

カラム試験における吸着反応過程と吸着等温線について

岐阜大学工学部 学生員 棚橋秀行
 岐阜大学工学部 正会員 佐藤 健

1. はじめに

地盤内の汚染物質の挙動解明のために、カラム試験がよく行われている。本研究は、カラム試験の際に得られる破過曲線上に現れる tailing を再現するモデルのひとつである、Two-Regionモデル¹⁾に着目した。Two-Regionモデルでは吸着等温線を線形に近似して、パラメータのfittingによる推定を行うことが多いが、実際の吸着等温線が線形でない場合には、物質移動係数や不動水の量といったパラメータがこれを補うことによって破過曲線がうまく再現されているのではないかという懸念がある。本研究では、物質移動係数と不動水の量を吸着性物質を用いずに別途決定し、吸着等温線を線形に近似した場合と、実際の形を考慮して解析した場合の計算破過曲線の比較を行ったものである。

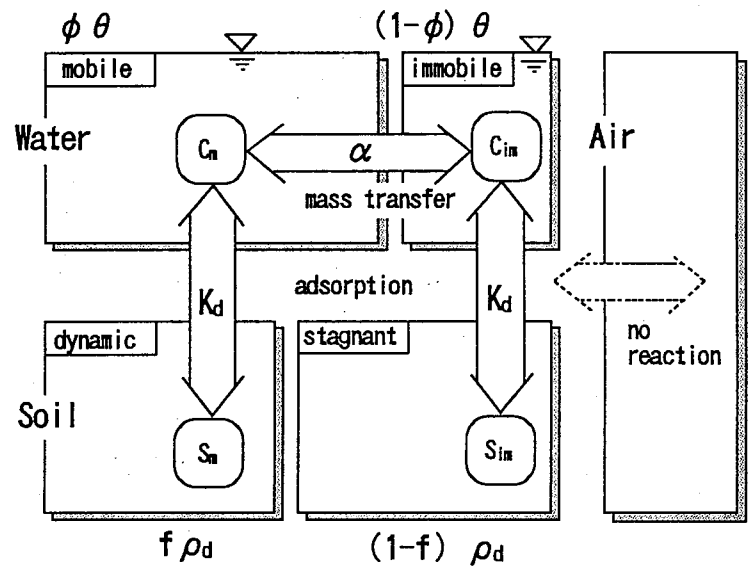


図-1 Two-Regionモデルにおける土・水系各領域間の物質移動と吸着反応

2. Two-Regionモデル

(1)(2)式がTwo-Regionモデルの基本式である。

$$\begin{aligned}
 (\theta_m + f\rho kd) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f)\rho kd] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} & \quad (1) \\
 = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} &
 \end{aligned}$$

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho kd] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (2)$$

ここで、m:mobile, im:immobile, C:液相濃度, θ :体積含水率, α :物質移動係数, v_m :可動水の平均実流速 ($=q/\theta_m$), ρ :土の見かけ密度, f:可動水に接している部分の土の体積分率, kd:分配係数, t:時間, z:距離, D:分散係数。

このモデルの特徴は、カラム試験の際に現れる破過曲線の tailing を可動水と不動水の間での物質移動に要す

Adsorption process during column test and iso-thermal line: H. TANAHASHI and T. SATO, Department of Civil Engineering, Gifu University.

る時間から説明しようとしている点である。吸着反応は瞬時に平衡が成立するものとしている。式(1),(2)における土・水系の各領域間の物質移動と吸着反応を図-1に示す。図中 $\phi = \theta_m / \theta$ は土中水全体に対する可動水存在比, S_m, S_{im} はそれぞれ可動水, 不動水に接している土粒子表面の単位質量当たりの吸着量である。不飽和の場合は空気も存在するが, 溶質の流れ・吸着反応には無関係と考えている。可動水と不動水の濃度差によって物質移動が起こり, それぞれの領域の水に接する土粒子部分に溶質が吸着するという基本構造になっている。

3. 実験とパラメータの決定

3.1 重力排水 (不動水量の決定)⁴

豊浦標準砂 (粒径110~450 μ m, $\rho = 1.55\text{g/cm}^3$) の重力排水試験を行い, その結果得られた残存飽和度 ($S_r = 13.3\%$) を不動水の量として決定した。

3.2 カラム試験 (分散係数・物質移動係数の決定)

