

電気泳動法を用いた高性能遮水壁に関する研究（その1）

川 地 武 喜 田 大 三

Studies on High-Quality Cut-off Wall Using Electrophoresis (Part 1)

Takeshi Kawachi Daizo Kita

Abstract

When a cut-off wall is constructed to prevent ground water pollution on site such as caused by waste disposal, a high impermeability against water is necessary for the cut-off wall. In this case, if the cut-off wall were to retain or adsorb pollutants, its effectiveness would be greatly enhanced.

Hence, experimental studies were conducted to construct such a high-quality cut-off wall with a bentonite membrane attached by means of electrophoresis. Selection of materials such as electrodes and slurry components for electrophoresis, the optimum current impressing conditions, and the method of controlling the condition of membrane formation at the anode were studied experimentally and are described in this report. The physical and chemical properties of the membrane obtained were determined and it was confirmed that this membrane has high watertightness and adsorbs cations such as of Cs, Sr, and Co very effectively.

概 要

廃棄物処分場のように周辺の地下水汚染の防止を図るために遮水壁を造成する場合、遮水壁には高い遮水性能が要求されるが、さらに汚染物質を吸着・抑留する機能を併せ持つ高性能遮水壁が開発できれば、その遮断性能はさらに向上する。そこで、高性能遮水壁の構成要素として、電気泳動現象を利用してベントナイトを膜状に付着させた止水膜を造成する方法を検討した。本報では、電気泳動のための電極、スラリーなどの材料の選定、最適な通電条件、陽極で膜状に形成される付着物の形成状態の管理方法などを実験的に検討した。さらに、得られる止水膜の物理・化学的性質を明らかにするとともに、この止水膜が 10^{-8} cm/sec のオーダーの透水係数を有し、Cs, Sr, Co などに対し高い吸着性能を示すことを確認した。

1. はじめに

廃棄物処分場からの浸出水による地下水汚染防止のための遮断壁、地下ダムにおける地下水貯留のための構造物、あるいは工事に伴う地下水位の低下防止のために遮水壁が用いられる。この遮水壁としては地中連続壁工法によるコンクリート壁や自硬性安定液 (SG) によるものやセメントミルクの注入工法によるものなどが普及している。これらの遮水壁は当然ながら地下水の流れを遮断するのを目的としており、高い遮水性能を有しているが、完全に遮水することは困難であり、使用目的によって遮水性能のグレードが決められる。従って、廃棄物処分場のように周辺の地下水汚染の防止が必要な場合、遮水壁には高い遮水性能が要求されるが、さらに汚染成分の除去あるいは抑留機能が付加されれば汚染成分の遮断性能はさらに向上し、望ましい。このような遮水壁をここでは高性能遮水壁と呼ぶ。

さて、汚染成分と一口に言っても千差万別であり、廃棄物の種類によりイオン状、非イオン状、有機性、無機性など様々であり、濃度レベルも異なる。これらを除去、抑留、

無害化する方法も様々であるが、その一つとして吸着による機構が考えられる。汚染性の化学成分を吸着する材料としてはベントナイトをはじめとする粘土、ゼオライト、活性炭などがあり、これらを遮水壁に混入させたり、従来の壁と複合化させることが有効と思われる。そこで、ベントナイトの高い吸着能力に着目し、ベントナイトスラリーから電気泳動法によって造成した止水膜をサンドイッチ状に自硬性安定液 (SG) により取り囲む遮水壁との複合壁による高性能遮水壁の造成方法と性能について検討した。その結果、この複合壁が止水性能だけでなく吸着性能にもすぐれ、施工的にも十分可能であることを確認した。本報ではこれらのうち、ベントナイトによる止水膜の造成に関する室内実験結果と止水膜の性能を紹介する。

2. 電気泳動法の原理

分散性コロイドの界面現象として電気浸透、電気泳動が知られている。ある種のコロイド分散系では構成する粒子が正負いずれかに帯電し、帯電粒子は電場を与えられると反対の極に移動し、逆に分散媒はもう一方の極に移動す

る。前者を電気泳動、後者を電気浸透と呼んでいる。ベントナイトや土が水に分散した系では図-1の模式図のように、粒子表面は電気二重層を形成し、負に帯電した状態で移動する。このため電場では粒子は陽極に移動し、分散媒である水は電気浸透により陰極に移動する。この現象を利用して軟弱な粘性土地盤の脱水強化や汚泥の脱水が行なわれる。また、塗料の分散系でも同様な現象が見られ、被塗装体を電極として塗料を電気泳動により付着させる電着塗装が広く普及している²⁾。

3. 電気泳動法による止水膜の造成

3.1 実験方法

3.1.1 供試材料

a. スラリー材料

ベントナイト：主として群馬産の250メッシュのものを

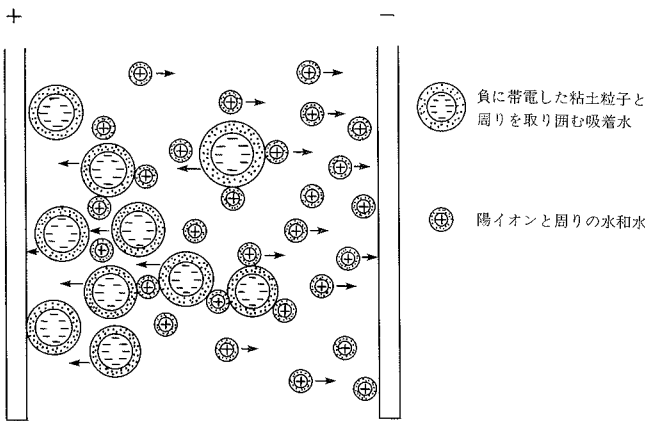


図-1 粘土・水懸濁系の電場での物質移動の概念図

使用したが、比較のため山形・青森産のものも供試した。これらは、いずれも Na 型スメクタイトを主要粘土鉱物とする。これらのベントナイトは 50~130 g/l の濃度となるように水に懸濁してスラリーとした。

添加剤：CMC（カルボキシメチルセルロース）および分散剤としてトリポリリン酸ソーダを用いた。

b. 電極材料 陽極材料として鉄板、鉄製金網、銅板、アルミニウム板、グラファイト炭素板、炭素繊維グリッドなどを単独および組み合わせて用いた。また、陰極材料には鉄パイプあるいは鉄製金網を用いた。

