原位置動電土壌浄化法*

——その基礎と現状——

瀬 野 忠 愛**・平 田 雄 志***

In-situ Electrokinetic Soil Remediation; Fundamentals and Technology Status

Tadachika SENO and Yushi HIRATA

1. は じ め に

汚染物質の排出規制による環境対策は、大気や地表水といった環境中への汚染物質の排出量削減に一定の貢献をしてきた。しかしながら、その効果に反比例して、対策がより困難な土壌への排出量が相対的に増加してきた。排出・処理過程で出された廃棄物は地質圏の限定された小地域に集約的に排出される。汚染防止対策の不十分な廃棄物処分場からは、長期間の蓄積過程において汚染物質が浸出し、土壌つぎに地下水を汚染していくことが多い。地層中の汚染物質の拡散速度は非常に小さく、ひとたび土壌・地下水が汚染されると、希釈されるまでに膨大な時間が必要であり、農畜産物や水を介して周辺環境や人に被害を与えるおそれがある。

廃棄物中の有害物質の濃度は排出源や廃棄物の種類により大きく異なる。家庭、産業廃棄物中の有害物質濃度の一例を表1、2⁴⁾に示す。家庭からの廃棄物中には、乾電池・蛍光灯に由来する水銀、カドミウム、紙・ガラス・プラスチック・皮革などに由来する鉛、鉄、クロムなどが数～数百 mg/kg の濃度で有害物質が含まれている。一方、産業廃棄物では有害物質を重量%で数～数十%に及ぶ高い濃度で含むものも少なくない。

近年、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの有機塩素系化合物による土壌・地下水汚染が社会問題となっている。有名な事件としては、1981年サンノゼ市サンタクララバレー（通称シリコンバレー）にあるIC（集積回路）工場の地下タンクからの廃溶剤の漏出が挙げられる。日本でも毎年度、地方自治体が地下水調査

を行い、環境庁がまとめている。1988年度までの5年間の概況調査で約26,000本の井戸水が調査され、暫定基準値を超えた割合は5年間平均として、トリクロロエチレンが2.7%、テトラクロロエチレンで4.1%となっている（平成元年度環境白書）。

ここでは、原位置動電処理（以後 EK 法と呼ぶ）の原理と現状について述べる。このプロセスの概略を図1に示す。汚染土壌中に適当な間隔（パイロットスケールの実験では約 0.7 m）で電極を設置し、電場による電気泳動および電気浸透といった界面動電現象を利用して汚染物質の濃縮・除去を行う方法である。この技術は軟弱地盤を強化する方法として土木工学分野で古くから研究されてきたが、最近になって土壌汚染物質除去の *in-situ* 処理法として再び脚光を浴びるようになってきた。その主な理由として、

1) *in-situ* 処理のため、環境上問題となる汚染物質の輸送を避けられ、コスト効率がよい。

2) 現在主流のポンプ吸い上げ処理に較べて、砂層のみならず粘土、シルト層にも適用可能である。

3) 汚染物質のブルームの方向を変化させる、微生物処理と組み合わせる、植物に蓄積させるなど幅広い応用が期待される。

などが挙げられる。この処理法による除去過程は三段階に分けられる。陽極での水の電気分解の結果生じる Acid Front（強酸性領域）の陰極方向への進行に伴い、土壌に吸着している汚染物質が水素イオンとの交換反応により、間隙流体中に溶出してくる。次に、溶出した汚染物質はその電荷に応じて陰極もしくは陽極方向へ電気泳動により移動し、両端井戸にて効率的に除去される。一般的に重金属は酸性になると土壌表面から脱着する性質と電位差による輸送を組み合わせた巧妙な除去技術である。しかしながら、汚染物質や土壌の種類により物理

* 平成9年11月13日本会第99回例会において発表

** 静岡大学工学部システム工学科

*** 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻
平成9年9月9日受理

表1 家庭からの廃棄物中の有害物質 [mg/kg]

