

水平電極式動電法 (FEM-EK法) を用いた 汚染土壌の修復

岸田 拓也*, カビール ムハムドゥル^{*.1}, 鈴木 雅史*, 中島 春介**

(2016年9月29日受付; 2016年12月16日受理)

Electrokinetic Remediation of Cesium from Contaminated Soil by Using FEM-EK Process

Takuya KISHIDA*, Mahmudul KABIR^{*.1},

Masafumi SUZUKI* and Shyunsuke NAKAJIMA**

(Received September 29, 2016; Accepted December 16, 2016)

Severe soil pollution was occurred due to the Fukushima Atomic Power Plant accident after the earthquake in 2011. Among the radioactive materials, Cesium (Cs) was scattered on the vast area near Fukushima, Japan. The removal of radioactive materials from the soil is highly needed though the remediation process is not easy. Electrokinetic method is a well-known process in order to purify the contaminated soil. We have developed a new process of electrokinetic method where we propose a flat electrode as a cathode and which will be set up on the surface of the soil. The anode is installed in a certain depth of the soil and when the electric field is applied in between the electrodes, the pollutant will be gathered near to the cathode; the surface of the soil. We name this new method as FEM-EK (Flat Electrode Method- Electrokinetic) process. The FEM-EK process was applied to the laboratory level experiment on two types of black soil. The results has shown that this new FEM-EK process has a good potential and it can be applicable to the vast area of polluted soil.

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所の事故により、放射性物質が拡散し、広い範囲で環境が汚染された。福島第一原子力発電所の事故では、主に¹³¹I、¹³⁴Csおよび¹³⁷Csが拡散し問題となっている。¹³⁷Csは半減期(30.07年)が長く、土壌へ吸着され易いため、長い間環境中に残存してしまう。そのため、¹³⁴Csや¹³⁷Csの土壌への吸着が主な問題となっており¹⁾、長期にわたる放射能汚染が引き起こされるため、対策は急務である。

居住地や畑などでは、放射性物質によって汚染された土壌は、掘削除去によって浄化されていた。しかし、土壌汚染の大部分を占める中山間地では、汚染物質の拡散

や作業が危険であることから適用しづらい。こうした現状の中、汚染土壌に対する原位置処理技術の研究が行われてきた。原位置処理の利点には、掘削除去と比較して処理にかかるコストが低い、環境破壊が少ない、現場従事者が被曝する危険性が低い等が挙げられる。中でも、粘土やシルト等の、粒形が小さく、透水性の低い土壌から汚染物質を除去するために、界面動電現象を利用した原位置処理技術の開発が進められてきた²⁻⁴⁾。

動電学的手法とは、土壌中に設置した電極に直流電流を流すことで、水の電気分解、電気泳動及び電気浸透といった界面動電現象を起こし、汚染物質を電界方向に移動させることで取り除く方法である。電気分解により、陽極付近では水素イオンが生成される。水素イオンにより、土粒子表面の陽イオンが脱着され易くなる。電気泳動は荷電粒子や分子が電荷と反対方向の電極に移動する現象である。正電荷を持つ陽イオンは陰極方向へ、負電荷を持つ陰イオンは陽極方向へ移動する。電気浸透は土壌中の水分が電圧の印加により移動する現象である。大部分の土粒子表面は負に帯電しており、クーロン力によって陽イオンの吸着が起こる。電界の印加によって陽イオンや水分は、陰極方向へ移動する。本手法は、電気浸透が起こるため、土壌に適用可能である。また、電界により、汚染物質の移動が制御可能なため、汚染物質の拡散が起こりにくく、他の浄化修復技術と容易に組み合わせ

キーワード: 水平電極式動電法(FEM-EK法), セシウム, 動電処理, 汚染土壌, 除染

* 秋田大学大学院工学資源学研究科

(〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

Graduate School of Engineering and Resource Science,
Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita City,
Akita 010-8502, Japan