3.1.2 通電方法

a. 通電装置 電源、スラリー槽、電極で構成される。電源には直流安定化電源（SOAR 社）を用いた。また、スラリー槽は塩ビ製あるいは木製であり、その容量は 15 l から 260 l の範囲の各種のものを使用した。槽内のスラリーに通電する際、スラリーはゆっくりと攪拌した。電極（陽極）の大きさは 150 cm²~4,000 cm² の範囲である。

b. 通電条件 通電は電圧制御で行なった。その際の印加電圧は 1~30 V、電極間隔は 10~30 cm、通電時間は 5 時間~5 日の範囲とした。

3.1.3 測定項目と方法

a. 通電状況 電流量をデジタルマルチメーターによって測定した。

b. 付着状況 付着物の湿潤重量、形状（厚さ、表面の滑らかさなど）を経時的に測定、観察した。

c. スラリーの性状 比重、粘度、pH、電気伝導度などを通常の泥水試験法によって測定した。

3.2 実験結果

3.2.1 ベントナイトの付着状況と影響要因 図-2 に小型槽における陽極へのベントナイトの付着量、通電量の経時変化を示す。いずれの電極、印加電圧の場合も通電時

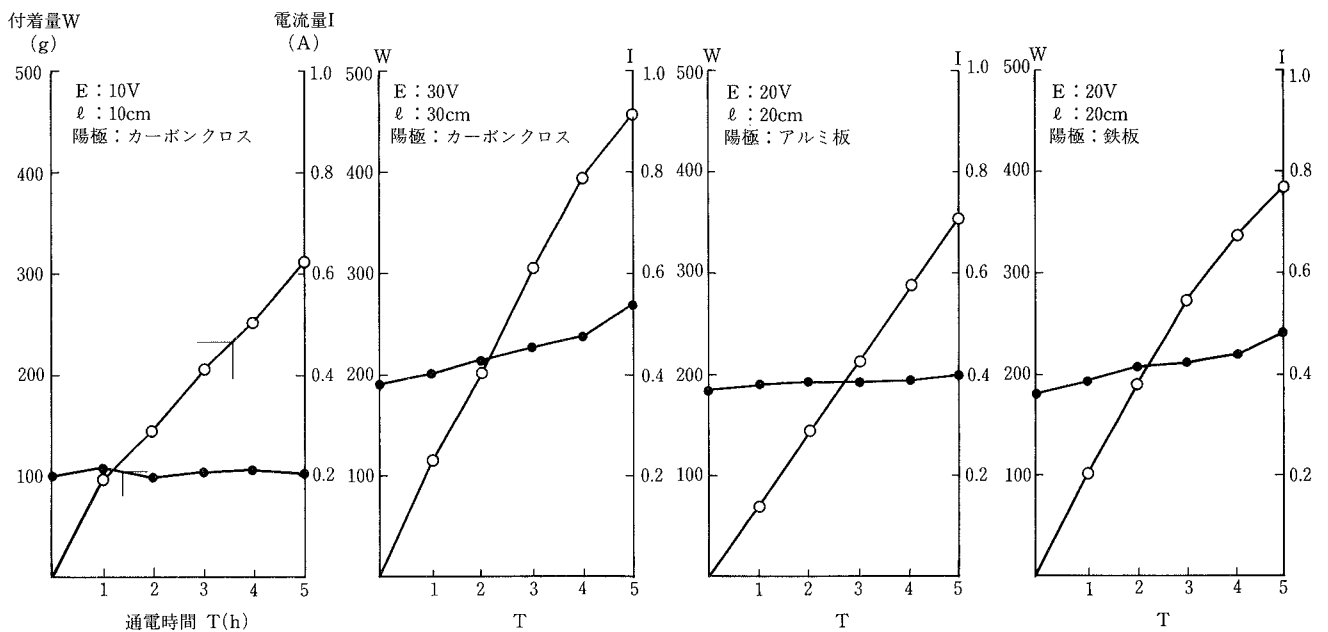


図-2 ベントナイトの付着量・通電量 ベントナイト（群馬A）10%スラリー

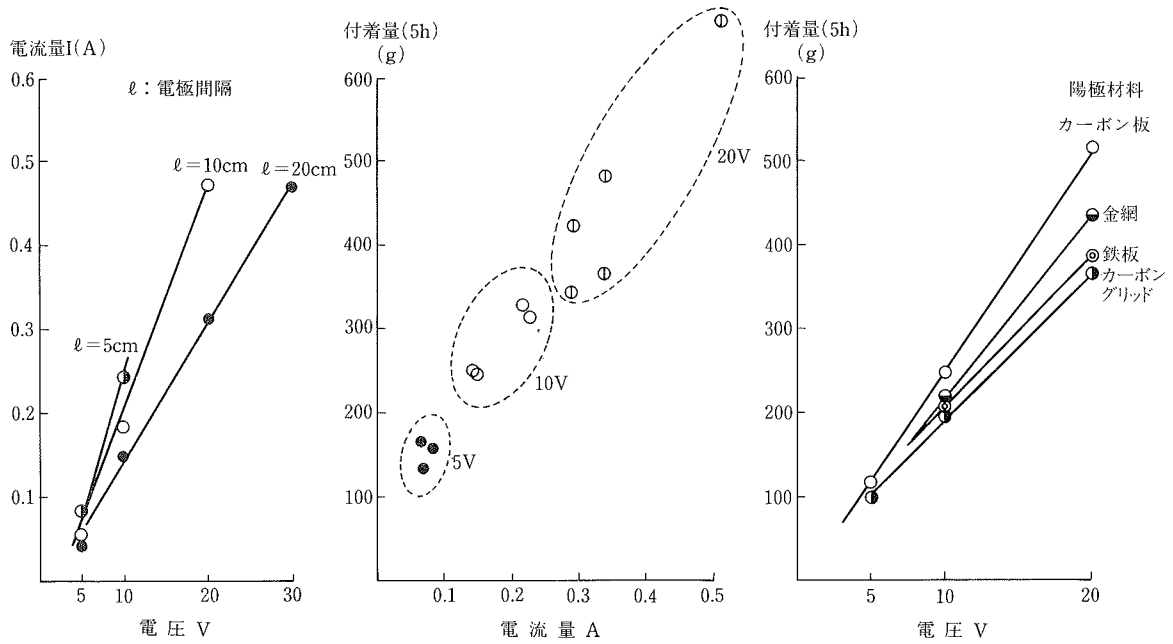


図-3 付着量への各種要因の影響 (陽極面積 150 cm²)



図-4 通電 5 時間後の付着量と電流量 (陽極 150 cm²)

