

II—31 土粒子による窒素とリンの吸着除去に関する基礎的研究

室蘭工業大学 正 員 榎 横 準

学生員 ○ 俵 藤 亥久生

1. はじめに

下水道の普及に伴って発生汚泥量が増大し、その処理・処分に当っては埋立地・投棄先の確保および環境汚染など多くの問題を抱えている。一方、農業においては多年に渡る化学肥料の施用によって農地の有機資材や微量成分の不足から地力の衰えが問題となっている。このような事情から有機物および栄養塩類に富む下水汚泥の土壌還元や下水の土壌散布による農地の改善が注目されている。この場合の問題点の1つとして栄養塩類の溶出による水域の汚染が挙げられる。土壌はろ過作用、吸着・イオン交換作用や土壌微生物による有機物の分解・脱窒作用等の自浄作用を有しており、これら自浄作用の水域の汚染防止に対する効果がどの程度であるかが問題となる。下水汚泥の土壌還元や下水の土壌散布については数多くの研究がなされているが、土壌の自浄作用そのものに関しては未だ十分に解明されていない。¹⁾そこで本研究では、特に従来の活性汚泥法や散水ろ床法では除去困難とされているアンモニア性窒素とリン酸塩に対する土壌の吸着・イオン交換作用に着目し、その吸着特性について検討を加えた。

2. 実験方法

樽前山産出の火山灰および有珠山産出の火山灰を対象とし、塩化アンモニウムとリン酸一カリウムを供試液として1成分系および2成分系における吸着平衡実験を行った。両火山灰の吸着特性を知るために主要な粘土鉱物であるカオリン、パーミキュライト、タルク、活性白土、鹿沼土についても同様の実験を行って比較検討した。実験手順は次のようである。(1)各土粒子を所定量秤量し、100ml ねじ口瓶あるいは共栓付300ml三角フラスコに移し取る。(2)所定の濃度となるように作製された供試液を所定量容器に注入する。この場合の供試液のPHは炭酸水素ナトリウムを用いて7.0付近となるように調整したものである。(3)初期濃度測定のために供試液のみを注入した容器を2本用意する。(4)振とう器によって土粒子が容器内で一様に懸濁浮遊する速度でこれらの容器を約1日間振とうさせる。予備実験によって吸着平衡に達する時間を調べたところ2～3時間であったので、本実験では余裕をみて約1日間振とうさせた。

3. 実験結果と考察

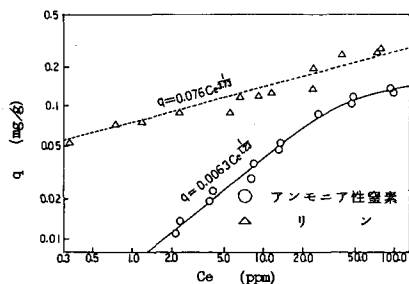
3-1 / 成分系の吸着平衡

吸着平衡実験を行なって得られた初期濃度と平衡濃度から、土粒子単位重量当たりの溶質量すなわち吸着量は式(1)によって求められる。

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

ここで、 q は吸着量(mg/g)、 M は土粒子添加量(g)、 V は溶液量(l)、 C_0 は初期濃度(ppm)、 C_e は平衡濃度(ppm)である。

図一は樽前山産出の火山灰についての縦軸に吸着量、横軸に平衡濃度を取って両対数グラフにプロットした吸着等温線である。リンに対する吸着等温線はアンモニア性窒素に対するそれよりも上方に位置し、樽前山産出の火山灰はリンに対する吸着能力がアンモニア性窒素に対する吸着能力よりも高い。リンに対する吸着能力はアンモニア性窒素に対するそれと比較して、平衡濃度10 ppm以上では2～3.5倍、平衡濃度1～10 ppmの範囲では4～1.2倍、それ以下の平衡濃度では数十倍高い。



図一 / 樽前山産出の火山灰の吸着等温線

図-2は有珠山産出の火山灰についての吸着等温線である。平衡濃度が約6 ppm以上の範囲ではアンモニア性窒素に対する吸着能力がリンに対するものよりも高く、平衡濃度100 ppmで2倍程度、平衡濃度10 ppmで1.2倍程度の吸着能力を有している。逆に、平衡濃度6 ppm以下ではリンに対する吸着能力の方が高く、平衡濃度1 ppmで1.5倍、平衡濃度0.3 ppmで2倍程度の吸着能力を有している。2種類の火山灰を比較すると本実験における濃度範囲内ではリンに対する吸着能力は樽前山産出の火山灰の方が著しく高く、逆にアンモニア性窒素に対する吸着能力は有珠山産出の火山灰の方が高い。樽前山と有珠山は数十km程度しか離れていないのににもかかわらずこのような相違が見られるのは、火山灰を構成する粘土鉱物の違い、風化の程度などによるものと考えられる。

