

電場における溶液中化学種の輸送に関する数値計算

NUMERICAL SIMULATION OF CHEMICAL TRANSPORT UNDER AN APPLIED ELECTRIC FIELD

中川 啓¹・和田信一郎²・舩井和朗³

Kei NAKAGAWA, Shin-Ichiro WADA and Kazuro MOMII

¹正会員 博(工) 九州大学助手 農学研究院植物資源科学部門
(〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

²農博 九州大学助教授 農学研究院植物資源科学部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

³正会員 農博 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

Among many technologies for decontaminating soil and groundwater, electrokinetic remediation is gaining increasing attention. Before implementing it in the actual field, numerical simulations are indispensable to optimize running conditions. A few models have been developed already. These models have not included dissolution of soil particles, and adsorption phenomena etc. Therefore, the purpose of our research is to develop a new model for electroremediation, which will be able to be used under actual soil condition. We developed an ion diffusion-migration code to simulate the behavior of dissolved ions under the condition of electrical potential gradient. A test for a case of instantaneously injected NaCl point source into the water solution gave results comparable to the analytical solution. This code was employed for the simulation of electromigration-diffusion transport of chemical species under electrical potential gradient in the NaCl solution. The simulation shows process that the dissolved ions migrate toward opposite charged electrode and accumulate with time. The formation process of pH jump is also shown in the numerical result.

Key Words : *electroremediation, chemical species, electromigration, electrical potential, numerical simulation*

1. はじめに

土壌・地下水汚染を修復する方法の一つに電気泳動・電気浸透といった動電現象を利用した方法がある。これは、対象とする土壌に電極を設置して通電するものであるが、重金属の除去のみならず、硝酸態窒素による地下水汚染における NO_3^- の除去¹⁾、放射性物質の除去²⁾なども試されており、危険な有害物質を安全にコストパフォーマンスも良く原位置で修復を行うことができることで注目されている。ところで実際に動電現象を利用した修復技術を現場に適用するにあたっては、数値計算モデルを用いた最適な電圧の制御や最適な電極配置など、事前の検討が必要である。そのための数値計算モデルの確立が望まれる。動電現象による化学種の挙動を解析した例は、Alshawabkeh and Acarの定電流密度を仮定した一次元解析³⁾、Yu and Neretnieksのコンパートメントモデルによる一次元解析⁴⁾、Shapiro *et al.*の一次元解析⁵⁾、

Jacobs and Probsteinの二次元解析⁶⁾などがある。また最近では、Narasimhan and Ranjinが、電極を配置して動電現象バリアーにより汚染物質の移動を抑制するというアイデアを検討するために一次元のモデルを開発している⁷⁾。国内では、瀬野・平田の解説⁸⁾や福村⁹⁾によるモデルなどがある。しかしながらいずれのモデルも多くの仮定を導入したり、汚染物質の土粒子による吸脱着、酸性化による土粒子の溶解などがほとんど考慮されておらず、実際の現象を表現するには充分ではない⁹⁾。

本研究では、通電された土壌中の化学種の挙動を精度良く解析できる数値計算モデルを開発することを目的として、まずは電気泳動と拡散のみを考慮した一次元数値計算モデルを提案し、NaClの瞬間注入による溶液中の拡散に適用し、解析解との比較により数値計算モデルの妥当性を検討する。次にこのモデルを用いて通電されたNaCl溶液中の化学種の挙動を解析し、モデルの適用性について検討する。

