

第 III 部門

カラム通水試験による吸着材添加割合の異なる土壌吸着層の性能評価

京都大学大学院	学生員	○岡田 雄臣
京都大学大学院	学生員	加藤 智大
京都大学大学院		Lincoln W. Gathuka
京都大学大学院	正会員	高井 敦史
京都大学大学院	正会員	勝見 武

1. はじめに

建設工事に伴い大量に発生する土には、ヒ素やフッ素などの自然由来重金属等が土壌汚染対策法の指定基準を超えて含まれることが多く、より合理的な対応策として吸着層工法の導入が検討されている。これまで吸着層に用いられる吸着材は、吸着材と溶液を容器に入れて振とうし、吸着材が溶液から取り除いた重金属等の量を評価するバッチ試験により吸着性能が評価されてきた。しかし、実際の地盤中では吸着材と浸透水が振とう攪拌されることはなく、実現場に近しい条件で吸着材の性能評価を行うことが不可欠である。本研究では、異なる吸着材添加割合（重量比）の混合試料とフッ素（F）を含む模擬汚染水を用い、バッチ試験とより実現場に近しい条件とされる上向流カラム試験（以下、カラム試験）を実施し、バッチ試験から得られた分配係数と移流分散方程式の解析解によって予測したカラム試験の解析値と実験値を比較することで吸着性能を評価した。

2. 実験方法

吸着材には、平均粒径 D_{50} が 0.09 mm の MgO を主成分とする Mg 系不溶化材を用いた。母材には、平均粒径 D_{50} が 0.23 mm のケイ砂 7 号（竹折鉱業所製）を用いた。また、吸着材およびケイ砂 7 号の土粒子密度は、それぞれ 3.542 g/cm³、2.624 g/cm³ である。F 模擬汚染水は、フッ化ナトリウム（NaF）の試薬を用いて、所定のフッ素濃度になるように作製した。

表-1 にカラム試験の条件を示す。本試験には、内径 5 cm、高さ 10 cm のアクリル製の円筒形カラムを使用した。気乾状態の吸着材と母材を所定の割合で秤量し、その混合物をソイルミキサーで 10 分間攪拌後、四分法により混合した。混合試料の充填方法は ISO/TS21268-3 に準拠しており、カラムを 5 層に分割し、各層に 125 g のランマーを高さ 20 cm から 3 回落下して行った。事前に蒸留水を通水して 24 時間飽和させた後、累積で液固比が 50 に達するまで模擬汚染水を通水し、浸出液を化学分析した。

バッチ試験は、容量 500 mL のポリ製容器に、液固比 50 になるように溶液 240 mL と混合試料 4.8 g を混合し、24 時間水平振とうした。その後、3000 rpm で 20 分間の遠心分離を行い、化学分析を行った。なお、カラム試験と同様の 3 種の吸着材添加割合（以下、添加割合）の混合試料に、異なる 5 種の濃度（15, 30, 80, 150, 300 mg/L）の模擬汚染水を供与し、得られた結果から吸着等温線を作成した。また、バッチ試験は $n = 3$ で実施した。

3. 実験結果

3.1 各試験の結果 バッチ試験で得られたフロイントリッヒ型の吸着等温線を図-1 に示す。初期濃度 80 mg/L 溶液供与時の平衡濃度を用い、図-1 から各添加割合における表-2 に示す分配係数を算出した。

カラム試験の結果を図-2 に示す。添加割合 1% のケースは、他の添加割合と比べて通水初期からろ液中の F 濃度が増

表-1 カラム試験の条件

	ケース1	ケース2	ケース3
吸着材添加割合	1%	5%	10%
混合試料重量 (g)	274.0	270.0	276.7
乾燥密度 ρ_d (g/cm ³)	1.40	1.38	1.41
体積含水率 θ	0.47	0.48	0.48
通水速度 (mL/h)	36±4		
模擬汚染水	F (80 mg/L)		

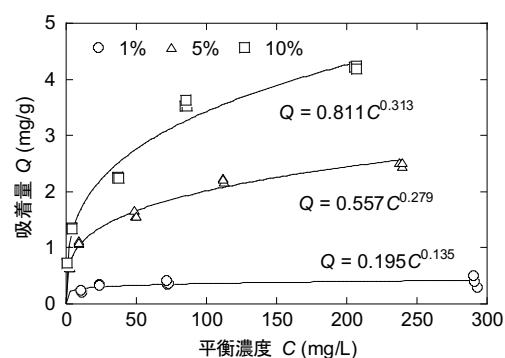


図-1 バッチ試験の結果

表-2 バッチ試験から求めた分配係数

吸着材添加割合	1%	5%	10%
分配係数 K_d (L/kg)	4.80	33.4	67.8

加する。この要因として、添加割合が低い場合、溶液がカラム内を通過する間に、吸着材との接触機会が十分に確保されなかったことが考えられる。したがって、上記の点に加えて、実現場では吸着材を均質に混合攪拌することが困難であり、さらに接触機会が減少すると予想されるため、最低添加割合の設定が必要であるといえる。

