

竹炭の硝酸性窒素吸着能を利用した水質浄化に関する検討

九州大学大学院 学生会員 ○市川瞬平 九州大学大学院 正会員 久場隆広
(独)港湾空港技術研究所 正会員 伴野雅之 九州大学大学院 学生会員 酒井雄介

1. はじめに

近年、地下水や河川、湖沼などの硝酸性窒素による環境汚染が問題となっている。多量の硝酸性窒素は、公共水域において富栄養化をもたらす他、人間の体内において発がん性物質の生成や子どもの酸素欠乏症の一因となるなど、人体への影響も懸念されており早急な問題解決が必要となっている。また、現在全国の里山で竹林が放置され、異常繁殖していることが問題となっており、竹の用途を新たに開発し、有効利用することが望まれている。竹を炭化した竹炭は細孔を有しているために吸着能を持つことが知られており、吸着材として水質浄化や土壌改良などのさまざまな目的で利用されている。

本研究では、竹炭を吸着材として用いた水質浄化システムの構築を目指し、浸透型浄化装置の適用を検討した。そこで、バッチ吸着実験により竹炭の硝酸性窒素吸着能を把握し、硝酸性窒素が浸透し吸着除去される過程を一次元(層状)モデルにより表すことで、破過時間を算出し、装置の利用可能期間を評価した。

2. 研究手法

2.1 竹炭試料

本研究で使用した竹炭は鹿児島県産 5 年生のモウソウチクを昇温速度 5℃/min、炭化温度 800℃、保持時間 3 時間の炭化条件により炭化したものを粉末状にして用いた (KBC800)。竹炭の諸物性を表 1 に示す。この竹炭とは別に吸着実験の前に表面に初期的に存在する吸着質を脱着させるため、(i)純水のみ(24h)、(ii)HCl(12h)、NaOH(12h)の順、(iii)NaOH(12h)、HCl(12h)の順で洗浄を行った竹炭も用意した (KBC800_{DDW}, KBC800_{HCl-NaOH}, KBC800_{NaOH-HCl})。HCl 及び NaOH は約 20mmol/L とし、洗浄時の固液比は 1:100 (=10g/L)とした。洗浄後、純水による短時間の振とう接触を行い、乾燥させた。

表 1 竹炭の諸物性

細孔特性	KBC800	IBC800
比表面積(m ² /g)	181	454
平均細孔直径(nm)	2.47	0.86
全細孔容積(cm ³ /g)	0.112	0.196
メソ孔細孔容積(cm ³ /g)	0.024	0.027
ミクロ孔細孔容積(cm ³ /g)	0.107	0.199

2.2 バッチ吸着実験

吸着実験はバッチ方式で行い、20℃条件下で 0.4g の竹炭を濃度の異なる 20ml の NaNO₃aq に 24 時間以上、振とう接触させ吸着平衡とした。平衡濃度及び吸着量の関係から吸着等温線を作成し、吸着式として(1)式に示す Freundlich 型吸着式を用いた。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{1}$$

ここで、 q_e :平衡吸着量(mg/g), C_e :平衡濃度(mg/L), K_F , n :吸着定数である。

2.3 硝酸性窒素吸着モデルの概要

図 1 に、本研究で用いた一次元の層状モデルの概要図を示す。流入水は各層において拡散、吸着が生じ、次層へ移流する。各層の層厚:1cm, 通水速度 u :20cm/hour, 層数:20, 拡散係数 D_a : 1.5×10^{-5} cm²/sec とした。また、以下を仮定した。

- ・吸着は Freundlich 式に従う。
- ・吸着現象は瞬間的に起こる。
- ・硝酸性窒素は化学変化しない。

本モデルに用いた式は、吸着式として(1)式及び移流拡散式として以下に示す(2)式である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q_e}{\partial t} \cdot \frac{m}{V} \tag{2}$$

ここで、 C :各層における流入濃度(mg/L), m/V :竹炭と溶液の固液比(g/L)である。

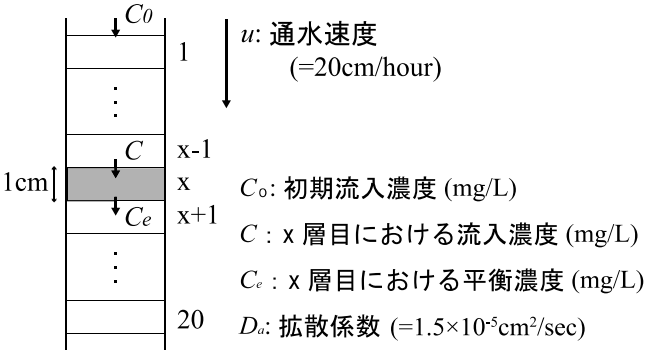


図 1 一次元層状硝酸性窒素吸着モデルの概要図

3. 結果及び考察

3.1 硝酸性窒素バッチ吸着実験

図 2 に吸着等温線を示す。各竹炭の吸着量を比較すると、 $\text{KBC800}_{\text{NaOH-HCl}}$ 、 $\text{KBC800}_{\text{HCl-NaOH}}$ 、 $\text{KBC800}_{\text{DDW}}$ 、 KBC800 の順に吸着量が多い。 $\text{KBC800}_{\text{DDW}}$ と KBC800 を比較すると吸着量はあまり増加していない。一般に塩基性官能基では、OHが高い吸着性を示すと言われている。HCl, NaOH の順での洗浄では最終的にはほぼ全てが OHに置換されているのに対し、NaOH, HCl の順での洗浄では、一部が Clに交換されたと推測される。このため $\text{KBC800}_{\text{NaOH-HCl}}$ (吸着定数 $K_F: 1.50$, $1/n: 0.39$) の方が硝酸性窒素の吸着に有利に働いたと考えられる。

