

# 水耕栽培の培地改良を目的としたゼオライトへの 各種成分の吸脱着の研究

環境材料科学研究室 03580888 奥井 義昭  
指導教官 松下 和正

## [1. 緒言]

ゼオライトは、吸着作用、イオン交換作用、触媒作用を持つ物質として、工学分野から農業分野まで昔から広く利用されている。また、タマネギやニンニクを水耕栽培で育成させる時、水中におけるカリウム濃度を 1~10mg/dm<sup>3</sup> に保持しておくことが非常に重要である。農業分野におけるゼオライトの応用例の 1 つとして、吸着作用を用いた、土壌改良剤としての農業用ゼオライトがある。これは肥料の流亡を防ぎ、長期間肥料の効果を持続させることを目的としている。本研究では、この農業用ゼオライトに多量のカリウムを吸着させ、少しずつ脱離させて、水中のカリウム濃度を一定に保たせるゼオライトの研究・開発を行った。

本研究では、『ZXY』という商品名の農業用ゼオライトと吸脱着用溶媒『ナキジン A』を用いて、固液比依存試験、温度依存試験、吸着用溶媒に蒸留水、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、NH<sub>3</sub>を用いた pH 試験、高圧試験を行い吸着機構の研究を行った。その結果、これらの条件でカリウムは『ZXY』に吸着せずに逆に溶出していた。そこで『ZXY』へのカリウムの吸着特性をさらに詳しく解明するため、『ナキジン A』に K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl をそれぞれ加えた吸着試験を行い、その結果について、Langmuir、Freundlich 式を用いて検討を行った。

## [2. 使用した試料]

2.1 吸着媒、ゼオライト 『ZXY』(商品名)  
次の 2 つの鉱物の混合物

クリノプチロライト (70wt%)

(Na,K,Ca<sub>0.5</sub>)<sub>6</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>]·20H<sub>2</sub>O

モルデナイト (30wt%)

Na<sub>8</sub>[Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>]·24H<sub>2</sub>O

詳しい成分を Table.1 に示す

Table1.ゼオライト 『ZXY』成分表

酸化物	含有量(wt%)	含有量(mol%)
SiO <sub>2</sub>	67.8	83.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.5	7.6
Na <sub>2</sub> O	0.4	3.0
CaO	0.4	2.5
K <sub>2</sub> O	1.9	2.5
MgO	3.2	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	0.2
その他	13.3	

## 2.2 吸脱着用溶媒 『ナキジン A』

主要成分を Table.2 に示す。

Table2.ナキジン A における元素とその濃度

元素	濃度 (mmol/dm <sup>3</sup> )	元素	濃度 (mmol/dm <sup>3</sup> )
S	65.5	Na	0.5
Mg	14.5	P	0.3
Al	10.6	Mn	0.3
Fe	8.6	Zn	0.1
Ca	0.8	K	0.1
Si	0.6	F	0.1

Table3.試験条件

	試験条件							
	吸脱着用溶液	溶液の容積 (ml)	「ZXY」重量 (g)	溶液中のカリウム含有量	温度 (°C)	pH	圧力	
No1	ナキジンA	50	5	7.67	30	2.2	大気圧	
		100	5					
			2					
			1					
No2	100	2	—	30	6.9			
45				2.2				
60								
No3	蒸留水	100	2	—	30	10.7		
No4	蒸留水+HCl							2.2
No5	蒸留水+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
No6	蒸留水+NH <sub>3</sub>							
No7	ナキジンA	100	2	7.67	30	2.2	700MPa	
No8	ナキジンA+KCl						100MPa	
No9	ナキジンA+K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					15340~59690	2.2~10.0	大気圧
No10	ナキジンA+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>							

### [3.吸着試験条件]

本研究における試験条件を Table3 に示す。この表における No1 は固液比による変化。No2 は温度による変化。No3 ~ No6 は pH による変化。No7 ~ No10 はカリウム濃度調整試験をそれぞれ示している。

No7 ~ No10 での K<sup>+</sup>濃度は 15340、23010、30680、38350、59690  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  となっている。これは、『ナキジン A』の K<sup>+</sup>濃度の 2000 ~ 7000 倍にあたる。条件 No10 の『ナキジン A』に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた時だけ、沈殿物が生成した。これは、Fe, Mg, Ca の炭酸塩だと考えられる。濾過を行い沈殿物を除去し、その濾液を試験条件 No10 の吸着用溶媒とした。

### [4.吸着試験方法]

Table3 の条件にしたがって、以下の方法で吸着試験を行った。

各条件の吸着用溶媒 (100ml) と『ZXY』(2g) をガラス瓶に入れる。一定温度 (30 )、一定時間 (1-80h)、恒温振とう装置 (35rpm) の中で吸着試験を行った。一定時間後、濾過を行い、濾液中の Na, Ca, Al, Si, Fe, Mg, K, の元素について ICP を用いて定量分析を行った。

