

土への交換性陽イオンの吸着・脱着メカニズムに関する実験的研究

東海大学大学院 学生会員 ○小野 幹平  
東海大学工学部 正会員 本間 重雄

1. まえがき

自然堆積土、特に粘性土は一般にその土粒子表面が負の電荷を帯びており、静電的引力により正に帯電したイオンを吸着する。先の福島第一原発事故により大気中に放出された放射性セシウム(<sup>137</sup>Cs)はその半減期が30年と長く、大気粒子物質や雨などを媒体として地表に沈着している。それらは地下水や土間隙水中で一価の陽イオン(Cs<sup>+</sup>)として存在し、土粒子への吸着が進む結果、土壌汚染が長期化する恐れがある。セシウムはカリウムなどと同じアルカリ金属類に属し、土への吸着や生物濃縮過程ではカリウム(K<sup>+</sup>)と似た挙動を示すとされている<sup>1,2)</sup>。セシウム汚染土の浄化対策に関する研究が各研究機関において精力的に行われているが、当大学でセシウムを実験に使うことは不可能なため、セシウムと似た挙動を示す K<sup>+</sup>を用いた土の浄化実験を行った。研究では、土に吸着された一価カリウム陽イオン(K<sup>+</sup>)を二価陽イオンであるカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)により脱着置換されるメカニズムについて調べた。

2. バッチ平衡試験

溶質の土への吸着や土からの脱着特性を調べるには通常バッチ平衡試験が用いられる。図-1 にバッチ平衡試験の一般的な手順を示す。

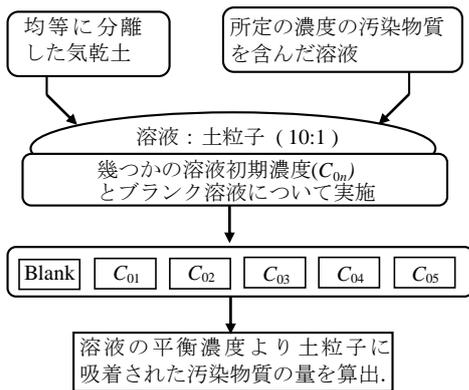


図-1 バッチ平衡試験の手順

土にすでに吸着されている溶質のうち K<sup>+</sup>と Ca<sup>2+</sup>の溶出を調べる実験を最初に行った。実験にはローム、黒土、山砂を用い、図-2 はロームについての結果例である。全体的に3週間くらいで濃度と PH が一定に落ち着いた。ロームでは Ca<sup>2+</sup> = 50 mg/L 以上の溶出濃度となり、山砂と黒土は Ca<sup>2+</sup> = 50 mg/L 以下となった。K<sup>+</sup>に関しては溶出濃度は約 20 mg/L であった。

次に吸着試験では溶質を含む濃度の異なる溶液と気乾状態の状態土を混ぜ合わせた懸濁液について、吸着

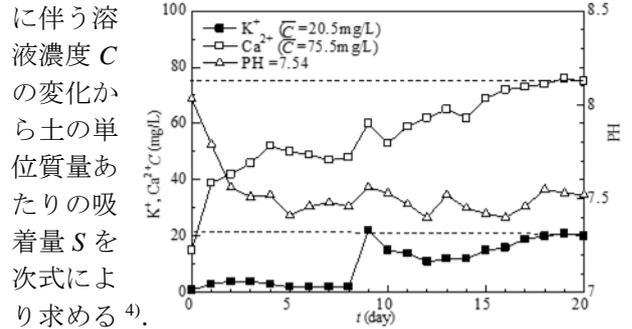


図-2 ロームからの K<sup>+</sup>と Ca<sup>2+</sup>の溶出

$$S = \frac{(C_0 - C)V}{m_s} \quad (1)$$

ここに、C<sub>0</sub>は土試料投入前の原液濃度、Vは溶液体積、m<sub>s</sub>は土の乾燥質量である。図-2 より K<sup>+</sup>は約 20 mg/L 溶出しているため、吸着実験に用いる K<sup>+</sup>溶液はその濃度以上の溶液を用いた。実験には原液濃度 C<sub>0</sub> = 50 mg/L ~ 500 mg/L のカリウムイオン溶液 (V = 100 mL) に 9.3g のローム、6.3g の黒土そして山砂 10g を加え、スプーンで懸濁状態になるまで十分攪拌し、溶液の濃度変化をイオンメーターで測定した。平衡状態における溶液濃度と吸着量の関係を示す実験式として Freundlich 次の吸着等温式が用いられる。

