

汚染土壌の動電学的処理方法に関する研究

山 本 達 生 高 橋 和 夫

要 旨

主として拡散防止が重金属汚染土壌の恒久対策として採用されているため、汚染原因物質である重金属類を土壌から分離・除去する技術の施工事例は少ない。拡散防止対策は、土地の跡地利用に制限が課せられるなどの問題が懸念されるため、汚染の原因である重金属類を土壌から分離・除去できる技術の開発が望まれている。そこで、筆者らは、動電現象に着目し、重金属の分離・除去方法を提案し、その適用方法を検討した。その結果、以下に示す条件を満足させることにより、動電現象を利用して重金属汚染土壌を浄化できることを確認した。①陰極を二重管構造とし、酸を添加して陰極周辺の土壌を酸性に保持する。②均一な電場を供給する。③浄化開始前に、土壌と酸を混連し、土壌のpHを酸性に調整する。なお、浄化可能な金属は、カドミウム、鉛、クロムであることがわかった。

キーワード 土壌汚染／重金属／動電現象／pH／

目 次

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1. はじめに | 5. 浄化速度の検討 |
| 2. 模擬汚染土壌の作成方法 | 6. 現場発生土への効果の検討 |
| 3. 測定項目 | 7. まとめ |
| 4. 酸添加法の検討 | 8. おわりに |

STUDIES ON ELECTROKINETIC PROCESSING OF CONTAMINATED SOIL

Tatsuo Yamamoto

Kazuo Takahashi

Synopsis:

Because as a remediation method to the heavy metal contamination soil generally diffusion preventive measures are adopted, there are few cases using technique by which the heavy metal is separated from soil. When the diffusion preventive measures were adopted, restriction in land use may occur. Therefore, development of the technique by which the heavy metals are removed from soil is made necessary. So, we suggested the separation technique of a heavy metal by a Electro-Kinetic phenomenon, and we examined the application method. As a result, by satisfying a condition which is shown as follows, we made sure that a heavy metal is separated from the contamination soil by Electro-Kinetic phenomenon. ① So as to maintain the soil of the cathode surrounding area in acidity, it made that into a method by which acid is added to the cathod of the double pipe structure. ② The method is the uniform electric field is supplied to the soil. ③ Before the process, it makes pH of the soil into acidity. Furthermore, we found out that heavey metals that this method can remove are Cd, Pb, and T-Cr.

1 はじめに

1.1 背景

土壤汚染による公害は、農用地での被害に端を発しているが、汚染土壤に関する調査・対策指針^{1)・2)}等の整備が進められたことと相まって、市街地の工場跡地や廃棄物埋立地における汚染事例の件数は、増加の一途をたどっている。表-1は、環境庁が実施した平成9年度土壤汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果概要³⁾に示された、土壤汚染の恒久対策の概要である。これによると、VOC 超過事例の恒久対策は、吸引等の方法により、汚染原因物質を土壤から分離・除去する方法が多く採られている。一方、重金属等超過事例の恒久対策としては、封じ込めや、固化・不溶化による方法が多く採られている。しかし、このような処理方法では、環境中に汚染物質が残留してしまうため、跡地利用に制限が発生する上、長期間の安全性に問題が残る。さらに、現場外処理は、汚染現場から汚染土壤を除去する方法であるが、汚染物質は最終処分場で処理されるケースが最も多く、最終処分場の枯渇の問題や、浄化した土壤の有効利用の面からも見直されるべきである。

このように、有機塩素系化合物による土壤汚染の処理対策は、汚染原因物質を分離・除去する対策技術が広く活用されているのに対し、重金属を分離・除去する技術は、実用化されていないという問題点がある。このため、重金属を分離・除去することを目的とした浄化対策技術を開発するため、動電現象を利用した重金属汚染土壤の浄化技術の適用性を検討することとした。

1.2 動電現象の浄化原理と問題点

図-1に示すように、土壤中に電場を与えると、土壤間隙水の電気分解⁴⁾により、陽極では水素イオン(H⁺)が発生

し、土壤のpHは酸性を呈する。また、陰極では水酸イオンが発生するため、土壤のpHはアルカリ性を呈する。さらに、電気浸透現象⁵⁾により陽極側から陰極方向へ向かって土壤間隙水が移動する。このため、陽極で発生した水素イオンは、電場の影響によるイオン移動⁶⁾や、電気浸透現象で移動する土壤間隙水の影響を受け、陰極に向かって移動する。また、土粒子に吸着している金属イオン類は、土壤間隙水が酸性化することで土粒子から脱着し、イオン化して水の移動とともに、イオン移動現象により陰極方向へ移動する。一方、陰極付近は電気分解で発生する水酸イオンの影響でアルカリ化しているため、水中に溶脱していた金属イオンは再び土粒子に吸着、または、水酸化物を生成し、電気浸透や電気泳動などの現象により移動しない形態に変化する^{7)・8)}。このため、浄化対象物質である重金属類は、陰極周辺に濃縮されるにとどまり、土壤から分離・除去することはできない。この陰極部の土壤がアルカリ化することを防止するため、陰極には塩酸などの酸性溶液を添加する補助工法を併用することで、効率的に重金属類を土壤から除去することが可能になると考えられた。

