

乱さない試料を用いた分子拡散に関する屈曲度, Knudsen 拡散係数と分散長の算出 Estimation of tortuosity for molecular diffusion, Knudsen diffusion coefficient and dispersivity with a undisturbed soil sampler

園田剛大¹, 日比義彦², 小口和明³

1 名城大学・理工学部環境創造学科

2 名城大学・理工学部環境創造学科・hibiy@meijo-u.ac.jp

3 基礎地盤コンサルタンツ株式会社・関東支社

概 要

著者らは、一次元カラム実験結果を用いて土壌ガス中の物質移動解析に必要となる屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散長を求める手法を以前に開発した。これまでにこの手法を用いて、乱した試料の上記のパラメーターを求めてきたが、乱さない試料について実験を行っていなかった。そこで、乱さない試料をカラム内に収納できるように一次元カラムを改良し、千葉県千葉市稲毛区で採取したシルト混じり砂について一次元カラム実験を行った。今回の実験では、試料内の細粒分による不均質性のために有効成分分散係数を精度よく求めることはできなかったが、それでも、一部の試験結果から屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数を求めることができた。

キーワード：屈曲度, 分子拡散係数, Knudsen 拡散係数, 分散長, Dusty Gas Model

1. はじめに

土中ガス中の物質移動の重要なメカニズムとして、Fick の法則が良く知られている(例えば, Jellali et al.¹⁾, Kneafsey and Hunt²⁾または Costanza-Robinson and Brusseau³⁾)。しかし、多成分の土中ガス中の物質移動には、分子量の違いによる非等モル流または土粒子表面にガス成分の分子が衝突して拡散する Knudsen 拡散の影響が生じることが知られている(Curtiss and Hirschfelder⁴⁾, Cunningham and Williams⁵⁾, Mason⁶⁾, Mason and Malinauskas⁷⁾, Thorstenson and Pollock⁸⁾)。ただし、Massmann and Farrier⁹⁾によると、Knudsen 拡散係数が物質移動に大きく影響する透過度の範囲は 10^{-14}m^2 以下となる。このため、分子量の差が少ない2成分で、固有透過度が 10^{-14}m^2 以上となる場合には、前記のように Fick の法則を適用しても問題がない。一方、ほとんどの土壌汚染の場合の土壌ガス中の物質移動は多成分となる。例えば、鉍物油などが地盤中に浸透した際には、鉍物油自体が揮発するが、さらに、好気性微生物により鉍物油を分解する際には酸素を消費し、二酸化炭素を排出する¹⁰⁾。また、嫌気性微生物の場合にはメタンを発生する。

多成分モデルとしては Dusty Gas Model^{3),5),7)}が知られている。Dusty Gas Model は非等モル流または Knudsen 拡散を取扱うことができ、適用範囲が広い。しかし、Dusty Gas Model に必要となる屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散係数をすべて同時に求めた論

文は著者の調べた範囲ではほとんどない。Reinecke and Sleep¹¹⁾は Klinkenberg パラメーター¹²⁾から Knudsen 拡散係数を算出する方法を開発した。一方、Abu-Ei-Sha'r and Abriola¹³⁾は、ガスの流れのない状態のカラム実験結果から、Dusty Gas Model モデルを用いて分子拡散係数、Knudsen 拡散係数、分子拡散に関する屈曲度と Knudsen 拡散に関する屈曲度を求めた。さらに、日比ら¹⁴⁾と Hibi et al.¹⁵⁾ は Dusty Gas Model をもとに、乱した土試料の一次元カラム実験結果より屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散長を同時に求めた。

そこで、本研究では、日比ら¹⁴⁾が開発した手法により乱さない試料についても屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散長を求めることができるか検証することを目的に、乱さない土試料について一次元カラム実験を行った。

2. 屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散係数の算出方法

今回の一次元カラム実験ではカラム内を最初に満すバックグラウンドガスとバックグラウンドガスを満たした後に流すトレーサーの2成分に関する実験を行い、トレーサーガスの濃度分布を求めた。トレーサーガスを成分 A とすると、Dusty gas モデルを考慮した成分 A に関する移流分散方程式は以下の式(1)となる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \mathbf{V}_{gA}^* \cdot \nabla C_A = \nabla \cdot (D_A^* \nabla C_A) \quad (1)$$