有害物質 対象ごみ		Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Hg	As
〇市	焼却ごみ	3.68	94.5	715	244	54.2	0.272	
東京都	可燃ごみ	3.95	134	485	812	29.4	0.426	2.97
	不燃ごみ	6.03	283	1 520	373	136	11.9	16.2
川崎市	混合ごみ	0.35	19.6	232	58.6	25.8	0.384	
神奈川県	可燃ごみ	1.83	10.28	327	66.3	45.3	1.051	
アメリカ	都市ごみ	<3	55	240	21	12	0.27	

表2 産業廃棄物中の有害物質 [mg/kg]

有害物質		Cd	Pb	Cr	As	CN	Hg
汚染	メッキ	nd~1 200	nd~11 000	32~300 000	nd~49	nd~3 700	nd~7.4
	酸洗い	nd~7.0	11~4 700	36~130 000	nd~88	520	nd~0.41
	焼き入れ	nd	3~19	8~8 800	1.9	3 300~53 000	
	研磨	nd~3 700	3~14 800	nd~2 900	4.8~480	nd	nd
	塗装	nd~8.3	50~17 500	nd~3 100	nd		nd~0.25
	製紙	nd	nd~94	nd	nd		nd~4.6
	排水処理	nd~5 500	nd~17 000	nd~2 400	nd~73	nd~11	nd~73
鉍滓	スラグ	nd~15	24~16 000	1 150~41 400	nd		nd~0.35
	鋳物砂	nd~4.5	2.5~2 600	15~130	nd~5.1		nd~0.12
ばいじん		nd~500	1~86 000	4.0~19 000	1.3~230	nd	nd~105
燃えがら		nd~840	64~7 300	85~2 800	nd~7.0	nd	nd
廃油		nd	nd~870				0.002~0.08

図1 原位置動電処理プロセスの概要

・化学的性質が異なり、効率的な除去のための操作条件はまだ未解明である。

米国では、この除去技術の開発を MIT と LSU（ルイジアナ州立大学）が精力的に行っている。特に、LSU では将来実用化可能な技術であり、かつ、社会的にも緊急に開発すべき技術と認められ、大学より建物、資金援助を受けて研究した後、大学教官がベンチャー企業を設立した。彼らは各方面からの資金援助を受けて、川床汚泥からの鉛除去をパイロットスケール規模で行っている。初期鉛濃度が 4500 mg/kg であったものが30週間後には 300 mg/kg まで減少したと報告している。また、放射性物質の除去実験も行っており、難溶性の沈殿物を生じないものについては結果は良好であると述べている。さらに、有機物除去への拡張を試みている。

2. 電場土壌中での物質移動モデル

水頭差と電位勾配による土壌中の流体、化学種 m の Fluxes (J_w, J_m) と電流密度 (I) は以下のように表される。

$$J_w = -K_h(\theta) \nabla \phi - K_e(\theta) \nabla E \dots\dots\dots (1)$$

$$J_m = \theta D_{ij} \nabla (-C_m) + \theta C_m \left\{ \frac{1}{Z_m} u_{ij}^* + K_e(\theta) \right\} \nabla (-E) + \theta C_m K_h(\theta) \nabla (-\phi) \dots\dots\dots (2)$$

$$I = F \theta \sum_{m=1}^N Z_m D_{ij} \nabla (-C_m) + \sigma^* \nabla (-E) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 K_h は透水係数、 ϕ は全水頭（圧力水頭と位置水頭の和）、 K_e は電気透水係数、 E は電位である。(1) 式右辺第 1 項はダルシーの式による多孔質内浸透流れを、第 2 項は電気浸透流れ²⁾を表している。一般に土壌中の粘土鉱物や砂の表面にはシラノール基などの水酸基が存在しており、土壌粒子表面は負に帯電している。その結果、表面近傍（電気二重層内）には正の電荷をもつイオンが電気的中性を保つために集合してくる。電場が

