溶融 KNO_3 により表面改質した活性炭の金属イオン吸着特性

森 力^a, 鈴木清香^a, 手嶋勝弥^{a,*}, 李 先炯^b, 上川秀哉^c, 大石修治^a

^a 信州大学 工学部 環境機能工学科 (〒 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

^b 信州大学 工学部 (〒 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1)

^c ヤマハ発動機(株) アクア環境部 (〒 438-8501 静岡県磐田市新貝 2500)

Metal Ion Adsorption Ability of Activated Carbons Surface-Modified by a Molten KNO_3

Chikara MORI^a, Sayaka SUZUKI^a, Katsuya TESHIMA^{a,*},
SunHyung LEE^b, Hideya KAMIKAWA^c and Shuji OISHI^a

^a Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University(4-17-1, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

^b Faculty of Engineering, Shinshu University(4-17-1, Wakasato, Nagano-shi, Nagano 380-8553)

^c Aqua Environment Division, Yamaha Motor Co., Ltd.(2500, Shingai, Iwata-shi, Shizuoka 438-8501)

Activated carbon surfaces were modified using molten KNO_3 to introduce functional groups and form microtextures. Their surface treatment temperatures were 250–300 °C; the melting point of KNO_3 is 337 °C. Microtextures formed on the surfaces of the activated carbons during the molten KNO_3 treatment. Furthermore, various functional groups such as $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$, and $-\text{CO}$, were observed clearly in XPS spectra of the surface-modified activated carbons. Their metal-ion adsorption ability increased in the order of activated carbon modified at 300 °C > activated carbon modified at 250 °C > original activated carbon.

Keywords : Activated Carbon, Surface Modification, Metal Ion Adsorption, Water Purification

1. 緒 言

炭素材料は、われわれの身近で幅広く利用されている。なかでも、安価で大量生産できる活性炭は、きわめて大きな比表面積をもち、気相および液相で利用できる多孔性吸着材料であることがよく知られている。そのため、気体の分離¹⁾、溶媒の回収²⁾、飲料水からの有機汚染物質の除去³⁾および触媒の担体⁴⁾などとして広く活用されている。また、廃棄植物(ヤシガラ⁵⁾やモミガラ⁶⁾などから活性炭を製造することも魅力のひとつである。

近年、産業の高度発展や生活水準の向上により、排出される環境汚染物質は多様化している。汚染物質を含む排水の、地球環境や人体へ及ぼす影響はきわめて大きく、高効率な水処理技術が望まれている。特に、重金属イオンの多くは生体への毒性が高いため⁷⁾、その排出基準は厳しい。重金属イオン類の除去方法としては、還元や沈殿⁸⁾、凝集⁹⁾、吸着¹⁰⁾、イオン交換¹¹⁾などのさまざまな技術が応用されている。なかでも、アルカリ添加による沈殿法¹²⁾がよく用いられるが、発生する大量のスラッジの処理が新たな課題となっている。そのため、再生可能でスラッジ問題を解決できる粒状活性炭による重金属イオンの吸着除去に関する研究が、多く報告されている^{13–16)}。

水溶液中での活性炭による重金属イオン吸着は、水温や pH などの溶液条件だけでなく¹³⁾、活性炭の表面積、表面細孔構造¹⁴⁾、カルボキシル基あるいはラクトン基などの表面官能基¹⁵⁾、灰分の含有量あるいは組成などにも依存する¹⁶⁾。特に、表面に存在する酸性官能基は、吸着に関する重要な因子であり、その有無により吸着機構は大きく異なる。活性炭表面に酸素含有酸性官能基を導入するには、一般的に薬品賦活あるいは賦活後の酸処理などが実施されている。薬品賦活では、 ZnCl_2 ¹⁷⁾が最も広く使用され、 H_3PO_4 ¹⁸⁾、 H_2SO_4 ¹⁹⁾、 KOH ²⁰⁾あるいは NaOH ²¹⁾なども使用される。酸処理では、 HNO_3 ²²⁾や HCl ²³⁾などが使用される。これらの処理剤は腐食性が強く、取り扱いに注意を要する。

本研究では、所定温度に加熱した KNO_3 融液(本論文では溶融 KNO_3 と呼ぶ)中で活性炭表面を改質することを目的とした。 KNO_3 は、毒性が低く、安価で取扱いが容易な酸化剤であり、比較的腐食性が弱いなどの特長をもつ。溶融 KNO_3 中では、炭素と KNO_3 が化学反応することに着目し、活性炭の表面改質を試みる。特に、活性炭表面への微細凹凸構造や酸素含有酸性官能基の導入に注力した。

