

電解法による EDTA 水溶液からの鉛の除去

Removal of Lead Ions by an Electrolytic Method from Aqueous Solutions Containing EDTA

● 小山 和也
機械サイエンス学科 准教授
田中 幹也
(独)産業技術総合研究所
環境管理技術研究部門 副部門長

● Kazuya KOYAMA
Dept. of Mechanical Science and Engineering, Associate Professor
Mikiya TANAKA
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Deputy Director

● 2013年9月20日受付

● Received : 20 September 2013

Soil remediation is an important issue in the redevelopment of factory areas. Electrokinetic remediation is one of the methods used to extract dissolved ions of heavy metal and organic compounds from soils. Various types of ligand, such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), are used in this method. In this study, an electrolytic method was carried out to remove lead ions from aqueous solutions containing EDTA. Lead was deposited at a cathode under pH control. Removal rates were increased when the current and temperature were increased. The pH value did not affect the removal rates. Total current was assumed to be the sum of the current by the deposition of lead and that by the generation of hydrogen gas.

キーワード : Soil Remediation, Lead Removal, Electrolytic Method, EDTA

1. はじめに

工場跡地などを再開発する場合、土壌汚染が問題になる場合がある。問題となる物質には鉛、ヒ素、トリクロロエチレンなど重金属ならびに有機物質があげられる。いずれも土壌に含まれることにより人の健康に被害を生ずるおそれがあり、これらの物質による汚染土壌の処理は重要な課題である。

処理方法にはその場での処理が可能なオンサイト型、および除去した土壌を別の場所で処理する方法がある。オンサイト型の一つに動電学的手法があり、電極を地中に埋め込んで電場をかけ、イオンを泳動させて汚染物質を特定箇所に濃縮する方法である^{1,2)}。泳動させる必要があることから水溶液などの媒体が必要である。この水溶液はEDTA(エチレンジアミン四酢酸: H_4Y と表記)などの錯形成剤を含み、土壌中の重金属を溶解させる必要がある。これはEDTAなどが重金属イオンと錯体を形成しやすい性質を利用した方法である。キレート剤などの錯形成剤は高価なため、処理後の溶液から重金属を取り除いて再利用されることが望ましい。そこで本研究では、重金属イオンとして鉛を用い、鉛含有EDTA水溶液から電解法により鉛を除去する方法について検討した。

2. 実験方法

図1に電解装置の模式図を示す。電解槽は陽イオン交換膜(株式会社トクヤマ製、ネオセプタCMX)で仕切られており、カソードには20mm×100mmの大きさの銅板を、またアノードには同じ大きさの白金板を使用した。陽イオン交換膜とカソードあるいはアノードまでの距離はいずれも10mmである。実験に際しては所定濃度

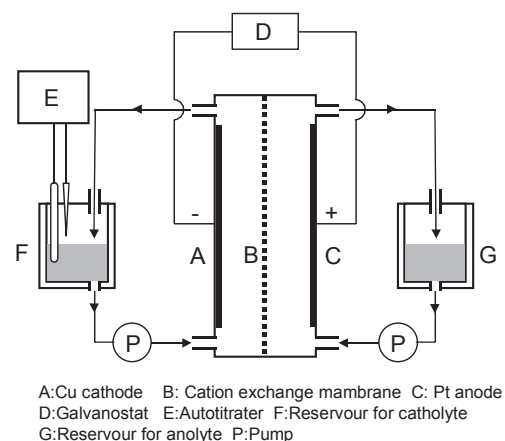


図1 電解装置の模式図

の Pb (II) を含む EDTA 水溶液 100cm³ をカソード液に、1kmol m⁻³NaOH 水溶液 100cm³ をアノード液に用い、それぞれ別個の流動ポンプを使用してカソード室およびアノード室へ循環させた。それぞれの溶液溜は恒温槽に浸漬し、一定の温度に保った。電解中の水素ガス発生に伴うカソード溶液の pH 変化を防ぐために自動滴定装置を用いて 5kmol m⁻³ HCl をカソード液に添加し pH を一定に保った。なお、カソード分極測定はカソードに 10mm × 10mm 銅板を、アノードに同じ大きさの白金板を使用し、陽イオン交換膜（ネオセプタ CMX）で仕切られたアクリル製小型電解槽（アノード室およびカソード室内寸 50mm(W) × 50mm(D) × 50mm(H)）を用いて、0.01V s⁻¹ の速度で掃引する 3 電極法（参照電極：飽和 KCl 水溶液に浸した Ag/AgCl 電極）により行った。

