動電学的土壌浄化法による重金属の浄化効率に及ぼす 電極配列の影響

新 苗 正 和¹・青 木 悠 二²
青 木 謙 治¹

Effect of Electrode Configuration on Cleanup Efficiency of Heavy Metals by Electrokinetic Soil Remediation

Masakazu NIINAE¹, Yuji AOKI² and Kenji AOKI¹

¹Department of Urban and Environmental Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

²Graduate student, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Electrokinetic soil remediation by electroosmosis and ionic migration is restricted to soluble substances. At a higher pH, the soil particles sorb more heavy metals, such as cadmium, than at a lower pH and the precipitation reactions of heavy metals are promoted. Both mechanisms make heavy metals immobile, rendering cleanup more difficult and electrokinetic extraction inefficient. Therefore, the acidification of soils is very important to increase the cleanup efficiencies of heavy metals, such as cadmium by electrokinetic method from contaminated soils. Meanwhile, hexavalent chromium is more mobile and easily soluble. Hexavalent chromium has high solubility in water and exists as chromate, monochromate or dichromate anions depending on the pH of the solutions. This hexavalent chromium is the chemical form requiring remediation. In this study, cadmium and hexavalent chromium transport are predicted with a simple numerical method in which electrical flow is coupled with hydraulic flow, and the sorption process in the soils is induced in the model. The effects of some factors such as electrode configuration, electric field strength and electrode spacing for saturated soils are investigated using this numerical model. The results obtained this study are summarized as follows:

The two-dimensional electrode configurations containing cathode surrounded by three or more anodes rapidly remove cadmium from soils compared with one-dimensional electrode configuration. Meanwhile, in the removal of hexavalent chromium from soils, the two-dimensional electrode configurations containing anode surrounded by three or more cathodes can be effectively utilized compared with one-dimensional electrode configuration. A larger electrode spacing increases the processing time required, and it was also found that a larger electric field strength reduced the processing time required.

Key words: Electrokinetics, Soil Remediation, Heavy Metals, Electrode Configuration, Numerical Analysis

1. 緒 言

電場を土壌に作用させることで発生する界面動電現象を利用した動電学的土壌浄化法は、原位置で汚染土壌・地下水から有害物質を分離・除去する技術である。わが国においては土壌汚染対策法が施行され、新たに土壌環境基準値として含有量基準値が示され、従来の固化・不溶化に代わる対策措置として動電学的土壌浄化法は、汚染土壌から重金属を分離・除去できる原位置浄化修復法

として期待されている。

動電学的土壌浄化法を実際の汚染サイトへ適用する場合、実規模スケールでの事前の浄化予測解析が重要となる。前報¹⁾において、電流（電位）によって誘起されるイオン移動や電気浸透流による物質移動を電氣的に発生する移流と考え、流量（水頭）に置き換えることにより、動電学的手法を実規模レベルの汚染サイトに適用して浄化予測が可能な数値解析手法を提案した。また、この解析手法を用い、カドミウムや鉛などの重金属で汚染された土壌に動電学的手法を適用して浄化する際に、特に重要な因子である土壌の酸性化について解析を実施し、操作因子として重要な電極配列などが土壌の酸性化に与える影響について検討し、土壌を迅速に酸性化するには、浄化対象サイトに設置する電極配列を、陰極を中心に陽

キーワード：動電学，土壌浄化，重金属，電極配列，数値解析

¹ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

² 京都大学大学院生（現，住友金属鉱山（株））

平成 17 年 9 月 15 日受理

極を多角形構造になるように配置する必要があることなどを明らかにした。

本研究では、土壤汚染対策法で特定有害物質に指定されているカドミウムと六価クロムを対象物質として、前報¹⁾で報告した解析手法を用いることにより、これら重金属の浄化効率に与える電極配列などの操作因子の影響について検討し、若干の知見が得られたのでその結果を報告する。

2. 土壌内での重金属の物理化学的反応

2.1 カドミウムの場合

土壌内における重金属の移動現象を考える場合、考慮しなければならない物理化学的反応がある。その代表的な反応として酸-塩基反応と表面吸着反応がある。これらの反応は pH に依存した反応であり、pH をコントロールすることによって重金属が土壌内をスムーズに移動できるようにすることが、動電学的手法による浄化を効率的に行う上で重要になる。本研究では対象物質としたカドミウムに対し、水の中和反応の他に、水酸化物イオンとの沈殿形成反応および錯形成反応を考えた。各々の反応を下に示す。

