

電位勾配下における土壌の 水理化学特性についての実験的考察

EXPERIMENTAL STUDY ON THE HYDRO-CHEMICAL PROPERTY IN THE SOIL UNDER AN APPLIED ELECTRIC GRADIENT

中川 啓¹・磯山真宏²・和田信一郎³・舩井和朗⁴

Kei NAKAGAWA, Masahiro ISOYAMA, Shin-Ichiro WADA and Kazuro MOMII

¹正会員 博(工) 九州大学助手 農学研究院植物資源科学部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

²学生員 九州大学大学院 生物資源環境科学府 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

³農博 九州大学助教授 農学研究院植物資源科学部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

⁴正会員 農博 鹿児島大学教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

Electrokinetic remediation technique is gaining increasing attention as one of the technologies for decontaminating soil and groundwater. In this method, however, sufficient efficiency has not been attained, because of the difficulty in controlling complex chemical reactions that retard the transport of ions. In order to understand the mass transport in the soil, the relationship between soil property and main hydrochemistry mechanism should be clarified. Three kinds of model soils were compared in terms of copper transport efficiency. Hydraulic conductivity of soils, clay content and main mechanism of ion transport were studied by laboratory experiment. The results are as follows; 1) The electrokinetic treatment is suitable for the soils that have high hydraulic conductivity and low clay content. 2) In this case, 13 % of copper was removed from the system and 46 % of copper was removed from 4/5 of the system. 3) It was confirmed that main mechanism of ion transport was the electromigration.

Key Words : *electroremediation, electromigration, electrical potential, electroosmosis, hydraulic conductivity, clay content*

1. はじめに

様々な原因により重金属に汚染された土壌が多く存在する。そのため汚染土壌の浄化方法についての研究・開発が活発に行われている。最近、土壌汚染対策法案が成立したため、さらに不動産売買においては、汚染の有無を示さねばならないため、汚染土壌の修復は、これまで以上に社会的に重要な関心事となっている。原位置で、または不攪乱状態での汚染浄化の際に取り扱う土壌は、構成物質が複雑であることや透水性が不均一であることが予想される。有機系の汚染に対しては、土壌ガス吸引法や透過性浄化壁、生物分解法など、その対策技術は概ね出揃った感があるが、重金属汚染に対しては、一般に固化・不溶化などの封じ込めによる対策が行われているようである¹⁾。

電気化学的修復法は、汚染土壌に電極を設置して通電することにより発生する電気泳動と電気浸透流を利用して、重金属を電極井戸へ移動させ濃縮させる方法であり、重金属汚染土壌の有望な対策法の一つとして、近年活発に研究が行われている²⁾。しか

しながら土壌内反応の複雑さや現場土壌の透水性の不均一性などのため未解明な点が多く、十分な処理効率が得られていない³⁾。

Wada and Umegakiは、土壌内での通電状況下における反応輸送について明らかにするために、室内実験による検討を行った⁴⁾。空間的に最適な電極配置や電極間に与える電位を検討するためには、数値計算モデルによる検討が有効であると考えられる。著者らは、土壌内で起こりうる反応を考慮した数値計算モデルの基礎的なモデルとして、イオンの電気泳動と拡散を考慮したモデルを提案した⁵⁾。このモデルを土壌に対して適用するためには、対象化学種に働く電気浸透流と分散そして水圧による移流による物質移動、および土壌との化学反応を考慮する必要がある。電気浸透流において上流側である陽極井戸と下流側である陰極井戸の水頭差が無い場合でも、連続の式を考えた場合、電気浸透流が起こるときは水圧による移流が起こっており、土壌内に圧力分布が生じていることが考えられる。そのときは、透水係数の空間変動により移流で輸送される物質量が影響を受けることが考えられる。モデル化にあたって