形成されると、この領域の流体は陰極方向へ流れ出す。土壌粒子より離れた領域の流体は粘性により誘引され同方向へ流れる。これが電気浸透流れである。(2) 式右辺第 1 項は濃度勾配による拡散、第 2 項は電気泳動・電気浸透による、第 3 項は水頭差による移動を表している。 θ は体積含水率、 D_{ij} は多孔質内有効拡散係数、 C_m, Z_m は化学種 m の濃度、電荷、 u_{ij}^* は多孔質内有効イオン移動度である。(3) 式は総イオンの移動量を電流密度としている。 F はファラデー定数、 σ^* は多孔質内有効伝導度である。 $D_{ij}, u_{ij}^*, \sigma^*$ はそれぞれ以下の式で表す。

$$D_{ij} = \alpha_T \|V\| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{V_i V_j}{\|V\|} + D_m \tau_i \delta_{ij} \dots\dots\dots (4)$$

$$u_{ij}^* = \frac{D_{ij} Z_m F}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

$$\sigma^* = F \theta \sum_{m=1}^N Z_m C_m u_{ij}^* \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 α_T, α_L は横、縦分散長、 V_{ij} は i, j 方向の実流速、 $\|V\|$ は実流速のノルム、 D_m は分子拡散係数、 τ_i は i 方向の屈曲率、 δ_{ij} はクロネッカのデルタである。ただし、後で示すシミュレーション結果では土壌中の流速は非常に小さいと仮定して、分子拡散のみを考慮した。(5) 式は Nernst-Townsend-Einstein の関係を多孔質体にも適用した。

化学種 m の物質収支式を以下に示す。

$$\frac{\partial(\theta C_m)}{\partial t} = -\nabla J_m + \sum_i R_i^m \dots\dots\dots (7)$$

右辺第 2 項は吸着・脱着反応、錯体形成などの液相反応、沈殿・溶解反応などによる生成・消滅項である。溶質が単位体積あたり単位時間吸着・離脱する量は

$$R_i^m = -\rho_b \frac{\partial s}{\partial t} \dots\dots\dots (8)$$

表 3 代表的な吸着等温式

Freundlich 型吸着等温式 $s = K \frac{n}{\rho_b} C^a$	$a = 1 \dots$ 線形平衡吸着等温式 $1 + K \dots$ 減衰係数 $n \dots$ 空隙率
Langmuir 型吸着等温式 $s = \frac{K_1 C}{(1 + K_2 C)}$	希薄溶液から比較的多量のイオンを特異吸着する反応（リン酸固定、重金属の特異吸着）
非平衡・可逆型吸着等温式 $\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{n}{\rho_b} (K_1 C - K_2 s)$	右辺 + $\dots$ 液相 $\rightarrow$ 固相 $\dots$ 固相 $\rightarrow$ 液相
混合型吸着等温式 $\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{n}{\rho_b} (K_1 C - K_2 s) + K_3 \frac{n}{\rho_b} \frac{\partial C}{\partial t}$	平衡 + 非平衡 $K_1, K_2, K_3 \dots$ 吸着・離脱・平衡係数

図2 鉛濃度の経時変化シミュレーション

で表される。ここで、 ρ_b は多孔質体の仮比重、 s は乾燥多孔質体単位重量あたりの吸着量である。代表的な吸着等温式を表3³⁾に示す。以上の式を無次元化し、操作条件を考慮した境界条件の下で、(3), (7), (8) 式を連立させて解く。

水頭差による浸透流れは無い、飽和土壌である、鉛の土壌への吸着は Langmuir 型で表されるなど簡単化したシミュレーション結果の一例を図2, 3に示す。模擬土壌はカオリナイトである。最初、一様に鉛で汚染されていたものが、徐々に陰極側の井戸に濃縮されていく様子が分かる。なお、電極への鉛の析出反応は考えていない。陽極から 0.6~0.8 m あたりに窪みが見られるが、この領域は Acid Front と Basic Front がぶつかる領域と一致している。この領域では電気伝導度の変化が大きく、従って、電位勾配が異なり、電気泳動・浸透流れの大きさが変化するためと思われる。図3に鉛除去量、土壌への吸着量、水酸化鉛の生成量の経時変化を示す。pH 2 以下では、水素イオンに取って代われ、鉛は土壌に吸

図3 鉛除去量の経時変化シミュレーション

図4 ベンチ・スケール実験装置

着しないと仮定しているため、吸着量は急激に減少している。水酸化鉛は陰極付近の pH 10 以上の領域で生成するが、Acid Front の進行に伴い減少していく。除去量と電力量の関係をシミュレーションするなどして最適操作条件を検討している。

