

飽和多孔体中を流下する有機塩素化合物溶液の濃度低下

Reduction of Concentration in Volatile Organic Compound Solution flowing in Saturated Porus Media

石井義裕*・李 昌洙**・田村道昭***・村岡浩爾****

By Yoshihiro ISHII, LEE Changsoo, Michiaki TAMURA and Kohji MURAOKA

The reduction of concentration of groundwater contaminated by volatile organic compounds is based on two phenomena. One is the convection-diffusion in the liquid zone with flow. The other is the vaporization from surface of groundwater to unsaturated zone, and the transportation from liquid phase to gas phase. Some experiments were carried out in the laboratory. Observing the change of gas concentration in porous media, the mass transfer coefficient from liquid phase to gas phase and vapor rate are researched. Consequently, the behavior of gaseous volatile organic compounds is chased down by utilizing vapor rate on the groundwater surface

Key Words : groundwater, contamination, volatility, trichloroethylene, saturated zone, vaporization

1. はじめに

有機塩素化合物による地下水・土壌汚染の除去方法のうち”ガス抜き法”については、実際の汚染現場においても試みられているが¹⁾、不飽和土壌中でのガス挙動や効率的なガス抜きについての理論的な研究は平田・下村²⁾、江種ら³⁾、著者ら⁴⁾などにより行われているに過ぎない。このように汚染物質を除去する手法について研究が行われている一方、汚染された地下水が流下するにつれて生じる濃度の減少、流下に伴うの揮散量の変化、地下水面の上方の土壌の特性による影響等についての研究が必要になってくると考えられる。

そこで本研究では、土壌が多孔体であることに着目して、多孔体内を流れる汚染地下水の流下中の濃度減少、揮散量の変化について実験的に調べ、揮散量についてはモデル化を行う。その推定値を用いることにより、多孔体気相側の挙動を表現できるかどうか検討する。そのために、(a)多孔体液相から気相(大気中)への揮散、(b)多孔体液相から多孔体気相への揮散の2つの実験モデルを考えることとする。

2. 実験の概要と実験条件

2.1 実験装置の概要

実験装置は図-1に示すような、長さ3m、高さ0.35m、幅0.05mの真鍮製2次元水槽(勾配可変)である。モデル土壌としては完全乾燥状態のガラスビーズ(粒径1mm、間隙率 $\phi = 0.4$)を用い、土壌への吸着や土壌水分への溶解の影響は無視できるものとした。実験は静水状態と流れのある場合を行ったが、流れのある場合は実験装置上流端から一定濃度のトリクロロエチレン(以降TCEと表記)溶液をポンプを用いて定常な等流状態で流し、下流から排水し

* 正会員 工博 大阪大学助手 工学部土木工学科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

** 学生会員 大阪大学大学院 工学研究科土木工学専攻

*** 学生会員 大阪大学大学院 工学研究科土木工学専攻

**** 正会員 工博 大阪大学教授 工学部土木工学科

た。流速は実験装置の勾配を変化させることにより調整した。装置の上面は被覆されておらず、大気に接している。

2.2 実験モデル・実験条件

本研究では図-2、図-3に示すような、(a)、(b)の2つの実験モデルを考えている。すなわち(a)多孔体液相(飽和帯)から気相(入気相)に対する揮散とそれに伴う液相・気相の濃度が減少する現象、(b)多孔体液相(飽和帯)から多孔体気相(不飽和帯)への揮散とそれに伴う液相・気相の濃度減少と気相の拡散現象である。また、それぞれのモデルについて流れのある場合