3. 結果と考察

3.1 錯体生成について

鉛イオンはアニオンと反応し錯体又は沈殿を生じる。例えば硫酸イオンと反応し溶解度積の小さい硫酸鉛を生成する。一方、いくつかの配位子と反応し可溶性錯体を生成する。EDTA は有機酸の一つであり水溶液中で種々の金属イオンに配位し、錯体を形成することが知られている。pH により H₄Y、H₃Y⁻、H₂Y²⁻、HY³⁻ および Y⁴⁻ として存在し、酸性では H₄Y や H₃Y⁻ など水素イオンと配位した錯体が安定であり、中性からアルカリ性になるにしたがい配位する水素イオンの数が少なくなる。このうち Y⁴⁻ が金属イオンと錯体を生成する。EDTA と錯体を形成する各金属イオンについて錯生成定数を表 1 に示す。鉛の pK は 18.3 と大きな値であるが、他の金属イオンとも同程度の pK の値であることから、これらの金属イオンについても土壌からの除去の可能性が示唆される。

表1 エチレンジアミン四酢酸イオンとの錯生成定数 (pK)³⁾

Al (III)	16.1
Ca (II)	11.1
Cd (II)	16.6
Co (II)	16.3
Cr (II)	~13
Cu (II)	17.8
Fe(II)	14.3
Fe (III)	24.2
Hg (II)	24.9
Mg(II)	8.6
Mn (II)	14.0
Ni (II)	18.6
Pb (II)	18.3
Ti (III)	17.3
Zn (II)	16.7

3.2 電位-pH 図

電位-pH 図は水溶液中における種々の反応を理解するために有効な図である。ここでは EDTA 水溶液中での Pb(II) の電解反応の特徴を理解するために熱力学的検討を行った。まず、Pb-H₂O 系の電位-pH 図を図 2 (a) に示す。用いた各化学種またはイオン種の標準化学ポテンシャルは表 2 の通りである。鉛イオンの活量は 10⁻² とした。また、図中の 1 点鎖線は水素あるいは酸素発生を表す。

図のように鉛は約 7 より低 pH 側でイオンが安定である。

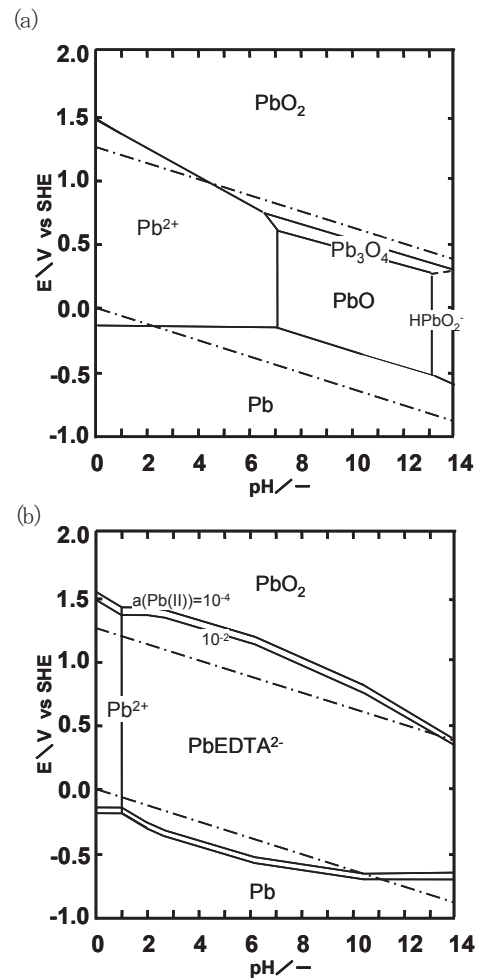


図2 電位-pH 図 (a) Pb-H₂O 系, (b) Pb-EDTA-H₂O 系

表2 各化学種またはイオン種の標準化学ポテンシャル⁴⁾

Pb	0
Pb0	-189.3
Pb ₃ O ₄	-617.6
Pb ₂ O ₃	-411.8
PbO ₂	-219.0
Pb(II)	-24.3
HPbO ₂ ⁻	-338.9

