

(7) 廃棄物埋立層内におけるトリクロロエチレンの輸送現象に関する研究
— 湿潤廃棄物中のガスによる輸送並びに飽和水による輸送 —

TRANSPORT OF TRICHLOROETHYLENE IN SOLID WASTES LAYER
— BY GAS IN UNSATURATED LAYER AND BY WATER IN SATURATED LAYER —

李 東勲*・田中信寿*・神山桂一*

Donghoon LEE*, Nobutoshi TANAKA*, Keiichi KOYAMA*

ABSTRACT; Laboratory batch and column experiments have been conducted to elucidate the sorption behavior of volatile and nonionic organic compound in wet solid waste-gas system and to elucidate transport phenomena of this chemical by gas in unsaturated layer and by water in saturated layer of solid wastes. Source separated and size reduced refuse (S.R.R.) and incinerator ashes were used as solid wastes and trichloroethylene (TCE) as volatile and nonionic organic compound in this experiment. Isothermal TCE sorption equilibria in wet solid waste-gas system can be described linearly in low concentration. Partition coefficient (K_p') in this system can be estimated approximately by the simple equation derived from schematic structure of wet solid waste-gas system. Transport model is proposed by modification of equilibrium plus kinetic model to equilibrium plus interface resistance model. Breakthrough and washout curves obtained experimentally were simulated well by this model. Mass transfer coefficients, such as, $K_s a_s$, k_L , k_G , $k_F(\phi)$, and effective specific surface area (a_s) were considered theoretically and experimentally.

KEYWORDS; transport of volatile organic compound, nonionic organic compound, solid wastes, trichloroethylene, partition coefficient

1. はじめに

トリクロロエチレン（以下TCEという）などの有機塩素系溶剤が地下水を汚染し、社会問題となっている。筆者らは、廃棄物埋立処分場における非イオン性有機化合物の挙動を基礎的に解明するため、非イオン性有機化合物としてTCEを選び、研究を進め、前報¹⁾では、水-廃棄物間の分配係数 K_p について報告した。それにつづいて本研究は、廃棄物埋立層内での非イオン性有機化合物の輸送現象のうち、湿潤廃棄物層内でのガスによる輸送と廃棄物中の飽和水による輸送について解明することを目的に行った。

本論文では、1) 湿潤廃棄物-ガス間の分配係数 K_p' を各種の条件下で測定し、これが K_p や H といかなる関係にあるかを明らかにする。次に、2) 湿潤廃棄物層中のガス流れ及び廃棄物層中の飽和水流れ（いずれも定常流）によってTCEがどのように輸送されるのかを明らかにするため、小規模なカラム実験を行う。3) 土壌中での輸送に対して提案されているモデル^{5,9)} が、廃棄物層内においても有効であるかどうか検討すると共に、4) 廃棄物層への収着速度を規定する因子 ($K_s a_s$, f) を求める方法を示し、収着速度を律速する過程が何であるか考察する。また、以上の考察を通して、廃棄物層内における揮発性非イオン性有機化合物の輸送現象にかかるパラメータ測定の手

* 北海道大学工学部衛生工学科（〒060 札幌市北区北13条西8丁目）

Dept. of Sanitary Eng., Hokkaido Univ. (Nishi-8, Kita-13, Kita-ku, Sapporo, 060)

順を明らかにする。

2. 解析のためのモデルとその解析方法

2.1 湿润廃棄物の分配係数 K_p'

水中の低濃度の非イオン性有機化合物の土壌・底質への収着平衡は次式に従う^{2,3,4)}。筆者らは前報¹⁾でTCEを用いて各種の廃棄物について成立することも報告している。

$$S = K_p C_L \quad (1)$$

また、これらの有機化合物が揮発性である場合、非イオン性有機化合物の水への溶解について、次のHenry則が成立する。

$$C_G = H C_L \quad (2)$$

次に、気相中の揮発性非イオン性物質(TCE)の気相と湿润廃棄物間の平衡関係は上記と同様に次式で表現する(実験的確認は3.2.1で述べる)。

$$S' = K_p' C_G \quad (3)$$

次に、 K_p' と K_p , H との関係を求める。ガス、水、固体間の存在状態のモデルを本研究では水分の十分にある状態を対象とするのでFig. 1 (a)の様に仮定する。水膜中には高濃度の溶解性物質が存在しているので分配係数を補正する必要があり⁶⁾、それを $\gamma_1 K_p$ 、 $\gamma_2 H$ とおく。

S' は湿润廃棄物単位質量当りの収着TCE量であるから

$$S' = \{(1-w)K_p\gamma_1 + w/\rho_w\} C_G / (H\gamma_2) \approx (\gamma_1/\gamma_2)(K_p/H)(1-w)C_G \quad (4)$$

廃棄物層では K_p が大きい¹⁾ので、第2式で、 $(1-w)K_p\gamma_1 \gg w/\rho_w$ の条件が成立する。従って、 S' は第3式のように近似できる。この式から K_p' は、次式のように表現できる。

$$K_p' = \gamma^C (K_p/H)(1-w) \quad (5)$$

ここで、 $\gamma^C \equiv \gamma_1/\gamma_2$ であり、 γ^C を普遍的に定めることができれば、 K_p 及び H から K_p' を推定することができる。

2.2 定常流れ流体による揮発性非イオン性有機化合物の輸送モデル

土壌層などの充填層内を流れる流体によって収(吸)着性溶質が一次元的に輸送される場合、通常、次のモデルが使われる⁷⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7)$$

収着平衡が成立するとすると、次式が成立する。

$$\left(1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho K_p\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (8)$$

従って、非イオン性有機化合物の輸送曲線は非収着性トレーサの輸送曲線の時間軸を $\{1 + (1-\epsilon)\rho K_p/\epsilon\}$ 倍すればよい⁸⁾(本実験でも砂カラムの場合確認できた)。そして式(7),(8)を、①湿润廃棄物層内をガスが流れる場合や②廃棄物層内を水が飽和で流れる場合に適用する時には、流体がガスの場合は $C=C_G$, $S=S'$, $\rho=\rho_{sw}$, $\epsilon=\epsilon_g$, $K_p=K_p'$ 、水の場合は $C=C_L$, $\rho=\rho_s$, $\epsilon=\epsilon_L$ と読み替える。