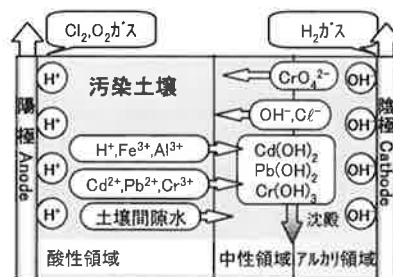


図-1 動電現象処理の概念図

2 模擬汚染土壤の作成方法

使用した土質材料の物性を表-2に示す。現場発生土は、実汚染現場より採取した土である。カオリンは、シルト、粘土分に富んだ材料であり、現場発生土については、砂分に富んだ材料であった。模擬汚染土壤は、表-2で示したカオリンを母材とし、汚染原因物質として表-3に示し

表-1 恒久対策の概要

		重金属等 超過事例		VOC 超過事例		複合汚染 超過事例	
		件数 [件]	比率 [%]	件数 [件]	比率 [%]	件数 [件]	比率 [%]
浄化技術	封じ込め	24	25.3	0	0.0	1	11.1
	・遮断工	14	14.7	0	0.0	0	0.0
	・遮水工	13	13.7	0	0.0	1	11.1
	・不透水シート	4	4.2	0	0.0	0	0.0
	・鋼矢板	5	5.3	0	0.0	1	11.1
	・連続地中壁	5	5.3	0	0.0	0	0.0
	・粘土層	3	3.2	0	0.0	0	0.0
	飛散防止	31	32.6	2	6.7	2	22.2
	・覆土工	21	22.1	2	6.7	1	11.1
	・植栽工	3	3.2	0	0.0	0	0.0
分離除去	・舗装工	15	15.8	0	0.0	1	11.1
	固化・不溶化	44	46.3	0	0.0	5	55.6
	・化学的不溶化	26	27.4	0	0.0	4	44.4
	・セメント固化	19	20.0	0	0.0	0	0.0
	・その他の不溶化	1	1.1	0	0.0	1	11.1
	吸引等	2	2.1	20	66.7	4	44.4
	・土壤ガス	0	0.0	16	53.3	2	22.2
	・地下水揚水	2	2.1	11	36.7	4	44.4
	・低温加熱	0	0.0	0	0.0	1	11.1
	現場外処理	67	70.5	10	33.3	7	77.8
	・焼却	5	5.3	4	13.3	2	22.2
	・埋立て処分	54	56.8	3	10.0	5	55.6
	・その他	13	13.7	4	13.3	1	11.1
	合計回答数	95		30		9	

(複数回答あり)

表-2 土質材料の物性

名称	カオリン	現場発生土
土粒子の密度 [g/cm ³] [%]	2.727	2.383
粒度特性	礫分 (2mm以上) [%]	0 22
	砂分 (75~2000μm) [%]	0 70
	シルト分 (5~75μm) [%]	44 6
	粘土分 (5μm以下) [%]	56 0
コンシステンシー特性	液性限界 W _L [%]	37.8 —
	塑性限界 W _P [%]	26.6 —
	塑性指数 I _P [%]	11.2 —
自然含水比 [%]	—	36.1
pH	7.6	7.8
陽イオン交換容量(CEC)[me/100g]	7.2	15.1

表- 3 使用薬品一覧

重金属名	使用薬品名	化学式
Cd	硝酸カドミウム・4水和物	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Pb	硝酸鉛	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
T-Cr	重クロム酸ナトリウム・2水和物	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
As	砒酸水素二ナトリウム・7水和物	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hg	塩化水銀	HgCl_2

表- 4 模擬汚染土壌の配合

項目	化学物質	*添加量 [g]	項目	濃度 [mg/kg(乾土)]
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.274	Cd	100
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.599	Pb	1000
Cr	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.287	Cr	100
As	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.416	As	100
Hg	HgCl_2	0.014	Hg	10
水	H_2O	437.14	水	43.7[%]

*カオリン1.0kg(乾土)あたりの添加量

た薬品を添加して作成した。配合を表- 4に示す。これらの材料を20ℓのモルタルミキサーで十分攪拌して、模擬汚染土壌を作成した。さらに、アクリル製の容器に模擬汚染土壌を詰めることで土槽を作成した。

3 測定項目

測定項目を表- 5に示す。土壌表面 pH は、図- 2中の D0 で示した面における、L と W で示したメッシュの交点(24 測点)で測定した。また、通電終了時における土壌中の重金属類含有量、土壌 pH の分析は、D1, D3 で示した深度に

表- 5 測定項目

対象期間	分析項目	分析方法
初期値	含水比	地盤工学会基準 JSF T 121
	土壌pH	地盤工学会基準 JSF T 716-1990
	重金属含有量	模擬汚染土壌 固液比40倍の0.1N-HClを添加して強制振とうを行った後、1時間の加熱処理を行い、重金属イオンを抽出処理後、ICPIにて分析。
		Cd 昭和63年 環水管第127号 II 6.2
		Pb 昭和63年 環水管第127号 II 7.2
		Cr 昭和63年 環水管第127号 II 12.1.3
		As 昭和63年 環水管第127号 II 13.1
通電期間中	土壌表面pH	ガラス電極pH計
	循環水	重量変化 ロードセル(連続記録)
		pH ガラス電極pH計
		重金属濃度 1:1HNO ₃ を数ml添加して酸性とし、20μmフィルターにより過後、ろ液をICPIにて分析。
通電終了時	析出物	1:1HNO ₃ を試料重量の50倍添加し強制振とう後、No.5Cのろ紙でろ過後、ろ液をICPIにて分析。
	pH	地盤工学会基準 JSF T 716-1990
通電終了時	重金属含有量	模擬汚染土壌 初期値の重金属含有量分析方法と同様。
		現場発生土

