

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340058

研究課題名(和文) 活性炭上でのイオン性水質汚染物質の吸着除去サイトの創製

研究課題名(英文) Development efficient adsorption sites for removal of ionic pollutants from aqueous solution

研究代表者

町田 基 (MACHIDA, Motoi)

千葉大学・総合安全衛生管理機構・教授

研究者番号：30344964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：活性炭(Activated Carbon: AC)は1g当たりの表面積が1000 m<sup>2</sup>あるいはそれ以上の大きさを有し、ACを構成するグラファイトの疎水性表面が水中の有機物などの汚染物質を選択的に吸着する。ACは耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性に優れ再生利用も可能である。本課題では鉛などのイオン性水質汚染物質を除去するためにACのグラファイト表面を親水性に改質することを試みた。その結果、鉛イオンなどの陽イオンにはカルボキシ基(-COOH)やスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)が有効であり、硝酸イオンなどの陰イオンに対しては、以前に確認したアルキルアミンの他に4級窒素も有効であることが実験的に確認できた。

研究成果の概要(英文)：Modification of activated carbons (ACs) was carried out by oxidation and reduction to increase adsorption capacities of ionic pollutants from aqueous solutions. Sufficient amount of carboxyl groups could be efficiently introduced to AC and ACF surface by the oxidation using ammonium persulfate solution at moderate temperature. Not only carboxyl groups but sulfo groups was present on AC surface. Much amount of Pb(II) and Cd(II) cationic ions can be successfully removed from water by the oxidized ACs. For anions, melamine sponge was employed as AC precursor and carbonized melamine AC (MAC) could adsorb nitrate about 2 times better than non-treated ACs. Furthermore, MAC was further treated with methyl iodide to convert pyridine type N to quaternary N on the carbon surface and resultant AC (MAC-Q) exhibited better performance than before. Adsorption amount of nitrate was 0.6 mmol/g and changed by only 0.1 mmol/g when pH varied from 2 to 5, although it was declined by 0.3 mmol/g for MAC.

研究分野：環境化学，物理化学

キーワード：炭素 吸着 水質浄化 重金属イオン 陰イオン 表面 4級窒素 ヘテロ元素

## 1 . 研究開始当初の背景

(1) 温暖化による気候変動をはじめとして、さまざまな地球環境問題が現在進行中であるが、途上国を中心として世界的に広がる水不足および水質汚染の問題も深刻化の一途を辿っており、今や途上国、先進国を問わず地球規模の問題になりつつある。

水質浄化では砂ろ過や沈殿、膜分離などさまざまな方法や工程が使用されているが、吸着による分離は、水に完全に溶解した状態の有機物やイオン性の汚染物質に有効であり、一般的に吸着剤の再生も比較的容易である。

(2) 吸着剤はその組成から炭素系、高分子系、セラミクス系、動植物の残渣（茎や骨）などに分類できる。炭素系吸着剤はその疎水性の高表面積（活性炭素、また活性炭ともいう）を利用して専ら疎水性の有機汚染物質の除去に広く使われてきた。イオン交換樹脂などの高分子系やゼオライトやメソポーラスシリカなどのセラミクス系吸着剤は重金属イオンやリン酸イオンのようなイオン性物質の吸着除去に適用されてきた。

(3) これらの吸着剤のなかでも炭素系の吸着剤は他の吸着剤に比べて、酸やアルカリなど水の液性の影響を受けても溶解するようなことがなく、また、水の沸点である 100 はもちろんのこと、物によっては空気中でもさらに高温条件でもその特性が変化しないため、再生利用もし易く長期に渡って何度でも繰り返し使用が可能な点が長所である。

(4) 本研究では従来イオン性物質の吸着には不向きと考えられてきた炭素系材料の耐酸塩基性と耐熱性を生かすべく、炭素の表面処理にてイオン性の水質汚染物質を除去するために炭素表面の改質（疎水性の炭素表面を親水性に転化）を試すこととした。私共の研究室では既に鉛やカドミウムといった陽イオンの吸着に関して予備検討をしており、研究開発手法についても大よその手法やノウハウを既に確立していたことも本研究テーマの着想に至った背景である。