一方、土壌層中での農薬などの輸送について破過曲線がいわゆる"tailing"現象を示すことが多くの研究者によって確かめられている^{5,9,13)}。その説明として幾つかの提案がある。すなわち、①輸送媒体(流体)の混合現象そのものにtailing性がある。②平衡関係が非線形である。③平衡が成立せず、有限の収着速度を持つ などである。これらの事を考慮しても現象をうまく説明できない(本研究でもそのとおりであった)ので、さらに、④瞬間的平衡収着(instantaneous equilibrium sorption)と速度論的な収着(time dependent sorption)とが並列的に生じているモデル(equilibrium plus kinetic model)の提案がある⁵⁾。本報告ではこの提案に従って次のようなモデルを用いる。Raoらの提案⁵⁾では速度論的な収着モデルとして収着反応と脱着反応が同時に生じているとしてモデル化している。一方、筆者らは前報でも述べているように、TCEは廃棄物へ溶解する形で収着されると考察

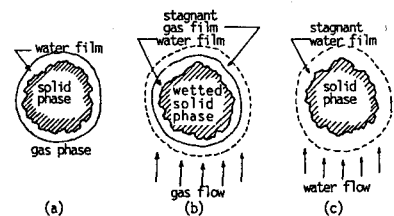


Fig.1 Schematic structures of gas-liquid-solid phase

しているので、ここでも収着速度（式(9)右辺の第2項）が物質移動式で表現されたとする。しかし、最終的な数式の形は同じである。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = f \cdot K_p \frac{\partial C}{\partial t} + (1-f) \cdot K_s a_s \cdot (K_p C - S) \quad (9)$$

無次元化を行い、次式を得る。

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - \eta \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tau} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tau} = f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} + (1-f) \beta (\tilde{C} - \tilde{S}) \quad (11)$$

ここで $\eta \equiv \rho K_p (1-\varepsilon)/\varepsilon$ は収着能力の大きさを示し、 $\beta \equiv K_s a_s (L/v)$ は収着速度の早さを示し、 f は平衡収着率(fraction of instantaneous equilibrium sorption)を示す。

2.2.1 総括物質移動容量係数 $K_s a_s$ について:

流体から固体中へのTCEの物質移動抵抗を模式的にFig.1(b),(c)に示す。固相内の拡散もAppendixに示すように物質移動係数の形で表現できるので総括物質移動係数 K_s は各抵抗の和として次のように表現できる。

$$\text{水流体: } K_s^{-1} = (k_L/K_p)^{-1} + k_s^{-1} \quad (12)$$

$$\text{ガス流体: } K_s^{-1} = (k_G \gamma_2 H / \gamma_1 K_p)^{-1} + (k_F / \gamma_1 K_p)^{-1} + k_s^{-1} \quad (13)$$

また、 a_s は固体単位質量当りの表面積を示す。廃棄物のような混合物では廃棄物表面のすべてが a_s になるかどうか、また、物質移動係数(k)に係わる断面積(a)が同一であるかどうか分からないので基本的には容量係数の形で実験的に求める必要がある。

境膜物質移動係数 k_G, k_L について 粒子充填層の研究¹⁰⁾ によると次のようなことが明かになっている。
 $Sc \cdot Rep \equiv Pe_p \equiv D_p u_g / D_U < 16$ の条件下では、流体と粒子表面は平衡状態にある。従って、ガス流体のように Sc 数 ($\equiv \mu / \rho D_U$) が小さい場合には $k_G \equiv \infty$ と考えてよいが、しかし、水流体のように、 Sc 数の大きい時には次の実験式が提案されている。

$$Sh \equiv k_L D_p / D_U = 1.09 (Sc \cdot Rep)^{1/3} / \varepsilon \quad (Rep \equiv D_p u_g \rho / \mu = 0.016 \sim 55) \quad (14)$$

水膜内の移動係数 k_F について k_F は次式により評価できる。

$$k_F = D_U / \delta_F \quad (15)$$

ここで、粒径 D_p の湿潤球形粒子（含水率 w ）の周りに水膜ができる(Fig.1(b))とすると、水膜の厚さ δ_F は水膜がうすい場合には、次式で近似できる。但し、 ρ_{su} は水分を含めた固体粒子の密度として考える。

$$\delta_F \approx w (\rho_{su} / \rho_w) (D_p / 6) \phi \quad (16)$$

ここで、 $\rho_{su} = \rho_s / \{1 + (\rho_s - \rho_w)w / \rho_w\}$ で求められ、 ϕ は水膜となる水分の割合である。

固相内物質移動容量係数 $k_s a_s$ について この値は実験的に定める必要がある。前報の回分式分配係数測定実験で、平衡に達するまでの時間を予備的に知るために十分に攪はんした容器内に廃棄物とTCEを入れ、水中のTCE濃度の減少速度を測定した。それによると $k_s a_s$ はAsh A(4.0mm以下)で 0.3 h^{-1} 、ビニールで 1.4 h^{-1} であった。

2.2.2 流体の混合拡散係数 D について:

粒子充填層内の流体混合の研究¹⁰⁾ で知られているように乱流域 ($Rep \equiv D_p u_g / \nu \geq 100$) では、ガス系・水系を問わず、 $Pe' \equiv D_p u_g / D$ は1~2の値をとる。一方、流速が非常に小さい範囲 ($Pe_p < 1$) では流れによる混合より流れ方向の分子拡散が支配的になり、次式で D を推定できる。

$$D = \varepsilon D_U / n \quad (17)$$

上記の二つの中間域 ($Pe_p > 1, Rep < 100$) について、ガス系ではこの条件になることはほとんどないが、水系ではあり得る。この領域では Pe' は乱流域の1/5~1/10程度の値を取る。

2.3 定常流れカラム実験によるパラメーター η, β, f, Pe の決定法

基礎式(10),(11)に対して後述する実験装置の形状と実験方法(定常流流体、トレーサ応答実験)から次の境界条件と初期条件を用いた。

$$\tilde{C} - \tilde{C}^{IN} - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} \right) = 0 \quad \text{at } \xi=0, t > 0 \quad (18)$$

$$(\partial \tilde{C} / \partial \xi) = 0 \quad \text{at } \xi=1, t > 0 \quad (19)$$

$$\tilde{C} = 0, \quad \tilde{S} = 0 \quad \text{at } 0 \leq \xi \leq 1, t = 0 \quad (20)$$

