水溶液からフェノールの吸着および脱着速度に対する活性炭表面の酸性官能基の影響

Influence of surface acidic functional groups on activated carbons for adsorption and desorption kinetics of phenol from aqueous solutions

森山功之^{*◇}, 町田 基^{*}, 相川正美^{**}, 立本英機^{*}

Koji Moriyama^{*◇}, Motoi Machida^{*}, Masami Akikawa^{**} and Hideki Tatsumoto^{*}

Adsorption and desorption kinetics of phenol onto activated carbons with and without surface acidic oxygen functional groups were examined in aqueous solutions. Aniline was also used to compare with phenol. The surface oxygen groups was introduced by nitric acid oxidation after de-ashing, and completely removed by out-gassing, respectively. Langmuir isotherms could be successfully employed for both activated carbons. Application of Langmuir kinetic equation was limited to the oxidized carbons, whereas it was not fitted very well for the out-gassed carbons. For desorption experiments from the pre-adsorbed out-gassed carbons, first rapid desorption and consecutive slow re-adsorption was clearly observed for phenol and aniline, while only rapid desorption was measured from the oxidized carbons. Based on the results, for the oxidized carbons the adsorption was progressed by collision control kinetics between phenol and adsorption sites on the external carbon surface and meso- and macro-pore on the one hand, not only collision control but also diffusion control kinetics was included for the out-gassed carbons on the other hand. From the results of the temperature dependence of adsorption capacity and the aniline adsorption kinetics, coupling reaction accompanied by dehydration would be taken place on the out-gassed carbons simultaneously with the adsorption process.

KEYWORDS : Activated carbon, Adsorption properties, Surface oxygen complexes, Heat treatment

1. 緒 言

フェノールは強い殺菌力を示すことから、殺菌消毒薬、農薬、染料、石油製品、防腐剤などさまざまな用途に用いられている^{1), 2)}。しかし、フェノールは生物に対して強い毒性をもっており、10～100 mg/L という濃度下では96時間以内に水中の生物が死亡すると報告されている³⁾。そのため、米国環境保護庁 (US-EPA) では排水に含まれるフェノールの濃度を1 mg/L 未満にするよう提唱している⁴⁾。以上の理由から、工場などでは排水中のフェノール濃度を十分に低減する処理が必要となってくる。フェノールの処理方法として現在、溶媒抽出、吸着、生物分解、化学酸化などが用いられている^{5), 6)}。特に活性炭を用いての吸着による処理は幅広い分野で使用されている。

活性炭は多細孔構造のため、大きな表面積を有している。活性炭による有機化合物の吸着は、その表面状態に大きく影響されるということが報告されている。現在までの研究により、活性炭表面の酸性官能基 (カルボキシル基、ラクトン基、フェノール性水酸基) の存在により吸着メカニズムが変化することがわかつ

てきた⁷⁾⁻⁹⁾。

気相での活性炭に対する有機化合物の吸着過程は、粒子表面における境界膜内での移動過程、粒子表面への衝突過程および粒子内への拡散過程で吸着されていると考えられている。液相での吸着過程も同様と予測されるが、気相に比べ研究が進んでおらず、吸着過程に関する理解は不十分である¹⁰⁾。そこで本研究では、活性炭の表面の酸性官能基を硝酸酸化することにより増加させたもの、脱気処理することにより完全に除去したものの2種の活性炭を用いて吸着速度を測定し、その吸着過程から有機化合物の吸着メカニズムを推察した。

2. 実 験

2.1 供試炭

市販の石炭系粒状活性炭 (三菱化学カルボン製 Filtrasorb 400 : 以下F400) を粒径0.5～1.0 mm 程度に揃え、蒸留水で煮沸洗浄した後、灰分を取り除くために活性炭1 g に対し2.0 mol/L 塩酸5 mL の割合で浸し1晩放置し、さらに46% フッ酸に添加し1日放置した。この操作を2回行い、pH が安定するまで蒸留水で洗浄し