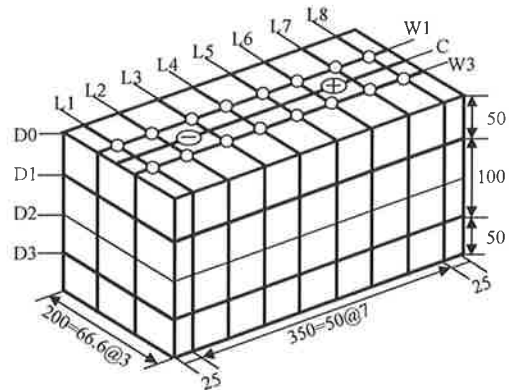


図- 2 土壌分析位置

おける L, W で示したメッシュの交点(計 48 測点)を中心とした位置から、土壌試料を採取して実施した。さらに、陰極と、陽極の周囲の土壌についても、別途試料を採取し、土壌中の重金属類含有量、土壌 pH の分析を実施した。

4 酸添加方法の検討

4.1 実験方法

はじめに述べたように、重金属類を土壌から除去するためには、陰極周辺の土壌を中和する必要があると考えられた。そこで、陰極部での中和処理の有無、中和方法の違いを検討するため、図- 3に示した装置を使用して、表- 6に示したケースの実験を実施した。ここで、ケース名の検討の“K”は、土質材料であるカオリンを、二文字目の“P”は、汚染源である Pb を示している。さらに、末語は、中和方法を示しており、“N”は中和なし、“1”は直接添加法を、“2”は二重管添加法である。直接添加法と、二重管添加法の違いを、図- 4に示す。直接添加方法は、

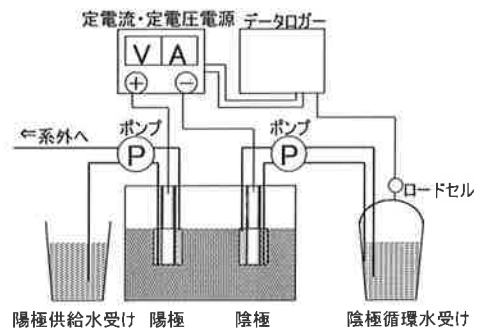


図- 3 実験装置概要図

表- 6 実験ケース一覧

Case No.	土壌性状			中和溶液		電極形状
	含水比 [%]	pH [-]	Pb ^{*1} 濃度	陽極 補給水	陰極 循環水	
KPN	45.2	4.63	1200 22335	水道水	水道水	直接添加法
KP1	43.3	4.41	1186 22172	水道水	1N-HCl	直接添加法
KP2	41.3	4.49	1141 23014	水道水	0.1N-HCl	二重管添加法

*1: 上段は初期濃度[mg/kg(乾土)], 下段は総重量[mg]

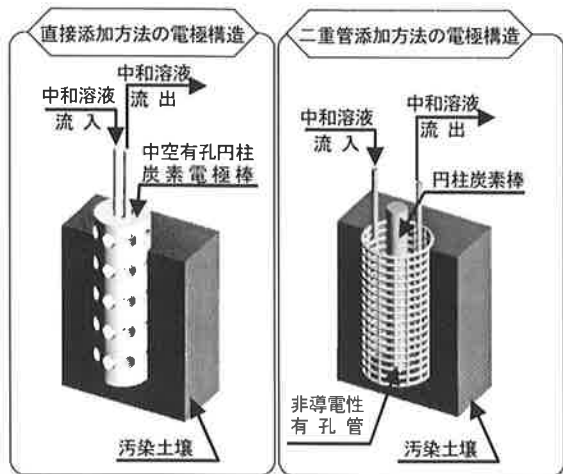


図-4 電極構造

中空有孔円柱形状の炭素電極棒の中心部に中和溶液(酸)を添加することで、陰極周辺の土壌に酸を浸透させ、土壌のアルカリ化を防止することを期待した方法である。また、二重管添加方法では、土壌間隙水の電気分解により発生する水酸基は、陰極の電極表面で生成されるため、陰極の電極表面に直接、酸が供給されるような電極構造とし、陰極周辺の土壌のアルカリ化を防止することを期待したものである。直接添加法における中和溶液には、1N-HCl を、二重管添加法では、0.1N-HCl を使用した。これは、直接添加法に比較して、二重管添加法の方が、少ない酸で中和効果が期待できると考えたためである。また、中和を実施しなかった KPN では、陽極補給水、陰極循環水ともに水道水を使用した。なお、土壌間隙水は、電気浸透現象の影響により、陽極から陰極に向かって移動するため、浄化対象土壌の含水比は、経時とともに低下する。浄化対象となる重金属類は、土壌間隙水中をイオン移動現象や、電気泳動現象により移動するため、浄化対象となる土壌の含水比は高いほうが好ましい。このため、陽極側では、電極内部に陽極補給水をポンプで供給し、過剰な水はポンプで排出される構造とした。また、陰極側では、電気浸透現象の影響により移動してきた土壌間隙水を、ポンプにより循環水受けに排出した。なお、KP1,KP2 においては、通電期間の経過とともに、陰極循環水の pH が徐々に上昇した。このため、陰極循環水受けに conc.HCl を適宜添加し、pH を 1 以下に保持し、さらに、陰極内と陰極循環水受け内の中和溶液が、常時、交換される構造にすることで、陰極周辺土壌の中和を実施した。カオリン、Pb による模擬汚染土壌の含水比は、約 43% を目標に調整した。汚染土壌の寸法は、400×200×200^Hmm とし、陽極と陰極を 200mm 離し、100mm 模擬汚染土壌中に挿入した。通電条件は、電圧 20V 一定(電位勾配 1.0V/cm)とし、11 日間、連続して通電を実施した。

