

1. はじめに 現在行われている汚染土壌の主な浄化処理技術には、「原位置での浄化処理」、「掘削除去」、「封じ込め」などが挙げられる。しかしこうした技術には、処理に時間がかかる、浄化範囲や対象に制限があるなど様々な問題がある。ところで、土壌を凍結すると凍結面の進行に伴い、塩や重金属などの汚染物質が未凍結側へ排出される。こうした凍結による汚染の浄化技術をクライオレメディエーションと呼ぶ。クライオレメディエーションは環境負荷が少なく、広範囲に広がった様々な汚染物質を効果的に除去できる技術だが、基礎技術の確立やメカニズムの解明がなされておらず、未だ実用化に至っていない。そこで、本研究では窒素汚染土壌の凍結による浄化を想定し、一方向凍結時における多孔質体中の窒素化合物の挙動を調べることを目的とする。

2. 試料と方法 粒径 0.2mm のガラスビーズとアンモニア・硝酸水溶液を混ぜ試料とした。表 1 に試料の初期溶質濃度、初期含水比を示す。試料は内径 3cm、長さ 35cm の実験セルに詰められた。温度測定用セルには熱電対 8 本(3cm 間隔)と、含水比 20%のガラスビーズを充填した。図 1 に実験装置を示す。セル上下端の温度を 15 と-13 に保ち、試料を 16 時間下方から凍結した。最終的な温度勾配は約 0.9 /cm だった。試料によっては凍結後一度融解し、再凍結した。凍結終了後に試料を切り分け、アンモニウムと硝酸のイオン濃度と含水比を測定した。アンモニウムと硝酸イオンについては相対濃度 $Cr=(C - Co)/Co$ を算出した。ここで、 C は切り分けた試料断片の濃度、 Co は試料全体の平均濃度である。

3. 結果と考察 本研究では、試料の初期溶質濃度、初期含水比、凍結間の融解の有無の 3 つの条件を変え実験した。ここでは初期溶質濃度の影響(No.1~4、初期含水比=19±1%)についてのみ述べる。

図 2 に 16 時間凍結した試料中のアンモニウムイオンの相対濃度の分布を示す。凍結面近傍では、アンモニウムイオン濃度は低温側 0~4cm で低くなり、高温側 0~4cm で高くなった。低温側の濃度低下は 0~2cm に頂点を持ち 20~35%、高温側の濃度上昇は 0cm、4cm 付近にそれぞれ頂点を持ち、5~20%だった。この傾向は、溶質濃度が高いほど強くみられた。一方、凍結面から離れると、低温側-4~-10cm では濃度が 10~20%高くなった。また、高温側 9~10cm ではあまり濃度が変わらなかった。

表 1 試料の初期条件

No	アンモニア mol/L	硝酸 mol/L	初期含水比(%)	pH	EC (mS/cm)
1	0.003	0.003	18.2	10.3	0.25
2	0.015	0.015	20.0	10.6	0.74
3	0.030	0.030	19.9	10.7	1.06
4	0.060	0.060	18.1	10.7	1.41
5	0.015	0.015	24.4	10.6	0.74
6	0.030	0.030	22.4	10.7	1.06
7	0.060	0.060	19.7	10.7	1.41
8	0.060	0.060	19.5	10.7	1.41

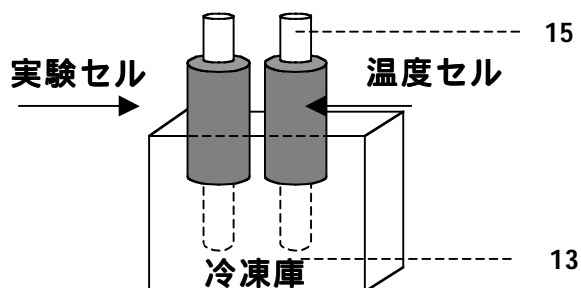


図 1 実験装置

図 3 に凍結後の硝酸イオンの相対濃度の分布を示す。凍結面近傍では、低温側の濃度低下は-1~-3cmに頂点を持ち、15~35%、高温側の濃度上昇は1cm、4cm付近に頂点を持ち5~25%だった。低温側の濃度低下は、溶質濃度が高いほど大きくなった。一方、凍結面から離れると、低温側-9~-10cm や高温側 9~10cm では濃度の変化があまりみられなかった。

アンモニウムイオンも硝酸イオンも、凍結面より低温側で薄く高温側で濃くなった。これは、氷の成長に伴う溶質の吐出しによると考えられる。凍結面から離れると、濃度分布は異なった。これは、温度差に起因する電場により、アンモニウムイオンが低温側に引き寄せられたためと考えられる。

