

論 文

動電現象による土壤中からの Cu および Zn 除去に関する研究

昌子 智由^{*1}, 鈴木 雅史^{**}, 吉村 昇^{**}

(2001年7月4日受付; 2002年1月28日受理)

Research on Remediation of Copper and Zinc Dissolved Soil Using Electrokinetic Phenomenon

Tomoyoshi SHOJI^{*1}, Masafumi SUZUKI^{**} and Noboru YOSHIMURA^{**}

(Received July 4, 2001; Accepted January 28, 2002)

Recently, the problem of the soil pollution becomes serious, when the site of the factory used to be is redeveloped in the urban district. The pollution of the soil is not naturally restored unlike the air pollution in short range, rather, gives an adverse effect in the long range. Therefore, the quick resolution for the soil pollution is essential. The main cause of the soil pollution seems to be the heavy metals and organic compounds. As a technique of the soil remediation, in-situ processing seems to be advantageous, considering the cost and the processing. The electrokinetic phenomenon has been used as one of the techniques. In the present study, copper and zinc dissolved soil was artificially prepared and the decomposition mechanism was examined in detail using electrokinetic technique.

1. はじめに

近年, 工場跡地を市街地に再開発する際などに土壤汚染の問題が深刻化している。土壤の汚染は大気汚染とは異なり, 短時間で自然に修復されることはなく, 長時間にわたり我々に悪影響を与え続けると考えられることから, 迅速な対応が求められている。土壤汚染の主原因はカドミウム, 鉛, 水銀, 亜鉛, 銅などの有害重金属であるが, 最近では土壤環境基準の改訂により有機化合物なども問題視されている。

土壤修復の技術としてはこれまで拡散防止に関するもの, 溶出防止に関するもの, 抽出・除去に関するもの, 分解・

無害化に関するものなど多くのものが提案されている¹⁾が, コストや処理の容易さの面で in-situ で処理できる方法が優れていると考えられる。動電現象を利用した重金属回収方法はプラントとしてはもちろん, in-situ でも処理できる方法として注目されている²⁾⁶⁾。動電現象を利用した修復方法はまだ発展段階にあり, その挙動についてはさらなる研究開発が必要とされている。筆者らも動電現象を用いて汚染土壤中の重金属を除去する手法について先に報告したが, 前報⁷⁾では多くの重金属を含む土壤を対象としたため, 個々の金属に対してどのような効果が得られるかは不明であった。そこで, 本研究では実際の土壤汚染での重金属等を含んだ水溶液が土壤に浸透した場合を想定し, 銅および亜鉛を水溶液として添加した汚染土壤を人工的に作製し, 電気泳動によるこれらの金属の動きについて詳細に検討した。

2. 電気動電現象

電気動電現象は土壤中に含まれる水分に重金属イオンが含有している場合, 直流電圧を印加することにより正イオンが陰極へ, 負イオンが陽極へ移動するものである。

模式図を図 1 に示す。土壤中に含まれる水は電気浸透現

キーワード : 動電現象, 重金属除去

*秋田大学工学資源学部環境物質工学科 (010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

**秋田大学工学資源学部電気電子工学科 (010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

¹⁾shoji@ipc.akita-u.ac.jp

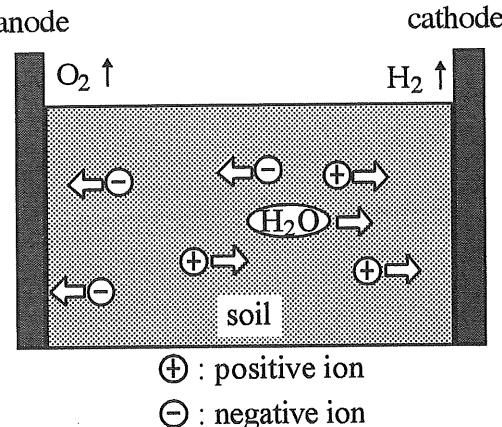
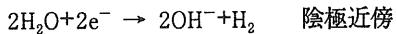
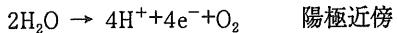


図1 動電現象の模式図

Fig.1 The schema of the electrokinetic phenomenon.