** 三和テッキ株式会社

(〒140-0004 東京都品川区南品川 6-4-6)

Sanwa Tekki Corporation, 6-4-6 Minami-Shinagawa,
Shinagawa-Ku Tokyo 140-0004, Japan

¹ kabir@gipc.akita-u.ac.jp

せができる等の利点がある。

土壤中の放射性物質の鉛直分布について、チェルノブイリの事例を参考にする。1986年の原発事故では、主に ^{137}Cs と ^{90}Sr による土壤の放射能汚染が問題とされた。土壤表面から地下へのセシウムの移動性を調べた結果、約20年経過した段階で全体量の約90%のセシウムが地表から5 cm以内に存在し、地中約20-30 cmの深さまで移行していることがわかっている¹⁾。チェルノブイリと福島県内とは土壤分布は異なるが、福島第一原子力発電所の事故による汚染土壤についての環境モニタリングでもほぼ同じ結果を得ている。また、福島県内の市街地や水田において深度方向の土壤調査を行った結果、放射性セシウムのほとんどが表層1 cmまでの範囲に存在することが確認された¹⁾。土壤中のセシウム鉛直分布を考慮すると、原位置処理の際、セシウムを土壤中から土表面に集中させ、セシウム吸着材などにより採集し、保管した方が、効率が良いと思われる。

図1に、福島県内で採取された汚染土壤の土粒子径別放射性セシウム含有割合を示す⁵⁾。同図より、放射性セシウムは、粘土部分以上300 μm 以下の粒径において多く吸着していることがわかる。

これまで秋田大学大学院工学資源学研究科電気電子工学専攻鈴木研究室では、原位置処理の技術として、傾斜面の土壤に対する動電処理の研究が行われており、研究室レベルでその効果が確認されている^{4,6)}。しかし、この手法では、陰極槽においてセシウムによる二次被害の恐れがあることや、広範囲を一度で処理する際、鉛直方向の土壤の処理には適用しにくい手法であった。また、前述のように、鉛直方面へのセシウムの浸透が5 cm程度であることを考えると、土壤表面に陰極を設置し、陽極を土壤中の5 cm程度の深さまでに設置することで、効率良くセシウムの除染ができると考えられる。

これらの要素を検討し、陰極を土壤表面に広げ、陽極を土壤中に設置することを考案し、その手法による動電現象の影響を調べることにした。この方法を水平電極式動電法 (Flat Electrode Method FEM-EK法) と命名し、

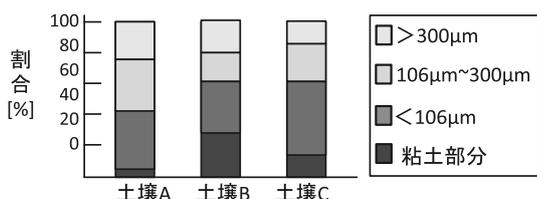


図1 福島県内の汚染土壤に含まれる放射性セシウム
Fig.1 Radioactive Cesium found in the soil of Fukushima prefecture, Japan⁵⁾.

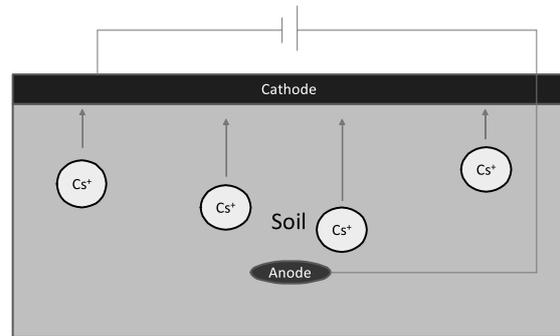


図2 FEM-EK法の概略図
Fig.2 Schematic diagram of FEM-EK process.

