

放射性セシウムの模擬物質として自然含有のカリウムを対象とした
凍結融解とイオン交換反応による洗浄実験¹
**The Washing Experiment of Freeze-Thaw and Ion Exchange to
wash contained potassium naturally as an alternative to
radioactive cesium**

廣瀬 剛² 奥村組土木興業株式会社 環境開発本部

伊藤 譲 摂南大学 理工学部 都市環境工学科

HIROSE, Go Environmental Development Department

Okumura Engineering Corporation

ITO, Yuzuru Department of Civil and Environmental Engineering,
Setsunan University

Abstract

By the standard soil washing methods, only the coarse grained soils can be washed and reused. Contaminants adsorbed to the soil surface cannot be removed in the fine-grained soils. A new washing technology was proposed that utilizes a washing solution containing an ion exchange substance and freeze-thaw phenomena for ion exchange on the surface of soil particles. In this study, potassium was used as an alternative substance of a radioactive cesium and an ammonium acetate solution was used as washing solution of an ion exchange substance. The purpose of this study is to clarify the effect of washing condition on the remediation. One-dimensional freeze thaw tests were performed using samples mixed with water or ammonium acetate solution. In the experimental results, the concentration of potassium in the thaw drainage was greater ammonium acetate solution mixing sample than water mixing one. Therefore, the washing efficiency of the tests using a specimen mixed with ammonium acetate solution was greater than that mixed with water. It was indicated that potassium is desorbed before freezing because of the specimen mixed with ammonium acetate solution.

キーワード: イオン交換反応, 凍結融解, 飽和細粒土, 土壌洗浄

Keywords : Ion Exchange, Freeze-Thaw, Saturated Clay Soil, Soil Washing

¹ 【原稿受付】 2021 年 9 月 11 日、【掲載決定】 2022 年 1 月 26 日

² 【主著者連絡先】 廣瀬剛 奥村組土木興業株式会社 技術マネージャー
e-mail: g.hirose@okumuradbk.co.jp 〒552-0016 大阪府大阪市港区三先 1 丁目 11 番 18 号

1. 背景と目的

福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウム(Cs)による汚染土壌は、約 1300 万 m³(砂質土約 700 万 m³, 粘性土約 600 万 m³)であると推定されている¹⁾。汚染土壌は一旦中間貯蔵施設に保管し、2045 年までに最終処分を完了させる計画である²⁾。汚染土壌全量最終処分は、必要な処分場の規模を考慮すると実現性に乏しいため、中間貯蔵施設に保管される汚染土壌の減容化と放射能濃度を低下させた土壌の再生利用が課題である。現在、汚染土壌を洗浄・分級して公共事業等での再利用が検討されている³⁾。本研究では放射性セシウムで汚染された土壌を洗浄・減容化することが可能な技術を提案する。

汚染土壌の洗浄・減容化では、(a)土壌の分級処理技術、(b)化学処理技術、(c)熱処理技術などがある⁴⁾。(a)は細粒土が Cs を固定しやすい特性を利用して、土壌から砂・礫を分離して再利用する方法であり、目標とする洗浄率により分級径や研磨の程度が変化する。この技術の問題点は、洗浄率を高くすると再利用する洗浄土が減少し、細粒土等の濃縮残渣(脱水ケーキ)が増加すること⁵⁾、細粒土は洗浄できないことである。(b)は細粒土を含む土壌から、塩酸や硫酸などの溶媒により Cs を溶出、分離する方法であり、分離された溶液中の Cs はプルシアンブルーなどの吸着材により回収する⁶⁾。この技術の問題点は、(a)に比べてコストが高く、溶媒や濃縮された吸着材の処理が必要なことである。(c)は細粒土を含む土壌に塩化カルシウムなどの反応促進剤を加えた汚染土壌を加熱し、気化した Cs を冷却し固形物として回収する方法であり、処理により生じる生成物は極めて低い放射能濃度になる⁷⁾。この技術は洗浄率が高いものの、生成物の取り扱いや(a)、(b)に対してコスト高となることが問題であった⁸⁾。つまり、細粒土に吸着した Cs を取り除こうとする場合には、(b)や(c)を適用する必要がある、(b)のように環境に負荷を与える溶媒を用いるか、(c)のように大幅コスト増を要することが問題となる。

最終処分は、中間貯蔵後 30 年以内に福島県外で行われることが法律で決められているのみで、場所や処分施設の構造と規模は決まっていない。減容化は洗浄した土の再利用土を促進する一方で、高濃度の汚染物質を生じさせる。そのため、どの程度減容化するかは、安全性や経済性、ステークホルダーの価値観や社会受容性を考慮して計画されるべきであるとされている⁹⁾。以上のことから、汚染土壌の減容化技術は多様なものの中から最終処分する条件に合わせて選択することが有効であると考えられる。

そこで、本研究は細粒土に電気的に吸着された放射性 Cs¹⁰⁾を洗浄することを目的として、凍結融解とイオン交換反応を利用した洗浄技術を提案する。本技術は上記(a)、(b)、(c)のいずれの洗浄原理とも異なり、(a)で洗浄することが不可能な細粒土を洗浄できることに利点があり、(b)とは異なり環境負荷を与えないイオン交換物質を洗浄液とし、洗浄液を凍結融解により効率よく土粒子表面に流して洗浄することが可能な技術である¹¹⁾。さらに、この技術では凍結融解後において細粒土の透水係数が 10~1000 倍に大きくなる¹²⁾ことを利用し、汚染物質が排出されやすくなる。本来、地盤凍結工法は凍結に要する仮設備の設置や使用電力等経済性の観点から不利であるが、福島第一原子力発電所の廃炉事業では凍土遮水壁の維持のために使用されている仮設備を使用することができるため通常の地盤凍結よりも格段に経済的な負担は低くなると考えられ、(c)よりもコスト面でメリットがある。また、後処理が不要なイオン交換物質を洗浄に用いることにより、洗浄液を吸着材により回

収する必要はなく、(b)と比較して洗浄土の処理費用が節約できる利点もあると考えられる。

本技術は、汚染された土壌を掘削し、洗浄サイトに仮置きして下部から人工的に凍結し、上部から洗浄水を浸透させるシステムを想定しており、洗浄効果について実験的に検討してきた。汚染物質は、セシウムに科学的性質が類似した物質として、土に自然に含まれている細粒土の表面に電気的に強く吸着されているカリウム⁹⁾を用い、洗浄液にはイオン交換性能が高い酢酸アンモニウム水溶液（酢ア）¹⁰⁾を用いた。凍結融解毎に酢ア供給すると凍結が抑制され、洗浄効率が低下した¹¹⁾。そこで、凍結融解繰り返し回数 n に対して、酢アの供給回数を減らし、残りに蒸留水を供給する（間欠供給）することで、凍結されやすくなり、繰り返し回数 n を多くすると洗浄率を大きくできる可能性が示唆された¹²⁾。一方、繰り返し回数 n を制限して、洗浄効果を高めるために、凍結を行う前に土と酢アを練り混ぜることも試みられ、洗浄効果が認められた¹³⁾。本工法を適用する際には、費用や期間に余裕がある場合にできるだけ洗浄効果を高くできる洗浄方法と、費用を抑えて短い期間である程度の洗浄効果を確保できる洗浄方法から、適用条件に合わせて選択することが考えられる。例えば、本技術を応用して自然冷熱を利用する場合には、昼夜あるいは季節毎の凍結融解により相当の繰り返し回数 n を確保できる。一方、人工的に凍結する場合には、凍結するための費用が掛かる為、繰り返し回数 n を制限することになる。

