

活性炭-有機化合物水溶液系の吸着平衡の測定ならびに推算

福地賢治*・荒井康彦**

Measurement and Prediction of Adsorption
Equilibria of the Activated Carbon - Organic
Solute Aqueous Solution Systems

Kenji FUKUCHI and Yasuhiko ARAI

Abstract

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

The non-ideal adsorbed solution (NIAS) model proposed in a previous work was applied to correlate the present adsorption equilibrium data. It was found that the model can correlate the adsorption equilibria within about 10% for two-solute systems and can predict within about 15% for the three-solute systems. Further, the parameters required in the model could be estimated the physical properties of solute alone. The NIAS model is found to be useful for estimating organic multi-solutes adsorption equilibria.

1. 緒 言

化学工場などからの排水は、通常大きな固形物や砂などを取り除く一次処理工程、溶存有機化合物を活性汚泥中に取り込むかあるいはその働きで酸化分解することにより、BODを20ppm前後までに下げる二次処理工程を経て放流可能となる。ところで環境保全さらには排水を再利用することで水資源の有効利用をはかるためには、この二次処理水を生物処理、ろ過および活性炭吸着の各工程でさらに浄化する必要がある。この三次処理を一般に高度処理と呼んでいるが、活性炭吸着が微量有機化合物の除去にきわめて有効であることが認められている。

吸着装置の最適設計には、吸着平衡関係、吸着操作の方式および吸着剤の再生など広範囲の観点からのアプローチが必要とされるが、中でも除去率を知る上で吸着平衡関係が基礎データとして不可欠となる。ところで化学工場の各工程からの排水中には、多種多様の有機化合物が含まれているため、その吸着挙動はきわめて複雑になっている。すなわち各溶質の吸着能力に著しい差異があるため、単一溶質を含む水溶液の吸着平衡データを用いた単純な加成性などが成立しないからである。一般に吸着能力の大きい溶質の吸着量と水溶液濃度の関係は、共存する吸着能力の小さい溶質にはほとんど影響されないが、逆に吸着能力の小さい溶質の吸着平衡関係は、吸着能力の大きい溶質によって著しく影響される（予想される吸着量よりかなり小さくなる）ことが知られている。したがって、最少限のデータを用い、吸着能力に著しい

*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

差異のある種々の有機化合物を含む多溶質系水溶液の活性炭に対する吸着平衡を定量的に表現し得る一般性のある推算手法が強く望まれている。

本研究では、アセトン+ピリジン、1-ブタノール+ピリジン、アセトン+1-ブタノール+ピリジンの希薄水溶液からの活性炭への吸着平衡を25℃で測定した。さらに、既に報告した活性炭-有機化合物水溶液系の吸着平衡^{3,4,5,6)}を推算するために、非理想吸着溶液モデル(NIASモデル)²⁾を提案した。計算に必要とされるパラメータ値を溶質(吸着質)の物性値と相関し、本モデルによって多溶質水溶液系の吸着平衡の推算を試みた。

2. 実 験

2.1 実験方法

二溶質系および三溶質系の実験方法については、前報^{5,6)}に詳しいので、詳細は省略する。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200cm³スクリュウ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、ピリジンの各水溶液の初濃度を20、40、60、80、100 mmol・dm⁻³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、40mmol・dm⁻³として、20点のデータを測定した。三溶質系では、第二、第三成分の初濃度20mmol・dm⁻³に対して第一成分の初濃度を20~100mmol・dm⁻³と変化させて15点のデータを得た。

2.2 実験結果

アセトン+ピリジン、1-ブタノール+ピリジン、アセトン+1-ブタノール+ピリジンの希薄水溶液からの活性炭への吸着平衡を25℃で測定した。結果を表1~表3に示す。また、図1に結果をまとめて示すが、吸着の強いものほど阻害効果が大きいことが示される⁷⁾。

3. 非理想吸着溶液(NIAS)モデル

3.1 理論

単一溶質水溶液の吸着平衡に対して、NIASモデルは次式で与えられる²⁾。

表1 二溶質系吸着平衡データ (アセトン(1)+ピリジン(3))

c_1 [mmol・dm ⁻³]	c_3 [mmol・dm ⁻³]	n_1 [mmol・g ⁻¹]	n_3 [mmol・g ⁻¹]
$c_3^0=20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
17.1	6.18	0.284	1.37
35.8	6.73	0.415	1.31
53.4	7.12	0.657	1.27
70.9	7.52	0.905	1.23
89.3	7.91	1.06	1.20
$c_1^0=20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
17.1	6.09	0.285	1.37
18.3	21.4	0.169	1.84
18.9	38.7	0.110	2.10
19.5	55.5	0.0589	2.43
19.5	75.0	0.0574	2.49
$c_3^0=40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
18.9	21.5	0.110	1.83
37.6	22.2	0.243	1.77
55.4	22.2	0.447	1.75
74.1	22.7	0.587	1.71
91.0	22.7	0.889	1.71
$c_1^0=40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$			
36.1	6.70	0.390	1.32
37.0	21.9	0.299	1.79
37.3	39.1	0.271	2.07
37.5	57.2	0.245	2.26
38.1	76.3	0.193	2.34

