

リン酸イオン吸着材としての竹炭の利用に関する検討

九州大学工学部 学生会員 ○首藤悠歩

九州大学大学院 正会員 久場隆広

西部ガス株式会社

市川瞬平

1.目的

我が国では、湖沼や内湾等の閉鎖性水域における富栄養化が依然顕在化しており、水道水源としての水資源確保等の水利用に大きな障害が生じている。リン酸イオンは富栄養化原因物質の一つであり、水域において対策が望まれている。また、現在全国の里山において放置竹林が増加し、その急激な成長による竹林面積の拡大が社会問題となっている。その定期的な伐採等による竹林の適正な管理が必要であるが、竹材の需要は減少する一方であり、伐採後の竹の有効活用が求められている。

本研究では、竹を持続可能な資源ととらえリン酸イオン吸着材としての竹炭の利用を目指した。そこで、炭化温度あるいは酸やジルコニウム(Zr)溶液処理が竹炭のリン酸イオン吸着能に与える効果を検討した。

2.内容

2.1 実験手法

2.1.1 炭化方法と竹炭の処理

本研究では、5年生程度のモウソウチクを窒素雰囲気下、昇温速度 5°C/min、各設定炭化温度での保持時間を3時間として炭化させ、粉末状(<150 μ m)にした竹炭を用いた。炭化温度は 400°C、600°C、800°Cである。以後、作成した竹炭を BC400、BC600、BC800 と呼び、竹炭の諸物性を表 1 に示す。

従来の研究で竹炭を酸で洗浄することにより、高い硝酸イオン吸着能を示すことが明らかになった。同じ陰イオンであるリン酸イオンも吸着が期待されるため、塩酸及び硝酸で洗浄した竹炭も用意した。2g の BC800 に 2mmol/L の塩酸及び硝酸 200mL をそれぞれ接触させ、20°C条件下で 24 時間以上振とうさせた。以後、洗浄を行った試料をそれぞれ BC800HA、BC800NA と呼ぶ。

表 1 竹炭の諸物性

物性	BC400	BC600	BC800
pH	7.6	10.1	9.8
比表面積(m ² /g)	3.9	245	454

また、Zr はリン酸イオンに対して化学的な親和性が強く、竹炭に Zr を担持させることで、リン酸イオンに対して選択性のある吸着媒体としての作用が期待できる。そこで、2g の BC800 を濃度の異なる硝酸ジルコニル二水和物溶液(0.4, 1, 4, 7g-Zr/L)20mL に浸漬し、20°C条件下で 24 時間以上振とうした。Zr を担持させた試料をそれぞれ BC800Zr0.4、BC800Zr1、BC800Zr4、BC800Zr7 と呼ぶ。

2.1.2 炭化温度の異なる竹炭による吸着実験

リン酸イオン吸着実験は BC400、BC600、BC800 を対象としてバッチ方式で行った。0.3g の竹炭に濃度の異なるリン酸二水素カリウム溶液 30mL を接触させ、20°C条件下で 24 時間以上振とうさせた後に、平衡リン酸濃度を定量した。また、塩酸を用いて初期 pH を 2 に調整した。

2.1.3 処理方法の異なる竹炭による吸着実験

BC800HA、BC800NA、BC800Zr0.4、BC800Zr1、BC800Zr4、BC800Zr7 を用いて 2.1.2 と同様にリン酸イオン吸着実験を行った。また BC800Zr1 のみ塩酸及び水酸化ナトリウムを用いて初期 pH を 4 及び 11 に調整し、その他は pH 調整を行っていない。

2.1.4 陰イオン混合溶液による吸着実験

1mg-P/L のリン酸二水素カリウム溶液と、10mg-Cl/L、50mg-Cl/L の塩化ナトリウム溶液及び 5mg-NO₃/L、25mg-NO₃/L の硝酸ナトリウム溶液を競合させ吸着実験を行った。実験は 2.1.2 と同様に行い pH の調整は行わなかった。

2.2 竹炭のリン酸イオン吸着能

2.2.1 炭化温度及び酸処理が吸着に及ぼす影響

図 1 に、炭化温度及び酸処理が吸着量へ及ぼす影響を示す。炭化温度の変化においては、いずれの竹炭でもリン酸イオンはむしろ溶出した。竹炭は pH 調整に用いた塩酸に由来する Cl⁻に比べて H₂PO₄⁻の吸着選択性が低く、竹炭表面あるいは内部に存在していたリンが溶出したものと考えられる。

キーワード 竹炭 リン酸イオン 吸着 選択性 pH ジルコニウム

連絡先 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地 W3-917 Tel/Fax:092-802-3423