象により陰極へ移動する。一方、負イオンは陽極側へ移動し、正イオンは陰極側へ電気泳動により移動する。また、陽極及び陰極では水の電気分解が生じ、下記の反応により陽極近傍では酸素ガスの発生と水素イオンの発生による酸性化が、陰極近傍では水素ガスの発生と水酸化物イオンの発生によるアルカリ性化が進む。



Cu および Zn は陽イオンになる重金属であるので、電気泳動現象により陰極側に移動し、また水の流れおよび電気浸透現象によってさらに陰極側に移動しやすくなるものと考えられる。

3. 実験方法

3.1 実験装置

図2に本研究で用いた実験装置を示す。実験装置は $170 \times 70 \times 70\text{mm}$ の直方体の容器で、中に土壤が充填されている。陽極側、陰極側共に端部から 20mm は電極挿入

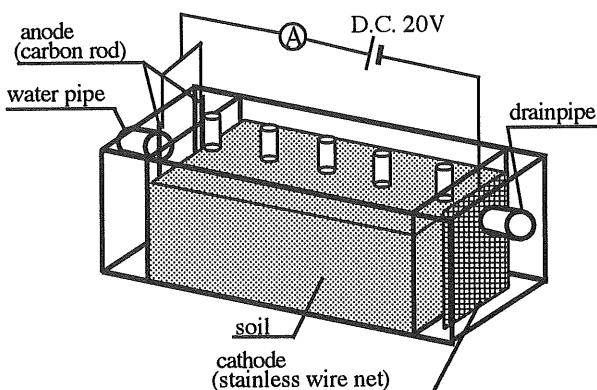


図2 実験装置

Fig.2 Experimental setup.

のためメッシュにより仕切られており、この部分には土壤は充填されておらず、水が満たされている。陽極側では水の電気分解により水素イオンが発生し、酸性となるため、電極には炭素棒 ($\phi 5\text{mm}$, 100mm) を2本用いた。陰極はステンレスメッシュ ($65 \times 65\text{mm}$) である。直流電圧を印加するので土壤中の水は電気浸透現象により陰極側へ移動するが、本実験では処理速度を速めるため、陽極側からポンプにより $0.3\text{mL}/\text{min}$ で給水している。陰極側には排水用パイプが取り付けられており、重金属を含む排水はここから排水されタンクに貯められる。また、装置上部には pH、導電率などの観測用の孔が5箇所等間隔であけられている。

3.2 試験用土壤

前報⁷⁾の実験では、土壤中の含有重金属濃度が低く排水中の重金属濃度にばらつきが見られる等の問題点があった。今回は土壤表面から重金属等を含んだ水溶液が土壤中に浸透した場合を想定し、土壤中に入工的に Cu 及び Zn をそれぞれ 100ppm 追加した試料を用いた。実際の土壤汚染では長期にわたって重金属が浸透していくが、ここでは汚染土壤を以下の方法によって作成した。また、土壤は砂状の水の通りやすいものを用いた。

- (1) ピーカーに $300\text{mL} \sim 400\text{mL}$ のイオン交換水を入れる。
- (2) 定められた重金属濃度となるように CuSO_4 粉末及び ZnSO_4 粉末を加え攪拌する。
- (3) さらに乾燥させた土壤を加えながら攪拌する。
- (4) 上記の土壤を乾燥させ、試料として用いる。

