

エレクトロレメディエーションによる除染廃棄物の減容

代表研究者：神奈川大学工学部 教授 井川 学

共同研究者：静岡理工科大学理工学部 講師 南齋 勉

1. はじめに

2011年の大震災の後に引き起こされた福島第一原子力発電所の爆発によって飛散した放射性物質は、周辺地域の水や土壌の深刻な汚染を引き起こした。この放射性物質の除去（除染）は精力的に行われたが、除染が着手されていない地域や除染してもなお放射線量が高い地域が広範囲に残されている。汚染地域は農地、森林等に広がっており、特に土壌はオングストロームスケールの層空間を持つため放射性セシウムに対する特異的な吸着剤となっており、放射性物質の土壌からの除去は極めて困難である。セシウムは雨が降っても洗い流されることなく土壌表層に固定されている。このような土壌中のセシウムを除去するには、表層土壌を剥がして除去するしかないが、汚染地域が広大であるため廃棄物は莫大な量になり、今後はこれらの除染廃棄物の置き場所をめぐって問題がさらに大きくなることが予想される。従って、除染を有効に実施していくには廃棄物の量を減らす「減容」が極めて重要な課題となっている。

減容のためにはこれまで様々な除去技術が提案されているが、特に植物を用いた放射性物質の除去法であるファイトレメディエーションが注目された。しかし、この方法は選択性が低く植物への吸収による土壌からの除去に時間がかかり、回収の際に大量の廃棄物が生じるという欠点があり、期待されながらも利用されていない。われわれは検討の結果、土壌からのセシウムイオンの脱着法としてエレクトロレメディエーション（電位勾配下で土壌中のイオンを移動させ、負極側に濃縮する方法）法(EK法)に注目した¹⁾。エレクトロレメディエーション法は、直接土壌中に電圧を印加することで発生する動電現象（電気泳動、電気浸透）を用いて、原位置にて汚染物質を除去するものであり、透水性の低い箇所でも利用できるという利点を有している。

EK法は、すでに脱塩や塩分濃縮のために利用されている電気透析法の対象を水溶液から土壌懸濁液に置き換えたものと考えることができる。EK法における土壌中のイオンの移動速度 $v(\text{m s}^{-1})$ は、次の式で表される²⁾。

$$v = \mu d\phi / \tau dx \quad (1)$$

ここで $\mu(\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ はイオン移動度、 τ は土壌の屈曲度、 $d\phi/dx(\text{V m}^{-1})$ は電位勾配を表している。この電位勾配は全てのイオンの移動の駆動力となるが、イオンの移動度は相互に類似しているため、EK法では特定のイオンのみを選択的に移動させることはできない。

EK 法については既に多くの系についての報告がなされているが、セシウムに関連するものとしては、非放射性同位体 ^{133}Cs で人工的に汚染した土壌(76%砂 24%沈泥質粘土)を試料とし、10 cm の間隔に 23 V の電位をかけて 68 日間の EK 実験を行い、47%のセシウム Cs を除去したことが報告されている³⁾。この結果にも見られるように EK 法は処理速度が遅く汚染物質を完全に除去することが困難であり、このことが土壌処理法として早くから知られていたにも関わらず EK 法が広く利用されるに至らなかった原因である。しかしながら、土壌を廃棄するのではなく修復(remediation)するには、EK 法以外に方法がないと言っても過言ではなく、その効率化が検討されるべきであろう。本報告においては、助成を受けた期間に進めた研究成果をまとめて述べる。

2. 実験方法

2. 1. 試料土壌

土壌は園芸土壌として一般的な黒土(刀川平和農園、栃木県鹿沼市採取)を用いたが、実験に用いる前に 0.6 mm の目のふるいにかけた。この土壌の全成分濃度を測定するために、土壌試料 0.05 g を量り取り、過酸化水素水(30%) 1 mL、濃硝酸 4 mL とともにテフロンポンベ容器に入れ、密閉して 4 時間 150 °C で加温することにより完全分解した。その後超純水で希釈し、金属イオン濃度を測定した。また、土壌試料を 2 時間 110°C で乾燥させ、これによる乾燥減量の値から含水率を求めた。

