ZnCl₂ 賦活により調製したメソ孔活性炭の Pb(II) イオンの吸着特性

Adsorption of Pb(II) ion on mesoporous activated carbon prepared by ZnCl₂ activation

大石昇平^{a),*}, 天野佳正^{a),b)}, 相川正美^{c)}, 町田 基^{a),b)}

Shohei Oishi^{a),*}, Yoshimasa Amano^{a),b)}, Masami Aikawa^{c)} and Motoi Machida^{a),b)}

The chemical activation with ZnCl₂ was conducted to prepare mesoporous activated carbons (ACs) from bamboo chips (BC), and the optimization as well as mechanism of ZnCl₂ activation was examined. The pore properties of the prepared ACs were evaluated through N₂ adsorption/desorption isotherms. The results showed that both surface area and mesopore volume were significantly developed up to as much as 1900 m²/g and 1.6 cm³/g, respectively, by ZnCl₂ activation at the impregnation ratio (ZnCl₂/BC) of 9 g/g. The mesopore volume of the ACs could be controlled by varying the amount of ZnCl₂ in the impregnation process. The development of porosity was observed around a 400–500 °C activation temperature, and was attributed to the expansion of the carbon microstructure by fusion and vaporization of ZnCl₂. The increase in activation temperature to above 500 °C, however, caused a significant reduction of porosity for ACs. This was due to the rapid progression of organization of the graphite structure. Adsorption of Pb(II) ions revealed that it strongly depended on the number of total basic sites on the carbon surface rather than the mesopore volume, while the Pb(II) ion adsorption kinetics was much higher for ACs with a larger mesopore content.

KEYWORDS : Adsorption, Lead ion, Mesoporous activated carbon, Zinc chloride activation

1. 緒 言

活性炭は扱いが簡便で再生利用可能な高い比表面積を有する多孔質材料である。このため、浄水処理や揮発性有機物の回収などといった汚染有機物質の除去に使用されている。また、有機物に比べ吸着量は低いものの、土壌汚染や食品汚染の原因ともなる重金属イオンの吸着についても多数報告されている^{1)–7)}。重金属イオンの中でも Pb(II) イオンは、蓄電池や塗料などさまざまな工場排水中に存在し、日本では鉛製水道管から Pb(II) イオンが水道水へ溶出し問題となった。このことを受け、2003 年以降 Pb(II) イオンの排出基準は従来の 0.05 mg/L から WHO の指針と同等の 0.01 mg/L と厳しくなり、Pb(II) イオンの除去に対する重要性が高まってきている。

活性炭の細孔は国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) の分類に従い、細孔径が 2 nm 以下のものをミクロ孔、2–50 nm のものをメソ孔、50 nm 以上のものをマクロ孔と定義されている。市販の活性炭は主にミクロ孔を有し、ミクロ孔は石油中に含まれる不純物、例えばジベ

ンゾチオフェンといった分子量が 200 程度の低分子物質の吸着に優れていると報告されている⁸⁾。一方で、メソマクロ孔は吸着速度を向上させ^{6), 9)–11)}、タンニン酸や染料といった大分子物質の吸着量を増大させる^{11)–13)}と考えられている。さらに Moreno-Pirajan および Giraldo は、キャッサバの皮を原料として調製したメソ孔活性炭による Cu(II) イオン吸着量が他の吸着剤よりも優れていたことを報告している⁷⁾。このことから、メソ孔活性炭による重金属イオン吸着は有用であることが期待される。上記のような研究事例からもわかるように細孔の大きさに伴い吸着特性が大きく向上することから、大分子物質や重金属イオンの吸着に対して活性炭のミクロ孔をメソ孔へ拡大させ、ミクロ孔とメソ孔を有する活性炭 (メソ孔活性炭) を調製することが期待されている。

活性炭の調製方法は、物理賦活と化学賦活とがある。物理賦活は原料を炭化した後に、賦活ガス (e.g. CO₂, 水蒸気) 中にて 700–900 °C で行う賦活方法である。一方、化学賦活は化学薬品 (e.g. ZnCl₂, H₃PO₄) を用いて、不活性ガス (e.g. He, N₂) 中にて 400–700 °C で行う賦活方法である。既往の研究により、詳細な賦活メカニズムについてはいまだ解明されていないが、ZnCl₂ 賦活は

* Corresponding Author, E-mail: s.oishi@chiba-u.jp

(平成 23 年 6 月 6 日受理, 平成 23 年 9 月 22 日採択)

a) 千葉大学大学院工学研究科 : 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

Graduate School of Engineering, Chiba University: 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

b) 千葉大学総合安全衛生管理機構 : 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

Safety and Health Organization, Chiba University: 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

c) 木更津工業高等専門学校 : 〒292-0041 千葉県木更津市清見台東 2-11-1

Faculty of Science, Kisarazu National College of Technology: 2-11-1 Kiyomidai-higashi, Kisarazu-shi, Chiba 292-0041, Japan