なお、 CuSO_4 の分子量は 159.61 、 Cu の原子量は 63.55 なので、 $\text{Cu}100\text{ppm}$ の試料を作成する際には 251.16mg の CuSO_4 を加える必要がある。同様に ZnSO_4 の分子量は 161.45 、 Zn の原子量は 65.39 であるため、 $\text{Zn}100\text{ppm}$ の試料を作成する際には 246.90mg の ZnSO_4 を加えることになる。乾燥後に土壤に含まれる重金属の全量は土壤 1g あたりそれぞれ Cu が 0.135mg 、 Zn が 0.213mg であった。この値には土壤にもともと含まれていた重金属の量も含まれている。また、実験には 750 g の試験用土壤を使用し、それに含まれる重金属量はそれぞれ Cu が 101mg 、 Zn が 160mg であった。

4. 実験条件及び測定項目

本実験においては、実験開始前に陽極側からイオン交換水を注入し、徐々に土壤にイオン交換水を浸透させ、土壤に水を十分浸透させるため 12 時間以上静置した。その後実験を開始した。印加電圧は D.C. 20V (電界強度 $1.25\text{V}/\text{cm}$) であり、イオン交換水の流量は $0.3\text{mL}/\text{min}$ と

した。なお、実験装置には750gの人工汚染土壤を用いた。測定項目は下記に示すとおりである。

(1) pH, 导電率

実験中のpHと導電率の変化は観測孔からパストールピペットにより間隙水を少量(0.5mL以下)採取し、デジタルpH計(新電元製, ISFET pH Meter KS723)によりpHを、導電率計(HORIBA製, B-173)により導電率をそれぞれ測定した。

(2) 電流

デジタルマルチメータを用いて、電極間を流れる電流を測定した。

(3) 排水の重金属濃度

排水を回収し、ICP発光分析装置(セイコーインスツルメンツ製, SPS4400)を用いて分析した。また、電極が挿入されている部分の溶液も回収し、同様に測定した。

(4) 土壤中の重金属濃度

実験終了後の装置を陰極より2.6cmごとに5等分して、土壤を採取し、これを過塩素酸分解法で分解し、(3)と同様の方法で分析した。

5. 実験結果

5.1 pHについて

今回用いた重金属イオンはアルカリ性雰囲気では沈殿物を生成する。そのため重金属がイオンとして存在していることを確認するためにpHを測定した。その結果を図3に示す。横軸は陰極からの距離を表し、処理開始後の時間(0, 6, 12, 48, 96時間)をパラメータとしている。実験開始時(0時間)において陽極側でpHが高く、陰極側でpHが低くなっているが、これは陽極側よりイオン交換水を注入したため、水素イオン濃度が陽極側より徐々に低下したためである。処理開始後6時間で陰極側では急激

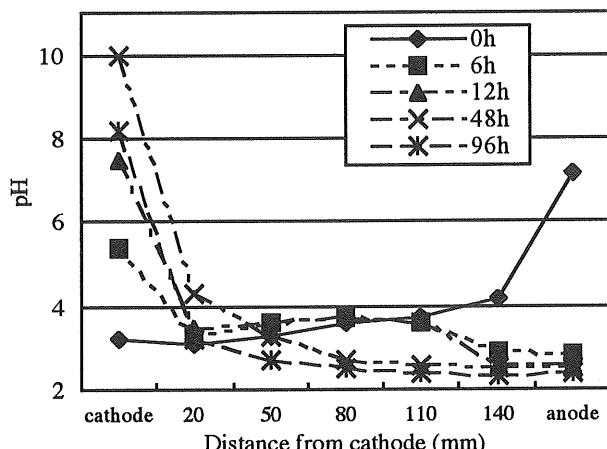


図3 pHの変化

Fig.3 The time change of pH.

