

竹炭を利用したアンモニウムイオンの吸着除去に関する検討

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
福岡市 筒井峻平

1. はじめに

下水や農業・畜産排水、工場排水等に起因するアンモニウムイオンによる水質汚濁が問題となっている。多量のアンモニウムイオンは富栄養化だけでなく、水道水の塩素処理における塩素の消費を増大させる原因にもなり、早急な対策が望まれる。本研究では竹を持続可能な循環資源と捉え、アンモニウムイオン吸着剤としての竹炭の利用を目指し、炭化温度や炭化雰囲気、洗浄方法が異なる竹炭を用いて吸着実験を行い、竹炭のアンモニウムイオン吸着能を検討した。また、酸性官能基量測定により吸着機構の解明を試みた。

2. 研究手法

2.1 竹炭試料

実験には5年生程度のモウソウチクを窒素雰囲気下で炭化させ、粉末状($<150\mu\text{m}$)にした竹炭を用いた。炭化条件は昇温速度 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、炭化温度 400°C あるいは 800°C 、設定炭化温度での保持時間3時間である。また、空気雰囲気下で昇温速度 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、炭化温度 400°C 、設定炭化温度での保持時間3時間として作成した竹炭も用意した。以後、作成した竹炭はそれぞれ IBC400N、IBC800N、IBC400A と呼ぶ。竹炭の諸物性を表1に示す。

2.2 竹炭の洗浄

IBC400N を約 $9.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及び $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の過酸化水素水($\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$)、 $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸(HClaq)で洗浄した。約 $9.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ は竹炭と固液比 1:10 で3時間、 $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ 及び HClaq は竹炭と固液比 1:100 で24時間以上振とう接触させた。洗浄後、純水と固液比 1:100 で短時間振とう接触させ、十分に乾燥した。以後、洗浄した竹炭はそれぞれ IBC400HPH、IBC400HPL、IBC400HA と呼ぶ。

表1 竹炭の諸物性

物性	IBC400N	IBC800N	IBC400A
収率(w/w %)	31	25	15
pH	7.6	9.8	5.8
比表面積($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	3.9	454	59

2.3 アンモニウムイオン吸着実験

作成した竹炭を用いて吸着実験を行った。実験はバッチ方式で行い、 20°C 条件下で 0.4g の竹炭を濃度の異なる 20mL の塩化アンモニウム水溶液(NH_4Claq)に24時間以上振とう接触させ、吸着平衡とした。

2.4 全酸性官能基量の測定方法

竹炭の全酸性官能基量を測定した。竹炭試料 0.3g を $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液(NaOHaq) 15mL に24時間以上振とう接触させ吸着平衡とし、ろ過した。ろ液を 5mL 採取し、純水を加えて 100mL とした溶液を $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸(HClaq)により中和滴定することで NaOH 吸着量を測定し、これを全酸性官能基量とした。

3. 結果及び考察

3.1 竹炭のアンモニウムイオン吸着能

3.1.1 炭化温度が竹炭の吸着能に及ぼす影響

図1に炭化温度が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響を示す。比表面積(表1)が小さい IBC400Nの方が吸着量は多くなった。一般に木質炭化物表面の酸性官能基は炭化温度が低いほど多く存在するといわれている。すなわち、IBC400Nの方がIBC800Nよりも多くの酸性官能基を有していると推察され、竹炭によるアンモニウムイオン吸着は比表面積等の細孔特性に起因した物理吸着よりも酸性官能基等に起因した化学吸着が卓越していると考えられる。よって、低炭化温度で作成した竹炭は多くの酸性官能基を有していると考えられ、アンモニウムイオン吸着に有利であることが明らかとなった。

3.1.2 炭化雰囲気が竹炭の吸着能に及ぼす影響

図2に炭化雰囲気が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響を示す。高濃度になるにつれて IBC400Aの方がIBC400Nよりも吸着量は多くなり、吸着能の向上が見られた。酸素が存在する空気雰囲気下では酸性官能基が導入され吸着能が向上したと推察される。よって、空気雰囲気下での炭化は竹炭表面への酸性官能基導入に効果的であると考えられ、アンモニウムイオン吸着に有利であることが明らかとなった。

キーワード：竹炭・アンモニウムイオン・吸着・酸性官能基・pH・空気雰囲気

連絡先：九州大学 工学府 都市環境工学研究室 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地・092-802-3423)