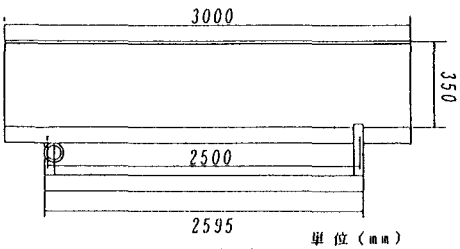


図 1 実験装置概要

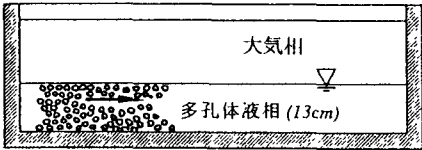


図 2 多孔体液相から気相への揮散モデル

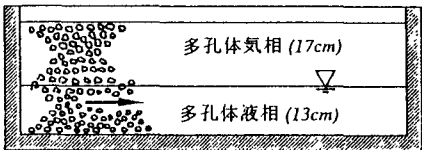


図 3 多孔体液相から多孔体気相への揮散モデル

と静水状態の場合について実験を行い、濃度低下と流速の関係について検討した。いずれの場合も液相の水深は13cmとし、測定点は液相界面付近、気液界面下6、12cmとし、液相濃度を測定した。気相部分については、(a)多孔体液相から気相への実験では気相厚さを22cmとし、(b)多孔体液相から多孔体気相への実験では、多孔体気相厚さを17cmとした。座標軸は装置上流端にx軸原点、気液界面にz軸原点(気相側を正)をとった。測定点は、気液界面上1、8、16cmとしガス濃度を測定した。測定は装置上流端より1.75mの地点で行った。測定時間は0、3、6、9、12、24時間後とし、測定開始時には液相内の濃度は初期濃度になっている。なお、本実験は溶液準備段階から室温を20度に保った恒温室内で行った。濃度分析にはガスクロマトグラフ(ECD)を用いた。実験時の濃度、流速を下表に示す。

多孔体液相から気相				多孔体液相から多孔体気相			
ダルシー流速(m/day)	間隙内平均流速(m/day)	初期濃度(mg/l)	粒子レイノルズ数	ダルシー流速(m/day)	間隙内平均流速(m/day)	初期濃度(mg/l)	粒子レイノルズ数
0 (静止状態)	0	12.0	0	0 (静止状態)	0	10.8	0
0.25	0.62	11.8	2.9×10^{-3}	0.28	0.71	11.8	3.2×10^{-3}
0.55	1.38	10.6	6.4×10^{-3}	0.60	1.50	10.7	7.0×10^{-3}

3. 多孔体液相から気相への揮散現象

多孔体液相から気相への揮散について図-4、5、6にそれぞれ、多孔体液相部(x=1.75m)における静止状態、間隙内平均流速0.62、1.38(m/day)の場合の濃度変化を示す。濃度は初期濃度で無次元化してある。液相濃度は、どの流速時にも界面付近では急な勾配で濃度が減少している。界面からの位置がz=-6、-12cmの場合には、ほぼ一定の濃度を保っており、濃度減少は底面までは達していないので、上流端から測定部の間において液相濃度変化に底面の影響は表れていないと考えられる。そこで、界面からの揮散を考えるため、揮発係数kを用いて、流速変化時・境界条件変更時の影響を評価する。揮発係数kは例えばRathbunら⁵⁾により $dC_L/dt = -kC_L$ で与えられるので、これの解として得られる指数関数 $C_L = C_0 \exp(-kt) \dots \dots (1)$ を実験値に適用する。ここで、 C_0 :初期濃度、k:揮発係数[1/T]、 C_L :液相界面の濃度である。液相濃度は界面の濃度であるが、本研究では測定が困難であるため、気液界面から1cmの深さの液相濃度を便宜的に用いた。その結果、静水状態では $k = 1.8 \times 10^{-5}(1/s)$ 、間隙内平均流速0.62(m/day)では、 $k = 2.1 \times 10^{-5}(1/s)$ 、間隙内平均流速1.38(m/day)では $k = 2.2 \times 10^{-5}(1/s)$ となり、流れの存在により揮散フラックス($Y_0 = kC$ 、 Y_0 は後述)が大きくなっている。

