

背景

- ◆クロロエチレン類とは
 - ・クリーニング溶剤や機械部品の脱脂洗浄に大量使用
 - ・発癌性等、土壌汚染対策法の特定有害物質
 - ・漏洩や廃液の投棄等により高濃度の土壌・地下水汚染が顕在化、更に数万箇所が潜在
- ◆土壌浄化手法と浄化期間
 - ・掘削除去 数ヶ月 (多大なエネルギー・コストを要するが、多用)
 - ・揚水曝気 5～10年
 - ・バイオレメディエーション 3～5年 (加温により、浄化期間を1/2～1/3にする技術を開発中)

課題

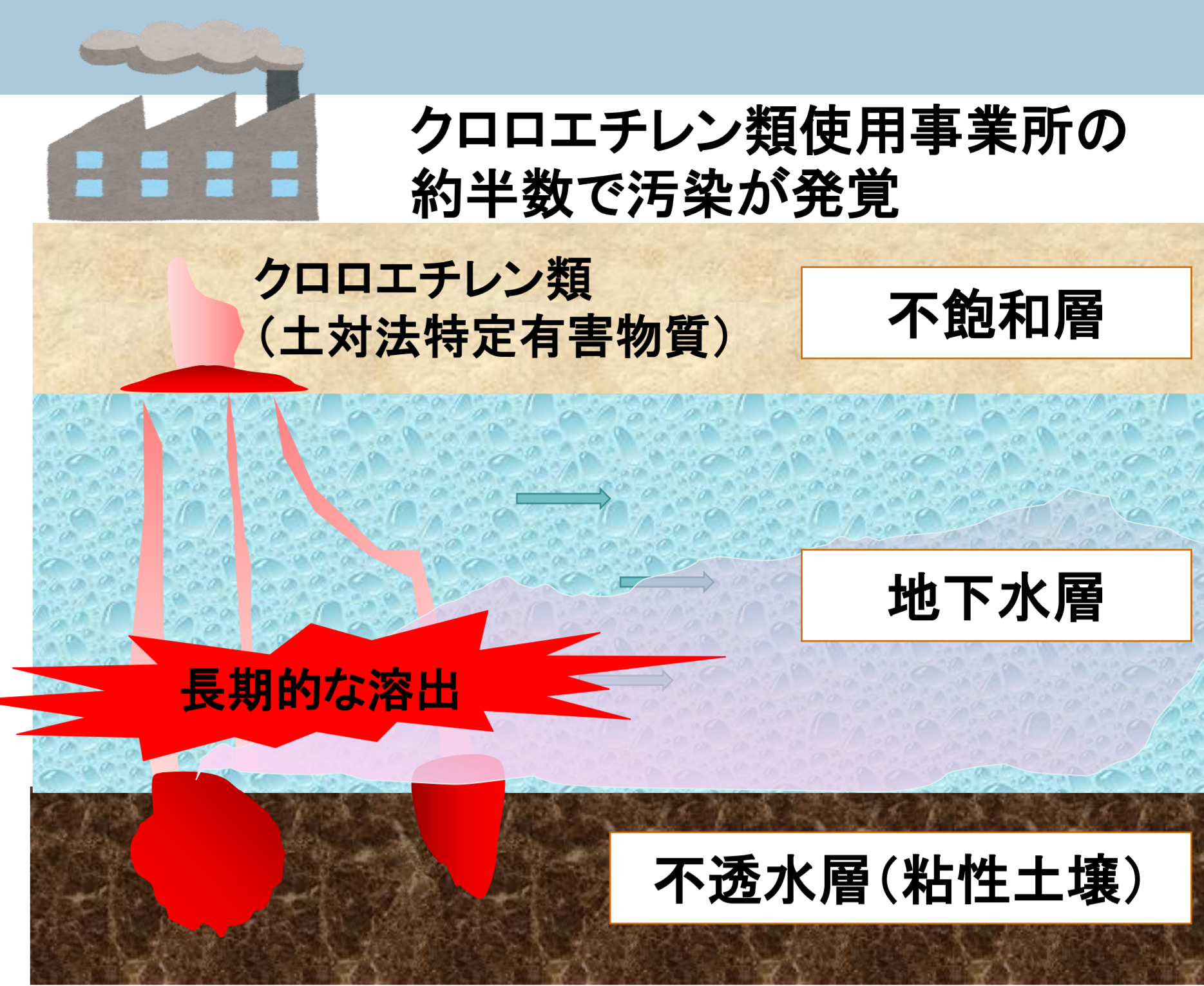
- ・不透水層(粘性土壌)に浸入すると浄化が非常に困難(長期化)
- ・浄化完了後も、不透水層に残留したクロロエチレン類が溶出し、再度汚染が発覚するサイトが問題化

