

論 文

天然ゼオライトによる土壤汚染物質の除去電極の開発とその特性

鈴木 雅史*, 昌子 智由**, 吉村 昇*

(2004年3月10日受付; 2004年6月18日受理)

Development of Electrode for Removing Pollutants in Soil by The Natural Zeolite and Its Characteristics

Masafumi SUZUKI*,¹, Tomoyoshi SHOJI ** and Noboru YOSHIMURA*

(Received March 10, 2004; Accepted June 18, 2004)

Recently, the pollution of the soil by heavy metal elution from industrial effluents, becomes serious with the development of the industry. Many techniques on the processing of the polluted soil such as the diffusion prevention, the elution prevention, the extraction and the removal, the decomposition and the decontamination, were proposed. Recently, the technique using the electrokinetic phenomenon is noticed. In this method, ionized heavy metal which is included for contaminated soil moves to cathode side with the water by the electroendosmose and discharged from soil. However, the recovery efficiency of heavy metal does not rise, when the recovery of the drainage is not perfect. In addition, there is danger of the secondary pollution by the drainage. We noticed the natural zeolite in order to solve this problem. The natural zeolite is used as cathode, and the heavy metal ion under drainage is adsorbed it. The natural zeolite large exists as resources in the inland and has the very high ion adsorption. However, the natural zeolite is an insulator, therefore, it is not possible to use for the electrode. In this study, the electrode which mixed the carbon in natural zeolite was produced, and the electrical characteristic and metal ion adsorption were measured.

1. はじめに

近年、産業の発展に伴い、産業排水などからの重金属溶出による土壤の汚染が深刻化してきている。汚染土壤は、廃棄物処理場や鉱山跡地など各地に存在しており、その汚染源は重金属から有機化合物、放射線汚染物質にまで至り、多種多様である。汚染土壤の処理方法に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。近年、そのような汚染土壤に対しての処理

法の中でも、動電現象（または界面動電現象ともいう）を用いた処理法が様々な利点があるという理由から注目されている。この方法は、土壤中に電極を挿入し、直流電圧を印加することで生じる動電現象すなわち、電気泳動、電気浸透、電気分解の各現象を利用したものである。この処理の主な利点として、原位置処理(*in-situ*)が可能であるため、汚染物質の拡散が少ない事、透水性が低い粘土やシルト層などの土壤にも適用できる事、酸供給、キレート樹脂との結合による回収、微生物処理など、複合プロセスとしての効果が期待できる事、コストパフォーマンスに優れている事、現場従事者への危険性がない事などが挙げられる。

しかしながら、地盤中で起こるプロセスの複雑さから、汚染物質や地盤特性による効果の違い、効率的浄化を行うための操作因子について、未解明な点が多く¹⁾、系統的な研究・開発が必要とされており、筆者らのグループでも基礎研究を行っている^{2,3)}。動電現象を用いた重金属の回収法では、汚染された土壤に含まれるイオン化された重金属が電気浸透現象により水と共に陰極側へ移動し、排出される。しかしながら、排水の回収が完全でないと重金属の回収効率が上がらないばかりか、二次汚染の可能性もある。

キーワード: 動電現象、重金属除去

*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

**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

suzuki@ipc.akita-u.ac.jp

このため、筆者らのグループでは国内に資源として大量に存在し、極めて高いイオン吸着性を持つ天然ゼオライトに注目し、これを陰極に用いる事により排水中の重金属イオンを吸着させ回収する手法を提案した⁴⁾。この手法では、動電現象により陰極側へ集められた土壤中の重金属イオンを天然ゼオライト電極に吸着させる事により回収可能なため、従来のように排水による二次汚染の心配が無いばかりか、現場において電極の挿入、電圧の印加、電極の引き抜きと言った簡単な作業で重金属の回収が出来る。また、回収され電極に吸着した重金属イオンは安全な場所で酸などにより電極から容易に分離できる。

しかし、天然ゼオライトは絶縁体であり、のままでは電極に使用することは出来ない。そこで、本研究では天然ゼオライトにカーボンを混合した電極を作製し、その電気的特性および金属イオン吸着性を測定した。また、実際にこの電極を使用し、通電状態で重金属回収に用いた場合には水の電気分解に伴うH₂ガスの発生などによりイオン吸着性に変化がみられる可能性がある。そこで、本研究では天然ゼオライトカーボン混合電極の通電状態でのイオン吸着性についても調べた。