表2 二溶質系吸着平衡データ (1-ブタノール(2)+ピリジン(3))

c_2 [mmol · dm ⁻³]	c_3 [mmol · dm ⁻³]	n_2 [mmol · g ⁻¹]	n_3 [mmol · g ⁻¹]
$c_3=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
12.1	7.72	0.778	1.22
27.5	9.13	1.24	1.08
42.5	10.3	1.73	0.985
59.6	11.4	2.00	0.844
78.0	12.2	2.16	0.773
$c_2=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
12.1	7.73	0.783	1.21
14.0	22.8	0.594	1.70
15.0	40.2	0.495	1.96
15.4	58.1	0.456	2.18
15.7	76.4	0.427	2.34
$c_3=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
14.4	23.1	0.559	1.67
29.8	24.8	1.00	1.50
46.6	26.2	1.32	1.36
64.1	27.4	1.57	1.24
82.6	28.3	1.72	1.16
$c_2=40\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$			
27.0	9.17	1.28	1.07
30.3	24.9	0.963	1.50
30.9	42.0	0.898	1.78
31.9	59.5	0.793	2.02
33.1	78.0	0.682	2.17

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

c_1 [mmol · dm ⁻³]	c_2 [mmol · dm ⁻³]	c_3 [mmol · dm ⁻³]	n_1 [mmol · g ⁻¹]	n_2 [mmol · g ⁻¹]	n_3 [mmol · g ⁻¹]
$c_2=c_3=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
18.5	12.0	8.41	0.144	0.797	1.15
36.7	12.4	8.42	0.332	0.748	1.15
54.2	12.9	8.79	0.575	0.703	1.11
71.4	12.9	9.25	0.851	0.707	1.06
90.4	12.9	9.50	0.951	0.699	1.04
$c_1=c_3=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
18.3	12.2	8.14	0.173	0.771	1.17
18.5	27.5	9.53	0.147	1.23	1.04
18.7	44.7	10.6	0.134	1.50	0.927
18.8	61.4	11.5	0.123	1.84	0.839
18.8	79.0	12.0	0.123	2.07	0.787
$c_1=c_2=20\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$					
18.5	12.4	8.40	0.144	0.747	1.14
18.6	13.9	23.7	0.140	0.601	1.61
18.5	14.8	41.5	0.145	0.517	1.83
18.8	15.3	58.7	0.117	0.465	2.11
19.1	15.7	77.9	0.0938	0.420	2.18

$$c_{i,o} = \frac{n_{i,o}^{m_{i,o}}}{H_{i(w)}} \frac{\theta}{1-\theta} \left[\Lambda_{iw} \frac{1-(1-\Lambda_{wi})\theta}{\Lambda_{iw}+(1-\Lambda_{iw})\theta} \right] \times \exp \left[-\frac{\Lambda_{wi}(1-\Lambda_{wi})\theta}{1-(1-\Lambda_{wi})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{iw})\theta}{\Lambda_{iw}+(1-\Lambda_{iw})\theta} \right] \quad (1)$$

ここで、ヘンリー定数 $H_{i(w)}$ と表面被覆率 θ は、次式で定義される。

$$H_{i(w)} = \lim_{c_{i,o} \rightarrow 0} \left(\frac{n_{i,o}}{c_{i,o}} \right) \quad (2)$$

$$\theta = \frac{n_{i,o}}{n_{i,o}^{m_{i,o}}} \quad (3)$$

式(1)において、飽和吸着量 $n_{i,o}^{m_{i,o}}$ 、ヘンリー定数 $H_{i(w)}$ およびWilson定数 Λ_{iw} 、 Λ_{wi} の4つが必要となる。また $\Lambda_{iw} = 1$ 、 $\Lambda_{wi} = 1$ とおくと式(1)はLangmuir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、理想系の場合にはLangmuir式となることが示される。

多溶質水溶液系に対して、N I A Sモデルは次式で与えられる²⁾。

$$c_i = \gamma_{i2} n_T \frac{n_{i,o}^{m_{i,o}} \Lambda_{iw}}{n_{i,o}^{m_{i,o}} H_{i(w)}} \exp(\Lambda_{wi}-1) \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、右辺の各項は次式で与えられる。

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_m x_m \Lambda_{km} \right) - \sum_n \left(\frac{x_n \Lambda_{nk}}{\sum_m x_m \Lambda_{nm}} \right) \quad (5)$$

$$\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = - \left(1 + \frac{n_{i,T}^{m_{i,o}}}{n_T} \right) \ln \gamma_w x_w \quad (6)$$

$$n_T = \sum_i z_i n_{i,o}, n_T = \sum_i n_i \quad (7)$$

ここで、吸着相モル分率 $x_i = n_i / n_T$ 、solvent-free基準の吸着相モル分率 $z_i = n_{i,o} / n_T$ であり、 Λ_{ij} と Λ_{ji} ($i \neq j$)は、吸着分子間の相互作用を表す二溶質系のWilson定数である。

3.2 単一溶質系への適用

3.2.1 単一溶質系パラメータの決定

式(1)で与えられる単一溶質系吸着等温式は、飽和吸着量 $n_{i,o}^{m_{i,o}}$ 、ヘンリー定数 $H_{i(w)}$ およびWilson定数 Λ_{iw} 、 Λ_{wi} を含む4パラメータ式である。式(1)は n に対して c が定まるので、データに適合させる際、不便となる場合もある。その場合、 c に対して n が定まるように工夫しなければならないが、本研究では、二分法¹¹⁾により、 c に対して n を求めた。実測により得られた吸着平衡関係^{3,4)}を最も良好に表現するように、Marquardt法¹⁰⁾を用い、4パラメー