ここで、 C_A は成分Aの濃度[M/L³]、 t は時間[T]である。また、 D_A^* を成分Aの屈曲度を考慮した分散係数[L²/T]、 V_{gA}^* を土壌ガス中の成分Aの流速[L/T]とすると $D_A^* = D_A/\theta$ と $V_{gA}^* = V_{gA}/\theta$ となり、それぞれを有効成分分散係数[L²/T]と有効合成流速[L/T]と称する。

さらに、Dusty Gas Modelより各ガス成分のモル分率と有効成分分散係数の逆数の関係が以下の式(2)のように得られる¹⁴⁾。

$$\frac{1}{D_A^*} = \frac{1}{\tau_m D_{AB}} (\alpha - 1) X_A + \frac{1}{\tau_m D_{AB}} + \frac{1}{\tau_p D_A} + \Delta_{Mech} \quad (2a)$$

$$\frac{1}{D_B^*} = \frac{1}{\tau_m D_{AB}} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) X_B + \frac{1}{\tau_m D_{AB}} + \frac{1}{\tau_p D_B} + \Delta_{Mech} \quad (2b)$$

ここで、 X_A と X_B は成分Aと成分Bのそれぞれのモル分率[無次元]、 D_{AB} は成分Aと成分Bの分子拡散係数[L²/T]、 τ_m は分子拡散に関する屈曲度[無次元]、 D_A と D_B は成分Aと成分BのそれぞれのKnudsen拡散係数[L²/T]、 τ_p はKnudsen拡散に関する屈曲度[無次元]、 Δ_{Mech} は有効成分分散係数を逆数とした場合の機械的分散に関する量[T/L²]である。ただし、 $\alpha = \tau_p D_B / \tau_p D_A$ とした。

今回の研究では、Powellの共役方向¹⁶⁾を用いた逆解析を用いて、一次元カラム実験のトレーサーガスの濃度分布に式(1)が最適化するように式(1)の D_A^* と V_{gA}^* を求め、さらにそれらの値より式(2)の $\tau_m D_{AB}$ 、 $\tau_p D_A$ と $\tau_p D_B$ を求めた。

成分Aの X_A と $1/D_A^*$ および成分Bの X_B と $1/D_B^*$ の関係がトレーサーガスのモル分率の小さい値の範囲を除いて直線関係になることが日比・田口¹⁴⁾とHibi et al.¹⁵⁾により報告されている。そこで、それぞれの直線の勾配 $m_A = (\alpha - 1) / \tau_m D_{AB}$ と $m_B = (\alpha - 1) / \alpha \tau_m D_{AB}$ を用いて以下の式(3)から $\tau_m D_{AB}$ を求めることができる。

$$\tau_m D_{AB} = -\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \quad (3)$$

α は m_A と $\tau_m D_{AB}$ により以下の式(4)から求められる。

$$\alpha = m_A \tau_m D_{AB} + 1 \quad (4)$$

X_A と $1/D_A^*$ の相関関係の直線の切片を $Y_A = 1/\tau_m D_{AB} + 1/\tau_p D_A$ とし、 X_B と $1/D_B^*$ の相関関係の直線の切片 $Y_B = 1/\tau_m D_{AB} + 1/\tau_p D_B$ とすると以下の式により $\tau_p D_A$ を求めることができる。

$$\tau_p D_A = \frac{\alpha - 1}{\alpha(Y_A - Y_B)} \quad (5)$$

さらに、 $\tau_p D_B$ は $\tau_p D_A$ と α により以下の式(6)から求められる。

$$\tau_p D_B = \alpha \tau_p D_A \quad (6)$$

また、 τ_m は土粒子に障害のない成分Aと成分Bの分子拡散係数 D_{AB} と式(3)より得られた $D'_{AB} = \tau_m D_{AB}$ との比となり、以下の式(7)から求めることができる。

$$\tau_m = D'_{AB} / D_{AB} \quad (7)$$

トレーサーガスが成分Aの場合の機械的分散係数 D_{Mech}

は、有効成分分散係数 D_A^* 、 $\tau_m D_{AB}$ と $\tau_p D_A$ により以下の式で表される。

$$D_{Mech} = D_A^* - \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_m D_{AB}} + \frac{1}{\tau_p D_A} \right)} \quad (8)$$

