

## 凍結融解現象とイオン交換反応を利用した細粒土の洗浄技術に関する 実験的研究<sup>1</sup>

### Experimental Study on Washing of Fine-Grained Soils by Freeze-Thaw and Ion-Exchange Reaction

井上拓人<sup>2</sup> 摂南大学理工学研究科  
伊藤 譲 摂南大学理工学部 都市環境工学科  
廣瀬 剛 摂南大学理工学研究科

INOUE, Takuto Graduate School of Science and Engineering , Setsunan University  
ITO, Yuzuru Department of Civil and Environmental Engineering, Setsunan University  
HIROSE, Go Graduate School of Science and Engineering , Setsunan University

#### Abstract

A new soil remediation was proposed for washing fine-grained soils contaminated with heavy metals. This method is based on freeze-thaw and ion-exchange effects. In order to study the applicability of the new method, a series of experiments were conducted. The test result showed that combined method of freeze-thaw and ion exchange reaction is effective to remove potassium from Kizuchi clay. However, it was indicated that the greater concentration of ammonium acetate deteriorated frost heave and as a consequence washing efficiency was also lowered. It was considered that freezing condition and water supply method might be also important for the soil washing method.

キーワード： 土壌洗浄、細粒土、凍結融解現象、イオン交換反応

**Keywords** : soil washing, fine-grained soil, freeze-thaw effect, ion-exchange reaction

#### 1. 研究背景

土壌汚染対策法の施行により土壌汚染の調査件数が増加し、土壌汚染の状況が明らかになっている。それに伴い、汚染土壌の洗浄技術の開発が精力的に行われている。第一種特定有害物質である揮発性有機化合物に対しての原位置浄化技術は土壌ガス吸引法をはじめ様々な汚染対策が実用化されている。

---

<sup>1</sup> 【原稿受付】2016年8月4日、【掲載決定】2016年10月6日

<sup>2</sup> 【著作者連絡先】

井上 拓人 摂南大学大学院理工学研究科 e-mail : 16m201it@edu.setsunan.ac.jp  
〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町 17-8、摂南大学理工学部 都市環境工学科

また、揮発性有機化合物は自然の浄化作用も期待できるため数十年単位で見れば環境基準を達成することも十分可能である<sup>(1)</sup>。

一方、重金属類である鉛やカドミウムに対する洗浄技術は、洗浄プラントによる土壌洗浄法や薬剤洗浄法などがあるが適用土壌が限られ実用化には至っていない。重金属は水に溶解して陽イオンとして存在しており、陽イオンは土粒子に吸着されやすく、多くが粒径の小さい土粒子に吸着している<sup>(2)</sup>。土粒子に一旦吸着した重金属に対し効果的な洗浄を行うことは困難である。そのため、重金属によって汚染された土壌の大半は掘削除去により処理され、汚染土は処分場へ移送され保管される<sup>(3)</sup>。しかし、この対策では汚染土壌の総量を減少させるわけではないために根本的な問題解決とは言えない。こうした背景から細粒分を多く含む土壌に対する効果的な洗浄技術を開発することは、環境地盤工学の分野だけでなく社会全体の大きなテーマである。

ところで、細粒分を多く含む土壌に対して、凍結融解を利用した洗浄技術が提案されている<sup>(4)</sup>。当技術は間隙水中の汚染物質には効果的であるが、土壌に吸着した重金属等のイオン性物質に対しては十分に効果を発揮できていない。そこで、凍結融解を利用した洗浄技術にイオン交換反応を付加することで細粒土に吸着した汚染物質を効果的に洗浄できるのではないかと考えられた。

本研究では、一般的に陽イオン交換容量試験などで用いられる酢酸アンモニウム溶液( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )を洗浄水として用いた<sup>(5)</sup>。また、実験の第一歩として  $\text{NH}_4^+$ により比較的抽出しやすく、試料土に自然状態で含有されているカリウムイオン( $\text{K}^+$ )を洗浄することが可能であるか検討した<sup>(6)</sup>。今回は特に以下の検討を行った。①酢酸アンモニウムとイオン交換水の洗浄効果の影響、②凍結融解の繰り返し効果の影響、③凍結方法による洗浄効果の影響、④初期密度及び実験荷重による影響、⑤洗浄水濃度による洗浄効果の影響、⑥給水方法による洗浄効果の影響、これらの結果を報告する。

