

II—4 土粒子による下水汚泥含有成分の吸着特性について

室蘭工業大学 学生員 俵 藤 久生
室蘭工業大学 正 員 穂 積 準

1. はじめに

下水道の急速な普及に伴って下水量及び発生汚泥量が著しく増大し、処理下水の放流先、下水汚泥の埋立・投棄先の選定確保や環境汚染等の多くの問題に直面している。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。このようなことから有機資材や栄養塩類に富む下水や下水汚泥を積極的に利用して農地土壌の改善を図ることが期待されている。下水に関しては従来処理下水を直接水域に放流していたが、これを土壌散布した後水域へ流しせしめ、土壌に有用成分を付与するとともに水域の汚染を防止するシステムの確立が注目されている。下水汚泥に関しては単に廃棄物として処分するのではなく、土壌還元による有効利用が注目されている。下水汚泥の土壌還元の際には降雨時における汚泥含有成分の溶出による水域の二次汚染の問題を含んでいる。いずれの場合にしても土壌の持つ過作用、吸着・イオン交換作用、微生物による有機物の分解や硝化・脱窒作用等の自浄作用、有用成分の保持能力がどの程度であることを知る事が重要である。

筆者らは栄養塩類であるアンモニア性窒素とリン酸に対する土壌の吸着・イオン交換に着目し、前報¹⁾で 2 種類の火山灰と数種類の粘土鉱物の単成分と 2 成分溶液の吸着特性について報告した。本報では土壌の吸着・イオン交換に及ぼす供試液の pH、共存イオンおよび土粒子の粒径の影響について報告することとしたい。

2. 実験方法

実験は樽前山産出の火山灰を対称とし、塩化アンモニウムとリン酸一カリウム溶液を供試液として吸着平衡実験を行なった。実験手順は次のようである。(1)土粒子を所定量秤量し、100ml ねじ口瓶に移し取る。(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。この際、通常の排水の pH 範囲 5.8～8.6 になるように供試液を水酸化ナトリウムを用いて調整する。(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 日間振とうさせた。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、6 時間程度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 供試液の pH の影響

図-1 は供試液の pH が 5.8、7.0 および 8.6 の場合における樽前山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温線で縦軸に吸着量、横軸には平衡濃度を取って両対数グラフにプロットしたものである。各 pH における吸着等温線が直線で全て表わされることから、アンモニア性窒素の吸着平衡に対してはフロイントリッヒの吸着等温式 $q = K C_e^{1/n}$ が適用できるものと考えられる。そこで最小 2 乗法を適用して図-1 の結果から各 pH におけるフロイントリッヒ型の吸着等温式を求めると次のようである。

$$q = 0.0149 C_e^{\frac{1}{1.91}} \quad (1)$$

$$q = 0.0132 C_e^{\frac{1}{1.92}} \quad (2)$$

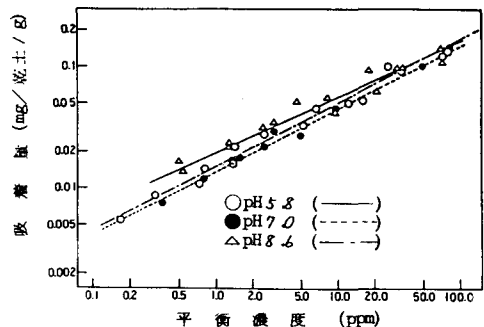


図-1 / pH 5.8、7.0、8.6 における樽前山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温線

$$q=0.0192Ce^{\frac{1}{2.17}} \quad (3)$$

ここで、 q : 吸着量 (mg/乾土/g)、 C_e : 平衡濃度 (ppm) である。この場合の相関係数は $0.97 \sim 0.995$ と高く、良好な結果が得られている。

図-1におけるそれぞれの吸着等温線を比較すると、pHが高いほうが上方に位置しており、土粒子のアンモニア性窒素に対する吸着能力は高pHほど大きいことを示している。これは次のような理由によるものと考えられる。一般に火山灰の主要な粘土鉱物はアロフェンが主成分とされており、アロフェン粒子の表面の電荷は溶液のpHによって著しく変化し、pHが高くなるにつれてアロフェン粒子表面に露出したAl-OH基のOHの解離によって粒子表面に負の電荷が増大し、陽イオンが吸着されやすくなる⁽²⁾。

