

天然素材を用いる河川水質浄化の研究 (I)

— 木炭材の性能比較試験結果 —

宇都宮 高栄・坊 栄二・松永 浩美

Studies of the River Purification by Natural Materials
----- A Comparison of the Charcoal Performances -----

Takae UTSUNOMIYA, Eiji BOH, Hiromi MATSUNAGA

1 はじめに

福井県内の一部中小河川や湖沼では依然として水質汚濁が改善されていない。こうしたことから、本研究では中小支派川や遊水池での浄化対策を念頭に、県内産天然素材である木炭およびゼオライトを水質浄化に活用することを試みる。

木炭は昔から飲料水の浄化に使われ、家庭用水道水浄水器には活性炭やゼオライトが使用されている。また、河川や水路での木炭の利用についても多くの報告がある。しかし、定量的な測定報告はあまり見られず、また生物膜で閉塞し、効果がなくなるとも言われる。

さらに、炭素材では吸着性能について粉体での議論が多いが、河川での水質浄化に使えるのは塊状と思われる。

ここでは、基礎実験として、既存の塊状の木炭について吸着性能および有機物除去性能の比較を行った。

2 実験方法

タケ炭、クヌギ・コナラ炭、スギ炭、シデ炭、パーク炭について以下の試験を実施した。

2. 1 吸着性能試験

木炭を約2～3cm角に切り、吸着試験前にその25gを秤量して水4ℓ入りの円筒型水槽中で一週間馴致した。これに被吸着物質含有液を添加して4.5ℓとしたのち静置し、被吸着物質の経時的な濃度変化を測定した。なお、室温は15℃であった。

[被吸着物質]

①メチレンブルー

メチレンブルー・3水塩液0.080g/ℓを調製し、100倍希釈して実験に供した。測定は分光光度計(HITACHI U-3500、663.5nm)による。

②揮発性有機塩素化合物(VOC)

ジクロロメタンは約6mg/ℓの濃度に、テトラクロロエチレンは約3.5mg/ℓの濃度に調製した。測定はガスクロマトグラフ質量分析装置(HEWLETT PACKARD 5972)による。

③重金属類、窒素

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 を用いて、Cu、Cd、Znの1000mg/ℓ液を調製し、各1mg/ℓとして実験に供した。

また、 NH_4NO_3 を用いて NH_4 態と NO_3 態のNを5mg/ℓになるように調製した。

測定は、プラズマ発光分光分析装置(パーキンエルマー3000XL)、およびイオン分析計(東亜ディケーター 株IA-200)による。

2. 2 有機物等除去性能試験

吸着試験用とおなじ木炭を河川水に馴致した後、体積240mℓ(湿重で約250g)の木炭を内径4cm長さ70cmのガラスカラムに詰めた。その後、室温20度で染色排水や鹿野ら²⁾が試みた大塚製薬(株)カロリメイトの水溶液(約BOD20mg/ℓ)にチューブポンプ(75ml/min 東京理化工機(株)RP-1000型)で馴致し、生物膜の形成を図った。照度はカラム上部が4000lux、下部が1440luxであった(写真1)。試験ごとに新たな試験水600mℓを添加し、BODや窒素等の濃度を測定した。



写真1 実験用カラム

3 吸着性能試験結果

水槽に残留した被吸着体濃度の経時変化を図1～8に示した。

3. 1 メチレンブルーの吸着

図1に示すように、炭材を入れない対照水槽(Ref)の吸光度が一定なのに対し、いずれの炭材も吸光度が減少したが、とりわけスギ炭は性能が良好であった。

3. 2 VOCの吸着

VOCは揮発性であり、対照水槽でも時間とともに濃度が減少するため、吸着性能の評価は対照水槽値に対する比とした。図2にジクロロメタン、図3にテトラクロロエチレンの結果を示した。図から、スギ炭やシデ炭が比較的吸着能が高いことが分かる。