2. 2. 脱着実験

EK 実験においてはまず脱着溶液の選択が必要である。このため、いくつかの異なる脱着溶液 100mL を入れたビーカーに土壌 4g を加え、スターラーでかき混ぜた。一定時間ごとに攪拌中の溶液より所定量を採取し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過後、金属イオン濃度を測定した。

2. 3. EK 実験

本研究で用いた EK 装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は 1cm 厚のアクリル板と厚さ 3 mm のシリコンゴム板を用いて作成した。試料室の長さは 23 cm、高さは 4 cm、奥行きは 3 cm である。土壌分散溶液室と陰極室の間は H⁺型陽イオン交換膜(旭硝子社製 CMV)、陽極室との間は OH⁻型陰イオン交換膜(旭硝子社製 AMV)、で仕切られているが、有効膜面積は 9 cm²、二つの膜間の距離は 23.6 cm である。ここでイオン交換膜を用いるのは、陰極室で水の電気分解により生じる水酸化物イオンが試料室に入ると土壌中の多価金属イオンが沈殿するので、これを防ぐためである⁴⁾。電極室内には特に断らないかぎり、陰極室には 0.1 M の硝酸水溶液、陽極室には 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液、それぞれ 250 mL をポンプにより循環させた。実験では、200 g の黒土と 90 mL の塩溶液をボルテックスで均一に混合した後に試料室に移し入れた。EK 実験では直流電源装置を用い、特に断

らない限り 10 V の電圧を二つのグラファイト電極間に印加した。この時の電流値を測定するとともに、陰極室から一定時間ごとに所定の液量を採取し、その溶液濃度を測定した。

2. 4. 分析

金属イオン濃度の測定には ICP-MS(Agilent、7700x)を用いた。なお、経時変化を測定する際にはいずれも採取のために液量は減少するので、経時変化の測定濃度を最初の液量であった場合に示される値になるように補正して示した。

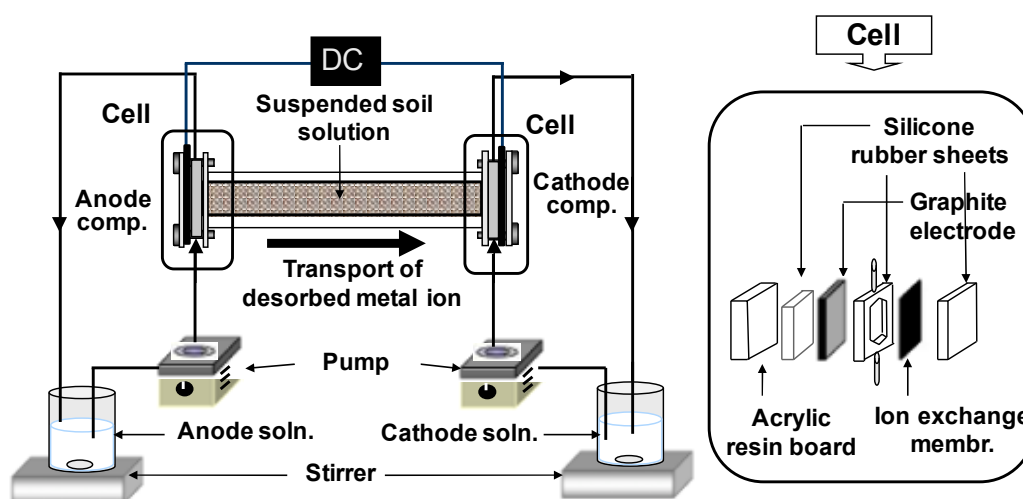


Fig. 1 Apparatus used for electrokinetic remediation; a cation-exchange membrane and an anion exchange membrane are used for cathode compartment cell and anode compartment cell, respectively.