ラプラス変換を用いて解くと、

$$\frac{\tilde{C}^{OUT}}{\tilde{C}^{IN}} = \frac{Pe(p_1 - p_2) \text{Exp}(Pe)}{p_1^2 \text{Exp}(p_1) - p_2^2 \text{Exp}(p_2)} \equiv a_0 + a_1(-s) + a_2(-s)^2/2 + \dots \quad (21)$$

$$\text{ここで、} p_1, p_2 \equiv (Pe/2) \cdot (1 \pm \sqrt{1 + 4s \cdot m/Pe}) \quad (22)$$

$$m \equiv 1 + \eta f + \eta(1-f) / [1 + s / (\beta(1-f))] \quad (23)$$

式(21)の第2式のように展開してモーメント $a_0 \sim a_3$ を求める¹¹⁾と

$$a_0 = 1 \quad (24)$$

$$a_1 = 1 + \eta \quad (25)$$

$$a_2 = \{Pe^2 + 2Pe - 2 + 2\text{Exp}(-Pe)\} \cdot (1 + \eta)^2 / Pe^2 + 2\eta / \beta \quad (26)$$

$$a_3 = \{Pe^3 + 18Pe^2 + 6Pe - 36 + 18Pe\text{Exp}(-Pe) + 24\text{Exp}(-Pe)\} \cdot \{(1 + \eta)/Pe\}^3 + \{6Pe^2 + 12Pe + 36 + 12\text{Exp}(-Pe)\}Pe\eta(1 + \eta) / \beta - 6\eta / \{\beta^2(1-f)\} \quad (27)$$

f は a_3 に含まれるので f は高次の特性、つまり破過曲線の立上りの形に影響する。

2.3.1 非吸着性物質の破過曲線からのPe数の決定:

この場合、 $\eta=0$ であるから、式(25),(26)から

$$a_1 = 1 \quad (28), \quad a_2 = \{Pe^2 + 2Pe - 2 + 2\text{Exp}(-Pe)\} / Pe^2 \quad (29)$$

また、 a_1, a_2 は実験で得られた破過曲線 $F(t)$ (Fig. 2(a)) (または洗出曲線) から次の積分により数値的に求まる¹¹⁾。破過曲線からモーメント a_1, a_2 を求める際、下記のように、 (L/v) で補正しているのは、式(24)~(27)で導いたモーメント a_1, a_2, a_3 が実時間 t を (L/v) で無次元化した式(10),(11)によって導出された無次元モーメントであるからである。

$$a_1 = \int_0^\infty \{1 - F(t)\} dt / (L/v) \quad (30), \quad a_2 = 2 \int_0^\infty t \{1 - F(t)\} dt / (L/v)^2 \quad (31)$$

実験曲線において充填カラムの前後の測定遅れを補正した後、 a_1, a_2 を求める。 a_2 を式(29)に代入すると、Pe数が求まる。また、式(28),(30)から (L/v) が求まり、これが実験条件の L, v から計算される値と一致する必要がある。

2.3.2 分配係数 K_p の決定:

Fig. 2(b) に示すようにパルス状にTCEを入れた場合、 a_1 は次の積分により数値的に求まる。

$$a_1 = \left[\int_0^\infty t \cdot g_{OUT}(t) dt / (TCE)_{OUT} - \int_0^\infty t \cdot g_{IN}(t) dt / (TCE)_{IN} \right] / (L/v) \quad (32)$$

この値を式(25)に代入することにより η i.e. K_p が求まる。また、物質収支として、

$$(TCE)_{IN} \equiv \int_0^\infty g_{IN}(t) dt \quad \text{と} \quad (TCE)_{OUT} \equiv \int_0^\infty g_{OUT}(t) dt \quad \text{が一致していることが必要である。}$$

2.3.3 β, f の決定法:

K_p と同様にモーメントを用いて求めることが可能であるが、高次のモーメントは数値計算上、誤差が大きいの

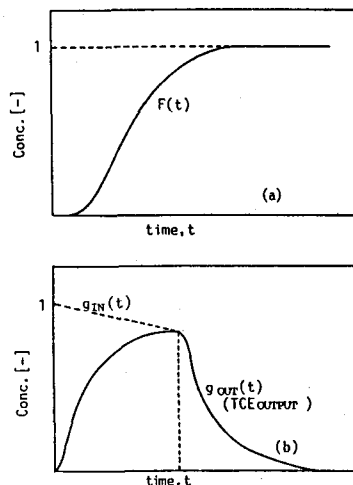


Fig.2 Schematic diagrams of tracer response

で、式(10),(11),(18),(19),(20)を数値積分(前述のPeとnを使う)して計算値が実験値に一致するように(二乗誤差最小で)、 β , f を定める。

3. 湿潤廃棄物-ガス間の分配係数 K_p' について

3.1 実験材料及び実験方法

3.1.1 実験材料: 実験材料(収着剤)は前報の実験材料の一部(Table 1参考)と同じであり、適当な含水率に調整するため風乾状態の廃棄物が入っている500mL容量のポリびんに一定量の蒸留水を加え、激しく振り混ぜた後冷蔵庫に数日間保管した。実験の1~2時間前に冷蔵庫から出し、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の部屋で室温になるまで放置してから実験に用いた。含水率は実験の度にポリびんから一部を素早く取り $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ測定した。

3.1.2 実験方法: 実験は蓋(ミニナートバルブ、商品名、ガスクロ工業(株))にゴムセプタムとテフロンバルブの付いた平均容量44.3mLの茶色ガラスびんを用いて等温平衡収着実験を行った。温度は主に $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の下で行い、実験手順は次のようである。1)平均容量44.3mLの茶色ガラスびん5本に適当に含水率を調整した収着剤を0から4gまで各々入れる。また、実験中に湿った収着剤がびんの中で団子のような状態になったり、びん内部の上下コーナにくっついったりすることを防止するために非収着性物質であるガラスワール(約0.15g程度)をびんの下部に入れる。2)標準ガスを次のように準備する。平均容量127.5mLの茶色ガラスびんにTCE(99+%, Aldrich Chemical Co.)を10 μL 容量のマイクロシリンジを用い1 μL 注入し、素早く蓋をする。蓋は穴が付いているもので、その下にテフロンコーティングセプタムを入れ、約30分間放置する。3)収着剤の入ったびんのテフロンバルブを開けて2)で用意した標準ガスを500 μL 容量のガスタイトシリンジを用い100 μL ずつ注入し、素早くバルブを閉じる。4) $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の部屋で一定速度(約20~30rpm)で約1日間回転攪拌させた後分析する。分析方法は前報¹⁾のガス分析法と同じである。分析結果は収着剤が入っていないびんをコントロールとして収着量を計算した。