## 2 . 研究の目的

本研究では炭素系材料として主に市販の活性炭（Activated Carbon; AC）と活性炭素繊維（Activated Carbon Fiber; ACF）をベースとしてその表面を親水性に改質することにより、従来の AC、ACF がないイオン性汚染物質の吸着除去も可能にするようにすることを目的とする。

## 3 . 研究の方法

(1) 使用した炭素系吸着剤：活性炭（AC）は国内で広く使われているビーズ状 AC（BAC）を主に使用した。また、活性炭素繊維（ACF）は市販のフェルト状に加工された活性炭素繊維と炭素の他に窒素を多く含有するポリアクリロニトリル系（PAN 系）繊維を用いた。対照物質として市販のイオン交換樹脂を実験に用いた。具体的には陽イオン交換樹脂と

してはカルボキシ基（カルボキシル基）とスルホ基（スルホン酸基）を有する Na<sup>+</sup> 体を、陰イオン交換樹脂としては 4 級窒素を有する Cl<sup>-</sup> 交換体を使用した。

(2) 活性炭（AC）や活性炭素繊維（ACF）などの炭素系吸着剤の疎水性表面の親水化では、濃硝酸や濃硫酸、あるいはペルオキシ二硫酸アンモニウムなどの酸化剤による炭素表面の酸化を試みた。この酸化処理によって表面の炭素を一部カルボキシ化したり、硫黄元素の酸化によりスルホ基の生成を試みたりして、酸性官能基などの重金属陽イオンの吸着サイトの創製を目指した。さらに酸化表面を不活性ガス中やアンモニアガス中で高温処理することにより酸性官能基を還元して、陰イオン吸着に優位な塩基性の官能基（カルボニル基、ラクトン基、アミノ基あるいは 4 級窒素 [N-Q]）の導入を試みた。

(3) 吸着除去対象となるイオン性物質はカドミウム、鉛、ニッケルなどの重金属イオン（陽イオン）とし、さらに湖沼の富栄養化に大きく寄与しているリン酸・硝酸イオン（陰イオン）についても検討対象を広げた。

(4) 実験は純水に市販の金属塩やリン酸・硝酸塩を溶解させ、所定の濃度に調製しストック溶液とした。ストック溶液を薄めることによって溶質の初濃度を調製し、吸着速度、吸着平衡、あるいは溶液温度や液性（溶液 pH）が吸着に及ぼす影響などを調べた。吸着実験は主にバッチモード（溶液と吸着剤を三角フラスコ振とう）で行い、必要に応じてより実用性を志向したフローモード（吸着剤をカラムに充填して溶液を連続的に流通）を試した。

(5) 吸着前後の溶液濃度を測定することによってそれらの差から吸着剤への吸着量を算出した。重金属イオンは原子吸光光度計、リン酸イオンは UV-Vis、硝酸イオンはイカマト（IC）にて測定した。吸着剤の物性は、CHN 計による元素分析、蛍光 X 線による硫黄や灰分（金属酸化物）の組成分析、FT-IR や XPS による表面化学種の定性・定量、Boehm 滴定による炭素表面の酸性官能基や塩基性サイトの定量、酸塩基溶液を用いた pH<sub>pzc</sub> (the pH of the point of zero charge) の決定、さらには窒素吸着等温線による吸着剤の比表面積（単位；m<sup>2</sup>/g）や細孔分布の測定などを行った。

(6) 上記の吸着実験や吸着剤のキャラクタリゼーション、あるいはデータ解析を繰り返すことによって、吸着剤へのイオン性物質の吸着容量アップの方法を探っていった。

## 4 . 研究成果

科研費補助金を受けた研究期間で得られた多くの知見のうち、主要なものを以下に列記する。（なお、引用文献は全て私共の研究室の発表資料であり、多くの場合、オープンアクセスとなっている。入手が困難な場合には、研究室 HP をご覧になりメールあるいは

TELなどで請求していただきたい。)

(1) **大細孔径活性炭の調製**: イオン性物質の吸着の予備検討として、従来の活性炭 (AC) が得意としてきた有機物の吸着について、炭素の表面状態と構造が有機物の吸着に及ぼす影響について実験的に調べた。表 1 に一部の結果を示す。