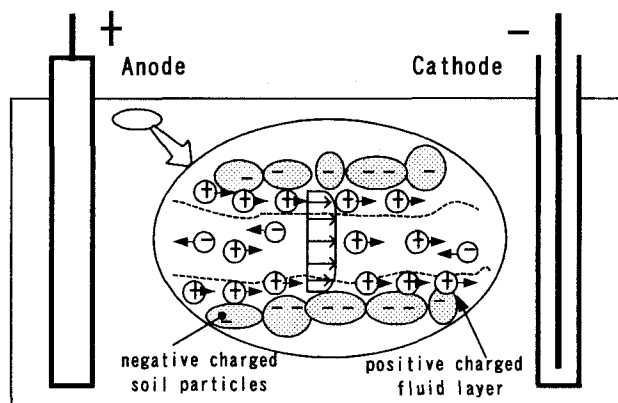


図-1 電気泳動と電気浸透の概略図

$$J_i = u_{ei}C_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial y} + R_i \quad (3)$$

式(2)を化学反応を考慮した物質収支式(3)に代入すれば、電気泳動と拡散を考慮した輸送方程式が式(4)のように得られる。なお以下に示す式は全て一次元表示する。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (u_{ei}C_i)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + R_i \quad (4)$$

ここに、 C_i は濃度(mol m^{-3})、 D_i は拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 R_i は化学反応項($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)である。輸送方程式(4)を数値的に解くことにより、各化学種の濃度分布が得られる。Alshawabkeh and Acar³⁾、瀬野・平田⁸⁾、鈴木ら¹⁰⁾の場合も輸送方程式は類似の式を用いているが、化学反応は平衡時の線形等温吸着に限られている。Jacobs and Probst⁹⁾は輸送方程式を、化学反応を通して保存される量についての輸送方程式に変換して、まずはその方程式を解き、その後化学平衡計算を行って各化学種の濃度を求める方法を適用している。著者らも同様の方法で式(4)を解くことを試みた^{11), 12)}。この方法によれば、 H^+ や OH^- などの1オーダー移動度の大きいイオンの輸送を解くことが回避され、数値計算上効率的である。しかしながら実際に生じている現象を合理的に解析しようとする場合は移流や分散のような物理的な過程（ここでは電気泳動と拡散）と化学反応過程を同時に満足するように解くべきであろう。したがって本論では後に示す方法により解くモデル¹³⁾を採用する。解法の詳細は後節で説明する。

(3) 電位分布

輸送方程式(4)を解くためには、電気泳動の駆動力となる電位分布が得られなければならない。電位分布は荷電保存を適用することにより得られる。まず、電流密度 I の式は次式のように与えられる。

$$I = F \sum_{i=1}^N z_i \left(u_{ei}C_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (5)$$

ここに、 N は化学種の総数である。電流密度に関する連続の式は、次式のようになる。

$$\frac{\partial I}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

式(6)を解いて電位分布が得られる。

(4) 求解の手順

求解の手順を図-2に示す。まず濃度の初期分布が与えられれば、式(6)より電位分布が得られる。電位分布は差分法により離散化してガウスの消去法により解く。次に

2. 数値計算モデル

(1) 電気泳動と電気浸透

図-1は土壤中に電極を設置して直流電流を印加したときにおこる土の微細間隙での水とイオンの挙動を模式的に示したものである。前述のように動電現象による土壌・地下水汚染の修復は、電気浸透と電気泳動を利用するものである。

一般に負に帯電している土粒子表面の近傍で形成される拡散二重層内は、陽イオンが多く存在している。それらが陰極に向かって移動することに伴い、バルクの間隙水も陰極側に向かい移動する現象を電気浸透という。

個々のイオンが、陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側へ移動する現象を電気泳動という。

電場における物質輸送には、これら電気浸透、電気泳動に加え、圧力勾配による移流、分散と拡散といったプロセスが関っている。本論ではこのうち電気泳動と拡散に絞って数値計算モデルを構築し、検証を行う。したがって対象としているのは土壤中というよりも溶液中に電極を設置した場合を対象としている。すなわち通電された溶液中の化学種の挙動を解析するモデルを構築する。

(2) 輸送方程式

本論で対象とする化学種の移動に関する駆動力は、通電することにより生じる電気泳動と化学種それぞれの拡散である。電気泳動は電位勾配の結果としてイオンに働く電気的な力が源となっている。電気泳動速度は化学種の電荷と局所的な電場に比例している。電気泳動速度 $u_{ei}(\text{m s}^{-1})$ の式を次式に示す。

$$u_{ei} = -v_i z_i F \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (1)$$

