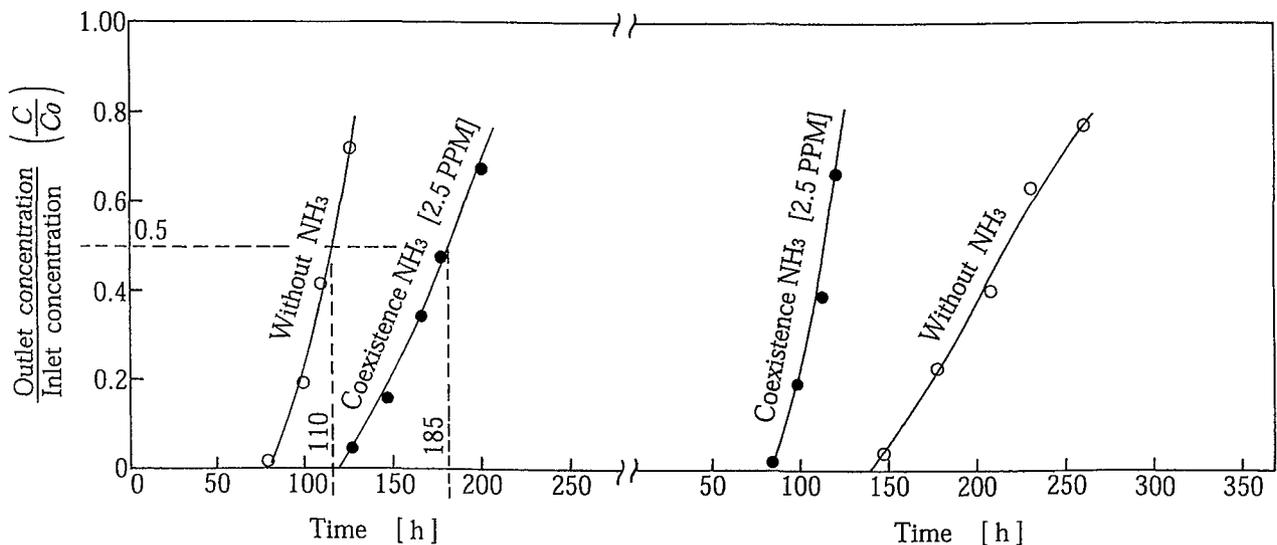
1.2 破過曲線

吸着質を含む流体を吸着層に流すと、ある流量に達すると、吸着質が流出してくる。一定時間後における層出口の吸着量に対して、図示して得られる曲線を破過曲線という。吸着装置の計画時に必要な平衡吸着量および吸着帯は、この破過曲線から算出する。

固定層吸着装置の吸着機構を第 2 図に示す。入口濃度 C_0 の吸着質を通すと、吸着剤は上部から飽和し、一定期間後は飽和帯、吸着帯および未吸着帯で構成される。吸着帯が固定層底部に達し、ガス濃度が急激に上昇し始める位置が破過点である。破過曲線は物質収支式、吸着速度式および吸着等温式から数値計算により求め得る。吸着速度式が直線で破過曲線が定形であるとの近似ができれば、比較的簡単



第 2 図 固定層吸着機構
 Fig. 2 Mechanism of fixed bed adsorption



第3図 吸着剤に及ぼす共存物質の影響
Fig. 3 Influence on coexistence gas

第1表 吸着剤の種類
Table 1 Kind of adsorbent

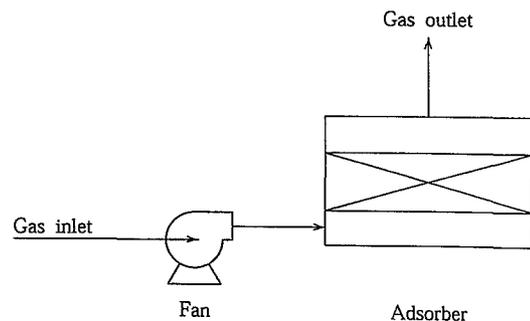
Adsorbent	
Physical adsorbent	Activated carbon
	Silica gel
	Alumina gel
	Molecular sieve
	Activated clay
	Zeolite
Chemical adsorbent	Ion exchange resin
	Acid material adsorbent
	Alkaline material adsorbent
	Neutral material adsorbent

