

秋田県産天然ゼオライトによる廃水中の重金属除去

荻原 宏二郎

Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water by Natural Zeolite in Akita-Prefecture

Kojiro OGIWARA

(1994年8月22日受理)

The ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} on natural zeolite consisting mainly of clinoptilolite in Akita-Prefecture was investigated at temperatures 15, 25, and 35°C. The ion exchange isotherms were found to be approximately expressed by the Langmuir equation.

$$q^* = q_{\infty}KC^*/(1+KC^*)$$

Where q^* is the weight of ion exchanged by 1 g natural zeolite, C^* is the cocentration of solution in mg/ℓ, and q_{∞} and K are constans.

Further, the breakthrough curves of Cu^{2+} at 25°C were obtained by the fixed-bed column of natural zeolite.

1. 緒言

秋田県内に賦存する天然ゼオライトは我が国でも有数の埋蔵量であり、その品質も比較的良質である。また、その産出量は全国の30~40%を占めるといわれている。天然ゼオライトの特徴として、①ミクロな三次元骨格構造からなる原子・分子レベルの空洞が分子ふるいやガス吸着能を有する、②空洞内のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが、他の陽イオンと容易に交換する陽イオン交換能を有する、③触媒能を有する、④天然物であるために工業製品に比して安価である、などを挙げることができる。天然ゼオライトの持つこれらの機能は、多くの工業的利用の可能性を示すものであるが、現在では、土壌改良資材、畜産用飼料添加剤、農薬キャリアや養魚場において水の浄化用に使用するなど主として農業用に利用されているにすぎない¹⁾。

秋田県内で多量に産出する良質な天然ゼオライト

の工業的な有効利用技術を開発することは、本県の地域産業の発展・促進のために重要なことである²⁾。そこで、本研究は、天然ゼオライトの陽イオン交換能に着目し、重金属のイオン交換平衡及び流通法による破過曲線を測定し、重金属を含む工場廃水等の安価な高度処理技術を開発するための基礎的知見を得ることを目的とするものである。

表1 試料

	試料A	試料B
ふるい粒子径[mesh]	7~14	14~32
真密度[g/cm ³] (25°C)	2.221	2.230
比表面積[m ² /g]	17.9	20.9



図1 天然ゼオライト試料のSEM写真

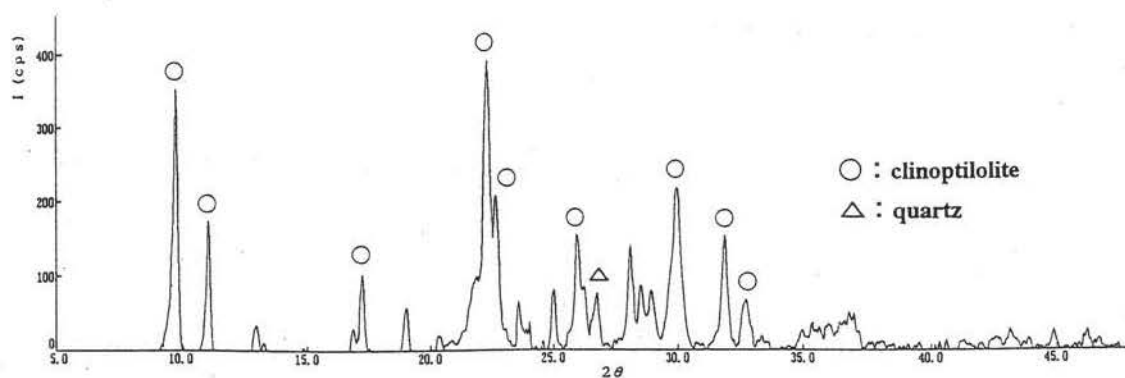


図2 天然ゼオライト試料の粉末X線回折図

2. 試料

本研究で使用した天然ゼオライトは、秋田県山本郡二ツ井町小掛地区から産出した日本ゼオライト(株)のものである。

試料のふるい粒子径、25°Cにおける真密度及び比表面積を表1に示す。

ここで、真密度は内容積約50mlのピクノメータに試料を3g精秤し、それに蒸留水を加え、約30分間減圧脱気して試料細孔中の空気を除去した後、所定の方法により求めた。また、比表面積は試料を300°Cで加熱・脱水した後、湯浅アイオニクス(株)のモノソープを用いてBET 1点法(He70%+N₂30%混合ガス)により測定した。

