

砂およびロームの六価クロム吸着特性

(財) 電力中央研究所 五十嵐敏文

(財) 電力中央研究所 下垣 久

新日本気象海洋(株) 今井 一孝

1. はじめに

六価クロムによる地下水汚染は、代表的な地下水の重金属汚染として多数報告されている¹⁾。これは、六価クロムが陰イオン形であるために、土壌による吸着効果が小さく地中での移動度が大きいためである。井上²⁾によれば、六価クロムは土壌への溶質吸着の指標となる分配係数 (K_d) が最も小さい重金属に整理されている。近年、六価クロムを対象とした高度な吸着モデルが幾つか提案されているが、バッチ試験あるいはカラム試験のどちらか一方によって得られた実験結果にモデルで使用するパラメータをフィッティングするという方法を用いており^{3) 4) 5)}、両方の試験結果を比較した例はない。本報では、バッチおよびカラム試験を併用し、相互の試験結果を比較することによって、石炭火力発電所から発生する石炭灰中に若干含まれる六価クロム⁶⁾の土壌への吸着特性を検討する。

2. 試験方法

吸着試験に使用した土壌は、六価クロム吸着量が小さいことが予想される川砂およびアロフェン質で六価クロム吸着量大きいことが予想される関東ロームである。砂およびロームの物理化学特性を表-1に示す。六価クロム溶液は、Crとして1000mg/lの $K_2Cr_2O_4$ 溶液を適宜希釈し、さらに石炭灰溶出水を模擬するために $CaCl_2$ 溶液を加えCaとして 100mg/l共存するように作成した。バッチ試験では、Cr・Ca混合溶液に所定量の土壌試料を加え、1日振とう後のCrの液相濃度変化から吸着量を求めた。カラム試験では、図-1に示すような土壌試料を充填した飽和浸透カラム ($\phi 16mm \times h 23,97mm$) からのCrの破過曲線を求めた。同時に、共存するCaの破過曲線も求めた。

3. 試験結果

3.1 カラム試験結果 砂に対する破過曲線を図-2に示す。図中には、Crが十分破過した時点での蒸留水による溶離(脱離)曲線も示す。図中のプロットは実測値であり、実線は一次元移流拡散式に固液相濃度の関係としてヘンリー式を組み込んだ式(1)を用い、ヘンリー式の比例定数である K_d を、Crに対して0.6 ml/g, Caに対して0.2 ml/gとしてフィッティングした解析結果である。

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

ここに、 ρ_b : 土壌充填密度 [ML^{-3}]、 θ : 間隙率 [-]、 C : 液相濃度 [ML^{-3}]、 t : 時間 [T]、

V : 間隙平均流速 [LT^{-1}]、 x : 距離 [L]、 D : 分散係数 [$L^2 T^{-1}$]

この図から、CrおよびCaの砂層中移行は、吸着および脱離過程の両方に対してヘンリー式で表現できること

表-1 土壌試料の物理化学特性

	SAND	LOAM
SPECIFIC GRAVITY	2.68	2.78
GRAIN SIZE DISTRIBUTION	SAND(%) 99	63
	SILT(%) 1	25
	CLAY(%) 0	12
pH(H_2O)	6.1	6.3
pH(KCl)	4.8	5.8
CEC(meq/100g)	3.9	35
EXC(meq/100g)	Ca 1.8	8.6
	Mg 0.6	7.2
	Na 0.8	10
	K 0.1	0.6

*Loam sample is sieved to a desired mesh size range (0.42~2mm) for column experiment.

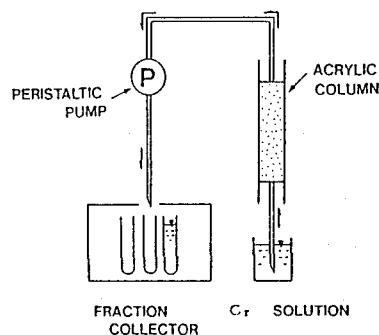


図-1 カラム試験装置

がわかる。

ロームに対する破過曲線を図-3に示す。ロームの場合は、Crの流出濃度Cが流入濃度C₀に達せず、C/C₀で0.8程度に漸近したために、脱離試験は実施しなかった。この図からロームに対しては、Crの吸着はK_dで表現される可逆吸着成分以外に、液相から不可逆的に除去される成分を含むことが推察される。ここでは、式(2)に示すような式(1)に液相からの減衰項を加えたモデルを適用した。

