Cd(II)の活性炭素繊維への吸着に及ぼす芳香族化合物の共存効果

千葉大学大学院工学研究科 古宿麻美

千葉大学大学院工学研究科, 千葉大学総合安全衛生管理機構 天野佳正・町田 基

Effect of Coexisting Aromatic Compound for Cd(II) Adsorption onto Activated Carbon Fiber

Mami Furuyado^{*1}, Yoshimasa Amano^{*1,2}, and Motoi Machida^{*1,2}^{*1} Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan^{*3} Safety and Health Organization, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

Abstract : In this study, the effect of coexisting aromatic compound such as pyridine, aniline, indole, benzonitrile, phenol and benzoic acid on the Cd(II) adsorption onto activated carbon fibers (ACFs) was examined to identify which functional groups were effective for the adsorption. The results showed that the coexisting benzoic acid and pyridine were effective and increased the amount of Cd(II) adsorption at the pH of around 7 in the solution. On the other hand, the coexisting indole, aniline, phenol and benzonitrile caused the decrease in the amount of adsorbed Cd(II). These results suggest that carboxyl group (benzoic acid) and pyridine-N (pyridine) are more effective than pyrrole-N (indole), amino group (aniline), phenolic hydroxyl (phenol) and cyano group (benzonitrile) for the removal of Cd(II).

(Received 20 October, 2011 ; Accepted 12 January, 2012)

1. 緒 言

主に主に工場や廃棄物処分場から排出される重金属イオンは、毒性の強いものが多い。例えばカドミウムは非分解性であるため体内に蓄積し、腎障害や骨軟化症を引き起こすとされる[1,2]。このため重金属廃水に対する効率的な処理技術の開発が必要とされている。

水溶液中の重金属イオンの除去方法として凝集沈殿、イオン交換、吸着、膜ろ過などがある[3]。中でも吸着は、スラッジの発生がなく、比較的操作が簡便であるため、新たな方法として広く注目されている[4]。重金属イオンの吸着には、活性炭やゼオライトなど様々な吸着剤が用いられている[5]。吸着剤のうち活性炭は、高い表面積を持ち、かつ表面の修飾が可能である。形状も様々で粒状、粉末状が主流であるが、近年第三の活性炭として繊維状活性炭が注目されている。繊維状活性炭は粒状活性炭と比べ吸着速度も大きく再生し易い利点がある。活性炭は芳香族化合物などの有機汚染物質の吸着に非常に有効であるのに対し、重金属イオンの吸着量はその50分の1程度である[6]。従来の研究において、活性炭への重金属イオン吸着は、表面に官能基を持たない活性炭に対しては、活性炭上のπ電子雲あるいはキノンやクロメンなどの塩基性酸素との相互作用により吸着する。一方、酸化処理を施した活性炭には、活性炭表面に存在する酸性官能基とのイオン交換により吸着する[7,8]。また、窒素含有活性炭は窒素官能基の持つ非共有電子対との相互作用によ

り吸着すると考えられている[9]。このように活性炭表面に官能基を導入することで、重金属イオン吸着に対する活性炭の性能向上が期待できる。しかし活性炭表面には多数の官能基が存在しているため、どのような官能基が重金属イオン吸着に有効に作用しているのか、はつきりとはわかっていない。

そこで本研究では、重金属イオンと特定の官能基を持つ芳香族化合物を共存させ、活性炭素繊維(Activated Carbon Fiber; ACF)への同時吸着を行った。活性炭へ吸着しやすい芳香族化合物はACFへ、活性炭へ吸着し難い重金属イオンはACFに吸着した芳香族化合物表面の官能基へ吸着すると考え、芳香族化合物と重金属イオンの同時吸着を行い、ACFへの重金属イオンの吸着と吸着に有効な官能基の特定を試みた。活性炭への芳香族化合物と金属イオンの同時吸着に関する研究は多数報告されている[10-12]。しかしいずれの報告も吸着質の濃度や溶液pHといった実験条件が異なり、芳香族化合物の持つ官能基の影響が正確に比較できない。またカルボキシル基をはじめ限られた官能基のみにて重金属イオンの吸着を評価している報告がほとんどであるため、重金属イオン吸着に有効な官能基の種類について不明な点が多い。本研究では溶液pHと共存芳香族化合物の吸着量を一定にした条件で実験を行った。吸着質には重金属イオンの中でも特に活性炭へ吸着し難いCd(II)[7,13]と、特定の窒素官能基あるいは酸素官能基を持つ芳香族化合物、すなわちピリジン(ピリジン窒素)、アニリン(アミノ基)、インドール(ピ

