

汚染土の電気化学的処理工法に関する研究（その1）

—— 小型模型実験による各種重金属の移動特性 ——

久保 博 川地 武

概 要

工場跡地の再開発などに際して、地盤が重金属などによって汚染され、その浄化を必要とすることがある。汚染土の浄化方法の一つに電気化学的処理があるが、その施工実績はほとんどなく、施工方法・効果・適用範囲・設計方法などは明らかでない。土に電極を挿入して直流電流を流すと、次の三つの現象が起る。1) 電気泳動によって土中の陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側へ移動する。2) 電気分解によって陰極側はアルカリ性化、陽極側は酸性化する。3) 電気浸透によって土中水は陰極側へ移動する。汚染土の電気化学的処理は、主に電気泳動によって有害物質を移動させ、水とともに除去する処理である。この報告では、小型模型試験によって土中の3種類の重金属の移動特性を調査した。銅や鉛は電気泳動によって陽極側から陰極方向へ移動するが、陰極側のアルカリ性域で水酸化物になって沈殿し移動が止まるので、その対策が必要である。また、六価クロムは陰イオンとして陽極側へ移動し比較的よく除去できることが明らかになった。

1. まえがき

土は、水や大気とともに環境を構成し、生物の生存や物質循環に極めて重要で多様な役割を担っている。土が有害物質で汚染されると、土の機能が阻害され地下水の汚染を招き、生物に悪影響が及ぶ。工場跡地などでは有害物質で汚染された地盤が見出される場合がある。このような汚染地盤は、周辺環境への影響を防止するため、跡地利用の有無に係わらず、土壌環境基準に従って処理対策を行う必要がある。汚染土の主な浄化方法は、セメントや薬剤による不溶化処理、加熱処理、微生物処理などである。これらの方法の中から、汚染物質の種類・特性・濃度、汚染範囲、地盤条件、周辺条件などを考慮して最適な方法が選定される。不溶化処理は重金属やシアンなどの難溶性形態への移行安定化、加熱処理は油分・有機塩素化合物・水銀などの燃焼・気化による除去、微生物処理は油分や有機塩素化合物などの分解にそれぞれ効果的である。また、これらとは別に動電現象を利用した電気化学的処理方法があり、その原理と効果が報告されている¹⁾。

電気化学的処理に関して、筆者の一人は過去に汚染土とは別に、土・水系に直流電流を通ずると水分と土粒子がそれぞれ反対方向へ移動する現象を利用して地中にベントナイト遮水壁を造成する技術²⁾、また鉄板への土砂付着を防止する技術³⁾を開発した。汚染土の電気化学的浄化も、電気泳動や電気浸透に基づいており、原理的には上記の遮水壁造成や土砂付着防止の技術と共通する。また、地盤に電極を挿入し直流電流を流す処理は、電気浸透工法の名称で軟弱地盤の脱水改良工法の一つとして知られて

いる⁴⁾。汚染土の電気化学的処理は、電極を挿入し通電するという比較的簡単な操作で、土を乱すことなく汚染物質の除去を行える可能性がある。しかし、同処理は、まだ研究の歴史が浅く、日本では小規模の試験工工程度に留まり、本格的な工事の実績がない。また、同処理は、外国でいくつか報告されているが、設計施工方法について確立されておらず、研究すべきことが多い。

この研究は、汚染土の電気化学的処理工法の開発を目指している。その一歩として土中の3種の重金属の移動特性についての室内実験結果を以下に報告する。

2. 電気化学的処理の原理

土・水系に電極を挿入して直流電流を通ずると、1) 電気分解、2) 電気泳動、3) 電気浸透の各現象がみられ、これらを動電現象 (electro-kinetics) ともいう。その他の現象としてジュール熱の発生がある。汚染土の電気化学的処理の原理を Fig.1 (汚染物質が陽イオンの場合) と Fig.2 (汚染物質が陰イオンの場合) を示す。

まず1) 電気分解は、Fig.1 と Fig.2 に共通の現象である。電気分解は、陽極が溶液中から電子を奪い電源へ送り、陰極が電源から送られてきた電子を溶液中へ供給するという電子の流れによって起きる。陽極では、土中水が水の場合には $4OH \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ 、土中水が食塩水などの場合には $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ の反応が起き、それぞれ酸素ガスおよび塩素ガスが発生する。ここで $4OH^-$ や $2Cl^-$ は、それぞれ H_2O や $NaCl$ などの解離 (イオン化) によって生じたもので、これらが電子を奪われると荷電を失い、対イオンであ

