電気化学的現場処理による汚染土壌修復のモデル化†

芝 定孝* 平田 雄志**

Modelling of Remediation of Polluted Soil by In-Situ Electrokinetic Treatment

by

Sadataka SHIBA* and Yushi HIRATA**

In order to investigate the efficiency of the in-situ electrokinetic method for the remediation of the soil contaminated with heavy metals, a mathematical model based on the physico-chemical transport phenomena has been constructed and the remediation process is simulated numerically with use of the model. The electrokinetic remediation is realized by applying a fixed low voltage direct current between the anode and the cathode which are set into the contaminated zone and saturating the zone with purge water. The numerical simulations show that the electrokinetic method is effective for the remediation of the polluted soil especially with heavy metals. The electric current and the electric potential between the anode and the cathode are the important operational variables for the electrokinetic remediation. It has been proved that the removal process can be divided into the two stages, i.e., the first stage and the second stage, according to the manner of the time variation of the electric current (i.e., the time variation of the spatial characteristics of the removal). The remediation process progresses from the anode to the cathode.

Key words : Polluted soil, Electrokinetic remediation, In-situ method, Mathematical model, Numerical simulation, Purge water, Transport phenomena

1 緒 言

無機・有機を問わず有害化学物質による土壌汚染が各地で深刻な社会問題となっており、種々の汚染物質処理法が提案されている。なかでも電気化学的処理法は現場で比較的簡単に実施し得る利点を有する。水で飽和させた処理区域に正負両電極を埋設し、直流電圧を印加すると、汚染物質が、その帯電が正か負かによって、正または負の電極近傍に集められるという性質を利用している。^{1)~3)} 本法は、電気浸透法として、従来から軟弱地盤の改良（排水）に用いられて来た土木の一工法を汚染土壌の修復に応用発展させたものである。

本研究は汚染土壌の電気化学的処理プロセスの設計と操作の為に、汚染物質除去特性を解析する事を目的として、数式モデルを組み立て、数値シミュレーションを行ったものである。モデルの支配方程式は土壌間隙水中の拡散、移流、電気泳動、液相反応、土壌と間隙水界面での吸脱着反応、の各項を含む偏微分方程式（いわゆる拡散方程式）である。硫酸銅を模擬汚染物質とした数値シミュレーションによると、(1) 汚染物質（銅）は陽極側から陰極側に向かって除去され陰極側に蓄積されていく事、(2) 陽極側では水素イオンが増加し pH が低下する事、(3) 陰極側では水酸イオンが増加し pH が高くなる事、が示された。モデル・シミュレーションの結果は既往の実測結果⁴⁾ とほぼ同様の傾向を示し、電気化学的処理法が重金属で汚染された土壌の修復に有効である事が理論的に確認された。

2 電気化学的処理法の数式モデル

地盤改良では、電場中で帯電した流体が力を受けて移動する（電気浸透流の生じる）現象を利用して、土壌間隙水を排水する。特に透水係数の小さい土壌の排水には有効である。しかし、子細に見ると、その流向は土壌粒子表面のゼータ電位の正負によって変化し、汚染物質を一方に移動させるのに、電気浸透流は必ずしも好都合ではない。しかし、土壌処理の場合はパージ・ウォーター（浄化用水）を一方の電極井（例えば、陽極井）注入し、他方の電極井（例えば、陰極井）から汚染物質と共に排水する。この場合、本モデルの様な一次元解析においては、流向は間隙内の局所的な電気浸透流の向きによらず一方方向で、流速も処理流量によって定まる一定の移流速度となる。即ち、電気浸透流は処理操作による移流に埋没する。その為、本モデルの支配方程式には入れない。

土壌の間隙水中で定常一様流を仮定すると、化学種 k に対する支配方程式は次式の様になる。¹⁾

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(u_s C_k) = \frac{1}{\tau^2} \left\{ D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(u_{ek} C_k) \right\} + R_k \quad (1)$$

