

粘土鉱物への銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動に関する研究

九州大学大学院工学府 学生会員 ○横畑一也
九州大学大学院工学研究院 正会員 高橋史武
" フェロー会員 島岡隆行

1. はじめに

現在、日本では埋立廃棄物の減容化等の目的から、約 79%の一般廃棄物が焼却処分されている¹⁾。一般廃棄物焼却残渣のほとんどは処分場に埋立処分されているが、重金属や有害化学物質が埋立廃棄物中に長期的に残存し続けている。このため、埋立完了後も浸出水の処理やモニタリング等の維持管理を行うことが義務付けられている。しかし、重金属や有害化学物質は埋立地中において有機物への吸着や再溶出を繰り返しながら移動するなど複雑な挙動を示すことが知られており、現状では科学的根拠をもって重金属の長期的動態を説明することは困難である。そのため、廃止後の埋立完了跡地の跡地利用を促進するために、廃棄物層内における重金属の長期的な挙動を科学的に解明することが社会的に求められている。既存研究より、焼却残渣より分離・精製した腐植物質との錯体形成が、銅の挙動に大きく影響を与えていることを確認した²⁾。このことから、腐植物質と銅の錯体形成後の挙動を明らかにすることは埋立地内での重金属の長期的動態を解明する上で重要であると考えられる。本稿は、腐植物質(フルボ酸)との錯体形成後の銅の挙動として粘土鉱物への吸着挙動に着目し、粘土鉱物への吸着実験を行うことで銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動を解明することを目的とした。また、イライト、ベントナイトへの吸着実験を行うことで、粘土鉱物種による吸着能の違いについても比較・評価した。

2. 実験概要

2-1. 試料

本稿では、粘土鉱物として、焼却灰の風化過程で生成されることが確認されているイライトと³⁾、重金属吸着材として広く研究されているベントナイトを用いることとした⁴⁾。銅は硝酸銅三水和物を用いることとし、フルボ酸に関しては、標準試料として国際腐植物質学会(International Humic Substances Society, IHSS)より頒布されているフルボ酸(Suwannee River Fulvic Acid Standard)を使用した。本稿では、銅、フルボ酸およびその錯体物の粘土鉱物への吸着挙動を解明するため、溶液中に銅のみが存在する場合(試料 1)、フルボ酸のみが存在する場合(試料 2)、両者が共存する場合(試料 3)の 3 種類の実験試料を用意した。

2-2. 粘土鉱物(イライト、ベントナイト)への吸着実験

各実験試料溶液にイライトを液固比 100(L/S = 100)、ベントナイトを液固比 500(L/S = 500)でそれぞれ添加した。その後、1.0 mol/L NaOH、1.0 mol/L HNO₃を用いて溶液中の pH を 5.0±0.2 に調整し、吸着平衡に達するようスターラーを用いて 6 時間攪拌した(200 rpm)。6 時間攪拌後、試料 1、3 については、ICP-AES を用いて吸着平衡時の溶液中の銅イオン濃度を測定した。試料 2、3 については、吸着平衡時の溶液中の TOC 濃度を測定した。また、粘土鉱物への銅、フルボ酸の吸着量を定量的に把握するため、6 時間攪拌後の実験試料中の粘土鉱物を回収し、凍結乾燥後、1.0 mol/L HNO₃を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによる酸抽出を行い、粘土鉱物に吸着した銅、フルボ酸を溶出させた。さらに残渣物に 1.0 mol/L NaOH を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによるアルカリ抽出を行い、酸抽出で溶出しきれなかったフルボ酸を溶出させた。試料 1、3 の酸抽出液については、ICP-AES を用いて粘土鉱物から溶出した銅イオン濃度を測定し、さらに、試料 2 の酸抽出溶液、試料 2、3 の酸・アルカリ抽出液において TOC を用いて抽出液中のフルボ酸濃度を測定することで、粘土鉱物への銅およびフルボ酸の吸着量を算出した。