本研究では人工凍結を利用した洗浄により高い洗浄率を得ることを目的とし、凍結融解繰り返し回数および酢アの濃度や添加方法による洗浄効果の違いを検討した。

2. 実験方法

表1に実験条件を示す。本研究では2つのシリーズで実験を行った。シリーズ1では、洗浄効果に与える酢アの濃度、酢アを与える回数、凍結融解の繰り返し回数の変化による影響を検討した。シリーズ2では、凍結融解繰り返し回数を固定し、洗浄効果に与える酢アの添加時期と濃度（凍結前に添加する酢アの濃度や凍結時に与える酢アの濃度）の影響を検討した。

シリーズ1では、凍結条件は過去の知見¹⁴⁾より、カリウムの移動しやすい冷却速度 $dT/dt=0.4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 、温度勾配 $dT/dh=2.0\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ を標準とし、R1-1、R3-1のみ $dT/dt=0.2\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 、温度勾配 $dT/dh=1.0\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ とした。凍結融解繰り返し回数は $n=1\sim 15$ 回まで変化させた。凍結時に供給する酢アの濃度は $0.01\sim 0.37\text{ mol/l}$ とした。酢アの供給は、 $n=1, 4, 8, 12$ 回目に行い、その他は蒸留水を供給することで給排水量を維持することを試みた。比較のためにすべての凍結融解で酢アを供給する場合は $n=\text{all}$ とし、すべてに蒸留水を供給する場合には $n=0$ とした。

シリーズ2では、供試体作成時の練り混ぜに使用する酢アの濃度を $0.01\sim 0.37\text{ mol/l}$ に変化させた。実験条件は $dT/dt=0.4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 、 $dT/dh=2.0\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ とし、凍結融解繰り返し回数を $n=5$ 回に固定し、凍結時に供給する酢アの濃度は $0.01\sim 0.37\text{ mol/l}$ とし、酢アの供給は $n=\text{all}$ とした。

試料土は 0.425 mm ふるいを通過した京都府伏見産の黄土であり、表2に試料土の物性値を示す。黄土14Nと黄土16Nの物性値に大きな違いはなく、カリウム含有量はそれぞれ $0.188, 0.182\text{ mg/g}$ であった。シリーズ1では試料土に蒸留水を、シリーズ2では酢アを用いて液性限界の1.3倍の含水比に調整して練り混ぜて脱気し、その後内径 $\phi 10\text{ cm}$ の円筒形の圧密容器に流し込み、R1-1からRL3-2は予圧密荷重 $P=50\text{ kN/m}^2$ とし、その他は $P=20\text{ kN/m}^2$ で圧密したものを高さ $h=5\text{ cm}$ に成形した。

図1に1次元凍結融解実験装置を示す。1次元凍結融解実験では内径 $\phi 10\text{ cm}$ 、厚さ 3 cm のアク

表 1 実験条件

| 実験 目的 | 実験番号 | 試料土 | 練り混ぜ水 | 練混ぜ水の | 洗浄液の | 凍結融解 | 酢ア | 予圧密 | 実験荷重 |
|-------------------------|---------|-------|-------|---------|---------|------------|----------|----------------------|----------------------|
| | | | 蒸留水 | 酢ア濃度 | 酢ア濃度 | 繰返し回数 | 使用回 | P | p |
| | | | 酢ア | (mol/L) | (mol/L) | n (回) | (回目) | (kN/m ²) | (kN/m ²) |
| シリーズ1 凍結時の酢アの供給方法の影響 | R1-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 1 | all | 50 | 50 |
| | R3-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 3 | all | 50 | 50 |
| | R5-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 5 | all | 50 | 50 |
| | R5-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | — | 5 | 0 | 50 | 50 |
| | RL3-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 3 | all | 50 | 50 |
| | RL3-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | — | 3 | 0 | 50 | 50 |
| | RLL3-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.10 | 3 | all | 20 | 20 |
| | RLL3-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | — | 3 | 0 | 20 | 20 |
| | RLL5-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 5 | 1 | 20 | 20 |
| | RLL5-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 5 | 1,4 | 20 | 20 |
| | RLL7-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 7 | 1 | 20 | 20 |
| | RLL7-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.10 | 7 | 1,4 | 20 | 20 |
| | RRL3-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 3 | all | 20 | 20 |
| | RRL3-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | — | 3 | 0 | 20 | 20 |
| | RRL4-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 3 | all | 20 | 20 |
| | RRL4-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | — | 3 | 0 | 20 | 20 |
| | RS5-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 5 | 1 | 20 | 20 |
| | RS5-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.10 | 5 | 1 | 20 | 20 |
| | RLL10-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 10 | 1,4 | 20 | 20 |
| | RLL10-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.10 | 10 | 1,4 | 20 | 20 |
| | RLL15-1 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.37 | 15 | 1,4,8,12 | 20 | 20 |
| | RLL15-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.10 | 15 | 1,4,8,12 | 20 | 20 |
| | Lc5-2 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.05 | 5 | 1,4 | 20 | 20 |
| | Lc5-3 | 黄土14N | 蒸留水 | — | 0.01 | 5 | 1,4 | 20 | 20 |
| | MN2-2 | 黄土16N | 蒸留水 | — | 0.10 | 10 | all | 20 | 20 |
| シリーズ2 酢アの事前混合の影響 | MNZ2-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.01 | 0.10 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ2-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.05 | 0.10 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ3-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.1 | 0.10 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ3-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.01 | 0.05 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ4-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.1 | 0.05 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ4-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.05 | 0.05 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ5-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.1 | 0.01 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ5-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.01 | 0.01 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ6-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.05 | 0.01 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ6-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.37 | 0.01 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ7-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.2 | 0.10 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ7-2 | 黄土16N | 酢ア | 0.1 | 0.37 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ8-1 | 黄土16N | 酢ア | 0.1 | 0.20 | 5 | all | 20 | 20 |
| | MNZ9 | 黄土16N | 酢ア | 0.2 | 0.20 | 5 | all | 20 | 20 |

※R1-1およびR3-1:冷却速度 $dT/dt = 0.2$ °C/h, 温度勾配 $dT/dh = 1.0$ °C/cm※上記以外:冷却速度 $dT/dt = 0.4$ °C/h, 温度勾配 $dT/dh = 2.0$ °C/cm

※酢ア:酢酸アンモニウム水溶液

リル円筒内に供試体を設置し、上・下部プレートにそれぞれ温度調節した不凍液を循環させ、供試体を凍結させた。凍結実験は JGS0171-2009 の実験方法に準拠し、上部を高温側(Tw)、下部を低温側(Tc)として、下部から上部方向に凍結融解させた。これは、上部プレートが上下にスライドする機構である場合、上部から凍結させると凍土がアクリル円筒に凍着して上部プレートの稼働を妨げ、凍上が阻害されることを防ぐためである。