また、各々の化学平衡式は次のようになる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (4)$$

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s \quad (5)$$

$$\frac{[\text{Cd}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = \beta_3 \quad (6)$$

ここで、 K_w は水のイオン積、 K_s は溶解度積、 β_3 は安定度定数を示す。次に、カドミウムの全濃度 $[\text{Cd}]_{\text{total}} = 5.0 \text{ (mol/m}^3\text{)}$ 、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ ((mol/m}^3\text{)}^2\text{)}$ 、水酸化カドミウムの溶解度積 $K_s = 2.51 \times 10^{-15} \text{ ((mol/m}^3\text{)}^3\text{)}$ および安定度定数 $\beta_3 = 20.0 \text{ ((mol/m}^3\text{)}^{-3}\text{)}$ を用いて各カドミウム化学種の分布と pH の関係を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるように、pH 7 付近で Cd^{2+} と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の存在比が逆転し、また $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ の生成は全体を通してほとんど見られなかった。本研究においては、陰極井戸の pH を 7 に固定することで、土壌への水酸化物イオンの流出を防止し、土壌 pH が常に酸性側になるように設定した^{1,3,4)}。この操作により Cd^{2+} 以外の化学種の生成を防止でき、水酸化物の生成を考慮する必要がなくなる。

次に、粘土鉱物による表面吸着現象と陽イオン交換反応⁵⁻⁷⁾について考える。一般的な土壌環境では土粒子は負に帯電しており、陽イオン化している重金属は土粒子表面に Coulomb 力により吸着されている。また、土粒子と

Fig. 1 Distribution of cadmium species as a function of pH. $[\text{Cd}]_{\text{total}}: 5.0 \text{ mol/m}^3$

重金属イオンの間に働くもう一つの力に、分子間力 (van der Waals 力) がある。Coulomb 力は分子間力よりも弱い到達距離が長い。このため、重金属イオンはすべて土粒子表面に密着せず、表面近傍 (電気二重層) に束縛されて存在する傾向がある。

二重層中の陽イオンは、新しく溶液中に導入された他の陽イオンによって可逆的に置き換えられたり、交換されたりする。土粒子の負電荷の総量は、通常陽イオン交換容量 (CEC: Cation Exchange Capacity, 単位は慣習的に meq/g で示される) と呼ばれている。陽イオン交換容量は粘土含有量のみでなく、土粒子の比表面積と電荷密度に規定され、土壌中でのイオンの移動や保持に強く影響する。また、陽イオンの種類が異なれば、当然その価数、イオン半径、水和性にも差があるので、その吸着力の大きさや吸着のしやすさも異なり、交換の難易が生じる。一般的には、イオン半径が小さいほど、また、価数が大きいほど、そのイオンはより土粒子表面の近くに、そしてより強く吸着される。一方、水和イオン半径が大きいほど、そのイオンは土粒子表面から離れて吸着され、その吸着力は弱くなる。このようにイオン吸着特性はどの陽イオンに対しても等しいのではなく、ある陽イオンを他の陽イオンよりも好んで吸着する。このような特性を陽イオン選択性とよぶ。陽イオン選択性にはいくつかの定義があるが、最も広く用いられる指標に選択係数がある。次に、カドミウムと水素イオンの交換反応式を示す。

ここで、 CdX_2 および HX は土粒子に吸着した陽イオンを示す。この反応の選択係数 $K_{\text{Cd/H}}$ は次式で示される。

$$K_{\text{Cd/H}} = \frac{\alpha_{\text{HX}}^2 \alpha_{\text{Cd}^{2+}}}{\alpha_{\text{CdX}_2} \alpha_{\text{H}^+}^2} \quad (8)$$

ここで、 α は成分の活量を示す。

粘土鉱物における水素イオンの選択性は非常に大きい。また、カドミウムイオンとアルカリ、アルカリ土類金属イオンを比較すると、カドミウムイオンに著しい選択吸着が認められる。カドミウムイオンは、溶液中のカルシウムイオンの濃度を高めても脱着および交換はほとんど起こらず、なかなか溶脱されない。一方、カドミウムイオンより選択性の大きい水素イオン濃度を高めると、カドミウムイオンは水素イオンと交換される^{5,8)}。