3.2 一次元移流分散方程式による数値解析 バッチ試験から得られた分配係数を用いて、式(1)に示す一次元移流分散方程式の解析解¹⁾によりカラム試験の吸着挙動を予測した。その解析条件を表-3に示す。遅延係数 R は、表-1 及び 2 に示すパラメータを用いて、 $R = 1 + (\rho_a K_d / \theta)$ により算出した。分散係数 D は、分散長をカラム長 L の $1/10$ として、 $D = 0.1vL$ により算出した。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{RL - vt}{2\sqrt{RDt}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{vL}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{RL + vt}{2\sqrt{RDt}} \right) \quad (1)$$

3.3 実験結果と解析結果の比較 バッチ試験から予測したカラム試験の解析値と、カラム試験の実験値との比較を図-3に示す。全ての添加割合において、カラム試験の実験値は、解析値と比較して比濃度の立ち上がりが早い傾向があり、時間 t が経過すると、添加割合 1% では $t = 50$ 、5% では $t = 200$ 程度で実験値と解析値が逆転し、以降は解析値の方が比濃度が大きくなった。カラム試験は、バッチ試験のように振とう攪拌がなく、固体同士の接触によって吸着に寄与する吸着材の表面積が減少するため、実験値より解析値の方が吸着性能は大きくなると考えられる。しかし、先述の通り、添加割合 1% 及び 5% では、ある時間 t から実験値の方が比濃度が低くなり、吸着量が大きくなった。このことから、バッチ試験は試験期間が短い一方で、カラム試験では長期間（本試験条件では約 17 日間）にわたり固液が接触することによって、水和反応等により吸着材の吸着性能が経時変化することが考えられる。具体的な反応には、溶液中の F^- が等電点の高い MgO または $Mg(OH)_2$ 表面に電気的に吸着し、 $Mg(OH)_2$ の形成及び結晶化の進行に伴い OH^- の一部を F^- と置換することで、結晶内部に F^- を取り込む²⁾ 不可逆的な反応が考えられる。 $Mg(OH)_2$ の生成に要する時間は 2 時間から 10 日以上と様々であり³⁾、バッチ試験の単一の結果を用いた解析条件では、上記の点を考慮できていない。

本試験条件では、カラム試験の実験値は解析値と比べて早い時間から比濃度が増加し始めたことや、時間の経過とともに解析値との乖離が大きくなったことから、吸着材の経時的な特性変化を考慮して分配係数 K_d を時間の関数として取り扱う必要があることが明らかとなった。さらに、本研究のように土壌環境基準の 100 倍である 80 mg/L の F^- 模擬汚染水を用いた場合は、分配係数算出時の平衡濃度の設定方法にも今後検討が必要である。

4. おわりに

本研究では、異なる吸着材添加割合の混合試料を用いて試験を実施し、バッチ試験から予測したカラム試験の解析値と実験値を比較することで、吸着材の性能評価を行った。その結果、本試験条件では実験値の方が早い時間から比濃度が増加し始め、特に添加割合 1% 及び 5% ではある時間 t から実験値の方が比濃度が低くなることから、水和反応等の化学反応により吸着材の有する吸着性能が経時変化していくことが示唆された。

本研究の実施に際し、科学研究費補助金（18H04141）の支援をいただいた。また、保高徹生氏（産総研）、井本由香利氏（同）には試料の手配や分析において多大なご尽力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献 1) 日置ら：土木学会論文集 C, 63(1), 34-46, 2007. 2) 藤井ら：土木学会第 68 回年次学術講演会, 595-596, 2013. 3) 日本学術振興会産業協力研究委員会：重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック, 171, 2012.

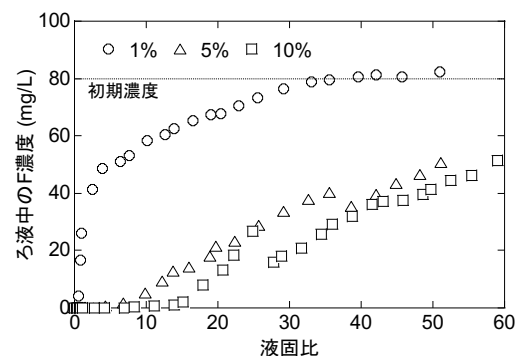


図-2 カラム試験の結果

表-3 解析条件

解析対象カラム	ケース1	ケース2	ケース3
吸着材添加割合	1%	5%	10%
間隙内流速 v (cm/h)	3.98	3.73	4.32
分散係数 D (cm ² /h)	3.98	3.73	4.32
遅延係数 R	15.3	96.2	202
カラム長 L (cm)	10.0		

※ t は時間 ($t = 0$: カラム下端に溶液が流入した時間)

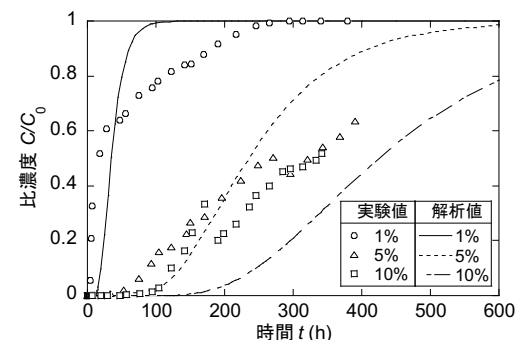


図-3 解析値と実験値の比較