図2に1サイクルあたりの冷却温度の経時変化を示す。標準的な実験条件として、Tw=10℃、Tc=0℃とし、温度勾配 $dT/dh=2.0\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ を保ったまま冷却速度 $dT/dt=0.4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ で温度降下させ、Tw=0℃、Tc=-10℃まで温度降下させた後、Tw=-10℃まで温度を低下させて約5時間供試体全体を凍結させた。融解過程はTwとTcを0℃、10℃と段階的に温度上昇させた。R1-1及びR3-1では、TwとTcの温度差を5℃とし、温度勾配 $dT/dh=1.0\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ を保ったまま冷却速度 $dT/dt=0.2\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ で温度降下させた。

洗浄液の供給は上部プレートから、排水は下部プレートから行われた。温度降下の際、Tc=0℃となった時に上部プレートから洗浄水の給水が可能となるようにコックを開け、下部からの排水を止めた。給水量は電子天秤で測定された。Twが0℃以下になると上部からの給水は行われなくなる。この時に、上部プレートからの給水を止め、下部からの排水を開ける。融解過程に移行すると下部からの排水が行われ、排水は排水瓶で回収され、電子天秤を用いて排水量を測定した。実験荷重は正規圧密状態になるように予圧密荷重と同じとし、鉛

表2 試料土の物性値

| 試料土 | カリウム含有量 mg/g | 土粒子密度 ρ_s g/cm ³ | 液性限界 w_L % | 塑性限界 w_P % | 粒度分布 | | |
|-------|-----------------|--|--------------------|--------------------|---------|-----------|----------|
| | | | | | 砂分 % | シルト分 % | 粘土分 % |
| 黄土14N | 0.188 | 2.687 | 53.4 | 23.9 | 0.7 | 47.3 | 52.0 |
| 黄土16N | 0.182 | 2.702 | 54.5 | 22.1 | 0.9 | 31.5 | 67.6 |

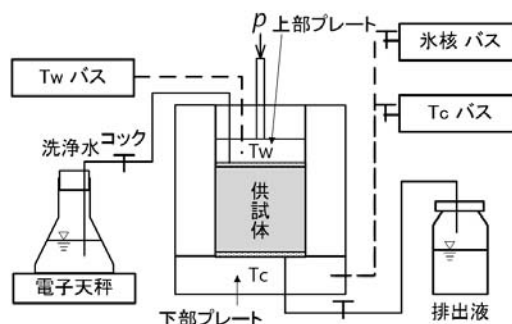


図1 1次元凍結融解実験装置

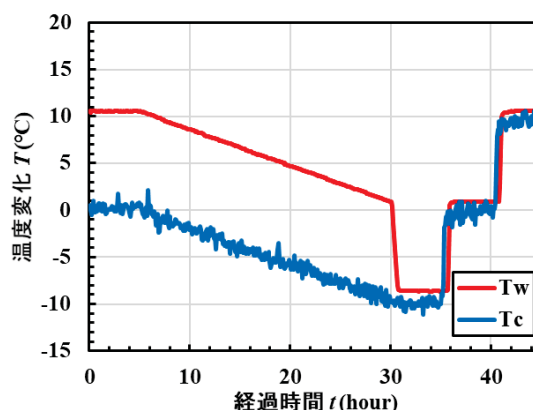


図2 1サイクルあたりの冷却温度の経時変化（MNZ4-2）

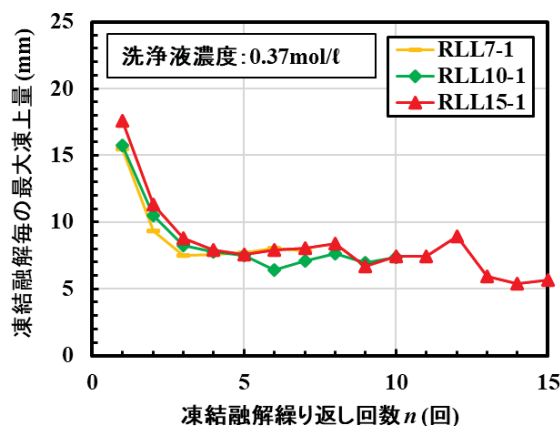


図3 事前混合なしにおける凍結融解繰り返し回数と最大凍上量の関係

直変位は変位計により測定された。

3. 実験結果

3-1 凍結時の酢酸アンモニウム水溶液の供給方法が洗浄効果に及ぼす影響（シリーズ1）

図3に凍結融解繰返し回数と凍結融解毎の最大凍上量の関係を示す。凍結中に供給した酢ア濃度（洗浄液濃度）は 0.37 mol/l であり、凍結融解繰返し回数を $n=7$ 回（RL7-1）、 $n=10$ 回（RLL10-1）、 $n=15$ 回（RLL15-1）とした。酢アは、RLL7-1で $n=1$ 回目、RLL10-1で $n=1, 4$ 回目、RLL15-1で $n=1, 4, 8, 12$ 回目に供給された。最大凍上量は、 $n=1$ 回目が最も大きく最大凍上量が 20 mm であったが、 $n=2\sim3$ 回目で急激に減少し、 $n=4\sim15$ 回目で変化が収まり約 7 mm で安定した。

図4に酢ア濃度 0.37 mol/l における給排水量と排水中のカリウム濃度の関係を示す。給排水量 m は $n=1$ 回目が最も大きく、給水量 $m=100\sim110\text{ cm}^3$ 、排水量 $m=140\sim160\text{ cm}^3$ であった。凍結融解を繰り返すと、凍上量の変化（図3）と同様に $n=1\sim3$ 回目で m は急激に減少し、 $n=4\sim15$ 回目で変化が収まり、給排水量 $m=\text{約 } 40\text{ cm}^3$ で安定した。排水中のカリウム濃度は、 $n=1$ 回目はカリウム濃度 $10\sim20\text{ mg/l}$ と低かった。凍結融解を繰り返すと、カリウム濃度は直線的に増加し、 $n=9$ 回目以降では、最大約 100 mg/l まで増加した。RLL10-1では $n=9\sim10$ 回目、RLL15-1では $n=8\sim10$ 回目においてカリウム濃度が減少した。RLL15-1では $n=10\sim12$ 回目にかけて再びカリウム濃度が増加に転じ、その後 $n=12\sim15$ 回目においてカリウム濃度が減少した。

図5に凍結中の供試体の状況を示す。凍結中には未凍土から凍土への水分移動が生じ、凍結面の進行に伴って複数のアイスレンズが発生する。この実験では T_c 近くでは凍結面の進行が早いいため、アイスレンズは薄く、凍結面の進行が遅くなるにつれてアイスレンズは厚くなる。アイスレンズの発生、成長の過程において、アイスレンズは上部の未凍土側から水分を吸収する。そのため、上部から供給された酢アは、ほぼ未凍土からアイスレンズへ給水された水量が供試体の上部から供給される。凍結融解を繰り返して $n=2, 3$ 回目で蒸留水を供給すると、浸透した酢アにより脱着されたカリウムはアイスレンズへの移動と上部から入った蒸留水に押し出されて徐々に下部へ移動すると考えられる。融解時には、 T_c 側からのみ排水されるため、 T_c 付近の水分から優先的に排出され、実験荷重に応じた間隙比になるまで下部から排水される。凍結融

