論文

液相における吸着速度に及ぼす 活性炭表面官能基の影響

久代一二*, 小田廣和, 横川親雄

(平成3年1月21日受理)

Effect of Surface Acidic Groups of Activated Carbons on The Adsorption Rate from Aqueous Solutions

Kazuji Kushiro*, Hirokazu Oda and Chikao Yokokawa

Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Kansai University,
Suita, Osaka 564, Japan

*Present address: Murata Manufacturing Co. Ltd.,
Youkaichi, Siga 527, Japan

The present study deals with elucidating the effect of surface acidic groups of activated carbon on the adsorption rate from aqueous solutions. In order to modify the surface characteristics, a commercial activated carbon was subjected to oxidation reactions with air or aqueous ammonium peroxodisulfate and heat-treatment at 800°C under nitrogen atmosphere. The samples thus obtained were determined the adsorption rates of benzoic acid and phenol from aqueous solutions. The amounts of equilibrium adsorbed of phenol and benzoic acid decrease with increasing the acidities of activated carbon surface. It was found that adsorption rate is retarded considerably by the acidities of activated carbons.

KEYWORDS: *Activated carbon, Adsorption rate, Surface acidic groups*

1. 緒 言

活性炭は多孔性構造の発達した炭素材料であり、吸着剤として各方面で利用されている。吸着現象に関しては莫大な研究報告の蓄積があるが^{1), 2)}、活性炭についてみると、その実用性能が比表面積、細孔容積および細孔径分布といった物理的性質に大きく依存するので、活性炭の研究では、比表面積の大きいものを高収率で製造することや細孔径分布を制御することなどに努力が注がれてきた³⁾⁻⁸⁾。

ところで、吸着現象が吸着質と吸着媒との間に働く

van der Waals力に支配されることに違いはなく、活性炭表面の化学的特性とその吸着特性との関係が提起されたのは比較的最近のことである。液相からの吸着にあっては溶媒-溶質-吸着媒の間に働く引力と斥力とのバランスが系の吸着特性を決定するとしてTraubeの法則が認められていた⁹⁾。すなわち、1970年代に入って、カーボンブラック表面の化学的性質が論じられるようになったが^{10), 11)}、著者ら¹²⁾⁻¹⁴⁾はこれに注目して、化学的処理によって表面の酸性基量の異なる活性炭を作成し、比表面積ならびに細孔径分布などの物理的性状に大きな差異がなくても、表面酸性基量に差異があると各種の吸着質に対する飽和吸着量ならび吸着選択性に著しい差異が生じることを報告した。これらの報告は平衡論に立脚す

関西大学工学部化学工学教室：〒564 吹田市山手町

* 現在、村田製作所：〒527 八日市市東沖野 4-4-1

Table 1 Characteristics of the activated carbons used.

Activated carbons	Specific surface area ^{a)} [m ² /g]	Pore volume ^{b)} [ml/g]	Yield [%]
Original	990	0.39	—
H-T	1010	0.38	98
A-O	1030	0.40	99
W-O	890	0.31	110
(W-O)-(H-T)	980	—	84 ^{c)}

a) BET procedure with nitrogen

b) Based on the desorption isotherm for water vapour and hence the pores whose diameter is less than 60Å

c) Based on W-O

るものであるが、本研究は吸着速度の面からこの問題を考察しようとするものである。すなわち、市販の活性炭を熱処理、空気酸化および液相酸化の3つの方法で表面を処理して酸性基量の異なる活性炭を調整し、これらの活性炭による水溶液からの安息香酸およびフェノールの吸着速度を測定して、相互の関係を比較検討した。

2. 実験方法

2.1 試料活性炭

試料活性炭は、チャコール活性炭（和光純薬 KK）を10～32 Tyler mesh に粒度調整したものであり、この活性炭を以下のような方法で表面の処理を行なった。

