

II-345

土壌によるヒ素吸着に及ぼす共存イオンの影響

（財）電力中央研究所 正員○五十嵐敏文

（財）電力中央研究所 正員 下垣 久

1. はじめに

石炭灰中のヒ素（As）含有量は土壌よりも多いので¹⁾、石炭灰溶出水には若干量のAsが含まれることが予想される。石炭灰埋立地には、必要に応じてしゃ水工を設ける場合があるが、その設計合理化を図るためには、石炭灰中に含まれる微量物質の埋立地周辺土壌による吸着挙動を評価することが必要である。本報では、微量物質の一つであるAsの砂やロームによる吸着特性をバッチ試験およびカラム試験によって実験的に検討した。

表-1 砂およびロームの性状

	SAND	SIEVED LOAM
SPECIFIC GRAVITY	2.68	2.73
GRAIN SIZE DISTRIBUTION		
SAND(%)	99	100
SILT(%)	1	0
CLAY(%)	0	0
CATION EXCHANGE CAPACITY (meq/100g)	3.9	24
EXCHANGEABLE CATIONS (meq/100g)		
Ca	1.8	3.0
Mg	0.6	1.5
Na	0.8	0.2
K	0.1	0.2

2. 試験方法

被吸着質であるAsには、ひ酸二ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶液を使用し、吸着剤としては、表-1に示す物理化学性状を有する砂およびロームを用いた。ただし、ロームはカラム試験の通水性を考慮して0.42mm以下の細粒分は除去し、粗粒分だけを試験に供した。

2.1 バッチ試験方法 バッチ試験では、共存イオンの種類・濃度やpHをある条件に設定したAs溶液に、所定量の土壌試料を加え、1日振とう後のAsの液相濃度変化から吸着量および固液相濃度比で定義される分配係数Kdを求めた。ここで、共存イオンとしては、Cl, SO_4

表-2 カラム試験条件一覧

RUN	SOLUTION	SOIL	L (cm) *	f (-)	V (cm/h)
1	As 5 mg/l	SAND	10.2	0.44	23
1'	DISTILLED WATER	SAND	10.2	0.44	23
2	As 5 mg/l, Ca 100 mg/l	SAND	9.6	0.41	27
2'	DISTILLED WATER	SAND	9.6	0.41	27
3	As 5 mg/l, Ca 100 mg/l	LOAM	1.7	0.79	27

* SOIL LAYER THICKNESS

の陰イオンおよびNa, Caの陽イオンを選択した。溶液のpH調整には、塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液をAs溶液に添加する方法を用いた。ただし、As吸着のpH依存性をみる場合は、pHが時間とともに変化しやすいので振とう時間は1時間とした。また、石炭灰溶出水には多量のCaを含むので、それを模擬する場合はAs溶液に塩化カルシウム溶液をCaとして100mg/l共存させた。

2.2 カラム試験方法 カラム試験は、内径16mmのアクリル製カラムに土壌試料を充填し、As溶液を上向流で飽和浸透させた。As溶液の供給にはチューブポンプを用い、流出水の採取・分画にはフラクションコレクターを用いた。表-2には、カラム試験ケースを整理して示す。

3. 試験結果

3.1 バッチ試験結果 図-1は、AsのKdと共存 Cl^- （NaCl, CaCl_2 を使用）および共存 SO_4^{2-} （ Na_2SO_4 を使用）濃度との関係をバッチ法によって検討した結果である。なお、試験時のpHは5.5～6.5の弱酸性であった。この図から、これらの陰イオンが地下水や河川水のように0.1 meq/l程度存在する場合から、海水のように10² meq/l程度存在する場合に至るまで、陰イオンの対となる陽イオンがCaの場合を除いて、AsのKd値はほとんど変化しないことがわかる。Caが共存する場合には、砂、ロームのどちらに対しても、Ca濃度の増加とともに見かけ上Kd値は増加傾向を示した。このことは、ここで検討した共存イオンの中で陽イオンである Ca^{2+} だけがAs吸着に影響を及ぼすことを示す。一方、pHの影響は図-2に示すように広範なpH領域でKdの変化はほ

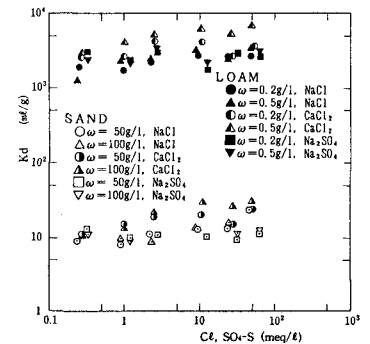


図-1 AsのKdに及ぼす共存イオンの影響

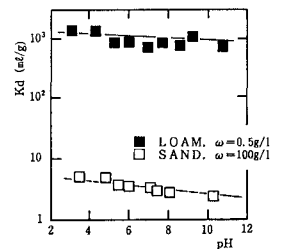


図-2 AsのKdに及ぼすpHの影響

とんど認められなかった。図-3は、共存Caの有無によるAsの吸着等温線の相違を示したもので、図-1で示された結果と同様な傾向が認められる。また、陽イオンの吸着等温線とは異なり²⁾、固液比の影響はほとんどないこともわかる。

