話 題

小型活性炭カラムにおける有機ガス破過曲線の近似計算の検討

Study on Approximate Calculation of Organic Vapor Breakthrough Curve by Small Size Column of Activated Carbon

安彦泰進¹¹ 独立行政法人労働安全衛生総合研究所
環境計測管理研究グループHironobu ABIKO¹¹ Work Environment Research Group, National Institute of Occupational Safety and Health, Japan

doi: 10.1539/sangyoeisei.wadail2002

キ ー ワ ー ド : Activated carbon, Breakthrough curve, Organic vapor, Respirator, Sampling tube, Wheeler-Jonas equation

1. 緒 言

有機ガス用の呼吸保護具吸収缶や作業環境測定用捕集管には、その内部に吸着材として活性炭が封入されている。これらの活性炭層の利用可能時間やガス吸着容量¹⁻⁶⁾は、材料層の入口のガス濃度に対する出口のガス濃度の時間変化を表した破過（はか）状態（Fig. 1）により、破過時間・破過濃度という定義によって多く議論がなされている。活性炭層での有機ガス破過状態は、これまでに産業衛生分野と理工学分野の双方で実測による把握の努力が多く行われてきており、現在ではさまざまな破過データを見ることができる。しかし、後述するように破過状態に影響を与える要素はとて多いことから、あらゆる破過状態を実測により把握することは依然として難しい。そのために以前より、活

性炭層の利用における数式モデルによる破過状態の予測に対する期待も存在している¹⁻³⁾。

活性炭層での破過状態を簡明に表した代表的な数式モデルとしては、吸着速度論と確率論に基づいて導かれた Wheeler-Jonas 式⁴⁻⁶⁾が現在知られている。同式は、次のように表される（Fig. 2）。

$$t_b = \frac{W_e W}{C_0 Q} - \frac{\rho_B W_e}{k_0 C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) = W_e \left\{ \frac{W}{C_0 Q} - \frac{\rho_B}{k_0 C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \right\} \quad (1)$$

 t_b = 破過時間 [min] W_e = 活性炭の単位重量あたりの有機ガス吸着容量 [g/g] W = 活性炭層の重量 [g] C_0 = 入口ガス濃度 [g/cm³] Q = ガス流量 [cm³/min] ρ_B = 活性炭層のかさ密度 [g/cm³] k_0 = 吸着速度定数 [min⁻¹] C = 破過濃度（出口ガス濃度）[g/cm³]

同式は最初に報告がなされてから久しく^{5,6)}、日本国内でも過去に紹介がなされている³⁾。しかし、現在までにその内容の普及と具体的な応用の広がり、特に日本国内ではほとんど見られていない。同式の問題としては、活性炭層内でのガス吸着が均等な確率で発生することを前提とした理論式である⁴⁻⁶⁾ことが挙げられる。つまり、活性炭は結晶性の物質ではなく、ひとつひとつの粒子も完全に均質ではないことから、この不

Fig. 1. Schematic overview of organic vapor breakthrough in activated carbon bed⁴⁾.

2012年9月27日受付；2013年1月9日受理

J-STAGE 早期公開日：2013年1月25日

連絡先：安彦泰進 〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾
6-21-1 独立行政法人労働安全衛生総合研究所 環境計測管理
研究グループ。Correspondence to: H. Abiko, Work Environment Research
Group, National Institute of Occupational Safety and Health,
Japan, 6-21-1 Nagao, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214-8585,
Japan (e-mail: abiko-h@umin.ac.jp)

Fig. 2. Schematic overview of breakthrough curve calculated by Wheeler-Jonas equation⁴⁾ ($a, b = \text{const.}$).