(a) 800℃熱処理：窒素雰囲気中で800℃に昇温（5℃/min.）し、この温度に1hr 保った後に室温まで冷却した（以下H-Tと略記する）。

(b) 空気酸化：湿潤空気の流れ中（1ℓ/min.）で350℃まで昇温して5hr 保持し、そのまま室温まで冷却した（以下A-Oと略記する）。

(c) 液相酸化：活性炭約100gを1mol/ℓの(NH₄)₂S₂O₈水溶液3ℓ中に入れて2昼夜放置した後、ろ別し、水洗、乾燥した（以下W-Oと略記する）。

(d) 液相酸化活性炭の再熱処理：W-Oを再び上述の(a)の方法で熱処理した（以下(W-O)-(H-T)と略記する）。

各試料は、いずれも110℃で2hr 減圧乾燥し、デシケーター中で保存した。

2.2 比表面積の測定法

定容型吸着装置（BET装置）を用いた。試料約0.2gを種々の相対圧（0.05～0.35の範囲で4点）において窒素ガスの平衡吸着量を測定し、得られた吸着等温線を

BET解析して比表面積を求めた。

2.3 細孔容積および細孔径分布の測定法

前報に準じて⁶⁾試料約0.5gを精秤し、このものに50℃、相対湿度100%の下で平衡に達するまで水蒸気を吸着させた（平衡に達するまで一週間）。この試料を各種濃度の硫酸水溶液（65, 55, 45, 35, 25 および15%）の50mℓを入れたガラス容器中に密封し、恒温器内で50℃に保った。試料重量の経時変化を追跡し、各飽和水蒸気下における活性炭試料の飽和水分量を求めて脱着等温線を作成した。得られた脱着等温線よりKelvin式で細孔径分布を求めた。

2.4 酸性基当量の測定法

H. P. Boehm¹⁰⁾がカーボンブラックに適応した方法に準拠した。すなわち、活性炭試料0.5gを精秤し、これに50mℓの各種塩基性水溶液（NaHCO₃, Na₂CO₃, およびNaOHの各N/20溶液）をそれぞれ加えて室温で24hr 静置した。反応後、ろ過し、このろ液をメチルオレンジを指示薬としてN/20-HClで逆滴定した。

2.5 平衡吸着量の測定法

N/100の吸着質（安息香酸あるいはフェノール）の水溶液100mℓに試料活性炭200±1mgを加え、20℃で一昼夜静置した。なお、安息香酸の濃度はこれより25mℓ採取し中和滴定法によって求めた。一方、フェノールの濃度は分光光度計で270nmの吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から求めた。

2.6 吸着速度の測定法

吸着速度を20℃ならびに35℃において測定した。すなわち、10個の共栓付きエレンマイヤーフラスコを用意し、それぞれにN/100の吸着質の水溶液100mℓと試料活性炭200±1mgを加えて恒温槽内に置いた。それぞれのフラスコから5分毎に溶液を採取し、前述の（2.5）の方法で吸着量を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 各種活性炭の性状

3.1.1 比表面積および細孔容積

原試料活性炭ならびに処理を施した各種活性炭の比表面積と細孔容積をTable 1に示した。原試料活性炭の比表面積は990m²/g程度であり、H-TやA-Oによってそれぞれ1010m²/gおよび1030m²/gとやや大きくなるがその変化はさほど大きなものではない。これに対し、W-Oの比表面積は890m²/gとなっており、この処理によって10%程度小さくなる。なお、収率はH-TおよびA-Oで100%をやや下まわるが、W-Oでは110%となり、孔隙壁に多量の表面酸性基が導入されたことを示唆するものである。

Fig. 1 Pore-size distribution of the activated carbons.

3.1.2 細孔径分布曲線

Fig. 1に4種の活性炭の細孔径分布を示した。いずれの活性炭も直径10Å付近に発達したピークが認められる。A-Oによって若干の変化は認められるが、4種の活性炭の間に細孔径分布に関しては著しい差異はないものと考えられる。

3.2 表面官能基の変化

Table 2に4種の活性炭の表面酸性基当量を3つのグループ*に分別して表わした。原試料活性炭の全酸性基当量は0.17 meq/gであって、そのほとんどはフェノール性水酸基であり、H-Tによってそれが分解されて0.09 meq/gに減少する。一方、A-Oによって表面酸性基量は、原試料活性炭に比べてカルボキシル基で約10倍、全量で約2.5倍になる。さらに、W-Oではきわめて多量のカルボキシル基が導入され、全酸性基量は約20倍になる。

3.3 各種吸着質の平衡吸着量

各種活性炭に対するフェノールと安息香酸の平衡吸着量をTable 3に示した。いずれの活性炭においても安息香酸の吸着量がフェノールの吸着量より大である。これは前報⁶⁾ですでに述べた様に、両吸着質の水に対する溶解度の差に起因するものである。すなわち、20℃における安息香酸の溶解度は2.9 g/ℓであり、フェノールのそれ

Table 2 Acidic groups of the adsorbents.

