

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

小野 幹平^{*1} 本間 重雄^{*2}

Experimental Study on the Adsorption and Desorption Mechanism of Exchangeable Cations on Soils

by

Kanpei ONO^{*1} and Shigeo HONMA^{*2}

(Received on Mar. 29, 2016 and accepted on May 12, 2016)

Abstract

To develop an efficient method for removing cesium dispersed by the Fukushima Daiichi nuclear disaster on surface soils, the adsorption and desorption mechanism of exchangeable cations is studied in laboratory experiments. A solution containing K^+ instead of Cs^+ is used because both elements belong to the same alkali metal group. First, the adsorption of K^+ to loam, black soil, and hill sand is investigated in batch equilibrium tests, and Ca^{2+} solutions of different concentrations are added to measure the desorption of K^+ from the soils. The absorbed K^+ is desorbed from soils slowly by adding Ca^{2+} . Hydrated lime may be used in practice to remove K^+ , however the increase in pH after the addition significantly interferes with the desorption of K^+ .

Keywords: Soil science, Electrochemistry, Cation, Adsorption, Desorption, Batch equilibrium test, Remediation of contaminated soil

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(^{137}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。表層土壌に沈着した放射性セシウムは移動が起こりにくく、その大部分が地表に残留し蓄積される¹⁾。それらは土の毛管水や地下水中で一価の陽イオン(Cs^+)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ことが懸念されている²⁾。今日までの除染作業によって表層汚染土の回収が広範囲にわたって行われてきたが、回収汚染土中のセシウムの除去に関しては実効性ある対策がとられていないのが実情である。

セシウムはカリウムやナトリウムなどと同じアルカリ金属類に属し、土への吸着ではカリウム(K^+)と似た挙動を示すとされている²⁾。例えば、粘性土に存在するマグネシウムイオン(Mg^{2+})は他の陽イオンと交換されるが、特にセシウムイオンに対して高い交換能を示すことが知られている。セシウム汚染土の浄化に関する研究は各研究機関において活発に行われているが、当研究室でセシウムを実験に用いることは不可能なため、セシウムと似た挙動を示す K^+ を用いた汚染土の浄化実験を行った。

本研究は、回収汚染土からの放射性セシウムの効率的な除去方法の探求を目的とし、セシウムと似た挙動を示す一価陽イオンカリウム(K^+)の土への吸着特性と、それが二価陽イオンであるカルシウムイオン(Ca^{2+})により脱着置換されるメカニズムについて検討を行った。

2. 実験の概要

溶質の土への吸着や土からの脱着を調べるには通常バッチ平衡試験が用いられる。Fig.1 にバッチ平衡試験の一般的な手順を示す³⁾。

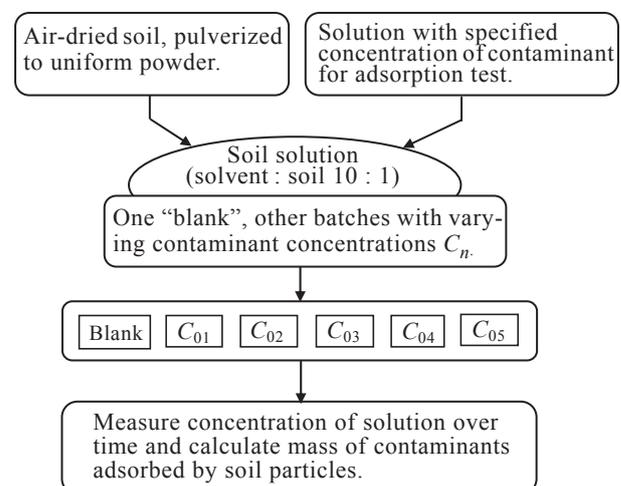


Fig. 1 Batch equilibrium test procedure.

*1 工学研究科土木工学専攻修士課程

*2 工学部土木工学科教授

試験は濃度 50-1000mg/L の K^+ , Ca^{2+} 溶液 100mL に気乾状態の土試料を加え、マグネチックスターラー上で攪拌した後、Fig.2 に示すスティックタイプのイオンメーター (HORIBA LAQUAtwin K^+ , Ca^{2+}) を用いて溶液濃度の変化を測定した。なお、土からの溶質の自然溶出を調べる試験では蒸留水を用いた。試料には代表的火山灰質粘性土である関東ローム、有機物を含有する黒土、および山砂の三種類を用いた。



Fig. 2 Ion meters used in the experiment.