均一性が同式により表される曲線と、実際の破過曲線との不一致として影響する可能性も指摘される。また、同式では実測データを元にして、上記のうち W_c , k_0 の2つの値の決定が破過時間の推算のために必要である一方、測定条件から決定される定数が多くある。そのため同式では、一定とする条件をどのように取るかによってさまざまな利用のかたちが考えられる。たとえば、活性炭層の諸条件と有機ガスの濃度・流量に関する条件を一定とした場合には、有機ガスの種類による物質依存性の議論や予測を同式により行うことができる。また、活性炭層の諸条件と有機ガスの種類と流量を一定とした場合には、入口・出口ガス濃度を変えた場合の破過時間の変化の予測を行うことができる。さらに、異なる活性炭製品や他の吸着材料での性能の比較を行

う際にも、同式の活用が考えられる。

ここで本稿では、以上を踏まえて式(1)を単独で簡易な形に利用することを考え、直径として数 cm から数 mm 程度となる小型の円筒状活性炭層での、有機ガス破過に適用した場合の有効性について検討した結果を以下に示す。

II. 対象と方法

日本国内での小型の活性炭カラムを用いた有機ガス破過測定の実験報告は、これまでに田中⁷⁾、松村⁸⁾らにより多く行われている。今回はそれらのなかの測定データを利用して、式(1)による近似計算の検討を行った。それぞれの測定に使用された活性炭カラムの詳細と測定条件は Table 1 に示すとおりである。

III. 結果と考察

Table 1 に示した田中らの測定では、呼吸保護具吸収缶に使用される大きさの活性炭層を対象としている。ここでの測定条件では、破過濃度はそれぞれの入口ガス濃度に対して一定であり、いずれも 5 ppm となっている。よって、式(1)は下記のようにあらためた上で各測定データでのフィッティングを行うことができる。

$$t_b = \frac{W_c W}{C_0 Q} - \frac{W_c \rho_B}{k_0 C_0} \ln \left[\frac{1 - \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(\frac{C}{C_0} \right)} \right] \quad (2)$$

各測定データでの式(2)によるフィッティング (ここ

Table 1. Experimental conditions for organic vapor breakthrough measurements of small size columns of activated carbon by Tanaka *et al.*⁷⁾ and Matsumura⁸⁾

Experimental data	Reference	Activated carbon product	Raw material of activated carbon	Weight of activated carbon bed	Bulk density
A	7	KOKEN KGC-8 (Gas filter)	Unknown	22.5 g	0.36 g/cm ³ (Inside diameter 7.8 cm, Bed thickness 1.3 cm)
B	8	Calgon Pittsburg PCB 12×30 (12–30 mesh, 1,199 m ² /g)	Coconut shell	0.1 g	Unknown (Inside diameter 4 mm)
Experimental data	Organic Vapor	Breakthrough concentration C / Challenge concentration C_0	Temperature	Relative humidity	Flow rate
A	Carbon tetrachloride Ethyl acetate Methyl acetate Acetone Dichloromethane	$C = 5$ ppm, $C_0 = 100\text{--}900$ ppm	20°C	50%	30 l/min
B	17 types described in Fig. 4.	$C / C_0 = 0.01$	25°C	80%	0.1 l/min

Fig. 3. Approximate calculation of breakthrough curves by Wheeler-Jonas equation (W_e , $k_0 = \text{const.}$) on experimental breakthrough data by Tanaka *et al.*⁷⁾. R =correlation coefficient.

Fig. 4. Change of breakthrough time with challenge concentration in experimental breakthrough data by Matsumura⁸⁾.

では仮に W_e , k_0 を入口ガス濃度によらず一定であると見なした.) においては, 相関係数はいずれもおおよそ良好な結果を示した (Fig. 3). これより, 田中らが用いた大きさの水準の活性炭カラムならびに測定条件では, さらに実測データで使用された以外の他の入口ガス濃度を適用した場合の破過時間の推算が, 式 (2) を用いた近似曲線によって可能であると示唆される.

これに対し, Table 1 に示した松村の測定での活性炭層は捕集管を模したものであり, 活性炭の使用重量は 0.1 g と小さい. また, 破過濃度はそれぞれの入口ガス濃度に対しての 1%, つまり $C/C_0 = 0.01$ との比率で決定されているため, 式 (1) は式 (3) のようにあらためられる.

$$t_b = W_e \left\{ \frac{W}{C_0 Q} - \frac{\rho_B}{k_0 C_0} \ln \left(\frac{C_0 - 0.01 C_0}{0.01 C_0} \right) \right\} = \frac{W_e}{C_0} \left(\frac{W}{Q} - \frac{\rho_B}{k_0} \ln 99 \right) \quad (3)$$

ここで, 式 (1) での対数部分は定数 ($= \ln 99$) となり, 同様に W_e , k_0 が一定であると見なすと破過時間は入口ガス濃度 C_0 に対して反比例に近い挙動を示すことが予想される. しかし, 各測定結果では多くの場合にその傾向は見られず, 入口ガス濃度の減少につれてさらなる破過時間の短縮の傾向が見受けられた (Fig. 4).