Treatments	Acidity [meq/g]			Surface group x 10 ⁻⁴ [meq/m ²]		
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	I	II	III
Original	0.01	0.02	0.17	0.1	0.1	1.5
H-T	-0.03	0.01	0.09	0.0	0.1	0.8
A-O	0.09	0.23	0.43	0.9	1.4	1.9
W-O	1.74	2.07	3.13	21.4	4.1	13.1
(W-O)-(H-T)	-0.01	0.00	0.01	-0.1	0.0	0.1

I: Strong carboxyl group. II: Weak carboxyl group.
III: Phenolic hydroxyl group.

Table 3 Amounts adsorbed at equilibrium state.

Adsorbates	Carbons	Amounts adsorbed [m-mol/g]	
		20°C	35°C
Phenol	Original	2.68	2.61
	H-T	2.81	2.82
	A-O	2.39	2.33
	W-O	0.85	0.88
	(W-O)-(H-T)	2.34	—
Benzoic acid	Original	3.08	3.08
	H-T	3.21	3.21
	A-O	3.03	3.03
	W-O	1.27	1.27
	(W-O)-(H-T)	2.71	—

は88.1 g/ℓである。つぎに吸着量を活性炭別に比較すると、フェノールおよび安息香酸ともにH-Tでは増大し、A-OおよびW-Oでは逆に減少した。この理由を特定することは困難であるが、以下のように考えることができると思われる。すなわち、H-Tによると、酸性基当量数の減少にともなってBET比表面積の増大と同じく平衡吸着量の増大が認められるのであるから、酸性基の除去によって新しく表面が生成し、それに伴って吸着席の数も多くなるものと思われる。これに対し、A-Oによって比表面積の増大がみられることから新しい表面の生成があると考えられるが、表面の吸着席の一部は生成した酸性基によって占められるため飽和吸着量は低下するものと考えられる。一方、W-Oにおいてはその酸化反応の程度が大であって細孔の一部が破壊されて比表面積の低下が起こり、なおかつ吸着席の多くが酸性基によって占められるので飽和吸着量が著しく小さくなったものと考えられる。

吸着は発熱を伴う現象であるから、温度が高くなると吸着量は減少するはずである。しかし、本実験において、20℃と35℃では平衡吸着量にほとんど差は認められなかった。

* H. P. Boehm らに従うと、NaHCO₃、Na₂CO₃ および NaOH とのみそれぞれ反応する酸性基は各々カルボキシル、ラクトンとして存在するカルボキシル基、そしてフェノール性水酸基であるとしている。

Fig. 2 Relationships between time and $\ln [(V_i-V)/V_i]$ on the activated carbons for phenol at 20°C.

V_i : Initial concentration [10^{-2} mol/l]

V : Amounts of adsorption at any time [10^{-2} mol/l]

Fig. 3 Relationships between time and $\ln [(V_i-V)/V_i]$ on the activated carbons for benzoic acid at 20°C.

V_i : Initial concentration [10^{-2} mol/l]

V : Amounts of adsorption at any time [10^{-2} mol/l]

3.4 吸着速度

原料活性炭およびW-O活性炭に対する両吸着質の吸着量の経時変化を一次速度式に適用して整理したところ、すべての系に対してFig. 2をよび3に例示したような関係が得られた。すなわち、初期段階（5分程度）における吸着速度はきわめて大きいために原点を通らない直線となるが、吸着はおおむね3つの異なったプロセスにより進行するものと考えてよいと思われる。これらの具体的な機構を特定することはできないが、吸着速度の大小をこれらの速度定数を用いて比較することは可能であると思われる。ここで、便宜的に初期段階における一次速度定数を K_1 、次の段階のそれを K_2 、 K_3 としてTable 4に示した。 K_1 の測定精度は十分でなく、一方、 K_3 は吸着後期であるから K_2 を対象として考察するのが合理的であると思われる。先ず K_2 の温度依存性を見

