

II-465

廃棄物層内におけるトリクロロエチレンの輸送に関する研究

—廃棄物によるTCE分解のある場合—

北海道大学工学部 正員 李 東勲(現国立公衆衛生院)

正員 田中信寿 正員 神山桂一 佐々木 寛

1. はじめに 近年、有機塩素化合物による地下水汚染及び大気汚染が社会問題となり、それに関する多くの研究が行われている。筆者らは有機塩素化合物としてトリクロロエチレン(TCE)を用いて廃棄物層内における挙動に関する研究を行っている¹⁻³⁾。昨年、TCEやテトラクロロエチレンを含む廃棄物の埋立について基準が制定されたが、廃棄物層中の有機塩素化合物の挙動に関する研究はあまり十分とは言えない。前報²⁾では充填カラムを用いて廃棄物層内における輸送の内、湿潤廃棄物層内でのガスによる輸送と廃棄物層中での飽和水による輸送に対する解析モデルを提案し、TCEの入量と出量が一致する場合はそのモデルによりよく模擬できることを示した。しかし、定常飽和水流れ実験の一部ではTCEの入量と出量が一致しなかった場合もあったので、本研究では、その原因が廃棄物によるTCEの分解である可能性を示し、また、TCE分解速度を含んだ廃棄物層内におけるTCEの輸送モデルとそのパラメータに関する考察を行う。

2. 基礎式 前報²⁾のモデルにTCE分解速度式を重ね合わせてTCE分解のある場合の廃棄物層内で流体によるTCEの無次元輸送方程式を次のように表現する。また、カラム実験の条件による初期・境界条件を記号と共に示す。

$$\text{収着速度}[-] = f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f) \beta (\tilde{C} - \tilde{S})$$

$$\text{分解速度}[-] = -\kappa \tilde{S}$$

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - \eta \left[f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f) \beta (\tilde{C} - \tilde{S}) \right]$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tau} = f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f) \beta (\tilde{C} - \tilde{S}) - \kappa \tilde{S}$$

カラム実験の初期・境界条件及び記号

$$\tilde{C} - \tilde{C}^0 = -\frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right) = 0 \quad \text{at} \quad \xi=0, \tau>0$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right) = 0 \quad \text{at} \quad \xi=1, \tau>0$$

$$\tilde{C}=0, \quad \tilde{S}=0 \quad \text{at} \quad 0 \leq \xi \leq 1, \tau=0$$

$$\tau \equiv t/(L/v), \xi \equiv z/L, \eta \equiv \rho_s K_d (1-\varepsilon)/\varepsilon, Pe \equiv vL/D$$

$$\beta \equiv K_{as} (L/v), \kappa \equiv k(L/v), \tilde{C} \equiv C/C^0, \tilde{S} \equiv S/(K_p C^0)$$

$$C: \text{液相濃度} [\mu\text{g/L}], t: \text{時間} [\text{h}], S: \text{固相濃度} [\mu\text{g/g}], \rho_s: \text{密度} [-]$$

$$K_p: \text{分配係数} [\text{mL/g}], v: \text{流速} [\text{m/h}], f: \text{平衡収着率} [-], C^0: \text{入口濃度} [\mu\text{g/L}]$$

$$K_{as}: \text{総括物質移動容量係数} [\text{h}^{-1}], D: \text{混合拡散係数} [\text{m}^2/\text{h}], L: \text{充填層の長さ} [\text{m}], \varepsilon: \text{空隙率} [-], k: \text{分解速度定数} [\text{h}^{-1}], z: \text{流れ方向の距離} [\text{m}]$$

3. 実験材料と実験方法 TCEが廃棄物層内を飽和水流れによってどの様に輸送されるかを明らかにすることで収着速度や分解速度を評価するためにカラム実験を行った。実験材料は破碎ごみ(S.R.R.)と焼却灰(Ash A)で実験装置とともに前報²⁾と同じである。実験条件をTable 1に示す。また、カラム実験で得た結果と比較するために分解速度定数を求める回分式実験を行った。

4. 解析方法 廃棄物層内で

TCEの分解が起こらない場合、

あるいは、分解速度が滞留時

間に比べて非常に遅い場合

($\kappa=0, \kappa \approx 0$)は前報²⁾の方

法でよく模擬できる(以下前報

の方法)。しかし、TCEの分解

速度が速い場合、あるいは、分解速度に比べて滞留時間が非常に長い場合

($\kappa \neq 0$)は前報の方法でパラメータを求められないので次のような2つの

方法で解析を行う。①伝達関数のゲインと1次モーメントの近似式を求め、

実験値と計算値の一致がよくなるまで η と κ の計算及び β と f の探索を繰

り返す方法(方法①)、② η を回分式実験で求めた K_p で固定し、 β, f, κ

を三次元探索で求める方法(方法②)である。非収着性トレーサの解析方法

は前報の方法と同じである。

5. カラム実験の結果と考察 カラム実験で得た結果を輸送モデルによっ

てシミュレーションした結果の例をFig. 1, 2(破碎ごみ)、Fig. 3, 4(焼却灰)