加温浄化によって、粘性土壌の浄化が大きく改善される可能性がある！

課題

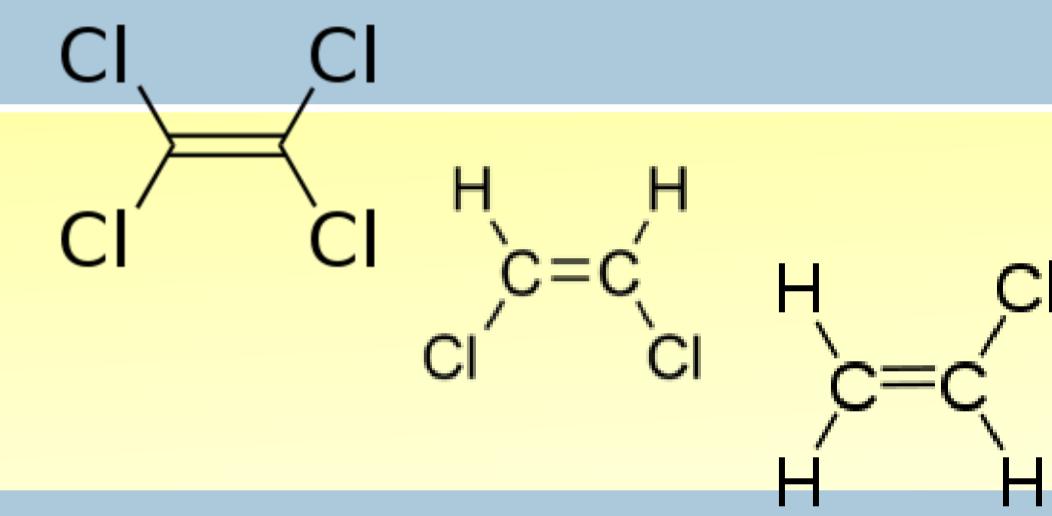
- ・加温バイオ浄化技術の開発には、粘性土壌中のクロロエチレン類の挙動に関する知見が不可欠(既往研究は皆無)

温度別、物質別の粘性土壌中のクロロエチレン類の溶出挙動の把握が求められる！



目的

粘性土壌に入り込んだクロロエチレン類の加温による効率的な浄化手法を開発するために、異なる温度条件下で脱離拡散試験を試み、加温により粘性土壌からの汚染物質の溶出(浄化)メカニズムを明らかにする。