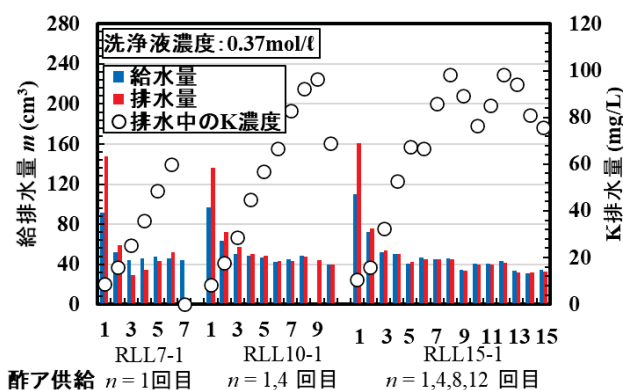


図4 酢ア濃度 0.37 mol/l における給排水量と排水中のカリウム濃度の関係

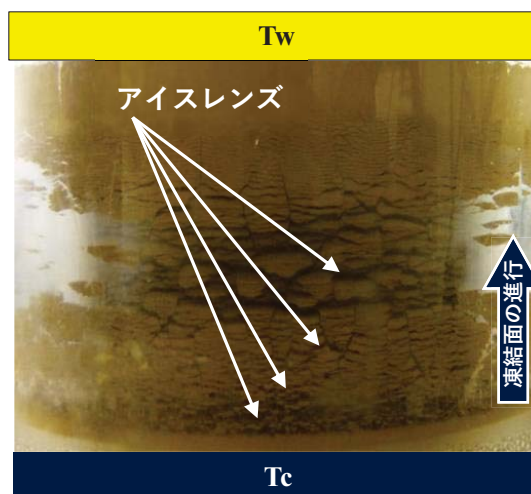


図5 凍結中の供試体の状況（RLL7-1）

解を繰り返す毎に脱着されたカリウムが下部へ移動するが、移動の過程で再吸着されると蒸留水では押し出されなくなる。その結果、排水中のカリウム濃度が下がっていく。 $n=4, 8, 12$ 回目に酢アを間欠供給することによって、再吸着されたカリウムが再び脱着され下部へ移動し、図4で見られた排水中のカリウム濃度の増減が生じると考えられる。

図6に凍結融解繰り返し回数とカリウム排出量の関係を示す。凍結融解毎のカリウム排出量は、酢ア濃度が高い 0.37 mol/l の方が、 0.10 mol/l よりも大きくなった。 0.37 mol/l の酢アを間欠供給した RLL5-1, RLL10-1, RLL15-1 に着目すると、 $n=8$ 回目まではカリウム排出量が大きくなり、 $n=9$ 回目以降は増減した。これは、図3、図4にみられるように $n=9$ 回目以降は凍上量や排水量に変化がなく、排水中のカリウム濃度が増減したことが、カリウム排出量の変化に影響したためであると考えられる。次に、 0.10 mol/l の酢アを間欠供給した RLL10-2, RLL15-2 に着目すると、 $n=3$ 回目で最もカリウム排出量が多く、 $n=3 \sim 15$ 回目では、カリウム排出量が増減した。 $n=5 \sim 7$ 回目において RLL10-2 と RLL15-2 のカリウム排出量に違いが認められる。

図7に RLL10-2 と RLL15-2 の給排水量と排水中のカリウム濃度を示す。給排水量 m は、 $n=1$ 回目において最も大きく $m \approx 120 \text{ cm}^3$ であり、 $n=1 \sim 10$ 回目にかけて両者とも減少し、 $m \approx 60 \text{ cm}^3$ となった。一方、カリウム濃度は、 $n=1$ 回目において 10 mg/l であり、凍結融解繰り返し回数 n の増加により増減し、最大で約 40 mg/l であった。これは、 0.37 mol/l (図4) に対して 0.10 mol/l では、給排水量 m が 150% となったのに対し、カリウム濃度は 40% であり、排水中のカリウム濃度の低さが図6に示す凍結融解毎のカリウム排出量の違いに影響を及ぼしたと考えられる。RLL15-2 は RLL10-2 と比較すると $n=6$ 回目以降に給排水量 m の増減が目立つ結果になった。排水中のカリウム濃度は、 $n=1, 5, 10, 14$ 回目から増加する傾向が認められる。これは酢アを供給した $n=1, 4, 8, 12$ 回目において脱着されたカリウムが排出されている可能性がある。RLL15-2 は $n=6, 7$ 回目の給排水量 m が RLL10-2 よりも小さく、図6の $n=6, 7$ 回目のカリウム排出量の違いに反映している。排水量の違いの原因は明らかではないが、給水瓶と供試体の間の配管に若干の空気が入り、給水量が少なくなった可能性がある。

図8に置き換え率とカリウム総排出量の関

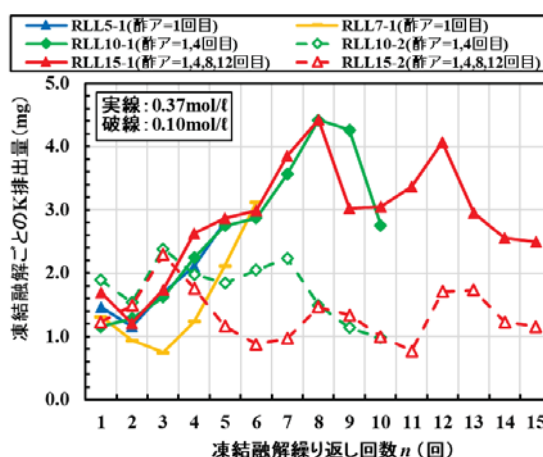


図6 凍結融解繰り返し回数とカリウム総排出量の関係

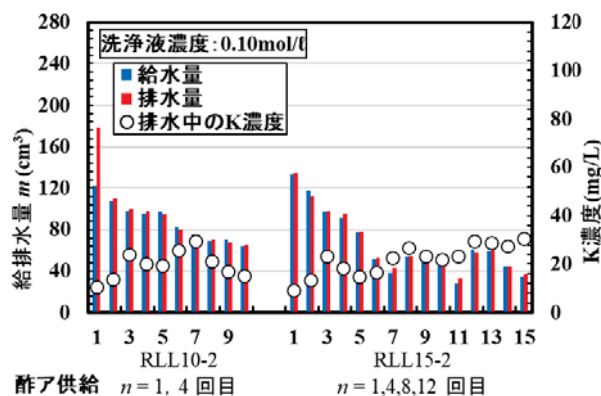


図7 酢ア濃度 0.10 mol/l における給排水量と排水中のカリウム濃度の関係

係を示す。置き換え率は初期間隙水量に対する総排水量を百分率で表した数値である。置き換え率が 100 % になると理論上間隙中の水が完全に洗浄液に置き換わることが可能な洗浄液が供給されたことを意味する。置き換え率が 100 % 付近ではカリウム総排出量は小さく、置き換え率の増加に伴い、0.10 mol/l 及び 0.37 mol/l で指数的にカリウム総排出量が増加した。凍結中に供給する酢ア濃度 0.37 mol/l の方が、0.10 mol/l の場合よりも小さい置き換え率でカリウム総排出量が大きくなった。

