

# 人工ゼオライトによる排水中の重金属イオンの除去\* (pH 依存性、共存イオンの影響、等に関する検討)

下野 次男\*\*, 福田まゆみ\*\*, 浅田優果\*\*, 深江祐補\*\*

## Removal of heavy metal ions in a waste water by an artificially synthesized zeolite

Tsugio SHIMONO, Mayumi FUKUDA, Yuka ASADA, Yusuke FUKAE

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>で、人工ゼオライトを石炭灰から簡便に合成するために、できるだけ低温、かつ短時間の合成条件の検討結果について報告した。本報では合成した人工ゼオライトを排水中の重金属イオンの除去に応用する検討結果について報告する。

ゼオライトは三次元網目状構造をもつテクトアルミノケイ酸塩であり、 $\text{Si}^{4+}$ と4個の $\text{O}^{2-}$ からなる $\text{SiO}_4$ 四面体とその $\text{Si}^{4+}$ が $\text{Al}^{3+}$ で置換された $\text{AlO}_4$ 四面体が四面体の頂点の $\text{O}$ を共有して連続的に結合した化学構造を有している。構造中の $\text{AlO}_4$ 四面体では $\text{Al}$ と $\text{O}$ の電荷的アンバランスに基づく永久負電荷が発生するために、ゼオライトは陽イオン交換性を有する。この性質を利用して人工ゼオライトは硬水の軟水化等に利用されている<sup>2)</sup>。また、排水中の重金属イオンの除去に応用した例も報告されているが<sup>3)</sup>、pH 依存性や共存イオンの影響等に関する詳細な報告はない。

ところで、排水処理施設における放流水中の有害物質の管理基準を定めている環境省の「一律排水基準」によれば<sup>4)</sup>、カドミウムや鉛の排水基準値はそれぞれ $0.03 \text{ mg/dm}^3$ 、 $0.1 \text{ mg/dm}^3$ であり、排水処理施設ではこれらの重金属イオンを排水基準値以下まで除去しなければならない。一般的な重金属イオンの除去方法として水酸化物沈殿法がある。図1にpHを変化させた時の水中の各重金属イオンの濃度変化を示す<sup>5)</sup>。pHが高くなるにつれて重金属イオンは水酸化物として沈殿し水中の濃度は減少する(ZnはpH8.5以上で錯イオンを形成するために再溶解して濃度が高くなる)。このため、水液中の重金属イオンは、Znなど一部のイオンを除けばアルカリ剤を添加することにより除去が可能である。この原理を応用した重金属排水

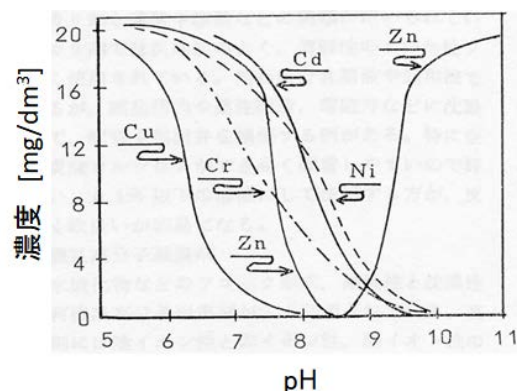


図1. 重金属イオンの水酸化物生成とpHの関係

の処理方法が水酸化物沈殿法である。

水酸化物沈殿法は工場排水等の重金属イオンの除去法として広く使用されているが、pH調整に多量の薬剤が必要であり、また、バッチ法で行われるために大型の設備が必要になるなどの課題がある。重金属イオンの排水処理に人工ゼオライトを応用できれば、排水を人工ゼオライト充填塔を通すだけの簡便な排水処理が実現可能であり、人工ゼオライトの有効利用が可能になる。

そこで、本研究では人工ゼオライトを重金属イオンの排水処理に利用するための基礎検討として、人工ゼオライトによる重金属イオン除去のpH依存性、低濃度の重金属イオンの除去、および共存イオンの影響について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料・試薬

石炭灰(火力発電所提供品、細粉)、アルミン酸ナトリウム(和光一級)、水酸化ナトリウム(和光一級)、塩化アンモニウム(関東化学特級)、酢酸(関東化学特級)、酢酸ナトリウム(和光一級)、トリス

