

凍結融解作用とイオン交換反応を利用した洗浄技術の効率化に及ぼす 洗浄液濃度と凍結融解繰返し回数の影響

○廣瀬剛¹・井上拓人²・阪部秀雄³・芮大虎⁴・伊藤譲⁵

¹奥村組土木興業・²山口県・³河南理工大学・⁴タツタ環境分析センター・⁵摂南大学

1. 研究背景・目的

汚染された土壌を浄化する際に実用化されている方法は、土に水を加えて攪拌し、砂分と汚染物質が吸着した粘土分を分級して粘土分を除去する工法であり、粘土分が低い土でしか適用性が高いとは言えなかった。しかし、粘土やシルトのような細粒土に吸着した汚染物質は①汚染物質は粘土鉱物の土粒子表面に電気的に吸着されていること、②細粒土は透水係数が低く、洗浄水が効率よく浸透しないことの2つの原因により、浄化することが困難であった。

そこで、細粒土に効率よく洗浄水を浸透させ、土粒子に吸着した汚染物質を取り除くことが可能となる凍結融解作用とイオン交換反応を利用した洗浄方法が提案された。この方法では細粒土が凍結される過程において、土粒子表面を高温側から低温側に向けて水分が移動する性質を利用して、透水係数が低い細粒土に効率的に洗浄水を浸透させ、土粒子表面を洗浄水が移動する際に洗浄水にイオン交換物質を使用することにより土粒子表面に電気的に吸着している汚染物質をイオン交換して抽出し、凍結融解後の細粒土の透水係数が大きくなる性質を利用して汚染物質を排出する。

これまでの研究では電気的な性質がセシウムに類似しているカリウム(K)¹⁾を汚染物質に見立て、洗浄液にはKの同定に使用される酢酸アンモニウム(NH₄⁺)を用いて凍結融解とイオン交換反応を利用した洗浄技術について検討してきた。検討の結果、洗浄水としてNH₄⁺を用いる方が蒸留水を使用するよりもはるかに洗浄効果が大きく、NH₄⁺の濃度が0.10, 0.37mol/lのいずれの濃度においても洗浄効果が十分であるなどの知見が得られた²⁾。一方で、洗浄時にNH₄⁺のみを供給すると凍上が抑制され、給排水量が減少し、洗浄効果が低下することも確認されており、NH₄⁺の濃度や供給方法には更なる工夫が必要であると考えられた³⁾。

本研究は凍結融解とイオン交換反応を利用した洗浄技術の効率的な洗浄方法を明らかにするために、NH₄⁺の間欠供給と凍結融解繰返し回数が洗浄効果に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

(1)供試体作成

実験では表1に物性値を示した425μmふるいを通過した黄土を用いた。供試体は試料土を液性限界の1.5倍の含水比に調整して練り混ぜ、15分間脱気した後、24時間養生し、その後内径φ10cmの圧密容器に流し込み、予圧密荷重P=20kN/m²もしくはP=50kN/m²まで段階的に圧密し、圧密終了後に供試体の高さをh=5cmに成形したものである。

(2)実験内容

洗浄液濃度の影響および間欠供給での凍結融解繰返し洗浄効率に及ぼす影響を検討するために、一次元凍結融解実験装置⁴⁾を用いて供試体を凍結融解し、給排水量と排水中のカリウム(K)濃度を測定した。排水中のK濃度測定には原子吸光光度計を使用した。

一次元凍結融解実験装置は内径φ10cm、厚さ3cmの亚克力円筒、アルミ製の上・下部プレートから構成される。上・下部プレートには温度調整した不凍液を循環され、供試体と円筒形セルとの凍着により凍上が阻害されることを防ぐために、下部プレートを低温側(Tc)、上部プレートを高温側(Tw)として鉛直方向に供試体を凍結した。凍結時には上部プレートと給水瓶を接続し、上部から洗浄水として蒸留水もしくは酢酸アンモニウム(NH₄⁺)水溶液を供給し、給排水重量は電子天秤で測定した。融解時には下部プレートと排水瓶とを接続し、排水量を測定し、排水中のK濃度を測定した。凍結融解実験中の上載荷重(実験荷重p)は鉛直方向に載荷され、凍上量は上部プレートのシャフトに取り付けられた変位計により測定された。