間と共に付着量はほぼ直線的に増大し、付着物は電極の全面にほぼ均一に形成され、電極をスラリー槽から出しても落下することなくしっかりと付着している。電流量は電圧と電極間隔によって異なるが、当初の数値からゆっくりと増大するものが多い。図-3 に示すように付着物の増加速度 (付着速度) は印加電圧が高いほど、電極間隔が短いほど大きい。また、電流量が高いケースほど付着速度が大きい傾向が見られる。電極の材質は付着速度にはほとんど影響しないが、アルミニウム電極では付着物が多孔質になり、緻密さに欠け、また銅電極では溶出する銅イオンによって付着物が青く着色し、有害な銅イオンを含有することになり好ましくない。これに対し、鉄および炭素の電極では付着物に局部的なガス穴が見られたり、2 価鉄イオンによる深緑色が見られるが全体的には緻密であり、有害イオンを含むものでもなく、止水膜造成用の電極の材質としては鉄

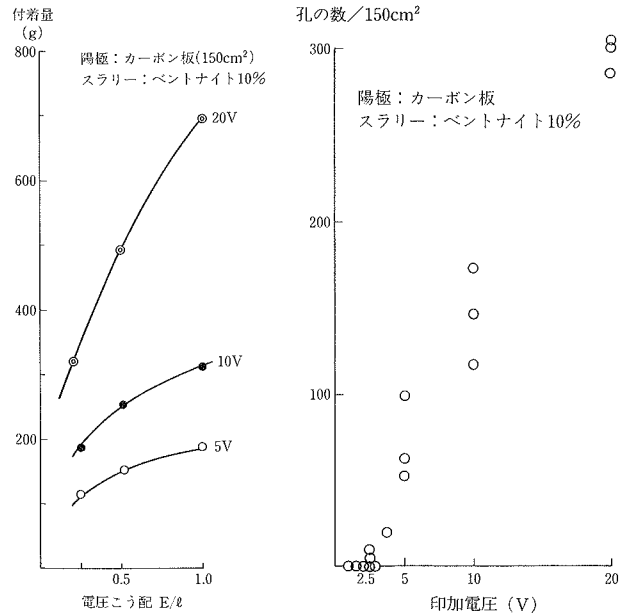


図-5 5 時間後の付着量と 図-6 5 時間後の付着物の通電条件の関係
孔数と印加電圧の関係

と炭素が適切と考えられる。

また、各種ベントナイトと他の粘土の場合の付着量と電流量を図-4 に示す。群馬 A、山形、青森 A の高品質タイプではほぼ同様な付着量、電流量を示すが、シールドの裏込めなどに用いられる低品質のベントナイト (群馬 B) や他の粘土では付着量は少ないが、これらの粘土に CMC などの高分子を添加すると付着量はかなり増大する。以後の実験では主としてベントナイトの群馬 A を用いる。

3.2.2 適切な通電条件 5 時間後の付着量と印加電圧、電圧こう配との関係を図-5 に示す。付着量は電圧が高い

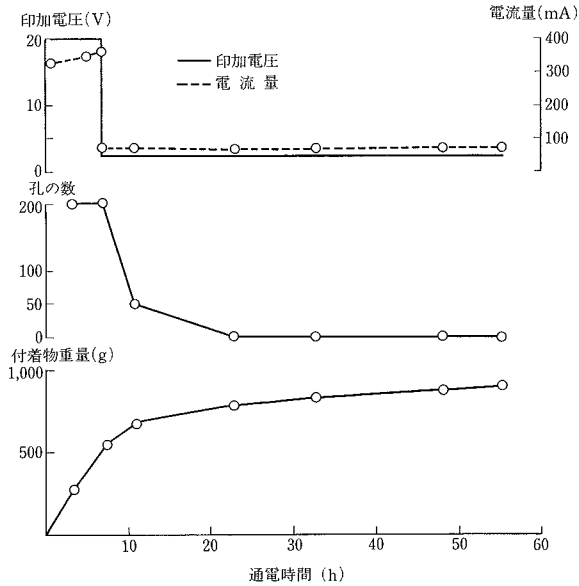


図-7 印加電圧制御による孔数などの変化

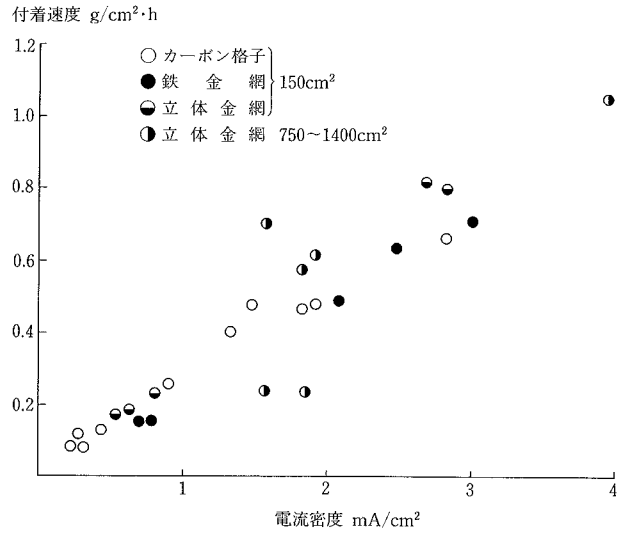


図-9 付着速度と電流密度の関係 (ベントナイト10~13%)

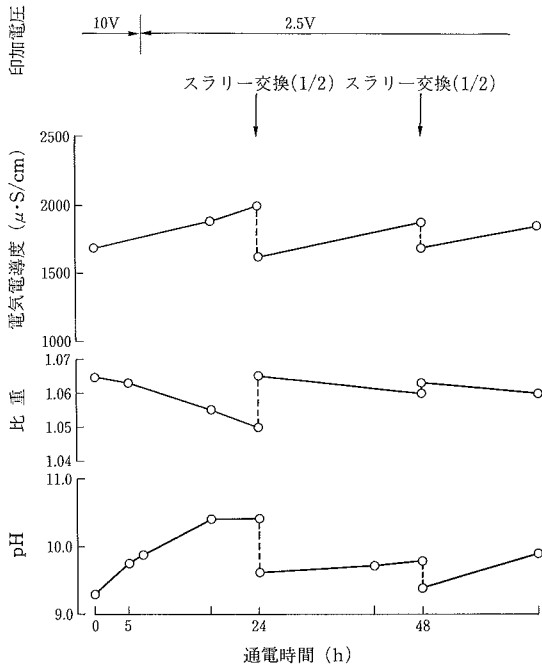


図-8 通電によるスラリーの性状変化 (スラリー交換あり)