メソ孔活性炭の調製に優れているとされている^{7), 10), 14)-17)}。

粒状活性炭の原料には大きく分けて木材や種のようなバイオマス系と石炭系の2つに分かれる。原料の選択には、入手の難易性や価格、賦活ガスまたは薬品との反応性の良し悪し、さらには調製した活性炭の物性などを考慮する必要がある。バイオマス系では安価で豊富に存在するやし殻が活性炭の原料として用いられてきた。ほかにも大鋸屑や桃の種、パームの種、竹などが原料として利用されている。中でも竹の一種である孟宗竹は繁殖力が強く、侵食によって既存の植生を破壊していく竹害の原因となっていることから、竹害被害の削減とバイオマスの有効利用を目的として孟宗竹を原料とした活性炭の調製について多数報告されている¹⁸⁾⁻²¹⁾。既往の研究により、孟宗竹を炭化すると、細孔径が10–20 nmのメソ孔を有する比表面積の高い竹炭が生成することが明らかとなっている^{18), 20)}。このことから孟宗竹はメソ孔活性炭の調製に優れた材料であると考えられる。

以上のことから、本研究では孟宗竹を原料とした ZnCl_2 賦活によるメソ孔活性炭の調製における最適条件および賦活メカニズムの解明について検討した。さらに調製したメソ孔活性炭の Pb(II) イオンの吸着特性についても検討した。

2. 実験手順

2.1 ZnCl_2 賦活

本研究では愛知県産の孟宗竹を原料として用いた。孟宗竹を幅3×奥行3×高さ20 mmのチップ状 (Bamboo Chip, BC) に裁断し、蒸留水で2回煮沸洗浄した後、110℃で一晩乾燥した。乾燥させたBC 5 gと所定量の ZnCl_2 をそれぞれ計りとり、蒸留水50 mLの入ったビーカーに加えた。このときの含浸率 (ZnCl_2/BC) はそれぞれ0, 1, 2, 3, 6および9 g/gになるよう調整した。 ZnCl_2 を竹チップ内部にまで含浸させるために、溶液を約70℃まで加熱しながら2 h攪拌し、その後溶液全体を一晩110℃で乾燥した。乾燥させた試料を石英管管状炉に入れ、 N_2 雰囲気中 (N_2 流量200 mL/min) にて昇温速度6℃/minで加熱し、500℃に達してから1 h保持した。調製したサンプルは約0.1 mol/L塩酸により1 h攪拌洗浄した後、pHが安定するまで蒸留水にて数回煮沸洗浄した。洗浄した活性炭は110℃で一晩乾燥させた後、デシケーター内で保存した。この操作で得られた活性炭は含浸率に応じて、Z (0-9) と命名した (例：含浸率が1のサンプルはZ1)。また、含浸率が6のサンプルについて、賦活温度を200℃から600℃まで変化させ温度の影響を検討した。

2.2 細孔構造の特定

調製した活性炭50–100 mgを110℃で乾燥させた後、比表面積細孔分布測定装置 (Surface Area Analyzer SA3100, Beckman Coulter 製) を用いて、−196℃での N_2 吸脱着等温線を測定し、BET法²²⁾によりBET比表面積 S_{BET} [m^2/g] を、 α_s プロットを用いたSPE法^{23), 24)}により、総細孔容積 V_{total} [cm^3/g] およびミクロ孔容積 V_{micro} [cm^3/g] を求め、総細孔容積 V_{total} とミクロ孔容積 V_{micro} の差からメソ・マクロ孔容積 V_{meso} [cm^3/g] を求めた。また、細孔径分布をDH (Dollimore-Heal) 法²⁵⁾にて解析した。

2.3 官能基の定量

酸塩基滴定法を応用したBoehmの方法に基づき²⁶⁾、酸性官能基の定量と塩基性サイトの定量を行った。水酸化ナトリウム溶液 (0.10 mol/L) および塩酸 (0.10 mol/L) をそれぞれ25 mL三角フラスコにとり、その中に調製した活性炭を0.2 gずつ添加し、25℃、100 rpmで4 d振とうした後、各溶液5 mLをそれぞれ採取した。採取した水酸化ナトリウム溶液に指示薬としてフェノールフタレイン溶液を2滴加え、0.05 mol/L塩酸で滴定した。また、採取した塩酸5 mLに10 mLの水酸化ナトリウム (0.10 mol/L) とフェノールフタレインを2滴加え、0.05 mol/Lの塩酸で逆滴定を行った。ここで、水酸化ナトリウム溶液からカルボキシル基、ラクトン基およびフェノール性水酸基の総量を、塩酸からは塩基性サイトをそれぞれ測定した。

