

流れ系における水・底泥間の溶質移動過程のモデリング

東野 誠¹・神田 徹²

¹正会員 博(工) 大分工業高等専門学校助教授 土木工学科(〒870-0152 大分市大字牧1666番地)

²フェロー会員 工博 神戸大学教授 工学部建設学科(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)

底泥から流水への溶質の溶出過程に関して、水・底泥境界面近傍を底泥直上の濃度境界層と底泥内部に分け、各領域における物質移動の解析を行った。底泥内部では底泥粒子と溶質との間の吸脱着を考慮して物質移動の解析を行った。その解析結果と底泥直上の濃度境界層における物質移動の解析結果とを対応させて、溶出フラックスを底泥直上の水流速、底泥物性(含水比・溶質含有量)、および吸脱着を表すパラメータの関数として定式化した。この式に含まれる吸脱着に関する定数は、吸着実験により同定した。本文で提示したモデルによれば、底泥直上の水流速と底泥物性を考慮に入れて、溶出フラックスを良好に推定することができる。

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

1. はじめに

河川・湖沼・貯水池等に堆積した底泥は、直上の水塊の貧酸素化をもたらし、また底泥中の有機物質、栄養塩、重金属等を水中へ溶出させ、それが水域の水質汚濁、富栄養化の一因となっている。このため、底泥直上の水質が種々の要因で変化する機構に関して従来研究が行われており、特に底泥組成物質によって異なる生物化学反応が水質を変化させる過程については多くの研究報告がある¹⁾。一方、流水や波などの物理的要素(あるいは水理条件)が底泥直上の水質に及ぼす影響について検討が行われるようになってきた。すなわち、水中から底泥へと移動する溶存酸素(DO)のフラックス(SOD)に及ぼす底泥直上水流速の影響について熱移動の解析を応用した物質移動のモデル化が試みられた²⁾。また、SODに関する室内実験が行われ、SODの流速依存性が明らかにされた³⁾。更に、空間分解能が非常に高い微小電極が開発され、これによって水・底泥境界面近傍のDO濃度分布が計測されるようになってきた⁴⁾。最近では、この微小電極を用いたDO濃度分布に及ぼす底泥直上の乱流構造の影響に関する詳細な検討が行われている⁵⁾、⁶⁾。このような微小電極を用いた実験

によって、底泥直上の流れ場における物質移動の機構が解明されつつある。

筆者らは、底泥中の溶解性有機物質が溶出し直上水中のDOを消費する場合を想定して、溶出フラックスに及ぼす底泥直上の水流の影響および底泥の物性(底泥の含水比と溶質含有量)の影響について基礎的な検討を行った⁷⁾。その際、水・底泥境界面近傍、特に底泥内部の溶質の濃度分布を精確に測定することが現段階では困難であることから、底泥内部の溶質濃度分布は一様であると仮定して溶出過程をモデル化した。溶出フラックスは本来、底泥直上の流水中の物質移動と底泥内部での物質移動の双方に規定されるものであるから、上記の仮定は後者の物質移動について検討の余地を残していたことになる。この点について、筆者らは底泥内部での物質移動の解析を試みているが⁸⁾、モデル構成、およびモデルパラメータの同定等に関して課題が残されていた。そこで本研究では、上述の解析をさらに発展させて底泥内部での溶質濃度分布の定式化を行い、これより溶出フラックス推定のためのモデルを構成した。また、モデルに含まれる重要パラメータについて、実験により検討を加えた。

まず、底泥粒子と溶質との間の吸脱着、および分

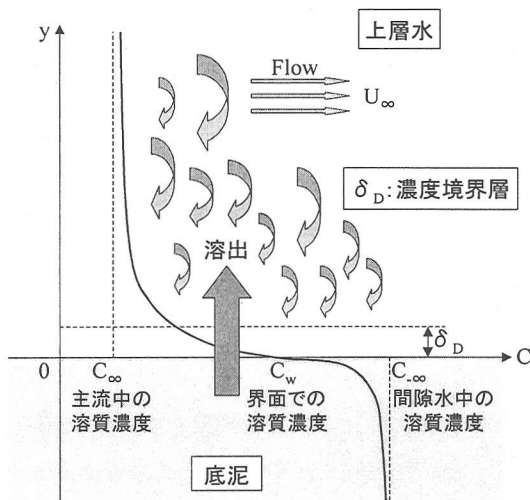


図-1 底泥から流水への溶質の溶出現象(概念図)

子拡散による物質移動を考慮して、底泥内部における物質移動の解析を行い、溶質濃度分布を求めた。次に、この溶質濃度分布より得られる界面での溶質のフラックスと界面直上の濃度境界層における物質移動の解析結果とを対応させて、溶出フラックスを底泥直上の水流速、底泥物性(含水比・溶質含有量)、および吸脱着を表すパラメータの関数として定式化した。吸脱着定数の値は、底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いた吸着実験から逆推定した。こうして得られたモデルの妥当性を、溶出実験結果との比較により検証した。