好に表現するように、Marquardt法¹⁰⁾を用い、4パラメータ値を決定した。得られた結果を表4にまとめて示す。

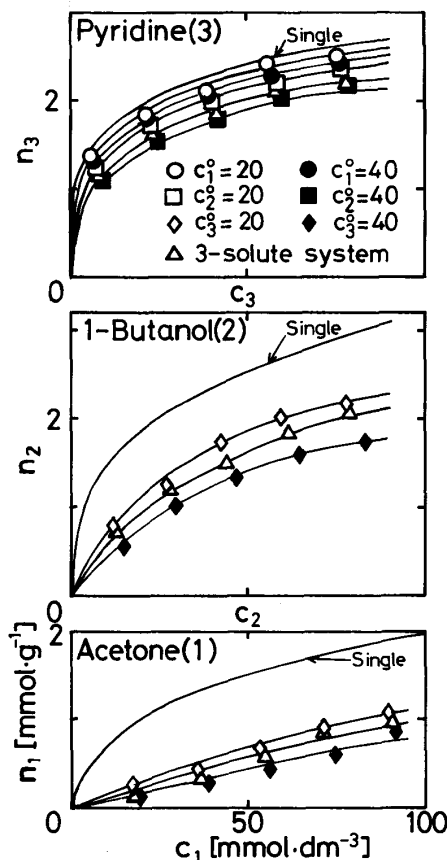


図1 多溶質系の吸着等温線
(アセトン(1)+1-ブタノール(2)+ピリジン(3))

表4 単一溶質系のパラメータ値

溶質	$n_{i,o}^{m_{i,o}}$ [mmol·g ⁻¹]	$H_{i(w)}$ [dm ³ ·g ⁻¹]	Λ_{iw}	Λ_{wi}	E^* [%]	N^{**}
アセトン	7.18	0.237	0.200	5.02	2.4	32
エチルメチルケトン	6.13	3.02	0.237	5.88	2.0	32
ピリジン	6.72	60.5	3.62	7.14	2.8	56
フェノール	4.68	1170	6.21	5.39	0.9	56
p-クレゾール	4.33	2020	6.41	4.41	1.7	34
p-クロロフェノール	4.13	2370	5.29	4.56	2.7	30
p-ニトロフェノール	3.92	2660	6.45	3.96	2.8	32
メタノール	2.68	0.00122	0.277	1.41	2.5	24
エタノール	2.68	0.0119	0.0898	3.25	2.8	16
1-プロパノール	6.98	0.271	0.796	4.50	1.7	41
2-プロパノール	9.70	0.148	0.748	4.95	2.0	29
1-ブタノール	5.52	8.48	0.129	7.17	2.5	44
2-メチル-1-プロパノール	6.00	2.81	0.209	6.33	1.5	49
2-メチル-2-プロパノール	5.58	0.209	0.121	4.84	2.6	27
1-ペンタノール	5.72	16.8	7.75	3.69	2.0	46

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

ところで、式(1)のパラメータの決定に際しては、目的関数を次式とした。

$$Dev. = \sum (|n_{i,calc.} - n_{i,exp.}| / n_{i,exp.}) \quad (8)$$

図2に本モデルによる計算結果(図中実線)と実測値の比較の一部を示しているが、2~3%の誤差で、良好に吸着平衡関係が表現されている。ところで水溶液系吸着において、よく用いられているFreundrich式は、濃度*c*に対して吸着量*n*をそれぞれ両対数にプロットすることにより、直線になることでその適用性を確認できる。しかしながら図3、図4に示すように、濃度範囲の広い場合には直線からはずれる傾向があり、Freundrich式の適用は、困難である。とくに、メタノール、エタノールなどのように吸着量の少ない系では、誤差がそれぞれ、10、13%となりその傾向が著しい。このことから、本モデルの有用性が確認される。

3. 2. 2 単一溶質系パラメータの相関

吸着平衡のデータが与えられれば、前述の方法で各単一溶質系のパラメータ値を決定することができるが、データが未知の場合やデータ点が少ない場合には、パラメータ値を入手することはできない。そこで、溶質の物性値などから、各パラメータ値を大略推定することが可能になれば、工学的にきわめて有用になる。

(a) ヘンリー定数

吸着平衡のヘンリー定数は、吸着等温線の*c* = 0での傾きを意味するもので、活性炭表面と吸着分子間の相互作用(引力)が強い溶質ほど大きな値をとるものと考えられる。そこで、溶質の物性値である標準沸点、蒸発熱、パラコール、分子量などによる相関を種々試みたが、標準沸点および分子量をパラメータとした場合が最良であった。なお、各溶質の標準沸点 t_b [°C]^{8,9)} および分子量 $M^{(8)}$ の値を表5に示す。得られた相関式を各物質群ごとに以下に示す。

ケトン、ピリジン、フェノール類

$$H_{i(w)} = 1.07 \times 10^{-7} t_b^{9.10} M^{-5.33} \quad (9)$$

アルコール類

$$H_{i(w)} = 2.76 \times 10^{-24} t_b^{7.71} M^{4.38} \quad (10)$$

(b) 飽和吸着量

溶質の分子サイズが大きければ、同一の表面積を占める分子数は減少するものと考えられる。そこで表5にBondi¹⁾の方法で求めた溶質の分子断面積の値を示している。ただし吸着分子間には相互作用が存在するので、