ロール窒素), ベンゾニトリル(シアノ基), フェノール(フェノール性水酸基)及び安息香酸(カルボキシル基)を用いた。

2. 実験方法

2.1 吸着剤の物性

吸着剤には市販の石炭ピッチ系活性炭素繊維(A10, ユニチカ株式会社)を900℃で1時間, ヘリウム雰囲気中で脱気したものを使用した。使用した吸着剤の物性をTable 1に示す。吸着剤の比表面積は, 比表面積・細孔分布測定装置(Beckman Coulter 製, SA3100)によって液体窒素温度(-196℃)における窒素吸脱着等温線を測定し, BET法を用いることで求めた。吸着剤の元素組成は, 元素分析装置(Perkin-Elmer 製, Perkin-Elmer 2400)を用いて測定した。吸着剤を粉碎し, 110℃で1時間乾燥させた。乾燥後の試料1mgを, スズ箔に包んで980℃で完全燃焼しC, H, Nの含有率を得た。活性炭が吸湿性であることを考慮して, あらかじめ測定した吸湿水量を差し引いて各々の値を補正した。活性炭の組成をC, H, N, Oのみと仮定し, 100%からC, H, Nの含有率の総量を差し引くことでOの含有率を算出した。吸着剤の表面酸性官能基及び塩基性サイトの定量は, 酸塩基滴定法を応用したBoehm [14]の方法を用いて行った。吸着剤の表面電荷がゼロを示すpH(pH_{pzc})を測定するために, 0.1mol/Lの塩化ナトリウム水溶液25mLに吸着剤0.05gを加え, 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて初期pHを調整し, 3日間振とうさせた後, 溶液の平衡pHを測定した。初期pHと平衡pHをプロットして平衡pHが初期pHと一致したところをpH_{pzc}とした[15]。

2.2 吸着実験

溶液25mLを100mL三角フラスコに入れ, 吸着剤50mgを加えて25℃, 100rpmで24時間振とうさせた。Cd(II)

Table 1 Properties of ACFs.

Specific surface area (m ² /g)	1140
Elemental composition (wt%)	
C	95.5
H	0.08
N	0.58
O ^{a)}	3.84
Surface functional groups (meq./g)	
Acidic sites	
carboxylic (-COOH)	0.00
lactonic (-COO-)	0.04
phenolic (Ar-OH)	0.51
Basic sites	
	1.03
pH _{pzc}	7.3

a) Calculated by difference

Table 2 Physico-chemical properties of the aromatic compounds used in this study.

Aromatic compound	Solubility in water ^{a)} wt%	pK _a ^{a)}	logK
pyridine	∞	5.23	1.34 ^{b)}
aniline	3.38 (25℃)	4.87	0.10 ^{b)}
indole	0.19 (20℃)	-	-
benzonitrile	0.20 (25℃)	-	-
phenol	8.66 (25℃)	9.99	-
benzoic acid	0.34 (25℃)	4.20	1.04 ^{c)}

a) [16], b) [17], c) [18],

log K; complex formation constant

の吸着に対し, 吸着剤における表面電荷の影響が大きいことから, すべての実験において溶液の平衡pHがpH_{pzc}付近の6-7になるように初期pHを硝酸, あるいは水酸化ナトリウムを用いて調整した。芳香族化合物の濃度はUV-Vis分光光度計(島津製作所製, UV 2550)にて, Cd(II)の濃度は原子吸光光度計(アナリティクエナ製, novAA300)にて, 溶液のpHはpHメーター(堀場製作所製, D-21)を用いて測定した。なお, 使用した芳香族化合物の物性はTable 2に示す通りである。

2.2.1 芳香族化合物の吸着

芳香族化合物はピリジン, アニリン, フェノール, 安息香酸, インドール及びベンゾニトリルを用いた。それぞれの初濃度を50 - 2000mg/Lに変化させ, 吸着等温線を求めた。さらに, 芳香族化合物の平衡濃度C_e(mmol/L)及び平衡吸着量Q_e(mmol/g)を以下のLangmuir式に当てはめ, 最大吸着量X_m(mmol/g)及び吸着親和力K_e(L/mmol)を算出した。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{X_m} + \frac{1}{X_m K_e}$$

2.2.2 Cd(II)と芳香族化合物の同時吸着

Cd(II)の吸着量は, 芳香族化合物の初濃度に影響を受けると考えられるため, 吸着実験で用いる溶液の芳香族化合物の初濃度を50-2000mg/Lに変化させた。Cd(II)の初濃度は100mg/Lに調整した。また芳香族化合物のみを吸着させた場合と比較するため, 2.2.1と同様に芳香族化合物とCd(II)を共存させ吸着させた場合の芳香族化合物のX_m(mmol/g)及びK_e(L/mmol)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 芳香族化合物の吸着