水域の富栄養化現象に対するリンと窒素の許容濃度はそれぞれ0.2 ppm、0.2程度とされている。そこで、種々の初期濃度に対してリンと窒素を許容濃度にまで低下せしめるのに必要な原水/1当りの火山灰量を図-1と図-2の結果から求めると図-3のようである。有珠山産出の火山灰の場合は平衡濃度が低い時にはアンモニア性窒素に対するよりもリンに対する吸着能力は高いが、富栄養化現象の点からはほぼ同量の火山灰量が必要である。樽前山産出の火山灰の場合はアンモニア性窒素許容濃度にまで低下せしめるために必要な火山灰量はリンに対する必要量の約1/5倍で、富栄養化に関してはリンよりアンモニア性窒素が問題となる。また、樽前山産出の火山灰の所要量は有珠山産出の火山灰のその約4倍に達する。以上は吸着等温線に基づいた結果であるが、厳密には吸着速度論的な検討が必要なことは言うまでもない。予備実験によると吸着平衡に達する時間は2~3時間程度であり、水が自然の土壌を浸透して地下水中に流出していくような場合の浸透速度は極めて小さいので、その場合は上記の結果を概略当てはめられるものと推察される。

図-4から図-8はそれぞれカオリン、パーミキュライト、タルク、活性白土および鹿沼土の吸着等温線である。図-3のカオリンの場合は平衡濃度が約6 ppm以上ではアンモニア性窒素に対する吸着能力がリンに対するものよりも高く、逆に平衡濃度6 ppm以下ではリンに対する吸着能力の方が高く、有珠山産出の火山灰と似たような傾向を示す。ただし、リンとアンモニア性窒素の差は有珠山産出の火山灰の場合ほど顕著ではない。図-5のパーミキュライトの場合はアンモニア性窒素に対する吸着能力はリンに対するものよりも高く、他の土粒子には見られない大きな差異を示している。図-6のタルクの場合もパーミキュライトと同様にアンモニア性窒素に対する吸着能力の方が高いが、リンに対する吸着能力の差はパーミキュライトほどではない。パーミキュライト、タルクと樽前山産出の火山灰とではリンとアンモニア性窒素に対する能力は逆になっている。