ここに、 v_i は移動度($\text{m mol}^{-1} \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 z_i は電荷、 F はファラデー定数(C mol^{-1})、 ϕ は電位(V)である。なお添字 i は、各化学種を意味する。この電気泳動速度と化学種の拡散によるフラックスは次式(2)で表される。

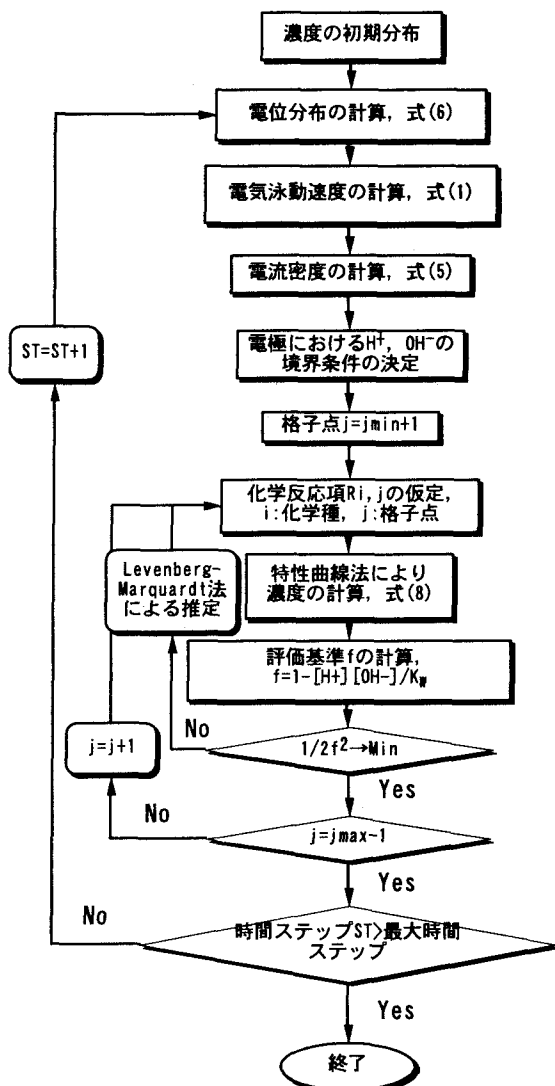


図-2 解法のフローチャート

得られた電位分布をもとに式(1)によって電気泳動速度が得られる。その後輸送方程式(4)を解くことによって濃度分布が得られる。ここで式(4)は；

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_{ei} \frac{\partial C_i}{\partial y} = -C_i \frac{\partial u_{ei}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + R_i \quad (7)$$

となり、左辺を全微分で表すと；

$$\frac{dC_i}{dt} = -C_i \frac{\partial u_{ei}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + R_i \quad (8)$$

となる。ここでは式(8)の左辺には特性曲線法を、右辺には差分法を適用して各化学種濃度を求めていく。その詳細は神野・上田¹⁴⁾あるいは舩井¹⁵⁾を参照されたい。化学反応項 R_i については、後に示す解析例では水の解離反応のみが対象となるので；

$$[H^+][OH^-] = K_w, \quad K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (9)$$

を満たすように舩井¹³⁾と同様に、Levenberg-Marquardt

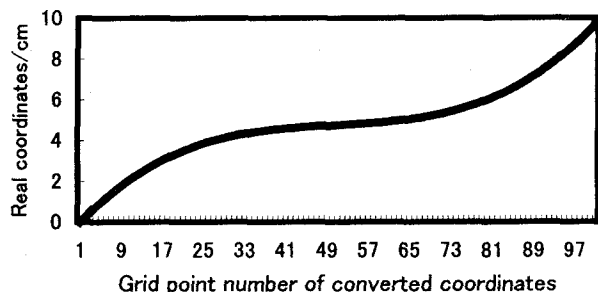


図-3 1次元座標変換

表-1 数値計算に用いた諸定数

Species	Mobility ($\text{m mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Diffusion Coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
H^+	3.756×10^{-12}	9.311×10^{-9}
OH^-	2.127×10^{-12}	5.273×10^{-9}
Na^+	5.379×10^{-13}	1.334×10^{-9}
Cl^-	8.197×10^{-13}	2.032×10^{-9}