## 2. 実験概要

### 2-1 洗浄方法

今回の実験には $425\ \mu\text{m}$ ふるいを通過分の黄土14N( $\rho_s = 2.678\text{g/cm}^3$ 、 $LL = 53.4\%$ 、 $PL = 23.9\%$ 、砂分=0.7%、シルト分=47.3%、粘土分=52.0%)を使用した。試料土に液性限界の1.3倍程度のイオン交換水を加え、練り混ぜてスラリー状にしたものを真空ポンプで脱気して、24時間養生後にセル内に試料土を流し込み $P=20$ 、 $50\text{kN/m}^2$ で予圧密を行った。予圧密後に $\phi = 10\text{cm}$ 、 $h_0 = 5\text{cm}$ に整形した供試体を作成した。供試体作成時の削りくずで初期含水比及び初期K含有量の測定を行った。

図1に実験装置のイメージを示す。実験では下部プレートの温度を低温側として、

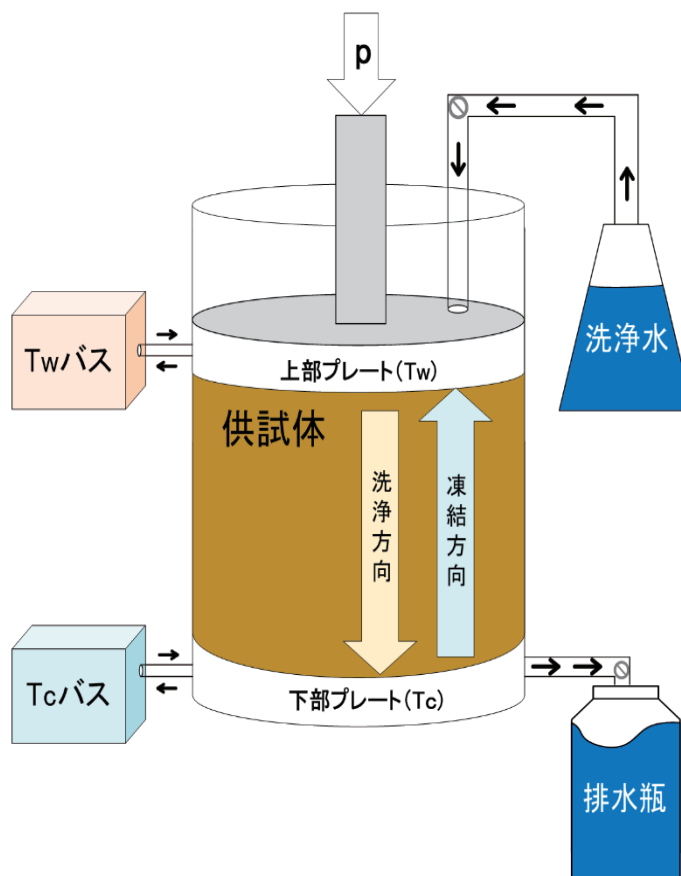


図1 実験装置のイメージ

表 1 実験条件

実験目的	実験番号	洗浄水	洗浄水の濃度 (mol/L)	酢酸アンモニウムの給水回数	繰り返し回数 n (回)	凍結方法	冷却速度 $dT/dt$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	温度勾配 $G$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	予圧密, 実験荷重 $P, p$ ( $\text{kN}/\text{m}^2$ )				
繰り返し凍結融解	R1-1	酢酸アンモニウム	0.37	1	1	ランプ式	0.2	1.0	50				
	R1-2	イオン交換水	0	0									
	R3-1	酢酸アンモニウム	0.37	3	3								
	R3-2	イオン交換水	0	0									
	R5-1	酢酸アンモニウム	0.37	5									
R5-2	イオン交換水	0	0										
凍結方法	RS3-1	酢酸アンモニウム	0.37	3	3	ステップ式	-						
	RS3-2	イオン交換水	0	0									
温度勾配	RL3-1	酢酸アンモニウム	0.37	3	3	ランプ式	0.4	2.0	20				
	RL3-2	イオン交換水	0	0									
荷重条件	RLL3-1	酢酸アンモニウム	0.1	3	3								
洗浄水の濃度	RLL3-2	イオン交換水	0	0									
給水方法	RLL5-1	酢酸アンモニウム	0.37	1 (1回目)	5								
	RLL5-2	酢酸アンモニウム	0.37	2 (1, 4回目)									

供試体の下部側から凍結を行った。凍結が始まると凍土に隣接する未凍土からの間隙水が凍結面に引き寄せられ凍結してアイスレンズが成長する。これが凍上と呼ばれる細粒土に特有の現象である。上部から給水をするかぎり凍結面においてアイスレンズは幾層にも形成される。この時、上部から洗浄水を給水することで土壌中の吸着されたイオン性物質を脱着しつつ、下部側へと移動させる。

