報 文

表面改質したカーボンブラックによる
有機物質の吸着特性

浅 川 丈 夫*・荻 野 圭 三*,**

* 東京理科大学理工学部 (千葉県野田市山崎 2641)

** 東京理科大学界面科学研究所 (東京都新宿区神楽坂 1-3)

Adsorption of Organic Compounds on Surface-modified
Carbon Black

Takeo ASAKAWA* and Keizo OGINO*,**

* Faculty of Science and Technology, Science University of
Tokyo (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba)** Institute of Colloid and Interface Science, Science Uni=
versity of Tokyo (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

The adsorption equilibria of benzene derivatives (phenol, benzoic acid, nitrobenzene, and aniline), 1-hexanol, 1-butanol, 1-heptanoic acid, and valeric acid on carbon black in aqueous solutions were studied. The carbon black used as the adsorbent was Electronic Conductive Carbon Black (Lion Akzo Co.) treated with nitric acid (B) or hydrogen (C). The surface acidity of carbon black B was large, but that of carbon black C, small. The adsorption isotherms were in good agreement with the Freundlich-type isotherm. The amounts of organic compounds adsorbed increased with decreasing solubility in water. The amount of phenol adsorbed was very large and its solubility, large. To investigate the influence of the ionization of phenol, the amounts of phenol, benzoic acid, and aniline adsorbed on modified carbon blacks were measured for their solutions varying widely in pH. The amounts of phenol and benzoic acid adsorbed on carbon black C decreased with increasing pH, but the amount of aniline adsorbed onto it decreased with decreasing pH. Thus, the amount of phenol, benzoic acid, and aniline adsorbed decrease with an increase in the amount of adsorbate ionized. The pKa value of phenol was larger than those of other organic compounds. Consequently, it is thought that phenol is adsorbed specifically owing to its large pKa. The adsorption character of an organic compound can be predicted on the basis of its solubility and pKa.

1 結 言

近年では都市人口の著しい増加と産業活動の拡大によって、好気性微生物が分解できない新しい廃棄物、生物活動を妨害する有機物質、富栄養化などの新しい汚染が入り込み、二次処理ではもはや廃棄物の処理は不充分となり、そのため高度処理の必要が叫ばれている¹⁾。高度処理には、個々の条件に応じて種々の組み合わせがあるが、その大部分には、活性炭などの吸着剤を用いた吸着工程が入っている^{1)~4)}。

著者らは、活性炭にとってかわる吸着剤として、表面積の非常に大きい特殊カーボンブラックに対するフェノールの吸着性に及ぼすカーボンブラックの表面化学構造

の影響を検討してきた^{5), 6)}。そして、カーボンブラックを水素処理することによって、カーボンブラック表面を疎水化すると、フェノールの吸着量が増加することがわかった。しかし、実排水中には数多くの有機物質が含まれており、それらが吸着処理にどのような影響を及ぼすかを調べることは重要である。

そこで本研究では、種々の有機物質について、前報と同様に、吸着実験を行ったところ、フェノールだけが、特異的な吸着性を示したので、主としてこの特異性について検討した。

2 実 験

2.1 実験試料

原試料のカーボンブラックは、ライオン・アクゾ社から提供された導電性カーボンブラックを用いた。

被吸着質は、フェノール、安息香酸、ニトロベンゼン、アニリン、1-ヘキサノール、1-ブタノール、ヘプタン酸及び吉草酸を用いた。これらは、いずれも和光純薬工業(株)をそのまま使用した。

2.2 実験操作

2.2.1 カーボンブラックの表面改質

カーボンブラック A (未改質カーボンブラック)：原試料を粉碎して 60°C で 6 h 真空乾燥した。

カーボンブラック B：原試料を 13.2 N の硝酸を用いて、その沸点において 1 h 処理し、次に煮沸熱水処理して汙別し、その汙液の伝導度が 2 回蒸留水の伝導度 (2×10^{-6} U/cm) とほぼ同じになるまで煮沸熱水処理を繰り返した後、120°C で 18 h 乾燥させた。その後、粉碎して 60°C で 6 h 真空乾燥した。

