論文

一定印加電圧下での動電学的土壌浄化における カドミウムの濃度分布*

新 苗 正 和¹ 青 江 崇²
菅 野 強³ 青 木 謙 治⁴

Distributions of Cadmium on Electrokinetic Soil Remediation under Condition of Constant Applied Voltage

by Masakazu NIINAE¹, Takashi AOE², Tsuyoshi SUGANO¹ and Kenji AOKI¹

1. Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501
2. Graduate Student, Kyoto University

Restoration of contaminated soils to an environmentally acceptable condition is important. Various methods currently used have advantages and limitations in remediating contaminants in soils. In fact, most successful in situ remediation technologies are restricted to soils with relatively high hydraulic conductivity and can not be used for fine-grained deposits. One of the newer techniques in soil remediation is a method based on electrokinetic phenomena in soils. Electrokinetic soil remediation is an effective in situ separation and removal technique used for extraction of heavy metals and some organic compounds from fine-grained soils. The technology uses electricity to affect chemical concentrations and water flow through the pores of soils.

In the present study, the distributions of cadmium in the electrokinetic processing of kaolinite under the condition of constant applied voltage are predicted using a theoretical model that incorporates equilibrium chemistry and the results are compared with experimental findings. The results obtained in this study are summarized as follows:

The distributions of pH and cadmium simulated by the model show relatively good agreement with experimental results. The steepness of the pH jump and its influence on the distribution of cadmium are clearly seen. Cadmium accumulates in the region of the pH jump to the cathode. As a consequence of the focussing of cadmium in the region of the pH jump to the cathode, the decrease in the volume of soil to excavate from the site is advantageous. From experiments, it was also found that the progress of electrokinetic processing of cadmium could be grasped to a certain extent by monitoring the local voltage and the current density.

KEY WORDS : Electrokinetics, Contaminated Soils, Soil Remediation, Cadmium

1. 緒 言

重金属などの有害汚染物質は地下に浸透し、土壌や地下水を汚染する。地下の環境は地上の環境と異なり汚染物質を蓄積しやすく、数十年前の行為によって土壌や地下水が汚染されていることも珍しくない。わが国の土壌汚染は鉱山由来の銅、カドミウム、ヒ素などによる農用地汚染に始まり、最近では工場跡地などの再開発や水質汚濁防止法に基づく地下水モニタリングにより、市街地の土壌汚染も次第に明らかにされつつある。こうした市街地の土壌汚染では、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの他に、カドミウム、水銀、ヒ素、六価クロムなどの重金属が検出されることが多い(平田, 1996)。

近年、汚染土壌や地下水に対する原位置浄化法の研究・開発が活発に行われている。原位置浄化法はオンサイトあるいはオフサイト方式と比べて処理コストが低い、環境破壊が少ない、有害物

質による現場従事者への曝露の危険性が小さいなどの利点を有している。しかし、実用化あるいは提案されている多くの原位置浄化技術は、現在多くの汚染サイトで見られる低透水性地盤への適用が困難であると言われている。

最近、粘土やシルト層といった微細な土壌粒子で構成された透水性の低い地盤中の汚染物質の処理にも適している原位置浄化法として、界面動電現象の利用が検討されるようになってきた(Shapiro et al., 1989; Alshawabkeh and Acar, 1992; Pamukcu and Wittle, 1992; Shapiro and Probstein, 1993; Hicks and Tondorf, 1994; Coletta et al., 1997; 新苗ら, 1998)。この処理方法は地盤中に適当な間隔で電極を配置し、直流電流を流すことによりイオン移動(電気泳動)や電気浸透といった界面動電現象を引き起こして汚染物質の濃縮・除去を行う方法である。本手法は先に述べた原位置浄化法の利点および低透水性地盤に適用できること以外にも、汚染物質を電場でコントロールすることにより、処理ゾーンの外への拡散がほとんどないという利点も有する。しかし、土壌中で起こるプロセスの複雑さ故に、汚染物質や土壌特性による効果の違い、効率的除去のための操作条件について未解明の点が多く、系統的な研究が強く望まれている。