2. 電極の作製

本研究では天然ゼオライトの導電性化のための添加剤として先の論文⁴⁾に示したように、動電現象への応用を考え化学的に安定なカーボンを添加剤とした。使用した天然ゼオライトは、東北ゼオライト工業製、粒径2~6mmであり、これにカーボン（高純度化学研究所製、粒径10μm）をあわせて20gとし乳鉢にて簡単に混合し、ゼオライトの細孔内の水分を完全に除去するために窒素雰囲気中500°Cで2時間仮焼成した。粉末の成形にあたりバインダーとしてPVA（ポリビニルアルコール）10%溶液を6mL混入し、加圧成形により図1に示すように、質量1g、直径16.5mmのディスク状のバルクに成形した。ディスクの厚さは天然ゼオライトとカーボンの混合割合により異なる。こうして得られたバルクを窒素雰囲気中800°Cで2時間焼成を行い試料を作製した。カーボンの添加量による導電性、イオン吸着性の変化を見るため、カーボンの添加量は10, 20, 30, 40, 50wt%とした。また、比較のため天然ゼオライト

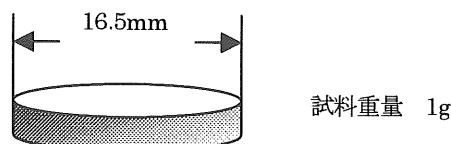


図1 電極試料の形状

Fig.1 The specimen of the sample.

100wt%およびカーボン100wt%の試料も作製した。

3. 作製した電極特性の比表面積と導電率

3. 1 比表面積

イオン吸着性を高めるには、出来るだけ高い比表面積を持った試料の作製が必要である。このため、前述のような混合比で作製された、天然ゼオライト・カーボン電極の比表面積の測定を行った。比表面積の測定には、比表面積測定装置（ベックマン・コールター社製）を用いた。測定結果を図2に示す。図より、カーボンの添加量が0wt%（天然ゼオライト100wt%）の場合には23.1m²/gであった比表面積が、カーボンの添加量の増加と共にほぼ直線的に減少し、カーボンの添加量が100wt%では比表面積が7.6m²/gと約3分の1に減少している事が分かる。この結果より、カーボン添加量の増加はイオン吸着性を低下させると考えられる。

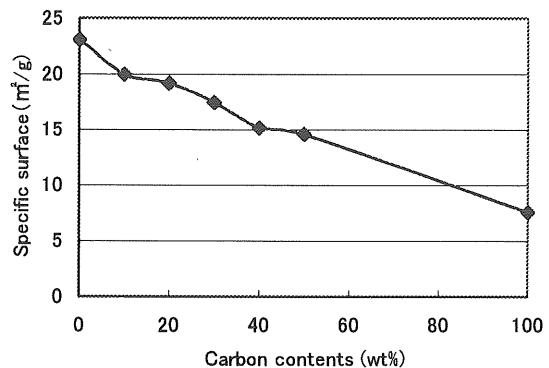


図2 カーボン添加量による比表面積の変化

Fig.2 The change of the specific surface.

3. 2 導電率

作製した試料を電極として用いる際に重要なのが導電率である。出来るだけ効率よく重金属イオンの回収を行うには高い導電率を持った試料の作製が必要である。ここでは導電率の測定を行った。導電率の測定においては、試料を上下方向から挟み込み、抵抗をインピーダンスアナライザ（HP社製、4192A）で測定し、円形部分の面積と厚さから導電率を求めた。なお、導電率の著しい低下が予想されるカーボン添加量0wt%の試料の抵抗値の測定は絶縁体の体積抵抗率の測定に準じて行った。測定結果を図3に示す。カーボンの添加量が0wt%（天然ゼオライト100wt%）の試料では導電率は極めて低く、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ 程度である。しかし、カーボンを10wt%加えただけでも導電率は $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 程度と4桁も増加している事が分かる。