図 4 に凍結後の含水比分布を示す。いずれの試料においても、低温側の含水比は低くなり、高温側の含水比は凍結面から0~2cmを頂点に高くなった。これは溶質移動に伴う浸透圧の変化によるものと考えられる。表 2 に試料の偏析係数を示す。 C_L/C_S は凍結面近傍の凍結側、未凍結側の溶質濃度である。試料の偏析係数に大きな差はみられなかった。含水比分布に溶質濃度による違いがみられなかったのは、濃度の比に差がなかったためと考えられる。

4. おわりに 一方向凍結過程にあるガラスビーズ試料中の窒素の挙動を調べたところ、アンモニア、硝酸、水の凍結側から未凍結側への移動(除去)がみられた。凍結による窒素の除去率は、溶質濃度が高いほど高くなった。本実験条件では、除去率は最大で35%程度であり、除去された窒素は凍結面から高温側5cm程度に集積した。今後の課題として、溶質除去の効率化が挙げられる。

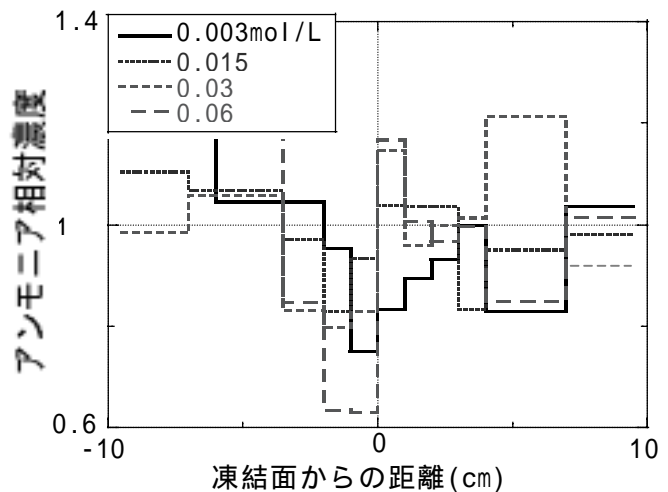


図2 アンモニア相対濃度の分布

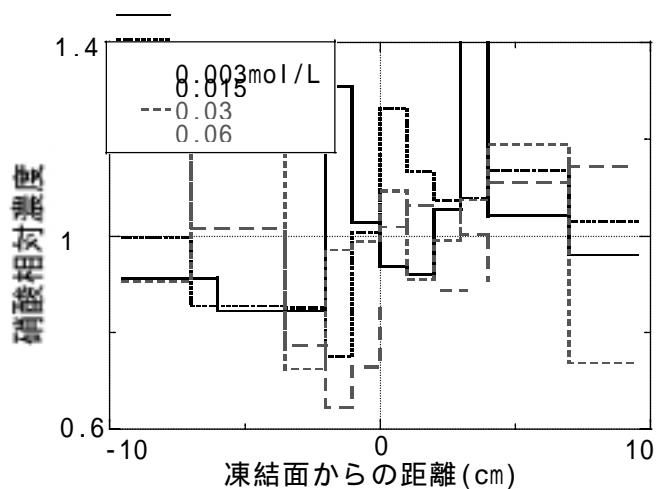


図3 硝酸相対濃度の分布

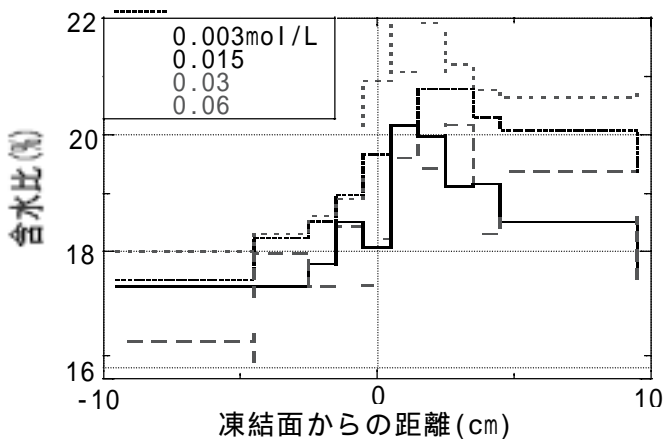


図4 含水比分布

表 2 偏析係数

試料	アンモニア	硝酸
No.1	0.74	0.70
No.2	0.80	0.59
No.3	0.69	0.66
No.4	0.55	0.65