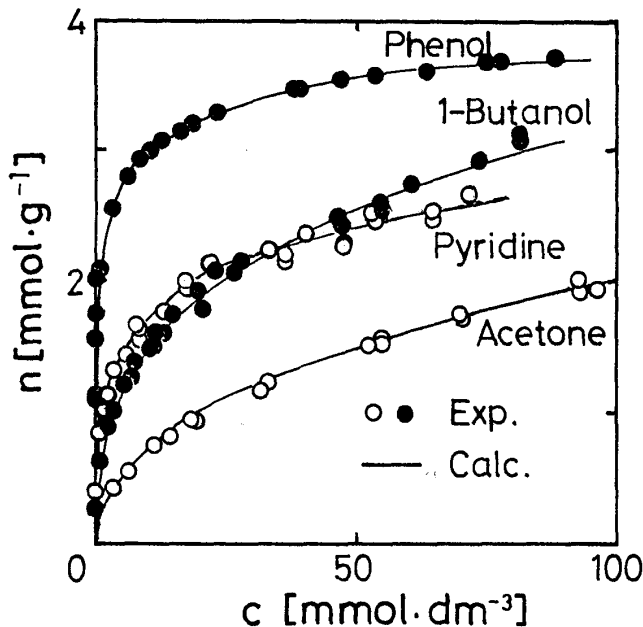


図2 単一溶質系の吸着等温線

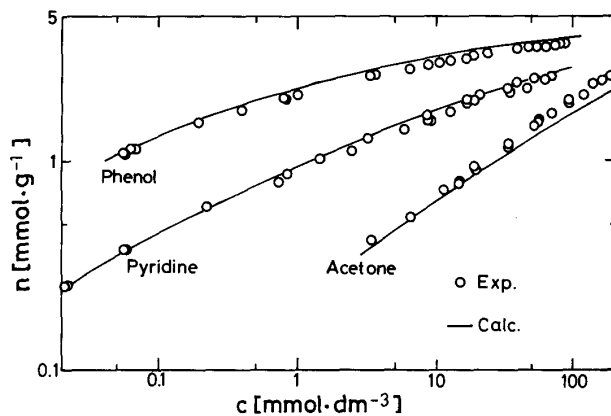


図3 単一溶質系の推算結果

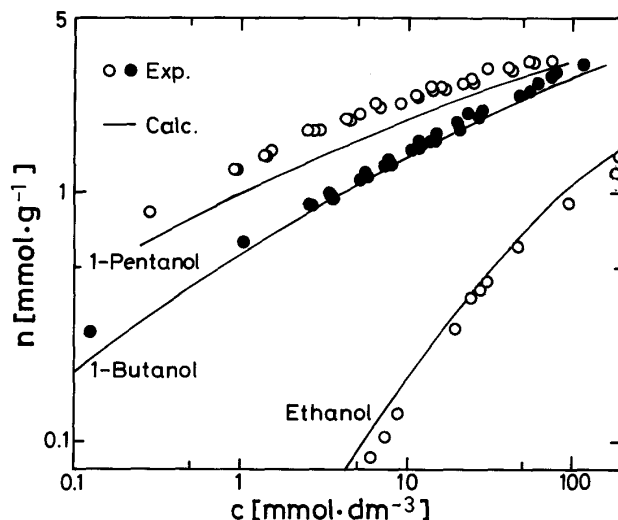


図4 単一溶質系の推算結果

単純に分子断面積のみをパラメータにした場合、十分な相関式が得られず、標準沸点を補助パラメータとして導入する必要があった。得られた相関式を以下に示す。

ケトン、ピリジン、フェノール類

$$n_{i.o}^m = 3.11 \times 10^3 t_b^{-0.342} A_m^{-0.387} \quad (11)$$

アルコール類

$$n_{i.o}^m = 1.50 \times 10^{-5} t_b^{-0.835} A_m^{1.36} \quad (12)$$

(c) Wilson定数

Wilson定数 Δ_{iw} 、 Λ_{wi} は、吸着分子間（溶質-水分子間）の相互作用を表すパラメータである。溶質と相互作用する相手分子は常に水分子であるので、 Δ_{iw} 、 Λ_{wi} は溶質の物性値と何らかの関係があるものと思われる。本研究では種々検討を試みたが、標準沸点と分子断面積を用いて、物質群ごとに相関することができた。

(i) Δ_{iw} について

ケトン、ピリジン、フェノール類

$$\Delta_{iw} = 3.28 \times 10^9 t_b^{2.95} A_m^{-2.94} \quad (13)$$

アルコール類

$$\Delta_{iw} = 1.10 \times 10^2 t_b^{5.02} A_m^{-1.58} \quad (14)$$

(ii) Λ_{wi} について

ケトン、ピリジン、フェノール類

$$\Lambda_{wi} = 1.75 \times 10^4 t_b^{-0.0941} A_m^{-0.632} \quad (15)$$

アルコール類

$$\Lambda_{wi} = 4.45 \times 10^{-7} t_b^{-0.647} A_m^{1.56} \quad (16)$$

3.2.3 相関式より得られたパラメータによる吸着平衡の推算

式(9)~式(16)を用いれば、各溶質の入手しやすい物性値（標準沸点、分子量、分子断面積）より各パラメータ値が得られるので、単一溶質系の吸着平衡関係を計算のみによって求めることができる。表6に計算結果と実測値の誤差を示し、図3、図4にその結果の数例を示す。比較的単純な相関式によりパラメータ値を求めているので、実測値よりやや偏倚している場合もあるが、大略の吸着平衡関係を推算するには有用となるものと思われる。

表5 溶質の物性値

有機化合物	$M^{(8)}$	$t_b^{(8,9)}$ [°C]	$A_m^* \times 10^{-5}$ [m ² · mol ⁻¹]
アセトン	58.08	56.3	1.693
エチルメチルケトン	72.11	79.53	2.174
ピリジン	79.10	115.50	1.301
フェノール	94.11	181.75	1.681
p-クレゾール	108.1	201.9	2.216
p-クロロフェノール	128.6	218	2.167
p-ニトロフェノール	139.1	279	2.302
メタノール	32.04	64.65	0.957
エタノール	46.07	78.32	1.438
1-プロパノール	60.10	97.15	1.919
2-プロパノール	60.10	82.4	1.906
1-ブタノール	74.12	117.25	2.400
2-メチル-1-プロパノール	74.12	108	2.387
2-メチル-2-プロパノール	74.12	82.50	2.352
1-ペンタノール	88.15	138.25	2.881