4. 多孔体液相から多孔体気相への揮散現象

多孔体液相から多孔体気相への揮散について図-7、8、9にそれぞれ、多孔体液相部(x=1.75m)における、静止状態、間隙内平均流速0.71、1.50 (m/day)の場合の多孔体液相部の濃度変化を示す。濃度は初期濃度で無次元化してある。液相濃度は、多孔体液相から気相への揮散に比べて濃度減少は小さいが、時間の経過に伴い徐々に濃度が減少している。また、流速の濃度減少に与える影響についても気相へ揮散する場合に比べて違いが表れており、流速の大

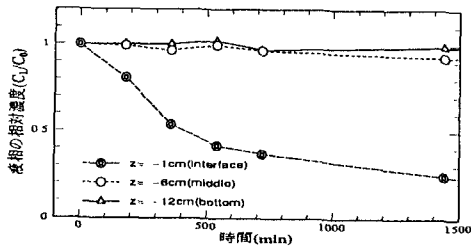


図 4 実験 (a) : 液相濃度 (静水状態)

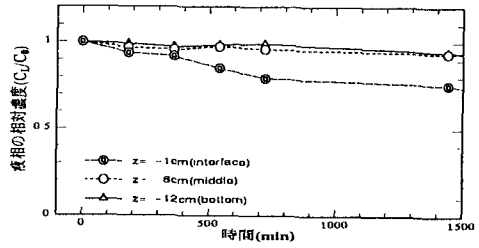


図 7 実験 (b) : 液相濃度 (静水状態)

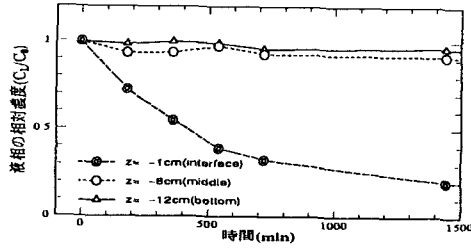


図 5 実験 (a) : 液相濃度 ($u_0 = 0.62\text{m/day}$)

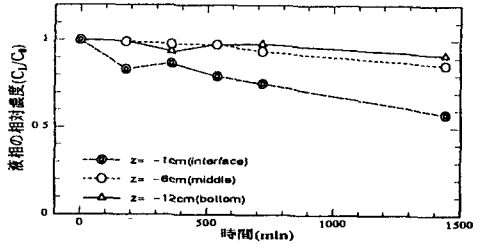


図 8 実験 (b) : 液相濃度 ($u_0 = 0.71\text{m/day}$)

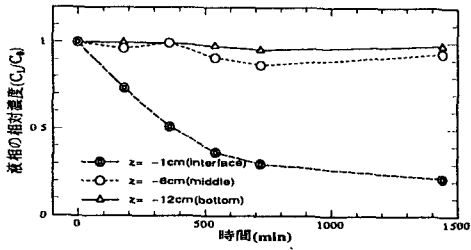


図 6 実験 (a) : 液相濃度 ($u_0 = 1.38\text{m/day}$)

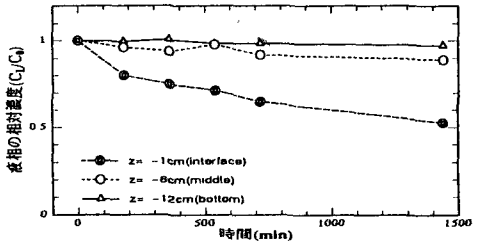


図 9 実験 (b) : 液相濃度 ($u_0 = 1.5\text{m/day}$)