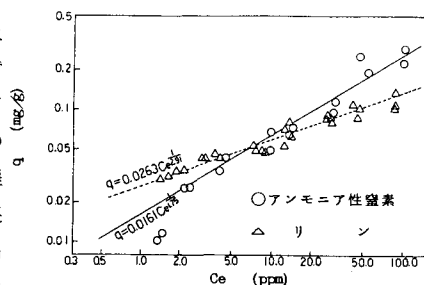


図-2 有珠山産出の火山灰の吸着等温線

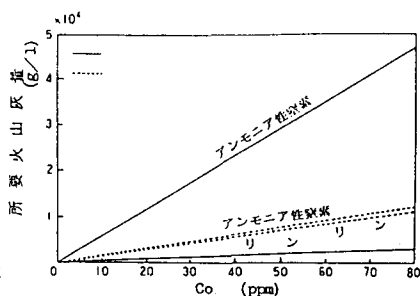


図-3 吸着等温線から求めた所要火山灰量

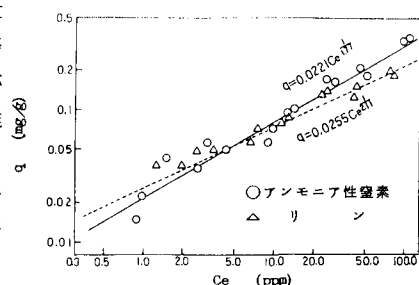


図-4 カオリンの吸着等温線

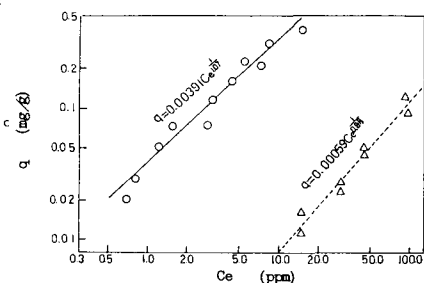


図-5 パーミキュライトの吸着等温線

図-7の活性白土の場合は平衡濃度5 ppm 以上の場合ではアンモニア性窒素に対する吸着能力がリンに対するものよりも高く、平衡濃度5 ppm 以下では逆にっており、有珠山産出の火山灰と同様の特性を示している。吸着能力の差異はカオリンとは逆に有珠山産出の火山灰のそれよりも大きくなっている。図-8の鹿沼土についてはアンモニア性窒素に対する吸着等温線しか得られていないが、アンモニア性窒素に対する吸着能力は2つの火山灰のそれよりも高い結果を残している。

図-9と図-10は樽前山産出の火山灰と有珠山産出の火山灰のアンモニア性窒素とリンに対する吸着能力と各粘土鉱物のそれと比較するために図-1、図-2および図-4～図-8の吸着等温線をまとめて示したものである。アンモニア性窒素に対する吸着能力は活性白土が著しく高く、次いでパーミキュライトと鹿沼土となっている。パーミキュライトは高濃度側では活性白土の吸着能力に近づくが、低濃度になるに従って吸着能力は著しく低下する。鹿沼土の吸着能力は平衡濃度2 ppm 以上ではパーミキュライトのそれよりも小さいが、低濃度側では活性白土に次いで吸着能力が高い。これら3種類の粘土鉱物に次いでカオリンの吸着能力が高く、有珠山産出の火山灰の吸着能力はカオリンのそれよりも若干低い。しかしながら、富栄養化現象の許容濃度付近における吸着能力はパーミキュライト、カオリンのそれと同程度であり、化学的風化作用を受けて生成した火山灰土である鹿沼土の3分の1程度の吸着能力を有している。樽前山産出の火山灰の吸着能力は前述したように有珠山産出の火山灰よりも小さく、タルクの吸着能力より若干大きい程度である。富栄養化現象の許容濃度以下ではタルクと同程度かそれよりも低く、本実験で用いた土粒子の中では最も低い。リンに対する吸着能力は活性白土が最も大きく、次いで樽前山産出の火山灰が大きい。有珠山産出の火山灰のリンに対する吸着能力はカオリンのそれとほぼ同じで、パーミキュライトとタルクに比して著しく大きい。両火山灰の吸着能力は活性白土とタルクの中間にあり、図-10の結果からみて、両火山灰のリンに対する吸着能力は比較的高いものと考えられる。

次に各土粒子のアンモニア性窒素とリンに対する吸着等温式について求めた。単成分の吸着等温式としては種々のものが提唱されているが、その中で最も広く用いられているものとしてラングミュア型とフロイントリッヒ型の吸着等温式があり、両式を組合せたスリー

