

底泥から流水への溶解性物質の溶出過程

DIFFUSIONAL MASS TRANSFER FROM BOTTOM SEDIMENT TO FLOWING WATER

東野 誠¹・神田 徹²

Makoto HIGASHINO and Tohru KANDA

¹学生会員 修士(工学) 神戸大学大学院自然科学研究科後期課程(〒657 神戸市灘区六甲台町 1-1)

²正会員 工博 神戸大学教授 工学部建設学科

Laboratory experiments are carried out in order to investigate how the diffusional mass transfer from bottom sediment to flowing water is influenced by flow velocity, water content of sediment and amount of dissolved substances contained in sediment. The authors formulate the model of diffusional mass transfer across the sediment-water interface by referring to the analysis of heat transfer. It is found that the adsorption process between methylene blue and kaolinite is expressed by Langmuir isotherm equation, and it enables us to estimate a concentration of dissolved substance at the sediment-water interface. The release rate of dissolved substances estimated by the proposed model is in fairly good agreement with that observed in the experiments.

Key Words: diffusional mass transfer, dissolved substance, bottom sediment, sediment-water interface, diffusive boundary layer

1. はじめに

河川・貯水池等の水域底部に堆積した底泥は直上水の溶存酸素(DO)を消費し, 水域底部の貧酸素化をもたらす。また, 底層部の貧酸素化に伴い底泥から栄養塩, 重金属等が溶出する。底泥から溶出し有光層へと輸送された栄養塩は, 植物プランクトンの増殖を引き起こし, 淡水赤潮やアオコというような水質問題を生じさせる。したがって, 水域における水質予測や適切な水質制御を行うためには, 底泥によるDO消費や底泥からの溶解性物質の溶出等, 水・底泥境界面での物質輸送機構を解明することが不可欠である。

水・底泥境界面での物質輸送については, 様々な観点から研究が行われているが, 流れ場における界面での物質輸送に関する研究例は少ない。それらの研究も主に底泥によるDO消費を取り扱ったものであり^{1)~3)}, 底泥からの溶解性物質の溶出に関する研究は僅かである^{4), 5)}。本研究は, 底泥中の溶解性有機物質が上層水中へ輸送され水中の

DOを消費する場合を想定して, このような溶解性物質の溶出に及ぼす底泥上の水流の影響, および含水比や溶解性物質含有量等の底泥の物性の影響について基礎的な検討を行ったものである。

底泥直上の流れが水・底泥境界面での物質輸送に及ぼす影響については以下のように考えることができる。界面直上には濃度境界層(濃度が急変する層)が形成され, その層での分子拡散による物質輸送によって界面を横切る物質フラックスが決定される。上層水流流速が大きくなれば, 濃度境界層厚さは薄くなるため, そこでの物質の濃度勾配は大きくなり, 勾配に比例する物質フラックスは増加する。このことに加えて, 界面での物質濃度は底泥の含水比や溶解性物質含有量に関係すると考えられる。したがって, 底泥からの溶解性物質の溶出フラックスを推定する方法として, 濃度境界層における拡散による物質輸送の過程, および界面濃度と含水比や溶解性物質含有量との関係を明らかにし, それらをもとに溶出フラックスを上層水流流速と底泥の物性(含水比・溶解性物

質含有量)の関数として表現するようなモデル構築が可能と思われる。

そこで、本研究では、一方向流れ場において底泥材料としてカオリナイトを、溶解性物質としてメチレンブルーを用いて溶出実験を行い、溶出フラックスに影響を及ぼす因子について調べた。次に、濃度境界層内での物質輸送に対して乱流熱伝達の解析を応用したモデル化を行った。また、界面濃度を底泥の物性(含水比・溶解性物質含有量)の関数として定式化し、これを物質輸送のモデル中に組み込み、底泥からの溶解性物質の溶出フラックスを推定するモデルを構築するとともに、その妥当性を実験値との比較により検証した。

