

団粒土中の溶質移動に関する可動水・不動水モデルの適用とパラメータ評価

岐阜大学 正会員 佐藤 健
信州大学 正会員 棚橋秀行
岐阜大学 学生員 碓井洋介

1. 研究の目的

土中における可溶性汚染物質の挙動に関する研究は、流れ場の考え方によって2つに分類される。土中の水は全て動いていると考えるもの(可動水モデル, 以下, Mモデルと呼ぶ), もうひとつは、土中には動く水(可動水)と動かない水(不動水)が存在すると考えるもの(可動水-不動水モデル, 以下 MIMモデルと呼ぶ)である。砂層中の移動現象はMモデルで概ね記述でき、分散係数や遅れ係数などの特性値は室内カラム試験からの推定でできる。火山灰土など団粒構造を有する土の間隙は団粒内細間隙と団粒間粗間隙の二重構造で特徴付けられ、こうした団粒構造の土中移動現象は溶質の早期破過とテーリングが特徴的で、Mモデルではこの現象を正確に再現できない。MIMモデルは間隙水を動く水と動かない水に区分して、団粒内細間隙と団粒間粗間隙の流れ場を表現したもので、不動水の形態や位置の考え方によっていろいろなモデルが提案されている。

Skopp and Warrick¹⁾は土粒子全体を包む膜が不動水であると考え、分子拡散が可動水・不動水間の溶質移動の駆動力となるモデルを提案し、Hiester and Vemeulen²⁾は土粒子全体を包む膜と団粒内細間隙の水の両方が不動水であると考え、溶質は可動水と膜状不動水、膜状不動水と団粒内不動水の間を分子拡散によって移動すると考えた。Van Genuchten and Wierenga³⁾は不動水を間隙中の流れない部分の水と考え、不動水と可動水との間の物質移動における時間遅れがテーリングの主因と考えて溶質移動を記述した。

MIMモデルの適用にあたっては、土中水を可動水と不動水に領域区分する必要がある。可動水の存在割合や土粒子が可動水に接触する割合も流れ場を特徴付けるパラメータとして計算の際には必要になる。今のところ、カラム試験から得られる流出破過曲線の特徴から推定する以外に適切な方法は見当たらず、特性値をどのような試験で決めるのか、MIMモデルを実際に適用する上で問題になっている。本研究は、団粒構造を積極的に形成したカラム試験を行ない、得られた破過曲線の解析からMIMモデルの特性値を推定して、試験条件との比較を行ったものである。流れ場の状態とパラメータの間の物理化学的な関係を検討して、パラメータの意味を正確に掴むことができれば、MIMモデルのパラメータ推定に役立つと考え、研究を行った。カラム試験で得られる破過曲線には溶質が通過した流れ場の痕跡が残るはずで、破過曲線を詳細に解析することによって、MIMモデルの特性値は推定できると考えて研究を実施している。

2. MIMモデルの考え方

混合置換を表現する一次元の移流分散方程式は次のように導出される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

ここで、C: 溶質濃度、D: 分散係数、z: 距離、v: 間隙平均実流速 (= q/θ)

q: ダルシー流速、θ: 体積含水率

(1) 式は土中水を全て可動水と考えているが、土中水を可動水と不動水に区分し、溶質移動を記述すると次式のようにになる。

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

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3)$$

ここで、各量の下付添字のm: 可動水、im: 不動水、α: 物質移動係数

v_m: 可動水の平均実流速 (= q/θ_m)

(2), (3) 式の溶質移動の構造は次のようになっている。間隙中に不動水(濃度C_{im})と可動水(濃度C_m)が存在し、濃度差が存在する場合、その濃度差によって濃度の高い方から低い方へ物質移動が起こる。しかし、物質移動は瞬時に行われず、不動水と可動水の濃度変化に時間的遅れが発生する。式(2), (3)は、この時間遅れによってテーリングを表現している。Van Genuchtenら³⁾は土粒子への吸着反応の影響を考慮して(2)式を(4)式のように改良した。

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (4)$$

Parameter Estimation of Mobile-Immobile Transport Model for Aggregated Soil, T. Sato (Gifu University), H. Tanahashi (Shinshu University) and Y. Usui (Gifu University)