なpHの上昇、陽極側ではpHの低下が見られる。これは水の電気分解によって陽極側では H^+ が、陰極側では OH^- が生成されているためである。12時間を経過すると陰極側ではpHが7以上になるのでZnイオンは OH^- と結合し、 $Zn(OH)_2$ となり、またCuイオンは $Cu(OH)_2$ となり、沈殿物が生成する雰囲気となっている。48時間を過ぎるとpHの大きな変化はあまり見られなくなり、土壤中は酸性の状態を保ったままとなった。

5.2 导電率について

図4に導電率の場所による変化および経時変化を示す。実験時にイオンが存在しないと電気泳動により移動するイオンが存在しない、また水の電気分解が生じないことになる。そのためイオンが存在することを確認するために導電率を測定した。実験開始時において陰極側で導電率が高く、陽極側で導電率が低くなっているが、これは陽極側よりイオン交換水を注入したため土壤中のイオンが陰極側へ流れてい行き、イオン濃度が高くなっているためであると考えられる。また、処理時間の増加に伴い、陰極側では導電率の低下が、陽極側では導電率の上昇が見られる。陰極側での導電率の低下は、水の電気分解により生じた OH^- がCuやZnのイオンと結合することにより水酸化物として沈殿し、イオンの減少を引き起こしたためと考えられる。一方、陽極側では H^+ が発生しているためにイオンが増加し、導電率が増加したと考えられる。

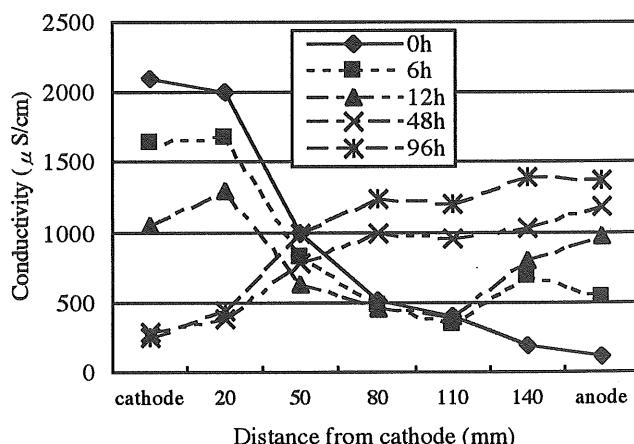


図4 導電率の変化

Fig.4 The time change of the conductivity.

5.3 電流について

図5に電極間を流れる電流の経時変化を示す。電流も導電率と同様にキャリアとしてのイオンの存在を確認するために、また、水の電気分解には電子の移動が必要なために

測定した。実験開始時の電流は 5mA 程度であったが、電流は 5 時間程度までは増加を続け、8mA 程度まで増加した。その後は多少の変動はあるものの、概ね 7~8mA 程度で推移した。このため実験の間は土壤中に常にイオンが存在し、移動していると考えられる。

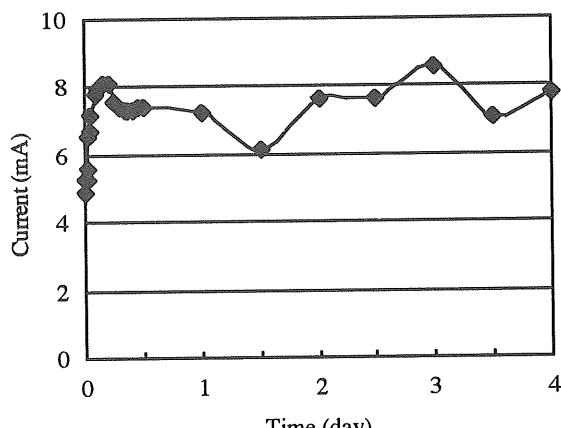


図5 電流の変化

Fig.5 The time change of current.