3.2 実験結果及び考察

3.2.1 収着等温線の線形性: 気相中TCEの湿潤固形廃棄物への収着に対する等温線が式(3)で表せることが分かった。その例として等温収着実験(20°C)の結果をFig.3に示す。この式により求めた気相-湿潤固形廃棄物間の分配係数をそれぞれの含水率と共にTable 1に示す。

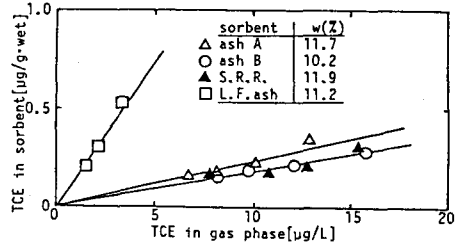


Fig.3 Sorption isotherm

3.2.2 含水率と分配係数の関係: Table 1に示した K_p' は含水

率wが0に近い場合を除いて、式(4)のように含水率の増加と共にわずかに減少することが確認された。式(4)に基づいて、 K_p' 測定値、 K_p (前報)、H(筆者らの測定によれば、純水に対して0.328(20°C))を用いて求めた補正係数 γ^c とその平均値を用いて計算し直した K_p' 計算値をTable1に併せて示す。以上のことから、wの極端に小さな所を除いては、 K_p' は式(4)により基本的な物性値である K_p やHから推定することができ、焼却灰や破砕ごみのように水溶性共存物質の濃度が高い場合は $\gamma^c \approx 0.5$ とし、数年間埋め立てられた埋立焼却灰のように低い場合は、 $\gamma^c = 1$ とすればよいと思われる。このことは、

Table 1 Comparisons of K_p' between observed and calculated and relationships between γ^c and water soluble matter of sorbents

Sorbent ^{a)}	K_p ^{b)} [mL/g]	w [%]	K_p' [mL/g-wet]		γ^c Cal.	γ^c Av. ^{c)}	Water Soluble Matter	
			Obs.	Cal.			Cl ⁻ [mg/g]	DOC [mg/g]
L.F. Ash	35.0	1.8	188.0	-	(1.79)	0.98	144	3.8
		11.2	154.5	-	(1.63)			
		19.2	81.2	86.2	0.94			
		21.6	84.7	83.7	1.01			
S.R.R.	11.0	0.1	27.9	-	(0.83)	0.65	41.1	73.8
		1.2	20.6	21.5	0.62			
		11.9	18.6	19.1	0.63			
		20.0	19.3	17.4	0.72			
Ash A	17.0	0.1	27.7	27.1	(0.54)	0.52	318	150
		11.7	25.2	23.9	0.55			
		18.8	20.8	22.0	0.49			
		21.2	21.4	21.4	0.52			
Ash B	11.4	0.6	29.0	-	(0.84)	0.64	432	93.5
		5.3	20.0	20.9	0.61			
		10.2	18.4	19.8	0.59			
		17.1	19.8	18.3	0.69			
		23.7	17.4	16.8	0.66			
		-	-	-	-			

a) All sorbents were fractions passed through 0.5mm-sieve. b) from ref.1
c) average except the values in parentheses
L.F.Ash: Incinerator residues landfilled longer than several years
Ash A and B: residues from municipal solid waste incinerator A and B
S.R.R.: Source separated and size reduced waste (Ignition Loss=17%)
-: not estimated

Table 1に示すように固体中の溶解性 Cl^- 、有機炭素量の多いもの程、 γ^c が小さくなることからもうかがわれ、有機炭素の方がその傾向をはっきり示している。さらに、参考のために γ_1 、 γ_2 及び γ^c に対する純水中のNaCl濃度の影響を調べた。その結果をFig.4に示す。

この図から、塩濃度の増加と共に γ_1 及び γ_2 は同様に増加するが、それらの増加の割合が異なるために、 γ^c は減少することが分かる。

4. 定常流れ流体によるTCEの輸送実験方法

4.1 湿潤廃棄物層中のガスによるTCE輸送

実験材料及び含水率の調整方法は3.と同じであり、実験条件と共にTable 2に示した。実験装置の概要をFig.5に示す。実験装置は3.と同じく非収着性材料で製作した。キャリアガス(N_2)は超純度窒素ガスボンベ①からTCE標準ガス発生器④に流れ込む。そこで発生させた標準ガスの大部分は大気へ排気して、一部を廃棄物が充填されているカラム⑧に流す(①→②→③→④→⑤→⑥→⑦→⑧→⑨)。TCE標準ガス発生器④はパーミカルパーミエータ(商品名、ガスクロ工業(株)、PD-1B)を用いた。ディフュージョンチューブは内径1mmのものを用意して使用した。④に入る窒素ガスの流量は60~100mL/min程度の範囲の中で一定流量に固定した。実験の前に④から出るTCEの濃度が安定していることを確認するまで約一日間三方コック⑦でTCEの濃度を測定した。また、別な所で充填カラムを用意して、冷蔵庫に保管し、実験を始める約1時間前を出して実験の流量条件とほぼ同じ流量の空気を流し、実験装置に組み込んだ後、三方コック⑦を切り替え実験を始めた。サンプルは500 μ L容量のガスタイトシリンジを用いカラム出口⑨から50 μ L、あるいは、100 μ Lを取りECDガスクロマトグラフで分析した。非収着性トレーサとしての窒素の濃度はサンプル

100 μ Lを取りTCDガスクロマトグラフで分析を行った。標準ガス中のTCE濃度も適宜測定した。洗出し実験は標準ガス発生器④からディフュージョンチューブを抜いてから素早く③と⑤の三方コックを切り替えキャリアガスが④を通らないようにバイパスし、純窒素だけを流して行った。実験は、TCEが完全に破過するまで行おうとしたが、長期間のtailingのため、やむを得ず、途中で脱着実験に切り替えた。また、この場合、 N_2 ガスによる応答実験は破過過程のみで行った。

