

ベントナイト添加アルギン酸カルシウムによる水質中金属イオン吸着

環境材料科学研究室 釣谷拓真

指導教員 佐藤一則, テオ ワッツー

【緒言】

環境汚染の問題から水質中重金属イオンの回収技術は重要な課題となっている。重金属イオンの回収法として凝集沈殿法やフェライト法等が挙げられ、その中で吸着法は低濃度の廃液処理に有効な処理法である。吸着法に用いる吸着剤に求められる条件は、均等な品質で安価に入手可能なことである。そこでバイオマス(褐藻類)由来で非中毒性かつ上記の条件を満たす吸着剤であるアルギン酸カルシウムに着目した。アルギン酸カルシウムはゲル状態で高い金属吸着能を有するが、乾燥工程を経ることで多孔率が減少し、金属イオンの試料内拡散速度を低下させることで吸着能が大幅に低下することが報告されている^[1]。本研究では陽イオン交換容量を有するモンモリロナイトが主成分のベントナイトに着目し、アルギン酸カルシウム中へのベントナイト添加効果の調査およびベントナイトを添加したアルギン酸カルシウムにおける水質中金属イオン吸着能力を Langmuir 吸着等温線および反応速度論の観点から分析し、吸着挙動を解明することを目的とした。

【実験方法】

1.5 mass%のアルギン酸ナトリウムと4 mass%のベントナイトを混合した水溶液を0.2 MのCaCl₂水溶液中にシリンジを用い等速で滴下し、3 h 反応させてゲル状ビーズを作製した。さらに、373 Kで3 h 乾燥し吸着剤試料(以下1.5A-4Bと記す)を作製した。また同様の方法でベントナイト無添加のアルギン酸カルシウム吸着剤試料(以下1.5Aと記す)を作製した。

初期濃度1 mMのPb(II)、Cd(II)、Ni(II)3成分吸着試験溶液に、作製した吸着剤試料を添加し、303 Kにおいて吸着実験を行った。一定時間毎に金属イオン水溶液を分取し、その溶液中の残存金属イオン濃度をICP発光分光分析装置によって測定した。測定した残存イオン濃度、吸着剤投入量、BET比表面積を用いて各吸着時間における比吸着量(mol・m⁻²)を算出し、吸着速度解析を行った。また、初期濃度を0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 mMのPb(II)、Cd(II)、Ni(II)単成分の吸着試験溶液に作製した吸着剤試料を投入し、吸着時間24 hで吸着実験を行い、算出した比吸着量を用いてLangmuir吸着等温線を作成した。

【実験結果および考察】

1.5A-4BのNi(II)、Cd(II)、Pb(II)に対するLangmuir吸着等温線を図1に、そのLangmuir吸着等温線における飽和比吸着量 W_s 、吸着平衡定数 a を表1に示す。図1および表1より、1.5A-4BはPb(II)に対し高い飽和比吸着量と吸着平衡定数を示していることが分かる。Langmuir吸着等温線における吸着平衡定数は吸着剤試料のイオンに対する親和性であることから^[2]、本実験結果は1.5A-4BがPb(II)に対する高い吸着選択性をもつことを示している。この吸着平衡定数の序列は、1.5Aと同様であり、イオン選択性の序列に変化は見られなかった。和田らにより、同じ価数の場合においてベントナイトがイオン半径の大きいイオンに対し高い選択性を示すことが報告されており^[3]、Ni(II)、Cd(II)、Pb(II)に対する親和性がアルギン酸カルシウムと同様であることに起因すると考えられる。

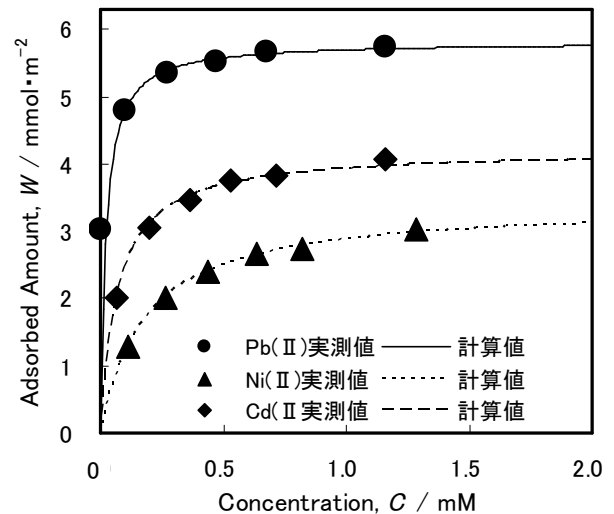


図1 1.5A-4BのNi(II),Cd(II),Pb(II)のLangmuir吸着等温線

また、1.5AのLangmuir吸着等温線の飽和吸着量と比較して、1.5A-4Bの各イオンに対する飽和吸着量は高い値を示した。さらに、ベントナイトによる各イオンの吸着量と1.5A-4B中のベントナイトの割合を実験により求め、1.5A-4B中のアルギン酸カルシウムによる吸着量(mmol・g⁻¹)を算出した結果、1.5Aの飽和吸着量よりも高い値を示した。すなわち、アルギン酸カルシウム中へのベントナイトの添加は、ベントナイトによる吸着だけでな