その概略図を図2に示す。地中に陽極として針電極のような小さい電極を埋め込み、地表に陰極を敷いて動電処理を行うことで、汚染物質を地表付近に集め、土壤汚染の原因となっている金属を回収することを想定した新手法である。

本研究では、水平電極式動電法による原位置処理を目的として先ず、大きな陽極を用いるなど比較的好条件下で非放射性セシウム汚染土壤の浄化が可能であるかを検討した。その結果、FEM-EK法による汚染土壤の浄化が有効であることを確認した。

2. 実験方法

2.1 人工汚染土壤

動電処理実験の土壤には、市販の園芸用黒土を使用する。実験に使う土壤の粒径を均一にするため、黒土を定温乾燥機 (STAC-P50K, 鳥津理化製) で72時間、100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させた後、ミキサーにより粉碎し、粒径40 μm 以下および40-212 μm の大きさに篩い分ける。実験にはセシウム含有割合が高いと思われる粒径40-212 μm および粘土質の40 μm 以下 (図1を参照)の土壤を利用した。これらの粒径の土壤のそれぞれ1000 gを非汚染土壤として用いる。

また、篩い分けたそれぞれの粒径の黒土660 gに、イオン交換水80 mlと濃度1000 mg/lの非放射性セシウム (^{137}Cs)標準液33 ml (Cs量33 mg)を混合し、回転攪拌機を用いて6時間攪拌する。

ここで用いた非放射性セシウム標準液は塩化セシウム (CsCl)水溶液である。水溶液中においてセシウムは Cs^+ として存在しており、動電学的手法により、陰極側へ引き寄せられると考え使用した。

その後、100 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機に入れて72時間乾燥させ、セシウム汚染濃度50 ppmの汚染土壤とする。

2.2 実験装置

図3に動電処理実験装置の構成を示す。陽極にはステ

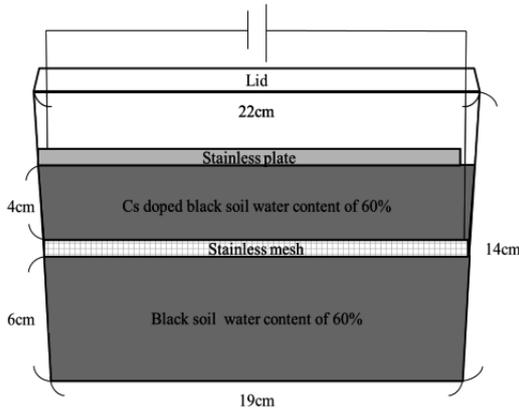


図3 実験装置
Fig.3 Experimental apparatus.

ステンレスメッシュ100×200 mm（ニラコ製）、陰極にはステンレス板120×190 mm（光製）をそれぞれ使用する。非汚染土壌及び汚染土壌をそれぞれ含水比60%となるように水道水を足す（非汚染土壌は1600 g、汚染土壌は1056 gとなる）。含水比60%の非汚染土壌を処理容器の底から6 cmの高さとなるように盛り、その上に陽極としてステンレスメッシュを敷く。さらにその上に含水比60%の汚染土壌を陽極から4 cmの高さとなるように盛り、その上に陰極としてステンレス板を敷く。土壌の乾燥を防ぐため、処理容器に蓋をする。導線を通すために、蓋上部に小さい穴を2つ開けてある。

2.3 動電処理実験

汎用コンパクト電源（PMC500-0.1A, 菊水電子工業製）を用いて、電極間に直流電界200 V/mを印加する。同時に、動電処理によるCs除去効果を確認するために、コントロールとして直流電界を印加しない土壌も7日間放置する。24時間ごとに、パーソナル電子天秤（EW-12ki, エー・アンド・デイ製）を用いて処理容器、導線及び電極の質量を除いた土壌の質量を測定する。また、直流電界を印加する実験では、電極間に流れる電流の経時変化をデータロガー（midi LOGGER GL800, GRAPHTEC製）により記録する。なお、実験は一定の温度下で行う。