2.4 官能基の除去

含浸率を変化させたZ (0-9) を He 雰囲気中にて昇温速度20℃/minで加熱し、1000℃に達してから1 h保持することで活性炭表面から官能基を除去 (脱気処理, Outgassing, OG) した。これらのサンプルをZ (0-9)-OGと命名した。

2.5 熱重量－示差熱分析 (Thermal Gravity－Differential Thermal Analysis, TG-DTA)

熱重量－示差熱分析装置 (EXSTER6000, Seiko Instrument 製) によって、 ZnCl_2 , BCおよびZ1の熱重量曲線 (TG曲線) を測定した。各々の試料約10 mgを N_2 ガス流量200 mL/min、昇温速度2℃/minにて800℃まで昇温し、温度変化に伴う重量変化を求めた。

2.6 元素分析

元素分析装置 (Perkin-Elmer 2400, Perkin Elmer 製) によって、BCと500℃および600℃で賦活したZ6の元素組成を測定した。あらかじめ110℃で乾燥しておいた試料1 mgをスズ箔に包み、デシケーター中で保存した。バイオマス系炭は吸湿性があるため、測定直前にも重量を量った。サンプルを980℃で完全燃焼させ、燃焼により生じた CO_2 , H_2O , N_2 を定量することでC, H, Nの含有量を求めた。活性炭の組成をC, H, NおよびOのみと仮定し、100%からC, HおよびNの含有率を差し引くことでOの含有率を求めた。なお、測定したC, H, Nの含有率は吸湿した水分を含んでいるため、水分を引いてその値を補正した。得られた含有率を活性炭1 g当たりのモル数に変換し、結果で示すこととした。

2.7 Pb(II) イオンの吸着

塩化鉛 (試薬特級, 関東化学) を用いて、4.8 mmol-Pb/Lの Pb(II) イオン溶液を調製し、保存水溶液とした。この溶液を蒸留水で希釈し、0.48 mmol/Lに調整した Pb(II) イオン溶液25 mLと調製したZ (1-9) および脱気したZ (1-9)-OG 50 mgをそれぞれ共栓付き三角フラスコに加え、25℃の恒温槽にて振とう速度100 rpmで24 h振とうさせた。その後デカンテーションにより溶液を除去し、フラスコに残った活性炭に蒸留水を25 mL加え、25℃の恒温槽にて振とう速度100 rpmで24 h振とうさせた。また、Z1-OGおよびZ6-OGに関して振とう時間を0.1–24 hまで変化させ、速度について検討した。 Pb(II) イオン濃度はJISの規定に基づき、0.025 mmol/L以下に希釈して原子吸光光度計により初期濃度

C_0 [mmol/L], 吸着および脱着後における残留濃度 C_e および C_e' [mmol/L] を測定し, 活性炭の吸着量 Q_e および残留量 Q_e' [mmol/g] を以下の式を用いて算出した。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot v / w \quad (1)$$

$$Q_e' = Q_e - C_e' \cdot v / w \quad (2)$$

ここで, v は溶液量 [L], w は吸着剤量 [g] である。

3. 結果と考察

3.1 ZnCl₂ 賦活

3.1.1 含浸率の影響

含浸率を変化させた活性炭 Z (1-9) の N₂ 吸着等温線を Fig.1 に示す。Z1 は相対圧 0.2 以下で N₂ 吸着が完了している。IUPAC によれば, この等温線は I 型に相当し, Z1 がミクロ孔活性炭であることを示唆している。Z2 および Z3 は I 型と II 型の中間の等温線を示している。この ZnCl₂ 含浸率の増加に伴う, 高い相対圧での N₂ 吸着量の増加は多分子層吸着に起因しており, Z1 に比べ大きな細孔に発達していったと考えられる。Z6 および Z9 は I 型と IV 型の中間の等温線を示しており, ヒステリシスループが確認できる。ヒステリシスループの存在はメソポーラスな吸着剤であることを示唆している。