融解時には下部プレートの温度を強制的に上げ、アイスレンズを融解させることで下部側からアイスレンズに含まれていたイオン性物質を間隙水とともに排出させる。洗浄効果の確認方法は排水中に含まれるカリウムと実験後の供試体を5分割し、各部分のカリウム含有量を測定した。カリウム含有量の測定には原子吸光光度計装置を使用した。

## 2-2 実験条件

表 1 に実験条件を示す。実験に用いる洗浄液には 0.1、0.37mol/L に希釈した酢酸アンモニウム溶液 ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) とイオン交換水との洗浄効果の比較を行い、凍結融解繰り返し効果については  $n=1$  回、3 回と 5 回 (R1-1、R3-1、R5-1) の比較を行った。

図 2 に 1 サイクルの温度変化を示す。両面ランプ式凍結とは供試体の両端に所定の温度差を保ち温度勾配を与え、両端面に一定の冷却速度を与えた凍結方法である。一方のステップ式凍結は両端に所定の温度差を保ち、温度を一定にして凍結する方法である。凍結方法の影響については両面ランプ式 (R3-1) とステップ式 (RS3-1) の比較、R3 ( $G=1.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ) と RL3 ( $G=2.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ) の比較を行った。初期密度および実験荷重の効果については RL3 (初期密度  $\rho_t = 1.82\text{g}/\text{m}^3$ 、実験荷重  $P=50\text{kN}/\text{m}^2$ ) と RLL3 (初期密度  $\rho_t = 1.76\text{g}/\text{m}^3$ 、実験荷重  $P=20\text{kN}/\text{m}^2$ ) の比較を、洗浄水の濃度の効果では R3-1 (洗浄水濃度 0.37mol/L) と RLL3-1 (洗浄水濃度 0.1mol/L) の比較を行った。

給水方法の効果を確認するために RLL5-1 の洗浄水の給水方法を 1 回目に酢酸アンモニウムを 2~5

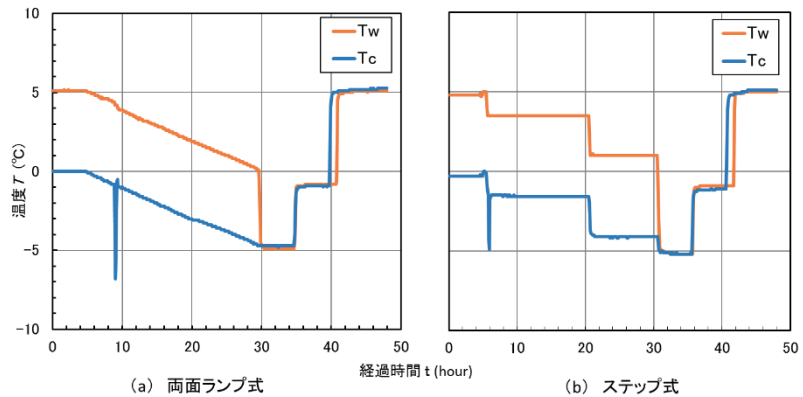


図 2 1 サイクルの温度変化 (両面ランプ式、ステップ式)

回目にイオン交換水を用い、RLL5-2 の洗浄水の給水方法は 1、4 回目に酢酸アンモニウムを 2、3、5 回目にイオン交換水を用いた。

### 3. 実験結果

#### 3-1 洗浄水の影響

図 3 に R5 の回数ごとの給排水量と排水中に含まれる K 濃度の関係を示す。

R5-1 (0.37mol/L) は 1 回目の給水量は 59.1g で、回数を重ねるごとに減少して 5 回目では 16.8g であった。排水量は 1 回目では 88.0g、5 回目では 18.7g と減少した。排水中に含まれる K 濃度は 1 回目に 6.2mg/L で回数ごとに上昇して 5 回目では 19.6mg/L となった。一方の R5-2 (0mol/L) では給水量が 1 回目では 68.5g となり、回数ごとに増加して 5 回目では 100.1g となった。また、排水量は 1 回目が 105.5g、5 回目は 100.0g と変化が少なかった。排水中の K 濃度は 5.6mg/L から 7.2mg/L と大きな変化は見られなかった。このように、R5-1 では給排水量ともに減少し、排水中の K 濃度は上昇して R5-2 では給排水量と K 濃度に大きな変化は見られない結果となった。