2. 水・底泥境界面での物質輸送の定式化

(1) 境界層における物質輸送

水・底泥境界面近傍での物質輸送について乱流熱伝達の解析を応用し、界面での物質フラックスを表す式を導く。定常状態であることを前提として、化学的な物質変換や微生物の代謝等は考慮せず、物理的な物質輸送のみを考える。解析にあたり、十分に発達した乱流場を想定し、以下のような仮定をおく。

- 1) 水理学的滑面を対象とし、底泥の巻き上げは考慮しない。
- 2) 流速や物質濃度は鉛直方向にのみ変化し、流れ方向には一様である。
- 3) 境界層内でのせん断応力、物質フラックスはそれぞれ底面せん断応力および界面での物質フラックスに等しく、一定値である。

図-1のように、鉛直上向きに y 軸をとり、水・底泥境界面を原点とする。水・底泥境界面から上方(y 軸の正の方向)へ輸送される物質フラックス、または溶出フラックスを J とすると、この J と物質濃度 C の関係は次式のように表される。

$$J = -(D + D_t) \frac{dC}{dy} \tag{1}$$

ここに、 D : 物質の分子拡散係数

D_t : 物質の乱流拡散係数

また、境界条件は

$$y = 0 \text{ において } C = C_w$$

$$y = \infty \text{ において } C = C_\infty$$

ここに、 C_w は界面での物質濃度、 C_∞ は界面から十分離れた上方の位置における物質濃度である。

式(1)を式(2)で定義されるシュミット数 Sc 、乱流シュミット数 Sc_t を用いて式(3)のように変

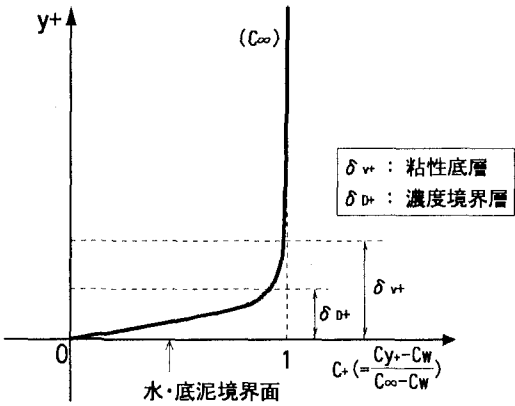


図-1 水・底泥境界面での物質濃度分布

形する。

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad , \quad Sc_t = \frac{\nu_t}{D_t} \tag{2}$$

ここに、 ν : 動粘性係数、 ν_t : 渦動粘性係数

$$dC = - \frac{J}{U_*} \frac{dy^+}{\frac{1}{Sc} + \frac{\nu_t^+}{Sc_t}} \tag{3}$$

上式において、 y^+ および ν_t^+ は以下のような無次元量である。

$$y^+ = \frac{U_* y}{\nu} \quad , \quad \nu_t^+ = \frac{\nu_t}{\nu} \tag{4}$$

また、 U_* は摩擦速度である。

界面での物質フラックス J は、後述するように、式(3)を y^+ について積分することによって求める。この式において、 Sc 数が大きい($1/Sc$ が小さい)場合は、 $Sc_t = 1$ とすると、 ν_t^+ の値を($1/Sc$)の値のオーダーまで正確に求めなければならない。しかも、本研究で対象とするような底泥中の溶解性物質の上層水中への溶出現象では、分子拡散係数は動粘性係数に比べて極めて小さく(Sc 数が大きく)、このため物質の濃度変化の大部分は界面近傍に限定される。すなわち、濃度境界層は界面近傍のごく薄い領域に限られるので、界面近傍での ν_t^+ の分布形を精確に表現する必要がある。この壁面近傍における ν_t^+ の関数形については、以下のように種々のものが提案されている。

$$\nu_t^+ = (ny^+)^4 \quad (n=0.124) \quad (\text{Deissler})^{6)} \tag{5}$$

$$\nu_t^+ = \left(\frac{y^+}{14.5}\right)^3 \quad (y^+ \leq 5) \quad (\text{Lin})^{7)} \tag{6}$$

$$\nu_t^+ = \left(\frac{y^+}{10}\right)^3 \quad (y^+ \leq 10) \quad (\text{Dade})^{8)} \tag{7}$$