本研究においては、陰極井戸の pH 調節によって酸-塩基反応を考慮する必要はないが、もともと土壤に吸着しているカドミウムを水素イオンによる陽イオン交換反応によって土壤間隙に溶出させる必要がある。ここでは、本研究で用いた土壤 pH とカドミウムの遅延係数の関係について考える。まず、式 (7) および式 (8) において、吸着イオンに対しては活量の代わりに土粒子上の CdX_2 および HX のモル分率 (x_{CdX_2} および x_{HX}) を用いて、

$$K_{\text{Cd/H}}^{\text{V}} = \frac{\alpha_{\text{Cd}^{2+}} x_{\text{HX}}^2}{\alpha_{\text{H}^+}^2 x_{\text{CdX}_2}} \quad (9)$$

という係数を定義する。これは、Vanselow の選択係数と呼ばれている⁹⁾。ここで、例えば土粒子に吸着した HX のモル分率は、次式で表される。

$$x_{\text{HX}} = \frac{[\text{H}^*]}{[\text{H}^*] + [\text{Cd}^*]} \quad (10)$$

ただし、 $[\text{H}^*]$ と $[\text{Cd}^*]$ は土粒子に吸着した物質のモル濃度 (mol/kg) を示す。

次に、 $\alpha_{\text{Cd}^{2+}} \ll \alpha_{\text{H}^+}$ で、溶液中に他のイオンが存在しないと仮定すると、水素イオンは 1 価であるため、吸着物質のモル濃度と当量濃度は等しく、 $\text{CEC} \cong [\text{H}^*]$ となる。この近似値を式 (9) に代入し、 $K_d = [\text{Cd}^*]/\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ とすると、

$$K_d = \frac{\text{CEC}}{\alpha_{\text{H}^+}^2 K_{\text{Cd/H}}^{\text{V}}} \quad (11)$$

が得られる。また、Henry 型の吸着等温式を仮定した場合の遅延係数 R_d は次式で示される。

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho_d}{\theta} \quad (12)$$

式 (11) を式 (12) に代入すると、

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\text{CEC}}{\alpha_{\text{H}^+}^2 K_{\text{Cd/H}}^{\text{V}}} \quad (13)$$

となり、pH と遅延係数の関係が得られる。ここで、 ρ_d は土壤の乾燥密度 (kg/m^3)、 θ は体積含水率を示す。

粘土鉱物には、結晶格子内に存在する永久電荷に加えて、粘土粒子の表面電荷が存在する。前者の電荷は、消滅することなく常に存在し、粒子の周囲の溶液によって影響を受けることはない。一方、後者の電荷は、周囲の溶液の pH の値に依存する。粘土の構造に起因する電荷 (永久電荷) は一般に負であるが、端面に生じる電荷は低い pH では正になることもある。これらの負電荷の総量

は CEC であり、また、表面電位はゼータ電位 (ζ 電位) で近似されている。粘土鉱物は土粒子による重金属の吸着で主要な役割をする鉱物である。本研究ではゼータ電位の pH 依存性の強いカオリナイトをモデル粘土鉱物として採用した。流動電位法を用いて測定されたカオリナイトの ζ 電位 (mV) と pH の関係は、Lorenz によって次式で与えられている⁹⁾。

$$\zeta = -38.6 + 281 e^{-0.48 \text{pH}} \quad (14)$$

式 (14) より、pH4 から 5 の間に等電点が存在し、それより低い pH 値においてカオリナイト表面が正に帯電することになる。したがって、カオリナイトの場合、この領域では CEC がほぼ零となることが推察される。また、CEC と ζ 電位の間に相関性があるとし、CEC も式 (14) の関係に従って変化すると仮定した。そこで、本研究においては、Wei-Zi Wang らの吸着実験¹⁰⁾ から求めた選択係数 $K_{\text{Cd/H}}^{\text{V}}$ ($=3.15 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$) が常に一定と仮定し、Wei-Zi Wang らの吸着実験で得られた CEC と式 (14) の関係から求めた CEC を式 (13) に代入することで各 pH における遅延係数 R_d を求めた。Fig. 2 に、砂質粘土土壌 ($\rho_d=2.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\theta=0.35$) に対する pH とカドミウムの遅延係数 R_d の関係を示す。さらに、この pH- R_d 曲線を Table 1 に示すように範囲ごとに区切り、解析におけるカドミウムの遅延係数に反映した。これより、pH4.4 以下では遅延係数が 1 となり、すべてのカドミウムイオンが陽イオン交換反応により脱着し、間隙水中に溶出することになる。

2.2 六価クロムの場合

六価クロムは有害であることに加え、水に溶解しやすく、移動性が高いことから、浄化が強く望まれる物質の一つである。水に溶解した六価クロムは、pH に応じて

Fig. 2 Relationship between retardation factor of cadmium and pH.