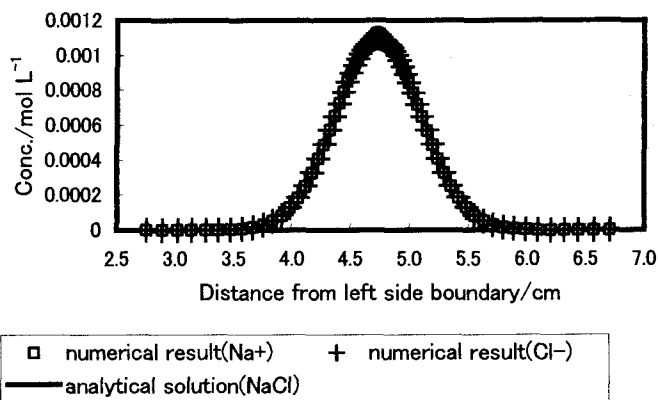


図-4 濃度分布の数値解と解析解の比較

法¹⁶⁾を適用して繰り返し計算により推定する。なお初期条件や境界条件については、後の計算例において説明する。

3. NaClの拡散および通電NaCl溶液中における化学種の挙動解析

(1) NaClの拡散 一解析解と数値解の比較一

ここではNaCl点源瞬間注入の数値計算を実施して解析解との比較を行い、数値計算モデルの検証を行う。なお本数値計算は通電状態ではなく、拡散と拡散により生じる電位について解析する。数値計算では、 $L=9.73 \text{ cm}$ の領域に対し中心部に細かいメッシュを集める不等間隔格子を適用して（中心部の差分格子間隔は両端の1/20）、図-3のような変数変換を行い等間隔領域に写像して解くように工夫した¹⁷⁾。差分時間間隔は1.0 sとした。両端の境界については、濃度勾配の無いように設定した。初期条件ではデルタ関数による注入は避け、点源瞬間注入で

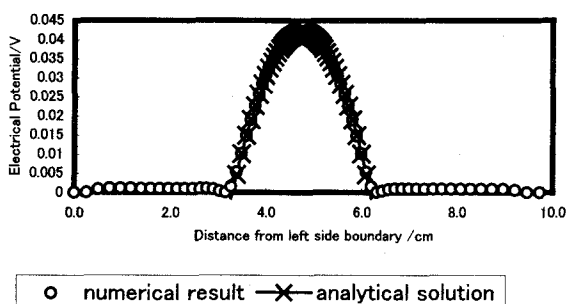


図-5 電位分布の数値解と解析解の比較

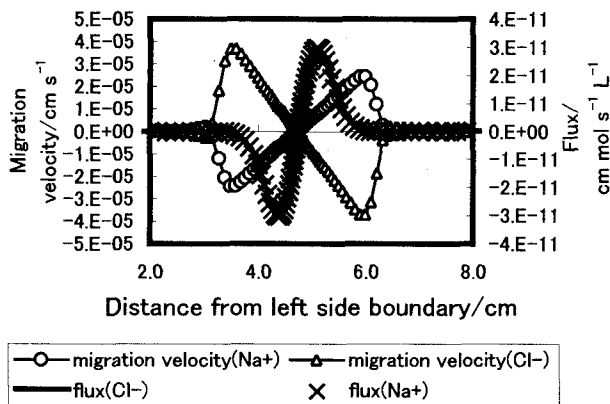


図-6 電気泳動速度と全フラックスの分布

解析解により3600 sまで計算し、それを初期の濃度分布として与えた。用いた解析解は次式である¹⁸⁾。

$$C(y,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D(t-t_0)}} \exp\left[-\frac{(y-y_0)^2}{4D(t-t_0)}\right] \quad (10)$$