$$\bar{S} = k_1 \bar{C}^{k_2} \quad (2)$$

上式両辺の対数をとると

$$\log_{10} \bar{S} = \log_{10} k_1 + k_2 \log_{10} \bar{C} \quad (3)$$

となるので、両対数紙上への平衡濃度  $\bar{C}$  と平衡吸着  $\bar{S}$  のプロットに対する近似曲線の傾きと、 $\bar{C} = 1$  のときの  $\bar{S}$  より吸着定数 k<sub>2</sub> と k<sub>1</sub> が求められる。図-3 は平衡状態から得られた Freundlich のプロットを示したものである。k<sub>2</sub> の値は 1 に近いため、線形吸着とみなして差支えないものと思われる。

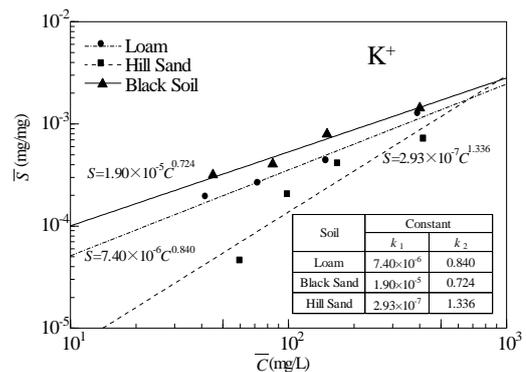


図-3 K<sup>+</sup>に対する Freundlich プロット

### 3. Ca<sup>2+</sup>によるK<sup>+</sup>の脱着効果

一価の陽イオン K<sup>+</sup>を吸着した土に対して二価陽イオン Ca<sup>2+</sup>による脱着効果を調べるにあたり、まず3種類の試料(ローム, 黒土, 山砂)についての Ca<sup>2+</sup>のみの吸着を調べる実験を行った. 図-4は原液濃度 C<sub>0</sub> = 100, 200, 500, 1000 mg/L のカルシウムイオン溶液に気乾状態のローム 9.3g, 黒土 6.3g, 山砂 10g を加え、平衡状態に達したときの溶液濃度 C と土への吸着量 S の関係を示したものである.

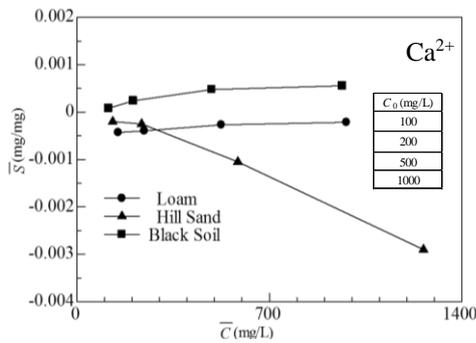


図-4 Ca<sup>2+</sup>吸着特性

図-4より黒土は Ca<sup>2+</sup>を吸着し続けるが、山砂については原液濃度 C<sub>0</sub>が増加につれ逆に Ca<sup>2+</sup>の脱着が生じる結果となった(攪拌時の土粒子の摩擦による影響と思われる).

図-5は原液濃度 C<sub>0</sub> = 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L のカリウムイオン溶液(V = 100 mL)に気乾状態のローム 9.3g を加えた場合の溶液平衡濃度 C と平衡吸着量 S の関係を示したものである. 約30分で吸着平衡に達したが、Freundlich 吸着等温線がおおよそ成立している(○印). 平衡状態に達した後、原液濃度 10,000 mg/L のカルシウムイオン溶液 1 mL を加え(C<sub>0</sub> = 100 mg/L), K<sup>+</sup>の濃度の変化を調べた. Ca<sup>2+</sup>を加えた後の K<sup>+</sup>の平衡濃度は Ca<sup>2+</sup>を加える前よりも増加しているため、K<sup>+</sup>の脱着が生じていることが分かる.