2.1 K^+ および Ca^{2+} の自然溶出

最初に土がもともと保持している溶質のうち、 K^+ と Ca^{2+} の自然溶出を調べる実験を行った。Fig.3 はローム、

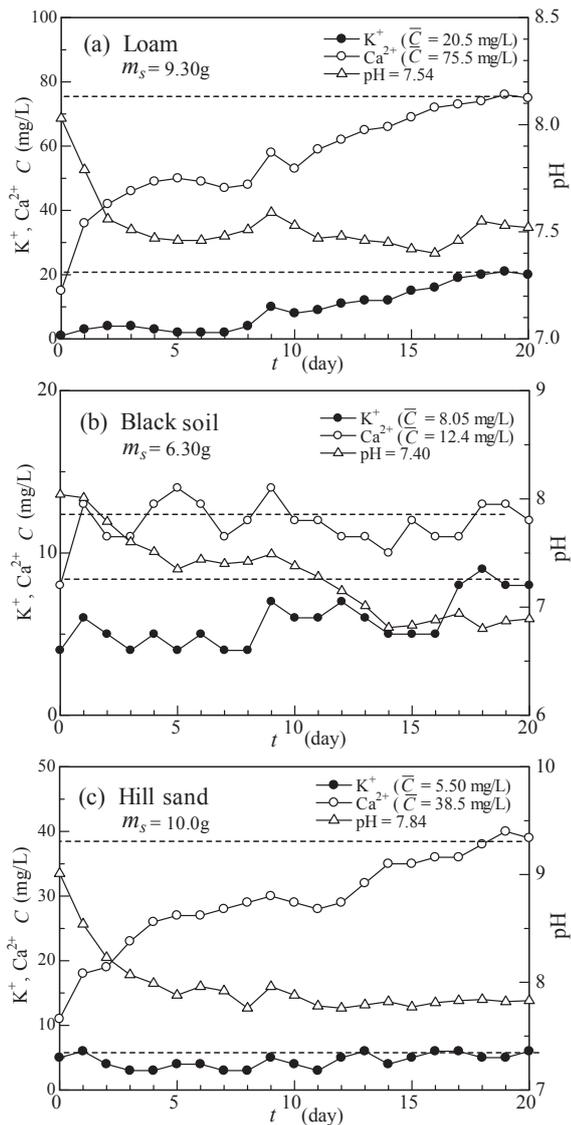


Fig. 3 Natural elution of K^+ and Ca^{2+} from soils.

黒土、山砂からの K^+ と Ca^{2+} の自然溶出と pH の時間変化を示したものである。黒土については攪拌時の土の組成変化によると思われる値の変動がみられるが、全体的に約 20 日で溶出濃度と pH は一定値に落ち着いている。ロームについては $K^+=20\text{mg/L}$, $Ca^{2+}=75\text{mg/L}$, 黒土では $K^+=8\text{mg/L}$, $Ca^{2+}=12\text{mg/L}$, 山砂では $K^+=5\text{mg/L}$, $Ca^{2+}=38\text{mg/L}$ の溶出濃度となった。三種類の土とも Ca^{2+} に比べ K^+ の溶出が少ないことが見てとれる。 Ca^{2+} の溶出量はロームが最も大きい。pH については試料添加直後には弱アルカリ性を示すが、溶出平衡状態に近づくにつれほぼ中性に近づいている。

2.2 K^+ および Ca^{2+} の土への吸着特性

次に一価陽イオン K^+ の土への吸着を調べるバッチ試験を行った。Fig.3 に示した結果で K^+ の自然溶出は最大で 20mg/L (ローム) であったので、これより高い濃度のカリウムイオン溶液 ($C_0=50-500\text{mg/L}$) に気乾状態の土を加え、吸着平衡に至るまでの変化を調べた。Fig.4 は原液濃度 $C_0=500\text{mg/L}$ のカリウムイオン溶液に Fig.3 と同量の試料を加えた場合の溶液濃度 C と土粒子への吸着量 S

