

# リン酸及びアンモニウムイオンの氷結晶への吸着に関する研究

安東照喜\*・田口洋治\*\*・青山清道\*\*\*

## STUDY ON ADSORPTION OF PHOSPHATE AND AMMONIUM IONS ON ICE CRYSTALS

by

Teruyoshi ANDO, Yoji TAGUCHI and Kiyomichi AOYAMA

(Abstract)

Due to falling snow along the coast of the Japan Sea, relatively larger amount of ions such as chloride, sodium, magnesium ions are adsorbed on the snow, if compared with the other ions, i.e., sulfate, nitrate ions. The similar adsorption phenomena can be observed for ice crystal in water containing several ions. In this study, adsorption of phosphate and ammonium ions on ice crystals was examined experimentally by keeping spherical ice crystals in the solution prepared with phosphate and ammonium salts, they were chosen as pollutant substances occurring the eutrophication of lake water.

At adsorption of the ions on ice crystals, it was able to discriminate a comparatively large selectivity between phosphate and ammonium ions. This phenomena was a physical adsorption with the influence of hydrogen bonds on the ice surface. This adsorption was a Langmuir-adsorption type. Adsorption capacity was existed at the range of 0.2-0.6°C, and the adsorption amount at about 0.2 min was found to be larger than that observed after 0.2 min.

It should be noted that temperature plays an important role to deal with ice crystals functioning as usual adsorbents. Besides, recovery of the ions was comparatively easier than usual adsorbents because dissolution-water on early stage of ice crystals that adsorbed the ions had higher concentration of the ions than the dissolution-water on later stage. It is expected that adsorption of phosphate and ammonium ions on ice crystals plays an important role for the purity of water pollution in ponds, lakes, swamps, and so on.

Key Words : Adsorption, Phosphate ion, Ammonium ion, Ice crystal, Water pollution

キーワード : 吸着, リン酸イオン, アンモニウムイオン, 氷結晶, 水質汚濁

---

\*新潟大学大学院自然科学研究科  
\*\*新潟大学工学部  
\*\*\*新潟大学積雪地域災害研究センター

## I はじめに

冬になると、雪は空気中に存在するさまざまな物質、イオン等を吸着しながら地上に降り積もる。例えば、日本海岸付近に降る雪は山間部に降り積もった雪と比べて、特に塩化物イオンを多く含む。塩化物イオンはナトリウムイオン、マグネシウムイオンなどと共に海塩の主成分であり、日本海上空の雲から降った雪が西高東低の冬型気圧配置による強い北西風に乗り、塩化物イオン等を取り込みながら地上に降り積もると考えられる<sup>1)</sup>。また、水溶液中の氷結晶においても同様の現象を観察でき、水溶液中のイオンが氷結晶の表面へ吸着することがわかっている。

本実験では、水溶液中の氷結晶への吸着性を調べるため、日本の水系に多く存在し、汚濁の指標ともなっている、オルトリン酸イオンおよびアンモニウムイオンの氷結晶への吸着性を検討した。すなわち、雪によるイオンの吸着作用を再現するために、純水で生成した氷結晶を溶液中でイオンを吸着させ、それぞれのイオンの吸着量を比較検討し、そのメカニズムを考察した。

## II 実験方法

### 1 氷結晶の生成

本実験では、直径1.6cmの球状の氷結晶を市販の製氷器を用いて冷凍庫中で約半日かけて生成した。用いた溶液はイオン交換水で、それをさらに5分間程度三角フラスコ内で煮沸した水である。

### 2 吸着させた氷結晶の融解方法

上記で生成した氷結晶へリン酸及びアンモニウムイオンを吸着させ、その吸着した氷結晶のいくつかを取り出し、すべて室温で融解した。融解液は漏斗を通して試験管に全て分取し、サンプルとした。

### 3 吸着実験の方法

吸着実験は全て回分式で実施した。Fig. 1に示したように、メタノール冷媒を使用したジャケット付攪拌槽を用いてリン酸イオン及びアンモニウムイオンを含む溶液を0~0.5℃に保ち、II. 1で生成した直径1.6cm球状氷を5個投入し、浮遊接触させ、一定時間ごとに氷結晶を取り出した後融解し、融解の初期段階に溶出した溶出液中のイオン濃度を比較した。溶液量は500ml、攪拌速度は250rpmとし、溶液濃度は適宜所定の濃度に調製した。