る H^+ が残留するため陽極付近が酸性化する。また、陽極材料に鉄などを用いると鉄自身が $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ の反応によって電子の供給源になり溶液中に溶け出す。一方、陰極では、土中水が水、食塩水のいずれの場合にも $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応によって水素ガスが発生し、土中水が金属イオンとして銅イオンなどを含む場合、銅イオンは陽極から電子を受取り、 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ の反応によって陰極に銅が析出する。しかし、金属イオンの濃度が極めて低い場合、上記の $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応が主体になり対イオンの OH^- が残留するため、陰極付近はアルカリ化する。

次に2) 電気泳動は、汚染土処理において最も重要である。Fig.1のように Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} などの陽イオンは、陰極側へ引寄せられる。また、Fig.2のように CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , CN^- などの陰イオンは、陽極側へ引寄せられる。このようにイオン性の物質は、電気的引力によって移動し、濃縮、除去が可能になる。なお、土中の粘土鉱物は、大半が陰イオン性コロイド粒子であるため、通常の地盤状態ではわずかであるが、陽極側へ移動する。

また3) 電気浸透は、Fig.1とFig.2に共通し、土中水が陽極側から陰極側へ移動する現象で、電気泳動の一種である。水分子は、1個の酸素原子と2個の水素原子の共有結合よりなり、分子としては電気的に中性であるが、酸素原子側が陰、水素原子側が陽に分極している。そして、水全体は、水分子間あるいは他の物質との反応がある場合、水素原子核の作用によって大きな陽電荷を有する⁴⁾。このために土中水は、陰極側へ引寄せられる。電気浸透工法は、このことを利用して土中水を陰極側へ集め脱水する。汚染土処理では、汚染物質が陽イオンの場合、汚染物質の移動が水と同じ方向であるため促進される。

汚染物質は、水とともに回収され水処理によって分離除去される。Fig.1のように汚染物質が陽イオンの場合には、陽極側へ注水し陰極側から排水する。Fig.2のように汚染物質が陰イオンの場合には、その逆を行う。

3. 試薬混合土によるモデル実験

3.1 試料

試料土は、Table 1に示すように6号珪砂・カオリン粘土・ベントナイトをそれぞれ100:15:5（乾燥質量比）で混合し、これに含水比が約30%になるように水（試薬を含む溶液）を混合して作製した。この含水比は、土が泥状になり放置するとわずかに分離水を生ずるように設定した。また、試料土を円筒に詰めて測定した透水係数は、約 10^{-7}cm/s でかなりの難透水性であった。

3.2 実験方法

実験装置をFig.3に示す。アクリル容器に電極（陽極：炭素棒、陰極：ステンレス金網）を設置し、それぞれの電極周りには給排水を円滑にするため珪砂を入れた。陰極側すなわち電気浸透による土中水が集まる側には排水口を設けた。試料土は、空隙が残らないように充填した。