2. 実験方法

2. 1 溶融 KNO_3 による活性炭表面の改質

本研究では、溶融 KNO_3 により活性炭表面を改質した。はじめに、 KNO_3 粉末試薬(99.0 %, 和光純薬工業) 20 g と活性

* E-mail : teshima@shinshu-u.ac.jp

炭(フェノール活性炭: QW8300AL, フタムラ化学あるいはヤシガラ活性炭: GW48/100, クラレケミカル) 2 g を乳鉢で乾式混合した。その調合物をアルミナるつばに充填し, ふたをして電気炉内に設置した。約 15 °C/min の速度で所定の温度(250 ~ 300 °C)まで加熱し, その温度で 5 あるいは 10 h 保持した。その後, 電気炉の電源を切り, 炉内で室温まで放冷した。一連の加熱・保持・冷却工程は, いずれも大気雰囲気下(反応雰囲気の制御不要)で実施した。さらに, 熔融 KNO₃ を温水中で溶解除去し, 活性炭を取り出した。

2. 2 表面改質した活性炭の評価方法

熔融 KNO₃ 処理した活性炭を走査型電子顕微鏡(SEM: JCM-5700, 日本電子)にて観察し, X 線回折装置(XRD: MiniFlex II, リガク)や X 線光電子分光装置(XPS: Al K α , AXIS-ULTRA DLD, Kratos Analytical)を用いてその組成を分析した。また, 熔融 KNO₃ 処理前後の BET 比表面積を自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-mini II, 日本ベル)にて測定した。BET 比表面積の測定では, 処理前後の活性炭 0.1 g を測定用チューブに入れ, 300 °C で 3 h 脱気した。その後, 液体窒素温度(-196 °C)での窒素吸脱着測定から BET 比表面積を得た。

さらに, 熔融 KNO₃ 処理した活性炭の金属イオン吸着特性を以下の方法で評価した。Pb, Al, Mn, Cu, Fe, Cr, Zn, Cd および Ni イオンを含む ICP 用金属元素標準液に蒸留水を加え, その濃度を 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ となるよう調整した。この試験水(濃度を 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ に調整した金属元素標準液) 100 cm³ に対し, 活性炭 0.1 g を添加し, 24 h 攪拌した。その後, 試

験水から活性炭を除去し, 水中に残留する金属イオン濃度を ICP 発光分光分析することで, 活性炭の吸着特性(水浄化性能)を評価した。

3. 実験結果および考察

はじめに, 250 ~ 300 °C に加熱した熔融 KNO₃ でフェノール活性炭表面を改質した。未処理のフェノール活性炭は, きわめて滑らかな表面をもつ球状炭素材料である(図 1 (a))。一方, 250 °C (図 1 (b)) あるいは 300 °C (図 1 (c)) の熔融 KNO₃ 中で 5 h 処理したフェノール活性炭の表面には, 微細凹凸構造や亀裂が形成された。処理温度の増加とともに, 活性炭表面に形成される微細凹凸構造や亀裂は増大した。これは, 温度の上昇とともに活性炭(表面)に対する反応性が増大したためと考えられる。

次に, 処理温度 300 °C で処理時間を 5 h から 10 h へと延長し, フェノール活性炭表面の処理状態を観察した(図 2)。図 2 に示すように, 処理時間を 2 倍に増加することで, 微細凹凸構造あるいは亀裂の形成量が格段に増大した。この傾向は処理温度を高くしたときと同じであり, KNO₃ と活性炭間の化学反応がより進行したためと考えられる。

また, 処理温度 300 °C, 処理時間 5 h において, ヤシガラ活性炭の表面改質を試みた。ヤシガラ活性炭はフェノール活性炭に比べ, きわめて安価で, 廃棄物の有効活用の中でも優位であり, 水処理分野への応用が期待される炭素材料である。未処理のヤシガラ活性炭は, その表面に無数の微細凹凸構造をもつ多孔質炭素材料である。一方, 熔融 KNO₃ 処理したヤシガラ活性炭表面では, 比較的大きな凹凸構造(亀裂のような構造)が観察された(図 3)。図 4 に, 未処理(図 4 (b))ある

Fig. 1 SEM images of (a) untreated phenolic resin-based activated carbon, and (b) and (c) activated carbon treated by molten-KNO₃. (Treatment temperature; (b) 250 °C and (c) 300 °C)

Fig. 2 SEM image of phenolic resin-based activated carbon treated by molten KNO₃ at 300 °C for 10 h.

Fig. 3 SEM images of (a) untreated and (b) KNO₃-treated palm-shell based activated carbon. (Treatment temperature: 300 °C, Treatment time: 5 h)

いは熔融 KNO_3 処理後(図 4 (a))のヤシガラ活性炭の XRD パターンを示す。図 4 から明らかなように、未処理と熔融 KNO_3 処理後のヤシガラ活性炭の XRD パターンでは、大きな違いは見られなかったことから、融液処理に使用した KNO_3 は完全に除去され、不溶性の物質も生成しなかったと

Fig. 4 X-ray diffraction patterns ($\text{CuK}\alpha$) of (a) palm-shell based activated carbon treated by molten KNO_3 and (b) untreated activated carbon.