3. 一次元カラム実験

3.1 実験方法

今回の実験で用いた一次元カラム実験装置の概要を図1に示す。図1に示すようにカラムは半割りとなり、長さ90cm、外径7cm、内径5cmの亚克力製である。また、カラムと土試料のクリアランスを充填するためにベントナイトを水で溶かした粘性の高い液体とシリコンシーリング剤をカラム内側に塗布した。図1に示す半割りのカラムのステンレス網間に90cmの土試料を収納し、一方の半割りカラムを被せてボルトでカラムを固定した。

図1に示すように、二酸化炭素(太陽日酸 規格G2 純度99.99)および窒素(太陽日酸 規格G2 純度99.999)のガスタンクに繋げた加圧側の圧力調整器(FAIRCHILD MODEL10 0~15kPa、圧力計 最大圧力5.0kPa 最小目盛0.1kPa)によりバックグラウンドガスをカラム内に流し、カラム内をバックグラウンドガスで満した。その後、三方コックを切り替えてトレーサーガスをカラム内に流し、所定の時間に17箇所的气体採取口(おねじコネクタ(株式会社コーヨー RGM 05818 にセプタム HAMILTON 9mm DIA 12/PK を取り付け付けた構造)からカラム内のガスをガスシリンジ(SGE Analytical Science 最大目盛1.0mL 最小目盛0.02mL)で採取した。採取したガスのガス分析をガスクマトグラフ(株式会社ジェイサイエンスラボ GC7000T 熱伝導型検出器)により行い、トレーサーガスの濃度分布を求めた。なお、トレーサーガスを流す際のカラム両端での圧力差は前記の加圧用圧力調整器と排出側のバックプレッシャー用圧力調整器(FAIRCHILD MODEL 10BP 0~15kPa 圧力計 最大圧力5.0kPa 最小目盛0.1kPa)で0.3kPa、0.6kPaと0.8kPaに設定された。なお、排出側にはガスの流量を測定するために流量計(株式会社堀場エステック SEF51 最小目盛0.01L/min 最大流量0.5L/min)と5箇所に電気式圧力計(株式会社東京測器研究所 PW-100kPA 最大測定圧力100kPa 最小目盛0.005kPa)を設置した。

今回の実験では、千葉県千葉市稲毛区長沼原町(基礎地盤コンサルタンツ株式会社千葉倉庫)でトリプルチューブサンプリングにより採取した乱さない試料を用いた。この試料は、深さGL-6.5-7.5mから採取された、下総層群木下層に位置するシルト混じり砂層である。この土試料の粒度組成は礫分0%、砂分82.5%、シルト分12.1%、粘土分5.4%となり、また、土粒子の密度は2.73g/cm³となった。