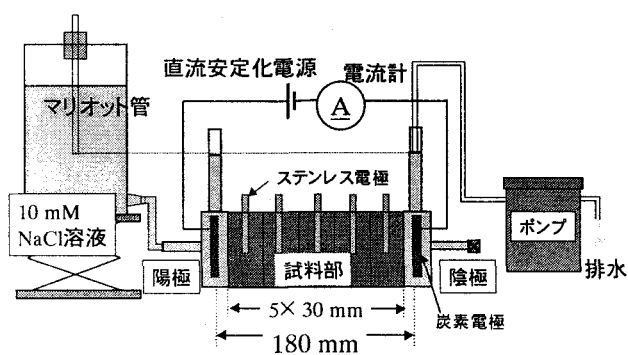


図-1 実験装置の概要

はこの影響を考慮すべきであろう。

本研究では、透水性が異なる模擬土壌試料に重金属として銅を添加し、電気化学的処理を施した場合の銅やその他の土壌中の化学種の物質動態について比較する。そして、透水性や粘土含量の影響、また物質移動に寄与するメカニズムについて実験的に考察することで、電位勾配下における土壌中の水理化学特性について明らかにする。

2. 試料と実験方法

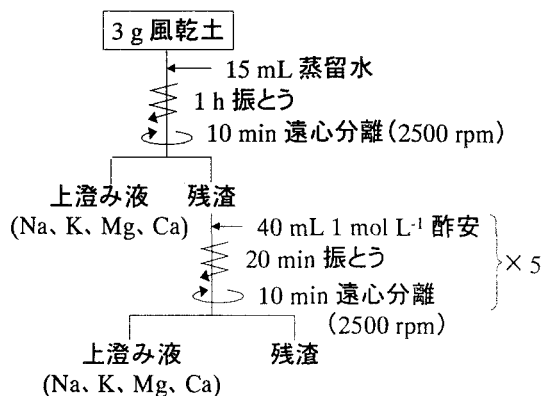
(1) 試料

土壌試料は、3種類のカオリナイト粘土と石英砂の混合土を用いた。混合割合は、それぞれ1:4, 1:1, 4:1であり、500 gの混合試料に 3.8×10^{-1} gの硫酸銅(II)五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を混合し、銅濃度を約 200 mg kg^{-1} になるように調整した。重金属の混合方法は、Darmawan and Wada⁶⁾の示した方法、すなわち少量の初期試料に必要な重金属を全量混合し、次に少量の試料を混合して、次第に希釈する方法をとった。粘土と石英砂の混合割合ごとにcase-1, case-2, case-3とする。カオリナイト粘土のpHが低かったため、それぞれに一定量のKOH溶液を加えpHを中性付近に調整した後、風乾した。作成した試料について変水位法による透水係数測定を実施した。透水係数は、case-1で $3.58 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 、case-2で $3.05 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ 、case-3で $7.95 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ となった。

(2) 実験方法

本研究で用いた通電装置を図-1に示す。試料は直径50 mm、長さ150 mmの塩化ビニル製の円筒状の試料部に充填した。試料はメッシュで仕切られ、その両端に排気口付きの電極室を設け、炭素電極を取り付けた。試料には陽極側に接続したマリOTT給水装置から0.01 M 塩化ナトリウムを供給し、試料が完全に飽和したところで、 1.0 V cm^{-1} の直流電圧を印加した。通電中は、一定時間毎に電流値、土壌内電位分布、および排水流量を測定した。土壌内電位分布は試料部に30 mm毎に設置したステンレス電極を介して、排水量は、陰極室における上昇水位分を回収することにより測定した。実験終了後、試料部は5区画(1区画30 mm)に分割し、風乾後、2 mm以下に粉碎して分析に供した。そのため試料の分析結

(a)



(b)