カドミウムは重金属汚染物質として代表的なものであり、重金属の移動度および人為的な影響の全体的な評価において、重金属

* 2000年4月20日受付 6月16日受理 平成11年度資源・素材関係学協会合同秋季大会および資源・素材学会平成12年度春季大会において一部発表

1. 正会員 工博 京都大学助手 工学研究科資源工学専攻
2. 京都大学院生 工学研究科資源工学専攻
3. 正会員 工博 京都大学助教授 工学研究科資源工学専攻
4. 正会員 工博 京都大学教授 工学研究科資源工学専攻
【著者連絡先】FAX 075-753-5428(京大・資源)
キーワード: 動電学, 汚染土壌, 土壌浄化, カドミウム

の中で最も優先して浄化対策を講ずる必要がある(Förstner, 1999)。そこで本研究ではカドミウムを対象重金属とし、動電学的手法を一定の印加電圧の下で適用した場合の土壤中でのカドミウムの挙動を数値解析および実験の両面から検討した結果について報告する。

2. 数 値 解 析

2・1 物質輸送式

化学種 j の土壤中の単位面積当たりの総流束 J_j は次の Nernst-Plank の式で示される (Shapiro et al., 1989; Alshawabkeh and Acar, 1992)。

$$J_j = -D_j^* \frac{\partial C_j}{\partial x} - C_j(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} - C_j k_h \frac{\partial h}{\partial x} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、添え字 j は化学種を、 D_j^* は化学種 j の多孔質内有効拡散係数、 C_j は濃度、 u_j^* は多孔質内有効イオン移動度、 E は電位差、 k_e は電気浸透係数、 h は水頭、 k_h は透水係数を、また、 x は直線距離を示している。右辺第 1 項は濃度勾配による拡散 (Fick の第一法則)、第 2 項はイオン移動や電気浸透による、第 3 項は動水勾配による移動 (Darcy の法則) を表している。なお多孔質内における有効拡散係数と有効イオン移動度は、無限希釈の自由溶液中の拡散係数 D_j とイオン移動度 u_j との間に次の関係がある (Alshawabkeh and Acar, 1992)。

$$D_j^* = D_j \tau \quad \cdots \cdots (2)$$

$$u_j^* = u_j \tau \quad \cdots \cdots (3)$$

$$= \frac{D_j z_j F}{RT}$$

ここで τ は屈曲性を表す要素で、土壤試料の直線長さを L_s 、物質の移動する経路長を L_T とすると、 $\tau = L_s^2 / L_T^2$ で表される。 n は間隙率、 z_j は化学種 j の電荷数、 F は Faraday 定数、 R は気体定数を、また、 T は絶対温度を示している。

化学種 j の物質収支式は次式で示される。

$$\frac{\partial n C_j}{\partial t} = -\frac{\partial J_j}{\partial x} + n R_j \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで R_j は吸着 / 脱着、沈殿 / 溶解、酸化 / 還元および液相反応などによる単位土壌流体体積当たりの水溶性物質 j の生成割合を示す。式 (1) および式 (4) より次式が導かれる。

$$\frac{\partial n C_j}{\partial t} = D_j^* \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + [(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] \frac{\partial C_j}{\partial x} + n R_j \quad \cdots \cdots (5)$$

ただし、電気浸透係数、透水係数、土壌内部の電位勾配および動水勾配は一定と仮定している。液相での化学反応については別に化学種ごとの関係式を用いて計算することとし、ここでは R_j について吸着反応のみについて考慮すると、 R_j は次式で示される (Alshawabkeh and Acar, 1992)。

$$R_j = \frac{\rho}{n} \frac{\partial S_j}{\partial t} \quad \cdots \cdots (6)$$

$$= -\frac{\rho}{n} \frac{\partial S_j}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial t}$$

ここで ρ は土壌の乾燥密度、 S_j は乾燥土壌の単位重量当たりの化学種 j の吸着量を示している。代表的な吸着等温式には Henry 型、Freundlich 型および Langmuir 型などがあるが、吸着反応が迅速に平衡に達する場合あるいは物質濃度がそれほど高くない場合には吸着等温式は直線で近似できることから、ここでは Henry 型の吸着等温式を仮定することになると、式 (6) は次式で示される。

$$R_j = -\frac{\rho}{n} K d_j \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad \cdots \cdots (7)$$

ここで $K d_j$ は分配係数を示す。式 (5) および式 (7) から次式が導か

れる。

$$R d_j \frac{\partial n C_j}{\partial t} = D_j^* \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + [(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad \cdots \cdots (8)$$

