
Nitraatin adsorboituminen olkimateriaaliin



Ravinteet pellossa vaan ei vesistöön -hanke

30.3.2016
Laura Kannisto



SISÄLLYS

1	TEORIAA.....	1
2	TOTEUTUS	2
3	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	4
3.1	Oljen adsorptiokyky - mittaustulokset	4
3.2	Adsorption monimuuttujatarkastelu	6
3.3	Adsorption merkitys olkibiosuotimessa	7
4	JOHTOPÄÄTÖKSET	8
	LÄHTEET	9

1 TEORIAA

Nitraattiadsorptiota koskeissa tutkimuksissa on käytetty adsorptiomateriaaleina useita erilaisia maatalouden sivutuotteita kuten vehnän ja riisin olkea, kookospähkinän ja mantelin kuorta (Bhatnagar & Sillanpää 2011, 499). Useimmiten nämä materiaalit on käsitelty kemiallisesti tai hiilletty. Esimerkiksi Wangin (2007, 1306) tutkimuksessa käsittelemällä vehnän olki N-dimetyyliformamidillä, epikloorihydriinillä sekä pyridiinillä pystyttiin parantamaan oljen adsorptiota.

Tutkimuksissa, joissa on käytetty käsittelemätöntä olkea, on olki tyypillisesti murskattu pieneksi esim. kokoon 150 - 250 μm (Wang ym. 2007, 1306). Murskatulla oljella saavutettiin nitraatin sitoutuminen 0,014 mmol/g eli 0,28 $\text{mgNO}_3\text{-N/g}$ olkea. Samassa tutkimuksessa kemikaalikäsittelyllä oljella nitraatin sitoutuminen oli 2,08 mmol/g eli 29 $\text{mgNO}_3\text{-N/g}$ olkea.

Xu ja ym. (2013) ovat tutkineet erikokoiseksi pilkotun ja kemiallisesti käsitellyn vehnän oljen adsorptiota. Heidän mukaansa mitä suuremmat olkipalat sitä pienempi adsorptio. 0,02 - 0,05 cm kokoisella oljella adsorptio oli 36,2 $\text{mgNO}_3\text{-N/g}$ olkea, kun se 0,2 - 0,5 cm oljella oli 28,3 $\text{mgNO}_3\text{-N/g}$ olkea. Tutkimuksessa mainitaan myös, että käsittelemättömän oljen adsorptio on huomattavasti alhaisempi kuin käsitellyn, alle 1 $\text{mgNO}_3\text{-N/g}$ olkea (Xu ym. 2013, 3).

Adsorboivan aineen ja partikkelikoon lisäksi adsorptiokykyyn vaikuttaa kontaktiaika, lämpötila, liuoksen pH-arvo sekä adsorboivan aineen suhde adsorboitavaan liuokseen (Bathnagar ym 2011, 494; Mise 2013, 336). Tutkimuksissa kontaktiaika on vaihdellut muutamasta kymmenestä minuutista useisiin tunteihin, jopa vuorokausiin. Bathnagarin ja Sillanpään (2011) katsauksessa mukana olleissa tutkimuksissa lämpötila on vaihdellut enimmäkseen 15 - 30 $^{\circ}\text{C}$ välillä. Tutkimuksissa nitraattiliuoksen konsentraatio on vaihdellut aina pitoisuudesta 1 $\text{mgNO}_3\text{-N/l}$ jopa pitoisuuteen 700 $\text{mgNO}_3\text{-N/l}$.

Liuoksessa, jossa on myös muita ioneja, nitraatin adsorptio huononee verrattaessa liuokseen jossa on ainoastaan nitraattia. Wangin (2007, 1309) tutkimuksessa liuoksessa oli nitraatin lisäksi sulfaattia (SO_4^{2-}), vetyfosfaattia (HPO_4^{2-}) ja nitriittiä (NO_2^-). Kun liuoksessa oli useita eri ioneja adsorboituivat suuremmat negatiiviset valenssiarvot ja isoimman atomiluvun omaavat yhdisteet ensin ($\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$).