* A_m =Bondiの方法¹⁾により計算される分子断面積

(使用記号の注参照)

表6 単一溶質系の推算結果

溶 質	$n_{i.o}^m$ [mmol·g ⁻¹]	$H_{i(w)}$ [dm ³ ·g ⁻¹]	Δ_{iw} [-]	Λ_{wi} [-]	E^* [%]
アセトン	7.42	0.360	0.203	5.94	12.2
エチルメチルケトン	5.99	2.64	0.270	4.91	28.1
ピリジン	6.43	48.0	3.67	6.56	4.5
フェノール	4.99	1180	6.58	5.34	5.8
p-クレゾール	4.32	1470	3.98	4.44	3.3
p-クロロフェノール	4.25	1170	5.33	4.47	3.5
p-ニトロフェノール	3.81	7250	9.24	4.21	5.2
メタノール	2.74	0.000989	0.182	1.77	6.1
エタノール	4.07	0.0213	0.251	2.95	11.1
1-プロパノール	5.03	0.359	0.469	4.02	22.4
2-プロパノール	5.72	0.101	0.207	4.42	11.9
1-ブタノール	5.83	3.84	0.846	5.04	7.3
2-メチル-1-プロパノール	6.20	2.04	0.565	5.27	2.5
2-メチル-2-プロパノール	7.60	0.255	0.150	6.14	24.9
1-ペンタノール	6.51	29.2	1.45	6.03	18.8

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

N=データ数

3.3 二溶質系への適用

3.3.1 二溶質系パラメータの決定

多溶質系吸着平衡推算式は式(4)で与えられる。計算に必要なとされるパラメータは、飽和吸着量、ヘンリー定数およびWilson定数であるが、これらのうち吸着相における溶質間相互作用に基づくWilson定数 Δ_{ij} 、 Λ_{ji} 以外はすでに単一溶質系データより決定されている(表4)。したがって、 Δ_{ij} および Λ_{ji} の値は、実測の吸着平衡関係

5.6.7) (図1, 図5)より決定しなければならない。この場合も単一溶質系と同様に [式(8)参照]、各溶質の吸着量に関する誤差が最小になるようにパラメータ値を決定した。式(4)は n_i に対して c_i が求まる形になっているが、本研究では、割線法¹¹⁾により、 c に対して n を算出した。 Δ_{ij} 、 Δ_{ji} の初期値はそれぞれ1とし、Marquardt法により決定した。以上のようにして求められた各二溶質系の Δ_{ij} および Δ_{ji} の値を表7に示した。10%程度で良好に吸着平衡関係を表現することができた。なお、 Δ_{ij} および Δ_{ji} の値が1からずれるほど吸着相の非理想性が大きいことが示される。このことから、吸着相の非理想性を定量的に表現することの必要性が強調される。

3.3.2 二溶質系の推算

気液平衡推算に用いられるWilson定数についても、その整理式あるいは他の物性値との相関式などは得られていないのが現状である。すなわち、異種分子間の相互作用を含むパラメータの予測は、きわめて困難な課題となっている。本研究では、簡単な整理式を得ることを目的として、種々検討したが、次式のように標準沸点の和を用いて相関することができた (図6参照)。

$$\ln \Delta_{ij} = -2.72 + 0.0143 (t_{b,i} + t_{b,j}) \quad (17)$$

$$\ln \Delta_{ji} = 1.78 - 0.0103 (t_{b,i} + t_{b,j}) \quad (18)$$

式(17)、式(18)より得られた Δ_{ij} および Δ_{ji} を用いて推算した吸着平衡関係の誤差を表8に示し、計算結果を図7~図11に示す。ここで必要となる単一溶質系のパラメータ値は、式(9)~式(16)より求められる推算値を使用した。これらの結果より、式(17)、式(18)より求めたパラメータによる吸着平衡の推算結果は、ほぼ良好であることが示される。すなわち、二溶質系の吸着平衡関係が、各溶質の入手しやすい物性値より計算のみによって求めることが可能となり、工学的に有用となる。

表7 二溶質系の相関結果

No.	系 i + j	相 関		E^*_i	E^*_j	N^{**}
		Δ_{ij}	Δ_{ji}			
1	アセトン+1-ブタノール	0.605	0.863	10.1	9.8	20
2	アセトン+ピリジン	1.19	1.08	24.1	4.3	20
3	アセトン+フェノール	1.80	0.393	29.3	11.5	20
4	1-ブタノール+ピリジン	1.40	0.813	11.2	5.3	20
5	1-ブタノール+フェノール	5.65	0.261	8.2	9.5	20

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

**N=データ数

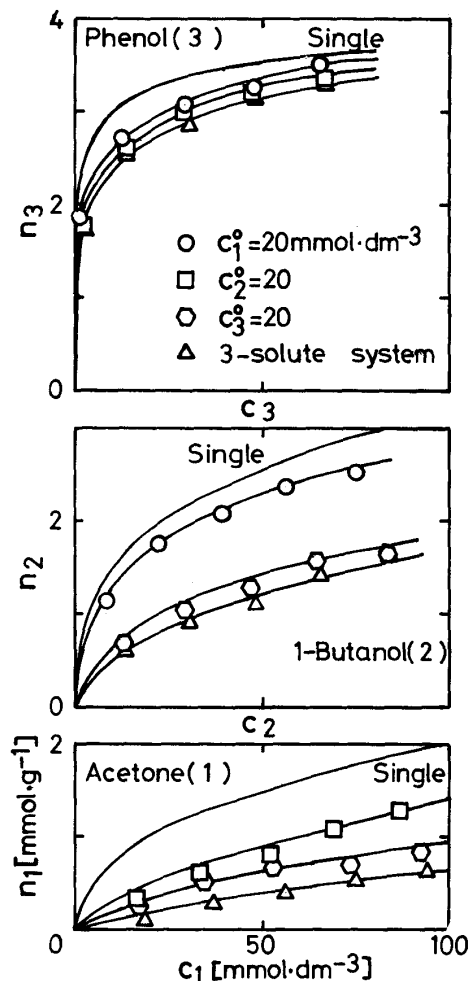


図5 多溶質系の吸着等温線
(アセトン(1)+1-ブタノール(2)+フェノール(3))

