

# アセトン, 1-ブタノール, フェノールを含む 二および三溶質希薄水溶液から活性炭への吸着平衡

福地賢治\*, 荒井康彦\*\*

## Adsorption Equilibria from Two and Three Solutes Dilute Aqueous Solutions Containing Acetone, 1-Butanol, and Phenol on Activated Carbon

Kenji FUKUCHI and Yasuhiko ARAI

### Abstract

Adsorption equilibria of two solutes (acetone+1-butanol, acetone+phenol, 1-butanol+phenol) and three solutes (acetone+1-butanol+phenol) from dilute aqueous solutions on activated carbon were measured at 25°C. The concentration range of a solute interested was up to 100 mmol · dm<sup>-3</sup> while the initial concentration of coexisting components was adjusted as 20 or 40 mmol · dm<sup>-3</sup>.

Non-ideal adsorbed phase model proposed in previous work were applied to correlate the present adsorption equilibrium data. It was found that the model can correlate within about 10% for two-solute systems and can predict within about 15% for the three solute system.

### 1. 緒 言

排水の高度処理において活性炭を利用した吸着操作が効果的であるが、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となる。しかしながら、工場排水の高度処理などで必要となる多溶質を含む吸着平衡データは、測定例および工学的に有用な推算法が少ないのが現状である<sup>5,6,8)</sup>。

本研究では、悪臭、有害物質で、吸着量に差のあるアセトン, 1-ブタノール, フェノールを含む3組の二溶質希薄水溶液と1組の三溶質希薄水溶液から活性炭への吸着平衡を25°Cで実測した。さらに、得られた吸着平衡データに対して、前報の吸着相非理想モデルに基づく吸着等温式<sup>1)</sup>の適用を試みた。その際、前回決定した単一溶質系のパラメーター値<sup>2)</sup>を用いた。

### 2. 実 験

#### 2. 1 実験方法

単一溶質系吸着平衡実験の方法は前報<sup>3)</sup>に述べてあるので、ここでは多溶質系で問題となる仕込みと溶液濃度の分析について述べ、活性炭前処理, 平衡到達, 平衡溶液のサンプリングは要点のみを述べることにする。

使用した活性炭は、市販のFiltrisorb 400を200/300メッシュに粉碎したものであり、前処理後200cm<sup>3</sup>スクリュューキャップ付きの三角フラスコに1.0g精秤した。仕込み方法は、アセトン, 1-ブタノール, フェノールの各水溶液の初濃度を20, 40, 60, 80, 100 mmol · dm<sup>-3</sup>となるように調製した。二溶質系実験では、共存成分の初濃度を20, 40 mmol · dm<sup>-3</sup>にした。すなわちアセトン+1-ブタノール系では、1-ブタノールの初濃度20, 40 mmol · dm<sup>-3</sup>に対してアセトンの初濃度を20~100 mmol · dm<sup>-3</sup>と変化させ、次にアセトンを固定して1-ブタノールを変化させた。このようにして1組の系に対して20点のデータを測

\*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

定した。同様にアセトン+フェノール系, 1-ブタノール+フェノール系の実験を行った。三溶質系では, 第二, 第三成分の初濃度 $20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に対して第一成分の初濃度を $20\sim 100\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と変化させて15点のデータを測定した。この時, 三角フラスコの液量は,  $100\text{cm}^3$ となるように調製した。

三角フラスコを $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御した恒温槽中で, 48時間連続振とうし, 吸着平衡に到達させた。その間の三角フラスコの重量変化がないことを確認後, 押し出し式のガラスファイバーろ過器GC-50により, 水溶液のみサンプリングした。平衡濃度測定には, 1-ブタノールについては, 1-ペンタノールを内部標準物質としてFID付ガスクロマトグラフを用い, 積分計より求められる面積比より濃度を決定した。フェノールにはUV分光光度計を用い, アセトンについては, 低濃度域ではFID付ガスクロマトグラフを, 高濃度域ではUV分光光度計を使用した。アセトン+フェノール系の分光光度計の吸光度は, 波長 $269.5\text{nm}$