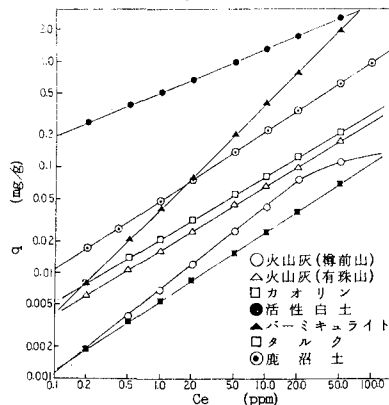


図-9 アンモニア性窒素に対する吸着等温線の比較

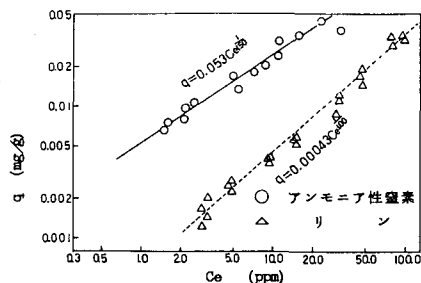


図-6 タルクの吸着等温線

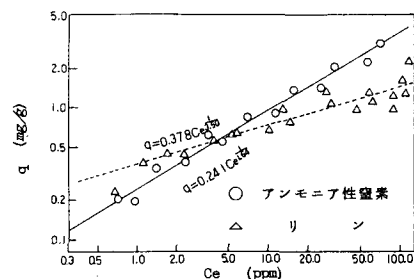


図-7 活性白土の吸着等温線

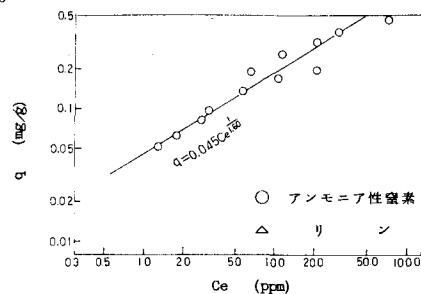


図-8 鹿沼土の吸着等温線

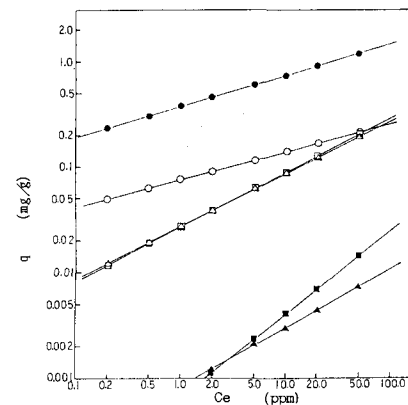


図-10 リンに対する吸着等温線の比較

$$q = \frac{bCe}{1+aCe} \quad \text{ラングミュア型の吸着等温式} \quad (2)$$

$$q = KCe^{1/n} \quad \text{フロイントリッヒ型の吸着等温式} \quad (3)$$

$$q = \frac{bCe^{1/n}}{1+aCe^{1/n}} \quad \text{スリーパラメーター吸着等温式} \quad (4)$$

ここで、 a 、 b 、 K 、 n は定数である。前述の両対数プロットが樽前山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対するもの以外は全て直線とみなし得るので、フロイントリッヒ型の吸着等温線が適用し得るものと考えられる。樽前山産の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温式はスリーパラメーター式を適用すべきと考えられるが、簡単のためこの場合も直線部分についてフロイントリッヒ型の式を適用した。各土粒子に対して吸着等温式を求めると前述の図中に示すようである。このような吸着等温式を求めておけば、前述した各土粒子の吸着特性を明らかにし得る。また、吸着機構、吸着熱等に対する検討が可能となる。フロイントリッヒ型の吸着等温式は実験的に求められたものであるが、土粒子表面に吸着熱の異なる吸着点が存在し、吸着熱の大きな点から順次吸着熱の小さな吸着点に溶質が吸着されるものとした不均一表面吸着説を適用すると理論的にも求められるものである。本実験で用いた粘土鉱物へのリンとアンモニア性窒素の吸着は不均一表面吸着が卓越しているものと考えられる。フロイントリッヒ型の吸着等温式中の係数 K と n から土粒子表面の吸着点の吸着熱の分布が求められる。この点に関しては別の機会に報告することとしたい。

2) 表-1は吸着剤として用いた土粒子を構成している粘土鉱物の分類で、表中のモンモリロナイト、カオリナイトおよびアロフエンはそれぞれ実験に供した活性白土、カオリン、鹿沼土の主な粘土鉱物である。粘土鉱物を大きく分類すると結晶質鉱物と非晶質鉱物に分けられ、さらに結晶質鉱物は構造上2：1型と1：1型に分けられる。本実験に用いられた土粒子あるいは粘土鉱物は2：1型がタルク、活性白土、パーミキュライト、1：1型がカオリン、非晶質のものが鹿沼土である。粘土鉱物のイオン吸着には他種イオンとの交換吸着と物理化学的吸着に分けられる。粘土粒子の表面は一般に負の電荷を帯びており、電気的な中性を保つために陽イオンを取入れている。この陽イオンは他種の陽イオンとの交換が可能であり、一般に交換性陽イオンと呼ばれている。粘土粒子が負電荷を帯びる原因には2つある。1つは粘土鉱物の結晶格子を構成するSiやAlイオンがより低い原子価イオンと置換することいわゆる同形置換によるものと、他の1つは結晶端における破損によって生じる破壊原子価OHのHイオンの解離によるものである。前者はAlイオン、Mgイオンから構成された八面体層が、SiOとOから構成された2つの四面体層にサンドイッチ状にはさまれた2：1型構造の結晶質粘土鉱物に生じる。パーミキュライトと活性白土中のモンモリロナイトは2つの結晶間すなわち層間域に交換性陽イオンを取込んでおり、その陽イオンがアンモニウムイオンと交換吸着されるので、これら粘土鉱物のアンモニア性窒素に対する吸着能力は高い。同じ2：1型構造であるタルクはその層間域に交換性陽イオンを取込んでいないので、アンモニア性窒素に対する吸着能力は低い。OH基のHイオンの解離による吸着は粘土鉱物全体にみられるが、特に八面体層と四面体層が1対となった1：1型の結晶質粘土鉱物や非晶質粘土鉱物では顕著である。一方、リンに対する吸着は1：1型の結晶質粘土鉱物の場合はOH基にHイオンが結合することによって結晶全体に陽電荷が発生し、電気的的中性を保つためにリン酸イオンや陰イオンを吸着することによって生ずる。2：1型の結晶質粘土鉱物の場合はOH基が少ないので、1：1型に比してリンに対する吸着能力は低い。ただし、2：1型の活性白土の場合は酸処理によって非晶質ケイ酸が生成さ