表 1 竹から調製した活性炭の細孔構造

Sample	Yield [%]	$S_{BET}$ [ $m^2/g$ ]	$V_{total}$ [ $cm^3/g$ ]	$V_{micro}$ [ $cm^3/g$ ]	$V_{meso}$ [ $cm^3/g$ ]
P3	40	2070	1.62	0.69	0.93
AP3	45	1560	1.22	0.84	0.38
BP3	43	1560	1.71	0.40	1.31
P6	42	1610	1.47	0.55	0.93
AP6	44	1330	1.37	0.35	1.02
BP6	37	1380	2.06	0.52	1.54
Z3	44	1730	1.20	0.74	0.46
AZ3	46	2090	1.40	1.18	0.22
BZ3	41	2140	1.63	0.94	0.68
Z6	38	1650	1.46	0.53	0.93
AZ6	44	1950	2.07	0.68	1.39
BZ6	40	1930	2.14	0.54	1.60

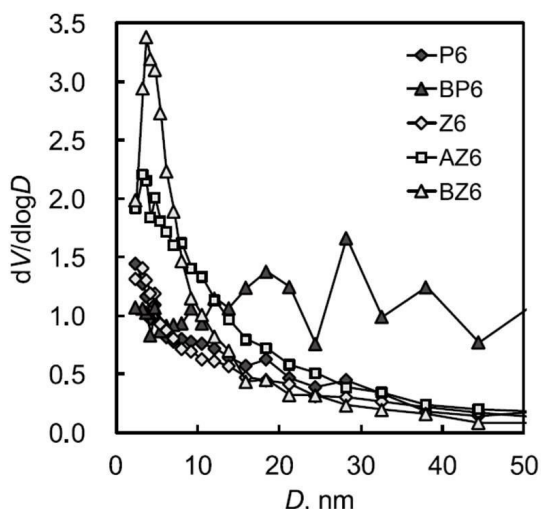


図 1 竹から調製した活性炭の細孔分布  
出典: J. Environ. Chem. 25(2) (2015) 79-86.

竹を炭素化する前に NaOH 溶液などの塩基で処理すると大きな細孔 (メソ孔;  $V_{meso}$ ) の活性炭が生成することが見出された。特に竹を NaOH 処理後  $H_3PO_4$  あるいは  $ZnCl_2$  (試薬 / 竹の重量比 6) で処理すると (BP6, BZ6) メソ孔が  $1.5 cm^3/g$  以上の AC が得られた。このうち BP6 については図 1 に示すように大きな孔が観測された。これらの竹活性炭について染料分子の吸着を試みたところ、Methylene Blue (分子量; 320) の吸着には大きな差は見られなかったが、分子の嵩高い Direct Blue 71 (分子量; 1030) については BP6、次いで BZ6 で大きな吸着容量が得られた。小分子では吸着量には大きな差がみられなかったものの、吸着過程が拡散律速であることからメソ孔活性炭の吸着速度も大きくなると予測される。

(2) **重金属イオン (陽イオン) 吸着のための酸化活性炭の調製**: 日本国内で広く使用さ

れている市販のビーズ状活性炭 (BAC) をペルオキシ二硫酸アンモニウム ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) の飽和水溶液中で 20 ~ 30 といった温和な条件で 1 ~ 2 日以上酸化することによって、図 2 に示すように炭素表面に元素分析値で 40% 近い多量の酸性官能基を導入できた。

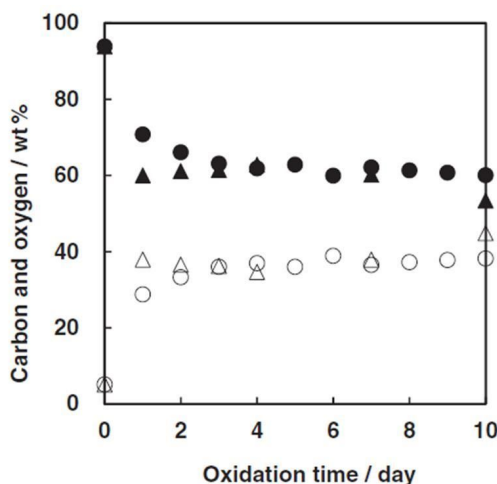


図 2 酸化処理による炭素・酸素含有量の経日変化, ○, ●; 20 および 30 酸化における酸素, ●, ▲; 炭素含有量, 出典: Bull. Chem. Soc. Jpn. 88 (2015) 27-132 (図 3 も同出典)