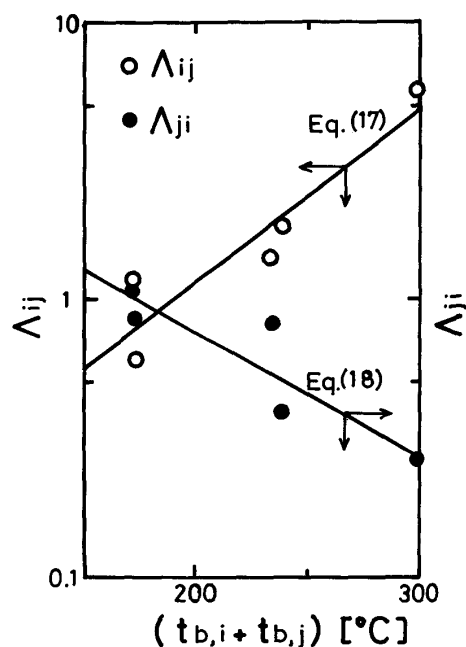


図6 二溶質系Wilson定数の相関

表8 二溶質系の推算結果

No.	系	推算			
		Δ_{ij}	Δ_{ji}	E_i	E_j
1	アセトン+1-ブタノール	0.788	0.992	11.2	1.8
2	アセトン+ピリジン	0.769	1.01	44.9	10.8
3	アセトン+フェノール	1.98	0.511	41.5	19.4
4	1-ブタノール+ピリジン	1.84	0.539	24.9	12.3
5	1-ブタノール+フェノール	4.74	0.273	42.4	26.0

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

N = データ数

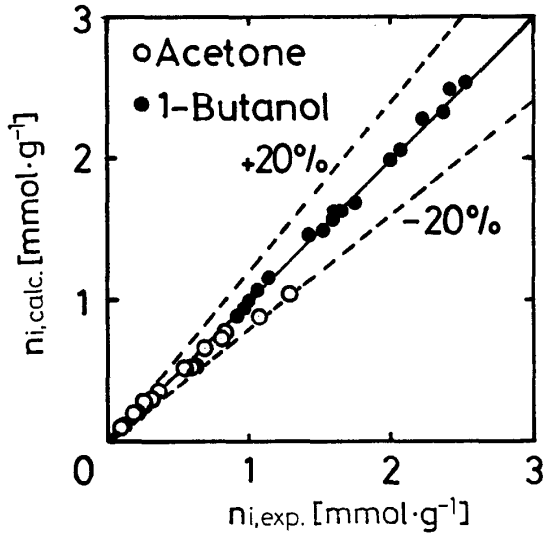


図7 二溶質系の推算結果 (アセトン+1-ブタノール)

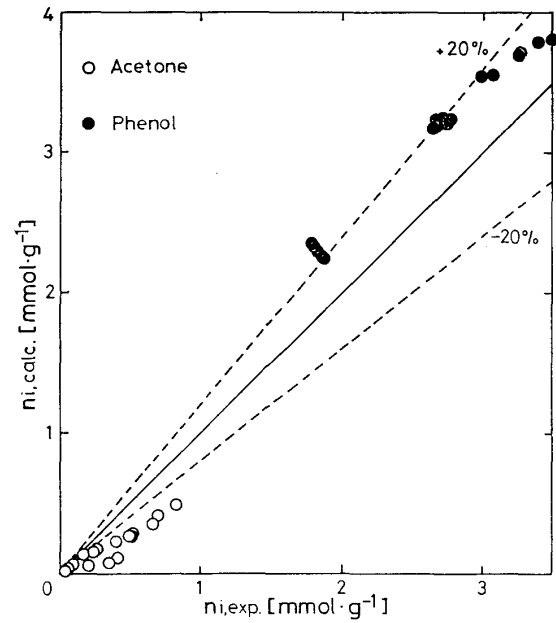


図9 二溶質系の推算結果 (アセトン+フェノール)

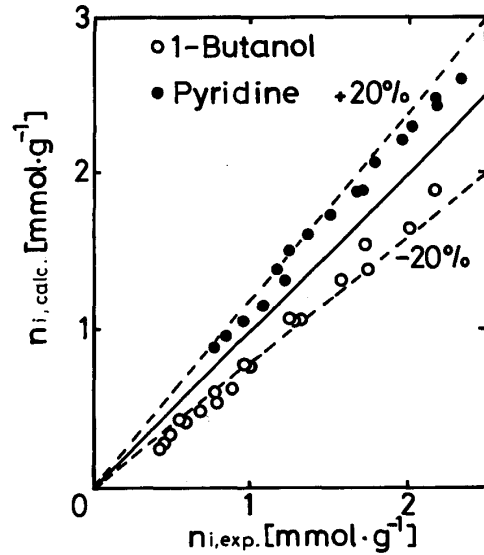


図10 二溶質系の推算結果 (1-ブタノール+ピリジン)

