

メチレンブルー溶液を利用した天然岩石の  
汚濁物質吸着能の推定

河野俊夫・吉村卓紘・河合将史・石川勝美

**Estimation of Pollutant Adsorption Capacity of  
Natural Rocks using Methylene Blue Solution**

Toshio KAWANO, Takahiro YOSHIMURA, Masafumi KAWAI and Katsumi ISHIKAWA

農業施設 第35巻 第4号（通巻104号）別刷

2005年3月

*Reprinted from*

The Journal of the Society of Agricultural Structures, Japan  
Vol. 35, No. 4 (Ser. No. 104) March 2005

論 文

## メチレンブルー溶液を利用した天然岩石の汚濁物質吸着能の推定

河野俊夫<sup>\*1</sup>・吉村卓紘<sup>\*1</sup>・河合将史<sup>\*1</sup>・石川勝美<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> 高知大学農学部, 〒 783-8502 南国市

### 要 旨

農業施設からの汚水を排出する時,あるいは農業用水を利用する際には水の浄化が必要であるが,現在の浄化方法は一般にコストがかかる。天然に豊富に産生する岩石は多孔質で表面に電荷を帯びており,懸濁液中の物質を吸着する性質があり,低コストな汚水浄化方法の一つとして利用することが期待される。しかし,天然岩石の物質吸着能は定量的には未だ明らかでない。

そこで天然岩石の物質吸着能を定量的に明らかにするため,メチレンブルーを吸着物質として,初期最高濃度 10 ~ 20ppm,溶液温度 10 ~ 30℃ の範囲における吸着実験を行った。供試岩石には,塩基性片岩,蛇紋岩,中国産石英斑岩,日向産石英斑岩の 4 種類を用いた。Langmuir の吸着速度式と, IUPAC の類型で I 型に属する吸着等温式を組み合わせた,岩石の物質吸着プロセスモデルを提案し,吸着プロセスのシミュレーションを行った。

岩石によるメチレンブルー吸着量の経日変化は,提案した岩石の物質吸着プロセスモデルでシミュレーションできることがわかり,岩石の物質吸着に関する基本特性値を推定することができた。

その結果,吸着速度は溶液温度が 10℃ や 30℃ の場合よりも 20℃ が大きいことが分かった。また,最終的な吸着量はどの供試岩石についても 30℃ で最も多く,  $8.02 \times 10^{-7} \sim 9.03 \times 10^{-7} \text{g/g}_{\text{rocks}}$  であり,この値は 10, 20℃ に比べて 4 ~ 4.5 倍であることが分かった。

キーワード: メチレンブルー, 天然岩石, 汚濁物質, 吸着能の推定

### 緒 言

自然環境の汚染と破壊の問題は,20 世紀の高度経済成長時代における大量消費社会の負の遺産として,21 世紀の大きな課題となっている。環境汚染のうち,汚濁物質による水質環境の汚染は水との関わりの深い人間にとっては大気環境汚染や土壌環境汚染よりも重要度はきわめて高いと言える。このため現在では,地下水汚染,河川・湖沼汚染,海水汚染の各方面において様々な水質改善方法が採られているようである。農業分野においても同様に農業施設から排出する汚水の処理や,農業用水の前処理においては水の浄化が必須である。その水質環境の改善方法はおおまかに化学的方法,物理的方法及び生物的方法の三つに分類できる。化学的な水質環境の改善方法は,有機物の分解や水に

溶け込む金属類の沈殿回収,塩素処理に見られるように酸化還元反応を利用してダイナミックに水質浄化を行うことができるが,その一方で浄化に使用した化学物質の副生成物等による二次汚染の問題が付きまとう。また現在,生物的方法は多様であるが環境変化への適応性に問題が残されている。物理的方法はこれらの方法に比較して水質浄化の機構が単純な場合が多く,水質の浄化方法としては利用しやすい。物理的な水質浄化ではフィルターによる汚濁物質の濾過が主流であるが,特殊な濾過フィルターはコストがかかる。自然界には土壌を中心として様々な天然の濾過フィルターが存在し,中国では石英斑岩と呼ばれる天然石が国土の大きさに見合って豊富に産出するが,天然岩石には吉村(2003)の実験によって pH 緩衝能において優れた特性のあることが確かめられている他,コスト