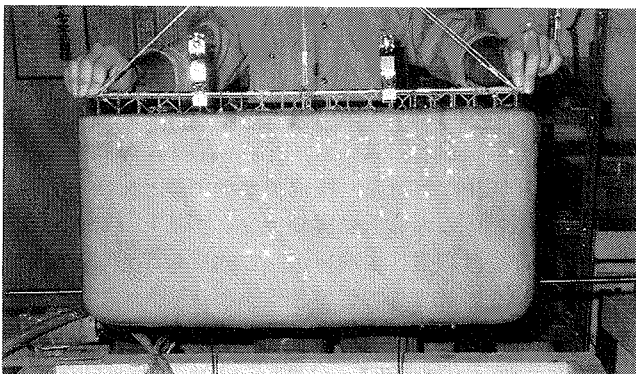


写真-1 止水膜の外観

ほど、電圧こう配が大きいほど多くなり、短時間に厚い付着膜を造成できる。一方、付着物にはとところどころにガス孔のような穴が見られ、この発生密度は図-6に示すように電圧が高いほど大きく、緻密な膜を形成するためには低い電圧が望ましい。そこで、図-7に示すように、初期には比較的高い電圧を与え、後半は電圧を下げる方法をとると、当初の付着速度は大きく、電圧を下げると孔はふさがれて、最終的にはガス孔のない緻密な膜を造成することができる。

3.2.3 スラリーの性状変化 スラリー中のベントナイトを電極に集めるため、当然ながらスラリーの密度(比重)は低下する。図-8に示すように比重が1.064のベントナイト10%スラリーは通電24時間で1.05にまで低下し、同時に、pHと電気伝導度も上昇する。このような状態を放置して通電を続けるとベントナイトの付着速度が低下するだけでなく、付着膜の表面が泡おこし状になる。pH、電気伝導度の上昇は、後述するように、通電に伴い陰極では水の電気分解がおり、OH⁻イオンが発生することに起因するものである。なお、併せて示したように、スラリーの性状はスラリーの交換によってかなり回復し、その結果、付着速度の低下は防止され、膜の外観も改善される。

3.2.4 付着物の保持 電極にベントナイトを主成分とする付着物を膜状に生成させることが可能であることは明らかになったが、付着物自身は強度は小さく、またベントナイトは潤滑性であるため、付着物の落下が心配される。事実、板状電極の場合、膜の厚さが50mmを超えると、付着物を引き上げる際に、電極と付着物の界面で剥離し滑り落ちる現象が見られた。そこで、付着物の剥落防止を図るため電極を立体化した。すなわち、立体金網と通常金網を組み合わせ、付着物が立体金網で補強されるようにした。その結果、付着物全体の厚さが150mm前後でも剥離したり、破壊することはなくなった。付着した膜の外観を写真-1に示す。

3.3 考察

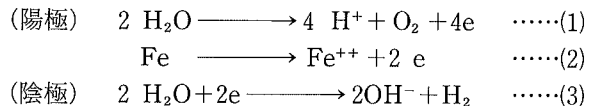
3.3.1 付着速度と付着量の管理 電気泳動法によってベントナイトの付着膜を造成する場合、その付着速度が問題となる。そこで、規模の異なる各種の実験結果を整理し、付着速度と電流密度の関係を図-9に示した。ここで、電流密度とは電流を電極面積で除した値である。図から明らかのように、付着速度は電流密度にほぼ比例しており、例えば、電流密度が1 mA/cm²の場合、0.3 g/cm²・Hr 前後の付着速度となり、膜の厚さで表示すると2~3 mm/Hrの速度である。さらに付着速度を大きくしたい場合には、電流密度すなわち電流量を大きくしてやればよいが、あまり電流密度を大きくすると電極の発熱が見られるので注意が必要である。また、通電期間中、印加電圧が一定でも電流密度は一定とは限らない点も注意が必要である。

一方、実際の工事では形成される付着膜の厚さあるいは重さを管理する必要があるが、膜は掘削したトレンチ内に形成されるので実測することは困難であり、適切な推定手法の確立が望まれる。そこで、電気泳動法の場合には付着

量は通電した電気の総量と関連すると考え、付着量と通電量の関係を図-10に示した。ここで、通電量は電流量と通電時間の積であるクーロン単位で表示している。ここには規模の異なる各種の実験例をプロットしているが、ばらつきは見られるものの、両者はほぼ直線関係にある。従って、ベントナイトの付着量を通電量によって推定することが可能であり、付着膜の形成途中にも通電量は付着量を管理するのに有効な管理項目となりうる。

なお、付着量が通電した電気の総量から推定しうることから、この方法の経済性を検討することができる。すなわち、表-1に例を示すように、使用電力量当たりの付着効率はほぼ10 g/V・A・H~90 g/V・A・Hの範囲にあり、印加電圧が低いほうが効率は高い。この数値から1 m²の電極に厚さ15 cmの付着膜を作る場合の使用電力量を試算すると、膜の密度を1.15 g/cm³として、1 m²当たり1.9~17.2 kV・A・Hの電力消費量となり、ここから概略の電力コストが算出できる。電気泳動法により止水膜を造成する場合、電極材料や通電設備の費用が必要であるが、少なくとも消費電力コストはかなり安いといえる。

3.3.2 通電に伴う化学反応 ベントナイトスラリーに直流電気を通電するとベントナイトが陽極に付着するだけでなく、陰極からは連続的にガスが発生する。また、陽極でも印加電圧が高くなるとガスの発生が見られ、付着物にはガスの抜け穴と思われる空洞が散在するようになる。鉄を陽極とした場合、スラリー中では次のような反応が進行していると考えられる。



ただし、上述のように陽極での酸素ガス発生反応(1)は電圧が2.5 Vを超えた場合に限られる。2.5 V以下では鉄電極の場合、(2)に示す鉄イオンの溶出反応のみが生じるため、ガス発生に由来する付着物の孔は見られない。このため、2.5 V以上の電圧で一旦形成されたガス穴は、電圧を低下させることにより泳動してきたベントナイト粒子によって充てんされ、膜は緻密になるものと思われる。

一方、陰極では(3)に示す反応が進み、水素ガスとOHイオンが発生する。このため、スラリーは通電に伴いアルカリ化が進行し、また電気伝導度も高くなる。なお、水の電気分解電圧は今回の実験ではほぼ2.5 V以上となったが、理論的には1.229 V (25°C)とされている。このズレの原因は現在のところ不明である。

4. 止水膜の性状

4.1 試料の調整

止水膜試料の造成条件は次のとおりである。
スラリー：ベントナイト (群馬 A) の10~13%懸濁液
電極：鉄製立体金網 (陽極)，鉄製金網 (陰極) で面積はそれぞれ3,000 cm²前後のものを使用。
印加電圧：当初の30時間前後は10 V，後半は2 V
通電時間：120時間前後