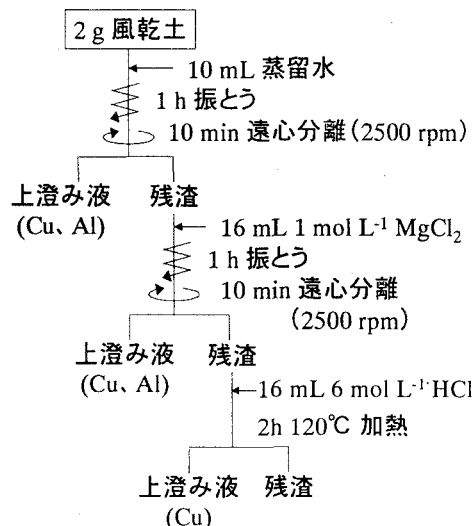


図-2 逐次抽出法(a) Na, K, Mg, Caの抽出, (b) Cu, Alの抽出

果は区画ごとに平均値として表される。風乾試料は図-2に示す逐次的な手順により、水、塩化マグネシウム(または酢酸アンモニウム)溶液および熱塩酸により各成分を抽出した。1~3段階で抽出される成分をそれぞれ水溶態、交換態、熱塩酸可溶態成分とした。各段階で抽出された陽イオンは、原子吸光度計(Z-6100, 日立製作所)により測定した。水抽出液は、pHと電気伝導度(EC)を測定し、イオンクロマトグラフ(DX-100, DIONEX)により陰イオンを測定した。陰極側で回収した排水は、pHとECを測定した。

3. 結果と考察

(1) 電流および抵抗に関する経時変化

図-3に電流値の変化を示す。3ケースとも、はじめの5~8時間で大きくなり、後は次第に小さくなる。通電直後の電流値は粘土含量の多い順に大きい。これは粘土鉱物が元々保持していた電解質によるものと考えられる。case-3の場合は、8~11時間の低下が著しい。

