

# 単一溶質水溶液から活性炭への有機化合物の吸着平衡

福地賢治\*・荒井康彦\*\*

## Adsorption Equilibria of Organic Compound from Single Solute Aqueous Solution on Activated Carbon

Kenji FUKUCHI and Yasuhiko ARAI

### Abstract

Absorption equilibria of 15 single solutes (acetone, ethyl methyl ketone, pyridine, phenol, *p*-cresol, *p*-chlorophenol, *p*-nitrophenol, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol and 1-pentanol) from dilute aqueous solutions on activated carbon were measured at 25°C and for the concentrations up to 100~2500 mmol·dm<sup>-3</sup>.

Radke-Prausnitz equation was applied to correlate the present adsorption equilibrium data. It was found that Radke-Prausnitz equation can correlate each isotherm within 2~3% errors.

### 1. 緒言

排水から微量の有機化合物を除去するために、活性炭を利用した吸着操作が効果的であるが<sup>4,5,11)</sup>、吸着装置の合理的設計において、吸着平衡関係が基礎データとして重要である。工場排水などは多種多様の溶質を含むが、まず単一溶質水溶液の吸着平衡が基礎となる。

本研究では、吸着平衡データを系統的に集積する目的で、活性炭を用いて、単一有機化合物水溶液の吸着平衡関係を25°Cで実測した。対象とした溶質は、ケトン類(2種)、ピリジン、フェノールおよび誘導体(3種)、アルコール類(8種)の合計15種である。さらに、得られた吸着平衡データに対して、実験式として有用であることが認められているRadke-Prausnitz吸着等温式<sup>9)</sup>を適用した。

### 2. 実験方法

#### 2・1 試料

本実験で使用した活性炭は、主原料が高品位歴青炭である市販の水処理用活性炭であり、CALGON社製 Filtrasorb400(16/40メッシュ粒状炭、BET表面積1050~1200m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)である。純水は、ヤマト科学製純水製造装置WG-21で製造した。アルコール類、*p*-クロロフェノール、*p*-ニトロフェノールは、半井化学特級試薬であり、*p*-クレゾールは、和光純薬一級試薬であり、その他のケトン類、ピリジンおよびフェノールは、和光純薬特級試薬である。

#### 2・2 実験手順

市販のCAL炭(Filtrasorb400)をボールミルを用いて十分粉碎し、JISふるい200メッシュを通過し、300メッシュのふるい上に残るものを分級した。粉末状の活性炭は、大量の純水によってスラリー状とし、デカンテーション、洗浄をくり返して、浮遊する微粉炭を除去した。さらに、オープンを用いて、110°Cで24時間乾燥させたものを共栓付き広口びんに採取し、デシケーター中に保管

\*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

した。

実験時に必要量の活性炭をピーカーに採取し、前処理として、150°Cで2時間オープン中に入れ、その後デシケーター中で室温に戻した。内容積200cm<sup>3</sup>のスクリュウキャップ付き三角フラスコに、この活性炭の一定量(約0.5, 1.0, 3.0g)を精秤した。これに、純水を一定量  $V_A$  (25または50cm<sup>3</sup>) 加え、真空デシケーターに入れ、-50°Cのエチレングリコール浴をトラップとして、気泡の認められなくなるまで真空ポンプで、約30分間真空引きした。真空引き前後の純水の減少量は、試料を含んだフラスコの質量変化を室温の水の密度で割り、体積に換算して厳密に決定した。これに純水  $V_B$  と濃度既知の有機化合物水溶液  $V_C$  を加えた。本実験では、 $V_A + V_B + V_C$  が常に100cm<sup>3</sup>となるようにした。

三角フラスコを25±0.1°Cに制御された恒温槽(大洋科学M-100L)中で連続的に振とうし、吸着平衡に到達させた。平衡到達時間は、予備実験で検討したところ、ケトン類、アルコール類は1日、ピリジン、フェノールおよび誘導体は、2日であった。なお実際には、その2倍の2日または4日間とした。この間の水分の揮発損失がないことを、仕込み時とサンプリング時の質量変化がないことから確かめた。

サンプリングは、フラスコから活性炭を含んだままの試料溶液の半分を内容積50cm<sup>3</sup>の注射筒に入れ、共栓付きガラスびんに押し出した。注射筒の先端には、ガラスファイバーろ過器(東洋科学KS-25にGC-50のフィルターをつけた)を取り付けてあるので、活性炭は、注射筒に残り、水溶液のみがガラスびんに採取できる。この時、ガラスフィルターへの吸着がないことを実験的に確認した。

採取した試料液の濃度測定には、分光光度法とガスクロマトグラフィーを併用した。すなわち、ケトン類、ピリジン、フェノールおよび誘導体には、日立分光光度計100-50を用いて紫外線吸収により定量した。その他のアルコール類に対しては、島津ガスクロマトグラフ8AIFおよび積分計クロマトパックR1Bを用いて、内部標準法により濃度を決定した。

### 2・3 データの整理

必要な測定値は、活性炭の質量  $m$  [g]、仕込み時の溶液の体積  $V$  [dm<sup>3</sup>]、仕込み初濃度  $c_0$  [mmol・dm<sup>-3</sup>]、平衡濃度  $c$  [mmol・dm<sup>-3</sup>] である。希薄溶液の場合には、吸着量  $n$  [mmol・g<sup>-1</sup>] は、近似的に次式で計算される。

$$n = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (1)$$

ここで、 $V$  は前処理時の真空引き前後の質量減少量  $\Delta W$  [g] と室温の水の密度  $d$  [g・cm<sup>-3</sup>] より、次式で求められる。

$$V = \frac{100 - (\Delta W/d)}{1000} \quad (2)$$

さらに、 $c_0$  は、濃度既知  $c_s$  [mmol・dm<sup>-3</sup>] の有機化合物水溶液  $V_c$  [cm<sup>3</sup>] を注入すると、次式で求められる。

$$c_0 = \frac{c_s V_c}{1000 V} \quad (3)$$

以上より、平衡濃度  $c$  に対して、式(1)で吸着量  $n$  が計算されるので、吸着平衡関係が求められる。

## 3. 実験結果

### 3.1 吸着平衡データ

対象とした溶質は、アセトン、エチルメチルケトン、ピリジン、フェノール、*p*-クレゾール、*p*-クロロフェノール、*p*-ニトロフェノール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノールの15種類の有機化合物である。吸着平衡データは、濃度域がそれぞれ最大100~2500mmol・dm<sup>-3</sup>にわたっている。結果を表1~4と図1~4に示す。