カーボンブラック C：原試料を 1000°C で 1 h 真空排気してから、1000°C で 500 Torr の水素を 10 min 導入、5 min 排気を 4 回繰り返して、500 Torr の水素雰囲気中で自然放冷させた後、粉碎した。

これらのカーボンブラックの性質を Table-1 に示す。

2.2.2 平衡吸着実験

平衡吸着実験は、前報⁵⁾と同様な方法で行った。

2.2.3 pH の影響

100 ml の共栓付き三角フラスコに 0.6 g/l のカーボンブラックをはかりとり、これに HCl または NaOH で pH を調整した 100 mg/l の濃度の有機物質の水溶液 50 ml を加え 25°C で 24 h 振とう後、東洋濾紙 5c を用いて吸引汙過し、汙液の濃度を全有機炭素量計(島津 TOC-10 B)を用いて求めた。空試験も同様にして行い、その濃度差から吸着量を求めた。そして、平衡吸着時の pH と単位カーボンブラック量当たりの吸着量とを求めた。なお pH の測定には Corning pH meter 130 を用いた。

Table-1 Properties of surface modified carbon black samples.

Carbon black	Surface treatment	Specific surface area ^{a)} (m ² /g)	Pore volume ^{b)} (ml/g)	Ash ^{c)} (%)	Total surface acidity ^{d)} (meq/g)
A	Unmodified	886	0.855	0.20	0.07
B	13.2 N HNO ₃	670	0.562	0.02	0.89
C	H ₂	851	0.863	0.25	0.05

a) By N₂, BET method.

b) Cranston-Inkley method, from 10 to 300 Å pore diameter.

c) The ash content was determined with a porcelain crucible in the atmosphere.

d) By Boehm method.

3 結果及び考察

3.1 未改質カーボンブラックによる吸着特性

カーボンブラック A (未改質カーボンブラック) に対するフェノール、安息香酸、ニトロベンゼン、アニリン、1-ヘキサノール、ヘプタン酸、1-ブタノール及び吉草酸の吸着等温線を Fig.-1 に示す。Fig.-1 に示したように、すべての有機物質に対し、平衡濃度と吸着量との関係が両対数で直線関係になったので、これらの吸着等温線はすべて Freundlich 型の吸着等温式で整理できた。これらの有機物質の Freundlich 定数を Table-2 に示す。Fig.-1 及び Table-2 より、カーボンブラックへの吸着量は、被吸着質の官能基の相違によって

の順に小となった。芳香族化合物と脂肪族化合物の吸着量を比較すると、-COOH 基、-OH 基ともに脂肪族化合物の方が吸着量が多い。炭素鎖長は長い方が吸着量が多いことがわかった。

水溶液中からの有機物質の固体表面への吸着現象においては、有機物質・水・固体表面の三者間の親和性が問題となる。ここでは、このうち水・有機物質の親和性が問題となり、その親和性の指標の一つとして溶解度を考

Fig.-1 Adsorption isotherms of organic compounds on carbon black A in aqueous solution at 25°C.

Table-2 Freundlich constants of organic compounds on carbon black A.

Organic compound	Molecular weight	Freundlich constant ^{a)}	
		k(mg/g)	1/n
Phenol	94.11	35.6	0.217
Benzoic acid	122.12	43.5	0.349
Nitrobenzene	123.11	82.2	0.255
Aniline	93.13	13.1	0.413
1-Hexanol	102.18	28.5	0.413
Heptanoic acid	130.19	83.9	0.229
1-Butanol	74.12	0.1	1.184
Valeric acid	102.13	19.5	0.306

a) $X/M = k \cdot C^{1/n}$

Fig.-2 Relationship between the adsorbed amount on carbon black A and the solubility of the organic compounds in water.