3.2 カラム試験結果

飽和砂層を通してのAsの流出曲線を図-4に示す。図の縦軸は流入濃度 C_0 に対する流出濃度 C の比をとり、横軸は総流出水量 Q をとった。この図には、共存Ca濃度がゼロの場合のAsの吸着過程であるケース1とその脱離過程であるケース1'、共存Ca濃度が100mg/lの場合の吸着・脱離過程であるケース2、2'を示す。この図から、Caが共存する場合の方がAsの遅延効果が大きいことがわかる。このことは、一次元移流拡散式に吸着モデルとして K_d を組み込んだ式(1)でAsの移行を評価すると、図中の実線で示すように、ケース1、1'で $K_d = 2 \text{ ml/g}$ 、ケース2、2'で $K_d = 4 \text{ ml/g}$ とすることによって、Asの実測流出曲線の初期段階を概ねシミュレートできることがわかる。

$$\left(1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{V}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここに、 θ ：体積含水率（飽和の場合間隙率 f となる）、 ρ_b ：充填密度、 V ：ダルシー流速、 D ：分散係数、 C ：As濃度、 t ：時間
しかし、ケース2'におけるAsの脱離直後の急激なAs濃度の上昇は、 K_d モデルでは表現できなかった。これは、吸着過程でCaがAsと共存すると、一部のAsとCaとが錯体を形成し、それが土壤に吸着され、流入Ca濃度がゼロとなる脱離過程で錯体の形で吸着したAsが脱離するためであると考えられる。図-5はケース2におけるAsとCaの破過曲線を示す。この図から、Ca破過特性は $K_d = 0.2 \text{ ml/g}$ と設定することにより、Asの破過特性は K_d の他に式(2)に示すAs濃度に関する一次反応定数である K_w を考慮することでより実測値に近い解析結果を得ることができると考えられる。

$$\left(1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{V}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K_w \cdot C \quad (2)$$

ロームに対するAs・Ca共存系の破過曲線を図-6に示す。この図から、ロームに対しても砂に対するモデルと同様なモデルが適用できることがわかる。すなわち、Caに対しては $K_d = 10 \text{ ml/g}$ と設定することによって、Asに対しては $K_d = 2500 \text{ ml/g}$ 、 $K_w = 6 \text{ h}^{-1}$ と設定することによって実測破過曲線をシミュレートできた。以上のカラム試験

で得られた K_d を吸着等温線上で表示したものが図-2中に示す直線である。これらの直線とバッチ試験で得られたプロット群とを比較すると、Caが共存しない場合は比較よく一致するが、Caが共存する場合はあまりよい一致は認められなかった。これは、Ca共存系においてはカラム試験結果を表現するために使用した K_w の効果がバッチ試験結果には十分反映されていないためであると考えられる。（参考文献）1) Ainsworth, C.C., and Rai, D.: EPRI Report, EA5321, 1987 2) 五十嵐他；電中研報告 U87003, 1987

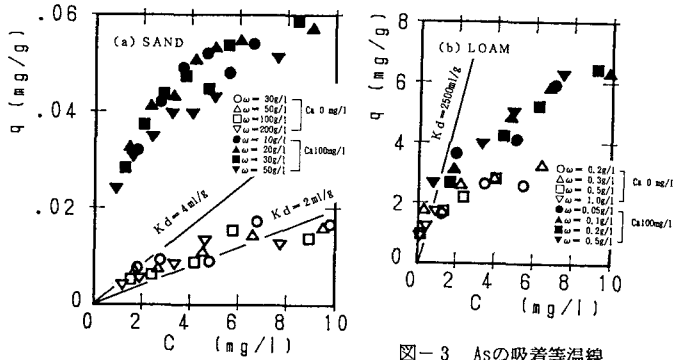


図-3 Asの吸着等温線

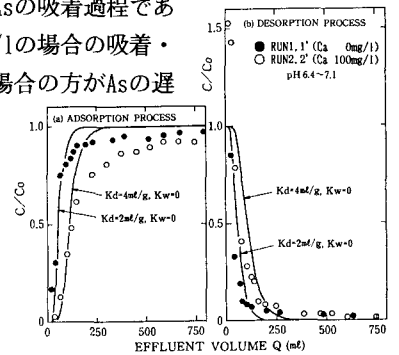


図-4 砂のAs流出曲線 (Run 1, 1', 2, 2')

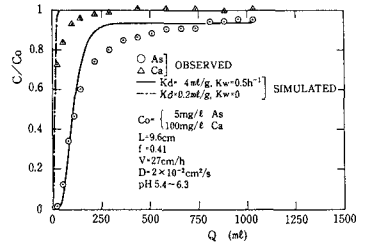


図-5 砂のAsおよびCaの流出曲線 (Run 2)

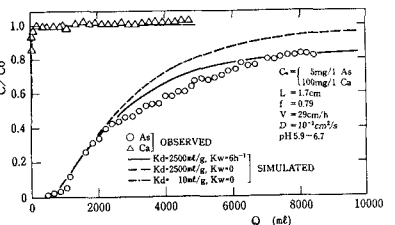


図-6 ロームのAsおよびCaの流出曲線 (Run 3)