図-2は各pHにおける樽前山産出の火山灰のリン酸に対する吸着等温線を示したものである。アンモニア性窒素の場合と同様にリン酸に対する吸着等温線についても概略フロイントリッヒ式を適用できる。図-2の結果からリン酸に対する吸着等温線を求めると次のようである。

$$q=0.0369Ce^{\frac{1}{2.56}} \quad (4)$$

$$q=0.0338Ce^{\frac{1}{2.76}} \quad (5)$$

$$q=0.0294Ce^{\frac{1}{3.50}} \quad (6)$$

リン酸に対する吸着等温線についてもその相関係数は $0.96 \sim 0.995$ と高く、アンモニア性窒素の場合と同様の結果が得られている。

図-2からあきらかなように、リン酸に対する吸着等温線はpHが低くなるほど上方に位置し、アンモニア性窒素の場合とは逆にリン酸に対する火山灰の吸着能力は低pHほど大きくなっている。これはpHが低くなるほど粒子表面のAl-OH基に H^+ が結合しやすくなり、 PO_4^{3-} 等の陰イオンの吸着が増大することになる⁽²⁾。

図-3、4はそれぞれアンモニア性窒素とリンに対するフロイントリッヒの式中の係数 K と $1/n$ をpHに対してプロットしたものである。アンモニア性窒素の場合には、酸性側では K と $1/n$ ともに同程度の値を示しており、この領域の吸着等温線は概略1つの式で表わし得るものと考えられる。高pH8.6では k の値は大きくなり、逆に $1/n$ の値は小さくなっている。一方、リン酸の場合には、 k 、 $1/n$ ともにpHが高くなるにつれて小さくなり、その変化の幅はアンモニア性窒素の場合よりも約2倍程度大きい。したがって、リン酸の吸着に対するpHの影響はアンモニア性窒素に対するそれよりも大きいものと考えられる。ただし、図-1、2からあきらかなように、アンモニア性窒素に対する各pHの吸着等温線の開隔は平衡濃度が低くなるにつれて大きくなり、逆にリン酸に対する吸着等温線は低濃