2. 溶出過程のモデル化と溶出フラックスの推定

(1) 水・底泥間での物質移動の概念

水・底泥境界面近傍の溶質濃度分布を模式的に示せば図-1のようである。この図より、溶出過程に関して以下のように考えることができる。まず、界面直上の濃度境界層では、分子拡散および乱流拡散によって溶質は底泥表面から直上水中へと移動する。一方、底泥表層の濃度が変化する部分では、底泥内部から表面に向かって溶質は分子拡散によって移動し、しかもその移動は底泥粒子と溶質との間の吸脱着の影響を受ける。なお、ここで想定している溶解性有機物質の多くが、固-液界面に濃縮される性質を有することが知られている⁹⁾。また、本研究では、底泥の流動や巻き上げが生じない場合を想定している。したがって、界面において水流速はゼロであり、

底泥内部では流れはないと考えている。実際の水域の底泥内部では、上述の吸脱着以外にも化学的な物質変換や微生物の代謝等が関与すると考えられるが、本研究では現象を単純化して、物理的な物質移動、および底泥粒子と溶質との間の吸脱着に限定して考察する。

溶出過程においては、溶質は底泥から直上の水中へと移動するので、底泥内部の溶質濃度分布および溶質のフラックスは時間とともに変化する。この点に関して、筆者らは底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いた溶出実験を行い、底泥直上の水流速を一定として溶出フラックスの経時変化を測定したところ、実験開始初期には若干変動するが、その後のある時間内ではほぼ一定と見なせる状態が持続することを確認している¹⁰⁾。また、SODおよびピリンの溶出フラックスに及ぼす非定常効果に関する井上・中村らの検討結果によると、底泥直上の水流速や溶質濃度を変化させた場合、その直後に濃度分布とフラックスは急激に変化し、時間の経過とともにほぼ定常状態に落ち着くことが示されている¹¹⁾。本研究では、このように溶質の濃度分布とフラックスが近似的に定常と見なし得る状態(擬定常状態)を対象としてモデル化を試みる。

この擬定常状態において、溶出フラックスは、上述のように底泥内部における吸脱着を伴う物質移動と、濃度境界層における分子拡散・乱流拡散による物質移動の両者によって規定される。すなわち、底泥内部から直上水中へと向かう溶質のフラックスと、濃度境界層における鉛直上向きの溶質のフラックスが界面において等しく、界面上下の物質移動がバランスするように界面濃度が定まり、同時に溶出フラックスが決まる。

界面近傍での物質移動機構を以上のように考え、溶出過程のモデル化を行う。解析に際しては、水理学的滑面の固定床を対象とする。また、流速・溶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と仮定する。

(2) 濃度境界層における物質移動

界面直上の濃度境界層において、溶質のフラックスは界面での溶質のフラックスに等しく、一定であると仮定する。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れば、界面での溶質のフラックス(溶出フラックス)Jと溶質濃度Cの関係は次式で表される。

$$J = -(D + D_r) \frac{dC}{dy} \quad (1)$$

ここに、 D ：溶質の分子拡散係数、 D_i ：溶質の乱流拡散係数である。

まず、式(1)を次式のように変形する。

$$dC = -\frac{J}{U_*} \frac{dy^+}{\frac{1}{Sc} + \nu_i^+} \quad (2)$$

ここに、

$$y^+ = \frac{U_* y}{\nu} \quad (U_* = \sqrt{\tau_0/\rho}) \quad (3)$$

上式において、 τ_0 ：底面せん断応力、 ρ ：水の密度、 ν ：動粘性係数、 $Sc (= \nu/D)$ ：シュミット数である。なお、乱流拡散係数 D_i は渦動粘性係数 ν_i に等しい($D_i = \nu_i$)と仮定している。

上式(2)を y^+ について $0 \sim \delta_p^+$ (濃度境界層外縁)まで積分すれば、濃度境界層に生じる溶質濃度差が求まる。その際、上述の仮定より濃度境界層内では J は定数として扱う。また、底面近傍での $\nu_i^+ (= \nu/\nu)$ に関しては種々の関数形が提案されているが、ここでは筆者らの従来の解析⁷⁾と同様に、 ν_i^+ を次式で表す¹²⁾。

$$\nu_i^+ = \frac{\nu_i}{\nu} = (ny^+)^3 \quad (4)$$

ここに、 $n (= 0.1)$ ：定数である。

式(4)および式(2)より、溶出フラックスおよび界面直上の溶質濃度分布はそれぞれ次のように表される。

$$J = -\frac{3\sqrt{6}}{8\pi} n\sqrt{f} Sc^{\frac{2}{3}} U (C_\infty - C_w) \quad (5)$$

$$\frac{C - C_w}{C_\infty - C_w} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \frac{(ny^+ + Sc^{\frac{1}{3}})^2}{n^2 y^{+2} - n Sc^{\frac{1}{3}} y^+ + Sc^{\frac{2}{3}}} + \frac{3}{2\pi} \tan^{-1} \frac{2n Sc^{\frac{1}{3}} y^+ - 1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{4} \quad (6)$$

