



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエミッションプロセスの構築

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 馬場, 由成 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/1134



Title	バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエミッションプロセスの構築
Author(s)	馬場, 由成; 大江, 薫
Citation	地域産業とエコサイエンス : 環境の世紀-循環型社会をめざして : 研究成果報告書: 44-47
URL	http://hdl.handle.net/10458/1134
Date of Issue	2002
Right	
Description	

バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエ

ミッションプロセスの構築

馬場由成・大栄 薫 (工学部)



要旨

生体起源の吸着剤である竹炭、ヤシ殻活性炭を用いた硝酸性窒素の除去システムを構築するために、水圏からの硝酸性窒素の吸着挙動を調べた。各吸着剤における硝酸イオンの吸着は pH2-4 の領域で最大を示した。吸着剤における硝酸イオンの吸着は Langmuir 型を示し、吸着剤表面に単分子層吸着していることがわかった。Langmuir 式に基づいて求めた竹炭、ヤシ殻活性炭の吸着平衡定数は 2.45、2.72dm³/mmol、飽和吸着量は 0.0598、0.266 mmol/g であった。比表面積が竹炭の約 3 倍大きいヤシ殻活性炭が最も高い吸着量を示し、比表面積が硝酸イオン吸着に対して重要な因子であることを示唆している。竹炭、ヤシ殻活性炭の硝酸イオン吸着における微分吸着熱は小さく、硝酸イオンと吸着剤表面との結合は非常に弱いことが示唆される。

1. 目的

平成 11 年に環境庁より環境基準健康項目において基準値 10mg/dm³以下と定められ、その対応が急務となっている。農業県でもあり牧畜県である宮崎でも、大量施肥および家畜の排泄物に起因すると思われる地下水の硝酸性窒素汚染が拡大しており、早急な対処が必要とされている。飲料用の地下水に関して、硝酸性窒素が多量に含まれていることによる主な健康障害として、メトヘモグロビン血症や発ガン性があげられる。そこで、本研究では生体起源の吸着剤を用いて硝酸性窒素の除去を行い、更に硝酸性窒素の分解触媒用としてパラジウム/銅触媒をコーティングした分解システムを構築し、その最適化を行うことを目的とした。今年度は吸着剤として成長が速く、豊富にある竹材を有効利用するために、それを炭化した竹炭とヤシ殻活性炭を用いて水圏中からの硝酸イオンの吸着挙動を検討し、硝酸イオンの除去分解システムを構築する上での基礎的データを収集した。

2. 実験方法

2.1 各吸着剤のキャラクタリゼーション

本研究で用いた吸着剤の表面構造は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、表面官能基は赤外吸収スペクトル(FT-IR)を用いて KBr 法により測定した。また、吸着剤の多孔性を評価するために液体窒素温度における窒素ガス吸着等温線から BET 法より比表面積を求めた。

2.2 硝酸イオンの吸着実験

吸着実験に用いた吸着剤はミルを用いて粉末にし、粒径を 0.3-0.5mm に整粒した。

硝酸イオンの吸着実験はすべてバッチ法により行った。硝酸イオン水溶液を硝酸ナトリウムを用いて初期濃度約 70 ppm に調製した。各吸着実験において、吸着剤 0.1g を陰イオン水溶液 15ml に加え、所定温度で、24 時間振とうさせた。その後、各水溶液の pH は pH メーター、濃度はイオンクロマトグラフにより測定した。また、pH 調整には塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 各吸着剤のキャラクタリゼーション

吸着剤の細孔構造を SEM で観察した (図 1)。竹炭の表面には最大 100 μm 程度のマクロ孔が多く確認された。一方、ヤシ殻活性炭ではマクロ孔はほとんど観察されず、竹炭の表面とは明らかに異なった。竹炭およびヤシ殻活性炭の表面積は吸着剤 1g 当たりそれぞれ 74、1190 m^2/g であり、ヤシ殻活性炭の比表面積は竹炭の約 16 倍であることがわかった。これよりヤシ殻活性炭には図 1 の SEM 像では観察されないミクロ孔が多く存在していることがわかった。更に各吸着剤表面の FT-IR 測定をおこなったところ、ヤシ殻活性炭には 1600 cm^{-1} 付近に C=C 伸縮振動によると考えられるピークが認められた。さらに竹炭には 1700 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動に起因すると考えられるピークが認められたことから、竹炭表面は C=O 結合を有することがわかった。また、3200 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮振動によると考えられるピークが認められたことから表面に O-H 結合の存在が確認された。