凍結融解繰り返し回数 n が小さいと排水量 m が大きくても排水中のカリウム濃度が小さく、カリウム総排出量が小さくなる。置き換え率が 100 % を超えるところから、下部へ移動したカリウムの排出が顕著になり、排水中のカリウムの濃度が増える。

図 9 に洗浄率の分布を示す。洗浄率は、自然の土に含まれていたカリウム量に対する除去されたカリウム量の比を百分率で示したものである。洗浄率は上部で大きく、下部で小さくなる傾向が認められた。RLL5-1, RLL5-2, RLL7-1 では最下部における洗浄率が低い、RLL10-1 では洗浄率のバラツキが大きく、最下部において高い洗浄率になった。

酢アを間欠供給し n を多くすると、上部で脱着されたカリウムが凍結時のアイスレンズへの給水により下部へと移動するが、移動したカリウムの一部は再び土粒子の表面に吸着するため、洗浄率は上部で高く、下部で低くなる。間欠供給する酢アにより下部のカリウムが再度脱着され排出されやすくなる。ここで、RLL10-1 に見られたような洗浄率のばらつきは、凍結融解によるカリウムの移動の一部が、凍結時にアイスレンズへの給水路として形成された水道（みずみち）通して行われることで、洗浄率の高い箇所が点状になることになったためである可能性がある。酢アを間欠供給すると脱着されたカリウムが凍結するたびに徐々に下部へ再吸着されながら移動するため、高い洗浄率を得るには n を大きくすることが必要である。

3-2 練り混ぜに酢酸アンモニウム水溶液を用いることが洗浄効果に及ぼす影響（シリーズ 2）

人工凍結により洗浄するためには、コストを抑えるために n を減らすことが求められる。そのため、フィルタープレスのような混合機械を使用して、洗浄液と

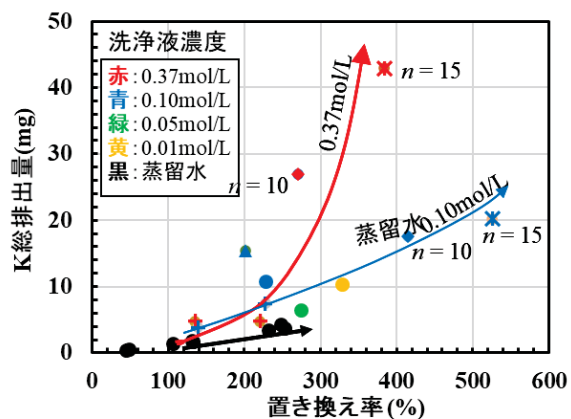


図 8 事前混合なしにおける置き換え率とカリウム総排出量の関係

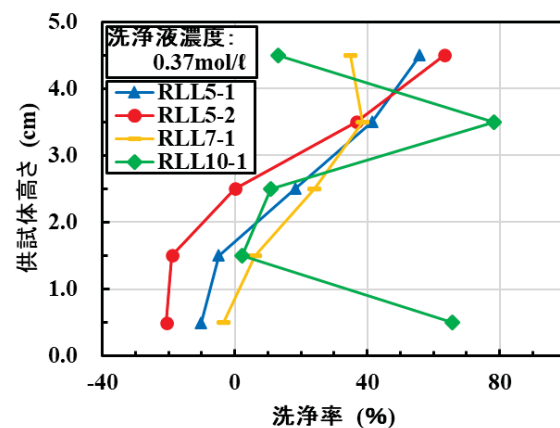


図 9 事前混合なしにおける供試体高さ方向の洗浄率の分布

土を練り混ぜることが早期に洗浄効果を得るために有効であると予想された。

図 10 に凍結融解繰り返し回数と凍結融解毎の最大凍上量の関係を示す。事前混合した酢ア濃度は 0.1 mol/l であり、凍結時に供給した酢ア濃度は、 0.05 mol/l (MNZ4-1)、 0.10 mol/l (MNZ3-1)、 0.37 mol/l (MNZ7-2) である。凍結中に供給する酢ア濃度が高い MNZ7-2 では $n = 2 \sim 5$ 回目にかけて凍上量が約 9 mm から約 6 mm に減少し、MNZ3-1 及び MNZ4-1 では凍上量は変化せず約 10 mm であった。事前混合を行わなかった 1 回目の凍上量 (図 3) は約 17 mm であり、事前混合を行う場合 (MNZ7-2 の $n=1$ 回目の凍上量約 7 mm) は 1 回目の凍上量が小さくなる傾向が認められた。ただし、事前混合を行った場合の凍結融解毎の凍上量は、 $n=1, 2$ 回目では事前混合を行わない場合 (図 3) よりも小さいものの、 $n=3$ 回目以降は違いなかった。

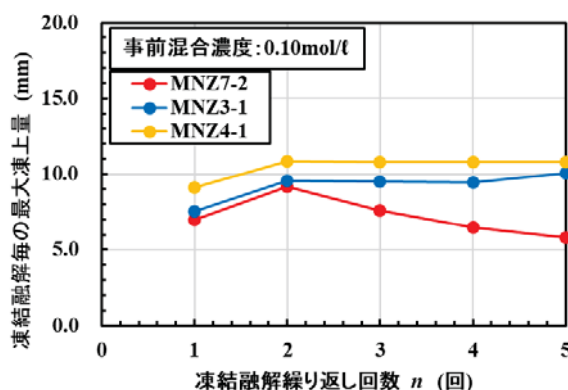


図 10 事前混合ありにおける凍結融解繰り返し回数と最大凍上量の関係

図 11 に凍結融解繰り返し回数と給排水量と排水中のカリウム濃度の関係を示す。凍結融解繰り返しによる排水量 m の変化は、凍結融解毎の凍上量の変化と対応し、MNZ7-2 では $n=2$ 回目の m がピークとなり、 $n=5$ 回目にかけて m が小さくなった。MNZ3-1 と MNZ4-1 では n による m の変化が小さかった。凍結中に供給する酢ア濃度が低いほど m は大きくなる傾向が認められ、MNZ7-2 で $m =$ 約 40 cm^3 , MNZ3-1 で $m =$ 約 60 cm^3 , MNZ4-1 で $m =$ 約 80 cm^3 であった。一方、排水中のカリウム濃度は、 $n=1, 2$ 回目では違いが小さいものの、 $n=3$ 回目以降では凍結中に供給する酢ア濃度の低い方が、排水中のカリウム濃度も低くなる傾向が認められた。また、MNZ3-1, MNZ4-1 では $n=2$ 回目以降、 n の増加に伴い排水中のカリウム濃度が低下した。凍結中に供給する酢ア濃度が同じ MNZ7-2 (図 11) と RLL7-1 (図 4) を比較すると、事前混合を行うと $n=1$ 回目における排水中の