### [5.結果]

< pH 試験結果 (蒸留水) Table3 の No3 >

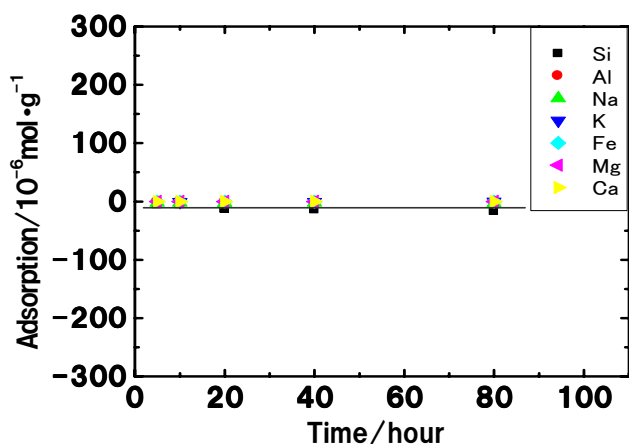


Fig1. 蒸留水溶出試験 種々の元素

Fig1 は蒸留水溶出試験結果を示したグラフである。この結果より、いずれの元素においても溶出、吸着現象は見られなかった。し

かし、pH を酸性またはアルカリ性にした条件 No4 ~ No6 の試験では、酸性の場合、Na が約 180  $\mu\text{mol}/\text{g}$  溶出し、アルカリ性の場合、Na が 150  $\mu\text{mol}/\text{g}$  溶出した。このことより、ナキジン A を吸着用溶媒とした時のナトリウムの溶出は pH の影響によるものと考えられる。

< 固液比依存試験結果 Table3 の No 1 >

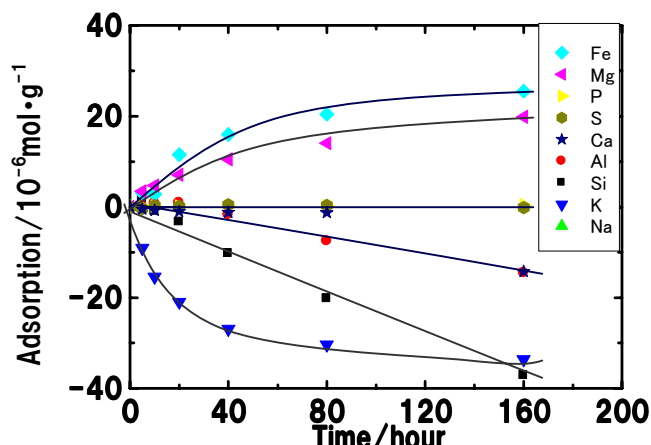


Fig2. 固液比依存試験 種々の元素  
固液比=50

Fig.2 は固液比を変化させた場合の結果を示したグラフである。この表より、『ナキジン A』から『ZXY』に吸着する元素は Fe, Mg、逆に『ZXY』から『ナキジン A』に溶出する元素は Al, Si, K, Na であった。このように、吸着用溶媒に『ナキジン A』だけをを用いた場合では、カリウムは『ZXY』へ吸着するのではなく『ナキジン A』中に溶出した。

< 高圧試験結果 Table3 の No 7 >

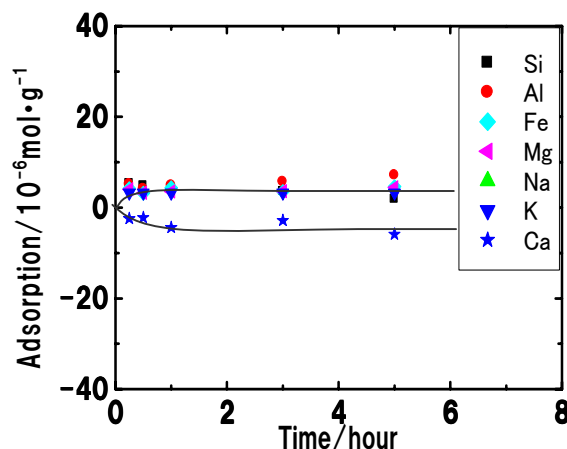


Fig3. 高圧試験 単位重量当たりの吸着量 (種々の元素)  
(圧力は 100MPa)