3. 結果と考察

3. 1. 土壌成分濃度

土壌中に最初に存在するイオン量から EK による移動割合を求めるため、土壌中のイオン含有量を測定した。Table 1 に、試料とした黒土の単位質量当たりに含まれる成分量の測定値を示している。いずれも 4 回の分析の平均値である。参考のために地殻と平均的な土壌中の元素組成を示している。黒土中金属成分濃度は地殻中に比して一桁小さいが、セシウム濃度は相対的には高い。

福島を除染対象地域の除去土壌として高い放射能濃度とされる 1,000,000 Bq/kg の土壌の場合においても、セシウムの全てが ^{137}Cs であったとして半減期から計算されるその濃度は 0.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となり、Table 1 の濃度に対して桁違いに低い。EK において放射性セシウムと安定なセシウムを区別することはできないので、減容目的では自然界に存在する安定なセシウムの土壌からの除去を目標にすべきであろう。自然界の安定セシウム濃度は非

常に低く、かつ生物に有用な元素ではないので、放射性セシウムとともに安定セシウムの全てを除去しても環境に与える影響はないとみなし得る。

Table 1 Metal content in the black soil used in this experiment.

Metal	Content ^a (mmol/kg)	Content ^b (g/kg)	Abundance in soil ⁵⁾ (g/kg)	Abundance in crust ⁶⁾ (g/kg)
Na	45	1.3	5.0	23.6
Mg	121	3.7	5.0	23.3
K	50	2.5	14	20.9
Ca	65	3.3	15	41.5
Cs	0.106	0.018	0.004	0.003

Water content of the raw soil was 20.46% obtained by measuring the weight reduction after the heating at 110°C for 2 h. The values of the content^b are based on the raw soil and those of content^b are based on the dried soil.

3. 2. 土壌からの脱着のための溶液の選択

セシウムイオン脱着に最適な脱着溶液の検討のため、濃度の異なる硝酸、硝酸アンモニウム、塩化ナトリウムおよび純水を用いて 24 時間の脱着実験を行った。結果を Fig. 2 に示す。脱着した溶液内セシウムイオン濃度の硝酸濃度依存性は顕著であり、およそ 1 M 以上では硝酸 > 硝酸アンモニウム > 塩化ナトリウム >> 純水(溶液濃度 0 M)の順になって硝酸が一番大きい、それ以下では硝酸アンモニウムより硝酸の方が低くなった。硝酸の低濃度での脱着効率の低下は土壌成分とのイオン交換反応による硝酸溶液の pH 上昇によるものであろう。アンモニウムイオンは、セシウムイオンとイオン径が近いために、セシウムイオンの脱着に有効であることは既に報告されている⁷⁾。硝酸アンモニウムも塩化ナトリウムも濃度依存性は小さいため、低濃度溶液を使用できる。高濃度の硝酸を用いて脱着を行うことがセシウムイオン脱着に最も効果的であることは明らかだが、脱着処理の際に土壌が酸性化してしまうため土壌の再利用を目的とした EK 法には不向きである。そのため以後の実験では、脱着効果が比較的高い硝酸アンモニウムを脱着溶液として使用する。硝酸アンモニウムは肥料に用いられ、微生物の作用によって窒素ガスとして系から除去することも可能なので、環境影響は他の塩類に比較すると小さいことが予想される。

