

八戸ロームの鉛吸着に及ぼす pH の影響

八戸工業高等専門学校専攻科 建設環境工学専攻 学生会員○藤田亜梨沙

八戸工業高等専門学校 建設環境工学科 正会員 清原 雄康

1. 目的

八戸ロームの物理化学的性質はあまり調査されておらず、土粒子の集合状態、物質移動、その有効利用を考える上で重要である。また、酸性雨など pH の低い条件での重金属の吸着特性の把握をすることが必要である。土の緩衝容量には限度があり、pH4.0 以下になるとあまり作用しない事が知られている。本研究では土粒子の表面にある拡散二重層の拡散層と、固定層の間にある滑り面に発生するゼータ電位を測定し、土粒子表面の荷電状態と pH の関係を把握するとともに、酸性雨等を想定して、pH4.0 での八戸ロームに対する鉛の吸着特性に及ぼす影響を定量的に把握し、清原ら¹⁾が行った pH 5.5 での実験結果との比較を行った。

2. 実験方法

2.1 硝酸鉛溶液を用いたバッチ式吸着試験

八戸ロームは八戸市内から採取したものをを用い、その基礎性状を表1に示す。八戸ロームの乾燥試料4gと表2に示した各設定濃度を0, 1, 10, 100, 200, 300, 500, 750mg/l, pHを4.0に調整した硝酸鉛溶液40mlを三角フラスコに入れ、6時間振とうさせた。その後13000rpmで10分間遠心分離をかけ固液分離し、その上澄みをテルモシリレンジに採り、0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過し、ICP発光分光分析装置により鉛および、各種主要金属イオン濃度を測定した。

2.2 試料土の電荷特性

試料土のゼータ電位の測定には、粒子径1 μ m程度を用い、pHの調整には、硝酸、水酸化カリウム溶液を用いた。八戸ローム土粒子のpHに対するゼータ電位の変化を図1に示す。pH3.5~pH7.0での正電荷は30~20mVと比較的分散状態で存在することがわかる。負電荷は、pHに対する依存傾向はほとんど見られず約-20mVで、永久荷電を持った土粒子の影響があったものと思われる。正・負両電荷の含量がゼロとなるPZNC(Potential of Zero Net Charge)のpHは6.25であった。pH4.0での吸着試験時の各設定条件下でのPZNC点のpHは約5と、電荷ゼロ点に至るpHは低下傾向にあった。

2.3 吸着等温線

バッチ試験の結果より、土 1g あたりの吸着量 S は式 (1) にから求めた。吸着モデルには式(2)に示したような Freundlich モデルを用いた。

$$S = \frac{M_{Pbs} + M_{Pbin} - M_{Pbcl}}{M_s} \dots (1)$$

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

ここで、 S :土 1g あたりの吸着量(Pb-g/g), M_{Pbs} : 自然界に存在する土に吸着されていた Pb 量(g), M_{Pbin} : 投入

表1 八戸ロームの基礎性状		
試料名		八戸ローム
土粒子密度		2.707
ρ_s (g/cm ³)		
粒度組成	粘土分(%)	21
	シルト分(%)	20
	砂分(%)	57
	レキ分(%)	2
コンシステンシー	液性限界 w_L (%)	47.1
	塑性限界 w_p (%)	39.3
	塑性指数 I_p (%)	7.8
pH		6.42
陽イオン交換容量CEC ^{*)} (cmol/kg)		16.5
*)セミマイクロshollenberger法により測定		

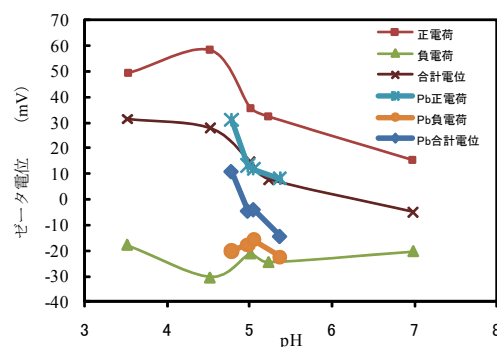


図1 ゼータ電位と pH の関係

表2 各設定条件

試料名 No	1	2	3	4	5	6	7	8
設定濃度 (mg/l)	0	1	10	100	200	300	500	750
必要量 (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40
乾燥試料 (g)	4	4	4	4	4	4	4	4

キーワード 吸着等温線, イオン交換, pH, ゼータ電位, 火山灰質粘性土

連絡先 〒039-1192 青森県八戸市田面木字上野平 16-1 八戸工業高等専門学校 TEL 0178-27-7367

Pb 量(g), M_{Pbcl} : ICP 分析での上澄み Pb 量(g), M_s : 試料土の乾燥質量(g), C : 平衡濃度(ICP 分析の上澄み Pb 濃度)(mg/l), k_1, k_2 : 非線形の最小二乗法 (ガウス・ニュートン法) により求めた係数である.