ここで、 ρ_d : 土の乾燥密度、 S_m : 可動水と接している部分の単位土質量当たりの吸着量
 S_{im} : 不動水と接している部分の単位土質量当たりの吸着量
 f : 可動水と接している部分の土全体に対する質量比

(3) 式にも同様に吸着反応の影響を組み込み、吸着量 S と溶質濃度 C の間にヘンリー型吸着平衡 $S = k_d C$ が成立することを仮定して、次のようなMIMモデル (以下、Two-Regionモデルと呼ぶ) の基礎式を導出した。

$$(\theta_m + f\rho_d k_d) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f)\rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5)$$

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (6)$$

ここで、 k_d : 固液分配係数

(5), (6) 式で表現される溶質移動の特徴を図-1に示した。図中の $\phi = \theta_m / \theta$ は土中水全体に対する可動水の存在比である。不飽和土の場合は空気も存在するが、溶質の移動・吸着反応には空気相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 (可動水と接触する質量比を f で表現) に溶質が吸着する基本的な構造になっている。

このモデルを実地盤に応用するには、モデルに含まれる D , k_d , α , θ_m , θ_{im} の各パラメータを予め決める必要がある。しかしながら、 k_d 以外、パラメータの効果的な決め方は見あたらず、カラム実験で得られる破過曲線とTwo-Regionモデルの計算結果をフィッティングさせながら決める以外に方法はない。パラメータ推定に役立つように、van Genuchtenらは次のような

(7) ~ (10) 式の4つの無次元量を定義するとともに、 $c_m = C_m / C_0$, $c_{im} = C_{im} / C_0$ (C_0 : 原水濃度), $Z = z / L$, $T = v_m t / L$ として溶質濃度 (C_m , C_{im})、距離 (z)、時間 (t) も無次元化し、解析解を誘導した。

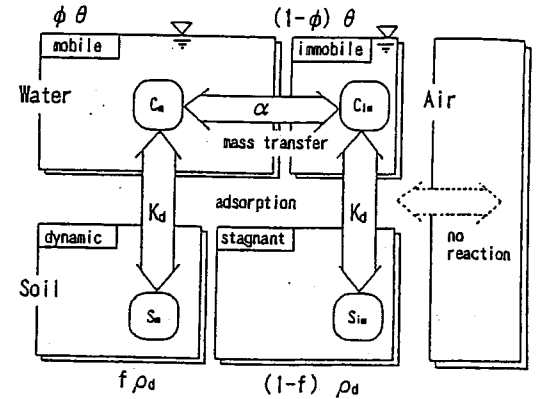


図-1 Two-regionモデルにおける土・水領域間の物質移動と吸着反応

$$\omega \text{ (スタントン数)} = \frac{\alpha L}{v_m} \quad (7)$$

$$\beta \text{ (吸着平衡時における可動水中の溶質の存在割合)} = \frac{\theta_m + \rho_d f k_d}{\theta + \rho_d k_d} \quad (8)$$

$$Pe \text{ (ペクレ数)} = \frac{v_m L}{D} \quad (9)$$

$$R \text{ (遅延係数)} = 1 + \frac{\rho k_d}{\theta} \quad (10)$$

(7) ~ (10) 式の無次元パラメータ (ω , β , Pe , R) と無次元カラム長 $Z = 1$ を既知量として与えると、相対濃度 (c_m , c_{im}) が無次元時間 (T) の関数として得られる。カラム下端から流出するのは可動水であるので、解析解による相対濃度 c_m を追跡すれば、カラム実験で得られる破過曲線上に現れるTwo-Regionモデルの特性値を評価することができる。

3. カラム試験の方法

(1) 装置

今回用いたカラム試験の装置を図-2に示した。内径5 cm、長さ23 cmの透明アクリル製カラムに鹿沼土を一定の充填密度 (1.22 g/cm^3) になるように気泡を除いて充填した。カラムに水道水を流して定常流れ場を作った。定常状態を確認した後、NaCl溶液 (濃度 C_0) を流し、流出濃度 (C) の変化 (破過曲線) を記録した。濃度の計測は硝酸銀滴定法で行った。