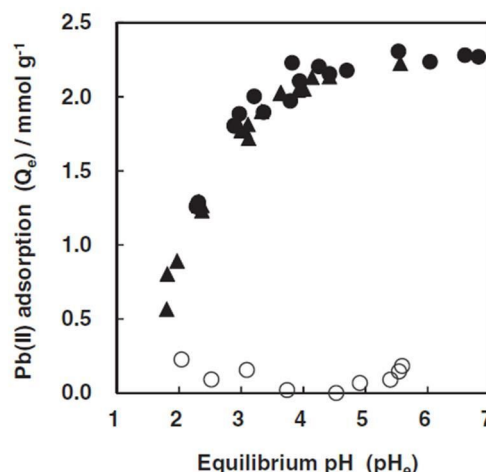


図 3 酸化処理による鉛陽イオン (Pb(II)) の吸着 (平衡 pH の影響), ○; 未酸化活性炭, ●, ▲; 20 および 30 での酸化処理

酸化前後の鉛イオンの吸着量を水溶液の平衡 pH の関数として図 3 に示した。酸化温度が 20 (10 days) ~ 30 (7 days) と温和であるにもかかわらず酸化前と比べて鉛イオン吸着量は大幅に増大した。同様の吸着容量の向上は濃硝酸あるいは濃硝酸 / 濃硫酸の混酸など他の酸化剤を使用しても観測された。また、酸化炭の前駆体を石油コークス (PC) から製造した活性炭にした場合では、前駆体に硫黄を含むために通常炭素表面に生成するカルボキシ基 (-COOH) の他にスルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) が導入される。以下に示すようにこれらカルボキシ基やスルホ基のプロトンと鉛イオンの交換反応により吸着が進行

する。

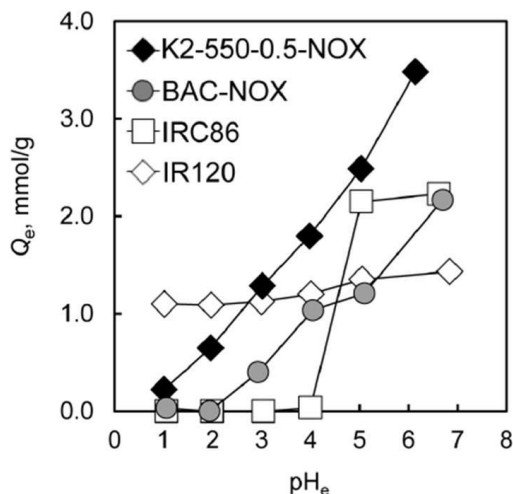
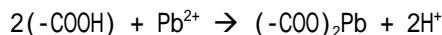


図4 石油コークス(PC)から調製した活性炭を酸化前駆体としたときのニッケルイオン( $\text{Ni}^{2+}$ )の吸着, K2-550-0.5-NOX; KOH 賦活PCの硝酸酸化炭, BAC-NOX; BACの硝酸酸化炭, IRC86, IR120; カルボキシ基およびスルホ基を含有しているイオン交換樹脂, 出典; 化学工学論文集 42(4) (2016) 142-147.

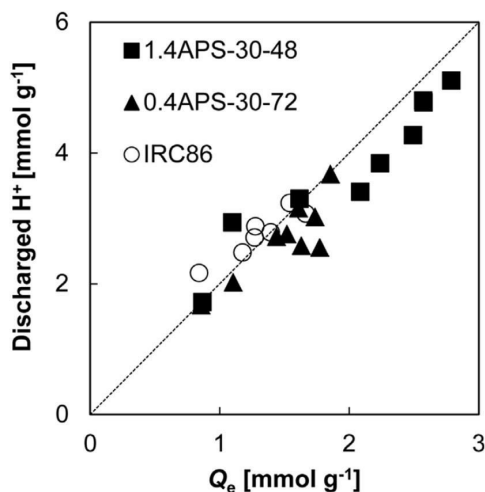


図5 酸化活性炭への鉛イオン( $\text{Pb}^{2+}$ )吸着量とプロトン放出量( $\text{H}^+$ )の関係, 出典; J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 4644-4652.