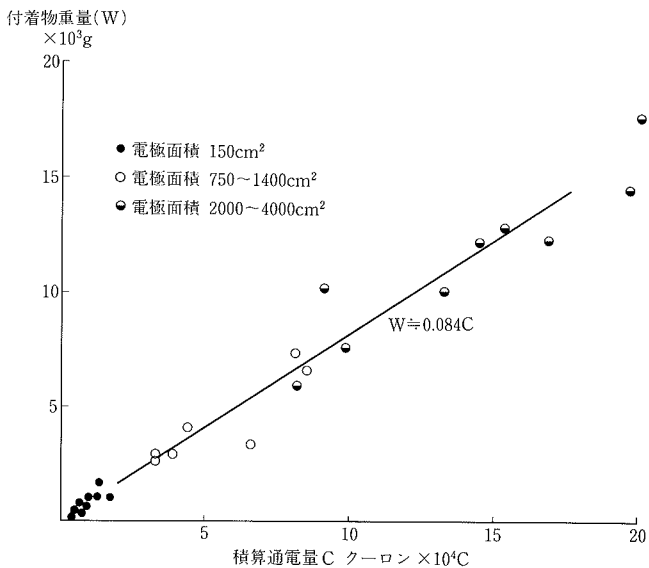


図-10 付着物重量と積算通電量の関係 (ベントナイト10~13%)

表-1 電気泳動による止水膜造成の効率

| 実験規模 | 陽極 | 電圧パターン | (1)付着重量 (g) | (2)消費電力 (V・A・H) | 付着効率 (1)/(2) |
|------|----------|-------------|-------------|-----------------|--------------|
| 小 | カーボングリッド | 20V一定 | 340.3 | 28.0 | 12.2 |
| | 鉄板 | 20V一定 | 377.9 | 44.1 | 8.6 |
| | 鉄金網 | 10V一定 | 200.2 | 7.2 | 27.8 |
| | カーボン板 | 10V一定 | 305.8 | 10.8 | 28.3 |
| 中 | 金網 | 20V→5V→2.5V | 1,980 | 66 | 30 |
| | 立体金網 | 10V→2.5V | 21,200 | 426 | 49.7 |
| | 立体金網 | 10V→2.5V | 9,600 | 157 | 60.8 |
| 大 | 立体金網+CF | 10V→2.5V | 22,000 | 240 | 91.6 |
| | 立体金網+CF | 10V→2.5V | 59,000 | 640 | 92.1 |
| | 立体金網+CF | 10V→2.5V→1V | 82,000 | 1,396 | 58.7 |

止水膜の成長程度を観察しながら、厚さが100~150 mmになるのを確認し、引き上げた膜から性状試験・性能試験のための試料を採取した。

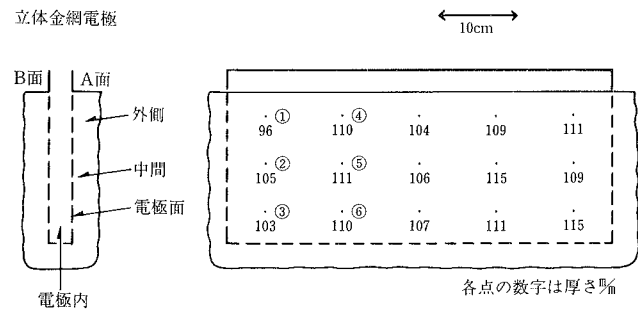
4.2 物理化学的性状

4.2.1 測定項目と方法

- a. 密度 付着物の一部を採取し、水中重量と気中重量から計算によって求めた。
- b. 含水比 付着物の一部につき土質工学会法によって測定した。
- c. pH 付着物の一部を5倍量（重量）の蒸留水に懸濁させ、ガラス電極法で測定した。
- d. 電気伝導度 付着物の一部を5倍量の蒸留水に懸濁し、白金電極法により測定した。
- e. 水溶性陽イオン組成 付着物を乾燥・粉碎し、100倍量の蒸留水に懸濁した後、遠心分離によって分離した水についてNa, K, Ca, Mgの各陽イオンを原子吸光法により定量した。
- f. 交換性陽イオン組成 水溶性陽イオンを抽出した試料を1N-酢酸アンモニウムに懸濁し、イオン交換を行なわせた後、遠心分離を行ない分離液について上の陽イオンを分析した。
- g. 陽イオン交換容量（CEC） f.で陽イオンをアンモニウムで交換した止水膜試料を水洗いし、1N-塩化カリウムでさらに交換抽出した。抽出物についてアンモニウムイオンを測定し、CECを計算した。

4.2.2 測定結果

a. 密度, 含水比 図-11に膜の厚さの分布とそれぞれの点における付着物の密度, 含水比を示す。膜の厚さは電極の位置に関係なく、110 mm 前後を示し、均一な膜が形成され、立体金網の内部にも付着物が充満している。密度は



| | 密度 g/cm ³ | 含水比(上段)・pH(下段) | | | |
|-----|-------------------------|----------------|------------|------------|------------|
| | | 外側 | 中間 | 電極面 | 電極内 |
| | | A-① | 1.158 | 675 9.3 | 556 7.4 |
| A-② | 1.163 | 662 9.3 | 468 7.4 | 333 6.7 | 328 6.6 |
| A-③ | 1.157 | 648 9.1 | 419 7.3 | 322 6.5 | 309 6.4 |
| A-④ | 1.127 | 626 9.2 | 449 7.4 | 375 6.7 | |
| A-⑤ | 1.172 | 604 9.2 | 448 7.5 | 383 6.8 | |
| A-⑥ | 1.164 | 593 9.0 | 380 7.0 | 322 6.4 | |

図-11 止水膜の厚さ, 含水比などの分布

電極（金網）の内部の付着物で1.17 g/cm³、電極の外側の付着物で1.15 g/cm³程度である。また、含水比は電極の内部で300~330%、電極の外側では電極面で350%前後であり、電極面から離れるにつれて含水比が高くなる。

b. pH, 電気伝導度 図-11に併せて示したように、電極内部ではpHが6.5前後、電極面から離れるにつれて外部のスラリーの示すアルカリ性のpH値に近づく。一方、電気伝導度は電極内部および電極面、中間部でかなり低い値となり、この部分では溶存塩類が減少していることを示唆する。

c. 水溶性陽イオン組成 表-2に止水膜およびベントナイトの水溶性陽イオンを示す。ベントナイトは水溶性のNaイオンを多量に含有するが、止水膜ではNaイオンがほとんど見られず、水溶性陽イオンの合計もベントナイトに比べ著しく減少する。これは上述の電気伝導度の低下の原因となっていると思われる。通電により図-1に示したような陽イオンの陰極への移動が生じていることを示す。

d. 交換性陽イオン組成 表-2に交換性陽イオンについても示す。これによれば、止水膜では全体的に交換性陽イオンが減少し、とくに膜の中心部（電極面近く）や中間部ではベントナイト原土に比べ、Na, Caが極端に減少する。その結果、交換性陽イオンの合計が別に求めた陽イオン交換容量（CEC）の20~30%となり、使用したベントナイトに比べ塩基飽和度が低下し、不飽和化が進行したといえる。これは、前述の化学反応(1), (2)によるH⁺, Fe⁺⁺イオンが粘土の交換基に侵入したことによると思われる。なお、陽イオンのうち、Mgイオンのみはむしろ増加している。これはベントナイトの構成粘土鉱物であるスメクタイトが分解してMgが溶出したものと考えられたので、止水膜試料のX線回折図を見たが、止水膜試料とベントナイトとの回折図には特に差異は見られなかった。これは電気泳動によって粘土の結晶格子が破壊するほどの変質は受けていないことを示す。