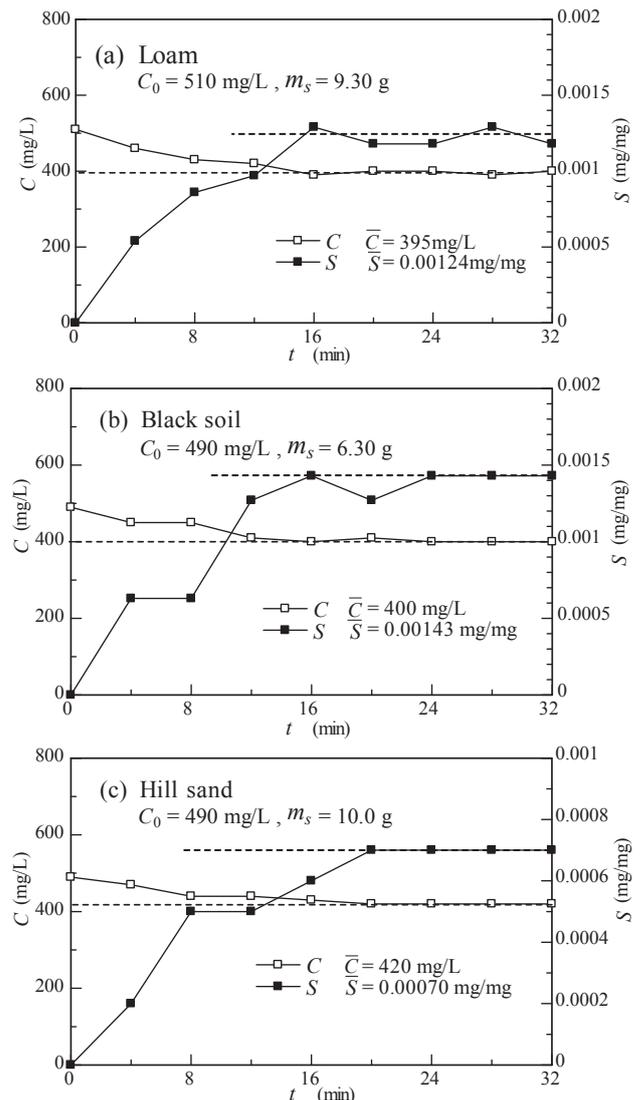


Fig. 4 Adsorption of K^+ on soils.

の変化を示したものである。図において溶液濃度 C の変化から土の単位質量あたりの吸着量 $S(\text{mg/mg})$ が次式により求められる。

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

ここに、 C_0 は溶液の原液濃度(mg/L)、 V は懸濁液体積(mL)、 m_s は気乾試料の質量(mg)である。Fig.4 より溶液濃度および吸着量は約 20min で平衡状態に達しており、Fig.3 に示した自然溶出に比べ吸着は短時間で進むことが分かる。

吸着平衡状態における溶液濃度 \bar{C} と吸着量 \bar{S} の関係を示す実験式として次の *Freundlich* 吸着等温式が一般に用いられる³⁾。

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

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から指数 k_2 が、 $\bar{C}=1$ のときの \bar{S} より定数 k_1 が求められる。Fig.5 は吸着平衡状態に対する *Freundlich* プロットを示したものである。いずれも k_2 の値は 1 に近いいため線形吸着とみなして差支えないものと思われる。

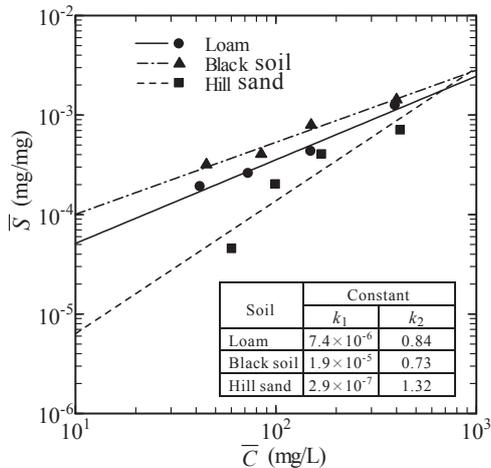


Fig. 5 *Freundlich* plot of K^+ adsorption on soils.

