

天然ゼオライトとくん炭を用いた フレキシブルイオン吸着電極の作製

畠山 喜考*, カビール ムハムドゥル^{*,1}, 鈴木 雅史*, 中島 春介^{**}

(2016年9月29日受付; 2017年2月10日受理)

Development of Flexible Ion Adsorption Electrode by Using the Burnt Rice Husk (Kuntan) and Zeolite

Yoshitaka HATAKEYAMA*, Mahmudul KABIR^{*,1},
Masafumi SUZUKI* and Shyunsuke NAKAJIMA^{**}

(Received September 29, 2016; Accepted February 10, 2017)

Many research works are being carried out with Electrokinetic method in order to purify polluted soil. There is a great need of using Electrokinetic method in radioactive polluted soil around Fukushima, Japan. The method has been proved efficient in laboratory scale but still requires some solutions to apply it in practical field. However, we have developed a new method, which use a flat electrode on the surface of the polluted soil as cathode and the anode electrodes are put inside the soil. Then the Electrokinetic method is applied in between the electrodes. We have named this process as FEM-EK (Flat Electrode Method- Electrokinetic) process. This new process needs a cathode electrode which can adsorb radioactive materials. Natural zeolite and Kuntan (burnt rice husk) were used to prepare the electrode. The amount of zeolite was changed and various electrodes were prepared. We evaluated the electrodes by measuring the conductivity, flexibility and the adsorption ability of Cs. Our experiments showed a very good potential of the electrodes with Kuntan and zeolite. These electrodes and FEM-EK process can pave the purification of radioactive polluted soil in near future.

1. はじめに

福島第一原子力発電所の事故により、放射性物質が拡散された。この事故では¹³⁷Csが特に問題視されている。これは¹³⁷Csの半減期が30.0年と長く、環境中に長く残存するためである。陽イオンであるセシウムは土壌中において負に帯電した土粒子表面に電気的に中性となるようにとどまる。また、土壌表面から地下へのセシウムの移動は約20年経過した時点で全体量の90%程度が土壌表面から5 cm以内であったことが過去の事例で報告されている¹⁾。したがって、動電処理を行うにあたって、土壌表面から5 cmを処理すれば良いと考えられる。土壌の浄化方法として掘削除去が主流であるが、作業時の事故や放射性物質の拡散の危険性から適用が難しい^{2,4)}。

上記のような現状、原位置で放射性物質を土壌から除去する処理技術の研究が進められている。中でも、動電現象(界面動電現象ともいう)を利用した動電学的手法による原位置処理技術は、ソイルフラッシング法などでは除去できない粘土やシルトなどの微細な土粒子で構成された低浸透性の土壌に対しても有効な技術として注目されている^{5,6)}。従来の動電学的手法は、溝を掘るなどして電極を一定間隔(数10 cm~1 m)離して土壌に垂直に挿入し、この間に直流電圧を印加することで電気分解、電気泳動および電気浸透といった界面動電現象を誘起し、汚染物質を電界方向に移動させて土壌から除去する。電気分解によって陽極付近では水素イオンが生成され、水素イオンは土粒子表面の陽イオンの脱着を促進させる。電気泳動は電界下で帯電しているイオンが電荷に応じて電極方向に移動する現象である。イオン性の物質はイオン移動により陽イオン性の汚染物質は陰極方向へ、陰イオン性の汚染物質は陽極方向へ移動する。電気浸透は土壌中の間隙水が電気的な力により移動する現象である。土粒子表面は一般的に負電荷を帯びており、静電的な力により陽イオンが吸着する。電界によって陽イオンは陰極方向へ移動し、水の粘性によって間隙水も誘引されて陰極へ移動する。動電学的手法は、界面動電現象により汚染物質を除去することから、低透水性の土壌にも適用でき、汚染物質の移動を電界によって制御

キーワード: セシウム, 汚染土壌, 動電処理, 水平電極式動電(FEM-EK)法, イオン吸着電極

* 秋田大学大学院工学資源学研究科

(〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

Graduate School of Engineering and Resource Science,
Akita University, 1-1, Tegatagakuen-machi, Akita City 010-8502, Japan

** 三和テッキ株式会社

(〒140-0004 東京都品川区南品川 6-4-6)