試料のSEM観察写真(日立製作所、走査電子顕微鏡S-2400による)を図1に、また、粉末X線回折図(マックスサイエンス、MPXによる)を図2に示す。SEM写真に見られる板状の結晶がクリノプチロライトである。クリノプチロライトの存在している場所には比較的大きな空洞が存在していることが観察される。さらに、X線回折図のパターンからもクリノプチロライトの存在が確認できた。したがって、本研究で使用した天然ゼオライトはクリノプチロライトであることが推測される。

3. イオン交換平衡の測定

天然ゼオライトの陽イオン交換平衡量は、天然物なるが故に、それらの産出する場所及び成因によって大きく異なる。そのため、これまで種々の天然ゼオライトに関する研究が報告されている³⁻⁶⁾。これらのなかで、高坂等⁶⁾は板谷ゼオライト(クリノプチロ

ライトとモルデナイトの混合物、粒径1~2mm)による15及び25°Cにおける各種陽イオンの吸着実験を行い、溶液中の陽イオンの平衡濃度[mol/l]と天然ゼオライト単位重量当たりの交換平衡量[mol/g]との間に、Freundlichの吸着等温式の関係があることを報告した。

本研究では、表1に示す試料A及びBについて、銅、鉛及びカドミウムのイオン交換平衡量を測定した。

3・1 測定法

試料とイオン交換させるCu²⁺、Pb²⁺及びCd²⁺の水溶液はそれぞれ市販特級試薬の硝酸塩(ナカライテイクス(株))を、蒸留水製造装置により製造した蒸留水を更にイオン交換樹脂により脱塩処理した脱イオン水に溶解し、表2に示す濃度範囲の溶液を各々のイオンについて10種類調製した。なお、溶液中の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計(日本ジャーレルアッシュ(株)、AA-845)により決定した。

100mlの共栓付き三角フラスコに天然ゼオライトの試料を0.1g精秤し、試料の細孔内の空気を除去するため、脱イオン水5mlを加えて真空ポンプにより約30分間減圧脱気した。これに金属イオン濃度を調製した溶液50mlを加え、所定温度(15、25及び35°C)に保った恒温水槽中で48時間振とうした。その後、天然ゼオライトを分離し、溶液中の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計により定量し、天然ゼ

表2 試料溶液の初濃度[mg/l]

Cu ²⁺	1.4~185.4
Pb ²⁺	28.4~568.7
Cd ²⁺	5.6~206.2

オライト添加前後の溶液中の金属イオン濃度差から天然ゼオライトへの金属イオンの交換量を求めた。なお、予備実験により振とう時間が48時間ではほぼイオン交換が平衡に達することを確認した。

3・2 結果及び考察

図3～8にCu²⁺、Pb²⁺及びCd²⁺の天然ゼオライトとのイオン交換量の測定結果すなわちイオン交換等温線を示す。ここで、横軸は48時間振とう後の溶液中の重金属イオン濃度すなわち平衡濃度C* [mg/l]

l], 縦軸は天然ゼオライト単位質量当たりのイオン交換量q* [mg/g]である。

これらの図に見られるように、本研究の範囲内では、溶液の平衡濃度が増加するとイオン交換量がほぼ一定の値に近づくことより、C*とq*の関係は(1)式に示すLangmuirの吸着等温式で表されることがわかる。また、温度が上昇することによりイオン交換量が増大することが明らかとなった。