原稿受理 2004 年 8 月 31 日

照会先: tkawano@cc.kochi-u.ac.jp

のかからない吸着剤として期待できることが定性的に示されている。天然岩石の持つ物質吸着能力はコストのかからない農業施設からの汚水処理や農業用水の前処理方法として利用できると思われる。農業施設から出る汚水や農業用水として利用される水に含まれる汚濁物質には様々なものがあり、それらを天然岩石で吸着させる現象はたいへん複雑で、吸着プロセスの解明には段階を追った解明が必要である。天然岩石の吸着能は定量的には明らかにされておらず、農業分野で天然岩石を汚水の浄化に利用する場合には天然岩石の持つ物質吸着の基本特性の分析と吸着プロセスのモデル化が農業廃水の浄化機器の設計には必要である。

そこで本研究では天然岩石による水質浄化のための物質吸着の基本特性と吸着プロセスを定量的に明らかにするために、メチレンブルー溶液を物質吸着のトレーサーとして吸着実験を行い、吸着プロセスのモデル化とそれに基づく吸着プロセスシミュレーションによって天然岩石の物質吸着特性を明らかにした。

## 材料及び方法

### 1. 供試材料

供試材料の天然岩石には、高知県大豊町産の塩基性片岩 (basic shist)、高知県吾川村産の蛇紋岩 (serpentine)、中国碾子山産の石英斑岩 (quartz porphyry、以降、中国産石英斑岩) 及び宮崎県日向産の石英斑岩 (同、日向石英斑岩) を使用した。供試岩石は採石場から篩により大粒 (6～9.5mm 径) のものを選んだ。これは採石場から浄化用として流通する石において、大粒のものが最も多いことが理由である。ただし、流通する大粒岩石には通常、岩石片が含まれており、岩石の汚濁物質吸着能を推定する上では誤差要因となるため、実験に使用した岩石は上記のように篩で6～9.5mmまでの粒径範囲のものとしているので、浄化用として流通する岩石とは範囲外の岩石片の存在分 (7%未満)、粒径範囲が若干異なる。

供試岩石の基本特性として、空隙率を空気圧縮式の土壌三相計 (大起理化学工業 DIK-1120) により測定し、質量を天秤 (Mettler PM6100、精度 0.01g) により計測して密度を算出した。空隙率は堆積状態での有効吸着面積を計算する際に必要となる。また、岩石粒子は一般に複雑な形状であり、粒子の大きさの表現方法には同じ体積を持つ球の直径 (球相当直径) で表現するのが一般的であるので、岩石粒子 50 粒についてその質量を測定し、密度を用いて体積を求め、球相当直径を

算出した。

### 2. 吸着特性の測定

天然岩石による吸着プロセスの基本特性を測定するため、濃度を吸光法で精度よく検出可能なメチレンブルー ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ 、分子量 319.9) を吸着物質として使用し吸着実験を行った。吸着量の測定方法には、1) 大容量の溶媒に吸着物質を入れて、吸着により溶液中の吸着物質の濃度を変化させずに吸着を行わせ、岩石の表面に吸着した吸着物質を直接測定する方法と、2) 少容量の溶媒に吸着物質を入れて岩石に吸着させ、溶液中の吸着物質の重量濃度を測定し吸着物質を算出する間接測定法とがある。直接法は岩石による吸着物質の吸着量よりもはるかに多い吸着物質が大容量の溶液にあるため溶液の濃度は吸着によりほとんど変化せず、濃度一定条件での吸着現象として扱えば良いので、吸着特性の解析は容易である。しかし、溶液中に没している岩石の表面に吸着された吸着物質の量を知る必要があるため、相当に精密で高度な測定方法を必要とする。一方、間接測定法は直接法とは異なって吸着させた岩石を取り出す必要もなく、吸着特性を溶液の濃度から算出する方法であるから、溶液に含まれる吸着物質の濃度を精度よく検出できれば良く、メチレンブルーの場合は単一の波長 (450nm) で精度良く測定が可能である点で有利である。しかし間接測定法は、直接測定法とは異なって溶液の濃度変化があるために吸着特性の解析は少し複雑になる。本研究では装置的に簡便な間接測定法を採用した。天然岩石によるメチレンブルーの吸着実験装置の概略を図1に示す。200mLの蒸留水を入れた容量 500mL のポリエチレン製ボトルに天秤で秤量したメチレンブルーを入れ、ウォーターバスに1時間浸けて溶液水温を設定温度に安定させた後、供試岩石 (大粒) を 20g 投入して6～7日間、1日ごとのメチレンブルー溶液濃度を水質