ただし、 C_k = 化学種 k の間隙水中の濃度 (mol/L), z = 陽極を原点とする電場に平行な位置座標 (cm), τ = 実験的に定める土壌間隙の屈曲度 (-), D_k = 化学種 k の間隙水中の拡散係数 (cm²/s), u_s = 土壌間隙水の移流速度 (cm/s), u_{ek} = 化学種 k の電気泳動速度 (cm/s), R_k = 間隙水と土壌間隙水界面における化学反応の速度 (mol/L/s) である。右辺第二項が本法で主役を演じる電気泳

† 原稿受理 平成 11 年 4 月 8 日 Received Apr. 8, 1999

* 正 会 員 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻 〒560-8531 豊中市待兼山町, Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-8531

** 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻 〒560-8531 豊中市待兼山町, Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-8531

動項である。化学種 k に対する電気泳動速度は次の各式で評価される。

$$u_{ek} = \frac{F}{RT} z_k D_k \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (2) \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = -\frac{RT}{F} f(t, z) \quad (3)$$

$$f(t, z) = \frac{\left[\sum \left(z_k D_k^* \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) + 10^3 \frac{i_s^*}{Fn} \right] - u_s \sum (z_k C_k)}{\sum (z_k D_k^* C_k)} \quad (4)$$

ただし、 F = Farady 定数 (C/mol), R = ガス定数 (J/K/mol), T = 間隙水の温度 (Kelvin), z_k = 化学種 k の荷電数 (-), ϕ = 電位 (V), i_s^* = 有効電流密度 (A/cm²), D_k^* = 有効拡散係数 (cm²/s), n = 空隙率 (-) で、 D_k^* および i_s^* は次の様になる。

$$D_k^* = \frac{n}{\tau^2} D_k \quad (5) \quad i_s^*(t) = \frac{n}{\tau^2} i_s(t) = \frac{n}{\tau^2} \frac{I(t)}{A} \quad (6)$$

ここに、 $I(t)$ = 電源より供給される電流 (A), A = 土壌カラムの断面積 (cm²), である。式 (3) よりカラムに沿う電位は式 (7), 電極間の電位差 $E(t)$ は式 (8) となる。

$$\phi(t, z) = \phi(t, 0) - \frac{RT}{F} \int_0^z f(t, z) dz \quad (7)$$

$$E(t) = \phi(t, 0) - \phi(t, L) \quad (8)$$

ただし、 $\phi(t, 0)$ = 陽極電位 (V), $\phi(t, L)$ = 陰極電位 (V)。

便宜上、 R_k を液相反応 R_k^{aq} と吸脱着反応 R_k^{sp} に分ける。

$$R_k = R_k^{aq} + R_k^{sp} \quad (9)$$

R_k^{aq} は、通常、解離反応と会合反応である。吸脱着反応 R_k^{sp} は非常に速く平衡に達するので、次式を得る。

$$R_k^{sp} = -\frac{(1-n)\rho}{n} \frac{\partial s_k}{\partial t} = -\frac{(1-n)\rho}{n} \frac{\partial s_k}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (10)$$

ここに、 ρ = 土壌固体の密度 (g/cm³), s_k = 土壌固体に吸着された化学種 k の濃度 (mol/g) である。吸脱着反応において s_k と C_k との間に線形関係を仮定する。吸着反応が速く可逆的とし、遅延係数を次の式 (12) で定義する。

$$\frac{\partial s_k}{\partial C_k} = Kd_k \quad (11)$$

$$Rd_k = 1 + \frac{(1-n)\rho}{n} Kd_k \quad (12)$$

ここに、 Kd_k = 化学種 k の分配係数 (L/g), Rd_k = 遅延係数 (-) である。式 (9) ~ (12) より、もとの支配方程式の式 (1) は、右辺に液相反応のみを含む次式に変換できる (吸脱着反応は Rd_k により時間変化項に入る)。