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

ここに、K_w: 液相から除去される速度定数 (T⁻¹)

図-3からK_dを350ml/g、K_wを4hr⁻¹と設定することによって実測値と解析結果を概ね一致させることができる。一方、Caに対してはK_dを10ml/gと設定するだけで実測値と一致させることができた。なお、Dは砂、ロームともに本試験では10⁻²cm²/sオーダーとなった。

Crの不可逆吸着成分を表現するK_wは、砂に対してゼロとなったが、団粒構造を有するロームに対してゼロにはならなかった。この理由として、ロームの有する化学的特性による特異吸着、あるいは団粒構造内部のマイクロポア内の局所的な還元雰囲気条件下で六価から三価へのCrの還元反応が起こり、水酸化クロムの沈殿が生成することが考えられる。

3.2 バッチ試験結果 砂に対するCrの固相濃度と液相濃度との関係を図-4に示す。砂のCr吸着量は非常に小さいので、固液比を大きく設定しなければならなかった。そのため、バッチ試験結果のプロットのばらつきが大きくなったが、図中の実線で示すカラム試験で得られたK_d値を傾きとするヘンリー式と概ね一致することがわかる。このことは、試験方法にかかわらずCrの砂への吸着は、Crの液相濃度が10mg/l以下であればヘンリー式で表現でき、吸着指標にK_dを用いることができることを示す。固液比の影響は、陽イオンの場合と異なり⁷⁾、あまり認められない。

ロームに対する結果を図-5に示すが、固液比およびローム粒径の影響はあまり認められないことがわかる。図中に示す実線はカラム試験で得られたK_d値を傾きとするヘンリー式である。Cr濃度がカラム試験の流入濃度である5mg/l以下では、実線とバッチ試験結果とは比較的よ

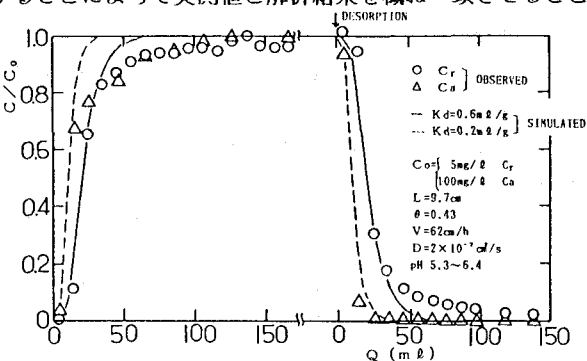


図-2 砂のC_rおよびCa破過曲線

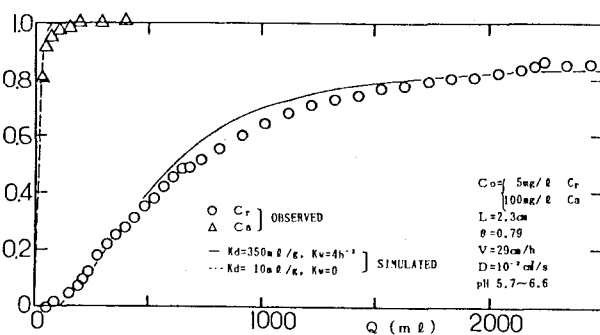


図-3 ロームのC_rおよびCa破過曲線

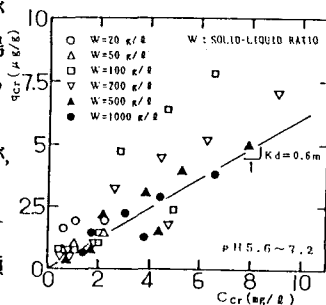


図-4 砂の吸着等温線

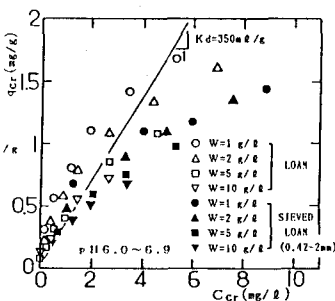


図-5 ロームの吸着等温線

く一致することがわかる。この結果は、十分な固液接触が保たれるバッチ試験では局所的な還元雰囲気にはならず、よって、沈殿反応も起こらないと解釈すれば、カラム試験結果と整合する。もし特異吸着であるとすれば、バッチ試験結果に反映されるからである。従って、Crの酸化数が変化しない条件下では六価クロムの吸着は K_d だけで表現できるが、酸化数が変化する条件下では K_d で表される可逆吸着モデルと並列に沈殿反応モデルが必要となろう。ここでは、最も簡単な一次反応による減衰項を組み込みその定数を求めた。