土試料に豊浦標準砂, 汚染水として NH_4Cl 水溶液 (原水濃度100mg-N/l) を用いて空気吸引カラム試験²⁾ (図-2) を行い, Cl^- (非吸着性物質, 図-5.6の白丸) と NH_4^+ (吸着性物質, 図-5.6の黒丸) の破過曲線を記録した。

分散係数(D)=0.4(cm^2/min), 物質移動係数(α)=0.002(1/min)を非吸着性物質 Cl^- の破過曲線に対するfittingから決定した。これらのパラメータを吸着性物質 NH_4^+ の破過曲線の破過曲線の計算にも共通して用いる。 NH_4^+ の破過曲線を計算するには, このほかに k_d (分配係数) と f (可動水に接している部分の土の体積分率) が必要である。

3.3 抽出実験 (吸着等温線のモデル化)

吸着等温線を求めるため, Na^+ による NH_4^+ の抽出実験を行い, 最終平衡時における平衡濃度と吸着量の関係を実測した (図-3, 4中の点)。この関係から, 平衡濃度と吸着量の関係を単純な線形としたモデルA (図-3), 実際の平衡濃度と吸着量の関係に近いモデルB (図-4) の2通りの吸着等温線をモデル化し, k_d (分配係数) を決定した。

従来良く用いられているのはモデルAであり, これが吸着等温線の形状を良く再現していない補填が, fittingにおいて不動水量や物質移動係数の値にしわ寄せされているのではないかと懸念される。モデルBのほうが吸着等温線の形状を良く再現して

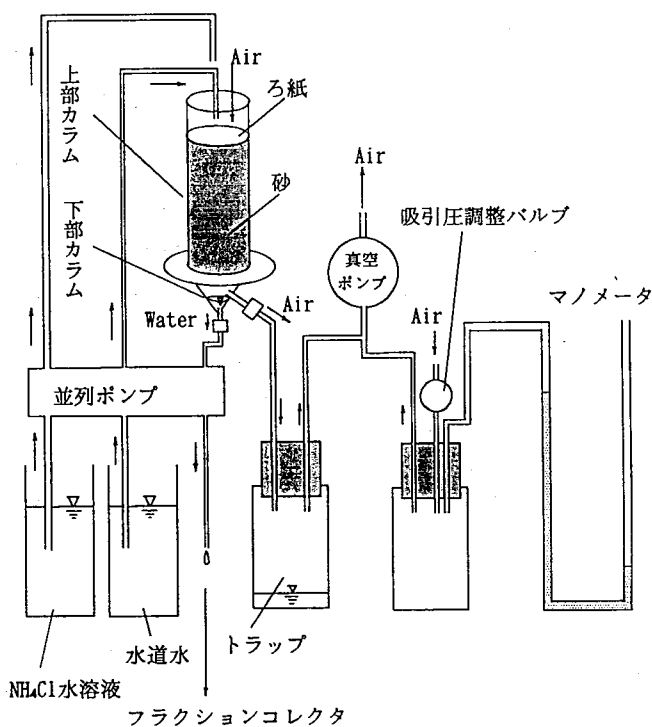


図-2 空気吸引不飽和カラム試験

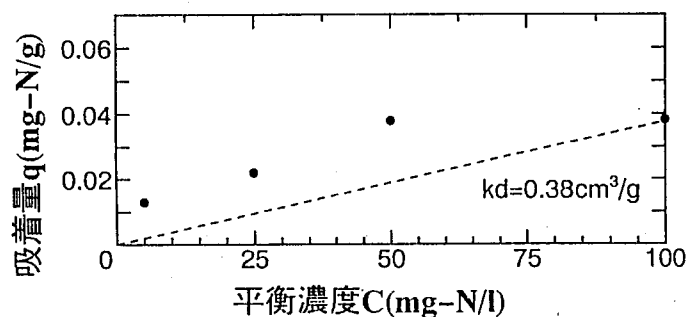


図-3 モデルA (ヘンリー型線形吸着)

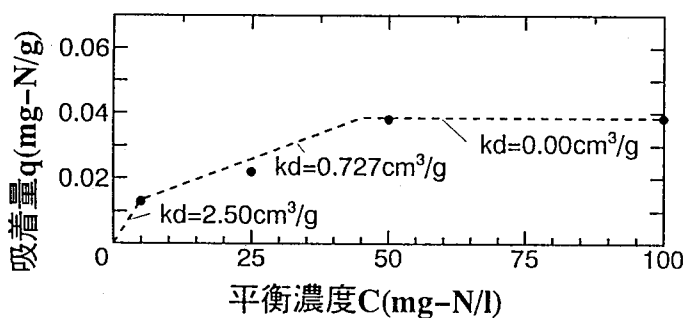


図-4 モデルB (3つの直線に近似)