2-3. 実験結果の評価方法

実験結果を基に、Langmuir 型吸着等温式を用いて 6 時間攪拌時の銅、フルボ酸のイライト、ベントナイトへの最大吸着量(q_{max})および吸着平衡係数(K)を算出した。さらに、フリー銅イオンとフルボ酸錯体中の銅の粘土鉱物への吸着挙動を表わす試料 3 の計算結果と、フリー銅イオンのみの吸着挙動を表わす試料 1 の計算結果を比較することで、フルボ酸と錯体を形成した銅の粘土鉱物への吸着量を算出し、フルボ酸錯

表 1. 各実験試料における最大吸着量(q_{max})および吸着平衡係数(K)

	イライト				ベントナイト			
	試料1	試料2	試料3	フルボ酸錯体	試料1	試料2	試料3	フルボ酸錯体
q_{max} [mg-Cu ²⁺ /g]	4.23	-	5.38	1.21	12.6	-	15.7	4.36
K [L/mg-Cu ²⁺]	4.4×10^2	-	3.3×10^2	1.2×10^2	1.6×10^1	-	6.0×10^2	4.6×10^3
R ² [-]	0.94	-	0.88	0.99	0.82	-	0.94	0.92
q_{max} [mg-FA/g]	-	1.53	2.59	-	-	1.66	4.19	-
K [L/mg-FA]	-	1.8×10^1	3.9×10^2	-	-	2.5×10^1	1.1×10^1	-
R ² [-]	-	0.88	0.97	-	-	0.34	0.60	-

体中の銅の粘土鉱物への最大吸着量, 吸着平衡係数についても同様に算出した。

3. 実験結果および考察

3-1. 粘土鉱物への銅の吸着挙動

試料1および試料3に関する粘土鉱物への吸着実験の測定結果, Langmuir型吸着等温式を用いた計算結果を図1, 2に示す。また, 各試料に対する最大吸着量 q_{max} , 吸着平衡係数 K を最適化した値を表1に示す。図1, 2より, フルボ酸の有無にかかわらずベントナイトの方がイライトよりも銅の吸着能が高いことが確認できた。ベントナイトの主成分はモンモリロナイトであるが, モンモリロナイトは層状構造を成しており, 層間は結合力の弱いファンデルワールス力により結合している。一方, イライトは層間に存在するカリウムイオンによりイオン結合を生じているため, モンモリロナイトと比較すると結合力が大きく安定的である。以上のことから, 粘土鉱物内の構造間における結合力の差が銅の吸着量の差に影響を与えたことが考えられる。また, フルボ酸の有無による銅の粘土鉱物への吸着量の違いを比較すると, イライト, ベントナイト共にフルボ酸が存在する試料3の方が試料1よりも銅の吸着量が大きくなること示された。このことから, 銅はフルボ酸と錯体を形成することにより粘土鉱物への吸着が促進されることが示唆された。また, フルボ酸錯体中の銅の粘土鉱物への吸着挙動に関して, 各粘土鉱物への銅の全吸着量(=フリー銅+フルボ酸錯体中の銅)におけるフルボ酸錯体中の銅の吸着率を比較すると, イライトの場合では約22.5%, ベントナイトの場合では約27.8%と大きな差は見られなかった。したがって, フルボ酸共存化におけるフルボ酸錯体中の銅の粘土鉱物への吸着率は, 粘土鉱物種に依らずほぼ一定となる傾向が見られた。

3-2. 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着挙動

試料2および試料3に関する粘土鉱物への吸着実験の測定結果, Langmuir型吸着等温式を用いた計算結果を図3, 4に示す。また, それぞれの実験条件に対する最大吸着量(q_{max}), 吸着平衡係数(K)を最適化した値を表1に示す。図3より, 試料2では, イライト, ベントナイトへのフルボ酸の吸着量に大きな変化は見られなかった。一方で, 図4より, 試料3では, イライト, ベントナイト間でフルボ酸の吸着量に大きな差が生じた。また, 試料2の場合と比較すると, 特にベントナイトへのフルボ酸の吸着量は顕著な増加を示した。これは, 粘土鉱物の表面電荷が負であるため, 同様に表面が負に帯電しているフルボ酸と反発しあうことから, 試料2では吸着が抑制されていたが, 銅と錯体を形成することで, フルボ酸の表面電荷が中和され, ベントナイトへの反発力が弱まったことにより, 試料3ではフルボ酸の吸着が促進されたと考えられる。