Table 1 Retardation factor of cadmium used in numerical analysis.

pH	Retardation factor (R_{cd})
~ 4.4	1
4.4 ~ 5.0	3
5.0 ~ 5.3	10
5.3 ~ 5.6	50
5.6 ~	500

HCrO_4^- , CrO_4^{2-} および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として存在する。六価クロムと水素イオンとの反応を以下に示す。

また、各々の化学平衡式は次のようになる。

$$\frac{[\text{H}_2\text{CrO}_4]}{[\text{H}^+][\text{HCrO}_4^-]} = K_{\text{HCrO}_4}^{\text{H}} \quad (18)$$

$$\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]} = K_{\text{CrO}_4}^{\text{H}} \quad (19)$$

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = K \quad (20)$$

ここで、六価クロムの全濃度を $[\text{Cr}]_{\text{total}} = 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol}/\text{m}^3)$ とし、 $K_{\text{HCrO}_4}^{\text{H}} = 6.30 \times 10^{-3} (\text{mol}/\text{m}^3)^{-1}$ 、 $K_{\text{CrO}_4}^{\text{H}} = 3.16 \times 10^3 (\text{mol}/\text{m}^3)^{-1}$ および $K = 43.6$ を用いて各々の化学種の分布と pH の関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。六価クロムは pH 6.5 以上では CrO_4^{2-} が主な化学種となり、pH 6 以下では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が主な化学種となる。本研究では六価クロムの浄化の場合には陽極極戸の pH を中性に保持し、陽極側からの酸の発生を抑制し、土壌 pH が常に 6.5 以上になるように設定することで、全ての六価クロムが CrO_4^{2-} として存在すると仮定して解析を実施した。

また、土壌中では、粘土鉱物と水中の重金属イオンとの間に静電的な力が働いて、負電荷には陽イオン、正電荷には陰イオンが吸着され、土粒子による重金属イオンの吸着が行われる。しかし、通常は、陰イオンの吸着量は小さく、カオリナイトの場合、式 (14) から分かるように、対象とする pH 領域 (pH 6.5 以上) ではゼータ電位は負になることから、陰イオン交換容量 (AEC: Anion Exchange Capacity) は零と見なせる¹¹⁾。式 (13) において、CEC を AEC と置き換えることで六価クロムの遅延係数 R_d は、pH 6.5 以上では 1 として扱うことができる。

3. 数値解析手法

本研究においてカドミウムの浄化解析を行う場合、水素イオンとカドミウムイオンの 2 種類の化学種の濃度を知る必要がある。まず、水素イオンの濃度を前報¹⁾ で示した解析手法にしたがって計算し、得られた水素イオン

Fig. 3 Distribution of hexavalent chromium species as a function of pH.

$[\text{Cr}]_{\text{total}}: 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{m}^3$

濃度 (pH) 分布から Table 1 に示した関係を用いてカドミウムの遅延係数を決定する。このような流れで各時間、節点毎にカドミウムの遅延係数を更新し、カドミウム濃度の経時変化を水素イオン濃度と同様に前報¹⁾ で示した解析手法を用いて計算し、カドミウム濃度が目標値 (本研究においては初期濃度の 1/10 の相対濃度で示す) 以下を達成した時点で解析終了となる。一方、六価クロムの浄化解析の場合、本研究における解析条件 (土壌 pH を 6.5 以上に保持する) では、遅延係数を 1 と仮定できることから、水素イオン濃度に関係なく、六価クロム濃度の経時変化を計算し、六価クロム濃度が目標値以下を達成した時点で解析終了となる。

本研究では、前報¹⁾ で報告したように、濃度変化による密度変化が生じないと仮定することにより、浸透と移流分散は別々の問題として取り扱うことができる。

電場土壌中における物質の移流分散方程式は次のように表される。

$$R_d \theta \rho \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta \rho D_{ij}^* \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \theta \rho V_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - R_d \theta \rho \lambda C - Q_c \quad (21)$$