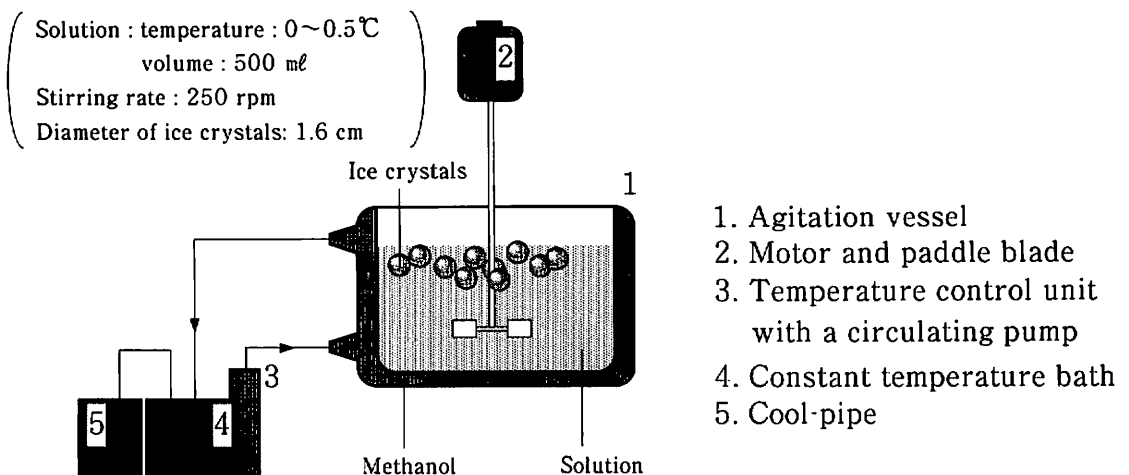


図-1 実験装置  
Fig. 1 Experimental apparatus for adsorption.

### III 実験結果及び考察

#### 1 吸着量の変化

リン酸イオンとアンモニウムイオンの初濃度がそれぞれ1000mg/ℓの混合溶液と氷結晶を接触させた場合の吸着量( $q$ )の変化をFig. 2に示した。投入した氷結晶は二種類で、生成氷に何ら表面処理を施さない生成したままの表面がラフな氷結晶と氷結晶表面の凹凸を取り除いたスムーズな氷結晶の吸着量を比較した。凹凸を取り除くために、0℃付近に保った純水に氷結晶を0.5分間浸し表面の凹凸を融解させた。図の横軸は氷結晶と溶液の接触時間、縦軸はリン酸イオン及びアンモニウムイオンの吸着量( $q$ )を示した。

初期の吸着量は、通常の吸着現象と同様、吸着量は増加する。しかし、接触時間が数十秒を経過すると急激に吸着能力が低下し平衡に近づく。吸着能力が低下する理由は氷結晶の細孔や表面の凹凸が溶液との温度差や自らの吸着熱により融解し、その後再凍結により細孔等を封鎖してしまうためと考えられる。また、リン酸イオンの吸着量が若干多いことも確認でき、水素結合力の差異と思われる。<sup>2)</sup>

また、Fig. 2に代表されるような、時間の推移による氷結晶へのイオンの吸着量 $q$  [mg/g-ice crystal]の変化をFig. 3に示されるように3段階に分類 (①  $0 \leq q_1 < q_{max}$ , ②  $q_{max} \leq q_2 < q_{\infty}$ , ③  $q_3 = q_{\infty}$ ) し、近似関数を求めると、右記の式が導かれた。(Kは定数 [ $\text{min}^{-1}$ ])

リン酸イオン溶液、アンモニウム

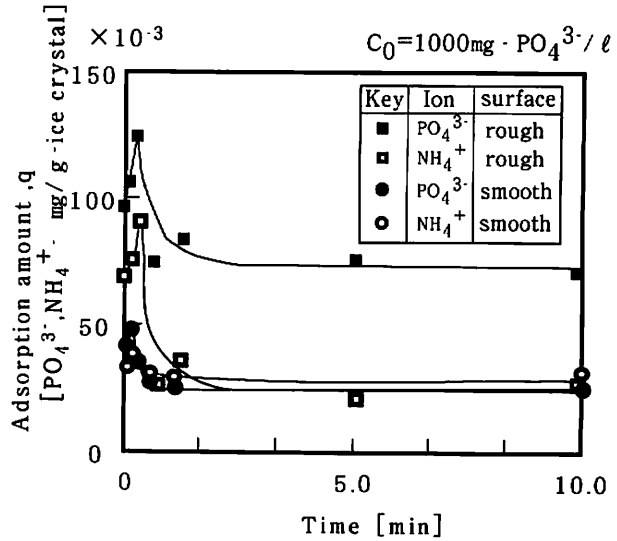
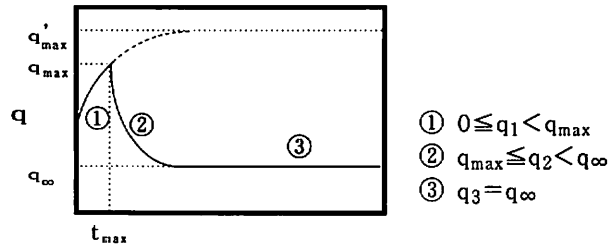


