

Ⅲ-A336 Two-Regionモデルの物質移動係数の定量化に関する問題点

信州大学工学部 正会員 棚橋秀行

1.はじめに 地下水汚染の浄化作業の際に問題となるのが、tailing現象とよばれるものである。Two-Regionモデル¹⁾は、間隙水を可動水と不動水に分け、この間の濃度差に起因した物質移動現象でtailing現象を説明するものであるが、パラメータが破過曲線に対するfittingでしか求められないという問題がある。本研究は特に、Two-Regionモデルにおいて最も重要なパラメータである物質移動係数が、なぜ定量的に求められないのか、問題点を明確にすることを目的に行ったものである。

2. Two-Regionモデル 以下に示す(1),(2)式が、Two-Regionモデルの基礎式である¹⁾。後で行う破過曲線の計算にはこの式の解析解を用いた。

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (1)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (2)$$

ここで、各量の下付添字のm:可動水, im:不動水, θ :体積含水率, C:濃度 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), t:時間(min), D:分散係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), z:距離(cm), v_m :可動水の平均実流速($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), α :物質移動係数(min^{-1})である。

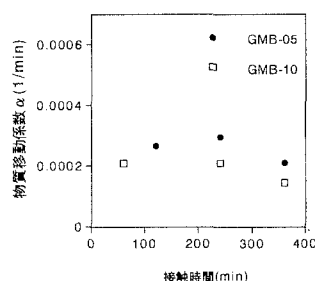
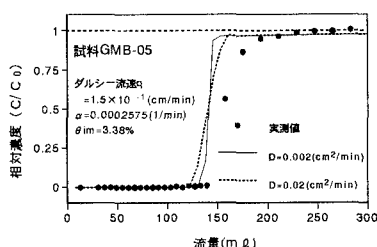
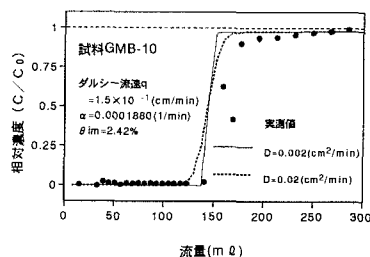
可動水のみを考え、式(1)の左辺第2項と式(2)を除いたもの(1次元移流分散方程式)を比較のためOne-regionモデルと呼ぶ。

3.実験方法

3.1 飽和カラム試験 試料としてガラスビーズGBM-05(粒径43~60 μm), GBM-10(粒径90~140 μm), 汚染水として NH_4Cl 水溶液を用いてカラム実験を行った。 NH_4Cl は水中で NH_4^+ と Cl^- (塩素イオン)に解離する。このうち非吸着性の Cl^- の濃度を測定した。試料を内径5cmの透明アクリル製カラムに層厚20.3cm, 乾燥密度 $\rho_d=1.5\text{g}/\text{cm}^3$ となるように水中落下し気泡を除いて充填した。ポンプによって蒸留水の散水・排水を開始する。流れが定常した後、蒸留水を NH_4Cl 水溶液(原水 Cl^- 濃度 $C_0=228.6\text{ml/l}$)に切り替える。そして、フラクションコレクターによって流出水の採取を開始し、 Cl^- の流出濃度Cを一定時間ごとに高速液体クロマトグラフを用いて分析した。

3.2 物質移動係数の同定実験 式(2)には移流と分散の項がないことに着目し、以下の実験を行った。試料を飽和カラム実験と同じ乾燥密度となるように水中落下して、高さ5cmになるように充填する。排水量が0になるまで真空ポンプによって吸引する。このとき間隙中に残っている水分(残存飽和度に相当)を不動水 θ_{im} と仮定する。 NH_4Cl 水溶液を水面と試料表面が同一になるまで散水する。これが可動水 θ_m にあたる。設定した接触時間放置し、不動水に NH_4Cl の物質移動を生じさせる。その後、真空ポンプによって吸引した可動水濃度 C_m と、不動水濃度 C_{im} を測定し、これらと θ_{im} , 接触時間tを式(2)の近似式に代入することによって物質移動係数 α を算出した。その結果、図-1に示した値の平均値から、GBM-05は $\alpha=0.0002575(\text{min}^{-1})$, GBM-10は $\alpha=0.0001880(\text{min}^{-1})$ が求められた。

4.破過曲線の計算 同定された物質移動係数 α と不動水体積含水率 θ_{im} を既知とし、実験で得られた破過曲線との

図-1 物質移動係数 α の同定実験結果図-2(a) 同定した α に基づく分散係数Dの探索図-2(b) 同定した α に基づく分散係数Dの探索

keywords: カラム試験, 破過曲線, Two-Regionモデル, 物質移動係数, tailing現象.