Taulukko 1. Bathnagarin ja Sillanpään (2011) keräämistä tutkimuksista ne, joissa on käytetty maatalouden sivutuotteita nitraatin adsorptiomateriaalina

Adsorbent	Amount adsorbed	Concentration range	Contact time	Temperature	pH	Ref.
Untreated coconut granular activated carbon	1,7 mg/g	5–200 mg/L	2 h	25 °C	5,50	[75]
ZnCl ₂ treated coconut granular activated carbon	10,2 mg/g	5–200 mg/L	2 h	25 °C	5,50	[75]
Coconut shell activated carbon	2,66 × 10 ⁻¹ mmol/g	–	–	303 K	2–4	[76]
Bamboo charcoal	1,04 × 10 ⁻¹ mmol/g	–	–	303 K	2–4	[76]
Bamboo powder charcoal	1,25 mg/g	0–10 mg/L	120 h	10 °C	–	[77]
Sugarcane bagasse	1,41 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	–	[101]
Pure cellulose	1,34 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	–	[101]
Rice hull	1,32 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	–	[101]
Raw wheat residue	0,02 mmol/g	50–500 mg/L	150 min	23 ± 2 °C	6,80	[103]
Modified wheat residue	2,08 mmol/g	50–500 mg/L	150 min	23 ± 2 °C	6,80	[103]
Impregnated almond shell activated carbon	16–17 mg/g	10–50 mg/L	120 min	20 °C	6,20	[104]
Wheat straw charcoal	1,10 mg/g	0–25 mg/L	10 min	15 °C	–	[105]
Mustard straw charcoal	1,30 mg/g	0–25 mg/L	10 min	15 °C	–	[105]
Zr(IV)-loaded sugar beet pulp	63 mg/g	–	24 h	25 °C	6,00	[107]
Chemically modified sugar beet bagasse	9,14–27,55 mg/g	10–200 mg/L	–	25–45 °C	6,58	[108]

2 TOTEUTUS

Tässä työssä testattiin nitraatin adsorptiota olkimateriaaliin laboratorio-olosuhteissa. Testit tehtiin HAMK:n bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelman laboratoriossa Hämeenlinnan Visamäessä. Kokeilla oli tavoitteena selvittää olkimateriaalin maksimaalista adsorptiokykyä nitraatin suhteen. Ennen kokeiden aloittamista pohdittiin kirjallisuuden perusteella testeissä käytettäviä muuttujia. Esiin tulleiden muuttujien lisäksi pohdittiin oljen kosteutta ja sekoitusnopeutta mahdollisina muuttujina.

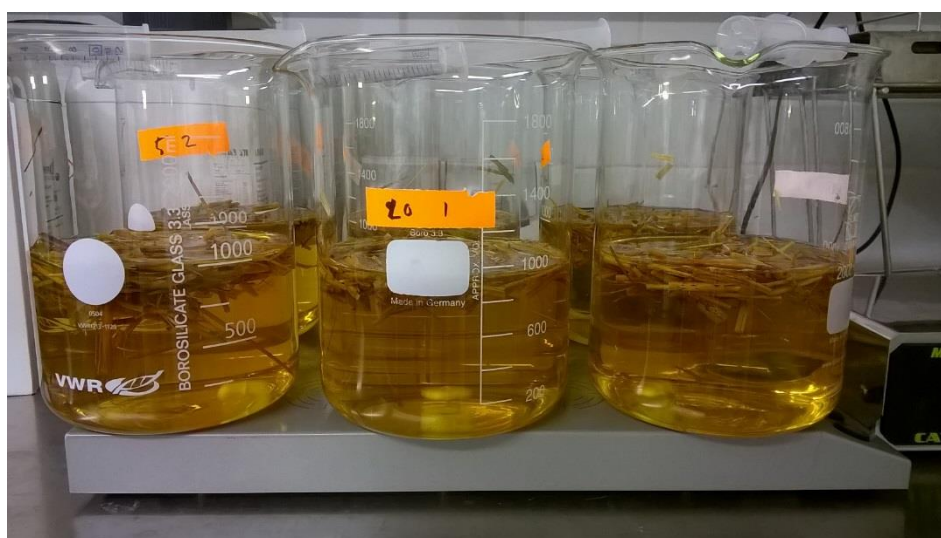
Kokeissa päädyttiin pilkkomaan käytetty vehnän olki n. 3 - 5 cm paloiksi ja käytettäväksi sellaisenaan kuiva-aineeltaan n. 91,5 %. Oljen ja nitraattiliuoksen suhteena käytettiin 5 g / litra. Liuoksen pH-arvoa tai kokeen suorituslämpötilaa ei säädetty eli toimittiin huoneenlämmössä.