実験ケースと条件をTable 2に示す。汚染物質として、

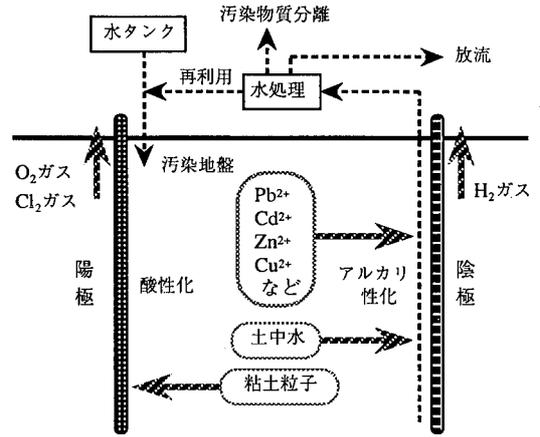


Fig. 1 土中の陽イオン性汚染物質の処理モデル
Treatment Scheme of Cationic Contaminants

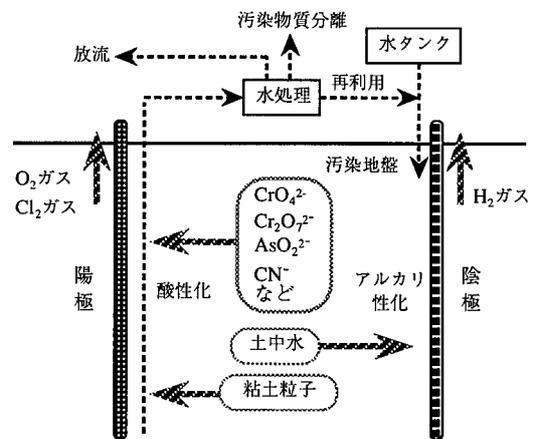


Fig. 2 土中の陰イオン性汚染物質の処理モデル
Treatment Scheme of Anionic Contaminants

Table 1 試料土の配合
Soil Samples Preparation

珪砂 (a)	カオリン 粘土 (b)		ベントナイ ト(群馬産) (c)		混合試料土 (a):(b):(c)= 100:15:5	
	W _L (%)	W _p (%)	W _L (%)	W _p (%)	w (%)	k (cm/s)
6号	41	12	349	26	30	1.2×10^{-7}

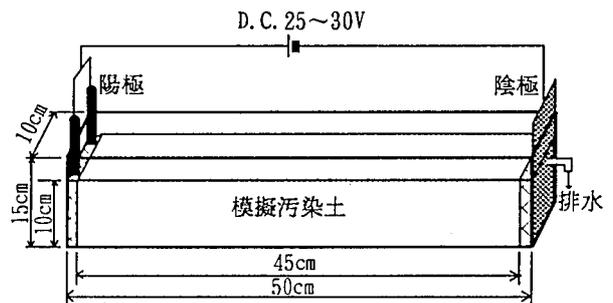


Fig. 3 実験No.1~3の装置
Test Model of No.1, 2 and 3

No.1には塩化銅 CuCl_2 , No.2には酸化鉛 PbO , No.3には重クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ をそれぞれ溶液にしてTable 2の濃度になるように添加した。電圧は、30Vと25V (電位勾配: 67V/mと56V/m) の一定とした。排水は陰極側から常時自然排水し、給水は排水と等しい量を陽極側へ行い、他の部位には表面が乾いた時に濡らす程度とした。給水の水質は、通電中の導電性が次第に低下することを緩和するため、電導度4mS/cmに調整した食塩水とした。

3.3 結果と考察

処理期間中の電流値と電流密度は、Table 2のとおりであった。Fig.4に実験No.1の処理時間と排水量、土のCu濃度の関係を示す。ここでCu濃度は、陽極から約15cmすなわち比較的陽極に近い位置の深さ0~5cmの土を逐次採取してCu含有量を分析した結果である。排水量は、504時間(21日間)で計8.3Lに達し、この量は試料土体積の1.8倍、試料土の全間隙の約4倍に相当する。Fig.3の試験装置で明らかのように、与えた動水勾配が極めて小さいにも係わらず、多量の排水が得られたのは、電気浸透による。また、Fig.4のように陽極から15cm位置では、土のCu濃度が240時間後に激減し、Cuの除去が進んだ。しかし、排水全体のCu含有量から求めたCu回収量は、土のCu含有量の約3%とわずかであった。すなわち、処理後もCuの大部分が系内に残留していた。

陽極から陰極までの各位置における土のpH変化を

Table 2 実験ケースと条件
Test Case and Conditions

実験No	汚染土試料		通電の条件			補給水	電流 (mA)	電流密度 (A/m ²)
	試薬	濃度 (ppm, dry)	電極距離 (cm)	電圧 (V)	通電時間 (日)			
1	塩化銅	100	4.5	3.0	3.3	NaCl 溶液	22 ~ 44	2.2 ~ 4.4
2	酸化鉛	200	〃	3.0	2.6	〃	50 ~ 83	5.0 ~ 8.3
3	重クロム酸カリウム	100	〃	2.5	4.2	〃	7 ~ 30	0.7 ~ 3.0