同様に二価陽イオン Ca^{2+} の土への吸着を調べたバッチ平衡試験の結果を Fig.6 に示す(原液濃度 $C_0=1000\text{mg/L}$)。カルシウムイオンの土への吸着はカリウムに比べてゆっくりと進み、試験開始後 3 日目くらいまでは吸着が進行するが、それ以降は吸着された Ca^{2+} が徐々に脱着していく結果が得られた。これには懸濁液の攪拌時における土粒子の摩耗や溶液の pH の変化による影響などが考えられるが、早期の段階ではいずれの土質においても Ca^{2+} の吸着が生ずることから、一価陽イオン K^+ を吸着した土 (Cs^+ 汚染土を想定) に電荷の大きい二価陽イオン Ca^{2+} を含む溶液を加えることにより K^+ の脱着を促す効果が期待される。そこで、 Ca^{2+} の添加による K^+ の脱着効果を調べる実験を次に行った。

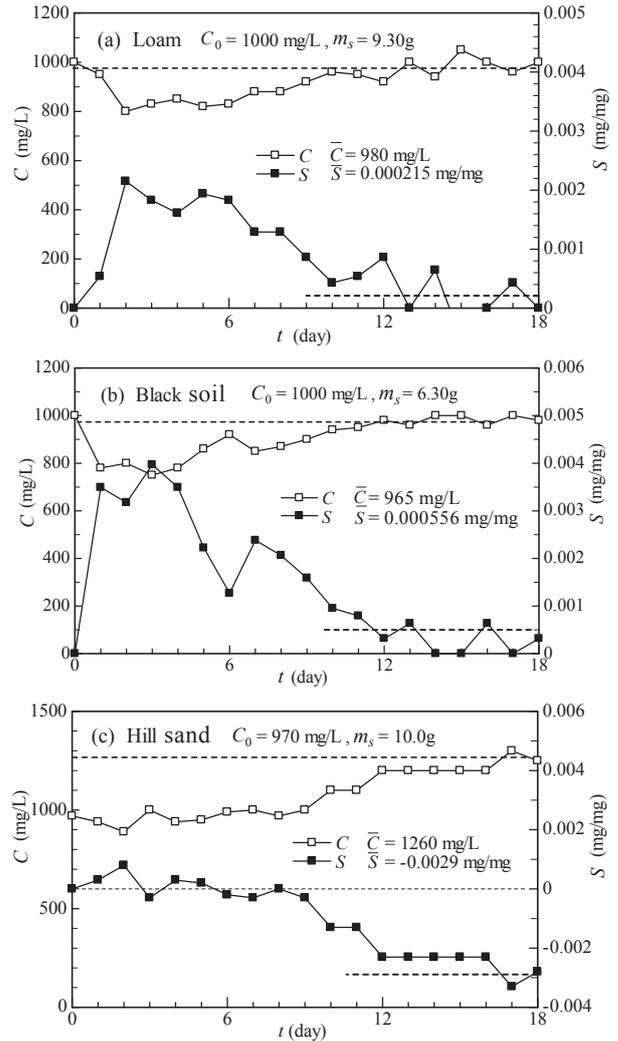


Fig. 6 Adsorption of Ca^{2+} on soils.

2.3 Ca^{2+} による K^+ の脱着特性

Fig.7 は原液濃度 $C_0=1000\text{mg/L}$ のカリウムイオン溶液 100mL に気乾状態のローム 9.30g (溶液:土粒子質量=10:1) を加え吸着平衡を確認した後、濃度 $C_0=10000\text{mg/L}$ のカルシウムイオン溶液 10mL を添加した場合の K^+ と Ca^{2+} の変化を示したものである。(図の時間軸は $t=35\text{min}$ 以降は日単位である。)ロームへの K^+ の吸着は Fig.4 でも示

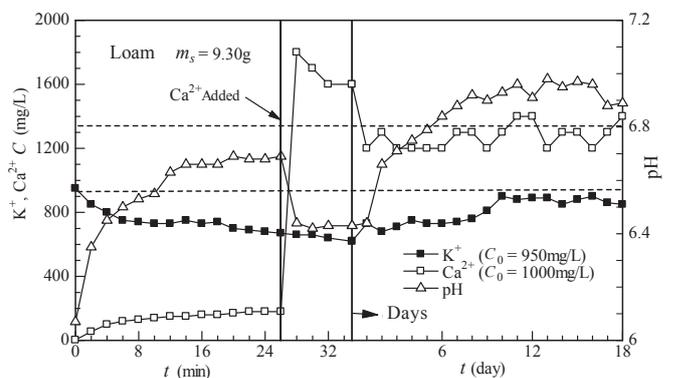


Fig. 7 Desorption of K^+ by adding Ca^{2+} to soils.