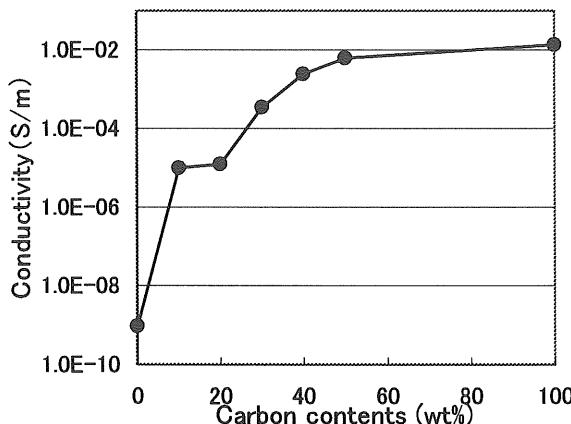


図3 カーボン添加量による導電率の変化

Fig.3 The change of the conductivity by the carbon addition.

る。また、カーボンの添加量が50wt%を越えると、ほぼカーボンの導電率と同じ値を示した。

4. イオン吸着性

天然ゼオライトを電極として使用することを考えた場合、導電性が高い事と同時に高いイオン吸着性を維持していることが重要である。先の論文⁴⁾で本研究で作製した試料がアンモニアイオンに対する吸着性を持つ事を示したが、ここでは実際に汚染土壤から重金属イオンを回収する事を目的として、ZnおよびCuイオンの吸着性を測定した。これら金属イオンの吸着量の測定においては、原子吸光分析用標準液1000ppm(ナカライト社製)を所定の濃度に希釈した後、作製した試料を48時間浸漬し、その後ICP発光分析装置(島津製作所製、ICPS-7000)を用いて溶液中の金属イオン濃度を測定、初期濃度からの減少量を試料への吸着量として求めた。

4. 1 Znイオン吸着性

始めにZnイオンの濃度を約10ppmとした溶液30mLに先の手順で作製した試料1gを浸漬した際のイオン吸着量を図4に示す。なお、正確な溶液のZnイオン含有量を測定するため、作製した溶液の初期(試料浸漬前)のZnイオン含有量をICP発光分析装置を用いて測定し、これより溶液に含まれる全Znイオン量を求めた。その結果、試料浸漬前のZnイオン量は0.316mgであった。図より、カーボンの添加量が50wt%以下ではZnイオンの吸着量は0.26mg程度でありほとんど変化しない。この吸着量は初期のZnイオン量の82%程度に相当する。このように、カーボンの添加量が50wt%以下ではZnイオンの吸着量に変化が見られなかった事から、いずれの添加量でも試料1gあたりの吸着量の限界が0.26mg程度ではないかと考えら

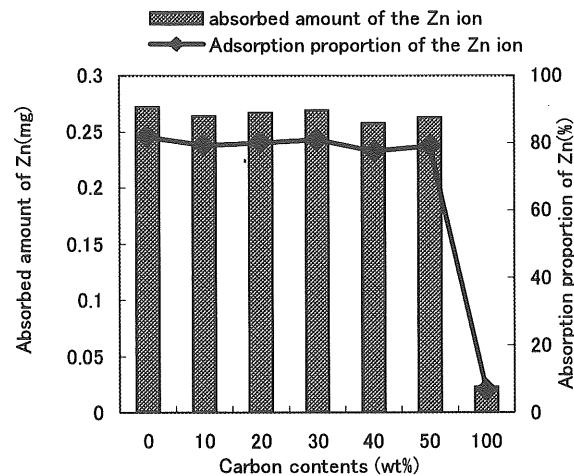


図4 試料1g浸漬時のZnイオン吸着特性

Fig.4 Zn ion adsorption characteristics in the sample 1g dipping.

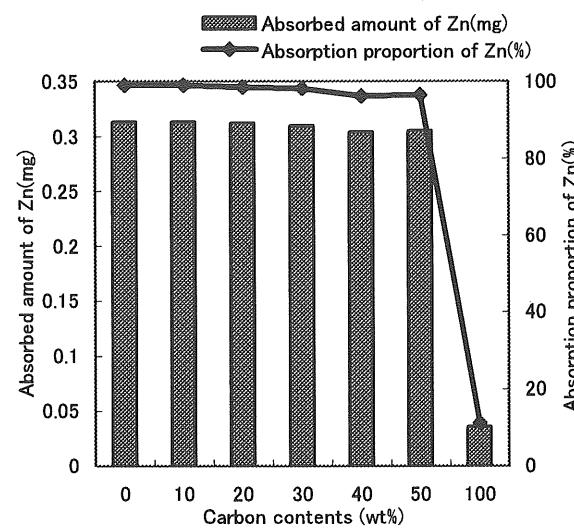


図5 試料2g浸漬時のZnイオン吸着特性

Fig.5 Zn ion adsorption characteristics in the sample 2g dipping.