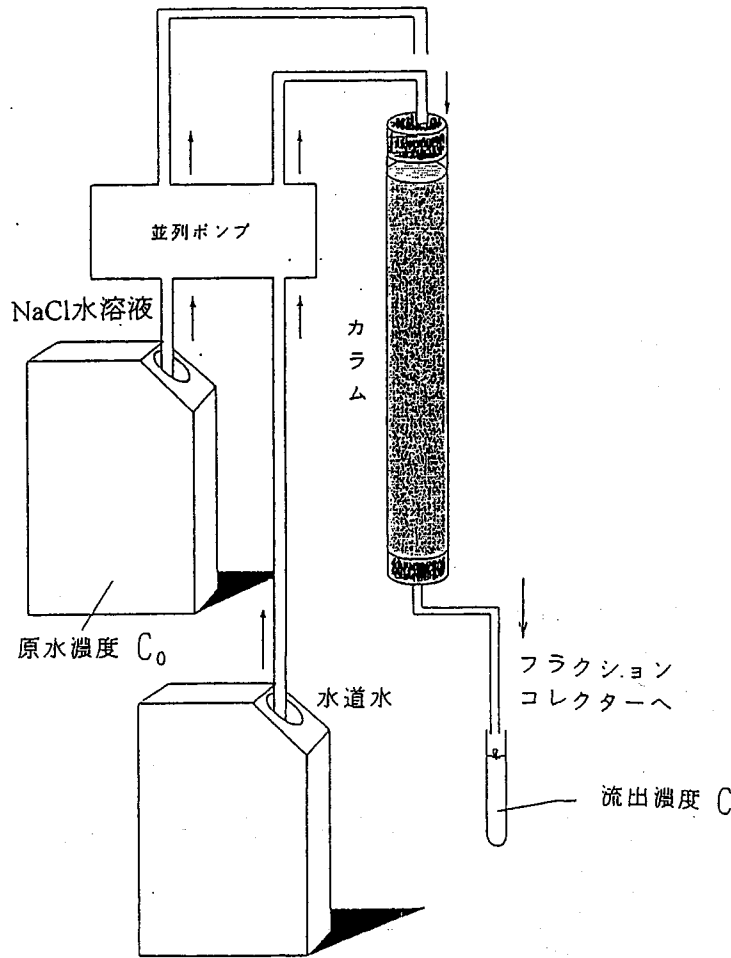


図-2 室内カラム実験装置

(2) 実験条件

パラメータとの関係を調べるために流速、カラム長、溶質濃度を変えた表-1の実験条件を設定した。

表-1 実験条件

実験名	カラム長 (cm)	ダルシー流速 (cm/min)	NaCl濃度 (g/l)	飽和度 Sr (%)
Ex. 1	20	0.422	1.648	67.6
Ex. 2	20	0.051	1.648	67.6
Ex. 3	11	0.224	1.648	86.5 *
Ex. 4	40	0.224	1.648	68.0 *
Ex. 5	30	0.224	1.648	67.6
Ex. 6	55	0.224	1.648	66.2
Ex. 7	20	0.224	0.165	66.1
Ex. 8	20	0.224	16.48	68.8
Ex. 9	20	0.224	1.648	72.5

*はMIMモデルの無次元パラメータを的確に推定できなかった実験例

(3) 試料

試料土として用いた鹿沼土は、土粒子密度 $\rho_s = 2.67 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積 $A_s = 145 \text{ m}^2/\text{g}$ 、(豊浦砂の比表面積は $0.34 \text{ m}^2/\text{g}$)、団粒径 $0.8 \sim 2 \text{ mm}$ であった。なお、鹿沼土の有機炭素含有量はゼロであった。

鹿沼土を所定の密度($\rho_d = 1.22 \text{ g/cm}^3$)に充填後、脱気水を注入し真空ポンプをつかって約一日、脱気を続けた。実験終了後の含水比計測から飽和度を推定すると、いずれの実験も $S_r = 70\%$ 前後となり、団粒内のマイクロ間隙内に閉じ込められた空気を完全には除去できなかった。