$$q^* = q_{\infty} \cdot KC^* / (1 + KC^*) \dots\dots\dots(1)$$

そこで、C*とq*の実測値より各重金属イオンに

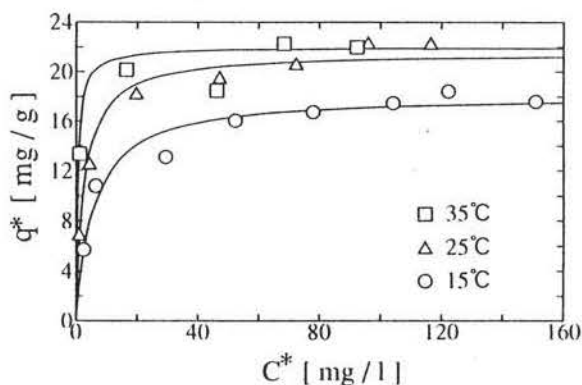


図3 銅イオン交換平衡量 (試料A)

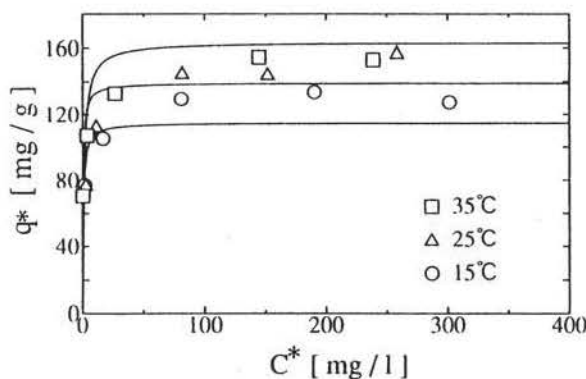


図6 鉛イオン交換平衡量 (試料B)

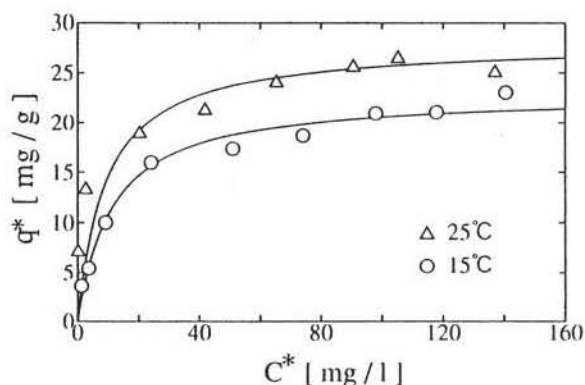


図4 銅イオン交換平衡量 (試料B)

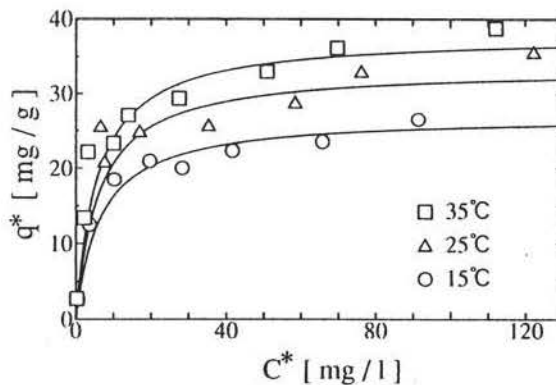


図7 カドミウムイオン交換平衡量 (試料A)

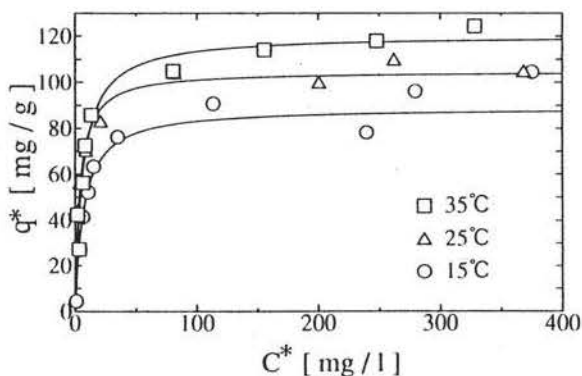


図5 鉛イオン交換平衡量 (試料A)