構造型	鉱物名	四面体イオン	八面体イオン	層間イオン 層間水
2：1	タルク	Si	Mg	なし
	モンモリロナイト	Si	Al, Mg	(E), H ₂ O
	パーミキュライト	Si, Mg	Al, Mg	(E), H ₂ O
1：1	カオリナイト	Si	Al	なし
非晶質	アロフエン	/ ~ 2SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · 5H ₂ O (化学組成)		

(E)：交換性陽イオン

表-1 粘土鉱物の分類

表-1は吸着剤として用いた土粒子を構成している粘土鉱物の分類で、表中のモンモリロナイト、カオリナイトおよびアロフエンはそれぞれ実験に供した活性白土、カオリン、鹿沼土の主な粘土鉱物である。粘土鉱物を大きく分類すると結晶質鉱物と非晶質鉱物に分けられ、さらに結晶質鉱物は構造上2：1型と1：1型に分けられる。本実験に用いられた土粒子あるいは粘土鉱物は2：1型がタルク、活性白土、パーミキュライト、1：1型がカオリン、非晶質のものが鹿沼土である。粘土鉱物のイオン吸着には他種イオンとの交換吸着と物理化学的吸着に分けられる。粘土粒子の表面は一般に負の電荷を帯びており、電気的な中性を保つために陽イオンを取入れている。この陽イオンは他種の陽イオンとの交換が可能であり、一般に交換性陽イオンと呼ばれている。粘土粒子が負電荷を帯びる原因には2つある。1つは粘土鉱物の結晶格子を構成するSiやAlイオンがより低い原子価イオンと置換することいわゆる同形置換によるものと、他の1つは結晶端における破損によって生じる破壊原子価OHのHイオンの解離によるものである。前者はAlイオン、Mgイオンから構成された八面体層が、SiOとOから構成された2つの四面体層にサンドイッチ状にはさまれた2：1型構造の結晶質粘土鉱物に生じる。パーミキュライトと活性白土中のモンモリロナイトは2つの結晶間すなわち層間域に交換性陽イオンを取込んでおり、その陽イオンがアンモニウムイオンと交換吸着されるので、これら粘土鉱物のアンモニア性窒素に対する吸着能力は高い。同じ2：1型構造であるタルクはその層間域に交換性陽イオンを取込んでいないので、アンモニア性窒素に対する吸着能力は低い。OH基のHイオンの解離による吸着は粘土鉱物全体にみられるが、特に八面体層と四面体層が1対となった1：1型の結晶質粘土鉱物や非晶質粘土鉱物では顕著である。一方、リンに対する吸着は1：1型の結晶質粘土鉱物の場合はOH基にHイオンが結合することによって結晶全体に陽電荷が発生し、電気的的中性を保つためにリン酸イオンや陰イオンを吸着することによって生ずる。2：1型の結晶質粘土鉱物の場合はOH基が少ないので、1：1型に比してリンに対する吸着能力は低い。ただし、2：1型の活性白土の場合は酸処理によって非晶質ケイ酸が生成さ

れ、その表面に多数露出したOH基により / : / 型と同様の吸着が生ずるので、そのリン酸に対する吸着能力が高い。一般に火山灰の粘土鉱物は非晶質のアロフェンが主成分とされており、上述のOH基によるリンの交換吸着反応が生ずるものと考えられる。従って、図-10にみられるように樽前山および有珠山産出の火山灰のリンに対する吸着能力は2 : / 型のタルク、パーミキュライトのそれよりも高い。粘土鉱物の吸着機構は、ファン・デア・ワールス力やその他の要因による交換吸着などが存在する複雑なものであるが、上述のような機構によって概略説明し得るものと考えられる。