〒380-8553 長野市若里500 信州大学工学部社会開発工学科 Tel:026-226-4101 Fax:026-223-4480

fittingから分散係数Dを探索した結果を図-2に示す。計算破過曲線は、相対濃度0.98で横這いの左にシフトしたものとなり、分散係数Dを変化させても、実測破過曲線を再現できなかった。このことから、本研究の α の同定実験は定量手段として有効でないことが明らかになった。次に、 α とDを未知数としてfittingから探索した結果を図-3に示す。 α は同定実験値より10倍程大きく探索されている。しかし、Dが異常に(One-regionモデルの100分の1程)小さく探索されていることからわかるように、fittingで探索した α は破過曲線をよく再現するが、その意味が曖昧になる。次節では新たな α の定量法を模索すべく、化学の分野から検討した。

5.物質移動係数 α の定量化に関する問題点 化学大辞典²⁾に物質移動係数について次の記述がある。「ガス吸収、抽出、蒸留など異相間の物質移動速度が接触面積に比例し、濃度差あるいは分圧差に比例すると仮定した場合の係数をいう。濃度差あるいは分圧差すなわち推進力としてどことどの差をとるかににより、総括物質移動係数（2相間の濃度ポテンシャルの差を考えると、境膜物質移動係数（どちらかの相の境膜内の濃度ポテンシャルの差を考えると）に分けて考えられる。」この具体的な例として、水質工学³⁾では酸素の、体積V・気液接触界面積Aの水中への溶解を挙げ、以下の式で説明を行っている。

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_L A}{V} (c_s - c) = k_L a (c_s - c) \quad (3)$$

ここで、 k_L :物質移動係数 k_L 、 $k_L a$:総括酸素移動容量係数、 c_s :飽和濃度、 c :酸素濃度である。式(2)と比較すると、物質移動係数 α は、この例でいう k_L ではなく、 $k_L a$ にあたると思われる。これは、前述の化学大辞典の、総括物質移動係数にあたると思われる。総括物質移動係数の定義³⁾から、Two-Regionモデルの式(2)は、式(4)ようになる。

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) = \frac{D_d A}{\delta V_{im}} (C_m - C_{im}) \quad (4)$$

ここで、 D_d :分子拡散係数、 δ :境膜厚さである。式(4)から、Two-Regionモデルの物質移動係数 α の意味は、境膜厚さ δ の異相間の分子拡散による物質移動の速度の係数であることがわかる。 α を求めるには、 D_d と、可動水と不動水の間の接触面積A、境膜厚さ δ 、不動水体積 V_{im} がわかればよい。だが、これらの4つのパラメータは以下の理由により現段階では同定できない。1)2相間の接触面積A:定量化の手段がない。2)境膜厚さ δ :Two-Regionモデルでは、可動水と不動水の間には境膜が存在しない。3)不動水体積 V_{im} :本研究では、残存飽和度と仮定したが、これでよいのか確実ではない。4)分子拡散係数 D_d :単位時間・単位面積当たり通過する溶質の量（流束）を濃度勾配との積で表すFickの第一法則に含まれる係数である⁴⁾。問題は距離の概念であり、Two-Regionモデルでは境膜の厚さがなく、濃度勾配をつけるにも可動水・不動水のどことどの距離なのかの定量化ができない。一方、分子拡散係数 D_d はTwo-Regionモデルとは独立に、物質の種類・濃度・水温によってその値が既知である。以上のことから、物質移動係数 α が定量化できないのは、分子拡散による物質移動そのものが定量化できないためではなく、Two-Regionモデルにおける可動水・不動水の存在状態に関するA、 V_{im} が定量化できないこと、そして境膜厚さ δ の概念が存在しないことなど、むしろ間隙水のモデル化が定量的にできないという根本的なところに問題があるためであることが明らかになった。

6.まとめ Two-Regionモデルの物質移動係数 α が破過曲線とのfittingを用いずに定量化できない原因について検討した結果、間隙水の存在状態の定量化に問題があることが明らかになった。しかし、この定量の作業はTwo-Regionモデルのための新たなモデルを生むということになりかねず、さらなる検討が必要である。

なお、本研究の実験に協力いただいた、現 三田市・藤原千寿子氏に対し、ここに謝意を表します。

参考文献 1)M.Th.van.Genuchten and P.J.Wierenga:Mass Transfer Studies in Sorbing Media,1,Analytical solutions,Soil Sci.Soc.Am.J.,Vol.40,No.4,pp.473~480,1976. 2) 化学大辞典編集委員会:化学大辞典7,p.887,共立出版,1977. 3)合田健:水質工学応用編,p.97,丸善,1976. 4)花井哲也:膜とイオン-物質移動の理論と計算一,pp.40~42,化学同人,1978.

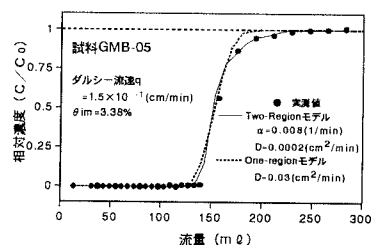


図-3(a) 物質移動係数 α と分散係数Dの探索 (One-regionモデルとの比較)

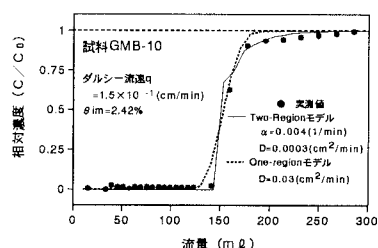


図-3(b) 物質移動係数 α と分散係数Dの探索 (One-regionモデルとの比較)