ここに、 Q ：単位面積あたりの注入強度 (0.001 mol)， t_0 ：注入時間 (3600 s)， y_0 ：注入位置 (4.735 cm)， D ：拡散係数である。なお解析解に対する拡散係数 D はJacobs¹⁹⁾にならない、次式を適用した。

$$D = D_{Na} \left(1 - \frac{D_{Na} - D_{Cl}}{D_{Na} + D_{Cl}}\right) = \frac{2D_{Na}D_{Cl}}{D_{Na} + D_{Cl}} \quad (11)$$

また、電位分布の解析解は拡散内部に対して次式で示される¹⁸⁾。

$$\phi(y,t) = \frac{RT(D_{Na} - D_{Cl})(y - y_0)}{4FD(D_{Na} + D_{Cl})(t - t_0)} + K \quad (12)$$

ここに K は任意の定数で、後の数値解とあうように $K=0.0419$ を与えた。計算に用いた化学種の移動度と拡散係数は表-1に示す。図-4および図-5に、 $t=500$ sの数値計算結果と解析解との比較を示す。濃度分布、電位分布ともに数値解は解析解に良好に一致している。図-6には、 $t=500$ sの Na^+ と Cl^- の電気泳動速度および全フラックス（電気泳動フラックスと拡散フラックスの和）の分布を示している。 Cl^- が拡散内部に向かい泳動していること、

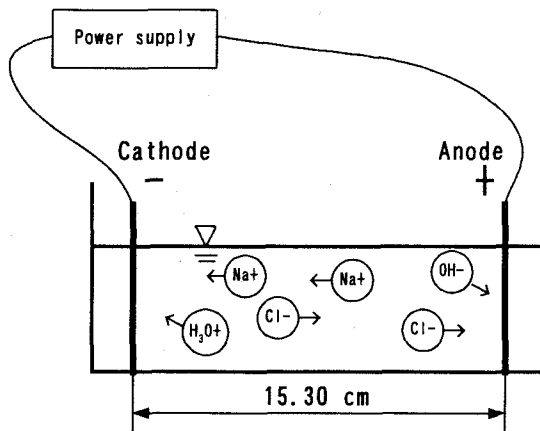
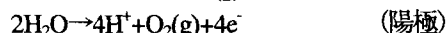
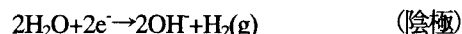


図-7 想定した通電NaCl溶液中の概略図

逆に Na^+ が拡散の外側に向かい泳動しており全フラックスとしては Na^+ 、 Cl^- ともに外側へ向かって移動しながら濃度分布と拡散電位を形成する過程が確認された。

(2) 通電溶液中の化学種の挙動解析

ここでは図-7に示すように十分に混合したNaCl溶液中に電極を設置して通電した場合の化学種の挙動に対して本数値計算モデルを適用し、モデルの適用性を検討する。数値計算では、 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- の4種類の化学種を取り扱う。 Na^+ 、 H^+ の陽イオンは上流側へ、 Cl^- 、 OH^- の陰イオンは下流側へ移動し集積することが予想される。計算領域は両電極表面を境界として陰極から陽極まで、 $L=15.30$ cmの領域とする。電極においては水の電気分解反応により；



陰極では OH^- が、陽極では H^+ が発生する。従って本計算例では境界条件として；

$$J_{OH^-}|_{y=0} = \frac{I}{F} \quad J_{H^+}|_{y=L} = -\frac{I}{F} \quad (13)$$

を与える。両端にかけた電位差は10.0 Vとしている。ここでも表-1に示した諸定数を用いた。本計算例における各化学種の濃度初期値は、 Na^+ 、 Cl^- は 0.01 mol L^{-1} 、 H^+ 、 OH^- は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ である。差分格子間隔は等間隔で1.53 cm、差分時間間隔は、0.025～0.05 sとした。数値計算はpH分布で、酸とアルカリが急に変化するpHジャンプを形成する時刻まで行った。