えることができる。Fig.-2 に吸着量と水に対する溶解度^{7), 8)}との関係を示す。吸着量の大小を判断する指標としては、Freundlich 定数 k (平衡濃度 $C=1 \text{ mg/l}$ 時の吸着量) 及び本実験の平衡濃度範囲の関係から $C=50 \text{ mg/l}$ 時の吸着量とを用いた。一般に分子量が異なる2種以上の物質の吸着剤に対する被吸着能を比較する場合、吸着量を重量単位で表示するときとモル単位で表示するときでは吸着量の大小が逆転する場合がある⁹⁾。ふつう廃水処理の基本データは重量単位で整理されており、重量で吸着量の多い物質ほど吸着されやすいとしている⁹⁾。また、吸着剤の特性が、その細孔構造に大きく依存することから、被吸着質の容積が、吸着データを取り扱う場合、問題となる。被吸着質の容積はその重量とも関係があるため、吸着量の大小を議論する場合、吸着量を重量で表示すると便利である。しかし、モル表示も重要な知見を与えてくれるため、吸着機構の詳細な考察をする場合には両表示による考察が必要である⁹⁾。Fig.-

Fig.-3 Relationship between the adsorbed amount on carbon black A and the solubility of the organic compounds in water.

3 にモル単位で示した吸着量と水に対する溶解度との関係を示す。Fig.-3 での吸着量の大小を判断する指標としては、実験の平衡濃度範囲より、 $C=0.1 \text{ mM}$ 及び $C=1 \text{ mM}$ 時の吸着量とを用いた。Fig.-2 及び Fig.-3 より吸着量は、被吸着質の水に対する溶解度が増加するにつれて著しく減少するが、フェノールだけが異常的に吸着量が多いことがわかった。これらの結果は、著者が活性炭に対して行ったときの結果¹⁰⁾と同じ傾向を示す。

活性炭、カーボンブラックなどの炭素は無定形炭素と呼ばれ、微細な黒鉛結晶子から成るが、結晶子の大小、結晶子の相互の配向がそれぞれ異なり、細孔分布がそれぞれ異なる¹¹⁾。前報¹⁰⁾で示した活性炭は、比表面積が、 $961 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.324 ml/g であり、本報で用いたカーボンブラックより微小径の細孔を多量に持つ。しかしながら、上述のように同様な傾向を示すことから、フェノールの特異的な吸着は、吸着剤の細孔構造の影響によるものでないことがわかった。

3.2 表面改質カーボンブラックへの吸着特性

カーボンブラックへの吸着特性に影響を及ぼす要因として、カーボンブラックの細孔構造のほかにカーボンブラックの表面化学構造が考えられる^{5), 6)}。そこで、カーボンブラックの表面官能基とフェノールとの相互作用を検討するために、カーボンブラックを表面改質し、そのカーボンブラックを用いて種々の有機物質の吸着実験を行った。Fig.-4 に表面改質カーボンブラックへの吸着量と被吸着質の水に対する溶解度との関係を示す。カーボンブラック B は硝酸酸化したものであり、カーボンブラック C は水素により表面を疎水化したものである。Fig.-3 及び Fig.-4 より明らかなように、どの被吸着質も表面酸性度の大きいカーボンブラック B への吸着量は少なく、表面酸性度の小さいカーボンブラック C への吸着量は多くなった。これは、単位表面積当たりの吸着量に換算しても同様な傾向を示す。以上より、カーボンブラックの表面官能基とフェノールとの特異的な相互作用はな

Fig.-4 Relationship between the adsorbed amount on modified carbon blacks and the solubility of the organic compounds in water.

いと考えられる。また、Fig.-4 より、表面改質カーボンブラックも被吸着質の水に対する溶解度が増加するにつれて吸着量は著しく減少したが、フェノールだけが特異的に吸着量が多いことがわかった。

3.3 pH の影響

種々の pH の水溶液からの、カーボンブラックに対する有機物質の吸着量から、カーボンブラックへの吸着に及ぼす被吸着質のイオン化の影響を検討した。Fig.-5 及び Fig.-6 に、カーボンブラック B 及び C への有機物質の吸着に対する水溶液の pH の影響を示す。Fig.-5 より明らかなように、塩基性側ではすべての有機物質の吸着量は減少する。これは、Fig.-6 に示した水素処理カーボンブラックの強塩基性でのアニリンの吸着量が減少しないことにより、カーボンブラック表面に存在する酸性の表面官能基の影響によるものと考えられる。カー

Fig.-5 Effect of pH on the adsorption of organic compounds on carbon black B.