ここに、 U ：断面平均流速、 C_w ：界面での溶質濃度、 C_∞ ：主流中の溶質濃度、 $f (= 8 \tau_0/\rho U^2)$ ：摩擦抵抗係数である。

(3) 底泥内部における吸脱着を伴う物質移動

底泥内部における物質移動の解析にあたり、底泥内部では表層の溶質濃度が変化する部分を除いて、底泥粒子と溶質とは吸着平衡状態にあり、間隙水中の溶質濃度は平衡時の溶質濃度(平衡濃度)で近似できると考える。この吸着平衡に関して、底泥材料と

してカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いた筆者らの吸着平衡に関する実験結果によると、カオリナイトとメチレンブルーの間の吸着平衡はLangmuir式で表現できる⁷⁾。また、用廃水中の溶解性有機物質の殆どの吸着平衡はLangmuir式で充分表現できることが知られている⁹⁾。よって、本研究では底泥粒子と溶質との間の吸脱着過程をLangmuir式を用いて表現する。

Langmuir式によると、吸着平衡状態では吸着速度と脱着速度が等しいことから、次式が成立する。

$$k_1 C_\infty (1 - \frac{q_e}{q_m}) = k_2 \frac{q_e}{q_m} \quad (7)$$

ここに、 C_∞ ：平衡濃度、 q_e ：吸着平衡状態での底泥粒子単位重量あたりの溶質吸着量(平衡吸着量)、 q_m ：飽和吸着量、 k_1 ：吸着速度定数、 k_2 ：脱着速度定数。上式において、左辺は吸着速度であり、右辺は脱着速度である。

式(7)より、平衡吸着量 q_e が次式のように求まる。

$$q_e = \frac{k_1 C_\infty q_m}{k_1 C_\infty + k_2} = \frac{(k_1/k_2) C_\infty q_m}{(k_1/k_2) C_\infty + 1} \quad (8)$$

一方、擬定常状態では溶質のフラックスおよび濃度分布の時間変化が無視できるとする。このとき、底泥内部のコントロールボリュームを考えれば、ここの物質収支は次式で表される。

$$\phi D \frac{d^2 C}{dy^2} - k_1 C (1 - \frac{q}{q_m}) + k_2 \frac{q}{q_m} = 0 \quad (9)$$

ここに、 q は底泥粒子単位重量あたりの溶質吸着量で、一般に鉛直方向に変化する。 ϕ は底泥の空隙率であり、含水比 w (%)および底泥粒子の比重 G_s により次式で与えられる。なお、 ϕ は底泥内部で一定と考えている。

$$\phi = \frac{w G_s}{w G_s + 100} \quad (10)$$

境界条件は

$$y = 0 \text{ において } C = C_w \quad (11, a)$$

$$y = -\infty \text{ において } C = C_\infty \quad (11, b)$$

ここで、吸着量 q について以下のように考える。前述のように、表層部以外の底泥内部では、底泥粒子と溶質とは吸着平衡状態にあるので、吸着量 q は平衡吸着量に等しく、 $q = q_e$ である。一方、底泥表層部では、底泥直上の水流速および底泥物性に応じて変化すると考えられる。そこで、吸着量 q の鉛直分布を次式で表す。

$$q = q_e + (q_w - q_e)e^{\gamma y} = q_e + \varepsilon q_w e^{\gamma y} \quad (12)$$

ここに、

$$\varepsilon = \frac{q_w - q_e}{q_w} \quad (13)$$

上式において、 q_w は界面での溶質吸着量であり、後述のように底泥含水比 w の関数である。また、 γ^{-1} は吸着量が鉛直方向に変化する長さスケールで、底泥物性と吸脱着に関するパラメータである。

上式(12)を式(9)に代入すれば、次式を得る。

$$\phi D \frac{d^2 C}{dy^2} - k_1 C \left\{ 1 - \frac{q_e + \varepsilon q_w e^{\gamma y}}{q_m} \right\} + k_2 \frac{q_e + \varepsilon q_w e^{\gamma y}}{q_m} = 0 \quad (14)$$