ここで、 R_d は遅延係数、 ρ は流体密度 (kg/m^3)、 C は濃度 (mol/m^3)、 D_{ij}^* は有効分散テンソル (m^2/s)、 V_i は電気および動水勾配による流速 ($V_i = -(u^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x_i} - k_h \frac{\partial h}{\partial x_i}$ 、 u^* は有効イオン移動度 ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、 k_e は電気浸透係数 ($\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、 E は電位差 (V)、 h は水頭 (m)、 k_h は透水係数 (m/s) を示している) (m/s)、 λ は減衰定数 ($1/\text{s}$)、 Q_c は源泉項を示す (ただし、本研究では土壌内での物質の分解あるいは新たな生成がないことから、式 (21) の右辺第 3 項および第 4 項は無視できる)。また、飽和・不飽和浸透流方程式は次式で表される。

$$\begin{aligned} & \rho_f \theta \gamma \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \{ \beta S_s + C_s(\theta) \} \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \rho K_{ij}^s K_r(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x_j} + \rho K_{i3}^s K_r(\theta) \rho_f \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

ϕ は圧力水頭 (m), S_s は比貯留係数 (1/m), $C_s(\theta)$ は比水分容量, K_{ij}^s は飽和透水テンソル (m/s), $K_r(\theta)$ は比透水係数, ρ_f は溶媒の密度 (kg/m^3), ρ_r は密度比 (ρ/ρ_f), γ は溶質の密度比を示す。飽和領域では $\beta=1$, 不飽和領域では $\beta=0$ である。最初に, 濃度既知として Euler 法により飽和・不飽和浸透流解析を行い, 要素重心におけるダルシー流速から節点の実流速を求める。次に流れ場既知として Eulerian-Lagrangian 法により移流分散解析を行い, 各時間ステップにおける濃度分布を求めた。

4. 解析結果および考察

4.1 電極配列の影響

動電学的土壌浄化法を実汚染サイトに適用する場合, 電極材料および電極をどのように配列するかは, 重要な操作因子となる。電極材料としては, 基本的に化学的に不活性で, 導電性が良いものが使用される。陽極材料としてはグラファイト, イリジウムでコーティングしたチタン, 白金などの酸に対して耐腐食性がある材料が使用される。陰極材料には, 塩基に対して耐腐食性があり, 導電性のよい材料が使用される。本研究では, 前報¹⁾と同様に 4 種類の電極配列について検討した。検討した 4 種類の基本電極配列を Fig. 4 に示す。ここで, 各電極配

列を比較するために, 汚染土壌の規模と総電極井戸数をほぼ統一して各電極配列を配置し, 対象土壌からのカドミウムおよび六価クロムの浄化解析を行うことによって各電極配列の重金属の浄化効率を比較する。解析領域としては, 汚染土壌面積を約 900m^2 (約 $30\text{m} \times 30\text{m}$), その外側に 2m の非汚染土壌領域を設定した。また, 重金属による汚染部分を囲むように各基本電極を Fig. 5 のように配置した。ただし, Fig. 5 は後述する砂質粘土土壌を対象とした場合で, 電極配置を圧力水頭で表示している。カドミウムと六価クロムではイオン移動の方向が異なるため, カドミウムの浄化を行う場合には圧力水頭が高い地点を陽極井戸, 低い地点を陰極井戸とし, 一方, 六価クロムの浄化の場合には圧力水頭の低い地点を陰極井戸, 高い地点を陽極井戸として設定した。ただし, Fig. 5 はカドミウムの浄化を対象にした場合を示しており, 図中に示す A は陽極を, C は陰極を示す。例えば, ACAC ……とあるのは, 図の左側より縦列単位で, 陽極列, 陰極列の順で配列されていることを示す。カドミウムの浄化の場合の各基本電極配列における電極井戸数および電極間隔を Table 2 に示す。六価クロムの浄化の場合には, Table 2 の陽極数が陰極数になる。

カドミウムを浄化対象重金属とする場合, 土壌の pH がカドミウムの遅延係数に大きな影響を及ぼすため, 土壌の pH は重要な要素となる。陽極で起こる水の電気分解反応により発生する水素イオンが土壌内を移動する過程で, 土壌の pH が低下することになる。本研究においては, 電極境界条件は, 電極にグラファイトのような化

Fig. 4 Electrode configuration.

Table 2 Electrode configuration, number of electrodes and electrode spacing used in numerical analysis for distributions of cadmium.