したように短時間で進み、約 25min で吸着平衡に達している。同時にロームからのカルシウムが溶出も生じ、吸着平衡時の溶出濃度は約 200mg/L であった。pH は弱酸性から中性に向かっている。

濃度 1000mg/L のカルシウムイオンを添加した直後は、溶液の Ca^{2+} 濃度が急激に上昇した後、ロームへの吸着により溶液濃度がゆっくりと低下していく。 K^+ の脱着は Ca^{2+} 添加直後にはみられないが、 Ca^{2+} 添加後 1 日目から溶液の K^+ 濃度が上昇し始め、10 日目あたりで吸着された K^+ のほとんどが溶出する結果となった (K^+ の原液濃度は $C_0=1000\text{mg/L}$ 、 Ca^{2+} 添加後 10 日目の K^+ 濃度は $C=850\sim 900\text{mg/L}$)。溶液の Ca^{2+} 濃度はかなり変動するが、添加後 1 日目ではほぼ一定の状態 ($C=1200\text{mg/L}$) を示している。pH については Ca^{2+} 添加後は一旦酸性に向かい、その後次第に中性に変化していく様子がみられる。Fig.8 は初期濃度 $C_0=50, 100, 200, 500, 1000\text{mg/L}$ のカリウムイオン溶液に 9.30g のロームを加え、平衡状態における K^+ 濃度 \bar{C} と吸着量 \bar{S} の関係、および濃度 100mg/L のカルシウムイオンを添加した後の平衡状態における $\bar{C}-\bar{S}$ の関係を示したものである。 Ca^{2+} を添加した後の吸着等温線は加える前よりも下方に位置しているため、 K^+ の脱着が生じていることが分かる。

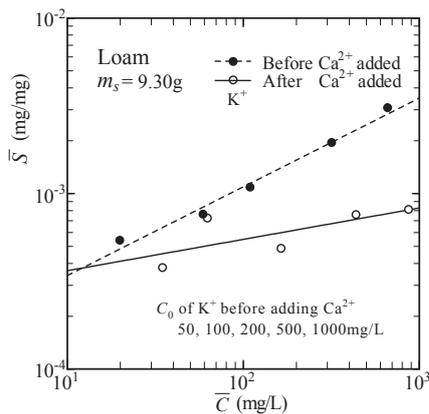


Fig. 8 Freundlich plot of K^+ before and after adding Ca^{2+} .

Fig.8 の結果より、一価陽イオンで汚染された土に二価陽イオンを加えることにより、吸着イオンの脱着置換が期待でき、脱着した一価陽イオン溶液（土間隙水）を回収することによって汚染土の効率的な浄化を図ることができるのではないかと考えられる。

3. 消石灰による汚染土の浄化

土への各種溶質の吸着については土壌科学の分野で広範な研究が行われ、土のイオン交換、有機塩素系化合物や重金属類の吸着、無機・有機肥料による成分改良、土壌汚染とその浄化対策などについての多くの知見が得られている¹⁾。重金属の土への吸着については土質による選択性がみられ、粘土鉱物に対しては $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 、火山灰質粘性土に対しては $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ とされている³⁾ (保持の順序は pH の違いによって異なる)。

Pb^{2+} や Cu^{2+} はあらゆる土質に対し強い吸着性を示すので交換性イオンとして有望ではあるが、当然ながら土壌の汚染を誘発し、汚染土の浄化も非常に困難であることから、土の組成の一部でもあるカルシウムを用いた脱着置換が現実的には有効と思われる。