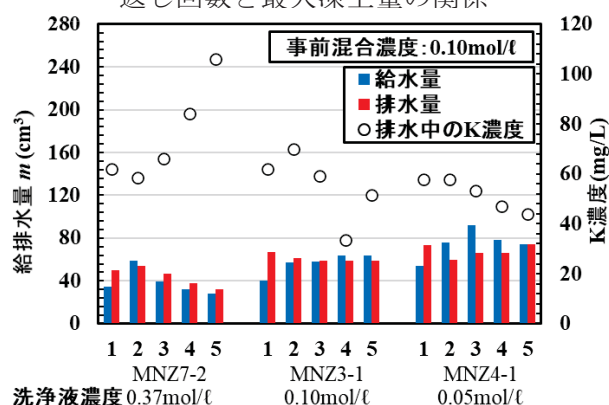


図 11 事前混合ありにおける給排水量と排水中のカリウム濃度の関係

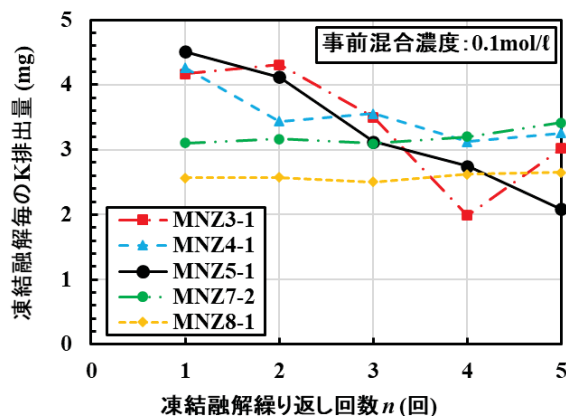


図 12 凍結融解繰り返し回数とカリウム排出量の関係

カリウム濃度が高く、RLL7-1 の $n = 1$ 回目における排水中のカリウム濃度が約 10 mg/l であるのに対して、MNZ7-2 では約 60 mg/l となった。

図 12 に凍結融解繰返し回数と凍結融解毎のカリウム排出量の関係を示す。実験中に供給する酢ア濃度は、0.01 mol/l (MNZ5-1)，0.05 mol/l (MNZ4-1)，0.10 mol/l (MNZ3-1)，0.20 mol/l (MNZ8-1)，0.37 mol/l (MNZ7-2) であり、事前混合した酢ア濃度はいずれも 0.1 mol/l である。凍結中に供給する酢ア濃度が 0.01～0.10 mol/l の範囲では凍結融解を繰り返す毎にカリウム排出量が小さくなるが、凍結中に供給する酢ア濃度 0.20, 0.37 mol/l では n が変化してもカリウム排出量は変化しなかった。洗浄液濃度を低くすると m が大きくなるものの、排水中のカリウム濃度が小さくなり、カリウムの排出量は減少した。一方、洗浄液濃度 0.2, 0.37 mol/l では、 m は小さいものの、排水中のカリウム濃度が高くなるため、凍結融解毎に排出されるカリウム量は変化しなかった。事前混合を行わない場合 (図 6) では $n = 1$ 回目において凍結融解毎のカリウム排出量が 1～2 mg 程度であり、 $n = 5$ 回目にかけて約 3 mg まで増加するが、0.10 mol/l の酢アで事前混合すると $n = 1$ 回目から凍結融解毎のカリウム排出量が 3～5 mg となった。

事前混合した酢ア濃度が等しい場合、練り混ぜ時に脱着されたカリウム量は同じであるが、凍結融解を行う際に間隙水中に残るカリウムと再吸着されるカリウムが存在し、凍結中に供給される酢アの濃度が高いと再吸着されたカリウムが脱着されやすくなると考えられる。凍結中に供給する酢ア濃度が高くなると排水量 m は小さくなり、その結果、排水中のカリウム濃度が高くなる。凍結中に供給される酢ア濃度が低いと排水量 m が大きいため、 $n = 1$ 回目では間隙水中に存在するカリウムが多く排出されるが、再吸着されたカリウムの脱着は緩やかであるため、 n が増加するにつれて排出されるカリウム量が減ると考えられる。

図 13 に排水量と排水中のカリウム濃度の関係を示す。事前混合する酢ア濃度が 0.01～0.37 mol/l の範囲において、排水量が小さいほど排水中のカリウム濃度が大きくなる傾向が認められた。凍結融解毎に排出されるカリウム量は約 2～4 mg の範囲であり、事前混合する酢ア濃度が高いほど排水中のカリウム濃度が大きくなり、事前混合する酢ア濃度が低くなると排水量が大きくなった。0.01, 0.37

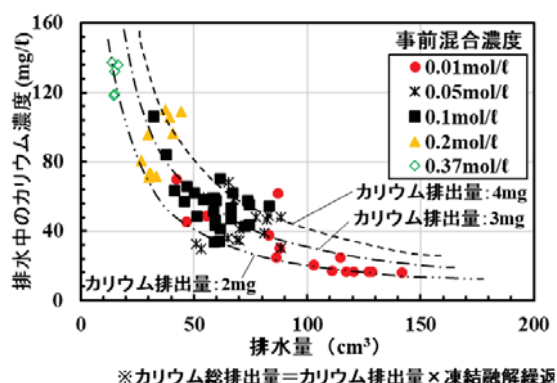


図 13 排水量と排水中のカリウム濃度の関係

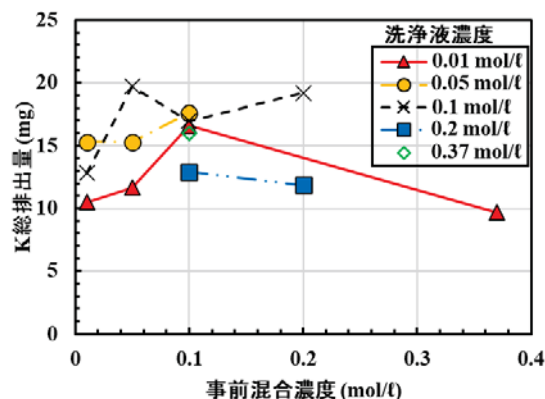


図 14 事前混合濃度とカリウム総排出量の関係

mol/lの場合には凍結融解毎のカリウム排出量が2mgとなる傾向が認められた。カリウム排出量が比較的大きい4mgとなるのは、事前混合する酢ア濃度が0.05~0.2 mol/lの範囲であった。事前混合する酢ア濃度が高くなると排水量 m が小さくなるものの、排水中のカリウム濃度が高くなる。

図14に事前混合濃度とカリウム総排出量の関係を示す。カリウム総排出量は、事前混合する酢ア濃度が0.05~0.2 mol/lの範囲で大きくなる傾向が認められた。事前混合する酢ア濃度を0.10 mol/lとし、凍結時に供給する酢ア濃度を0.05~0.2 mol/lにすると、カリウム総排出量は大きくなった。

図15に置き換え率とカリウム総排出量の関係を示す。カリウム排出量が10~20 mgでは、事前混合する酢ア濃度を大きくするほど、置き換え率は小さくなる傾向が認められた。置き換え率が100%の場合には、事前混合濃度を高くするほど、カリウム総排出量が多くなる傾向が認められた。

