

水溶液系吸着平衡における吸着相の非理想性について

福地賢治*・小淵茂寿**・村田耕一**・荒井康彦**

Nonideality of Adsorbed Phase in Adsorption Equilibria for Aqueous Solutions

Kenji FUKUCHI, Shigetoshi KOBUCHI, Koichi MURATA
and Yasuhiko ARAI

Abstract

In the present study, the thermodynamic relations of adsorption equilibria for dilute aqueous solutions are discussed in detail. It is emphasized that the nonideality of adsorbed phase should quantitatively be expressed in order to predict the adsorption equilibria with a good result. Several approaches for the nonideality of adsorbed phase have been examined. As a result, it is shown that the vacancy solution model, which is developed for gas adsorption equilibria, recently proposed by Suwanayuen and Danner is one of the most promising procedures.

Their model has been applied to the adsorption equilibria for aqueous solutions by replacing "vacancy" with H₂O molecule. The present treatment was found to be successful to correlate the adsorption isotherms for single-solute aqueous solutions. The applicability of this model to bi-solute aqueous solutions is also examined.

1. 緒 言

排水の高度処理プロセスの合理的設計においては、活性炭に対する吸着平衡関係が基礎データとして重要である¹⁾。一般に多種多様の有機化合物を含んだ水溶液が対象となるため、有機化合物を含む多溶質水溶液の活性炭に対する吸着平衡の推算が工学上の重要な課題となっている。推算の手段としては、吸着等温式を多成分系へ拡張する方法あるいは溶液論に基づいて熱力学的に推算する方法などが考えられよう。前報^{2),3),4),5)}において拡張Radke-Prausnitz吸着等温式⁶⁾が有用であることを示した。後者の方法としては、RadkeとPrausnitz⁷⁾の吸着相を理想系としたモデルがある。この方法は、単一溶質系の吸着平衡データのみから2溶質系の推算を可能にするもので、工学的に望ましい手法と言える。そのため、いくつかの応用例も見られ、最近の便覧⁸⁾にも紹介され

ている。ところが当然ながら、吸着相における溶質間の相互作用が強く非理想性が無視できない場合には、RadkeとPrausnitzの方法は満足な推算結果を与えない。したがって、吸着相の非理想性を定量的に表現することが重要な問題となる。本研究では、水溶液系の吸着平衡関係を熱力学的に考察し、吸着相の非理想性を考慮した推算モデルを検討することを目的とする。

2. 吸着平衡の熱力学基本式

多成分系混合物の吸着平衡を推算する手段には種々のものが考えられるが、その多くは熱力学的な境界条件を満足していないことが、SircarとMyers⁹⁾によって論じられている。多成分系の吸着平衡関係を正確に推算するモデルを開発するにあたっては、やはり熱力学的に根拠のある基礎式から出発すべきものと思われる。

熱力学的に相平衡は、一般に次式によって決定される¹⁰⁾。

* 宇部工業高等専門学校工業化学科

** 九州大学工学部化学機械工学科

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1)$$

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2)$$

$$p^\alpha = p^\beta \quad (3)$$

ここで添字 i は成分を意味し, α および β はそれぞれ α 相, β 相を示す. いま図1に見られるように, 活性炭による希薄水溶液の吸着平衡を考えることにする. 活性炭表面に溶質が吸着され, 吸着相を形成する. 平衡関係すなわち溶液濃度と吸着量の関係を求めるには, (1)~(3)式を解けば良いことになるが, そのためには両相の化学ポテンシャルを知らねばならない. ただし吸着相を考えると, 通常バルク相での圧力は考えられず, 後で述べる2次元圧を考えなければならない.

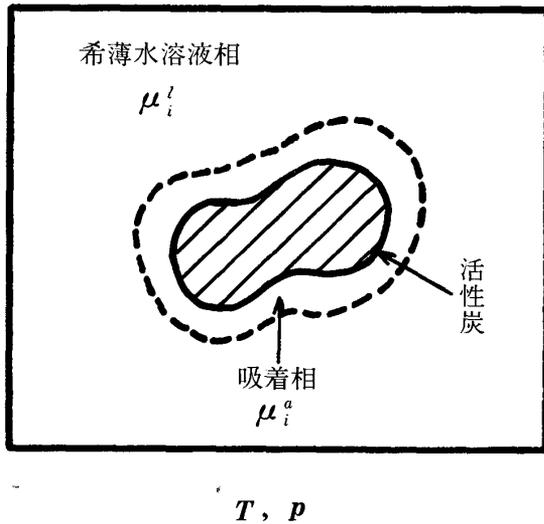


図1 吸着平衡概念図

2.1 希薄水溶液中の溶質の化学ポテンシャル

一般に, 化学ポテンシャルとフガシチーの関係は, 等温において次式で定義される¹⁰⁾.

$$d\mu_i = RTd\ln f_i \quad (4)$$

積分すると

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT\ln(f_i/f_i^{ref}) \quad (5)$$

ここで添字 ref は基準に選んだ状態である. 基準の選び方は任意であるが, 適用に際して便利なものを選定すれば良い. 通常, 溶液と同温, 同圧における純粋物質の状態を選ぶことが多い(対称基準系). 他方, 溶液と同温, 同圧においては純物質が気体あるいは固体状態となることもあり, その場合は溶媒中での無限希釈状態を選ぶことも少なくない(非対称基準系). 特に希薄溶液を考察するには, 無限希釈状態を基準に選ぶと都合なことが多い¹¹⁾.

いま無限希釈状態を基準にとり, これを ∞ で示すこと

にすると, (5)式より溶液相の化学ポテンシャルは

$$\mu_i^l = \mu_i^{\infty,l} + RT\ln(f_i^l/f_i^{\infty,l}) \quad (6)$$

ここで, 非対称基準系の活量係数 γ_i^{*l} を次式で定義する.

$$\Delta\mu_i^l = RT\ln\gamma_i^{*l} x_i^l \quad (7)$$

ただし

$$\Delta\mu_i^l = \mu_i^l - \mu_i^{\infty,l} \quad (8)$$

ここで(7)式中の x_i^l は溶液中の成分 i のモル分率である. (6)~(8)式より, 次式を得る.

$$\mu_i^l = \mu_i^{\infty,l} + RT\ln\gamma_i^{*l} x_i^l \quad (9)$$

$$f_i^l = \gamma_i^{*l} x_i^l f_i^{\infty,l} \quad (10)$$

ところで, (9)式では溶液の組成がモル分率で表現されているが, 希薄溶液の場合は体積モル濃度 c_i (mol/l) を用いることが多い. その場合(9)式は, 希薄溶液に限り次式のように近似できる.

$$\mu_i^l = \mu_i^{(c)\infty} + RT\ln\gamma_i^{(c)*} c_i \quad (11)$$

ここで添字 (c) は, 体積モル濃度表示であることを意味し

$$\mu_i^{(c)\infty} = \mu_i^{\infty,l} + RT\ln(v^0/1000) \quad (12)$$

ただし v^0 は純溶媒のモル体積 (cm³/mol) である.

2.2 吸着相の化学ポテンシャル

2.2.1 Radke と Prausnitz の取り扱い⁷⁾

いま単一溶質を含む水溶液を考えることにする. この場合, (9)式を適用すると

$$\mu_{i,0}^l = \mu_{i,0}^{\infty,l} + RT\ln\gamma_{i,0}^{*l} x_{i,0}^l \quad (13)$$

ここで下添字の 0 は単一溶質系であることを意味する.

図2のように吸着平衡の状態では, (1)式の条件より

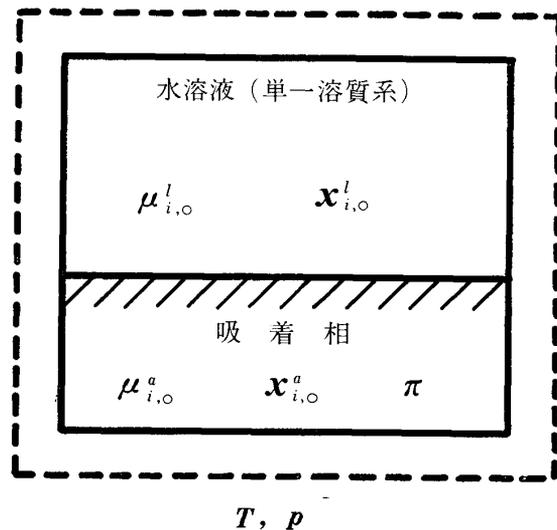


図2 単一溶質系吸着平衡

$$\mu_{i,0}^a = \mu_{i,0}^l = \mu_{i,0}^{\infty,l} + RT \ln \gamma_{i,0}^{*l} x_{i,0}^l \quad (14)$$