カルシウムを主成分とする工業材料に消石灰(水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$) があり、園芸肥料、下水処理、焼却設備における不純物処理や消毒、地盤改良工事など多方面で利用されている⁴⁾。水酸化カルシウムは水温 25°C などで水 100mL に 0.16g しか溶解しない⁴⁾。そこで、前章の実験で用いた市販のカリウムイオン溶液に替えて、消石灰を溶解した溶液による吸着 K^+ の脱着置換実験を行った。Fig.9 は原液濃度 $C_0=500\text{mg/L}$ のカリウムイオン溶液に 2.3 で述べたと同量のローム、黒土、山砂をそれぞれ加え吸着平衡を確認した後、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)0.2g を加えたときの溶液の K^+ と Ca^{2+} の濃度変化を示したものである ($t=32\text{min}$ までの Ca^{2+} の変化は土からの自然溶出によるものである)。消石灰添加後、溶液の Ca^{2+} 濃度は急激に上昇し、それに伴って K^+ 濃度は上昇していることから K^+ の脱着置換が生じていることが窺われる(黒土では K^+ の顕著な上昇はみられなかった)。しかしその数分後に

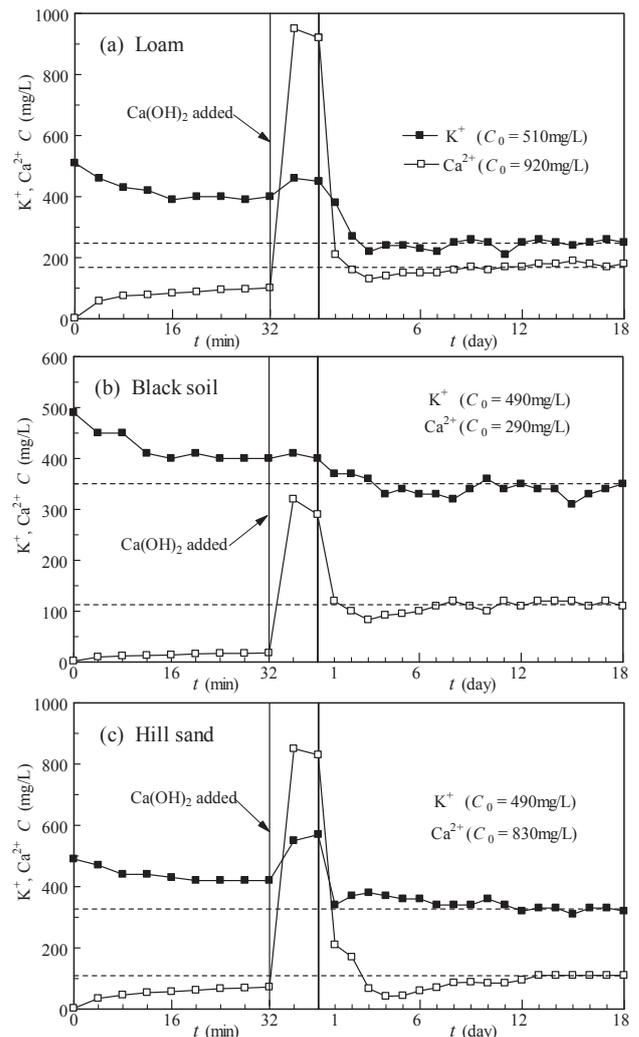


Fig. 9 Desorption of K^+ by adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to soils.

はカルシウム濃度は急速に低下し、同時にカリウムイオン濃度も低下する結果となった。これは水酸化カルシウム飽和水溶液の pH は 12.4 と強塩基性であることから⁵⁾、消石灰添加後の懸濁液の pH が K^+ の脱着と Ca^{2+} の吸着に大きく影響しているものと考えられる。カルシウムイオン溶液を用いた K^+ の脱着実験(Fig.7)で、pH が中性に近い状態ではカルシウム添加後 20 日ほどまで K^+ の脱着が見られたので、消石灰添加による pH の上昇を緩和するには強酸溶液の注入が有効と考えられ、その選定は今後の検討課題である^{7,8)}。また、消石灰添加後の K^+ 吸着平衡状態における溶液濃度と吸着量の関係は Fig.10 に示すとおり *Freundlich* 吸着特性が認められ、Fig.5 に示した K^+ の自然吸着に比べると黒土の平衡吸着量が減少する。

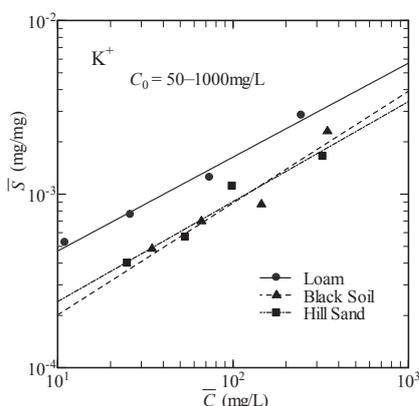


Fig. 10 *Freundlich* plot of K^+ after adding $Ca(OH)_2$.