5.4 排水中の重金属濃度について

図6に排水中の含有する Cu の量および累積量を示す。図7に排水中に含有する Zn の量および累積量を示す。排水中には Zn が Cu に比べ 10 倍程度含まれていることが分かる。また、96 時間（4 日間）の実験における Cu および Zn の排出された累積量はそれぞれ 0.55mg, 2.67mg となった。特に実験開始から 12 時間までの排水に含まれる金属量が多く、Cu では 0.28mg と累積排出量の 51%程度、Zn では 2.49mg と累積排出量の 93%に達している。いずれの金属も 12 時間を過ぎると排水中の含有量は激減するが、72 時間を過ぎた付近から再び増加傾向を示すようになる。Zn が Cu に比べ排水中の含有量が多いのはイオン化傾向が高いいためであると考えられる。Cu, Zn ともに酸性溶液でイオンとして存在するが、Zn のほうがイオン化傾向が高いためにイオン化しやすく、電気泳動により陰極側へ移動したものと考えられる。また、12 時間を過ぎた付近から排水中に含まれる Cu, Zn が激減したのは pH の変化と密接な関係がある。図3に示したように、実験開始時には土壤は pH 4 程度の酸性となっているが、時間経過とともに水の電気分解により発生した OH⁻により陰極近傍の pH が増加している。特に実験開始後 12 時間ににおいて、陰極では pH が 7 を超えている。このため、Zn イオンは OH⁻と結合し、Zn(OH)₂となり、Cu イオンは Cu(OH)₂となる。これらは電気的に中性であるため電気泳動により移動することは出来なくなり、沈殿したものと考えられる。実験開始

後 72 時間を過ぎた近辺で再び排水中の金属含有量が増えた理由は現時点では明確ではないが、処理時間を増やすことにより回収量を増加させることが出来る可能性がある。

上記のように、陰極近傍で Cu, Zn が水酸化物として沈殿すると考えられたため、陰極部分の沈殿物を分析したところ、約 11mg の Cu と約 26mg の Zn が検出された。96 時間の実験で排水された水に含まれる Cu および Zn の累積量はそれぞれ 0.55mg, 2.67mg であったことを考えると、10~20 倍の量が陰極において堆積したことになる。陽極側では Cu および Zn の沈殿物は検出されなかった。これらの結果からも、土壤中に含まれる Cu, Zn が酸性水溶液下でイオン化し、電気泳動により陰極側へ移動、陰極近傍の pH 増加により OH⁻と結合し堆積したことが裏付けられる。

排水中に含まれる Cu, Zn および陰極部分に沈殿している Cu, Zn が土壤中から除去された金属量と考えられるた

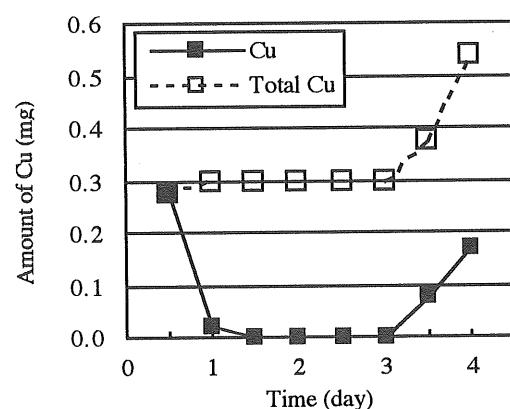


図6 排水中に含まれる Cu の時間変化

Fig.6 The time change of copper which are included under drainage.

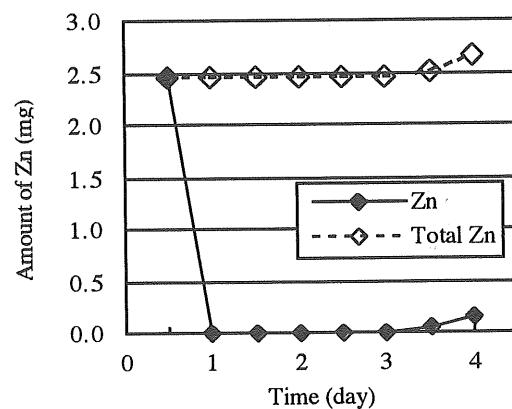


図7 排水中に含まれる Zn の時間変化

Fig.7 The time change of zinc which are included under drainage.