ここで吸着相を考えてみると、溶液濃度 $x_{i,0}^l$ に対応して吸着量が与えられる。いま水分子のみが活性炭上に吸着している時の界面張力を σ° とする。この状態に溶質が吸着されると、界面張力は σ となる。一般にこの両者の差を2次元圧（詳細は後出の3章）と定義している。

$$\pi = \sigma^\circ(\text{pure water}) - \sigma(\text{mixture}) \quad (15)$$

したがって溶液相濃度と吸着相の2次元圧 π とは、対応関係にあることになる。次に、図3に見られるような

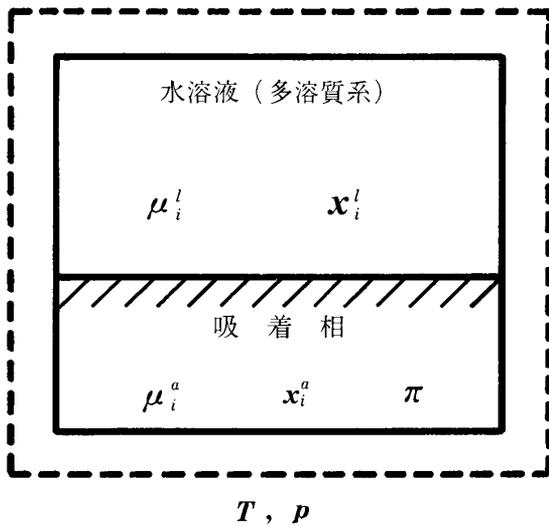


図3 多溶質系吸着平衡

多溶質を含む水溶液の吸着平衡を考えてみる。この場合も同様に次式を得る。

$$\mu_i^a - \mu_i^l = \mu_{i,0}^{\infty,l} + RT \ln \gamma_{i,0}^{*l} x_{i,0}^l \quad (16)$$

さらに(14), (16)式より、吸着相化学ポテンシャルは次式で与えられる。ただし溶質 i の無限希釈状態を基準としているので、 $\mu_{i,0}^{\infty,l} = \mu_{i,0}^{\infty,l}$ (i 以外の溶質濃度も0) となる。

$$\left[\mu_i^a = \mu_{i,0}^a + RT \ln \frac{\gamma_{i,0}^{*l} x_{i,0}^l}{\gamma_{i,0}^{*l} x_{i,0}^l} \right]_{T, \pi} \quad (17)$$

2・2・2 Lucassen-Reynders の取り扱い^{12),13),14)}

上述の(17)式で与えられる吸着相化学ポテンシャルは、平衡にある溶液相の性質から求めたものである。一方、表面力の作用している吸着相化学ポテンシャルの表現式として、次式 (Butler-type equation¹⁵⁾) がある (付録A参照)。

$$\mu_i^a = \mu_{i,0}^a + RT \ln \gamma_i^a x_i^a + \pi a_i \quad (18)$$

ここで a_i は吸着相における成分 i の部分モル表面積である。上添字 0 は純粋状態を意味する。溶液相については、(5)式において純物質を基準に選ぶと

$$\mu_i^l = \mu_{i,0}^l + RT \ln \gamma_i^l x_i^l \quad (19)$$

平衡条件 ($\mu_i^a = \mu_i^l$) を適用し、溶質の無限希釈状態を考えると

$$RT \ln \left(\frac{x_i^a}{x_i^l} \right)_{\sigma=\sigma^\circ} = \mu_{i,0}^l - \mu_{i,0}^a + RT \ln \frac{\gamma_{i,0}^{*l}}{\gamma_{i,0}^{*a}} \quad (20)$$

すなわち、 $x_i^l \rightarrow 0$ (すべての溶質について) を考えている。したがって、溶媒を添字 w で示せば、 $x_w^l \rightarrow 1$ となる。この時、界面張力も $\sigma \rightarrow \sigma^\circ$ (純溶媒) となる。(20)式における $(x_i^a/x_i^l)_{\sigma=\sigma^\circ}$ は、図4に見られるように吸着平衡において、希薄領域でのヘンリー定数に相当する。

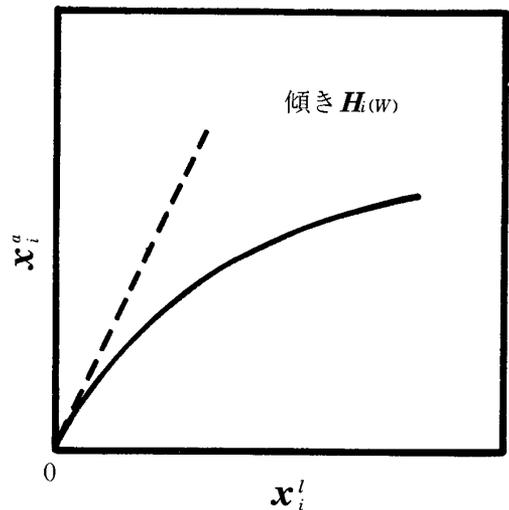


図4 吸着平衡におけるヘンリー則

$$H_{i(w)} = \left(\frac{x_i^a}{x_i^l} \right)_{\sigma=\sigma^\circ; x_i^l \rightarrow 0} \quad (21)$$

ここで(18)~(21)式をまとめると、吸着平衡関係を表示する次の基本式が得られる。

$$x_i^a = x_i^l \left(\frac{\gamma_{i,0}^{*l}}{\gamma_{i,0}^{*a}} \right)^{-1} \frac{\gamma_{i,0}^{*l}}{\gamma_{i,0}^{*a}} H_{i(w)} \exp \left(-\frac{\pi a_i}{RT} \right) \quad (22)$$

一方、溶媒については、純溶媒の吸着平衡を考えると $\mu_w^a = \mu_w^l$ だから(18), (19)式より

$$RT \ln \gamma_w^l x_w^l = RT \ln \gamma_w^a x_w^a + \pi a_w \quad (23)$$

ここで、溶質が希薄な溶液を考えると、 $x_w^l \approx 1$, $\gamma_w^l \approx 1$ となるので、溶媒の吸着平衡関係は次式で与えられる。

$$x_w^a = \frac{1}{\gamma_w^a} \exp \left(-\frac{\pi a_w}{RT} \right) \quad (24)$$

2・2・3 前報での取り扱い^{16),17)}

いま溶液相、吸着相ともに(9)式で化学ポテンシャルが与えられるものとする。

$$\mu_i^l = \mu_i^{\infty,l} + RT \ln \gamma_i^l x_i^l \quad (25)$$

$$\mu_i^a = \mu_i^{\infty,a} + RT \ln \gamma_i^{*a} x_i^a \quad (26)$$

平衡条件を適用すると ($\mu_i^l = \mu_i^a$)

$$x_i^a = x_i^l (\gamma_i^{*a})^{-1} H_{i(w)} \quad (27)$$

ここで

$$H_{i(w)} = \exp\left(\frac{\mu_i^{\infty,l} - \mu_i^{\infty,a}}{RT}\right) \quad (28)$$

一般に対称基準系と非対称基準系の活量係数の間には、次の関係がある¹¹⁾。

$$r_i^{*a} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}} \quad (29)$$

ここで r_i^{∞} は、無限希釈状態の活量係数を意味する。したがって②②、②⑦式は同一とみなせるが、②⑦式では2次元圧の項が現れていない。すなわち②⑦式では、表面ポテンシャルの作用も吸着相活量係数項にくり込まれていると考えられる。

$$\begin{aligned} r_i^{*a} \text{ [②⑦式]} &= \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^{a,\infty}} \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \\ &= r_i^{*a} \text{ [②②式]} \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \end{aligned} \quad (30)$$

吸着相活量係数は吸着相組成によって変化するが、②②式の r_i^{*a} は吸着分子間の相互作用に基づくものである。これに対して②⑦式の r_i^{*a} は、吸着分子間相互作用および吸着分子におよぼす表面力の作用も同時に含めたものとなる (図5参照)。

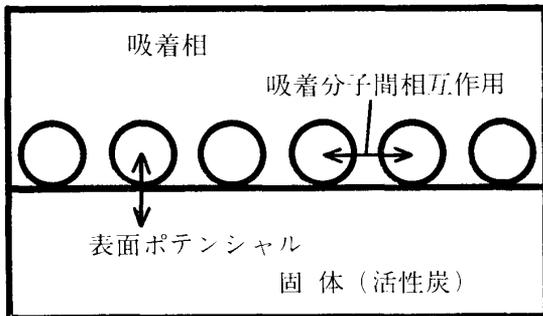


図5 吸着相における相互作用

3. 2次元圧

界面相の2次元圧 π (あるいは表面圧) は、一般に次式で定義される。溶質が吸着していない清浄な界面 (純溶媒) での界面張力を σ^0 とし、吸着がある場合のそれを σ とすると、

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (31)$$

ところで、界面相に対する熱力学制限式 (通常の Gibbs-Duhem 式に類似している) は次式である¹⁸⁾。

$$\sum_i n_i^a d\mu_i^a + A d\sigma = 0 \quad (32)$$

③1)、③2)式より、次式を得る。

$$A d\pi = \sum_i n_i^a d\mu_i^a \quad (33)$$

吸着相化学ポテンシャル (平衡にあるので、バルク相の化学ポテンシャルと等しい) を与えることができれば、③3)式を積分することで、2次元圧を算出することができる。ガス吸着の場合は、吸着量0で $\pi = 0$ となるが、水溶液の吸着平衡では吸着物質を溶質と考えるので、溶質濃度0で $\pi = 0$ となる。すなわち $\pi = \sigma^0$ (純水) - σ (水+溶質) となる。希薄水溶液の2次元圧は熱力学的に導出することができ、それは次式で与えられる⁷⁾。

$$\pi = \frac{RT}{A} \int_0^{c_{i,o}} \frac{n_{i,o}^a}{c_{i,o}} dc_{i,o} \quad (34)$$