\* 原稿受付 平成30年10月31日

\*\* 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

(ヒドロキシメチル)アミノメタン(和光特級)、濃塩酸(関東化学特級)、硫酸銅(Ⅱ)五水和物(和光一級)、塩化カドミウム(和光一級)、塩化鉛(和光一級)、硫酸亜鉛七水和物(和光一級)、塩化鉄(Ⅲ)・無水(和光一級)

## 2.2 装置

原子吸光装置:島津原子吸光分光光度計(AA—6200)

## 2.3 実験操作

### (1) 人工ゼオライトの合成

300cm<sup>3</sup>三角フラスコに、石炭灰 10g、アルミン酸ナトリウム 10g、および 2mol/dm<sup>3</sup>水酸化ナトリウム溶液 200cm<sup>3</sup>を入れた。このフラスコに還流冷却管を取り付け、90℃のオイルバス中で攪拌しながら 3 時間加熱処理した。その後反応物をろ過し、純水で洗浄後、150℃で 2 時間乾燥させた。その後生成物 1g を用いて陽イオン交換容量(CEC 値)を測定した<sup>1)</sup>。

### (2) 重金属イオン除去の pH 依存性の検討

所定の pH に調整した 100mg/dm<sup>3</sup> 重金属溶液 100cm<sup>3</sup> を 200cm<sup>3</sup> ビーカーに入れ、人工ゼオライト 1g を加えた後、10 分間攪拌した(pH は pH3~9 の間で 7 種類、重金属イオンは、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> の 5 種類を用いた)。その後、溶液をろ過し、溶液中の重金属イオン濃度を原子吸光度法によって測定した。そして、重金属イオンの除去率を次式により求めた。

$$\text{除去率(\%)} = \{1 - (\text{溶液中濃度} / \text{初濃度})\} \times 100$$

また、比較のためにゼオライトを加えずに同様の実験を行った。

### (3) 低濃度重金属イオンの除去率の評価

所定の pH に調整した 1mg/dm<sup>3</sup> 重金属溶液 100cm<sup>3</sup> を 200cm<sup>3</sup> ビーカーに入れ、人工ゼオライト 0.1g を加えた後、10 分間攪拌した。(pH は pH3~9 の間で 7 種類、重金属イオンは、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> の 2 種類を用いた。)その後、溶液をろ過し、溶液中の重金属イオン濃度を原子吸光度法によって測定した。そして、重金属イオンの除去率を求めた。また、比較のためにゼオライトを加えずに同様の実験を行った。

### (4) 共存イオンの影響の検討

pH7.5 に調整したトリスアミノメタン・塩酸緩衝液を用いて、Cd<sup>2+</sup>濃度が 10mg/dm<sup>3</sup>、Ca<sup>2+</sup>濃度が 4 種類(10、100、1,000、10,000mg/dm<sup>3</sup>)になるように調製した

溶液 100cm<sup>3</sup> を 200cm<sup>3</sup> ビーカーに入れ、人工ゼオライト 1g を加えた後、10 分間攪拌した。その後、溶液をろ過し、ろ液中の Cd<sup>2+</sup>濃度を原子吸光度計で測定し、Cd<sup>2+</sup>除去率を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 人工ゼオライトの合成と CEC 値の測定

実験に使用する人工ゼオライトを合成するために前報<sup>1)</sup>の合成条件と比較して 1 回あたりの石炭灰の添加量を 5 倍に増量して合成を行った。1 回の合成で石炭灰 10g を使用して約 15g の人工ゼオライトが得られた。合成された人工ゼオライトの CEC 値は平均 163meq/100g であり、前報<sup>1)</sup>で得られた人工ゼオライトの CEC 値(約 200meq/100g)よりも低かったが、天然ゼオライトの CEC 値(50~170meq/100g)の最大値レベルの値が得られており、この人工ゼオライトを用いて以下の実験を行った。

### 3.2 実験条件の検討

人工ゼオライトによる重金属イオン除去の pH 依存性を検討するに当たり、実験条件として、(1) pH 緩衝溶液の種類と調製法、及び(2)ゼオライト添加後の攪拌時間、の 2 点を検討した。