$$\frac{\partial}{\partial t} (nRd_k C_k) + \frac{\partial}{\partial z} \{ (u_s - u_{ek}^*) C_k \} = D_k^* \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + nR_k^{aq} \quad (13)$$

$$u_{ek}^* = \frac{n}{\tau^2} u_{ek} \quad (14)$$

ここに、 u_{ek}^* = 有効電気泳動速度 (cm/s) である。

間隙水中の化学種 k の初期濃度が一様であるとする、式 (13) の支配方程式の初期条件は、次式の様になる。

$$C_k = C_{k0} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (15)$$

境界条件は電極に流入する電流を記述する。正極反応は式 (16) の様に、負極反応は式 (17) の様になる。

陽極で水素イオンが、陰極で水酸イオンが生成され、pH は陽極で低下し、陰極で上昇する。 H^+ の増加速度と OH^-

の増加速度をフラックスで表わすと次式を得る。

$$j_{eH}^* = 10^3 \frac{i_s^*}{z_H F} \quad (18) \quad j_{eOH}^* = 10^3 \frac{i_s^*}{z_{OH} F} \quad (19)$$

電極反応によるフラックス j_{eH}^* と j_{eOH}^* とを、輸送によるフラックス j_H^* と j_{OH}^* とに、重畳させ、陽極および陰極における境界条件はそれぞれ式 (20), (21) の様に書ける。

$$-\frac{\partial(D_k^* C_k)}{\partial z} + (u_s + u_{ek}^*) C_k = \begin{cases} u_s C_k^{IN} + 10^3 \frac{i_s^*}{Fn} & \text{for H}^+ \\ u_s C_k^{IN} & \text{others} \end{cases} \quad (20)$$

$$-\frac{\partial(D_k^* C_k)}{\partial z} + (u_s + u_{ek}^*) C_k = \begin{cases} u_s C_k^{IN} - 10^3 \frac{i_s^*}{Fn} & \text{for H}^+ \\ u_s C_k^{IN} & \text{others} \end{cases} \quad (21)$$

支配方程式中の液相反応の項 R_k^{aq} は処理対象となる汚染物質の種類によって異なる。例えば、硫酸銅の除去の場合には、次の様な解離平衡反応になる。

ここに、 K_1, K_2, K_4, K_w は平衡定数である。ここで取り扱われている化学種の濃度を次の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6) = ([\text{CuSO}_4], [\text{Cu}^{2+}], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{HSO}_4^-], [\text{H}^+], [\text{OH}^-]) \quad (26)$$

濃度の単位は mol/L である。このとき液相反応の項 R_k^{aq} はそれぞれ次の様に表わされる。

$$R_1^{aq} = -[k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_3] \quad (27)$$

$$R_2^{aq} = k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_3 \quad (28)$$

$$R_3^{aq} = k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_3 + k_{4+} C_4 - k_{4-} C_3 C_5 \quad (29)$$

$$R_4^{aq} = k_{4+} C_4 - k_{4-} C_3 C_5 \quad (30)$$

$$R_5^{aq} = k_{4+} C_4 - k_{4-} C_3 C_5 + k_{w+} - k_{w+} C_5 C_6 \quad (31)$$

$$R_6^{aq} = k_{w+} - k_{w+} C_5 C_6 \quad (32)$$

ただし、 $K_{1+}, K_{1-}, K_{4+}, K_{4-}, K_{w+}, K_{w-}$ は反応速度定数で、平衡定数と次の様な関係がある。

$$K_1 = \frac{k_{1+}}{k_{1-}} \quad (33) \quad K_4 = \frac{k_{4+}}{k_{4-}} \quad (34) \quad K_w = \frac{k_{w+}}{k_{w-}} \quad (35)$$