Sanwa Tekki Corporation, 6-4-6, Minami-Shinagawa,
Shinagawa-Ku, Tokyo 140-0004, Japan

¹ kabir@gipc.akita-u.ac.jp

するため、汚染物質の拡散が生じにくい、他の浄化修復技術と組み合わせることができることが利点である⁷⁻¹²⁾。

動電学的手法を用いた除染は欠点として土壤から取り除かれたセシウムが排水されるため、二次汚染の危険があるという問題がある。この二次汚染を防ぐため陰極にイオン吸着能力がある電極を用いることで、排水中のセシウムを吸着して二次汚染の危険を防ぐことができる。また、従来は土壤に対して水平方向に電圧をかけるため、ボーリングマシンなどにより一定間隔で掘削し、比較的大きな径の電極を設置する動電処理が考案されていた。しかし、広い範囲に電極を設置するには土壤を掘削する必要があるため、広範囲に適応することが難しい¹³⁾。

そこで、我々は陰極として土壤表面に密着するようなフレキシブル性のあるマット状の電極を敷き、陽極として土壤中に棒状電極を挿入し、土壤に対して垂直方向で行う水平電極式動電 (FEM-EK) 法を検討している。図1にFEM-EK法の概略図を示す。この方法は、土壤表面に陰極としてマット状の電極を敷き、陽極は棒状のため土壤に挿入しやすく敷設が容易である。加えて掘削する必要がなく、広範囲に適用が可能な動電処理を実現できると考えられる。垂直方向で動電処理を行うにあたって、陰極は動電処理によって移動したセシウムを吸着できることが望ましい。また、土壤表面は凹凸があるため、一般的な硬質な電極や弾力性のない電極を用いると、電極と土壤表面の間に空隙ができ、効果的に動電処理を行うことができないことが考えられる。よって、

- ①セシウム吸着性を有する。
- ②導電性を有する。
- ③フレキシブル性を有する。

以上の三つが電極に必要な条件となる。

本研究では、広範囲の放射性セシウム汚染土壤におけ

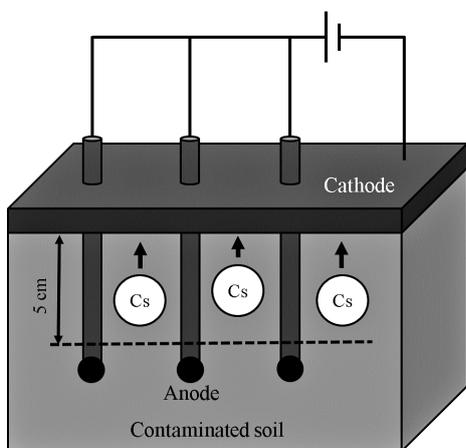


図1 水平電極式動電 (FEM-EK) 法の概略図
Fig.1 Schematic diagram of FEM-EK process.

る動電学的手法による原位置処理を目的として、二次汚染の対策を考慮した動電処理に用いるセシウム除去用イオン吸着電極の開発を検討した。

2. 実験方法

2.1 電極の作製

本研究で作製する電極の材料は吸着材である天然ゼオライト (東北ゼオライト工業株式会社)、導電材であるもみ殻くん炭 (三和テッキ株式会社提供)、もみ殻くん炭のバインダーであるアバカ (三和テッキ株式会社提供)、ゼオライトのバインダーであるでんぷん糊を使用した。天然ゼオライトはあらかじめミキサーにより粉碎し、53 μm 以下のふるいにかけて、使用することにした。

アバカはマニラアサから取れ、耐湿性があり軽量で丈夫な繊維質であることから船舶用のロープや家具などの原料として幅広く使われている。もみ殻くん炭はもみ殻を炭化させたものであり、一般的には土壤改良剤として使用されているが、導電材や吸着材としても有用であることが知られている¹⁴⁾。一方で生物分解性が低く、毎年多量に焼却処分されているため、もみ殻くん炭として用いることで資源の有効活用が期待できる。ゼオライトは安価であり、セシウムの吸着にも優れている。本研究は秋田県二ツ井・藤里地区より産出された天然ゼオライトを使用した。他の材料に比べ比重が大きいため、バインダーとしてでんぷん糊を使用した。