以上、一価陽イオン Cs^+ で汚染された土壌の修復には二価陽イオンであるカルシウムイオン (Ca^{2+}) の添加混合による脱着置換を利用できる可能性があり、現在重金属汚染土壌の洗浄に用いられている Fig.11 に示す浄化技術



Fig. 11 Cleanup of contaminated soils by washing equipment⁵⁾.



Fig. 12 Controlled landfill site⁶⁾.

や Fig.12 に示す管理型廃棄物処分場における汚染土の長期管理において、汚染土中の交換性陽イオンの脱着置換を有効に利用することにより効率的な浄化と維持管理を行うことができると考えられる。今後は、消石灰混合時の pH の上昇を抑える緩衝剤の検討と回転ドラムによる汚染土の洗浄実験を実施していく予定である。

4. あとがき

本研究は、一価陽イオン Cs^+ で汚染された土壌からの Cs^+ の効率的な除去を想定し、同じアルカリ金属であるカリウムイオン (K^+) 吸着土に対し二価陽イオンであるカルシウムイオン (Ca^{2+}) の添加による脱着置換メカニズムについて実験的に検討したものである。本研究により得られた知見を要約すると以下のとおりである。

- 1) ローム、黒土、山砂からの K^+ と Ca^{2+} の自然溶出濃度は、溶液：土粒子質量 = 10 : 1 に対してロームでは $K^+ = 20\text{mg/L}$ 、 $Ca^{2+} = 75\text{mg/L}$ 、黒土では $K^+ = 8\text{mg/L}$ 、 $Ca^{2+} = 12\text{mg/L}$ 、山砂では $K^+ = 5\text{mg/L}$ 、 $Ca^{2+} = 38\text{mg/L}$ であった。自然溶出濃度よりも高い溶液濃度による K^+ のバッチ平衡試験からは、 K^+ の吸着は短時間に進み、吸着平衡時の溶液濃度と吸着量の間には線形関係が認められた。
- 2) K^+ 吸着土に同濃度の二価陽イオン Ca^{2+} 溶液を加えることにより K^+ の脱着がゆっくりと進行する。 Ca^{2+} 添加後溶液の pH は弱酸性から中性に変化する。
- 3) カルシウムを主成分とする消石灰を K^+ 吸着土に加えると、直後には K^+ の脱着がみられたが、その後 K^+ と Ca^{2+} は土に吸着される結果となった。消石灰溶液の pH は強塩基性のため、消石灰による K^+ の効率的脱着には pH 緩衝剤の使用が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 岩田進午他編「土の環境圏」第4編、第5章 特殊汚染物質、フジテクノシステム、pp.1160-1168(1997)。
- 2) 放射性セシウムに関する解説、日本土壤肥料学会、<http://jssspn.jp/info/secretariat/4137.html>。
- 3) R.N.Yong, A.M.O.Mohamed and B.P.Warkentin; 福江正治・加藤義久・小松田精吉訳「地盤と地下水汚染の原理」第5章 汚染物質と土の相互作用、東海大学出版会(1995)。
- 4) 日本化学会編「化学便覧」応用化学編 I、丸善(1995)。
- 5) 鹿島建設、分級洗浄による重金属土壌汚染対策技術、http://www.kajima.co.jp/tech/soil_pollution/soil_tech/kinzoku/index.html。
- 6) アラックス(株)、君津環境整備センター管理型廃棄物最終処分場パンフレット(2012)。
- 7) 小野幹平・本間重雄：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、土木学会関東支部第43回技術研究発表会発表概要集、III-56(2016)。
- 8) K.Ono and S.Honma : Experimental study on the adsorption and desorption mechanism of exchangeable cations on soils, Proc. Asian Conf. on Civil, Material and Environmental Science, July, Sapporo(2016)。