4.3 止水膜の止水性

4.3.1 試験方法 4.1節で述べたように、立体金網電極

表-2 止水膜試料の水溶性および交換性陽イオン組成

| 試料 | pH | 水溶性陽イオン m.e./100g | | | | | |
|--------|-----|-------------------|-----|-----|-----|------|-----|
| | | Na | K | Ca | Mg | 合計 | |
| 止水膜 | 電極面 | 5.5 | 0.9 | 0.6 | 0 | 0 | 1.5 |
| | 中間部 | 6.3 | 0 | 0.6 | 0 | 0 | 0.6 |
| | 外側 | 7.4 | 4.7 | 0.7 | 0 | 0 | 5.5 |
| ベントナイト | 9.9 | 23.4 | 1.4 | 0 | 0.1 | 24.9 | |

| 試料 | | 交換性陽イオン m.e./100g | | | | | CEC m.e./100g |
|--------|-----|-------------------|-----|------|------|------|------------------|
| | | Na | K | Ca | Mg | 合計 | |
| 止水膜 | 電極面 | 4.0 | 1.3 | 1.7 | 5.9 | 12.9 | 68.8 |
| | 中間部 | 4.1 | 1.2 | 3.8 | 6.8 | 16.0 | 64.4 |
| | 外側 | 14.0 | 1.9 | 14.2 | 12.0 | 42.2 | 66.6 |
| ベントナイト | | 25.4 | 5.0 | 35.3 | 2.4 | 68.3 | 66.6 |

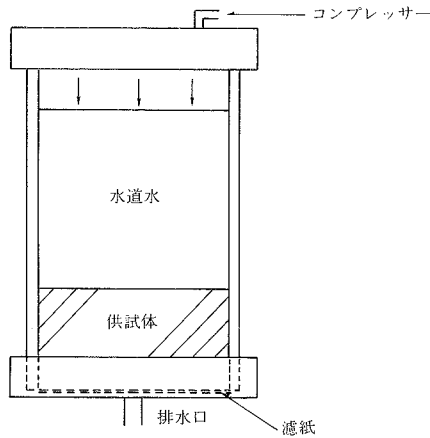


図-12 透水試験装置

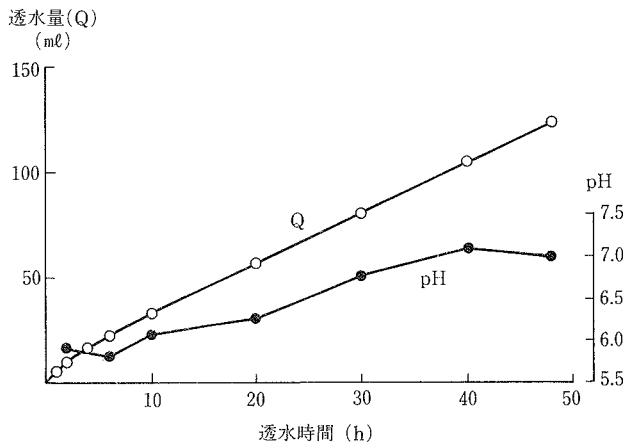


図-13 止水膜の浸透曲線

で造成した全体厚さが 110 mm 程度の付着膜の片面に、図-12に示す加压濾過試験器のセル(断面積: 48.2 cm²)を差し込み、膜を乱すことなくセルに納め、これを試料とした。このセルに図示するように水を入れ、一定圧力で水を浸透させた。その際の圧力は予備実験の結果から試料の圧密の少ない 1.0 kgf/cm² 以下とした。また、加压時間は48時間を標準とした。

4.3.2 試験結果 図-13に浸透曲線の例を示す。加压の当初からほぼ一定の浸透速度であり、一応ダルシーの式が適用できると思われる。図には浸透水の pH も示しているが、やや酸性から中性の値を示す。ダルシー式によって算出した透水係数の例を表-3に示す。いずれも 10⁻⁸ cm/sec のオーダーであり、事実上の不透水性といえる。

4.4 核種吸着性

4.4.1 試験方法 4.1節で造成した止水膜について、バッチ式およびカラム式の核種吸着試験を行なった。その際、核種としては Cs, Sr, Co の各陽イオンを検討した。

a. バッチ式試験 止水膜の一部を採取し、乾燥・粉碎した後、100メッシュのふるいを通じた粉末試料の一定量に 1~500 ppm の Cs などの核種イオン溶液を反応させた。各イオンはいずれも塩化物の形で用いた。約20時間の反応の後、遠心分離を行ない、上澄み液の陽イオンの残存量を

表-3 止水膜の透水係数

| 試料* | 厚さmm | 透水係数 cm/sec | | |
|-----|------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 6 時間 | 24 時間 | 46 時間 |
| 1 | 50 | 7.5×10 ⁻⁸ | 6.8×10 ⁻⁸ | 6.1×10 ⁻⁸ |
| 2 | 50 | 1.3×10 ⁻⁷ | 6.8×10 ⁻⁸ | 6.0×10 ⁻⁸ |
| 3 | 51 | 1.6×10 ⁻⁸ | 6.6×10 ⁻⁸ | 5.6×10 ⁻⁸ |
| 4 | 46 | 2.6×10 ⁻⁸ | 3.4×10 ⁻⁸ | 3.0×10 ⁻⁸ |
| 5 | 76 | 1.0×10 ⁻⁷ | 7.6×10 ⁻⁸ | 5.6×10 ⁻⁸ |
| 6 | 78 | 7.0×10 ⁻⁸ | 7.9×10 ⁻⁸ | 6.0×10 ⁻⁸ |
| 平均 | 58.5 | 9.5×10 ⁻⁸ | 6.5×10 ⁻⁸ | 5.3×10 ⁻⁸ |

*試料採取位置は図-10の採取位置と同じ

原子吸光法によって測定した。この結果から、次式を用いて分配係数を算出した。なお、ベントナイトについても同様な試験を行なった。

$$Kd = C_1 / C_e \quad \dots\dots\dots(1)$$

Kd : 分配係数 (ml/g)