Fig3 は高圧試験結果について示したグラフである。装置の都合上、最高 5 時間までしか高圧試験を行うことができなかった。

Fig1 と比較してカリウムの溶出は起こらなかったが、他の元素も含め大気圧下での結果と大きな変化はみられなかった。

<カリウム濃度調整試験結果

Table3 の No8 ~ No10 >

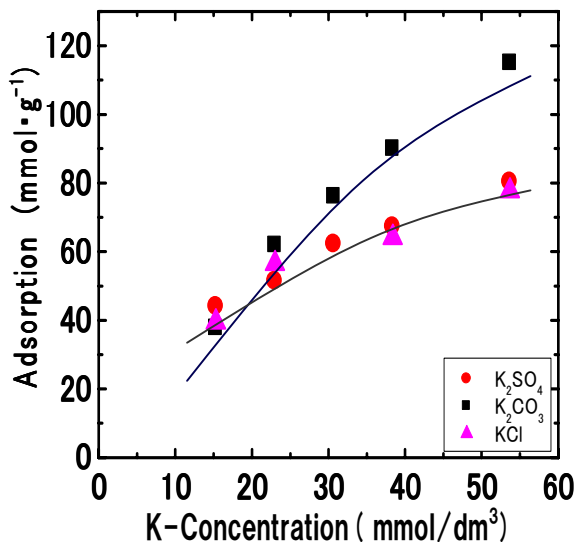


Fig.4 吸着用溶媒中のカリウム濃度の増加に伴うカリウムの吸着量 (吸着時間 80 h)

Fig.4 は  $K^+$  濃度が  $15340 \sim 59690 \mu mol/dm^3$  の時のカリウム吸着量について示したグラフである。このグラフより、すべての条件において溶液中のカリウム濃度の増加とともにカリウム吸着量が増加していることが分かる。また、『ナキジン A』に加えた試薬によって吸着量に差が見られた。

[6.考察]

6-1.カリウム化合物の違いによる吸着量の差

『ナキジン A』に  $K_2CO_3$  を加えた場合の方が、 $K_2SO_4$ 、 $KCl$  を加えた場合よりもカリウムの吸着量が多く、吸着が起こりやすいということがわかった。一般的に炭酸塩は硫酸塩、塩化物に比べ水に対する溶解度が低い。そのため、ナキジン A に  $K_2CO_3$  を加えると水との親和力が小さいためにゼオライトに多量のカリウムが吸着したと考えられる。

6-2.Langmuir、Freundlich 式を用いた解析

Langmuir、Freundlich 式を用いて解析を行った。その結果について Fig.5,6 に示す。ま

た、各式のパラメータについて Table4,5 に示す。

< Langmuir の式 >

$$1/w = 1/W_s + (1/aW_s) (1/c)$$

$W_s$  : 飽和吸着量     $a$  : 吸着平衡定数

$W$  : 吸着量     $C$  :  $K^+$  濃度

< Freundlich の式 >

$$\log W = \log K_F + (1/n) \log C$$

$n, K_F$  : 定数     $W$  : 吸着量     $C$  :  $K^+$  濃度

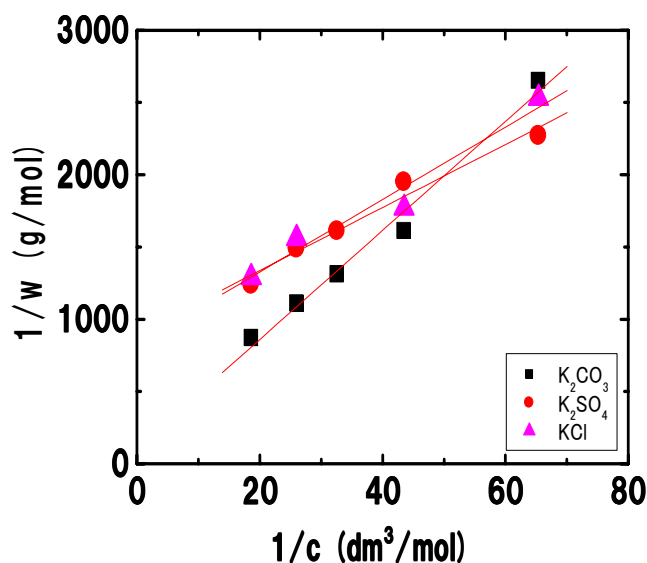


Fig.5 Langmuir プロット

Table4 Langmuir プロットの各パラメータ

吸着用溶媒	$W_s$ (mmol/g)	$a$ ( $dm^3/g$ )	相関係数
ナキジンA+KCl	1.2	0.030	0.981
ナキジンA+ $K_2SO_4$	1.1	0.024	0.986
ナキジンA+ $K_2CO_3$	9.5	0.350	0.992