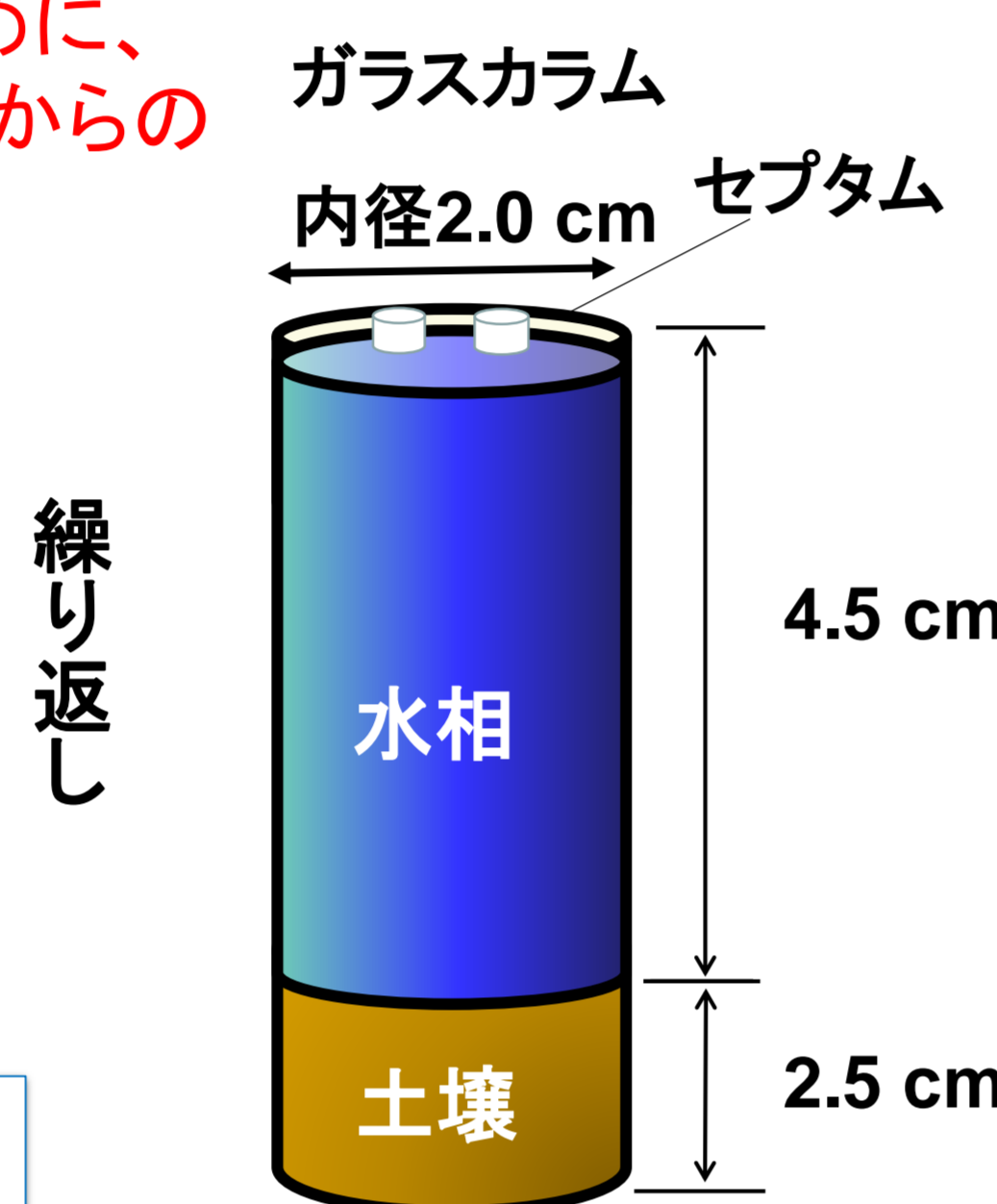


実験方法

クロロエチレン類実汚染粘性土壌を用いた脱離拡散試験方法

加温による溶出促進効果を検討するために、15℃から30℃に加温した際の粘性土壌からの溶出挙動を調べた。

- 実汚染現場粘性土を厚さ2.5cmで充填
- 精製水を注入(およそ12.5g)
- 静置(15℃・30℃)
- 所定の時間経過後に、水相をサンプリング
- 残った水層を除去
- HS-GC/MSにてクロロエチレン類水相濃度を定量