次に Fig.1 の N₂ 吸着等温線より求めた各試料とその後脱気処理を施した各試料の収率, S_{BET} , V_{total} , V_{micro} , V_{meso} と酸塩基滴定より求めた酸性官能基量および塩基性サイト量を Table 1 にそれぞれ示す。 S_{BET} および V_{micro} は ZnCl₂ 含浸率が増加するにつれて増加し, Z3 で最大となった。それぞれの値は 2150 m²/g および 0.78 cm³/g にまで達したが, それ以降の含浸率では減少した。 V_{total} および V_{meso} は ZnCl₂ 含浸率の増加に伴って増加し, 最大でそれぞれ 2.18 cm³/g および 1.59 cm³/g にまで増大した。このような含浸率の増加に伴う V_{meso} の増加はほかの報告による実験結果と一致している^{7), 9), 13)-15)}。500 °C で炭素化した Z0 には, 表面積および細孔

容積の発達が見られず, 収率は ZnCl₂ 賦活した活性炭に比べ, 10 % 程度低かった。ZnCl₂ 賦活により, 収率が増加したのは, ZnCl₂ の脱水作用により, タールのような揮発成分の生成を抑制したためと考えられる²⁷⁾⁻²⁹⁾。また, ZnCl₂ 賦活を施した活性炭の酸性官能基量は, Z0 に比べ 3 倍高い値を示した。これらのことから ZnCl₂ 賦活は表面積と細孔容積を発達させ, 酸性官能基を導入しやすい賦活方法であると考えられる。ZnCl₂ 賦活はほかのリン酸や KOH などを用いた化学賦活と同程度の官能基を導入できることが過去の研究によりわかっている³⁰⁾⁻³⁷⁾。酸性官能基量および塩基性サイト量において含浸率の変化との相関関係は見られなかった。

Fig.1 の N₂ 吸着等温線より求めた細孔分布を Fig.2 に示す。Z1 は 2 nm 以上の細孔はほとんど存在していない。Z2 および Z3 では 2 nm 付近の細孔の存在が確認できるようになり, Z6 および Z9 では 2 nm 付近にピークをもち, その後 2 nm 以上でブロードにシフトした細孔分布を有することがわかる。この結果から, ZnCl₂ の含浸率の増加に伴い, 次第に細孔が広げられ, 孔径の大きい細孔が増加していくことが明らかとなった。原料に孟宗竹を用いたことから, 孔径が 10–20 nm の細孔の生成が期待されたが¹⁸⁾, 得られた活性炭にはそのようなピークは見られなかった。細孔

Table 1 Characteristics of activated carbons prepared by different impregnation ratio and outgassing treatment.

Sample	Yield (%)	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Total acidic (mmol/g)	Total basic (mmol/g)
Z0	29	10	0.03	—	—	0.19	0.60
Z1	42	1550	0.69	0.64	0.06	0.66	0.32
Z2	41	2050	1.18	0.72	0.46	0.63	0.25
Z3	41	2150	1.43	0.78	0.65	0.69	0.36
Z6	39	2050	1.91	0.77	1.14	0.67	0.35
Z9	36	1800	2.11	0.63	1.48	—	—
Z0-OG	—	30	0.02	—	—	0.09	0.69
Z1-OG	91	1100	0.49	0.49	0.01	0.38	0.50
Z2-OG	92	1550	0.81	0.70	0.11	0.40	0.69
Z3-OG	91	1600	0.93	0.75	0.18	0.21	0.72
Z6-OG	91	1600	1.21	0.58	0.63	0.56	0.53
Z9-OG	89	1650	1.17	0.59	0.57	0.58	0.72

Fig.1 N₂ adsorption isotherms. The descriptions of Z1-9 represent the ZnCl₂/BC ratios of 1-9. Open and closed symbols represent adsorption and desorption, respectively.

Fig.2 Pore distribution of ACs determined by Dollimore-Heal plot.

Fig.3 N_2 adsorption isotherms. Open and closed symbols represent adsorption and desorption, respectively.

Table 2 Characteristics of activated carbons prepared by different activated temperature.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
Z6-110	1	0.01	—	—
Z6-200	4	0.02	—	—
Z6-300	400	0.28	0.21	0.07
Z6-400	1700	1.17	0.56	0.61
Z6-500	2050	1.91	0.77	1.14
Z6-600	1800	1.59	0.61	0.98

径分布の結果に基づく、活性炭の原料は $ZnCl_2$ 賦活に対して大きく影響を及ぼさないことがわかった。

3.1.2 表面官能基の変化

Table 1に脱気処理による活性炭の官能基および細孔構造の変化を示す。脱気により、 V_{micro} はほとんど変化しなかったが、 S_{BET} 、 V_{total} および V_{meso} は減少した。脱気による構造の変化は細孔の収縮によるものと考えられ、このような傾向はほかの報告と一致している^{13), 15), 27), 38)}。一方、Z0は微細構造が未発達のため、収縮は確認できなかった。また酸性官能基量は約半分までに減少し、塩基性サイトは約2倍にまで増加した。佐藤らは脱気温度が700℃でカルボキシル基を、900℃でラクトン基をそれぞれ100%除去できるが、フェノール性水酸基については1000℃でも50%しか除去できない一方、塩基性サイトは500℃以上から脱気温度の増加とともに増加していくことを明らかにしている³⁾。このことから、脱気により、カルボキシル基、ラクトン基および一部のフェノール性水酸基が除去されたことで、酸性官能基量が半分になったと考えられる。