Fig.-6 Effect of pH on the adsorption of organic compounds on carbon black C.

ボンブラック表面に存在するカルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基などの酸性表面官能基は、水溶液の pH が高くなると解離してアニオン型になると考えられる^{9),10)}。解離してアニオン型になった表面官能基は、解離しない場合より多くの水分子との間に強い相互作用が働き、表面官能基の周囲は多くの水分子によって占められることになり、表面官能基が解離しない場合よりカーボンブラック表面に有機物質が吸着することを妨害すると考えられる^{10),12),13)}。したがって、水溶液の pH が高くなるにつれてカーボンブラック B への吸着量が減少したものと思われる。

しかし、Fig.-6 のフェノール及び安息香酸の吸着量が強塩基性側で減少した原因は、使用したカーボンブラックが表面官能基を除去した水素処理カーボンブラックであること、及び同じ強塩基性でアニリンの吸着量は減少しなかったことより、カーボンブラックの表面官能基以外のものによる影響と考えられる。また、Fig.-6 より、強酸性でアニリンの吸着量だけが著しく減少したことにより、アニリンは強酸性側で $C_6H_5NH_3^+$ のイオンに、フェノール及び安息香酸は強塩基性側でそれぞれ $C_6H_5O^-$ 及び $C_6H_5COO^-$ のイオンにイオン化したため吸着量が減少したものと考えられる。すなわち、同じ被吸着質でもイオン化すると、その吸着量は減少するものと考えられる。

3.4 イオン化の影響

Fig.-6 より明らかなように、フェノールの吸着量は安息香酸の場合より水溶液がかなり強塩基性にならないと減少しないこと、及び Table-3 に示したようにフェノールの $pK_a^{14)}$ だけが著しく大きい値であることにより、フェノールは水に対する溶解度が大きいものにもかかわらず、水中ではイオン化しにくいものと思われる。

浦野ら¹⁵⁾は、水溶液または塩基性水溶液からの活性炭及び高分子吸着剤への種々の芳香族化合物の吸着実験より、弱酸性電解質の吸着量は、それがイオン化すると減少することを見いだした。すなわち吸着性を判断する指標として、溶解度のほかにイオン化の影響を考える必要

Table-3 Properties of the organic compound samples at 25°C.

Organic compound	Solubility s (wt%)	pK_a	[HA]		$s/[HA]$	
			$C_a=1\text{ mg/l}$ (M)	$C_a=0.1\text{ mM}$ (M)	$C_a=1\text{ mg/l}$	$C_a=0.1\text{ mM}$
Phenol	8.0	9.89	1.05×10^{-5}	9.99×10^{-5}	8.1×10^4	8.5×10^3
Benzoic acid	0.34	4.214	8.76×10^{-7}	4.66×10^{-5}	3.2×10^4	6.0×10^6
Heptanoic acid	0.24	4.89	2.27×10^{-6}	7.00×10^{-5}	8.1×10^3	2.6×10^5
Valeric acid	2.4	4.84	3.11×10^{-6}	6.85×10^{-5}	7.6×10^4	3.4×10^3
Aniline	3.4	pK_b	[$C_6H_5NH_2$]		$s/[C_6H_5NH_2]$	
			$C_a=1\text{ mg/l}$ (M)	$C_a=0.1\text{ mM}$ (M)	$C_a=1\text{ mg/l}$	$C_a=0.1\text{ mM}$
			2.61×10^{-6}	6.08×10^{-5}	1.4×10^5	6.0×10^5

があると思われる。

一般に、弱電解質 HA は水中で次のように電離する。

(アニリンの場合: $\text{RNH}_2 + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^{\oplus}$)