図-2 リン酸及びアンモニウムイオンの吸着量の時間変化  
Fig. 2 Change of adsorption amount of phosphate and ammonium ions on ice crystal.



$$\begin{cases}
 q_1 = \frac{q_{max}}{1 - \exp(-K_1 t_{max})} (1 - \exp(-K_1 t)) \\
 q_2 = q_{\infty} + (q_{max} - q_{\infty}) \exp(-K_2 (t - t_{max})) \\
 q_3 = q_{\infty}
 \end{cases}$$

- $q$  = Adsorption amount of ions. [mg/g-ice crystal]  
 $q_{max}$  = Max. adsorption amount of ions. [mg/g-ice crystal]  
 $q_{\infty}$  = Eq. adsorption amount of ions. [mg/g-ice crystal]  
 $q'$  = Adsorption amount per surface area. [mg/cm<sup>2</sup>]  
 $K$  = Constants in equation of Lumgmuir. [min<sup>-1</sup>]

図-3 近似関数  
Fig. 3 Approximate function.

イオン溶液、及びリン酸イオンとアンモニウムイオンの混合溶液についての吸着量の最大値 (0.2分後,  $q_{\max}$ ) と平衡値 (10分後,  $q_{\infty}$ ) をTable 1にまとめた。溶液初濃度はリン酸イオン1000mg/ℓ, アンモニウムイオン1000mg/ℓ, リン酸イオンとアンモニウムイオンがそれぞれ1000mg/ℓずつ含む混合溶液である。ここで示した値はリン酸イオン及びアンモニウムイオンの吸着量である。

両イオンを単独に吸着させた場合、混合させた場合共に最大吸着量はリン酸イオンが多く、リン酸イオンとアンモニウムイオンの間には比較的大きな選択性差違があることが確認できた。Fletcher (1968) は、氷結晶表面には凝似液体が存在し、氷結晶内部に比べて非情に無秩序で、熱力学的に安定な水分子は74%がプロトンであると論じており、アンモニウムイオンよりも陰イオンであるリン酸イオンの氷結晶における吸着量が大きくなる原因と思われる。しかし、平衡吸着量に関してはリン酸イオンとアンモニウムイオンはほぼ等しく大きな選択性は見い出せなかった。

また、別々に吸着させた場合の平衡吸着量は混合させた場合の約2倍の平衡吸着量が測定され、このことからイオンの合計濃度が1/2の場合に吸着量は2倍のグラム数となること、また化学反応がないことから氷結晶へのイオンの吸着は物理吸着であると考えられる。

氷結晶への吸着構造を考えると、氷結晶内部では4つの配位数を持つ水分子が周囲の4個の水分子と四面体的に結合しているが、表面の水分子は片側に水分子が存在しないため、何本かの手が余り、表面に高いエネルギーが集中する<sup>2)</sup>。このエネルギーが吸着エネルギーであることから物理吸着であることは明らかである。

表-1 リン酸及びアンモニウムイオンの最大、平衡吸着量  
Table 1 Maximum and equilibrium adsorption amounts of phosphate and ammonium ions on rough ices.

Solution		Maximum adsorption amount	Equilibrium adsorption amount
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> solution	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.1582	0.0607
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0900	0.0658
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mixed solution	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0479	0.0284
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0387	0.0339

unit= [mg / g · ice crystal]

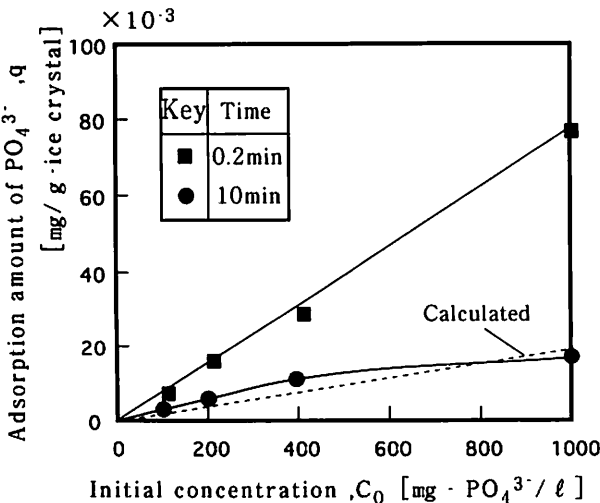


図-4 初濃度に対するリン酸イオンの吸着量変化  
Fig. 4 Change of adsorption amount of phosphate ions relating to initial concentration.