図-4は電位勾配から算出された1区画にかかる抵抗の変化を正規化して示したものである。通電6時間後の各区画の抵抗は、3ケースとも同様に小さく、

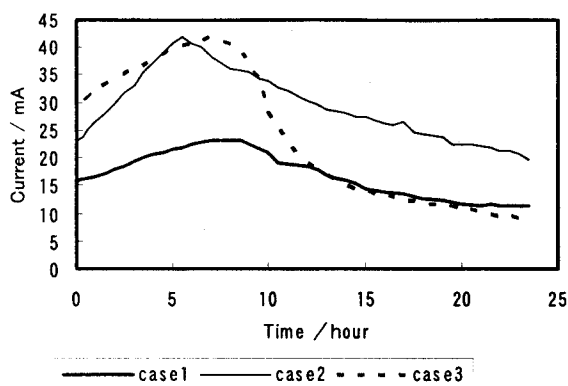


図-3 電流の経時変化

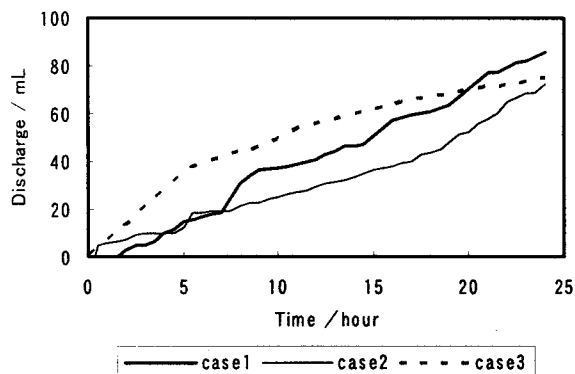


図-5 累積排水量の経時変化

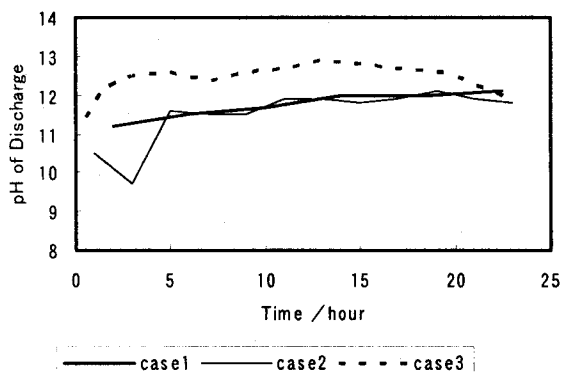


図-7 排水のpHの経時変化

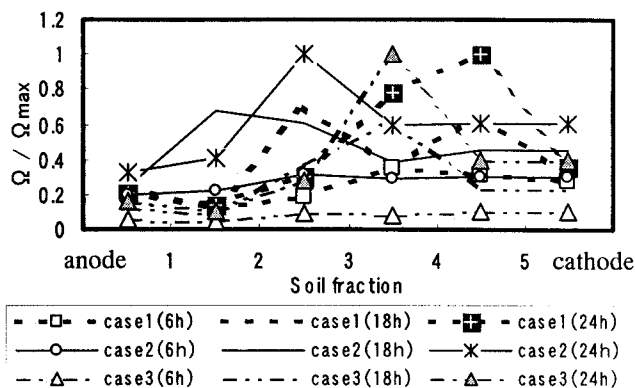


図-4 抵抗分布の経時変化

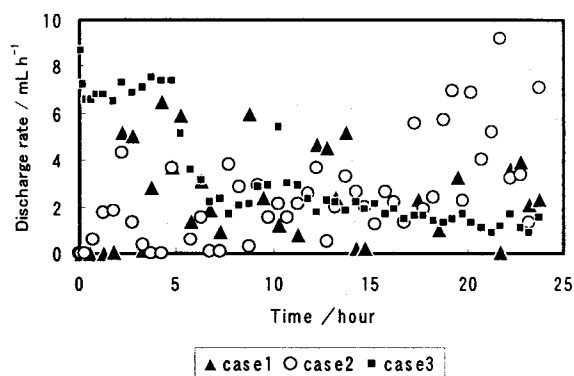


図-6 電気浸透流による排水流量の経時変化

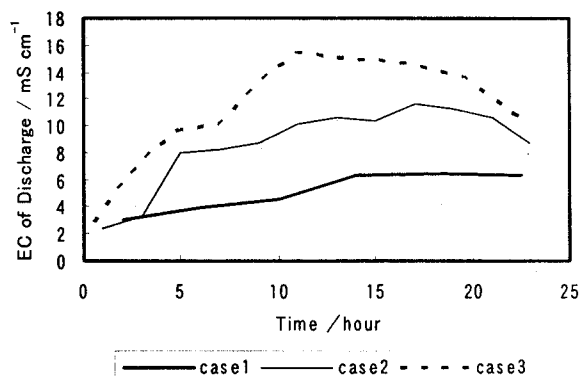


図-8 排水の電気伝導度の経時変化

その後高い抵抗値を示す区画が生じ、時間の経過に伴い陰極側へ移動している。イオン濃度の高い場所が徐々に陰極側へ移動していると考えられる。抵抗値の高い区画については、電気泳動により陽イオン、陰イオンがそれぞれ逆方向に泳動してイオン濃度が低下したこと、泳動してきた水素イオンと銅イオンが水酸化物イオンと反応してそれぞれ水および水酸化銅の沈殿になったことによると考えられる。抵抗分布のピークは、24 時間後で粘土含量が少ないもの (case-1>case-2>case-3) が、より陰極側となり、それだけ対象物質を陰極側へ輸送できたと考えられる。case-3では最も高い抵抗値、約1000 Ωを示した。抵抗の大きい部分では銅イオンは水酸化物として沈殿し、イオン濃度が低くなっていると考えられる。

(2) 陰極排水に関する経時変化

図-5に累積排水量の変化を、図-6に電気浸透流による排水流量の変化を示す。3 ケースとも、24 時間の累積排水量は80 mL程度であり、ほぼ同量の塩化ナトリウムが系に供給されたことが分かる。しかし経過はケースによって異なり、case-1では電気浸透流は通電開始後1.5時間遅れで発生したがその後の排水流量は増減しながら平均3.7 mL h⁻¹程度で推移した。case-2では通電開始直後に電気浸透流が発生し、排水流量は通電開始18 時間は平均2.2 mL h⁻¹程度で、それ以後は5.0 mL h⁻¹程度に増加した。そしてcase-3では通電開始5 時間までの排水流量が7.1 mL h⁻¹程度、それ以後急減して2.1 mL h⁻¹程度で一定であった。