3.1.3 賦活温度の影響

賦活温度を変化させた際の N_2 吸着等温線を**Fig.3**に示す。IUPACによれば賦活温度が200℃の等温線はII型に相当し、細孔がほとんど存在していないことを示唆している。300℃の等温線はI型に相当し、ミクロ孔の存在を示唆していることから、細孔は賦活温度が300℃以上から生成するといえる。 $ZnCl_2$ の融点が300℃付近であることから、竹内部に浸透した $ZnCl_2$ の溶融膨張に

Fig.4 Thermogravimetry curves for $ZnCl_2$, BC and Z1.

より炭素微細組織間が押し広げられたため、ミクロ孔のような小さな細孔が生成したと考えられる。その後、500℃になるまで賦活温度の上昇とともに N_2 吸着量が全体にわたり増加し、等温線もI型からI型とIV型の中間の等温線へと変化した。このことは賦活温度の上昇によりメソ孔が生成していったことを示唆している。しかし賦活温度が600℃になると N_2 吸着量が全体にわたり減少したことから、 $ZnCl_2$ による押し広げの効果よりも細孔の収縮の影響が大きくなるのは600℃付近であることが明らかとなった。

次に**Fig.3**の N_2 吸着等温線より求めた各試料の S_{BET} 、 V_{total} 、 V_{micro} および V_{meso} を**Table 2**に示す。 S_{BET} 、 V_{total} 、 V_{micro} および V_{meso} のすべてにおいて500℃までは賦活温度の上昇とともに増加し、600℃で少し減少した。特に400℃から500℃では V_{meso} が約2倍にまで著しく増加した。以上のことから $ZnCl_2$ 賦活において細孔発達に最適な温度は500℃であることがわかった。

3.1.4 TG曲線からみた賦活メカニズム

TGによる温度変化における重量減少を**Fig.4**に示す。 $ZnCl_2$ の重量は、まず200℃付近で緩やかに、その後400℃付近から急激に減少している。200℃付近の減少は $ZnCl_2$ に吸湿していた水分子の放出によるものと考えられる。一方400℃付近の減少は、処理温度が500℃を超えたところで、試料のほとんどが消失したことから $ZnCl_2$ の気化によるものと考えられる。この結果は $ZnCl_2$ が500℃付近で気化するという数多くの研究結果と一致する³⁹⁾⁻⁴¹⁾。

次にBCの重量は250℃付近から急激に、その後緩やかに減少した。250℃付近の減少はBCに含まれるリグニンやセルロースの炭化分解に起因し、その後の減少は重縮合または高分子化の進行によるものと考えられる^{28), 39)}。

Z1の重量は、低温から徐々に、400℃付近から急激に、その後は緩やかに減少した。 $ZnCl_2$ およびBCの結果を踏まえると、最初の減少は $ZnCl_2$ の効果により低温から開始したリグニンやセルロースの炭化分解であり、その後300℃付近から $ZnCl_2$ の溶融により細孔が生成することがわかる(**Fig.3**)。ここで、BCと比べ緩やかな減少を示したのは収率が増加したのと同様に、 $ZnCl_2$ の脱水作用により揮発成分の生成が抑制されたためと考えられる²⁷⁾⁻²⁹⁾。次に、400℃付近の減少は $ZnCl_2$ の気化に相当する。Bagreevらは $ZnCl_2$ 賦活において $ZnCl_2$ の気化が重要な役割を果たしていると報告している²⁹⁾。TsengはNaOH賦活において、NaOHと炭化物中のCが反応したときに生じる CO_2 や H_2O といったガスにより活性炭の膨張が起きることを報告している⁴²⁾。また、Huangら

Table 3 Result of elemental analysis.