粘性土壌中クロロエチレン類脱離拡散モデル

吸着脱離現象と拡散現象を考慮した下のモデルで溶出挙動を解析できるようにした。カラム内の土壌を薄い段に区切り、微小時間区分毎のi段での土壌固相濃度変化は(1)～(3)式、土壌粒子間隙の水相濃度変化は(4)～(5)式で表せる。

$$C_{S_{II}} = C_{S_{II}} + C_{S_{II}} \dots (1)$$

$$C_{S_{I,ij}} = C_{S_{I,ij-1}} + \Delta t \cdot k_{laI} \cdot \epsilon \cdot (C_{W_{I,ij}} - C_{S_{I,ij-1}} / H_{SWI}) / \rho_b \dots (2)$$

$$C_{S_{II,ij}} = C_{S_{II,ij-1}} + \Delta t \cdot k_{laII} \cdot \epsilon \cdot (C_{W_{II,ij}} - C_{S_{II,ij-1}} / H_{SWII}) / \rho_b \dots (3)$$

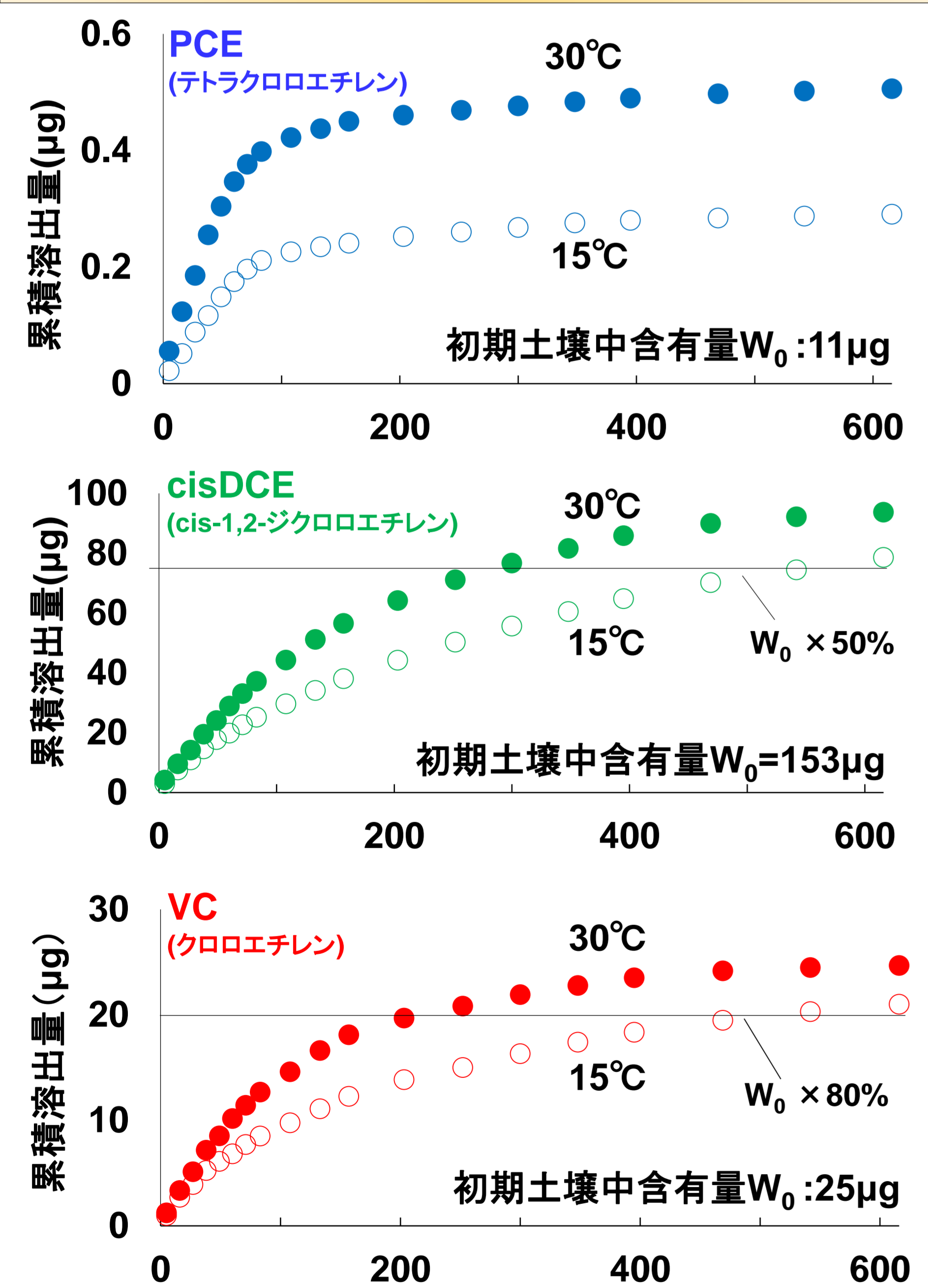
$$(i+1 \text{ 段から拡散してきた量}) - (i+1 \text{ 段から拡散していった量}) = (C_{S_I} \text{ への吸着量}) + (C_{S_{II}} \text{ への吸着量}) \dots (4)$$