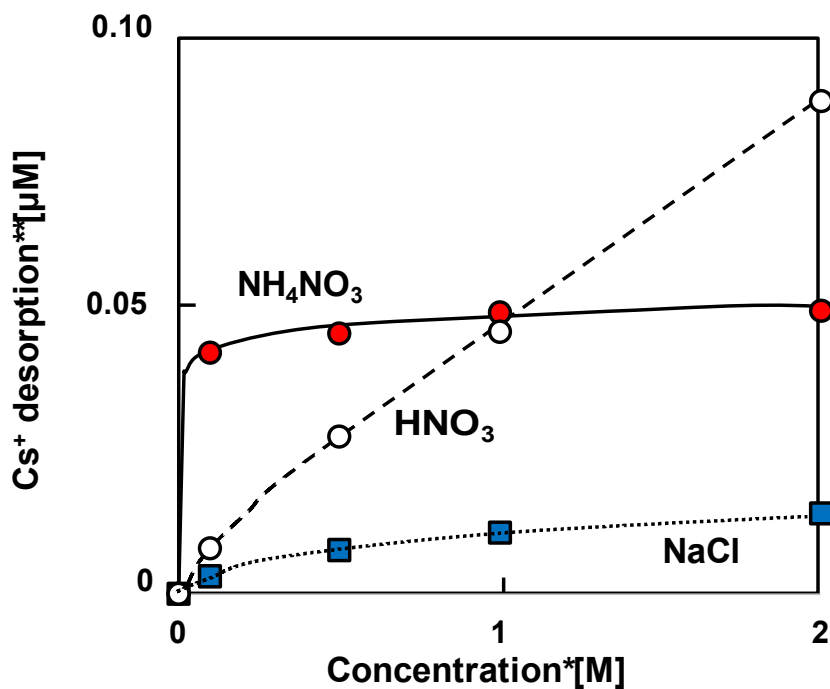


Fig. 2 Effect of solution species and their concentration on the desorption of cesium ion.

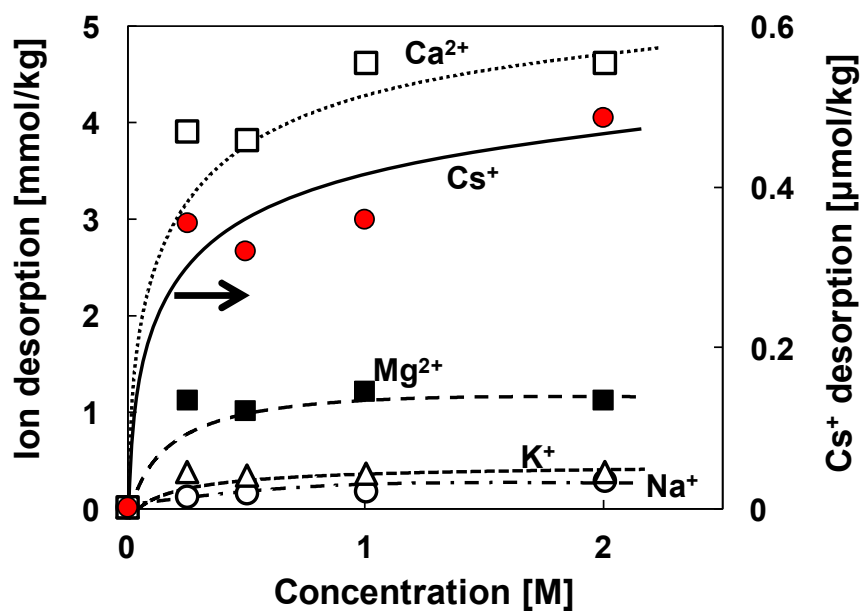


Fig. 3 Effect of NH₄NO₃ concentration on the desorption of metal ions.

3. 3. 硝酸アンモニウムによる土壌成分の脱着

Fig. 3 には硝酸アンモニウム濃度を変えて 24 時間の脱着実験を行った結果を示す。縦軸は、乾燥させないままの土壌試料単位質量あたりの溶出量として表している。Table 1 と結果を比較すると、各イオンの脱着率はカルシウムイオンが特に脱着しやすく、イオンによって土壌内の存在形態が異なることが示唆される。脱着の速度もイオンによって異なり、カルシウムやマグネシウムは脱着の大部分が 1 時間以内で完了しているが、アルカリ金属の脱着速度は最初の 1 時間で脱着する割合は大きいものの、その後も脱着が続いた。

3. 4. EK 実験における試料室溶液濃度の影響の検討

1 M 硝酸アンモニウムを土壌分散溶液として 49 時間の EK 実験を行なった時の電流値と陰極室中のアンモニウムイオン濃度変化を Fig. 4 に示す。図には電流値から計算される陽イオン移動総量の経時変化も示しているが、陰極室内のアンモニウムイオン濃度変化がこれとほぼ一致し、系内はアンモニウムイオンが電流を運ぶ主な陽イオンとなっていることを示している。計算値より実際の移動量の方が多いのは陰極内の 0.1 M 硝酸により水素イオンとアンモニウムイオンが陽イオン交換膜を介して交換したことによると思われる。また、時間とともに電流値が低下するのは試料室内アンモニウムイオン濃度の全体としての減少と局所的な減少により抵抗の大きな領域が生じたことによるものと思われる。さらに、試料室溶液濃度が EK の効率にどのような影響を与えるか検討するため、使用する硝酸アンモニウム溶液濃度を変えて通電した結果、溶液濃度に比例して電流値は増大した。