表2に実験条件を示す。RLL5-2, LC5-1, LC5-2, LC5-3, R5-2は洗浄液濃度の影響を検討するために、NH₄⁺の濃度を0, 0.01,

表1 試料(黄土14N)の物性値

土粒子 密度 ρ _s (g/cm ³)	液性 限界 w _L (%)	塑性 限界 w _P (%)	粘土分 (%)	シルト分 (%)	砂分 (%)	pH	電気 伝導率 EC (mS/m)	初期 K含有量 (mg/g)
2.687	53.4	23.9	52.0	47.3	0.7	5.5	14.7	0.303

表2 実験条件

実験目的	実験番号	洗浄液	洗浄液濃度 C (mol/L)	酢アの供給回数 (回)	凍結融解繰 返し回数 (回)
洗浄液濃 度の影響	RLL5-2	酢ア、蒸留水	0.37	2 (1, 4回目)	5
	LC5-1	酢ア、蒸留水	0.10		
	LC5-2	酢ア、蒸留水	0.05		
	LC5-3	酢ア、蒸留水	0.01		
	R5-2	蒸留水	0.0		
間欠供給 と凍結融 解繰返し の影響	RLL5-1	酢ア、蒸留水	0.37	1 (1回目)	5
	RLL7-1	酢ア、蒸留水	0.37	1 (1回目)	7
	RLL10-1	酢ア、蒸留水	0.37	2 (1, 4回目)	10
	RLL10-2	酢ア、蒸留水	0.10	2 (1, 4回目)	10
	RLL15-1	酢ア、蒸留水	0.37	(1, 4, 8, 12回目)	15
	RLL15-2	酢ア、蒸留水	0.10	(1, 4, 8, 12回目)	15
	R5-1	酢ア	0.37	5	5

温度勾配 dT/dx : $dT/dx = 1.0$ °C/cm (R5-1, R5-2), 2.0 °C/cm (その他)

冷却速度 dT/dt : $dT/dt = 0.2$ °C/h (R5-1, R5-2), 0.4 °C/h (その他)

予圧密荷重 P, 実験荷重: P, p = 50 kN/m² (R5-1, R5-1), 20 kN/m² (その他)

Influence of both the Concentration of Washing Solution and the number of Freeze-thaw Cycles for the Efficiency of the Washing Technology by Freeze-thaw and Ion Exchange.

Go Hirose¹, Takuto Inoue², Hideo Sakabe³, Dafu Rui⁴, Yuzuru Ito⁵ (¹Okumura Engineering Corporation, ²Yamaguchi Prefecture, ³Tatsuta Environmental Analysis Center, ⁴Henan Polytechnic University, ⁵Setsunan University)

0.05, 0.10, 0.37mol/lに変化させた。凍結方法は過去の知見においてランプ式とステップ式で洗浄効果に違いがないことを確認しているため³⁾、冷却速度を徐々に降下するランプ式凍結とした。また、 NH_4^+ の濃度が同じ場合には温度勾配が大きい方が排水中の K 濃度が高くなる傾向が確認されているため³⁾、温度勾配は $dT/dx = 2.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ で統一し、 NH_4^+ 濃度の影響を検討した。一方、R5-2 では蒸留水のみを供給しており、温度勾配を厳密に揃えず $dT/dx = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ とした。

RLL5-1, RLL7-1, RLL10-1, RLL10-2, RLL15-1, RLL15-2, R5-1 は間欠供給と凍結融解繰り返しの影響を検討するために、凍結融解繰り返し回数 n を 5~15 に変化させ、 NH_4^+ 濃度 0.10mol/l と 0.37mol/l の洗浄水を凍結融解繰り返し回数 $n=1$, 4, 8, 12 のときに供給した。凍結方法はランプ式凍結とし、温度勾配 dT/dx は $dT/dx = 2.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ を標準として NH_4^+ 溶液のみを供給した R5-1 のみ $dT/dx = 1.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ とした。予圧密荷重 P および実験荷重 p は R5-1, R5-2 では $P, p = 50 \text{ kN}/\text{m}^2$ とし、その他は $P, p = 20 \text{ kN}/\text{m}^2$ とした。