すなわち、水溶液中にはイオン化したものと分子状溶解したものが共存する。**Fig.-6** より、完全にイオン化した弱電解質の吸着量は少なく、イオン化すると吸着性が低下すると考えられる。そこで、吸着は、分子状溶解したものが支配的であると考えられる。 C_a を酸の濃度、 α を電離度とすれば、分子状溶解したものとイオン化したものの濃度は、それぞれ

$$[\text{HA}] = (1 - \alpha) C_a$$

$$[\text{H}^{\oplus}] = [\text{A}^{\ominus}] = \alpha C_a$$

で与えられる。つぎに、上の化学平衡に質量作用の法則を適用すれば、電離定数 K_a は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^{\oplus}][\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha}$$

となる。ここで、平衡濃度が 1 mg/l 及び 0.1 mM の時の有機物質の吸着性を検討するために、1 mg/l 及び 0.1 mM 中の有機物質の分子状溶解したものの濃度 $[\text{HA}]$ を求めた。その結果を **Table-3** に示す。溶解度 s は前述したように水と被吸着質である有機物質との親和性を表す指標であり、同一種の吸着剤への吸着の場合、この値が吸着性を表す指標となる。しかしながら、有機物質の吸着性は、それがイオンに状態変化しても低下するので、イオン化による影響も考えなければならない。そこでイオン化による影響を近似させるために、単位 $[\text{HA}]$ 当たりの溶解度、すなわち $s/[\text{HA}]$ を吸着性を表す指標とし、それと吸着量との関係を **Fig.-7** 及び **Fig.-8**

Fig.-7 The adsorbed amount at $C=1$ mg/l plotted versus $s/[\text{HA}]$ for all modified carbon black samples.

Fig.-8 The adsorbed amount at $C=0.1$ mM plotted versus $s/[\text{HA}]$ for all modified carbon black samples.

に示す。なお $s/[\text{HA}]$ の結果は **Table-3** に示す。

Fig.-7 及び **Fig.-8** より、 $s/[\text{HA}]$ の増加とともに吸着量が減少することがわかる。したがって、フェノールは水に対する溶解度が大きいにもかかわらず、その水溶液が強塩基性以外、ほとんどフェノールは分子状溶解であるため、カーボンブラックに対して特異的な吸着性を示したものと考えられる。

以上より、有機物質の吸着性を判断する指標として、溶解度の外にイオン化の影響を考える必要があり、溶解度と $\text{p}K_a$ により、有機物質の吸着性が評価できると思われる。

本研究の一部は文部省環境科学特別研究補助金による。付記して謝意を表す。

(昭和 59 年 12 月 3 日受理)

文 献

- 1) 用水廃水便覧編集委員会編, “用水廃水便覧” 丸善 (1973)
- 2) 北川睦夫, 四国工研会報, **27**, 46 (1976)
- 3) 古藤 真, 天野正武, 千葉善陸, 中井敏博, 水処理技術, **20**, 733 (1979)
- 4) 浦野紘平, 有合化, **33**, 333 (1975)
- 5) T. Asakawa, K. Ogino, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 348 (1984)
- 6) T. Asakawa, K. Ogino, K. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2009 (1985)
- 7) 浅原照三, “溶剤ハンドブック”, 講談社 (1976)
- 8) 日本化学会編, “化学便覧基礎編”, 丸善 (1966) p. 672
- 9) 安部郁夫, 林 勝己, 北川睦夫, 油化学, **25**, 145 (1976)
- 10) 浅川丈夫, 荻野圭三, 油化学, **33**, 384 (1984)
- 11) 炭素材料学会編, “活性炭 基礎と応用”, 講談社サイエンスフィク (1978) p. 4, p. 19
- 12) 荻野圭三, 浅川丈夫, 山辺 潔, 高橋 浩, 油化学, **31**, 159 (1982)
- 13) 浅川丈夫, 荻野圭三, 山辺 潔, 高橋 浩, 油化学, **31**, 290 (1982)
- 14) 日本化学会編, “化学便覧基礎編”, 丸善 (1979) p. 994
- 15) K. Urano, H. Kano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2051 (1984)