石油コークス(PC)を用いた場合には, 図4に示したように平衡pHが1~2といった強い酸性条件でも吸着量がゼロにならないという特長がある。イオン交換樹脂と比較するとより明確であるが, カルボキシ基を主体とするIRC86ではpH4でニッケルイオンが吸着しなくなるがスルホ基を有するIR120ではpH1においても中性域と変わらない吸着量を示した。図5には鉛イオン( $\text{Pb}^{2+}$ )の吸着量とpH降下幅から計算したプロトン( $\text{H}^+$ )の水溶液中への放出量の関係を表示した。これは前記のイオン交換メカニズムが成り立っている

ることの証左でありカルボキシ基が主な吸着点となっていることを示している。これらの酸化活性炭は重金属イオン吸着後もより強い酸によって脱着が可能であり再生利用が容易であることも確かめられた。

(3) 陰イオン吸着のための塩基性サイトを有する活性炭の調製: 活性炭の酸化と同様に市販のBAC活性炭を用いて表面の酸化とそれにつづく還元をした。酸化は陽イオン吸着の場合と同様として, その後, アンモニア気流中950にて還元処理により塩基性サイトの導入を試みた。

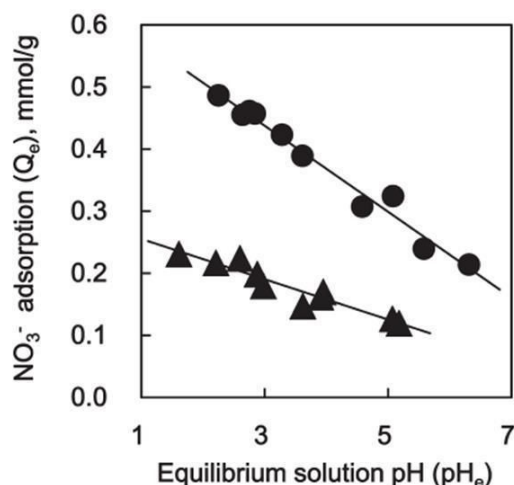


図6 活性炭の酸化およびアンモニア還元処理による硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )吸着量の向上, ; 未処理と酸化&NH<sub>3</sub>還元処理, 出典; Chem. Pharm. Bull. 64 (2016) 1555-1559.

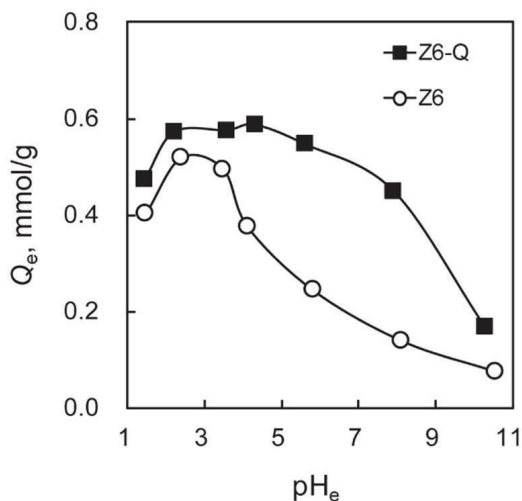


図7 メラミンスポンジから塩化亜鉛賦活により調製した炭化物( )およびそのヨウ化メチル処理炭( )への硝酸イオン吸着, 出典: 炭素 [No.276] (2017) 2-7.

吸着質の陰イオンは地下水汚染が問題になりつつある硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )である。図6に同一条件での硝酸イオンの吸着量の平衡pHによる吸着量の変化を示した。処理前後で硝酸イオンの吸着量は増大しているが, いずれの場合にも陽イオンの場合とは逆に, 酸性領

域で吸着量が増大している。特に酸化およびアンモニア処理後の吸着量の増大は顕著であり、pH 2.5 で吸着等温線を描いたところ硝酸イオンの吸着量は 0.5 mmol/g になることが確かめられた。また、図 7 に示すように炭素化の前駆体として窒素含有量の大きいメラミンスポンジを塩化亜鉛によって (ZnCl<sub>2</sub>/Melamine ratio = 6) 500 で賦活したところ炭素化物 (Z6) は pH 3 前後の酸性領域で高い吸着容量を示した。炭素表面にはさまざまな形態の酸素・窒素種が存在すると考えられ、窒素種としてはピロール型 (N-5)、ピリジン型 (N-6)、4 級窒素 (N-Q) などがあげられるが、この中で陰イオンに有効な吸着サイトはプラスにチャージしている N-Q である。N-5 や N-6 の窒素種は陰イオンの吸着にあまり関与していないと考えられている。そこで、ヨウ化メチル (CH<sub>3</sub>I) により N-5 と N-6 を以下の反応式に示すように N-Q に転換することを試みた。