Kokeissa muuttujiksi valittiin kontaktiaika (20 - 120 min) sekä liuoksen nitraattipitoisuus (2,5 - 30 mg NO₃-N/l). Muuttujista tehtiin koesuunnitelma monimuuttuja regressiomallilla. Mallin antaman suunnitelman lisäksi tehtiin aikafrekvenssi keskiarvopitoisuudella 16,25 mg NO₃-N/l ja pitoisuusfrekvenssi sekä keskiarvoajalla 70 min että maksimi ajalla 120 min. Pitoisuusfrekvenssiin otettiin mukaan myös 40 mg NO₃-N/l. Jokaisesta testistä suoritettiin vähintään kaksi rinnakkaista määrittystä.

Taulukko 2. Adsorptiotestien koepisteet. X regressiomallin koepisteet, A aikafrekvenssin koepisteet, B pitoisuusfrekvenssin koepisteet

Aika, min	Lähtöpitoisuus, mgNO ₃ -N / l							
	2,5	5	7,5	10	16,25	20	30	40
20	X				X		X	
37					A			
53					A			
70	X	B	B	B	X	B	X	B
86					A			
102					A			
120	X	B	B	B	X	B	X	B

Olkea punnittiin 5 g ja se kasteltiin nitraattiliuoksella, seos asetettiin magneettisekoittajalle (200 rpm) kontaktiajaksi (Kuva 1).



Kuva 1. Adsorptiotesti: nitraattiliuos ja oljet magneettisekoittajalla.

Ensimmäisten minuuttien aikana olki värjäsi liuoksen keltaiseksi. Värissä ei tapahtunut silmin havaittavaa muutosta enää 20 min jälkeen.

Kontaktiajan päätyttyä näytteet suodatettiin 0,2 µm ruiskusuodattimella. Liuoksen nitraattipitoisuus määritettiin Hach Langen LCK 339 -reagenssi-putkilla. Koska liuokset olivat oljen värjäämiä, käytettiin Hach Langen LCW 919 -korjausputkia, joilla korjattiin värin aiheuttama häiriö tuloksessa.

3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

3.1 Oljen adsorptiokyky - mittaustulokset

Adsorptiotestauksen tuloksia tarkkailtiin eri yksiköissä, nitraatin pitoisuusvähenemänä (%) liuoksesta (taulukko 3) sekä oljen kykynä adsorboida nitraattia (mg NO₃-N/g olkea; taulukko 4).

Taulukko 3. Nitraatin vähenemä (%) liuoksesta.