ここで、壁面への乱れの漸近挙動としては

$-\overline{u'v'} \propto y^3$, したがって $\nu_t \propto y^3$ が定説であり、また、式 (5), (6) は実験式で理論的根拠がやや希薄であるのに対し、Dade による式 (7) は乱流エネルギーの収支の解析結果に基づいて導かれていることを考え併せて、本研究では界面近傍での渦動粘性係数の分布形として式 (7) を用いる。

式 (3) に式 (7) を代入して y^+ について $0 \sim \delta_D^+$ (濃度境界層外縁) まで積分すれば、濃度境界層に生ずる物質の濃度差 $C_{\delta_D^+} - C_w$ が求められる。図 -1 のように境界層外の領域では、乱れによって物質濃度は一様化されている ($C_{\delta_D^+} = C_\infty$) と考えれば、 $\delta_D^+ \rightarrow \infty$ とすることにより物質フラックス J を与える式が導かれる。この式において乱流シュミット数を $Sc_t = 1$ ($\nu_t = D_t$) とすれば、界面での物質フラックス J は式 (8) で与えられる。

$$J = -\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} n Sc^{-2/3} U_* (C_\infty - C_w)$$

$$= -\frac{3\sqrt{6}}{8\pi} n \sqrt{f} Sc^{-2/3} U (C_\infty - C_w) \quad (8)$$

ここに、 $n=0.1$ である。

上式において $f(=8\tau_o/\rho U^2)$ は摩擦抵抗係数、 ρ は流体の密度、 τ_o は底面せん断応力、 U は断面平均流速である。

(2) 界面濃度について

式 (8) から物質フラックス J を推定する場合、界面での物質濃度 C_w はいかに与えられるかについて以下のような検討を行った。水・底泥境界面での物質輸送については、図 -2 に示すように水流の流速が大きくなれば濃度境界層厚さが薄くなるということに加えて、界面での物質濃度 C_w が底泥の含水比や溶解性物質含有量によって変化するという特徴がある。すなわち、濃度境界層厚さは底泥上の水流流速に、界面濃度は底泥の物性 (含水比や含有物質等) に規定される。そこで、界面濃度 C_w を次式のように底泥の含水比 w 、および溶解性物質含有量、すなわち本研究においてはメチレンブルー濃度 (調整時) C_o の関数として表現する。

$$C_w = \text{func}(w, C_o) \quad (9)$$

上式の界面濃度 C_w は底泥間隙水の溶解性物質濃度で近似し得るとすると、 C_w は底泥間隙水中の溶解性物質と底泥粒子との間の吸脱着過程をモデル化することによって含水比およびメチレンブルー濃度 (調整時) の関数として求めることができる。

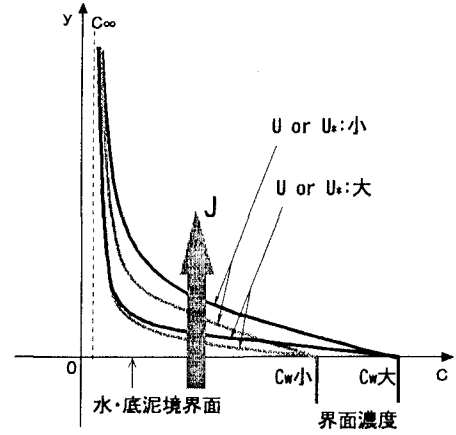


図 -2 水・底泥境界面での物質輸送

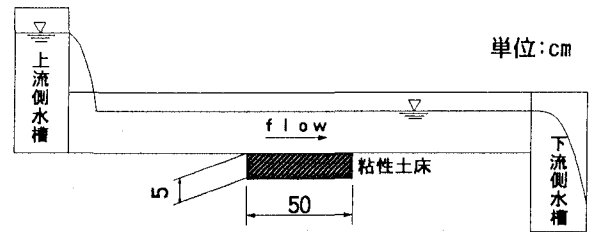


図 -3 実験水路

3. 溶出実験

底泥からの溶出に関する基礎実験を、図 -3 に示す長さ 650cm、幅 20cm、側壁高さ 20cm のアクリル樹脂製の水路で行った。この水路の上流端から約 4m の位置に粘性土床部を設け、メチレンブルー水溶液を用いてカオリナイトをある含水比に調整し、それを敷いて通水する。各流速ごとに水路下流端で採水し、光電分光光度計によって吸光度 (波長 670nm) を測定し、予め求めておいた濃度と吸光度の関係式よりメチレンブルー濃度を算定した。得られたメチレンブルー濃度から、次式によって溶出フラックス J を求めた。