4.2 定常飽和水流れによるTCE輸送

実験材料として用いたものを実験条件と共にTable 3に示す。実験装置をFig.6に示す。原水貯蔵槽⑦は21.77L容量のガラスびんで、ゴム栓はテフロンシートで覆った。原水貯蔵槽の下にはマグネチックスターを置いて原水を攪はんした。水槽⑥は原水から直接大気へTCEが揮散することを防ぐために設置した。しかし、原水中のTCE濃度を完全に一定に保つことはできなかった。そのため、適宜、原水TCE濃度を測定した。テフロン-ガラス製三方コック④を切り替えることで破過実験から洗出し実験に移り、流れを⑦→④→③から⑧→④→③に切り替えた。ポンプ③はイワキダイヤフラム電磁定量ポンプ(EX-A10SH)を用いた。内径3.5cmのステンレススチール製カラム②の長さは約10cmである。充填部は上下にガラスワール及びステンレススチール製網をおいて保持した(その厚さは、上、下端共に約2mmである)。実験は実験装置を組立ててから実験の流量条件とほぼ同じ条件で二、三日間純水を流し、 Cl^- を洗出した後行った。サンプルは10mL容量のガラスシリンジで取り、サンプルが空気に露出しないようにした。

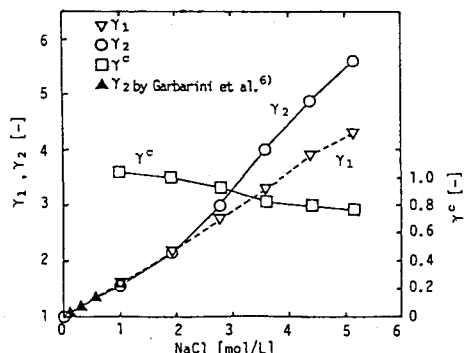


Fig.4 Effect of NaCl electrolyte on correction coefficients γ_1 , γ_2 and γ^c at 25°C (ash A; <0.5mm)

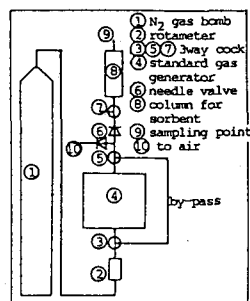


Fig.5 Experimental Apparatus for gas-fluid

Table 2 Experimental Conditions (gas-fluid)

Run No.	Sorbent ^{a)}	L [cm]	v [cm/h]	ϵ [-]	P_{gas} [g/cm ³]	C ^{b)} (TCE) [ug/L]	w [Z, wet]
1	S.R.R. ^{c)}	14.3	76.8	0.318	1.63	24.7	29.8
2	S.R.R. ^{c)}	14.1	63.3	0.390	1.79	32.7	19.7
3	Ash A	14.3	63.8	0.381	2.14	33.0	14.6
4	Ash A	14.3	13.1	0.329	2.16	32.0	13.8
5	Sand ^{b)}	28.1	80.7	0.40	2.65	36.6	0.06

a) All packed sorbents except sand were fractions passed through 4.0mm-sieve
b) Sand(effective diameter: 0.7mm) was taken from sand filter of water treatment plant. c) Ignition Loss-21.7%

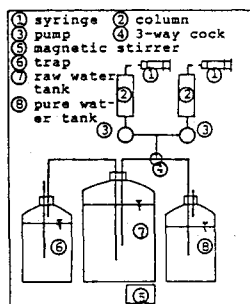


Fig.6 Experimental apparatus for water-fluid

サンプルをとらない時はポリびんに溜め、適宜、重量をはかることで流量を確認した。原水には非吸着性トレーサとしてNaClを入れて流出水のCl⁻濃度を測定した。トレーサ実験は破過と洗出し実験の両過程で行った。サンプル中のTCE分析は前報と同じく10mL用バイアルを用いヘッドスペース法を用いてECDガスクロマトグラフで行った。

5. 定常流カラム実験と解析の結果及び考察

ガス及び水に対する定常流カラム実験の非吸着性トレーサの破過及び洗出し実験結果をFig. 7, 8に、TCEの破過及び洗出し実験結果をFig. 9~12にプロット点で示す。縦軸は入口濃度C⁰で無次元化し、横軸は非吸着性トレーサでは実測の(L/v)で、TCEでは実測の(1+η)×(L/v)で無次元化して示した。実験における精度を示すために実測(L/v) [式(28), (30)から求められる]と実験条件のv, Lから計算される(L/v)の比較、及びTCEの入量と出量の比を、無次元化したTCE注入継続時間及び測定時間と共にTable 4に示す。比較的良好に一致していたがRun 8, 9では後者の値の一致が良くない(しかし、後述するようにK_pはよく一致している)ので、流出水中TCE濃度を補正して以下の解析に用いた。

5.1 Pe数の測定結果と考察

2.3.1の方法によりPe数を求めてTable 5に示す。また、模擬した結果を実線でFig. 7, 8に示す。実験カラム内の混合は拡散モデルにより良好に模擬でき、混合度は比較的大きいことが分かる。

ガス系について2.2.1に述べた理論により考察する。D_p=0.2cmとし、v=0.15cm²/s(air), D₀≒360cm²/h(筆者らの測定による)とくと、Pe_p<0.02となり、Dは式(17)から求まる。n=2とする^{14, 15)}とPe数はvに比例し、Table 5に示した値となりオーダー的によく一致している。

水系ではv=0.01cm²/s, D₀≒0.036cm²/h(Wilke法により推算¹²⁾)とくと、Pe_p>16となる。中間域にあるとしてPe'=0.1とにおいて計算すると、vによらず、Table 5のようになる。水系の実験でもPe数はオーダー的によく一致している。次のβ, fの決定の際にはいずれも実測値(平均値)を用いた。

5.2 K_pの測定結果と考察

2.3.2の方法で求めた結果をTable 5に示す。併せて回分式バイアル実験¹⁾により求めたK_pも示した。得られたK_p'をTable 1のK_p'と比較しても両者の一致は良好であり、本実験の精度は良好であったと思われる。なお、Run 4についてはTCE濃度が十分に低下するまで実験を継続できなかったので次のβ, fの決定の際にはRun 3のK_pを用いて

Table 3 Experimental Conditions (water-fluid)

Run No.	Sorbent ^{a)}	L [cm]	v [cm/h]	ε [-]	ρ _s [g/cm ³]	C ⁰ (TCE) [ug/L]	C ⁰ (Cl ⁻) [mg/L]
6	S.R.R	9.4	7.06	0.575	2.22	149	87.1
7	S.R.R	9.5	3.61	0.528	2.22	149	87.1
8	Ash A	9.5	7.36	0.543	2.65	154	171
9	Ash A	9.4	3.82	0.514	2.65	154	171

a) All packed sorbents were fractions passed through 4.0mm-sieve

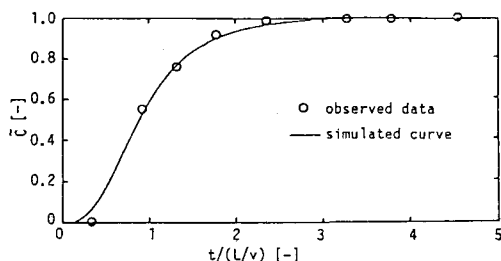


Fig. 7 Observed and simulated N2-gas breakthrough curves (Run 2)