ここで $c_{i,o}$ は平衡にある単一溶質系の溶液濃度であり、 $n_{i,o}^a$ は吸着量である。③4)式は溶液濃度 $c_{i,o}$ における2次元圧を示す。すなわち、単一溶質系の吸着平衡データが与えられると、③4)式により図積分あるいは数値積分などにより、2次元圧 π を求めることができる。一例として、Radke および Prausnitz⁶⁾の吸着平衡データをもとにして、得られた2次元圧を図6に示す。なお③4)式を適用して2次元圧を求める際の手順の詳細は、付録Bに示す。

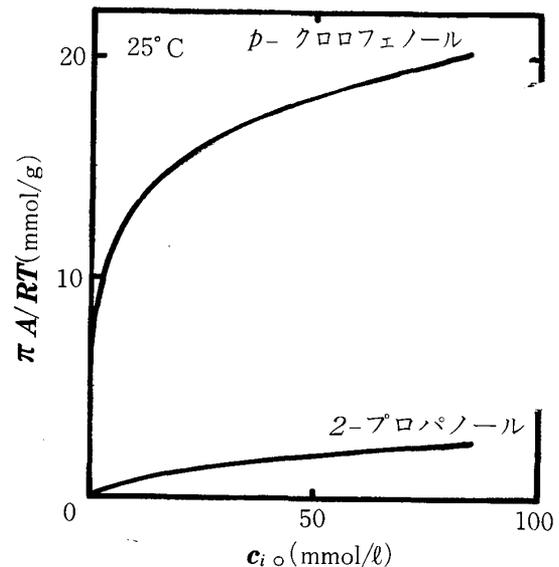


図6 2次元圧

4. 吸着平衡関係の推算

吸着装置設計のためには、吸着実験をせずに、理論的取り扱いのみによって吸着平衡関係を推算できることが

望ましいことは言うまでもない。しかしながら、何らデータなしで吸着平衡関係を計算のみによって求めることは、現状ではきわめて困難である。本研究で対象としている多溶質希薄水溶液の場合は、それぞれ単一溶質系の吸着平衡データが入手できた時、それらを利用していかに多溶質水溶液の吸着平衡関係を推算するかが、工学上の重要な課題となる。

4.1 推算モデルの検討

一般に相平衡関係は、各相の化学ポテンシャル（あるいはフガシチー）が等しいという熱力学的条件を満たす平衡組成の組み合わせを算出すれば良いわけで、原理的にはきわめて単純とも言える。しかしながら、各相が非理想性を示す場合は、化学ポテンシャルの組成依存性が複雑になり、設計の基礎になるような正確な平衡組成を推算することは、きわめて困難な課題の一つになっている。すなわち、問題は各相の非理想性を定量的に表現することに帰着するわけであるが、その尺度は活量係数である。

ところで、(5)式を用いれば、次の関係が得られる。すなわち図7に見られるように、吸着相での混合過程をπ一定として

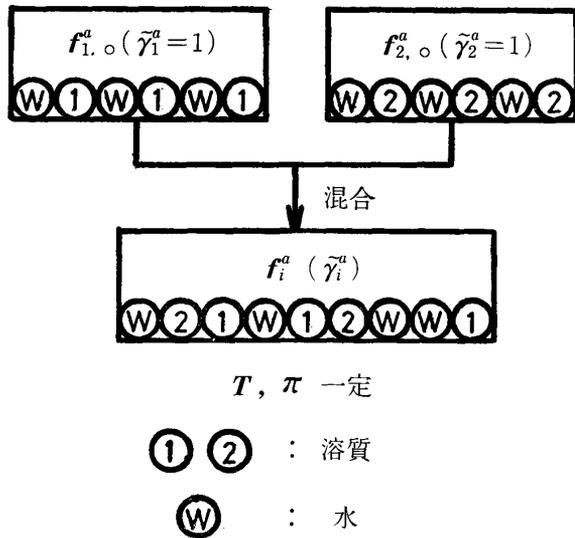


図7 吸着相の混合 (T, π一定)

$$[\mu_i^a - \mu_{i,o}^a = RT \ln(f_i^a / f_{i,o}^a)]_{T,\pi} \quad (35)$$

したがって(17), (35)式より次の関係が導かれる。

$$\left[x_i^l = \left(\frac{\gamma_{i,o}^{*l}}{\gamma_i^{*l}} \right) \left(\frac{f_i^a}{f_{i,o}^a} \right) x_{i,o}^l \right]_{T,\pi} \quad (36)$$

ここで、吸着相に着目して吸着相フガシチーを次式で定義する⁷⁾。

$$[f_i^a = z_i \tilde{\gamma}_i^a f_{i,o}^a]_{T,\pi} \quad (37)$$

なお z_i は溶媒 (水) を考慮しない場合の溶質のモル分率である。

$$z_i = \frac{x_i^a}{\sum_j x_j^a} \quad (j = \text{溶質}) \quad (38)$$

(36), (37)式より

$$\left[x_i^l = \left(\frac{\gamma_{i,o}^{*l}}{\gamma_i^{*l}} \right) z_i \tilde{\gamma}_i^a x_{i,o}^l \right]_{T,\pi} \quad (39)$$

あるいは(11)式の表現を用いると

$$\left[c_i = \left(\frac{\gamma_{i,o}^{(c)*}}{\gamma_i^{(c)*}} \right) z_i \tilde{\gamma}_i^a c_{i,o} \right]_{T,\pi} \quad (40)$$

著者らの研究¹⁹⁾によれば、 $c_i < 5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の有機化合物を含む希薄水溶液であれば $(\gamma_{i,o}^{(c)*} / \gamma_i^{(c)*}) \cong 1$ とみなせるので、(40)式は簡単になる。

$$[c_i = z_i \tilde{\gamma}_i^a c_{i,o}]_{T,\pi} \quad (41)$$

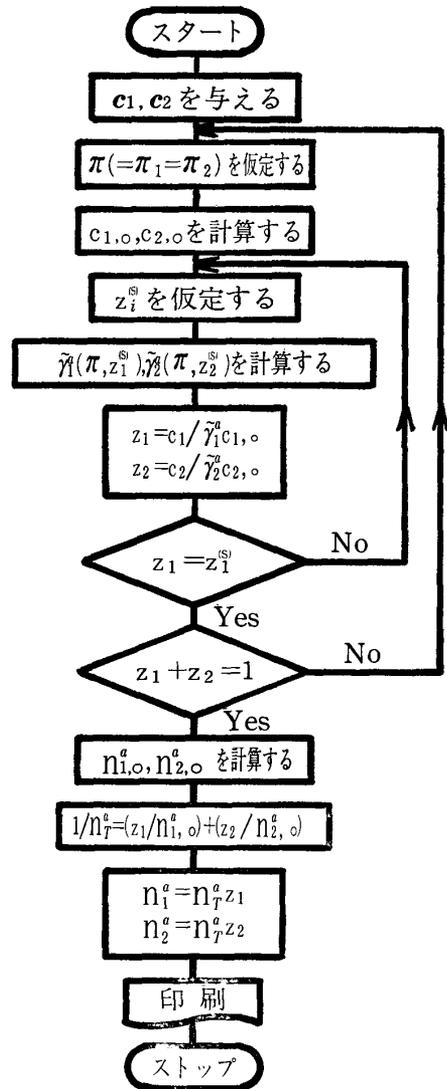


図8 Radke-Prausnitz 法の計算手順

ここで問題となるのは $\tilde{\gamma}_i^a$ である。これは(8)式で定義されるものであるが、多溶質系吸着になった時、吸着相のフガシチーに Lewis 則が適用できれば1となる。すなわち、

$$[c_i = z_i c_{i,0}]_{T, \pi} \quad (42)$$

この場合の吸着平衡関係は、単一溶質系の吸着平衡データのみから推算できることになる。計算手順のフローチャートを図8に示す。図中には $\tilde{\gamma}_i^a$ を算出するステップがあるが、(42)式を適用する際には1とおけば良い。一般に(42)式による推算モデルは、IAS (Ideal adsorbed solution) モデルと呼ばれ²⁰⁾、広く活用されている²¹⁾。いま一例としてアセトン-プロピオニトリル水溶液の吸着平衡関係について、計算値と文献値⁷⁾の比較を表1に示す。アセトン、プロピオニトリルのように吸着量が少ない系では、吸着相におけるアセトン分子とプロピオニトリル分子との接触が少なく(相互作用が無視でき)、Lewis 則が適用できたものと推察される。これに対し、吸着量の大きい *p*-クレゾール-*p*-クロロフェノール水溶液については、(42)式による計算値の誤差が大きい

ことが示される⁷⁾。なお著者らの計算結果の一例を表2に示すが、やはり計算誤差が大きい²²⁾。その場合は、 $\tilde{\gamma}_i^a$ の導入が必要とされるが、Radke と Prausnitz は Margules 型の次式で与えている⁷⁾。

$$\left. \begin{aligned} \ln \tilde{\gamma}_1^a &= \alpha z_2^2 \\ \ln \tilde{\gamma}_2^a &= \alpha z_1^2 \end{aligned} \right\} (\alpha = -0.46) \quad (43)$$