(kJ/mol)

つまり可溶である。しかしながら pH が 7 から 13 の範囲では PbO または Pb₃O₄ の安定領域となり、溶解しないことがわかる。

次に EDTA を含む場合について検討した。EDTA と鉛イオンとの錯生成定数の pK は 18.3 であり、錯体の生成が容易であることがわかる。この値を用いて作成した電位-pH 図を図 2 (b) に示す。鉛の溶存化学種の活量を 10⁻² および 10⁻⁴、EDTA の活量を 10⁻¹ とした。EDTA を含まない場合との最も大きな違いは全 pH 範囲において鉛が可溶であることである。安定なイオン種 (錯体種) は pH が約 1 以下では Pb²⁺ が、それ以上では PbEDTA²⁻ であることがわかる。また、PbEDTA²⁻ の生成によって Pb (II) が還元される電位は下がり、pH が 10 以下においては水素発生電位よりも低くなるためカソード上で水素ガス発生が副反応として起きることが予想される。

3.3 電流密度 - 電位曲線

図 3 に電流密度 - 電位曲線を示す。EDTA 濃度を 0.1 kmol m⁻³、pH を 10 とし鉛イオン濃度を 0, 0.2 および 0.40 kmol m⁻³ とした。結果より鉛イオンが含まれない場合には -1.4V vs SHE 付近よりカソード電流密度が増加したことがわかる。これは水素発生によるものである。一方、鉛イオンを含む場合には、いずれも -1.3 V 付近より電流密度が増加し、-1.4V 以下でさらに電流密度が増加した。このとき -1.3V 付近でカソード電極の表面が灰色になり、さらに電位が下がると表面よりガスが発生したことが確認できた。これは、-1.3V 付近より鉛の析出が起り、さらに電位が下がった場合には水素の発生が伴ったことによるものと考えられる。なお、図中に矢印で示した値は電位-pH 図上で鉛が析出するおよその電位である。鉛の析出と考えられる電流密度の増加が確認された電位と差があるが、これは析出の過電圧である。電流密度 - 電位曲線の結果からは一定の電流効率で鉛が析出することが示唆される。

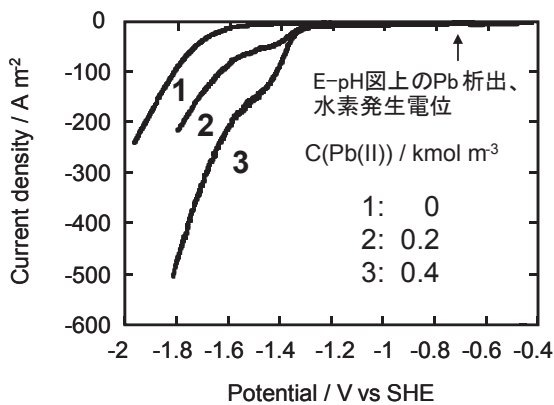


図3 電流密度 - 電位曲線
(C (EDTA) = 0.1 kmol · m⁻³, pH = 10)

3.4 定電流電解実験

図 4 に温度 298K において電流 0.2A、鉛濃度 0.01 kmol m⁻³、EDTA 濃度 0.1 kmol m⁻³、初期 pH を 4 として pH の制御を行わなかった場合の pH の経時変化を示す。pH は時間とともに上昇し、1 時間では 7.7 になった。これはカソードで水素ガスが発生することにより水素イオンが消費されて pH が上昇したためと考えられる。図 5 に、pH を一定になるよう制御し、pH の値を 4.6 および 10 とした場合の鉛の除去率と時間の関係を示す。図中の破線は電流効率が 100% と仮定したときの除去率の変化を示したものである。いずれの pH においても除去率は時間とともに増加したが、除去率に及ぼす pH の影響は小さいと考えられる。

図 6 は電流値を 0.05, 0.2 および 0.4A に変化させた場合の鉛の除去率を示す。電流密度はそれぞれ 25, 100 および 200 A m⁻² に相当する。溶液の pH は 10、カソード溶液の供給の線速度は 5 cm s⁻¹ である。いずれの電流値においても除去率は時間とともに増加した。また電流値の増加とともに

