

# 汚染土の電気化学的処理工法に関する研究（その2）

—— 六価クロムを対象とした大型土槽実験 ——

三浦俊彦 久保博  
川地武

## Electro-chemical Remediation of Contaminated Soil (Part 2)

—— Large-Size Model Test for Soil Contaminated with Chromium ——

Toshihiko Miura Hiroshi Kubo  
Takeshi Kawachi

### Abstract

Electro-chemical treatment, which is one of the technologies used to clean contaminated soils, was carried out on a 10m<sup>3</sup> model for two years to investigate the efficiency of this treatment. The 10m<sup>3</sup> tank was filled with chromium (Cr) contaminated soil and a direct electric current was passed through this soil. In this treatment, Cr ions are attracted to the anode by electric charge, and so could be removed by draining the water around the anode. We studied the system and determined the appropriate voltage and effective ways of draining the water. This treatment markedly decreased Cr in pore water to about 1% in a span of two years. The water-soluble content decreased approximately to one-tenth of the initial value. It was shown that electro-chemical treatment cannot be used to remove Cr existing in insoluble forms, but is effective for eliminating Cr ions in pore water and soluble Cr.

### 概要

汚染土浄化を目的とした電気化学的処理について、システム開発、処理効率調査などを目的として10m<sup>3</sup>土槽実験を約2年間実施した。土槽内にクロム汚染土を入れ、陽極と陰極を一定間隔で設置し、直流電流をかけた。電気化学的処理では、六価クロムが陽極周囲の水に移動集積するので、その六価クロムを排水とともに除去する。システム検討の結果、電圧は60Vが適切で、陽極周囲の給排水はバッチ式と連続式のいずれも可能であった。処理効果が最も顕著に現れたのは、土中間隙水の六価クロム濃度であった。同濃度は2年間の処理によって数百分の一に低下した。また、環境庁告示の溶出試験による土からの六価クロム溶出量は、2年間で約十分の一に減少した。電気化学的処理は、土中の難溶性クロムの除去には適用し難いが、地盤間隙水中の六価クロムや、溶出し易い形態のクロムの除去には効果的であることが明らかになった。

#### 1. はじめに

工場跡地の再開発などに際して、地盤が重金属によって汚染を受けており、その浄化を必要とすることがある。汚染土壌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・適用範囲・設計方法については明らかではない。

そこで前報<sup>1)</sup>では、土中の3種類の重金属（銅、鉛、クロム）の電気化学的処理における移動特性についての室内基礎実験を行った。その結果、特に六価クロムの除去について本法が有効であることを確認した。

上記の結果をふまえて、本研究では、実際の六価クロム汚染土壌を本法により処理し、本法の実用性や六価クロムの除去効果等の知見を集積し、原位置における汚染土壌の浄化対策に資することを目的として、実証調査を行ったので、その結果を報告する。なお、この研究は、平成七年度環境庁委託業務結果報告書（土壌汚染浄化新

技術・実証調査）にて一部報告済みである。

#### 2. 電気化学的処理システムの概要

本研究の処理システムの概要をFig. 1に示す。本処理システムは、通電により土中の溶出性六価クロムを陽極方向に移動・濃縮させるものである。土中に設置した電極に直流電流を加え、陽極部有孔管内の水を排水することにより除去する。排水は高濃度の六価クロムを含むため、適切な水処理を行った後、再利用する。ただし、今回は装置の都合上、給水には水道水を用いた。

具体的には、土中に陽極及び陰極を設置し、土中の間隙水を水で飽和させて直流電圧（40～60V）を加える。直流電圧の影響で、土中の溶出性六価クロムは陽極方向に移動する。これは、溶出性六価クロムが土中では陰イオンの形態（CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>またはCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>）で存在することによる。陽極部の有孔管内の水（以下、陽極水という）に六価ク