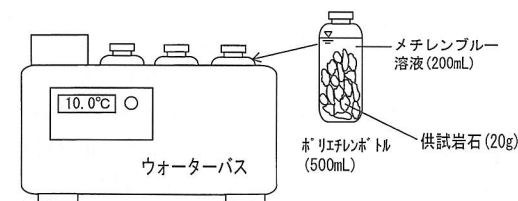


図1 岩石の物質吸着実験の概要  
Fig. 1 Schematic diagram of mass adsorption tests on natural rocks

測定器 (セントラル科学 DR/1a) により 450nm の光フィルターを通して濁度 (FTU) 値で計測した。溶液の初期濃度は各温度ごとに原液を一つとし、それから3/5ずつ希釈する方法で5段階の初期濃度を用意した。ただし、各温度ごとの初期濃度作成 (原液) では、天秤の秤量限界のため10～20ppmの濃度範囲となった。また、吸着現象は温度による影響が考えられるので、水温条件は10、20、30℃の3段階について行った。吸着実験は各初期濃度ごとに3つのボトルを用意して測定を行い、データはその平均とした。溶液濃度は上述のように濁度値として測定しているため、濁度値と実溶液濃度との換算式を求めておく必要がある。このため、あらかじめ0～20ppmの濃度範囲 (10段階) のメチレンブルー溶液に対する水質測定器による濁度値を測定し換算式を求めた。

## 結果及び考察

### 1. 供試岩石の粒子特性

供試岩石の球相当直径と密度、空隙率の測定結果の平均を表1に示す。

大粒 (6～9.5mm 径) とされる供試岩石の平均球相当直径はどの岩石についても7.5～8.0mmであり、供試岩石間で大きな差はない。岩石密度は中国産石英斑岩がもっとも軽く2.753g/cm<sup>3</sup>であるが、同じ石英を主成分とする日向産石英斑岩は供試岩石中、最も高い3.086g/cm<sup>3</sup>の値であった。空隙率は塩基性片岩と蛇紋岩が0.6程度であるのに対し、石英斑岩は中国産、日向産共に0.5程度でかさ密度が高い。球相当直径は供試材料間であまり差はないことから、空隙率の差は形状の違いによるものと考えられる。

### 2. 濁度と実濃度の換算式

間接測定法により供試岩石のメチレンブルーの吸着量を求めるには、溶液側のメチレンブルー濃度を測定する必要があるが、本研究では溶液のメチレンブルー濃度を水質測定器による濁度値として測定しているの