に求めることができる。破過曲線を求める式としては、Bohart-Adams式、Eagleton式およびKyte式などが知られているがここでは割愛する。

1.3 混合系における相互影響

各種発生源から排出される物質は酸性、塩基性および中性に分類される。

単一系と混合系の破過曲線例を第3図に示す。酸性物質吸着剤の場合、入口濃度30 ppmでアンモニア共存下および単一系での硫化水素の破過曲線を、中性物質吸着剤の場合、入口濃度2.3 ppmでアンモニア共存下および単一系での硫化メチルの破過曲線を示す。第3図から、硫化水素はアンモニアの共存により破過時間がのびること、硫化メチルはアンモニア共存下では破過時間が短くなること分かる。このようなことから、吸着装置の計画にあたり、共存物質の影響を考慮することが重要となる。

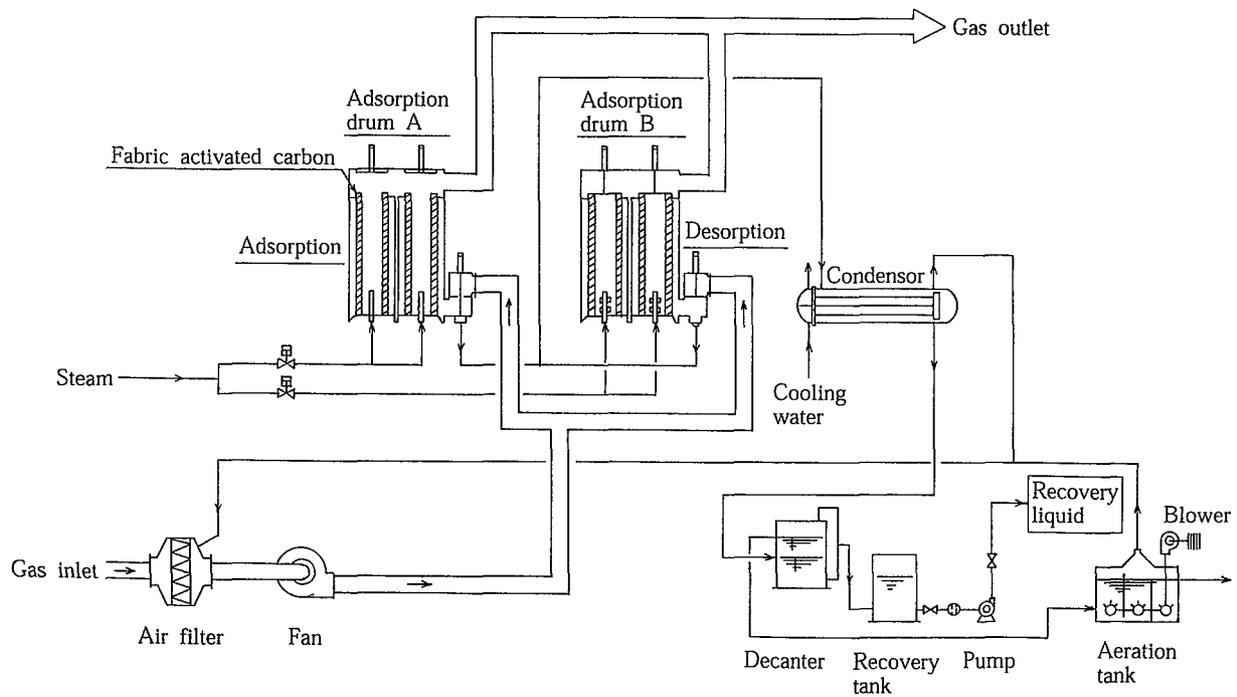


第4図 一般的な吸着装置
Fig. 4 General adsorption apparatus

2. 各種吸着法

吸着法には、物理的吸着と化学的吸着があり、使用される吸着剤は第1表に示すとおりである。

各種の吸着装置があるが、代表的なものとして、吸着寿命に達したら吸着剤を取り出して交換する形式を第4図に示す。この形式は比較的低濃度ガスに適している。



第5図 吸・脱着型装置
Fig. 5 Adsorption/desorption type apparatus

再生を吸着塔内で蒸気または熱風で行う形式のものを第5図に示す。この形式は比較的高濃度ガスに適している。

むすび

吸着現象と装置計画の基礎的要素となる吸着等温線および破過曲線等に触れ、最後にガスに対する代表的な吸着法を紹介した。

吸着技術は、気体および液体から吸着質の分離に簡便さと維持管理の容易なことから数多く採用され

ており、今後においては飛躍的に吸着容量の高い吸着剤の開発が切望されている。

[参考文献]

- 1) 北川浩ほか, 吸着の基礎と設計, 槇書店 (1977)
- 2) 慶伊富表, 吸着, 共立出版(株) (1972)
- 3) 柳井弘, 吸着工学概論, 共立出版(株) (1977)
- 4) 檜山和成, 实例にみる脱臭技術, (株)工業調査会 (1999)