式 (27) ~ (32) に含まれる 6 個の反応速度定数は未知で、3 個の式 (33) ~ (35) の他に 3 個の関係式が必要である。それらは式 (22) ~ (25) の平衡反応から得る。

$$K_1 C_1 = C_2 C_3 \quad (36) \quad K_4 C_4 = C_3 C_5 \quad (37) \quad C_6 = \frac{K_w}{C_5} \quad (38)$$

以上で本モデルの方程式系は閉じた系となり、各化学種 C_k の濃度を決定する事が出来る。ただし、 C_k の間に電気的中性の条件を課す場合は、更に、次式が加わる。

$$\sum (z_k C_k) = 0 \quad (39)$$

本モデルの方程式系は上式を除いて既に閉じた系となっており、上式は過剰な式となる。したがって、式 (39) は必ずしも満足されるわけではない。満足されない場合は、 C_k の値の調整が必要だが、詳細については省略する。

3 数値シミュレーションの結果

間隙水流れの上流側 ($z = 0$) を陽極に、下流側 ($z = 1$) を陰極にしてモデル・シミュレーションを行った。Fig. 1 に陽極・陰極間における無次元全銅濃度 ($\hat{C}_1 + \hat{C}_2$) の分布の時間的变化を示す。横軸は陽極より計った無次元距

離で、縦軸は無次元濃度である。また、パラメータは無次元時間である。図中の無次元濃度 $\hat{C}_k$ 、無次元距離 $\hat{z}$ 、無次元時間 $\hat{t}$ はそれぞれ次の様に定義したものである。

$$\hat{C}_k = \frac{C_k}{C_0} \quad (40) \quad \hat{z} = \frac{z}{L} \quad (41) \quad \hat{t} = \frac{D_0 t}{n R d_0 L^2} \quad (42)$$

ただし、 C_0 = 化学種 0 (無次元化の基準) の濃度 (mol/L)、 D_0 = 化学種 0 の拡散係数 (cm^2/s)、 Rd_0 = 化学種 0 の遅延係数 (-)、 L = 電極間距離 (cm) である。全銅とは銅イオンと未解離の硫酸銅との和である。以下、銅は全銅を意味する。本数値計算では、吸脱着に関する遅延係数を、 $(Rd_1, Rd_2, Rd_3, Rd_4, Rd_5, Rd_6) = (3, 10, 1, 2, 5, 2)$ と仮定した。

Fig. 1 の濃度分布より、除去プロセスは時間的に濃度の収束点が陰極側にある第一段階 ($1 \times 10^{-4} \leq \hat{t} \leq 1 \times 10^{-2}$) と濃度の収束点が陽極側にある第二段階 ($\hat{t} \geq 2 \times 10^{-2}$) に分けられる。波線が初期の一樣分布である。それらが第一段階では $z=1$ 、 $\hat{C}_1 + \hat{C}_2 \approx 0.8$ 付近を収束点とする右上がりの曲線群となっている (直線でない)。この段階では陽極側の濃度が時間の経過とともに減少し、陽極側の銅が除去されていく事を示している。一方、陰極側の濃度はほとんど変化しない。陰極側には銅が蓄積されるはずであるのに濃度がほぼ一定である。蓄積された銅の一部がパージ液とともに流出する為に陰極濃度が平衡になっているものと推察される。しかし、ある程度時間が経過するとこの関係はくずれる。第二段階では、陰極側の濃度が時間とともに減少し、しまいには濃度分布の勾配は負となる。曲線群の収束点はほぼ $z=1$ 、 $\hat{C}_1 + \hat{C}_2 \approx 0.4$

付近にある。第二段階では、陽極側では銅がほとんど除去されず、陰極側で除去される事を示している。間隙水から銅が除去されるにも拘わらず陽極付近でその濃度がほぼ一定であるのは、土壌からの脱着と平衡している為であろう。更に時間が経過すれば、再び陽極付近の濃度も減少するものと推察される。銅の除去が陽極から始まり、除去された銅が陰極へと輸送され、陰極濃度が高くなるは Nekrasova and Korolev⁴⁾ の実験結果と同じ傾向である。