$$D \cdot S \cdot \epsilon \cdot 10^3 \cdot (C_{W_{I+1,j}} - C_{W_{I,j}}) / \Delta x - D \cdot S \cdot \epsilon \cdot 10^3 \cdot (C_{W_{II,j}} - C_{W_{I+1,j}}) / \Delta x = \Delta V \cdot \epsilon \cdot k_{laI} \cdot (C_{W_{I,j}} - C_{S_{II,j-1}} / H_{SWI}) + \Delta V \cdot \epsilon \cdot k_{laII} \cdot (C_{W_{II,j}} - C_{S_{II,j-1}} / H_{SWII}) \dots (5)$$

各パラメーター: $C_{S_{II}}$, $C_{S_{II}}$ および $C_{S_{II}}$: 全土壌、土壌 I および土壌 II への吸着量[mg/kg-dry soil]、 Δt : 時間間隔[min]、 C_w : 水相濃度[mg/L]、 ρ_b : 充填密度[kg-dry soil/m³]、 Δx : 土壌一段の厚み[m]、 ΔV : 土壌一段の体積[L]、 k_{laI} , k_{laII} : 総括物質移動容量係数[1/d]、 S : 接触面積[m²]、 ϵ : 間隙率[-]、 H_{SWI} , H_{SWII} : 土壌 I、土壌 II への吸着平衡定数[L-water/kg-dry soil]、 D : 拡散係数[m²/day]