で、メチレンブルー濃度と濁度値との換算式が必要であった。10段階のメチレンブルー濃度の溶液  $C_m$  (ppm) と、それに対する450nmの光フィルターを通しての濁度値  $F$  (FTU) との対応関係は、図2に示すとおり、測定濃度の0～20ppmの範囲において両対数軸上で線形関係が成り立ち、決定係数  $\eta^2 = 0.971$  で次の換算式が得られた。

$$\log C_m = 0.957 \log F - 0.520 \quad (1)$$

この換算式を用いて供試岩石を投入した容器内のメチレンブルー濃度を算出した。

### 3. 岩石による物質吸着プロセスモデル

吸着速度式には様々な形式のものがある (例えば近藤ら, 1991) が、ここではその中で、活性炭のような多孔性吸着剤において適用性のある次の Langmuir の式を岩石によるメチレンブルーの物質吸着の吸着速度式として採用した。

$$\frac{dw}{dt} = kS(w_e - w) \quad (2)$$

$W$ : 供試岩石 1g 当たり吸着量 (g/g')

$W_e$ : 溶液濃度一定で達し得る平衡吸着量 (g/g')

$k$ : 吸着速度係数 (1/h/cm<sup>2</sup>)

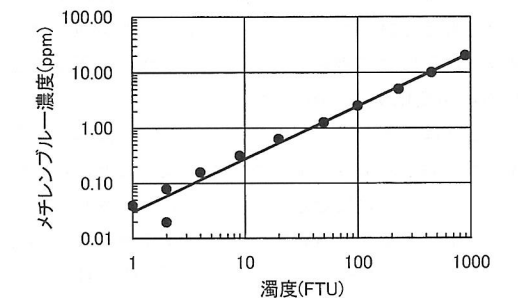


図2 濁度とメチレンブルー濃度との関係  
Fig. 2 Relationships between turbidity and methylene blue concentration in solution

表1 供試岩石の基本特性  
Table 1 Basic characteristics of rocks tested

	球相当直径 (cm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	空隙率 (-)	有効吸着面積 (cm <sup>2</sup> )
塩基性片岩	0.792	3.060	0.640	5.498
蛇紋岩	0.750	2.921	0.636	5.645
中国産石英斑岩	0.797	2.753	0.502	4.814
日向産石英斑岩	0.758	3.086	0.593	5.180

$S$  : 岩石の有効吸着面積 ( $\text{cm}^2$ )

岩石による物質吸着では、岩石が堆積した状態であるため、有効な吸着面積は岩石粒子単独の場合の吸着面積よりも小さくなるはずである。すなわち (2) 式にあるように、岩石によるメチレンブルーの吸着面積は有効表面積  $S$  としなければならない。岩石粒子の形状は非常に複雑で吸着面積を測定することは困難である。そこで複雑な形状をした物体の形状係数  $\phi_s$  と空隙率  $\varepsilon$  に関する次の白井 (1982) の式

$$\phi_s = \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{11.1\varepsilon^3}} \quad (3)$$

を使って比表面積の概念に基づき、次式で堆積された岩石粒子の有効吸着面積  $S(\text{cm}^2)$  を算定した。

$$S = \pi D_p \sqrt{11.1\varepsilon^3(1-\varepsilon)} = \left(\frac{6W_r}{\pi\rho_r}\right)^{2/3} \sqrt{11.1\varepsilon^3(1-\varepsilon)} \quad (4)$$

$D_p$  : 岩石の球相当直径 ( $\text{cm}$ )  $W_r$  : 岩石の質量 ( $\text{g}$ )  
 $\rho_r$  : 岩石密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

ところで、岩石による吸着量を直接測定する方法の場合は、大容量の水溶液を用いるので、岩石によるメチレンブルーの吸着量に比して水溶液中に含まれる残存メチレンブルー量は大きく変化しないために、水溶液のメチレンブルー濃度はほぼ一定として取り扱うことができる。すなわち、(2) 式における  $W_e$  の値を一定値と考えて良いが、本研究で採用した間接測定法の場合、岩石による吸着のために吸着平衡の位置である  $W_e$  の値が変化するため、(2) 式を線形の式として取り扱うことはできない。これはちょうど、吸湿体の平衡含水率を測定しようとする場合と比較するとわかりやすい。湿度が一定になるようコントロールされた広い空間の中に吸湿体を置いて平衡含水率を測定する場合と、湿度コントロールのない狭い空間に吸湿体を入れると、周囲の空間の水分を吸湿体が吸収するために、平衡の条件が同時に変化しつつ平衡含水率に近づく場合とが、それぞれ岩石によるメチレンブルー吸着における直接法及び間接法での平衡吸着への接近の仕方と同じである。