この原因については, Table 1 での比較からは田中らの測定条件に対して松村の測定条件における相対湿度が 80% とかなり高いこと⁹⁻¹¹⁾ や, 活性炭の使用重量が小さいことが目を引くが, それらよりも W_e , k_0 に関す

Fig. 5. Approximate calculation of breakthrough curves by Wheeler-Jonas equation (W_e , $k_0 = \text{const.}$) on some of experimental breakthrough data by Matsumura⁸⁾.

る仮定が成り立たないことが影響していると考えられる。特に、活性炭の単位重量あたりの有機ガス吸着容量 W_e は詳細には入口ガス濃度の値につれて変化する^{4,12,13)}のもであり、松村の測定データではその影響がより明瞭に現れていると考えられる。そのため、 W_e の決定に関してはより詳しい取り扱いが望まれる。ただし、式(3)によるフィッティングに関しては、松村の測定データのなかで比較的長い破過時間を示す有機ガスのうち、入口ガス濃度として 400 ppm までのデータを対象とした場合には、比較の見合った結果が得られた (Fig. 5)。これより、有機ガスの種類によっては、入口ガス濃度や他の条件も含めた変化が小さい範囲であれば式(1)の単独での利用による破過時間の予測が有効となる可能性も示唆される。

以上のように、実際の適用には詳しく検討を要する箇所も見られるものの、Wheeler-Jonas 式による活性炭層での有機ガス破過状態の近似計算には、呼吸保護具吸収缶や排気設備・空気清浄機器における活性炭フィルターなどの使用可能時間の予測や、それに基づく製品の設計をはじめとして将来的な応用の可能性があると思われる。産業衛生分野においても、今後の同式の利用の発展に向けた取り組みが期待される。

文 献

- 1) 松村芳美. 活性炭層の有機物蒸気流に対する吸着特性. 安全工学 1966; 5: 120-3.
- 2) 松村芳美. 防毒マスク吸収缶の除毒特性. 労働衛生工学 1980; 25-35.

- 3) 保利 一. 吸着を利用した労働衛生管理用機器の特性と課題. 労働衛生工学 2007; 3-19.
- 4) 安彦泰進. Wheeler-Jonas 式による活性炭層のガス吸着のモデル化とその拡張を用いた破過時間の推算. 炭素 2011; 133-43.
- 5) Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. Am Ind Hyg Assoc J 1984; 45: 509-16. [Medline] [CrossRef]
- 6) Yoon YH, Nelson JH. Application of gas adsorption kinetics—II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications. Am Ind Hyg Assoc J 1984; 45: 517-24. [Medline] [CrossRef]
- 7) Tanaka S, Haneda M, Tanaka M, Kimura K, Seki Y. Breakthrough times for vapors of organic solvents with low boiling points in steady-state and pulsating flows on respirator cartridges. Ind Health 1996; 34: 125-31. [Medline] [CrossRef]
- 8) 松村芳美. 有機化合物蒸気捕集のための活性炭管の破過時間. 産業医学 1983; 25: 512-3.
- 9) 安彦泰進. 呼吸保護具用活性炭製品の吸湿とその脱着のヒステリシス. 産衛誌 2010; 52: 216-8.
- 10) Abiko H. Water vapor adsorption and desorption isotherms of activated carbon products used in Japanese gas respirators. TANSO 2011; 127-32.
- 11) Abiko H, Furuse M, Takano T. Quantitative evaluation of the effect of moisture contents of coconut shell activated carbon used for respirators on adsorption capacity for organic vapors. Ind Health 2010; 48: 52-60. [Medline] [CrossRef]
- 12) 安彦泰進. 市販木炭製品の細孔発達状態と有機ガス吸着容量. 材料の科学と工学 2011; 48: 129-33.
- 13) Abiko H. Adsorption and desorption behavior of water and organic vapor of allophanic soil-templated porous carbon materials. J Ceram Soc Jpn 2012; 120: 603-8. [CrossRef]