各重金属イオン溶液は塩酸塩と硫酸塩のどちらかを用いて調製した。重金属イオン溶液の濃度調整や重金属イオン溶液へのゼオライト添加等の操作時に pH 緩衝能の無い水溶液では pH を一定に保つことができなかった。そこで緩衝溶液を用いて重金属イオン溶液の調製を行った。緩衝液は pH が 3~9 の範囲になるように、表 1 に示す要領で調製した酢酸緩衝液 4 種類、およびトリスー塩酸緩衝溶液 3 種類を用いた。

表 1. pH 緩衝液の調製法

(1) 酢酸緩衝液				
pH	3.6	4.4	5	5.6
0.1 M 酢酸[cm <sup>3</sup> ]	46.3	30.5	14.8	4.8
0.1 M 酢酸ナトリウム[cm <sup>3</sup> ]	3.7	19.5	35.2	45.2
(2) トリスー塩酸緩衝液				
pH	7.2	8.2	9	
0.1 M トリスアミノメタン[cm <sup>3</sup> ]	50	50	50	
0.1 M 塩酸[cm <sup>3</sup> ]	44.2	21.9	5	

次に、人工ゼオライト添加後の攪拌時間を求めるために、 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液 ( $100\text{mg}/\text{dm}^3$ 、 $\text{pH}7.2$ ) を用いて実験を行った。 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液  $100\text{cm}^3$  を  $200\text{cm}^3$  ビーカーに入れ、人工ゼオライト  $1\text{g}$  を加えた後一定時間(2分~20分)攪拌し、人工ゼオライトをろ過分離した後溶液中の  $\text{Cd}$  濃度を原子吸光度法で測定した。

結果を図2に示す。横軸は攪拌時間、縦軸は除去率を示す。図より攪拌時間2分で $\text{Cd}^{2+}$ は全て人工ゼオライトにイオン交換吸着されており交換速度は速いことが分かった。このことから、人工ゼオライトによる重金属イオン除去を検討する場合の攪拌時間は余裕を見て10分に決定した。

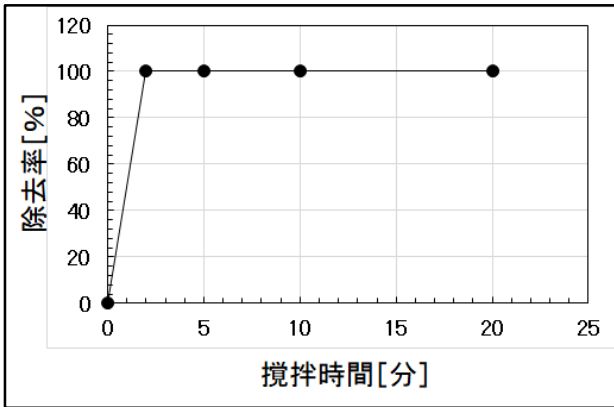


図2. 攪拌時間の検討

### 3.3 重金属イオン除去の pH 依存性の検討

図1に示すように、多くの重金属イオンは pH が中性~アルカリ側になるにつれて水酸化物として沈殿して溶液中から除去される。従って、人工ゼオライトによる重金属イオンの除去の程度を調べるためには、除去が人工ゼオライトのイオン交換吸着によるものなのか水酸化物生成によるものなのかを区別する必要がある。そこで、各重金属イオンの  $100\text{mg}/\text{dm}^3$  溶液を用いて重金属イオン除去の pH 依存性を検討した。各 pH での各重金属イオンの除去率の測定結果を図3~図7に示す。

$\text{Cu}^{2+}$ の結果を図3に示す。図の横軸は pH、縦軸は  $\text{Cu}^{2+}$ の除去率を示す。前述したように、重金属イオンの除去は人工ゼオライトによる陽イオン交換吸着と水酸化物生成による沈殿の両方によって行われる。以下、それぞれを「イオン交換除去」と「沈殿除去」と略す。図中の実線の「ゼオライト有」は人工ゼオライ