7日間の動電処理終了後、図4に示すように、非汚染土壌及び汚染土壌をそれぞれ半分の高さで分け（簡単のため、上から①、②、③、④とする）、①-④の土壌を、前述の定温乾燥機を用い、100℃で72時間乾燥させる。乾燥後、島津シーケンシャル形蛍光X線分析装置（XRF-1700, 島津製作所製）によりCs濃度を測定する。

3. 実験結果

3.1 Cs濃度評価方法の検討

Cs標準液を用いて、Cs濃度を10 ppm, 50 ppm, 100

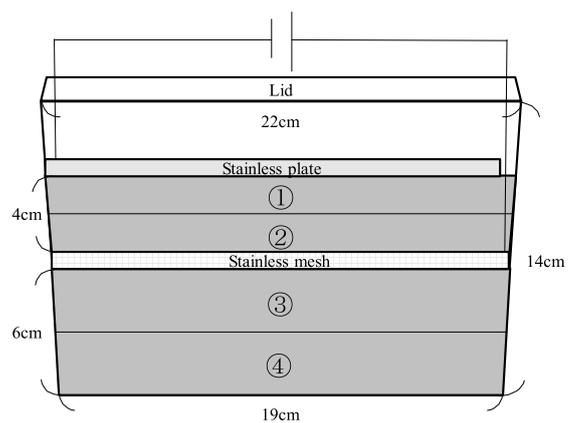


図4 FEM-EK法実験における土壌区分
Fig.4 Soil chamber used in FEM-EK experiment.

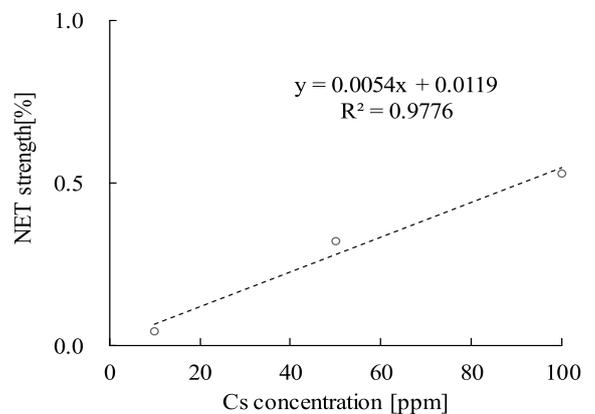


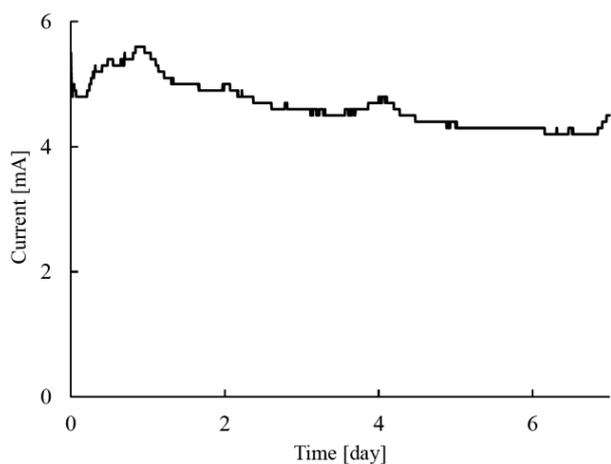
図5 Cs濃度の検量線
Fig.5 Calibration curve of Cs concentration.

ppmに調整した汚染土壌を前述の実験方法を基に作製し、前述の蛍光X線分析装置を用いてそのCs濃度を計測した。Cs濃度の計測結果のNET強度と既知濃度値を基に図5の検量線を作成した。以降の実験のCs濃度をこの検量線を基に算出した。