3-2 2成分系の吸着平衡

アンモニア性窒素とリンが共存する場合の2成分溶質に対する土粒子の吸着特性が / 成分系の場合とどのように異なるか、および2種類の土粒子が共存する場合の吸着特性が / 種類の土粒子の場合とどのように異なるか検討を加えた。図-11は樽前山産出の火山灰の2成分溶質に対する結果を示したものである。図中の黒丸は2成分溶質のアンモニア性窒素に対する吸着量と平衡濃度の関係を示したもので、白丸は / 成分溶質に対するものである。図から明らかなように両者は概略 / 本の吸着等温線で表わすことができる。図中の三角印はリンに対する結果を示したもので、アンモニア性窒素の場合と同様に / 本の吸着等温線で表わすことができる。図-12は活性白土についての2成分溶質と / 成分溶質に対する吸着量と平衡濃度の関係を示したもので、樽前山産出の火山灰と同様の結果を表わしている。従って、アンモニア性窒素とリンの2成分溶質間ではその競合関係は認められず、それぞれ異なった吸着点に吸着するものと考えられ、 / 成分の吸着等温線を求めておけば2成分溶質に対しても適用し得る。前述のOH基による吸着機構からはリンとアンモニア性窒素の競合吸着が存在するものと考えられるが、図-11と図-12の結果ではそのような現象が見られない。⁴⁾松本らも同様の結果を得ている。その点についてはさらに追加実験を行って検討する必要がある。

図-13は樽前山産出の火山灰と活性白土を4 : / の割合で混合した場合のアンモニア性窒素とリンに対する吸着等温線である。図中の曲線は図-1と図-7の単独吸着の場合の吸着等温線から式(5)によって、それぞれの土粒子の吸着量を計算し、それを用いて混合土壌 / g 当たりの吸着量を求めて得られた混合土壌に対する吸着等温線である。

$$q = Aq_1 + Bq_2$$

$$= AK_1Ce^{1/n_1} + BK_2Ce^{1/n_2} \quad (5)$$

ここで、 q_1 は樽前山産出の吸着等温式、 q_2 は活性白土の吸着等温式、 A と B は土粒子の混合割合で本実験の場合 $A=0.8$ 、 $B=0.2$ である。図-13は実験から得られた結果と計算によって得られた結果が概略一致していることを示している。図-14はリンとアンモニア性

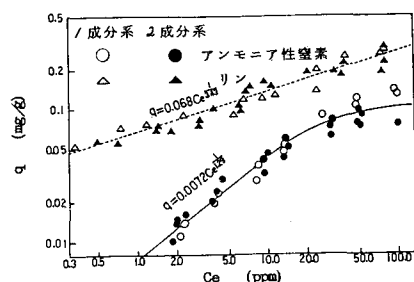


図-11 樽前山産出の火山灰の2成分溶質に対する吸着等温線

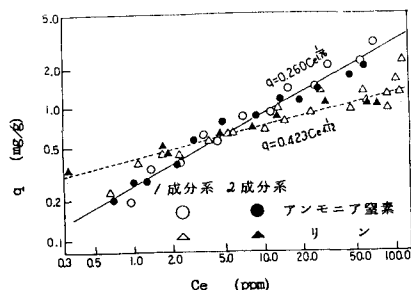


図-12 活性白土の2成分溶質に対する吸着等温線

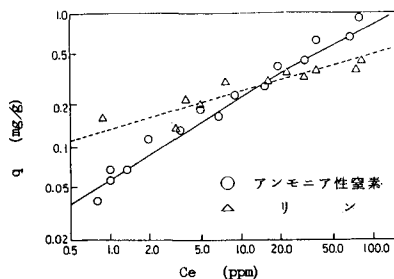


図-13 混合土壌の / 成分溶質に対する吸着等温線

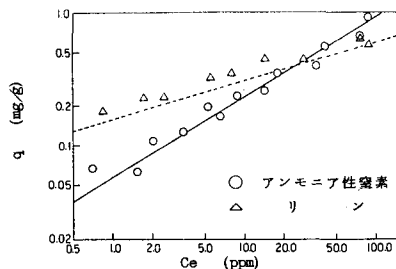


図-14 混合土壌の2成分溶質に対する吸着等温線

窒素の2成分溶質に対する混合土壌の吸着等温線である。図中の曲線は図-1/1と図-1/2の吸着等温線を用いて、式(5)によって計算した混合土壌に対する吸着等温線である。この場合も図-1/1と図-1/2の場合と同様に実測結果と計算結果は一致する。従って、2種類の土粒子が存在する混合土壌の2成分系のアンモニア性窒素とリンに対する吸着等温線は各土粒子のアンモニア性窒素とリンに対する吸着等温線と各土粒子の混合割合から求めることができる。