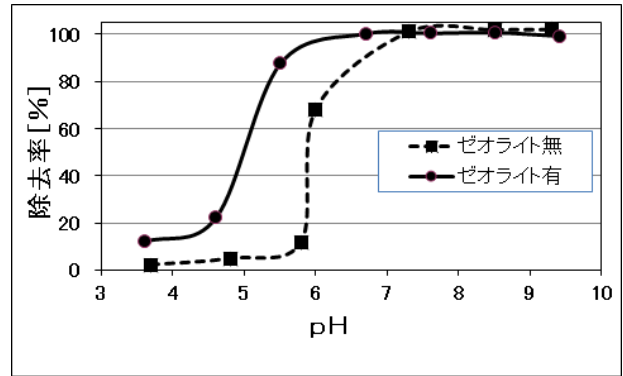


図3.  $\text{Cu}^{2+}$  ( $100\text{mg}/\text{dm}^3$ )の除去率の pH 依存性

トを添加した場合の結果であり、除去率は「イオン交換除去」と「沈殿除去」の合計になる。点線の「ゼオライト無」は人工ゼオライト未添加、つまり「沈殿除去」のみの場合を示す。これら2つの除去率の差が人工ゼオライトによる「イオン交換除去」の除去率を示す。「ゼオライト有」では pH5 付近から除去率が大きく増加するのに対し、「ゼオライト無」では pH6 から「沈殿除去」が始まり、それまではほとんど除去が行われなかった。従って pH6 までは主に「イオン交換除去」により、pH6~7 では「イオン交換除去」と「沈殿除去」の両方の作用によって、pH7 以上では主に「沈殿除去」によって  $\text{Cu}^{2+}$ は除去されたことになる。従って、人工ゼオライトの陽イオン交換機能による  $\text{Cu}^{2+}$ 除去が有効な pH 領域は 5~7 の範囲になる。

$\text{Pb}^{2+}$ と  $\text{Zn}^{2+}$ の結果を図4と図5に示す。いずれも若干の pH のずれはあるが、 $\text{Cu}^{2+}$ と同様の結果が得られた。また、 $\text{Zn}^{2+}$ 場合、図1に示すように pH8.5 以上では「沈殿除去」は難しかったが、「イオン交換除去」により除去することができた。