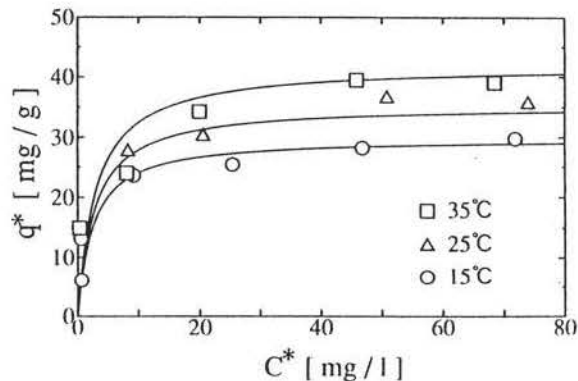


図8 カドミウムイオン交換平衡量 (試料B)

ついて、(1)式の定数 q_{∞} [mg/g] 及び K [l/mg] の値を最小2乗法により決定した。その結果を表3に示す。ここで、 q_{∞} はイオン交換容量 (CEC) に相当するものである。図3~8の実線は、ここで決定した定数による計算値であり、いずれも実測値をよく再現している。

図9に、図3に示した試料Aについて Cu^{2+} 溶液の初期 pH とイオン交換平衡後の溶液の pH (すなわち平衡 pH) の関係を示す。なお、この図には図の煩雑を避けるために、一部のデータのプロットを省略してある。いずれの測定温度においても、平衡 pH が初期 pH より上昇していることがわかる。これは H^{+} が試料へ吸着されるためである。板橋等⁵⁾ や高坂等⁶⁾ も H^{+} の天然ゼオライトへの吸着による平衡

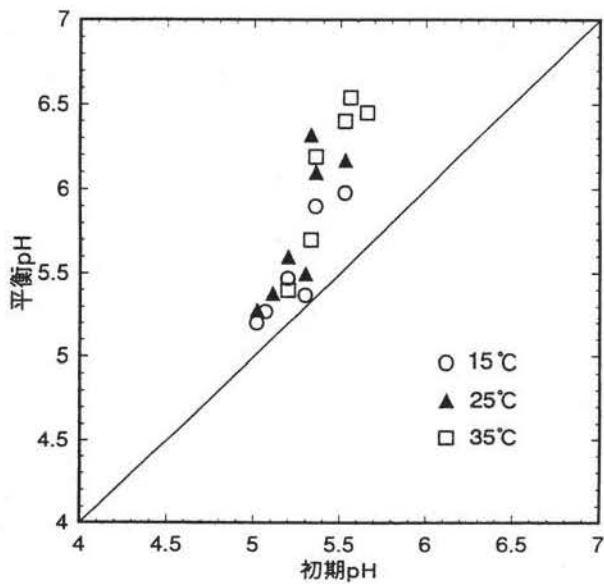


図9 初期 pH と平衡 pH の関係 (Cu^{2+} と A 試料について)

表3 Langmuir 式の定数

試料A (7~14 mesh)							
温度 [°C]	Cu^{2+}		Pb^{2+}		Cd^{2+}		K [l/mg]
	q_{∞} [mg/g]	K [l/mg]	q_{∞} [mg/g]	K [l/mg]	q_{∞} [mg/g]	K [l/mg]	
15	18.1	0.18	89.0	0.14	27.0	0.15	
25	21.5	0.40	104.8	0.26	33.5	0.18	
35	22.0	1.87	120.4	0.16	38.0	0.17	
試料B (14~32 mesh)							
15	22.9	0.09	114.7	1.50	29.9	0.41	
25	28.0	0.11	139.2	2.04	35.4	0.37	
35			163.4	0.78	42.0	0.34	

pH の上昇を確認している。本研究での他の重金属イオンについても、これと同じ平衡 pH の上昇が認められた。含有重金属廃水は、一般に排出時に低 pH を示しているため、処理後 pH が上昇することは廃水処理法として有利なことである。

4. 破過曲線の測定

天然ゼオライトによる廃水処理装置の基礎的知見を得ることを目的として、試料B(14~32メッシュ)について、流通法(カラム操作)による銅イオンの25°Cにおける破過曲線を測定した。

