

硝酸性窒素吸着モデルによる竹炭の水質浄化効果の検討

九州大学工学部 学生会員 ○市川瞬平 九州大学大学院 学生会員 伴野雅之
九州大学工学部 学生会員 酒井雄介 九州大学大学院 正会員 久場隆広

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、人間の体内で亜硝酸性窒素に還元され、血液中のヘモグロビンと結合し、特に子どもの酸素欠乏症の一因となるため、早急な問題解決が望まれている。

ところで、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いる。竹林面積は増加の一途をたどっており、生態系の単一化や土砂災害・地滑りなどの一因となっている。そのため、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、竹炭を吸着剤として用いた水質浄化システムの構築を目指し、地下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 5 年生のモウソウチクを窒素雰囲気下で炭化させたものである。炭化条件は昇温速度 5℃/min、炭化温度 800℃、保持時間 3 時間であり、以後 BC800 と呼ぶ。竹炭の諸物性を表 1 に示す。なお、実験に用いた竹炭は粉末状 (<150 μm) にし、表面に初期的に存在する吸着質を脱着させるため、酸、塩基、純水で洗浄を行った。洗浄は①純水のみ、②酸、塩基の順、③塩基、酸の順の 3 系で行い、用いた酸は約 20mmol/L の HClaq (pH=1.7)、塩基は約 20mmol/L の NaOHaq (pH=12.3) である。それぞれ竹炭と固液比 1:100 (=10g/L) で 12 時間ずつの振とう接触を行った。洗浄後、残存している酸や塩基を洗い落とすために、純水による短時間の振とう接触を 2 度繰り返し、十分な乾燥を行った。以後、洗浄を行った竹炭はそれぞれ BC800_{DDW}、BC800_{HCl-NaOH}、BC800_{NaOH-HCl} と呼ぶ。

表 1 竹炭の諸物性

細孔特性	BC800
比表面積(m ² /g)	180.9
平均細孔直径(nm)	2.47
全細孔容積(cm ³ /g)	0.112
メソ孔細孔容積(cm ³ /g)	0.024
ミクロ孔細孔容積(cm ³ /g)	0.107

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。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

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/s 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を(2),(3)に示す。

- ・吸着式

$$C + q_{e(t-1)} \cdot \frac{m}{V} = C_e + q_{e(t)} \cdot \frac{m}{V} \quad (2)$$

- ・移流拡散式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q_e}{\partial t} \cdot \frac{m}{V} \quad (3)$$

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

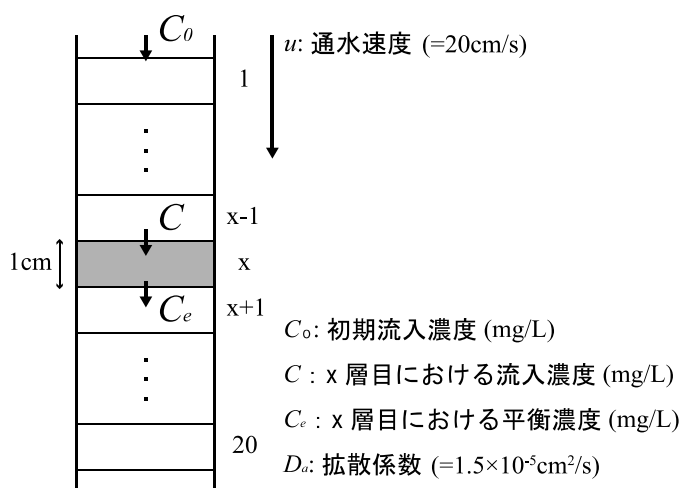


図 1 一次元層状硝酸性窒素吸着モデルの概要図

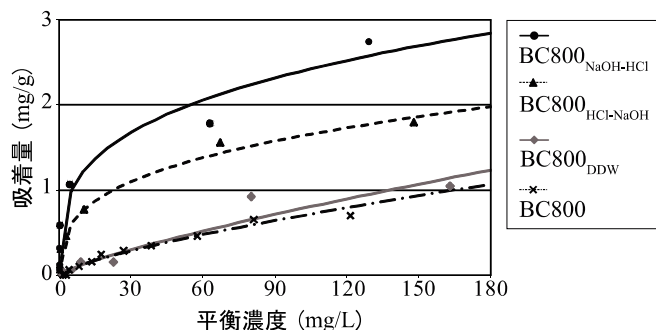
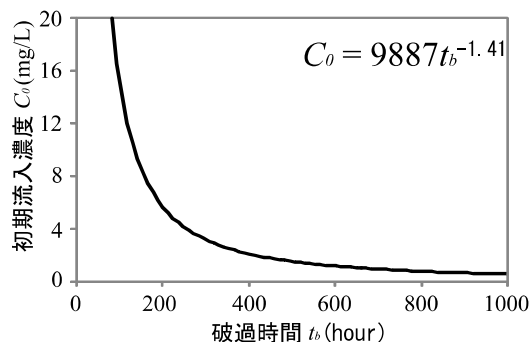


図2 竹炭における硝酸性窒素の Freundlich 型吸着等温線

表2 Freundlich 型吸着等温式における吸着定数

		BC800 _{NaOH-HCl}	BC800 _{HCl-NaOH}	BC800 _{DDW}	BC800
初期 pH		about pH6			
平衡 pH		4.9-6.9	6.1-7.6	8.0-9.5	9.0-10.0
Freundlich	K_F	0.62	0.36	0.020	0.023
	$1/n$	0.29	0.33	0.79	0.74
	R^2	0.97	0.99	0.94	0.99

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 $m/V = 1000\text{g/L}$ ）

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、表2に吸着式への近似に用いた吸着定数を示す。各竹炭の吸着量を比較すると、BC800_{NaOH-HCl}、BC800_{HCl-NaOH}、BC800_{DDW}、BC800の順に吸着量が多い。BC800_{DDW}とBC800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BC800_{NaOH-HCl}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 吸着モデル解析

本モデルでは、吸着実験の結果から、最も吸着量の多かったBC800_{NaOH-HCl}におけるFreundlich吸着式を用いてモデルの解析を行った。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 2mg/L の破過時間である約410時間と比較して、10倍の流入濃度である 20mg/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82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。

3.3 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（以後FF水と呼ぶ）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。ここで、日本の年間降雨量（約1700mm）のうち10%がFF水に相当し、集水面積が処理装置における水面積の1000倍であると仮定した場合、年間で流出高約17000cmの排水処理が必要である。通水速度（20cm/hour）を考慮し、年間で処理に850時間要すると算定した。

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400時間となり（図3）、竹炭は約6か月間効果を持続すると考えられる。全層厚を長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

- 1) 硝酸性窒素吸着バッチ実験においてBC800_{NaOH-HCl}、BC800_{HCl-NaOH}、BC800_{DDW}、BC800の順に吸着量は多く、酸及び塩基での洗浄により吸着量が増大することが示された。また、BC800_{DDW}とBC800を比較すると吸着量はあまり増加していなかった。
- 2) 一次元層状硝酸性窒素吸着モデルを構築し、本モデル条件における竹炭の硝酸性窒素吸着特性の把握と同時に破過時間を推定した。初期流入濃度 $C_0 = 2\text{mg/L}$ の場合、竹炭は約6か月間効果を持続すると算定された。
- 3) 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、地下浸透型浄化装置への適用が期待された。

謝辞

本研究における竹炭の作成にあたり福岡県工業技術センター及び鹿児島県工業技術センターの協力、助言を受けたことを記して謝意を表する。