4.2 結果と考察

図-5に、陽極周辺、電極中央部周辺、陰極周辺の土壌

表面 pH の経時変化を示す。ここで、陽極周辺は、図-2中の D0L6, D0L7, 電極中央部の周辺は、D0L4, D0L5, 陰極周辺は D0L2, D0L3 で示した測点で計測した土壌表面 pH の算術平均値を示したものである。これにより、以下に示すことがわかった。陽極周辺、および、電極間中央周辺の土壌表面 pH は、中和の有無や方法によらず、すべてのケースで酸性を保持する結果となった。陰極周辺の土壌表面 pH については、

① 中和を実施しなかった KPN では、通電 3 日後以降、

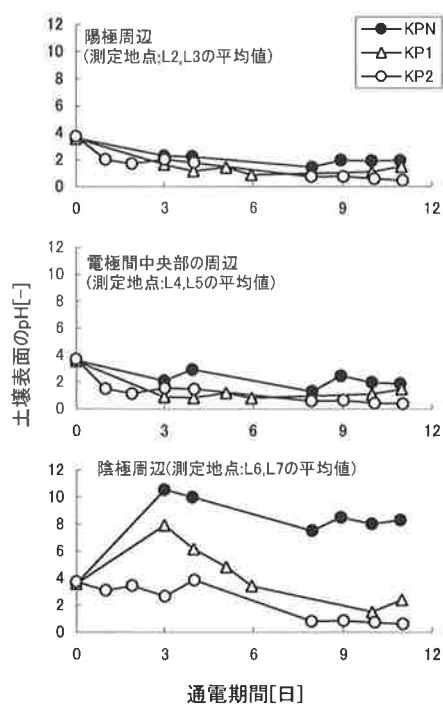


図-5 土壌表面 pH の経時変化

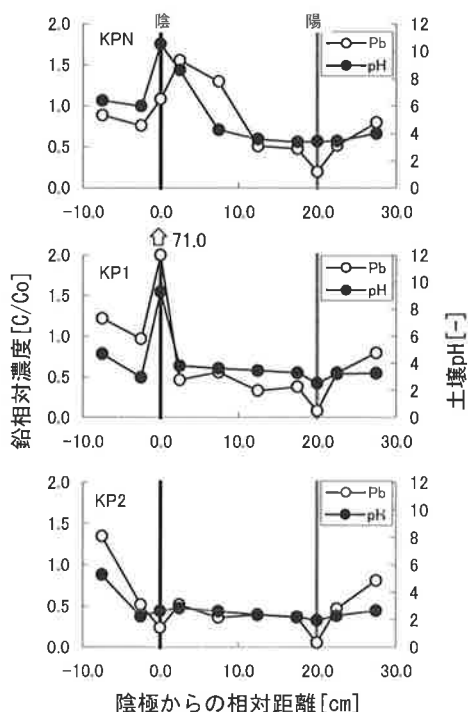


図-6 土壌 pH, Pb 含有量分布

アルカリ性を呈した。

- ② 直接添加法による中和を実施した KP1 では、一部、アルカリ性を呈する期間が発生した。
- ③ 二重管添加法による中和を実施した KP2 では、通電期間中、酸性を維持する結果となった。

図-6に、通電終了時の Pb 含有量分布と、土壌 pH 分布を示す。これは、48 測点(図-2 参照)の中心より採取した土壌試料の Pb 含有量、土壌 pH の分析結果を、L1,L2,...,L8 の 8 グループに層別し、ブロック毎の分析値の平均を算出した結果、および、陰極部、陽極部の周囲から採取した土壌試料の分析結果をプロットしたものである。なお、Pb 含有量については、初期含有量との比をプロットした。この結果、土壌 pH と Pb 含有量の分布は、非常によく一致した結果となった。これは、pH が酸性を示した土壌中では、Pb は 2 価の陽イオン(Pb^{2+})として存在するため、動電現象により陰極方向に移動するが、中性からアルカリ性を示した土壌中では、水酸化物($Pb(OH)_2$)となり、動電現象では移動しにくい形態となったためと考えられる。さらに、Pb の物質収支を表-7に示す。ここで、表中の回収率、物質収支はそれぞれ、式(1),(2)により算出した値である。これにより、陰極近傍も土壌 pH を酸性に保持できた KP2 では、陰極循環水中に鉛が排出されることで、約 7.0%程度の鉛を土壌から回収することが可能となった。以上の結果より、陰極を二重管構造とする中和方法が適することが判明した。また、KP2 の物質収支が他のケースに対して低い結果となった。土壌中の Pb が陰極循環水中に移動することにより、陰極側から Pb が回収できたことを確認したが、本実験では、Pb の陽極側での回収については、確認を実施していない。後述するが、Pb は Cl^- と錯体を形成して $PbCl_4^{2-}$ となることがある。このため、KP2 の物質収支が 67%弱と低くなった原因は、陽極側から Pb が排出されていた可能性が考えられた。