Table 1 Experimental conditions

Run No.	Sorbent ^{a)}	L [cm]	v [cm/h]	ε [-]	ρ_s [g/cm ³]	C^0 (TCE) [μg/L]	C^0 (Cl ⁻) [mg/L]
1	S.R.R.	9.4	7.08	0.575	2.22	149	87.1
2	S.R.R.	9.5	3.61	0.528	2.22	149	87.1
3	S.R.R.	9.5	2.13	0.533	2.22	123.1	149.8
4	Ash A	9.5	7.36	0.543	2.65	154	171
5	Ash A	9.4	3.82	0.514	2.65	154	171
6	Ash A	9.5	2.07	0.508	2.65	152.3	157.7
7	Ash A	9.5	4.97	0.472	2.65	151.5	180.3
8	Ash A	9.5	8.05	0.522	2.65	117.4	159.3
9	Ash A	9.4	12.0	0.525	2.65	117.6	184.0

a) All sorbents were fractions passed through 4.0mm-sieve

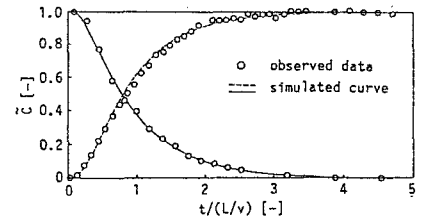


Fig. 1 Observed and simulated Cl⁻ breakthrough and washout curves (Run 2)

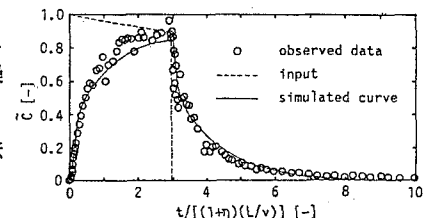


Fig. 2 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 2)

に示す。Fig.1,3は非収着性トレーサCl⁻、Fig.2,4はTCEの破過及び洗い出し曲線で、プロット点は実験値、実線は計算値である。縦軸は入口濃度C⁰で無次元化し、横軸は非収着性トレーサでは、実測の滞留時間(L/v)で、TCEでは収着能力を含む(1+ η)×(L/v)で無次元化して示した。実験における精度を示すために実測(L/v)と実験条件のv, Lから計算される(L/v)の比較及びTCEの入量と出量の比を、無次元化したTCE注入継続時間及び実験継続時間と共にTable 2に示す。TCEの入量と出量の比については、破砕ごみの場合には、低流速の場合(Run 3)を除いてほぼ1となり、焼却灰の場合には、入量と出量の比は、流速が遅くなる、すなわち滞留時間が長いほど小さくなった。従って、Run1,2の破砕ごみは前報の方法($\kappa=0$)で、Run 3及び焼却灰の場合(Run4~9)は方法①と方法②の両方法($\kappa \neq 0$)で解析を行った。その結果をTable 3に示す。得られた β , f, κ と β からK_sa_sを、 κ からkを計算して併せて示した。この最適fit時の計算値がFig.2及びFig.4の実線である。破砕ごみで分解が始まり無い場合(Run 1,2)では、収着過程の後半部分での実測値と計算値の一致が良くなかったがその部分以外はよく一致した。TCE分解がある場合(Run 3~9)では方法①では、実験値と計算値は全体的にほぼ一致しているが、分解速度定数kは後述の回分式実験から求めたものより少し小さく求まり、 η はRun 3~5で回分式で求めたもの³⁾に比べてかなり大きくなった。そこで回分式実験で求めたK_pを用いる方法②により三次元探索法で求めた結果は、①の方法で求めた値よりkの値が大きくなり、ほぼ一定の値となったが、脱着の後半部分があまり良く一致しなかった。

6. 回分式実験の結果 TCE分解につ

いては、最近、純粋な金属鉄によりTCE及びテトラクロロエチレンが分解されたとの報告^{4, 5)}がある。そこで演者らは廃棄物と蒸留水とTCEが入っている密閉状態のバイアルのヘッドスペースにおけるTCE, O₂, CO₂濃度の経日変化を測定した(Fig.5)。廃棄物の中には鉄

等の金属成分がかなり含まれていること、酸素の減少量に対する二酸化炭素の発生量を比べてみると酸素の減少反応は微生物作用によるだけでなく鉄等との酸化還元反応によることも考えられること、収着により平衡に達する時間は約6時間前後であること、鉄によるTCE等の分解において溶存酸素の欠乏状態が効率的である^{4, 5)}こと、等を参考にするとFig.5における第1日目のTCEの急な減少は収着によるものであり、以降の緩慢な減少はTCEの還元的脱塩素反応^{4, 5)}であると思われる。後者の部分は1