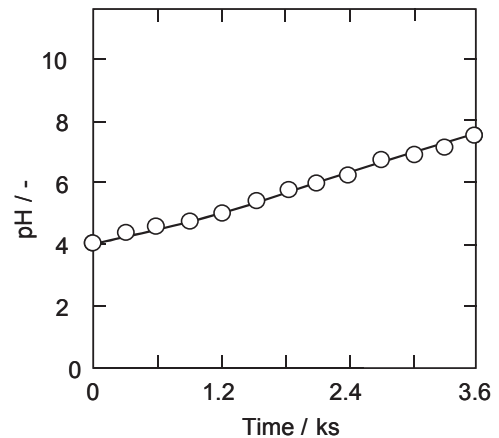


図4 pH を制御しない場合の pH の変化
(C (Pb) = 0.01 kmol · m⁻³, C (EDTA) = 0.1 kmol · m⁻³, pH (ini) = 4, I = 0.2 A, Flowrate = 5 cm · s⁻¹)

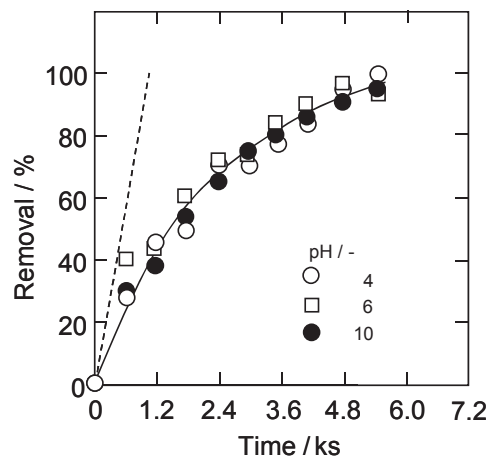


図5 除去率に及ぼす pH の影響
(C (Pb) = 0.01 kmol · m⁻³, C (EDTA) = 0.1 kmol · m⁻³, I = 0.2 A, Flowrate = 5 cm · s⁻¹)

に除去率は増加し、電流値 0.2A で約 4.6ks, 0.4A で約 4.0ks で除去率が 90% に達した. 図 7 は図 6 に示した結果に基づき算出した鉛除去の平均電流効率の経時変化を示したものである. いずれの電流値においても時間とともに平均電流効率は減少し, 0.05A では開始時には 77% であったが 6.3ks 後には 21% にまで低下した. また電流値の増加とともに電流効率は小さくなった. 実験中はいずれの条件においてもカソードから水素と思われるガスが発生しており, 電流値の増加とともにガスは激しく発生した. そこで, カソードにおける電気量と反応した物質の量との関係を検討した. 電流値は 0.05A である. Pb(II) の還元に使われた電気量, $Q(\text{Pb(II)})$, 水素ガス発生に消費された電気量, $Q(\text{H}_2)$, およびその和の経時変化を図 8 に示す. 水素ガス発生に消費された電気量は, カソード溶液の pH を一定に保つために添加された HCl がすべて水素ガスになったと仮定した. 図中の破線は定電流電解において電源より供給された電気量を表す. 図より, Pb(II) の還元と水素

ガス発生に使われた電気量の和は電源からの供給電気量にほぼ一致した. このことから, 本条件では全電流は鉛の析出および水素発生によるものであることがわかった. 図 9 に温度の影響を示す. 除去速度は温度の増加とともに増加し, 除去率も大きくなった.

4. まとめ

土壌浄化の際に用いられる EDTA を再利用するために, 電解法による溶液からの鉛の除去を検討した. 得られた結果は以下の通りである.

- (1) 電解により鉛イオンが除去される.
- (2) 溶液の pH は除去率に大きな影響を及ぼさない.
- (3) 電流の増加および温度の上昇とともに除去率は増加する.
- (4) 鉛イオン濃度が 0.01kmol m^{-3} では水素発生をともなう. 全電流は鉛の析出および水素発生によるものである.