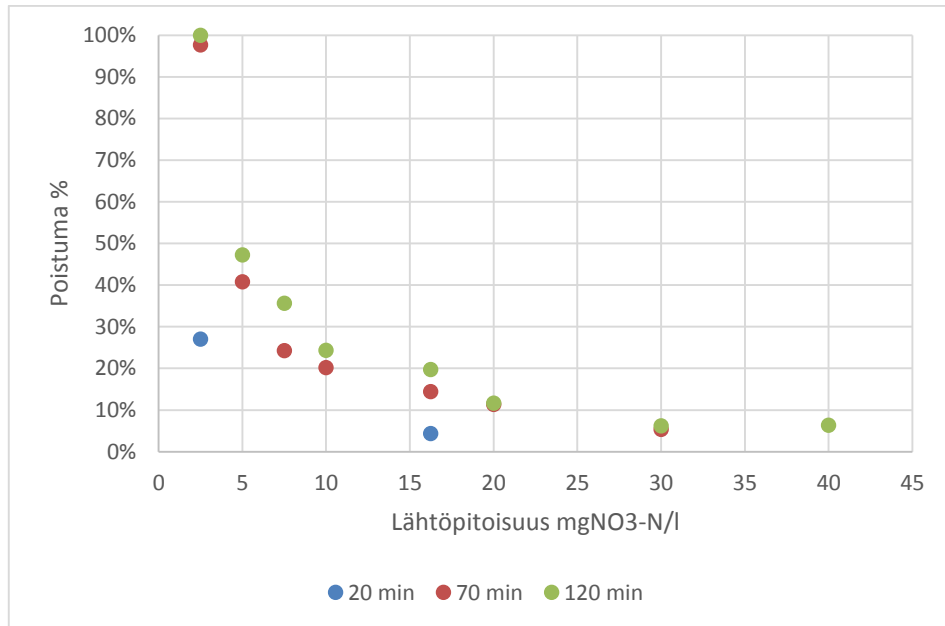
Aika, min	Lähtöpitoisuus, mgNO ₃ -N / l							
	2,5	5	7,5	10	16,25	20	30	40
20	27 %				4 %		-8 %	
37					8 %			
53					12 %			
70	98 %	41 %	24 %	20 %	14 %	11 %	5 %	-4 %
86					15 %			
102					19 %			
120	100 %	47 %	36 %	24 %	20 %	12 %	6 %	6 %

Taulukko 4. Oljen kyky adsorboida nitraattia (mg NO₃-N/g olkea).

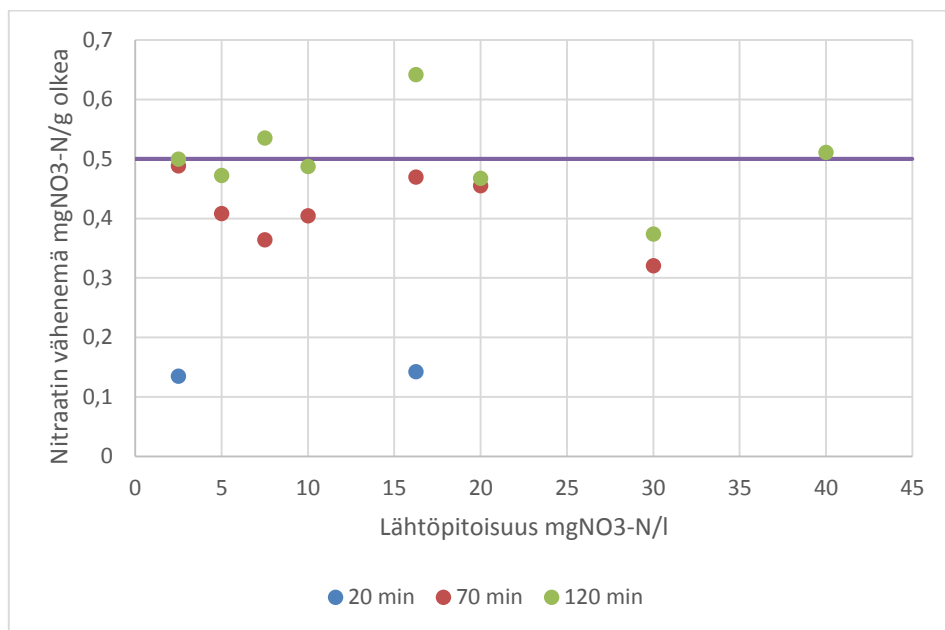
Aika, min	Lähtöpitoisuus mgNO ₃ -N / l							
	2,5	5	7,5	10	16,25	20	30	40
20	0,14				0,14		-0,51	
37					0,27			
53					0,39			
70	0,49	0,41	0,36	0,40	0,47	0,46	0,32	-0,33
86					0,49			
102					0,61			
120	0,50	0,47	0,54	0,49	0,64	0,47	0,37	0,51