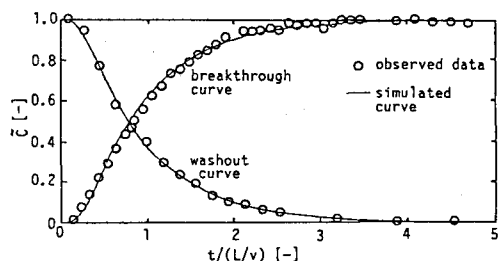


Fig. 8 Observed and simulated Cl⁻ breakthrough and washout curves (Run 7)

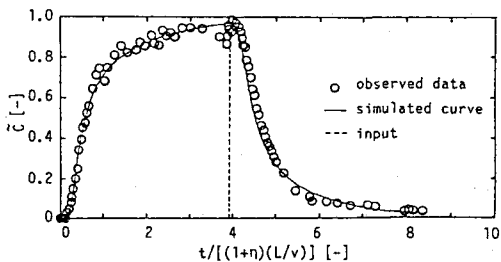


Fig. 9 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 2)

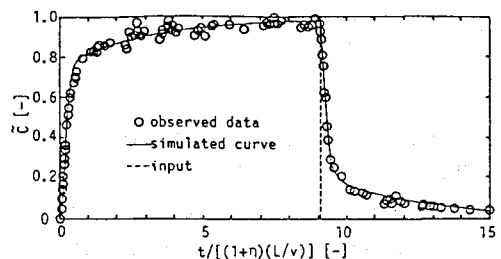


Fig. 10 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 3)

η を計算した。

5.3 β ($K_s a_s$), f の測定結果と考察

既に求めた Pe と η を用いて β と f を探索した。その結果をTable 6に示す。模擬した結果をFig. 9~12に実線で示す。 β を $K_s a_s$ に換算して同表に示した。 $K_s a_s$ 値は $k_s a_s$ に比べて一桁近く小さく、廃棄物内の拡散抵抗が律速段階ではないと思われる。したがって、ガス系では水膜内拡散が律速していると思われ、Ash AとS.R.R.の違いは後者の方が吸水性に優れていて水膜の厚みが薄いためと思われる。また、S.R.R.では含水率の小さなRun2の方が大きな $K_s a_s$ を示している。即ち、含水率が大きい程水膜が厚く、 $K_s a_s$ は小さくなると思われる。Run1,2では、その傾向を示している。また、輸送モデルによる模擬は脱着過程も含めて良好であった。 f は0.2~0.6の値となったが、モデル曲線に対する f の影響は小さく正確に決めることは難しい(余り正確に決める意味がない)。

水系の実験ではいずれも $K_s a_s \approx 0.04 \text{ h}^{-1}$ となり、この場合も水境膜における物質移動が律速していると考えられる。モデルによる模擬はRun6,7において収着の後半部において余りよく一致しなかった。

2.2.1に述べた理論により k_L , k_F を評価する。まず、式(14)により、 k_L を計算する。5.1と同様の数値を用いると、Table 6ようになる。また、 $\phi=1.0, 0.5, 0.2, 0.1$ に対して k_F を計算すると、Table 6ようになる。水系について実測の $K_s a_s$ ($\approx k_L a_s / K_p$)と k_L を比較すると、 v の大小に $K_s a_s$ の大小が必ずしも対応していないが、廃棄物の種類によらず、ほぼ同じ $K_s a_s$ が求まったことが理解できる。ここで、 $k_L=1 \text{ cm/h}$, $K_p=10 \text{ mL/g}$ とおくと、 $a_s=0.4 \text{ cm}^2/\text{g}$ となる。ガス系について、この a_s 値と実測の $K_s a_s$ ($\approx k_F a_s / (\gamma_1 K_p)$)値を使い、 $\gamma_1=3\sim 4$ (Fig. 4参照)とおき、 k_F を求めると、湿Ash Aで $k_F \approx 1.5\sim 2.0 \text{ cm/h}$, i.e., $\phi \approx 1.0$ となり、ほとんどの水分が水膜となっていると思われる。一方、湿潤S.R.R.でRun1は $k_F \approx 11.3\sim 24 \text{ cm/h}$, Run2は $12\sim 18 \text{ cm/h}$ となり、Table 6を見ると、Run 1, 2共に $0.1 < \phi < 0.2$ で含水分の1~2割程度が水膜になっていると推測される。

6. おわりに

廃棄物層内での揮発性非イオン性有機化合物の挙動を解明するため、揮発性非イオン性有機化合物としてトリクロロエチレン(TCE)を、廃棄物として破砕不燃ごみ(S.R.R.)と焼却残さ(Ash A)を用いて、①湿潤廃棄物-ガス間の分配係数、②湿潤廃棄物層内を流れるガスによるTCEの輸送、

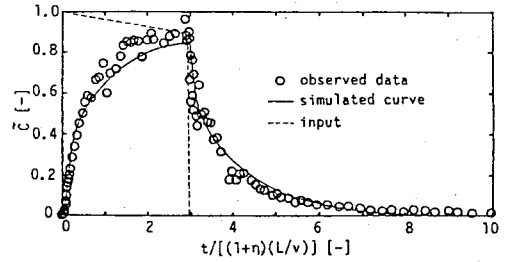


Fig.11 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 7)

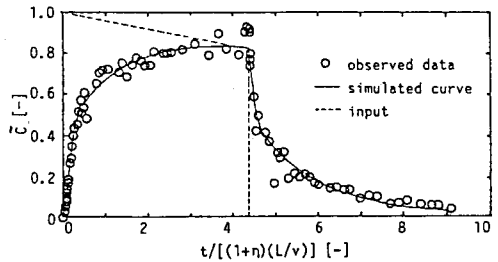


Fig.12 Observed and simulated TCE breakthrough and washout curves (Run 8)

Table 4 Representations of experimental accuracy by comparison of observed and calculated retention time of C_1^- or N_2 gas and the ratio of $(TCE)_{IN}$ and $(TCE)_{OUT}$