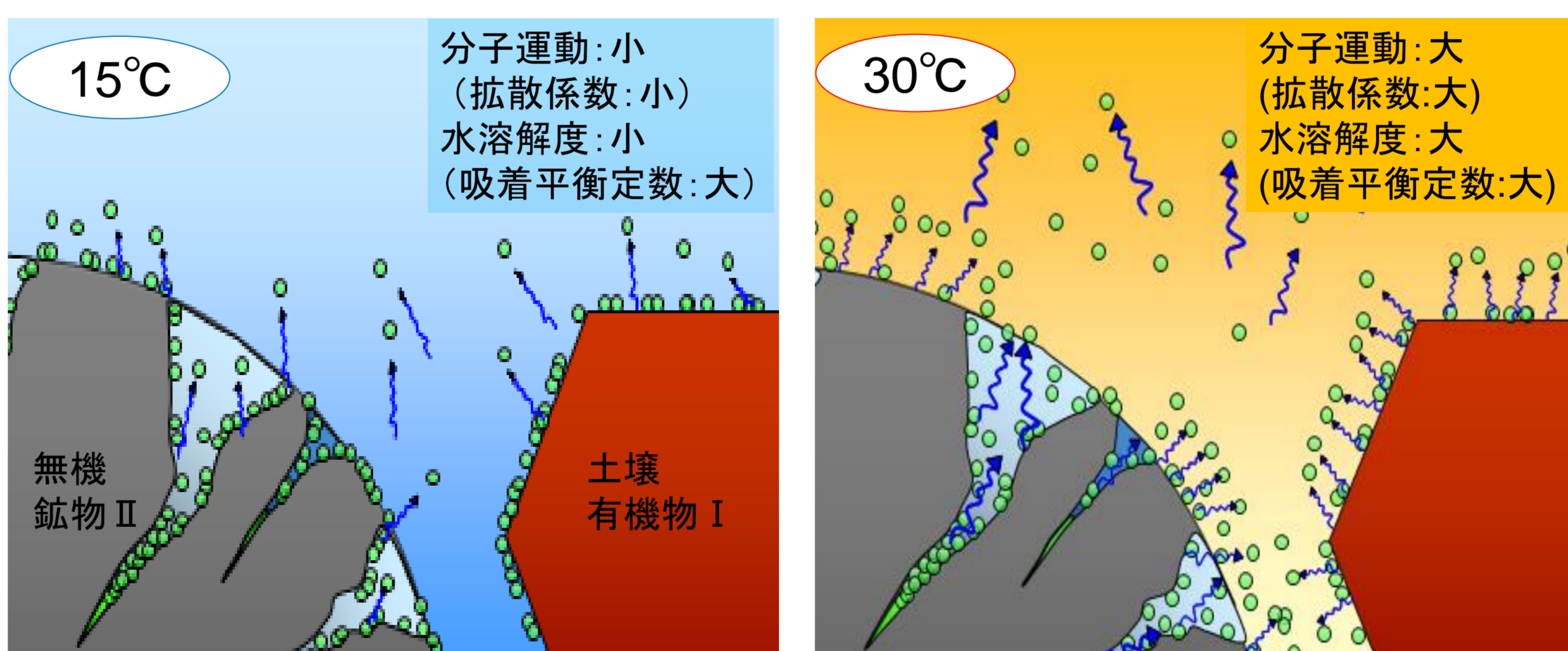
結果および考察

温度による各クロロエチレン類の累積溶出量の違い



物質別の加温浄化促進メカニズムの整理

- ◆ 15℃から30℃への加温実験の結果より
- ◆ PCEは600h後、加温により1.7倍の溶出(浄化)促進
- ◆ VC, cisDCEはそれぞれ1/2の時間で初期含有量の80%、50%が溶出
- ◆ PCEと比較して、cis-DCE、VCは溶出(浄化)しやすいことが判明