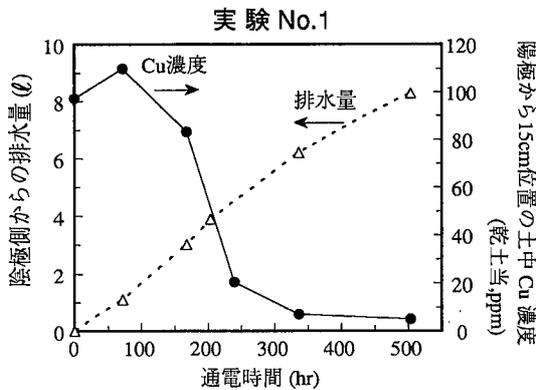


Fig. 4 排水量と所定位置の土のCu濃度の推移
Drained Water Volume and Cu Concentration

Fig.5, また土のCu濃度比変化を Fig.6示す。これらの図から、処理時間とともに陽極側の酸性化と陰極側のアルカリ性が進行し、また陽極側のCuが陰極側へ移動することが明らかである。前者は電気分解、後者は電気泳動による。しかし、Cuの移動は、陰極近くで止まり、その位置に時間とともに大きなCu濃縮域が形成された。このことは、Fig.7に示す最終の土の全断面試料の分析値でも同

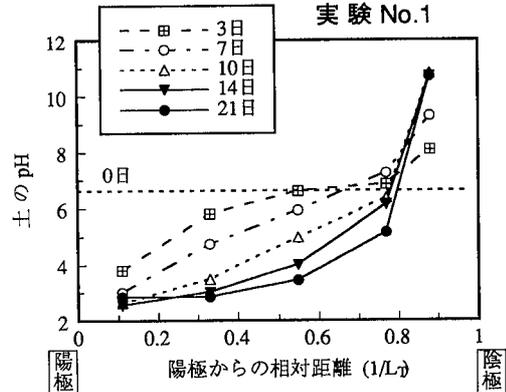


Fig. 5 処理に伴う土のpHの変化 (No.1)
Changes of Soil pH in Test No.1

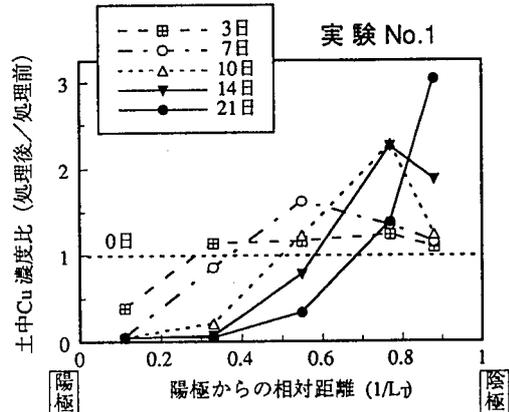


Fig. 6 処理に伴うCu濃度比の変化 (No.1)
Changes of Cu Concentration Ratios in Test No.1

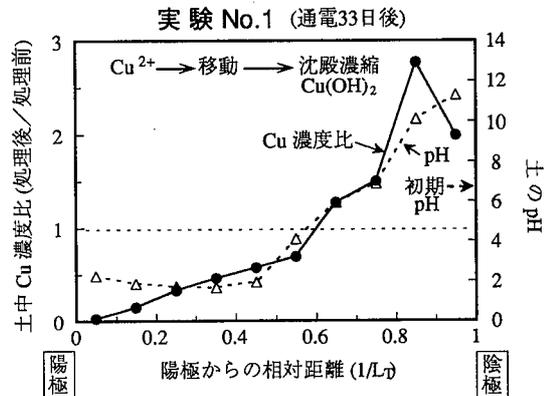


Fig. 7 処理後の土のpHとCu濃度比 (No.1)
pH and Cu Concentration Ratios of Treated Soil (No.1)

じであった。このようにCuが陰極近くで濃縮されたのは、pHと関連がある。Cuは、酸性下では銅イオン(Cu²⁺)の形で存在し電気泳動によって陰極側へ引寄せられる。一方で陰極に近づくに伴って、pHが上昇し、間隙水中のOHイオン濃度が増大する。Cu²⁺はpHが約7以上になると、Cu²⁺+2OH⁻→Cu(OH)₂の変化を起こす。Cu(OH)₂(水酸化銅)は、電気的に中性であるため電気泳動による移動が止まり、また溶解度が極めて低い化合物であるため沈殿し、陰極の手前で濃縮される。