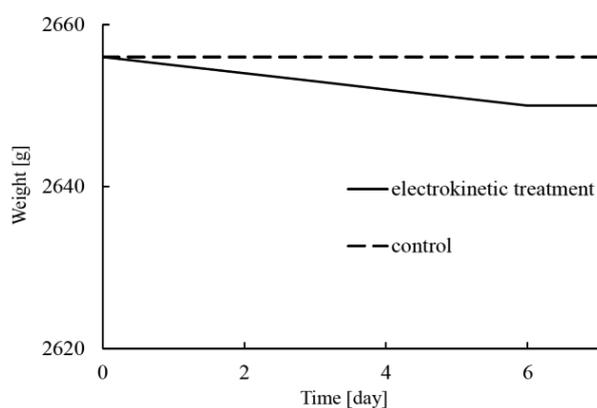
今回用いた蛍光X線分析装置では粉体中の重元素の検出限界が5 ppm程度とされており、低濃度の測定には誤差やばらつきが生じることが予想される。また、検量線の決定係数は $R^2 = 0.9776$ と算出された。このことから、検量線により多少の誤差が生じる可能性がある。また、測定時のサンプル量が実際の実験に用いるサンプルと比較し非常に少量であることからばらつきが生じることが予想される。本実験では、ばらつきを減らすため、計測時に用いるサンプルは土壌作成時と同様の手順で乾燥後、攪拌した。

3.2 FEM-EK法（粒径40-212 μmの土壌の場合）

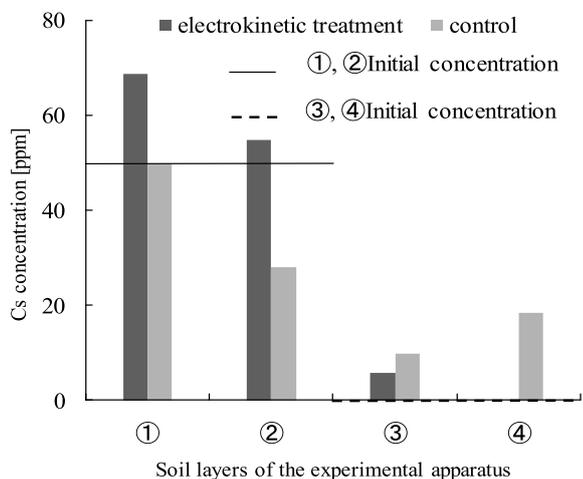
まず、セシウム含有量が高いとされる粒径40-212 μmの細砂～シルト質の土壌に対してFEM-EK法の効果を



(a) electric current



(b) weight of soil and water



(c) Cs concentration in soil

図6 粒径40~212 μm の土壌に対するFEM-EK法によるCs除染の結果

Fig.6 Results of Cs remediation by using FEM-EK process for 40-212 μm of soil.

調べた。

図6(a)に実験期間中の電流の経時変化を、図6(b)に土壌質量の経時変化を示す。動電処理を行った土壌質量

は処理開始時から7日後、6 g減少しており、処理を行わなかった土壌では質量の低下は見られなかった。動電処理を行った土壌で質量が減少したのは、土壌表面への水分の移動や、電流を流すことによるジュール熱の発生などによるものであると考えられる。しかし、質量の減少量はわずかなため、土壌に流れる電流値にはほとんど影響していないと考える。

図6(c)に①-④のCs濃度を示す。動電処理を行った土壌では①で68.7 ppm, ②で54.8 ppm, ③で5.76 ppm, ④で0 ppmとなった。動電処理を行っていない土壌では、①で49.8 ppm, ②で28.1 ppm, ③で9.83 ppm, ④で18.5 ppmとなった。

動電処理を行った土壌ではCsの③, ④への移動はほぼ見られない。動電処理を行わなかった土壌ではCsが③, ④へ移動している。また、①, ②のCs濃度は、Csの③, ④への移動がほとんどないため、ともに高くなっている。また、①の土壌にCsが偏っている。動電処理を行わなかった土壌では③, ④へCsが移動したために、①, ②ともに動電処理を行った土壌に比べCs濃度が低くなっている。