と $290.0\text{nm}$ で加成性が成立した。以上の測定結果から次式により各成分 $i$ の平衡濃度 $c_i$ に対する吸着量 $n_i$ を求めた。

$$n_i = \frac{V(c_i^0 - c_i)}{m} \quad (1)$$

ここで $m$ は活性炭質量,  $V$ は仕込み時の水溶液の体積,  $c_i^0$ は成分 $i$ の仕込み時の溶液濃度である。

## 2. 2 実験結果

対象とした溶質は, アセトン, 1-ブタノール, フェノールの3種の有機化合物であり, 二溶質水溶液吸着平衡データ(アセトン(1)+1-ブタノール(2), アセトン(1)+フェノール(3), 1-ブタノール(2)+フェノール(3))とアセトン(1)+1-ブタノール(2)+フェノール(3)の三溶質水溶液吸着平衡データを得た。測定は $25^\circ\text{C}$ で着目成分の濃度域が $0\sim 100\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ となるように行った。結果を表1~4に示す。文献値との比較, 多溶質系吸着平衡における阻害効果は文献<sup>4)</sup>を参照していただきたい。

表1 二溶質系吸着平衡データ (アセトン(1)+1-ブタノール(2))

$c_1$ [ $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$c_2$ [ $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$n_1$ [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	$n_2$ [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$c_2^0=20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
16.6	8.42	0.331	1.14
33.6	9.27	0.628	1.06
51.8	9.81	0.804	1.01
69.0	10.3	1.07	0.958
86.9	10.6	1.28	0.926
$c_1^0=20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
16.6	8.44	0.331	1.15
17.9	22.3	0.210	1.75
18.8	39.1	0.114	2.07
18.9	56.1	0.103	2.36
19.1	74.6	0.0831	2.52
$c_2^0=40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
17.9	22.3	0.208	1.75
36.1	23.2	0.387	1.65
54.6	24.0	0.536	1.58
73.1	24.6	0.682	1.52
91.6	25.7	0.843	1.42
$c_1^0=40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
34.2	9.20	0.577	1.07
36.4	23.8	0.362	1.61
37.3	39.9	0.267	1.99
37.6	57.7	0.238	2.22
38.3	75.9	0.178	2.40

表2 二溶質系吸着平衡データ (アセトン(1)+フェノール(3))

$c_1$ [mmol · dm <sup>-3</sup> ]	$c_3$ [mmol · dm <sup>-3</sup> ]	$n_1$ [mmol · g <sup>-1</sup> ]	$n_3$ [mmol · g <sup>-1</sup> ]
$c_3=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
17.5	1.16	0.241	1.87
34.9	1.38	0.496	1.84
53.2	1.63	0.660	1.82
73.0	1.98	0.698	1.79
91.7	2.15	0.834	1.78
$c_1=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
17.5	1.22	0.246	1.86
18.9	12.7	0.109	2.71
19.5	29.2	0.0523	3.07
19.5	47.8	0.0508	3.27
19.6	64.7	0.0333	3.50
$c_3=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
18.9	12.3	0.105	2.76
38.3	12.4	0.170	2.73
57.4	12.8	0.276	2.69
76.0	13.1	0.404	2.66
94.9	13.4	0.521	2.64
$c_1=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
34.8	1.43	0.503	1.84
35.8	13.1	0.416	2.66
36.1	29.9	0.381	2.98
36.4	47.1	0.351	3.25
37.9	65.5	0.208	3.40

表3 二溶質系吸着平衡データ (1-ブタノール(2)+フェノール(3))

$c_2$ [mmol · dm <sup>-3</sup> ]	$c_3$ [mmol · dm <sup>-3</sup> ]	$n_2$ [mmol · g <sup>-1</sup> ]	$n_3$ [mmol · g <sup>-1</sup> ]
$c_3=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
13.2	2.11	0.671	1.78
29.5	2.86	1.03	1.70
47.0	3.51	1.28	1.63
64.2	3.98	1.56	1.59
83.3	4.58	1.65	1.53
$c_2=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
13.2	2.14	0.672	1.78
15.8	13.7	0.415	2.61
16.7	29.6	0.330	3.01
17.3	47.4	0.272	3.23
17.5	66.3	0.251	3.35
$c_3=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
15.9	12.8	0.402	2.70
33.2	14.5	0.662	2.52
51.2	15.6	0.861	2.41
69.1	16.8	1.07	2.29
87.0	16.9	1.26	2.26
$c_2=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
29.6	2.90	1.02	1.69
33.3	15.2	0.659	2.45
34.4	31.3	0.553	2.84
35.4	48.7	0.454	3.08
35.9	67.3	0.409	3.24

表4 三溶質系吸着平衡データ  
(アセトン(1)+1-ブタノール(2)+フェノール(3))