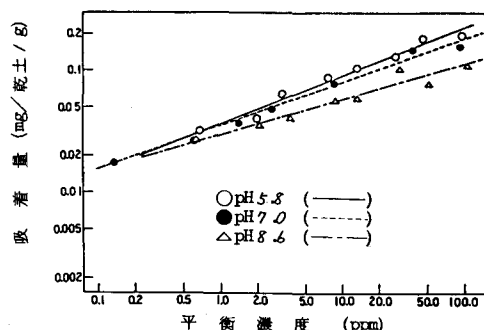


図-2 pH 5.8、7.0、8.6における樽前山産出の火山灰のリン酸に対する吸着等温線

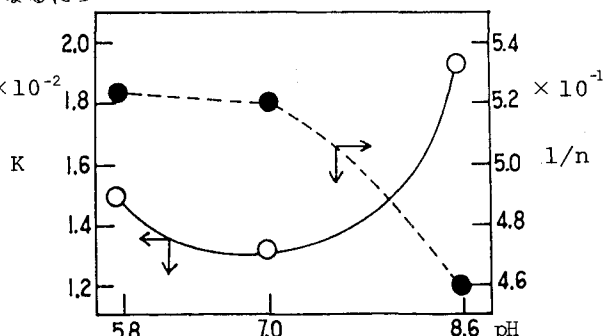


図-3 アンモニア性窒素の K 、 $1/n$ とpHの関係

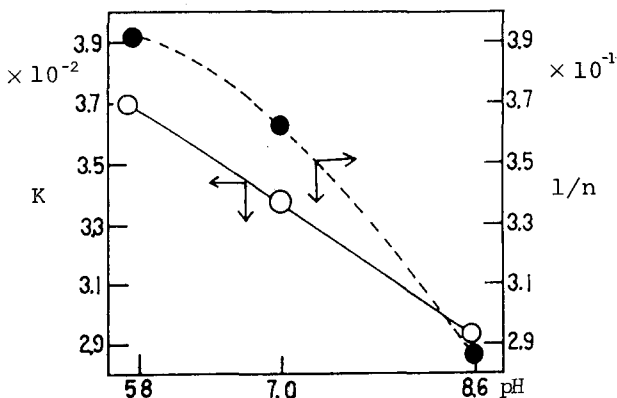


図-4 リン酸の K 、 $1/n$ とpHの関係

度になるにしたがって小さくなることから、富栄養化現象において問題とされる低濃度領域ではアンモニア性窒素の吸着に対するpHの影響の方が大きくなるのをと考えられる。表-1は富栄養化現象に対するアンモニア性窒素とリン酸の限界濃度0.2および0.02ppmを平衡濃度とした時の各pHにおけるアンモニア性窒素とリン酸に対する吸着量を求めたものである。アンモニア性窒素に対する吸着量はpHによってほぼ1.5〜2倍程度異なり、リン酸に対する吸着量のpHによる変化は1.2倍程度で、その相違は比率的小さい。

表-1 限界濃度におけるpHと吸着量の関係

	pH 5.8	pH 7.0	pH 8.6
NH ₄ -N (0.2 ppm)	0.0064	0.0057	0.0092
P (0.02 ppm)	0.0080	0.0082	0.0096

※単位はmg/乾土/g

3-2 共存イオンによる影響

アンモニア性窒素に対する土粒子の吸着に及ぼす共存イオンの影響を調べるために、まず始めに一価のナトリウムイオンとカリウムイオンをとり上げた。通常、下水中に含まれるナトリウムイオンとカリウムイオンの濃度はそれぞれ数十〜百数十ppm および十数ppm であるので、ナトリウムイオンを150ppm、カリウムイオンを

表-2はアンモニア性窒素の初期濃度25ppmの供試液に土粒子を4〜32g投入した時の各共存イオンの存在下におけるアンモニア性窒素の吸着量を共存イオンが存在しない場合の吸着量に対する比で表わしたものである。カリウムイオン、ナトリウムイオンおよび両者の共存する場合の吸着量の平均値はそれぞれ85%、82%、80%程度で、共存イオンの存在によって吸着量は15〜20%程度低下している。この場合のカリウムイオン濃度はナトリウムイオンのその1/10であるから、アンモニア性窒素の吸着に干渉する程度はカリウムイオンの方が大きいものと考えられる。アンモニウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンのイオン半径はそれぞれ1.4Å、1.33Å、0.9Åであり、一般に粘土鉱物の陽イオンの吸着・イオン交換においてはイオン半径あるいは水和半径の大きいものほど吸着されやすい。したがって、上記の結果はこの理由によるものと考えられる。図-5は樽前山産出の火山灰の汚泥の上澄液と塩化アンモニウム溶液中のアンモニア性窒素に対する吸着等温線である。両液に対する吸着等温線は概略一致している。図-6は汚泥の上澄液とそれに微生物の作用を抑制するためにクロロホルムを添加した時の有珠山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温線である。クロロホルム添加の有無によらず吸着等温線は概略一致しており、吸着平衡に達するのに要する日数が1日程の本実験では微生物の影響はないものと考えてよい。したがって図-5の結果は汚泥上澄液中に含まれている共存物質はアンモニア性窒素に対する吸着等温線には大きな影響を及ぼさないことを示している。表-

土粒子量(g)	共存イオンが存在する場合のNH ₄ -Nの吸着量 共存イオンが存在しない場合のNH ₄ -Nの吸着量 × 100 (%)		
	K = 15 ppm	Na = 150 ppm	K = 15 ppm と Na = 150 ppm
4	76	74	
8	86	81	77
16	85	77	74
32	94	94	90
平均	85	82	80