Sample	C (mmol/g)	H (mmol/g)	N (mmol/g)	O (mmol/g)
BC	40.5	451.5	0.1	3.5
Z6-500	76.5	14.6	0.1	4.0
Z6-600	78.4	9.3	0.2	3.7

は、XRDの結果からK₂CO₃ 賦活により調製された活性炭の炭素の層間距離が結晶性グラファイト構造を有する炭化物に比べ、拡張したことを報告している⁴³⁾。Okadaらは反応により細孔を発達させるアルカリおよびアルカリ土類金属賦活において、細孔の発達とともに収率の減少を示している⁴⁴⁾。しかし、Table 2に示したように、原料とZnCl₂の含浸率を変化させたZnCl₂ 賦活では、V_{total}が3倍程度増加しても収率はほとんど変化しなかった。以上のことから、本研究では賦活温度を400℃から500℃に上昇させた際にV_{meso}が約2倍にまで増加していたことから、ZnCl₂の気化により炭素微細組織間が物理的に押し広げられることで、さらに細孔が発達したと推察される。

ここで、BCと500℃および600℃で賦活したZ6の元素分析結果をTable 3に示す。賦活温度の異なる両者の値を比べると、600℃で賦活したZ6のほうが500℃のものより水素が減少していることがわかる。このことから、600℃で細孔の収縮が起きたのは、脱水素の進行による重縮合または高分子化の進行のためであると考えられ、これにより550℃以上で緩やかに重量減少したと考えられる。

以上のことから、ZnCl₂水溶液にBCを添加することにより、BC内部にZnCl₂が徐々に浸透していくと同時に脱水作用によりタールなどの揮発性物質の生成を抑制する。その後の熱分解において、300℃付近からBC内部のZnCl₂の溶融膨張により細孔が生成し、400℃付近からZnCl₂の気化による膨張でさらに細孔の発達が起こる。この発達は500℃付近で急激に促進する一方で、ZnCl₂の気化が完了する550℃以上では、重縮合または高分子化の進行に伴い細孔の収縮が起こることがわかった。

3.2 Pb(II) イオンの吸着

3.2.1 平衡吸着量

Pb(II) イオンの吸着量および脱着量をFig.5に示す。脱気による塩基性サイトの増加 (Table 1) とともにPb(II) イオン吸着量は2倍以上に増加した。吉原らは、脱気前の市販の活性炭ではCd(II) イオンがほとんど吸着しない結果を示したが、この活性炭を脱気したことでCd(II) イオンの吸着量が増加したと報告している²⁾。本研究の結果は吉原らの結果とよく一致しており、このことからPb(II) イオンの吸着はPb(II) イオンと塩基性サイトに含まれるC π サイトとのカチオン- π 相互作用によると考えられる²⁾⁻⁵⁾。Pb(II) イオンと塩基性サイトとの相互作用による吸着である場合、化学吸着 (不可逆吸着) が起きるため脱着は起こらないと考えられる。しかし、Table 4に示したように吸着したPb(II) イオンの一部が脱着した。脱着が起こらなかった量 (Q_e') を塩基性サイト量で割ると、ほとんどの脱気活性炭で同程度の値を示した。

Table 4 The amount of Pb(II) adsorption and desorption on outgassing and non-outgassing samples.

Sample	Q_e (mmol/g)	Q_e' (mmol/g)	$Q_e'/\text{Total basic}$	$(Q_e - Q_e')/S_{\text{BET}}$ ($\times 10^{-6}$ mmol/m ²)
Z1	0.021	0.017	0.054	2
Z2	0.022	0.016	0.066	3
Z3	0.021	0.015	0.042	3
Z6	0.021	0.011	0.033	5
Z9	0.017	0.006	—	6
Z1-OG	0.070	0.048	0.095	20
Z2-OG	0.092	0.063	0.091	19
Z3-OG	0.098	0.068	0.095	19
Z6-OG	0.079	0.049	0.093	18
Z9-OG	0.083	0.051	0.071	19

Fig.5 Adsorption kinetics of Pb(II) on Z1-OG and Z6-OG, Dashed and solid lines represent the approximation curves by pseudo-first and -second order kinetics model, respectively.

このことから、塩基性サイトによる吸着は化学吸着であり、脱着が起きる部分は物理吸着であると推察される。また、脱気活性炭におけるPb(II) イオンの脱着量 ($Q_e - Q_e'$) を表面積で割ると、ほぼ同程度の値を示したことから、Pb(II) イオンの吸着において物理吸着に相当する吸着には表面積に依存すると考えられる。

3.2.2 Pb(II) イオン吸着速度

Z1-OGおよびZ6-OGにおけるPb(II) イオン吸着量と時間との関係から擬一次吸着速度式と擬二次吸着速度式に当てはめて得られた予測曲線をそれぞれ作成した^{1), 45)-47)}。一般的に律則段階が衝突による吸着の場合には擬一次吸着速度式に、内部拡散による吸着の場合には擬二次吸着速度式に適合するとされている。擬一次吸着速度式は(3)式のように表せる。

$$Q_t / dt = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 Q_t [mmol/L] は時間 t [h] での吸着量、 Q_e [mmol/L] は平衡吸着量、 k_1 [1/h] は擬一次吸着速度定数を示している。(3)式において $t=0$ のとき、 $Q_t=0$ として積分すると(4)式が得られる。

$$\ln(Q_{e,\text{exp}} - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots\dots\dots (4)$$

Table 5 Adsorption kinetics parameter of Pb(II) on Z1-OG and Z6-OG, by pseudo- first and -second order kinetics model, respectively.