$c_1$	$c_2$	$c_3$	$n_1$	$n_2$	$n_3$
[mmol · dm <sup>-3</sup> ]	[mmol · dm <sup>-3</sup> ]	[mmol · dm <sup>-3</sup> ]	[mmol · g <sup>-1</sup> ]	[mmol · g <sup>-1</sup> ]	[mmol · g <sup>-1</sup> ]
$c_2 = c_3 = 20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
19.0	13.6	2.41	0.105	0.631	1.74
37.4	13.9	2.50	0.262	0.612	1.74
56.0	14.2	2.70	0.397	0.581	1.72
74.7	14.5	2.87	0.531	0.550	1.71
93.8	14.7	2.95	0.628	0.528	1.70
$c_1 = c_3 = 20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
18.9	13.9	2.25	0.109	0.607	1.76
19.2	30.8	3.18	0.0772	0.915	1.67
19.3	48.5	3.70	0.0693	1.14	1.62
19.4	65.7	4.45	0.0594	1.41	1.54
19.4	83.4	4.73	0.0570	1.64	1.51
$c_1 = c_2 = 20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
18.9	14.3	2.43	0.112	0.569	1.75
19.4	16.5	14.1	0.0598	0.349	2.57
19.4	16.7	31.1	0.0541	0.320	2.86
19.5	17.2	48.2	0.0475	0.279	3.16
19.6	17.6	66.5	0.0419	0.244	3.33

### 3. 相関および推算

#### 3.1 吸着相非理想モデル

多溶質水溶液系における吸着平衡関係の相関および推算法は少ないのが現状であり<sup>8)</sup>, 理論的取り扱いには気相吸着に比べて遅れている。著者らは, 前報<sup>1)</sup>で吸着相の非理想性を考慮した水溶液系の吸着等温式を提案した。この吸着相非理想モデルの多溶質系の吸着等温式は, 次式で与えられる。

$$q_i = \gamma_i z_i n_m \frac{n_i^\infty \Lambda_{iw}}{n_m^\infty H_{i(w)}} \exp(\Lambda_{wi} - 1) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで,  $n_m^\infty = \sum z_i n_i^\infty$ ,  $n_m = \sum n_i$  であり, 吸着相活量係数  $\gamma_i$  と二次元圧を含む項  $(\pi \bar{a}_i / RT)$  は, それぞれ次式で与えられる。

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \left( \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = - \left( 1 + \frac{n_m^\infty - n_i^\infty}{n_m} \right) \ln \gamma_w x_w \quad (4)$$

ただし,  $z_i$  は, solvent-free 基準の吸着相モル分率であり,  $z_i = n_i / \sum n_i$  で与えられる。式(3)はWilson活量係数式であり,  $\Lambda_{ij}$  はWilsonパラメーターである。

式(2)を多溶質系に適用するためには, 単一溶質系パラ

メーターである  $n_i^\infty$ ,  $H_{i(w)}$ ,  $\Lambda_{iw}$ ,  $\Lambda_{wi}$  と二溶質間の相互作用を表す  $\Lambda_{ij}$ ,  $\Lambda_{ji}$  が必要になる。前報<sup>2)</sup>で決定したアセトン, 1-ブタノール, フェノールの単一溶質系パラメーターを表5に示し, それぞれの吸着等温線を図1に示す。平均相対誤差 1~2% で計算値と実測値<sup>3)</sup>が良好に一致している<sup>2)</sup>。

#### 3.2 二溶質系への適用

式(2)は,  $n_i$  に対して  $q_i$  が求まる形になっているが, 本研究では, 割線法<sup>9)</sup>により,  $q_i$  に対して  $n_i$  を算出した。この時必要となる吸着量  $n_i$  の収束判定条件EPSの値は, 各溶質に対して  $10^{-2}$  とし, それぞれのデータ点に対して  $|\Delta n_i|$  (吸着量変動の絶対値) < EPS となるように決定した。さらに, 二溶質系パラメーター  $\Lambda_{ij}$ ,  $\Lambda_{ji}$  の初期値は, それぞれ 1 とし, Marquardt法<sup>7)</sup>により決定した。二溶質系パラメーター決定に際しては, 目的関数を次式とした。

$$\text{Dev.} = \sum ( |n_{i,\text{calc.}} - n_{i,\text{exp.}}| / n_{i,\text{exp.}} ) + \sum ( |n_{j,\text{calc.}} - n_{j,\text{exp.}}| / n_{j,\text{exp.}} ) \quad (5)$$