図-8には Na^+ 分布の2900 sまでの時間変化を示す。 Na^+ は、陰極側から8.0 cm～陽極側では、緩やかな勾配で濃度が初期値より低下しており、陰極に近い部分では、徐々に濃度が高くなっている。特に陰極表面においては、急に濃度が上昇して、電気泳動と拡散により移動してきた Na^+ が集積している様子が分かる。図-9に電位分布の時間変化を示す。500 sには全領域にわたり、ほぼ一定で

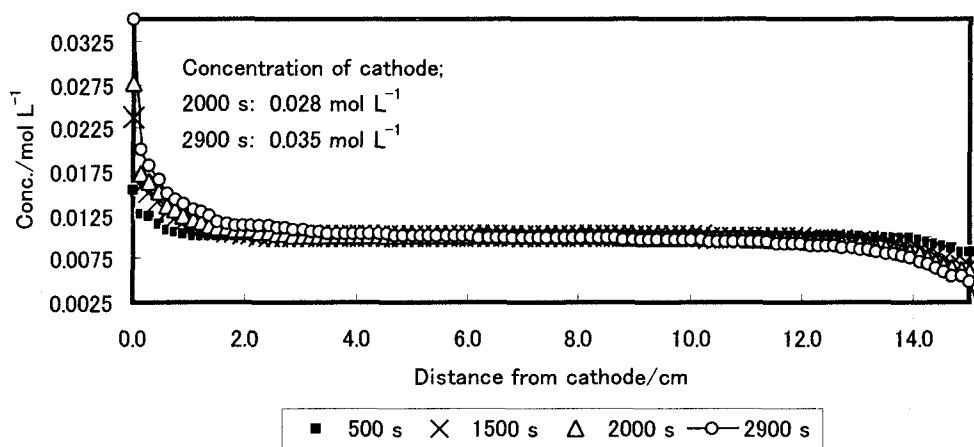


図-8 Na^+ 分布の時間変化

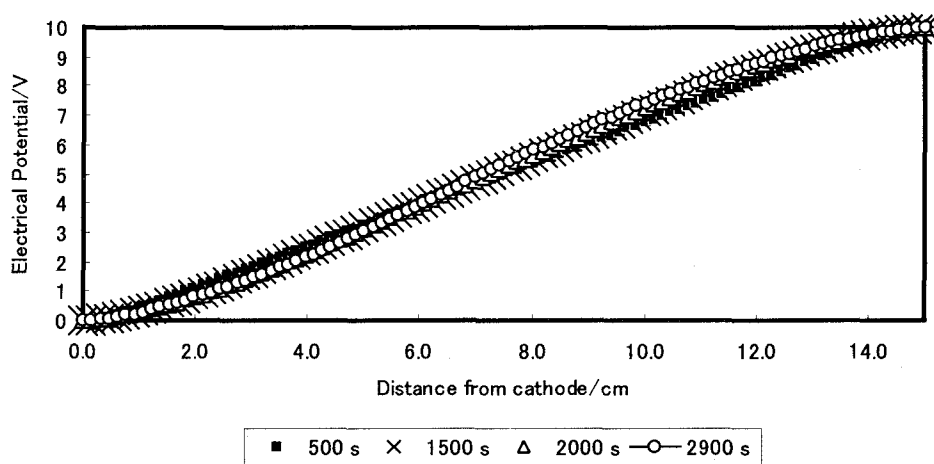


図-9 電位分布の時間変化

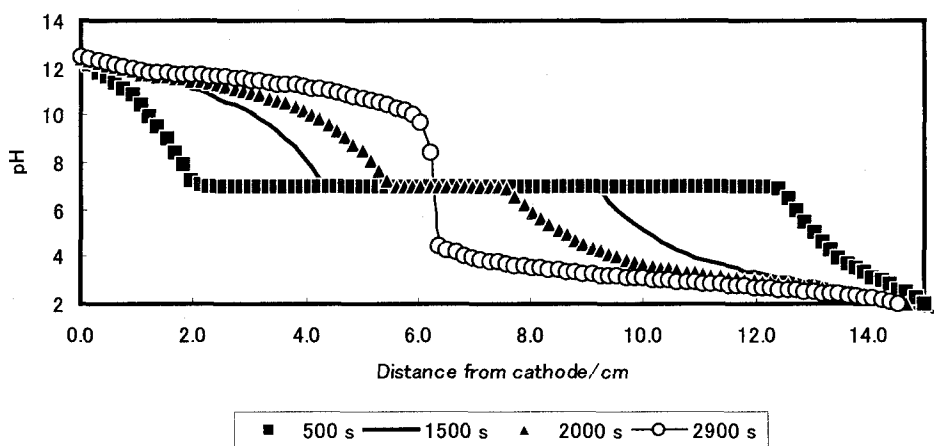


図-10 pH分布の時間変化

あった電位勾配は2900 sには、両電極近傍から緩い勾配となっており、中央では急な勾配になる傾向にある。これに伴い、電気泳動速度は中央では大きい、両電極近くでは小さい分布になっていくと考える。図-10には、pH分布の2900 sまでの時間変化を示す。予想されたように陰極側からはアルカリが、陽極からは酸が時間とともに徐々に進み、アルカリに比べ、酸が若干進んだところでpHジャンプを形成した。これは従来の実験的研究²⁰⁾に

おいても確認されていることであり妥当な結果と言える。

4. おわりに

本論では、電気化学的地下水・土壌汚染の修復に対して、その現場適用にあたって用いる電位差や電極間距離などを検討するための数値計算モデルを開発することを目的として基礎的なモデルを示し、解析解との比較など

によりその適用性を検討した。

本研究で得られた主な結論は以下のようである。