$$J = QC/A \quad (10)$$

ここに、 J : 溶出フラックス、 Q : 流量、 C : 採水したサンプルのメチレンブルー濃度、 A : 粘性土床部の面積。

各実験ごとに、メチレンブルー水溶液濃度 (調整時) と配合するカオリナイトの量を変化させ、また流速を変化させることにより、底泥の物性 (含水比・溶解性物質含有量) および流速が溶出フラックス J に及ぼす影響を調べた。

溶出フラックス J と断面平均流速 U との関係を図 -4 に示す。どの実験ケースについても、平均

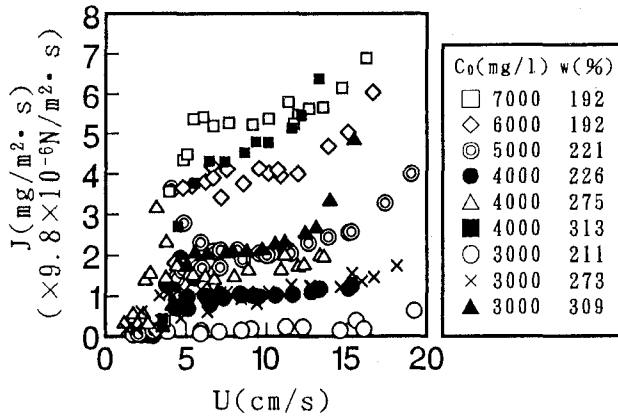


図-4 溶出フラックスと平均流速の関係

流速の増加に伴い溶出フラックスが増加することがわかる。これは、上層水流流速の増加に伴い界面直上の濃度境界層厚さが薄くなり、メチレンブルーの濃度勾配が大きくなるために溶出フラックスが増加することを示すものである。

底泥の物性の影響については、底泥中の溶解性物質含有量（調整時のメチレンブルー濃度）が同じであれば、含水比の高い底泥ほど溶出フラックスは多い。また、底泥の含水比が同じであれば、底泥中の溶解性物質含有量が多い底泥ほど溶出フラックスは多い。

4. 水・底泥境界面での溶解性物質濃度

前述(2.2))のように水・底泥境界面での物質濃度は底泥間隙水の溶解性物質濃度で近似できると考え、式(9)で表した。以下では、間隙水濃度について、メチレンブルー水溶液濃度（調整時）および含水比との関係を考察した。

図-5は、間隙水濃度 C_w と次式の吸着前後の物質の保存式から算出した吸着量 q との関係を示したものである。

$$C_w = C_0 - \frac{100}{w} q \gamma_w \quad (11)$$

ここに、 C_w : 間隙水濃度、 C_0 : メチレンブルー水溶液濃度（調整時）、 q : 底泥粒子単位重量当たりの吸着量、 γ_w : 水の単位体積重量 ($=1.0 \times 10^3 \text{ g/l}$ ($9.8 \times 10^{-3} \text{ N/l}$)), w : 含水比。

図-5は、間隙水濃度が増加するにつれて吸着量は増加しながらある値に漸近していく傾向を示している。この図には、式(12)で表される Langmuir 式による推定値も実線で併示している。