表3に見られるように、 $\tilde{\gamma}_i^a$ の導入は効果的であることが示される。しかし α の値を決定するためには、いくつかの2溶質系の吸着平衡データが必要とされるため、いわゆる推算手段とはならない。(43)式を図示すると図9のようになる。(8)式で導入された吸着相活量係数 $\tilde{\gamma}_i^a$ は、同一の2次元圧を示す単一溶質系においては1となるように規格化されたものである。すなわち

$$(\tilde{\gamma}_i^a \rightarrow 1)_{z_i \rightarrow 1} \quad (44)$$

ところで、吸着相に着目すると図7に見られるように単一溶質系であっても、水分子と溶質分子が存在することになるので、溶質-水の2成分系としてとらえると活量係数は1ではない。したがって、一般に吸着相の活量係

表1 IAS モデルによる計算値と文献値⁷⁾の比較
(アセトン(1) - プロピオニトリル(2))

c_1 (mmol/l)	c_2 (mmol/l)	n_1^a (mmol/g)			n_2^a (mmol/g)		
		文献値	計算値	誤差*(%)	文献値	計算値	誤差*(%)
0.0552	0.0746	0.0192	0.0180	-6.3	0.0199	0.0206	3.5
0.0614	0.0771	0.0191	0.0197	3.1	0.0198	0.0210	6.1
0.106	0.135	0.0308	0.0301	-2.3	0.0320	0.0322	0.6
0.112	0.146	0.0307	0.0312	1.6	0.0319	0.0340	6.6
0.303	2.32	0.0378	0.0379	0.3	0.263	0.256	-2.7
0.317	2.34	0.0378	0.0394	4.2	0.264	0.256	-3.0
0.325	0.389	0.0644	0.0663	3.0	0.0672	0.0667	-0.7
1.42	1.58	0.161	0.159	-1.2	0.169	0.158	-6.5
1.42	1.61	0.161	0.159	-1.2	0.169	0.160	-5.3
1.43	1.60	0.161	0.160	-0.6	0.169	0.159	-5.9
2.09	0.384	0.250	0.246	-1.6	0.0390	0.0399	2.3
2.17	0.385	0.251	0.251	0.0	0.392	0.0395	0.8
4.99	5.24	0.291	0.299	2.7	0.307	0.313	2.0
5.06	5.31	0.288	0.300	4.2	0.305	0.316	3.6
7.41	24.2	0.237	0.236	-0.4	0.900	0.909	1.0
7.52	24.7	0.236	0.237	0.4	0.896	0.920	2.7
27.9	7.59	0.802	0.804	0.2	0.251	0.259	3.2
40.0	34.4	0.715	0.755	5.6	0.822	0.872	6.1
40.2	34.2	0.717	0.758	5.7	0.834	0.867	4.0

平均誤差 $n_1^a = 2.3\%$, $n_2^a = 3.5\%$

*誤差 = $\left[\frac{\{n_i^a(\text{計算値}) - n_i^a(\text{文献値})\}}{n_i^a(\text{文献値})} \right] \times 100$

表 2 IAS モデルによる計算値と実測値の比較

	相対誤差の絶対値の平均値 (%)		
	n_1^a	n_2^a	n_T^a
系 1	93.6	41.0	3.9
系 2	44.5	26.7	16.6
系 3	50.6	18.6	6.7

系 1 = フェノール(1)-*p*-クロロフェノール(2)
 系 2 = ピリジン(1)-*p*-クロロフェノール(2)
 系 3 = ピリジン(1)-フェノール(2)

表 3 吸着相の非理想性の効果

(*p*-クレゾール(1)-*p*-クロロフェノール(2)⁷⁾)

	相対誤差の絶対値の平均値 (%)		
	n_1^a	n_2^a	n_T^a
IAS モデル ⁷⁾	12.4	7.0	5.1
Margules式 ⁷⁾ ($\alpha = -0.46$)	2.3	6.1	3.8

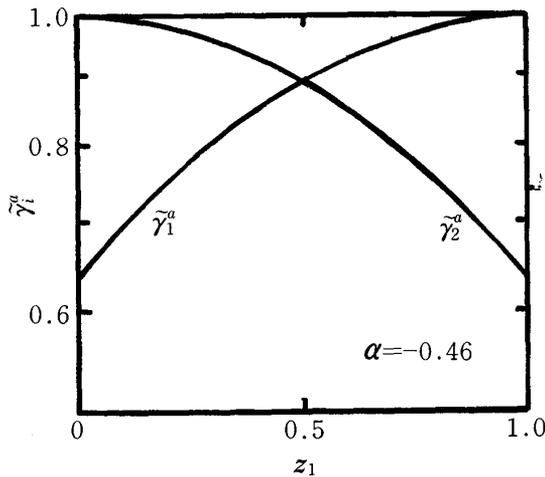


図 9 吸着相活量係数 $\tilde{\gamma}_i^a$
(*p*-クレゾール(1)-*p*-クロロフェノール(2))

数を求め、2次元圧 π を与える単一溶質系の吸着相で 1 となるように規格化する必要がある。

いま(27)式を(29)式に代入すると

$$\left[\mu_i^a = \mu_{i,o}^a + RT \ln z_i \tilde{\gamma}_i^a \right]_{T, \pi} \quad (45)$$

(28), (45)式より次式が得られる。

$$\tilde{\gamma}_i^a = \left(\frac{x_i^a}{z_i} \right) \gamma_i^{*a} \exp \left(\frac{\mu_{i,o}^{\infty,a} - \mu_{i,o}^a}{RT} \right) \quad (46)$$

ここで単一溶質系を考えると、吸着平衡では、

$$\mu_{i,o}^a = \mu_{i,o}^l \quad (47)$$

したがって

$$\mu_{i,o}^a = \mu_{i,o}^l = \mu_{i,o}^{\infty,l} + RT \ln \gamma_{i,o}^{*l} x_{i,o}^l \quad (48)$$

また定義より $\mu_{i,o}^{\infty,l} = \mu_{i,o}^{\infty,l}$ であるので、(28), (46), (48)式より

$$\tilde{\gamma}_i^a = \frac{x_i^a}{z_i} \gamma_i^{*a} \left(\frac{1}{x_{i,o}^l H_{i(w)}^l} \right) \frac{1}{\gamma_{i,o}^{*l}} \quad (49)$$

溶液が十分希薄で $\gamma_{i,o}^{*l} \approx 1$ と似できる場合は、吸着相モル分率、2次元圧 π での単一溶質系液相モル分率、 $H_{i(w)}$ および γ_i^{*a} から $\tilde{\gamma}_i^a$ が得られる。ここで単一溶質系について $\gamma_{i,o}^{*a}$ を(27)式関係より求めると図10のようになる。なお計算の詳細は付録Cに示す。図に見られるように、 $\gamma_{i,o}^{*a}$ の値はかなり大きな値になっている。これは、上述したように(27)式で求まる吸着相活量係数には、表面力の項も含まれているので、大きくなるものと考えられる。

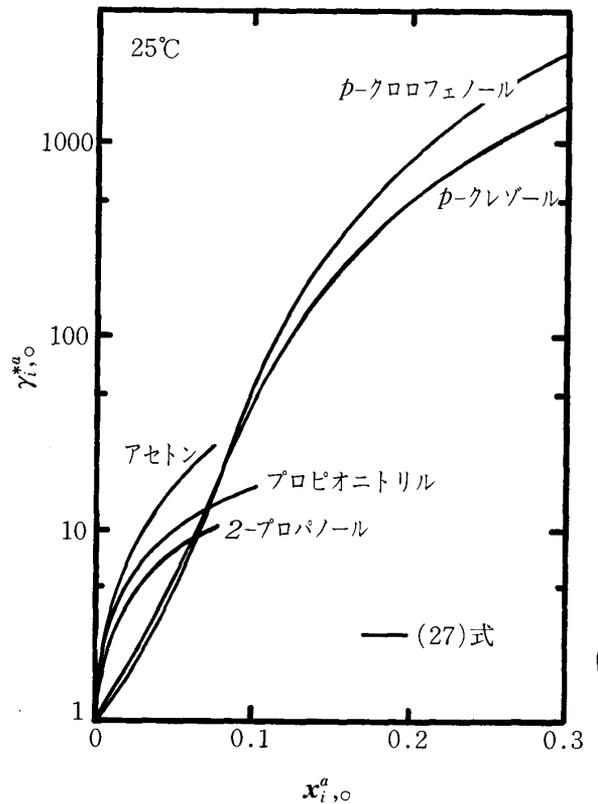


図10 文献値⁶⁾より求めた吸着相活量係数 $\gamma_{i,o}^{*a}$

いま図10の $\gamma_{i,o}^{*a}$ が相関されれば、吸着平衡関係を計算することができる。前報¹⁶⁾では、次に示す非対称基準の Margules 型活量係数式により相関することができた。

$$\ln \gamma_{i,o}^{*a} = M_1 x_{i,o}^a + M_2 (x_{i,o}^a)^2 + M_3 (x_{i,o}^a)^3 \quad (50)$$

定数 M_1, M_2, M_3 は、実測の吸着平衡関係より決定

表 4 (50)式の定数値

	M_1	M_2	M_3
プロピオニトリル	108.5	-1617	8188
2プロパノール	88.80	-1225	6035
アセトン	112.3	-1436	6770
<i>p</i> -クレゾール	46.64	-91.28	63.39
<i>p</i> -クロロフェノール	46.16	-74.59	37.23