ここに、C₁ : 吸着量 (μg/g)

C_e : 平衡濃度 (μg/ml)

b. カラム式試験 止水性試験で述べたように、加压濾過試験のセルに止水膜を乱さないように採取し、この膜に核種イオン (Cs, Sr, Co) を 50 ppm あるいは 100 ppm を含む溶液を塩酸によって pH を 5~7 に調整し、加压浸透させた。流出する浸透水について核種イオンを測定し、浸透水量とイオン濃度の関係を見た。併せて、止水膜試料やベントナイトに吸着されにくい陰イオンである塩素イオン、硫酸イオンの濃度を測定した。双方の流出曲線を比較し、核種陽イオンの流出の遅れ(遅延係数)を(2)式により求めた。また、この値からカラム試験による分配係数を(3)式によって算出した。

$$Kf = t / T \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに、Kf : 遅延係数

t : 流出水の核種イオン濃度が原液の1/2になる浸透水量

T : 流出水の塩素イオン濃度が原液の1/2になる浸透水量

$$Kf = 1 + \frac{1-f}{f} \cdot \rho \cdot Kd \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここに、f : 間隙率

ρ : 粒子の密度 (g/cm³)

なお、カラム式試験をベントナイトについても行なった。その際、ベントナイトは含水比を200%程度のケーキ状にして用い、ケーキの pH を中性に調整するために、添加する水に塩酸を加えた。

4.4.2 試験結果(1)―バッチ式の場合 Cs の場合の吸着実験の測定値を表-4に示す。ベントナイト、止水膜の試料ともに反応液と混合すると Cs を吸着する結果、平衡液中の Cs 濃度は大きく低下する。この値から算出される吸着量は初期濃度の増大とともに大きくなるが、今回の濃度範囲では大きなものでも、止水膜試料の有する陽イオン交

表-4 バッチ式吸着試験結果 (Cs の場合)

| 試料 | 初期Cs濃度 ppm | 平衡液Cs濃度 ppm | 吸着量 | | 分配係数 ml/g |
|--------------|---------------|----------------|-----------------|-----------|--------------|
| | | | $\mu\text{g/g}$ | m.e./100g | |
| 止水膜 (中間部) | 1 | 0.31 | 171.2 | 0.13 | 548 |
| | 5 | 0.36 | 1,158.6 | 0.87 | 3,218 |
| | 10 | 0.82 | 2,294.4 | 1.73 | 2,781 |
| | 20 | 1.89 | 4,532.9 | 3.41 | 2,398 |
| | 50 | 9.46 | 10,148.9 | 7.64 | 1,072 |
| ベントナイト | 1 | 0.42 | 144.8 | 0.11 | 344 |
| | 5 | 0.75 | 1,061.8 | 0.80 | 1,415 |
| | 10 | 1.26 | 2,185.6 | 1.64 | 1,734 |
| | 20 | 2.38 | 4,394.9 | 3.31 | 1,842 |
| | 50 | 5.79 | 11,050.2 | 8.31 | 1,908 |

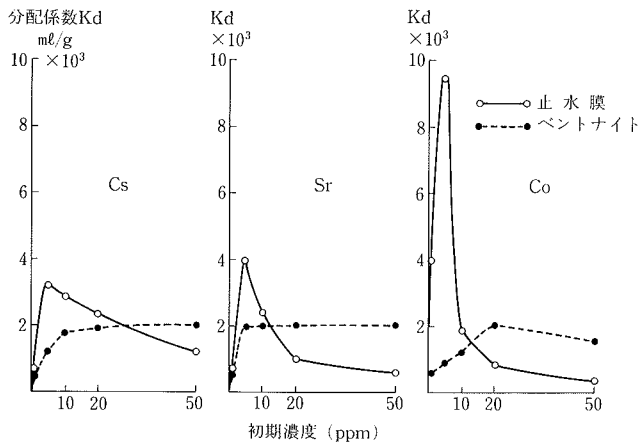


図-14 止水膜の分配係数の濃度依存性

換容量の10%程度である。この傾向は他の核種イオンでも同様であるが、Sr, Soの順に吸着量自身は大きくなる。これらの値から算出される分配係数を表に示しているが、Csの場合、ベントナイトでは比較的安定した値で1,000~2,000 ml/gと従来報告されている値³⁾に近いが、止水膜試料では初期濃度によってかなり変化する。Cs, Sr, Coに関する分配係数の初期濃度との関係を図-14に示す。いずれのイオンの場合も止水膜試料では濃度依存性が大きく、5 ppmで最大の値を示す。また、ベントナイトと比較すると、濃度が低い範囲ではベントナイトより大きな値を示し、20 ppm以上では逆に、ベントナイトより小さな値となる。

4.4.3 試験結果(2)ーカラム式の場合 止水膜およびベントナイトの塩素イオンの流出曲線を図-15に示す。止水膜では当初200 ppm前後のものが浸透水量が200 mlで650 ppm程度になり、浸透させた原液の塩素イオン濃度のレベルとなる。また、ベントナイトの場合、当初は添加した塩酸の塩素イオンが洗い出され、濃度が低下するが、途中からは浸透させた原液のレベルとなる。流出曲線から流出の中間点 ($C/C_0=0.5$) を求めると、止水膜で150 ml前後、ベントナイトでは75 ml前後となる。図示しないが、硫酸イオンの場合はいずれの場合も洗い出しによる濃度の一方的な低下のみであり、流出の中間点は塩素イオンの場