図-7に排水中のpH変化を示す。3 ケースとも通電

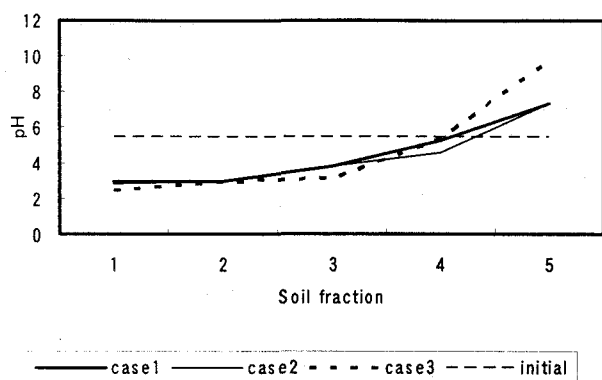


図-9 土壌pH分布

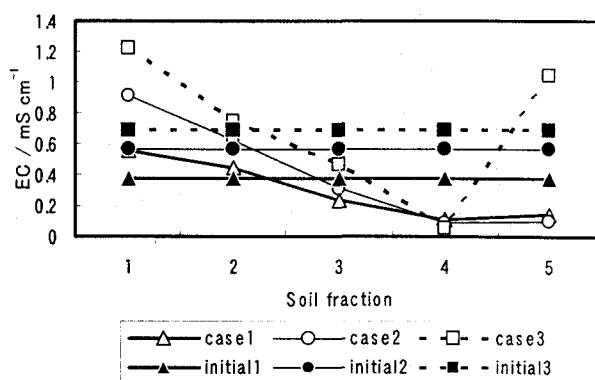


図-10 土壌電気伝導度分布

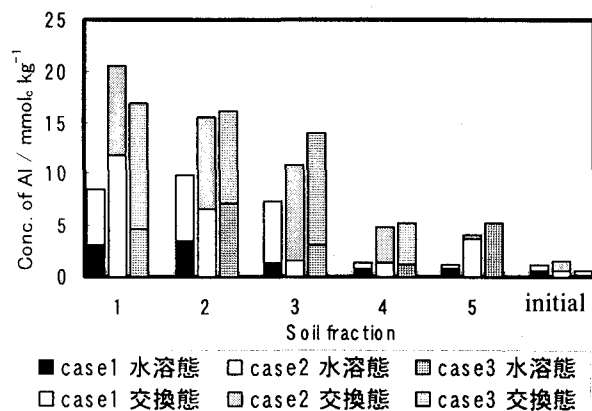


図-11 アルミニウムの形態別土壌中濃度分布

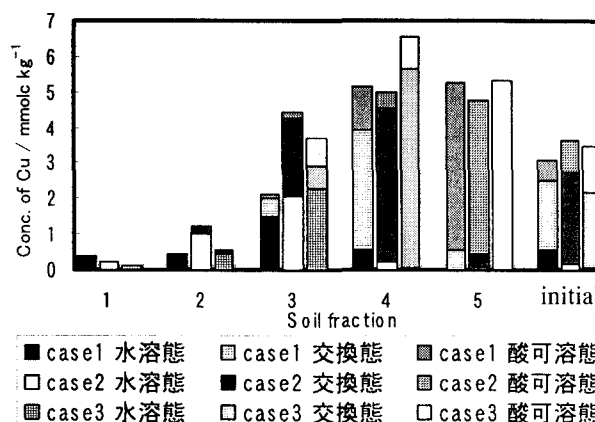


図-12 銅の形態別土壌中濃度分布

表-1 各実験における銅除去率
除去率(1) 除去率(2) / %

case-1	13.1	46.2
case-2	13.1	35.1
case-3	7.0	32.5

除去率(1) : 陰極槽に到達したCu / %

除去率(2) : 除去率(1) + 区画5に濃縮されたCu / %

開始直後は、およそpH 11を示した。特に粘土含量の最も大きいcase-3では、他に比べ排水のpHは常に高く、最大でpH 13を示した。図-8に排水のEC変化を示す。3 ケースとも通電開始直後は、およそ3 mS cm⁻¹であるが、その後次第に大きくなった。最大値は、粘土含量の大きい順に高く、pH変化と対応している。陰極溶液のpHとECは、発生したOH⁻量に対応していると考えられる。

(3) 通電処理後の重金属形態分布

図-9および図-10に通電後の土壌pHおよびEC分布を示す。全ケースで、酸性からアルカリ性への急激な変化は生じなかったが、初期pHとの比較から酸性領域は時間とともに陰極方向へ拡大したと考えられる。case-1とcase-2では第4および第5区画においてECが低下しており、脱イオン化が進んでいることが分かる。粘土が多いcase-3では逆にECの上昇が見られ、第5区画に多くのイオンが存在することを示唆している。