4.1 実験装置及び実験方法

流通法の実験装置の概略を図10に示す。試料充填カラム③は内径2.05 cm、長さ12及び25 cm の2種類のガラス管を用い、カラム内の温度を25°C 一定に保つためにジャケット④に恒温水槽⑨よりポンプ⑧により恒温水を循環させた。試料層⑥の上部には溶液の整流のため直径約1 mm の球形ガラス粒子⑤を約1.5 cm の厚さになるように充填した。

所定濃度に調製した溶液をヘッドタンク①よりロータメータ②で所定流量に調節した後、試料充填カラム③に導く。カラム底部から排出される溶液を適当な時間間隔で三角フラスコ⑦に採取し、溶液中の銅イオン濃度を原子吸光分光光度計により求めた。

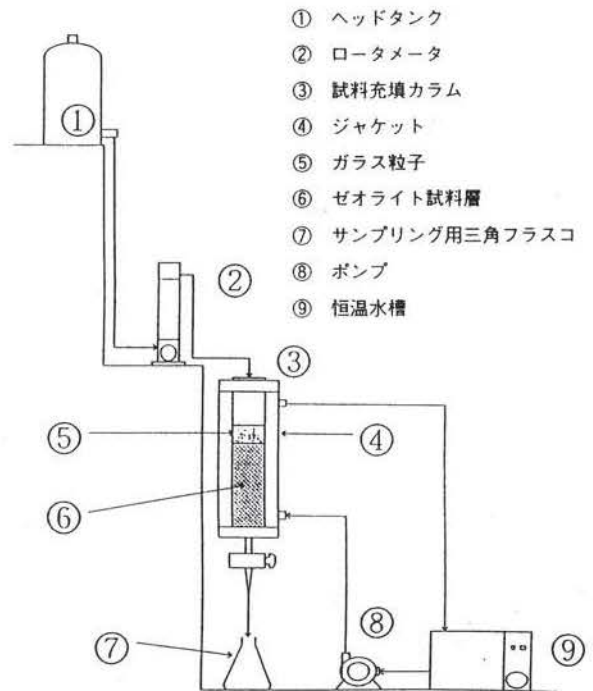


図10 実験装置の概略

4・2 実験条件

破過曲線を測定するための実験条件を表4に示す。溶液の流量及びカラム内径は、試料層内の溶液の流れが栓流を保つように粒子レイノルズ数が1以下に、また、流体の流れに対するカラム壁面の影響を除くためにカラム内径が試料の平均粒径の20倍以上になるように決定した。

4・3 結果及び考察

溶液濃度を約350 mg/l、流量を約22 ml/min とほぼ一定とし、試料充填量を28.6 g(実験番号1)及び13.8 g(実験番号2)とした場合の破過曲線を図11に示す。縦軸は層出口の溶液のCu²⁺濃度Cと供給液のCu²⁺濃度C₀との比C/C₀、横軸は溶液供給開始後の経過時間t[min]である。実験番号1では、溶液供給後1分過ぎで層出口での溶液のCu²⁺濃度比C/C₀は0.01となり、また実験番号2では3分過ぎでC/C₀は0.34となっている。これらの条件下では、Cu²⁺の漏出時間が非常に早いことがわかる。これは天然ゼオライトのイオン交換速度が小さいためと思われる。

工業的な立場で考えると、漏出時間が長いほど利用には有利であるので、長い漏出時間が得られる条

件を探るために、試料充填量を実験番号1と同じにし、溶液流量を15.0 ml/minとし、溶液のCu²⁺濃度を103.7 mg/l(実験番号3)及び49.4 mg/l(実験番号4)としたときの破過曲線を図12に示す。漏出時間は実験番号3で約45分、また実験番号4では約300分であった。C/C₀ = 0.05となる破過時間は前者で約115分、後者で約415分であった。このように、比較的低濃度の溶液については、廃水中の金属イオンを除去するために天然ゼオライトは工業的に十分利用できるものと思われる。