◇ Corresponding Author, E-mail: k.moriyama@graduate.chiba-u.jp

(平成19年9月14日受理, 平成20年1月21日採択)

* 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 263-8522, Japan

** 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 292-0041, Japan

た。この活性炭をF400-DA (DA: De-ashing) と表した¹¹⁾。

F400-DAの表面酸性官能基量を増加させるため、F400-DA 1 g に対し8 mol/L 硝酸25 mLの割合で添加し、90℃で6時間保持した。その後、硝酸を洗い流すためpHが一定になるまで蒸留水で洗浄を行い、残留硝酸イオンを分解するため空气中350℃で4時間処理したものをF400-DA-Ox (Ox: Oxidized) と表した¹¹⁾。

F400-DAの表面酸性官能基を除去するため、He気流下1000℃で2時間脱気処理を行ったものをF400-DA-OG (OG: Out-gassing) と表した¹²⁾。

2.2 活性炭の物性

2.2.1 表面官能基量の測定

Boehmら^{13), 14)}の方法により活性炭表面に存在するカルボキシル基、ラクトン基、フェノール性水酸基および塩基性サイトの量を測定した。活性炭0.5 gをそれぞれ0.1 mol/L NaHCO₃(aq), 0.05 mol/L Na₂CO₃(aq), 0.1 mol/L NaOH(aq) および0.1 mol/L HCl(aq) 15 mLに添加し25℃で5日間振とうさせた。

NaHCO₃(aq), Na₂CO₃(aq) およびNaOH(aq) は0.06 mol/L HCl(aq) で滴定、HCl(aq) は0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を10 mL加えて0.06 mol/L HCl(aq) で逆滴定を行った。

NaHCO₃(aq) は弱塩基であるのでカルボキシル基のみ滴定される。また、Na₂CO₃(aq) はNaHCO₃(aq) よりも塩基性が強くカルボキシル基量とラクトン基量が滴定により求められ、NaOH(aq) は強塩基性でありすべての酸性官能基量を求めることができる。したがって、NaHCO₃(aq) の滴定結果よりカルボキシル基量、Na₂CO₃(aq) およびNaHCO₃(aq) の滴定結果の差よりラクトン量、Na₂CO₃(aq) およびNaOH(aq) の滴定結果の差によりフェノール性水酸基量が得られた。また、HCl(aq) の吸着量より塩基性サイトの量を求めた。

2.2.2 BET比表面積・細孔径分布測定

それぞれの活性炭の比表面積および細孔径分布を比表面積・細孔径分布測定装置 (BECKMEN COULTER 製 SA-3100) を用いて測定した。活性炭0.1 gを測定用試料管に入れ、300℃で90分間真空脱気した後、液体窒素温度 (-196℃) における窒素吸脱着等温線からBET比表面積および細孔径分布を求めた。

2.3 吸着実験

2.3.1 吸着等温線

100 mLの共栓付きフラスコに初濃度0.53～42.5 mmol/Lのフェノール水溶液50 mLに活性炭 (F400-DA-Ox, F400-DA-OG) 0.1 gを添加し25℃, 100 rpmで2週間振とうさせた。初濃度と最終濃度を、UV分光光度計 (島津製作所製 UV-2550) を用い波長270 nmの吸光度を測定し、その差から吸着量を求めた。

2.3.2 吸着と脱着の速度論

100 mLの共栓付きフラスコに初濃度0.53～21.3 mmol/Lのフェノール水溶液または対照実験としてのアニリン水溶液50 mLに活性炭 (F400-DA-Ox, F400-DA-OG) 0.1 gを添加し25℃, 100 rpmで5分間～2週間振とうさせた。その後、フェノール水溶液は波長270 nm, アニリン水溶液は波長254 nmの吸光度を測定し、吸着量の経時変化を求めた。また、初濃度10.6 mmol/Lのフェノール