Run No.	L/v, [h]	(TCE) (TCE) _{IN} ^{OUT}	TCE input Interval[-] ^{a)}	Observed Interval[-] ^{b)}	
1	0.198	0.186	0.987	5.25	11.41
2	0.225	0.223	1.012	3.90	8.38
3	0.229	0.224	0.990	9.06	21.03
4	1.12	1.09	0.952	2.06	3.91
5a)	0.339	0.348	a)	2.32	2.32
6	1.34	1.33	0.987	5.99	20.53
7	2.73	2.60	0.985	2.94	9.44
8	1.30	1.29	0.666	2.33	4.89
9	2.51	2.43	0.428	4.35	9.14

a) calculated by using v and L in Table 2 and 3

b) dimensionless time divided by $(1+n)(v/L)$

c) breakthrough curve only d) not estimated

Table 5 Comparisons of Pe numbers between observed and estimated and K_p between observed and referred from ref.1 (batch sorption isotherm experiment)

Run	(Pe) _{obs}	(Pe) _{est}	(K_p) _{obs}	(K_p) _{batch}
1	12	18	17.2	-
2	5	13	17.2	-
3	4	13	24.4	-
4	1.2	3	-	-
5	6.5	32	0.9	-
6	1.0/9.0	8.2	10.0	10.3/9.0b)
7	3.0/2.5	9.0	8.3	-
8	3.0/6.0	8.7	11.3	11.6/10.8b)
9	5.5/6.0	8.9	10.3	-

a) (K_p')_{obs} when gas-fluid

b) unpublished data (by headspace analysis method)

c) from ref.1 - : not determined

Table 6 Parameters for simulations and its optimized f , β and $K_s a_s$ and estimated k_F , k_L and ϕ_F depending on ϕ

Run No.	used parameters	optimized values			estimated k_F and k_L by §2.2 on ϕ [cm/h]				ϕ_F [cm]
		f	β	$K_s a_s$ [h^{-1}]	$\phi=1.0$	$\phi=0.5$	$\phi=0.2$	$\phi=0.1$	
1	12	59.7	0.35	0.0293	0.15	2.3	4.5	11.3	0.016
2	5	47.6	0.61	0.0531	0.24	3.0	6.0	15.0	0.012
3	4	84.9	0.24	0.0053	0.023	3.6	7.2	18.0	0.010
4	1.2	81.7	0.28	0.0194	0.017	3.6	7.2	18.0	0.010
5	6.5	3.5	1.0	-	-	-	-	-	-
6	5.0	16.5	0.52	0.0546	0.041	-	-	0.96	-
7	2.75	16.5	0.19	0.109	0.040	-	-	0.82	-
8	4.5	25.2	0.18	0.0525	0.040	-	-	1.02	-
9	5.75	24.3	0.15	0.113	0.045	-	-	0.85	-

③廃棄物層内を流れる飽和水によるTCE輸送について基礎的な実験を行い、次のような結論を得た。

1) ガス中のTCEの湿潤廃棄物への等温収着も線形式で表せる。この時の分配係数 K_p' を K_p と H から表現する式(5)を示し、補正係数 γ^C を実験的に求めた。

2) 廃棄物層内におけるTCE輸送の実験方法、解析モデルとその解析手順を示した。収着速度式に物質移動型の速度式を提案した。

3) 廃棄物層のガス及び水の流れによる混合拡散係数 D について、粒子充填層の理論により概略値を推定し得る。

4) TCEの破過-洗出し曲線に対して、平衡収着率 f と収着速度定数 $K_s a_s$ を用いたモデルにより、よく模擬できた。

5) 収着速度定数(総括物質移動容量係数)は、湿潤廃棄物層-ガス流体では水膜での拡散抵抗が、廃棄物-飽和水流体では水境膜での拡散抵抗が、律速となって定まると考えられる。物質移動係数 $k_L, k_G, k_F(\phi), a_s$ の概略値について示した。

本論文では、廃棄物層内における輸送現象のうち、湿潤廃棄物層内でのガスによる輸送と廃棄物層中での飽和水による輸送について述べたが、今後、さらに、不飽和水流れとガス流れが同時に存在する廃棄物層内での輸送現象について研究を進めたい。また、小規模な実験での結果が、実際の廃棄物埋立処分場内にも適用できるかどうか、重要な問題であり、今後共検討したい。

なお、本論文の一部は第44回土木学会年次講演で口頭発表した^{16,17)}。最後に、本研究に協力していただいた当講座 松尾孝之技官及び須賀研二君、後藤 聖君に深く感謝致します。また、本研究は文部省科学研究費一般研究C(課題番号63550390)の援助を受けている。

Appendix 固体内への浸入速度を物質移動速度で表現する

固体表面に到着したTCEは固体内に拡散浸入していくと考えられる。したがってFig.A.1に示すように、廃棄物を一次元的な平板(厚さ $2\delta_H$)でモデル化すれば、TCE輸送モデルは次式で表現される。ただし簡単化のために流体側には境膜抵抗がないとする。

式(10),(11)に対応して

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \xi} - \frac{\eta}{\lambda} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \xi} \Big|_0 \quad (A1)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tau} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial \xi^2} \quad (A2)$$

ただし式(A1),(A2)では S は x の関数でもあるが、式(10),(11)の S は固体内 S の x 方向平均値を示す。

式(A1),(A2)を式(18)~(20)の境界条件、初期条件、及び次の条件で解くと、式(21)と同じ解になる。ただし式(23)の m が式(A5)のように替わる。

$$S = S^* = K_p C(z, t) \quad \text{at } \xi = 0 \quad (A3)$$

$$(\partial S / \partial \xi) = 0 \quad \text{at } \xi = 1 \quad (A4)$$

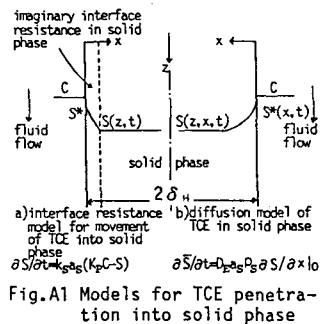
$$m = 1 + \eta (\tanh \sqrt{s \lambda}) / \sqrt{s \lambda} \quad (A5)$$

ここで m を s のべき乗に展開して式(23)と(A5)を比較すると

式(23) 式(A5)

0次項	$1 + \eta$	=	$1 + \eta$
1次項	$-\eta / \beta$	=	$-\eta \lambda / 3$
2次項	η / β^2	=	$2 \eta \lambda^2 / 15$
3次項	$-\eta / \beta^3$	=	$-17 \eta \lambda^3 / 315$