Sample	k_1 (1/h)	Q_{e1} (mmol/g)	k_2 (g/mmol h)	Q_{e2} (mmol/g)
Z1-OG	1.1	0.058	27	0.065
Z6-OG	6.7	0.088	97	0.091

$Q_{e,exp}$ [mmol/L] は実験値の最大平衡吸着量を示している。(4) 式の左辺を縦軸に、 t を横軸にとると、直線のプロットが得られ、この直線の傾きから k_1 を、切片から Q_e をそれぞれ算出した。(4) 式を整理すると (5) 式となり、先に求めた k_1 および Q_e をそれぞれ (5) 式に代入して得られる、擬一次予測線を引き実験値と比較した。

$$Q_t = (1 - e^{-k_1 t}) Q_e \dots\dots\dots (5)$$

擬二次吸着速度式は (6) 式のように表せる。

$$Q_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 k_2 [g/mmol h] は擬二次吸着速度定数を示している。 $t = 0$ のとき、 $Q_t = 0$ として (6) 式を積分すると (7) 式が得られる。

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \dots\dots\dots (7)$$

(7) 式の左辺を縦軸に、 t を横軸にとると、直線のプロットが得られ、この直線の傾きから k_2 を、切片から Q_e をそれぞれ算出した。(7) 式を整理すると (8) 式が得られ、先に求めた k_2 および Q_e をそれぞれ (8) 式に代入し、得られた擬二次予測線を実験値と比較した。

$$Q_t = tk_2 Q_e^2 / (tk_2 Q_e + 1) \dots\dots\dots (8)$$

以上の解析結果を Fig.5 に、また擬一次吸着速度式および擬二次吸着速度式より求めた速度定数 (k_1 および k_2) および平衡吸着量 (Q_{e1} および Q_{e2}) を Table 5 にそれぞれ示す。得られた実験データは擬二次予測線よりも擬一次予測線に当てはまった。Z1-OG に比べ、Z6-OG は非常に早い時間から吸着量が増加した。 k_1 および k_2 の値はともに、Z1-OG に比べ、Z6-OG のほうが高い値を示した。以上のことからメソ孔が増加すると、Pb(II) イオンの吸着速度を促進させることがわかった。

4. 結 論

本研究では $ZnCl_2$ 賦活によるメソ孔活性炭の調製を試み、 $ZnCl_2$ 賦活の最適条件および Pb(II) イオンの吸着特性について検討を行った。得られた結論は以下のようにまとめられる。

- 1) 含浸率を変化させることで容易に V_{meso} を制御でき、また含浸率が高いほど、 V_{meso} が増加することから、 $ZnCl_2$ 賦活はメソ孔活性炭の調製に優れた賦活方法である。
- 2) 賦活温度の上昇に伴い細孔が発達し、 $ZnCl_2$ 賦活の最適な賦活温度は 500℃ であること、600℃ 以上ではすべての $ZnCl_2$ の気化が完了し、その後脱水素化の進行に伴う重縮合または高分子化の進行により細孔が収縮したことから、賦活温度はメソ孔