2.2 吸引式電極作製装置

電極の成型のため、アクリル製の電極成型用の枠を作製した。また、混合物を均一に攪拌するのに使用した水分を取り除くため、真空ポンプ (G-50D, アルバック機工株式会社製) を用いてろ過瓶内を真空にし、栓を開けることで混合物中の水分を取り除く。電極成型用の枠の中には、水分以外の材料が吸引されることや局地的な吸引による電極の不均一性を防ぐためにメッシュを組み込んである。図2に吸引式電極作製装置の構成を示す。

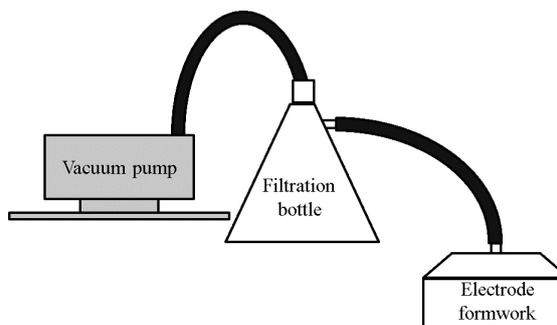


図2 電極作製装置の概略図
Fig.2 Schematic diagram of electrode manufacturing apparatus.

2.3 作製手順

電極の作製手順は以下の通りである。

- ①各材料を均一に混合するため、最初に熱湯 0.2 L に対してでんぷん糊 2.0 g を入れて攪拌することででんぷん糊を溶かす。乾燥アバカ 1.0 g、もみ殻くん炭 9.0 g、粒径 53 μm 以下の天然ゼオライトをそれぞれ水溶液に加え、攪拌機を用いて均一になるまで十分に攪拌する。
- ②吸引式電極作製装置を用いて混合物から余分な水分を取り除きつつ、電極を成型する。乾燥機に入れ、60 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間乾燥させることで電極とした。

熱湯を用いることででんぷん糊を溶かしやすくし、混合する際に用いた水分を成型時に取り除くことで電極として使用できる強度となる。天然ゼオライトは高い吸着性や高抵抗性などから電極の機能に与える影響が大きい。そのため、ゼオライトの添加量を変化させて電極を作製した。そして、作製した電極のセシウム吸着能力、導電性およびフレキシブル性を調べ、総合的に電極として評価した。

2.4 作製電極の評価方法

電極のゼオライト含有量を決定するため、我々が提案する FEM-EK 法の電極として重要な要素であるセシウム吸着性、導電性、フレキシブル性を測定することで評価した。導電率の測定、フレキシブル性の測定については電極が乾燥状態および湿潤状態の両方において測定した。これは前述のように、本学研究グループが提案している FEM-EK 法が、一般的に水分を含んだ状態の土壌に対して行われるため、電極自体も水分を含み湿潤状態で使用される。そこで、通常の電極の概念と異なり、乾燥状態の導電率より、湿潤状態の導電率が重要となる。

2.5 セシウム吸着性

セシウム吸着性の実験において、投入した電極の浮き沈みによる作製した電極がセシウム溶液内に触れる表面積の減少を防ぐため、電極を銅線で巻き付け、水中に固定する。また、実験中に溶液が蒸発するのを防ぐため、実験中は容器を密閉した。図 3 にセシウム吸着性の実験環境を示す。図 3 のセシウム溶液は蒸留水と和光純薬工業株式会社の非放射性セシウム標準液 (^{133}Cs , 1000 mg/L) を混合して作製した。濃度 20 ppm のセシウム溶液 150 mL の溶液中に作製した電極を 20 mm \times 20 mm \times 10 mm にカットして投入した。電極はゼオライトの重量比が 0wt% \sim 30wt% の間で 5wt% 毎に作製した電極をそれぞれ投入した。投入から 48h 後に溶液から電極を取り出し、溶液をろ過した後、ICP 質量分析装置 (Agilent Technologies 製, Agilent 7500 series) を用いて溶液のセシウム残留量を測定した。この値をセシウム溶液の初期値から引くことで作製した電極のセシウム吸着量を算出し、そして、

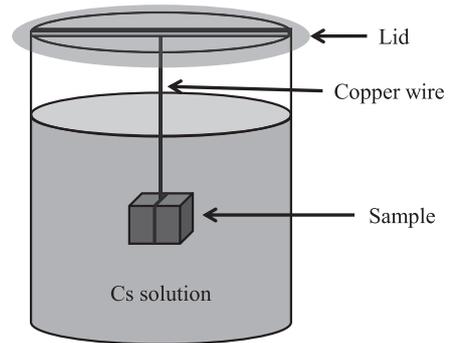


図 3 セシウム吸着実験の概略図

Fig.3 Measurement process of Cs adsorption.

