

製材残滓による汚染水の浄化機構に関する研究

高見澤友見（信州大学・院），正 藤縄克之（同・工）

1. はじめに

近年、工場跡地や廃棄物不法投棄現場で揮発性有機化合物による地下水汚染が頻発し、汚染水の効率的かつ経済的な浄化が重要な課題となっている。昨年度より青森・岩手県境の不法投棄現場で発生した汚染地下水の浸出水を用いた浄化実験に取り組んできたが¹⁾、ここでは疎水性有機化合物が有機物に吸着されることに着目し、製材所から出る残滓であるおがくず・パークや炭などの浄化剤の水質処理特性を明らかにするため、主要な汚染物質であるジクロロメタン(DCM)、1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA)、及びベンゼンを含む汚染現場浸出水のバッチ試験を行った。実験及び解析の結果、各汚染物質に対し炭が最も大きな浄化能力をもつことがわかったが、簡単に入手でき、かつ焼却等による最終処理も容易である製材残滓も優れた浄化能があることがわかった。一方、吸着反応速度式から解析解を求めるとともに、各浄化剤と溶質を組み合わせた実験ごとに吸脱着に係わる2つの反応速度定数をPowellの共役傾斜法を使って求め、計算値と実験値を比較したところ、よい結果が得られた。

2. バッチ試験

おがくず・パーク・炭がもつ DCM・1,2-DCA・ベンゼン吸着特性を調べるため、次の手順でバッチ試験を行った。①：光を通しにくく密封可能な茶褐色瓶におがくず・パーク・炭を各 50g、各溶液 400mL を入れて密閉し、恒温槽で保管する。②：1、2、3、5、10、25 日経過ごとに溶液 27mL を採水してバイアル瓶へ入れ、封入する。③：②のバイアル瓶を 45℃の恒温槽に 1 時間静置したのち、揮発した気体を採取し、GC を用いて HS-GC 法で分析する。④：事前に求めた検量線を用いて濃度に換算する²⁾。

なお、バッチ試験において、各浄化剤の重量を $m_a [M]$ 、溶液水中の各溶質の初期濃度を $c_0 [M/L^3]$ 、 t 日経過後の濃度を $c [M/L^3]$ 、混合汚染水の体積を $V [L^3]$ とすると、 t 日経過後の各浄化剤単位重量あたりの吸着量 $s [M/M]$ は次式で求まる。

$$s = V \times (c_0 - c) / m_a \quad (1)$$

3. 吸着反応速度式を用いた解析解の算出

(1) 吸着反応速度式

本研究で用いる吸着反応速度式は次式で与えられる。

$$m_a \frac{ds}{dt} = K_1 V c - K_2 m_a s \quad (2)$$

ここに、 K_1 :吸着係数 $[1/T]$ 、 K_2 :脱着係数 $[1/T]$ である。また、溶液中の溶質の初期全重量を $M_0 (= c_0 V)$ 、時間 t における溶液中の溶質全重量を $M (= cV)$ とすれば $M_0 - M = V(c_0 - c) = s m_a$ であるから、 $c = c_0 - s m_a V^{-1}$ となる。これを(2)式へ代入し、初期条件 ($t = 0, s = 0$) で解くと次式が求まる。