Fig. 5 は試料室溶液濃度に対する 49 時間の EK 実験の後の各イオンの土壌からの移動量を示している。なお、この図以降の縦軸は、乾燥させないままの土壌試料単位質量あたりの移動量として表しているが、移動量の数値計算には陰極室に移動したイオンの物質質量を用いている。先に述べたように電流値は試料室内硝酸アンモニウム濃度に比例するにも関わらず、イオン移動量はそうではなく、硝酸アンモニウム濃度が 0.1M 以上では陰極室に移動したイオンの濃度増加は小さい。電気量の増大は土壌中成分イオンの移動に利用されておらず、むしろ Fig. 3 に示した脱着量の試料室濃度依存性に全体としては類似する結果となっているが、移動過程での土壌への再捕捉特性の違いにより一致してはいない。

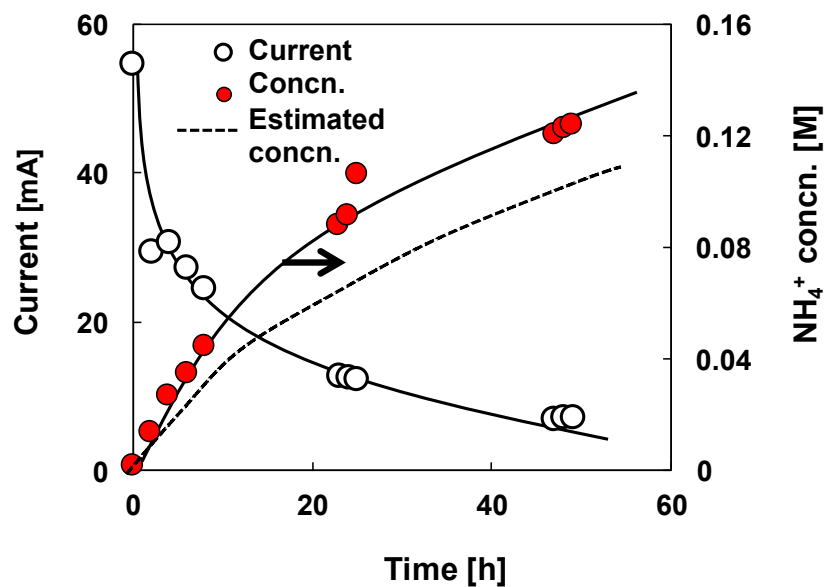


Fig.4 Change of current and transported NH_4NO_3 concn. in cathode comp. with time; suspended soil soln., 1 M NH_4NO_3 ; cathode comp., 250 mL of 0.1 M HNO_3 ; estimated concn., calculated values from the current.