次にFig.8は、実験No.2(酸化鉛を添加した土)の処理後の土のpHとPb濃度比を示す。なお、結果の図を省くが、通電中の排水量は、前記のCuの場合(Fig.4)と類似した。また、通電中の各位置における土のpH変化もCuの場合(Fig.5)と類似していた。Fig.8によると、土中のPbは、通電によって明らかに陽極側から陰極側へ移動している。ところで、酸化鉛(PbO)は、水に極めて溶けにくく(溶解度17mg/L)、そのままでは当然ほとんどイオン化しないので、電気泳動による移動もないはずである。しかし、同図のように陽極付近のPb含有量が顕著に減少したのは、酸化鉛が低pH下で、PbO+2H⁺→Pb²⁺+H₂Oの反応によってイオン化し、Pb²⁺が電気泳動によって陰極側へ引寄せられたためである。そして、陰極付近にPbの高い濃縮域が生じたのは、Pb²⁺が陰極付近のアルカリ性に影響されて、Pb²⁺+2OH⁻→Pb(OH)₂に変化したためである。水酸化鉛Pb(OH)₂は、荷電を持たないので電気泳動による移動がなくなるだけでなく、溶解度が極めて小さいために土中に沈殿し濃縮される。

またFig.9は、実験No.3(重クロム酸カリウムを添加した土)の処理後の土のpHとCr濃度比を示す。通電中の排水量は、Cuの場合(Fig.4)と類似した。Fig.9で特徴的なことは、土中のCrが陰極側で減少し、陽極側で増大したこと、すなわち陰極側から陽極側へ移動したことである。このことは、Crが陰イオンである重クロム酸イオンCr₂O₇²⁻の形で存在し、電気泳動によって陰極側から陽極側へ引寄せられたためである。そして、陰極側から移動してきたCrは、中間部から陰極側にかけて大きく濃縮された。この濃縮域のCrは、分析の結果、大部分がCr³⁺であった。したがって、Crは、Cr⁶⁺から何らかの理由でCr³⁺に還元されCr(OH)₃を生成し沈殿濃縮したと考えられる。

以上、3種の重金属の動電現象による移動の試験結果を述べた。重金属イオンは、それぞれ電気泳動によって明瞭に移動するが、pHの影響を受けて途中で大きく濃縮される。このことを応用して、土中の重金属を一定場所へ集積し、他の場所を浄化する技術も可能と考えられる。

4. 実際の六価クロム汚染土によるモデル実験

4.1 試料土

試料土として実際の六価クロム汚染土を用いた。原土は、>5mmの礫を10~20%含んでいたため、4.75mmふるいを通して用いた。試料土は、Table 3のようにT-Cr(全クロム)を5,620mg/kg含み、これは地殻の平均存在度

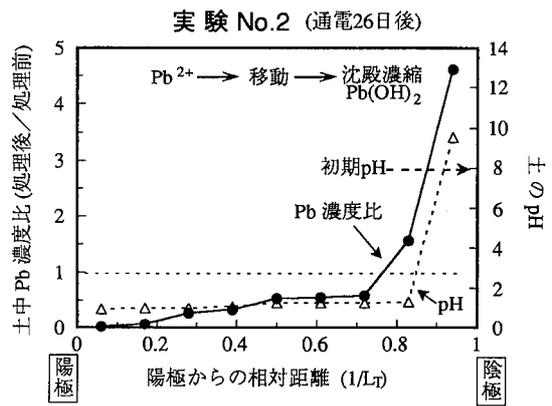


Fig. 8 処理後の土のpHとPb濃度比 (No.2)
pH and Pb Concentration Ratios of Treated Soil (No.2)

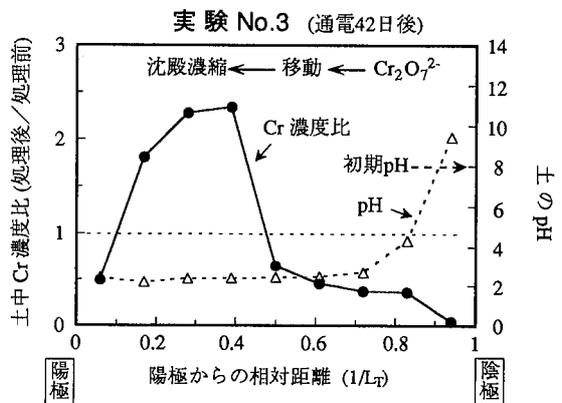


Fig. 9 処理後の土のpHとCr濃度比 (No.3)
pH and Cr Concentration Ratios of Treated Soil (No.3)

