

III-204 アンモニアに対する土の吸着特性について

岐阜大学工学部 正員 佐藤 健 宇野尚雄 湯浅 晶

岐阜大学工学部 学生員 ○榎橋秀行

1. はじめに

最近原子力発電所の地下格納、低レベル放射性廃棄物や都市ゴミの地中処分などが計画され、実験的に実施されつつある。地下水汚染を考える際、汚染物質の拡散・移流現象がしばしば論議されるけれども、地盤工学の立場からながめて各種汚染物質が土質にどのように吸着され、その程度はいか程かを事前に調べておくことも重要であると考えた。本研究は土の吸着特性調べるための簡便な方法を探索するために、衛生工学の分野などでよく用いているバッチ試験について2.3の検討を加えたものである。土による吸着の主な要因には、イオン交換反応と特異吸着の2つがある。本研究で用いた被吸着質は NH_4^+ イオンである。特異吸着が問題となるのは Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} などの重金属イオンであるので、本研究ではイオン交換反応に的を絞って考えた。

2. 実験方法

NH_4^+ イオンを含む NH_4Cl 溶液を被吸着質として用いた。土は豊浦砂と長良川シルト、更に比較のために豊浦砂と粒径の等しいガラスビーズを用いた。吸着実験は先ほど述べたバッチ試験という方法で行った。この方法は容器に溶液と土を入れて振とうし、振とう前後の溶液の濃度変化から土に吸着した量を算出するものである。溶液中の NH_4^+ イオンの濃度変化は吸光度法によって測定した。 NH_4^+ イオンに含まれるNのことを $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (アンモニア態窒素)という。 NH_4^+ イオンを含む溶液にフェノール・ニトロプルシッド溶液と次亜塩素酸ナトリウムを加えると、この $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と反応してインドフェノール青と呼ばれる発色が始まる。この青色は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が大きいほど濃くなる。この青色の濃さを吸光度(ABS)という数値に直して定量するのが吸光度法である。ABSと $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度(mg/l)の間には

$$\text{ABS} \approx 0.75 \times (\text{NH}_4^+\text{-N濃度(mg/l)})$$

の関係があるので、バッチ試験前後のABSの変化を測定すれば濃度変化がもたら

3. 実験結果

3.1 ガラスビーズの吸着実験

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初期濃度1.058mg/lの NH_4Cl 溶液200mlにガラスビーズ4gを入れてバッチ試験を行った結果、20本のサンプルのデータから、0.028mg/lの濃度変化がみられた。

3.2 豊浦砂、長良川シルトの吸着実験

実験結果から、次の2つの傾向がみられた。

- ・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。この原因の1つはpHの影響だと思われる。
- ・豊浦砂と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初期濃度0.636、1.126(mg/l)の NH_4Cl 溶液による吸着実験では、砂の量が少ないほど濃度変化が大きい。これは豊浦砂に初めから NH_4^+ イオンが吸着しており、これが新たな吸着を妨げているためではないか、という懸念が生じた。

3.3 蒸留水による豊浦砂と長良川シルトの脱離実験

やはり NH_4^+ の脱離があり、試料が初期状態で既に NH_4^+ を吸着していることが明らかになった。しかも長良川シルトのほうが豊浦砂よりも初期吸着量が多いことが確認された。しかし濃度平衡のために1g当たりの吸着量は確定できなかった。

3.4 NaCl水溶液による豊浦砂と長良川シルトの脱離実験

非常に濃度の大きなNaCl溶液に土を入れて溶液中の Na^+ イオンを吸着させることによって、 NH_4^+ イオンを脱離させた。蒸留水に対して約1.5倍の脱離効果があった。

3.5 洗浄による脱離効果を調べる実験

水道水と蒸留水により、煮沸と洗浄を繰り返した後の試料でバッチ試験を行った結果、水道水のほうが蒸留水よりも脱離効果があることが分かった。

3.6 豊浦砂と長良川シルトの吸着キャパシティを調べる実験

この実験はCEC(陽イオン交換容量)を求めるものであったが、実験の途中で問題点が見つかったために中止した。その後資料を調べたりしたが、いまのところCECの測定法の詳細はよくわからない。