ロムが濃縮されるため、これを排水し、土槽から六価クロムを除去する。また、排水後は同量の水を土槽に供給し水位を一定に保持する。

得られた排水は、排水量及びクロム濃度を測定した後、硫酸第一鉄による還元処理を行い、さらに消石灰を加えてpHをアルカリ性にして、排水中のクロムを水酸化クロム (Cr(OH)<sub>3</sub>) として沈殿させてろ過する。ろ液は中和槽でpH調整後、六価クロム濃度が排水基準未満であることを確認して放流する。また、ろ過後のスラッジは、スラッジ貯留槽へ貯留し、産業廃棄物として処分する。

### 3. 実験概要

#### 3.1 試料土の性状

試料土の性状をTable 1に示す。同土は、砂が主体であったが、礫や細粒分もかなり含まれていた。また、この土はセメントなどが少量含まれていたため、弱アルカリ性を示した。全クロム (T-Cr) は、2mm以下の粒径に多く含まれていたが、礫部分にもかなり多く含まれ、全体では平均約8,000mg/kgであった。溶出試験は、土を風乾せず湿潤のまま行ったこと以外、環境庁告示第46号の方法に従った。溶出量は、T-Crが25mg/l、Cr<sup>6+</sup>が24mg/lを示し、溶出性クロムの大部分がCr<sup>6+</sup>の形態であった。T-Crの溶出率は、約3%と算出される。

#### 3.2 実験方法

実験土槽と電極配置をFig. 2に示す。土槽は、22m<sup>3</sup>鋼製角水槽に仕切りをして、土投入部 (3.6m (L) × 1.8m (W) × 2.0m (H)) とした。防食のため土との接触面に塩化ビニルシートを2重に接着した。電極は、陽極にφ75mm、L=1.7mの炭素棒を使用し、陰極にはφ30mm、L=1.8mの異形鉄筋棒を使用した。陽極と一部の陰極付近には、水を貯留できる構造にするため、有孔管としてφ316mm、L=1.9mの耐圧ドレーンパイプを外側に設置し、有孔管内部への土の進入を防止した。また、土槽内汚染土の間隙水中クロム濃度の経時変化を調べるため、φ76mm、L=1.8mの耐圧ドレーンパイプを用いて観測孔を設置した。汚染土の投入は、土をできるだけ水で飽和しながら、約9.2m<sup>3</sup>充填した。充填された土は平均含水比30%、乾土質量13,400kg、湿潤質量17,500kg、湿潤密度1.91g/cm<sup>3</sup>、乾燥密度1.46g/cm<sup>3</sup>であった。

電極配置と給排水条件をTable 2にまとめる。電極配置は配置Iと配置IIおよび配置IIIの3種類を設定した。通電は、電位勾配0.3~0.4V/cmを目安にして、印加電圧を40V (0.27V/cm) 及び60V (0.4V/cm) とした。電極配置IではFig. 2中の右側の陰極列と陽極との間に40Vを印加し、陽極水を週1回の頻度で排水し、清水と交換した。電極配置IIでは、両側の陰極列と陽極との間に60Vを印加し、電極配置Iと同様に陽極水の交換を行った。電極配置IIIでは、両側の陰極列のうち、左側の陰極列をさらに30cm左側にある3φ16mm透水管の中に移設し、60Vを印

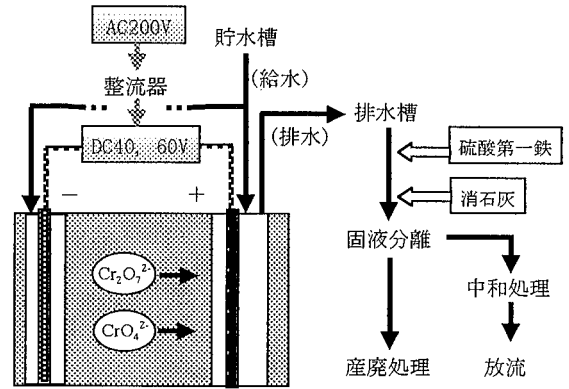


Fig. 1 処理システムの概要  
Scheme of Treatment System

Table 1 試料土の性状  
Physicochemical Properties of Soil Sample

含水比 (%)		36
土の pH		8.8
土粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )		2.74
粒度分布 (%)	9.5mm<	21.0
	2mm~9.5mm	13.7
	0.074mm~2mm	45.3
	5μm~0.074mm	10.0
	< 5μm	9.8
クロム含有量 (全体)	T-Cr (mg/kg)	7,830
	" (2mm以下)	10,100
環境庁告示第46号による溶出試験	T-Cr (mg/l)	25
	T-Cr溶出率* (%)	3
	Cr <sup>6+</sup> (mg/l)	24