3. ベンチ・スケールの銅除去実験

間隙が水で満たされたカオリナイト粘土に電場を印加

図5 土壌内 pH 分布

して電気浸透流を引き起こし、陽極から低 pH 溶液を流入させながら銅イオンの脱着および脱着した銅イオンの陰極への輸送を検討した例を以下に紹介する。

実験装置の概略を図 4 に示す。装置は、粘土を充填するアクリル円筒槽（内径 2 cm）と電解槽からなり、充填槽と電極槽の間は孔径 $0.5\ \mu\text{m}$ のガラスフィルターで仕切られている。電極には円盤状のグラファイトを用い、電極間距離を 21 cm とした。電気分解により陽極では酸素、陰極では水素が発生し、そのために電極近くの液の pH は陽極では低下、陰極では上昇する。このような濃度分布の形成を防ぐために電極液をマグネチックスターラーで攪拌した。電極液の pH を一定に保つためにマイクロチューブポンプを用いて電極液を連続的に供給し、さらに電気浸透流により両極槽の液面高さが変化して液圧差が生じるのを防ぐためにオーバーフローさせた。また、pH 分布を測定するためにアクリル円筒槽の側壁 5 個所に微小な孔をあけ、そこから間隙水を pH 試験紙に染み込ませ pH を測定した。pH 測定を行わない間はこの微小孔に蓋をして漏出を防いだ。陰極液の銅イオンの濃度を原子吸光法により測定し、陰極槽に移動した銅イオン量を求めた。

初期合計濃度 $N_{\text{Cu}}=0.06\ \text{N}$ 、 $\text{pH}=4$ の硫酸銅水溶液中で銅イオンを吸着させたカオリナイトを円筒槽に充填し、両極間に 17.5 V の電圧を印加した場合の土壌内 pH 分布を図 5 に示す。図中の横軸の無次元距離は電極間距離に対する陽極からの距離の比を表す。電圧印加直後で

図 6 陰極液中の銅イオン濃度経時変化

は土壌内 pH は 4 近傍にあり、48 時間経過しても陽極側で僅かに減少するだけである。105 時間経過すると陽極近くの pH は 2 近くまで減少し、無次元距離が 0.35 から 0.55 の間で大きな pH 変化が生じている。これは陽極から酸素が発生するために水素イオン濃度が増加し、それが電気浸透流と電気泳動により陰極へ向かって移動していることを示す。このように pH が大きく変化する先端部を Acid Front と呼ぶ。さらに時間が経過すると、電圧印加 226 時間後、298 時間後のデータが示すように

図 7 パイロット・スケール実験装置

表 4 パイロット・スケールの実験条件

Parameters (1)	PST1 (2)	PST2 (3)	PST3 (4)
Current (mA)	1,700	1,700	1,700
Duration (h)	1,300	2,950	2,500
Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	133	133	133
Initial conditions			
In-situ soil pH	4.7	4.7	4.2
Concentration of lead (mg/kg)	856	1,533	5,322
Water content (%)	44.1	44.3	24.6
Dry unit weight (kN/m^3)	12.1	12.1	17.8
Saturation (%)	91	91	90.0

Acid Front は陽極へ向かって移動し、それよりも陽極側の pH は低い一定値となる。この Acid Front の進行とともに銅の脱着が行われ、脱着した銅イオンは電気浸透流に乗りながら電気泳動によって陰極へ移動する。

このような Acid Front の進行は pH 指示薬を用いて間隙液を着色することによって可視化することができる。チモールブルーを用いて黄色に着色したカオリナイトを円筒槽に充填し電圧を印加すると陽極側から赤色の低 pH 領域が陰極へ向かって進行して行く様子が観察できた。

陰極液中の銅イオン濃度の経時変化を図 6 に示す。陰極槽に輸送される銅イオンの速度は電圧印加初期が最大であり、時間の経過とともに減少した。この減少は次のように説明できる。土壌内の初期状態は $\text{pH}=4$ で一定であるので、電気伝導度も一定であり、その結果、電位勾配も一定となる。電圧を印加した後は、陽極から Acid Front が陰極へ向かって進行し、土壌内の pH が低下する。低い pH 領域では電気伝導度が大きいため