3.実験結果

(1)洗浄液濃度の影響

図 1 に洗浄液濃度が最大凍上量に及ぼす影響を示す。凍結融解繰り返し回数 $n = 1$ から 4 では、洗浄液の NH_4^+ 濃度が低くなるほど最大凍上量が大きくなる傾向が認められた。 $n = 5$ において NH_4^+ 濃度が最も小さい 0.01 mol/l において最大凍上量が急激に低下している。これは $n = 5$ の凍結融解時に給排水管の詰まりにより水分供給が行われなかったためである。

図 2 に洗浄液濃度が給排水量およびカリウム(K)濃度に及ぼす影響を示す。 NH_4^+ を間欠供給した RLL5-2, LC5-1, LC5-2, LC5-3 において、給排水量 m は $n = 1$ で最も大きく、凍結融解を繰り返すと m が小さくなる傾向がみられた。また、 NH_4^+ 濃度が低いほど給排水量 m が大きくなり、 NH_4^+ 濃度が 0.01mol/l では全体的に給排水量が最も大きくなった。なお、0.01mol/l の $n = 5$ において給排水量が大幅に低下しているが、これは図 1 の傾向と対応している。

排水中の K 濃度は蒸留水のみを供給した R5-2 で最も低く、凍結融解を繰り返しても K 濃度は変化しない。一方、 NH_4^+ を間欠供給すると、濃度を高くすると排水中の K 濃度も高くなる傾向が認められた。特に、0.37 mol/l では排水中の K 濃度は凍結融解を繰り返すごとに高くなる傾向が見られた。一方、0.10 mol/l では $n = 3$ において排水中の K 濃度が高くなったが、その後 $n=4, 5$ では排水中の K 濃度が低くなる傾向が認められた。

図 3 に洗浄液濃度がカリウム排出量に及ぼす影響を示す。凍結融解ごとの K 排出量は排水量に K 濃度を乗じて算出した。 $n = 1, 4$ においては NH_4^+ 溶液を供給した。 NH_4^+ 濃度と凍結融解ごとの K 排出量との間に明確な関係性は認められない。 NH_4^+ 濃度が最も低い 0.01mol/l では $n=2, 3$ において K 排出量が最も大きくなったが、 $n = 4$ では K 排出量が大きく低下した。0.01, 0.05, 0.10 mol/l では $n = 5$ において K 排出量が低下したが、0.37 mol/l では凍結融解を繰り返すごとに K 排出量は増加した。

以上をまとめると、洗浄液の NH_4^+ 濃度を高くすると凍上量と給排水量は小さくなるが、排水中の K 濃度は高くなった。凍結融解繰り返し回数が 5 回まででは NH_4^+ 濃度と凍結融解ごとの K 排出量との間に明確な関係性は認められない。

(2)間欠供給の影響

図 4 に間欠供給が最大凍上量に及ぼす影響を示す。 NH_4^+ 濃度の低い 0.10mol/l の最大凍上量は 0.37mol/l よりも凍結融解繰り返し回数 $n=5$ 程度までは大きくなった。

NH_4^+ の 0.37 mol/l 溶液を毎回給水した R5-1 は凍結融解を繰り返すごとに最大凍上量が減少し、最大凍上量が約 4 mm に収束する。 NH_4^+ の 0.37 mol/l 溶液を間欠供給すると、最大凍上量は $n =$