\*溶出率=溶出量/含有量×100

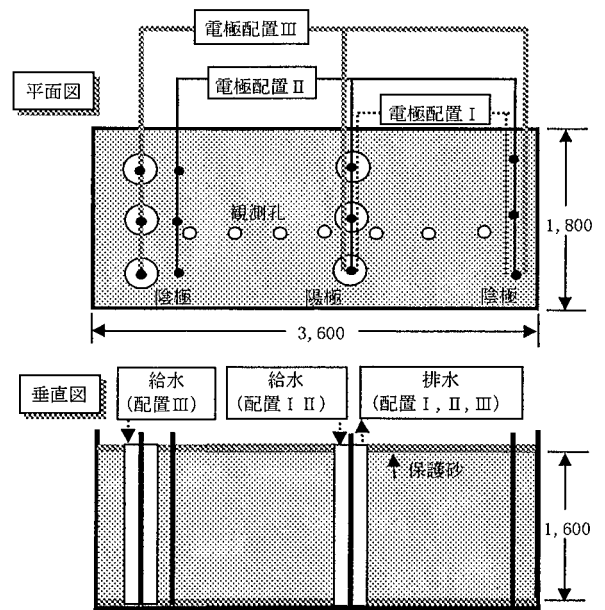


Fig. 2 土槽と電極配置  
Soil Tank and the Placement of Electrodes

加した。その給排水方法は、電極配置 I や配置 II と異なり、左側の陰極列の各透水管にポンプで50~100l/日の速度で連続給水し、陽極水を連続排水した。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 通電状況

処理期間中の印加電圧と電流の経時変化をFig. 3に示す。印加電圧は通電1日目から67日目までの電極配置 I で約40V、68日目以降の電極配置 II および電極配置 III では約60Vに設定した。また、土槽内の全電流は、配置 I では5.3~3.5A、配置 II では13~3A、配置 III では3.8~4.6Aであった。

電圧と電流から計算される比抵抗をFig. 4に示す。全体としては、比抵抗は時間の経過とともに増大する傾向にあった。この比抵抗の増大は、土槽内の塩類濃度の低下やガスの発生が原因だと考えられる。

通電中土槽内における土の上昇温度（通電部の温度—無通電部の温度）をFig. 5に示す。土中温度は、通電部の方が無通電部に比べて5℃程度高い状態が推移した。また、電極配置を切り替えた直後は少し温度が上昇した。これらの傾向は、土槽内電流値とほぼ対応しており、与えられた電気エネルギーの一部がジュール熱として消費されたことを示す。

##### 4.2 給排水量と排水の水質

Fig. 6に陽極排水のpHとT-Cr濃度を示す。なお、Cr<sup>6+</sup>も測定したがT-Cr量とほぼ一致していた。通電前のpHは約8と弱アルカリ性であったが、通電処理によってpH1.4~2の強酸性となった。陽極排水中の全クロム濃度は、電極配置 I では150~250mg/l、配置 II の約300日目までは400~600mg/lであった。このように印加電圧を1.5倍に増やしたことによって、排水のクロム濃度が約3倍に増加した。給水から排水までの日数に差があることや、印加電圧を増すと同時に通電処理の対象範囲も約2倍に拡大しているため、この結果を印加電圧のみの影響とは断定できないが、印加電圧を40から60Vに増加することで、より効率の良いT-Cr除去が可能となる可能性が示唆された。300日以降のT-Cr濃度は、それ以前よりも減少し、15~150mg/lの範囲を示した。連続給排水を行った電極配置 III のT-Cr濃度は、15~60mg/lであり、時間の経過とともに減少する傾向を示した。