Table 3 試料土の性状 (実験No.4, 5)
Soil Sample in Test No.4 and 5

含水比 (%)		34
土粒子密度 (g/cm ³)		2.74
粒度分布 (%)	2mm~5mm	9
	0.074mm~2mm	62
	5μm~0.074mm	13
	<5μm	16
クロム含有量	T-Cr (mg/kg)	5,620
土壤環境基準による溶出試験	T-Cr (mg/l)	12.5
	T-Cr溶出率* (%)	3.0
	Cr ⁶⁺ (mg/l)	5.9
	溶出液のpH	10.7

*溶出率=溶出量/含有量×100

100mg/kgに比べて非常に多い。溶出試験は、土を風乾せず湿潤のまま行ったこと以外、土壤環境基準の方法に従った。溶出量は、T-Cr=12.5mg/L、Cr⁶⁺=5.9mg/LでCrの

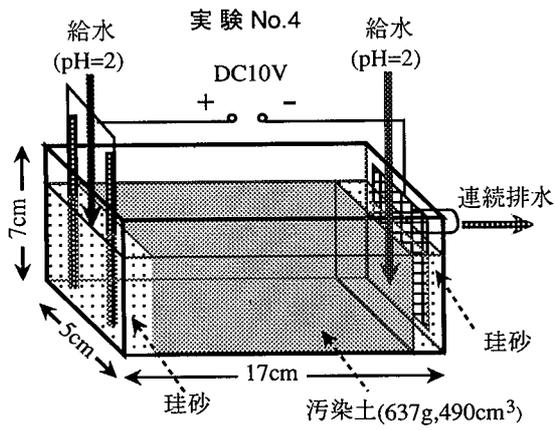


Fig. 10 実験 No.4 の装置
Test Model of No.4

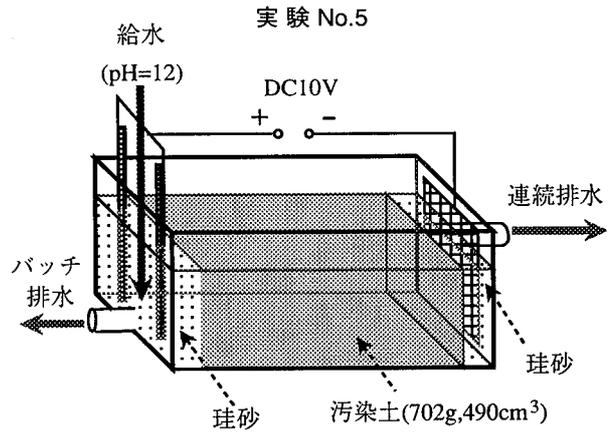


Fig. 11 実験 No.5 の装置
Test Model of No.5

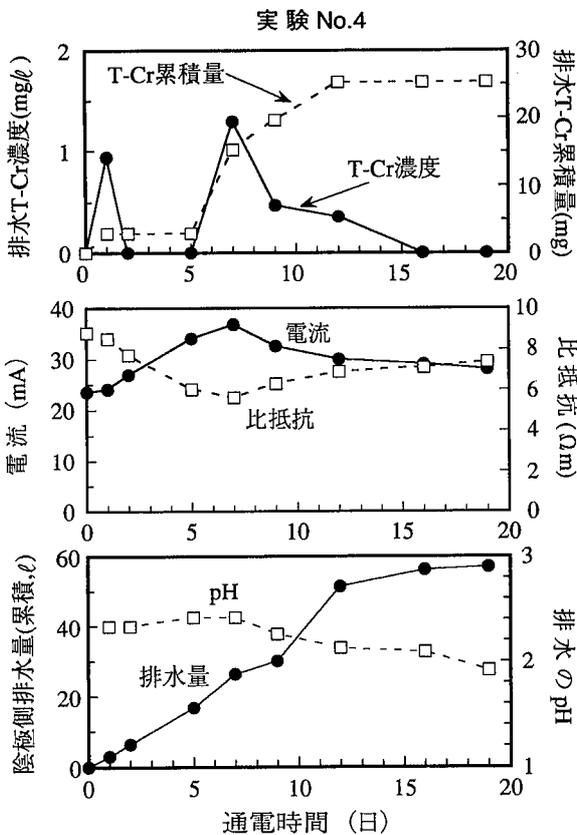


Fig. 12 処理に伴う電流値, 水量, 水質など (No.4)
Electric Current and Drained Water Conditions during Treatment in Test No.4