考えられる。

図 5 に、熔融 KNO_3 処理(300 $^{\circ}\text{C}$, 5 h)したヤシガラ活性炭の XPS スペクトルを示す。図 5 から求めた熔融 KNO_3 処理前後の活性炭表面の O/C 比は、それぞれ 0.13 と 0.30 であり、熔融 KNO_3 処理により、酸素含有官能基($-\text{COOH}$, $-\text{COO}$ あるいは $-\text{CO}^{24}$)が多数導入された(図 5 (b)と図 5 (d))ことがわかる。このように、熔融 KNO_3 中では処理雰囲気を制御することなく、その表面に機能性官能基を導入できた。

各試料について観察された -196°C での窒素ガスの吸脱着等温線を図 6 に示す。いずれの吸着等温線においても、低压部で急激な立ち上がりを示した後、平らとなり、外部表面積が細孔内部表面積に比べて圧倒的に小さい固体に特有なグラフ(IUPAC Type I)を示している。この図からは、マイクロ孔の存在が示唆される。BET 法によってこの等温線から求めた比表面積は、熔融 KNO_3 処理前後でそれぞれ 921 と 1017 m^2/g であり、融液処理により比表面積が約 10 % 増大した。この比表面積の増加は、金属イオン吸着に対して有効に働くと考えられる。

最後に、熔融 KNO_3 処理した活性炭を水浄化材料として应用するために、その金属イオン吸着特性を ICP 発光分光分

Fig. 5 XPS wide spectra of (a) untreated activated carbon and (b) activated carbon treated by molten KNO_3 . XPS $\text{C}1\text{s}$ narrow spectra of (c) untreated activated carbon and (d) activated carbon treated by molten KNO_3 . (Treatment temperature: 300 $^{\circ}\text{C}$, Treatment time: 5 h)

Fig. 6 Adsorption and desorption isotherms of N_2 at -196°C . (a) Before and (b) after the molten KNO_3 treatment.

Table 1 Electronegativity (Pauling) and oxidation number of various metals

	Mn	Cd	Ni	Pb	Cr	Cu	Fe	Al	Zn
Electronegativity (Pauling)	1.55	1.69	1.91	2.33	1.66	2.00	1.83	1.61	1.65
Oxidation number	+II, +IV +VII	+II	+II, +III +IV	+II, +IV	+II, +III +IV, +VI	+I, +II +III	+II, +III +IV, +VI	+III	+II

析により評価した。吸着実験前後の金属イオン濃度を図 7 (フェノール活性炭)および図 8 (ヤシガラ活性炭)に示す。未処理のフェノール活性炭の場合、Pb イオン以外はほとんど吸着しなかったが、溶融 KNO₃ 処理すると、Mn イオンを除き、大幅に除去できることがわかった。これは、溶融 KNO₃ 処理により活性炭表面に酸素含有官能基が導入され、表面に多数の負電荷サイトが形成されたためと考えられる。Mn イオンの吸着特性が乏しい原因は、その電気陰性度と価数に起因すると考えられる。一般的にイオン価が高いほど、イオン交換されやすいと言われている²⁵⁾。そのため、Mn²⁺や Cd²⁺のように、価数が小さい場合、電気陰性度(ポーリング、たとえば Mn = 1.55, Cd = 1.69 など)の影響を受けることが考えられる²⁶⁾。つまり、電気陰性度が小さいほど、イオン吸着(交換)されにくくなる可能性がある。一方、価数が高い Al³⁺(電気陰性度 1.61)や Cr³⁺(電気陰性度 1.66)などは、電気陰性度

よりも価数の影響を強く受けるため、イオン吸着されやすいと考えられる²⁷⁾。価数と電気陰性度の関係を考慮すると、今回使用した金属イオンの吸着の順序は、比較的良く符合する(表 1, Zn²⁺の順序のみ符合せず)。ただし、詳細なメカニズムについては十分に理解できていない。

また、処理温度が高いとき、金属イオン吸着特性が向上した理由としては、より高温では溶融 KNO₃ による活性炭(表面)の酸化がより進行したためと考えられる。ヤシガラ活性炭では、ほとんどすべての金属イオンを吸着除去できないが、溶融 KNO₃ 処理により、ヤシガラ活性炭の金属イオン吸着特性が大幅に向上した。これらの理由は、フェノール活性炭と同様であると考えられる。また、フェノール活性炭よりも金属イオン吸着特性が高い理由は、その多孔構造、つまり比表面積がより大きいことに起因すると考えられる。