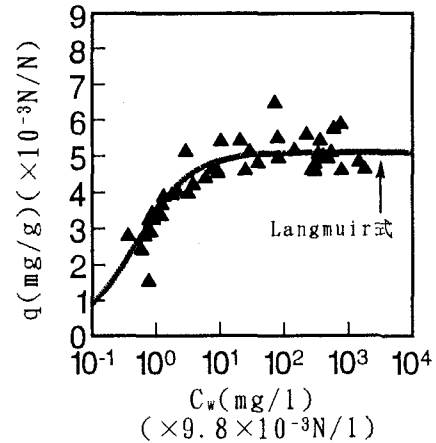


図-5 吸着量 q と間隙水濃度 C_w の関係

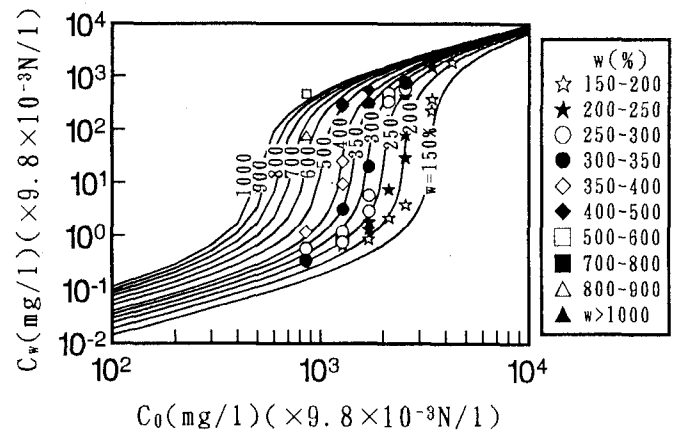


図-6 間隙水濃度 C_w とメチレンブルー水溶液濃度 C_0 の関係 (Langmuir 吸着式による)

$$q = \frac{10.72C_w}{1 + 2.11C_w} \quad (12)$$

図-5より、Langmuir 式による推定値は高濃度域での吸着量がある一定値に漸近してゆく様子をよく再現している。そこで、Langmuir 式(12)を式(11)に代入すれば、メチレンブルー水溶液濃度（調整時）と含水比から底泥の間隙水濃度、つまり界面濃度 C_w を与える式が次のように得られる。

$$C_w = \frac{-g(w, C_0) + \sqrt{\{g(w, C_0)\}^2 + 4.22C_0}}{4.22} \quad (13)$$

ここに、 $g(w, C_0) = 1 + \frac{1.072 \times 10^6}{w} - 2.11C_0$

図-6の実線は、式(13)より得られる C_w と C_0 との関係を種々の w について示したものである。図には実験値も含水比の範囲に応じてシンボルを変えて示しているが、Langmuir 式を用いた推定式

は実験値を良好に再現している。

5. 溶出フラックスの推定式

(1) 乱流熱伝達の解析を応用した溶出フラックスの推定式

底泥からの溶解性物質の溶出現象に乱流熱伝達の解析を応用すると、溶出フラックス J は前述のように式(8)で表される。この式(8)を無次元表示すると、溶出フラックスの無次元量シャーウッド数 Sh が、レイノルズ数 Re およびシュミット数 Sc の関数として次式のように表される。

$$Sh = \frac{3\sqrt{6}}{8\pi} n Sc^{1/3} \sqrt{f} Re \quad (14)$$

ここに、

$$Sh = \frac{h_D \cdot R_H}{D} \quad (15)$$

$$h_D = \frac{J}{C_w - C_\infty} \quad (16)$$

$$Re = \frac{UR_H}{\nu} \quad (17)$$

上式中の h_D は物質伝達率、 R_H は径深である。また、摩擦抵抗係数 f はレイノルズ数 Re の関数として次式で与えられる。

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2.0 \log_{10}(4Re\sqrt{f}) - 0.8 \quad (18)$$

溶出フラックスの推定式(14)の妥当性を検証するために、実験値との比較を行う。なお、実験によるシャーウッド数 Sh の値の算定については、 C_w は式(13)より求め、 C_∞ は実験時に採水測定した濃度とする。さらに、実験時の径深 R_H と拡散係数 D を用いて、式(15)、(16)よりシャーウッド数 Sh を求めた。

図-7は、以上のようにして得られた実験値のプロットと式(14)においてシュミット数 Sc を実験時の値とした場合の $Sh \sim Re$ の関係曲線とを示したものである。この図より、推定式は実験結果を大まかに再現してはいるが、含水比の高い底泥の Sh の実験値が推定式よりも大きく、含水比が低くなるほど推定式より小さい値となる傾向が見られる。