め、実験開始前に土壤に含まれていたこれらの金属量との割合を回収率と定義する。回収率は Cuにおいて 12.0%, Znにおいて 18.4%となった。

実験終了後に実験装置内の土壤を 5 分割し、陰極に近い方からブロック 1, ブロック 2, …, ブロック 5 とし、土壤中に含まれる金属を過塩素酸分解法で分解し、ICP 発光分析装置を用いて分析した土壤 1gあたりの金属量の結果を図 8 に示す。これより、陰極に近いブロック 1, ブロック 2 では Cu, Zn いずれも含有量が多く、陽極に近いブロック 5, ブロック 4 では含有量が減少していることが分かる。この結果からも、動電現象を用いた本手法により土壤中の金属がイオン化し、電気泳動により陰極側へ移動していることが分かる。しかし、陽極側にもまだ多くの Cu, Zn の存在が認められ、回収量を増加させるには処理時間を長くする等の対策が必要と考えられる。また、前述のように、陰極近傍で OH⁻との結合により Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ が形成され、これが堆積し土壤中に残っていると考えられる。回収量を向上させるためには陰極の OH⁻の増加を抑え、重金属がイオン状態のまま排水されるような工夫が必要であると考えられる。

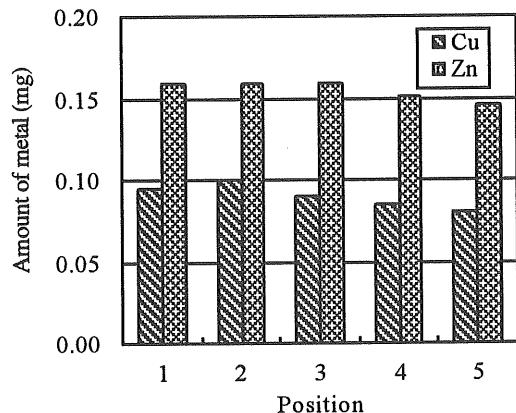


図 8 試験後の Cu および Zn の土壤中の分布

Fig.8 The distribution in the soil of copper and zinc after the test.

6. おわりに

本研究では Cu および Zn により汚染された土壤を人工的に作製し、電気動電現象によるこれらの金属の動きについて検討した。得られた成果を以下に示す。

(1) 動電現象を利用することにより汚染土壤中から Cu および Zn を回収できることを確認した。96 時間の試験において、Cu については土壤中の 12.0%, Zn において 18.4%を回収することが出来た。

(2) 試験中の pH, 導電率、試験後の土壤に含まれる Cu, Zn の濃度から、全体に酸性を示す土壤中において Cu および Zn はイオンとして存在し、電気泳動により陰極側へ移動、陰極近傍において OH⁻と結合し、水酸化物の形で沈殿していることを明らかにした。

これらの結果より、汚染土壤中からの重金属の除去に動電現象の利用は効果的であると考えられる。より高い回収率を得るために、陰極近傍での OH⁻の発生の抑制あるいは排水回収方法などについて詳細に検討する予定である。

なお、本研究の一部は文部科学省科学研究費（課題番号 13875054）および（財）佐竹産業技術振興会の援助によることを付記する。

参考文献

- 足立教好, 岩田進午, 喜田大三 : 土の環境圈, p.1062, フジ・テクノシステム (1997)
- A. P. Shapiro and R. F. Probstein : Environ. Sci. Technol., 27(1993)283
- R.E. Hicks and S. Tondorf : Environ. Sci. Technol., 28 (1994)2203
- R. A. Jacobs, M. Z. Sengun, R. E. Hicks and R. F. Probstein : J. Environ. Sci. Health, A29(1994)1933
- 川地武 : 月刊エコイングストリート, 2(1997)15
- T. Kawachi and H. Kubo : Soil. Sci. Plant. Nutr., 45(1999)259
- 昌子智由, 鈴木雅史, 吉村昇, 牧野和孝 : 静電気学会誌, 24(2000)348