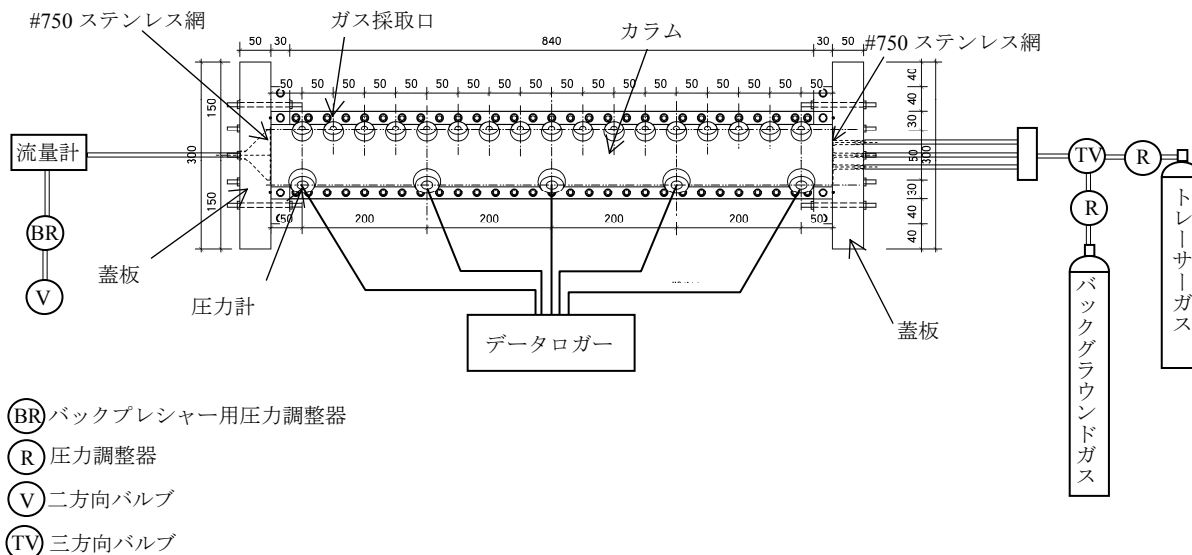


図 1 一次元カラム装置

3.2 実験結果

カラム両端での圧力差が 0.3kPa の場合の一次元カラム実験結果より得られた二酸化炭素の有効成分散係数 $D^*_{CO_2}$ の逆数とモル分率の関係と窒素の有効成分散係数 $D^*_{N_2}$ の逆数とモル分率の関係を図 2 示す。また、0.6kPa と 0.8kPa の場合についてはそれぞれ図 3 と図 4 に示す

今回実施した乱さない試料を用いたカラム実験では、図 2～図 4 に示すように実験結果にバラツキが大きいことが分る。また、有効成分散係数の逆数とモル分率の相関係数は、圧力差 0.8kPa で、トレーサーガスを窒素とした場合に 0.824 と大きい値となるが、その他は 0.024～0.418 と低い値となり、有効成分散係数の逆数とモル分率の相関性は低い結果となった。しかし、日比・田口¹⁴⁾の実験によると乱した試料をカラムに詰めた場合には、実験データのばらつきも少なく、かつ、相関係数も 0.7～0.9 程度になった。日比・田口¹⁴⁾の実験と同様にトレーサーガスが二酸化炭素の場合には、 $D^*_{CO_2}$ の逆数と二酸化炭素のモル分率の関係は正の相関関係を示し、 $D^*_{N_2}$ の逆数と窒素のモル分率の関係は負の相関関係を示す傾向となった。また、トレーサーガスのモル分率が 0.1 以下で $D^*_{CO_2}$ の逆数と $D^*_{N_2}$ の逆数が大きい値を示す傾向も日比・田口¹⁴⁾の乱した試料の実験結果と同様となった。

今回の実験の $D^*_{N_2}$ と $D^*_{CO_2}$ についてバラツキが大きくなった原因に試料内の不均質性が考えられる。乱さない試料をカラムに収納する際に土試料を観察した結果、所々に細粒分を多く含む箇所があった。このことより土槽内をガスがスムーズに流れなかった可能性がある。このことがトレーサーガスの濃度分布に影響を与え、正確に $D^*_{CO_2}$ と $D^*_{N_2}$ を逆解析により求めることができなかつた可能性がある。トレーサーガスのモル分率が 0.1 以下で有効成分散係数の逆数が大きくなる原因としては、Hibi et al.¹⁵⁾が示したように、トレーサーガスのモル分率が低い範囲で実験結果の濃度分布と逆解析結果の濃度分布に差が生じたこ

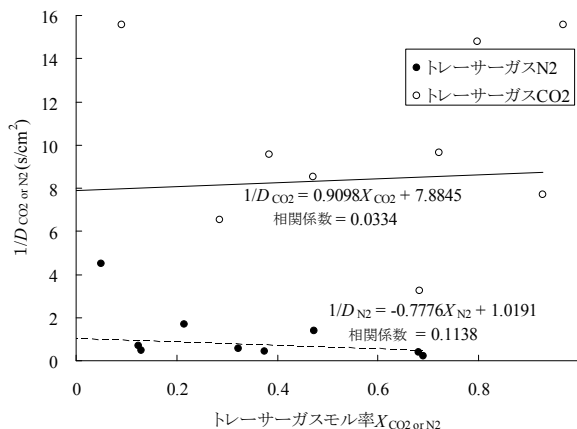


図 2 モル分率と有効成分散係数の逆数の関係 (圧力差 0.3kPa)