しなければならないが、その数値を表4に示す。溶液相が十分希薄で $r_{i,o}^{*l} \cong 1$ とみなせる場合は、(27), (50)式より $x_{i,o}^a \sim x_{i,o}^l$ の関係が得られる。これより次式を用いて吸着平衡関係を求めることができる（水の密度を 1 g/cm^3 , 分子量を18とした）。

$$c_{i,o} \text{ (mmol/l)} = \frac{5.556 \times 10^4 x_{i,o}^l}{1 - x_{i,o}^l} \quad (51)$$

$$n_{i,o}^a \text{ (mmol/g-吸着剤)} = \frac{1000 A x_{i,o}^a}{A_{mw} \{1 - x_{i,o}^a + (A_{mi}/A_{mw}) x_{i,o}^a\}} \quad (52)$$

ここで A は吸着剤の比表面積 ($\text{m}^2/\text{g-吸着剤}$)、 A_{mi} および A_{mw} は吸着質および水の分子断面積 (m^2/mol) である。(51), (52)式より求めた吸着等温線と文献値⁶⁾の比較を図11に示すが両者の一致は良好である。したがって、図10に示される吸着相活量係数は、吸着平衡関係の相関に有効であったことが示される。そこで多溶質系への拡張を可能とするため、dilated van Laar 式²³⁾により図10の $r_{i,o}^{*a}$ を相関し、さらにそれを2溶質系へ拡張した

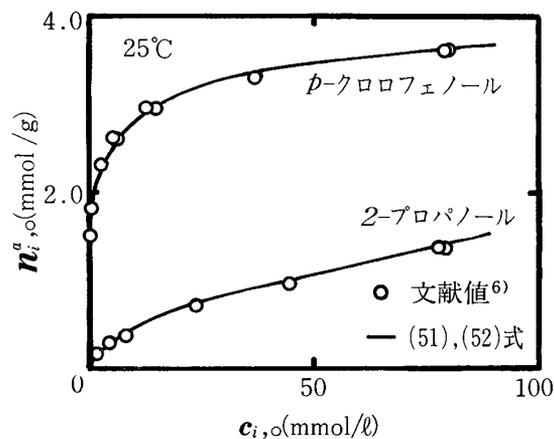


図11 吸着等温線（単一溶質系）

17). 得られた2溶質系の $r_{i,o}^{*a}$ を(49)式に代入することにより、 \tilde{r}_i^a を算出した。得られた吸着平衡関係は、表5

表 5 各種計算法と文献値⁷⁾の比較

(p-クレゾール(1)-p-クロロフェノール(2))

相対誤差の絶対値の平均値 (%)

	n_1^a	n_2^a	n_T^a
IAS モデル ⁷⁾	12.4	7.0	5.1
Margules 式 ⁷⁾	2.3	6.1	3.8
本研究 ¹⁷⁾	6.3	8.9	1.8

に見られるように Radke および Prausnitz の(43)式による方法より若干精度は劣るが、IAS モデルを改善することができている。

吸着平衡関係を推算するには、Radke および Prausnitz の IAS モデルが広く用いられているが、満足な結果が得られるのは吸着量の少ない系に限られるものと思う。任意の系を満足に推算するためには、(41)式に示される \tilde{r}_i^a が必要とされる。その相関式としては(43)式が提出されているが、定数 α は2溶質系のデータがなくては決定できない。そこで、一方法として(49)式により \tilde{r}_i^a を推定する方法を検討し¹⁷⁾、ほぼ満足な結果を得た。しかしながら、(49)式の $r_{i,o}^{*a}$ は表面力の作用も含んだもので、図10に見られるように大きな値となり、また相関も困難なところがある。吸着相の非理想性が無視できる場合は、Radke および Prausnitz の IAS モデル〔(42)式〕が有用と思われる。しかし、一般には吸着相の非理想性を考慮しなければならない。そのためには、吸着相の活量係数の導入が必要とされるが、(43)式のようにして活量係数を導入するよりも、吸着相の非理想性を表すパラメーターを単一溶質系で決定し、それを多溶質系へ拡張していく方法がより一般的のように思われる。それには吸着相の化学ポテンシャルをいかにして表現するかが問題となるが、(18)式と(20)式を比較した場合、表面ポテンシャルと吸着分子間相互作用の項を分離して考察する方が、より合理的と判断される。

4・2 Suwanayuen-Danner モデル^{24),25)} の応用

4・2・1 単一溶質系

吸着相の非理想性を表現するため、種々の観点から考察した。上述したように吸着相の化学ポテンシャルは、(18)式により与えるのが、より適切と思われる。有機化合物を含む希薄水溶液を考える。添字 w は水（溶媒）を示し、1, 2……で溶質を表すことにする。(18), (19)式により、水についての吸着平衡を考えると、

$$\mu_w^{ol} + RT \ln \gamma_w^l x_w^l = \mu_w^{ao} + RT \ln \gamma_w^a x_w^a + \pi \bar{a}_w \quad (53)$$

希薄溶液であるので、 $x_w^l \cong 1$ となり、対称基準系の活量係数 $\gamma_w^l \cong 1$ である。この条件下では、(53)式は次式のようなになる。すなわち純水の吸着平衡を考えると、

$$\mu_w^{ol} = \mu_w^{oa} \text{ であるから}$$

$$\pi \cong \frac{-RT}{\bar{a}_w} \ln \gamma_w^a x_w^a \quad (\text{希薄水溶液}) \quad (54)$$

(18), (19)式の活量係数は対称基準系であるから、組成の関数として表現するためには適当な式を用いばよいが、多成分系への拡張が容易なことなどから Wilson 式²⁶⁾が最良と思われる。溶質と水の2成分系(単一溶質系)を考える。

$$\ln \gamma_{w,o}^a = -\ln (x_{w,o}^a + A_{w1} x_{1,o}^a) - x_{1,o}^a \left(\frac{A_{1w}}{x_{1,o}^a + A_{1w} x_{w,o}^a} - \frac{A_{w1}}{x_{w,o}^a + A_{w1} x_{1,o}^a} \right) \quad (55)$$

ところで、吸着量を $n_{i,o}^a$ とすると

$$\sum_i \bar{a}_i n_{i,o}^a = A \quad (\text{吸着剤比表面積}) \quad (56)$$

ここで、界面過剰量を次式で定義する。

$$\Gamma_{i,o} = \frac{n_{i,o}^a}{A} \quad (57)$$

(56), (57)式より

$$\sum_i \bar{a}_i \Gamma_{i,o} = 1 \quad (58)$$

いま溶質の最大吸着量を $n_{1,o}^{a,\infty}$ とすると

$$\Gamma_{1,o}^\infty = \frac{n_{1,o}^{a,\infty}}{A} \quad (59)$$

ここで次式が成り立つ²⁴⁾。

$$\bar{a}_w = \bar{a}_i = \frac{1}{\Gamma_{1,o}^\infty} \quad (60)$$

(56)~(60)式については付録 D で補足説明する。

吸着相モル分率 $x_{i,o}^a$ は $\Gamma_{i,o}/(\Gamma_{w,o} + \Gamma_{1,o})$ で与えられるので、(57)~(60)式の関係を用いると

$$x_{w,o}^a = \frac{\Gamma_{w,o}}{\Gamma_{w,o} + \Gamma_{1,o}} = \frac{\Gamma_{w,o}}{\Gamma_{1,o}^\infty} = \frac{n_{w,o}^a}{n_{1,o}^{a,\infty}} = 1 - \theta \quad (\text{水}) \quad (61)$$

$$x_{1,o}^a = \frac{\Gamma_{1,o}}{\Gamma_{1,o} + \Gamma_{1,o}} = \frac{\Gamma_{1,o}}{\Gamma_{1,o}^\infty} = \frac{n_{1,o}^a}{n_{1,o}^{a,\infty}} = \theta \quad (\text{溶質}) \quad (62)$$

(63)式に $d\mu = RT d \ln c$ の条件を代入し、さらに(64)式を代

入し、(55), (61), (62)式の関係を用いて積分することによって次式を得る(付録 E 参照)。

$$c_{1,o} = \left[\frac{n_{1,o}^{a,\infty}}{H_{1(w)}} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[A_{1w} \frac{1 - (1 - A_{w1})\theta}{A_{1w} + (1 - A_{1w})\theta} \right] \exp \left[-\frac{A_{w1}(1 - A_{w1})\theta}{1 - (1 - A_{w1})\theta} - \frac{(1 - A_{1w})\theta}{A_{1w} + (1 - A_{1w})\theta} \right] \quad (63)$$

ここで

$$H_{1(w)} = \lim_{c_{1,o} \rightarrow 0} \left(\frac{n_{1,o}^a}{c_{1,o}} \right) \quad (64)$$

(63)式において、 A_{1w} , A_{w1} について

$$\left. \begin{aligned} A_{1w} &= 1 \\ A_{w1} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

の条件を入れると、(63)式は吸着平衡における Langmuir の式になる。すなわち吸着相における水分子と溶質分子の相互作用が無視でき、理想系の場合 Langmuir 式となることを示している。

4・2・2 多溶質系

(18), (19)式より任意の成分に対して平衡式は次式となる。

$$\gamma_i^l x_i^l = \gamma_i^a x_i^a \exp \left(\frac{\mu_i^{oa} - \mu_i^{ol}}{RT} \right) \exp \left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right) \quad (66)$$