上記のように、推定式による溶出フラックスが実験ケースによってあまり変化しないのに比べ、実験による溶出フラックスが底泥の含水比によって大きく変化するのは、乱流熱伝達とは異なる現象が水・底泥境界面では生じているためと考えら

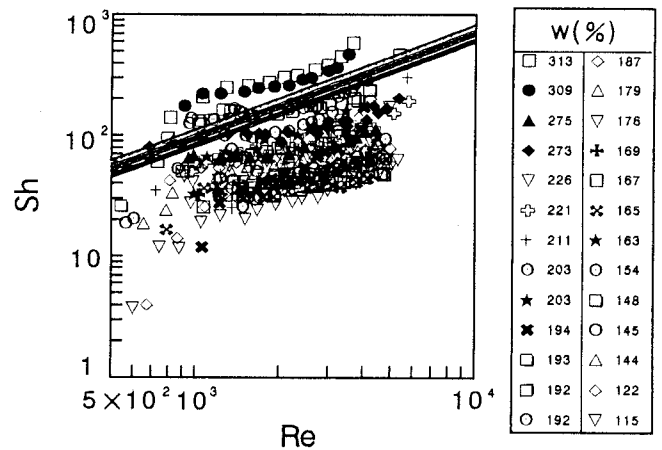


図-7 溶出フラックスの理論値と実験値の比較

れる。両者の相違は界面における溶解性物質(メチレンブルー)の固体(カオリナイト)への吸着の影響であると推察し、以下のモデルによって推定式の改良を試みた。

(2) 界面での物質輸送機構のモデル化と溶出フラックス推定式の改良

底泥中の溶解性物質は界面を横切って上方へと移動する際、界面の底泥粒子表面に濃縮されるため、その影響が界面を横切る物質フラックスを減少させることが考えられる。界面における物質の濃縮作用は、界面での吸着剤である底泥粒子の密度に関係するはずである。この界面での底泥粒子の密度を表すパラメータとして底泥の含水比を取り上げる。すなわち、低含水比であれば、高含水比の底泥に比べて底泥表面の単位面積内に多くの底泥粒子が存在するために、強い濃縮作用によって物質移動を抑制し、含水比が高くなるに伴い、このような作用は弱くなると考えられる。

上述の、界面での吸着による物質移動の抑制効果を表現するために、図-8のように界面での物質輸送機構をモデル化する。すなわち、界面直上の濃度境界層内に分子拡散のみによって物質輸送が行われる(乱流拡散係数 $D_t (= \nu_t) = 0$)境膜の存在を仮定し、この境膜厚さが底泥の含水比によって変化するとする。前述の式(8)を導いたのと同様に、濃度境界層外では乱れによる混合のために物質濃度は一様になっていると考えれば、物質フラックス J は次式のように表される。

$$Sh = \frac{1}{2\sqrt{2}F(Sc, \delta_A^+)} \sqrt{f} Re Sc \quad (19)$$

ここに、

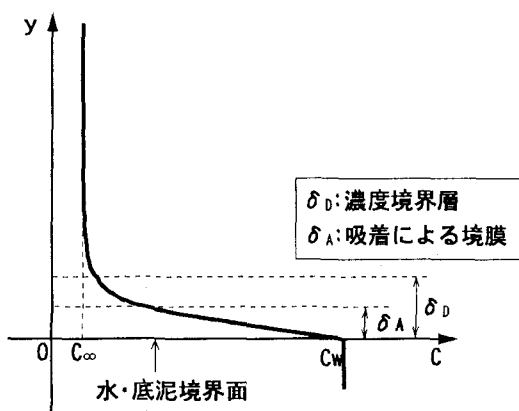


図-8 界面での物質輸送機構のモデル化

$$F(Sc, \delta_A^+) = Sc\delta_A^+ + \frac{Sc^{2/3}}{\sqrt{3}n} \left[\frac{\pi}{2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln \frac{(n\delta_A^+ + Sc^{-1/3})^2}{(n^2\delta_A^+ - 2n\delta_A^+ Sc^{-1/3} + Sc^{-2/3})} - \tan^{-1} \left\{ \frac{Sc^{1/3}}{\sqrt{3}} (2n\delta_A^+ - Sc^{-1/3}) \right\} \right]$$