今回の K の排出量は回数ごとの排水中の K 濃度から排水量を乗じて求めた。R5-1 では排水中の K 濃度は高いが排水量が低いため K の排出量は 2.0mg となり、R5-2 の 3.7mg と比べ少なかった。

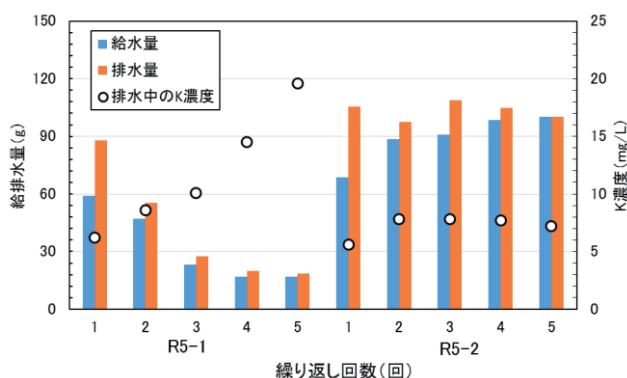


図 3 R5 の給排水量と排水中の K 濃度

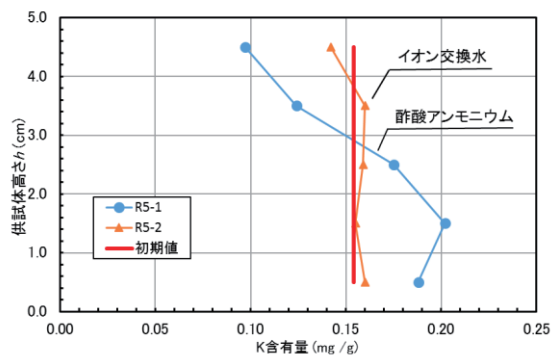


図 4 R5 の K 含有量

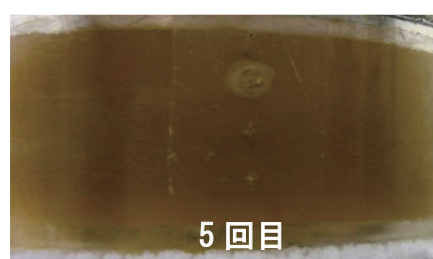
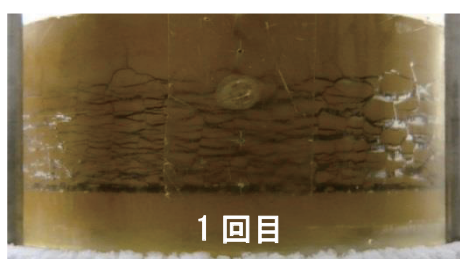


図 5 R5-1 (洗浄水：酢酸アンモニウム)

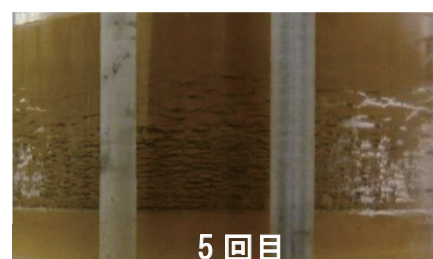
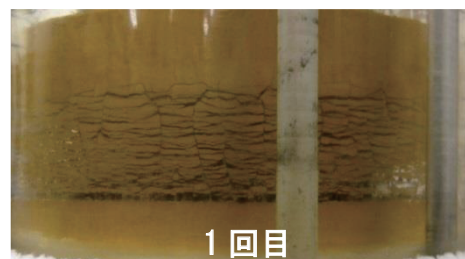


図 6 R5-1 (洗浄水：イオン交換水)

図4にR5のK含有量の関係を示す。R5-1では初期値と比較して上部側で減少して、下部側で増加する結果となった。一方のR5-2では初期値と比較しても大差はみられなかった。R5-1では酢酸アンモニウムにより分離・除去されたKが下部側に移動して溜まったことが考えられる。つまり、イオン交換水では土粒子に吸着されたKを取り除くことは困難であった。

### 3-2 繰り返し凍結融解の影響

図5にR5-1の、図6にはR5-2の1回目と5回目の凍結時の写真を示す。R5-1の1回目ではアイスレンズがはっきりと確認できるが5回目ではアイスレンズは確認できなかった。R5-2では1回目にも5回目もアイスレンズがはっきりと確認できた。図7にR5の凍上量を示す。R5-1は1回目に10.1mm、R5-2は11.2mmであったが、R5-1は回数とともに減少して5回目では3.7mmとなり、R5-2は回数ごとに増加して5回目では15.2mmとなった。酢酸アンモニウムを給水させると凍上量が減少し、結果的に給排水量が減少した。排水量の減少はKの排出量の減少でもあるため、凍上作用を維持させることが、洗浄させるために重要であると考えられる。