添字 w で水(溶媒)を表し、 $i = 1, 2, \dots$ で溶質を示すと

$$n_T^{a,\infty} = n_1^a + n_2^a + \dots + n_w^a \quad (67)$$

$$n_T^a = \sum_i n_i^a \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (68)$$

$$x_w^a = 1 - \sum_i x_i^a = 1 - \frac{n_T^a}{n_T^{a,\infty}} \quad (\text{水}) \quad (69)$$

$$x_i^a = \left(\frac{n_i^a}{n_T^a} \right) \left(\frac{n_T^a}{n_w + \sum_i n_i^a} \right) = z_i \frac{n_T^a}{n_T^{a,\infty}} \quad (\text{溶質}) \quad (70)$$

(66)式に(70)式を代入すると

$$\gamma_i^l x_i^l = \gamma_i^a z_i \frac{n_T^a}{n_T^{a,\infty}} \exp \left(\frac{\mu_i^{oa} - \mu_i^{ol}}{RT} \right) \exp \left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right) \quad (71)$$

右辺の z_i と n_T^a を除くすべては、単一溶質系パラメータから得られる。

活量係数の組成依存性は、多溶質系に対して Wilson 式で表すと次式のようなになる。

$$\ln r_i^a = 1 - \ln \left(\sum_j x_j^a A_{ij} \right) - \sum_k \left(\frac{x_k^a A_{ki}}{\sum_j x_j^a A_{kj}} \right) \quad (72)$$

ここで A_{iw} と A_{wi} ($i \neq w$) は単一溶質パラメーターから得られるが、 A_{ij} ($i, j \neq w$) は吸着質分子間の相互作用によるものであるから何らかの方法で算出されねばならない。

また飽和吸着量 $n_T^{a,\infty}$ と部分モル表面積 \bar{a}_w, \bar{a}_i は、それぞれ次式によって与えられる^{13), 25)}。

$$n_T^{a,\infty} = \sum_i z_i n_{i,0}^{a,\infty} \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (73)$$

$$\bar{a}_w = \frac{A}{n_T^{a,\infty}} \quad (74)$$

$$\bar{a}_i = \frac{A}{n_T^{a,\infty}} + \left(1 - \frac{n_{i,0}^{a,\infty}}{n_T^{a,\infty}} \right) \frac{A}{n_T^a} \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (75)$$

(64), (74), (75)式を組み合わせると次式になる。

$$-\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = \left(1 + \frac{n_T^{a,\infty} - n_{i,0}^{a,\infty}}{n_T^a} \right) \ln r_w^a x_w^a \quad (76)$$

(66)式を変形すると

$$\exp \left(\frac{\mu_i^{oa} - \mu_i^{ol}}{RT} \right) = \left(\frac{r_i^l x_i^l}{r_i^a x_i^a} \right) \exp \left(-\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right) \quad (77)$$

この関係は、組成の全領域に対して成立するので、2次元圧 π が 0 に近いような条件すなわち無限希釈状態で適用すると

$$\exp \left(\frac{\mu_i^{oa} - \mu_i^{ol}}{RT} \right) = n_{i,0}^{a,\infty} r_i^{l,\infty} \lim_{x_i^a \rightarrow 0} \left(\frac{1}{r_i^a} \right) \lim_{x_i^l \rightarrow 0} \left(\frac{x_i^l}{n_i^a} \right) \quad (78)$$

ここで希薄水溶液の場合、近似的に次式が成り立つ。

$$x_i^l \cong v_w^0 c_i / 1000 \quad (79)$$

(79)式と(79)式を(78)式に代入し、(64)式を考えると

$$\exp \left(\frac{\mu_i^{oa} - \mu_i^{ol}}{RT} \right) = \frac{v_w^0 n_{i,0}^{a,\infty} r_i^{l,\infty}}{1000 H_{i(w)}} A_{iw} \exp(A_{wi} - 1) \quad (80)$$

(71)式に(80)式を代入すると

$$r_i^l x_i^l = r_i^a z_i n_T^a \frac{v_w^0 n_{i,0}^{a,\infty} r_i^{l,\infty} A_{i,w}}{1000 n_T^{a,\infty} H_{i(w)}} \exp(A_{wi} - 1) \exp \left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right) \quad (81)$$

吸着質 i の最終的な平衡式は、(79)式を(81)式に代入することと得られる。ただし、 $r_i^l / r_i^{l,\infty} \cong 1$ (希薄水溶液) とした。

$$c_i = r_i^a z_i n_T^a \frac{n_{i,0}^{a,\infty}}{n_T^{a,\infty}} \frac{A_{iw}}{H_{i(w)}} \exp(A_{wi} - 1) \exp \left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right) \quad (82)$$

4.3 パラメーターの決定法

多溶質系の吸着平衡を(82)式で推算するためには、(63)式に含まれるパラメーター $n_{i,0}^{a,\infty}$, $H_{i(w)}$, A_{iw} , A_{wi} を単一溶質系吸着平衡データを用いて決定しておかねばならない。決定法を種々検討した結果 Simplex 法²⁷⁾を用いて4つのパラメーターを決定する方法が有効であった²⁸⁾。しかしながら、初期値の設定には問題が残っている。

本研究でのデータを用いて決定したパラメーターを表6に、計算値とデータの比較を図12に示す²⁹⁾。

Suwanayuen-Danner モデル (SD モデル) は、良好に吸着平衡関係を表すことが示される。なお、計算に際しては付録 F を参照されたい。

表6 (63)式のパラメーター値

	$n_{i,0}^{a,\infty} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right)$	$H_{i(w)} \left(\frac{\ell}{\text{g}} \right)$	A_{iw}	A_{wi}	誤差*(%)
アセトン	7.301	.2334	0.2082	4.691	3.8
メチルエチルケトン	4.426	1.	.1060	5.341	3.3
フェノール	4.981	1523	10.91	5.745	1.1
ピリジン	4.926	57.46	2.257	6.083	1.2
酢酸ビニル	8.799	5.16	0.1522	7.715	3.3

$$* \text{誤差} = \frac{100}{N} \sum \left\{ \left| n_{i,0}^{a,\infty} (\text{計算値}) - n_{i,0}^{a,\infty} (\text{実測値}) \right| / n_{i,0}^{a,\infty} (\text{実測値}) \right\}$$

N=データ数

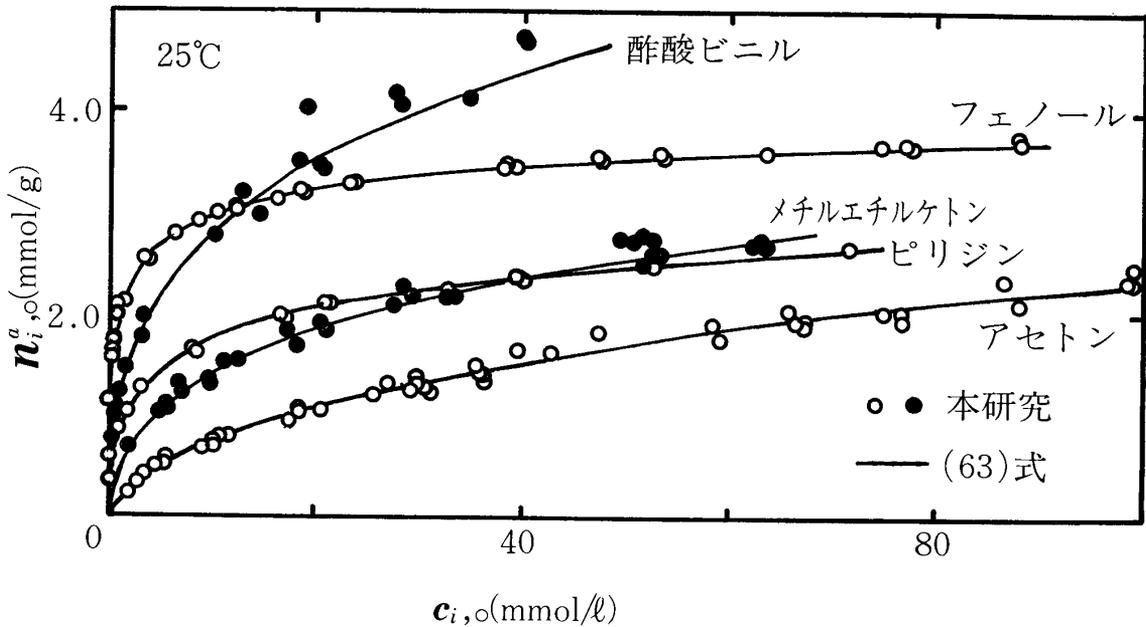


図12 吸着等温線(単一溶質系)

4.4 2溶質系の推算

単一溶質系吸着平衡データから得られるパラメータを用いて、2溶質系の吸着平衡を推算する手順は次のようになる。

- (i) (82)式において z_i を仮定する。
- (ii) 活量係数を計算するために(79)式を使用する。
- (iii) $nT^{a,∞}$ を計算するために(73)式を使用する。
- (iv) $\pi \bar{a}_i / RT$ を計算するために(70)式を使用する。
- (v) (82)式で表される平衡関係式を連立させて試行法により c_i と nT^a の関係を求める。

ただし、ここでは溶質間の相互作用を意味する A_{12} , A_{21} は1とみなして簡略化している。

表6のパラメータを用いて推算した値と本研究でのデータとの比較を図13, 14に示している。ガス吸着の場合とは異なり、 $A_{12}=1$, $A_{21}=1$ とした計算結果は思わし