溶液中の芳香族化合物の初濃度を50 - 2000mg/Lに変化させたときの芳香族化合物単体の吸着等温線をFig. 1に示す。芳香族化合物の吸着量は, インドール>ベンゾニトリル>アニリン>フェノール>ピリジン>安息香酸の順

になった。これは安息香酸を除いて、Table 2 に示した水への溶解度の低い順、即ち疎水性の順とほぼ一致する。吸着剤表面も疎水性と考えられるので、芳香族化合物の疎水性が大きい程、疎水性表面に吸着し易くなると解釈できる。また安息香酸の pK_a が 4.2 であることから、溶液の平衡 pH が 6-7 付近では、下記の式の平衡がイオン種側に片寄っている。

Table 1 に示すように本研究で用いた ACF の pH_{pzc} が 7.3 であることから、溶液中において ACF の表面は負電荷よりになっている。このため、安息香酸におけるカルボキシル基の負電荷と ACF 表面の負電荷間の静電的な反発により、安息香酸の吸着量が他の芳香族化合物と比べて低くなったと考えられる。

3.2 Cd(II) と芳香族化合物の同時吸着

Table 3 に各芳香族化合物の吸着等温線 (Fig. 1) から求めた X_m と K_e および芳香族化合物と Cd(II) を共存させたと

きの X_m , K_e を示す。Cd(II) の有無に関わらず芳香族化合物の最大吸着量は、インドール > ベンズニトリル $\geq$ アニリン $\geq$ フェノール > ピリジン $\geq$ 安息香酸の順になった。また吸着親和力にも大きな違いは見られなかったことから、芳香族化合物の吸着に対する Cd(II) の影響は小さく、活性炭へ吸着しやすい芳香族化合物は ACF へ、活性炭へ吸着し難い Cd(II) は全吸着量の一部が芳香族化合物の有する特定の官能基へ吸着することが期待できる。

それぞれの芳香族化合物の吸着量が一定 (約 2 mmol/g) のときの Cd(II) の吸着量を Fig. 2 に示す。安息香酸と Cd(II) の同時吸着に関して、安息香酸の吸着量が 2.1 mmol/g のとき、Cd(II) の吸着量が 0.3 mmol/g と、安息香酸が存在しないときと比べて 3 倍以上となった。これは、Faur-Brasquet ら [10] が示すように安息香酸の持つカルボキシル基と Cd(II) のイオン交換が起こったと考えられ、Cd(II) 吸着にカルボキシル基が有効であることが明らかになった。次いで、ピリジンと Cd(II) の同時吸着に関して、安息香酸には劣るがピリジンが存在するとピリジンが存在

Fig. 1 Adsorption isotherms of aromatic compounds (0.05 g ACFs in 25 mL solution agitated for 24 h). $\blacktriangle$: indole, $\triangle$: benzonitrile, $\blacksquare$: aniline, $\square$: phenol, $\bullet$: benzoic acid, $\circ$: pyridine

Fig. 2 Amounts of Cd(II) adsorption in the presence of adsorbed aromatic compounds at 2 mmol/g.

Table 3 Langmuir parameters for the aromatic compounds adsorption in the absence and the presence of Cd(II).

Aromatic compound	Aromatic compound only			Aromatic compound + Cd(II)		
	X_m	K_e	R^2	X_m	K_e	R^2
	mmol/g	L/mmol	-	mmol/g	L/mmol	-
indole	4.86	8.64	0.999	4.71	11.9	0.999
benzonitrile	3.96	4.41	0.999	3.89	4.41	0.999
aniline	3.77	0.64	0.998	3.85	0.80	0.995
phenol	3.32	1.22	0.996	3.53	1.72	0.993
pyridine	2.55	0.27	0.998	2.23	0.52	0.999
benzoic acid	2.35	0.94	1.000	2.18	0.81	0.993