事前混合を行うと土に吸着しているカリウムが脱着され、 $n=1$ 回目からカリウムが多く排出される。事前混合する酢ア濃度を高くするとカリウムが脱着され間隙水の中にイオン交換態として多く存在することになり、凍結時にアイスレンズへ移動し、上部からはアイスレンズへ移動した水分を埋め合わせるように蒸留水または酢アが供給される。融解時には凍結時に取り込まれた水分で含水量が多くなった分、下部から排出されるため、練り混ぜ時に脱着されたカリウムが $n=1$ 回目から排出される。事前混合する酢ア濃度が高くなると練り混ぜ時に脱着されるカリウムが多くなる一方で、凍上量が小さくなり、給水量 m も小さくなるため、融解時の排水量 m も減る。また、事前混合した際に脱着されたカリウムは一部が間隙水内に残り、一部が再吸着すると考えられ、再吸着したカリウムは凍結時に供給する洗浄液濃度が高いほど再び脱着され、凍結融解実験時に排出される可能性がある。

図16に洗浄率の分布を示す。事前混合濃度は、0.01 mol/l (MNZ2-1)，0.05 mol/l (MNZ2-2)，0.1 mol/l (MNZ3-1)，0.2 mol/l (MNZ7-1)である。供試体上部で洗浄率が高く、下部では低くなった。MNZ2-2，MNZ3-1では下部の洗浄率も比較的高

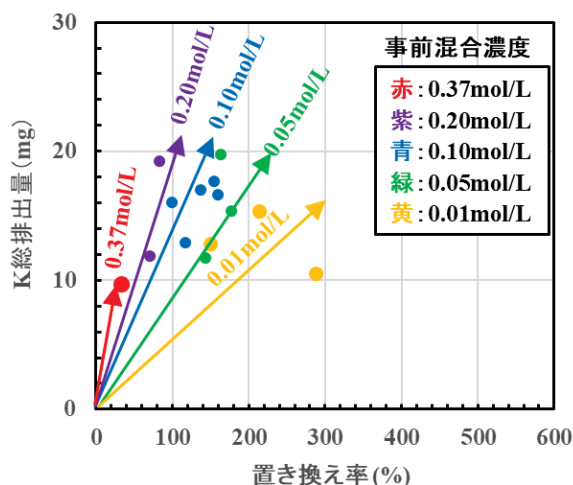


図15 事前混合ありにおける置き換え率とカリウム総排出量の関係

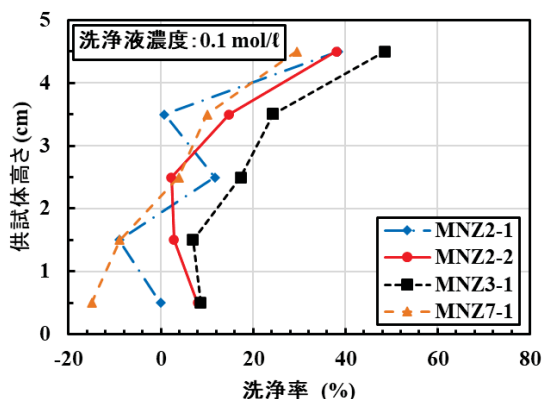


図16 事前混合ありにおける洗浄率の分布

く、MNZ2-1、MNZ7-1 では下部の洗浄率が低くなった。

上部に比べて下部のカリウム含有量が大きくなる原因は、上部で脱着されたカリウムが下部へ移動し再び吸着された可能性がある。事前混合濃度が低い MNZ2-1 は、練り混ぜ時に脱着されるカリウムが少なく、図 13 に示されるように、給排水量 m は多くても下部へ移動するカリウム量が少ないと考えられる。一方、事前混合濃度が高い MNZ7-1 は、練り混ぜ時に脱着されるカリウム量が多いものの、排水量が少なくなるため、下部へ移動が緩やかで再び吸着されるカリウムが多くなった可能性がある。MNZ2-2 や MNZ3-1 は練り混ぜ時に脱着されるカリウム量が多く、排水量も多いため、間隙中に存在するカリウムが排出されやすく、再び吸着されるカリウム量が少なくなったと考えられる。

図 17 に事前混合・洗浄液濃度と洗浄率の関係を示す。事前混合する酢ア濃度が $0.01 \sim 0.10 \text{ mol/l}$ では酢ア濃度が高いほど洗浄率が大きくなった。事前混合する酢ア濃度が $0.10 \sim 0.37 \text{ mol/l}$ では、洗浄率 $20 \sim 25\%$ であり、事前混合する酢ア濃度と洗浄率に明確な関係はなかった。事前混合濃度が $0.01 \sim 0.10 \text{ mol/l}$ の範囲では、凍結中に供給する酢ア濃度と凍結時に供給する酢ア濃度が増加すると洗浄率が増加する傾向が認められた。事前混合濃度 0.10 mol/l では、凍結中に供給する酢ア濃度 0.20 mol/l において、洗浄率が約 27% になり最も洗浄率が大きくなった。

事前混合する酢ア濃度が高くなると初期の間隙水に脱着されたカリウムが多く含まれていると考えられる。脱着されたカリウムは、凍結時に給水された酢アや蒸留水により下に押し出され、 $n=1$ 回目の排水中にも多く含まれることになる。事前混合及び凍結中に供給する酢ア濃度が高いほど脱着されるカリウムが多くなり、排水中のカリウム濃度が高くなる。一方で、事前混合あるいは凍結中に供給する酢ア濃度が高くなると凍結が抑制され、給排水量が減る。事前混合する酢ア濃度が 0.10 mol/l の場合は、置き換え率 100% 付近でも高い洗浄率が確認され、効率的な洗浄につながると考えられる。

3-3 洗浄効果の高い洗浄液の供給方法に関する検討

図 18 に置き換え率と洗浄率の関係を

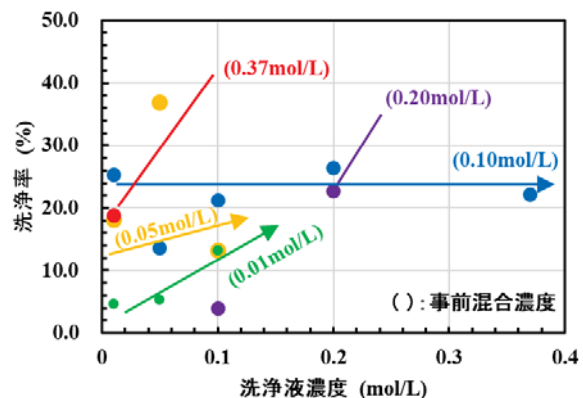


図 17 事前混合・洗浄液濃度と洗浄率の関係

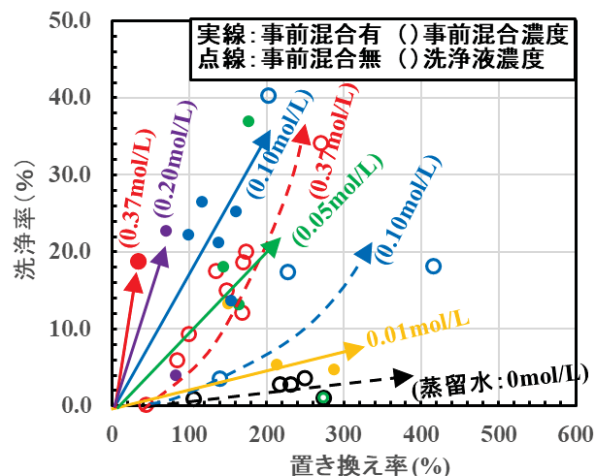


図 18 事前混合有における置き換え率と洗浄率の関係

示す。洗浄率 20 %で比較すると事前混合を行うと置き換え率が最小で約 50 %となるが、事前混合なしでは約 150 %となり、事前混合を行うと、置換率が小さくなる傾向が認められた。次に、置き換え率 100 %で比較すると、事前混合を行うと洗浄率が約 25 %であるが、事前混合を行わないと 10 %程度であり、事前混合を行うことにより洗浄率が約 2.5 倍高くなった。つまり、置き換え率を 100 %以上確保して、目標とする洗浄率を 20~30 %とするならば、効率的に大きな洗浄率を得ようとする場合には、事前混合が優れている。