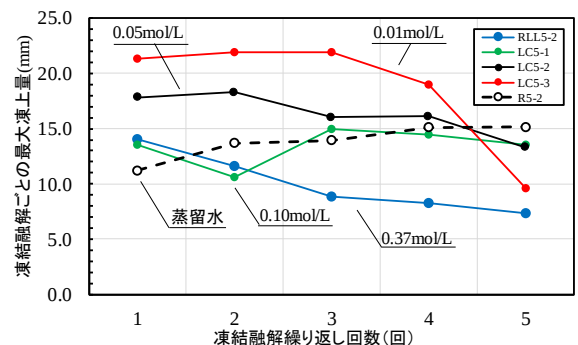


図 1 洗浄液濃度が最大凍上量に及ぼす影響

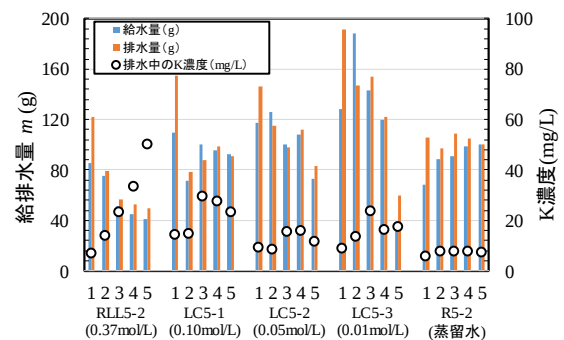


図 2 洗浄液濃度が給排水量およびカリウム濃度に及ぼす影響

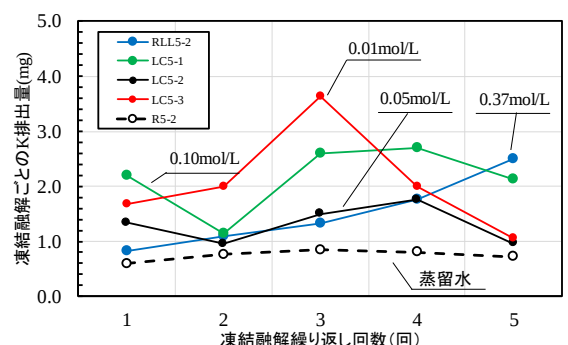


図 3 洗浄液濃度がカリウム排水量に及ぼす影響

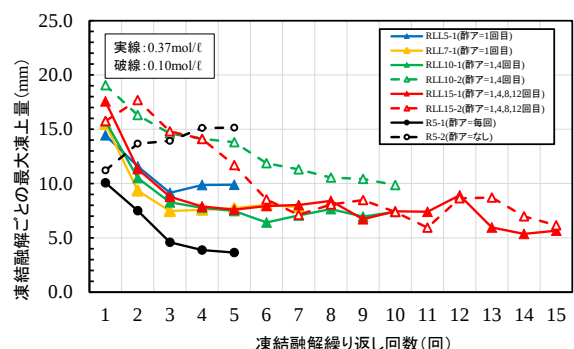


図 4 間欠供給が最大凍上量に及ぼす影響

1 から 3 回まで減少するが、その後大きく変化せず、約 7 mm に収束した。NH₄⁺ の 0.10 mol/l 溶液を間欠供給すると凍結融解繰返し回数が初期の $n = 5$ 程度までは 0.37 mol/l よりも最大凍上量が大きい、その後凍結融解を繰り返すと 0.37 mol/l と同様に最大凍上量は約 7 mm に収束した。

図 5 に間欠供給が給排水に及ぼす影響を示す。給排水量 m は最大凍上量と同じ傾向を示し、 $n = 1$ から 5 では、 m は 0.37 mol/l よりも 0.10 mol/l の方が大きい傾向が見られたが、 $n = 5$ 以降は m に NH₄⁺ 濃度による大きな違いは見られず 0.37 mol/l、0.10 mol/l のいずれも m は約 40 g であった。排水中の K 濃度は凍結融解繰返しにより増加する傾向が認められ、 $n = 3$ 以降では特に 0.37 mol/l の K 濃度が著しく増加した。 $n = 15$ における排水中の K 濃度は、0.10 mol/l において 30 mg/l、0.37 mol/l において 80 mg/l であり、0.37 mol/l は 0.10 mol/l の約 3 倍まで K 濃度が増加した。