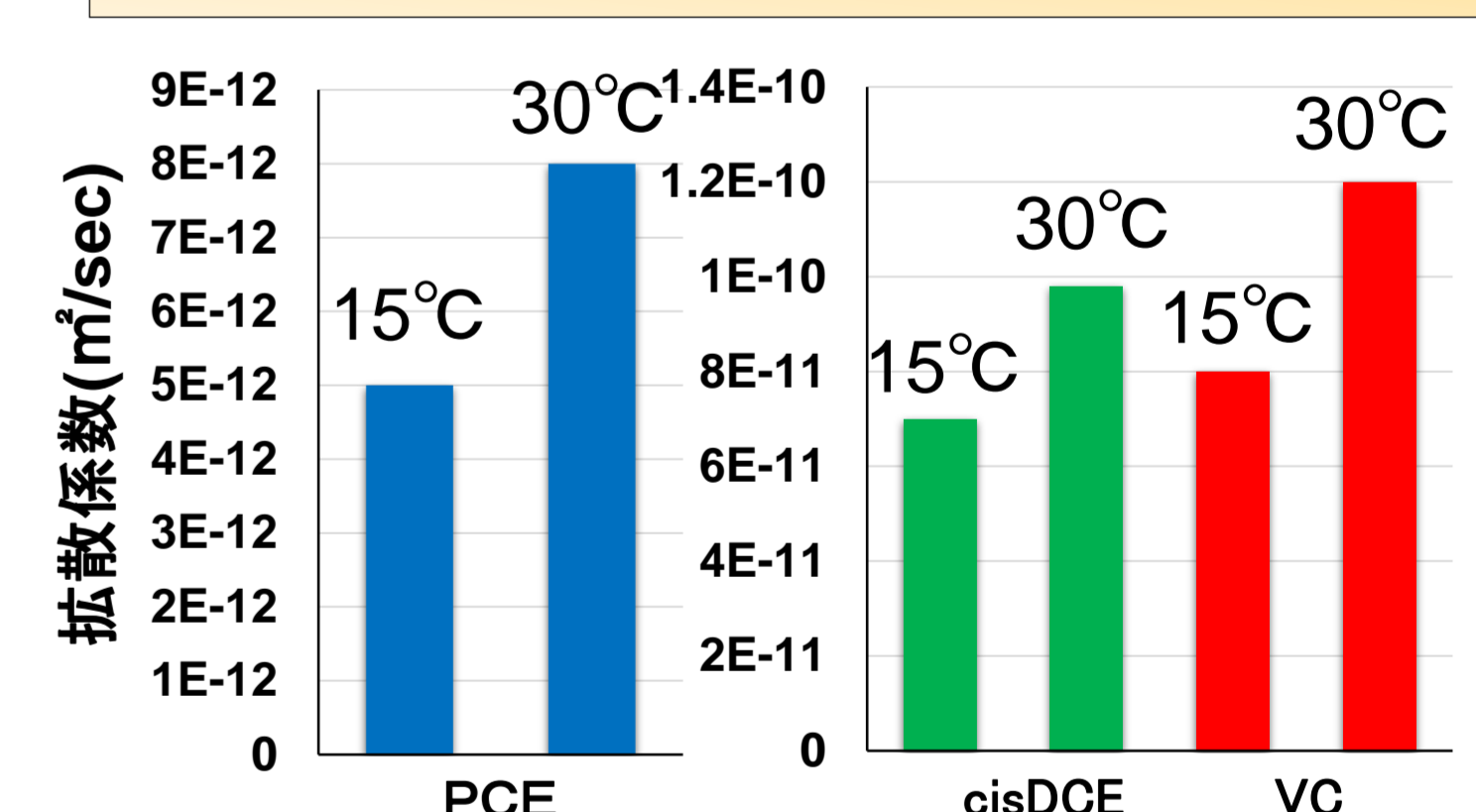


- 加温による土壌からの溶出(浄化)促進効果の要因:
 - 加温により、分子運動が増大(15→30℃) → 拡散係数が増大
 - 水溶解度が増大 → 固液吸着平衡定数が低下
 - PCE: 1.6倍
 - cisDCE: 1.4倍
 - VC: 1.5倍
 - PCE: 0.8倍
 - cisDCE: 0.9倍
 - VC: 0.9倍
- PCEの溶出が起こりにくかった要因:
 - cisDCE、VCに比べて、分子量が大
 - 固液吸着平衡定数が大
 - cisDCE: 1.7倍
 - VC: 2.6倍
 - 拡散係数が小
 - 水への溶出が制限