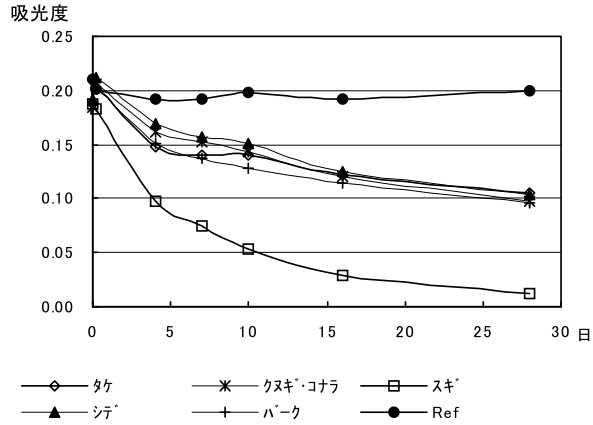


図1 メチレンブルーの吸着

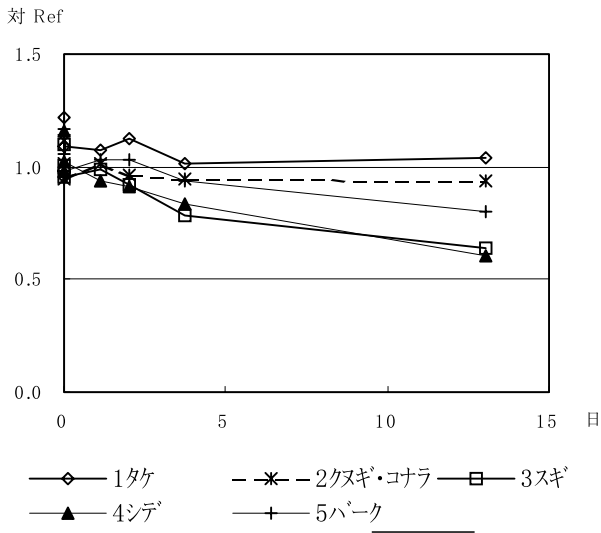


図2 ジクロロメタンの吸着

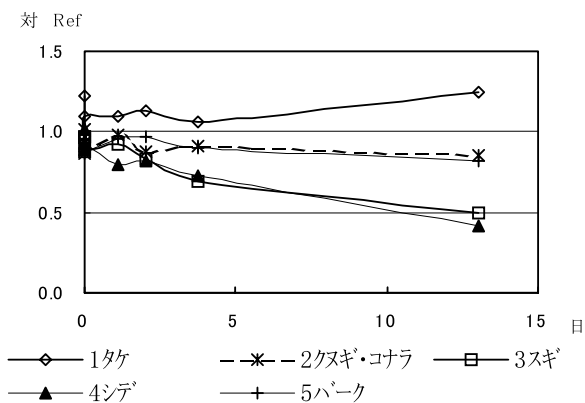


図3 テトラクロロエチレンの吸着

3. 3 重金属とNH₄・NO₃の吸着

Cdは図4、Cuは図5、Znは図6に示した。CdとZnはシデ炭やスギ炭で比較的效果のあることが分かった。また、Cuは液性の関係からか自然沈降の傾向があるものの、CdやZnと同様な傾向であった。