次に得られた結果をもとに単位水量当たりの所要混合土量と初期濃度および土粒子の混合割合について求めた計算結果を参考のために示すと以下のようなものである。単位水量当たりの所要混合土量 $W(g/1)$ は式(6)によって求められる。

$$W = \frac{C_0 - C_e}{Aq_1 + Bq_2} \quad (6)$$

図-1/5と図-1/6は樽前山産出の火山灰と活性白土を例にとって、アンモニア性窒素とリンの許容濃度をそれぞれ 2 ppm 、 0.2 ppm とした場合の単位水量当たりの所要混合土量と土粒子の混合割合との関係を初期濃度をパラメーターとして示したものである。アンモニア性窒素に対する所要混合土量は吸着能力の高い活性白土を添加することによって急激に減少する。リンの場合は樽前山産出の火山灰と活性白土の吸着能力の差がアンモニア性窒素ほど顕著でないで、活性白土の混合率の増大に伴う所要混合土量の減少は緩慢である。下水の土壌浄化などの場合には図-1/5に示されるように、吸着能力の高い土粒子を混合することによって除去能力が著しく改善される。図-1/5と図-1/6は吸着等温線からみた結果であるが、実際の土壌カラムのような場合でも同様の結果が得られるものと考えられる。種々の粘土鉱物から成る土壌の場合にその混合割合を知れば、同様の計算が可能である。もちろん競合吸着がある場合には多成分系における吸着等温線を求めて置かなければならないことは言うまでもない。

4. あとがき

樽前山および有珠山産出の火山灰のアンモニア性窒素とリンに対する吸着等温線を求め、数種類の土粒子のそれと比較し、その吸着特性について検討を加えた。本実験で用いた土粒子に対してはフロイントリッヒ型の吸着等温式を適用することができ、2成分溶質に対する競合吸着は存在せず、1成分系に対する等温式が2成分系にも適用し得ることを示した。また、樽前山産出の火山灰と活性白土を混合した場合の吸着等温線はそれぞれの単独の場合の吸着等温線から求められることを示した。

今後は火山灰の主要成分であるアロフェンなどの粘土鉱物の吸着特性を求め、火山灰の吸着特性をさらに明確にし、また、火山灰の有機物等に対する吸着特性について検討することとしたい。

(参考文献)

- (1)穂積、依藤：下水汚泥の土壌還元における窒素とリンの挙動 第36回土木学会年講 / 98 /
- (2)日本粘土学会編：粘土ハンドブック 技報堂 / 967
- (3)G. H. Bolt、M. G. M. Bruggenwert著 岩田 進午ら訳：土壌の化学 学会出版センター / 980
- (4)大久保 俊治、松本 順一郎：土への栄養塩類の吸着特性 工業用水 第275号 / 98 / 年8月

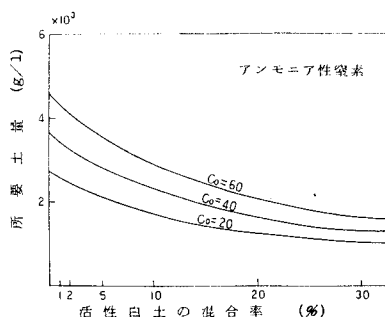


図-1/5 吸着等温線から求めたアンモニア性窒素に対する所要土量

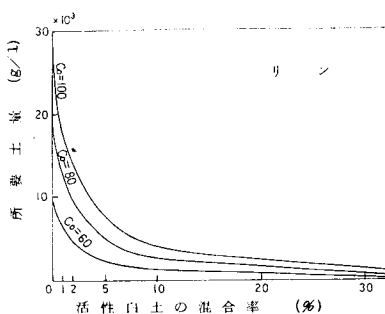


図-1/6 吸着等温線から求めたリンに対する所要土量