ここで $R d_j$ は

$$R d_j = 1 + K d_j \frac{\rho}{n} \quad \cdots \cdots (9)$$

で示され、遅延係数と呼ばれる。

次に境界条件について考える。境界は電極部分に当たるため、電極反応に伴う物質の増減を考慮する必要がある。Faraday の法則より、物質の総流束 J_j と電流密度 I との間には次の関係がある。

$$I = F \sum_{j=1}^N z_j J_j \quad \cdots \cdots (10)$$

ここで N は与えられた化学種の総数を示す。本研究では電極にグラフアイトのような不活性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、本研究では水の電気分解反応のみとしているので、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。この場合、陽極および陰極での境界条件式は各々次式で示される。

$$-D_{H^+}^* \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} - [(u_{H^+}^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] C_{H^+} \Big|_{x=0} = \frac{I}{F} \quad \cdots \cdots (11)$$

$$-D_{OH^-}^* \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial x} - [(u_{OH^-}^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] C_{OH^-} \Big|_{x=L} = -\frac{I}{F} \quad \cdots \cdots (12)$$

ただし、陽極では水素イオンのみが、陰極では水酸化物イオンのみが計算されているが、一方のイオン濃度については水のイオン積から計算されることになる。他の化学種については電極反応に関与しないものとし、境界条件式は次式で示される。

$$-D_i^* \frac{\partial C_i}{\partial x} - [(u_i^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] C_i = 0 \quad \cdots \cdots (13)$$

上記境界条件の下で式 (8) を有限差分法を用いて物質移動の数値計算を行った。まず、式 (8) の左辺に対して前進差分を、右辺に対して中心差分を適用して近似し差分方程式を導いた。これは移流・拡散方程式に対する最も基本的な手法である。しかしこの場合、式 (8) の右辺第 2 項の移流速度に関する項 $[(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] \frac{\partial C_j}{\partial x}$ が大きく変化した場合に解の安定性が保たれなくなった。そこで式 (8) の右辺第 2 項に対して中心差分ではなく、次に示すような風上差分を用いることにした。

$$n R d_j \frac{C_{j,i}^{k+1} - C_{j,i}^k}{\Delta t} = D_j^* \frac{C_{j,i+1}^k - 2C_{j,i}^k + C_{j,i-1}^k}{(\Delta x)^2} + [(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] \frac{C_{j,i+1}^k - C_{j,i}^k}{\Delta x}, (u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} > 0$$

$$[(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}] \frac{C_{j,i}^k - C_{j,i-1}^k}{\Delta x}, (u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \leq 0 \quad \cdots \cdots (14)$$

ここで j は化学種、 $i (= 1, 2, \dots, N)$ は節点番号、 k は時間を示している。この場合、計算精度は 2 次ではなく 1 次となる。中心差分の場合、計算精度は 2 次であるが、Courant 条件を満たしていても解が振動し、数値安定性を保つことが困難であった。風上差分の場合、計算精度は中心差分に比べて落ちるが解は安定する。ここで、

$$\alpha = \frac{D_j^*}{n R d_j} \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad \cdots \cdots (15)$$

$$\gamma = \frac{(u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x}}{n R d_j} \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad \cdots \cdots (16)$$

とすると、式(14)は次式で表すことができる。

$$C_{j,i}^{k+1} = \begin{cases} (\alpha + \gamma)C_{j,i+1}^k - (2\alpha + \gamma - 1)C_{j,i}^k + \alpha C_{j,i-1}^k (u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} > 0 \\ \alpha C_{j,i+1}^k - (2\alpha - \gamma - 1)C_{j,i}^k + (\alpha - \gamma)C_{j,i-1}^k (u_j^* + k_e) \frac{\partial E}{\partial x} + k_h \frac{\partial h}{\partial x} \leq 0 \end{cases} \quad (17)$$

式(17)を用いることにより、化学種 j に対して次の時間ステップにおける濃度計算を行った。ただし、本研究では $\partial h / \partial x = 0$ とし、動水勾配による移流の項は無視している。

本研究では対象重金属としてカドミウムを選び、その場合に考えられる化学反応として以下に示す反応を考慮した。

上記反応は移流、拡散およびイオン移動などによる物質移動速度と比べて迅速に起こると仮定し、各化学種の移動が終わる微小時間後に以下に示す化学平衡条件を満足するように濃度調整および物質濃度が決定された。

