

竹炭による水中のアンモニウムイオン吸着機構に関する検討

九州大学工学部 学生会員 ○筒井峻平 九州大学大学院 正会員 久場隆広
九州大学大学院 学生会員 市川瞬平

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。

また、現在全国の里山において放置竹林が増え、竹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。竹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。竹を炭化した竹炭は細孔を有しているため高い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空気清浄などの様々な目的で利用されている。

本研究では、竹を持続可能な循環資源ととらえ、アンモニウムイオン吸着材としての竹炭の利用を目指し、炭化温度や洗浄方法が異なる竹炭を用いた吸着実験及び酸性官能基量測定を行うことで竹炭のアンモニウムイオン吸着機構を検討した。

2.研究手法

2.1 竹炭試料

本研究では、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。以後、作成した竹炭はそれぞれ IBC400、IBC800 と呼ぶ。竹炭の諸物性を表 1 に示す。

2.2 竹炭の洗浄

吸着担体に表面処理を施し酸性官能基を増加させることで、アンモニウムイオン等の塩基性物質に対する吸着能の向上が期待できる。そこで、IBC400 を約 $33\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及び $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の過酸化水素水($\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$)、

$40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸で洗浄した。約 $33\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の過酸化水素水は竹炭と固液比 1:10 で 3 時間、 $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の過酸化水素水及び塩酸は竹炭と固液比 1:100 で 24 時間以上振とう接触させた。洗浄後、残存している洗浄液を洗い落とすために、固液比 1:100 で純水による短時間の振とう接触を 2 度繰り返し、十分に乾燥した。以後、洗浄を行った竹炭はそれぞれ IBC400HPH、IBC400HPL、IBC400HA と呼ぶ。

2.3 アンモニウムイオンバッチ吸着実験

IBC400、IBC800、IBC400HPH、IBC400HPL、IBC400HA を用いてアンモニウムイオン吸着実験を行った。吸着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 アルカリ吸着試験

Boehm の方法⁽¹⁾を参考に、竹炭のアルカリ吸着量より酸性官能基量を求めた。竹炭試料として IBC400、IBC800、IBC400HPH、IBC400HPL を用い、それぞれ 0.2g を 20mL の $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液(NaOHaq)に 24 時間以上振とう接触させ吸着平衡とし、ろ過した。ろ液の pH を測定し、中性になるまで試料の水洗・ろ過を繰り返すことで残存している NaOH を全て洗い流した。得られた全ろ液を $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸(HClaq)により中和滴定することで NaOH の平衡濃度を測定し、NaOH の吸着量を求め、これを全酸性官能基量とした。

3.結果および考察

3.1 吸着に及ぼす炭化温度と洗浄方法の影響

図 1 に、炭化温度の異なる竹炭のバッチ吸着実験結果を示す。表 1 より、比表面積は IBC800 $\gg$ IBC400 の順で大きいにも関わらず、アンモニウムイオン吸着量は IBC400 $>$ IBC800 の順で高い値を示した。また、一般に木質炭化物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。これらのことから、竹炭によるアンモニウムイオン吸着は、比表面積等に関係した物理吸着よりも酸性官能基等による化学吸着が卓越し

表 1 竹炭の諸物性

物性	IBC400	IBC800
収率(w/w %)	31	25
pH	7.6	9.8
比表面積 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	3.9	454