Fig. 2 に陽極 ($z=0$) と陰極 ($z=1$) における無次元全銅濃度 $\hat{C}_1 + \hat{C}_2$ と正負両電極間を流れる無次元有効電流密度 $\hat{i}_s^*$ [式 (43) で定義] との経時変化を示す。実線が全銅濃度で、波線が有効電流密度である。横軸は無次元時間、縦軸左側は濃度、縦軸右側は電流密度である。無次元電位 $\hat{\phi}$ [式 (44) で定義] については後述する。

$$\hat{i}_s^* = 10^3 \frac{L}{n F D_0 C_0} i_s^* \quad (43)$$

$$\hat{\phi} = \frac{F}{RT} \phi \quad (44)$$

陽極 ($z=0$) での全銅濃度は初期濃度から急速に減少し、 $\hat{t} = 0.02$ 程度からはほぼ一定値を保っている。濃度が急速に減少する期間は Fig. 1 の第一段階に対応し、濃度がほぼ一定の期間は第二段階に対応している。一方、陰極 ($z=1$) 濃度は初期濃度から非常に短時間に増加し、前述の第一段階に対応する期間はそのまま一定値を保つが、第二段階に入る $\hat{t} = 0.02$ 程度から急速に低下する。

有効電流密度も前述の第一段階に対応する期間 ($1 \times 10^{-4} \leq \hat{t} \leq 1 \times 10^{-2}$) では単調かつ急速に増加している。第二段階に対応する期間 ($\hat{t} \geq 2 \times 10^{-2}$) になると、やや下降して行く様子が見られるが、ほぼ一定となる。このような電流密度の時間変化は濃度の時間変化と良く対応している。電流密度が高いのは電気伝導率の高い事 (すなわち、イオンの濃度の高い事) を意味する。間隙水中から銅イオンが除去され流出していくにも拘わらず、電極間の電気伝導率が高いのは、処理の進行にともない当量イオン伝導率の非常に高い水素イオンや水酸イオンが増加する事、あるいは、銅イオンの対イオンである硫酸イオンの電気泳動の向きがパージ液の流向と反対であり流出され難い為に、間隙水中の硫酸イオンの濃度が高く維持されている事、などによるものと思われる。

Fig. 3 は正負両電極間の pH 分布の時間変化を示す。

Fig. 1. Time variation of concentration distribution.

Fig. 2. Time variation of effective current density.

Fig. 3. Time variation of pH distribution.

Fig. 4. Time variation of electric potential distribution.

pH は $\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+])$ で与えられ、水素イオンの増加は pH の減少に相当する。横軸は電極間の無次元距離、縦軸は pH である。曲線のパラメータは無次元時間である。pH 分布は右上がりの曲線となる。初期間隙水の pH 分布は一樣 (6.0) で、水平な波線である。pH は処理時間の経過とともに陽極 ($z=0$) で減少し、陰極 ($z=1$) で増加するはずである。陽極側では予想されるごとく、時間の経過とともに pH は減少していくが、陰極ではほぼ一定のままである (pH7 付近)。Fig. 1 および Fig. 2 で見られた第一段階、第二段階に対応する様な顕著な時間的变化は見られない (水素イオンの常用対数をとった pH の変化は相当圧縮して表現される)。シミュレーションでは、間隙水中の各イオン間に電気的中性の条件が成立するとし、計算の各時間ステップ毎にこの条件を満たす様にイオン濃度を調整した。したがって、後述の式 (45) [すなわち式 (39)] の間隙水中のイオン収支より、水素イオン濃度の増加 (水酸イオン濃度の減少) は他の陽イオン (例えば、銅イオン) の減少または陰イオン (例えば、硫酸イオン) の増加を意味する。