4. パラメータの推定

(1) 遅延係数 R

遅延係数 R は (10) 式で定義され、固液分配係数 k_d は次式で与えられる。

$$k_d = \frac{q}{C_0} \quad (11)$$

q : カラム中の土 1 あたりに吸着している Cl^- の質量 (mg/g)

C_0 : 原水濃度 (mg/cm³)

q は (12) 式で算定できるので、カラム試験の結果を用いて k_d は推定できる。

$$q = \frac{\sum M_i - M_c}{M_s} \quad (12)$$

$\sum M_i$: 流出しなかった NaCl 水溶液の質量

M_c : カラム中の NaCl 水溶液の質量

M_s : 鹿沼土の乾燥質量

算定された固液分配係数 (k_d) と遅延係数 (R) の値を表-2 に示した。

表-2 実験条件と固液分配係数 (k_d)・遅延係数 (R)

EX	ダルシー流速 (cm/min)	カラム長 (cm)	原水濃度 (g/l)	固液分配係数 k_d (g/cm ³)	遅延係数 R
1	0.423	20	1.648	0.798	1.64
2	0.051	20	1.648	1.227	1.98
3	0.224	11	1.648	1.053	1.48*
4	0.224	40	1.648	1.051	1.8*
5	0.224	30	1.648	0.886	1.67
6	0.224	55	1.648	0.985	1.89
7	0.224	20	0.165	0.842	1.77
8	0.224	20	16.48	0.816	1.68
9	0.224	20	1.648	0.847	1.64

EX 2, 3, 4 を除き、固液分配係数 (k_d) は 0.8 ~ 0.9 の値をとり、遅延係数 (R) も試験条件によらず、ほぼ一定の値となった。カラム長さが大きくなるほど R は大きく、また原水濃度には依存せずほぼ一定の R が得られた。

(2) フィッティングによるパラメータ推定

カラムから流出するのは可動水で、解析解として得られた相対濃度 C_m とカラム試験から得られた破過曲線をフィッティングすれば、R 以外の 3 つの無次元パラメータ (ω , β , Pe) を推定することができる。この研究では、計測値と解析解の二乗誤差を修正マルカート法で最小化する方法でパラメータ推定を行った。EX5 に対するフィッティングの結果を図-3、全実験ケースに対する推定結果を表-3 に示した。

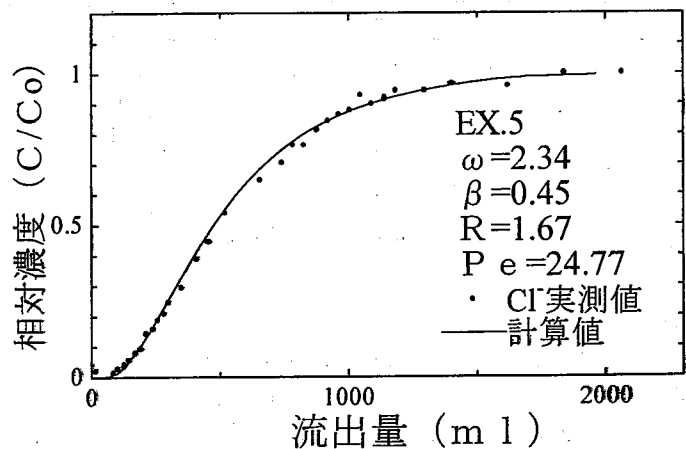


図-3 Two-Regionモデルの fitting 例

表-3 パラメータの推定結果

EX	スタントン数 ω	可動水中の溶質の 存在割合 β	遅延係数 R	ペクレ数 Pe	物質移動係数 α (1/min)	分散係数 D(cm ² /min)
1	3.45	0.43	1.63	26.2	0.345	1.529
2	1.85	0.59	1.71	38.85	0.016	0.106
5	2.34	0.45	1.67	24.77	0.075	1.261
6	1.93	0.58	1.89	39.01	0.028	1.140
7	1.66	0.53	1.78	19.44	0.073	0.911
8	4.15	0.55	1.68	10.22	0.170	1.608
9	3.02	0.54	1.64	13.59	0.120	1.173

5. 実験条件との関係

(1) ペクレ数 (Pe)