- 1) 輸送方程式(8)に関して、左辺には特性曲線法を右辺には差分法を適用して計算し、化学反応項についてはLevenberg-Marquardt法により繰り返し計算を行い推定する数値計算モデルを示した。本アルゴリズムによる解法は、物理的な輸送過程と化学反応過程を同時に満足するものであり、誤差の少ない高精度の解法であることが期待される。
- 2) NaClの拡散について適用した結果、数値計算により得られた Na^+ 、 Cl^- の濃度分布および電位分布は解析解とほぼよく一致した。また Na^+ 、 Cl^- それぞれの電気泳動速度と全フラックスの分布によって、 Na^+ が拡散の外側に、 Cl^- が拡散の内部に泳動しつつ、全フラックスとしては Na^+ 、 Cl^- ともに外側へ向かっていることが示された。これら相互作用により電位が形成されていることが確認された。
- 3) 電極を設置し、通電したNaCl溶液中の化学種の挙動を数値計算した結果、 Na^+ は陰極へ移動し集積することを示した。電位分布は時間とともに電極近くにおいて緩勾配で、中央では急勾配になる傾向にある。pHについては、陽極から H^+ が陰極から OH^- が進み、中央より陰極側でpHジャンプを形成し、酸とアルカリが明確に分けられた。

本数値計算モデルは、従来電気化学的修復法について提案されているアルゴリズムと異なり、溶液中の化学種の移動と化学反応を同時に求めるモデルである。化学反応に関しては、重金属を対象とした解析を行う場合、吸脱着反応や水酸化物の生成などについても評価基準を追加設定することにより、比較的容易に拡張できるものと期待される。本論中では基礎的な計算例を示したが、土壌を考慮に入れて電気浸透流や圧力勾配による流れを加えた数値計算モデルについては、稿を改めて紹介する。