Fig. 7に排水量とT-Cr除去量を示す。通電終了後（641日）までに、水約20m<sup>3</sup>が給排水され、排水とともにT-Crが約3.9kg除去された。T-Crの除去速度は、300日目（T-Cr除去量約3.2kg）までは、1日当たり10g程度であったが、それ以降は鈍化した。3.2kgは土槽内汚染土に含まれるクロム量の約3%である。この値は、溶出試験（湿潤土）から求めた溶出率約3%とほぼ一致していた（Table 1）。したがって、電気化学的処理で比較的良好に除去されるT-Crの割合と、溶出試験で溶出するT-Crの割合は同程度で

Table 2 電極配置と給排水条件

Placements of Electrodes and Methods of Draining and Supplying Water

電極配置	経過日数 (日)	印加電圧 (V)	電極間距離 (m)	給排水方法
I	0~67	40	1.4	週1回
II	68~545	60	1.4	週1回
III	546~641	60	1.4 (右側) 1.7 (左側)	連続

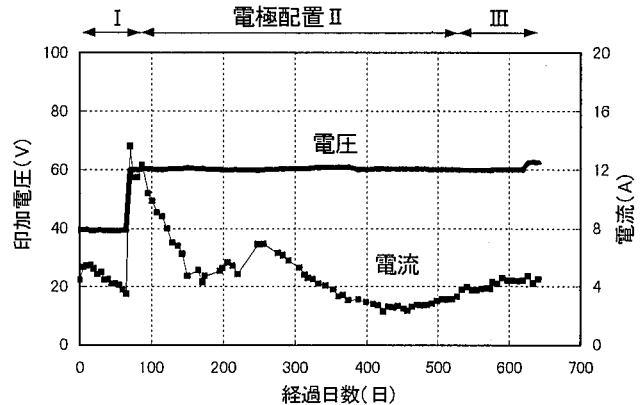


Fig. 3 印加電圧と電流の経時変化  
Changes of Voltage and Electric current  
With the Passage of Time