ペクレ数は (9) 式で定義されるので、分散係数と実験条件の関係を求め、図-4 (a)~(c)に示した。図-4より分散係数はカラム長と原水濃度にそれほど依存せず、流速に強く依存し、流速が増すほど分散係数は大きくなる傾向が得られた。流速が早くなるほど溶質の散らばりが大きくなる傾向は、Mモデルによる分散係数の推定結果の傾向と同じであり、分散係数の物理的な意味から判断すると、流速が早いほど流速の場所的な変化が大きくなる流れ場の特徴が推測された。

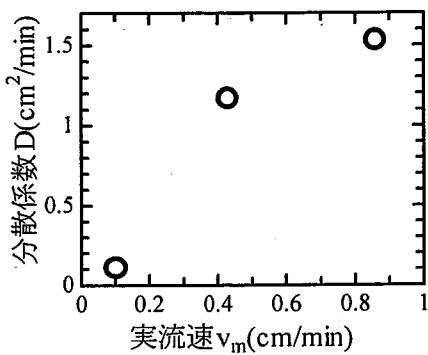


図-4(a) 実流速と分散係数

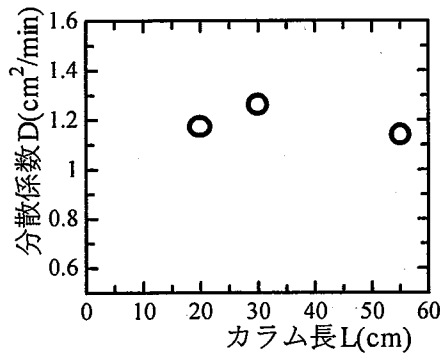


図-4(b) カラム長と分散係数

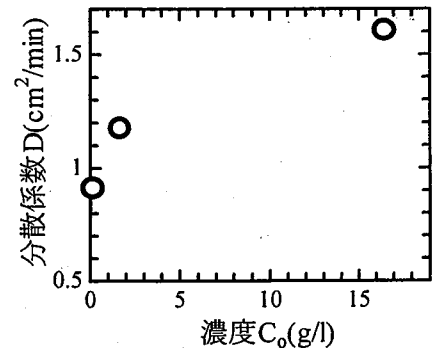


図-4(c) 濃度と分散係数

(2) (吸着平衡時における可動水中の溶質の存在割合)

実験条件と β の関係を図-5 (a)~(c)に示した。 β と原水濃度、カラム長との間に明確な関係は認められないが、実流速との間に一定の傾向的な関係が存在し、実流速の増加に伴って β は減少する傾向が得られた。(8) 式の β には可動水の存在割合 ϕ と可動水と土粒子の接触率 f が含まれる。 $\phi = f$ と考えると、 β は可動水の存在割合 ϕ を示すことになる。並列ポンプによって流入量と流出量を一定にして試験を行ったので、流路つまり可動水領域の変化で実流速を制御したことになり、流速の増加は流路面積の減少で達成されており、可動水領域の体積率 β が減少したと考えられた。

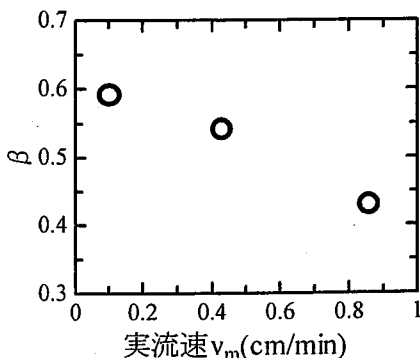


図-5(a) 実流速と β

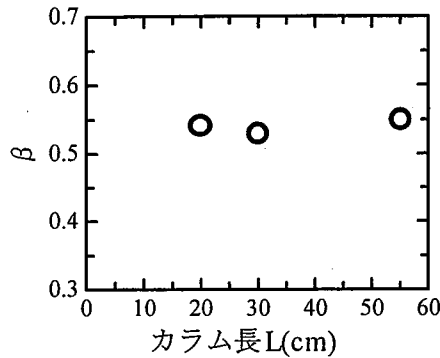


図-5(b) カラム長と β

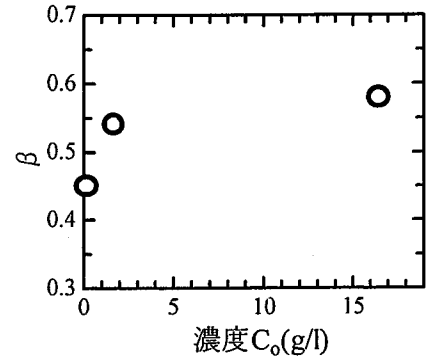


図-5(c) 濃度と β

(3) スタントン数 (ω)