### 3.2 文献値との比較

本研究と同様にC A L炭を用いた吸着平衡データは、これまでもいくつか報告されている<sup>1,3,8,9,10,12,13</sup>。測定温度は25~35°Cのものを対象としたが、本研究の特徴は、溶質濃度域が広範囲であることである。なお、ピリジンに関する報告例は見当たらないようである。

図1~4に、既報のデータと本測定値の比較を示している。図1において、アセトンは、Radkeら<sup>9</sup>の値とほぼ一致しているが、安部ら<sup>11</sup>の値とやや大きい偏倚を示している。エチルメチルケトンは、Giustiら<sup>3</sup>の値とほぼ一致しているが、安部ら<sup>11</sup>の値とやや大きい偏倚を示している。図1, 2において、フェノールおよび誘導体は、岡崎ら<sup>8</sup>の値とよく一致している。また、Radkeら<sup>9</sup>、竹内ら<sup>12</sup>、浦野ら<sup>13</sup>とほぼ一致している。図3, 4において、アルコール類は、Radkeら<sup>9</sup>の2-プロパノールの値、浦野ら<sup>13</sup>の1-ペンタノールの値とよく一致している。また、鈴木ら<sup>10</sup>の値と低濃度域で偏倚が大きい場合もあるが、大略一致している。しかしながら、安部ら<sup>11</sup>の値とは、やや大きい偏倚を示している。

表1 単一溶質系吸着平衡データ\*(アセトン, エチルメチルケトン, フェノール, *p*-クレゾール)

Acetone		Ethyl methyl ketone		Phenol		<i>p</i> -Cresol	
<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>
mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>
3.35E+0	4.25E-1	3.00E+0	8.94E-1	5.55E-2	1.10E+0	3.25E-2	1.39E+0
6.47E+0	5.50E-1	3.15E+0	8.71E-1	5.62E-2	1.08E+0	4.22E-2	1.38E+0
6.52E+0	5.45E-1	5.19E+0	1.13E+0	5.82E-2	1.08E+0	1.45E-1	1.97E+0
1.11E+1	7.37E-1	6.39E+0	1.15E+0	5.96E-2	1.08E+0	3.29E-1	2.17E+0
1.11E+1	7.42E-1	6.44E+0	1.14E+0	6.09E-2	1.08E+0	3.29E-1	2.19E+0
1.46E+1	8.14E-1	8.69E+0	1.31E+0	6.36E-2	1.16E+0	3.35E-1	2.16E+0
1.47E+1	7.96E-1	8.79E+0	1.30E+0	6.90E-2	1.14E+0	3.67E-1	2.18E+0
1.86E+1	9.58E-1	8.89E+0	1.27E+0	1.94E-1	1.56E+0	3.77E-1	2.18E+0
1.87E+1	9.38E-1	1.12E+1	1.44E+0	3.99E-1	1.76E+0	3.89E-1	2.19E+0
1.97E+1	9.27E-1	1.13E+1	1.41E+0	4.03E-1	1.76E+0	5.99E-1	2.38E+0
3.16E+1	1.19E+0	1.26E+1	1.48E+0	7.95E-1	2.03E+0	6.04E-1	2.38E+0
3.19E+1	1.19E+0	1.27E+1	1.46E+0	8.14E-1	2.03E+0	2.24E+0	2.84E+0
3.30E+1	1.23E+0	1.27E+1	1.47E+0	8.31E-1	2.02E+0	2.33E+0	2.82E+0
3.30E+1	1.23E+0	1.33E+1	1.49E+0	8.34E-1	2.02E+0	2.45E+0	2.80E+0
5.22E+1	1.51E+0	1.33E+1	1.50E+0	1.03E+0	2.10E+0	3.87E+0	2.92E+0
5.23E+1	1.50E+0	1.34E+1	1.48E+0	1.04E+0	2.11E+0	3.97E+0	2.90E+0
5.49E+1	1.61E+0	2.05E+1	1.82E+0	3.29E+0	2.56E+0	4.34E+0	2.99E+0
5.50E+1	1.58E+0	2.08E+1	1.77E+0	3.33E+0	2.56E+0	4.36E+0	2.98E+0
5.53E+1	1.53E+0	2.47E+1	2.06E+0	3.59E+0	2.56E+0	1.47E+1	3.39E+0
7.00E+1	1.76E+0	2.51E+1	2.01E+0	3.60E+0	2.56E+0	1.49E+1	3.38E+0
7.02E+1	1.73E+0	2.55E+1	1.92E+0	6.35E+0	2.80E+0	1.90E+1	3.48E+0
9.26E+1	2.01E+0	2.71E+1	2.03E+0	6.38E+0	2.79E+0	1.91E+1	3.46E+0
9.30E+1	1.92E+0	2.73E+1	2.00E+0	8.66E+0	2.94E+0	2.26E+1	3.51E+0
9.30E+1	1.94E+0	3.73E+1	2.26E+0	8.70E+0	2.93E+0	2.27E+1	3.49E+0
9.64E+1	1.95E+0	3.74E+1	2.24E+0	1.04E+1	3.01E+0	3.47E+1	3.62E+0
1.19E+2	2.14E+0	4.46E+1	2.38E+0	1.05E+1	3.00E+0	3.48E+1	3.61E+0
1.21E+2	2.16E+0	4.52E+1	2.29E+0	1.24E+1	3.07E+0	3.50E+1	3.58E+0
1.40E+2	2.42E+0	5.72E+1	2.73E+0	1.25E+1	3.04E+0	4.04E+1	3.69E+0
1.40E+2	2.43E+0	5.77E+1	2.64E+0	1.25E+1	3.08E+0	4.10E+1	3.71E+0
1.64E+2	2.52E+0	7.80E+1	2.89E+0	1.25E+1	3.08E+0	4.12E+1	3.69E+0
1.87E+2	2.74E+0	7.80E+1	2.91E+0	1.62E+1	3.14E+0	5.61E+1	3.76E+0
1.88E+2	2.66E+0	7.83E+1	2.83E+0	1.62E+1	3.15E+0	5.61E+1	3.78E+0
				1.86E+1	3.24E+0	7.88E+1	3.85E+0
				1.87E+1	3.20E+0	7.88E+1	3.86E+0
				1.88E+1	3.19E+0		
				2.34E+1	3.29E+0		
				2.35E+1	3.29E+0		
				3.82E+1	3.47E+0		
				3.83E+1	3.45E+0		
				3.85E+1	3.49E+0		
				3.86E+1	3.48E+0		
				3.93E+1	3.45E+0		
				3.93E+1	3.47E+0		
				4.72E+1	3.54E+0		
				4.74E+1	3.53E+0		
				5.33E+1	3.58E+0		
				5.35E+1	3.53E+0		
				6.36E+1	3.60E+0		
				6.36E+1	3.61E+0		
				7.47E+1	3.67E+0		
				7.47E+1	3.68E+0		
				7.74E+1	3.68E+0		
				7.77E+1	3.68E+0		
				7.78E+1	3.64E+0		
				8.81E+1	3.74E+0		
				8.81E+1	3.75E+0		

