

II-21 土粒子による窒素とリンの吸着に及ぼす溶存イオンの影響

室蘭工業大学 正員 穂積 準

日本工学院

北海道専門学校 正員 依藤 亥久生

1. はじめに

下水の処分に關しては従来処理下水を直接水域に放流していたが、これを農地や緑地に散布した後に水域に流しせしめ、土壤に有用成分を付与し、地下水かん養を行う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。下水の土壤散布に際しての問題点の1つとして下水含有成分の溶出による地下水及び閉鎖性水域の富栄養化が懸念されており、水域の汚染防止に対して土壤の有する自浄作用がどの程度効果があるのかを明らかにする必要がある。

筆者らは土壤の自浄作用のなかでも吸着・イオン交換に着目し、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供試液のpH、共存イオン及び土粒子の粒径の影響について報告した¹⁾。本報では共存イオンの影響についてさらに詳細に検討を加えた。

2. 実験方法

実験は有珠山産の火山灰を対象とし、塩化アンモニウム溶液とリン酸-カリウム溶液を供試液として吸着平衡実験を行った。共存イオンとしてはNaイオン、Kイオン、Mgイオン、Caイオン、Clイオン、 SO_4 イオンを対象とし供給源はそれぞれNaCl、KCl、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、HCl、 H_2SO_4 である。実験手順は次の様である。(1)土粒子を所定量ひょう量し、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)ボール・ミル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数時間であったので、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 アンモニア性窒素の吸着平衡

図-1は共存イオンがNaイオンの場合のアンモニア性窒素に対する吸着等温線であり、縦軸に吸着量($mg/乾土g$)、横軸には平衡濃度(ppm)を取って両対数グラフにプロットしたもので、○印は共存しない場合、その他の記号は共存する場合である。2つの場合とも図の様に直線で表すことができ得るので、フロイントリッヒの吸着等温式 $q = a C_e^{1/n}$ (q :吸着量, C_e :平衡濃度, a および n :係数)が適用でき得るものと考えられる。共存しない場合と共存する場合を比較すると図より明らかなように共存する場合の吸着等温線の方が下方に位置するところから、Naイオンが共存する場合にはアンモニア性窒素に対する吸着能力が低下するものと考えられる。また、共存イオンの濃度が高いほど低下する傾向がみられるが、後述する他の陽イオンに比べてその差異は極めて小さく、200-800ppmの範囲では一本の吸着等温線で表す事が可能であるものと考えられる。

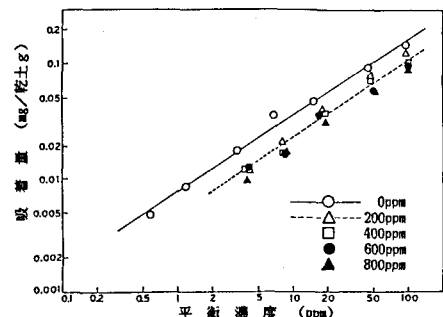


図-1 Naが共存する場合のアンモニア性窒素の吸着等温線

図-2は共存イオンがKイオンの場合のアンモニア性窒素に対する吸着等温線である。Naイオンの場合と同様に、Kイオンもアンモニア性窒素の吸着平衡に対する干渉作用

を有していることを示している。Kイオンの濃度が50、100ppmの場合に両対数グラフにプロットした吸着等温線はフントリッヒ型吸着等温式を適用でき得るものと考えられるが、200ppmおよび400ppmでは平衡濃度が100ppm程度より低濃度側で急激に低下しており、スリーパラメータ式($q = b C e^{1/n} / (1 + a C e^{1/n})$, a, b, n : 係数)を適用すべきであるものと考えられる。

図-3、図-4は共存イオンがそれぞれMgイオン、Caイオンの場合の吸着等温線である。2つの場合共に共存イオン濃度が高くなるにつれてアンモニア性窒素に対する吸着能力が低下しており、これは1価の陽イオンであるNaイオン等よりもかなり顕著である。表-1は図-1から図-4の中に描かれた吸着等温線をフロイントリッヒ型の吸着等温式に適用し、最小二乗法によって決定したものである。

図-5は平衡濃度が100ppmの場合のアンモニア性窒素の吸着量を表-1に与えられている吸着等温式より算出し、縦軸に吸着率(%), 横軸に共存イオン濃度(ppm)を取りプロットしたものである。ここでいう吸着率というのは次式で表されるものである。

$$\text{吸着率} = \frac{\text{共存イオンが存在する場合の吸着量}}{\text{共存イオンが存在しない場合の吸着量}} \times 100$$