くアルギン酸カルシウムへの吸着を促進する効果をもたらした。

表 2 に Pb(II)、Cd(II)、Ni(II) 単成分吸着の擬二次反応速度定数を示す。吸着速度は Ni(II) > Cd(II) > Pb(II) の順に高く、これはイオンのサイズによる立体障害に起因すると考えられる。また、1.5A-4B による Pb(II)、Cd(II)、Ni(II) の吸着速度は 1.5A よりも高い値を示した。EPMA によるマッピング分析では 1.5A-4B の試料断面にて各吸着元素の存在が確認され、内部吸着が有効であることがわかった。さらに、二次電子像による吸着実験前後の 1.5A-4B 試料表面の観察結果から水分の蒸発した形跡を確認したことから、ベントナイトの膨潤による試料表面の空孔の拡大が溶存重金属イオンの試料内部への侵入および内部吸着の促進効果をもたらしたと考察した。

図 2 に Ni(II)、Cd(II) および Pb(II) 共存下における 1.5A-4B による吸着の経時変化を示す。図 2 は、Ni(II)、Cd(II) の比吸着量が、約 6 h を境に減少することを示している。表 2 で示したように、イオン半径の小さい Ni(II) と Cd(II) は Pb(II) と比較して吸着速度が速い。しかし 1.5A-4B は Pb(II) に対し高い親和性を持つため、先に吸着された Ni(II) と Cd(II) が Pb(II) とのイオン交換により脱離したためと考察した。また、Ni(II)、Cd(II) および Pb(II) 共存下における 1.5A-4B による金属イオン吸着量の総量および金属イオン吸着の際に脱離した Ca(II) は擬二次反応曲線と良い一致を示した。さらに、蒸留水中での Ca(II) 脱離試験において、Ca(II) の脱離を確認した。この値をブランクとして Ca(II) 脱離量を補正し、擬二次

表 1 1.5A-4B の Langmuir 吸着等温線における飽和吸着量と吸着平衡定数

		Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
飽和比吸着量 W_s	mmol·m ⁻²	3.4	4.2	5.8
吸着平衡定数 a	L·mmol ⁻¹	5.5	14.2	46.4

表 2 1.5A, 1.5A-4B の擬二次反応モデルにおける反応速度定数の比較

k_2 m ² ·mmol ⁻¹ ·h ⁻¹	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
1.5A	0.41	0.17	0.05
1.5A-4B	0.55	0.35	0.17

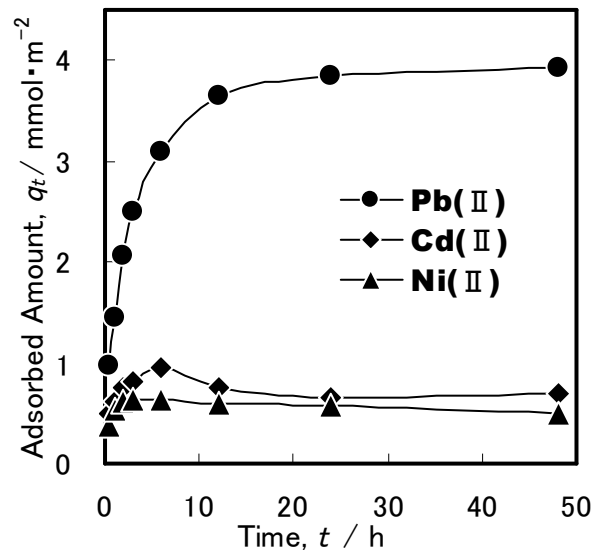


図 2 1.5A-4B による Pb(II)、Cd(II)、Ni(II) 共存下における金属イオン吸着の経時変化 (初期濃度 Ni(II)、Cd(II)、Pb(II) 1 mM)

反応モデルに適用した。その擬二次反応曲線は Ca(II) 脱離量の補正值に良い近似を示し、総金属イオン吸着量と非常に類似した傾向であったことから、1.5A-4B による金属イオン吸着は、Ca(II) とのイオン交換により成立していることが明らかとなった。

【結論】

- ベントナイトの添加により Ni(II)、Cd(II)、Pb(II) 単成分吸着における Langmuir 吸着等温線の飽和比吸着量 W_s は増加した。また、アルギン酸カルシウムへの吸着促進効果が明らかとなった。
- 1.5A, 1.5A-4B による Ni(II)、Cd(II)、Pb(II) 単体溶液からの金属イオン吸着は擬二次反応モデルに従い、1.5A-4B の擬二次反応速度定数 k_2 は 1.5A より高い値を示した。
- Ni(II)、Cd(II)、Pb(II) 共存溶液からの 1.5A-4B による総金属イオン吸着量と Ca(II) 放出量の補正值の擬二次反応曲線が非常に類似した傾向であったことから、1.5A-4B による金属イオン吸着は、Ca とのイオン交換により成立していることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] R. Lagoa and J. R. Rodrigues, *Biochemical Engineering Journal*, **46** (2009) 320-326
- [2] Y. N. Mata, M. L. Blazquez, A. Ballester, F. Gonzales and J.A. Munoz, *Journal of Hazardous Materials*, **163** (2009) 555-562
- [3] 和田信一郎, 粘土ハンドブック 2 版, (1987) 106-131