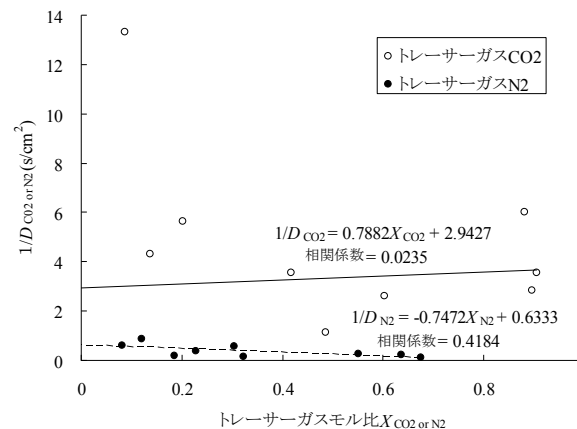


図 3 モル分率と有効成分散係数の逆数の関係 (圧力差 0.6kPa)

とが考えられる。

図 2～図 4 の結果をもとに、今回の土試料の屈曲度を考慮した二酸化炭素と窒素の拡散係数 $D'_{CO_2-N_2}$ 、二酸化炭素の Knudsen 拡散係数 D'_{CO_2} 、窒素の Knudsen 拡散係数 D'_{N_2} および機械的分散係数 D_{Mech} を算出すると表 1 のようにな

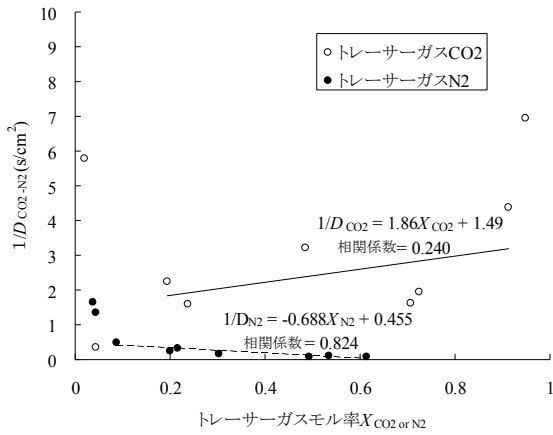


図 4 モル分率と有効合成分散係数の逆数の関係 (圧力差 0.8kPa)

った。なお、分子拡散に関する屈曲度 τ_m を算出する際の大気中の二酸化炭素と窒素の分子拡散係数は $0.149\text{cm}^2/\text{s}$ とした。

表 1 屈曲度を考慮した拡散係数と Knudsen 拡散係数および分散係数の算出結果

圧力差 (kPa)	$D'_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ (cm^2/s)	τ_m	D'_{CO_2} (cm^2/s)	D'_{N_2} (cm^2/s)	α	D_{Mech} (cm^2/s)
0.3	0.187	1.25	0.021	0.025	1.17	0.108
0.6	0.070	0.47	0.023	0.024	1.06	0.323
0.8	0.918	6.16	0.612	1.66	2.71	0.306

表 1 によると、圧力差 0.8kPa の場合の τ_m が 6 以上となり、実際にはありえない屈曲度となった。また、圧力差 0.8kPa の Knudsen 拡散係数についても他の圧力差の Knudsen 拡散係数に比較して 2 オーダー大きくなった。また、圧力差 0.3kPa の場合の τ_m は 1.25 となり、1 より若干大きくなったことより圧力差 0.3kPa の場合の屈曲度を考慮した分子拡散係数が妥当な値か疑わしい。一方、圧力差 0.6kPa の場合の τ_m は 0.467 となり、1 以下となったことより妥当な値と考えられる。圧力差 0.6kPa と 0.3kPa の場合の D'_{CO_2} と D'_{N_2} については同じような値となり、それぞれ $0.021\sim 0.023\text{cm}^2/\text{s}$ と $0.024\sim 0.025\text{cm}^2/\text{s}$ となった。また、 α は二酸化炭素の分子量と窒素の分子量の比の平方根⁷⁾に近い 1.25 程度となることが知られている。一方、今回の実験の α は 1.06~1.17 となり、分子量より求めた α より若干小さいが妥当な値と考えられる。