Kun kontaktiaika oli 20 minuuttia, nitraatin adsorptio oli n. 0,14 mg NO₃-N/g olkea. Poistumana tämä on sitä suurempi, mitä vähemmän alkuperäisessä liuoksessa on nitraattia. Nitraattiliuoksen lähtöpitoisuuden noustessa korkeammaksi, tässä 30 mg NO₃-N/l, liuoksen nitraattipitoisuus näytti nousevan 20 minuutin kontaktiajalla (negatiivinen arvo). Syynä tähän outoon tulokseen voi olla, että suurella pitoisuudella ja lyhyellä kontaktiajalla oljen aiheuttaman värjäytymän vaikutus on suurempi kuin adsorboitunut nitraattipitoisuus.

Kontaktiajan pidentyessä 20 minuutista 70 minuuttiin nitraattipoistuma parani. Alle 30 mg NO₃-N/l alkuliuksilla ajan pidentäminen 120 minuuttiin ei lisännyt nitraatin poistumaa (F-testi, $\alpha=0,05$).



Kuvio 1. Nitraatin vähenemä (%) liuoksesta nitraatin lähtöpitoisuuden funktiona.



Kuva 2. Nitraatin adsorptio olkeen (mg NO₃-N/g olkea) nitraatin lähtöpitoisuuden funktiona.

Kokeisiin valittu muuttuja-alue nitraattimäärän ja kontaktiajan suhteen oli onnistunut, sillä tuloksista tulee esiin pienillä nitraattimäärillä saavutettava täydellinen nitraatin adsorboituminen sekä nitraatin suhteellisen (%) adsorboitumisen pieneneminen nitraattimäärän kasvaessa. Tämän perusteella on todettavissa oljen ”kyllästymisen” - olki kykenee adsorboimaan vain tietyn määrän nitraattia. Tutkimuksessa käytetyn oljen maksimi adsorptiokyvyksi saatiin n. 0,5 g NO₃-N/kg olkea.

Tutkimuksissa käsittelemättömällä vehnänoljella oli saavutettu nitraattinsitoutuminen 0,28 mg NO₃-N/g olkea (Wang 2007, 1306). Xu (2013, 3) tutkimuksessa mainitaan, että käsittelemättömän oljen nitraattiadsorptio on alle 1 mg NO₃-N/g olkea. Nyt tehdyissä kokeissa saadut tulokset Mustialan vehnän oljella sijoittuvat tutkimuksissa mainittujen välialueelle.

3.2 Adsorption monimuuttujatarkastelu

Monimuuttuja regressiomallin perusteella saaduilla muuttujilla mallinnettiin nitraattiadsorptiota. Mallinnusta suoritettiin sekä poistumaprosenteilla että olkeen adoptoituneella nitraatilla (mg NO₃-N/g olkea). Parhaiten analyysituloksia vastaava malli saatiin nitraatinpoistumaprosenteilla, käyttäen tekijöinä ainoastaan aikaa ja nitraattipitoisuutta, ilman näiden yhteisvaikutusta. Tulosten perusteella saatiin nitraattipoistuman kaava (kaava 1), joka on esitetty alla.