ル水溶液およびアニリン水溶液を、フェノールの場合はF400-DA-Oxは16時間、F400-DA-OGは16時間、312時間。アニリンの場合はF400-DA-OGは8時間、312時間それぞれ吸着させた後、溶液を取り除き蒸留水を50 mL加えて再度30分間～4日間振とうし、脱着量の経時変化を測定した。

2.3.3 振とう温度の影響

初濃度10.6 mmol/Lのフェノール水溶液およびアニリン水溶液50 mLに活性炭 (F400-DA-Ox, F400-DA-OG) 0.1 gを添加し、吸着温度を10～50℃に変化させて100 rpmで3日間振とうさせ、同様に平衡吸着量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 活性炭の物性

F400-DA-OxおよびF400-DA-OGのBET表面積、メソ孔およびマクロ孔面積、ミクロ孔面積および表面官能基量をTable 1に示す。酸化活性炭F400-DA-Oxが脱気活性炭F400-DA-OGよりも比表面積が25%程度少なくなっている。これは、硝酸による表面酸化により酸性官能基が生成されたためミクロ孔が拡張して孔径が広がり、メソ孔およびマクロ孔に変化したためであると考えられる。

3.2 フェノール吸着等温線

F400-DA-OxおよびF400-DA-OGにフェノールを吸着させたときの吸着等温線およびLangmuir型の平衡吸着式による予測線をFig.1に示す。Langmuir型の平衡吸着式は(1)式で表される。

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

Q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡溶液濃度、 X_m は最大吸着量および K_e は吸着平衡定数を表している。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{X_m} C_e + \frac{1}{X_m K_e} \quad (2)$$

(1)式を(2)式のように書き換え、 C_e に対する C_e/Q_e の値をプロットすると、Fig.1に示すように良好な直線関係が得られた。このことからフェノールの吸着は均一な活性サイトに単層吸着していると仮定できる。また、直線の傾きと切片から算出した X_m と K_e をTable 2に示す。F400-DA-OGがF400-DA-Oxよりも最大吸着量 X_m は約3倍、吸着平衡定数 K_e は約7倍高い値を示した。

Table 1 Surface properties of activated carbons.

Surface area [m ² /g]	F400-DA-Ox	F400-DA-OG
BET surface area	940	1244
Micropore surface area	474	968
Meso&Macropore surface area	467	276
Surface functional groups [mmol/g]		
Carboxylic (-COOH)	0.88	0.01
Lactonic (-CO-O-)	0.32	0.00
Phenolic (Ar-OH)	1.09	0.26
Total Acidic	2.29	0.27
Basic	0.06	0.51

Fig.1 Langmuir isotherms for adsorption isotherm of phenol onto oxidized (●; F400-DA-Ox) and out-gassed activated carbon (△; F400-DA-OG).

Table 2 Langmuir parameters for adsorption isotherms.

	F400-DA-Ox	F400-DA-OG
X_m [mmol/g]	1.18	3.61
K_e [L/mmol]	0.63	4.48
R^2	0.991	0.998

F400-DA-Oxには表面にカルボキシル基などの酸性官能基が多量に存在しており、それによりミクロ孔などの小細孔への進入を阻害され表面のみで吸着が行われたため X_m は下がったのではないかと考えられる⁸⁾。一方、F400-DA-OGは細孔内部まで進入が可能であるため大きな吸着容量(X_m)を示し、ミクロ孔に進入後も上下のグラファイトシートの両サイドからの強い π - π 相互作用により強く保持され、高い吸着親和力(K_e)を示したと思われる。