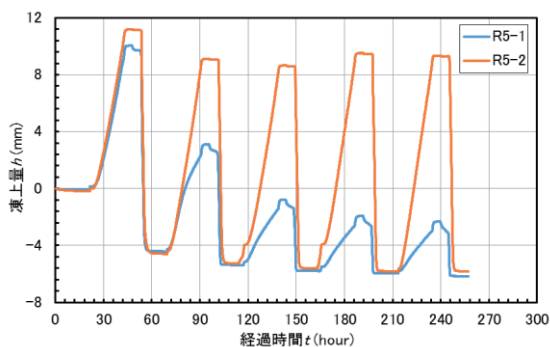


図7 R5の凍上量の経時変化

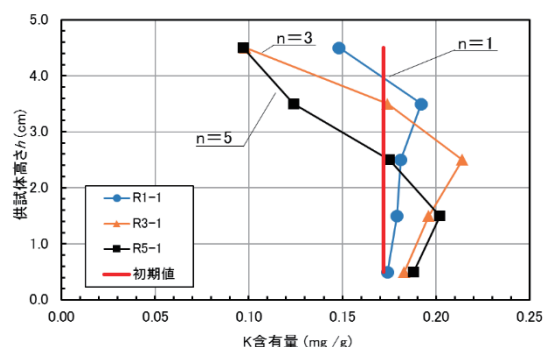


図8 繰り返し凍結融解の影響

図8に繰り返し凍結融解の影響(R1-1、R3-1、R5-1)を示す。今回は実験前に採取した各試料土のK含有量の平均を初期値とし、その値は0.172mg/gであった。4.5cm付近のK含有量はR1-1では0.148mg/gで、R3-1は0.098mg/g、R5-1では0.097mg/gとなり、凍結融解の回数を増加させると上部でのK含有量を減らすことができた。また、Kが最も溜まった箇所がR1-1では3.5cm付近、R3-1では2.5cm付近、R5-1では1.5cm付近と回数を増加させることで、分離したKを排出側へ移動させることが可能であった。しかし、R5-1でも含有量の図からも明白のように分離させたKを十分に排出させることはできなかった。その要因として実験後の間隙比が実験前と比較すると1.112から0.878まで低下しており、過圧密となり間隙が狭くなったことで透水性が低下し、Kの移動が困難と考えられる。

### 3-3 凍結方法の影響

図9にR3-1、RS3-1、RL3-1の1回目の凍結時の写真を示す。両面ランプ式のR3-1は幾層にもアイスレンズが発生している。一方、ステップ式のRS3-1では2層の厚いアイスレンズが発生している。また、温度勾配をG=2.0°C/cmとしたRL3-1ではG=1.0°C/cmとしたR3-1と比較して目に見える違いはな

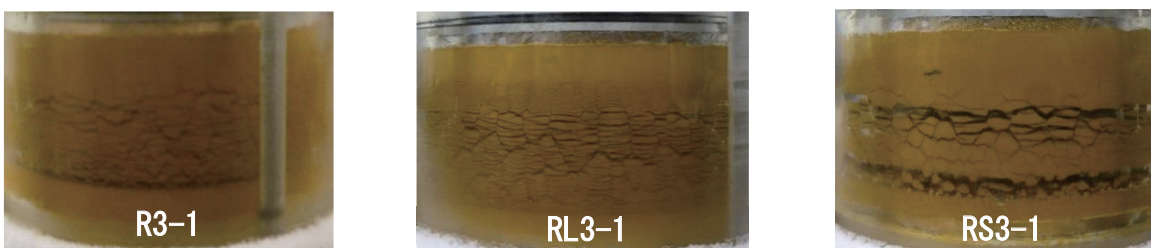


図9 凍結方法によるアイスレンズの発生状況 (1回目凍結時)

かった。図 10 に凍結方法の違いによる凍上量の比較を示す。凍上量は 1 回目の凍結時で RL3-1 は 12.3mm、R3-1 は 10.0mm と RL3-1 のほうが凍上量は大きかったが 2、3 回目では 9.93mm、6.12mm と減少して R3-1 の凍上量に回数を重ねるごとに漸近した。