また付録にパラメーター決定における条件などを示す。

本研究の二溶質系吸着平衡データより決定した  $\Lambda_{ij}$ ,  $\Lambda_{ji}$  の値を表5に示す。図2~4の実線は, 本モデルの二溶質系への適用結果を示している。表5に示すように吸着量の小さいアセトンについては平均相対誤差が大きい。

表5 二溶質系の適用結果

系	i	$n_i^0$	$H_{(w)}$	$\Delta_{iw}$	$\Delta_{wi}$	相 関	
						$\Delta_{ij}$	$E_i^*[\%]$
アセトン+	1	7.18	0.237	0.200	5.02	0.605	10.1
1-ブタノール	2	5.52	8.48	0.129	7.17	0.863	9.8
アセトン+	1	7.18	0.237	0.200	5.02	1.80	29.3
フェノール	3	4.68	1170	6.21	5.39	0.393	11.5
1-ブタノール	2	5.52	8.48	0.129	7.17	5.65	8.2
+フェノール	3	4.68	1170	6.21	5.39	0.261	9.5

\* $E_i^*[\%] = (100/N) \sum (|n_{i,calc.} - n_{i,exp.}| / n_{i,exp.})$ ,  $N = \text{データ点}(20)$

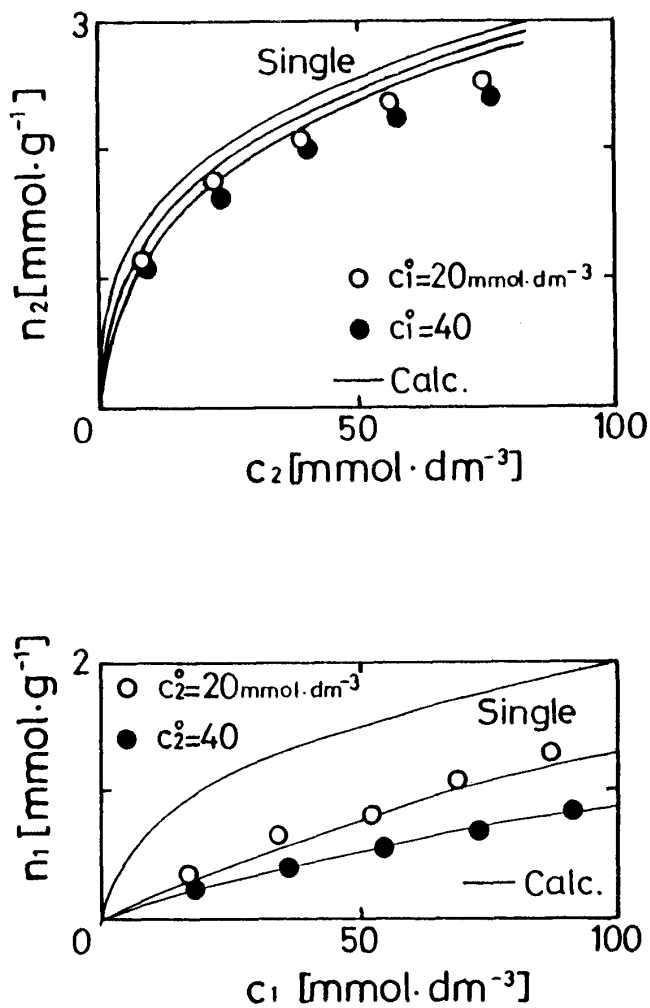


図2 二溶質系の吸着等温線 (アセトン+1-ブタノール)

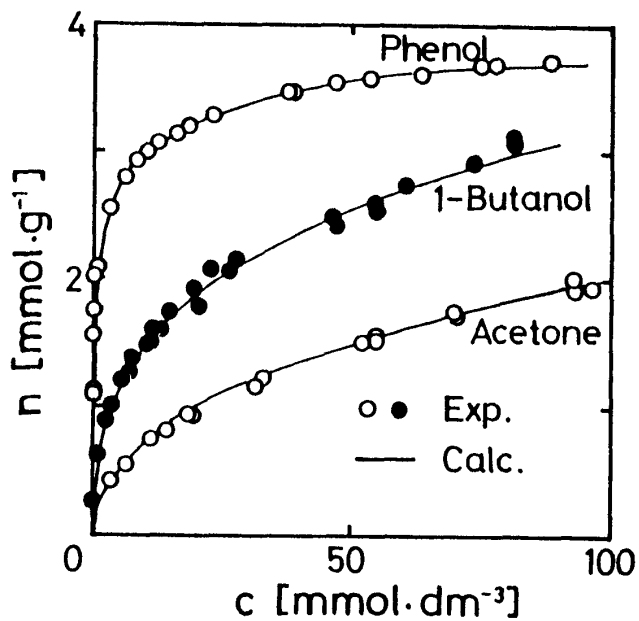


図1 単一溶質系の吸着等温線 (アセトン, 1-ブタノール, フェノール)