投入した電極の重量で割ることで算出した。

2.6 導電率

導電率の測定のため、アクリル板を用いて固定し、銅板電極で測定試料を挟む。銅板電極は一方を測定試料に対して十分に大きいものを使用し、もう一方を直径 20 mm の円状の電極を使用した。乾燥状態では電極に 100 V、湿潤状態では 10 V 電圧を印加してデジタルマルチメータ (R6552, ADVANTEST 製) を用いて電流を測定した。そして、電圧 - 電流特性から抵抗を求め、その値から導電率を算出した。

図 4 に導電率測定用装置の構成を示す。接触抵抗を減らすために、作製した電極に 100 Pa の圧力をかけて測定した。また、電極の材料としてゼオライトとアバカが使われていることから、高抵抗である可能性が高いため、ガード電極を設置することで漏れ電流を削減した。以下の式(1)を用いて印加した電圧および測定した電流、銅板の面積から導電率を算出した。

$$\sigma = \frac{I L}{V S} \quad (1)$$

ここで、 σ は導電率 [S/m]、 I は測定電流 [A]、 V は印加電圧 [V]、 L は電極間の距離 [m]、 S は電極の面積 [m^2] である。

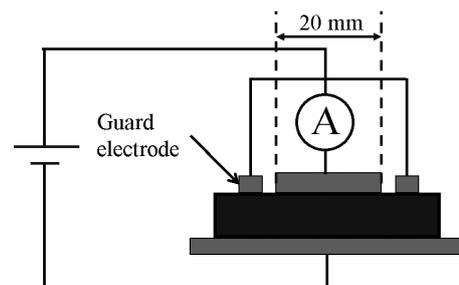


図 4 導電率測定の概略図

Fig.4 The measuring device of conductivity.

作製した電極の乾燥状態と水道水 (115 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を電極の中心部に 2 -10 mL まで 2 mL ずつ滴下し、滴下後 5 分経過したら電圧を印加し、電流値を記録する。計測機器の使用方法に従い、抵抗が高いとき 100 V、そして抵抗が低いときは 10 V を用いることにした。測定中に電気分解により、導電率が変化することを防ぐため、電圧の印加時間は可能な限り短い時間で測定した。

2.7 フレキシブル性

図 5 にフレキシブル性を測定する試料の寸法を示す。測定に使用する電極の寸法は 98 mm \times 64 mm \times 10 mm である。長辺の一端 10 mm を固定し、もう一端をテープで固定したフックにひもを結びつける。ひもに質量 70 g のおもりを結びつけ、静かにおもりを放す。その時に電極が持ち上がった高さを記録する。ただし、電極の一端 10 mm を固定しているため、この時に持ち上がる高さの最大値は 88 mm であり、この時のフレキシブル性を 100% とする。図 6 にフレキシブル性測定装置の構成を示す。導電率の計算と同様に測定は乾燥状態および湿潤状態でそれぞれにおいて測定した。

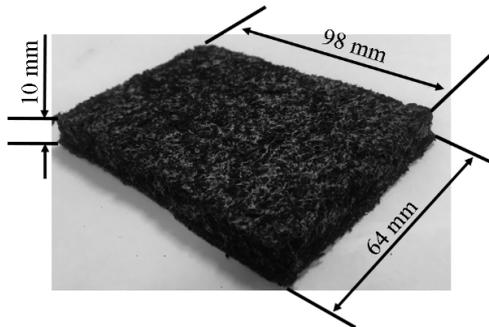


図 5 作製電極の一例
Fig.5 An example of prepared electrode.