スタントン数 ω は(7)式で定義されるので、物質移動係数(α)と実験条件の関係を図-6(a)~(c)に示した。実流速の増加に対し物質移動係数 α が大きくなっている。これは、流速が増すほど不動水と接触する面積が広がり、物質移動の貢献が増加するからである。原水濃度が大きくなると、可動水—不動水間の濃度差が大きくなり、物質移動の果たす役割が大きくなったものと考えられた。

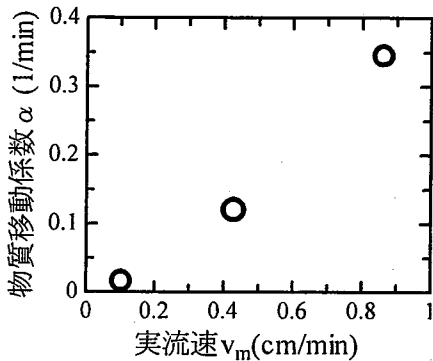


図-6(a) 実流速と物質移動係数

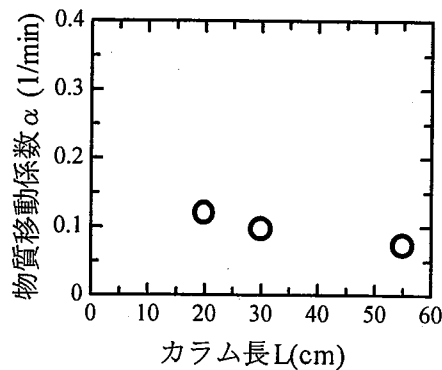


図-6(b) カラム長と物質移動係数

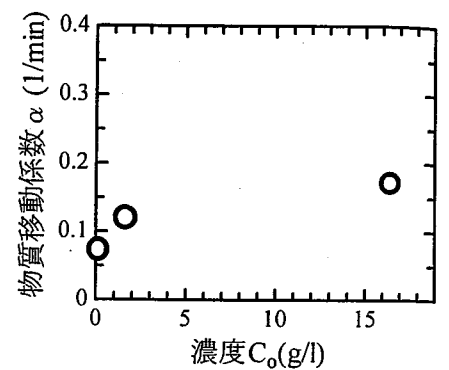


図-6(c) 濃度と物質移動係数

6. 結論

カラム土層に団粒構造を積極的に形成させるため、鹿沼土を用いたカラム試験を行った。実験ケースが少なく、今後さらにデータの蓄積が必要であるが、今回の実験結果の範囲で分かった事柄をまとめると以下ようになる。

- (1) 分散係数の速度依存性が確認でき、可動水モデルによる移流分散式から推定される分散係数—流速の関係と同じように、流速が増すほど分散係数は大きくなることが分かった。
- (2) 物質移動係数の流速依存性が確認でき、流速が増すほど物質移動係数は大きくなることが分かった。また、原水濃度が増すほど、物質移動係数は増加する傾向も得られた。
- (3) 可動水の存在割合と可動水と土粒子の接触分率が等しいことを前提に可動水の存在割合を推定すると、流速が増すほど可動水の存在割合は減少することがわかった。

参考文献

- 1) M. Th. Van Genuchten and P. J. Wierenga: Mass transfer studies in sorbing porous media, 1. Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 40, pp. 473-480, (1976)
- 2) Skopp, J., and A. W. Warrick: A two-phase model for the missible displacement reactive solutes though soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 38, pp. 544-550, (1974)
- 3) Hiester, N. K., and T. Vermeulen: Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. Chem. Eng. progr, Vol. 48, pp. 505-516, (1952)