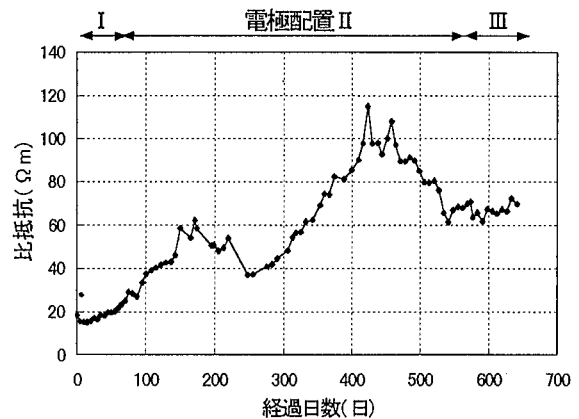


Fig. 4 比抵抗の経時変化  
The Change of specific resistance With the Passage of Time

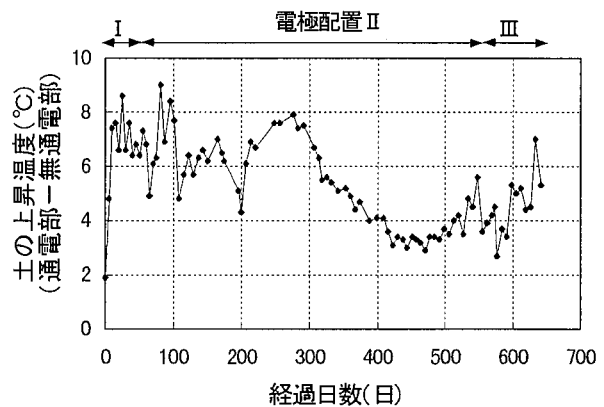


Fig. 5 土の上昇温度  
Rising temperature of Soil

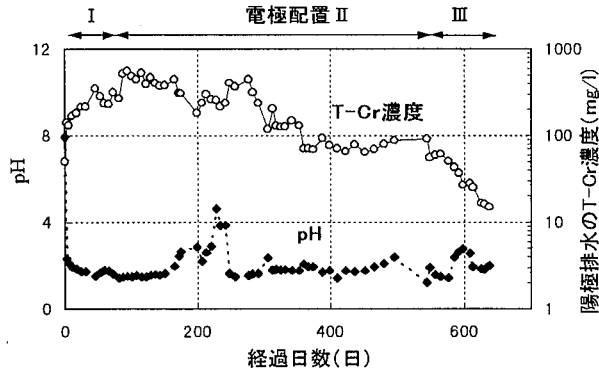


Fig. 6 陽極排水のpHとT-Cr濃度  
T-Cr Content and pH  
in Drainage Water from the Anodes

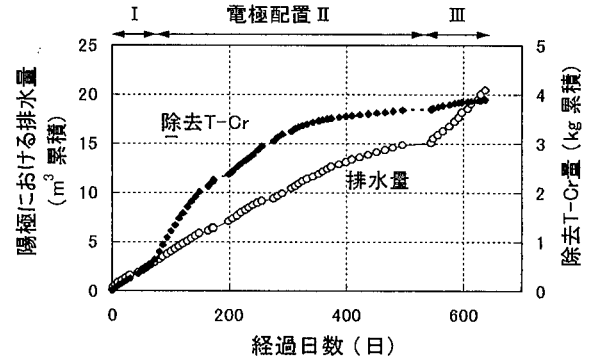


Fig. 7 排水量とT-Cr除去量  
The Volume of Drainage Water  
and the Quantity of T-Cr Removed

あると考えられ、300~641日に除去されたT-Crはもともと比較的溶出し難い形態であったと考えられる。

#### 4.3 観測孔の水質

観測孔内水pHの経時変化をFig. 8に示す。pHは、水の電気分解によって当初、陽極近くが酸性に、また陰極側がアルカリ性を示した。その後の時間の経過とともに、陽極部は酸性のままであったが、それ以外の観測孔はすべてアルカリ性を示した。このようにアルカリ領域の方が広いのは、陽極側から排水を行ったことによるアルカリ性間隙水の拡散が原因であると考えられる。

観測孔内水のT-Cr濃度をFig. 9に示す。なお、 $Cr^{6+}$ 濃度はT-Cr濃度とほぼ一致していた。66日後(電極配置I)のT-Cr濃度は、陰極付近(配置Iにおける右側の陰極部)で通電前の2/3程度に減少した。その後108日、437日と時間が経過するともなう、陽極部以外の場所のT-Cr濃度は明瞭に減少した。例えば、437日後の陽極部以外のT-Cr濃度は、初期の数百分の一に減少した。これは、通電によって陰イオンである $Cr^{6+}$ ( $CrO_4^{2-}$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ )が陽極へと移動したためだと考えられる。電極配置IIIの639日後では、土槽右側のT-Cr濃度は更に減少したが、左側では少し増加した。これは、電極配置をIIからIIIに変更し、陰極を30cm外側にずらしたため、新たな処理範囲のクロムが移動してきたためと考えられる。また、電極配置IIIで、陽極部のT-Cr濃度も減少したのは、週1回の給排水方式から連続給排水方式へと移行したことが原因だと思われる。通電処理期間全体の傾向として、図の右側よりも左側のT-Cr濃度が高いのは、右側の方が通電期間が長かったことや、処理土量が少なかったためと考えられる。

#### 4.4 処理土のクロム溶出量

通電処理中に土槽内の土(深さ約40cm)を採取して、溶出試験を行った結果をFig. 10に示す。なお、溶出液中のクロム量として、T-Crと $Cr^{6+}$ の二つを測定したが、両者にはほとんど差がなく、溶出性クロムのほとんどが $Cr^{6+}$ の形態で存在していた。溶出量の経時変化をみてみると、

