

# アンモニア態窒素の土への吸着特性について

岐阜大学大学院 学生員○棚橋 秀行

岐阜大学工学部 正員 佐藤 健 宇野 尚雄

## 1. まえがき

本研究は、土粒子表面での吸着・脱離現象にも注目しながら、汚染水が土壌の中に入った際の挙動について考えようとしたものである。土の間隙中の水の流動についてはFEH等による解析がよく行われている。本研究は土の吸着・脱離特性をも加えて、汚染水の地盤内での挙動をより正確にモデル化することを最終目的とするものである。土の吸着特性を調べる方法として、衛生工学分野でよく用いられているバッチ試験を今回は行った。試験を行って生じた問題点、土質による吸着特性の相違と吸着特性に及ぼす各種要因等が、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )だけについての事例実験ではあるけれども、報告する。

## 2. 実験方法について

バッチ試験(batch method)は一定量の溶液と土とを混合し、固液接触を十分に保った後、固液を分離し、液相中の被吸着質濃度変化から固相への吸着量を算定する方法である。この方法は、操作が非常に簡便なので土の吸着特性に与える種々の影響を把握することに適している。土試料として豊浦砂(粒径 $100\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ )と長良川シルト( $74\mu\text{m}$ 以下)を用いた。被吸着質として $\text{NH}_4\text{Cl}$ を用いた。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ は水にとかすと $\text{NH}_4^+$ と $\text{Cl}^-$ に分かれるが、 $\text{NH}_4^+$ の土への吸着特性を調べた。今回行ったバッチ試験の方法は次の通りである。

- ①  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を作り、その初期濃度及びpHを測定する。
- ② 土を風乾状態で $0.1\sim 4.0(\text{g})$ とり、三角フラスコ( $500\text{m}\ell$ )に入れる。
- ③ ①の $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を $200\text{m}\ell$ 三角フラスコに入れる。
- ④ 三角フラスコを $20^\circ\text{C}$ の恒温室中で約24時間振とうする。
- ⑤ 三角フラスコの懸濁液 $50\text{m}\ell$ を分離管にいれて $2500\text{rpm}$ で15分間遠心分離を行う。
- ⑥ この上澄み液を $0.45\mu\text{m}$ のろ紙でろ過を行う。
- ⑦ ⑥の $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液の濃度を測定する。
- ⑧ ①と⑦での濃度変化から吸着量を求める。

①と⑦において濃度を測るには試験管に試料水 $10\text{m}\ell$ 、フェノール・ニトロプルシッド溶液 $4\text{m}\ell$ 、次亜塩素酸ナトリウム $6\text{m}\ell$ を入れた時に生じるインドフェノール青の吸光度を測定して定量した。本研究で、これから示す実験結果のABSは吸光度を表す単位で、 $\text{NH}_4^+$ の濃度が大きいほど大きい値になることに注意されたい。ABSが直接示すのは $\text{NH}_4^+-\text{N}$ (アンモニア態窒素)としての濃度であり、 $\text{ABS}=0.75\times(\text{NH}_4^+-\text{N濃度})$ という関係がある。

---

Adsorption Characteristic of  $\text{NH}_4^+$  Ion on Sandy-Soil Surface, H.Tanahasi, T.sato and T.Uno, Dept. of Civil Engineering, Gifu University, Yanagido, Gifu 501-11.

### 3. 実験結果

#### 3.1 吸着実験

バッチ法による豊浦砂と長良川シルトに対する吸着実験の結果を表-1,表-2に示す。表-1,表-2中の左端の欄にある数字は次の実験方法を示す。

1の実験は1組の初期濃度と砂の量にたいして1つのフラスコを用いた。このフラスコから遠心分離とろ過による上澄み液を1本の試験管にとり、濃度を測った。

2の実験も1組の初期濃度と砂の量にたいして1つのフラスコを用いたが、上澄み液は3本の試験管にとりこれの濃度を測った。そのうちデータの近い2つの平均を採用した。

3と4の実験は1組の初期濃度と砂の量にたいしてAとBの2つのフラスコを用いて、それぞれ2本の試験管に上澄み液を移しこれの濃度を測った。

表-1,表-2のなかの $\Delta \text{NH}_4^+-\text{N}$ は初期濃度からの濃度変化である。吸着量は砂1gあたりに吸着した量である。

尚、以後の実験結果を示す表中にてでくるA,Bはフラスコを、①,②...の数字は試験管を示す。例えば、フラスコAの懸濁液を遠心分離・ろ過したものを試験管①に移して濃度を測ったものはA①のように表わす。