4. 考察

一般に吸着の様子を表現するためには、吸着等温線が用いられる。これは系の中の平衡状態の点をつないだものである。図-1にしめすのはヘンリー型吸着等温線である。この直線の傾き kd を分配係数という。3.3の脱離実験の吸着等温線がヘンリー型だと仮定し、このデータを用

いて分配係数 kd と初期吸着量 q_0 を算出したところ、豊浦砂では $kd=0.563$ 、 $q_0=0.039\text{mg/g}$ であり、長良川シルトでは $kd=0.312$ 、 $q_0=0.049\text{mg/g}$ であった。

分配係数と初期吸着量が求められたので、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、系の中が平衡状態になっている。初期吸着量と、3.2の吸着実験の吸着量を加えたものが真の吸着量であると考え、実験結果を再プロットしたものが図-3である。 $q=kd\cdot C$ の直線とは異なる位置に点がプロットされた。しかし、初期濃度、固液比の同じものを結ぶげると図に示したような曲線が描ける。特に、固液比の同じものを結んだものはラングミュア型、あるいはフロイントリッヒ型と呼ばれる吸着等温線の形になった。先ほど吸着等温線をヘンリー型1本だけ考えて求めた q_0 、 kd が全く意味がないかというそうではない。初期濃度が低くなると破線のグラフは左によっていき、初期濃度=0では $q=kd\cdot C$ とこの破線が接している。しかも初期吸着量は小さいため、その脱離反応は $q=kd\cdot C$ とこの破線が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。

このヘンリー型吸着等温線をモデルにして計算すると、「初期吸着量のある土を用いて脱離実験をした際の濃度変化量と、ある初期濃度の溶液で吸着実験をしたときの濃度変化量の合計」と、「初期吸着の無い土を用いて吸着実験を行ったときの濃度変化量」とが等しくなる。だがこれはあくまでモデル上の計算であって実際にはうまくいかない。土粒子の表面には NH_4^+ イオン以外の陽イオンも吸着しているため、洗浄して初期吸着の無い土を作ろうとするとこれらの陽イオンも脱離する事によって土の性状が変わってしまい、比較することができなくなってしまうからである。

5. おわりに

- 本研究を通じて確認できた主な事柄は次の4つである。
- ・土の1g当たりの吸着量は一定ではない。よって土の量を2倍にしても、2倍の濃度変化があるわけではない。
 - ・吸着等温線から初期吸着量が算出でき、豊浦砂は0.039mg/g、長良川シルトは0.049mg/g程度であることが確認できた。
 - ・同じ土を用いても、初期性状によって吸着量が違ってくる。
 - ・パラメータ(固液比、初期濃度など)のとり方によって、吸着等温線が何本も描かれる。

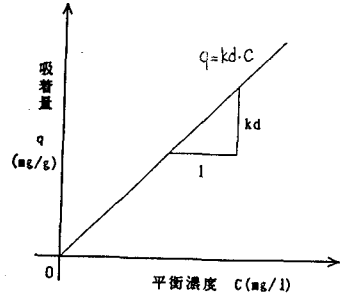


図-1 ヘンリー型吸着等温線

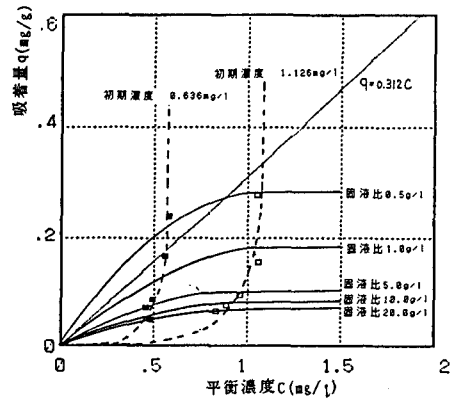


図-2 長良川シルトの吸着等温線

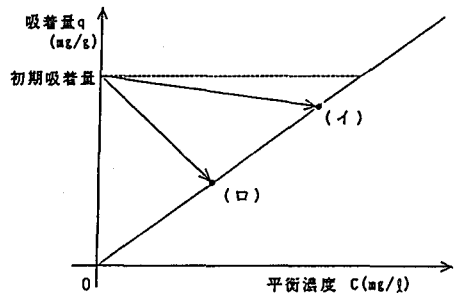


図-3 平衡状態との関係について