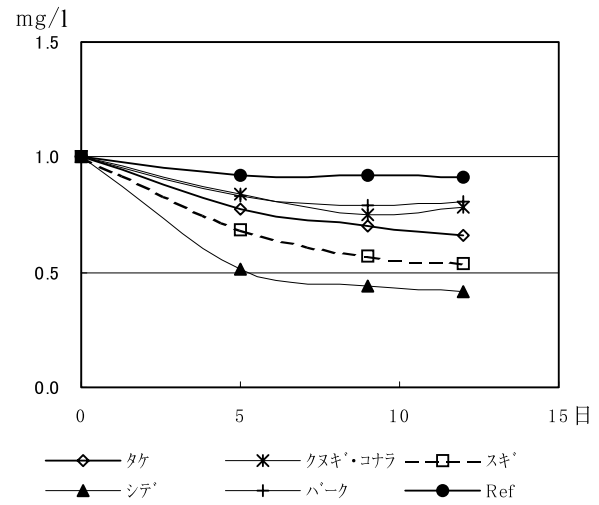


図4 Cdの吸着

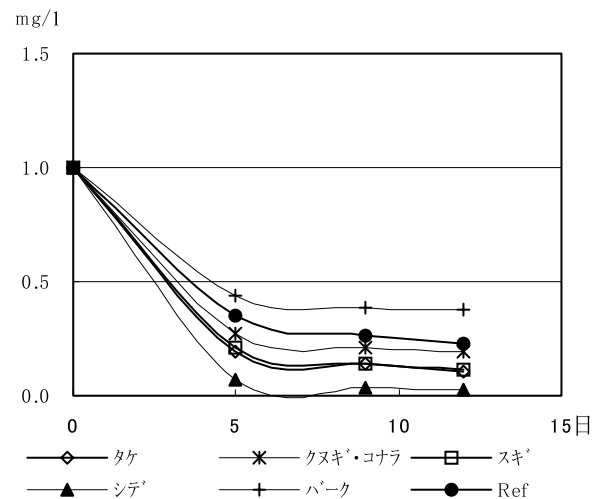


図5 Cuの吸着

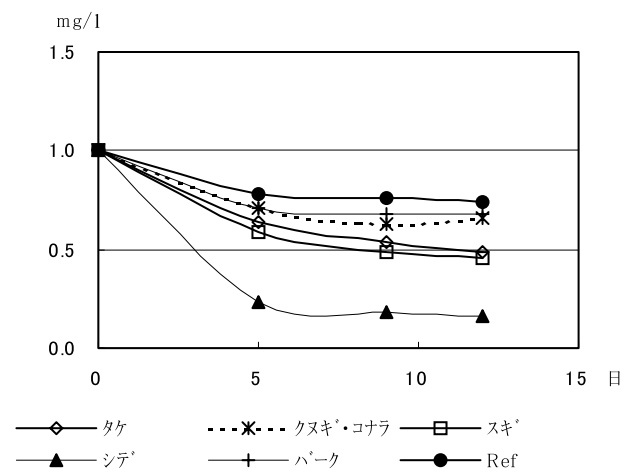


図6 Znの吸着

NH₄とNO₃の吸着試験結果を図7と図8に示した。
NH₄では若干効果があったが、NO₃は吸着が認められなかった。

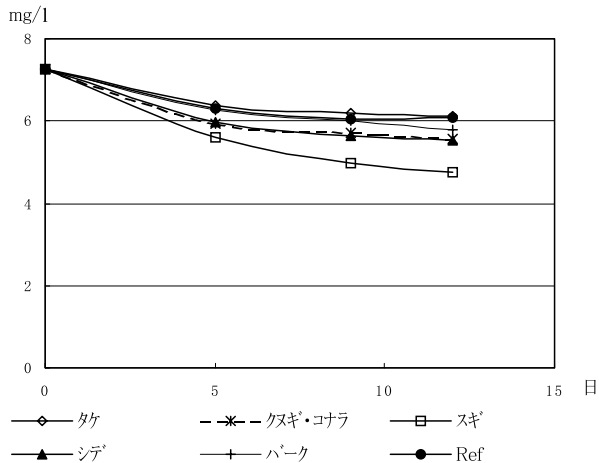


図7 NH₄の吸着

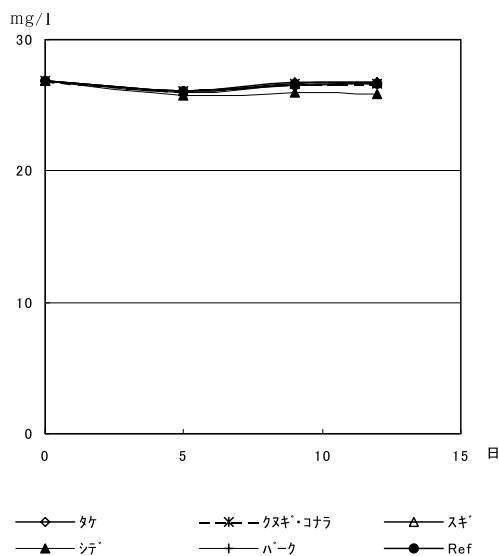


図8 NO₃の吸着

4 有機物等除去性能試験結果

初期設定濃度BOD11～320mg/ℓ で、炭種ごとの有機物除去能力の比較試験を行った結果を表1に示した。BOD 320mg/ℓ が3日間で2mg/ℓ になることが確認できたが、炭種による差は認められなかった。

表5 炭種ごとの被吸着物質の付着確立 (K)

	メチレンブルー	ジクロロメタン	テトラクロロエチレン	Cd	Cu	Zn	NH ₄
タケ	0.0211	0.0035	—	0.0349	0.1867	0.0590	0.0141
クヌギ・コナラ	0.0249	0.0066	0.0085	0.0226	0.1369	0.0360	0.0219
スギ	0.1000	0.0369	0.0494	0.0619	0.1787	0.0661	0.0355
シデ	0.0240	0.0416	0.0615	0.0729	0.3057	0.1494	0.0225
パーク	0.0252	0.0223	0.0109	0.0188	0.0800	0.0319	0.0186

また、同時にNH₄⁺イオンやNO₃⁻イオン等を測定し、表2～4に示した。

木炭にBOD負荷を添加した初期においては、ほとんどの窒素がNH₄⁺イオンであるが、2～3日後には参照カラムを除いてNH₄⁺イオンが消滅し、NO₃⁻イオンが検出された。

表1 炭種ごとの有機物除去試験結果

実験番号	期間(日)	初期BOD	炭種と充填量					
			① タケ	② クヌギ・コナラ	③ スギ	④ シデ	⑤ パーク	Ref
			263g	242g	235g	283g	243g	—
2	13	23	2.9	5.1	2.6	2.2	2.6	2.0
3	5	11	1.5	< 1	1.4	1.3	1.1	2.2
4	3	30	—	1.3	< 1	< 1	< 1	14.4
5	2	29	1.1	< 1	< 1	< 1	< 1	8.7
7	3	320 (COD)	2.3 (6.8)	1.3 (8.8)	1.3 (6.4)	1.9 (9.2)	2.0 (10.4)	6.6 (46)