ると、20°Cと35°Cの間の活性化エネルギーは約5 kcal/molであって、吸着は拡散律速である。ついで各試料間の K_2 を比較すると酸性基当量の大きい活性炭で K が小さくなっていることが示されている。すなわち、酸性基の存在は吸着速度を小さくする効果を持つと考えられる。

ところで、本実験は吸着質水溶液の濃度ならびに絶対量を一定とし、吸着媒すなわち活性炭量も一定として行なわれた。一方で飽和吸着量、すなわち吸着席数は試料活性炭の種類によって異なるのであるから、吸着速度の比較は単位吸着席当たりの値で行なうのが合理的であると考えられる。このような観点から表4には各系に対して見掛けの一次速度定数 K を吸着席当たりに換算した比速度定数 K' を併せて示した。ここでも K_2' を対象として議論するのが妥当であると考えられる。 K_2' を活性炭別に比較すると、 K_2 について示したように表面酸性基

Adsorbates	Carbons	K ₁		K ₂		K ₃		K ₁ ^{,a)}		K ₂ ^{,a)}		K ₃ ^{,a)}		Relative coverage ^{b)}	
		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		10 ⁻³ [min. ⁻¹]		[%]	
		20°C	35°C	20°C	35°C	20°C	35°C	20°C	35°C	20°C	35°C	20°C	35°C	20°C	35°C
Phenol	Original	11.0	18.0	2.3	3.5	0.7	0.8	11.0	18.0	2.3	3.5	0.7	0.8	29	41
	H-T	11.0	15.6	2.7	3.8	0.8	0.9	10.5	14.4	2.6	3.5	0.8	0.8	28	44
	A-O	8.9	18.0	1.8	3.4	0.6	0.6	10.0	20.2	2.0	3.8	0.7	0.7	30	44
	W-O	4.3	5.2	0.5	1.1	0.3	0.4	13.6	15.4	1.6	3.3	0.9	1.2	25	45
	(W-O)-(H-T)	13.2	—	2.1	—	0.7	—	15.1	—	2.4	—	0.8	—	36	—
Benzoic acid	Original	11.9	14.4	2.4	3.1	1.1	1.2	11.9	14.4	2.4	3.1	1.1	1.2	24	35
	H-T	10.3	18.4	2.6	3.2	0.8	1.0	9.9	17.7	2.5	3.1	0.8	1.0	27	37
	A-O	10.1	14.8	2.4	3.1	1.0	1.2	10.3	15.0	2.4	3.2	1.0	1.2	20	36
	W-O	4.9	6.0	0.7	1.2	0.3	0.6	12.3	14.6	1.8	2.9	0.8	1.5	25	37
	(W-O)-(H-T)	16.8	—	2.1	—	1.4	—	16.6	—	2.1	—	1.4	—	33	—

b) $\frac{AK}{Ae}$ AK: Amounts adsorbed at the end of the process controlled by K_2
 Ae: Amounts adsorbed at the equilibrium state

4. 結 言

一方、35℃における速度定数は、いずれの吸着質に対しても大きくなり、表面酸性の影響は相対的に小さくなって各活性炭の間に大きな差が認められなくなった。

表面官能基量の異なる活性炭を用いて水溶液からのフェノールおよび安息香酸の吸着速度を測定した。活性炭の表面酸性基当量が大きいほど水溶液からのフェノールあるいは安息香酸の平衡吸着量が小さくなることは前報⁶⁾に述べたとおりであるが、吸着速度も酸性基当量に支配され、酸性基当量が大になると小さくなることが示された。

引用文献

- 1) J.J. Kipling, "Adsorption from solutions of non-electrolytes", Academic Press, London (1965)
- 2) J.S. Mattoson, H.B. Mark. Jr., "Activated Carbon", Marcel Dekker Inc., New York (1971)
- 3) 北川 浩, 日化 **74**, 1383 (1971)
- 4) *ibid.* **75**, 1444 (1972)
- 5) H. Marsh and D. Crawford, Carbon **20**, 419 (1982)
- 6) *ibid* **22**, 603 (1984)
- 7) F. Rodriguez-Reinoso, J. De. Lopez-Gonzalez and C. Berenguer, Carbon **20**, 513 (1982)
- 8) T. Yamaguchi, Fuel **59**, 445 (1980)
- 9) J.S. Mattson, H.B. Mark. Jr., "Activated