に電位勾配が小さくなり、銅イオンの泳動速度が遅くなる。また、pH が低くなるとシラノール基に起因するカオリナイト表面の負電荷が減少して陰極へ向かう電気浸透流速も減少する。このような効果が相乗して銅イオンの陰極への輸送速度が時間とともに減少したと考えられる。300時間後に陰極液中の銅イオン量と陰極板上の銅の析出量から銅の除去率を求めると52%であった。印加電圧を 45 V に上げると、初期の陰極へ銅イオンの輸送速度は約 3 倍となったが、時間の経過とともに輸送速度は減少した。また、電圧印加200時間後の銅イオンの回収率は71%であり、200時間以内では印加電圧を増加すると回収率は向上する。

3. パイロット・スケールの鉛除去実験

LSU のグループでは約 1 トンの Georgia kaolinite (模擬土壌) からの鉛除去実験をパイロット・スケールで行い、定電流操作条件下 ($133 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)、2,950時間後、使用電力 $700 \text{ kW}/\text{m}^3$ で80%以上の除去に成功したと報告¹⁾

図 8 土壌内 pH 分布

図9 土壌内鉛濃度分布

している。実験条件を表4に、装置の概略を図7示す。テストセルは幅 91.4 cm, 深さ 91.4 cm, 長さ 182.9 cm, 電極間距離約 70 cm, 電極には直径 6.35 cm, 長さ 76.2 cm のカーボングラファイトを使用している。図中に示す位置で電位, pH, 温度, 水分率, 鉛濃度などをサンプリングしている。図8, 9に最終の土壌内 pH 分布と鉛濃度分布の一例を示す。陰極から約 20 cm あたりで pH 分布の急勾配がみられ, Acid, Basic Front のぶつかる領域と一致する。この場所で土壌の亀裂が観察される。我々のシミュレーションで鉛濃度の窪みが起きる領域と一致している。濃度分布については, 鉛が陰極近傍の土壌に水酸化鉛として蓄積されている様子がわかる。

4. お わ り に

砒素, カドミウム, クロム, 銅, 鉄, 鉛, 水銀, ニッケル, 亜鉛など金属類の除去については, ベンチ・スケールの実験で有効性が確認され, 特に, 鉛についてはパイロット・スケールのフィールド実験へ進展している。放射性物質についてはウランに対しては有効, しかし, 難溶性の沈殿物を生じるラジウム, トリウムについては工夫が必要であるとの報告がある。また, 有機物については, BTEX, フェノール, ヘキサクロブタジエン, ヘキサクロベンゼンなどの除去実験が行われ, その有効性が検討された。また, さらに除去効率を高めるために陰極の pH コントロール, 有効なバイオサーファクタントの添加などの試みがなされている。この処理法の

応用として, 微生物処理, Phytoextraction (植物への蓄積) など他の除去技術との組み合わせが模索されている。また, 処分場からの漏出の自動検知と修復に利用する試みがなされている。

この処理法の有効性は, 土壌と汚染物質の物理的・化学的性質 (空隙率, Z 電位の pH 依存性, CEC, 電気移動度など) に大きく左右される。しかしながら, 日本では十分にそれらの基礎的データが整理されていない現状である。微力ではあるが, 他分野の研究者とも協力してそれらを整理, データベース化していきたいと考えている。

また, モデルについても考慮すべきパラメータが非常に多く, 特に, 錯体形成など化学反応, 不飽和流動のヒステリシスなどを考慮すると, 膨大なプログラム量になる。また, 巨大なマトリックスを解かなくてはならなくなるので, 一層の工夫が必要である。

参 考 文 献

- 1) Acar, T. B., et al., *J. of Geotech. Engrg, ASCE*, 122, 173 (1996)
- 2) Shapiro, A. B., et al., *PhysicoChem. Hydrodyn.*, 11, 785 (1989)
- 3) 地下水問題研究会編; 地下水汚染論—その基礎と応用—, 共立出版, 22 (1994)
- 4) 中杉修身; 廃棄物処理における微量有害物質汚染の動向とその対策, 産業公害, 22, 73 (1986)