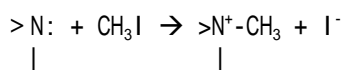


図 7 にヨウ化メチル処理後の Z6-Q への硝酸イオンの吸着量の変化を示した。ヨウ化メチル処理前と比べて吸着容量が増大しただけでなく、pH 2~5 の広い範囲で一定の高い吸着容量を示した。

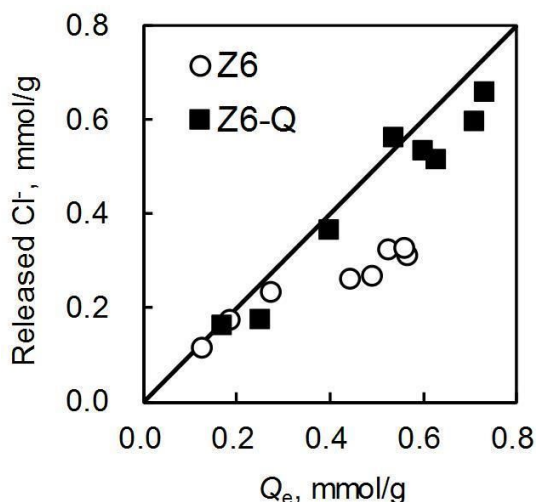


図 8 メラミンスポンジから調製した炭素化物への硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 吸着量と塩化物イオン放出量 (H<sup>+</sup>) の関係, 出典: J. Chem. Eng. Jpn. (2017) *in press*.

硝酸イオンの吸着がイオン交換メカニズムで進行していると仮定して検証を試みた。その結果、図 8 に示すように硝酸イオンの吸着量と水溶液中に放出される塩化物イオンの量が量論的に 1 : 1 の関係にあることから、イオン交換樹脂と同様に吸着が進行していると結論した。

これらの炭化物について塩酸にて再生を試みた結果、繰り返し使用に十分に耐えられ

ることが予測された。

(4) まとめ: 炭素前駆体から様々な条件で炭素化物を調製することにより、細孔径を制御できることがわかった。また、活性炭などの炭素化物を酸化剤で酸化することにより陽イオンの吸着量をイオン交換樹脂以上に増大することを示した。また、陰イオンについてもイオン交換樹脂には及ばないものの再生しやすい陰イオン交換体としての炭素化物の調製に成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 17 件)

Tatsuru Goto, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Preparation of Anion Exchangers Derived from Melamine Sponge and Its Adsorption Characteristics of Nitrate Ion, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 査読有, (2017) *in press*.

Dan Jang, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Removal and recovery of phosphate from water by calcium-silicate composites-novel adsorbents made from waste glass and shells, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 査読有, vol.24 (2017) pp.8210-8218.

Tatsuru Goto, Rujira Dolphen, Yoshimasa Amano, Paitip Thiravetyan, Motoi Machida, Desalination and Water Treatment, 査読有, vol.59 (2017) pp.287-294.

Tatsuru Goto, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Surface modification of carbonized melamine sponge by methyl iodide for the efficient removal of nitrate ions, *TANSO*, 査読有, vol.2017 (2017) No.276, pp.2-7.

Karla Marlene Mena Aguilar, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Ammonium persulfate oxidized activated carbon fiber as a high capacity adsorbent for aqueous Pb(II), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 査読有, vol.4(4) (2016) pp.4644-4652.

Yuki Yamazaki, Tanita Gettongsong, Masahiro Mikawa, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Adsorptive Removal of Phosphate from Water by Ammonia Gas Activated Polyacrylonitrile Fiber, *Journal of Fiber Science and Technology*, 査読有, vol. 72(11) (2016) pp. 237-243.

Motoi Machida, Tatsuru Goto, Yoshimasa Amano, Tatsuya Iida, Adsorptive Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Nitrogen Doped Activated Carbon, *Chemical and*

Pharmaceutical Bulletin, 査読有, vol.64(11) (2016) pp.1555-1559.