$W_s$  は切片で飽和吸着量、 $a$  は傾きで吸着のしやすさを示す

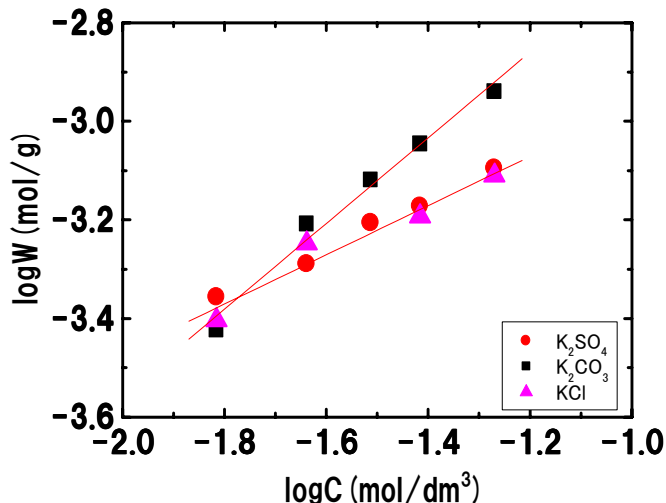


Fig.6 Freundlich プロット

Table5 Freundlich プロットの各パラメータ

吸着用溶媒	$k_F$ (mmol/g)	1/n	相関係数
ナキジンA+KCl	3.4	0.50	0.971
ナキジンA+K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	0.49	0.996
ナキジンA+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.2	0.87	0.991

1/n は傾き、logK<sub>F</sub> は切片でどちらも吸着剤と吸着質との親和力を示す。

Langmuir 式はもともと気相の吸着に対して適応されるものであるが、溶媒の吸着が無視でき、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が 1 対 1 の吸着をし、単分子層吸着をするとき、Langmuir 式は液層吸着にも適応できる。

そこで、最もカリウムが『ZXY』に吸着した条件の時、すなわちナキジン A に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた時の Langmuir プロットより求められた、飽和吸着量 W<sub>s</sub> を用いて、カリウムイオン 1 個が占める『ZXY』の表面積を求めてみた。このとき、『ZXY』の粒子は球と仮定し、SEM 写真より粒子 1 つの直径を 10 μm と仮定した。

これより、求められたカリウムイオン 1 個当りの面積を Fig7 に示す。

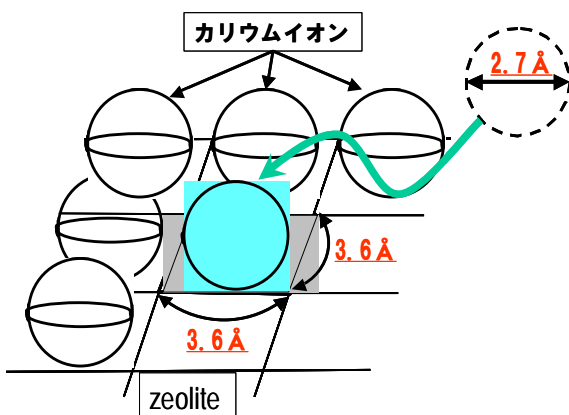


Fig7.カリウムイオン 1 個当りの面積

Fig7 より、カリウムイオン 1 個当りの『ZXY』の面積は  $1.3 \times 10^{-19}$  (m<sup>2</sup>)であった。これは、一辺を 3.6 とした正方形の面積にあたる。

カリウムイオンの半径は約 1.3 [3]である

ので、カリウム 1 個当りの面積とカリウムイオンの大きさがほぼ等しいと言える。

これより、ナキジン A に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた時の吸着は単分子層吸着であることが言える。

#### [7.結論]

1. 大気圧下において吸脱着用溶媒にナキジン A を用いただけでは、カリウムにおける吸着現象は起こらず、溶出現象だけが起る。
2. ナキジン A に K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KCl を加えた場合のカリウムの吸着量は K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl よりも多量であった。これは、一般的に炭酸塩は硫酸塩、塩化物に比べ水に対する溶解度が低い。そのため、ナキジン A に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加えた時、ゼオライトに多量のカリウムが吸着したと考えられる。
3. 本研究はカリウムの吸着に焦点を絞って研究を行ったため、水耕栽培の土壌として実際に用いるには今後カリウムの脱着試験を行い、脱着量の測定も行わなければならない。

#### [謝辞]

実験に関するアドバイスを親切、丁寧にご指導していただきました、EM 環境浄化技研の田邊誠助様に深く感謝申し上げます。また、越後製菓、笹川さんはじめ、研究所のみなさんには高圧装置を使用させていただき上で、さまざま面倒をみていただき大変にありがとうございました。さらに、本大学の環境・建設系、山田良平教授、解良芳夫教授には、2 年間に渡り恒温振とう装置を貸していただき本当にありがとうございました。

#### [参考文献]

- [1] 近藤精一,石川達雄,安部郁夫共著、吸着の科学、丸善株式会社 pp102 ~ 105 (1991)
- [2] 原伸宜,高橋浩,ゼオライト(基礎と応用),pp304(1975)