5. 結 言

我が国の代表的な天然ゼオライトの一つである秋田県二ツ井町小掛地区産ゼオライトによる廃水からの陽イオン(Cu²⁺, Pb²⁺及びCd²⁺)の除去に関する基礎研究を行った。

その結果、15、25及び35°Cにおけるイオン交換平衡量はLangmuirの吸着等温式で近似できることが明らかになった。

また、Cu²⁺について破過曲線を測定した結果、比較的低濃度の溶液については、天然ゼオライトは廃水中の金属イオン除去に十分利用可能であることがわかった。

表4 実験条件

実験番号	溶液濃度 [mg/l]	流量 [ml/min]	試料量 [g]	層高 [cm]	空間速度 [min^{-1}]
1	345.5	22.0	28.6	10.4	0.641
2	348.1	21.0	13.8	4.1	1.552
3	103.7	15.0	28.9	9.3	0.489
4	49.4	15.0	29.1	9.3	0.489

謝 辞

本研究は平成4年度(財)みやぎ産業科学振興基金の援助を受けた。ここに付記して感謝の意を表す。また、SEM写真及び試料の比表面積の測定は秋田県工業技術センターの好意によるもので、感謝の意を表す。本研究は本校工業化学科の卒業研究として行

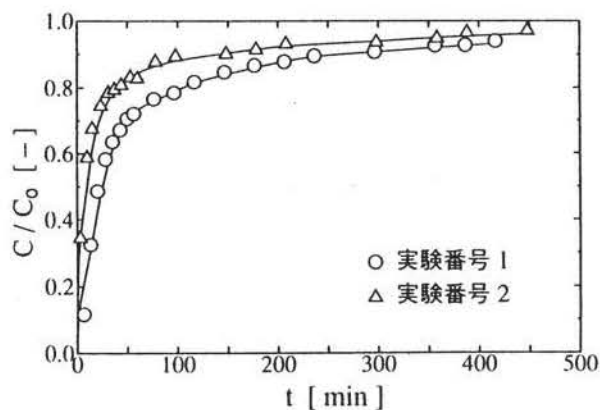


図11 銅イオンの破過曲線(高濃度の場合)

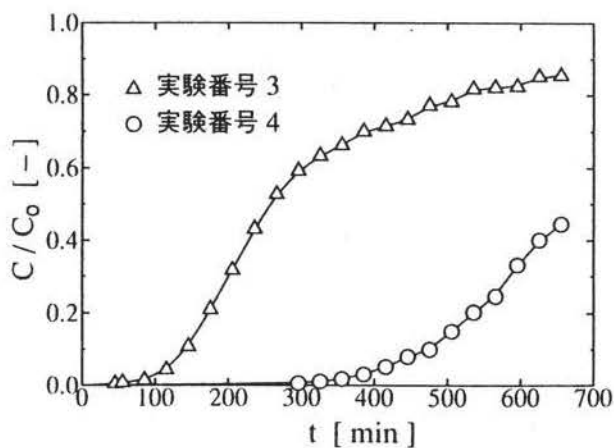


図12 銅イオンの破過曲線(低濃度の場合)

われたもので、実験を担当した、石井 健、佐藤直子、佐々木美貴子、高橋雅之、小畑 薫、昆 喜知郎、佐藤真知子の諸君に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 秋田県工業技術センター，地域技術おこし事業報告書（平成2，3年度）（1992）
- 2) 吉田 徹，鎌田 悟，菅原 靖，工藤 素，セオライト，**9**, 137 (1992)
- 3) 植田安昭，野口文男，河野啓介，太田弘毅，日本鉱業会誌，**94**, 405 (1978)
- 4) 野田修司，島根県立工業技術センター研究報告，**17**, 27 (1980)
- 5) 板橋 修，後藤富雄，生島 豊，工業用水，No. 325, 20 (1985)
- 6) 高坂彬夫，稲葉秀樹，松田良弘，日本化学会誌，1991 (5), 618