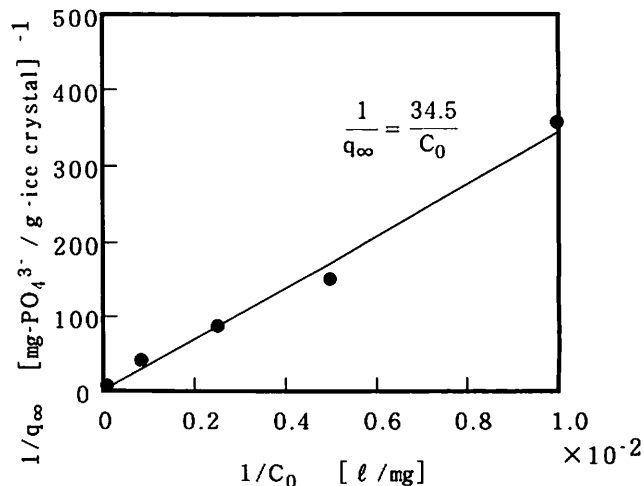


図-5 初濃度に対するリン酸イオン吸着量の逆数プロット (0~0.5℃)  
Fig. 5 Inverse plot of adsorption amount and initial concentration (0~0.5℃)

## 2 溶液中のリン酸イオンの初濃度と吸着量の関係

リン酸イオンの初濃度を变化させた場合のリン酸イオンの最大吸着量 (0.2分後,  $q_{\max}$ ) と平衡吸着量 (10分後,  $q_{\infty}$ ) の値をFig. 4に示した。Fig. 4の計算値は吸着させた氷の質量増加分が単純に氷結晶に付着し凍結した周辺溶液によるものと仮定して, その場合の氷結晶を融解した時のリン酸イオン濃度を計算により求めて示した (破線)。横軸はリン酸イオン溶液の初濃度 ( $C_0$ ) である。

最大吸着量はかなり多くのリン酸イオンが吸着しているため, 計算値から大きく隔たっている。しかし, 平衡吸着量は計算値とほぼ等しく, III. 1で示したように徐々に吸着能力が低下していることが確認できた。10分後の吸着量を平衡吸着量 ( $q_{\infty}$ ) とみなし, Fig. 4の縦軸及び横軸の逆数をと, それらの関係をFig. 5に示した。この場合の吸着はラングミュア型吸着<sup>3)</sup>であると判断される。

## 3 操作温度による吸着量への影響

氷結晶にリン酸イオンとアンモニウムイオンを吸着させる際の溶液の温度を変え, その時の最大吸着量 ( $q_{\max}$ ) を求め, それらの結果をFig. 6に示した。横軸は吸着温度である。縦軸は吸着量 ( $q_{\max}$ ) であり, また氷結晶の吸着前後における質量の増加割合も棒グラフで示した。

吸着温度が0.2°C以下では, 溶液中に氷の微結晶が多く見られるようになり, 溶液が凍結した。一方0.6°C以上では, 球状氷結晶が溶液中で融解し始めるため, イオンが付着した表面を洗い流す現象が起こる。そのため, 吸着操作は0.2°Cから0.6°Cの範囲で行うのが氷結晶の変化が少なく望ましい。また氷微結晶が氷結晶へ付着し氷結晶表面積を増加させるため, 0.2°Cから0.6°Cの範囲において各イオンの吸着量はいずれも高い値を示した。