- Carbon” Marcel Dekker Inc., P. 167 (1971)
New York
- 10) H.P. Boehm, *Angew Chem.* **78**, 617 (1966)
- 11) V.A. Garten, D.E. Weiss and J.B. Willis, *Austral. J. Chem.* **10**, 295 (1957)
- 12) H. Oda, M. Kishida and C. Yokokawa,

- Carbon* **19**, 243 (1981)
- 13) H. Oda and C. Yokokawa, *ibid.* **21**, 303 (1983)
- 14) H. Oda and C. Yokokawa, *ibid.* **21**, 485 (1983)

日本学術会議第5部報告

工学教育に関する諸問題と対応－特に産業社会の視点から－(要約)

〔平成3年3月25日〕
日本学術会議第5部

近年の科学の進歩に基づく技術革新は、産業構造と社会構造の変革をもたらし、この波は更に幅広く奥深い技術の進展を伴って産業社会に本質的なインパクトを与えつつある。これに対応して、わが国の産業界では、新技術の創成に向けて研究設備の充実と人材の確保に積極的な投資がなされている。一方、工学系大学でも、新時代の工学教育の在り方が模索されているが、文教予算の伸びの遅れと政府の研究投資の低さのため、施設や設備の充実が進まず、教育・研究の環境は極めて劣悪な状態にある。

工学系大学では、学問や技術の深化に伴う学部・巨大化や専門教育の細分化に由来して、「ものをつくる」立場からの工学の統合的視野の希薄化が危惧され、また、高度の技術社会に対応して「人工系科学」を含めた総合的視野の必要性が叫ばれるなど、工学系技術者育成の質と量の問題が顕在化している。

技術革新による時代の転換期にあたって、天然資源に乏しく産業の発展に国力の基盤を置くわが国の立場を省み、また将来の工学系技術者の質と量の需給の不均衡が憂慮される現状から、工学教育の在り方を産業社会への貢献という立場に視点をあてて検討することが緊要である。欧米諸国も近年、国力の基盤はその国の技術競争力にあるとの認識を新たにし、これを支える人材育成のために工学教育の在り方について新しい政策の展開を図りつつある。

大学等における工学教育の諸問題に関しては、文部省、通商産業省、科学技術庁、経済団体連合会等で、それぞれ審議が進められ、多くの指摘がなされている。本報告は、これらとは異なる立場すなわち大学と産業界との接

点に焦点を絞り、人材需給のインバランス、工学教育の総合化、技術者の継続教育、国際交流基盤としての学部・学科の評価の問題、大学行政・組織の弾力的運営、政府の対応、などを中心に審議検討したもので、工学教育の在り方を網羅的に審議した結果ではない。しかし工学系教育が、この変革期に際して、新たな伝統を築くべく踏み出すことを強く望む結果となった。

産業界と学界は「工学系技術者の育成にかかわる工学教育は、わが国にとってその将来を左右する基本的課題である」との認識のもとで、下記事項の状況把握に努め、その対応策を協議する必要がある。

- (1) 産業界の人材需給問題の把握と長期予想
- (2) 社会的要請・社会情勢の進展への大学の対応
- (3) 大学組織（学部・大学院の構成）、学生定員、カリキュラム等への産業界からの要請
- (4) 産・官・学界の協力による工学系技術者の継続教育体制の確立
- (5) 工学教育にかかわる大学の環境整備及びそれにかかわる税制その他の制度の整備
- (6) 国際交流に対処し得る学部（学科）・大学院（専攻）の評価・認定体制、等である。

これらの事項の具体的状況把握ならびに対応策の協議にあたり、工学教育が産業社会の拠り所であり国の基本政策であるとの認識のもとに、まず産・学両界トップメンバーによって構成される「工学教育トップフォーラム」の設置が望まれることを、本報告は結論としている。

〔附記〕経団連関係首脳、日本工学アカデミー首脳、文部省関係局長・課長、および大学関係者により、本目的に沿った準備会合が平成3年1月にすでに開かれている。