\*E±n=10<sup>±n</sup>

表2 単一溶質系吸着平衡データ (ピリジン, *p*-クロロフェノール, *p*-ニトロフェノール)

Pyridine		<i>p</i> -Chlorophenol		<i>p</i> -Nitrophenol	
<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>
mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>
2.14E-2	2.54E-1	8.01E-3	9.73E-1	2.98E-2	1.56E+0
2.33E-2	2.54E-1	7.21E-2	1.45E+0	3.16E-2	1.56E+0
5.66E-2	3.77E-1	1.60E-1	1.92E+0	7.57E-2	1.77E+0
5.92E-2	3.77E-1	1.63E-1	1.92E+0	7.57E-2	1.77E+0
2.27E-1	6.05E-1	1.76E+0	2.62E+0	9.47E-2	1.83E+0
2.29E-1	6.05E-1	1.79E+0	2.61E+0	9.85E-2	1.84E+0
7.24E-1	8.06E-1	3.31E+0	2.83E+0	3.41E-1	2.18E+0
7.31E-1	8.02E-1	3.36E+0	2.82E+0	3.48E-1	2.18E+0
7.53E-1	8.02E-1	3.46E+0	2.79E+0	6.57E-1	2.35E+0
8.45E-1	8.81E-1	3.47E+0	2.80E+0	6.78E-1	2.35E+0
8.45E-1	8.84E-1	7.42E+0	3.05E+0	1.52E+0	2.63E+0
1.45E+0	1.03E+0	1.20E+1	3.20E+0	1.61E+0	2.63E+0
1.45E+0	1.04E+0	1.20E+1	3.20E+0	1.73E+0	2.62E+0
2.44E+0	1.12E+0	1.68E+1	3.31E+0	1.73E+0	2.64E+0
2.46E+0	1.12E+0	1.68E+1	3.32E+0	2.03E+0	2.72E+0
2.46E+0	1.12E+0	2.40E+1	3.40E+0	2.14E+0	2.71E+0
3.20E+0	1.31E+0	2.40E+1	3.40E+0	6.91E+0	3.10E+0
3.22E+0	1.30E+0	3.07E+1	3.48E+0	7.00E+0	3.08E+0
5.93E+0	1.43E+0	3.08E+1	3.46E+0	9.62E+0	3.19E+0
5.93E+0	1.43E+0	3.74E+1	3.57E+0	9.71E+0	3.18E+0
5.99E+0	1.43E+0	3.74E+1	3.59E+0	9.73E+0	3.21E+0
8.17E+0	1.67E+0	4.44E+1	3.57E+0	9.90E+0	3.19E+0
8.41E+0	1.63E+0	5.14E+1	3.66E+0	1.59E+1	3.34E+0
8.66E+0	1.57E+0	5.14E+1	3.66E+0	1.62E+1	3.30E+0
8.70E+0	1.56E+0	5.82E+1	3.67E+0	1.62E+1	3.33E+0
8.81E+0	1.55E+0	5.85E+1	3.62E+0	1.96E+1	3.37E+0
8.98E+0	1.61E+0	6.53E+1	3.75E+0	1.97E+1	3.38E+0
9.20E+0	1.57E+0	6.54E+1	3.71E+0	2.51E+1	3.43E+0
9.30E+0	1.55E+0	7.23E+1	3.71E+0	2.58E+1	3.46E+0
1.28E+1	1.76E+0	7.23E+1	3.73E+0	2.59E+1	3.45E+0
1.29E+1	1.74E+0			3.59E+1	3.46E+0
1.30E+1	1.72E+0			3.59E+1	3.47E+0
1.69E+1	2.00E+0				
1.73E+1	1.93E+0				
1.90E+1	1.95E+0				
1.91E+1	1.94E+0				
1.93E+1	1.91E+0				
2.12E+1	2.12E+0				
2.16E+1	2.07E+0				
3.30E+1	2.24E+0				
3.31E+1	2.22E+0				
3.57E+1	2.19E+0				
3.58E+1	2.18E+0				
3.60E+1	2.13E+0				
3.96E+1	2.38E+0				
3.99E+1	2.37E+0				
4.74E+1	2.24E+0				
4.74E+1	2.27E+0				
4.74E+1	2.27E+0				
5.24E+1	2.53E+0				
5.28E+1	2.47E+0				
6.40E+1	2.52E+0				
6.43E+1	2.45E+0				
6.43E+1	2.47E+0				
7.17E+1	2.66E+0				
7.17E+1	2.66E+0				