4. まとめ

廃棄物層内における銅と腐植物質(フルボ酸)の錯体形成後の挙動を解明するため, 粘土鉱物(イライト, ベントナイト)への吸着実験を行った。実験結果より, フルボ酸と錯体を形成することで, 銅イオンの粘土鉱物への吸着量は大きくなること示された。このことから, フルボ酸には銅イオンの粘土鉱物への吸着を促進する作用があることが示唆された。また, 銅イオンの吸着量はベントナイトの方がイライトよりも3倍程度大きい値を示した。これは, ベントナイト, イライトの層間の結合力の大小が影響を与えていると考えられる。また, フルボ酸の粘土鉱物への吸着挙動は, 粘土鉱物とフルボ酸の表面電荷が負であることから吸着が抑制されるが, 銅と錯体を形成することで促進されることが確認できた。さらに, 銅共存下におけるフルボ酸の粘土鉱物への吸着挙動は, 粘土鉱物種の影響を受けることが示唆された。

[出典] 1)環境省(2010): 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書(平成22年版) 2) Kazuya Yokohata *et.al.*(2011): Korea-Japan Special Symposium-15th Korea-Japan Joint International Session, 107-109 3)C. Zevenbergen *et.al.*(1996): Clays and Clay Minerals, Vol. 44, No. 4, 546-552 4)B. I. Olu-Owolabi *et.al.*(2010): Water, Air and Soil Pollution, 211, 459-474

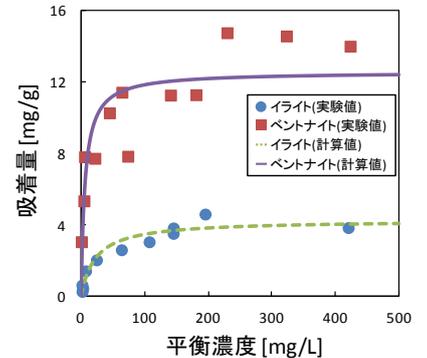


図1. 粘土鉱物への銅の吸着挙動 (試料1の場合)

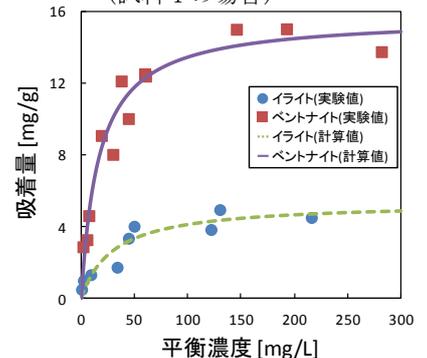


図2. 粘土鉱物への銅の吸着挙動 (試料3の場合)

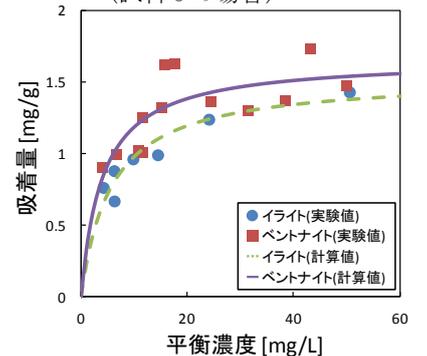


図3. 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着挙動(試料2の場合)

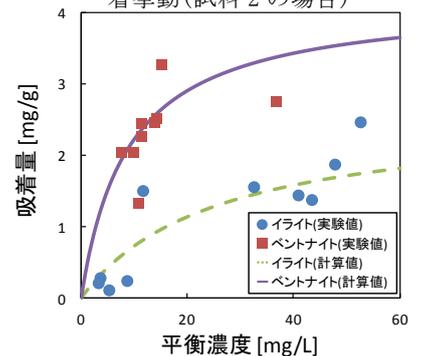


図4. 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着挙動(試料3の場合)