謝辞：九州大学大学院工学研究院神野健二教授には、本研究に対して有益なご助言を頂きました。またMIT機械工学科Probstein教授にはJacobs氏の学位論文¹⁹⁾や多くの参考文献を送っていただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 福村一成：電気泳動利用による多孔体からの NO_3^- 除去の可能性、*土壌の物理性*, No. 76, pp. 47-58, 1997.
- 2) Yu, J.-W. and Neretnieks, I. : Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 26, pp. 291-299, 1997.
- 3) Alshawabkeh, A. N. and Acar Y. B. : Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise, *Journal of Environmental Science and Health*, A27 (7), pp. 1835-1861, 1992.
- 4) Yu, J.-W. and Neretnieks, I. : Modelling of transport and reaction processes in a porous medium in an electrical field, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 19, pp. 4355-4368, 1996.
- 5) Shapiro, A. P., Renaud, P. C. and Probstein, R. F. : Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis, *Physico Chemical Hydrodynamics*, Vol. 11, No. 5/6, pp. 785-802, 1989.
- 6) Jacobs, R. A. and Probstein, R. F. : Two-dimensional modeling of electroremediation, *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 6, pp. 1685-1696, 1996.
- 7) Narasimhan, B. and Ranjin, R. S. : Electrokinetic barrier to prevent subsurface contaminant migration: theoretical model development and validation, *Journal of Contaminant Hydrology* Vol. 42, pp. 1-17, 2000.
- 8) 瀬野忠愛, 平田雄志：原位置動電土壌浄化法, *資源処理技術*, Vol. 44, No. 4, pp. 206-212, 1997.
- 9) 和田信一郎：電気泳動・電気浸透を利用した汚染土の修復, *基礎工*, Vol. 27, No. 2, pp. 26-27, 1999.
- 10) 鈴木寛, 伊藤浩樹, 丹羽貴史, 瀬野忠愛, 平田雄志, 芝定孝：電場を利用した重金属汚染土壌修復プロセスの開発—基礎実験と移流分散モデル—, 第35回環境工学研究フォーラム講演集, pp. 174-176, 1998.
- 11) 中川啓, 和田信一郎, 龍崇：電気泳動・拡散による溶液中化学種の挙動解析, *土木学会西部支部研究発表会講演概要集*, pp. 168-169, 2000.
- 12) 中川啓, 和田信一郎：電気泳動・拡散モデルの解析解による検証, *土木学会第55回年次学術講演会概要集(CD-ROM) VII-181*, 2000.
- 13) 舂井和朗, 神野健二, 塩崎功, 和田信一郎：化学反応を考慮した地下水における物質輸送解析, *地下水学会誌*, Vol. 38, No. 2, pp. 113-125, 1996.
- 14) 神野健二, 上田年比古：粒子の移動による移流分散方程式の数値解法の検討, *土木学会論文報告集*, No. 271, pp. 45-53, 1978.
- 15) 舂井和朗：差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用, *地下水学会誌*, Vol. 33, No. 3, pp. 177-184, 1991.
- 16) 大野豊, 磯田和男監修：新版数値計算ハンドブック, オーム社, pp. 783-785, 1990.
- 17) 数値流体力学編集委員会：数値流体力学シリーズ, 1. 非圧縮性流体解析, 東京大学出版会, pp. 64-70, 1995.
- 18) Kinzelbach, W. 著 [上田年比古監訳]：パソコンによる地下水解析, 森北出版, pp. 177-191, 1990.
- 19) Jacobs, R. A. : *Two-dimensional Modeling of the Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields*, PhD dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, p. 95, 1995.
- 20) 例えば, Jacobs, R. A., Sengun, M. Z., Hicks, R. E. and Probstein, R. F.: Model and Experiments on Soil Remediation by Electric Fields, *Journal of Environmental Science and Health*, A29 (9), pp. 1933-1955, 1994.

(2000. 10. 2受付)