岩石による平衡吸着に達するまでの時間は意外に長く、今回の測定期間 6～7 日ではほぼ平衡と見なせる試験区もあったが、多くは平衡には達しなかった。測定最終日の吸着量を近似的な平衡値として、吸着量と溶液濃度との関係をプロットしてみると、図 3 のようになった。

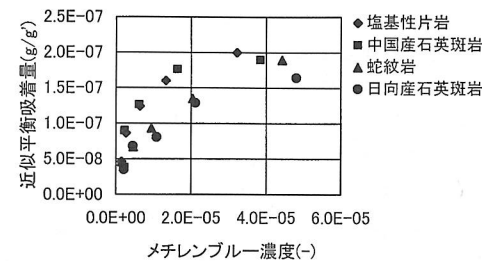


図 3 メチレンブルー濃度と近似平衡吸着量の関係 (20°C)  
 Fig. 3 Relationships between methylene blue concentration and the approximate equilibrium quantity adsorbed on rocks (20°C)

この図は溶液温度 20°C の場合の供試岩石についてプロットしたものであるが、10、30°C も同様の傾向である。図のように、近似的な平衡吸着量である測定最終日における吸着量は、溶液の濃度、すなわちメチレンブルーの濃度との間に、指数関数的に一定値に漸近する関係が成り立つようである。これは IUPAC (国際純正応用化学連合) による吸着等温線に関する 6 類型 (例えば竹内, 2000) における I 型であり、その吸着等温式は、次式で表現できる。

$$w_e = w_\infty \{1 - \exp(-\beta C)\} \quad (5)$$

$W_\infty$  : 溶液濃度を十分に高めて一定とした場合に

達し得る平衡吸着量 ( $\text{g}/\text{g}$ )

$\beta$  : 濃度依存係数 (—)

$C$  : メチレンブルー溶液の重量濃度 (—)

また、岩石を投入したボトル内では、吸着物質であるメチレンブルーの質量に関して岩石による吸着量と、溶液内に残存する量のトータルにおいて次式の質量保存式が成り立たなければならない。

$$\rho_w V \frac{dC}{dt} + \frac{dw}{dt} = 0 \quad (6)$$

$\rho_w$  : 水の密度 ( $=1\text{g}/\text{cm}^3$ )  $V$  : 溶液量 ( $\text{cm}^3$ )

これら (2)～(6) 式によって表現される岩石による物質吸着プロセスのモデルを利用して、シミュレーションにより岩石の物質吸着に関する基本特性である、吸着速度係数  $k$ 、吸着平衡に関する濃度依存係数  $\beta$ 、平衡吸着量  $W_\infty$  を求めた。シミュレーションによるこれらの値の推定では、(2)～(6) 式による吸着量の計算値と実測値との間の誤差の 2 乗合計が最小となるよう、ExcelVBA (Microsoft) による直接探索を行った。シミュレーションによって得られた推定値を表 2 に示す。