図 6 に間欠供給がカリウム排水量に及ぼす影響を示す。NH₄⁺ 溶液のみを供給した R5-1 は、蒸留水のみを給水 R5-2 よりも凍結融解ごとの K 排出量は小さくなる。これは NH₄⁺ のみを供給した場合には凍上量が抑制されるためであるが²⁾、NH₄⁺ 溶液を間欠供給すると凍結融解ごとの K 排出量は、蒸留水のみ供給した場合よりも大きくなった。NH₄⁺ を間欠供給した場合の NH₄⁺ 濃度による違いを比較すると、 $n = 4$ までは NH₄⁺ 濃度による凍結融解ごとの K 排出量に明確な違いは認められないが、 $n = 5$ 以降は NH₄⁺ 濃度の高い 0.37 mol/l における K 排出量が大きくなった。 $n = 15$ における凍結融解ごとの K 排出量は 0.37 mol/l では約 3.0 mg であり、0.10 mol/l では約 1.0 mg であるため、0.37 mol/l の凍結融解ごとの K 排出量は 0.10 mol/l よりも 3 倍程度大きくなった。

ここで、0.37 mol/l の NH₄⁺ 溶液の間欠供給と凍結融解ごとの K 排出量は、 $n = 1$ のみ NH₄⁺ 溶液を供給した RLL7-1 では $n = 2 \sim 4$ において凍結融解ごとの K 排出量は小さくなり、 $n = 1$ 、 $n = 4$ において NH₄⁺ 溶液を供給した RLL10-1 では、 $n = 10$ で K 排出量が低下した。 $n = 1$ 、 $n = 4$ 、 $n = 8$ 、 $n = 12$ において NH₄⁺ 溶液を給水した RLL15-1 では $n = 9$ 以降再び K 排出量が増加した。一方、0.10 mol/l の NH₄⁺ 溶液を間欠供給した場合の凍結融解ごとの K 排出量は、 $n = 1$ 、 $n = 4$ において NH₄⁺ 溶液を供給した RLL10-2 では、 $n = 7$ 以降に K 排出量が減少する傾向が認められ、さらに $n = 8$ 、 $n = 12$ にも NH₄⁺ を給水した RLL15-2 では $n = 11$ 以降において K 排出量が再び増加した。

図 4～6 をまとめると、NH₄⁺ 溶液を間欠供給した場合の最大凍上量は毎回 NH₄⁺ を供給するよりも大きくなる傾向が見られ、NH₄⁺ 濃度の低い方が最大凍上量は大きくなり、給排水量も凍上量と同様の傾向が見られる。これは NH₄⁺ 溶液が凍上を抑制するために給排水量が抑制されるためであると考えられる。一方、排水中の K 濃度は NH₄⁺ 濃度の高い方が高い K 濃度を示す。NH₄⁺ 溶液を間欠供給するのにあたり、NH₄⁺ の供給回数を減らし、蒸留水の供給を増やすことにより最大凍上の抑制は防ぐことが可能であるが、排水中の K 濃度が低下すると考えられる。つまり、K の効率的な排出には NH₄⁺ を供給する回数と凍結融解の繰返し回数の組合せが影響すると考えられる。

(3) 洗浄液濃度と凍結融解繰返し回数の影響

図 7 に洗浄液濃度と間欠供給が置き換え率と排水中のカリウム濃度に及ぼす影響を示す。置き換え率は初期間隙水量に対する総排水量の割合を百分率で表した数値である。同じ置き換え率では、NH₄⁺ 濃度の高い 0.37 mol/l における排水中の K 濃度が 0.10 mol/l と比較して高くなった。これは、置き換え率が 100% を超えると、0.37 mol/l では効率よく K が排出されると読み取ることができる。

間欠供給の影響に着目すると、0.37 mol/l で $n = 1$ 、 $n = 4$ において NH₄⁺ 溶液を給水した RLL10-1 では、 $n = 9$ から 10 で K 濃度が低下した。 $n = 1$ 、 $n = 4$ 、 $n = 8$ 、 $n = 12$ に NH₄⁺ 溶液を給水した RLL15-1 では $n = 9$ 、 $n = 10$ で一旦 K 濃度が低下したものの、 $n = 12$ にかけて K 濃度が再び増加した。一方、0.10 mol/l で $n = 1$ 、 $n = 4$ において NH₄⁺ 溶液を給水した RLL10-2 では、 $n = 7$ 以上で K 濃度が減少する傾向が認められたが、 $n = 8$ 、 $n = 12$ にも NH₄⁺