Electrode configuration	Total number of electrodes (Number of anode)	Electrode spacing (m)
Parallel	121 (66)	3.0
Square	113 (64)	3.0
Triangular	114 (42)	3.2
Hexagonal	114 (78)	3.2

学的に不活性な物質を使用したと仮定し、水の電気分解反応のみを考える。Faraday の法則によると電極反応による物質の生成割合は土壌内の電流通過量と等価であること、また、水の電気分解反応のみとしていることから、陽極では水素イオンの発生のみを、陰極では水酸化物イオンの発生のみを考える。ただし、陰極においては水酸化物イオンの土壌への浸出を防止するため、pH7 の固定条件を採用した^{13,4)}。陰極で発生する水酸化物イオンを硝酸等により中和することで陰極からの水酸化物イオンの土壌内への浸透を抑制し、陰極近傍での塩基性領域の形成を防止する。これによりカドミウムの陰極近傍での水酸化物等の生成が防止でき、カドミウムは速やかに陰極井戸内に移行できるようになる^{3,4,12)}。電極反応による物質の生成割合は土壌内の電流通過量と等価であるとする、Faraday の法則より陽極においては、 I/F の一定濃度フラックスが適用できる。ここで、 I は電流密度 (A/m^2)、 F はファラデー定数 (C/mol) を示す。

六価クロムを浄化対象重金属とする場合、土壌の pH が 6.5 以上では遅延係数は 1 で一定と考えられることから、土壌の pH を 6.5 以上に保持する条件で解析を行った。したがって、土壌中の六価クロムはすべて CrO_4^{2-} として存在すると仮定した。また、解析領域の境界においては不透水境界条件を用いた。

対象土壌は、砂に粘土およびシルトが混じった土壌(砂質粘土土壌)とした。対象とした砂質粘土土壌の物性値を Table 3 に示す。ただし、流体密度は、水を想定して $1.0 \times 10^3 kg/m^3$ とした。また、体積含水率は、飽和土壌を対象としていることから間隙率と等しくなる。また、解析に用いたパラメータを Table 4 に示す¹³⁻¹⁵⁾。ここで、間隙率(体積含水率 Θ)および電気浸透係数(k_e)は、両土壌の代表的な値を用い、屈曲性を表す要素(τ)は、式(23)¹⁶⁾を用いて求めた。ただし、屈曲性を表す要素(τ)とは、物質が土壌内を移動する直線長さを L_s (m)、物質が実際に移動する経路長を L_r (m) とすると、 $\tau = L_s^2/L_r^2$ で表されるものである。

$$\tau(\theta) = \frac{G(\lambda)(\Theta)^{n+1}}{(\Theta)_{sat}} \quad (23)$$

$$\Theta = \theta - \theta_r \quad (24)$$

ここで、 Θ は有効(体積)含水率、 θ_r は残留(体積)含水率を示し、添字の sat は飽和土壌を示す。また、 $G(\lambda)$ および n は、実験で得られた土壌間隙水の電気伝導度と有効(体積)含水率の関係から導かれるパラメータである。 $G(\lambda)$ および n の値は経験的に各々 1.0 および 0.5 という値が与えられており、さらに、残留(体積)含水率(θ_r)は零として取り扱えること¹⁶⁾、また、本研究では飽和土壌を対象としていることから、有効(体積)

Table 3 Characteristics of sandy/clayey soils.

Volumetric water content θ	0.35
Tortuosity factor τ	0.59
Fluid density (kg/m^3) ρ	1.0×10^3
Hydraulic conductivity (m/s) k_h	1.0×10^{-5}
Coefficient of electroosmotic permeability ($m^2/V \cdot s$) k_e	3.6×10^{-9}

Table 4 Model parameters.

Initial pH	6.5
Diffusion coefficient of H^+ (m^2/s) D_{H^+}	9.31×10^{-9} ¹³⁾
Ionic mobility of H^+ ($m^2/V \cdot s$) u_{H^+}	3.62×10^{-7} ¹³⁾
Retardation factor of H^+ R_d	1.0
Diffusion coefficient of Cd^{2+} (m^2/s) $D_{Cd^{2+}}$	7.19×10^{-10} *
Ionic mobility of Cd^{2+} ($m^2/V \cdot s$) $u_{Cd^{2+}}$	5.60×10^{-8} ¹⁴⁾
Diffusion coefficient of CrO_4^{2-} (m^2/s) $D_{CrO_4^{2-}}$	1.07×10^{-9} ¹⁵⁾
Ionic mobility of CrO_4^{2-} ($m^2/V \cdot s$) $u_{CrO_4^{2-}}$	8.46×10^{-8} *

*calculated from Einstein relation.