豊浦砂を用いてバッチ試験を行った結果の表-1では、吸着量が突然増えているところがあったりして安定したデータが得られていない。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の初期濃度を大きくした割合に対して吸着量の増える割合が小さい。この傾向は長良川シルトを用いた表-2でも読み取れる。この原因の1つにはpHの影響が考えられる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の初期濃度を大きくすると、強酸のイオンである $\text{Cl}^-$ のためにpHが小さくなり $\text{H}^+$ が増える。土への侵入力は一般的な物質の中では $\text{H}^+$ がもっとも大きいため $\text{NH}_4^+$ の土への吸着が妨げられ、表-1,2のような傾向になったものと思われる。もう1つの原因は、平衡による影響だと考えられる。この点は、4.1で詳細に検討する。

豊浦砂の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 初期濃度0.636, 1.126(mg/l)では、砂の量が少ないほど吸着量が多いという傾向がみられた。この原因として考えられたのは豊浦砂に初めから $\text{NH}_4^+$ が吸着しており、これが吸着を妨げているのでは、という疑問が生じたので、次のような脱離実験を行った。

#### 3.2 蒸留水による脱離実験

表-2を見るかぎり、長良川シルトには先に述べたような傾向はないようであるが、念の為に豊浦砂とともにバッチ試験と同じ要領で、蒸留水を200ml入れて振とうを行ない、脱離してきた $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 濃度を測った。その結果を表-3に示す。

予想した通り $\text{NH}_4^+$ の脱離があり、試料が初期状態で既に $\text{NH}_4^+$ を吸着していることが明らかになった。なお表-3中のAVEはA①②とB①②の4本の試験管で測ったABSの平均である。 $\Delta$ はAVEのABSから蒸留水のABS(0.034)をひいたものである。豊浦砂の5.0g/lと10.0g/lで大小逆の脱離量となっているが、主な原因は砂に付着している $\text{NH}_4^+$ が均一でないために、良く混ぜてもこの実験のように採取する砂の量が少ないと、場所的なばらつきを反映した結果になってしまうためと思われる。豊浦砂よりも長良川シルトの方が $\text{NH}_4^+$ の初期吸着量は多いとみられるが、表-2を見てそれに気づかなかったということは長良川シルトの吸着能力が初期吸着による影響を克服するほど大きいからである。表-3中の豊浦砂0.5g/lと20.0g/lでは土の量は後者が40倍であるにもかかわらず、 $\text{NH}_4^+$ の脱離量が6~7倍にしかならない。これは、 $\text{NH}_4^+$ が砂からすべて脱離するよりもさきに平衡状態になってしまうため、その影響は土の量が多いほど大きいようである。

### 4. 考察

#### 4.1 平衡状態について

平衡状態にはおおまかに図-1の(イ)、(ロ)のような2つの状態が考えられる。このことを、3.2蒸留水による脱離実験結果(表-3)にあてはめて考察してみる。例として豊浦砂0.5g/lと20g/lをあげる。

豊浦砂0.5g/lで脱離実験を行った結果、フラスコ内の $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 濃度は0.017mg/l増加した。蒸留水中のNH

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 (ABS 0.034に対応する $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は $0.045\text{mg}/\ell$ ) を加えるとフラスコ内の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は $0.062\text{mg}/\ell$ になっている。これは豊浦砂 $20\text{g}/\ell$ でのフラスコ内の濃度 $0.124\text{mg}/\ell$ に比べてかなり小さく、濃度平衡から考えて、豊浦砂 $20\text{g}/\ell$ の土粒子 $1\text{g}$ 当たり吸着されている $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 量は豊浦砂 $0.5\text{g}/\ell$ の場合の土粒子 $1\text{g}$ 当たり吸着量よりも少ないことが推察される。表-3のデータを見ると脱離した $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は、 $1\text{g}$ 当たり豊浦砂 $20\text{g}/\ell$ が $0.004\text{mg}$ なのに対して、豊浦砂 $0.5\text{g}/\ell$ では $0.034\text{mg}$ とかなり大きい。このことは豊浦砂 $0.5\text{g}/\ell$ では脱離がかなり進んでおり、吸着されている量はのこり少なくなっていることを表している。すなわち豊浦砂 $0.5\text{g}/\ell$ の脱離実験後のフラスコ内は図-1の(口)のような平衡状態になっていると考えられる。豊浦砂 $20\text{g}/\ell$ の場合では脱離量が $0.004\text{mg}/\text{g}$ と少なく、まだかなりの量が土粒子に吸着されており、溶液濃度が高く、吸着されている量も多いという(イ)の平衡状態になっていると考えられる。