図-11に通電後のアルミニウムイオンの分布を示す。各fractionのグラフの左がcase-1、中央がcase-2、右がcase-3を示している。通電による酸性化に伴い試料から溶出したものである。酸の供給源は電極表面における水の電気分解によるため、当然陽極であるが、電気泳動と電気浸透により陰極側（第3区画まで）へ移動していると考えられる。case-2とcase-3に比べ、case-1はその量が少ない。

図-11と同じ要領で通電後の銅分布を図-12に示す。どのケースも概ね同様で、水溶性銅は第3区画（陽極から7.5～10.5 cm）まで、交換態銅は第4区画（陽極から10.5～13.5 cm）まで、それぞれ移動した。抵抗分布との対応を見ると、最終的に第3区画から第5区画で大きな抵抗を持つに至っており、そのためこの位置で沈殿、集積したと考えられる。水溶性銅は第3区画で最大値を示した。第1区画から第3区画においてpHが3付近でありH⁺濃度が高く、またAl³⁺濃度も高いことから、カオリナイトの交換サイトの各イオンに対する選択性がAl³⁺ > H⁺ > Cu²⁺の順に大きいことから、第3区画にある水溶性銅は陽極側から脱着し泳動してきたものであると考えられる。よって第1区画から第3区画の交換サイトには、主にAl³⁺とH⁺が吸着していると考えられる。一方、交換態銅は第4区画で最大値を示した。この区画ではpHが高いため、Al³⁺が沈殿し、H⁺濃度も小さいから、交換サイトへはCu²⁺が吸着したためと考えられる。熱塩酸可溶性銅は、主に第5区画に存在して

表-2 銅の電気泳動速度、電気浸透流速および水圧による流速の計算に用いたパラメータ

ゼータポテンシャル	屈曲度	誘電率	粘性度	ファラデー定数	移動度
ζ / mV	τ / -	ϵ / F m ⁻¹	μ / kg (m s) ⁻¹	F / C mol ⁻¹	v_i / m ² mol s ⁻¹ V ⁻¹ C ⁻¹
-2.7	1.24	7×10^{-10}	0.001	96500	2.881×10^{-13}