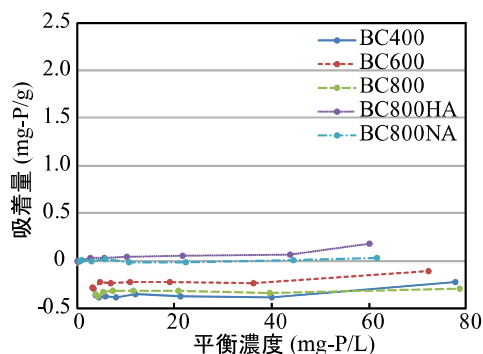


図 1 炭化温度及び酸処理が竹炭のリン酸イオン吸着能に与える影響

表 2 竹炭への Zr 担持量と Zr 溶液の pH

	Zr 担持量 (mg-Zr/g)	Zr 溶液の pH	
		浸漬前	浸漬後
BC800Zr0.4	40.6	2.2	8.0
BC800Zr1	91.7	2.0	6.2
BC800Zr4	20.4	1.6	2.7
BC800Zr7	—	1.0	1.2

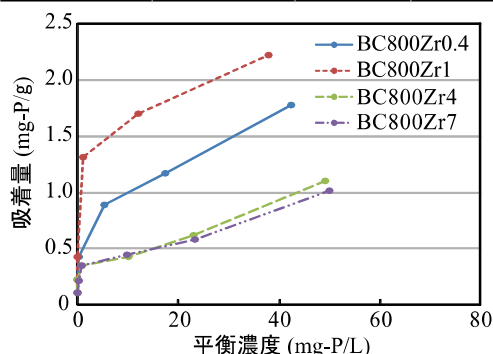


図 2 処理時の Zr 濃度が BC800 のリン酸イオン吸着に与える影響

酸処理においては、いずれの竹炭もリン酸イオンの溶出が減少したが、有意な吸着は認められなかった。これは酸によりリン酸イオンが洗浄されたため、その溶出量自体は減少したが吸着も生じなかった。また、硝酸イオンの吸着メカニズムとは異なり、リン酸イオンにおいては塩基性官能基によるイオン交換性の化学吸着は生じないことが明らかとなった。

2.2.2 Zr の担持効率

表 2 に、竹炭の Zr 担持量と竹炭を浸漬する前後の Zr 溶液の pH を示す。BC800Zr0.4 及び BC800Zr1 の結果より、Zr の担持量は初期濃度に依存していると考えられるが、初期濃度が高い BC800Zr4 及び BC800Zr7 は、最も高い担持効率を示した BC800Zr1 と比較して担持量が低い。このことから、竹炭への Zr 担持特性は浸漬した Zr 溶液の濃度のみではなく pH に依存していることが推測される。既存の研究より BC800 では零電荷点となる pH(pHpzc : point of zero charge)は約 2 であり、Zr

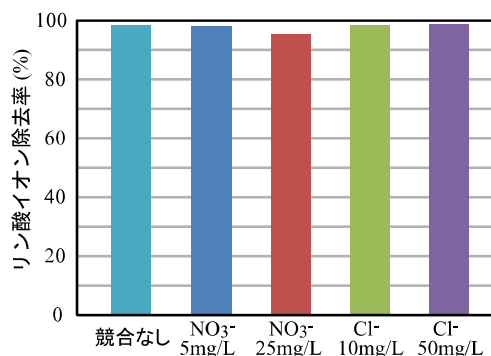


図 3 BC800Zr1 のリン酸イオン選択性

は酸性領域では 2 価の陽イオンとなっている。そのため pH2 付近では竹炭表面と Zr イオンとの間に斥力が生じ、担持されにくかったと考えられる。

2.2.3 Zr 担持がもたらすリン吸着効果

図 2 に、各種の Zr 担持竹炭によるリン酸イオン吸着実験の結果を示す。いずれの竹炭も明確な吸着が認められ、担持量が大いほどリン酸イオンの吸着量も大きくなっていることから、担持された Zr がリン酸イオン吸着に寄与していることが明らかになった。また、初期 pH を 11 に調整したものは初期 pH を 4 に調整したものに比べ、リン酸イオンの吸着量が小さくなった。塩基性領域においては溶液中に水酸化物イオンが多量に存在するため、リン酸イオンと水酸化物イオンで吸着サイトの競合が起こり、リン酸イオンの吸着量が小さくなったと考えられる。

2.2.4 BC800Zr のリン酸イオン選択性

塩化物イオン及び硝酸イオン存在下におけるリン酸イオンの吸着量を図 3 に示す。BC800Zr1 は 1mg-P/L で吸着率はほぼ 100%であり、他の陰イオン存在下でも吸着率は変わらずほぼ 100%である。そのため BC800Zr1 は他の陰イオンに比べリン酸イオンの選択性が高いと考えられる。

3. 結論

- (1)炭化温度に関わらず竹炭はリン酸イオン吸着能を持たないことが示され、また塩酸や硝酸による処理の効果も認められなかった。
- (2)Zr の担持特性は溶液の濃度だけではなく pH に依存した化学吸着である可能性が高い。
- (3)Zr 担持竹炭では明確なリン酸イオンの吸着が認められ、その吸着は、担持された Zr の量と平衡 pH に依存すると推測される。
- (4)Zr 担持竹炭はリン酸イオンを選択的に吸着する。