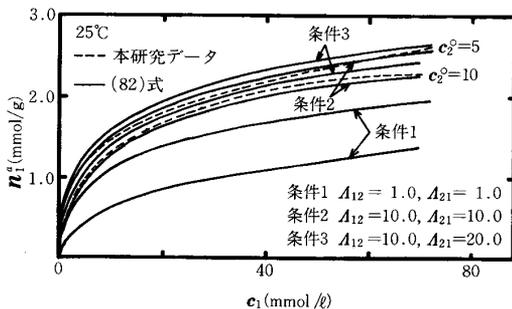


図13 フェノール(2)仕込み初濃度一定におけるピリジン(1)の吸着

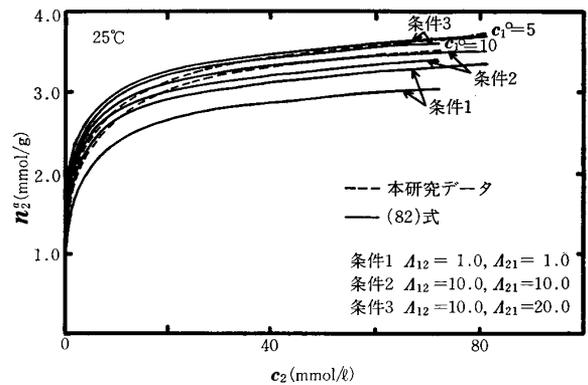


図14 ピリジン(1)仕込み濃度一定におけるフェノール(2)の吸着

くない。図に見られるように、条件2 ($A_{12}=10.0$, $A_{21}=10.0$) の場合データとほぼ一致しているように思われる。吸着分子間の相互作用を表現する A_{12} , A_{21} の導入により、2溶質系吸着平衡が良好に相関されるものと思われる。

5. 結 言

水溶液系吸着平衡を正確に推算するためには、吸着相の非理想性を考慮しなければならない。本研究では、水溶液系吸着平衡の熱力学的な基本関係式を明示するとともに、これまでに報告されている吸着相の非理想性に関する表現法について種々検討を加えた。一般に吸着平衡の

表現式には、いくつかのパラメーターが含まれるが、それらは一般に単一溶質系の吸着平衡データより決定せざるを得ないのが現状である。したがって工学上、有用な推算手法とは、これらのパラメーターのみを用いて、実装置設計に重要な2溶質以上の多溶質水溶液の吸着平衡関係を良好に推算できるモデルを意味する。

本研究で検討した結果、最近 Suwanayuen と Dannr によって気相吸着平衡を表現するために提出されたモデルが、有力な推算手法の一つと判断される。本研究で実測した吸着平衡データを用い、単一溶質系の吸着平衡関係の相関を試みたが、水溶液吸着においても“vacancy”の代わりに H_2O 分子を考えることによって、満足に適用できることが明らかになった。さらに、2溶質系への適用例も示し、多溶質系への拡張の可能性も示した。

なお、吸着相を理想系と仮定した Radke および Prausnitz の推算モデルがあり、現在広く採用され、良好な結果も報告されている²⁾。本研究での推算モデルとの有用性の比較等については、今後の研究に待つところが多い。

(謝辞) 本研究にあたり、御協力いただいた九州大学工学部化学機械工学科、山下藤洋・野田和宏両氏に感謝する。また本研究の一部は、昭和55年度文部省科学研究費補助金(No. 575598)によることを記し、謝意を表す。

使用記号

- A : 吸着剤比表面積 (m^2/g)
 A_m : 分子断面積 (m^2/mol)
 a : Radke-Prausnitz 式の定数
 \bar{a} : 部分モル表面積 (m^2/mol)
 b : Radke-Prausnitz 式の定数
 c : 体積モル濃度 (mol/l), ($mmol/l$)
 c^0 : 仕込み初濃度 ($mmol/l$)
 f : フガシチー (N/m^2)
 $H_{i(w)}$: 溶媒(主として水)に対する成分 i のヘンリー定数 (2)式
 $\bar{H}_{i(w)}$: 溶媒(主として水)に対する成分 i のヘンリー定数 (6)式, (l/g)
 M_i : Margules 型活量係数式の係数 ($i = 1, 2, 3$)
 n^a : 吸着量 (mol/g), ($mmol/g$)
 p : 圧力 (N/m^2)
 R : 気体定数 ($8.314 J/mol \cdot K$)

- T : 絶対温度 (K)
 v : モル体積 (cm^3/mol)
 x : モル分率
 z : 吸着相モル分率 (solvent-free basis)

ギリシャ文字

- α : Margules 定数 (4)式
 β : Radke-Prausnitz 式の定数
 Γ : 界面過剰量 (mol/m^2)
 γ : 対称基準活量係数
 γ^* : 非対称基準活量係数
 $\tilde{\gamma}$: 活量係数 (solvent-free basis)
 θ : 被覆率
 A_{ij} : Wilson パラメーター ($j \neq i$)
 μ : 化学ポテンシャル (J/mol)
 π : 2次元圧 (N/m)
 σ : 界面張力 (N/m)

上添字

- a : 吸着相
 (c) : 体積モル濃度基準
 l : 液相
 ref : 基準状態
 (s) : 初期値
 α : 相 α
 β : 相 β
 ∞ : 無限希釈状態, 最大値
 o : 純粋状態
 $*$: 非対称基準(溶質の無限希釈状態を ref にとった場合)

下添字

- i, j, k : 成分 i, j, k
 T : total
 w : 水
 $1, 2$: 溶質 1, 2
 o : 単一溶質系

参 考 文 献

- 1) 北川睦夫編, “活性炭水処理技術と管理”, 4章, 日刊工業新聞社 (1978)
- 2) 福地賢治, 荒井康彦: 水処理技術, 21: 339(1980)
- 3) Fukuchi, K., H. Hamaoka and Y. Arai; *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu Univ.*, 40, 107 (1980)

- 4) 福地賢治, 荒井康彦: 環境技術, **9**, 625 (1980)
- 5) 福地賢治, 山下藤洋, 平山丈二, 荒井康彦: 環境技術, **10**, 297 (1981)
- 6) Radke, C. J. and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 445 (1972)
- 7) Radke, C. J. and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **18**, 761 (1972)
- 8) 化学工学協会編, “化学工学便覧(改訂4版)”, p. 857, 丸善(1978)
- 9) Sircar, S. and A. L. Myers: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 489 (1973)
- 10) 齋藤正三郎, “平衡物性推算の基礎”, 1章, 培風館(1976)
- 11) 藤代亮一, 黒岩章晃, “溶液の性質 I”, p. 51, 東京化学同人(1966)
- 12) Lucassen-Reynders, E. H.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1777 (1966)
- 13) Lucassen-Reynders, E. H.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **41**, 156 (1972)
- 14) Lucassen-Reynders, E. H.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **42**, 554 (1973)
- 15) Butler, J. A. V.: *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **135**, 348 (1932)
- 16) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学協会第44年会要旨集, **D 108**, p. 289 (1979)
- 17) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学協会第13回秋季大会要旨集, **H312**, p. 718 (1979)
- 18) 齋藤正三郎, 小島和夫, 荒井康彦, “例解演習 化学工学熱力学”, 7章, 日刊工業新聞社(1980)
- 19) 福地賢治, 荒井康彦: 九州大学工学集報, **51**, 677 (1978)
- 20) Digiano, F. A., G. Baldauf, B. Frick and H. Sontheimer: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1667 (1978)
- 21) Fritz, W. and E. U. Schlünder: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 721 (1981)
- 22) 村田耕一, 九州大学工学部化学機械工学科卒業論文(1981)
- 23) Prausnitz, J. M. and P. L. Chueh, “Computer calculation for high-pressure vapor-liquid equilibria” p. 83, Prentice-Hall (1968)
- 24) Suwanayuen, S. and R. P. Danner: *AIChE J.*, **26**, 68, (1980)
- 25) Suwanayuen, S. and R. P. Danner: *AIChE J.*, **26**, 76 (1980)
- 26) Wilson, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964)
- 27) 化学工学協会編, “化学工学プログラミング演習” 例題5・3, p. 136, 培風館(1976)
- 28) 小淵茂寿, 九州大学工学部化学機械工学科卒業論文(1981)
- 29) 福地賢治, 小淵茂寿, 荒井康彦: 化学工学協会宇都宮大会要旨集, **SB16**, p. 148 (1981)

付録A 吸着相化学ポテンシャル (Butler 型)

Butler 型の吸着相化学ポテンシャルは $\mu_i^s \neq \mu_i^l$, $\mu_i^{so} \neq \mu_i^{ol}$ であり, この差は界面張力による表面エネルギーの差となっている¹⁵⁾. ただし上添字 s は吸着相を意味する.

$$\mu_i^s - \mu_i^l = \sigma A_i \quad (\text{A-1})$$

$$\mu_i^{so} - \mu_i^{ol} = \sigma^o A_i \quad (\text{A-2})$$

一方, 溶液相と吸着相の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\mu_i^l = \mu_i^{ol} + RT \ln \gamma_i^l x_i^l \quad (\text{A-3})$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{so} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s \quad (\text{A-4})$$

(A-1) ~ (A-4) 式を組み合わせると

$$(\sigma^o - \sigma) A_i = RT \ln \frac{\gamma_i^l x_i^l}{\gamma_i^s x_i^s} \quad (\text{A-5})$$