れる。そこで、上記と同様の溶液(Znイオン濃度約10ppm、溶液量30mL)に試料2gを浸漬し、吸着量を測定した。この結果を図5に示す。試料の量を2倍とすると、カーボンの添加量が50wt%以下の試料では溶液中のZnイオンをほぼ全て吸着する事が出来た。これより、溶液中に含まれる金属イオンの濃度に応じて使用する試料の量を調整する事により、全ての金属イオンを吸着させる事が可能であると考えられる。

また、図2に示した結果より、カーボンの添加量の0wt%から100wt%に向けて試料の比表面積は緩やかに減少しているが、Znイオンの吸着量はカーボン100wt%は大きく減少している。これはカーボン自体も比較的大きな比表面積

を有しているため、カーボン添加に伴う試料の比表面積の減少は緩やかであるが、Zn イオンの吸着は主に天然ゼオライトにもたらされるため、カーボン 100wt% の試料では Zn イオン吸着量が急激に低下したものであると思われる。

4. 2 Cu イオン吸着性

続いて、Zn イオンと同様に土壤汚染の原因物質の一つである Cu イオンの吸着特性を測定した。Cu イオンも Zn イオンの測定と同様に Cu 濃度を約 10ppm とした原子吸光分析用標準液 30mL に試料 1g を浸漬する事で、浸漬前後の Cu イオンの量から試料への吸着量を求めた。この際も作製した溶液の Cu イオンの初期濃度を ICP 発光分析装置を用いて測定し、溶液 30mL 中の Cu イオン量を求めたところ 0.31mg となった。測定結果を図 6 に示す。これより、カーボンの添加量が 0wt%, 10wt% の試料では、0.26mg 程度の Cu イオンが吸着されており、これは溶液中の全 Cu イオンの 84% 程度に相当する。カーボンの添加量が増加するにつれ Cu イオンの吸着量は若干減少するが、添加量 50wt%まででは全 Cu イオンの 70% 以上が吸着可能である。なお、カーボン単体での Cu イオン吸着量は 0.06mg 程度と非常に小さい。また、先に述べた Zn イオンの吸着量と比較すると、カーボンの添加量が 20~50wt% では Cu の吸着量はやや少ないものの、カーボンの添加量が 0~10wt% では Zn イオンとほぼ同様の吸着量を示している。

先ほどと同様に、試料 1g への Cu イオンの吸着量が 0.26mg 程度で頭打ちとなっている事から、溶液中に浸漬する試料を倍の量 (2g) として Cu イオンの吸着量を測定した。この結果を図 7 に示す。浸漬する試料の量を増やす事により、カーボンの添加量が 50wt% 以下では溶液中のほぼ全ての Cu イオンを試料に吸着させる事が出来るのが分かる。

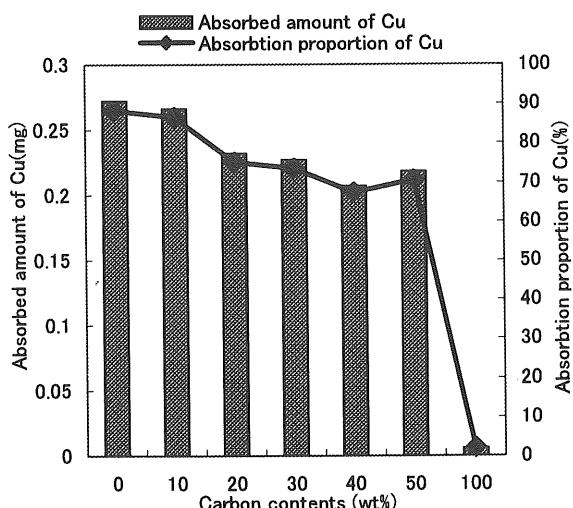


図 6 試料 1 g 浸漬時の Cu イオン吸着特性
Fig.6 Cu ion adsorption characteristics in the sample 1 g dipping.