5 浄化速度の検討

5.1 実験方法

酸添加方法検討実験においては、鉛回収量と、通電期間の関係を明確にできなかった。このため、浄化期間を

表-7 鉛物質収支

	初期鉛含有量 [mg]	陰極排出量 [mg]	土壌残留量 [mg]	回収率 [%]	物質収支 [%]
KPN	22335	0	19111	0	85.6
KP1	22172	0	20957	0	94.5
KP2	23014	1585	13726	6.9	66.5

$$\text{回収率}[\%] = \frac{\text{回収した重金属量}[\text{mg}]}{\text{初期重金属含有量}[\text{mg}]} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{物質収支}[\%] = \frac{\left(\frac{\text{回収した重金属量}[\text{mg}]}{\text{初期重金属含有量}[\text{mg}]} + \frac{\text{土壌中に残留した重金属量}[\text{mg}]}{\text{初期重金属含有量}[\text{mg}]} \right)}{2} \times 100 \quad (2)$$

パラメータとした実験を実施した。実験装置は、図-7に示す装置を使用した。図-3に示した装置からの変更点は、すべての系を循環系とした点である。電極は、陽極・陰極とも図-4示した二重管構造の電極を使用し、陽極と陰極を 200mm 離し、100mm 模擬汚染土壌中に挿入した。陽極循環水には水道水を使用し、陰極循環水には 0.1N-HCl を使用した。さらに、陰極循環水の pH は、通電時間の経過とともに上昇するため、conc.HCl により、陰極循環水受け槽内の pH が 1.0 前後になるように調整した。通電条件は、電圧 20V 一定(電位勾配 1.0V/cm)とした。また、通電実験は、表-8に示すように、通電期間を 10, 30.8, 45.3 日間とした。さらに、浄化対象金属を 5 種類とし、汚染種による浄化効果の違いを検討した。ここで、ケース名の頭文字の“K”はカオリンを、“M”は複合汚染(multi-contamination)であることを、後尾の数字は通電期間を示している。

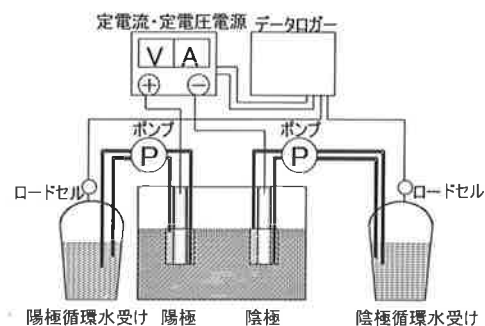


図-7 実験装置概要図

表-8 実験ケース一覧

Case No.	通電期間 [日]	含水比 [%]	pH [-]	上段: 初期含有量[mg/kg(乾土)] 下段: 重金属の総重量[mg]				
				Cd	Pb	T-Cr	As	Hg
KM10	10.0	41.4	4.60	91	968.5	88	89	8.14
				1850	19685	1789	1809	165.4
KM30	30.8	42.7	4.96	111	1072	100.3	117.7	7.01
				2171	20961	1962	2302	137.1
KM45	45.3	42.7	4.83	109.3	1083	101	117.8	5.29
				2098	20787	1939	2261	101.5

5.2 結果と考察

KM10,KM30,KM45 の通電終了時における鉛含有量分布を図-8に示す。これより、通電期間が短い KM10 で鉛が浄化された領域は、電極を結ぶ線上の領域(図-2中の“C”の線で示した領域)のみであったが、通電期間の長期化に伴い、その領域が広がっていったことが伺える。また、鉛の回収量の経時変化を、図-9に示す。これより、通電期間を長期化することで、鉛回収量を高くすることができたが、Pb 回収率は、一定値に収束する傾向が認められた。土壌の酸性化により間隙水中に溶解した重金属イオンの移動速度は、電場の強さに比例⁶⁾し、さらに、電極間を直行する単位面積あたりの電場の強さは、電極を結ぶ線上から離れるほど小さくなる。したがって、通電時間の長期化に伴い、重金属類の移動速度が速い電極を