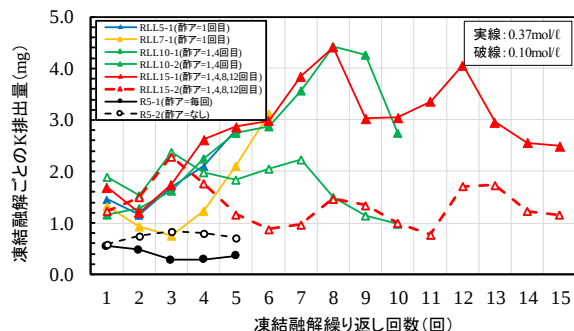
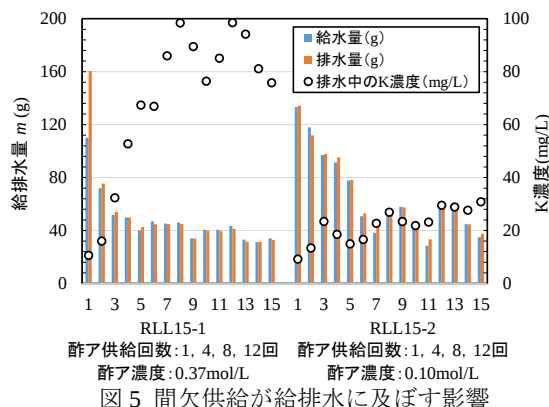


図 6 間欠供給がカリウム排水量に及ぼす影響

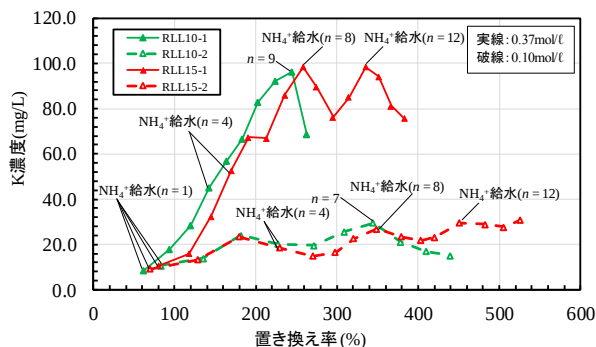


図 7 洗浄液濃度と間欠供給が置き換え率と排出中のカリウム濃度に及ぼす影響

NH_4^+ を給水した RLL15-2 では $n = 9$ 以降も K 濃度は低下しなかった。つまり、凍結融解時に蒸留水の給水過多になると洗浄効率が低下するため、凍結融解繰返しの 2 回から 3 回に一度は NH_4^+ を供給することが望ましいと考えられる。

図 8 に洗浄液濃度と凍結融解繰返し回数がカリウム総排出量に及ぼす影響を示す。 $n = 7$ までは 0.1 mol/l の K 総排出量が大きい、 $n = 7$ を超えると 0.37 mol/l の K 総排出量が大きくなった。 0.1 mol/l は凍結融解を繰返すと K 総排出量が約 20 mg に収束するが、 0.37 mol/l では凍結融解を繰返すと K 総排出量が増加していく傾向が認められ、 $n = 15$ において K 総排出量は約 44 mg になった。

図 9 に洗浄液濃度と間欠供給がカリウム総排出量に及ぼす影響を示す。置き換え率が 100% を超える場合、つまり初期間隙水と洗浄液が置き換わると、K 総排出量は洗浄液の NH_4^+ 濃度に応じて増加し、最も NH_4^+ 濃度が高い 0.37 mol/l において、K が最も効率よく排出された。

洗浄液に NH_4^+ 溶液のみを供給すると給排水量が減少し、K 総排出量は減少するが、 $n = 1, 4, 8, 12$ のように 3 回に 1 回程度の頻度で NH_4^+ を間欠供給することで効率よく K が排出されるようになる。間欠供給を行うと、 NH_4^+ の濃度が高い方が、置き換え率が小さくても K 総排出量が多くなり、効率的に K を取り除くことができることが明らかになった。

4. 結論

本研究は凍結融解とイオン交換反応を利用した洗浄技術において、カリウムを効率的に排出する方法を明らかにするために、 NH_4^+ の間欠供給と凍結融解繰返し回数が洗浄効果に及ぼす影響を検討した結果、次に示す知見が得られた。