図中の曲線を比較するとCaイオン、Mgイオン、Kイオンのそれらはほぼ同じ傾向を示すことから干渉力はほぼ等しいものと考えてよい。Naイオンの場合は上記の3種類のイオンと異なり、かなり高い吸着率を示しており、干渉力は低いものと考え得る。図-6は平衡濃度が1ppmの場合の吸着率と共存イオン濃度との関係を示したものであり、1ppmの場合も100ppmの場合と同じようにNaイオンの干渉力は他の陽イオンよりも小さい。Kイオンが存在する場合の吸着率はCaイオンやMgイオンの場合より著しく低下しており、共存イオン濃度200ppmを超える場合のそれは0%に近いものと推定され、ほとんど土粒子によるアンモニア性窒素に対する吸着はないものと考え得る。図-5と図-6において個々のイオンについて平衡濃度1ppmの曲線と100ppmのそれを比較してみると、いずれのイオンの場合も1ppmの場合の方が下方に位置しており、同じ共存イオン濃度でもアンモニア性窒素の平衡濃度によって干渉力の相違があることが認められる。通常の下処理水のNaイオンの濃度は数百ppm, MgイオンとCaイオンのそれは数十ppm, Kイオンのそれは数ppmである

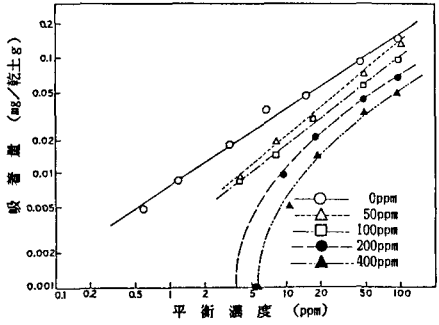


図-2 Kが共存する場合のアンモニア性窒素の吸着等温線

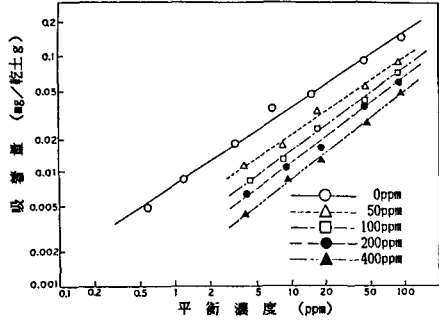


図-3 Mgが共存する場合のアンモニア性窒素の吸着等温線

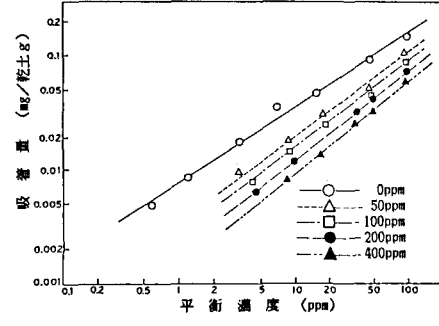


図-4 Caが共存する場合のアンモニア性窒素の吸着等温線

共存イオン		フロイントリッヒ型吸着等温式	
種類	濃度 (ppm)	a	n
Na	0	0.00778	1.523
	200	0.00428	1.359
	400	0.00456	1.476
	600	0.00470	1.552
	800	0.00368	1.447
	200~800	0.00431	1.458
K	50	0.00297	1.228
	100	0.00282	1.295
	50	0.00441	1.516
Mg	100	0.00285	1.410
	200	0.00211	1.366
	400	0.00141	1.320
	50	0.00338	1.347
Ca	100	0.00269	1.352
	200	0.00194	1.288
	400	0.00139	1.238

表-1 アンモニア性窒素に対するフロイントリッヒ型吸着等温式

とされており、このことを考慮してみるとほぼ同程度の吸着率と考える。しかしながら、下水中の共存イオン濃度の小さな変動が大きな影響を与える可能性があるので、散布せしめる下水中に含まれるイオン濃度の時間的変動を把握し、最悪の条件をもって下水の土壌散布等を行わなければならない。

土壌の陽イオンとのイオン交換・吸着においては水和エネルギーが小さいものほど吸着されやすい。同価のイオンではイオン直径が大きいものほどイオンの水和直径が減少し、粘土表面の負電荷とイオン間に静電的相互作用が強くなるために水和エネルギーが小さくなり、吸着され易くなる。1価イオンのイオン直径の大小は次の様である。²⁾

$$Li < Na < K < NH_4 < Rb < Cs$$

$$\text{イオン直径 (Å)} \quad 1.56 \quad 1.96 \quad 2.66 \quad 2.86 \quad 2.98 \quad 3.30$$