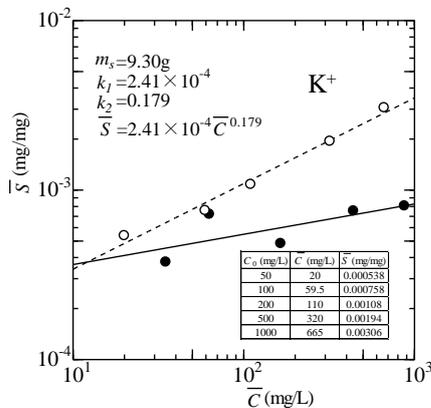


図-5 吸着 K<sup>+</sup>の Freundlich プロット

以上の実験では、カルシウムイオンについては精製された標準溶液を用いたが、現実的には水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> を主成分とする消石灰の使用が有効と思われる. 水酸化カルシウムは 25°C の水に 100 mL に約 0.16g しか溶解しない.

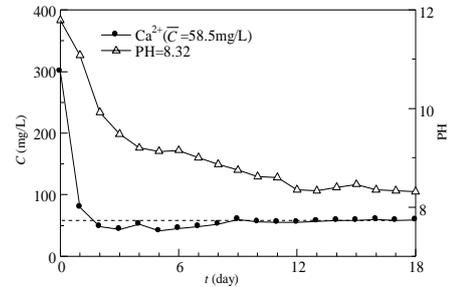


図-6 ロームへの Ca<sup>2+</sup>の吸着

図-6は 100 mL の蒸留水にローム 9.3g, 水酸化カルシウム 0.2g を加えた場合の溶液の Ca<sup>2+</sup>濃度と PH の変化を示したものである. Ca<sup>2+</sup>は 8 日目あたりで平衡に達しているが、PH は最初 12 の強アルカリから次第に低下し弱アルカリに落ち着いていく. 水酸化カルシウムは微量でも水に溶解すると高濃度の Ca<sup>2+</sup>を生ずるため、土粒子に対し強い吸着が起こると考えられる.

最後に、一価陽イオン K<sup>+</sup>を吸着した土に二価陽イオン Ca<sup>2+</sup>を生成する Ca(OH)<sub>2</sub>を加えた場合の K<sup>+</sup>の脱着置換を調べる実験を行った. 図-7はローム, 山砂, 黒土に対し原液濃度 C<sub>0</sub> = 50~1000 mg/L(図-5 と同じ)の K<sup>+</sup>を吸着させ、その後の Ca(OH)<sub>2</sub> 0.2g を加えた場合の K<sup>+</sup>の平衡濃度と平衡吸着の関係を示したものである. 平衡状態に達するまでには約 2 週間を要した. 吸着特性はいずれも非線形であるが、黒土, 山砂, ロームの順に K<sup>+</sup>の脱着が進むことが分かった.

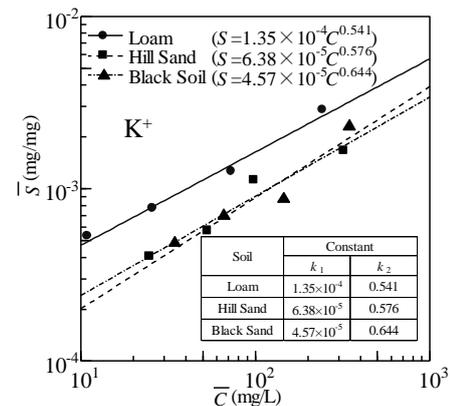


図-7 K<sup>+</sup>吸着土の Ca(OH)<sub>2</sub>による脱着置換対する Freundlich プロット

### 4. 今後の課題

一価のアルカリ金属陽イオンを吸着した汚染土に対し、消石灰を加えて攪拌混合し回転ドラムによる洗浄実験を行い、一価吸着陽イオンの分離回収を試みる実験を予定している.

参考文献: 1) 中尾 敦「セシウムの土壌吸着と固定」, 放射能除染の土壌化学, 特集 1(2012) 2) 放射性セシウムに関する解説, 日本土壌肥料学会ホームページ 3) Yong, Mohanmd, Warkentin 著, 福江正治・加藤義久・小松田清吉訳「地盤と地下水汚染の原理」, 東海大学出版会(1994) 4) 劉海成・本間重雄「土中における吸着性溶の輸送機構」, 東海大学工学部紀要, Vol.51, No.1 (2011)