一方、分散係数については、信用できる $D'_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ の値は圧力差 0.6kPa のみとなるので分散長を求めることができなかった。

4. まとめ

以上の結果より、今回の一次元カラム実験に用いた土試料では細粒分の混入などによる不均質性のために、トレーサーガスの濃度分布およびその濃度分布から逆解析により求めた有効合成分散係数の精度が悪く、有効合成分散係

数の逆数とモル分率の相関を精度良く求めることができなかった。しかし、このような状態でも一部の実験結果から屈曲度を考慮した分子拡散係数と Knudsen 拡散係数を求めることができた。

今回の実験結果の精度が良くない理由として試料中の不均質性が原因であると推定した。しかし、今回の研究では実験を 1 試料のみ行っただけなので、さらに実験を重ね他の問題点がないか検討する必要がある。また、実際に不均質な土試料について実験することはよくあることである。現在の実験方法のようにサンプリングチューブ 1 本 (90cm) すべてを用いて実験を行っている以上、不均質性の影響を受けやすい。そこで、今後は、短い試料長で実験を行う手法について検討すべきである。

参考文献

- Jellai, S. H. Benremita, P. Muntzer, O. Razakarisoa and Schader, G.: A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 60, pp. 31-53, 2003.
- Knesfsey, T. J. and Hunt, J. R.: Non-aqueous phase liquid spreading during soil vapor extraction, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 68, pp. 143-164, 2004.
- Costanza-Robison, M. S. and Brusseau, M. L.: Gas phase advection and dispersion in unsaturated porous media, *Water Resources Research*, Vol.38 No.4, pp.7-1-7-10, 2002.
- Curtiss, C. F. and Hirschfelder, J. O.: Transport properties of multicomponent gas mixture, *Journal of Chemical Physics*, Vol.17, pp.550-555, 1949.
- Cunnigham, R. E. and Williams, R. J. J.: Diffusion gases and porous media, Plenum Press, pp.1-80, 1980.
- Mason, E. A.: Flow and diffusion of gases in porous media, *Journal of Chemical Physics*, Vol.46, pp.3199-3216, 1967.
- Mason, E. A. and Malinauskas, A. P.: Gas transport in porous media the dusty-gas model, Elsevier, pp.30-49, 1983,
- Thorstenson, D. C. and Pollock D. W.: Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent system and the adequacy of Fick's Laws, *Water Resources Research*, Vol.23, No.3, pp.477-507, 1989.
- Massmann, J. and Farrier, D. F.: Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone, *Water Resources Research*, Vol.28, No.3, pp.777-791, 1992.
- 岡村和夫, 田崎雅晴, 黒岩洋一, 日比義彦, 藤縄克之: 地中 CO2 による油污染土壤の簡易モニタリング, 日本地下水学会2006年春期講演会講演要旨, pp.36-39, 2006.
- Reinecke, S. A. and Sleep, B. E.: Knudsen diffusion, gas permeability, and water content in an unconsolidated porous medium, *Water Resources Research*, Vol.38, No.12, pp.16-1-16-15, 2002.
- Klinkenberg, L. J.: The permeability of porous media to liquids and gases, in *Drilling and Production Practice*, pp.200-213, 1941.
- Abu-Ei-Sha' r, W. and Abriola L. M.: Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media: Parameter evaluation, *Water Resources Research*, Vol.33, No.4, pp.505-516, 1997.
- 日比義彦, 田口弘和: Dusty Gas モデルを用いた分散係数と Knudsen 拡散係数の算出方法の開発, 土木学会論文集 C (地圏工学), Vol.67, No.2, pp.198-209, 2011.
- Hibi, Y. and Taguchi, H.: Estimation of mechanical dispersion and dispersivity in a soil-gas system by column experiments and dusty gas model, *Journal of Contaminant Hydrogen*, Vol.131, pp.39-53, 2012.
- 坂和正敏: 非線形システムの最適化 (一目的から多目的へ), 森北出版, pp.87-88, 1996.