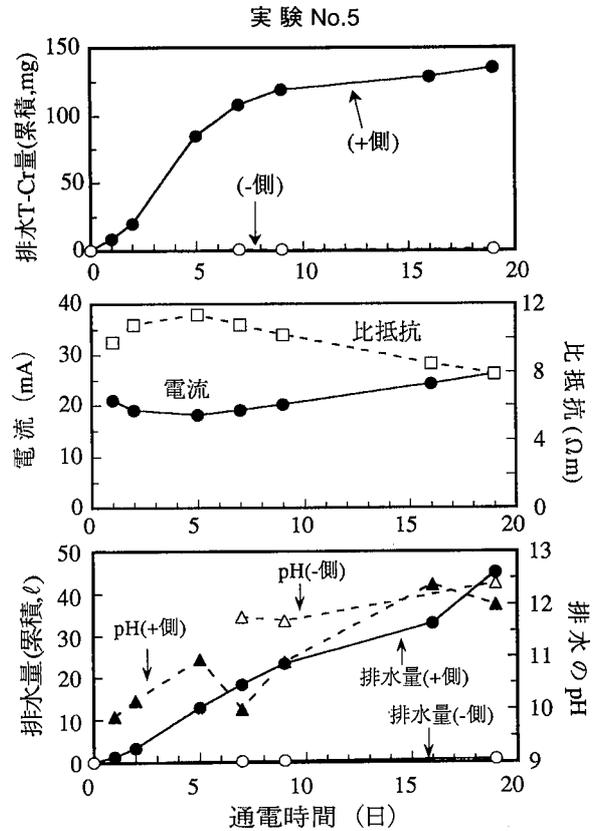


Fig. 13 処理に伴う電流値, 水量, 水質など (No.5)
Electric Current and Drained Water Conditions during Treatment in Test No.5

多くがCr⁶⁺として溶出した。なお、溶出液のpHがやや高いのは、元の土にセメント等が含まれていたためである。

4.2 実験方法

実験装置を Fig.10 (No.4の場合) と Fig.11 (No.5の場合) に示す。いずれもアクリル容器を用い、No.4では両極付近にそれぞれ酸性水を供給し、陰極側から排水した。また、No.5では陽極付近にアルカリ水を供給し、陽極側か

らバッチ的 (2~3日に1回) に排水、陰極側から自然排水し、バッチ排水の都度、陽極側に元の水位になるまでアルカリ水を補給した。いずれにも電圧10V (電位勾配63V/m) を与え、通電中の電流値と排水のpH・Cr濃度を測定した。そして、処理後に試料土を陽極側・中央部・陰極側に3分割し、溶出試験に供するとともに、一部について遠心分離して間隙水のCr濃度を分析した。

Table 4 処理土の溶出試験結果など (No.4, 5)
Elution Test of Soils Treated in Test No.4 and 5

		実験 No.4			実験 No.5		
		陽極側	中間部	陰極側	陽極側	中間部	陰極側
含水比 (%)		56	57	58	54	52	54
溶出試験	T-Cr (mg/l)	7.8	1.3	ND	ND	ND	ND
	Cr ⁶⁺ (%)	7.5	1.2	ND	ND	ND	ND
	溶出液 pH	8.2	9.8	10.7	11.5	11.4	11.6
間隙水	T-Cr (mg/l)	21.6	ND	ND	ND	ND	ND