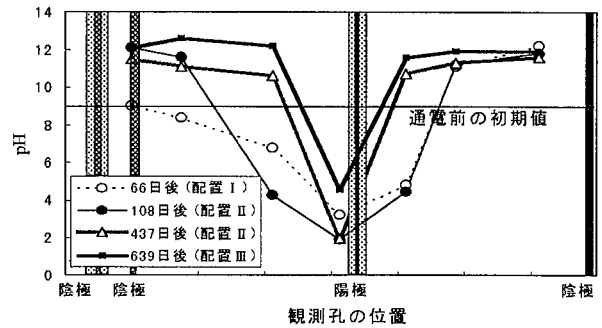


Fig. 8 観測孔内水のpH変化  
pH Change in Water of Observation Aperture

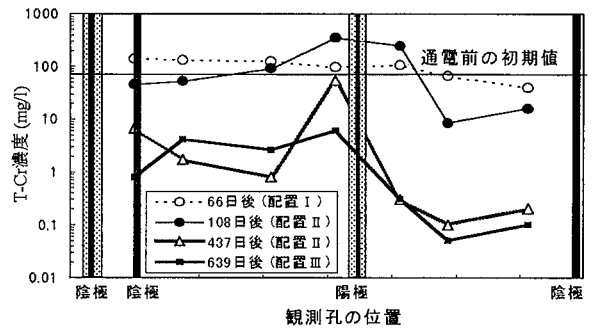


Fig. 9 観測孔内水のT-Cr濃度変化  
The Change of T-Cr Content in Water of Observation Aperture

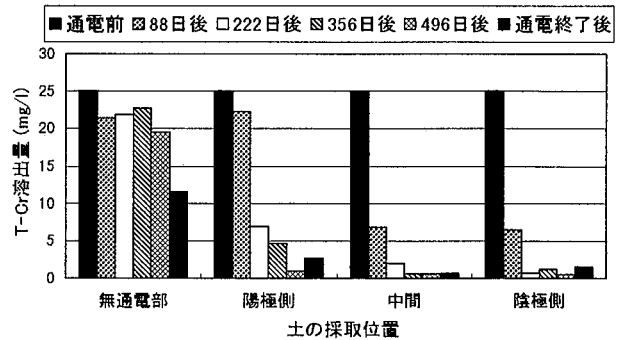


Fig. 10 T-Cr溶出量の変化  
The Change of Water Soluble T-Cr Quantity

通電によって、陰極付近と中間部にある試料土のT-Cr溶出量が特に減少し、通電前に比べると約1/20に減少した。陽極付近の土のT-Cr溶出量は、通電時間が経過するとともに徐々に減少した。これは、通電によってクロムが陽極方向へと移動したためであり、陽極から排水をすることによって、陽極付近のクロムも徐々に除去されたためだと考えられる。無通電領域にある試料土のクロム溶出量は、通電部に比べてあまり変化がなかったが、時間の経過とともに少し減少した。これは、土槽内の給排水を行ったため、水によって洗浄された結果だと思われる。

通電処理後の溶出性クロムを測定した結果を、土槽内平面分布にした図をFig. 11に示す。この平面分布は上層、中層、下層の3つに分けた。どの層においても、陰極付近と陰極と中間部分のクロム溶出量は低く、初期の1/20以下になった。一方、陽極付近と無通電領域は比較的高濃度の溶出性クロムが存在していた。これは、通電処理によって溶出性のクロムが陽極付近へと移動したためだと考えられる。また、陽極付近と無通電領域のクロム溶出量を比べると、陽極付近の方が低く、陽極水の排水によって陽極に集まったクロムが除去されていることがわかる。また、中層や下層に比べて、上層の陽極付近のクロム溶出量が少し高かったのは、土の水分飽和状態が完全に維持されず、六価クロムの移動が妨げられたためだと考えられる。