含水率(Θ)を間隙率(体積含水率(θ))に置き換えることができ、これらの値を用いて式(23)により屈曲性を表す要素(τ)を求めた。

このような条件の下で砂質粘土土壌に対して浄化解析を行った。ただし、陽極/陰極間の電場強度は、100 V/m 一定とした。Fig. 6 は、三角形型電極配列を例として、カドミウムの浄化の進行状況を示したものである。ただし、濃度分布は初期カドミウム濃度を 1 として相対濃度で示している。また、Fig. 7 および Fig. 8 は、各電極配列でのカドミウムおよび六価クロムの浄化の進行の経時変化を示している。本研究では、重金属の浄化の程度を表す指標として土壌浄化割合という指標を用いた。土壌浄化割合とは、ある時間までに浄化された重金属の累積量と初期の重金属の総量の割合を表している。前報¹⁾において土壌の酸性化は、陰極を中心に陽極を三角形、四角形および六角形の多角形構造に配置するほうが、並列型の電極配置よりも酸性化が迅速に進行することを報告した。土壌の酸性化が浄化効率に強く影響するカドミウムの浄化においても、土壌の酸性化と同様に陰極を中心に陽極を三角形、四角形および六角形の多角形構造に配置するほうが、並列型より浄化が迅速に進行していることが分かる。このことから最も基本的な電極配列である並列型の電極配列よりも陰極を中心に陽極を多角形構造に配置するほうがカドミウムの浄化効率に優れていることが分かる。これは、主として並列型の電極配列では隣接する陽極と陰極間での水素イオンの線的な拡がり为主体で、面的な拡がりが多角形型の電極配列と比較して劣ることが原因として考えられる。一方、六価クロムの場合も、陽極を中心に陰極を多角形構造に配置するほうが、並列型よりも浄化が迅速に進行することが分かる。カド

Fig. 7 Effect of electrode configuration on cleanup efficiency of cadmium from sandy/clayey soil.

Fig. 9 Effect of electric field strength on cleanup efficiency of cadmium from sandy/clayey soil with triangular electrode configuration.

Fig. 8 Effect of electrode configuration on cleanup efficiency of hexavalent chromium from sandy/clayey soil.

Fig. 10 Effect of electric field strength on cleanup efficiency of hexavalent chromium from sandy/clayey soil with triangular electrode configuration.

ミウムおよび六価クロムのいずれにおいても、浄化はまず陽極と陰極を結ぶ領域で最も迅速に進行し、重金属が回収される側の電極（カドミウムでは陰極、六価クロムでは陽極）間を結ぶ領域で浄化の進行が遅くなることから、この領域における浄化の改善が必要になる。

4.2 電極間電場強度の影響

4.1 と同様に約 900 m² の汚染された土壌を対象に、三角形型電極配列における電極間電場強度が浄化に与える影響について検討した。ただし、陽極と陰極の設置距離は 3.0 m 一定とした。電極間電場強度を 50 V/m、100 V/m

および 150 V/m に設定した場合のカドミウムおよび六価クロムの土壌浄化割合の経時変化を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 9 および Fig. 10 から分かるように、電極間電場強度が 50 V/m の場合、カドミウムおよび六価クロムの浄化において土壌浄化割合 90% を達成するのに各々約 100 日を要したのに対し、電極間電場強度が 100 V/m の場合は、土壌浄化割合 90% を達成するのに各々約 50 日であった。また、150 V/m の場合、土壌浄化割合 90% を達成するのに各々約 30 日および約 35 日を要した。特に、電極間電場強度を 50 V/m から 100 V/m に増加させた場合

Fig. 12 Relationship between treatment time achieved cleanup efficiency of 80% and electrode spacing with triangular electrode configuration.

Fig. 6 Time history of cleanup of cadmium from sandy/clayey soil with triangular electrode configuration.

Fig. 5 Electrode arrangement indicated with pressure head (cadmium contaminated sandy/clayey soil).

の方が、電極間電場強度を 100 V/m から 150 V/m に増加させ場合より、浄化効率の大幅な改善が見られる。ただし、電極間電場強度の設定については、浄化効率だけでなく通電中の地盤温度なども考慮して決定する必要があると考えられる。

4.3 電極間距離の影響

三角形型電極配列における陽極と陰極の設置距離が浄化に与える影響について検討した。解析領域は、縦 16m、横 15m とし、その内側に 13m×13m の汚染領域を配置した。また、Fig. 11 に、カドミウムを浄化する場合を例

Fig. 11 Triangular electrode arrangement in different electrode spacing (cadmium contaminated sandy/clayey soil).