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (21)$$

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 = K_s \quad (22)$$

$$\frac{[Cd(OH)_3^-]}{[Cd^{2+}][OH^-]^3} = \beta_3 \quad (23)$$

ここで K_w は水のイオン積、 K_s は溶解度積および β_3 は安定度定数を示している。濃度の調整は各々の化学種について濃度変化 ΔC_j を求めることによって行う。ただし、式(22)の $Cd(OH)_2$ の生成反応については、左辺の値が溶解度積の値を超えた場合のみ計算した。以上式(21)から式(23)を考慮し、一度に連立させることにより濃度変化 ΔC_j を求め、カドミウムとの反応に伴う水酸化物イオンの消費を考慮して数値解析を行った。ただし、この場合高次の連立方程式を解く必要があり、本研究では減速ニュートン法を用いた。

2・2 数値解析結果および考察

2・2・1 pH 分布 本研究において解析に用いたパラメータを Table 1 に示す。土壌試料の長さおよび印加電圧は後で示す実験と同条件に設定した。また、間隙率 n および屈曲性を表す要

Table 1 Model parameters

Porosity [%]	n	50.0
Tortuosity factor	τ	0.35
Applied voltage [V]	ΔE	20.0
Length of porous media [cm]	L	20.0
Retardation factor	R_d	10.0
Initial pH		5.0
Coefficient of electroosmotic permeability [$cm^2/V \cdot s$]	k_e	$3.60 \times 10^{-5} \text{ }^1$
Initial Cd concentration [mol/dm^3]		1.00×10^{-3}
Diffusion coefficient of H^+ [cm^2/s]	D_{H^+}	$9.31 \times 10^{-5} \text{ }^2$
Diffusion coefficient of OH^- [cm^2/s]	D_{OH^-}	$5.30 \times 10^{-5} \text{ }^3$
Diffusion coefficient of Cd^{2+} [cm^2/s]	$D_{Cd^{2+}}$	$7.19 \times 10^{-6} *$
Diffusion coefficient of $Cd(OH)_3^-$ [cm^2/s]	$D_{Cd(OH)_3^-}$	7.19×10^{-6}
Ionic mobility of H^+ [$cm^2/V \cdot s$]	u_{H^+}	$3.62 \times 10^{-3} \text{ }^2$
Ionic mobility of OH^- [$cm^2/V \cdot s$]	u_{OH^-}	$2.06 \times 10^{-3} \text{ }^3$
Ionic mobility of Cd^{2+} [$cm^2/V \cdot s$]	$u_{Cd^{2+}}$	$5.60 \times 10^{-4} \text{ }^4$
Ionic mobility of $Cd(OH)_3^-$ [$cm^2/V \cdot s$]	$u_{Cd(OH)_3^-}$	2.80×10^{-4}
Ion product [$(mol/dm^3)^2$]	K_w	1.00×10^{-14}
Solubility product of $Cd(OH)_2$ [$(mol/dm^3)^3$]	K_s	$2.51 \times 10^{-14} \text{ }^5$
Stability constant of $Cd(OH)_3^-$ [$(mol/dm^3)^{-3}$]	β_3	$2.00 \times 10^{10} \text{ }^5$

1) Segall and Bruell, 1992 ; 2) Alshawabkeh and Acar, 1992 ; 3) Atkins, 1993 ;

4) 日本化学会, 1958 ; 5) Ringbom, 1965 ; * Einstein の関係式より算出

素 τ は、粘土質土壌の代表的な値を用いた。遅延係数 R_d に対する正確な値が無いため、土壌とまったく反応しない場合は $R_d = 1$ であること、また、最大でも $R_d = 20$ 程度の値が用いられていることから、本研究ではその中間値として $R_d = 10$ を用いた。カドミウムの液相内における反応は、先に示したように $Cd(OH)_2$ の沈殿生成反応および $Cd(OH)_3^-$ の錯形成反応を考慮した。なお $Cd(OH)_3^-$ の拡散係数およびイオン移動度のデータがないことから、拡散係数については Cd^{2+} と同じに、イオン移動度については Cd^{2+} の半分と仮定した。