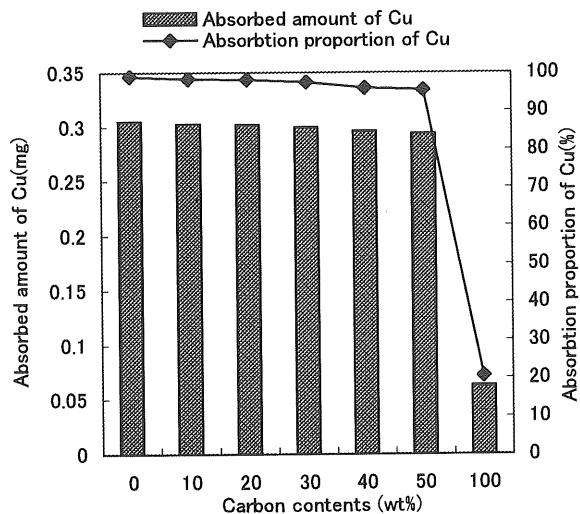


図 7 試料 2 g 浸漬時の Cu イオン吸着特性
Fig.7 Cu ion adsorption characteristics in the sample 2 g dipping.

4. 3 Zn と Cu 混合溶液中でのイオン吸着特性

前述の結果より、本研究で作製した天然ゼオライトカーボン混合試料は、Zn イオンおよび Cu イオン単体に対しては高いイオン吸着性を示す事が分かった。実際の汚染土壤中には様々な重金属イオンが混入しており、本試料がこのような複数の金属イオンを含む溶液においてもイオン吸着が可能か、吸着するイオンに選択性があるかを知る事が必要となる。そこで、ここでは Zn と Cu の混合溶液中のイオン吸着特性を測定した。溶液は Zn イオン 5ppm、Cu イオン 5ppm 溶液 30mL とした。また、浸漬した試料は 1g である。結果を図 8 に示す。棒グラフがそれぞれ

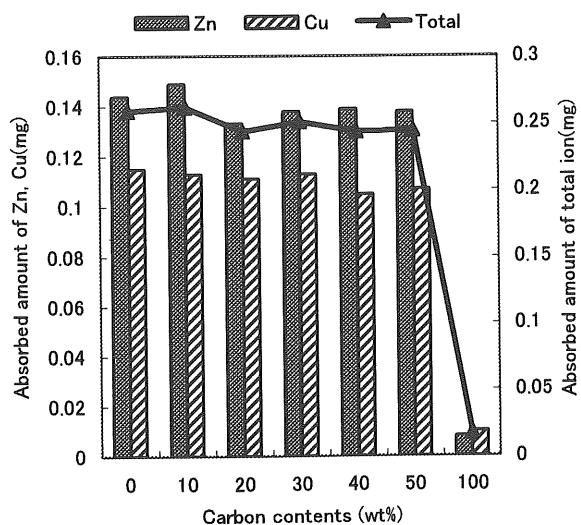


図 8 Zn, Cu 混合液での吸着特性
Fig.8 The adsorption characteristics in liquid mixture of Zn and Cu.

Zn イオン, Cu イオンの吸着量で、折れ線が全吸着量 (Zn イオンの吸着量と Cu イオンの吸着量の合計) を示す。

始めに全吸着量に注目すると、カーボンの混合比率が 50wt%以下では、吸着量は約 0.25mg で一定である。この値は先に述べた Zn イオン, Cu イオンの試料 1gあたりの吸着量とほぼ同等であり、作製した試料は 1gあたり 0.25~0.26mg 程度のイオンを吸着できるものと思われる。

次に Zn イオン及び Cu イオンの吸着量について検討する。カーボンの添加割合が 50wt%以下では、Zn イオンが Cu イオンに比べ 20%程多く吸着されている。吸着量に差が見られたのは、Zn の方が Cu に比べイオン化傾向が高いためであると考えられるが、Cu イオンもかなりの量が吸着されている事から本研究で作製した試料において大きなイオン選択性があるとは認められない。よって、実際の汚染土壤のように複数のイオンが共存した状態でも、本試料はイオン吸着性を示すと考えられる。