図 11 に凍結方法による給排水量と排水中に含まれる K 濃度の比較を、図 12 に凍結方法による K 含有量の分布を示す。R3-1、RS3-1 は給排水量、排水中に含まれる K に違いは見られなかった。RL3-1 では 1 回目の給排水量は他と比べて高かったが 2、3 回目には大きく減少した。排水中の K は 2、3 回目で大きく増加し K の総排出量も 2.2mg となり R3-1 の 1.3mg と比較しても増加した。また、K 含有量も上部では 0.062mg/g と初期値の 0.172mg/g と比較すると 6 割以上も K を取り除くことができた。しかし、他のシリーズと同様に K が下部側に溜まり十分に排出できなかった。

### 3-4 初期密度及び実験荷重と洗浄水の影響

図 8 (R1-1、R3-1、R5-1：酢酸アンモニウムの濃度=0.37mol/L、 $P=50\text{kN/m}^2$ )、図 12 (R3-1、RS3-1、RL3-1：酢酸アンモニウムの濃度=0.37mol/L、 $P=50\text{kN/m}^2$ ) からわかるように酢酸アンモニウムを洗浄水とした場合、供試体の上部で分離した K が排出されずに下部側に溜まった。この原因として 2 点の問題が挙げられた。1 点目は酢酸アンモニウムを給水させることで凍上作用が低下すること、2 点目は間隙比が低下することで供試体の透水性が低下して K が下部側に溜まることである。そこで、RLL3 では 1 点目の対策として、凍上作用の

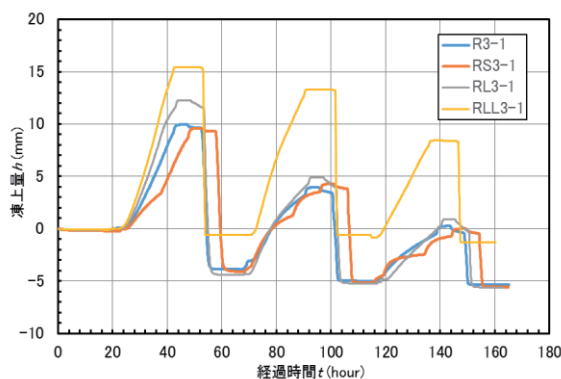


図 10 凍結方法による凍上量の比較

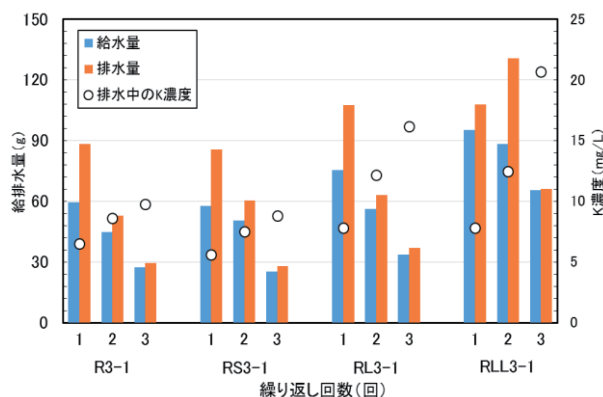


図 11 凍結方法による給排水量の比較

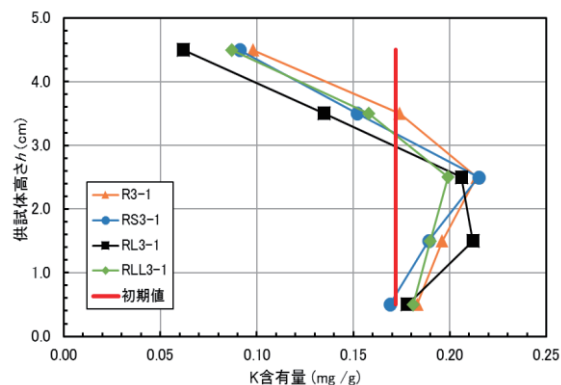
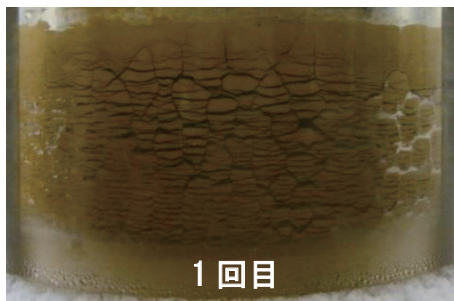
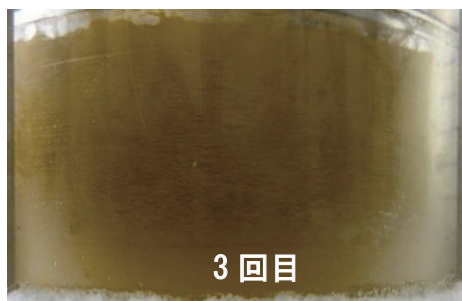