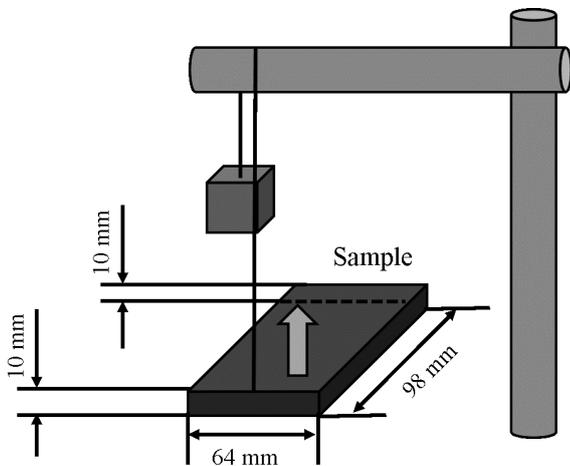


図 6 フレキシブル性測定装置の概略図
Fig.6 Measurement process of flexibility.

3. 実験結果

3.1 作製電極

作製した電極の一例を図 5 に示す。評価実験に用いる際には図 5 の寸法や切り取りをして測定した。

3.2 電極のセシウム吸着性

図 7 にセシウム吸着実験の結果を示す。セシウム吸着性は電極の単位重量あたりのセシウム吸着量として表した。電極中のゼオライトの重量比が増すと吸着能力が増加傾向にあることが分かる。しかし、20 ppm セシウム液体に対して 15 wt% において吸着量は 15.7 ppm であり、この値から単位重量あたりのセシウムの吸着量を計算すると $2.09 \times 10^4 \text{ mg}/\text{kg}$ となる。それ以上のゼオライトの重量比においては単位重量あたりの吸着量は低下した。この結果からくん炭を用いた電極中にゼオライトを加えることでセシウムの吸着が増すことを確認できた。また、セシウムの吸着が進むことによりセシウム溶液の濃度が低くなることで、溶液内から吸着可能なセシウムの量が少なくなり、単位重量あたりの吸着量が低下したと考えられる。この結果より、くん炭に少量のゼオライトを用いることでもセシウムの吸着能力が向上することを示す。

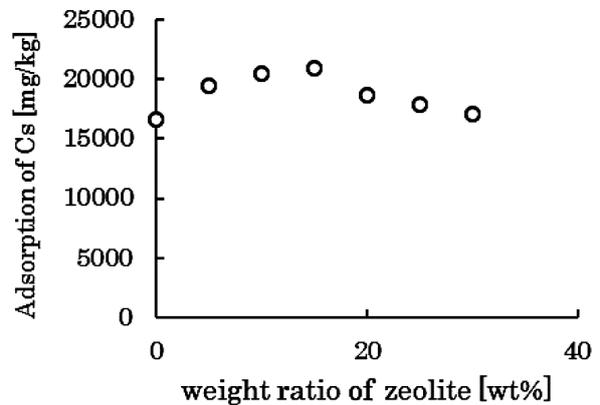


図 7 ゼオライト含量に対するセシウム吸着量
Fig.7 Cs adsorption with the change of zeolite amount.

3.3 電極の導電性

図 8 に電極の導電性の結果を示す。図 8 は片対数グラフであり、その横軸はゼオライトの含量 (wt%) を示し、縦軸は導電率を示す。作製した電極は乾燥状態において非常に低い導電率を示し、ゼオライトが含まれていない電極の導電率は $8.0 \times 10^{-7} \text{ S}/\text{m}$ であった。また、ゼオライトが含まれていると導電性が悪くなることが分かる。例えば、5wt% のゼオライト電極の際、ゼオライトが含まれていない電極に比べて導電率が 1% 以下にも低下した。水道水を電極中心部に滴下して測定した導電率は、水道水 4