表 2 供試岩石の物質吸着特性値  
 Table 2 Mass adsorption characteristics of rocks tested

塩基性片岩				
温度 (°C)	$k(1/\text{h}/\text{cm}^2)$	$w_\infty (\text{g}/\text{g})$	$\beta (-)$	S.D. ( $\text{g}/\text{g}$ )
10	$7.09 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-7}$	$8.01 \times 10^4$	$1.10 \times 10^{-8}$
20	$4.57 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^6$	$7.71 \times 10^{-9}$
30	$2.00 \times 10^{-4}$	$8.15 \times 10^{-7}$	$1.30 \times 10^5$	$7.08 \times 10^{-9}$
中国産石英斑岩				
温度 (°C)	$k(1/\text{h}/\text{cm}^2)$	$w_\infty (\text{g}/\text{g})$	$\beta (-)$	S.D. ( $\text{g}/\text{g}$ )
10	$9.97 \times 10^{-4}$	$3.02 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^5$	$1.36 \times 10^{-8}$
20	$2.29 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-7}$	$1.90 \times 10^5$	$4.62 \times 10^{-9}$
30	$1.66 \times 10^{-4}$	$9.03 \times 10^{-7}$	$1.20 \times 10^5$	$6.54 \times 10^{-9}$
蛇紋岩				
温度 (°C)	$k(1/\text{h}/\text{cm}^2)$	$w_\infty (\text{g}/\text{g})$	$\beta (-)$	S.D. ( $\text{g}/\text{g}$ )
10	$1.08 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-7}$	$6.02 \times 10^4$	$9.64 \times 10^{-9}$
20	$4.30 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-7}$	$7.03 \times 10^4$	$8.41 \times 10^{-9}$
30	$8.86 \times 10^{-5}$	$8.02 \times 10^{-7}$	$1.50 \times 10^5$	$6.36 \times 10^{-9}$
日向産石英斑岩				
温度 (°C)	$k(1/\text{h}/\text{cm}^2)$	$w_\infty (\text{g}/\text{g})$	$\beta (-)$	S.D. ( $\text{g}/\text{g}$ )
10	$1.24 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-7}$	$6.04 \times 10^4$	$1.14 \times 10^{-8}$
20	$3.26 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-7}$	$5.00 \times 10^4$	$1.11 \times 10^{-8}$
30	$5.79 \times 10^{-5}$	$8.02 \times 10^{-7}$	$1.20 \times 10^5$	$6.07 \times 10^{-9}$

表中の S.D. は、シミュレーションによって求められたこれら推定値における計算値と実測値との間の標準偏差である。得られた岩石の基本特性の推定値を用いて供試岩石の各々について物質吸着プロセスをシミュレーションした結果を図 4～7 に示す。

吸着速度は温度が高ければそれだけ早くなるように思われがちであるが、図中の吸着量の実測値のプロットを見るとわかるように、10、20°C では温度の高い 20°C の方が吸着が速やかに行われているが、30°C では逆に吸着速度が 10°C よりも遅くなる傾向がいずれの供試

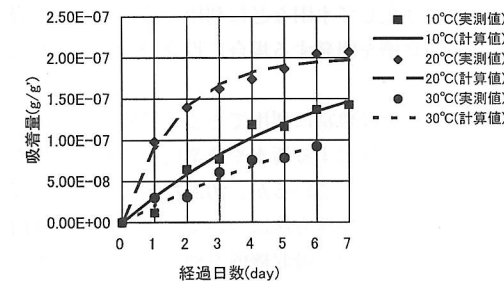


図 4 物質吸着プロセスシミュレーション (塩基性片岩)  
 Fig. 4 Mass adsorption process simulation for basic schist rocks

岩石についても観測されている。岩石を利用した汚濁物質の吸着では 20°C が吸着速度の点で最も速いようである。そのことは、シミュレーションによる岩石の物質吸着特性の推定値に端的に表れており、表 2 の吸着速度定数  $k$  の推定値がいずれの供試岩石についても 20°C において 10°C 及び 30°C よりも高い値となっていることからもうかがえる。一方、岩石による物質吸着の最大量を決定づける平衡吸着量  $W_\infty$  は、30°C の方が 10°C 及び 20°C の約 4～4.5 倍程度の吸着量となっている。平衡吸着量  $W_\infty$  はどの岩石についてもほぼ同じく

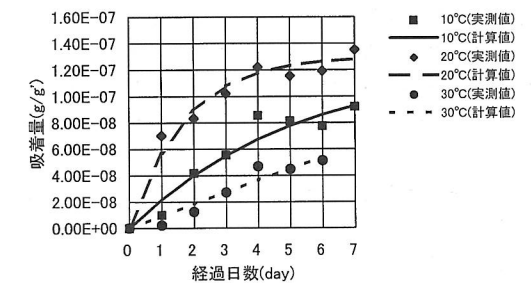


図 5 物質吸着プロセスシミュレーション (蛇紋岩)  
 Fig. 5 Mass adsorption process simulation for serpentinite rock