こういった平衡状態における溶液の平衡濃度と吸着量の関係を模式的に表したものが次に示す吸着等温線である。

#### 4.2 吸着等温線

吸着等温線とは温度一定条件の下で吸着実験を行った際の溶液の平衡濃度 $C(\text{mg}/\ell)$ と、砂 $1\text{g}$ あたりの吸着量 $q(\text{mg}/\text{g})$ の関係をグラフにしたものである。図-2に示したものはヘンリー型吸着等温線と呼ばれるものであり、この直線の傾きが分配係数という。

例としてこのヘンリー型吸着等温線を挙げ脱離実験後の平衡状態との関係について、図-3を用いながら述べる。いま初期状態においてすでに吸着の進んだ土を濃度 $=0$ の水に入れて脱離させたとき、土の量が多いときは(イ)の点で平衡に達し、土の量が少なければ(口)の点で平衡に達したとする。(イ)、(口)は図-1の平衡状態を表す。平衡状態のところ考察したように、土の量が多いときは $1\text{g}$ 当たりの脱離が少なく土の量が少なければ $1\text{g}$ 当たりの脱離が多いということがグラフ上にも示されている。

この吸着等温線を用いることによって実験ではどうしても直接求められなかった豊浦砂と長良川シルトの $1\text{g}$ 当たりの $\text{NH}_4^+$ 初期吸着量が算出できる事を以下に示す。吸着等温線はヘンリー型を仮定して、次のような脱離実験を考える(図-4参照)。

初期吸着量 $q_0(\text{mg}/\text{g})$ の土 $M(\text{g})$ を体積 $V(\ell)$ の水の中に入れてとき吸着量が $q(\text{mg}/\text{g})$ になり、平衡濃度が $C_0$ から $C(\text{mg}/\ell)$ になったとする。このとき物質収支の(1)式

$$(q_0 - q)M = -(C_0 - C)V \quad (1)$$

に水の濃度 $C_0 = 0$ を代入すると、

$$q = -CV/M + q_0 \quad (1')$$

となる。ここでの $q, C$ は平衡状態のときのものであり、ヘンリー型吸着等温線の $q = kd \cdot C$ 上の点である。よって

$$kd \cdot C = -CV/M + q_0 \quad (2)$$

とすることができる。この式の両辺を $C$ で割ると

$$kd = -V/M + q_0/C \quad (3)$$

となる。これを变形して

$$V/M = q_0(1/C) - kd \quad (4)$$

とする。この式(4)において、 $V/M$ は $1/C$ の1次関数だと考えると、 $q_0$ が傾きで $-kd$ が切片となる。 $V, M, C$ は3.2の蒸留水による脱離実験でデータとしてすでに求まっている。Y軸に $V/M$ 、X軸に $1/C$ をとり、このデータを用いて回帰直線を引いたものが図-5、図-6である。

図-5の傾き $B \doteq 0.039$ は豊浦砂の初期吸着量が $q_0 \doteq 0.039\text{mg}/\text{g}$ であることを示している。これが正しいとすると表-3の蒸留水による脱離実験のデータで、豊浦砂 $0.5\text{g}/\ell$ で $0.034\text{mg}/\text{g}$ の脱離量であったということは $1\text{g}$ 当たり $0.005\text{mg}$ しか残っておらず、土の量が少なければ蒸留水による1回の脱離実験でかなりの量が脱離す

るということになる。図-5の切片A $\hat{=}$ -0.563の絶対値から分配係数 $k_d \hat{=} 0.563$ と求まる。

同様にして図-6から長良川シルトの初期吸着量 $q_0 \hat{=} 0.049\text{mg/g}$ 、分配係数 $k_d \hat{=} 0.312$ が求められる。