さい場合の方が濃度の減少が速いようである。また、界面からの深さが $z = -6, -12\text{cm}$ の場合には、ほぼ一定の濃度を保っている。ここで、気相への揮散の実験と同様に、界面付近からの揮散を考え揮散係数を求めると、静水状態では $k = 4.0 \times 10^{-6} (1/s)$ 、間隙内平均流速 $0.71(\text{m/day})$ では、 $k = 6.8 \times 10^{-6} (1/s)$ 、間隙内平均流速 $1.50(\text{m/day})$ では $k = 8.5 \times 10^{-6} (1/s)$ となっており、大気相への揮散に比べ約 $1/2 \sim 1/5$ の値となっている。この場合にも流れの存在により揮散フラックスが大きくなっている。これは多孔体液相上部に多孔体気相が存在することにより、気相ガスの拡散が緩やかになり、多孔体気相部にガスが留まることにより揮散が抑制されていると考えられる。

5. 揮散量のモデル化

5.1 理論考察

地下水が流れている場合について、実際の土壌は不均質な場であり局所的にしか拡散方程式、移流分散方程式は適用できない。しかし、本研究では土壌を等粒径ガラスビーズで多孔体として置き換えているため等方的・一様な流れの場となっており、また地下水流れも一方向のみを考えている。さらに気相においては濃度勾配のみによる拡散方程式が支配しているという前提のもとで液相、気相の物質保存式を考えると、それぞれ式-2、式-3と表現できる。但し、気液界面に z 軸原点 (気相側を正)、実験装置上流から x 軸をとる。実験では 1mm 粒径のガラスビーズを用いているため、計算により平均的な毛管上昇高は 1.5cm 程度であると考えられ、さらに目視によると毛管上昇高の変動は $1 \sim 2\text{mm}$ と視測されるので、ここでは平均的な毛管上昇の高さを $z = 0$ とした。

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -u \frac{\partial C_L}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = \phi D_G \left[\frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} \right] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 C_L : 液相濃度、 C_G : ガス濃度、 t : 時間、 u : 水平方向の間隙平均流速、 D_L : TCE の水平方向の多孔体分散係数⁶⁾ (流れのある場合 $3.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$)、 D_T : TCE の鉛直方向の多孔体分散係数⁶⁾ (流れのある場合 $1.33 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)、 D_G : TCE の空気中の拡散係数 ($1.03 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$)、 ϕ : 間隙率 (0.1) である。

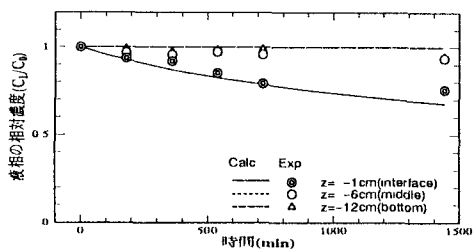


図 10 液相濃度経時変化(静水状態)

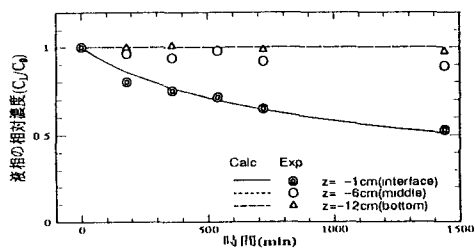


図 11 液相濃度経時変化 ($u_0 = 0.71 \text{ m/day}$)

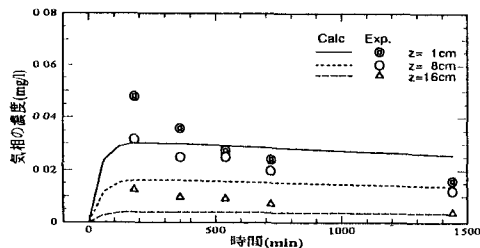


図 12 気相濃度経時変化(静水状態)

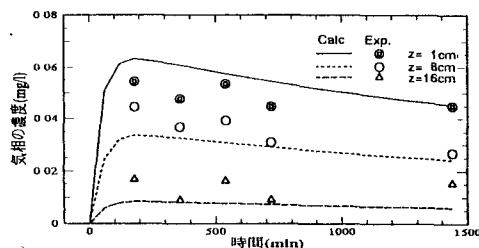


図 13 気相濃度経時変化 ($u_0 = 0.71 \text{ m/day}$)