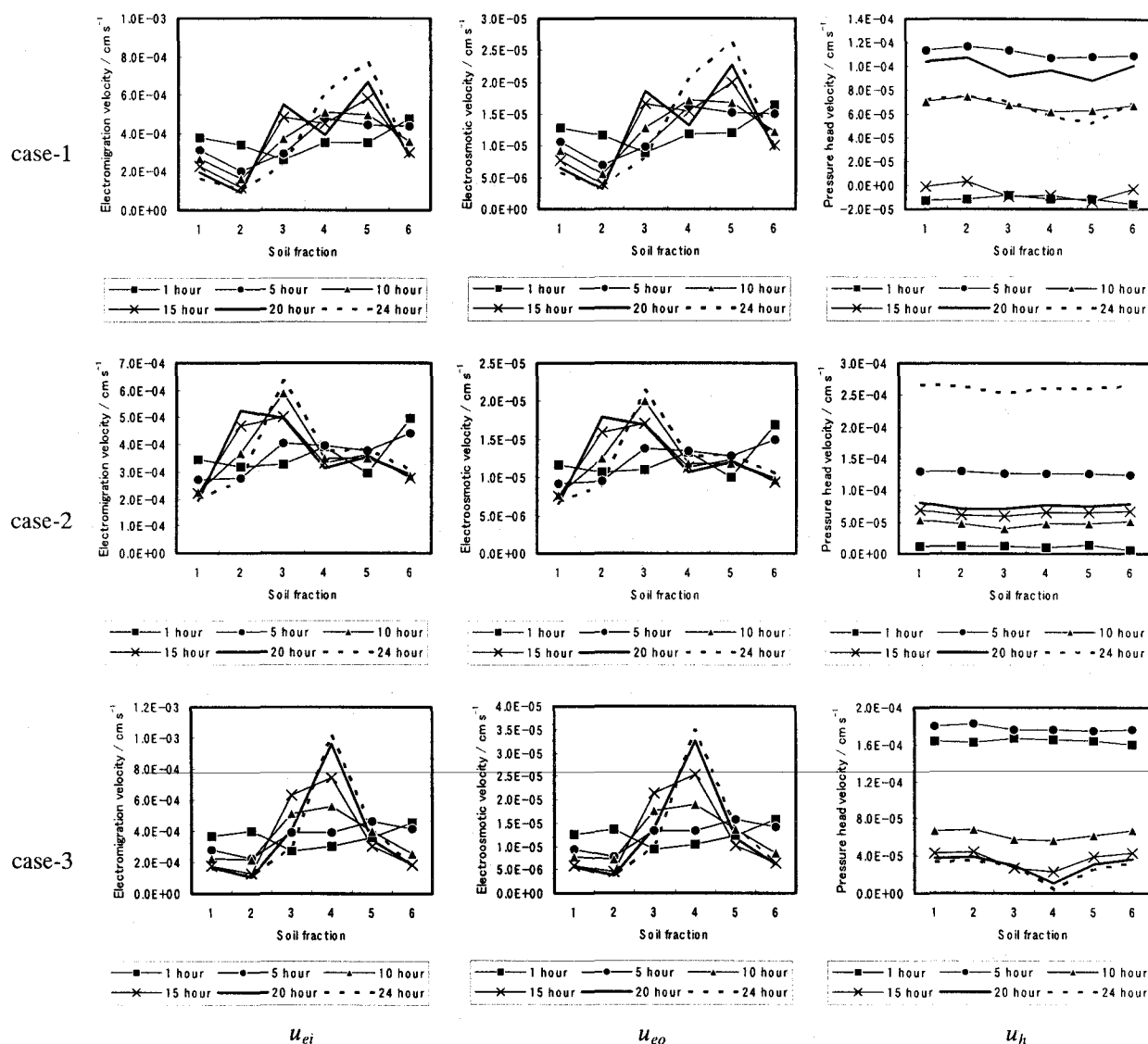


図-13 銅の電気泳動速度、電気浸透流速、水圧による流速の空間分布

いる。高pHにおいて銅はカオリナイト鉱物端面と強く結合しているが、このことは熱塩酸可溶態CuがpHの最も高い第5区画で最大値を示したと矛盾しない。銅の全量としては第4区画以遠に移動できている。銅を系から除去した割合を、陰極槽に到達した銅が除去された分と考えた場合と、それに第5区画への濃縮された分も除去した銅に含めた場合について計算すると、表-1のようになる。高透水性で低粘土含量である方(case-1)が、除去効率が高いことが示され、本実験条件下においては、このような土壤に電気化学的修復法が適していることが明らかとなった。

4. 重金属の輸送に及ぼす電気泳動、電気浸透、および水圧による流速の影響

ここで、本実験で得られた電位分布から、電気泳動速度、電気浸透流速および水圧による流速の分布を以下に示す簡単な計算により評価してみる。

電気泳動速度 u_{ei} は次式で定義される。

$$u_{ei} = -\frac{v_i z_i F}{\tau^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 i : 化学種、 v_i : 移動度 (m mol N⁻¹s⁻¹)、 z_i : 電荷 (-)、 F : ファラデー定数 (C mol⁻¹)、 ϕ : 電位

(V)である。

電気浸透流速 u_{eo} は次式で定義される。

$$u_{eo} = \frac{\varepsilon \zeta}{\tau^2 \mu} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2)$$

ここで、 ε :誘電率 ($F m^{-1}$)、 ζ :ゼータポテンシャル (mV)、 τ :屈曲度 (-)、 μ :粘性度 ($kg m^{-1} s^{-1}$)である。系における連続の式を考えた場合、電気浸透流が起きるときは水圧による移流が生じていると考えられる。その流速 u_h は次式を差分展開し、電気浸透流速から計算できる。

$$\frac{\partial u_{eo}}{\partial x} = \frac{\partial u_h}{\partial x} \quad (3)$$