上式中の δ_A^+ ($=U \cdot \delta_A / \nu$) は吸着による境膜厚さである。

式(19)の δ_A^+ を 0 ~ 4.0 の間で変化させて計算したシャーウッド数 Sh の推定値および実験値を併せて図-9に示す。図-9によれば、 δ_A^+ が小さい場合の推定値が底泥含水比が高い実験値に比較的適合し、 δ_A^+ を大きくしていった推定値が底泥含水比の低い実験値によく適合していることがわかる。これは、含水比の低い底泥の場合、拡散抵抗となる境膜の厚さ δ_A^+ が厚く、このために物質輸送を抑制するが、含水比が高くなるにしたがってこの境膜厚さ δ_A^+ は薄くなり、これに伴い溶出フラックスが増加することを示すものといえよう。

6. 結論

本研究で得られた結果を要約すると以下のようである。

- 1) 底泥からの溶解性物質の溶出フラックスは、底泥直上の水流流速および底泥の物性(含水比・溶解性物質含有量)の影響を受けて変化する。
- 2) カオリナイトとメチレンブルーの間の吸脱着過程は Langmuir 式によって表現できる。また、この式を用いて、底泥の含水比とメチレンブルー水溶液濃度(調整時)から間隙水濃度(界面濃度)を推定できる。

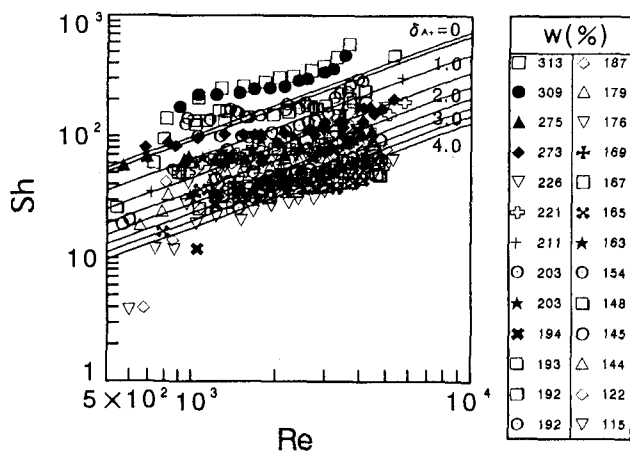


図-9 式(19)による推定値と実験値の比較

- 3) 溶解性物質の吸脱着過程を考慮して界面での物質輸送をモデル化するとともに、界面濃度の算定式と結合させて溶出フラックスを推定するためのモデルを構築した。

謝辞: 本研究で行った実験において、三井共同建設コンサルタント 住岡伸治氏(当時 神戸大学工学部学生)に御助力を得た。ここに、記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則: 底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集, No.456, pp.83-92, 1992.
- 2) 中村由行: 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割, 水環境学会誌, 16 巻, pp.732-741, 1993.
- 3) 中村由行, 御子神 学, H.G. ステファン: 閉鎖性水域における底質の酸素消費速度, 海岸工学論文集, 第 40 巻, pp.986-990, 1993.
- 4) 中村由行, 御子神 学, 朴 崎鎬: 底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第 41 巻, pp.1081-1085, 1994.
- 5) 中村由行, 井上徹教, 御子神 学: 深層曝気の運転条件に関する理論的考察, 海岸工学論文集, 第 41 巻, pp.1176-1180, 1995.
- 6) 甲藤好郎他: 伝熱学特論, 44p, 養賢堂, 1984.
- 7) Lin, C.S., Moulton, R.W. and Putnam, G.L.: Mass transfer between solid wall and fluid streams, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.45, pp.636-640, 1953.
- 8) Dade, W.B.: Near-bed turbulence and hydrodynamic control of diffusional mass transfer at the sea floor, *Limnology and Oceanography*, Vol.38, pp.52-69, 1993.

(1997.9.30受付)