- (1) 酢酸アンモニウム溶液を凍結融解ごとに供給すると凍上が抑制され、給排水量が小さくなるが、蒸留水と組み合わせて酢酸アンモニウム溶液を間欠供給することにより給排水量を回復させることが可能であった。
- (2) 酢酸アンモニウム溶液の濃度を高くすると排水中の K 濃度が増加した。しかし、酢酸アンモニウムを間欠供給する際に蒸留水の供給を過剰に行うと排水中のカリウム濃度が低下する。そのため、効率的な洗浄には 3 回に 1 回程度は酢酸アンモニウムを供給することが望ましいと考えられる。
- (3) 凍結融解繰返し回数が 5 回未満の場合には酢酸アンモニウム溶液の濃度を 0.10 mol/l とした場合にカリウムの総排出量が大きくなるが、5 回以上では 0.37 mol/l の方がカリウムの総排出量が大きくなった。
- (4) 初期間隙水の量に対する排水量の割合を百分率で表した置き換え率に着目すると、間隙水が洗浄水と完全に入れ替わる 100% 以上の置き換え率では酢酸アンモニウムの濃度が高いほど小さい置き換え率でもカリウムの総排出量は大きくなる傾向が認められた。
- (5) 洗浄効率は酢酸アンモニウム溶液の濃度を 0.37 mol/l とし、凍結融解繰返し回数を増加させ、間欠供給を行うことで高めることが可能である。

参考文献

- 1) 放射性核種(セシウム)の土壌－作物(特に水稻)系での動きに関する基礎的知見，日本土壌肥料学会，土壌・農作物等への原発事故影響ワーキンググループ，<http://jssspn.jp/secretariat/post-15.html>。
- 2) 井上拓人，伊藤譲，廣瀬剛，阪部秀雄，苅大虎：凍結融解とイオン交換反応を利用した土壌洗浄実験における洗浄効率に及ぼす影響，第 12 回地盤改良シンポジウム論文集，6-6，pp.277-282，2016..
- 3) 井上拓人，伊藤譲，廣瀬剛，服部秀雄，苅大虎：凍結融解とイオン交換を利用した洗浄技術の特性について，第 71 回年次学術講演会概要集，III-078，pp.155-156，2016。

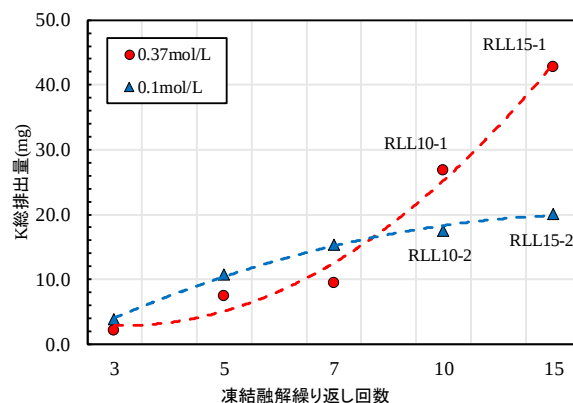


図 8 洗浄液濃度と凍結融解繰返し回数がカリウム排出量に及ぼす影響

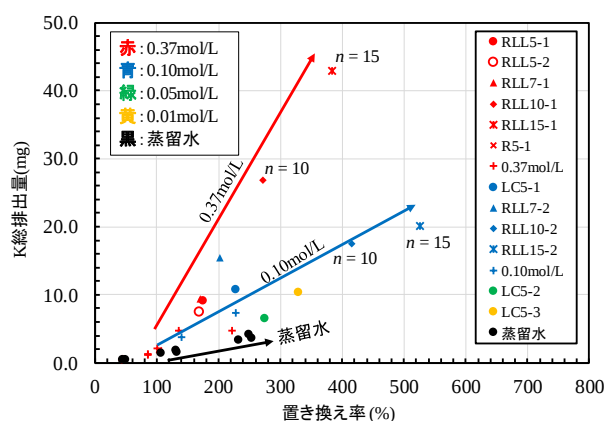


図 9 洗浄液濃度と間欠供給がカリウム総排出量に及ぼす影響