いるため、これを用いて計算した破過曲線が実測破過曲線と一致した際の不動水量・物質移動係数にはある程度の信頼性がおけるものと考えられる。

4. 破過曲線の計算

モデルA, Bの2通りのそれぞれの吸着等温線を用いて計算した NH_4^+ の破過曲線を図-5, 図-6に示した。破過曲線の計算には有限要素法を用い、モデルBでは、節点における濃度が $5(\text{mg-N/l})$, $45(\text{mg-N/l})$ に達した時点で分配係数をそれぞれ $2.5(\text{cm}^3/\text{g})$ から $0.727(\text{cm}^3/\text{g})$ へ, $0.727(\text{cm}^3/\text{g})$ から $0.00(\text{cm}^3/\text{g})$ へと切り替えて解析を行った。 f (可動水に接している部分の土の体積分率) の決定方法がまだ確立されていないので, f の値の変化に対する破過曲線の変動も記載した。

5. 考察

平衡濃度と吸着量の関係を単純な線形としたモデルA (図-3) を用いて計算した破過曲線 (図-5) のほうが, 実際の平衡濃度と吸着量の関係に近いモデルB (図-4) を用いて計算した破過曲線 (図-6) で計算した破過曲線よりも実測破過曲線に現れた tailing を良く再現している。この原因として, NH_4^+ の破過曲線に現れた tailing が, 物質移動によるものではなく反応時間によるものであることが考えられる。もしも実際の反応過程が例えばモデルBの吸着等温線上をたどってくるなら, 液相濃度 100.0mg-N/l 付近ではもはや吸着反応は起きていないため, 破過曲線は速やかに相対濃度 1.0 になるはずである。それが実際には tailing するという事は, 液相濃度 100.0mg-N/l 付近でもまだ反応が行われているということである。同じ砂層中を流れた Cl^- の破過曲線がそれほど tailing してないことからみても, NH_4^+ の破過曲線に現れた tailing は, 物質移動によるものではなく反応時間によるものであると考えられる。このことは本実験の流速 (ダルシー流速 0.0708cm/min) が比較的大きかったために起こったものと考えられる。吸着等温線に示されているラインは, 最終平衡状態であって, いつでも液相濃度と吸着量の関係がこの線上にあるわけではない。ある程度の時間後の, 液相濃度と

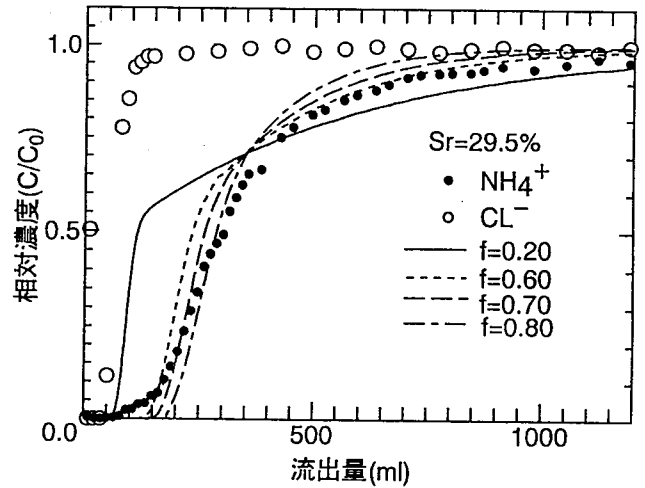


図-5 破過曲線 (モデルA)

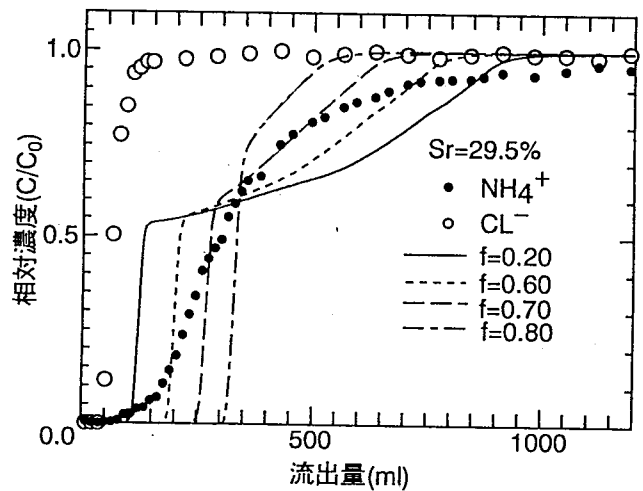


図-6 破過曲線 (モデルB)