表3 単一溶質系吸着平衡データ (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール)

Methanol		1-Propanol		2-Propanol	
<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>
mmol·dm <sup>-3</sup>	mmol·g <sup>-1</sup>	mmol·dm <sup>-3</sup>	mmol·g <sup>-1</sup>	mmol·dm <sup>-3</sup>	mmol·g <sup>-1</sup>
1.85E+2	2.89E-1	3.31E+0	3.71E-1	1.12E+0	1.24E-1
2.97E+2	5.45E-1	3.32E+0	3.69E-1	1.15E+0	1.28E-1
2.97E+2	5.65E-1	3.33E+0	3.68E-1	1.79E+0	1.81E-1
3.85E+2	6.65E-1	3.36E+0	3.64E-1	1.82E+0	1.76E-1
3.85E+2	6.65E-1	6.12E+0	5.12E-1	3.94E+0	3.00E-1
3.86E+2	6.54E-1	6.18E+0	5.02E-1	4.76E+0	3.30E-1
3.86E+2	6.54E-1	1.03E+1	6.69E-1	5.46E+0	3.51E-1
7.69E+2	1.33E+0	1.04E+1	6.50E-1	6.81E+0	4.07E-1
7.73E+2	1.29E+0	1.04E+1	6.52E-1	7.02E+0	4.26E-1
7.73E+2	1.29E+0	1.06E+1	6.74E-1	9.50E+0	4.88E-1
7.74E+2	1.26E+0	1.38E+1	7.42E-1	9.53E+0	4.83E-1
7.74E+2	1.26E+0	1.38E+1	7.44E-1	1.02E+1	5.39E-1
1.17E+3	1.66E+0	1.78E+1	8.39E-1	1.10E+1	5.43E-1
1.17E+3	1.66E+0	1.78E+1	8.39E-1	1.10E+1	5.60E-1
1.17E+3	1.69E+0	1.85E+1	8.68E-1	1.46E+1	6.37E-1
1.18E+3	1.62E+0	1.85E+1	8.71E-1	1.46E+1	6.40E-1
1.58E+3	1.83E+0	1.86E+1	8.52E-1	1.59E+1	6.68E-1
1.58E+3	1.83E+0	1.87E+1	8.32E-1	1.60E+1	6.53E-1
1.58E+3	1.83E+0	1.87E+1	8.43E-1	3.65E+1	9.24E-1
1.99E+3	1.95E+0	2.24E+1	9.48E-1	5.85E+1	1.15E+0
1.99E+3	2.01E+0	2.26E+1	9.14E-1	8.14E+1	1.35E+0
2.42E+3	2.02E+0	3.14E+1	1.07E+0	8.21E+1	1.31E+0
2.42E+3	2.09E+0	3.14E+1	1.08E+0	8.22E+1	1.30E+0
2.42E+3	2.09E+0	3.15E+1	1.08E+0	1.31E+2	1.49E+0
		3.17E+1	1.04E+0	1.54E+2	1.66E+0
		3.18E+1	1.02E+0	1.54E+2	1.68E+0
		4.04E+1	1.15E+0	1.77E+2	1.85E+0
		4.83E+1	1.22E+0	1.78E+2	1.77E+0
		5.27E+1	1.33E+0	2.02E+2	1.87E+0
		5.29E+1	1.30E+0		
		5.34E+1	1.33E+0		
		6.14E+1	1.41E+0		
		6.15E+1	1.41E+0		
		6.69E+1	1.49E+0		
		1.13E+2	1.81E+0		
		1.51E+2	1.92E+0		
		1.66E+2	2.03E+0		
		1.67E+2	1.93E+0		
		1.67E+2	1.95E+0		
		1.94E+2	2.09E+0		
		1.95E+2	2.04E+0		

表4 単一溶質系吸着平衡データ (1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール, 1-ペンタノール)