結ぶ線上の領域では、重金属類の濃度が低くなるため、Pb回収量は、時間の経過とともに一定値に収束していったと考えられる。なお、通電期間の長期化により、重金属濃度が低下した電極を結ぶ線上では、浄化には関係のないイオン類(H⁺等)が、移動していたものと考えられる。したがって、浄化期間を短縮するためには、浄化対象土壤に、均一な電場を供給する必要があると考えられる。なお、通電開始から9日間までの期間で、Pb回収率が増加しなかった理由は、土壤の酸性化が十分でなかったためであると判断した。さらに、通電終了後の重金属類の回収量の一覧を、表-9に示す。これより、重金属類の回収率は、Pb>Cd>T-Cr>Hg>Asの順であった。Pb、Cd、T-Crの回収率は、それぞれ、85.2%、80.3%、66.8%であり、高い回収率を実現することができた。一方、As、Hgは、回収率がそれぞれ、11.2%、18.2%と低い値を示した。ここで、表-10に土壤環境基準値と、指針1)、2)で示された含有量参考値を示す。このように、As、Hgは基準値が小さいため、本工法では、十分な浄化が行えにくい物質であると判断した。次に、通電終了時の土壤のpH、ORPの測定結果(平均値)を、表-11に示す。この結果と、pH・電位図9)、10)から、砒素は、H₃AsO₄、水銀はHgと、それぞれ電荷を持たない形態で存在していたことが考えられる。つまり、砒素・水銀は、イオン移動現象では移動しにくい形態で土壤中に存在していたため、他の金属に比較して回収率が低くなったのではないかと考えた。KM45にお

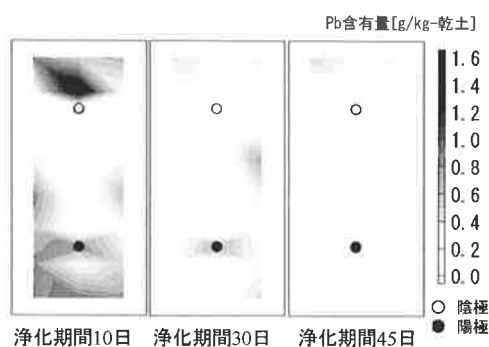


図-8 鉛浄化進行状況

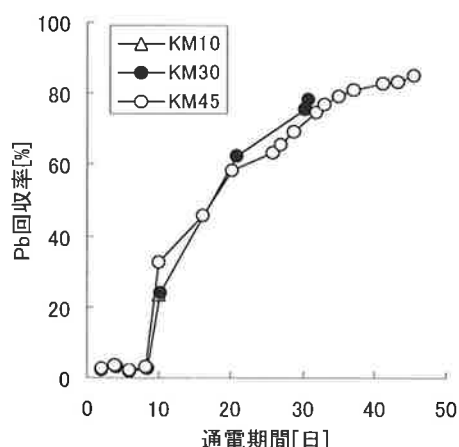


図-9 鉛回収量の経時変化

表-9 重金属類の回収率

	重金属類の回収量(上段:[mg], 下段:[%])				
	Pb	Cd	T-Cr	As	Hg
KM10	4637	936	417.4	145.3	19.0
	23.6	50.6	23.3	8.0	11.5
KM30	16446	1554	1211	170.3	26.0
	78.5	71.6	61.7	7.4	18.9
KM45	17703	1684	1295	253.3	18.5
	85.2	80.3	66.8	11.2	18.2

表-10 基準値一覧

	溶出基準 [mg/l]	含有量参考値 [mg/kg(乾土)]
Cd	0.01	9
Pb	0.01	600
Cr(VI)	0.05	—
As	0.01	50
Hg	0.0005	3

表-11 通電終了時の土壤性状

	pH[-]	ORP[mV]
KM10	2.61	677
KM30	1.91	691
KM45	1.84	708

表-12 KM45における部位別回収率

	重金属類の回収率[%]				
	Pb	Cd	T-Cr	As	Hg
陰極循環水	2.1	1.2	12.6	1.3	0.0
析出物	82.3	78.0	54.2	8.8	6.9
陽極循環水	0.8	1.1	0.0	1.1	11.3
全体	85.2	80.3	66.8	11.2	18.2

ける重金属類の部位別回収量を、表-12に示す。表中の析出物とは、陰極部に発生したスケールのことである。回収された重金属類の大部分は、この析出物中に存在していることが判明した。なおCrは、重クロム酸ナトリウム・2水和物として模擬汚染土壤に添加したため、本来はCr₂O₄²⁻として土壌間隙水中に存在するが、酸性雰囲気下では容易にCr³⁺に還元される¹¹⁾。このため、陰極側に移動したものと考えた。

6 現場発生土への効果の検討

6.1 実験方法

現場発生土に対する適用性を確認するため、表-13に示す実験を実施した。通電条件は、電圧20V一定(電位勾配1.0V/cm)とし、通電期間は、それぞれ、116.63日(GHN)、36.55日(GHA)とした。なお、GHAでは、通電開始前に、conc.HClを使用して汚染土壤のpHを2.26に調整した。

表- 13 実験ケース一覧

Case No.	土の種類	土壌性状					
		含水比 [%]	pH [-]	上段:初期含有量[mg/kg(乾土)]			
				下段:重金属の総重量[mg]			
				Cd	Pb	T-Cr	As
GHN	現場発生土	33.6	5.98	0.2	64.0	123.0	125.5
				1.4	399.7	768.1	783.7
	カオリン	13.7	7.12	0.0	0.0	0.0	0.0
				0.0	0.0	0.0	0.0
GHA	現場発生土	36.1	2.62	0.2	64.0	123.0	125.5
				1.6	452.6	869.8	887.5
	カオリン	13.7	7.12	0.0	0.0	0.0	0.0
				0.0	0.0	0.0	0.0