土壌内における pH 分布の経時変化を Figs.1 および 2 に示す。どちらも同じ図であるが Fig.2 は pH が急激に変化する領域を拡大して示している。水の電気分解反応の結果、陽極から H^+ が、陰極から OH^- が発生し、各々が陰極および陽極方向へ進行し、両者の衝突により pH が急激に変化する領域が存在することが分かる。ここではこの衝突領域を pH ジャンプと呼ぶことにする。pH ジャンプは H^+ のイオン移動度が OH^- のイオン移動度より大きいため、陰極寄りになっていることが分かる。Fig.2 を見ると pH ジャンプは 24 時間から 48 時間にかけて一度陰極方向へ移動し、その後徐々に pH ジャンプは陽極方向へと移動している。pH ジャンプを境に酸性領域と塩基性領域にはっきり分かれることが分かった。

2・2・2 カドミウム濃度の経時変化 Fig.3 および 4 に土壌内のカドミウム濃度の経時変化を示す。どちらも同じ図であるが縦軸のスケールを変えて示している。カドミウムが pH ジャンプから陰極側にかけて蓄積していることが分かる。また、カドミウムが蓄積している部分をさらに拡大して検討した結果、先に示し

Fig.1 Calculated distributions of pH.

Fig.2 Calculated distributions of pH.

Fig.3 Calculated distributions of Cd concentration.

Fig.4 Calculated distributions of Cd concentration.

た pH 分布の経時変化に対応してカドミウムが蓄積していることが分かった。また、Fig.4を見るとカドミウムは酸性化された領域では陰極方向にスムーズに進行し、pH ジャンプから陰極側にかけて滞留していることが分かる。酸性化された領域ではカドミウムはほぼ完全に除去されている。酸性化された領域ではカドミウムは Cd^{2+} として存在し、イオン移動と電気浸透による移流が主な駆動力となって陰極方向に移動することになる。pH の高い領域では $\text{Cd}(\text{OH})_2$ として沈殿する。ただし pH がさらに高くなると $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ も形成されることになる。しかし、数値解析結果からは pH ジャンプより陰極側での $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ の陽極方向への移動は顕著には見られなかった。先に示した pH 分布の経時変化において、24 時間から 48 時間にかけて pH ジャンプが一度陰極方向に移動したのは、陰極近傍へのカドミウムの移動と主に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の生成による OH^- の消費が大きく影響したものと考えられる。その後大部分のカドミウムが $\text{Cd}(\text{OH})_2$ として固定されたため、陰極で発生する OH^- の消費が減少し、pH ジャンプをわずかに徐々に陽極方向に移動させたものと考えられる。

このように土壤に通電を行うことにより pH ジャンプから陰極側にかけての狭い領域にカドミウムを濃縮することは可能であり、その領域のみを掘削・除去することにより完全な浄化を達成できるものと考えられる。

3. 実験

3・1 実験方法および試料

実験に用いた装置の概略図を Fig.5 に示す。実験に使用した土

Fig.5 Schematic diagram of experimental apparatus.

壤試料は1:1型粘土鉱物であるカオリナイト (South Carolina, USA) である。硝酸カドミウム・4 水和物 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ナカライテスク) および硝酸ナトリウム (NaNO_3 , ナカライテスク) を純水に溶解し、カドミウム濃度 $8.9 \times 10^{-4} \text{ mol / dm}^3$ および硝酸ナトリウム濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$ の溶液を調整し、この溶液とカオリナイトを 24 時間攪拌混合した後、遠心分離することによりカドミウムで汚染した飽和土壌試料を作成した。この飽和土壌試料を長さ 20 cm, 直径 2 cm の透明塩ビ製円筒カラムに充填し、その両端をグラファイト電極 (直径 2 cm 円盤形) を保持した電極槽に接続した。円筒カラムと電極槽の間は孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のフィルタペーパーとステンレス製金網で仕切られている。フィルタペーパーは土壌試料が電極槽に漏出するのを防ぐためであり、ステンレス製金網はフィルタペーパーを支持すると同時に参照電極の役割を果たす。円筒カラムには土壌内部の電位を測定するための微小な孔を等間隔に 4 か所開けている。

電極液には $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol / dm}^3$ の硝酸ナトリウム溶液を使用した。電極液はマグネチックスターラーで常に攪拌した。また液圧差による移流の発生を防ぐために電極液の高さが両電極槽で一定になるように同じ高さでオーバーフローするようにした。オーバーフローした電極液はマイクロチュービングポンプで再び電極槽に戻すようにした。