$$[\text{H}^+] = -\sum([\text{cation}]) + \sum([\text{anion}]) \quad (45)$$

この推論は陽極側で銅イオンの除去される事による陽イオンの減少とは矛盾しない。また、同様に式 (45) より、水素イオンの減少 (水酸イオンの増加) は他の陽イオン (例えば、銅イオン) の増加または陰イオン (例えば、硫酸イオン) の減少を意味し、陰極側で pH が高くなる事と矛盾しない。陰極の pH が時間経過に拘わらずほぼ一定である事は、Fig. 1 や Fig. 2 における第一段階で全銅濃度のうち銅イオンが卓越すれば、妥当な結果であろう。ただ、第二段階に至っても pH がほぼ一定であるのは、硫酸イオン濃度が他のイオン濃度の変動を吸収するに十分高く殆ど変動しない場合でないと、説明が付き難い。

土壌処理が進むと、陽極側の pH 低下は陰極に向かって進行し、逆に、陰極側の pH 上昇は陽極に向かって進行する。その為、正負両電極間で pH の急変部 (ジャンプ) が現われる。pH 急変部を陽極側から見ればアッシ

ド・フロント (pH の低い裾部分で酸性の前線) で、陰極側から見ればベイス・フロント (pH の高い肩部分で塩基性の前線) である。Fig. 3 の分布は何れも下に凸な曲線で、アッシド・フロントが陰極に接して (付近に) 見られるが、ベイス・フロントは出現していない。

Fig. 4 は正負両電極間の電位分布 [式 (44)] の時間変化を陽極電位を基準 (ゼロ) として図示したものである。横軸は無次元距離、縦軸は電位差 (V) で、パラメータは無次元時間である。初期電位は直線的に分布しているが、何れも上に凸の曲線である。時間の経過とともにこの傾向は顕著になっていき、陰極近傍で急激に電位が降下している。これは電極間抵抗に比して陰極近傍の電気抵抗が非常に高い事を示している。銅イオンが時間とともに除去され系外に出ていき、間隙水中では非常に希薄となった場合、電流を流す役割は陽極で生成される水素イオンと残った陰イオンに課せられる事になる。陽極近傍には陰イオンが高濃度で存在し得るので電気抵抗は低くなり得る。ところが、陰極では水酸イオン (陰イオン) が生成されるので陽イオンである水素イオンの濃度は低下する。しかも、陰イオンが生成されても陰イオンは陰極付近から排除される傾向にあるので、陰極近傍のイオン濃度は極めて低くなる。これは陰極近傍の電気抵抗が次第に高くなる事 (電位分布の時間変化) と矛盾しない。

4 結 論

電気的中性の条件を仮定したモデル・シミュレーションの結果より、次の様な事が結論される。

- (1) 電気化学的な現場処理による土壌汚染修復のプロセスを記述し得る数式モデルが得られた。
- (2) 銅は陽極から除去され、陰極に蓄積していく。電極間分布は時間的に第一段階、第二段階と区別できる。
- (3) 電極間の電流密度は第一段階で急速に上昇し、第二段階ではほぼ一定である。
- (4) 陽極側から pH は低下し、陰極側で高くなるが、陰極の pH は変化が小さい。
- (5) pH 急変部のアッシド・フロントは認められたが、ベイス・フロントは確認できない。
- (6) 電極間の電位分布は上に凸の曲線で、時間の経過とともに電極間抵抗中に占める陰極近傍の電気抵抗の比重が高くなる。

参 考 文 献

- 1) A. N. Alshawabkeh and Y.B. Acar, *Environ Science Health*, **A27**, 1835 (1992).
- 2) C. J. Bruell, B.A. Segall and M.T. Walsh, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **118**, 68 (1992).
- 3) A. P. Shapiro, P. C. Renaud and R.F. Probstein, *Physico Chemical Hydrodynamics*, **11**, 785 (1989).
- 4) M. A. Nekrasova and V.A. Korolev, *Engineering Geology and the Environment* (Edited by Marinos, P.G. et al.), **2**, 2047 (1997).