次反応式により表現することができ、その分解速度定数を求めると、焼却灰が0.026、破砕ごみが0.0034h⁻¹である。最後に「本研究は土木学会衛生工学委員会広域処分小委員会の研究計画の一部として援助を受けている。

参考文献 1. 李, 田中, 神山, 衛生工学研究論文集, 25, 15/20, (1989) 2. 李, 田中, 神山, 衛生工学研究論文集, 26, 61/70, (1990) 3. 李, 田中, 神山, 水質汚濁研究, 第13巻掲載予定, (1990) 4. 先崎, 熊谷, 工業用水, 357(6), 2/7, (1988) 5. 先崎, 熊谷, 工業用水, 369(6), 19/25, (1989)

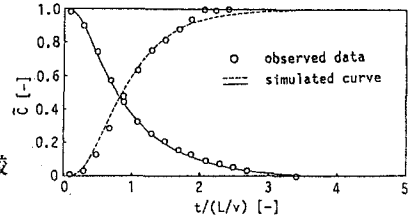


Fig. 3 Observed and simulated Cl⁻ breakthrough and washout curves (Run 8)

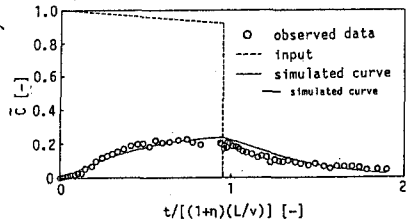


Fig. 4 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 8)

Table 2 Comparison of observed and calculated retention time of Cl⁻ and ratio of (TCE)_{IN} and (TCE)_{OUT}

Run No.	L/v [h]	(TCE) _{OUT} (TCE) _{IN}	TCE input interval ⁻¹	Observed interval ⁻¹	
1	1.34	1.33	0.987	5.99	20.53
2	2.73	2.60	0.985	2.94	9.44
3	4.82	4.46	0.725	1.50	3.44
4	1.30	1.29	0.866	2.43	5.10
5	2.51	2.43	0.428	1.34	2.82
6	5.0	4.60	0.259	0.95	1.91
7	2.32	1.99	0.440	1.77	3.56
8	1.11	1.18	0.756	1.77	3.57
9	0.81	0.78	0.754	2.44	4.66

a) calculated by using v and L in Table 1, b) dimensionless time divided by (1+ η)(L/v), (TCE)_{OUT}/(TCE)_{IN}: ratio of accumulated amount of TCE out to in

Table 3 Parameters used for simulations and optimized parameters by simulations

Run No.	Pe	optimized parameters by method①							Pe	η	optimized parameters by method②						
		η	f	β	K_{Sas}	κ	k	η			f	β	K_{Sas}	κ	k		
		[$^-$]	[$^-$]	[$^-$]	[h^{-1}]	[$^-$]	[h^{-1}]				[$^-$]	[$^-$]	[$^-$]	[h^{-1}]	[$^-$]	[h^{-1}]	
1	5.0	16.5	0.52	0.0546	0.041	-	-										
2	2.75	16.5	0.19	0.109	0.040	-	-										
3	9.0	25.3	0.48	0.1548	0.032	0.0151	0.003	9.0	18.9	0.57	0.8021	0.1666	0.0229	0.005			
4	4.5	45.8	0.09	0.0433	0.033	0.0111	0.009	4.5	25.0	0.11	0.1406	0.1082	0.0248	0.019			
5	5.75	42.9	0.005	0.144	0.057	0.0224	0.009	5.75	28.1	0.05	0.4458	0.1776	0.0461	0.018			
6	5.3	28.7	0.000	0.3528	0.070	0.070	0.014	5.3	28.7	0.10	0.3238	0.0648	0.0862	0.017			
7	6.0	33.2	0.005	0.2453	0.106	0.0324	0.014	6.0	33.2	0.11	0.2319	0.1002	0.0404	0.017			
8	1.0	27.2	0.066	0.0379	0.034	0.0155	0.014	1.0	27.2	0.05	0.0408	0.0369	0.0109	0.010			
9	4.5	26.9	0.061	0.0670	0.083	0.0130	0.014	4.5	26.9	0.06	0.0694	0.0859	0.0149	0.018			

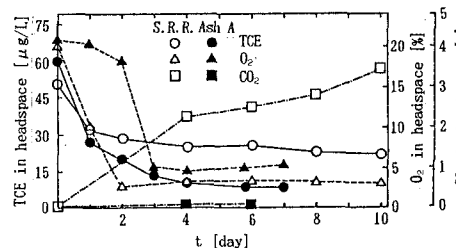


Fig. 5 Plots of changes over time in TCE, O₂ and CO₂ concentrations in headspace of batch experiments for S.R.R. and Ash A