さて、このようにして分配係数が求められたので、豊浦砂と長良川シルトの吸着等温線を描くことができる。この吸着等温線は脱離実験後の平衡状態から求めたものである。吸着等温線上の点では、系が平衡状態になっており、吸着実験後の平衡状態のデータをプロットしたときにも、この吸着等温線上に点が乗るはずである。そこで3.1の吸着実験のデータをプロットしてみた。初期吸着量に、吸着実験で新たに吸着した量を加えたものが平衡状態における吸着量である。具体的には、長良川シルトでは $q_0=0.049\text{mg/g}$ 、豊浦砂では $q_0=0.039\text{mg/g}$ の初期吸着量を、それぞれ表-1、表-2の吸着量に加えたものが平衡状態における吸着量である。表-1、表-2の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度は蒸留水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度=0としたときのものである。蒸留水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度=0.045 $\text{mg/l}$ （蒸留水のABS=0.034より算出）をこれに加えたもの、すなわち溶液中に実際に存在する $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度が、平衡状態における濃度である。以上の事を考慮して、表-1、表-2の吸着実験結果をプロットしたものが図-7、図-8である。

$q=k_d \cdot C$ の直線とは違うところに点がプロットされた。しかし、長良川シルトの吸着において初期濃度の同じものを破線で結び、固液比の同じものを実線で結ぶと図-8のような曲線が描かれる。豊浦砂の吸着についても初期濃度の同じもの間には図-7の破線のような関係があるようであるが、固液比の同じもの間にはあまり相関性がみられなかった。これは $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初期濃度=1.126 $\text{mg/l}$ 、2.036 $\text{mg/l}$ の吸着実験で固液比による吸着量の差があまり無かったことによる。

今まで述べたように、吸着等温線は1組のイオン・土の間で必ずしも1本ではなく初期濃度、固液比によって何本もの曲線が存在する事がわかった。さて、先ほど吸着等温線をヘンリー型と考えて、 $q_0, k_d$ を求めたが、得られた値が全く意味がないかというそうではない。初期濃度が薄くなると図-7,8の破線のグラフは左へよっていき、初期濃度=0では、ヘンリー型吸着等温線 $q=k_d \cdot C$ に破線が接する。しかも初期吸着量は小さいため、その脱離反応は図中の破線と直線がほとんど重なっている領域での問題となる。つまりヘンリー型と考えて差し支えないのである。

## 5. 結論

本研究を通じて確認できた主な事柄を、結論として以下の4つにまとめておく。

- (1) 土の1g当たりの吸着量は一定ではない。10gの土に対して20gの土が2倍の濃度変化があるわけではない。
- (2) 吸着等温線より、初期吸着量 $q_0$ が算出できることがわかり、実験で用いた豊浦砂、長良川シルトについて計算したところ、豊浦砂では $q_0=0.039\text{mg/g}$ 、長良川シルトでは $q_0=0.049\text{mg/g}$ 程度であることが確認できた
- (3) 同じ土を用いても、初期性状（はじめに吸着されている物質の種類や量など）によってその後の吸着量が違ってくる。
- (4) 固液比、初期濃度によって、吸着等温線が何本も存在し、唯一の平衡状態を示す特性線になっていないことが確認できた。

表-1 豊浦砂による吸着

	吸着前	吸着後				
		砂=0.5g/l	1	5	10	20
1	ABS:0.470 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.636mg/l pH=5.65	ABS:0.382 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.518mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.118mg/l 吸着量0.236mg/g	0.388 0.528 0.11 0.11	0.417 0.565 0.071 0.014	0.439 0.594 0.042 0.004	0.438 0.592 0.044 0.002
2	ABS:①0.852 ②0.835 ③0.827 AVE:0.838 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:1.126mg/l pH=5.32	ABS:①0.740 ②0.740 ×③0.815 AVE:0.740 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.987mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.130mg/l 吸着量0.926mg/g	0.825 0.818 ×0.774 0.822 1.096 0.021 0.021	0.804 0.799 ×0.745 0.802 1.069 0.047 0.009	0.730 0.716 ×0.825 0.723 0.964 0.153 0.015	0.845 0.824 ×0.690 0.835 1.113 0.004 0.002
3	ABS:①1.537 ②1.512 ③1.507 AVE:1.519 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:2.036mg/l pH=5.08	ABS:A①1.509 ②1.518 B①1.511 ②1.531 AVE:1.518 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:2.024mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.002mg/l 吸着量0.004mg/g	1.522 1.534 1.498 1.500 1.514 2.019 0.007 0.007	1.501 1.504 1.480 1.492 1.244 1.859 0.387 0.073	1.478 1.483 1.474 1.504 1.485 1.98 0.045 0.005	1.472 1.456 1.453 1.453 1.459 1.945 0.081 0.004
4	ABS:①4.270 ②4.329 ③4.389 ④4.353 AVE:4.335 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:5.790mg/l pH=4.76	ABS:A①4.181 ②4.289 B①4.128 ②4.128 AVE:4.173 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:5.564mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.213mg/l 吸着量0.426mg/g	4.104 4.074 4.215 3.960 4.089 5.452 0.325 0.325	3.987 4.179 3.957 4.200 4.08 5.44 0.337 0.067	4.134 3.984 4.023 4.074 4.053 5.404 0.339 0.034	4.014 4.026 4.032 4.284 4.023 5.384 0.413 0.021