$$C = (0,2368 + 0,001253 \frac{1}{\min} \times a - 0,01109 \frac{l}{\text{mg NO}_3\text{-N}} \times b) * 100 \% \quad (1)$$

jossa

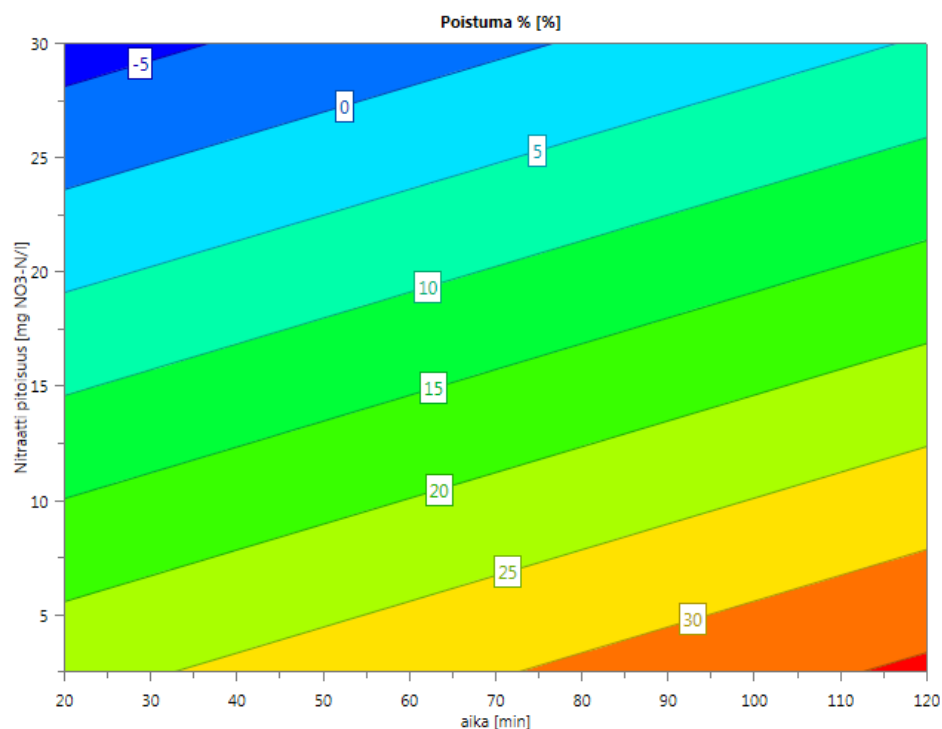
C = nitraatin poistuma [%]

a = kontaktiaika [min]

b = nitraattipitoisuus tutkittavassa liuoksessa [mg NO₃-N/l]

Kaava pätee tutkitulla alueella, eli ajan ollessa välillä 20 - 120 min ja nitraattiliuoksen pitoisuuden ollessa 2,5 - 30 mgNO₃-N/l. Adsorboivan olkimäärän tulee olla 5 g / l nitraattiliuosta.

Kaavan perusteella piirretty tasokuvio on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Monimuuttuja regressiomallin perusteella mallinnettu nitraattiadsorptio.

Taulukossa 3 on esitetty mallista tehty ANOVA-taulukko. Taulukosta on nähtävissä, että mallin selityskerroin on 97 % samoin kuin sen ennustettavuuskin.

Taulukko 5. ANOVA-taulukko

Poistuma %	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
Total	30	7864	262,133			
Constant	1	5018,13	5018,13			
Total corrected	29	2845,87	98,1333			9,90623
Regression	2	2764,94	1382,47	461,263	0,000	37,1816
Residual	27	80,9229	2,99714			1,73123
Lack of Fit	12	49,6229	4,13524	1,98175	0,106	2,03353
(Model error)						
Pure error	15	31,3	2,08667			1,44453
(Replicate error)						
	N = 30	Q2 =	0,965	Cond. no. =	1,771	
	DF = 27	R2 =	0,972	RSD =	1,731	
		R2 adj. =	0,969			

3.3 Adsorption merkitys olkibiosuotimessa

Käytännössä olkibiosuotimen käytöllä pyritään, että olkimateriaalissa tapahtuisi nitraatin adsorption lisäksi nitraatin biologista sitoutumista. Biologisen toiminnan käynnistyminen edellyttää mikrobimassan kerääntymistä oljen pinnalle. Tähän tarvittava aika riippuu olosuhteista.