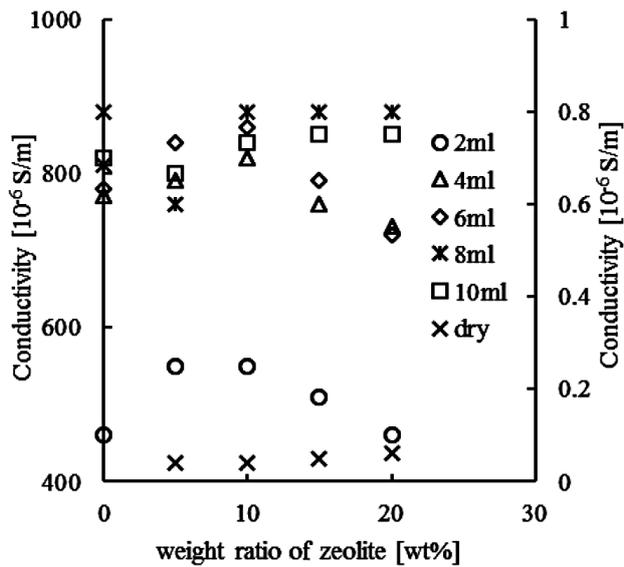


図8 ゼオライト含量および水の滴下量の変化による導電率の測定結果

Fig.8 Measurements of a weight ratio of zeolite and the electrical conductivity for the dropping amount of water.

mL 滴下で各電極の導電率はおよそ $800 \times 10^6 \text{ S/m}$ とすべてのゼオライト混合比でほぼ同様な値となり、それ以上滴下量を増やしても大きな変化は見られなかった。

乾燥状態では作製した電極は非常に低い導電性を有する。これは電極に含まれる導電性物質であるもみ殻くん炭がバインダーとしてのアバカに囲まれることで導電路を形成できないことやゼオライトが絶縁体であることからゼオライトを多量に加えることでアバカと同様に通電経路を阻害するために導電性が悪化したと考える。また、湿潤状態では導電性が改善された。実際に使用することを考えると、この電極は乾燥状態での使用を意図したものではなく、水または何らかの可溶性水溶液に湿潤された状態で使用することになる。本研究で作製した電極の場合、20 wt%までのゼオライト含有量でも、湿潤状態において大きな影響が観られない。また、水道水 4 mL 滴下で各電極の導電率は約 $800 \times 10^6 \text{ S/m}$ と一般的な電極と比較すると低導電率であるが、 $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ の電極を使用した動電処理が可能なが報告されている¹⁵⁾。したがって、作製した電極は動電処理を行うことに問題はないと考えられる。

3.4 電極のフレキシブル性

図9にフレキシブル性の測定結果を示す。フレキシブル性は長辺の一端 10 mm を固定し、持ち上がる高さの最大値 88 mm (電極の長さの相当の高さ) を 100% として電極の単位長さあたりの持ち上がった高さとして定義した。作製した電極は乾燥状態では電極中のゼオライトの割合が 10 wt% を超えたあたりでフレキシブル性の値に

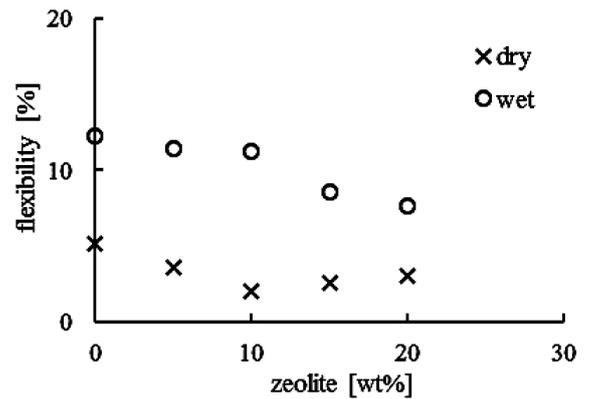


図9 ゼオライト含量に対するフレキシブル性の測定結果
Fig.9 Flexibility of the prepared electrodes.

差がほぼなくなった。これはゼオライトが電極に添加されたことによってフレキシブル性の低下を引き起こすことを示した。次に湿潤状態では、乾燥状態と比べフレキシブル性が2~3倍程度高くなり、高いフレキシブル性を示した。同時に電極中のゼオライトの割合が増加するとフレキシブル性が低下することを示した。したがって、電極中のゼオライトの重量比は低いことが望ましい。

4. まとめ

我々が提案する FEM-EK 法の電極として天然ゼオライトおよびくん炭を用いた電極の作製に成功した。電極として重要な役割を果たすセシウム吸着性、電極の導電性、フレキシブル性の測定から作製した電極を評価した。以下にその結果をまとめる。