1-Butanol		2-Methyl-1-propanol		2-Methyl-2-propanol		1-Pentanol	
<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>n</i>
mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>	mmol-dm <sup>-3</sup>	mmol-g <sup>-1</sup>
1.28E-1	2.74E-1	2.51E-1	2.48E-1	1.81E+0	2.60E-1	2.88E-1	8.32E-1
1.05E+0	6.34E-1	2.62E-1	2.46E-1	2.95E+0	3.48E-1	9.06E-1	1.25E+0
1.06E+0	6.30E-1	8.22E-1	4.38E-1	2.95E+0	3.49E-1	9.42E-1	1.24E+0
2.64E+0	8.96E-1	8.83E-1	4.29E-1	2.95E+0	3.49E-1	9.44E-1	1.24E+0
2.69E+0	8.88E-1	1.64E+0	5.85E-1	5.23E+0	5.17E-1	1.39E+0	1.41E+0
3.48E+0	1.01E+0	1.65E+0	5.82E-1	5.24E+0	5.06E-1	1.44E+0	1.40E+0
3.51E+0	9.73E-1	1.66E+0	5.81E-1	9.92E+0	7.87E-1	1.57E+0	1.48E+0
3.71E+0	9.37E-1	3.70E+0	8.03E-1	1.02E+1	7.73E-1	1.58E+0	1.49E+0
5.03E+0	1.13E+0	3.71E+0	7.97E-1	2.59E+1	1.23E+0	2.51E+0	1.78E+0
5.06E+0	1.13E+0	3.73E+0	7.98E-1	2.61E+1	1.21E+0	2.60E+0	1.78E+0
5.50E+0	1.22E+0	4.63E+0	8.79E-1	4.27E+1	1.60E+0	2.82E+0	1.79E+0
5.75E+0	1.17E+0	4.67E+0	8.72E-1	4.32E+1	1.59E+0	3.01E+0	1.77E+0
7.15E+0	1.28E+0	4.73E+0	8.60E-1	6.25E+1	1.81E+0	4.35E+0	1.99E+0
7.61E+0	1.38E+0	7.36E+0	1.03E+0	6.28E+1	1.78E+0	4.48E+0	1.96E+0
7.87E+0	1.32E+0	7.37E+0	1.02E+0	8.25E+1	2.01E+0	4.53E+0	1.95E+0
7.96E+0	1.31E+0	7.38E+0	1.03E+0	8.26E+1	1.99E+0	5.11E+0	2.05E+0
1.06E+1	1.49E+0	7.39E+0	1.02E+0	8.26E+1	2.00E+0	6.37E+0	2.26E+0
1.14E+1	1.53E+0	9.49E+0	1.15E+0	1.02E+2	2.21E+0	6.89E+0	2.17E+0
1.15E+1	1.62E+0	9.59E+0	1.14E+0	1.02E+2	2.22E+0	8.88E+0	2.30E+0
1.16E+1	1.50E+0	9.63E+0	1.13E+0	1.25E+2	2.25E+0	8.96E+0	2.31E+0
1.18E+1	1.57E+0	9.64E+0	1.13E+0	1.25E+2	2.26E+0	8.97E+0	2.31E+0
1.35E+1	1.63E+0	9.85E+0	1.16E+0	1.42E+2	2.63E+0	9.11E+0	2.29E+0
1.36E+1	1.61E+0	9.86E+0	1.16E+0	1.42E+2	2.63E+0	1.10E+1	2.47E+0
1.42E+1	1.64E+0	9.90E+0	1.16E+0	1.64E+2	2.71E+0	1.12E+1	2.44E+0
1.46E+1	1.75E+0	9.92E+0	1.15E+0	1.65E+2	2.66E+0	1.14E+1	2.40E+0
1.47E+1	1.73E+0	1.38E+1	1.34E+0	1.87E+2	2.90E+0	1.35E+1	2.70E+0
1.96E+1	1.92E+0	1.39E+1	1.32E+0	1.88E+2	2.69E+0	1.38E+1	2.61E+0
1.97E+1	1.94E+0	1.39E+1	1.32E+0			1.60E+1	2.66E+0
1.98E+1	1.92E+0	1.40E+1	1.30E+0			1.64E+1	2.61E+0
2.04E+1	1.78E+0	1.40E+1	1.33E+0			1.67E+1	2.56E+0
2.27E+1	2.07E+0	1.41E+1	1.31E+0			2.12E+1	2.75E+0
2.64E+1	2.04E+0	1.74E+1	1.45E+0			2.15E+1	2.67E+0
2.64E+1	2.07E+0	1.74E+1	1.45E+0			2.15E+1	2.69E+0
2.66E+1	2.03E+0	1.75E+1	1.43E+0			2.44E+1	2.85E+0
2.76E+1	2.17E+0	1.76E+1	1.41E+0			2.45E+1	2.81E+0
4.66E+1	2.49E+0	2.28E+1	1.62E+0			2.46E+1	2.81E+0
4.71E+1	2.43E+0	2.30E+1	1.58E+0			2.48E+1	2.76E+0
5.44E+1	2.59E+0	2.31E+1	1.57E+0			2.99E+1	3.18E+0
5.48E+1	2.53E+0	2.66E+1	1.64E+0			3.00E+1	3.16E+0
6.03E+1	2.75E+0	3.11E+1	1.83E+0			4.05E+1	3.19E+0
7.34E+1	2.92E+0	3.13E+1	1.81E+0			4.12E+1	3.08E+0
8.10E+1	3.11E+0	4.54E+1	2.10E+0			4.13E+1	3.06E+0
8.12E+1	3.07E+0	4.54E+1	2.11E+0			5.44E+1	3.33E+0
1.17E+2	3.29E+0	4.55E+1	2.09E+0			5.81E+1	3.28E+0
		4.58E+1	2.04E+0			7.59E+1	3.39E+0
		5.85E+1	2.32E+0			7.59E+1	3.39E+0
		5.85E+1	2.32E+0				
		7.88E+1	2.51E+0				
		7.92E+1	2.48E+0				