3.3 フェノール吸着の速度論

F400-DA-OxおよびF400-DA-OGにフェノールの初濃度を変化させたときの、フェノール吸着の経時変化および(3)式で示すLangmuir型の吸着速度式¹⁵⁾による予測線を**Fig.2, 3**に示す。

$$Q_t = \frac{(B^2 - D^2)(1 - e^{-Dt})}{2A\{(B + D) - (B - D)e^{-Dt}\}} \quad (3)$$

$$\left(\begin{array}{l} A = k_{DES} K_e \frac{M}{V} \quad B = k_{DES} \left(K_e C_0 + K_e X_m \frac{M}{V} + 1 \right) \\ C = k_{DES} K_e C_0 X_m \quad D = \sqrt{B^2 - 4AC} \end{array} \right)$$

t は時間、 Q_t は時間 t における吸着量、 M は吸着剤の量、 V は溶液量、 C_0 は吸着質の初濃度および k_{DES} は脱着速度定数を示している。このとき、 X_m および K_e は吸着等温線より得られた値を用いた。この式で未知の数値は k_{DES} のみである。そこで、 k_{DES} を最も小さい初濃度時の吸着量の経時変化に最も適合する値を求め、その値を使って高初濃度側での吸着予測線を描いた。

F400-DA-Oxは高初濃度でも予測値と実験値がほぼ同じ値を示したのに対し、F400-DA-OGでは高初濃度のときの予測値は、実験値を上回った。

Langmuir式はすべての吸着サイトは等価であるということを

Fig.2 Adsorption kinetics of phenol onto F400-DA-Ox at various initial concentration. □, ■, ◆, ○; initial concentration of 0.53, 1.06, 10.6, 13.3 mmol/L, respectively.

Fig.3 Adsorption kinetics of phenol on F400-DA-OG at various initial concentration. □, ■, ▲, ◆, ○; initial concentration of 0.53, 1.06, 3.19, 10.6, 13.3 mmol/L, respectively.

仮定している¹⁶⁾。そのため、Langmuir速度式が成り立つとき吸着速度は活性炭の吸着点への衝突確率のみによって決まることになる。予測値と実験値がほぼ同じ値を示したF400-DA-Oxは、活性炭表面やメソ孔およびマクロ孔などの大きな細孔中の吸着サイトへの衝突が律速過程となって吸着が進行していると考えられる。これは、活性炭表面に存在するカルボキシル基などの酸性官能基によりミクロ孔などの小細孔への進入を阻害され、表面やメソ孔およびマクロ孔のみにしか吸着されなかったためであると考えられる。

一方、F400-DA-OGへのフェノール吸着では、予測値が実験値よりも速く吸着平衡に達したのは、実際の吸着で細孔内での拡散を律速過程とする吸着が起こったことが考えられる。F400-DA-OGは酸性官能基が存在しないため、ミクロ孔などの小細孔にも吸着したと予測される。小細孔への吸着は、衝突による吸着ではなく拡散により吸着が進行すると考えられる。小細孔への拡散による吸着は、溶液の濃度差が推進力となって吸着が進行するため、衝突過程と比べて吸着に時間がかかり、予測値よりも実験値が小さくなったと考えられる¹⁰⁾。

3.4 フェノール脱着の速度論

F400-DA-OGの吸着過程を調べるために脱着実験を行った。初濃度10.6 mmol/Lのフェノール水溶液を、F400-DA-Oxは16時間、F400-DA-OGは16時間、312時間それぞれ吸着させた後に溶液を純水と置換して、Fig.4に示すように脱着を追跡した。

F400-DA-Oxは少ない吸着量にもかかわらず、F400-DA-OGよりも高い平衡脱着量を示した。これは、吸着の経時変化のときに推定したように、F400-DA-Oxに存在する酸性官能基によりミクロ孔など小細孔への吸着が起らず、表面あるいはメソ孔およびマクロ孔などの大細孔の吸着サイトのみで平衡を達成する。一方、F400-DA-OGにフェノールを長時間吸着させたものと短時間しか吸着させていないものを比較すると、短時間しか吸着させていないものは一度過剰に脱着した後、その一部が再度吸着される現象が見られた。これは、短時間しか吸着させていないものは吸着時間が短いため、拡散を律速とするミクロ孔内部への吸着が十分に進行せず、活性炭表面近傍の吸着だけが平衡に達していると予測される。このため、脱着過程ではいったん表面近傍からフェノールが脱着するが、ミクロ孔内部はまだ吸着平衡に達していないため、脱着により溶液中に放出されたフェノールがまだ吸着平衡に達していないミクロ孔へ拡散を律速過程として再吸着されたと考えられる。逆に、長時間吸着させたものは外表面だけでなく、ミクロ孔内部もすでに吸着平衡に近い状態にあるため、脱着されたフェノールのミクロ孔への再吸着は起こらなかったと考えられる。