5. 通電状態でのイオン吸着性

本研究で作製した天然ゼオライトカーボン混合試料は土壤汚染物質の除去用電極として使用する事を目的としている。これまで、試料が十分な導電性を有し、イオン吸着性も併せ持つ事を示してきた。しかし、この試料を電極として用い、通電した際には電極近傍で電気分解等の反応も生じるため、動電現象による重金属除去用として十分な機能を有しているか通電状態での特性を確認する必要がある。そこで、動電現象による重金属除去システムを模擬した図 9 に示す構成で重金属イオンの吸着性を調べた。実際の動電現象を用いた重金属の回収に際しては、電極間には土壤が存在し、この間隙水に含まれる重金属が陰極側へと移動し回収されるが、ここでは電極の特性を調べるために、土壤

は用いず、Cu イオンを含む溶液中での実験を行った。

図 9 のような容器に Cu 5ppm 溶液 100mL を入れ、陽極にはチタンメッシュ電極を、陰極には天然ゼオライトカーボン混合電極を電極間 1cm 隔てて入れた。両電極間に定電流源より 3mA の通電を行った。ここで、陰極の天然ゼオライトカーボン混合電極は重金属イオン回収のため、陽極のチタンメッシュ電極は電気分解による pH の減少に伴う酸化の影響を避けるために使用した。なお、陰極の天然ゼオライトカーボン混合電極は先の実験から比較的良好な結果の得られた、カーボンの添加量 20wt%, 30wt% の 2種類を用いた。また、比較のために陰極にチタンメッシュ電極を用いた実験も行った。通電時間は 24 時間とし、試験前後の溶液中の Cu 濃度を ICP 発光分析装置で測定し、試料への吸着量を求めた。試験後の Cu の減少量を図 10 に示す。

図 10 より、カーボンの添加量が 20wt%, 30wt% いずれの試料においても Cu イオンが大きく減少している事が確認された。その減少量はカーボンの添加量が少ない (20wt%) ものの方が僅かに大きい。また、陰極にチタンメッシュ電極を用いた際にも溶液中の Cu イオンの減少が見られた。これは通電した事により水の電気分解が起こり、陰極側で OH⁻イオンが発生し、これが Cu イオンと結合する事により Cu(OH)₂ として溶液中に沈殿したためである。本試験では通電电流を一定としているため、試験時間中に発生した OH⁻イオンの発生量はいずれの電極を用いた際にも等しいと考えられる。よって、溶液中に沈殿した Cu(OH)₂ の量も等しいと考えられるので、実際に作製した天然ゼオライトカーボン混合電極に付着吸収された Cu イオンの量は図 10 に示した Cu の減少量からチタンメッシュ電極を用いた際の Cu の減少量を差し引いた値であると考えられる。そこで、この値を試料への吸着量として新た

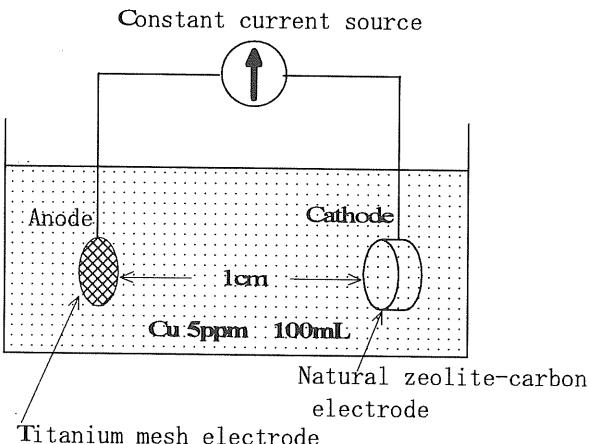


図 9 装置構成

Fig.9 The equipment composition.

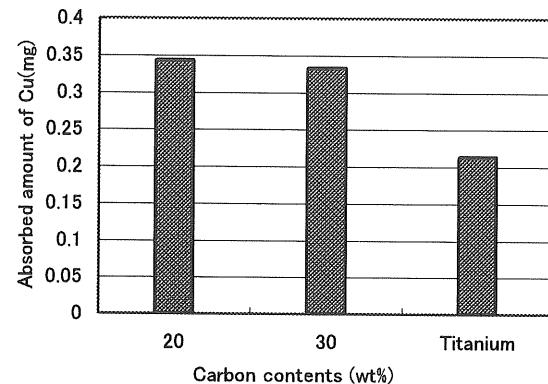


図 10 通電試験での Cu 吸着量

Fig.10 Cu absorbed amount in the electrified test.