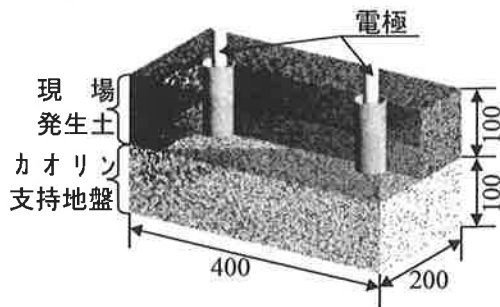


図- 10 汚染土壌とカオリン支持地盤

ここで、ケース名の最初の二文字である“GH”は、現場発生土であることを示し、末語の“N”は汚染土壌の pH 調整を実施していないことを、“A”は、pH 調整を実施他ケースであることを示している。実験装置は、図・7に示す装置を使用した。また、図・10に示したように、重金属により汚染されている現場発生土の下部に、汚染がないカオリンと珪砂により作成した支持地盤を設置した。支持地盤の配合は、珪砂(3号):カオリン:水=4:3:1とした。電極は、陽極・陰極とも二重構造の電極を使用した。陽極循環水には水道水を使用し、陰極循環水には、0.1N-HClを使用した。さらに、必要に応じ、conc.HClで陰極循環水受け槽内の pH が 1.0 前後になるように調整した。電極は、陽極・陰極とも、汚染土壌の下端まで挿入した。

6.2 結果と考察

GHN の通電終了時における重金属含有量分布を、図・11に示す。これより、現場発生土に対しても、Pb,Cd,Crを土壌から回収できることが確認されたが、図・12に示すように、長期間通電を実施する必要がある。単位時間あたりの Pb 回収率は、GHAの方が大きくなった。つまり、conc.HClを用いて、通電開始前に土壌 pH を調整することで、Pb 回収速度を高くでき、その結果、浄化期間を短縮できることが示された。重金属類を本法により除去する場合は、土壌中の重金属類はイオン化していることが前提条件であり、そのためには、土壌の pH が酸性になっていることが必要となる。図・13は、土壌表面 pH の経時変化を示したものである。これより、GHN のケースで Pb の回収速度が低かったのは、土壌の pH が低下するのに、時間を必要としたためであることが伺えた。

Pb,Crの部位別の重金属回収量を、表・14に示す。これ

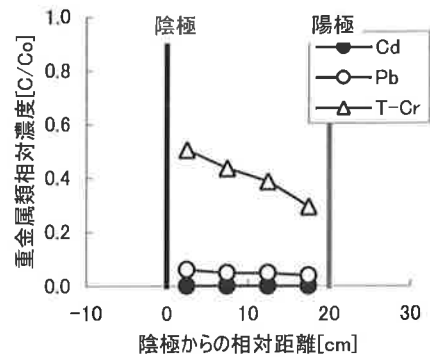


図- 11 通電終了時の重金属含有量(GHN)

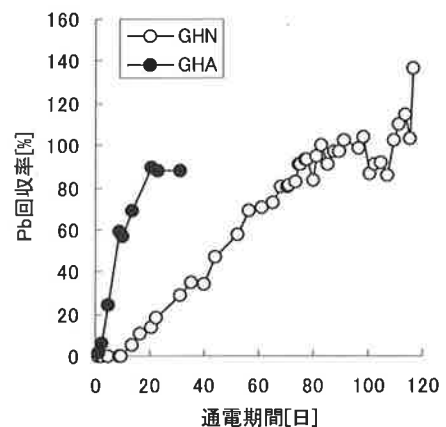


図- 12 鉛回収量の経時変化(現場発生土)

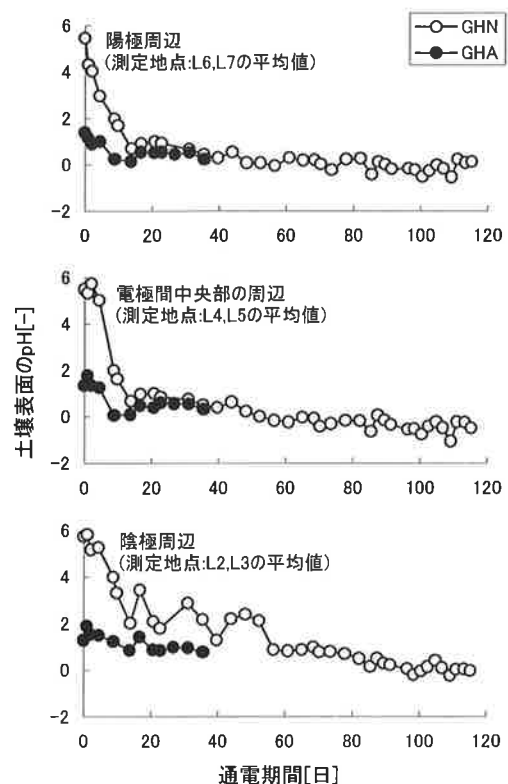


図- 13 土壌表面 pH の経時変化(現場発生土)

表- 14 部位別重金属回収量

	GHN		GHA	
	Pb	Cr	Pb	Cr
陰極循環水	0.0	21.9	0.0	19.3
析出物	19.8	15.6	2.8	4.2
陽極循環水	116.6	8.9	68.0	16.8
全体	136.3	46.4	70.8	40.3