注 ×印は結果として不採用

表-2 長良川シルトによる吸着

	吸着前	吸着後				
		砂=0.5g/l	1	5	10	20
1	ABS:0.470 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.636mg/l pH=5.65	ABS:0.405 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.540mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.096mg/l 吸着量0.192mg/g	0.389 0.519 0.117 0.117	0.338 0.448 0.188 0.038	0.31 0.413 0.223 0.022	0.327 0.436 0.2 0.001
2	ABS:①0.852 ②0.835 ③0.827 AVE:0.838 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:1.126mg/l pH=5.32	ABS:①0.756 ②0.760 ×③0.648 AVE:0.758 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:1.011mg/l ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N:0.115mg/l 吸着量0.23mg/g	0.76 0.768 ×0.647 0.764 1.019 0.107 0.107	0.689 0.648 0.689 0.687 0.916 0.234 0.047	0.641 0.636 0.629 0.635 0.847 0.279 0.028	0.603 0.581 0.592 0.592 0.789 0.337 0.017

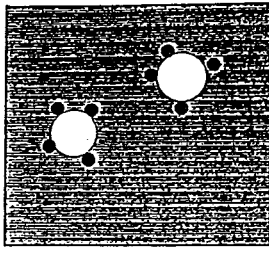
注 ×印は結果として不採用

表-3 蒸留水による脱離

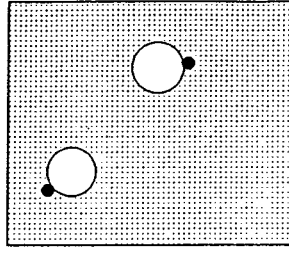
蒸留水	ABS		脱離NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	
	①0.034	②0.034	(mg/l)	(mg/g)
豊浦砂(g/l)	(A)	(B)		
0.5	①0.045 ②0.045	①0.051 ②0.047	AVE:0.047 Δ:0.013	0.017 0.034
1	①0.045 ②0.048	①0.046 ②0.056	AVE:0.049 Δ:0.016	0.021 0.021
5	①0.067 ②0.067	①0.089 ②0.088	AVE:0.078 Δ:0.044	0.058 0.012
10	①0.070 ②0.069	①0.073 ②0.071	AVE:0.071 Δ:0.037	0.049 0.005
20	①0.091 ②0.091	①0.095 ②0.094	AVE:0.093 Δ:0.059	0.079 0.004
長良川シルト(g/l)	(A)	(B)		
0.5	①0.048	①0.052	AVE:0.050 Δ:0.018	0.021 0.042
1	①0.063	①0.065	AVE:0.064 Δ:0.030	0.04 0.04
5	①0.095	①0.086	AVE:0.091 Δ:0.056	0.074 0.015
10	①0.119	①0.145	AVE:0.132 Δ:0.098	0.131 0.013
20	①0.143	×①0.062	Δ:0.109	0.145 0.007

注 ×印は結果として不採用

(mg/l)は溶液1l当たり、(mg/g)は土1g当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N質量



(イ)



(ロ)