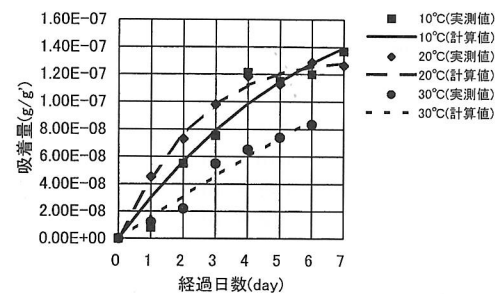


図6 物質吸着プロセスシミュレーション (中国産石英斑岩)

Fig. 6 Mass adsorption process simulation for Chinese quartz porphyry

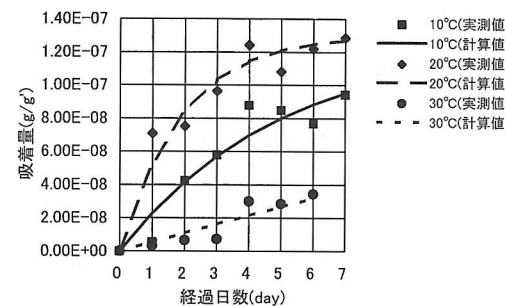


図7 物質吸着プロセスシミュレーション (日向産石英斑岩)

Fig. 7 Mass adsorption process simulation for 'Hyuga' quartz porphyry

らいであるが、中国産石英斑岩が若干高い数値を示している。表中の  $W_{\infty}$  の値は供試岩石 1g' に対するメチレンブルー吸着量の g 数である。汚濁物質の吸着に岩石を利用する場合には g 単位ではなく kg 単位での利用が現実的であろうから、1kg の岩石について 0.8 ~ 0.9mg の吸着浄化が期待される。しかし、吸着現象は非常に複雑な現象で、吸着メカニズムも単に汚濁物質の粒子径による岩石表面の細孔への物理的トラップの他、汚濁物質の帯電による静電作用による吸着もある。ここで解析によって得られた吸着速度係数  $k$  は、メチレンブルーが溶液中では正に帯電していることから分子径による岩石表面への物理的トラップと帯電による静電トラップの両方を含む総括吸着速度と考えられる。メチレンブルーの分子量は 319.9 で、コロイド化した大きな汚濁物質に比較すると非常に小さな物質と言える。吸着現象の複雑さのゆえに、今回明らかになった岩石によるメチレンブルー吸着能推定の結果か

ら、メチレンブルーと同程度の分子量の、広範な汚濁物質の岩石による吸着能を推定することには未だ課題が残されているものの、メチレンブルーと同じ帯電状態及び粒子径をもつ汚濁物質の岩石による吸着能を推定する一つの目安として利用できるものと考ええる。汚濁物質の規制値は、下水道法での排水基準では、物質によるが、水銀の 0.005mg/L を除けばおおむね 0.003 ~ 10mg/L 程度 (半谷ら, 1985) であるから、岩石による浄化固定層のような形式で物質吸着をすれば有効ではないかと考えられる。物質吸着等温式の濃度依存係数  $\beta$  の値は塩基性片岩の 10°C、蛇紋岩の 10°C と 20°C、日向産石英斑岩の 10°C と 20°C が  $10^4$  オーダーとなっており、30°C に比べて吸着平衡値の濃度依存が緩慢であることを示している他、塩基性片岩の場合は 20°C で 1 オーダー高い値となっている点が特異であるが、その特異性の理由については今のところ不明である。