3.2 硝酸イオン吸着の pH 依存性

各吸着剤において異なる pH での硝酸イオンの吸着実験の結果を図 2 示す。いずれの吸着剤も pH2-4 の領域で最大吸着率を示した。硝酸イオンの初期濃度に対して竹炭は pH2.6 で約 30%、ヤシ殻活性炭は pH3.7 で約 70%の吸着率であった。竹炭、ヤシ殻活性炭は疎水性吸着剤としてよく知られている。しかし、炭化および賦活処理温度により一部表面酸化物も存在し、本実験で用いた吸着剤にも FT-IR の結果からカルボニル基やフェノール性水酸基を有していることがわかっている。従って、この pH 領域において

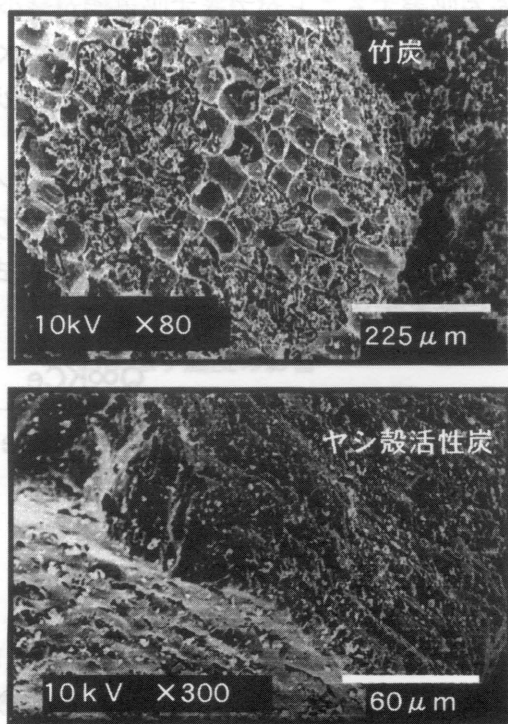


図 1 各吸着剤の SEM 像

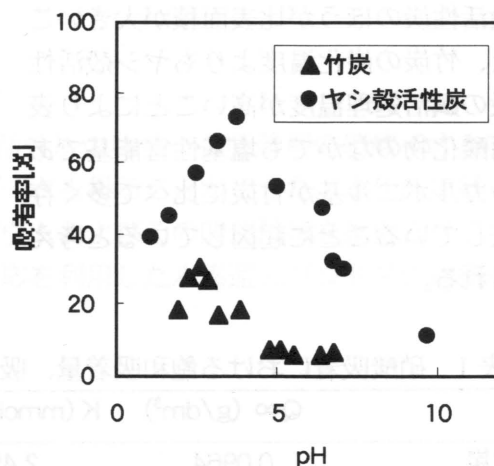


図 2 硝酸イオンの吸着に及ぼす pH の影響

はカルボニル基がプロトン化され、硝酸イオンが吸着するには吸着剤表面がカチオンになっていると考えられる。よって吸着剤は正に帯電されるために、硝酸イオンを吸着する。低 pH 領域では pH 調整に用いた塩酸から大過剰に解離した塩化物イオンとの競争吸着により、塩化物イオンが選択的に吸着され、硝酸イオンの吸着が妨げられたと考えられる。一方、pH が高くなると表面官能基であるカルボニル基はプロトン化されず、吸着剤の表面と硝酸イオンとの親和性が低下したことにより硝酸イオンを吸着することができず吸着率が減少したと考えられる。さらに吸着剤の酸性表面官能基であるカルボン酸やフェノール性水酸基の解離が起こり、吸着剤表面が負に帯電することから硝酸イオンと反発が生じ、吸着量が低下したと考えられる。

3.3 硝酸イオン吸着の吸着等温線

各吸着剤における 30℃での硝酸イオンの吸着量に及ぼす濃度の影響を図 3 に示す。いずれの吸着等温線も Langmuir 型であり、硝酸イオンは吸着剤表面に対して単分子吸着していることがわかった。Langmuir 式 (1) に基づき各吸着剤の飽和吸着量と吸着平衡定数を求め、表 1 に示す。

$$Q = \frac{Q_{\infty} K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

ここで Q を吸着量、 Q_{∞} を飽和吸着量、 C_e を平衡濃度、K を吸着平衡定数とする。

図 3 の実線は式(1)から得られた理論曲線であり、実験点とよく一致した。ヤシ殻活性炭の飽和吸着量は 0.266 mmol/g であり、竹炭の約 3 倍であった。この結果は、竹炭に比べてヤシ殻活性炭のほうが比表面積が大きいこと、竹炭の炭化温度よりもヤシ殻活性炭の賦活処理温度が高いことにより表面酸化物のなかでも塩基性官能基であるカルボニル基が竹炭に比べて多く存在していることに起因していると考えられる。