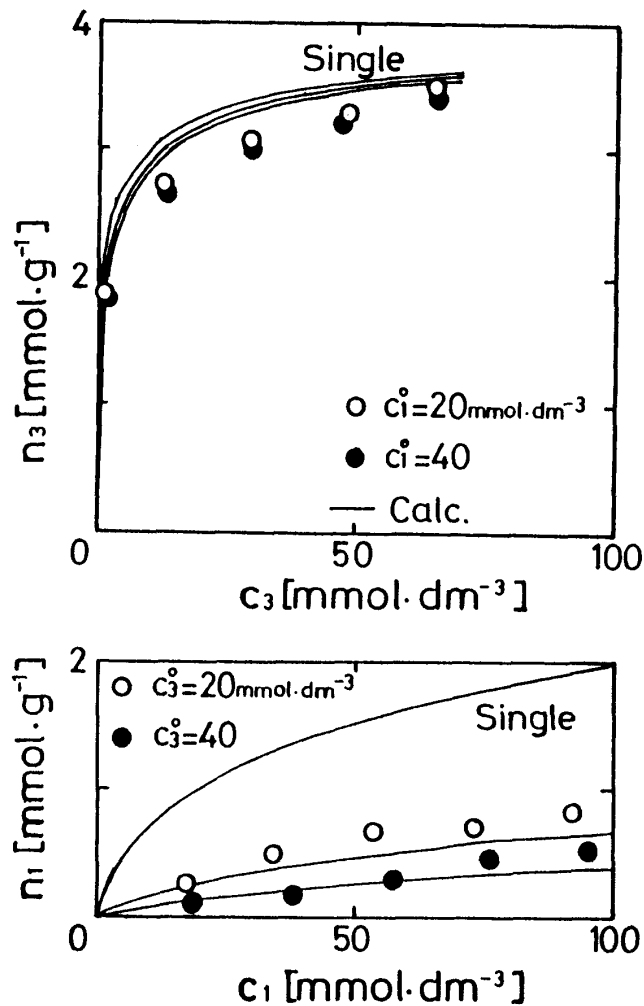


図3 二溶質系の吸着等温線 (アセトン+フェノール)