の発達に重要な因子であることがわかった。

- 3) メソ孔は Pb(II) イオン吸着量には大きな影響を及ぼさなかったが、Pb(II) イオンの吸着速度を促進することが明らかとなった。

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「炭素の表面化学と水質汚染物質の吸着・分解メカニズムの解明 (No.20510072)」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) に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Y. S. Ho and G. McKay, *Water Res.* **34** (1999) 451-465.
- 2) K. Yoshihara, M. Aikawa and M. Machida, *TANSO* **2009** [No.237] 61-66 [In Japanese].
- 3) S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida and H. Tatsumoto, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8554-8559.
- 4) M. Machida, T. Mochimaru and H. Tatsumoto, *Carbon* **44** (2006) 2681-2688.
- 5) J. Rivera-Utrilla and M. Sánchez-Polo, *Water Res.* **37** (2003) 3335-3340.
- 6) S. Yamanaka, M. Machida, M. Aikawa and H. Tatsumoto, *TANSO* **2008** [No.231] 18-20 [In Japanese].
- 7) J. C. Moreno-Pirajan and L. Giraldo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **87** (2010) 188-193.
- 8) Y. A. Alhamed and H. S. Bamufleh, *Fuel* **88** (2009) 87-94.
- 9) Q. Qian, M. Machida and H. Tatsumoto, *Waste Manag.* **98** (2007) 353-360.
- 10) L. Song, J. Miyamoto, H. Kano, Y. Nakahigashi and K. Kaneko, *Carbon* **44** (2006) 1884-1890.
- 11) D. Long, R. Zhang, W. Qiao, L. Zhang, X. Liang and L. Ling, *J. Colloid Interface Sci.* **331** (2009) 40-46.
- 12) C-T. Hsieh and H. Teng, *Carbon* **38** (2000) 863-869.
- 13) H. Tamai, T. Yoshida, M. Sasaki and H. Yasuda, *Carbon* **37** (1999) 983-989.
- 14) T. H. Liou, *Chem. Eng. J.* **158** (2010) 129-142.
- 15) N. R. Khalili, M. Campbell, C. Sandi and J. Golas, *Carbon* **38** (2000) 1905-1915.
- 16) T. E. Rufford, D. Hulicova, Z. Zhu and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 19335-19343.
- 17) J. S. Macedo, N. B. C. Júnior, L. E. Almeida, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, I. F. Gimenez, N. L. V. Carreño and L. S. Barreto, *J. Colloid Interface Sci.* **15** (2006) 515-522.
- 18) I. Abe, T. Hasegawa, K. Ohya and Y. Shibuya, *TANSO* **2004** [No.215] 241-245 [In Japanese].
- 19) S. Iwasaki, T. Hasegawa, K. Ohya, Y. Shibuya and I. Abe, *TANSO* **2005** [No.220] 270-275 [In Japanese].
- 20) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami and J. Chida, *TANSO* **2003** [No.208] 114-119 [In Japanese].
- 21) N. Yamashita, M. Machida, M. Aikawa and H. Tatsumoto, *MOKUZAI* **2009** [No.5] 299-304 [In Japanese].
- 22) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309-319.
- 23) K. Kaneko and C. Ishii, *Colloids Surf.* **67** (1992) 203-212.
- 24) K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama and T. Suzuki, *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77** (1998) 295-320.
- 25) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14** (1964) 109-114.

- 26) H. P. Boehm, *Carbon* **40** (2002) 145-149.
- 27) K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket and N. J. D. Graham, *Water Res.* **43** (2009) 2569-2594.
- 28) G. Duman, Y. Onal, S. Onenc and J. Yanik, *Energy Fuels* **23** (2009) 2197-2204.
- 29) A. Bagreev, D. C. Locke and T. J. Bandosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 3502-3510.
- 30) H. Demiral, İ. Demiral, F. Tımsek and B. Kaabacakoğlu, *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 616-619.
- 31) S. Timur, I. C. Kantarli, S. Onenc and J. Yanik, *J. Ana. l Appl. Pyrol.* **89** (2010) 129-136.
- 32) I. C. Kantarli and J. Yanik, *J. Hazard. Mater.* **179** (2010) 348-356.
- 33) I. Salame and T. J. Bandosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 301-306.
- 34) J. C. Moreno-Piraján, V. S. Garcia-Cuello and L. Giraldo, *Adsorption* **17** (2011) 505-514.
- 35) M. Auta and B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 502-509.
- 36) W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang and Y. Li, *Chem. Eng. J.* **162** (2010) 677-684.
- 37) L. Ren, J. Zhang, Y. Li and C. Zhang, *Chem. Eng. J.* **168** (2011) 553-561.
- 38) G. Tondi, A. Pizzi, L. Delmotte, J. Aramentier and R. Gadiou, *Ind. Crops Prod.* **31** (2010) 327-334.
- 39) E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol and J. J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 4832-4838.
- 40) S. Stucki and A. Jakob, *Waste Manage. Res.* **17** (1997) 231-236.
- 41) W. T. Tsai, C. Y. Chang, S. L. Lee and S. Y. Wang, *J. Therm. Anal. Calorim.* **63** (2001) 351-352.
- 42) R-L. Tseng, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 1020-1027.
- 43) D. C. Huang, Q. L. Liu, W. Zhang, J. Ding, J. J. Gu, S. M. Zhu, Q. X. Guo and D. Zhang, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 5064-5070.
- 44) K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima and A. Yasumori, *J. Colloid Interf. Sci.* **262** (2003) 179-193.
- 45) Y. S. Ho and G. Mckay, *Process Biochem.* **34** (2000) 735-742.
- 46) K. V. Kumar and S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater.* **136** (2006) 721-726.
- 47) L. Donnaperma, L. Duclaux and R. Gadiou, *J. Colloid Interface Sci.* **339** (2009) 275-284.