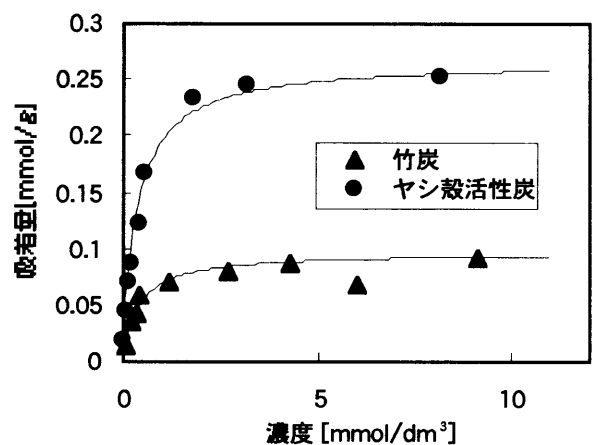


図 3 各吸着剤における硝酸イオンの吸着等温線(303K)

表 1 硝酸吸着における飽和吸着量、吸着平衡定数および熱力学的パラメータ (303K)

	Q_{∞} (g/dm ³)	K (mmol/dm ³)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/K · mol)
竹炭	0.0964	2.45	-8.42	-20.5	0.040
ヤシ殻活性炭	0.266	2.72	15.8	-19.9	0.118

3.4 硝酸イオン吸着の温度依存性

各吸着剤の硝酸イオンの吸着に及ぼす温度の影響を調べた。図 4 に竹炭における硝酸イオン吸着におよぼす温度の影響を示す。硝酸イオンの吸着等温線はいずれの温度においても Langmuir 型を示したことから吸着剤表面に硝酸イオンが単分子吸着していることがわかった。Langmuir 式 (1) に基づいて求めた各温度における各吸着剤の飽和吸着量と吸着平衡定数から、吸着平衡定数の温度変化により熱力学的パラメータを求め、表 1 に示す。竹炭における反応エンタルピー ΔH は負であることから発熱反応、ヤシ殻活性炭においては正であることから吸熱反応であると考えられる。さらに、各吸着剤における硝酸イオンの吸着熱を調べるために Clausius-Clapeyron 式(2)を適用して微分吸着熱 ΔH_{ad} を求めた。

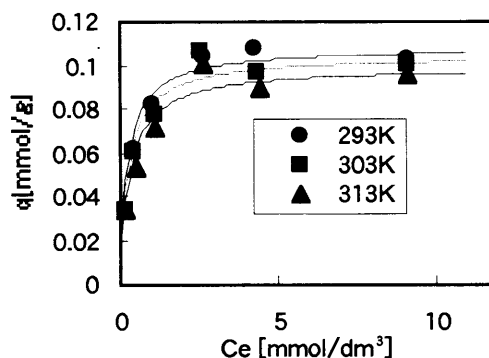


図 4 竹炭の硝酸イオン吸着におよぼす温度の影響

$$\frac{d \ln C_e}{d(1/T)} = -\Delta H_{ad} / R \quad (2)$$

ここで、T:絶対温度、Ce:平衡濃度、 $R=8.314[J//K \cdot mol]$ である。

竹炭の吸着量 0.08 mmol/g のときの微分吸着熱は 23 kJ/mol であり、ヤシ殻活性炭の吸着量 0.208 mmol/g のときの微分吸着熱は 31 kJ/mol であった。いずれの吸着熱も非常に小さく、硝酸イオンは吸着剤表面と非常に弱い結合をしていることを示唆している。この結果より、本研究で用いた吸着剤における硝酸イオンの吸着は高温よりも低温の方が有利であると考えられる。

4. 来年度の研究展開

本年度の研究結果から、竹炭およびヤシ殻活性炭の物性、各吸着剤の硝酸イオン吸着における pH 依存性、濃度依存性などの基礎データを得ることができた。本年度で得られた結果に基づき、これらの吸着剤に銅/パラジウムおよびその関連触媒を担持させて、硝酸イオンを無害な窒素ガスに変える固体触媒反応を利用した水素還元プロセスの構築を目指す。