次にCs濃度と①-④の土壌を乾燥させた後の質量から、①-④のCs量を算出した。乾燥後の土壌の質量および算出したCs量を表1に示す。

動電処理を行った土壌での各層のCs量は①で22.5 mg, ②で17.9 mg, ③で2.87 mg, ④で0 mgとなった。また、動電処理を行っていない土壌では①で16.5 mg, ②で9.13 mg, ③で4.93 mg, ④で9.18 mgとなった。どちらの土壌でも添加したCs量である33 mgを①-④の合計で上回っているが、これは検出限界を下回る濃度の測定や測定サンプル量による誤差・ばらつきによるものであると考えられる。

以上の誤差を考慮に入れても濃度分布から、粒形40-212 μm の汚染土壌に対して200 V/mの電界を印加した場合、土壌下層へのCs流出がほとんどなく、陰極方向へのCsの移動が確認されたため、わずか7日間の処理

表1 粒径40~212 μm の土壌に対する実験後の土壌の乾燥質量とCs量

Table 1 Amount of dried soil and Cs quantity for 40-212 μm of soil.

Soil layer	Weight of dried soil [g]		Cs quantity [mg]	
	Control	Electrokinetic treatment	Control	Electrokinetic treatment
①	331	328	16.5	22.5
②	325	327	9.13	17.9
③	502	498	4.93	2.87
④	496	500	9.18	0

でも水平電極式動電法による処理効果は有為であると考ええる。

3.3 FEM-EK法（粒径40 μm以下の土壌の場合）

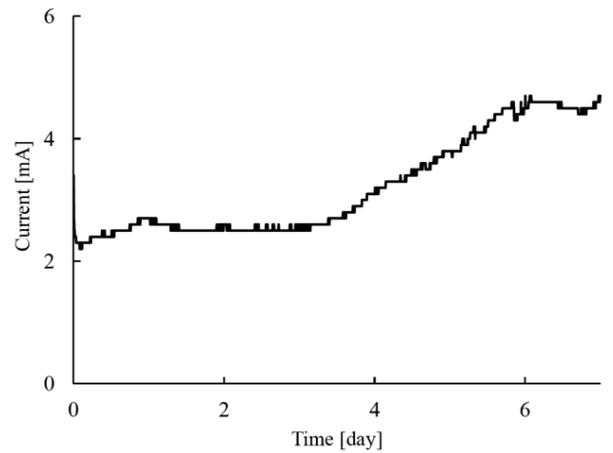
土壌の粘土質の部分にもセシウムは付着することが分かっている。粘土質の土壌にも処理効果が得られるか調べるため、前述の実験より粒径の細かい、40 μm以下の黒土で同様の動電処理実験を行った。

図7(a)に電流の経時変化を、図7(b)に土壌質量の経時変化を示す。動電処理を行った土壌質量は処理開始時から7日後、4 g減少しており、処理を行わなかった土壌は質量の低下は見られなかった。これは前述の実験同様、土壌表面への水分の移動や、電流を流すことによるジュール熱の発生ものであると考える。質量の減少量が前述の実験より減っているが、これは透水性が下がったことで土表面へ水分が移動しにくくなったためだと考える。こちらも質量の減少量はわずかなため、土壌に流れる電流値にはほとんど影響していないと考える。