定電圧直流電源を用いて両グラファイト電極間の電圧を 20 V 一定として実験を行った。実験は設定した印加電圧のもとで 336 時間 (2 週間) 通電を行った。通電中は両電極槽内の pH 変化を監視し、また土壌内部の電位変化についても円筒カラム両端に設置したステンレス製金網と円筒カラムに設けた 4 か所の孔に電極を挿入することにより、計 6 つの電極を用いて測定した。また電源側にデータレコーダを取り付け電流値の変化を監視した。通電終了後、円筒カラムを 2 cm ごとに切断し、10 のセクションに分割した。各々のセクションについて pH 電極 (東亜電波工業 (株) 製つきさし用 pH 複合電極 GST-5724C) を用いて pH を測定し、最終的な土壌内の pH 分布を求めた。なお初期土壌 pH は 4.20 であ

た。その後、各セクションの土壌試料および初期土壌試料を 110℃ で 24 時間乾燥させた後、1 g ずつ分取し、 $1.4 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の硝酸溶液でカドミウムを抽出した。遠心分離を行った後、上澄み液のカドミウム濃度を原子吸光分析装置（日本ジャーレルアッシュ（株）製 AA-855 型）を用いて定量した。

3・2 実験結果および考察

3・2・1 電極槽の pH 変化 両電極槽における pH の経時変化を Fig.6 に示す。陽極槽の pH は実験開始後 12 時間程度で大きく減少し、その後 pH2.3 程度でほとんど一定となった。一方、陰極槽の pH は 12 時間で pH11 程度まで大きく増加し、その後逆に pH が減少し、実験開始 120 時間以後は約 pH9.3 で安定した。

3・2・2 土壌内の pH 分布 通電終了（336 時間）後に測定した土壌内部の pH 分布を Fig.7 に示す。ただし、2 cm ごとに分割した各セクションの中心位置の pH 値として示している。先に示した数値解析で予測されたように酸性領域が陰極方向へ進行し、陰極槽の手前で塩基性領域と衝突し、pH ジャンプを形成していることが分かる。陰極近傍での pH 上昇がそれほど大きくなかったが、それでも初期土壌 pH(4.20) を大きく上回っており、酸性領域が塩基性領域を土壌系外に洗い流すまでには至っていない。

3・2・3 土壌内のカドミウム濃度分布 通電終了（336 時間）後に測定した土壌の各セクションごとのカドミウムの濃度分布を Fig.8 に示す。土壌内の pH 分布と同様に各セクションでの中心位置での値としている。ただし、測定したカドミウム濃度と土壌の初期カドミウム濃度の比で示している。先に示した数値解析結果と同様に、酸性化された領域においてはほぼ完全にカドミウムが

除去されており、pH ジャンプから陰極側にかけてカドミウムが蓄積していることが分かる。また、陽極槽および陰極槽からはカドミウムが全く検出されず、カドミウムはすべてこの部分に濃縮されていることが分かった。実験からも土壌に通電することにより陰極近傍にカドミウムを濃縮できることが確かめられた。陰極近傍の測定 pH が約 6.8 で陰極槽の pH が 9.28 であることから、カドミウムは濃縮部分において $\text{Cd}(\text{OH})_2$ として沈殿したものと考えられる。

3・2・4 電流密度変化 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から、電流（電流密度）値が大きくなればそれだけ両電極槽における H^+ および OH^- の発生量は増加する。そこで電流密度の経時変化を Fig.9 に示す。通電開始後数時間は比較的電流密度は高く 0.6 ~ 0.67 mA / cm^2 の値を示し、大量 H^+ および OH^- が発生したものと考えられる。しかし、電流密度は時間の経過とともに減少し 120 時間以後は約 0.3 mA / cm^2 で安定した。そのため H^+ および OH^- の発生量も同様に低下し、120 時間以後はほぼ一定になったものと考えられ、これは先に示した両電極槽の pH の経時変化とも一致する。また、Fig.7 で示した土壌内の pH 分布において、陽極側から pH ジャンプにかけての領域の pH の値が数値解析から予測されたほどには低下しなかった。この原因も、電流密度の減少により H^+ の発生量が抑制された結果、理想化された数値解析結果ほどには pH が下がらなかったものと考えられる。電流密度が安定した 120 時間程度でほぼすべてのカドミウムが陰極近傍に移動し、この部分に蓄積したと考えられる。

Fig.6 Measured distributions of reservoir pH.