として、各電極間距離における電極の配置を示す。ただし、六価クロムを浄化するには、Fig. 11 の陽極と陰極の配置が逆になる。また、電極間電場強度は 100 V/m 一定である。Fig. 12 に、電極間距離を 1.2 m、2.0 m、3.0 m および 4.0 m に設定した場合の各々について、土壌浄化割合が 80% に達するのに要した時間と電極間距離の関係を示す。Fig. 12 から、土壌浄化割合 80% を達成するのに要した時間と電極間距離には比例関係が認められ、陽極と陰極の設置距離が長くなるほど浄化に要する時間が増加する。このように、浄化に要する時間は、電極間距離に強く依存することが分かる。ただし、実際に汚染サイトで浄化を実施する場合には、土壌の浄化効率の面か

だけでなく、ポーリングする電極井戸数や使用する電極数など、コスト面も考慮して適切な電極間距離を設定する必要がある。

5. 結 言

電流（電位）によって誘起されるイオン移動や電気浸透流による物質移動を、電氣的に発生する移流と考え、流量（水頭）に置き換えた数値解析手法を適用し、動電学的手法による重金属の浄化に与える電極配列などの影響について検討し、以下の結果が得られた。

- 1) カドミウムを浄化する場合、最も基本的な電極配列である並列型の電極配置よりも陰極を中心に陽極を多角形構造に配列するほうが浄化効率に優れている。また、六価クロムを浄化する場合も並列型よりも陽極を中心に陰極を多角形構造に配置するほうが浄化効率に優れている。
- 2) 浄化効率は電極間電場強度が増加するほど高くなる。特に、100 V/m 以下で電極間電場強度が浄化効率に与える影響が強い。
- 3) 浄化に要する時間は、電極間距離に強く依存し、陽極と陰極の設置距離が長くなるほど浄化に要する時間は長くなる。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）、No.15360475）の補助を受けたことを明記する。

References

- 1) M. Niinae, Y. Aoki, K. Aoki: Resources Processing, **52**, pp. 136–144 (2005)
- 2) N. Tanaka and H. Sugi: *Saku Keisei Hanno-Bunseki Kagaku ni-okeru Ouyo*, Sangyo Tosho (Tokyo), pp. 272–319 (1992)
- 3) M. Niinae, T. Aoe, T. Sugano, K. Aoki: Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **117**, pp. 127–132 (2001)
- 4) M. Niinae, T. Aoe, T. Sugano, K. Aoki: Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **117**, pp. 653–657 (2001)
- 5) Japanese Association of Groundwater Hydrology: *Chikasui Suishitsu no Kiso*, Rikogaku Tosho (Tokyo), pp. 61–75 (2002)
- 6) S. Iwata and Z. Uchijima: *Kankyo Dojyo Butsurigaku I-Tsuchi to Mizu no Butsurigaku*, Nourin Toukei Kyokai (Tokyo), pp. 100–105 (2001)
- 7) P.A. Domenico and F.W. Schwartz: *Chikasui no Kagaku II-Chikasui kankyogaku* (translation supervised by Y. Ohnishi), Dobokukogakusha (Tokyo), pp. 45–53 (1996)
- 8) H.M. Selim and D.L. Sparks: *Heavy Metals Release in Soils*, Lewis Publishers (Boca Raton), pp. 55–88 (2001)
- 9) G.R. Eykholt and D.E. Daniel: Journal of Geotechnical Engineering, **120**, pp. 797–815 (1994)
- 10) E.A. Jenne: *Adsorption of Heavy Metals by Geomedia*, Academic Press, pp. 427–443 (1998)
- 11) M. Nakano: *Tsuchi no Bussitsu Idogaku*, University of Tokyo Press (Tokyo), pp. 52–54 (1991)
- 12) M. Niinae, T. Aoe, T. Sugano, K. Aoki: Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **116**, pp. 855–860 (2000)
- 13) A.N. Alshawabkeh and Y. Acar: Journal of Environmental Science and Health, **A27**, pp. 1835–1861 (1992)
- 14) The Chemical Society of Japan: *Kagaku Binran*, Maruzen (Tokyo), p. 862 (1958)
- 15) B.S. Haran, B.N. Popov, G. Zheng, R.E. White: Journal of Hazardous Materials, **55**, pp. 93–107 (1997)
- 16) E.D. Mattson, R.S. Bowman, E.R. Lindgren: Journal of Contaminant Hydrology, **54**, pp. 99–120 (2002)