$z=0$ の界面では式-2、式-3はそれぞれ次のように表せる。

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -u \frac{\partial C_L}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - Y_0 \dots \dots (4)$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = \phi D_G \left[\frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} \right] + Y_0 \dots \dots (5)$$

$$Y_0 = - \frac{\partial C_L}{\partial t} \Big|_{z=0} = \frac{\partial C_G}{\partial t} \Big|_{z=0} = K \left[C_{L0} - \frac{1}{H} C_{G0} \right] \dots \dots (6)$$

式 6 は物質移動論⁷⁾により示された。ここで、 K ：物質移動係数、 Y_0 ：界面における液相から気相への揮散量、 C_{L0} 、 C_{G0} ：界面における液相、気相の濃度(ここでは便宜上、気相濃度は地下水面より 1cm 上方、液相濃度は地下水面より 1cm 下方の濃度を用いる。)、 H ：無次元ヘンリー数(0.325)である。静水状態については、液相は拡散方程式に従い、液面($z=0$)においては、界面からの揮散量(Y_0)を拡散方程式に加えた形になる。気相については、流れのある場合と同様に、式 3、式-5 となる。TCE 溶液の多孔体中における分子拡散係数は明確ではないので、ここでは TCE 原液の水に対する分子拡散係数 $0.744 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた。

計算で物質移動係数 K は、 C_{L0} は $10(\text{mg/l})$ のオーダー、 C_{G0} は $0.05(\text{mg/l})$ のオーダーであるので、(6) 式において $C_{G0} = 0$ とすることで(1) 式と同型になるため、液相での実験値をもとに(1) 式より求められた k (静水状態で $k = 1.0 \times 10^{-6} (1/\text{s})$ 、間隙内平均流速 $0.71(\text{m/day})$ で $k = 6.8 \times 10^{-6} (1/\text{s})$)を用いた。

5.2 計算結果と実験結果の比較

流れのある場合は、間隙平均流速 $u_0 = 0.71 \text{ m/day}$ のケースを示す。図 10 は静水状態の液相濃度変化、図 11 は流れのある場合の液相濃度変化、図 12 は静水状態の気相濃度変化、図 13 は流れのある場合の気相濃度変化について、実験値と計算値を示している。各図とも縦軸は初期濃度(C_0)で無次元化してある。

図 10、11 より、液相では静水状態・流れのある場合とも計算結果は実験結果をほぼ表している。ここで、推定した揮散量を気相に与えて計算した図-12、13 をみると、計算は実験値の傾向を概ね表している。図-12 において、気相において計算値の濃度減少に比べ、実験値の減少量が大きくなっていることについては検討中である。

6. まとめ

得られた知見は、(1) 多孔体液相上部に多孔体気相が存在することで、液相からの揮散量が抑制されている。(2) 間隙内平均流速の大きい場合の方が液相の濃度低下は大きくなっており、流れの存在により揮散フラックスが増加しているようである。(3) 多孔体液相からの揮散量を適切に推定することで、気相内のガス挙動は表現出来る。

参考文献 1) 鞍谷保之・長藤哲夫：地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、第 3 回講演集、pp. 269-272, 1993. 2) 平田健正・下村雅則：地下水技術、第 37 号、第 1 号、1994. 3) 江種伸之・神野健二・鷺見栄一：日本学会論文集、No. 503/II 29, pp. 167-176, 1994. 4) 石井義裕・村岡浩爾・李 昌洙：地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、第 3 回講演集、pp. 245-250, 1993. 5) R.E. Rathbun and D.Y. Tai: Gas Transfer at Water Surfaces, pp. 27-34, D. Reidel Publishing Comp., 1984. 6) J. Bear and A. Verrujit: D. Reidel Publishing Comp., pp. 159-167, 1987. 7) B.E. Sleep and J.F. Sykes: Water Resource Research, pp. 159-167, 1987. 8) 浅野康一：物質移動論、共立出版、1976.