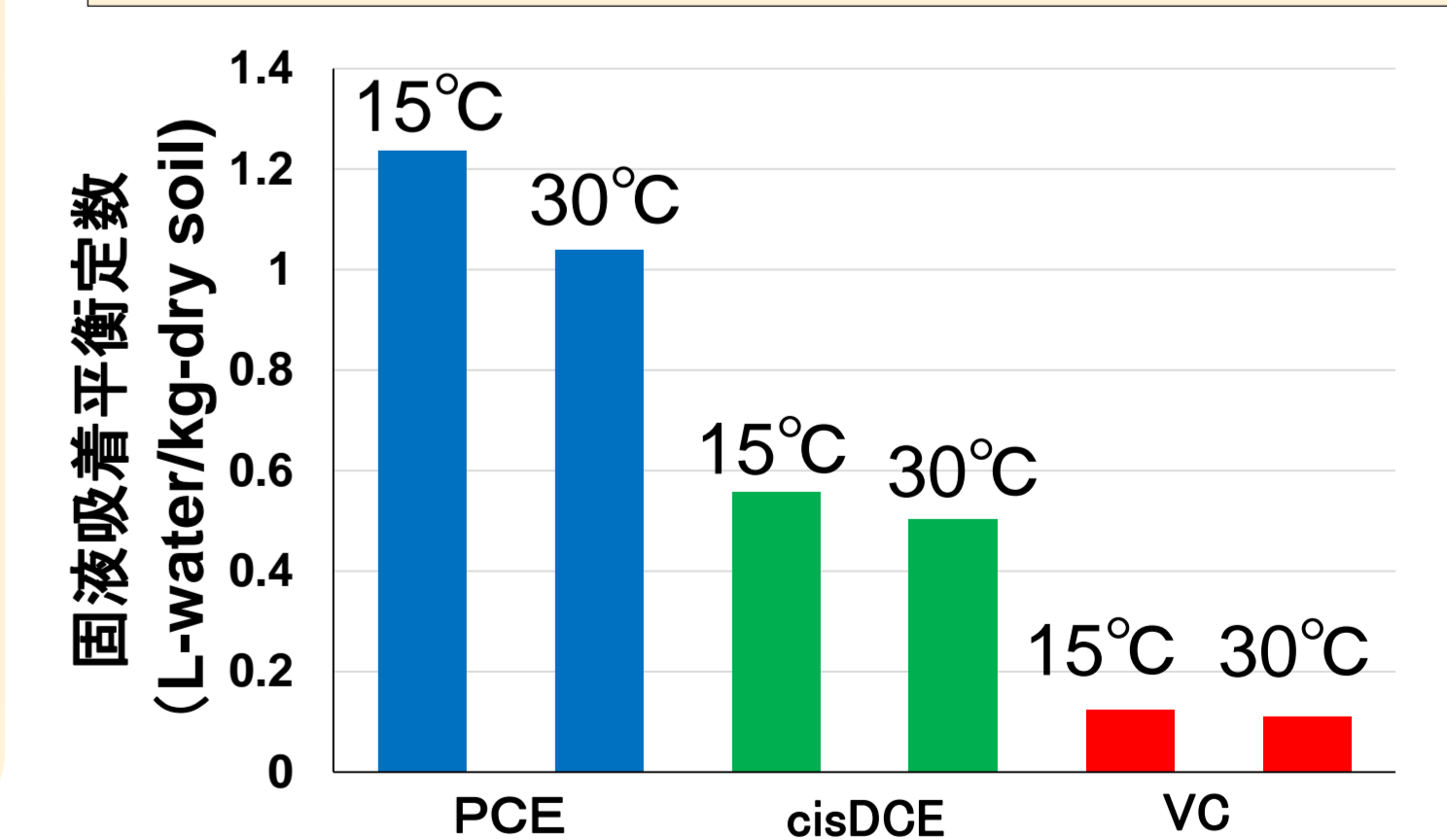
クロロエチレン類の分子量

PCE	165.8
cisDCE	96.9
VC	62.5

クロロエチレン類の拡散係数



クロロエチレン類の固液吸着平衡定数



結論

- ◆ クロロエチレン類の粘性土壌からの浄化(溶出)挙動メカニズムを明らかにした。
- ◆ 15℃から30℃に加温することで、全てのクロロエチレン類で、粘性土壌からの浄化促進が見られた。→加温により水溶解度が上昇し、固液吸着平衡定数が低下したことで、水への溶出が促進したことならびに、分子運動増大により拡散係数が増大したことが要因と考えられる。
- ◆ 物質別に比較すると、PCEに対し、VC、cis-DCEの方が浄化しやすいことが明らかとなった。→PCEは、cis-DCE、VCよりも固液吸着平衡定数が大きく水相への溶出が制限されたこと、分子量が大きく、間隙水中の拡散が制限されたことが要因と考えられる。

今後の展望 ～クロロエチレン類の高濃度土壌汚染の効率的・確実な浄化のために！～

- ◆ 今後は、粘性土壌中クロロエチレン類の溶出挙動に関する測定データを増やしモデルの妥当性の検証と改良を行う。
- ◆ どの程度の時間で粘性土壌中にクロロエチレン類が浸入するか等の長期汚染挙動について、実験・解析を行う。
- ◆ 更に高温条件下での、粘性土壌中クロロエチレン類の非生物的な浄化の検討も行う。...など

本研究は、NEDO戦略的エネルギー技術革新プログラムの助成により実施されました。ここに記し、謝意を表します。