図-2 平衡状態を表す模式図

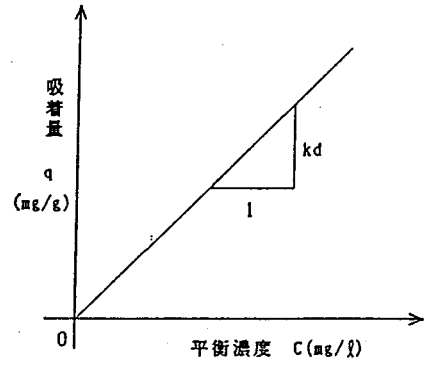


図-3 ヘンリー型吸着等温線

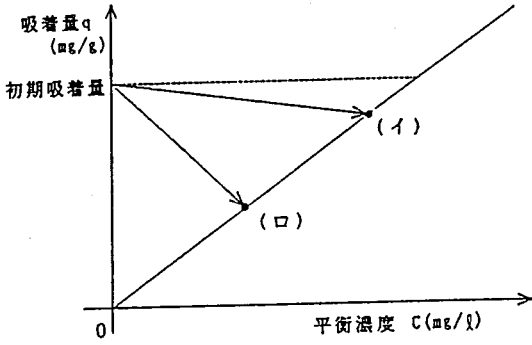


図-6 平衡状態との関係について

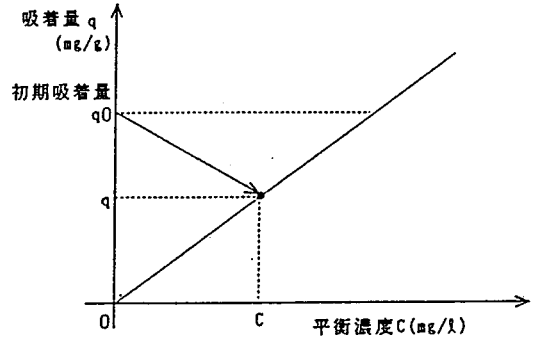


図-7 初期吸着量の算出

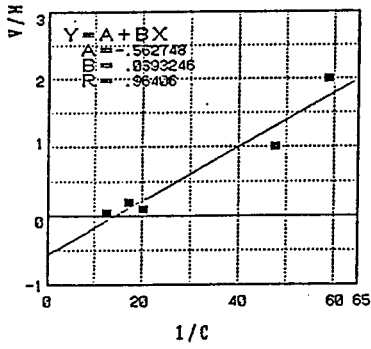


図-8

豊浦砂の  $q_0$ 、 $k_d$  を求めるグラフ

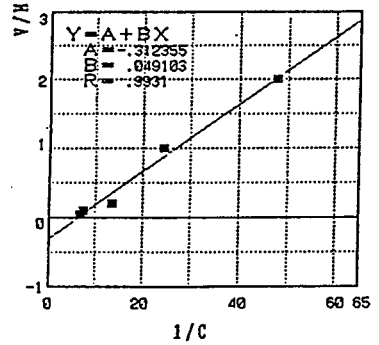


図-9

長良川シルトの  $q_0$ 、 $k_d$  を求めるグラフ

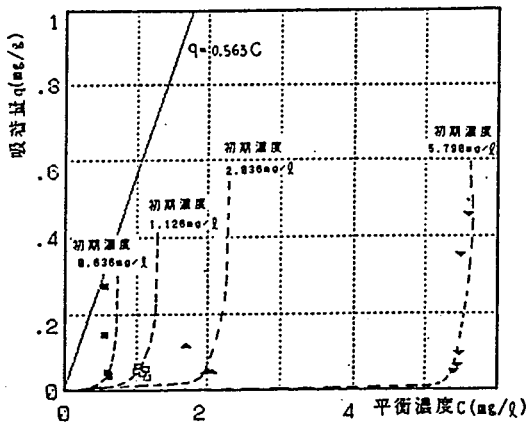


図-10 豊浦砂の吸着等温線

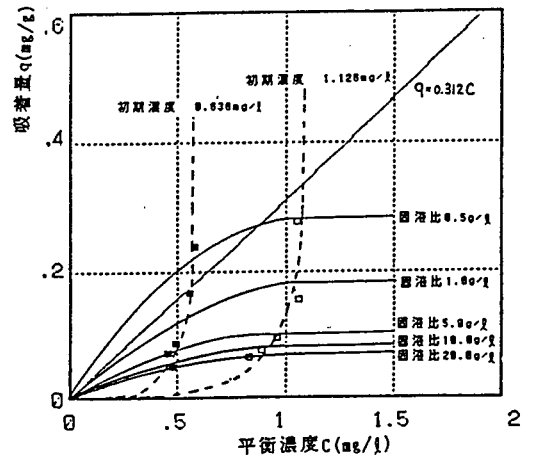


図-11 長良川シルトの吸着等温線