Fig.8 Measured distribution of Cd concentration at 336 hr.

Fig.7 Measured distribution of pH at 336 hr.

Fig.9 Time history of current density.

Fig.10 Measured distributions of electrical potential.

3・2・5 土壌内の電位変化 Fig.10 に土壌内部の電位の経時変化を示す。土壌内部の電位分布は陽極近傍で電位勾配が小さく、陰極方向に向かうにつれて電位勾配が大きくなる傾向を示した。陰極近傍ではカドミウムは $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を生成するため、陽極近傍に比べて相対的に導電率が減少するため電位勾配が大きくなったものと考えられる。また、 H^+ と OH^- のみで導電率を考えると、水のイオン積から pH7 のときに最小のイオン濃度 ($2.0 \times 10^{-7} \text{ mol / dm}^3$) になることが分かる。したがって、陰極近傍の pH ジャンプで pH7 となる位置が存在することになり、その結果陰極近傍で導電率が減少することになる。一方、カドミウムの導電率への寄与を考えると、酸性化された領域では Cd^{2+} として存在するため、導電性が良くなる一方で電位勾配は小さくなる。このように電流密度および電位分布の経時変化を監視することにより土壌内の浄化プロセスの進行具合をある程度把握できると考えられる。

4. 結 言

カドミウムで汚染された土壌を対象に、一定の印加電圧の下で直流電流を流した場合にカドミウムなどの化学種がどのような挙動を示すか数値解析および実験の両面から検討し、以下のような結果が得られた。

- 1) 陽極で発生した酸と陰極で発生した塩基が陰極手前で衝突し、pH ジャンプを形成する。
- 2) カドミウムは酸の進出により酸性化された領域においてほぼ完全に除去されるが、pH ジャンプから陰極側にかけて滞留・濃縮される。しかし、カドミウムが濃縮した領域のみを掘削・除去することにより対象領域の浄化を行うことが可能である。
- 3) 電流密度変化および土壌内部の電位変化を監視することにより、浄化プロセスの進行具合をある程度把握できる。
- 4) 土壌内の pH 分布およびカドミウム濃度分布に対する数値解析結果と実験結果に比較的良好な一致がみられた。

引 用 文 献

- Alshawabkeh, A. N. and Acar, Y. (1992): J. Environ. Sci. Health, Part A, Vol. 27, p. 1835 – 1861
- Atkins, P. W. 著, 千原秀明・中村亘男 訳 (1993): アトキンス物理化学 (下), 東京化学同人 (東京), データ表, p. 10
- Coletta, T. F., Bruell, C. J., Ryan, D. K. and Inyang, H. (1997): J. Environ. Eng., Vol. 123, p. 1227 – 1233
- Flirstner, U. 著, 樋口壮太郎・唐土明浩・森 孝信・龍 吉生 訳 (1999): 地球環境保全ガイドブックー生産プロセスにおけるグリーンテクノロジー, (株) エヌ・ディー・エス (東京), p. 263
- Hicks, R. E. and Tondorf, S. (1994): Environ. Sci. Technol., Vol. 28, p. 2203 – 2210
- 平田健正 編 (1996): 土壌・地下水汚染と対策, 日本環境測定分析協会, p. 10
- 日本化学会 編 (1958): 化学便覧, 丸善 (東京), p. 862
- 新苗正和・青江 崇・岸 渉・菅野 強 (1998): 資源と素材, Vol. 114, p. 801 – 806
- Pamukcu, S. and Wittle, J. K. (1992): Environ. Prog., Vol. 11, p. 241 – 250
- Ringbom, A. 著, 田中信行・杉 晴子 共訳 (1965): 錯形成反応ー分析化学における応用一, 産業図書 (東京), p. 272, p. 319
- Segall, B. A. and Bruell, C. J. (1992): J. Environ. Eng., Vol. 118, p. 84 – 100
- Shapiro, A. P., Renaud, P. C. and Probstein, R. F. (1989): Physicochem. Hydrodyn., Vol. 11, p. 785 – 802
- Shapiro, A. P. and Probstein, R. F. (1993): Environ. Sci. Technol., Vol. 27, p. 283 – 291