$$s = \frac{\alpha}{\beta} c_0 \{1 - \text{EXP}(-\beta t)\} \quad (3)$$

ここに、 $\alpha = K_1 V / m_a [L^3/TM]$ 、 $\beta = K_1 + K_2 [1/T]$ である。

(2)Powell の共役傾斜法によるパラメータ同定法

Powell の共役傾斜法を用いて、実測値と計算値が合

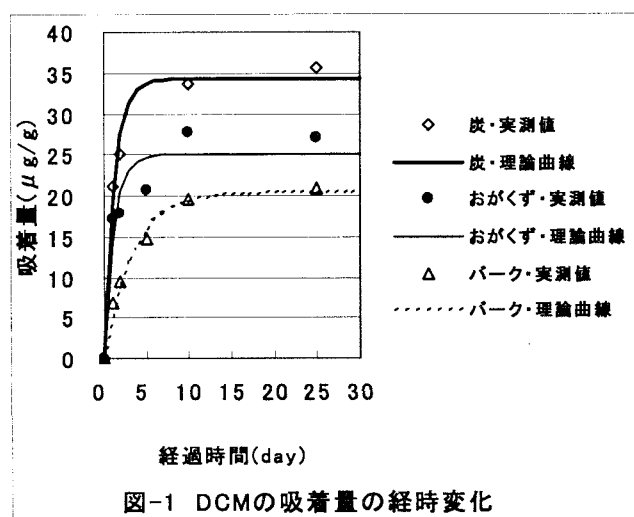


図-1 DCMの吸着量の経時変化

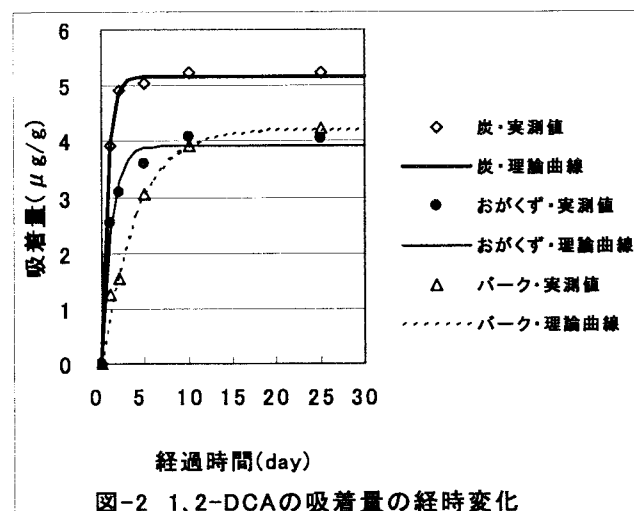


図-2 1,2-DCAの吸着量の経時変化

致するように、パラメータ α, β を求める。時間 t_i に対応する実測吸着量を s_i 、実測初期濃度を c_0 とし、実測データ数を n とすると、初期推定パラメータから出発して k 回目の探索過程の α^k, β^k を使った、計算値 $\bar{s}_i$ は(3)式より

$$\bar{s}_i = \frac{\alpha^k}{\beta^k} c_0 \{1 - \text{EXP}(-\beta^k t_i)\} \quad (4)$$