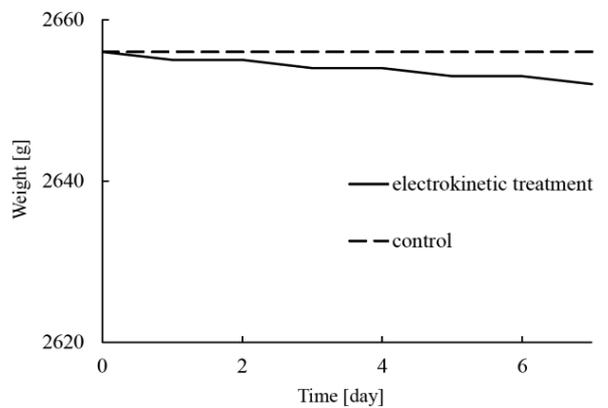
図7(c)に①-④のCs濃度を示す。動電処理を行った土壌では①で64.8 ppm、②で32.0 ppm、③で7.79 ppm、④で17.8 ppmとなった。動電処理を行っていない土壌では、①で57.0 ppm、②で43.5 ppm、③で13.0 ppm、④で14.6 ppmとなった。

動電処理を行った土壌でも、処理を行わなかった土壌と同程度、Csが③、④へ移動している。これは、動電処理を行った土壌において、測定開始から3日目までの間、電流値が2 mA程度と低く、処理効果が弱かったためだと考える。また、②の土壌では処理を行ったほうが、濃度が薄くなっている。過去の研究より、低透水性の土壌に対しての動電処理では逆浸透流が起こる可能性があることがわかっており⁶⁾、これにより②の土壌から③、④の土壌へCsの移動が促進されたのではないかと考える。①、②の土壌中のCs濃度を比較すると、動電処理を行った土壌のほうが①にCsが偏っており、多少の効果が見られる。これは、3日目を過ぎたあたりから電流値が5 mA付近まで上昇し、動電処理の効果が強まり、3日目までに①、②に残っていたCsが陰極方向へ移動したためだと考える。ここで電流値の上昇について考察する。動電処理を行った土壌は動電処理を行う前と比較し気孔率が下がっているという報告⁷⁾がある。このことから、電流値の上昇は電気浸透によって土壌中の空隙に水が浸透し、電流が流れやすくなったことが原因だと考える。

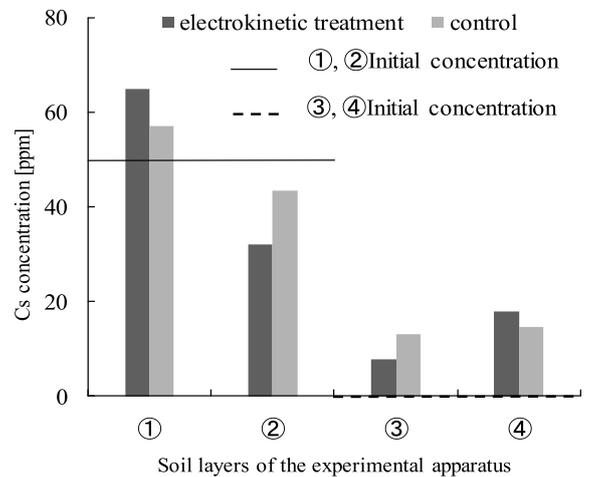
前述と同様にして、これらの値と①-④の土壌を乾燥させた後の質量から、①-④のCs量を算出した。乾燥後の土壌の質量及び算出したCs量を表2に示す。



(a) electric current



(b) weight of soil and water



(c) Cs concentration in soil

図7 粒径40 μm以下の土壌に対するFEM-EK法によるCs除染の結果

Fig.7 Results of Cs remediation by using FEM-EK process for <40 μm of soil.

動電処理を行った土壌の各層のCs量は①で21.1 mg、②で10.4 mg、③で3.91 mg、④で8.86 mgとなった。また、動電処理を行っていない土壌では①で18.8 mg、②で

表2 粒径 40 μm 以下の土壌に対する実験後の土壌の乾燥質量と Cs 量

Table 2 Amount of dried soil and Cs quantity for < 40 μm of soil.