図 12 凍結方法による K 含有量の比較



1 回目



3 回目

図 13 RLL3-1 の 1 回目と 3 回目の凍結時

低下を抑制することが可能であるか、酢酸アンモニウムの濃度を  $0.37\text{mol/L}$  から  $0.1\text{mol/L}$  に下げて実験を行った。そして、2点目の対策としては予圧密荷重を  $50\text{kN/m}^2$  から  $20\text{kN/m}^2$  に低下させ初期密度を小さくして実験を行った。つまり、実施工においては、比較的地表面付近の土壌を想定している。

図 13 に RLL3-1 の 1 回目と 3 回目の凍結時の写真を示す。1 回目では他のシリーズと比較してアイスレンズの層が多く供試体全体に発生した。3 回目でもアイスレンズが目視で確認できる程度に発生した。凍上量も 1 回目では  $15.4\text{mm}$ 、3 回目では  $9.4\text{mm}$  となった。濃度を下げることで凍上量は上昇したが、凍上作用を維持させることはできなかった。図 11 に示す RLL3-1 の給排水量は他のシリーズと比較しても多く、給水量は 2 回目で上昇した。また排水中に含まれる K は  $7.8\text{mg/L}$ 、 $12.5\text{mg/L}$ 、 $20.7\text{mg/L}$  と上昇した。酢酸アンモニウムの濃度を低下させても K を排出させることは可能であった。

図 12 に示す RLL3-1 の K 含有量は上部では R3-1 と同程度に K を分離することができた。しかし、他のシリーズ同様、下部から十分に K が排出されていないようであった。

### 3-5 給水方法の影響

これまでは凍結のたびに同一の洗浄水を給水させていた。しかし、今回の実験で行った給水では RLL5-1 は 1 回目に酢酸アンモニウムを給水し、2～5 回目にイオン交換水を給水させた。RLL5-2 は 1,4 回目に酢酸アンモニウムを給水し、2、3、5 回目にイオン交換水を給水させた。

図 14 に給水方法による給排水量と排水中の K 濃度を示す。給排水量は RLL5-1 では 3 回目までは減少傾向にあったが、給水量は 4 回目に、排水量は 5 回目に増加傾向にあった。一方の RLL5-2 は他のケース同様に給排水量ともに減少した。排水中の K は RLL5-1 の 5 回目で  $47.5\text{mg/g}$ 、RLL5-2 の 5 回目で  $50.1\text{mg/g}$  とこれまでと比較すると 2 倍以上高い値となった。総排出量は RLL5-1 で  $9.2\text{mg}$ 、RLL5-2 で  $7.5\text{mg}$  となった。

図 15 に給水方法による K 含有量の比較を示す。K 含有量は上部では大きく減少して、RLL5-1 で  $0.082\text{mg/g}$ 、RLL5-2 で  $0.062\text{mg/g}$  となった。酢酸アンモニウムの給水でも十分に K を分離することは可能であった。