3.3 K_d のpH依存性 図-6はバッチ試験によるCrの K_d とpHとの関係である。pH調整は、Cr・Ca混合溶液に土壌試料を所定の固液比で添加した後に、NaOHあるいはHCl溶液を滴下する方法を用いた。なお、この試験では経過時間とともに若干pHが変化したため、振とう時間を1時間とした。この図から、砂、ロームともに K_d は、pHの増加によって減少する典型的な陰イオン吸着のpH依存性を示す。また、砂とロームとでは、 K_d は2~3オーダー異なることもわかる。

3.4 K_d の共存イオン濃度依存性 図-7はバッチ試験によるCrの K_d と共存塩素イオン(NaCl, CaCl₂を使用)あるいは硫酸イオン(Na₂SO₄を使用)濃度との関係である。試験時のpHは、ほぼ土壌pHと同じ弱酸性であった。この図から、砂の場合、地下水や河川水のような淡水から海水に至るまでの広いCl⁻やSO₄²⁻濃度範囲で、 K_d がおおよそ0.4~1.5 ml/gの一定値を示すことがわかる。一方、ロームの場合、Cl⁻の影響はほとんど認められないが、SO₄²⁻の影響が認められ、SO₄²⁻濃度の増加とともに K_d が減少する。この傾向は、Zacharaら⁵⁾によっても確認されており、二価の陰イオンであるSO₄²⁻とCrO₄²⁻との吸着座をめぐる競合に起因すると考えられる。砂の場合は元来Cr吸着量が小さいこと、また、Cl⁻は一価の陰イオンであるために競合の影響が現れにくいことから、ロームの場合に限りSO₄²⁻の影響が発現したと考えられる。

4. まとめ

バッチおよびカラム試験によって、Crの砂やロームへの吸着特性を検討した結果、Cr濃度が5~10mg/l以下であり、Crの酸化数が六価の状態に変化しなければ、Crの吸着はヘンリー式で表現され、比例定数である K_d は有効な吸着指標となった。ただし、酸化数が変化する場合、他の指標も考慮することが必要である。また、六価の状態のCrの K_d は、pHの増加あるいはSO₄²⁻濃度の増加とともに減少した。

今後は、Crの酸化還元反応が生起する地下環境条件を定量化し、さらに吸脱着反応と溶解・沈殿反応が同時に進行する場合の地中移行モデルを構築する必要がある。

(参考文献) 1) 榎井久他; 地下水と井戸とポンプ, 28(5), 14(1986) 2) 井上頼輝他; 公害と対策, 10(9), 919(1974) 3) 堀内将人他; 衛生工学研究論文集, 23, 197(1987) 4) Selim, H.M., et al.; Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 996(1989) 5) Zachara, J.M., et al.; Soil Sci. Soc. Am. J., 53, 418(1989) 6) Ainsworth, C.C., et al.; EPRI Report, EA5321(1987) 7) 五十嵐敏文他; 電中研報告U87003(1987)

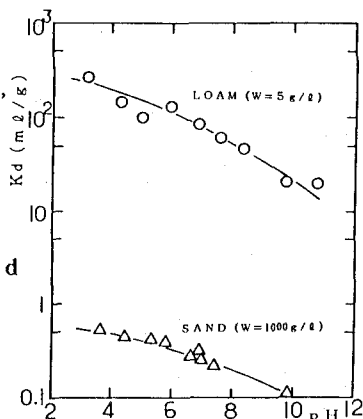


図-6 K_d とpHとの関係

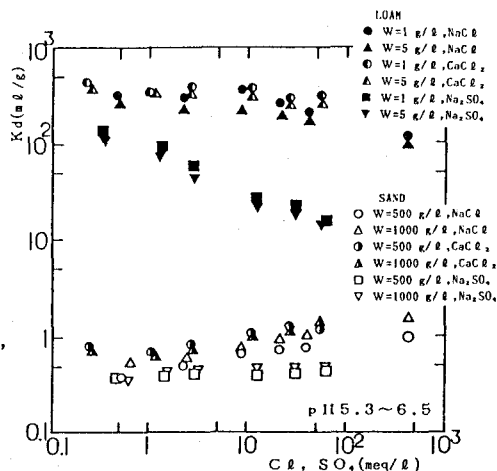


図-7 K_d と共存イオン濃度との関係