Jos nitraatin poistuminen tapahtuisi ainoastaan adsorptiolla, voidaan laskea tarvittavan oljen määrää. Oletetaan että suodatinta sijoitettaisiin ojaan, jonka tilavuusvirtaama on 50 l/s ja nitraattipitoisuus 1 mgNO₃-N/l, jolloin nitraatin virtaama on 50 mgNO₃-N/s. Jos haluttu nitraatti vähenemä on 40 %, niin vedestä pitäisi poistua n. 20 mgNO₃-N/s. Tämän nitraatti määrän adsorboimiseen tarvitaan 40 g olkea.

Vuorokaudessa nitraatin virtaama on n. 4 300 g NO₃-N/vrk. Jotta saavutetaan 40 % vähenemä, nitraattia tulisi poistua 1 700 g NO₃-N/vrk. Tämä vaatii 3 500 kg olkea. Tiiviin olkipaalin massa n. 150 kg, joten vuorokauden nitraattikuormituksen sitomiseen tarvittaisiin 22 olkipaalia, jos kaikki olki olisi kontaktissa veden kanssa.

Tässä tarkastelussa käytetty tilavuusvirtaama vastaa Mustialan Riuskanojan tyypillistä virtaamaa ja käytetty pitoisuus n. 1 mgNO₃-N/l on heinä-marraskuussa 2015 ojasta tehtyjen pitoisuusmittausten keskiarvo.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä käytetty Mustialan pelloilta kerätyn vehnän oljen todettiin adsorboivan nitraattia n. 0,5 g/NO₃-N/kg olkea. Yksinomaan tähän nitraatin poistomekanismiin pohjautuen tarvitaan kohtuuttoman paljon olkea käytännön valumavesisovelluksen kannalta. Adsorption tehostamiseksi oljen pinnalle olisikin hyvä saada aktivoitua biologista nitraatinpoistotehoa. Tätä testataan Mustialan Riuskanojassa kesän 2016 aikana.

LÄHTEET

Bhatnagar, A. ja Sillanpää, M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*. 168(2011). s. 493 - 503.

[75] A. Bhatnagar, M. Ji, Y.-H. Choi, W. Jung, S.-H. Lee, S.-J. Kim, G. Lee, H. Suk, H.-S. Kim, B. Min, S.-H. Kim, B.-H. Jeon, J.-W. Kang. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Sep. Sci. Technol.*, 43 (2008), pp. 886–907

[76] K. Ohe, Y. Nagae, S. Nakamura, Y. Baba. Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell. *J. Chem. Eng. Japan*, 36 (2003), pp. 511–515

[77] K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara, T. Nakanishi. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour. Technol.*, 95 (2004), pp. 255–257.

[101] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, M. Okada. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresour. Technol.*, 83 (2002), pp. 195–198.

[103] Y. Wang, B.-Y. Gao, W.-W. Yue, Q.-Y. Yue. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 308 (2007), pp. 1–5.

[104] A. Rezaee, H. Godini, S. Dehestani, A. Khavanin. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 5 (2008), pp. 125–130.

[105] P.C. Mishra, R.K. Patel. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. *J. Environ. Manag.*, 90 (2009), pp. 519–522.

[107] M.L. Hassan, N.F. Kassem, A.H.A. El-Kader. Novel Zr(IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117 (2010), pp. 2205–2212

[108] H. Demiral, G. Gunduzoğlu. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresour. Technol.*, 101 (2010), pp. 1675–1680.

Mise, S. R. ja Bashetty, R. Study of nitrate adsorption characteristics on redsoil. *International Journal of Research in Engineering and Technology*. Conference Issue. Nov-2013. s. 334 - 337.

Wang, Y., Gao, B.-Y., Yue, W.-W., Yue, Q., Y. 2007. Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 19(2007). s. 1305 - 1310.

Xu, X., Gao, B., Tan, X., Zhang, X., Yue, Q., Wang, Y. ja li, Q. 2013. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical Engineering Journal*. 226(2013). s. 1 - 6.