しないときと比較して、Cd(II)の吸着量が1.5倍以上増加した。これはピリジンの持つ非共有電子対との配位によりCd(II)の吸着量が増加したと考えられる。逆に、インドール、ベンゾニトリル、アニリンおよびフェノールとCd(II)の同時吸着では、Cd(II)吸着量が減少した。Fig. 2には示していないが、これらの芳香族化合物の吸着量をさらに増やしていくとCd(II)が全く吸着しなくなった。このことは芳香族化合物の官能基とCd(II)の親和性が低いばかりでなく、芳香族化合物がACF上のCd(II)吸着サイトの一部を占有していることを示している。以上の結果から、芳香族化合物とCd(II)は吸着サイトを奪い合っており、芳香族化合物の官能基とCd(II)との親和性が高いときのみ、吸着した芳香族化合物がCd(II)と錯体を生成してCd(II)単独の場合よりもCd(II)吸着量が増加すると解釈できる。官能基の親和性については、例えばアニリンについてはTable 2に示したように錯生成定数(log K)が安息香酸やピリジンと比べて1ケタ以上小さいことから支持される。

4. 結 論

本研究では、活性炭素繊維を吸着剤として、Cd(II)と特定の官能基を持つ芳香族化合物の同時吸着を行った。得られた知見は以下の通りである。

- ・本実験条件下において、Cd(II)水溶液に安息香酸やピリジンが共存すると活性炭素繊維への吸着はCd(II)単独で吸着したときと比べてそれぞれ3倍、1.5倍以上Cd(II)吸着量が増加した。一方、インドール、アニリン、フェノールおよびベンゾニトリルが共存すると最大でCd(II)吸着量が2分の1に減少した。
- ・Cd(II)と芳香族化合物を共存させると、芳香族化合物がCd(II)吸着サイトの一部を占有するため吸着が阻害されてCd(II)吸着量の減少が観察されるが、カルボキシル基やピリジン窒素など芳香族化合物の持つ官能基とCd(II)の親和性が高い場合には、活性炭素繊維上に吸着した芳香族化合物の官能基とCd(II)がさらに錯体を生成してCd(II)吸着量が増大すると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・科学技術研究費補助金・基盤研究C「水質汚染物質の吸着・分解除去のための高性能活性炭の設計(No. 23510091)」の助成を受けたものです。また本研究を進めるにあたり、多くのご助言を頂きました木更津工業高等専門学校(理化学博士)の相川正美教授(理学博士)、多岐にわたるご支援をいただきました千葉大学総合安全衛生管理機構の長尾啓一機構長(教授、医学博士)に厚く御礼申し上げます。

1. M. Li, T. Kondo, Q. Li Zhao, F. J. Li, K. Tanabe, Y. Arai, Z. C. Zhou, and M. Kasuya, *J. Biol. Chem.*, **275**, 39702 (2000).
2. D. Mohan, C. U. Pittman Jr., M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohammad, P. H. Steele, M. F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, and H. Gong, *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 57 (2007).
3. K. Urano, “Anzenkougakukouza 8 suishitsuodaku dojouosen”, (Anzenkougakukyoukai, Ed.), Kaibundoushuppan, Japan, p.203 (1982).
4. Y. Kong, J. Wei, Z. Wang, T. Sun, C. Yao, and Z. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **122**, 2054 (2011).
5. F. Fu, and Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407 (2011).
6. S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida, and H. Tatsumoto, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8554 (2007).
7. K. Yoshihara, M. Machida, and H. Tatsumoto, *J. Environ. Chem.*, **19**, 187 (2009).
8. R. Leyva-Ramos, P. E. Diaz-Flores, A. Aragon-Piña, J. Mendoza-Barron, and R. M. Guerrero-Coronado, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 2079 (2005).
9. R. Okayama, Y. Amano, and M. Machida, *Tanso*, **242**, 45 (2010).
10. C. Faur-Brasquet, K. Kadirvelu, and P. L. Cloirec, *Carbon*, **40**, 2387 (2002).
11. M. Pakula, M. Walczyk, S. Biniak, and A. Świątkowski, *Chemosphere*, **69**, 209 (2007).
12. J. Lach, E. Okoniewska, E. Neczaj, and M. Kacprzak, *Desalination*, **223**, 249 (2008).
13. K. Wilson, H. Yang, C. W. Seo, and W. E. Marshall, *Bioresour. Technol.*, **97**, 2266 (2006).
14. H. P. Boehm, *Carbon*, **40**, 145 (2002).
15. P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, and M. F. R. Pereira, *Water Res.*, **38**, 2043 (2004).
16. “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition”, (D. R. Lide, Ed.), CRC, Washington, DC (2001).
17. “Critical Stability Constants Volume 2: Amines”, (A. E. Martell, and R. M. Smith, Ed.), Plenum, New York (1989).
18. “Critical Stability Constants Volume 3: Other Organic Ligands”, (A. E. Martell, and R. M. Smith, Ed.), Plenum, New York (1989).