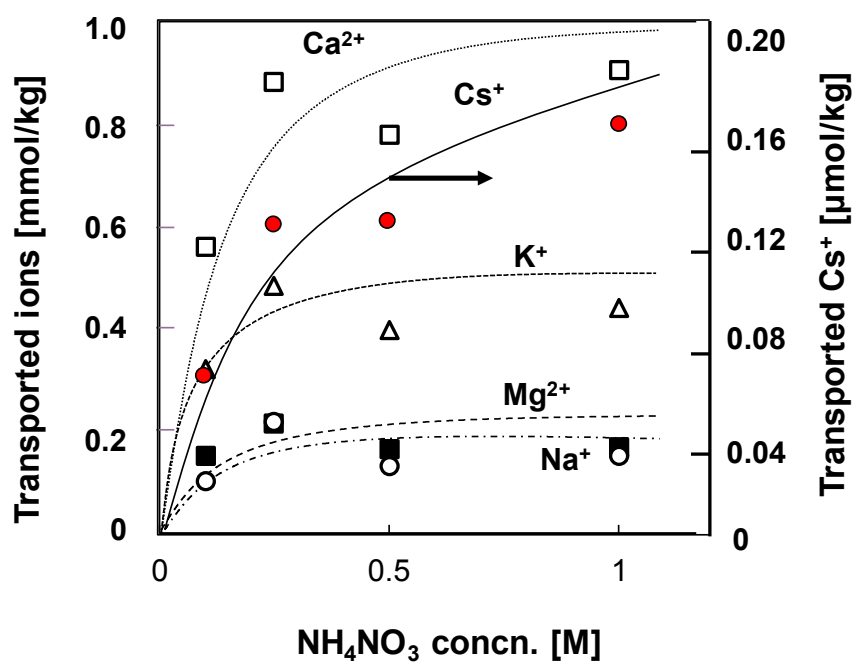


Fig. 5 Effect of NH_4NO_3 concn. of suspended soil solution on the amount of transported ions to cathode comp. after 49 hs of EK; cathode comp., 250 mL of 0.1 M HNO_3 .

3. 5. セシウムを添加した土壌試料からのセシウムの分離

試料の黒土壌中には様々な成分が混入しており、土壌とセシウムとの間の相互作用もまた様々であることが予想される。今回の事故のように、新たに土壌に混入した場合の放射性セシウムは、土壌にもともと含まれていたセシウムと脱着挙動が異なることが予想される。そこで土壌試料に、セシウムを新たに吸着させて実験を行った。このために0.1 mMのCsNO₃水溶液200 mLに黒土200gを入れ7日間浸漬させた。その後、ろ紙によるろ過後に土壌を5日間風乾し、得られた土壌を試料として用いた。Fig.6にCsを吸着させた土壌とさせていない土壌でのCsイオン移動量を示している。このCs添加により他のイオン移動に影響は見られなかった。今回添加した量はもともとの含有量とほぼ等量であるが、移動量は添加なしの場合より約50倍大きくなった。新たに添加した場合、土壌との相互作用が弱い形で存在していることにより、簡単に脱着して輸送され、移動量に差が生まれたものと思われる。なお、セシウムイオンの粘土への吸着量は時間とともに増加し、長時間吸着させると吸着サイトが移動して脱着しにくくなることが報告されている⁸⁾。

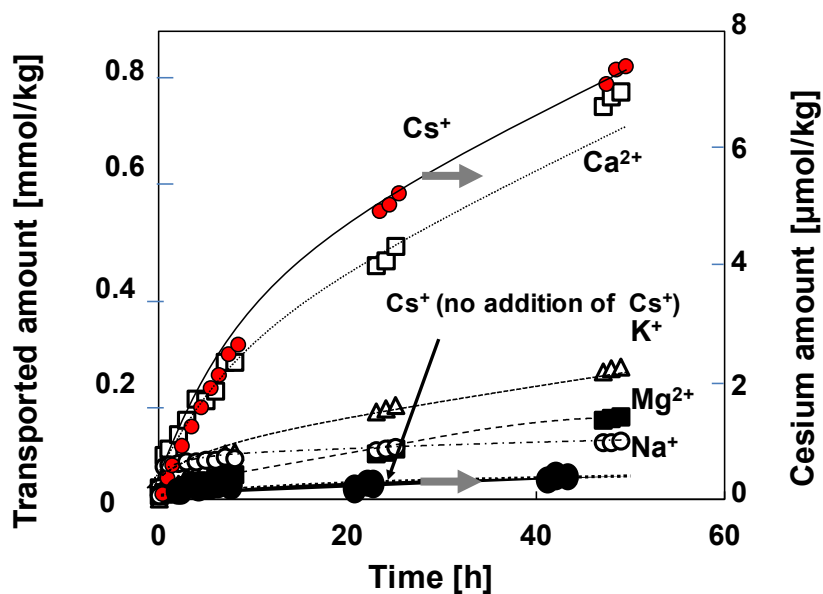


Fig. 6 Transported amount of ions for the soil added with Cs⁺; added Cs⁺, about the same amount of the original content; ref., no addition of Cs⁺; suspended soil soln., 1 M NH₄NO₃; cathode comp., 250 mL of 0.1 M HNO₃.