ND : 0.05 mg/l 以下

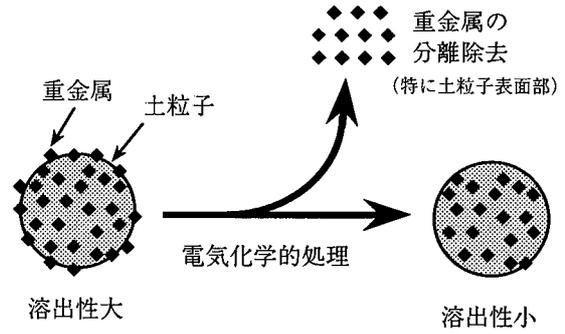


Fig. 14 溶出性重金属の除去モデル
Scheme of Removal of Soluble Heavy Metals

4.3 結果と考察

4.3.1 電流、排水量および排水の水質 No.4とNo.5の結果をそれぞれFig.12とFig.13に示す。電流値と電流密度は、それぞれNo.4で24~37mA, 10~15A/m², またNo.5で18~26mA, 7~10A/m²であった。累積排水量は、No.4の陰極側が57L, No.5の陽極側が45Lであり、No.5の陰極側は0.7Lとわずかであった。したがって、これらの実験では、給水の大部分が電気浸透による移動水量としてよりも、電極周りの間隙水の交換水として機能した。No.4の陰極側排水のpHは1.9~2.4で、このことは電気分解によって陰極側がアルカリ性化することに影響されない十分な酸添加量であったことを示す。また、No.5の陽極側排水のpHは10~12.4で、このことは電気分解によって陽極側が酸性化することに影響されない十分なアルカリ添加量であったことを示す。

No.5の陽極排水と共に除去されたCr量は計135mgで、これは容器内の試料土に含まれるCr全量の5.2%に相当する。一方、No.5で陰極排水と共に除去されたCr量は1.3mgと少なく、No.4の陰極排水のそれも25mgと少なかった。このようにCrが陽極排水によって多く排出されたのは、土中のCrがCr₂O₇²⁻やCrO₄²⁻などの陰イオンとして存在し、電気泳動によって陽極側へ引寄せられたためである。

4.3.2 処理後の土のCr溶出量 処理後の土の溶出試験と間隙水の分析結果をTable 4に示す。溶出試験は、湿潤土の状態で行った。No.4の土のCr溶出量は、陽極側では初期と同程度であったが、中間部ではかなり減少し、陰極側ではさらに減少し不検出であった。また、No.5の土のCr溶出量は、陽極側~陰極側の全体を通じて不検出であった。そして、処理後の土の間隙水のCr濃度は、No.4の陽極側を除くと不検出であった。このように電気化学的処理は、当試料土の間隙水を浄化し、溶出試験によるCr溶出量をほとんど0まで減少させる可能性を示した。なお、この試料土は、カラム試験で蒸留水を上から下へ流す洗浄処理を継続した結果、約6カ月後でも排水中にCrが約1mg/L検出され、水洗浄処理のみでは浄化困難であった。したがって、Table 4のような処理効果は、電気化学的作用に大きく依存したと考えられる。そして、No.5が

No.4よりも効果的であった理由は、No.5で陽極排水を行い、陽極側のpH低下を防止したためと考えられる。

当クロム汚染土の電気化学的処理による溶出量の低減についてFig.14のようなモデルが考えられる。土の間隙水および土粒子の表面、表層に分布するCrは、同処理によって除去される。土粒子の内部に包含されているCrは、同処理によっても除去され難く、土粒子内に残留するが、これらは溶出し難いと考えられる。

5. まとめ

汚染土に対する電気化学的処理の基本的効果を調べるため、試薬を添加して作製した銅・鉛・六価クロム模擬汚染土と実際の六価クロム汚染土について試験した。

銅と鉛は、それぞれCu²⁺とPb²⁺の陽イオンの形で陰極方向へ移動したが、陰極付近のアルカリ域において水酸化物に変化するため、移動が止まり濃縮された。また、六価クロムは、CrO₄²⁻やCr₂O₇²⁻の陰イオンの形で陽極側へ移動するが、陽極近くで水酸化クロムCr(OH)₃などに變化し濃縮された。しかし、実際の六価クロム汚染土では、そのような濃縮はなく、間隙水のCrが除去されるとともに、溶出性のCrも除去され、かなりの浄化効果が認められた。

今後、濃縮現象を回避しより効率的に除去する技術を開発していく必要がある。

参考文献

- 1) Y.B.Acar,A.N.Alshwabkeh and R.J.Gale : Fundamentals of Extracting Species from Soils by Electrokinetics,Waste Manage.,Vol.13, p.145~151, (1993)
- 2) 川地, 喜田 : 電気泳動による止水膜に関する研究 (その3),第27回土質工学研究発表会講演集, p.297~298, (1992)
- 3) 川地, 山口 : 電気的方法による土砂付着の防止に関する研究 (その3), 土木学会第47回年次学術講演会講演集, Vol.6, p.400~401, (1992)
- 4) ゲ・デ・チュウプルウルフ (萩原, 森訳) : 地盤改良工法, 産業図書, p.37~53