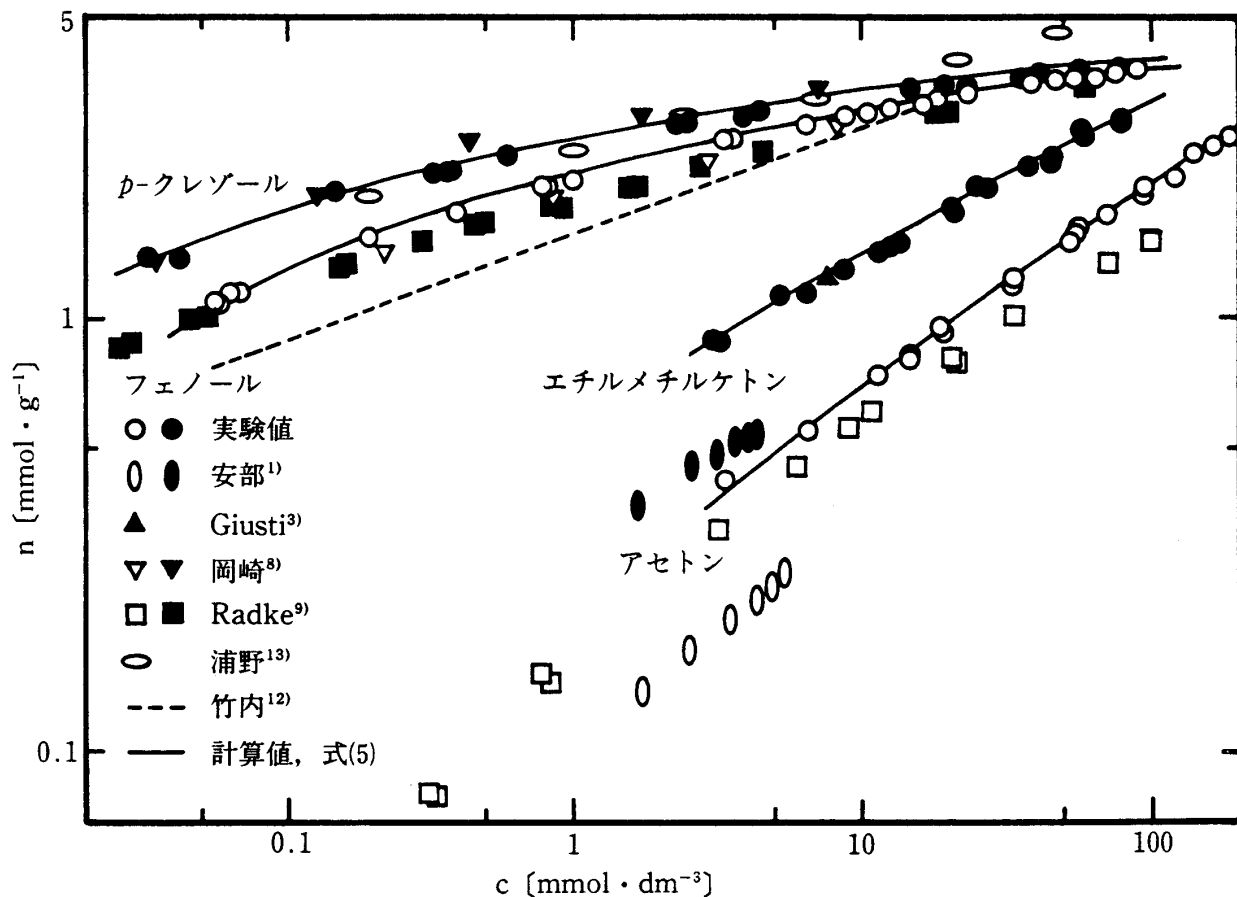


図1 単一溶質系吸着等温線 (アセトン, エチルメチルケトン, フェノール, p-クレゾール)

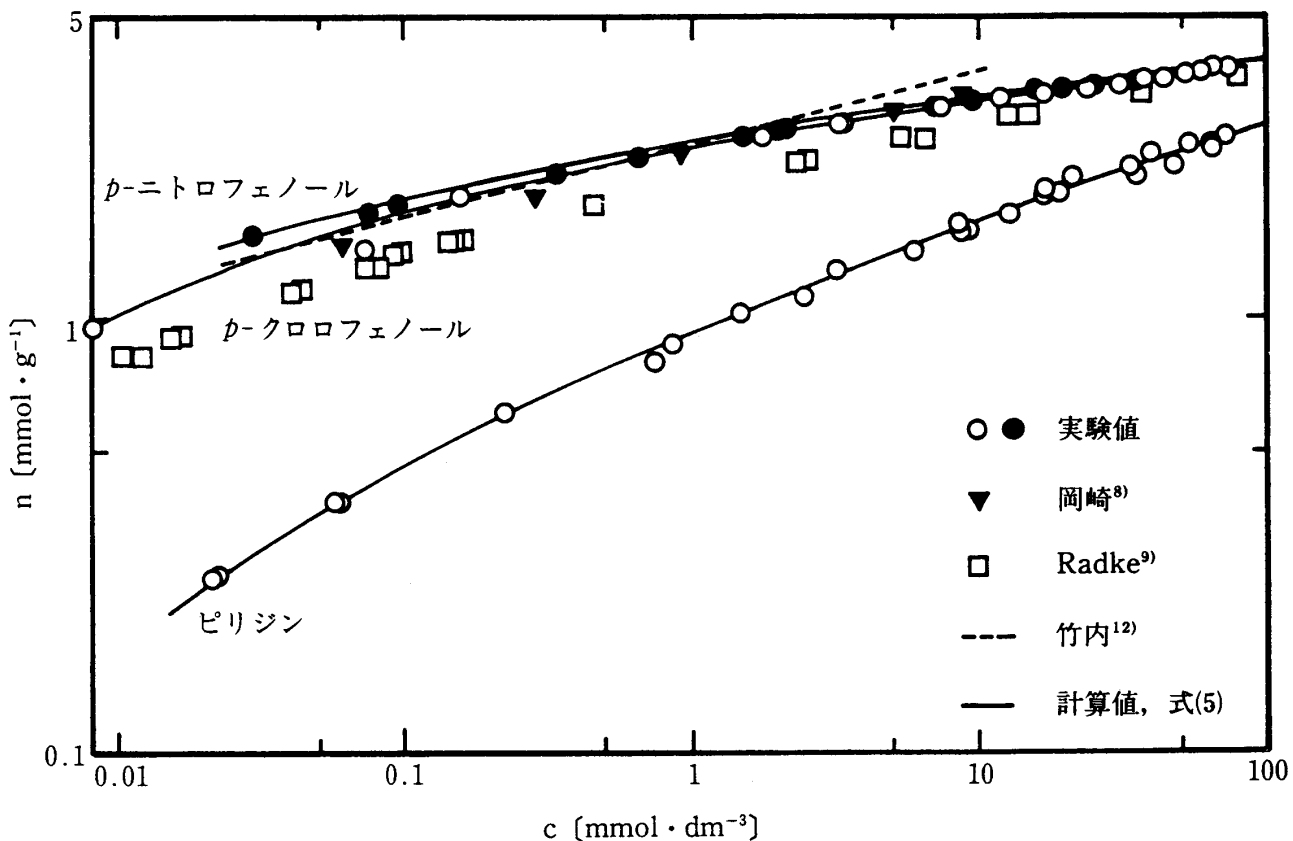


図2 単一溶質系吸着等温線 (ピリジン, p-クロロフェノール, p-ニトロフェノール)