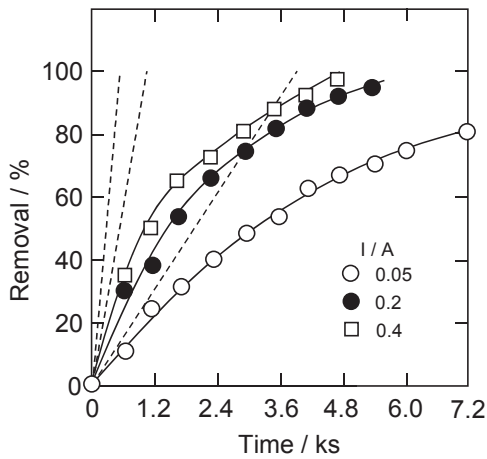


図6 除去率に及ぼす電流値の影響
($C(\text{Pb})=0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(\text{EDTA})=0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $\text{pH}=10$, $T=298\text{K}$, $\text{Flowrate}=5\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

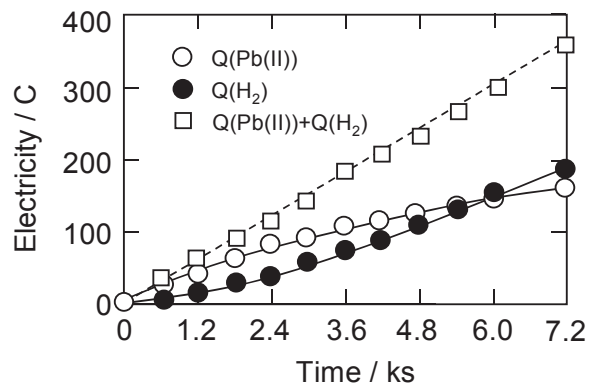


図8 カソードにおける電気量と反応した物質の量との関係
($C(\text{Pb})=0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(\text{EDTA})=0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $I=0.05\text{A}$, $\text{pH}=10$, $T=298\text{K}$, $\text{Flowrate}=5\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

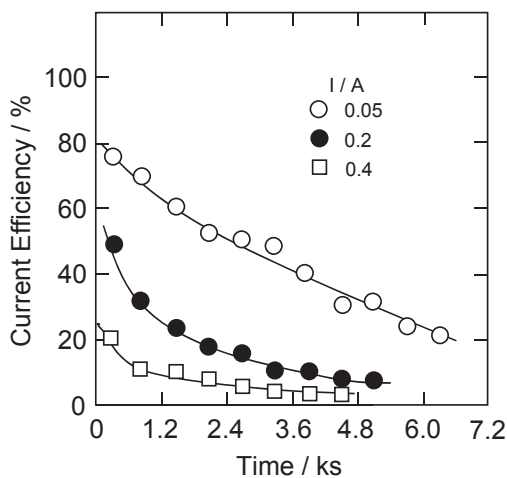


図7 平均電流効率に及ぼす電流値の影響
($C(\text{Pb})=0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(\text{EDTA})=0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $\text{pH}=10$, $T=298\text{K}$, $\text{Flowrate}=5\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

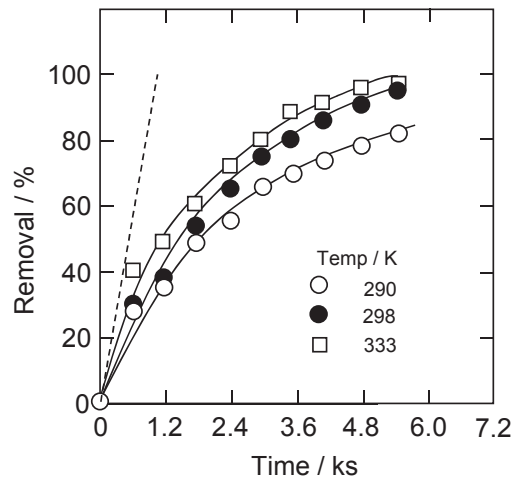


図9 除去率に及ぼす温度の影響
($C(\text{Pb})=0.01\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C(\text{EDTA})=0.1\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$,
 $I=0.2\text{A}$, $\text{pH}=10$, $\text{Flowrate}=5\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

参考文献

- (1) 新苗正和, 岩本智史, 青木謙治: 資源と素材, vol.118, 2002, pp.559-563
- (2) 新苗正和, 小川弘晃, 菅野強, 青木謙治, 資源と素材, vol.115, 1999, pp.825-829
- (3) シャルロー著, 定性分析化学, 共立全書, 1974
- (4) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966