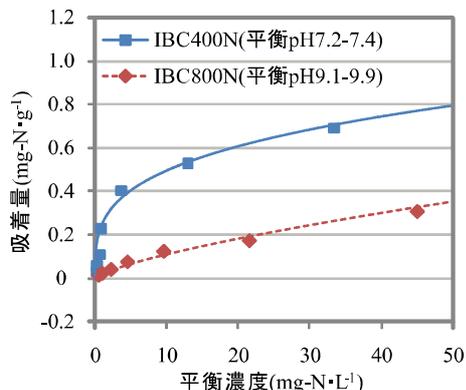


図1 炭化温度が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響

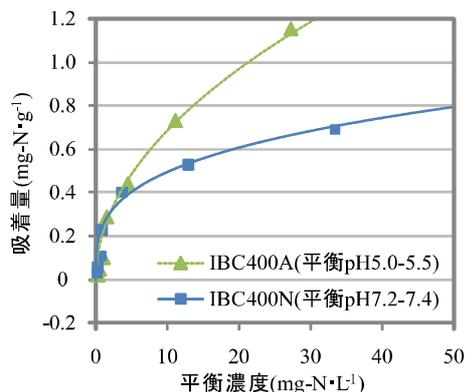


図2 炭化雰囲気が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響

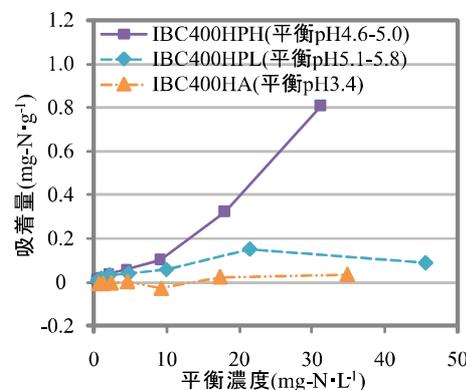


図3 酸による洗浄が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響

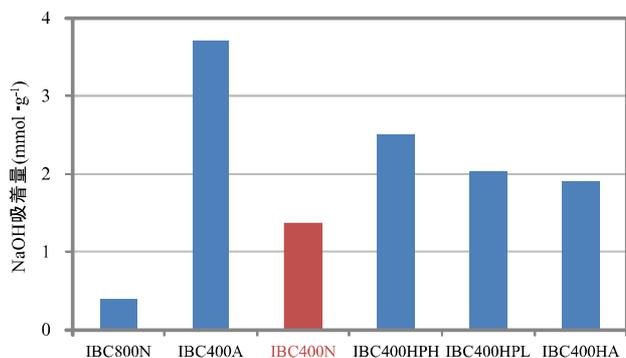


図4 竹炭の炭化条件及び洗浄方法と全酸性官能基量の関係

3.1.3 酸による洗浄が竹炭の吸着能に及ぼす影響

図3に酸による洗浄が竹炭のアンモニウムイオン吸着能に及ぼす影響を示す。IBC400HPH > IBC400HPL > IBC400HAの順で吸着量は多くなった。また、H₂O₂aqは酸化力を持つが、HCl_{aq}は酸化力を持たない。このことから、竹炭表面に酸化処理を施すことにより生成した酸性官能基がアンモニウムイオン吸着に関与していると考えられる。

3.2 竹炭のアンモニウムイオン吸着機構

3.2.1 炭化条件・洗浄方法と全酸性官能基量の関係

図4に竹炭の炭化条件及び洗浄方法と全酸性官能基量の関係を示す。全酸性官能基量はそれぞれ(a)IBC400N > IBC800N、(b)IBC400A > IBC400N、(c)IBC400HPH > IBC400HPL > IBC400HAとなった。(a)~(c)より、低温での炭化や竹炭表面の酸化処理によって酸性官能基が増加することが明らかとなった。

3.2.2 竹炭のアンモニウムイオン吸着機構の解明

洗浄した竹炭は全酸性官能基量が多いにも関わらず、吸着量は減少した。既存の研究より、IBC400Nでは零電荷点となるpH (pH_{pzc}: Point of Zero Charge)は約2である⁽¹⁾。IBC400Nでは吸着平衡時のpHは約7でその表面は負に帯電しており、アンモニウムイオンが静電的に吸着されやすい。このことはIBC800N及びIBC400Aについてもいえる。一方、洗浄した竹炭では吸着平衡時のpHが約3-5であり、洗浄していない竹炭と比較して、竹炭とアンモニウムイオン間の引力が弱く吸着されにくい状態であったと考えられる。よって、竹炭によるアンモニウムイオン吸着は酸性官能基や、pHに依存する静電気力に関係した化学吸着であると結論付けられた。

4. 結論

- 1)竹炭のアンモニウムイオン吸着機構は、主に酸性官能基や、pHに依存する静電気力に関係した化学吸着である。
- 2)低温での炭化あるいは空気雰囲気下での炭化は竹炭表面への酸性官能基導入に効果的であり、アンモニウムイオン吸着に有利である。
- 3)酸での洗浄は竹炭とアンモニウムイオン間の引力を弱めるため、アンモニウムイオン吸着に不利に働くことが示唆された。

参考文献

- (1)伴野雅之,久場隆広,佐野弘典,河村直哉,市川瞬平,酒井雄介(2009) 竹炭による硝酸イオン吸着能とその機構, 水環境学会誌 Vol.32, No.7, pp. 369-374