より、Pb は陰極側から回収された量より、陽極側から回収された量の方が多いことがわかる。また、Cr は、陰極側から回収される割合のほうが高いが、陽極側からも回収された。Pb,Cr が陽極から回収された理由として、塩素イオンによる錯体形成による影響が考えられた。本検討では、陰極を中和するための酸性溶液として、塩酸(HCl)を使用している。このため、土壌間隙水中には、塩素イオンが大量に存在する。Pb,Cr は、塩素イオン(Cl⁻)と、[PbCl₄]²⁻や[CrCl₆]³⁻の化学式で示される錯体を形成することが知られている^{12),13)}。つまり、Pb,Cr は、陰極を中和するために添加した塩酸の影響で、土壌間隙水中に塩素イオンと錯体を形成し、陰イオンの形態で存在したため、陽極側に移動したものと考えられた。

7 まとめ

以上の検討により、動電現象により、重金属類(Cd,Pb,T-Cr)を回収する方法として、以下に示す処理方法を提案することができた。

- ① 陰極を二重管構造とし、酸を添加することで陰極周辺を酸性に保持する。
- ② 均一な電場を供給する。
- ③ 浄化開始前に、土壌と酸を混練する。

以上の3つの条件を満足するためには、汚染土壌を掘削してプラントでの処理を実施することで、本方法を適



図- 14 本法による浄化処理フロー

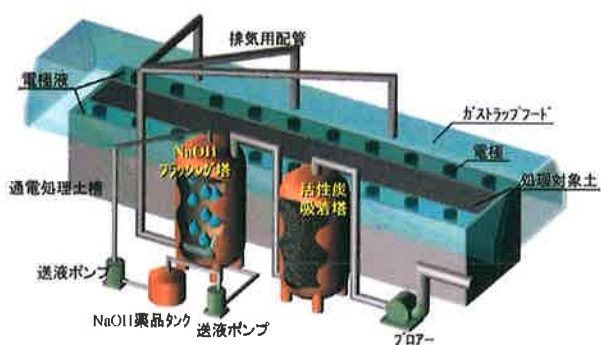


図- 15 浄化装置概念図

用できると判断した。また、実際の重金属汚染土壌の浄化方法は、図- 14、図- 15に示すようになるものと考えられた。ここで、汚染土壌の酸処理を実施する酸は、塩酸を使用するため、通電処理期間中は、陽極周辺から塩素ガスが発生する。したがって、通電処理中は、陽極循環水や、陰極循環水の排水処理を実施するとともに、陽極で発生する塩素ガスの処理を実施する必要がある。さらに、通電処理が終了した土壌は、強酸性を示しているため、中和処理を行う必要がある。この中和処理を行うためには、通電処理が終了した土壌に、セメント・石灰等を混練することが適当であると考えている。

8 おわりに

陰極を中和するために酸(塩酸)を使用したため、土壌中に大量の塩素イオンが供給された。このため、土壌の電気的な抵抗が著しく低下し、電圧を一定に保持するためには、大量の電気量が必要になることが判明した。今後は、浄化に必要な電気量を小さくすることにより、浄化コストを削減する方法を検討していく予定である。

参考文献

- 1)環境庁水質保全局水質管理課 土壌農薬課:土壌地下水汚染対策ハンドブック, 公害研究対策センター, 1995.
- 2)(社)土壌環境センター:土壌・地下水汚染に係わる調査・対策指針および運用基準, 1999.
- 3)環境庁水質保全局土壌農薬課:土壌汚染事例及び対応状況に関する調査結果, 1999
- 4)安藤淳平, 佐治孝:無機工業化学(第3版), pp188, (株)東京化学同人, 1986.
- 5)平山義人ら:電気浸透工法による軟弱地盤処理の一現場実験,農業土木学会誌 第33巻第1号, pp10~12.
- 6)(社)電気化学協会編:第4版 電気化学便覧, pp190~191, 丸善株式会社, 1985.
- 7)Jihad Hamed,Yalcin B.Acar,Robert j.Gale:Pb(II) removal from Kaolinite by electrokinetics,J Geotech Eng,Vol.117, No.2,p263,1991.
- 8)R.EdwinHicks,Sebastian Tondorf:Electrorestoration of Metal Contaminated Soils,Environ.Sci.Technol.Vol.28, No.12, p2204,1994.
- 9)(社)電気化学協会編:第4版 電気化学便覧, p 123, 丸善株式会社, 1985.
- 10)渋谷政夫:土壌汚染の機構と解析, p64, 産業図書(株), 1974.
- 11)P.ARNFAK,S. A.WASAY. S.TOKUNAGA:A COMPARATIVE STUDY OF Cd, Cr(III),Cr(VI),Hg AND Pb UPTAKE BY MINERALS AND SOIL MATERIALS,Water Air and Soil Pollution, vol.87, No.1/4,pp141~144,1996.
- 12)玉虫文一他:岩波理化学辞典 第3版, p496, 1975.
- 13)R.A.Day,Jr.,A.L.Underwood:QUANTITATIVE ANALYSIS 4th Edion,p488,(株)培風館, 1988.