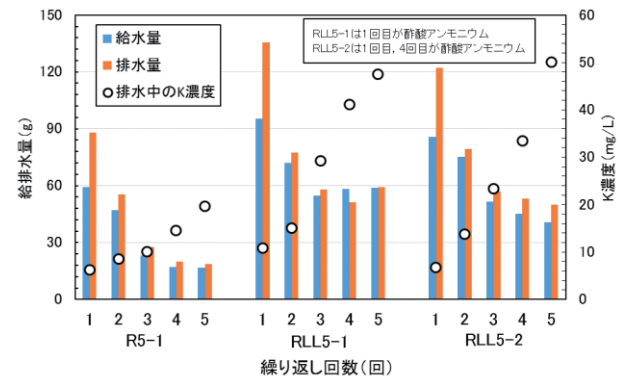


図 14 給水方法による給排水量の比較

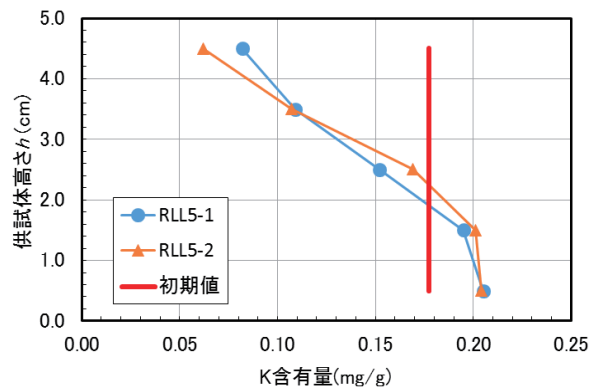


図 15 給水方法による K 含有量の比較

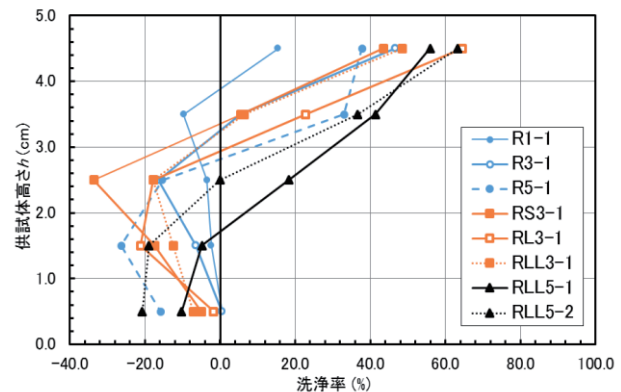


図 16 各シリーズの洗浄率の比較

### 3-6 洗浄率の比較

図 16 に洗浄率の比較を示す。洗浄率は 5 分割した供試体の除去された K を初期 K 含有量を除して求めた。R1-1 は洗浄効果が低いが、R3-1、R5-1 と凍結融解を繰り返すと洗浄効果も増加した。洗浄率は R3-1 で 6.0%、RL3-1 で 9.4%、RLL3-1 では 3.6%であった。温度勾配を大きくして凍上作用を強くすることが効果的であった。酢酸アンモニウムの濃度を薄くしたことで給排水量は上昇したものの洗浄率は他のケースに比べ減少した。今回の実験条件で最高の洗浄率は 1 回目に酢酸アンモニウムを 2~5 回目にイオン交換水を給水させた RLL5-1 の 20.1%で、次いで RLL5-2 の 12.1%であった。他は全て 10%以下となった。酢酸アンモニウムの給水を 2 回行った RLL5-2 が上部での洗浄率は 63.3%と RLL5-1 の 55.9%を上回ったが、中部~下部にかけては RLL5-1 の洗浄率が上回った。

## 4. まとめ

今回の実験で得られた結果を以下にまとめる。

- ①凍結融解洗浄において、洗浄水として酢酸アンモニウムを用いた場合では洗浄水としてイオン交換水を用いた場合よりも洗浄効果が上回った。
- ②凍結融解の繰り返しにおいて凍結融解の回数を増やすことでカリウムを凍結面へと移動させることができた。
- ③凍結方法において温度勾配を大きくして凍結させることでカリウムの洗浄を効率良く行うことが可能である。
- ④初期密度及び実験荷重において初期密度と実験荷重を低下させてもカリウムは供試体下部に滞留して、洗浄効果は改善されなかった。
- ⑤洗浄水の濃度を 0.37mol/L から 0.1mol/L に薄くさせても洗浄効果は十分に認められた。
- ⑥洗浄水に酢酸アンモニウムを用いると凍上が抑制されたが、イオン交換水を途中で用いることで凍上作用を回復させることが可能となった。また、酢酸アンモニウムの供給を一度行えば、複数回行った場合と比較しても十分に供試体中の K を分離することができた。
- ⑦今回の実験条件では給水方法を工夫させた条件の方が洗浄効果が高かった。
- ⑧今後は、実験結果を踏まえ酢酸アンモニウムの濃度を調整すること、給水方法を工夫することと合わせて効果的な実験条件を検討する。

## 参考文献

- (1) 日本地下水学会, 「地下水・土壌汚染の基礎から応用」, 理工図書, (2006).
- (2) 地盤工学会, 「続・土壌・地下水汚染の調査・予測・対策」, 地盤工学会, (2008).
- (3) 環境省, 「平成 26 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」, (2014).
- (4) 伊藤謙, 「凍結融解現象を利用した汚染土壌対策」, ケミカルエンジニアリング, 49-5(2004), pp.14-20.
- (5) 中尾淳, 山口紀子, 「放射性物質の土壌中での動き」, 農業技術体系土壌施肥編, 追録 23 号 (2012), pp.85-93.
- (6) 井上拓人, 尾中康気, 「凍結融解とイオン交換反応を利用した汚染土壌の洗浄技術」, 摂南大学卒業論文, (2016).