このイオン直径の大小関係から、アンモニア性窒素のイオン直径とKイオンのそれはほぼ等しく、同程度の吸着能力を有しているが、図-5あるいは図-6の場合のようにKイオンの濃度がアンモニア性窒素のそれに比して数倍から数百倍ある場合にはKイオンが優先的に吸着されるためにアンモニア性窒素の吸着率が減少するものと考えられる。次に2価の陽イオンのイオン直径の大小関係は次の様である。²⁾

$$Mg < Ca < Sr < Ba$$

$$\text{イオン直径 (Å)} \quad 1.56 \quad 2.12 \quad 2.54 \quad 2.86$$

Caイオンの直径とMgイオンのそれを比するとCaイオンのそれはMgイオンのその1.36倍もあるにもかかわらず、図-5と図-6の結果からMgイオンとCaイオンの干渉力がほぼ同じ程度であったが、これは両イオンが2価のイオンであり、電荷による引力が直径の大小による静電的相互作用よりも卓越しているのものでそれほどの差異がないものと考えられる。

3-2 リン酸イオンの吸着平衡

図-7は共存イオンがClイオンの場合のリン酸イオンに対する吸着等温線で、共存しない場合もする場合も両対数グラフにプロットすると直線で表すことができるので、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得る。共存しない場合と共存する場合を比較するとアンモニア性窒素と他の陽イオンが共存する場合にはアンモニア性窒素の吸着量が低下したのとは逆にリン酸イオンのそれは増加しており、その傾向は共存イオン濃度が増すに従って大きくなっている。

図-8は共存イオンがSO₄イオンの場合のリン酸イオンに対する吸着等温線で、Clイオンと同様にSO₄イオンによるリン酸イオンの吸着量の増加が認められる。しかしながら、共存イオン濃度50-400ppmの間ではほぼ同程度の吸着量となることから、一本の吸着等温線としてまとめることが可能である。表-2は図-7及び図-8の中に表されている

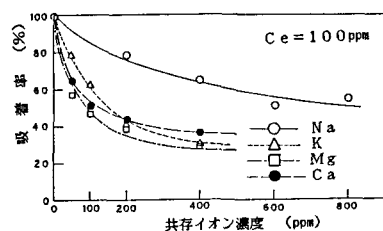


図-5 平衡濃度100ppmの場合の吸着率と共存イオン濃度の関係

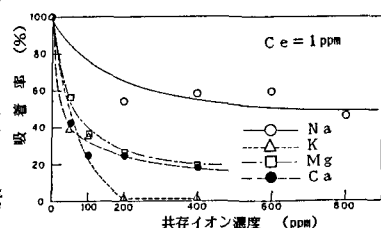


図-6 平衡濃度1ppmの場合の吸着率と共存イオン濃度の関係

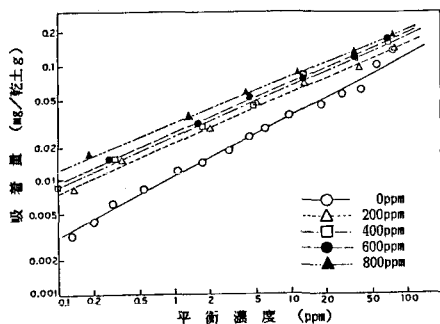


図-7 Clが共存する場合のリン酸イオンの吸着等温線

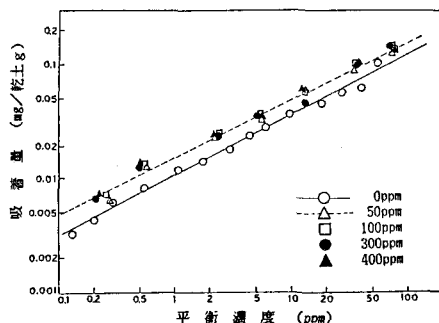


図-8 SO₄が共存する場合のリン酸イオンの吸着等温線

吸着等温線をアンモニア性窒素の場合と同様な手順で求めたものである。

図-9と図-10はリン酸イオンに対する吸着率と共存イオン濃度との関係をプロットしたもので、各々平衡濃度100ppmの場合、1ppmの場合であり、アンモニア性窒素のそれとは異なり全ての点が100%を超えている。図-9の2本の曲線を比較するとほぼ同