#### 4.5 土槽内クロムの収支

電気化学的処理工法は、土中の汚染物質のなかで、環境上重要と思われる水溶性の物質を除去する技術である。そこで、溶出性のクロムについて、以下に物質収支を述べる。また、本研究では、電極配置によって通電範囲が異なるが、土槽全体の溶出性クロムの収支を考察した。Table 3に溶出性T-Crの収支をまとめた表を示す。通電前の土槽内の溶出性T-Cr量（通電前の室内試験より算出）は3.2kgであった。一方通電後の溶出性T-Cr量と排水によって得られたT-Cr量の合計は4.5kgであり、通電前の溶出性T-Cr量よりも、1.3kg程高い結果となった。土槽内の試料土は不均一なため、正確な比較はできないが、通電によって、不溶性の形態で存在していたクロムの一部が溶出性に变化した可能性が考えられる。

#### 5. 現場適用システム

現場適用システムをFig. 12に示す。この工法では、地下水位を汚染土の上端まで上げて汚染土の全体に電流が流れやすくするため、通常、周囲に鉛直遮水壁を造成する。次に、電極の収納とともに給排水の役割を担う鉛直穴を1.5~2mピッチで汚染土の下端まで穿穴する。この穴は、直径20~30cmで、その中にネット状の樹脂製透水パイプを挿入し、穴の安定を保つ。これらの穴を用いて、陽極列と陰極列を交互に配列する。陽極材料としては、一般的な金属は激しく腐食す

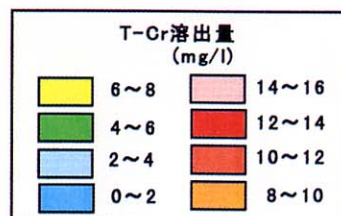
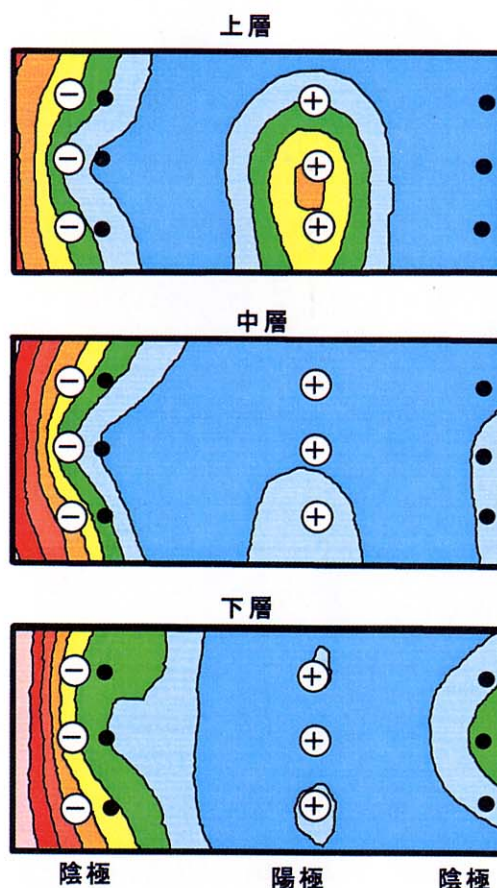


Fig. 11 溶出性T-Crの平面分布  
Plane Distribution of Water Soluble T-Cr

Table 3 溶出性T-Crの収支  
Income and Outgo of Water Soluble T-Cr

		単位	値
通電前 (土中)	T-Cr溶出量	mg/l	25
	溶出性T-Cr含有量	mg/kg	240
	溶出性T-Cr量*	kg	3.2
通電後 (土中)	T-Cr溶出量	mg/l	4
	溶出性T-Cr含有量	mg/kg	43
	a) 溶出性T-Cr量*	kg	0.6
	b) 排水によって除去されたT-Cr	kg	3.9
	合計 ( a+b )	kg	4.5