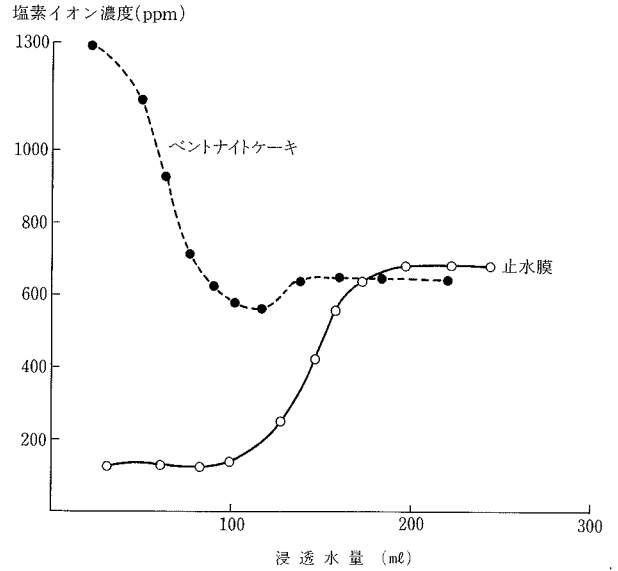


図-15 カラム試験における塩素イオンの流出曲線

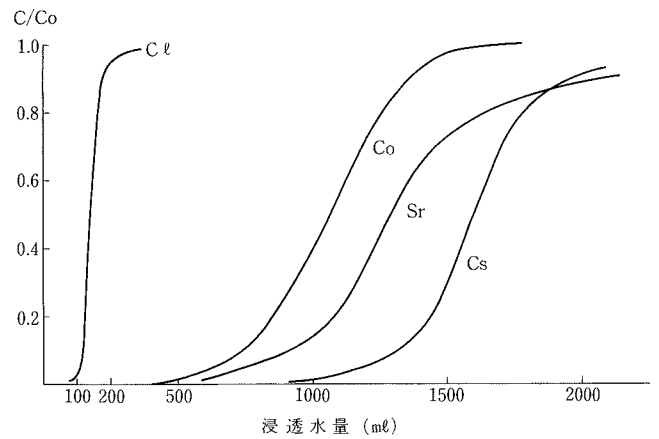


図-16 カラム試験におけるCs, Sr, Coイオンの流出曲線 (止水膜)

合とほぼ同様である。

なお、浸透水の流出速度から算出される止水膜の透水係数は 10^{-8} cm/secのオーダーであり、先の試験結果と一致する。また、ベントナイトケーキでは 10^{-9} cm/secのオーダーとなる。このため、止水膜では試験に2~3箇月、ベントナイトケーキでは3~4箇月を要した。

さて、各イオンの流出曲線を図-16に示す。併せて示す塩素イオンに比べ大幅に流出が遅れる。また、浸透水の原液の濃度による差異はあまり見られない。同様の流出曲線をベントナイトケーキについても求めた。これらの結果から、核種イオンの流出の遅れを算出し、表-5に遅延係数として示す。遅延係数は止水膜、ベントナイトケーキともに10~22の範囲にあり、イオン種による差異、濃度による差異は見られない。また、遅延係数から(3)式を用いて計算される分配係数は止水膜で30~50 ml/g、ベントナイトで

表一五 カラム試験による止水膜，ベントナイトケーキの遅延係数，分配係数

| 試料 | イオン種 | 濃度 ppm | C/Co=0.5となる浸透水量ml | 遅延係数 | 分配係数 ml/g |
|---------------|------|--------|-------------------|------|-----------|
| 止水膜 | Cs | 50 | 1,730 | 14.7 | 49.2 |
| | | 100 | 1,245 | 10.5 | 34.4 |
| | Sr | 50 | 1,585 | 13.4 | 50.9 |
| | | 100 | 1,270 | 10.8 | 35.3 |
| | Co | 50 | 1,140 | 9.7 | 31.2 |
| | | 100 | 1,650 | 22.0 | 36.5 |
| ベントナイト ケーキ | Cs | 50 | 1,650 | 22.0 | 36.5 |
| | Sr | 50 | 1,250 | 16.6 | 26.6 |
| | Co | 50 | 1,150 | 15.3 | 24.4 |

20~40 ml/g である。この分配係数は先のバッチ式試験による値に比べて著しく小さいが、このようなバッチ式とカラム式との差は自然の土や粘土でも報告されている⁴⁾。

4.5 考察

電気泳動法によって造成したベントナイトの止水膜について、その物理化学特性、止水性、核種吸着性などを実験的に検討した。その結果、この止水膜が当初保有していた Na, Ca などの交換性陽イオンが減少し、塩基不飽和の状態となっていることが判明した。CEC はほとんど変化していないので、止水膜を構成するベントナイトの界面の交換基には水素イオンや鉄イオンが吸着しているものと思われる。とくに、止水膜の色調が二価鉄イオンに特有の深緑色であることを考えると、かなりの部分に二価鉄イオンが吸着していると考えられ、このようなベントナイトは長期的には不安定で、いずれ水素型ベントナイトを経て最終的にはアルミニウム型に変化するといわれる⁵⁾。今後、止水膜の長期的な挙動を見る際には、この点について配慮が必要であろう。

止水膜の透水係数は 10^{-8} cm/sec のオーダーであり、事実上は不透水性といえる。この値は高レベル放射性廃棄物の地下処分の際の人工バリアとして有力視されている高密度ベントナイトブロックの透水係数に比べれば一桁から二桁大きい。これはブロックの密度が 1.7 g/cm³ とか 2.0 g/cm³ であり、電気泳動法による止水膜の密度が 1.15 g/cm³ 前後であることを考えれば当然ともいえる。さらに止水性

を向上させる場合には、より密度の高い膜を造成すればよいと思われる。

止水膜の吸着性能は Cs, Sr, Co の各陽イオンについて検討した。その結果、カラム式の試験でも止水膜がベントナイトで作ったケーキと同程度の吸着性能があり、遅延係数で10~15となった。これは、水の移動速度がベントナイトに吸着されない塩素イオンの移動速度と同等とみなせば、核種陽イオンの移動は水の移動速度の1/10~1/15の速さに減少することを意味する。従って、止水性試験により得られた透水係数から求められる水の移動速度のさらに一桁低い速度に核種の移行が遅延されるといえ、止水膜の遮断特性が優れていることを示す。

5. おわりに

止水性能と汚染成分の吸着性能を併せ持つ高性能な遮水壁の開発を意図し、ベントナイトを電気泳動法によって膜状に集めた止水膜を検討した。ここでは、電気泳動の最適条件、膜の造成状態の管理法、形成される膜の物性などに関する実験結果を述べた。その結果、この膜が高性能遮水壁の構成部材として十分な性能と現実性を有することが判明した。止水膜のジョイント方法をはじめとする施工方法、自硬性安定液 (SG) などの他の部材との複合化の方法、最終的に得られる高性能遮水壁の性能などについて一連の研究を行なっているが、その成果は別の機会に報告する所存である。

最後に、本報告は通産省資源エネルギー庁の補助金を得て行なった研究成果の一部であることを付記する。

参考文献

- 1) 北原・渡辺：界面電気現象，共立出版，p.103~115，(1972)
- 2) 中村：水溶性樹脂の泳動電着，表面，Vol.6，No.12，p.1~8，(1968)
- 3) 例えば，五十嵐，他：ベントナイト・砂混合物の吸着特性，日本原子力学会「昭和63年会」要旨集，p.43，(1988)
- 4) 例えば，下岡，他：土壌充填材中での核種吸着及び移行特性，日本原子力学会「昭和63年会」要旨集，p.31，(1988)
- 5) 川口，川地：湛水土壤の乾燥による交換性カチオン組成の変化，日本土壌肥科学雑誌，Vol.40，No.5，p.177~183，(1969)