2. 試験結果と考察

図2に本試験での pH4.0 および pH5.5 での吸着等温線を示す. この図は溶液中の Pb 平衡濃度と, 土粒子に吸着された Pb の平衡濃度の関係を表す. pH4.0 における式(2)の k_1 と k_2 の値はそれぞれ 0.00184 と 0.23111, pH5.5 における値¹⁾はそれぞれ 0.0016 と 0.252 と, 両者はほぼ同じ値となり, pH の違いが吸着に及ぼす影響は小さいことが分かった.

図3, 図4に, pH4.0, pH5.5 における土 1g あたりの Pb 吸着量に対する主要金属イオンの溶出濃度を示す. これより, いずれの pH 条件でも, Ca が最も多く溶出し, 次いで Na, Mg の順に溶出した. pH4.0 における吸着量 0.0068(Pb-g/g)付近での Ca, Na, Mg のイオン溶出総モル数は 8.17(cmol/kg)であり, 表1に示した CEC の約 49.5%が溶出した. pH5.5 における吸着量 0.0064(Pb-g/g)付近での Ca, Na, Mg の総溶出イオンモル数は 11.37(cmol/kg)であり, CEC の約 68.9%が溶出した. 単位質量あたりの Pb 吸着量が増加するにつれて, 各主要金属イオン濃度は増加する傾向にあった. これはイオン化傾向が比較的小さい Pb との置換反応によるものと考えられる.

pH4.0 と pH5.5 での吸着挙動に差が生じなかった理由として, 土の緩衝作用が挙げられる. つまり水溶液中の Ca^{2+} や Na^+ といった, 水酸化イオンと結びつく強塩基となるようなイオンにより, pH4.0 で投入された水素イオンが水酸化物イオンと反応して中和されたためと考えられる. そして, 上澄み溶液の pH は 4.5~6.4 に落ち着いた.

また, pH4.0 の方が, pH5.5 より Na, Ca, Mg といったイオンの溶出濃度が小さくなっているが, pH が低くなるほど等電点での pH を下回るケースが多くなったため, 同じ陽イオンである Ca, Na, Mg などの溶出が抑制されたことが原因と考えられる.

4. まとめ

ゼータ電位は pH が低下するにつれ, 溶液中の H^+ が土粒子の負電荷を中和させるため正電荷側に増加することが確認できた. $Pb(NO_3)_2$ 溶液を用いてバッチ式吸着試験を行った結果, 設定 pH4.0, 5.5 いずれの条件でも, 土の緩衝作用により pH が 4.5~6.4 に安定し, 吸着量に大きな差はみられなかった. 土への Pb 吸着量が増加するほど Pb と各元素間における置換反応により Ca, Na, Mg の順に溶出しやすい傾向が確認できた. また, Pb 吸着量が 0.004 (Pb-g/g) を上回る pH 範囲での正電荷は 10~30mV の範囲にあり, 分散状態にあったことが推察された.

参考文献

1) 清原雄康, 相坂亮太, 山岸俊秀: 八戸地域における火山灰質土の重金属吸着特性に関する研究, 平成 18 年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集, III-18, 2007.

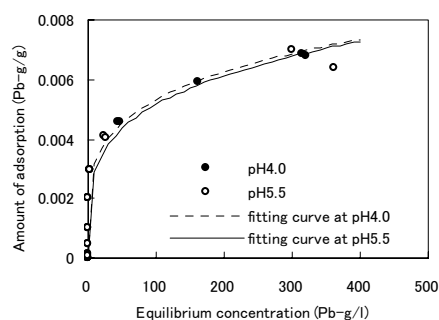


図2 吸着等温線

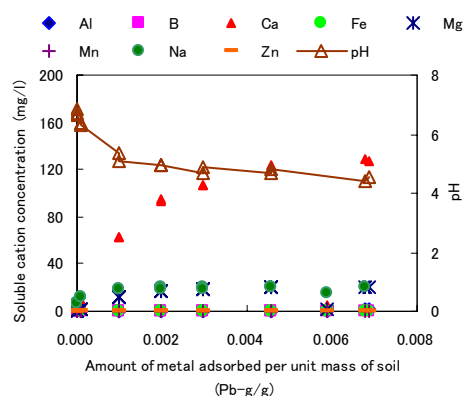


図3 pH4.0 における吸着量と各元素の上澄み濃度の関係

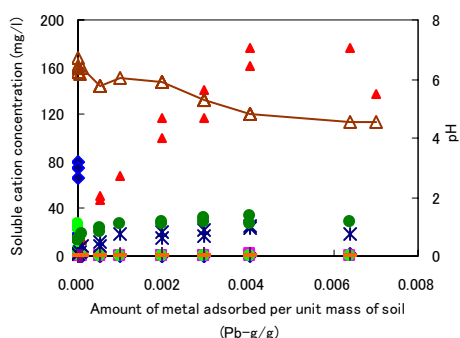


図4 pH5.5 における吸着量と各元素の上澄み濃度の関係¹⁾