表-2に本計算に用いたパラメータを示す。これらはShapiro⁷⁾のデータをもとに適切であると考えられる値を用いた。電気浸透流速は、ゼータポテンシャルと電位勾配により規定されるが、液相中の陽イオンが増加すれば、固相へ吸着する陽イオンも増加し、そのためゼータポテンシャルの絶対値が減少するはずであるが、ここではそれを考慮していない。なお水圧による流速の左側の境界は、実測の排水量から計算された流速から電気浸透流速を差し引いた値を用いた。図-13にそれぞれの流速の分布について通電1時間後～24時間後の結果を全ケースについて示している。電気泳動速度と電気浸透流速のピーク位置は、時間とともに陰極側へシフトする傾向にあるが、24時間後のピーク位置はcase-1>case-3>case-2の順に陰極側へ近い画分に現れている。空間平均の電気泳動速度と電気浸透流速はどのケースもほぼ同様であるが、ピーク速度は、case-3>case-1>case-2の順に大きい。水圧による流速は、case-1において、時間により陽極向きに流れることがあった。透水係数の大きさは、前述のようにcase-1>case-2>case-3の順であったが、通電1時間後の u_h の大きさは逆の順であり、24時間後は、case-2が一番大きく、次いでcase-1、case-3の順である。透水係数と u_h の明確な関係は見いだせなかった。

Cu^{2+} に関する電気泳動速度は、全てのケースで概ね電気浸透流速よりも数オーダー大きく、イオン移動の主要なメカニズムであることが確認された。電気泳動速度と電気浸透流速は、どちらも電位勾配から得られるので、分布型は同様である。なお水圧による流速は、電気浸透流速と連続の式から導かれるため、電気浸透流速とほぼ同じオーダーか、1オーダー程度大きいものの電気泳動速度よりも小さい。ただし系内で起こる化学反応を無視しており、特に陰極から発生するOH⁻と Cu^{2+} により $Cu(OH)_2$ としての沈殿反応を考慮していないことに注意を要する。しかし、陰極近傍でない領域において電気泳動がイオンの移動に最も効くことは明らかである。

5. おわりに

本研究では透水性と粘土-砂混合割合の異なる3種類の試料に銅を混合し模擬的に汚染土壌を作成して、電気化学的処理実験を実施した。得られた知見を纏めると以下のようなものである。

- (1) 通電直後の電流値は粘土含量の多い順となった。これは元々粘土が保持しているイオンが電解質として系へ供給され、伝導度が増大したからと考えられる。
- (2) 抵抗分布のピークは粘土含量の少ないものが、より陰極側であり、それだけ銅を移動させることができると考えられる。
- (3) 排水中のECは、粘土含量の多い順に高い値を示し、電解質を多く供給していることが分かった。
- (4) case-1では、銅は全量としては第4区画以遠に輸送されており、電位勾配を保つような工夫を行えば、より陰極側へ濃縮できると考えられる。case-1の除去率は、陰極槽に到達した銅が除去された分と考えると13%、第5区画への濃縮された分も除去された銅に含めると46%となる。
- (5) イオン輸送に関する主要なメカニズムは、電気浸透流や水圧による流れに比べ、電気泳動であることが確認された。

参考文献

- 1) 今村聡：地下水・土壌汚染対策技術の現状、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、第8回講演集、pp.19-24, 2002.
- 2) たとえば、Kim, S.-O., Moon S.-H., and Kim K.-W.: Removal of Heavy Metals from Soils Using Enhanced Electrokinetic Soil Processing, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol.125, pp.259-272, 2001.
- 3) 和田信一郎：電気泳動・電気浸透による有機無機複合汚染土壌の浄化技術の基礎付け、平成11年～平成13年度科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究成果報告書、2001.
- 4) Wada, S.-I. and Umegaki Y.: Major ion electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, Vol.35, pp.2151-2155, 2001.
- 5) 中川啓、和田信一郎、粕井和朗：電場における溶液中化学種の輸送に関する数値計算、水工学論文集、Vol.45, pp.175-180, 2001.
- 6) Darmawan and Wada S.-I.: Kinetics of Speciation of Copper, Lead and Zinc Loaded to Soils that Differ in Cation Exchange Composition at Low Moisture Content, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, Vol.30, pp.2363-2375, 1999.
- 7) Shapiro, A.P.: *Electroosmotic Purging of Contaminants from Saturated Soils*, PhD dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, 1990.

(2002. 9. 30受付)