となる。そこで、目的関数

$$F = \sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s}_i)^2 \quad (5)$$

を最小にするように最適パラメータ $\alpha^{opt}, \beta^{opt}$ を決定する。

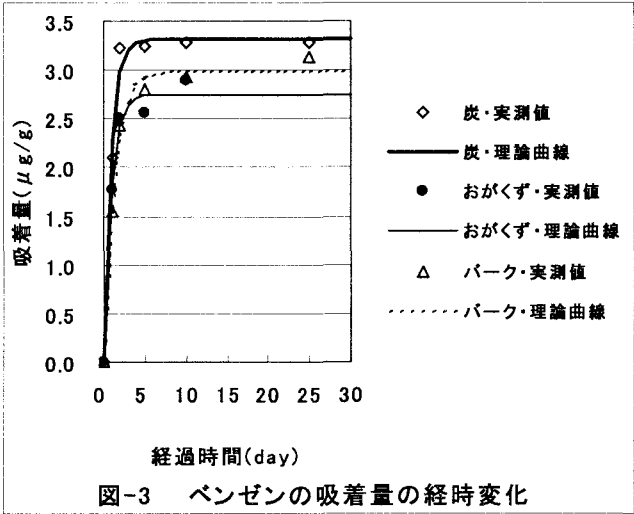


図-3 ベンゼンの吸着量の経時変化

4. バッチ試験結果・解析結果と考察

図-1～3 に実験結果と同定パラメータを用いて計算した理論値を示す。炭はどの溶質についても吸着能力が高く、10 日程度で吸着限界に達しており、DCM ではおがくずの吸着能が大きい。どの溶質についても炭の計算値と実測値とよく合っている。おがくずの計算精度は炭やパークと比べてやや劣っている。一方、パークでは、ベンゼンで多少ずれているものの、DCM・1,2-DCA に対しては実測値と計算値はよく一致していることがわかる。次に、表-1 に $\alpha^{opt}, \beta^{opt}$ と、それを用いて(4)式から算出された吸着・脱着定数 $K_1 \cdot K_2$ を示す。また、図-4 に $K_1 - K_2$ 関係を示す。

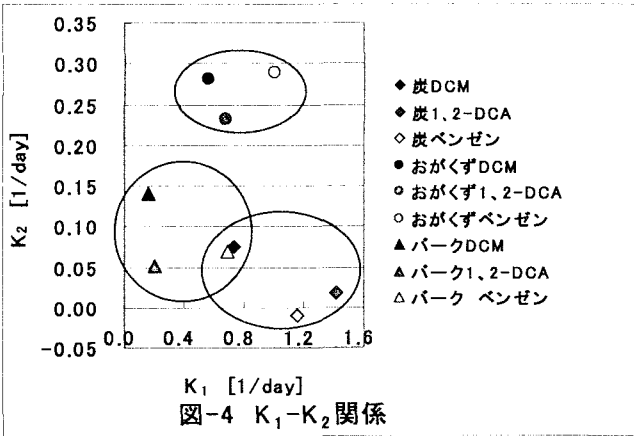


図-4 $K_1 - K_2$ 関係

どの溶質についても吸着係数 K_1 は炭、おがくず、パークの順に大きくなっており、特に炭は吸着係数が大きく、脱着係数が小さいことが明らかになった。

5. 結論

今回の研究より、パーク・炭については(2)式の吸着反応速度式が実験結果とよく一致することがわかった。また、おがくずについても実験精度を改めれば充分適用できるものと思われる。今回用

表-1 パラメータ同定値と吸着・脱着定数 (単位)

溶質	多孔質体	α^{opt} (L/day/g)	β^{opt} (1/day)	K_1 (1/day)	K_2 (1/day)
DCM	炭	0.00588	0.8094	0.7352	0.0742
	おがくず	0.00446	0.8385	0.5578	0.2807
	パーク	0.00132	0.3051	0.1651	0.1400
1,2-DCA	炭	0.01133	1.4320	1.4160	0.0163
	おがくず	0.00547	0.9144	0.6839	0.2305
	パーク	0.00168	0.2601	0.2101	0.0500
ベンゼン	炭	0.00926	1.1460	1.1570	-0.0110
	おがくず	0.00802	1.2899	1.0023	0.2877
	パーク	0.00557	0.7639	0.6956	0.0682

いた溶液は、実際の不法投棄現場浸出水中で、初期濃度にばらつきがあったため、今後は濃度一定の溶液を用いて実験を行う予定である。また、ここでは溶質が混合した溶液に対する実験を行ったが、今後は数種の化学物質が共存している場合と単独の場合での吸着特性についても検討するとともに、地下水汚染で検出件数が最多である PCE、TCE についても同様の実験を行っていく予定である。

6. 謝辞

水質分析にて長野県薬剤師会の新村美博氏、信州大学工学部環境機能工学科の錦織広昌氏から有益なアドバイスを頂いた。ここに深謝する次第である。

【参考文献】

- 1) 藤縄克之、高橋真、高見澤友見：製材廃棄物を用いたハロゲン化炭化水素汚染水の浄化に関する研究、地下水・汚染土壌とその防止対策に関する研究集会第 9 回講演集, No.29, pp.88-91、
- 2) 日本規格協会：用水・排水中の揮発性有機化合物 K0125 試験方法, JIS ハンドブック 53 環境測定Ⅱ水質 2002, pp.602-638