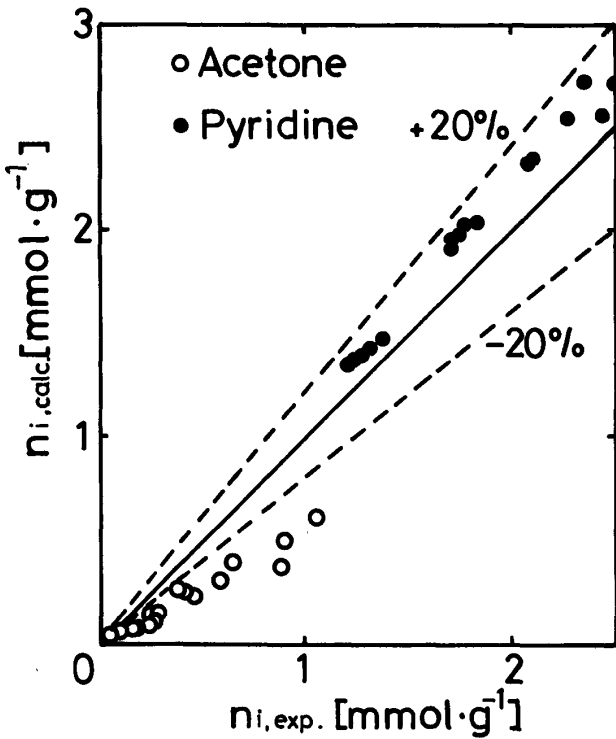


図8 二溶質系の推算結果 (アセトン+ピリジン)

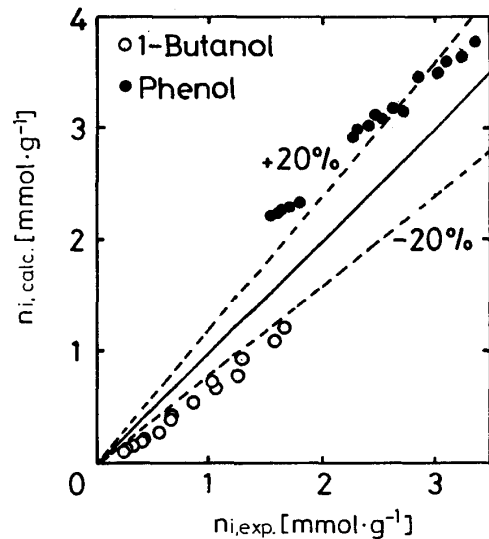


図11 二溶質系の推算結果 (1-ブタノール+フェノール)

3.4 三溶質系への適用

3.4.1 単一溶質および二溶質系データより得られたパラメータによる相関

一般に、多溶質系吸着平衡は、式(4)により与えられる。その場合、三溶質以上の多溶質系については、必要なパラメータ値が二溶質系までのデータより決定されるため、式(4)を用いて計算のみによって、相関可能となる。

そこで、図1、図5のアセトン(1)+1-ブタノール(2)+ピリジン(3)およびアセトン(1)+1-ブタノール(2)+フェノール(3)三溶質系の吸着平衡を式(4)により計算し、本研究で得られた実測値と比較した。その結果を表9に示すが、相関で得られた吸着量は、平均相対誤差15%程度でほぼ満足すべきものと考えられる。

3.4.2 相関式により得られたパラメータによる推算

前述の推算は、単一溶質および二溶質系のデータを用いてパラメータ値(飽和吸着量、ヘンリー定数、Wilson定数)を決定し、それらを用いて三溶質系吸着平衡を計算したものである。しかしながら、これらの吸着平衡データなしで推算できることが、工学的に要求されるものと思われる。そこで、すでに得られた各パラメータの推算式により、各溶質の標準沸点、分子断面積、分子量などの物性値を用いて、三溶質系吸着平衡の推算を試みた。すなわち、式(9)~式(18)によって必要なパラメータ値を求め、吸着平衡を推算した。その結果を表9および図12、図13に示す。これらの結果より、本推算法を適用すれば各溶質の入手しやすい物性値である標準沸点、分子断面積、分子量を用いて、多溶質系の吸着平衡関係がほぼ推算できることが確認された。

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+ピリジン、1-ブタノール+ピリジン)および三溶質(アセトン+1-ブタノール+ピリジン)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⁻³に対して、二溶質系では共存成分の初濃度を20、40mmol・dm⁻³、三溶質系では第二、第三成分の初濃度を20mmol・dm⁻³となるように調製した。

非理想吸着溶液モデルに基づく吸着平衡推算式を活性炭-有機化合物水溶液系の単一溶質および多溶質系の吸着平衡データへ適用した。その結果、次の事項が明らかとなった。

表9 三溶質系の相関および推算結果

系*	相関パラメータ			推算パラメータ			N***
	E ₁ **	E ₂ **	E ₃ **	E ₁ **	E ₂ **	E ₃ **	
1	22.8	15.4	6.6	43.4	25.0	12.7	15
2	15.3	14.8	15.3	14.4	37.0	32.8	15

*系1:アセトン(1)+1-ブタノール(2)+ピリジン(3)

系2:アセトン(1)+1-ブタノール(2)+フェノール(3)

**Error[%] = (100/N) Σ (|n_{i,calc.} - n_{i,exp.}| / n_{i,exp.})

***N=データ数

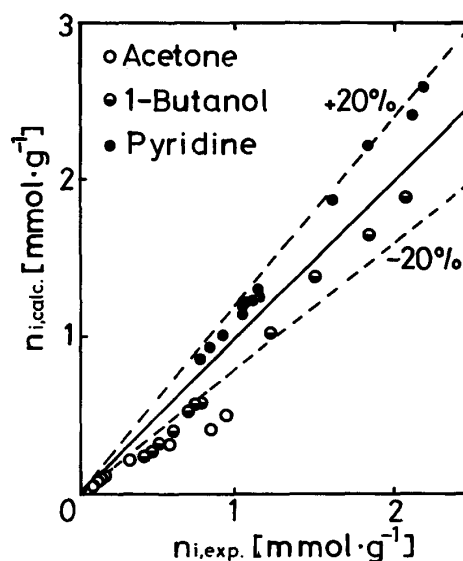


図12 三溶質系の推算結果

(アセトン+1-ブタノール+ピリジン)