(注) 充填木炭量は湿重量gである。

表2 実験番号3の最終窒素濃度 (mg/ℓ)

	①タケ	②クヌギ・コナラ	③スギ	④シデ	⑤パーク	⑥Ref
NH ₄ -N	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	2.64
NO ₂ -N	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
NO ₃ -N	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.56
T-N	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	3.20

表3 実験番号4の最終窒素濃度 (mg/ℓ)

	①タケ	②クヌギ・コナラ	③スギ	④シデ	⑤パーク	⑥Ref	開始時
NH ₄ -N	—	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	4.64	4.89
NO ₂ -N	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
NO ₃ -N	—	0.56	1.79	<0.5	1.08	<0.5	0.13
T-N	—	0.56	1.79	<0.5	1.08	4.64	5.02

表4 実験番号5の最終窒素濃度 (mg/ℓ)

	①タケ	②クヌギ・コナラ	③スギ	④シデ	⑤パーク	⑥Ref	開始時
NH ₄ -N	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	4.77	5.10
NO ₂ -N	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
NO ₃ -N	1.94	1.75	2.35	0.47	2.51	<0.5	<0.5
T-N	1.94	1.75	2.35	0.47	2.51	4.77	5.10

5 考 察

5. 1 吸着性能について

塊状吸着体による水槽での静置吸着について考察する。被吸着物質は水中で木炭塊に接触することにより捕捉され、被吸着体の濃度 C は減少する。この吸着現象を、単位時間 Δt あたりに捕捉される被吸着体の量はその濃度 C に比例するとし、 $dC/dt = -K \cdot C$ であらわした。 K は付着確率(凝縮係数)¹⁾であり、初期濃度を C_0 とすると、 $C = C_0 \cdot e^{-Kt}$ となる。

表5に炭種ごとの被吸着物質の付着確率を示した。メチレンブルーについては、スギが非常に良好であり、ジクロロメタンやテトラクロロエチレンでは、スギとシデが良好であった。 Cd 、 Zn ではシデに次いでスギが良好であった。 Cu はシデが良好であった。 NH_4 はスギが良好であった。

総じてスギとシデが良好な吸着性能を有していた。シデは炭材として一般的ではないが、スギについては、間伐スギ材の用途開発の意味からも注目すべき結果である。

5. 2 有機物除去性能について

木炭表面での有機物除去は、一般に木炭への吸着および生物化学的な有機物分解反応と考えることができる。今回のカラム実験ではいずれの炭表面にも生物膜形成が見られており、BOD測定結果では、鹿野らの報告例のように⁵⁾、炭種によらず、迅速に生物分解されることが分かった。なお、今回の実験では、対照カラムにおいても微生物が発生し、ある程度のBOD減少が見られた。

また、表-2、3、4を見ると、アンモニウム態窒素が消滅し、検出濃度に差があるものの硝酸イオンが生成したことから、アンモニウムイオンが酸化され、硝酸イオンになったと考えられる。さらに、全窒素濃度で収支を比較すると、対照カラムでは全窒素濃度がほとんど減少せず、木炭カラムの方では明らかな減少が見られた。先の吸着実験で硝酸は吸着されなかったことから、この現象は、木炭表面に形成された生物膜内部での脱窒反応と考えられた。

6 結 論

5種類の木炭について、メチレンブルー、VOC、重金属、 NH_4^+ 、 NO_3^- の吸着性能と、BOD負荷を用いた有機物等除去性能の試験を行った。

メチレンブルー、重金属類、 NH_4^+ に対する木炭の吸着能力を確認できた。この炭種間の比較では、スギ炭が他の木炭材と同等またはそれ以上の吸着能力があることが確認された。

生物膜を形成させた木炭で有機物等除去能力を確認できたが、炭種間の差は見られなかった。なお、生物の付着した木炭による脱窒反応が認められた。

こうしたことから、スギ炭についても水質浄化能が確認できたので、今後、間伐スギ材の用途として、水質浄化材への活用が期待される。

7 謝 辞

炭材料を快く提供いただいた大野市森林組合、南越森林組合、(有)ボパイランド、また、貴重なアドバイスをいただいた福井大学工学部永長幸雄教授、福井県工業技術センター宮下節男氏、土田耕三氏、福井県総合グリーンセンター松田正宏氏に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 慶伊富長 「吸着」共立全書 昭和40年 p49
- 2) 鹿野厚子、他 岩手林技セ研報 No11, 2003年