に図 11 に示す。なお、比較のため通電を行わずに、24 時間試料を溶液中に浸漬した場合の結果を併記する。

図より、通電時においてカーボン添加量 20wt%の試料に吸着した Cu イオンは 0.13mg、カーボン添加量 30wt%の試料に吸着した Cu イオンは 0.12mg となった。なお、通電を行わずに 24 時間浸漬した際には、カーボン添加量 20wt%の試料に吸着した Cu イオンは 0.14mg、カーボン添加量 30wt%の試料に吸着した Cu イオンは 0.13mg となつた。このように通電試験を行った際の Cu イオン吸着量はいずれの試料においても通電を行わない際より僅かに低下した。これは陰極において水の電気分解により生じる H₂ガスなどにより電極の表面状態が通電しない場合とわずかに異なるためではないかと思われるが、通電による吸着イオン減少量は非常に微少であり、通電しない場合と同様に十分なイオン吸着性を持つと考えられる。

これらの結果より、本研究で試作した天然ゼオライト－カーボン混合電極（天然ゼオライトとカーボンの比が 80:20 および 70:30）は、実際に動電現象を利用した汚染土壤からの重金属回収を模擬した通電試験においても、通電を行わない際とほぼ同様のイオン吸着性を示す事が分かる。

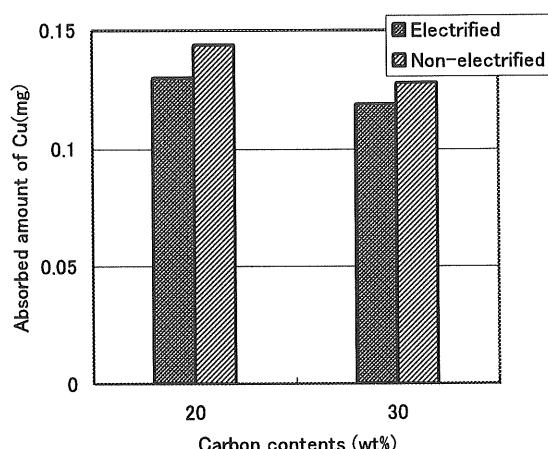


図 11 試料への Cu 吸着量

Fig.11 Cu absorbed amount to the sample.

6. まとめ

本研究ではイオン吸着形電極の作製を目的とし、天然ゼオライトにカーボンを添加した試料を作製し、その導電率、イオン吸着特性を調べた。得られた結果を以下に要約する。
(1)天然ゼオライトにカーボンを 10wt%以上添加する事で天然ゼオライトの導電率を 4 枠以上増加させる事が可能で、電極として利用できる事が分かった。
(2)カーボンの添加量が 50wt%以下であれば、天然ゼオラ

イトとほぼ同様のイオン吸着性を示し、溶液中の Zn イオンや Cu イオンを吸着回収できる事が分かった。吸着するイオンに顕著な選択性は無いと思われるが、イオン化傾向の高い金属イオンの吸着量が僅かに多いようである。

(3)実際の動電現象による汚染土壤からの重金属回収を模擬し、作製した試料を電極として用い通電状態でのイオン回収特性を調べた結果、通電を行わない際とほぼ同様のイオン吸着性を示した。これより、本研究で作製した天然ゼオライト－カーボン混合電極は土壤汚染物質回収電極として利用可能であると考えられる。

最後に、本研究の遂行にご協力頂いた、本学博士前期課程佐々木友也氏に感謝の意を表する。

なお、本研究は文部科学省科学研究費（課題番号 15360145）の援助による。

参考文献

- 1) M. Vane and G. M. Zang : J. Hazard. Mater., 55(1999)1
- 2) 昌子智由、鈴木雅史、吉村昇、牧野和孝：静電気学会誌, 24(2000)348
- 3) 昌子智由、鈴木雅史、吉村昇：静電気学会誌, 26(2002)79
- 4) 鈴木雅史、佐々木友也、昌子智由、吉村昇：静電気学会誌, 27(2003)148