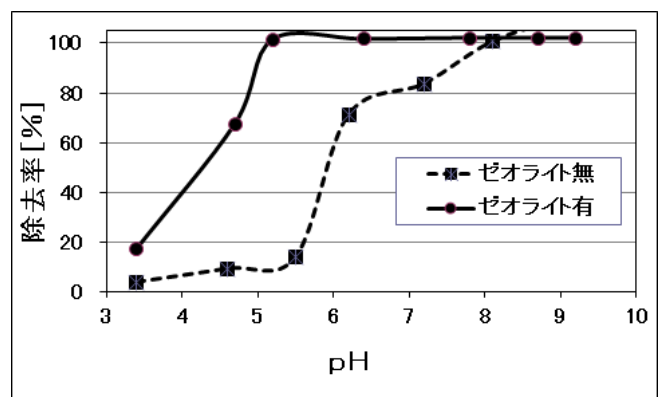


図4.  $\text{Pb}^{2+}$  ( $100\text{mg}/\text{dm}^3$ )の除去率の pH 依存性

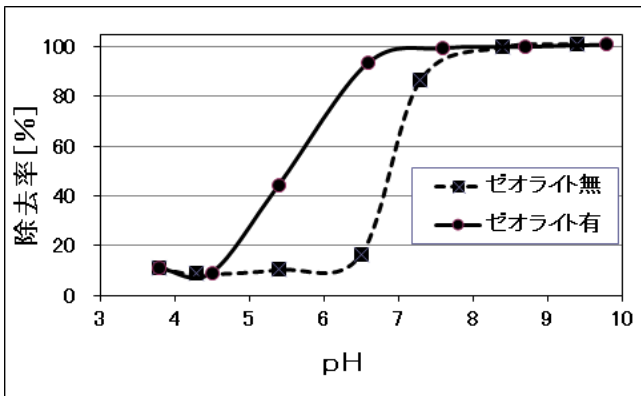


図5. Zn<sup>2+</sup> (100mg/dm<sup>3</sup>)の除去率のpH依存性

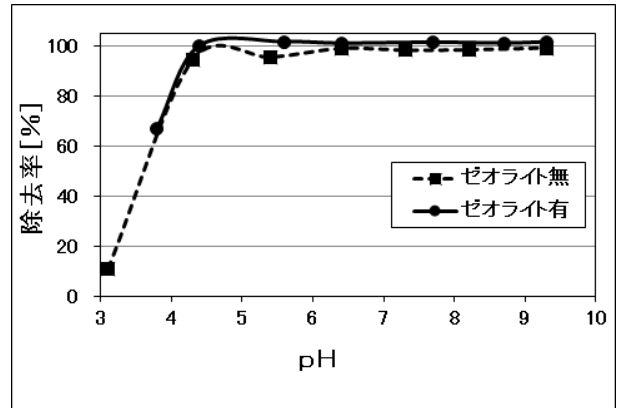


図7. Fe<sup>2+</sup> (100mg/dm<sup>3</sup>)の除去率のpH依存性

Cd<sup>2+</sup>の結果を図6に示す。Cd<sup>2+</sup>の場合、人工ゼオライトによる「イオン交換除去」はpH4付近から始まり、pH6付近からCd<sup>2+</sup>は完全に除去された。これに対して、「沈殿除去」はpH8付近から始まり、pH10以上で完全に除去された。この結果より、Cd<sup>2+</sup>の場合、「イオン交換除去」が有効なpH領域はpH4～9であり、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>に比べて広いpH領域で人工ゼオライトによる重金属イオン除去が有効であった。

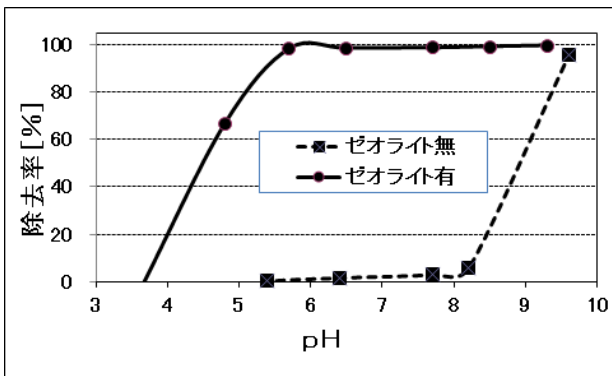


図6. Cd<sup>2+</sup> (100mg/dm<sup>3</sup>)の除去率のpH依存性

一方、Fe<sup>2+</sup>の結果を図7に示すが、pH3から「沈殿除去」が始まり、pH4.5以上でFe<sup>2+</sup>は完全に除去された。従って、今回の実験条件では「イオン交換除去」の有効なpH領域は観察されなかった。しかし、Fe<sup>2+</sup>が水酸化物として沈殿しにくくイオンとして存在する低濃度領域では「イオン交換除去」は有効であると考えられる。

以上の結果をもとに、人工ゼオライトによる重金属イオンの「イオン交換除去」の有効なpH領域を表2に示す。今回検討した5種類の重金属イオンのうち

Fe<sup>2+</sup>以外の「一律排水基準」で排水基準が定められた4種類の重金属については人工ゼオライトによる除去の有効なpH領域を確認できた。これらのpH領域は中性付近であり、「一律排水基準(生活環境項目)」で定められたpH基準(5.8～8.6)を満たす排水であれば特にpH調整をせずに人工ゼオライトによる重金属イオン除去が可能である。従って、pH調整が不要であるという観点からも、本法は重金属排水処理法として有効である。

表2. ゼオライトによる除去の有効なpH範囲

重金属イオン	pH
Cu	5～7
Cd	4～9
Fe	有効な範囲なし
Pb	4～7
Zn	5～7

### 3.4 低濃度重金属イオン除去能力の検討

人工ゼオライトによる重金属排水処理法で処理できる排水量は、排水中の重金属イオン濃度と人工ゼオライトの陽イオン交換容量により決まる。人工ゼオライトの陽イオン交換容量がそれほど大きくないことを考えれば、本法は低濃度重金属排水の処理に有効であり、他の処理方法で低濃度まで処理した排水を本法で排水基準値以下まで処理する応用が考えられる。