人工凍結では、凍結融解繰り返し回数 n の小さい方が費用を抑えることができ、洗浄に要する時間も節約できる。また、洗浄に必要な洗浄液が少なくなるため、処分する排水量も少なくなることも事前混合を行うメリットである。イオン交換反応と人工で行う凍結融解を利用した場合は、イオン交換物質を事前混合した後、凍結融解時にもイオン交換物質を供給することで効果的に洗浄できる。今回の実験条件では、事前混合濃度 0.10 mol/l とし、洗浄液濃度を 0.20 mol/l とした場合にカリウムが最も効率よく取り除けた。

4. 結論

本研究の結論を以下にまとめる。

- (1) 供試体に洗浄液成分で事前混合を行わない場合（事前混合なし）は、凍結融解の初期のサイクルにおいて排水中のカリウム濃度が低いが、酢酸アンモニウム水溶液を間欠供給すると排水量低下を抑えられ、カリウムの排出量を維持させることができる。その時、酢酸アンモニウム水溶液の濃度を高くしたうえで間欠供給すると、置き換え率が小さくても、洗浄率が大きくなる。
- (2) 供試体に洗浄液成分で事前混合を行う場合（事前混合あり）では、凍結融解による給排水量は少なくなるが、凍結融解の初期のサイクルから排水中のカリウム濃度が高くなる。事前混合する洗浄液の濃度を高くするほど排水中のカリウム濃度が高くなるが、事前混合する洗浄液の濃度が 0.10 mol/l を超えると、排水中のカリウム濃度が大きくなっても給排水量が少なくなるため、洗浄率は必ずしも増加しない。
- (3) 事前混合あり・なしともに、洗浄率の分布では、洗浄率は上部が高く、下部が低くなる傾向が認められる。これは、脱着されたカリウムが下部へ移動しても、融解時にカリウムが排出されなかったためと考えられる。事前混合する洗浄液の濃度を高くすると練り混ぜ時に脱着されるカリウム量が多くなるが、凍結融解時の給排水量が小さくなるため、下部でカリウム含有量が多くなる。
- (4) 事前混合なしでは、高い洗浄率を得ようとする凍結融解繰り返し回数が多くなり、置き換え率も大きくなる。一方、事前混合することで凍結融解繰り返し回数を 5 回としても、0.10 mol/l の濃度で置き換え率 100 %で約 25 %の洗浄率が得られた。これは事前混合なしで置き換え率 100 %とした時の洗浄率が約 10 %であることを考慮すると、2.5 倍の洗浄効果であり、事前混合の効果が確認できた。今回の実験では、最大の効果を上げるには事前混合する酢ア濃度を 0.10 mol/l とし、凍結中に供給する酢ア濃度を 0.20 mol/l とするとよく、置換率が約 100 %で洗浄率 27 %となり効率的に洗浄できる。

謝辞

本実験の主要部分は摂南大学都市環境工学科の高橋尚也氏，神田充伯氏，井上拓人氏によるものです。また，本研究を行うにあたり，株式会社タツタ環境分析センターの阪部秀雄氏には適切なご指導をいただきました。心よりお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 環境省，中間貯蔵除去土壤等の減容・再生利用技術開発戦略 戦略目標の達成に向けた見直し，http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/investigative_commission_review_1903.pdf?1904, 2019.
- (2) 環境省，中間貯蔵除去土壤等の減容・再生利用技術開発戦略検討会（第12回） 参考資料 1 中間貯蔵除去土壤等の減容・再生利用技術開発戦略 工程表，http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_210326_03.pdf, 2021.
- (3) 毛利光男，馬場直紀，土田充，中嶋卓磨：土壤洗浄による放射性 Cs 汚染土壤の浄化・減容化処理の物質収支と性能評価，土木学会論文集 G（環境），Vol.71, No.4, pp.112-124, 2015.
- (4) 環境省，中間貯蔵除去土壤等の減容・再生利用技術開発戦略検討会（第1回） 参考資料 5-2 減容技術の現状と課題について，http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/proceedings_150721_05_02.pdf, 2021.
- (5) 環境放射能とその除染・中間貯蔵および環境再生のための学会，県外最終処分に向けた技術開発戦略の在り方に関する研究会 活動報告書，http://khjosen.org/images/SRRCE_20210225-Report.pdf, 2021.
- (6) 環境省，環境回復検討会（第15回） 参考資料 2-2 土壤中の放射性セシウムの挙動に関するレビュー，http://josen.env.go.jp/material/session/pdf/015/mat02_2.pdf, 2015.
- (7) S. Takagi: The adsorption force theory of frost heaving, Cold Regions Science and Technology, 3, pp.57-81, 1980.
- (8) E. J. Chambarlain and A. J. Gow: Effect of freezing and thawing on the permeability and structure of soils, Engineering Geology, Vol.13, pp.73-92, 1979.
- (9) セシウムはどのような物質か，JAEA 除染技術情報ナビ，国立研究開発法人日本原子力研究開発機構，<https://c-navi.jaea.go.jp/ja/remediation-work/02-01-001/02-01-002.html>, 2014.
- (10) 山口紀子，江口定夫，池羽正晴，藤原英司，牧野知之，谷山一郎：放射性物質沈着初期の農地土壤からの放射性セシウムの抽出，農業環境技術研究所報告，第34号，pp.29-32, 2015.
- (11) 井上拓人，伊藤譲，廣瀬剛，阪部秀雄，芮大虎：凍結融解とイオン交換反応を利用した洗浄技術における洗浄効率改善のための実験的検討，土木学会第72回年次学術講演会，III-214, pp.427-428, 2017.
- (12) 廣瀬剛，井上拓人，阪部秀雄，芮大虎，伊藤譲：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り返し回数の影響，第13回地

盤改良シンポジウム論文集, pp.371-374, 2018.

- (13) 廣瀬剛, 高橋尚也, 神田充伯, 伊藤譲, 芮大虎, 山内義文: イオン交換反応と凍結融解現象を利用した汚染土壌洗浄技術における事前混合が洗浄効果へ及ぼす影響, 第 14 回地盤改良シンポジウム論文集, pp.355-360, 2020.
- (14) 廣瀬剛, 伊藤譲, 井上拓人, 阪部秀雄: 凍結融解現象と陽イオン交換を利用した汚染土の洗浄に関する実験, 第 51 回地盤工学研究発表会, 2159-2160, 2016.