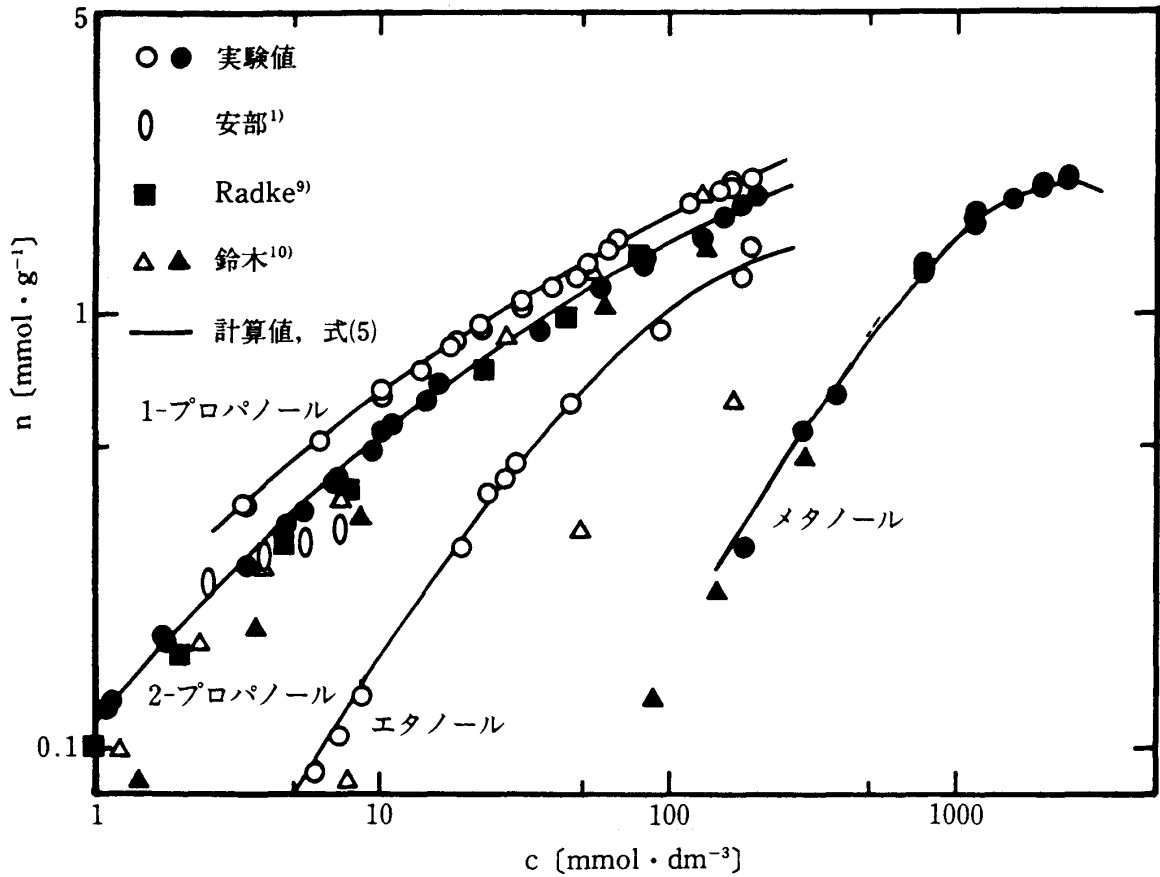


図3 単一溶質系吸着等温線(メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール)

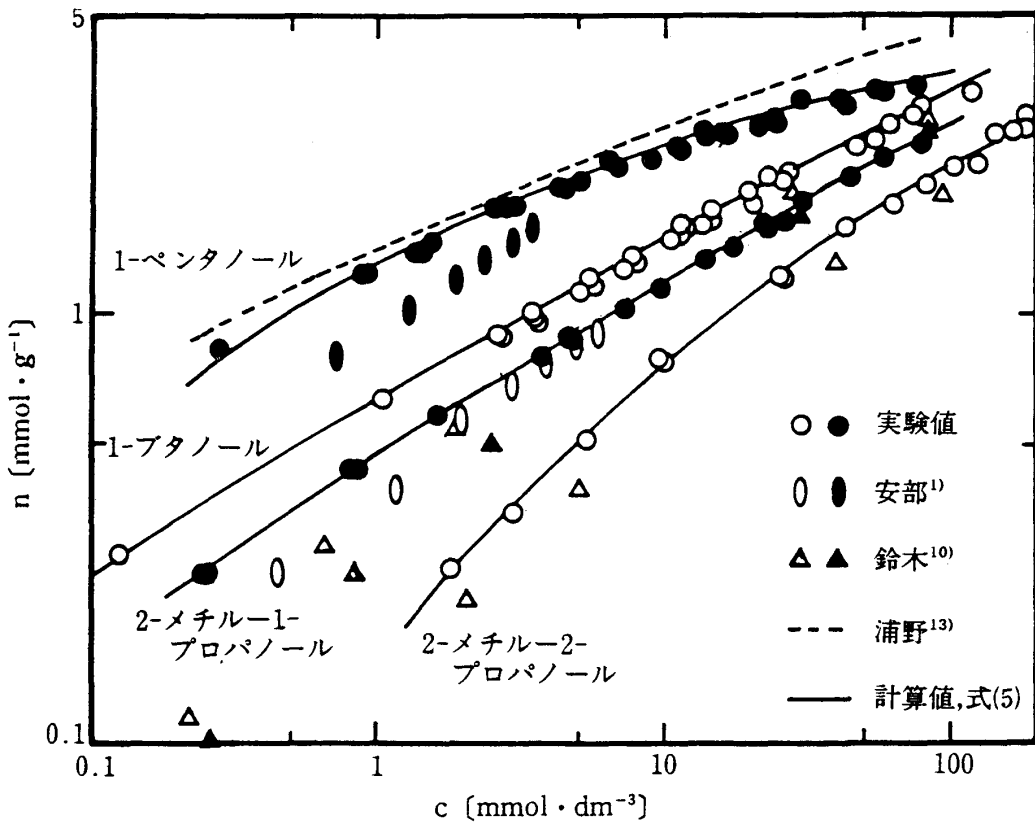


図4 単一溶質系吸着等温線(1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール, 1-ペンタノール)