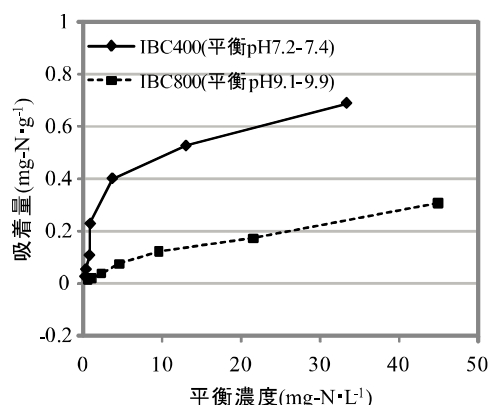


図1 炭化温度の異なる竹炭を用いたアンモニウムイオンバッチ吸着実験結果

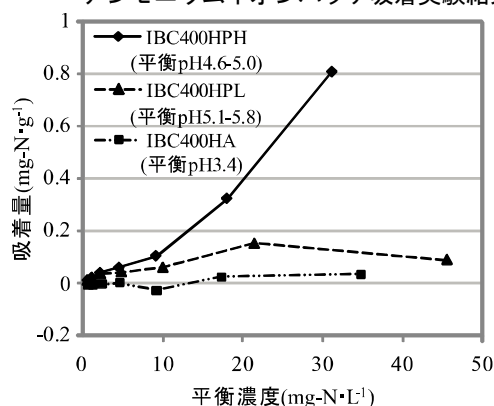


図2 過酸化水素水及び塩酸で洗浄した竹炭を用いたアンモニウムイオンバッチ吸着実験結果

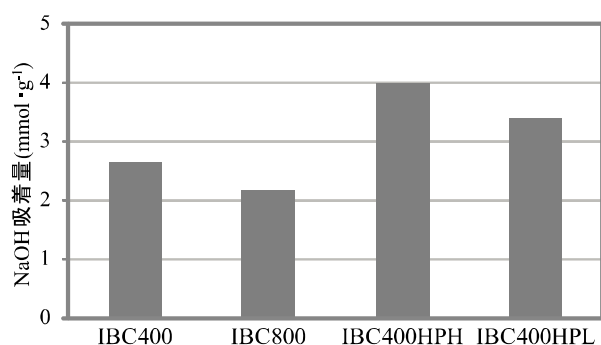


図3 竹炭の炭化温度および洗浄方法の違いとNaOH吸着量との関係

ていると考えられる。

図2に、濃度の異なる2種類の過酸化水素水および塩酸で洗浄した竹炭のバッチ吸着実験結果を示す。吸着量はIBC400HPH>IBC400HPL>IBC400HAの順に高い値となった。また、約33mol・L⁻¹の過酸化水素水>40mmol・L⁻¹の過酸化水素水>40mmol・L⁻¹の塩酸の順に酸化力が強い。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可能性が高いことが示唆された。

3.2 全酸性官能基量と吸着機構

図3に、IBC400、IBC800、IBC400HPH、IBC400HPLにおける全酸性基量測定結果を示す。NaOH吸着量はそ

れぞれIBC400>IBC800、IBC400HPH>IBC400HPLの順に多くなった。これにより、低温で炭化すること、また、竹炭表面に酸化処理を施すことで酸性官能基が増えることが明らかとなった。

一方、過酸化水素水で洗浄した竹炭では全酸性官能基量が多いにも関わらず、アンモニウムイオン吸着量は減少した。既存の研究より、IBC400では零電荷点となるpH(pH_{pzc}: point of zero charge)は約2である⁽²⁾。IBC400を用いた吸着実験の際の平衡pHは約7であり、その表面は負に帯電していることから、アンモニウムイオンが静電的に強く吸着される状態にある。このことはIBC800についてもいえる。一方、酸化処理を施した竹炭ではpH_{pzc}が上昇したことが予想され、さらに、実験時の平衡pHが約5であったことから、竹炭表面が電的に中性の状態に近い、正に帯電していたため、竹炭とアンモニウムイオン間の引力が非常に弱く、吸着されにくい状態であったと考えられる。以上のことから、竹炭におけるアンモニウムイオン吸着は、酸性官能基による交換吸着あるいはpHに依存する静電的な化学吸着であると考えられる。

4. 結論

- 1) 竹炭におけるアンモニウムイオン吸着は、比表面積等に依存する物理吸着よりも酸性官能基による交換吸着あるいはpHに依存する静電的な化学吸着が卓越していることが示唆された。
- 2) 炭化温度の低い竹炭ほどアンモニウムイオン吸着に有利であった。また、低温で炭化することあるいは竹炭表面に酸化処理を施すことで、酸性官能基が増えることが明らかとなった。しかし、酸による洗浄は竹炭表面のpH_{pzc}を上昇させ、アンモニウムイオン吸着に対して不利に働くことが示唆された。

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インテリア研究所の協力、助言を受けたことを記して謝意を表する。

参考文献

- (1)H.P.Boehm(2002) Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon 40, pp. 145-149
- (2)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