### 摘 要

濃度変動を比較的精密に測定可能なメチレンブルー溶液を利用して天然岩石の汚濁物質浄化能力を推定するため、上限初期濃度 10 ~ 20ppm、溶液温度 10 ~ 30°C 範囲における塩基性片岩、蛇紋岩、中国産石英斑岩、日向産石英斑岩の吸着実験を行い、溶液濃度の変化を計測する間接法により岩石による吸着量を算出した。物質吸着プロセスのモデル式を立て、岩石吸着量の経日変化のデータをもとにシミュレーション手法により岩石の物質吸着の諸特性を推定した。得られた岩石の物質吸着に関する諸特性は、今後、例えば農業施設から多段階で処理される汚水の、比較的汚濁物質の粒径が小さくなる終末処理段階において、天然岩石を固定層とする汚濁物質浄化装置を開発する場合や、農業用水のように粒径の小さな汚濁物質が懸濁する低濃度の汚水を浄化して水田などに利用するための天然岩石による浄化槽を開発する場合に役立つものと思われる。

なお、本研究は豊富に利用できる天然岩石を利用して農業施設から排出する汚水や農業用水の水質浄化を図ることを目的としているが、汚濁物質を吸着した天然岩石のその後の処理方法については、微生物を利用した分解や植物の根の吸収機能を利用した回収など、今後の検討課題である。

また、本研究で提案した天然岩石の吸着モデルは、吸着物質の物理的トラップと静電作用によるトラップ

とを総括して取り扱ったものである。汚濁物質によって粒径や帯電性に違いがあることから、今後吸着モデルのさらに詳細な検討が必要と思われる。

### 引用文献

近藤精一・石川達雄・安部郁夫 (1991): 吸着の科学, 丸善, 31-97.

半谷高久, 小倉紀雄 (1985): 改訂 2 版水質調査法, 丸善, 355-366.

Langmuir, L. (1918): J. Amer. Chem., 40, 1361.

白井 隆 (1982): 流動層, 丸善, 36-45.

竹内 雍 (2000): 吸着分離, 培風館, 31-59.

吉村卓紘 (2003): 中国・碾子山産石英斑岩素材の開発, 高知大学農学部卒業論文.

## Estimation of Pollutant Adsorption Capacity of Natural Rocks using Methylene Blue Solution

Toshio KAWANO<sup>\*1</sup>, Takahiro YOSHIMURA<sup>\*1</sup>, Masafumi KAWAI<sup>\*1</sup> and Katsumi ISHIKAWA<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup> Faculty of Agriculture, Kochi University, Nankoku 783-8502

### Abstract

A water purification process is essential in flow waste water away from agricultural facilities or in using water for agriculture, but it in general costs much. Rocks produced abundant in nature are porous structure and have property of adsorbing solid material in suspension because of charge on the surface, and therefore it will have potential for one of useful methods of water purification methods. However, pollutant adsorption capacity of natural rocks is still not clear from qualitative point of view.

Then, to quantitatively determine the mass adsorption capacity of natural rocks, a series of adsorption tests were conducted at the solution temperatures ranging from 10 to 30 °C with an initial maximum methylene solution concentration ranging from 10 to 20 ppm, using methylene blue as adsorptive medium. Four kinds of natural rocks, shist rocks, serpentine rocks, Chinese quartz porphyry rocks and 'Hyuga' quartz porphyry rocks were used for the tests. A mass adsorption process model constructed from a combination of Langmuir's adsorption rate equation and adsorption isothermal equation classified as I type of IUPAC's classification of equation types was proposed. Then the adsorption process was simulated using this model.

It was found that daily changes in methylene quantity adsorbed on the rocks tested were simulated well, and the basic adsorption properties of those rocks were well simulated and estimated.

The results demonstrated that the adsorption rate of rocks at 20°C was more rapid than that at 10 or 30°C, and also indicated that total adsorption quantity on the rocks peaked at 30°C reaching  $8.02 \times 10^{-7}$  to  $9.03 \times 10^{-7} \text{g/g}_{\text{rocks}}$ , which were 4 to 4.5 times values at 10 and 20°C.

**Keywords:** Methylene blue, Natural rocks, Pollutant, Estimation of Adsorption Capacity