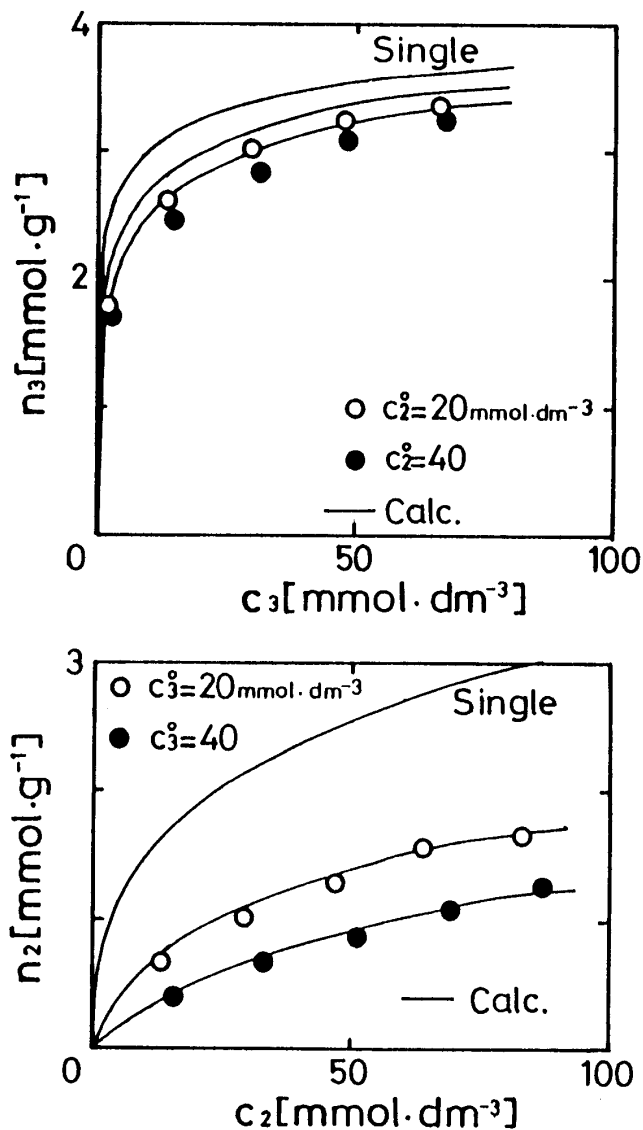


図4 二溶質系の吸着等温線  
(1-ブタノール+フェノール)

10%程度で良好に吸着平衡関係を表現している。また図5~7は、各二溶質系に対して吸着量の実測値と計算値の関係を示すが、相関関係が良好であることがわかる。

### 3.3 三溶質系への適用

同様に、三溶質系への適用は、式(2)の3つの連立方程式を解けば良いことになり、二溶質系と同様に割線法により濃度に対して吸着量を求めた。割線法における吸着量の初期値は、アセトン、1-ブタノール、フェノールに対して1.0, 1.0, 3.0で収束した。必要なパラメーターは、3組の単一溶質系パラメーターと3組の二溶質系パラメー

ターであり、表5の値を使用して三溶質系の推算が可能となる。三溶質系への適用結果を表6に示すが15%程度で推算可能であった。さらに、図8に吸着量の実測値と推算値の比較を示すが良好であった。

表6 三溶質系の適用結果

溶 質	$\Delta_{ij}$ (表5)	
	$i$	$E_i^*$ [%]
アセトン	1	15.3
1-ブタノール	2	14.8
フェノール	3	15.3

$$*E_i [\%] = (100/N) \sum (|n_{i,calc.} - n_{i,exp.}| / n_{i,exp.}),$$

$N = \text{データ点 (15)}$

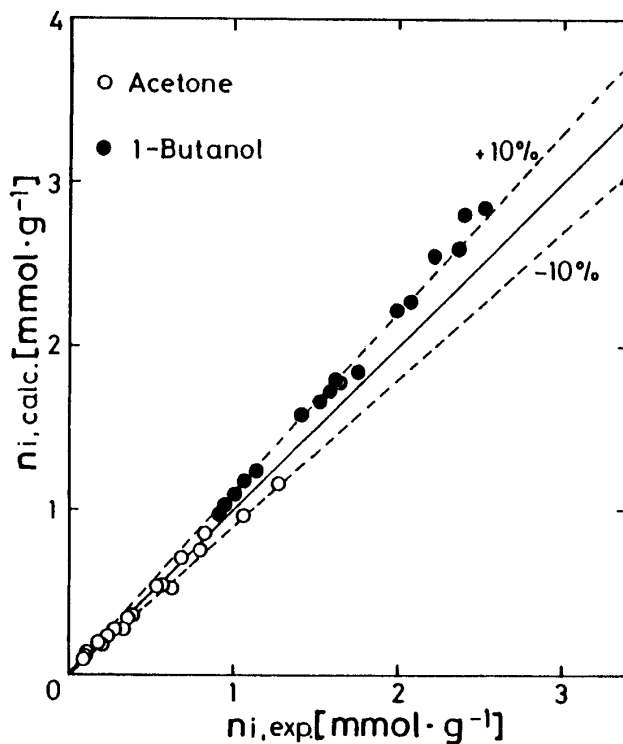


図5 二溶質系の相関結果  
(アセトン+1-ブタノール)