### 3. 3 吸着平衡データの相関

平衡濃度  $c$  と吸着量  $n$  の関係を表す吸着等温式には、よく知られたものとして、Langmuir 式、Freundlich 式などがある。図 1～4 に示すように、濃度範囲の広い場合には、Freundlich 式の適用は  $\log c$  と  $\log n$  の関係が直線からはずれることで困難となる。特に、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのように吸着量の少ない系では、平均相対誤差がそれぞれ 10, 13, 9% となり、その傾向が著しい。その他の溶質についての適用も 5～6% 程度の誤差を伴う。Langmuir 式の適用は、誤差が 5～20% と全体的に大きい。

そこで、広い濃度範囲にわたって有用な吸着等温式として、次式で与えられる Radke-Prausnitz 式<sup>5,9)</sup>が知られている。

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{ac} + \frac{1}{bc\beta} \quad (4)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $\beta$  は実験値を用いて決定されるパラメーターである。式(4)は、逆数をとると、次式となる。

$$n = \frac{ac}{1 + (a/b)c^{1-\beta}} \quad (5)$$

式(4)、(5)は、非線形であるため簡単には、 $a$ 、 $b$ 、 $\beta$  を求められないが、種々検討した結果、初期値を  $a=1$ 、 $b=0.5$ 、 $\beta=0.3$  として、Marquardt 法<sup>6,7)</sup>により、パラメーターを決定することができた。付録にパラメーター決定における条件などを示す。

図 1～4 の実線は、このようにして決定した Radke-Prausnitz 式を示すが、2～3% の誤差で良好に吸着平衡関係を表現することがわかる。パラメーター値の詳細は、文献 2) を参照していただきたい。

### 4. 結言

活性炭を用いて、25°C における 15 種類の単一溶質希薄水溶液(アセトン、エチルメチルケトン、ピリジン、フェノール、 $p$ -クレゾール、 $p$ -クロロフェノール、 $p$ -ニトロフェノール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール)の吸着平衡を最大 100～1200 mmol · dm<sup>-3</sup> の濃度域にわたって測定した。

得られた吸着平衡データを他の測定値と比較したところ、一部を除いて、良好な一致が得られた。さらに、Radke-Prausnitz 式による相関を試みたが、2～3% 以内で良好な結果が得られた。

(謝辞) 本研究は文部省科学研究費補助金(課題番号 575598, 56550673, 60750880) の援助を受けた。ここに感謝の意を表します。また、実験に御協力いただいた宇部工業高等専門学校工業化学科、草野博英、松永則孝、前田啓、若崎章夫、藤本勝則、吉岡吾恵、中島英俊、土肥生次、有光康雄、重政延樹、中村昌也、高山裕二、出崎圭三、古野真理の各氏に感謝します。

### 使用記号

$a$ , $b$ , $\beta$	= Radke-Prausnitz 式のパラメーター
$c$	= 吸着平衡時の溶液濃度 [mmol · dm <sup>-3</sup> ]
$c_s$	= 原液の溶液濃度 [mmol · dm <sup>-3</sup> ]
$c_0$	= 仕込み時の溶液濃度 [mmol · dm <sup>-3</sup> ]
$d$	= 純水の密度(室温) [g · cm <sup>-3</sup> ]
$m$	= 活性炭質量 [g]
$n$	= 吸着量 [mmol · g <sup>-1</sup> ]
$V$	= 溶液体積 [dm <sup>3</sup> ]
$V_A$	= 前処理時における純水の体積 [cm <sup>3</sup> ]
$V_B$	= 仕込み時における純水の体積 [cm <sup>3</sup> ]
$V_C$	= 仕込み時における原液の体積 [cm <sup>3</sup> ]
$\Delta W$	= 真空引きによる減少質量 [g]

### 参考文献

- 1) Abe, I., K. Hayashi, M. Kitagawa and T. Urahata: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1899 (1979)
- 2) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学論文集, **12**, 603 (1986)
- 3) Giusti, D.M., R.A. Conway and C.T. Lawson: *J. WPCF*, **46**, 947 (1974)
- 4) 岩井重久, 加藤健司, 左合正雄, 野中八郎: "廃水廃棄物処理(廃水編)", 講談社 (1977)
- 5) 北川陸夫編: "活性炭水処理技術と管理", 日刊工業新聞社 (1978)
- 6) 中川徹, 小柳義夫: "最小二乗法による実験データ解析", 東京大学出版会 (1982)
- 7) 新田友茂: 分離技術, **13**, 170 (1983)
- 8) Okazaki, M., H. Kage and R. Toei: *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 286 (1980)
- 9) Radke, C.J. and J.M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 445 (1972)
- 10) 鈴木基之, 藤井隆夫: 化学工学協会第17回秋季大会講演要旨集, **SC110** (1983)

- 11) 竹内雍, 茅原一之: 化学工学, **48**, 262 (1984)  
 12) Takeuchi, Y., T. Wasai and S. Suginaka: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 458 (1978)  
 13) Urano, K., Y. Koichi and Y. Nakazawa: *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 477 (1981)

付録 Marquardt 法の使用条件

Marquardt 法<sup>6,7)</sup>における  $\lambda$  は, 縮小因子としての働きを持ち,  $\lambda$  が小さくなると Gauss-Newton 法に近づき,  $\lambda$  が大きくなると最急降下法に近づくという特徴を持つ。本研究で用いたプログラムは, 新田氏の開発した BASIC

プログラム<sup>7)</sup>を FORTRAN に変更して使用したもので, 次の条件を有する。

収束判定の値	$10^{-3}$
数値微分の Step 幅	$10^{-3}$
$\lambda$ の初期値	0.01
$\lambda$ の変動範囲	$10^{-6} \sim 10^{10}$
$\lambda$ の増加, 減少倍率	10, 0.1

さらに, 目的関数は, 相対誤差の絶対値の平均とした。計算は, 汎用コンピュータ-ACOS850およびパーソナルコンピュータ-NEC-PC9801F の単精度で行なったが, ほぼ同様の結果を得た。

(昭和61年9月4日受理)