Karla Marlene MENA AGUILAR, Yushiro KOSE, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Fumio IMAZEKI, Influence of Oxidation Conditions of Activated Carbon on Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution, Journal of Environmental Science, 査読有, vol.26(3) (2016) 109-114.

根本 康成, 飯塚 喜啓, 渡辺 克哉, 天野 佳正, 町田 基, 硫黄含有石油コークス由来の酸化活性炭による水中のNi(II)吸着除去, 化学工学論文集, 査読有, vol. 42(4) (2016) pp. 142-147.

Motoi Machida, Yoshimasa Amano, Fumio Imazeki, Water purification with activated carbons (ACs): A short review – Influence of the textural and surface properties of ACs on the adsorptive removal of pollutants –, TANSO, 査読有, vol. 2015 (2015) No.270, pp. 241-249.

Tatsuru Goto, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Fumio Imazeki, Effect of Polarity of Activated Carbon Surface, Solvent and Adsorbate on Adsorption of Aromatic Compounds from Liquid Phase, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 査読有, vol.63(9) (2015) pp.726-730.

Motohide Hata, Yoshimasa Amano, Paitip Thiravetyan, Motoi Machida, Preparation of Bamboo Chars and Bamboo Activated Carbons to Remove Color and COD from Ink Wastewater, Water Environment Research, 査読有, vol.88(1) (2016), pp.87-96.

Motohide HATA, Yoshimasa AMANO, Motoi MACHIDA, Fumio IMAZEKI, Preparation of Mesoporous Activated Carbons by Chemical Activation of Acid- and Base-Pretreated Bamboos for Removal of Bulky Dye Molecules, Journal of Environmental Chemistry, 査読有, vol. 25(2) (2015) 79-86.

Shimeng Chensun, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Fumio Imazeki, Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution on Oxidized Activated Carbon Fibers, Sen' i Gakkaishi, 査読有, vol. 71(5) (2015) pp.180-190.

根本 康成, 天野 佳正, 町田 基, 今関 文夫, 活性炭の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>酸化における溶媒溶液の種類および濃度がNi(II)吸着量と活性炭性状に及ぼす影響, 炭素, 査読有, Vol. 2015 (2015) No. 267, pp.101-104.

Motoi Machida, Shimeng Chensun, Yoshimasa Amano, Fumio Imazeki, Adsorptive Removal of Pb(II) Ions from

Aqueous Solution by (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Oxidized Activated Carbons, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, vol.88(1) (2015) pp.127-132.

Kotaku Takeuchi, Yoshimasa Amano, Motoi Machida, Fumio Imazeki, Batch and Fixed-Bed Column Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution onto Oxidized Bead-Shaped Activated Carbon, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 査読有, vol.48(2) (2015) pp.123-126.

〔学会発表〕(計 23 件)

町田 基, 天野 佳正, 炭素表面の化学種によって変化するイオン性物質の吸着特性, 触媒学会千葉地区講演会(招待講演), 2016.6.3, 千葉大学(千葉大学西千葉キャンパス).

上記の他, 本研究課題に関連した学会発表は22件ありますがここでは省略致します。発表学会は炭素材料学会年会, 水環境学会(WET), IJSS(日本とインドネシアのジョイントシンポジウム)などです。詳細は〔その他〕(下段)の項のホームページ(千葉大学大学院工学研究院共生応用化学専攻第15研究室, 環境化学研究室のURL)などにてご覧いただけます。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

企業との共同研究では出願・取得ができていますがその特許取得に限っては科研費は使用していません。

〔その他〕

ホームページ等(下記; 研究室 URL)  
<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb15/index.html> (千葉大学大学院 融合理工学府 共生応用化学コース 第15研究室)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田 基 (MACHIDA Motoi)

千葉大学・総合安全衛生管理機構(環境安全部)[兼] 千葉大学・大学院工学研究院(共生応用化学コース)・教授

研究者番号: 30344964

(3) 連携研究者

天野 佳正 (AMANO Yoshimasa)

千葉大学・大学院工学研究院(共生応用化学コース)[兼] 千葉大学・総合安全衛生管理機構(環境安全部)・助教

研究者番号: 40517976

以上(研究成果報告書)