\*溶出性T-Cr量=溶出性T-Cr含有量×乾土質量/10<sup>6</sup>

るので、電極を頻りに交換するか、あるいは炭素棒を用いる。また、陰極は腐食しないので、鉄筋棒などを用いる。

この工法は、大きく三つのシステムによって構成される。配電・制御システムは、直流電流を各電極列に分配し、電流値、地温などをモニタリングして最適電圧になるようにコントロールする。また、給水システムは、陽極、陰極いずれの穴に対しても、内部の水位を維持するもので、タンク、ポンプ、配管、水位センサー、電磁弁などからなる。また、排水処理システムは、有害金属が集まる極（六価クロムイオンの場合は陽極）からの排水を通常1~2週間に1回の頻度で行う。ポンプで汲み上げた排水は、含有成分の種類と濃度に応じた水処理によって有害物質を分離除去し、処理水を給水用としてリサイクルできる。処理期間は、汚染程度や土質、電極配置などによって異なる。

### 5. まとめ

六価クロム汚染土に対する電気化学的処理工法のシステムや効率を検討するために、10m<sup>3</sup>大型土槽を使用した実験を約2年間行った。以下にその結果を要約する。

1) 通電処理中の電流は、電極配置Ⅰで5.3~3.5A, 配置Ⅱで13~3A, 配置Ⅲで3.8~4.6Aであった。これから算出した比抵抗は、30~100Ωmの範囲にあった。

2) 陽極水の給排水量は、通電終了までに約20m<sup>3</sup>で、排水とともにT-Cr約3.9kgが除去された。また、排水のpHは通電の影響で1~2の酸性であった。

3) 観測孔の水のpHは、経過時間とともに陽極付近が1~2の酸性に下がり、他がpH10~12のアルカリ性となった。T-Cr濃度は経過時間にともない、陽極付近が高く、陰極付近では初期濃度の1/100程度(1mg/l以下)となった。

4) 通電処理中に採取した試料土のT-Cr溶出量は、経過時間とともに減少し、特に陰極と陽極の中間域で、初期値の約1/20程度になった。

5) 通電前の溶出性T-Crは3.2kgで、排水によって得られたT-Cr量は3.9kgであった。通電後の溶出試験で得られた値が、土に残っている溶出性T-Cr量とした計算をすると0.6kgとなり、両者を合わせると4.5kgとなった。こ

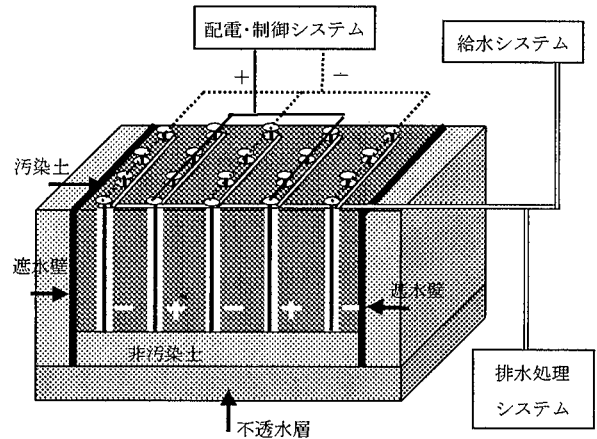


Fig. 12 現場適用システム例  
An Example of Electro-chemical Treatment System

れは通電前の溶出性T-Cr量よりも多く、不溶性として存在していたクロムの一部が、通電により溶出性へと変化した可能性が考えられた。

汚染地盤の修復技術にはいろいろあるが、汚染土壌から重金属を除去する技術は少ない。電気化学的処理工法は、薬品や高温高圧を用いずに、原地盤のまま有害物質の除去を行う技術として、非常に貴重である。ただし、この工法は、溶出性のイオンとして存在する物質を除去することは可能であるが、土中で難溶性の物質として存在している有害物の除去は難しいことや、地盤を水分飽和状態に保つために、通常、遮水壁を必要とするなど、条件をよく検討することが重要である。

今後は本法の実用化に向けて、除去効率を向上させるための最適なシステムを検討する必要がある。

### 参考文献

- 1) 久保, 川地: 汚染土の電気化学的処理工法に関する研究 (その1), 大林組技術研究所報, No. 54, p. 99~104, (1996)
- 2) T.Kawachi, H.Kubo: Migration of contaminants in contaminated soil on electro-kinetic remediation, Environmental Geotechnics, Vol.2, p.1023~1028, (1996)