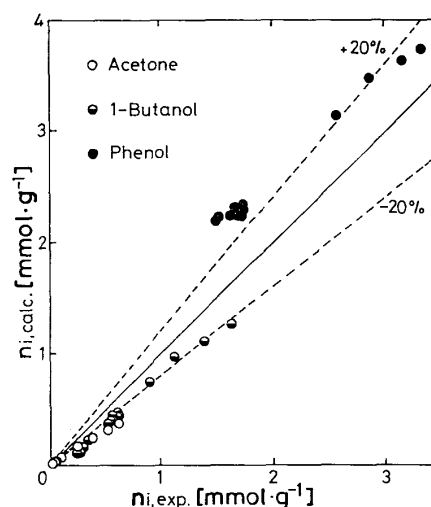


図13 三溶質系の推算結果

(アセトン+1-ブタノール+フェノール)

単一溶質系の吸着平衡関係は、飽和吸着量、ヘンリー定数およびWilson定数など物理的意味の明確なパラメータを用いることで、広い濃度域にわたり十分な精度で相関することができた。また、各溶質の入手しやすい物性値である標準沸点、分子断面積、分子量などを用いて、ヘンリー定数などのパラメータの相関を試みたところ満足な結果が得られた。得られた相関式より各パラメータ値を推定し、吸着平衡関係を推算した場合でも、吸着量の平均相対誤差は、10%程度であり、工学的には十分な精度と思われる。

吸着相における溶質間相互作用を表すWilson定数を導入することで、二溶質系吸着平衡関係を定量的に相関できた。とくに吸着能力の差により吸着挙動は複雑となるが、その傾向も満足に表現することができた。さらに、Wilson定数は、各溶質の標準沸点の和で相関することが可能であった。

単一溶質および二溶質系の吸着平衡データより、必要とされるパラメータ値を決定し、それらを用いて三溶質系の吸着平衡の相関を試みたところ、ほぼ良好な計算結果が得られた。また、すべてのパラメータを溶質の標準沸点、分子断面積、分子量を用いて相関式より推定し、それらより三溶質系吸着平衡関係を推算したところ、その結果は工学的に満足すべきものであった。

以上のように、本研究の推算式は、多溶質系水溶液の活性炭に対する吸着平衡の挙動を満足に表現することが確認された。また、必要とされるパラメータ値は、溶質の入手しやすい物性値である標準沸点、分子断面積、分子量より、推定することも可能であることが示された。

(謝辞) 実験にご協力いただいた宇部高専工業化学科、阿部研二、林田禎彦、山本敦、山本朋浩各氏に感謝します。

使用記号

A_m	= 分子断面積	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
\bar{a}	= 部分モル表面積	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
c	= 吸着平衡時の溶液濃度	$[mmol \cdot dm^{-3}]$
c°	= 仕込み時の溶液濃度	$[mmol \cdot dm^{-3}]$
$H_{i(w)}$	= ヘンリー定数	$[dm^3 \cdot g^{-1}]$
M	= 分子量	
N	= データ点	
n	= 吸着量	$[mmol \cdot g^{-1}]$
n^m	= 飽和吸着量	$[mmol \cdot g^{-1}]$
R	= 気体定数	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$

T	= 絶対温度	$[K]$
t_b	= 標準沸点	$[^\circ C]$
x	= 吸着相モル分率	
z	= 吸着相モル分率 (water-free基準)	
γ	= 吸着相活量係数	
Λ_{ij}	= Wilsonパラメータ ($j \neq i$)	
π	= 二次元圧	$[N \cdot m^{-1}]$

(下付添字)

calc.	=	計算値
exp.	=	実験値
i, j	=	溶質 i, j
k, m, n	=	成分 k, m, n
T	=	多溶質系
w	=	水 m
	=	単一溶質系

(注) 分子断面積 A_m は、各原子団の van der Waals 体積 V_{wi}^{11} を球と近似して断面積を求め、それらを加算して求めた ($A_m = (\pi N_A)^{1/3} \sum (3 V_{wi} / 4)^{2/3}$)。ここで π は円周率 3.14、 N_A はアボガドロ数 6.022×10^{23} を使用した。

参考文献

- 1) Bondi, A.: "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", Chap. 14, John Wiley & Sons, Inc. (1968)
- 2) Fukuchi, K., S. Kobuchi, and Y. Arai: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 316 (1982)
- 3) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学論文集, **12**, 603 (1986)
- 4) 福地賢治, 荒井康彦: 宇部高専研究報告, No. 33, 97 (1987)
- 5) 福地賢治, 荒井康彦: 化学工学論文集, **14**, 245 (1988)
- 6) 福地賢治, 荒井康彦: 宇部高専研究報告, No. 34, 67 (1988)
- 7) Fukuchi, K. and Y. Arai: *Colloids and Surfaces*, in press (1989)
- 8) 日本化学会編: "化学便覧基礎編 I (改訂 2 版)", 丸善 (1975)
- 9) 化学定数表編集委員会編: "常用化学定数表 (第 2 改稿版)", 廣川書店 (1966)
- 10) 新田友茂: 分離技術, **13**, 170 (1983)
- 11) 戸田英雄, 小野令美: "入門数値計算", 2 章, オーム社 (1983)

(昭和 63 年 9 月 20 日受理)