- ①セシウム吸着性において、15 wt%において単位重量あたりのセシウムの吸着量が $2.09 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ となり、少量のゼオライトの添加で大幅に吸着力の向上を確認した。
- ②電極にゼオライトを添加することで導電率が低下するが、ゼオライト重量比が増加することによって導電率に大きな差が生じることはない。しかし、湿潤状態では水の導電率が支配的となり、ゼオライトの有無による導電率の変化はあるものの、ゼオライトの重量比が 5 wt% 以上になっても導電率の変化は見られなかった。FEM-EK 法で用いる電極は湿潤状態で使用することを想定していることから、FEM-EK 法に用いる電極にゼオライトは導電率を著しく低下させることなく添加することができると思われる。
- ③フレキシブル性において、電極中を占めるゼオライトの重量比が増加することに従いフレキシブル性が低下することが分かった。ある程度の柔軟性を有しており、多少の土壌表面の凹凸には対応し、密着できる。但し、

電極中のゼオライトの重量比は低いほど良い。

本手法では、界面動電現象を利用して動電処理を行うため、動電処理システムを用いた実験装置の電極間に流れる電流が重要である。この電流の増加手段として、電極の導電率の改善などが考えられる。また、土壤に有機酸を加えることによって、電流を増加させることも可能になる。今後は、これらのことを検討する必要がある。

謝辞

本研究はJSPS 科研費 JP26420265 の助成を受けた。本研究を進めるにあたり、数々の技術的御指導および御助言を頂きました秋田大学国際資源学研究科高崎康志准教授および秋田県産業技術センターの上席研究員遠田 幸生氏に深く感謝致します。

参考文献

- 齋藤勝裕：東日本大震災後の放射性物質汚染対策，NTS (2012)
- 農学委員会・土壤化学分科会：放射能汚染地における除染の推進について，日本学術会議 (2014)
- IAEA, Technologies for Remediation of Radioactively Contaminated Sites Vienna, IAEA-TECDOC-1086, pp.18-49 (1999)
- 木村憲一郎，岡田秀二，伊藤幸男，早尻正宏，岡田久仁子：東日本大震災後の福島県森林・林業行政の取り組みと課題，農村計画学会誌，**33** [Special_Issue] (2014) 209-214
- 鈴木雅史，昌子智由，吉村 昇：動電現象を用いた重金属回収に関する研究，電気学会論文誌 A, **125** [4] (2005) 337-342
- Ana Nieto Castillo, Rafael A., Garcia-Delgado, Victoria Cala Rivero: Electrokinetic Treatment of Soils Contaminated by Tannery Waste. **86**, Electrochim Acta (2012) 110-114
- 新苗正和，青木謙治：動電学的手法による汚染土壤の浄化修復. **119** [4,5] (2003) 142-148
- 三浦智彰，カビール ムハムドゥル，鈴木雅史，中島春介，森 茂久：汚染土壤からの動電学的手法によるセシウム除去に及ぼす有機酸の影響. 静電気学会誌, **40** [1] (2016) 14-19
- 石山新太郎，神谷昌岳，近藤充記：界面化学的分散制御高せん断解砕による放射能汚染土壤洗浄（福島県における汚染土壤洗浄処理フィールド試験（第1報））. 日本機械学会論文集 B 編, **79** [802] (2013) 1106-1121
- G.M. Nystrom, Investigations of Soil Solution During Enhanced Electrodialytic Soil Remediation, BYG-DTU R009, Denmark Technical University pp.21-28 (2001)
- Jian Wei Ma, Fa Yuan Wang, Zheng Hong Huang, Hui Wang, Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal, **176** [Issues 1-3] (2010) 715-720
- L. B. Prozorov, M. Y. Shcheglov, V. B. Nikolaevsky, E. V. Shevtsova, S. A. Korneva, The Influence of Electric Parameters on the Dynamics of the Electrokinetic Decontamination of Soils. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **246** [3] (2000) 571-574
- 三浦智彰，カビール ムハムドゥル，中島春介，森 茂久，鈴木雅史：中山間地の斜面を想定した動電学的手法による汚染土壤からのセシウム除去. 電気学会論文誌 A, **135** [11] (2015) 725-726
- S. Kumagaia, Y. Shimizua, Y. Toidab, Y. Endac : Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon. Fuel **88** [Issue 10] (2009) 1975-1982
- 鈴木雅史，昌子智由，吉村 昇：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. 静電気学会誌, **28** [4] 224-229