3.5 アニリン吸脱着の速度論

F400-DA-OGにフェノール(分子表面積41.2 Å², 分子量94.11)¹⁷⁾ とほぼ同じ分子表面積, 分子量をもつアニリン(分子表面積40.5 Å², 分子量93.13)¹⁸⁾ を対照物質として用いてF400-DA-OGによる吸着を調べた。吸着量の経時変化をFig.5に、初濃度10.6 mmol/Lのアニリン水溶液を8時間および312時間吸着させた後、脱着さ

せたときの経時変化をFig.6にそれぞれ示した。

F400-DA-OGにアニリンを吸着させると、フェノールほど顕著ではないが、高初濃度ではフェノールと同様に、初期に多量に吸着した後、時間経過とともに徐々に吸着量の増加が見られた。また脱着の経時変化もフェノールと同様に、短時間吸着の場合には一度過剰に脱着された後、再度吸着された。アニリンのF400-DA-OGへの吸着もフェノールと同様に、立ち上がりの吸着は活性炭表面近傍のみにしか吸着されておらず、長時間吸着させることにより、外表面だけでなくミクロ孔などの小細孔内部に拡散律速により吸着が進行していると考えられる。しかし、高濃度のときのF400-DA-OGにおけるフェノールとアニリン吸着の経時変化(Fig.3)を比べてみると、長時間吸着させた際の吸着の増加率はフェノールのほうが明らかに大きい。長時間の吸着ではフェノールでの拡散過程のほかに、炭素表面でのカップリング反応が進行しているためと考えられる。Pimentaらにより、本実験結果と同

Fig.5 Adsorption kinetics of aniline onto F400-DA-OG at various initial concentration. ■, ○, ▲; initial concentration of 1.06, 10.6, 21.2 mmol/L, respectively.

Fig.4 Desorption kinetics of phenol from F400-DA-Ox and F400-DA-OG at initial adsorption concentration of 10.6 mmol/L, ●; 16 hours adsorption on F400-DA-Ox before desorption, △, □; 16 and 312 hours adsorption on F400-DA-OG, respectively.

Fig.6 Desorption kinetics of aniline from F400-DA-OG at initial adsorption concentration of 10.6 mmol/L, ▲, □; 8 and 312 hours adsorption on F400-DA-OG before desorption, respectively.

Fig.7 Influence of temperature on adsorption of phenol and aniline at initial adsorption concentration of 10.6 mmol/L for phenol on F400-DA-OX (●) and -OG (○), and aniline on F400-DA-OG (△).

様の振とう条件下でフェノールが活性炭上で、100時間以上で脱水され2,2'-dihydroxybiphenilを生成するカップリング反応が進行し、見かけ上吸着平衡に達するまでの時間がかかることが報告されている¹⁹⁾。

3.6 フェノールおよびアニリン吸着における温度の影響

振とう温度を変化させF400-DA-OxまたはF400-DA-OGにフェノールを吸着させたとき、およびF400-DA-OGにアニリンを吸着させたときの吸着量の変化(初濃度10.6 mmol/L)をFig.7に示した。F400-DA-Oxにフェノールを吸着させたときおよびF400-DA-OGにアニリンを吸着させたときは、温度を上昇させても吸着量に大きな違いは現れなかった。しかし、F400-DA-OGにフェノールを吸着させたときのみ、温度上昇とともに吸着量がわずかに増加しているのが見られた。F400-DA-OGへのフェノール吸着は化学吸着の過程を経由するものがあると考えられ、温度を上昇させることにより活性化エネルギー障壁を越えやすくなり、先に述べたカップリング反応により見かけ上吸着量が増大しているように見えるようになった可能性がある。