共存イオン		フロイントリッヒ型吸着等温式	
種類	濃度 (ppm)	a	n
Cl	0	0.01042	1.881
	200	0.02063	2.330
	400	0.02359	2.317
	600	0.02593	2.364
	800	0.03043	2.503
SO ₄	50	0.01394	1.970
	100	0.01555	1.994
	300	0.01502	2.051
	400	0.01610	2.055
	50~400	0.01514	2.018

表-2 リン酸イオンに対するフロイントリッヒ型吸着等温式

様な値を示しており、共存イオン濃度400ppmでどちらの場合も140%程度の吸着率である。図-10の平衡濃度1ppmの場合は2つの曲線に大きな差異がみられ、SO₄イオンが増しても約140%から上昇しないのに対して、Clイオンの場合はその濃度が増すほどに吸着率は上昇し、共存イオン濃度400ppmで約300%の吸着率を示している。前述した様にSO₄イオンが共存している場合の平衡濃度1ppmと100ppmの吸着率を比較すると120-140%と同程度であるが、Clイオンが共存している場合は1ppmの方が上方に位置しており、共存イオン濃度が増すにつれてその傾向は強くなる。このことは富栄養化現象に対するリン酸イオンの許容限界濃度が0.01-0.02ppmと低濃度であるので有益な挙動であると考えられる。しかしながら、有毒な陰イオンであるヒ酸イオンとリン酸イオンとの間に同様な関係がある場合にはどの程度ヒ酸イオンが溶脱するのかわ知る必要がある。

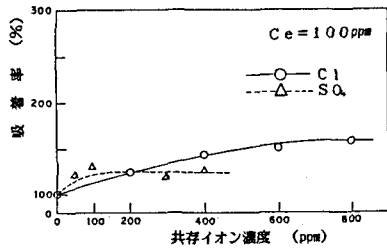


図-9 平衡濃度100ppmの場合の吸着率と共存イオン濃度の関係

リン酸イオン等の陰イオンに対する土粒子のイオン交換・吸着は土粒子の結晶破面に存在するアルミナ基 (Al-OH) 等のOH基との同型置換及び土粒子の構造が一部崩壊することによって生ずる難溶性のリン酸塩の沈殿作用であると言われている³⁾。土粒子の陰イオンの吸着に関する選択性順位は実験的に $SiO_4^{2-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_2^- \approx Cl^-$ であることが知られており、この関係は電荷数の大きなものほど大きな引力を持っているためと考えられる。リン酸イオンに対する選択性がClイオンやSO₄イオンに比してはるかに大きいのでこの点からは図-7、図-8で示された結果の様に干渉作用が働くことはない。しかしながら、現在のところなぜ陰イオンがリン酸イオンに対する土粒子の吸着能力を高めるのかを解明するに至っておらず、今後さらにClイオン等の挙動について検討する必要がある。

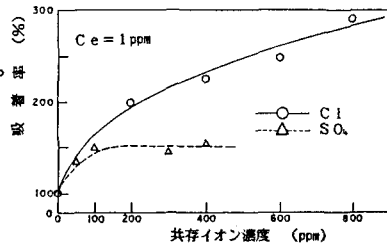


図-10 平衡濃度1ppmの場合の吸着率と共存イオン濃度の関係

4. あとがき

有珠山産出の火山灰のアンモニア性窒素及びリン酸イオンの吸着平衡に対する共存イオンの影響について吸着等温線を求め、共存イオンが存在しない場合と比較し、その影響について検討を加えた。Naイオン、Kイオン、Mgイオン、Caイオンは陽イオンであるアンモニア性窒素に対する吸着能力を低下させることを示した。また、Clイオン、SO₄イオンの存在がリン酸イオンに対する吸着能力を高めることを示した。今後はリン酸イオンの吸着平衡に及ぼす陰イオンの挙動について再度検討し、さらにカラム実験によって浸透中の挙動について検討することとしたい。最後に本研究にあたり昭和58年度室蘭工業大学卒業生 桂 敬 (現日本道路公団)、日吉 智 (現榊加藤組) 諸氏の協力を得たことを付記し、感謝の意を表したい。

(参考文献)

- 1) 依藤、穂積：土粒子による下水汚泥含有成分の吸着特性について 土木学会北海道支部論文報告集第39号 1983
- 2) Scheffer, Schachtschabel 共著 佐々木 清一ら訳：土壌学 博友社 1979
- 3) 日本土壌肥料学会編：土壌の吸着現象 博友社 1981
- 4) B.H. Bolt, M.G.M. Bruggenwert 共著 岩田 進平ら訳：土壌の化学 学会出版センター 1980