3.2 モデルに用いるパラメータの決定

本研究ではモデル式における吸着定数 K_F , n を求めるため、より効果の高い硝酸性窒素吸着能に特化した竹炭を作成し、吸着実験を行った。この竹炭は九州大学伊都キャンパス内で伐採された 5 年生程度のモウソウチクを原料とし、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、炭化温度 800°C (500°C にて 1 時間保持)、保持時間 3 時間の炭化条件により炭化したものである (IBC800)。吸着実験はバッチ方式で約 pH6 の濃度の異なる NaNO_3 溶液に固液比 1:100 で竹炭試料を接触させ行った。竹炭試料には、2.2 における吸着実験の結果から、最も吸着量の多かった NaOH, HCl の順で洗浄を行った $\text{IBC800}_{\text{NaOH-HCl}}$ を用いた。平衡濃度及び吸着量の関係から Freundlich 型吸着等

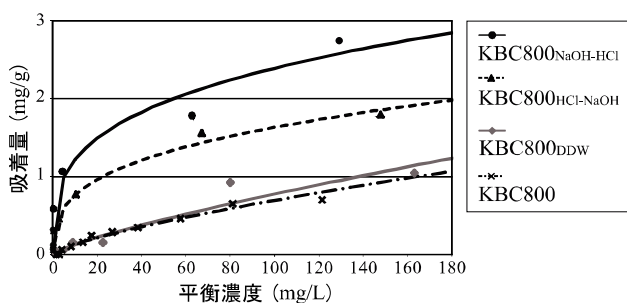


図 2 竹炭における硝酸性窒素の Freundlich 型吸着等温線

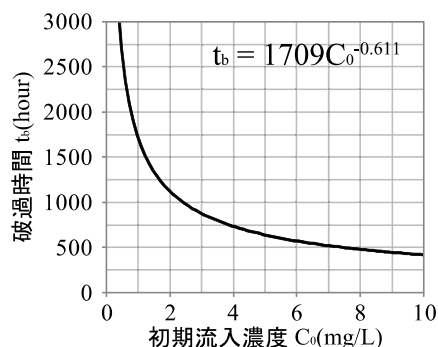


図 3 一次元層状硝酸性窒素吸着モデルより得られた初期流入濃度－破過時間の関係（固液比 $m/V = 1000\text{g/L}$ ）

温線を作成し、吸着定数 $K_F: 1.50$, $1/n: 0.39$ が算出された。

3.3 吸着モデル解析

図 3 に固液比 $m/V = 1000\text{g/L}$ における初期流入濃度－破過時間との関係を示す。ここで破過時間は初期流入濃度と 20 層目における流出濃度が同一となるまでに要する時間と定義した。流入濃度 1mg/L の破過時間である約 1710 時間と比較して、10 倍の流入濃度である 10mg/L では平衡吸着量が増加するため破過時間の線形的な減少はなく、約 420 時間となった。このため高濃度排水への適用も可能であると考えられる。

3.4 竹炭を用いた路面排水負荷削減対策の検討

硝酸性窒素汚染の原因としては農業排水や生活排水、路面排水などが挙げられる。ここでは本モデルを用い、一例として路面排水中に含まれる硝酸性窒素に対する負荷削減対策としての竹炭の可能性を検討した。

路面排水はファーストフラッシュ水 (FF 水) を選択的に集水することで効果的に負荷削減を達成できるため、FF 水のみを対象とした。また、日本の年間降雨量 (約 1700mm) のうち 10% が FF 水に相当し、排水の集水面積が浄化装置における水面積の 1000 倍であると仮定した。FF 水における硝酸性窒素濃度は、 2mg/L 程度である。固液比 $m/V = 1000\text{g/L}$ 及び全層厚 20cm における破過時間は約 1120 時間となり (図 3)、竹炭は約 16 か月間効果を持続すると考えられる。全層厚を厚くするなど竹炭量を増大させることにより長期的な利用も可能であると推察される。

以上の検討から、竹炭は路面排水に含まれる硝酸性窒素に対する優れた吸着剤であると考えられる。また、竹炭は重金属イオンである Cr(VI) などに対する吸着能も有しており、水質浄化に幅広い利用が期待される。

4. 結論

硝酸性窒素吸着バッチ実験より、

- 1) 酸及び塩基で竹炭を洗浄した場合、硝酸性窒素吸着量が大きく増加することが分かった。
一次元層状硝酸性窒素吸着モデルを構築し、
- 2) 竹炭は高濃度排水への適用も可能であることが示唆された。
- 3) 硝酸性窒素濃度 2mg/L の路面排水における FF 水を対象とした場合、竹炭は約 16 か月間効果を持続すると算定された。
- 4) 竹炭量を増大させることにより長期的な利用も可能であると推察され、浸透型浄化装置への適用が期待された。