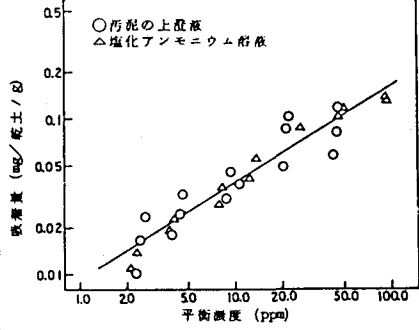


図-5 樽前山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温線

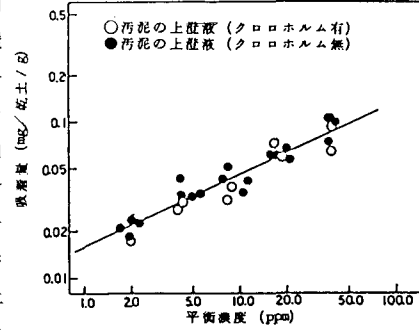


図-6 有珠山産出の火山灰のアンモニア性窒素に対する吸着等温線

2に示したように共存イオンの影響は存在するのであるが、その影響の度合は吸着等温線上ではデータのバラツキを若干大きくする程度で、吸着等温線そのものには大きな影響を及ぼさないと推察される。ただし、松本らはカリウムイオン濃度が50 ppm、ナトリウムイオン濃度が500 ppm以上含まれている場合には吸着能力が大きく影響を受ける結果を得ており、そのような排水を処理する場合には共存イオンの影響を十分考慮する必要がある。図-7は樽前山産出の火山灰の汚泥の上澄液とリン酸-カリウム溶液中のリン酸に対する吸着等温線を示したもので、両吸着等温線はほぼ一致しており、リン酸の場合もアンモニア性窒素の場合と同様な結果を示している。

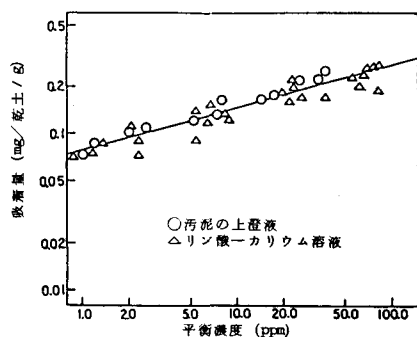


図-7 樽前山産出の火山灰のリン酸に対する吸着等温線

3-3 土粒子の粒径の影響

図-8は105~250 μ 、700~1000 μ および1410~2000 μ の粒径を有する樽前山産出の火山灰のリン酸に対する吸着等温線である。105~250 μ と700~1000 μ の土粒子の吸着等温線は概略一致しており、1410~2000 μ の土粒子の吸着等温線は他の2つの土粒子のそれよりも下方に位置している。火山灰のリン酸に対する吸着が土粒子表面のみで行なわれるものと仮定するならば、その吸着能力は表面積の大きさに比例する。この場合の吸着剤総表面積は次式で示される。

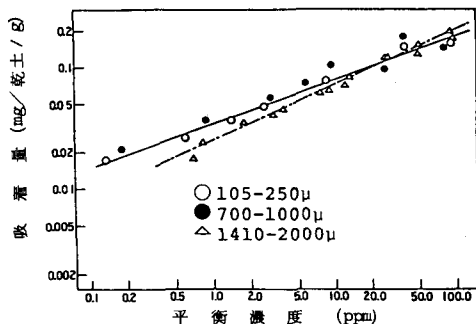


図-8 各粒径を有する樽前山産出の火山灰のリン酸に対する吸着等温線

$$S = \frac{6W}{\rho} \cdot \frac{1}{d} \quad (7)$$

ここでS: 吸着剤総表面積、W: 投入吸着剤の総重量、

ρ : 吸着剤の密度、 d 吸着剤の粒子直径である。すなわち吸着剤の総重量が一定であれば、総表面積は粒子の直径の逆数に比例する。本実験における1410~2000 μ の土粒子の総表面積を1とすれば700~1000 μ の土粒子のそれは5倍、105~250 μ のそれは10倍程度であるから、吸着能力は大きく異なるはずである。図-8の結果はそのような大きな相違を示していない。したがって、土粒子の表面吸着のみならず細孔内拡散が生じているものと考えられる。しかしながら、本実験では比較的強かくはんを行なっているので、大径の土粒子が破壊されており、土粒子の吸着に及ぼすその影響もかなり大きいものと考えられる。この点については今後さらに検討する必要があるものと考えられる。

4. あとがき

土粒子のアンモニア性窒素とリン酸に対する吸着・イオン交換に及ぼすpH、共存イオンおよび土粒子の粒径の影響について若干の知見を報告した。今後は2価イオン等その他の共存イオンの影響について検討し、さらに土粒子の粒径の影響について再度検討を加えることとしたい。

(参考文献)

- (1) 穂積、依藤：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
土木学会北海道支部論文報告集第38号 / 1982
- (2) 日本土壌肥料学会編：土壌の吸着現象 博文社 / 1981
- (3) 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 / 1981年8月