吸着量の最終平衡状態を示すのが吸着等温線である(図-7)。おそらく、本実験における実際の反応過程は図-7に示したようになっているものと予想される。モデルBのように、最終平衡状態に忠実に液相濃度100.0mg-N/l付近で吸着反応を頭打ちにしてモデル化したことは、むしろ土中の実際の反応過程を再現していないと考えられる。本研究のように吸着等温線が上に凸の形状になっている場合には、吸着等温線を線形で近似してモデル化したほうがむしろ実際の吸着反応過程に近くなっているといえる。

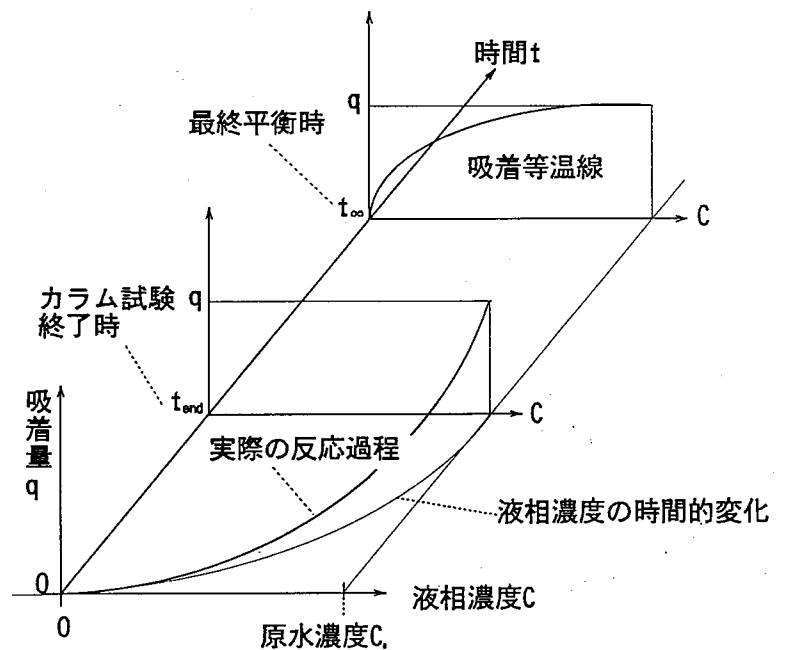


図-7 吸着等温線と実際の反応過程

6. まとめ

物質移動から破過曲線のtailingを説明するTwo-Regionモデルに着目し、吸着等

温線のモデル化の違いが破過曲線の計算結果に及ぼす影響を検討した。その結果、

- 1) 実際のカラム試験中の砂層中で起こっている吸着反応過程は、最終平衡状態における平衡濃度と吸着量の関係である吸着等温線とは異なったものであること。
 - 2) 本研究のように吸着等温線が上に凸の形状になっている場合には、吸着等温線を線形で近似してモデル化したほうがむしろ実際の吸着反応過程に近くなっていること。
- の2点を確認した。

ここまでの検討を終えて振りかえてみると、本研究の実験から得られた破過曲線のtailingは反応時間によるものであり、実際の地盤の時間スケールでは十分反応時間があるためtailingは起こらないのではないかと考えられる。実地盤へのモデルの応用に際しては、解析の計算手法の発達に平行して、こういった室内試験と実地盤での現象の時間・空間的スケールの違いも良く理解され把握されていなければならないのではないかと考える。

【参考文献】

- 1) M. Th. Van Genuchten and P. J. Wierenga : Mass transfer studies in sorbing porous media, I. Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. Proc, 40, pp. 473~480, 1976.
- 2) 山田賢吾・棚橋秀行・佐藤健 : 不飽和帯における水分移動と溶質の挙動について, 平成5年度土木学会中部支部研究発表会講演概要集Ⅲ-30, pp. 385-386, 1994.