ここで $\sigma^o - \sigma = \pi$ とおき, 純物質について $\mu_i^{os} (= \mu_i^{ol})$ を導入すると

$$\begin{aligned} \mu_i^{os} + RT \ln \gamma_i^s x_i^s + \pi A_i \\ = \mu_i^{ol} + RT \ln \gamma_i^l x_i^l \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

(A-6) 式において左辺の上添字 s を a に置き換え $\bar{a}_i = A_i$ とすると, 吸着相化学ポテンシャル μ_i^a は, 次式で与えられる.

$$\mu_i^a = \mu_i^{oa} + RT \ln \gamma_i^a x_i^a + \pi \bar{a}_i \quad (\text{A-7})$$

付録B 2次元圧 π の算出法

2次元圧 π は, 単一溶質系の吸着平衡関係が与えられると, 次式によって計算することができる⁷⁾.

$$\pi = \frac{RT}{A} \int_0^{c_{i,o}} \frac{n_{i,o}^a}{c_{i,o}} dc_{i,o} \quad (\text{B-1})$$

方法としては, $n_{i,o}^a/c_{i,o}$ と $c_{i,o}$ をプロットして図積分する方法, $n_{i,o}^a$ が $c_{i,o}$ の関数であり $n_{i,o}^a/c_{i,o}$ が積分可能な厳密な解析解法, 被積分関数 $n_{i,o}^a/c_{i,o}$ が複雑であ

っても数値積分ができる Gauss 法の3種類がある。

ここでは、プログラムのライブラリーとして広く利用されている Gauss 法を用いた。入力パラメーターとして、積分の下限、上限、被積分関数、分点数が必要であるが、通常の吸着等温線では分点数 100 で十分精度がよいことを確かめた。

なお (B-1) 式で2次元圧 π が求められるのは、溶液相が十分希薄であり、理想溶液とみなせる場合についてであることを注意が必要である¹⁸⁾。

ところで、吸着平衡の相律は (自由度) = (成分の数) - (相の数) + 3 となり、2成分系吸着平衡では自由度 3 となる。したがって温度、圧力を指定しただけでは、平衡関係が決定できない。そこで、もう一つの変数として2次元圧 π を指定することになる [AIChE J., 11, 121 (1965)]。

付録 C 吸着相活量係数 $r_{i,o}^{*a}$ の算出法

(7)式と、希薄溶液の条件 $r_{i,o}^{*l} \cong 1$ より

$$r_{i,o}^{*a} = (x_{i,o}^l/x_{i,o}^a) H_{i(w)} \quad (\text{C-1})$$

ここでヘンリー定数 $H_{i(w)}$ は、次式で定義される。

$$H_{i(w)} = \lim_{x_{i,o}^l \rightarrow 0} (x_{i,o}^a/x_{i,o}^l) \quad (\text{C-2})$$

一方、Radke-Prusnitz 式⁶⁾をモル分率で表現すると次式のようになる。ただし、 $c_{i,o} \cong 55.56 x_{i,o}^l$ と近似した。

$$x_{i,o}^a = A_{mw} x_{i,o}^l / \{ (A_{mw} - A_{mi}) x_{i,o}^l + A/55.56a + (A/b) (1/55.56)^\beta (1000 x_{i,o}^l)^{1-\beta} \} \quad (\text{C-3})$$

ここで、 a , b , β は Radke-Prusnitz 式の定数である。

(C-2), (C-3) 式より

$$H_{i(w)} = \frac{55.56aA_{mw}}{A} \quad (\text{C-4})$$

吸着相モル分率 $x_{i,o}^a$ と溶液相モル分率 $x_{i,o}^l$ は、それぞれ

$$x_{i,o}^a = \frac{n_{i,o}^a}{n_{i,o}^a + n_{w,o}^a} \quad (\text{C-5})$$

$$x_{i,o}^l \cong \frac{c_{i,o}}{55.56} \quad (\text{希薄水溶液}) \quad (\text{C-6})$$

で与えられるから、(C-1) 式に (C-4) ~ (C-6)

式を代入すれば $r_{i,o}^{*a}$ を求めることができる。

付録 D 界面過剰量について

吸着剤比表面積 A は、部分モル表面積 \bar{a}_i と次の関係にある。

$$\sum_i \bar{a}_i n_i^a = A \quad (\text{D-1})$$

また界面過剰量は、表面積あたりの吸着量で定義できるので次式となる。

$$\Gamma_i = \frac{n_i^a}{A} \quad (\text{D-2})$$

(D-1) 式の両辺を A で割ると、(D-2) 式の関係より

$$\sum_i \bar{a}_i \Gamma_i = 1 \quad (\text{D-3})$$

(D-2) 式において最大界面過剰量は、次式で定義できる。

$$\Gamma_i^\infty = \frac{n_i^{a,\infty}}{A} \quad (\text{D-4})$$

一方部分モル表面積は、次式で定義できる¹³⁾。

$$\bar{a}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i^a} \right)_{T, \pi, n_{j \neq i}^a} \quad (\text{D-5})$$

ここで、単一溶質系の場合は、次式となる。

$$\bar{a}_w = \bar{a}_1 = \frac{1}{\Gamma_{1,o}^\infty} \quad (\text{D-6})$$

付録 E (6)式の誘導

(6)式に $d\mu^a (=d\mu^l) = RTd \ln c$ の関係を代入し、溶質 1 について考えると次式となる。

$$d\pi = \frac{n_{1,o}^a}{A} RTd \ln c_{1,o} \quad (\text{E-1})$$

ここで(6), (9), (10), (12)式より次式が成り立つ。

$$\frac{n_{1,o}^a}{A} = \Gamma_{1,o} = \theta \Gamma_{1,o}^\infty = \frac{\theta}{\bar{a}_w} \quad (\text{E-2})$$

(E-1), (E-2) 式より

$$d\pi = \frac{\theta}{\bar{a}_w} RTd \ln c_{1,o} \quad (\text{E-3})$$

一方、希薄水溶液において(6)式が成立するので、

$$\pi = \frac{-RT}{\bar{a}_w} \ln r_{w,o}^a x_{w,o}^a \quad (\text{E-4})$$

活量係数 $r_{w,o}^a$ を Wilson 式で表すと次式となる。

$$\ln r_{w,o}^a = -\ln(x_{w,o}^a + A_{w1} x_{1,o}^a) - x_{1,o}^a \left(\frac{A_{1w}}{x_{1,o}^a + A_{1w} x_{w,o}^a} - \frac{A_{w1}}{x_{w,o}^a + A_{w1} x_{1,o}^a} \right) \quad (\text{E-5})$$

$x_{w,o}^a = 1 - \theta$, $x_{1,o}^a = \theta$ と (E-5) 式を (E-4) 式に代入すると

$$\pi = \frac{-RT}{\bar{a}_w} \left[-\ln \{1 - (1 - A_{w1})\theta\} - \theta \left\{ \frac{A_{1w}}{A_{1w} + (1 - A_{1w})\theta} - \frac{A_{w1}}{1 - (1 - A_{w1})\theta} \right\} + \ln(1 - \theta) \right] \quad (\text{E-6})$$

(E-6) 式を微分し, (E-3) 式と比較すると

$$d \ln c_{1,c} = \left[\frac{1 - A_{w1}}{\theta \{1 - (1 - A_{w1})\theta\}} - \frac{A_{1w}}{\theta \{A_{1w} + (1 - A_{1w})\theta\}} + \frac{A_{w1}}{\theta \{1 - (1 - A_{w1})\theta\}} + \frac{A_{1w}(1 - A_{1w})}{\{A_{1w} + (1 - A_{1w})\theta\}^2} + \frac{A_{w1}(1 - A_{w1})}{\{1 - (1 - A_{w1})\theta\}^2} - \frac{1}{\theta(1 - \theta)} \right] d\theta \quad (\text{E-7})$$

両辺積分して整理すると(6)式となる。

付録F SD吸着等温式 (SD式) の計算方法

単一溶質系SD式は, 本文(6)式で示されるように, 吸着量 $n_{1,o}^a$ の関数として平衡濃度 $c_{1,o}$ が計算できる。しかしながら, 一般には $c_{1,o}$ を与えて $n_{1,o}^a$ を計算し, 実測の吸着量と比較することが多い。(6)式の形が複雑なため

に, 逆関数を求めることができないので, 試行法により, 次の手順で $c_{1,o}$ (実測値) に対する $n_{1,o}^a$ (計算値) を求めた。

- (i) $n_{1,o}^a$ を 0 から $n_{1,o}^{a,\infty}$ の範囲で 0.01 間隔で増加させて, それぞれの $n_{1,o}^a$ に対して(6)式で $c_{1,o}$ を計算する。
- (ii) $c_{1,o}$ (計算値) と $c_{1,o}$ (実測値) の大小関係を判定し, 計算値の方が小さいならば (i), (ii) をくり返し, $n_{1,o}^a$ を増加させる。計算値の方が大きいならば 0.01 減じて, 10^{-4} の間隔で (i), (ii) と同様の計算をくり返す。
- (iii) 以上のようにして, 10^{-6} の間隔まで同様の計算をくり返し, $n_{1,o}^a$ の 10^{-6} の精度で $c_{1,o}$ (実測値) に対する $n_{1,o}^a$ (計算値) を求めることができる。

2 溶質系SD式 (6)式) の場合は, 実測の n_1^a, n_2^a を代入して, c_1 (計算値), c_2 (計算値) を求めた。

(昭和56年8月20日受理)