4. 結 言

250 ~ 300 °C に加熱した溶融 KNO₃ 処理により、フェノールおよびヤシガラ活性炭の表面を改質できた。溶融 KNO₃ 処理することで、微細凹凸構造や亀裂などを形成でき、酸素を含有する機能性官能基を導入できることがわかった。また、微細凹凸構造の形成や機能性官能基の導入状態は、処理温度や処理時間に大きく依存した。本手法では、球状で滑らかな表面をもつフェノール活性炭や多孔質のヤシガラ活性炭のいずれの場合でも、良好に表面改質できた。融液処理した活性炭の XPS 分析より、その表面に酸素含有官能基を効率的に導入できることがわかった。さらに、各種活性炭の金属イオン吸着特性を評価したところ、融液処理することで金属イオン吸着特性を大幅に向上できることがわかった。これは、酸素含有官能基の導入により、その表面に負電荷サイトが増大したためと考えられる。このように、本研究ではきわめて簡便で環境にやさしく、安価・大量・安全に活性炭表面を効率的に改質する方法を提案した。本方法で処理した活性炭の金属イオン吸着特性は優れており、多機能活性炭の水処理への応用が期待される。

謝 辞

本研究の一部は、平成 21 年度 NEDO 産業技術研究助成(若手グラント, 09A18002a)の援助のもとに遂行された。記して謝意を表する。

(Received March 27, 2010 ; Accepted July 28, 2010)

文 献

- 1) R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston ; *Energy Fuels*, **15**, 279 (2001).
- 2) S. E. Iyuke and C. A. Idibie ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 4974 (2007).
- 3) T. Otowa, Y. Nojima and T. Miyazaki ; *Carbon*, **35**, 1315 (1997).

Fig. 7 Residual metal ion concentrations. (Untreated and treated phenolic resin-based activated carbon)

Fig. 8 Residual metal ion concentrations. (Untreated and treated palm-shell based activated carbon)

- 4) S. Wang and G. Q. Lu ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5103 (1997).
- 5) C. J. Kirubakaran, K. Krishnaiah and S. K. Seshadri ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2411 (1991).
- 6) C. Deiana, D. Granados, R. Venturini, A. Amaya, M. Sergio and N. Tancredi ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 4754 (2008).
- 7) K. Stefanov, K. Seizova, N. Yanishlieva, E. Marinova and S. Popov ; *Food Chem.*, **54**, 311 (1995).
- 8) T. T. Eighmy, B. S. Crannell, L. G. Butler, F. K. Cartledge, E. F. Emery, D. Oblas, J. E. Krzanowski, J. D. Eusden Jr., E. L. Shaw and C. A. Francis ; *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3330 (1997).
- 9) M. Prasad, S. Saxena and S. S. Amritphale ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 105 (2002).
- 10) G. Bayramoglu, M. Y. Arica and S. Bektas ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 169 (2007).
- 11) L. Cumbal and A. K. Sengupta ; *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6508 (2005).
- 12) S. A. Mirbagheri and S. N. Hosseini ; *Desalination*, **171**, 85 (2004).
- 13) M. Sekar, V. Sakthi and S. Rengaraj ; *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 307 (2004).
- 14) G. Bello, R. Cid, R. García and R. Arriagada ; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 904 (1999).
- 15) S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida and H. Tatsumoto ; *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8554 (2007).
- 16) M. Machida, R. Yamazaki, M. Aikawa and H. Tatsumoto ; *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 88 (2005).
- 17) F. R. Beviá, D. P. Rico and A. F. M. Gomis ; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 269 (1984).
- 18) J. Laine, A. Calafat and M. Labady ; *Carbon*, **27**, 191 (1989).
- 19) V. Gomez-Serrano and M. Acedo-Ramos ; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68**, 82 (1997).
- 20) H. Teng and L. Y. Hsu ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2947 (1999).
- 21) M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea and A. Linares-Solano ; *Energy Fuels*, **10**, 1108 (1996).
- 22) J. P. Chen and S. Wu ; *Langmuir*, **20**, 2233 (2004).
- 23) C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar and J. Rivera-Utrilla ; *Carbon*, **36**, 145 (1998).
- 24) D. Lee, S. H. Hong, K. H. Paek and W. T. Ju ; *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 2277 (2005).
- 25) 三好康彦 ; 汚水・排水処理－基礎から現場まで－, p. 108 (オーム社, 2009).
- 26) 三吉克彦 ; はじめて学ぶ大学の無機化学, p. 29 (化学同人, 1998).
- 27) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 ; 化学大辞典, (東京化学同人, 1989).