したがって $\beta = 3 / \lambda$ i.e. $k_s a_s = 3 D_E / \delta_H^2$ とすれば、式(10),(11)と式(A1),(A2)の解 $C_{OUT}(t)$ はほとんど一致する。よって固体内拡散を物質移動型速度式で表現することが可能である。



〔参考文献〕

- 1) 李 東融, 田中信寿, 神山桂一; 衛生工学研究論文集, Vol. 25, No. pp. 15-20, 1989
- 2) S. W. Karickhoff, D. S. Brown and T. A. Scott; Wat. Res., Vol. 13, pp. 241-248, 1979
- 3) Rene' P. Schwarzenbach and J. Westall; E. S. & T., Vol. 15, No. 11, pp. 1360-1361, 1981
- 4) C. T. Chiou, P. E. Porter and D. W. Schmedding; E. S. & T., Vol. 17, No. 4, pp. 227-231, 1983
- 5) P. S. C. Rao, J. M. Davidson, R. E. Jessup and H. M. Selim; Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 43, pp. 22-28, 1979
- 6) D. R. Garbarini and L. W. Lion; E. S. & T., Vol. 19, No. 11, pp. 1122-1128, 1985
- 7) L. Lapidus and N. R. Amundson; J. Phys. Chem., Vol. 56, pp. 984-988, 1952
- 8) Y. Inoue and W. J. Kaufman; Health Physics, Vol. 9, pp. 705-715, 1963
- 9) M. Th. Van Genuchten and P. J. Wierenga; Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 40, pp. 473-480, 1976
- 10) 鈴木基之: 固体反応プロセスにおける熱・物質移動 (第1章), 化学工学協会編, 固体反応プロセス工学, 横書店, pp. 10-20, 1979
- 11) 堀田和之: プロセス動特性, 培風館, 1975
- 12) 佐藤一雄: 物性定数推算法, 丸善 (株), pp. 308-310, 1963
- 13) 森沢真輔, 井上頼輝: 衛生工学研究論文集, Vol. 21, pp. 43-55, 1985
- 14) 田中信寿, 高畑恒志, 神山桂一; 衛生工学研究論文集, Vol. 22, pp. 37-47, 1986
- 15) C. A. Moore, et al; ASCE, Vol. 108, No. EE1, pp. 89-106, 1982
- 16) 須賀研二, 李 東融, 田中信寿, 神山桂一; 第44回土木学会年講集, 第2部, pp. 966-967, 1989
- 17) 李 東融, 後藤 聖, 田中信寿, 神山桂一; 第44回土木学会年講集, 第2部, pp. 942-943, 1989

〔Nomenclature〕

a_0, a_1, a_2, a_3 : zeroth, first, second, and third moment	(-)
a_s : effective specific surface area	[cm ² /g]
C: tracer concentration (TCE, Cl ⁻ or N ₂)	[μg/L, mg/L], (-)
$\tilde{C}$: dimensionless concentration ($\equiv C/C^0$)	(-)
C^0 : inlet concentration of tracer	[μg/L, mg/L], (-)
$\bar{C}$: Laplace transform of C	(-)
D: axial dispersion coefficient	[cm ² /h]
D_s : TCE diffusivity in solid phase	[cm ² /h]
D_p : particle diameter	[cm]
D_0 : molecular mass diffusivity	[cm ² /h]
F(t): see Fig. 2	
f: fraction of instantaneous equilibrium sorption	(-)
g(t): see Fig. 2	
H: Henry's constant defined by Eq. (2)	(-)

K_p : distribution coefficient between water and solid	[mL/g]
K_p' : distribution coefficient between gas and wet solid	[mL/g]
$K_s a_s$: overall mass transfer capacity coefficient	[h ⁻¹]
k_c : mass transfer coefficient in liquid film	[m/h]
k_s : equivalent mass transfer coefficient in solid	[g/m ² h]
L: length of packed layer	[cm]
m: defined in Eq. (23)	
n: tortuosity	(-)
p_1, p_2 : defined in Eq. (22)	
S: TCE concentration in solid	[μg/g]
S': TCE concentration in wet solid	[μg/g-wet]
$\bar{S}$: average S over the x-direction	[μg/g]
$\tilde{S}$: dimensionless S ($\equiv S/(K_p C^0), S'/(K_p' C^0)$)	(-)
s: Laplace transform operator (dimensionless)	(-)
t: time	[h]
u_0 : superficial velocity ($\equiv v \epsilon$)	[cm/h]
v: mean pore velocity	[cm/h]
w: water content (wet basis)	(-)
x: length from surface of solid plate	[cm]
z: axial distance	[cm]
β : parameter for rate of sorption ($\equiv K_s a_s (L/v)$)	(-)
γ_1, γ_2 : correction coefficients for K_p and H	(-)
$\gamma^C \equiv \gamma_1 / \gamma_2$	(-)
δ_F : water film thickness	(-)
δ_H : pseudo half-thickness of solid waste	[cm]
ϵ : porosity (void fraction)	(-)
ζ : dimensionless length ($\equiv x/\delta_H$)	(-)
η : sorption ability ($\equiv (1-\epsilon)K_p \rho / \epsilon$)	(-)
λ : rate of penetration into solid ($\equiv (v \delta_H / D_s) (\delta_H / L)$)	(-)
μ : viscosity	[g/(cm·s)]
ν : dynamic viscosity ($\equiv \mu / \rho$)	[cm ² /s]
ξ : dimensionless length ($\equiv z/L$)	(-)
ρ : true density	[g/cm ³]
ρ_w : density of water	[g/cm ³]
ρ_s : density of solid	[g/cm ³]
ρ_{su} : apparent density of wetted solid	[g/cm ³]
τ : dimensionless time ($\equiv t/(L/v)$)	(-)
ϕ : fraction of water contributed to film on solid surface	(-)
Pe: Peclet number ($\equiv vL/D$)	
Pe_p : Peclet number ($\equiv D_p u_0 / D_0$)	
Pe' : Peclet number ($\equiv D_p u_0 / D$)	
Re_p : Reynolds number ($\equiv D_p u_0 / \nu$)	
Sc: Schmidt number ($\equiv \nu / D_0$)	
Sh: Sherwood number ($\equiv k_L D_p / D_0$)	
[Subscript and symbol]	
F: water film	G: gas phase L: liquid phase
S: solid phase	SW: wet solid phase IN: inlet
OUT: outlet	' : apparent