## 4 吸着させた氷結晶中のイオン濃度分布

リン酸イオン濃度1000mg/l, アンモニウムイオン濃度1000mg/l, 溶液温度0.5°C, 接触時間0.2分の操作条件でリン酸イオン

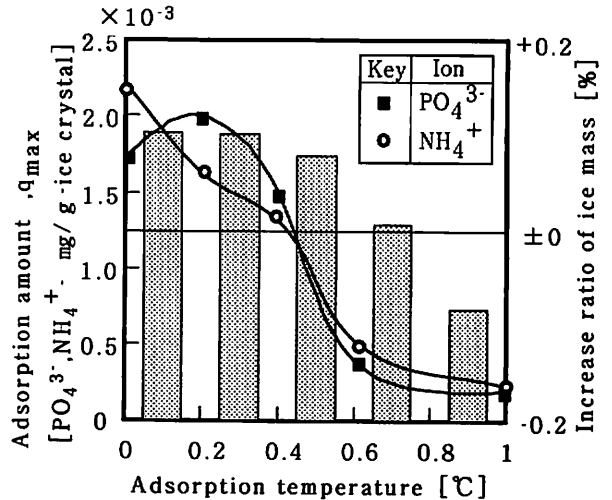


図-6 吸着温度に対するリン酸イオンとアンモニウムイオンの吸着量変化と氷の質量増加率

Fig. 6 Effect of adsorption temperature on adsorption amount of phosphate and ammonium ions and increase ratio of ice mass.

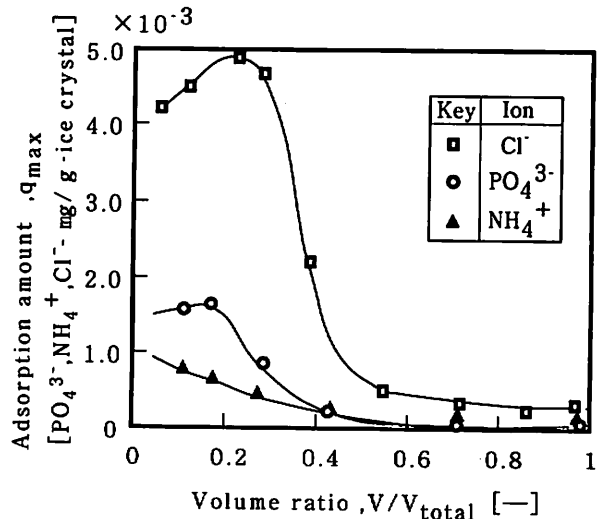


図-7 氷結晶に吸着したリン酸, アンモニウム, 塩化物イオンの濃度分布

Fig. 7 Distribution of phosphate, ammonium and chloride ions adsorbed on the ice surface.

とアンモニウムイオンを吸着させた氷結晶を陶器製容器に充填した後融解し、得られた溶出液から各イオンの濃度分布をFig. 7に示した。横軸は氷結晶の溶出液量の比( $V/V_{total}$ )である。縦軸は溶出液中の各イオン濃度( $q_{max}$ )である。また、比較のために塩化物イオンを含む溶液を吸着させた氷結晶の結果も示した。 $V/V_{total}$  がゼロは球表面の位置を、1.0は球の中心位置を示している。

リン酸イオンと比べて、アンモニウムイオンはよりフラットに分布している。その理由として、リン酸イオンはイオン半径が比較的大きいこと、アンモニウムイオンは氷に入り込みやすいと言われていることがあげられる。また、塩化物イオンについてもアンモニウムイオンと同様に氷結晶中に入り込みやすく、吸着量もかなり大きいことが確認された。

#### IV ま と め

氷結晶に対するリン酸およびアンモニウムイオンの吸着作用においては陰イオンであるリン酸イオンが大きな吸着量を得た。氷結晶への吸着は水素結合力を伴う物理吸着であり、吸着型はラングミュア吸着型であった。

また、氷結晶を他の吸着剤のように使用するには、温度調整に気を配らなければならない。特に0.2°Cから0.6°Cの範囲での操作が望ましく、0.2°C付近における操作が各イオンの吸着量がいずれも高い値を示した。また、0.2分程度接触させた時の吸着量が最大であることが確認できた。吸着物質の回収はイオン半径が大きいほど容易で、氷結晶に入り込み易い、アンモニウムイオンや塩化物イオンなどは回収がやや難しい。しかし、他の吸着剤よりも回収は容易であり、化学薬品なども使用しないことから、氷結晶への吸着処理は湖沼からの汚染物質の除去方法として、水質浄化に一役買うことが期待できる。

#### 文 献

- 1) 安東照喜, 田口洋治, 青山清道: 溶液中イオンの氷結晶への吸着性に関する研究, 第13回日本雪工学会大会論文報告集, pp.99-100 (1996)
- 2) 前野紀一: 「氷の科学」, pp53-56 pp98-102 pp123-127, 北海道大学図書, 札幌 (1981)
- 3) 慶伊富長: 「吸着」, pp26-48, 共立出版, 東京 (1967)