4. 結 論

市販の活性炭を脱灰後、硝酸酸化処理により酸性官能基を増加させた酸化活性炭、および脱灰処理により官能基を除去した脱灰活性炭によるフェノールとアニリンの吸脱着実験により主に以下3つの知見が得られた。

- 1) 酸化活性炭は初期の段階で吸着平衡に達した後は、吸着量に増加は見られなかったが、脱灰活性炭はフェノール、アニリンともに初期に多量に吸着された後に、時間とともに徐々に吸着量の増加が見られた。
- 2) 脱灰活性炭では、吸着時間を変えて吸着させてから脱着を行っ

た結果、短時間吸着の場合には、フェノール、アニリンともに一度過剰に脱着された後、再度吸着されるという現象が見られた。

- 3) 温度を変化させて吸着を行った結果、脱灰活性炭にフェノールを吸着させた場合のみ、温度上昇とともに見かけ上吸着量が上昇した。

これらの結果から、フェノールの酸化活性炭への吸着は、酸性官能基の存在によりミクロ孔などの小細孔への進入を阻害されるため、活性炭の外表面やメソ孔およびマクロ孔などの大細孔に衝突律速により吸着されていると考えられる。一方、脱灰活性炭への吸着は、酸性官能基が存在していないため、外表面への衝突過程のほかミクロ孔などの小細孔への拡散過程も吸着に寄与しており、吸着は主に拡散律速、さらにはフェノールの場合には吸着とともに脱水によるカップリング反応も併発していると推察された。

文 献

- 1) G. Dursun, H. Çiçek and A. Y. Dursun, *J. Hazard. Mater.* **B125** (2005) 175-182.
- 2) O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 381-394.
- 3) J. Huang, X. Wang, Q. Jin, Y. Liu and Y. Wang, *J. Environ. Manage.* **84** (2007) 229-236.
- 4) A. Kumar, Sh. Kumar, Su. Kumar and D. V. Gupta, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 155-166.
- 5) Y. Yavuz and A. S. Koparal, *J. Hazard. Mater.* **B136** (2006) 296-302.
- 6) V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Presad and I. M. Mishra, *Colloids. Surf.* **272** (2006) 89-104.
- 7) S. Sato, K. Yoshihara, K. Moriyama, M. Machida and H. Tatsumoto, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8554-8559.
- 8) Y. Kato, M. Machida, Q. Qian and H. Tatsumoto, *TANSO* **2006** [No.223] 215-219 [in Japanese].
- 9) M. Machida, M. Hayashida, Y. Kato and H. Tatsumoto, *TANSO* **2006** [No.224] 266-271.
- 10) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学 (2001) pp.83-91, pp.120-125, 丸善(株).
- 11) D. M. Nevskaya, A. Santianes, V. Muñoz and A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* **37** (1999) 1065-1074.
- 12) M. Machida, T. Mochimaru and H. Tatsumoto, *Carbon* **44** (2006) 2681-2688.
- 13) H. P. Boehm, *Carbon* **32** (1994) 759-769.
- 14) H. P. Boehm, *Carbon* **40** (2002) 145-149.
- 15) M. Machida, M. Aikawa and H. Tatsumoto, *J. Hazard. Mater.* **B120** (2005) 271-275.
- 16) L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, K. Kayalvizhi and G. Sekaran, *Chem. Eng. J.* **132** (2007) 279-287.
- 17) G. Vázquez, J. González-Álvarez, A. I. García, M. S. Freire and G. Antorrena, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 1535-1540.
- 18) D. M. Nevskaya, E. Castillejos-Lopez, A. Guerrero-Ruiz and V. Muñoz, *Carbon* **42** (2004) 653-655.
- 19) A. C. O. Pimenta and J. E. Kilduff, *J. Colloid Interface Sci.* **293** (2006) 278-289.