そこで、「一律排水基準-有害物質に係わる排水基準-」において重金属の中で排水基準値の厳しいCd

(基準値  $0.03\text{mg}/\text{dm}^3$ ) と Pb ( $0.1\text{mg}/\text{dm}^3$ ) に関して、本法により排水基準値以下まで除去が可能かどうか検討した。各金属イオンに関して初濃度を  $1\text{mg}/\text{dm}^3$  とし、「ゼオライト有」と「ゼオライト無」の場合について各 pH での 10 分間攪拌後の濃度を測定した。

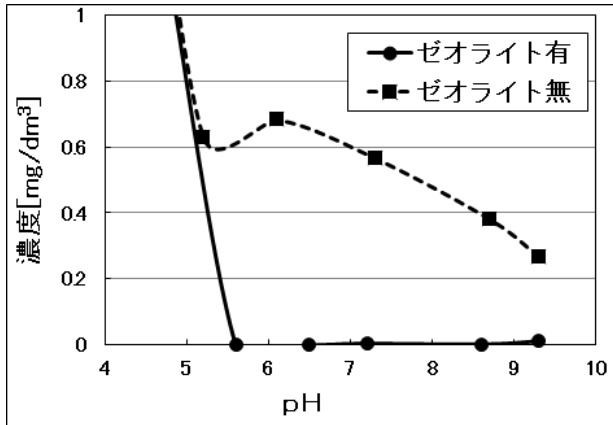


図 8.  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1\text{mg}/\text{dm}^3$ ) の除去率の pH 依存性

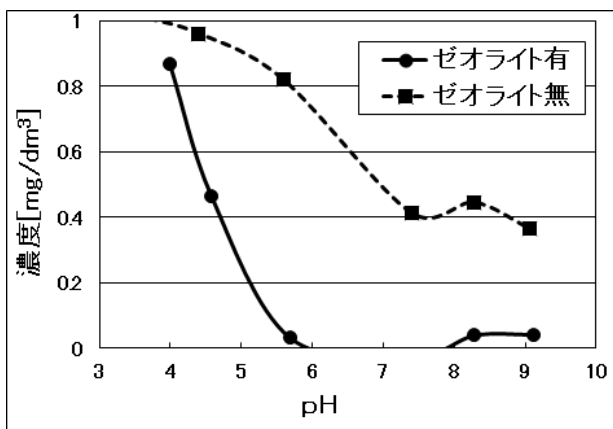


図 9.  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1\text{mg}/\text{dm}^3$ ) の除去率の pH 依存性

$\text{Cd}^{2+}$ の結果を図 8 に示す。横軸は pH、縦軸は溶液中の  $\text{Cd}^{2+}$ 濃度を示す。人工ゼオライトを添加した「ゼオライト有」の場合は、pH5 付近から  $\text{Cd}^{2+}$ 濃度が低下し始めて、pH5.5 付近から排水基準値の  $0.03\text{mg}/\text{dm}^3$  以下の濃度まで除去が可能であった。それに対して「沈殿除去」の場合は、検討した pH 領域では約  $0.3\text{mg}/\text{dm}^3$  までしか除去ができなかった。

$\text{Pb}^{2+}$ の結果を図 9 に示す。 $\text{Pb}^{2+}$ の場合も  $\text{Cd}^{2+}$ と同様に、人工ゼオライトを添加すると pH5.5 付近から排水基準値の  $0.1\text{mg}/\text{dm}^3$  以下まで除去が可能であった。一方、「沈殿除去」では、約  $0.4\text{mg}/\text{dm}^3$  までしか除去できなかった。

以上のことから、人工ゼオライトによる重金属イオン除去は、低濃度の重金属排水の処理に有効である。

### 3.5 共存イオンの影響の検討

通常の重金属排水には、重金属イオン以外に各種の陽イオンが共存する。従って、これらの共存イオンが人工ゼオライトによる重金属イオンのイオン交換除去を妨害しないかどうか評価する必要がある。