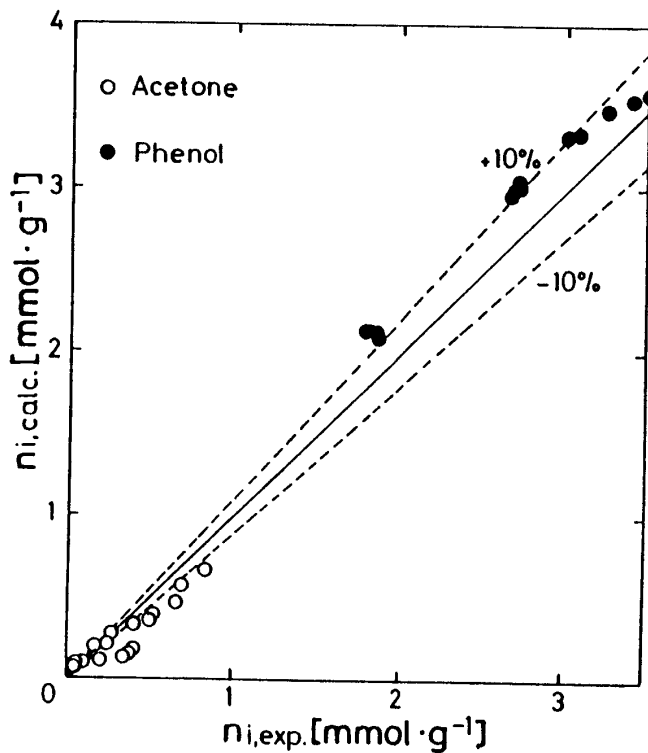


図6 二溶質系の相関結果  
(アセトン+フェノール)

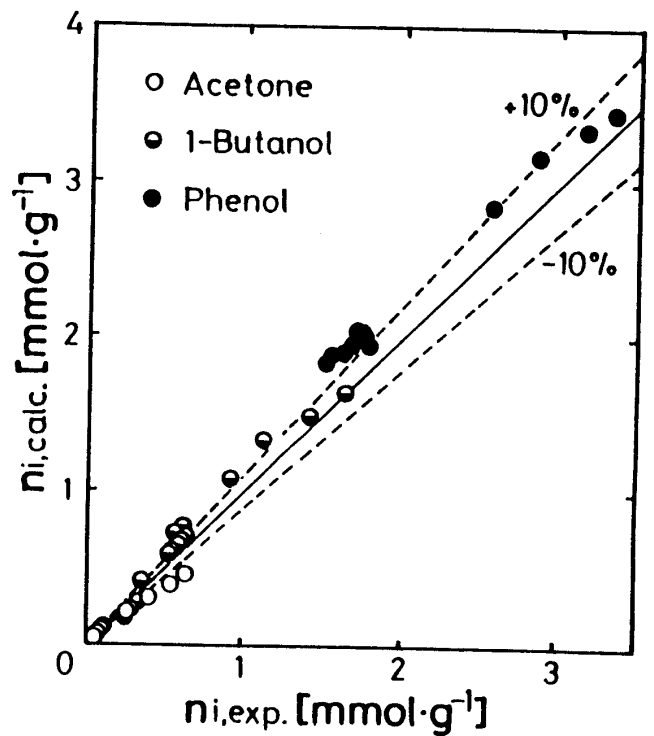


図8 三溶質系の推算結果  
(アセトン+1-ブタノール+フェノール)

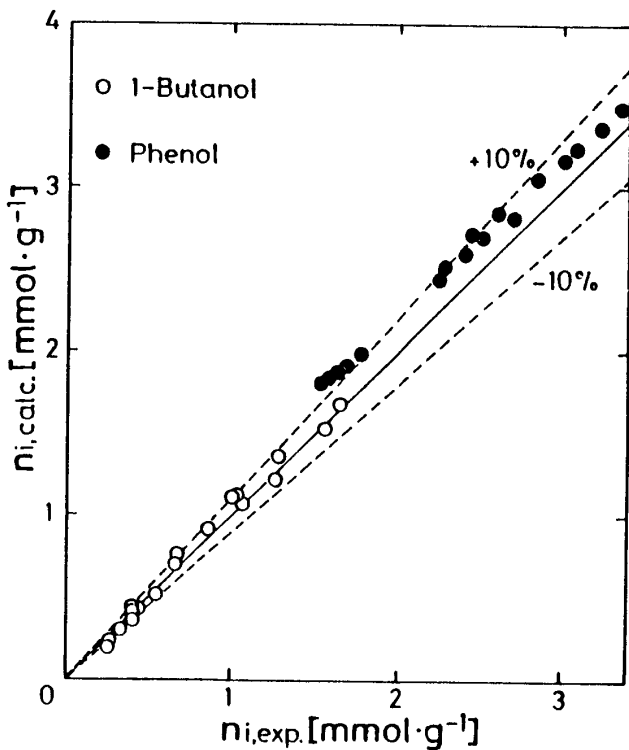


図7 二溶質系の相関結果  
(1-ブタノール+フェノール)

