

ジルコニウム担持竹炭を用いたリン酸イオン除去に関する検討

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
九州大学大学院 学生会員 市川瞬平

1.はじめに

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、竹を持続可能な循環資源ととらえ、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、酸やジルコニウム溶液による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.研究手法

2.1 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。

伴野ら^{1),2)}は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を報告している。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。

また、ジルコニウムはリン酸イオンに対して化学的

な親和性が強く、竹炭にジルコニウム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。ジルコニウムを担持させた試料をそれぞれ BC800Zr0.4、BC800Zr1、BC800Zr4、BC800Zr7 と呼ぶ。

2.2 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。

2.3 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 2.2 と同様にリン酸イオン吸着実験を行った。なお pH の調整は行っていない。吸着平衡後の pH は BC800HA、BC800NA においておよそ 4~5、BC800Zr0.4、BC800Zr1 においておよそ 6~7、BC800Zr4、BC800Zr7 においておよそ 3~4 であった。

3.結果及び考察

3.1 炭化温度の違いが吸着に及ぼす影響

図1に、炭化温度の違いによる吸着量への影響を示す。いずれの竹炭において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 H_2PO_4^- 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。いずれの竹炭もリン酸イオン吸着能を持たないことが示された。

3.2 酸による処理の効果

図2に、塩酸及び硝酸による処理が吸着量に及ぼす影響を示す。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。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

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

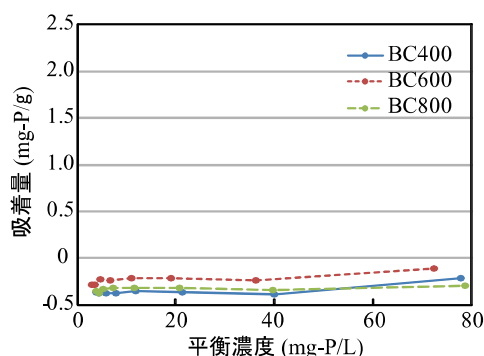


図1 炭化温度が竹炭のリン酸イオン吸着能に与える影響

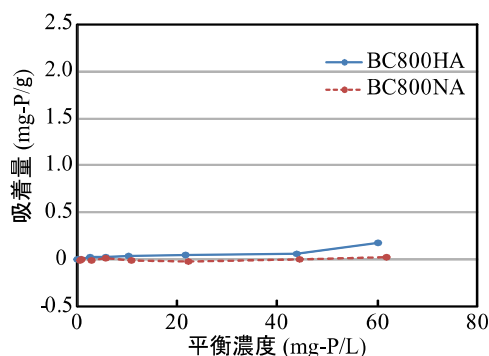


図2 塩酸洗浄及び硝酸による処理がBC800のリン酸イオン吸着能に与える影響

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

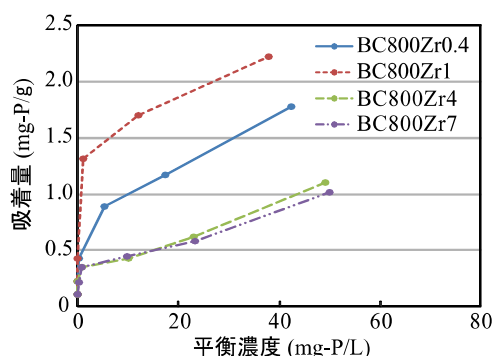


図3 処理時のジルコニウム濃度がBC800のリン酸イオン吸着に与える影響

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^{1), 2)}は生じないことが明らかとなった。

3.3 ジルコニウムの担持効率

表2に、竹炭のジルコニウム担持量と竹炭を浸漬する前後のジルコニウム溶液のpHを示す。BC800Zr0.4及びBC800Zr1の結果より、ジルコニウムの担持量は初

期濃度に寄与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、竹炭へのジルコニウム担持特性は浸漬したジルコニウム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^{1), 2)}、ジルコニウムは酸性領域では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ジルコニウム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。

3.4 ジルコニウム担持がもたらすリン酸吸着効果

図3に、各種のジルコニウム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、3.3より担持量が多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、担持されたジルコニウム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。なお、リン酸二水素カリウム溶液の初期pHが約6であり、平衡pHがBC800Zr4及びBC800Zr7は3.0~3.5、BC800Zr0.4及びBC800Zr1は6.4~7.3である。リン酸イオンはpHが3~7の範囲で1価のイオンが優占しており、各種のジルコニウム担持竹炭におけるリン酸イオン吸着量の差は、リン酸イオンの形態の違いによるものではないと推測される。

4. 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) ジルコニウム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) ジルコニウム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、担持されたジルコニウムの量と平衡pHに依存すると推測される。

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
- 2) KUBA T et al. (2009) Bamboo Charcoal as an Adsorbent for the Removal of Non-Point Pollutants, Proc. of the 3rd International Symposium on the East Asian Environmental Problems (EAEP2009), pp.1-6