人工ゼオライトは硬水の軟化剤に用いられる。従って、主な硬水成分である  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は重金属イオンと競争的に陽イオン交換するために共存イオンの中で特に影響が大きいと考えられる。そこで、重金属イオンとして  $\text{Cd}^{2+}$ 、共存イオンとして  $\text{Ca}^{2+}$ を用いて共存イオンの影響評価に関する実験を行った。 $\text{Cd}^{2+}$ の初濃度を  $10\text{mg}/\text{dm}^3$  とし、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度を  $10\text{mg}/\text{dm}^3 \sim 10000\text{mg}/\text{dm}^3$  の間で変化させて  $\text{Cd}^{2+}$ の除去率の変化を調べた。結果を表 3 に示す。

表 3.  $\text{Ca}^{2+}$ 共存濃度による  $\text{Cd}^{2+}$ 除去率の変化

	$\text{Ca}^{2+}$ 濃度 ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )			
	10	100	1000	10000
除去率 (%)	99.6	99.5	56.0	11.9

表 3 に示すように  $\text{Ca}^{2+}$ が  $100\text{mg}/\text{dm}^3$  まで共存しても  $\text{Cd}^{2+}$ の除去率への影響はほとんど見られなかったが、 $1000\text{mg}/\text{dm}^3$  では約 50%、 $10000\text{mg}/\text{dm}^3$  では約 12%と、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の増加に伴って  $\text{Cd}^{2+}$ の除去率は大きく低下した。 $\text{Cd}^{2+}$ の初濃度が  $1\text{mg}/\text{dm}^3$  の場合についても同じ評価を行ったが同様の結果が得られた。

天然水の場合、硬水であれば  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度は  $300\text{mg}/\text{dm}^3$  を超えており、通常の重金属排水においても同様の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が想定される。 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が  $\text{Cd}^{2+}$ の除去率に影響する濃度領域で共存する可能性が高いことから  $1000\text{mg}/\text{dm}^3$  以下の範囲で  $\text{Ca}^{2+}$ の許容濃度についてさらに詳細な検討が必要である。その上で、本法を適用するに当たっては排水中の共存イオン濃度を調べて、影響が想定される場合には対策する必要がある。

### 4. 結言

人工ゼオライトを重金属イオンの排水処理に応用するための基礎検討として、重金属イオン除去の pH

依存性、低濃度重金属イオンの除去率、および共存イオンの影響について検討し、以下の新しい知見が得られた。

水中からの重金属イオンの除去は人工ゼオライトによる陽イオン交換吸着と水酸化物生成による沈殿の両方によって行われており、両方とも除去率は pH に大きく依存した。そして、人工ゼオライトによる陽イオン交換吸着の有効な pH 領域は中性付近であり、他の処理方法のように薬剤を添加して pH 調整する必要がなく人工ゼオライトの充填塔に通水するだけよいことから、他の処理方法に比較して簡便・簡易な排水処理設備が実現可能である。また、排水基準値以下まで重金属イオンを除去可能であったこと、そして人工ゼオライトの陽イオン交換容量がそれほど大きくないことを考えれば、本法は低濃度重金属排水の処理に適しており、他の処理方法で低濃度まで処理した排水を本法で排水基準値以下まで処理する応用が考えられた。

共存イオンとして重金属イオンの除去率に大きく影響すると考えられた  $\text{Ca}^{2+}$  は  $100\text{mg}/\text{dm}^3$  まで除去率への影響は見られなかったが、排水中の濃度を考えるとさらに詳細な検討が必要である。

#### 【参考文献】

- 1) 下野次男、井本さやか、中澤優介、「石炭灰からのゼオライトの合成に関する研究」、佐世保工業高等専門学校研究報告、Vol. 54、1 (2018)
- 2) 逸見彰男、坂上越朗、“灰から生まれる宝物のはなし”、第2版、健友館 (2001)
- 3) 田窪祐子、正岡孝浩、新井祐二、「人工ゼオライトの重金属排水処理吸着材への適用性の検討」、土木学会第60回年次学術講演会、7-146 (2005.9月)
- 4) 環境省、一律排水基準、  
<<http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>>
- 5) 米倉茂男、社団法人日本防錆技術協会発行、“防せい管理”、Vol. 22 (1978)