#### 4. 結 言

活性炭を用いて、25℃における希薄水溶液からの二溶質（アセトン+1-ブタノール、アセトン+フェノール、1-ブタノール+フェノール）および三溶質（アセトン+1-ブタノール+フェノール）の吸着平衡を測定した。濃度域は、着目成分の初濃度0~100mmol·dm<sup>-3</sup>に対して、二溶質系では共存成分の初濃度を20, 40mmol·dm<sup>-3</sup>、三溶質系では第二、第三成分の初濃度を20mmol·dm<sup>-3</sup>となるように調製した。

得られた吸着平衡データに対して、前報<sup>1,2)</sup>で提出した吸着相非理想モデルを適用したところ、二溶質系では10%程度、三溶質系では15%程度の平均相対誤差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、実験にご協力いただいた宇部工業高等専門学校工業化学科、土肥生次、田中孝弘、上田芳久、中村寿秀、市河 誠、笠井隆行、迫野正尚、松下 浩の各氏に感謝します。

## 使用記号

$\bar{a}$	= 部分モル表面積	$[\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
$c$	= 吸着平衡時の溶液濃度	$[\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}]$
$c^\circ$	= 仕込み時の溶液濃度	$[\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}]$
$H_{i(w)}$	= ヘンリー一定数	$[\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
$m$	= 活性炭質量	$[\text{g}]$
$N$	= データ点	
$n$	= 吸着量	$[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}]$
$n^\infty$	= 飽和吸着量	$[\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}]$
$R$	= 気体定数	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$T$	= 絶対温度	$[\text{K}]$
$V$	= 溶液体積	$[\text{dm}^3]$
$x$	= 吸着相モル分率	
$z$	= 吸着相モル分率 (water-free基準)	
$\gamma$	= 吸着相活量係数	
$\Lambda_{ij}$	= Wilsonパラメーター ( $j \neq i$ )	
$\pi$	= 二次元圧	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$

(下付添字)

calc. = 計算値

exp. = 実験値

 $i, j, k$  = 溶質  $i, j, k$  $m$  = 多溶質系 $w$  = 水

1 = アセトン

2 = 1-ブタノール

3 = フェノール

## 参考文献

- 1) Fukuchi, K., S. Kobuchi, and Y. Arai: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 316 (1982)
- 2) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学論文集, **12**, 603 (1986)
- 3) 福地賢治, 荒井康彦: 宇部工業高等専門学校研究報

告, No.33,97 (1987)

- 4) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学論文集, **14**, 245 (1988)
- 5) 化学工学協会編: "化学工学便覧 (改訂4版)", 11章, 丸善 (1978)
- 6) 河添邦太郎: 化学工学, **39**, 414 (1975)
- 7) 新田友茂: 分離技術, **13**, 170 (1983)
- 8) 竹内 雍, 茅原一之: 化学工学, **48**, 262 (1984)
- 9) 戸田英雄, 小野令美: "入門数値計算", 2章, オーム社 (1983)

## 付録 パラメーター決定について

本研究では、パラメーター $\Lambda_{ij}$ ,  $\Lambda_{ji}$ の決定には宇部高専計算機室の東芝DS600/80スーパーミニコンピューターを用いた。ところでコンピューター利用における数値計算上の誤差が問題になっている<sup>9)</sup>。本機種の数値表現形式は16進6桁7切り捨てである。なお参考のために、山口大学情報処理センターの日本電気ACOS-850汎用コンピューター(2進24桁1切り捨て)を用いて、いくつかのパラメーターの決定を試みた。その結果、例えばアセトン+フェノール二溶質系では $\Lambda_{13}=5.03$ ,  $\Lambda_{31}=-3.74$ となった。また九州大学大型計算機センターの富士通FACOM M-780/20 (16進6桁15切り捨て)では、 $\Lambda_{13}=1.54$ ,  $\Lambda_{31}=0.924$ となり、本研究の結果とほぼ同様であった。以上の計算結果はすべて同一のFORTRAN単精度プログラムによって計算したものである。このようにコンピューター内部の丸めの誤差のために、異った最適値が得られることもある。

なお、割線法<sup>9)</sup>における収束判定値を $\text{EPS}=10^{-2}$ としたが、小さくすると実験誤差を超えて収束しないこともあり、また吸着量の初期値依存性も見られる。このように数値計算手法により異った最適値が得られたり、収束値が得られないこともあるので、留意しなければならない。例えば物理的には $\Lambda_{ij} \geq 0$ ,  $\Lambda_{ji} \geq 0$ となるので、これらの条件も考慮すべきと思われる。

(昭和62年9月20日受理)