Soil layer	Weight of dried soil [g]		Cs quantity [mg]	
	Control	Electrokinetic treatment	Control	Electrokinetic treatment
①	329	325	18.8	21.1
②	327	325	14.2	10.4
③	501	502	6.51	3.91
④	497	498	7.26	8.86

14.2 mg, ③で 6.51 mg, ④で 7.26 mg となった。前述の実験同様どちらの土壌でも添加した Cs 量である 33 mg を①-④の合計で上回っているが、これも検出限界や測定サンプル量による誤差・ばらつきによるものであると考える。

以上の結果から、粒形 40 μm 以下の汚染土壌に対して 200 V/m の電界を印加した場合、多少の動電処理効果は見られたものの、前述の実験ほど効果が顕著ではなかった。しかし、電流値の向上が見られたため、処理期間を延ばすことで処理効果の向上が期待できると考える。

4. まとめ

本研究では、実際の土壌を想定し、FEM-EK 法による非放射性セシウムの除去効果を検討した。透水性が高く、Cs 含有量が高い、粒形 40-212 μm の汚染土壌に対しては動電処理効果が得られたが、粒径 40 μm 以下の粘土質に分類される土壌に対しては前者ほど効果が顕著ではなかった。

しかし、今回の実験では特別錯化剤を使用しておらず、また処理期間もわずか 7 日間でありながら、効果が見られたため、今後は主に処理期間の延長などにより処理効果が向上するか調査する。また、将来的に FEM-EK 法は陰極にはイオン吸着性を持った電極を用いることで、土壌表面に汚染物質を引き上げるだけでなく、電極に汚染物質を吸着させて回収することを目標としている。陽極には容易に地中に埋め込むことが可能な針電極などを用いることも目標としている。今後これらの条件に近い条件で実験を行い、処理効果を確認する。

既に放射性セシウムに対して動電現象を用い効果が確

認された事例がある⁸⁾。本手法でも放射性セシウムに対して効果があるか検討するため、今後は実地試験も行う予定である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP26420265 の助成を受けて実施された。本研究を進めるにあたり、数々の技術的御指導および御助言を頂きました秋田大学国際資源学研究所高崎 康志准教授および秋田県産業技術センターの上席研究員遠田 幸生氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 齋藤勝裕：東日本大震災後の放射性物質汚染対策, NTS (2012)
- 2) 鈴木雅史, 昌子智由, 吉村 昇：動電現象を用いた重金属回収に関する研究. IEEJ Trans. FM, **125** [4] (2005)
- 3) Ana Nieto Castillo a, Rafael A. Garcia-Delgadob, Victoria Cala Riveroc, Electrokinetic Treatment of Soils Contaminated by Tannery Waste, *Electrochimica Acta* **86** (2012)
- 4) 三浦智彰, カビール ムハムドゥル, 中島春介, 森 茂久, 鈴木雅史：中山間地の斜面を想定した動電学的手法による汚染土壌からのセシウム除去. IEEJ Trans. FM, **135**[11] (2015)
- 5) 日本原子力研究開発機構：原子力機構の研究開発成果 2013, ISSN. 2188-1464 (2013)
- 6) 三浦智彰, カビール ムハムドゥル, 鈴木雅史, 中島春介, 森 茂久：汚染土壌からの動電学的手法によるセシウム除去に及ぼす有機酸の影響, 静電気学会誌, **40** [1] (2016)
- 7) I. Robles, M.J. Lozano, S. Solís, G. Hernández, M.V. Paz, M.G. Olvera, E. Bustos, *Electrokinetic Treatment Of Mercury-Polluted Soil Facilitated By Ethylenediaminetetraacetic Acid Coupled With A Reactor With A Permeable Reactive Barrier Of Iron To Recover Mercury (II) From Water*, *Electrochimica Acta* 181 (2015)
- 8) Gye-Nam Kim, Seung-Soo Kim, Uk-Rang Park, Jei-Kwon Moon, *Decontamination of Soil Contaminated with Cesium using Electrokinetic-electrodialytic Method*, *Electrochimica Acta* 181 (2015)