4. まとめ

本研究ではEK法での土壌中セシウムイオン除去効率の支配要因について、硝酸アンモニウムを脱着溶液として検討した。EKでの移動速度は遅いため長時間の実験が必要であり、この時に陽極室と陰極室のpHは変動するが、両極室溶液を循環させるなら安定した条件で長時間にわたって実験できる。従って、系の途中にこれまで報告されているようなセシウムに対する特異的な吸着剤を鉛で遮蔽したカラムに入れて通すなら、セシウムの

除去が可能となる。ただし、現状では脱着率が低いことが大きな問題である。土壌の種類および土壌とセシウムの相互作用によっては、より大きな割合で脱着することも考えられるが、ここで述べた方法だけでは実用化は困難であろう。今後、適切な脱着溶液の選択とともに、例えば超音波の照射や加熱等、何らかのエネルギーを土壌に加えて脱着を促進させる工夫が必要である。

EK法はここで述べた減容だけではなく、土壌汚染対策技術として重要である。わが国だけではなく世界的にも土壌汚染事例は枚挙にいとまがなく、この分野はこれまで取り組みが最も遅れていた環境工学分野であると言える。EK法は先にも述べたようにEDの応用と考えられるが、EDについての我が国の技術レベルは高く、これまでに培われたさまざまな要素技術を組み合わせることでEK法を大きく改善することは可能であろう。この方法をわが国の喫緊の課題である除染廃棄物の減容の目的で実用化するための課題は、より有効な脱着法の確立とこのシステム内で機能する特異的なセシウム吸着材の開発であるが、多くの技術者や研究者の協力を得て実用化されることを期待したい。

謝辞

この研究の遂行に当たり、公益財団法人JFE21世紀財団から2015年度技術研究助成をいただいた。ここに記して深甚なる謝意を表す。

研究成果

- ・横井陽一、南齋 勉、井川 学、「土壌からのセシウムイオンの脱着」、第32回日本イオン交換学会研究発表会講演要旨集IP-02（2016年10月）
- ・石山 康也、南齋 勉、井川 学、「エレクトロカイネティックリメディエーション法による土壌からのセシウムイオンの除去(II)」、第32回日本イオン交換学会研究発表会講演要旨集IP-03（2016年10月）
- ・井川 学、中居愛都咲、関口友麻、松野千加士、「エレクトロリメディエーション法によるセシウムイオンの土壌からの除去」、第33回日本イオン交換学会研究発表会講演要旨集IO-05（2017年10月26日）
- ・井川 学、石山 康也、南齋 勉、「除染廃棄物減容のための電場によるセシウムイオンの除去」、日本海水学会誌（72巻第2号掲載予定）

References

- 1) S. Tanaka and Y. Akemoto, Soil and related interfacial electric phenomena. 6. Remediation of contaminated soil by electrokinetic process, *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **86**, 49-54 (2015) (Japanese).

- 2) S. Wada, Electrokinetic removal technology, in T. Hirata and T. Maekawa (Ed.) "Contaminated soil and ground water", CMC Publishing Co.,Ltd., Tokyo, 64-72 (2009) (Japanese).
- 3) H.Jung, J.Yang and W.Um, Bench-scale electrokinetic remediation for cesium-contaminated sediment at the Hanford Site, USA, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **304**, 615-625 (2015).
- 4) Z. Li, J. Yu and I. Neretnieks, Electroremediation: Removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 394-39 (1998).
- 5) M. Ichikuni, Introduction of chemistry of soil, in Chem. Soc. Jpn. (Ed.) "Chemical review 4. Chemistry of soil", Business Center for Academic Societies Japan, Tokyo, 2-5 (1989) (Japanese).
- 6) D. R. Lide (Ed.), Handbook of chemistry and physics, 84th Ed., CRC Press, Boca Raton, 14-17 (2003-2004).
- 7) R. Kai, K. Uchiyama, B. Nanzai and M. Igawa, Separation of cesium: Adsorption and desorption properties of hexacyanidoferrate(II)s immobilized in silica gel, *J. Ion Exchange*, **25**, 166-169 (2014).
- 8) H. Mukai, A. Hirose, S. Motai, R. Kikuchi, K. Tanoi, T. M. Nakanishi, T. Yaita and T. Kogure, Cesium adsorption/desorption behavior of clay minerals considering actual contaminations in Fukushima, *Sci. Rep.*, **6**, 21543 (2016).