上式(14)を式(11)の境界条件の下に解けば、底泥内部での溶質濃度分布が得られる。この式(14)の解を式(12)中のパラメータ ε のべき級数で表せば、次式のような形式である。

$$C = C_0 + \varepsilon C_1 + \varepsilon^2 C_2 + \varepsilon^3 C_3 + \dots \quad (15)$$

上式中のパラメータ ε に関して、本研究では、後述のように q_w を式(29)のような関数形で表現している。この式中のモデルパラメータは実験結果、あるいは物理的考察に基づいて決定されるべきものであるが、界面での吸着量 q_w の測定は困難であるので、 ε の正確な値は得られていない。しかしながら、後述の検討結果(2. (4), 4.)を考えれば、現時点では q_w を式(29)で与えることに関して大きな誤差はないものと思われる。いま、この式(29)より q_w を推定し ε の値を求めれば $\varepsilon \ll 1$ となり、式(15)の高次の項は低次の項に比べて十分小さく、収束するものと判断される。

式(15)を式(14)に代入して、 ε のべきの係数を0とすると C_0 、 C_1 、 C_2 、 \dots に関する微分方程式が得られ、 ε^2 の項まで示せば以下のような形式である。

$$\varepsilon^0: \phi D \frac{d^2 C_0}{dy^2} - k_1 C_0 \left(1 - \frac{q_e}{q_m} \right) + k_2 \frac{q_e}{q_m} = 0 \quad (16)$$

$$\varepsilon^1: \phi D \frac{d^2 C_1}{dy^2} - k_1 C_1 \left(1 - \frac{q_e}{q_m} \right) + (k_1 C_0 + k_2) \frac{q_w}{q_m} e^{\gamma y} = 0 \quad (17)$$

$$\varepsilon^2: \phi D \frac{d^2 C_2}{dy^2} - k_1 C_2 \left(1 - \frac{q_e}{q_m} \right) + k_1 C_1 \frac{q_w}{q_m} e^{\gamma y} = 0 \quad (18)$$

式(16)は、吸着量が鉛直方向に一定(平衡吸着量($=q_e$))である場合の濃度分布 C_0 に関する式である。この式を解き次式(19)のように表せば、 C_0 のみで式(11)の境界条件が満足できるので、 C_j ($j=1, 2, 3, \dots$)の境界条件は式(22)のようになる。

$$C_0 = C_{-\infty} + (C_w - C_{-\infty})e^{\lambda y} \quad (19)$$

ここに、

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_1}{\phi D} \left(1 - \frac{q_e}{q_m} \right)} \quad (20)$$

ここで、式(12)中の γ と式(19)中の λ の関係については以下のように考える。まず、底泥内部の溶質濃度が一定の場合には吸着量も一定となる(吸着平衡状態)。一方、濃度分布が存在する場合、濃度が増加する部分ではそれに伴って吸着量も増加すると考えられる。すなわち、 $\gamma \approx \lambda$ と考えるのが妥当であり、ここでは定数 α を用いて γ と λ を次式で関係づける。

$$\gamma = \alpha \lambda \quad (21)$$

上式において、上述のように $\alpha \approx 1$ である。

式(19)で与えられる C_0 を式(17)に代入し、式(22)の境界条件の下に解けば1次の摂動解 C_1 が得られる。

$$y = 0, -\infty \text{ において } C_j = 0 \quad (22)$$

ここに、 $j(=1, 2, 3, \dots)$ は摂動解の次数であり、この場合には $j=1$ である。

$\alpha \neq 1$ の場合は

$$C_1 = \left\{ \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{(k_1/k_2) \cdot (\alpha^2 - 1)} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{\alpha(\alpha + 2)} \right\} Q_0 e^{\lambda y} - \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{(k_1/k_2) \cdot (\alpha^2 - 1)} Q_0 e^{\alpha \lambda y} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{\alpha(\alpha + 2)} Q_0 e^{(\alpha + 1)\lambda y} \quad (23)$$

ここに、 Q_0 は次式で定義される無次元吸着パラメータである。

$$Q_0 = \frac{q_w/q_e}{q_m/q_e - 1} \quad (24)$$

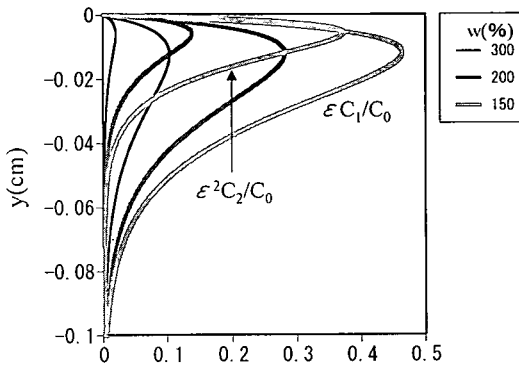


図-2(a) 底泥内部の溶質濃度分布 ($\alpha=0.8$)

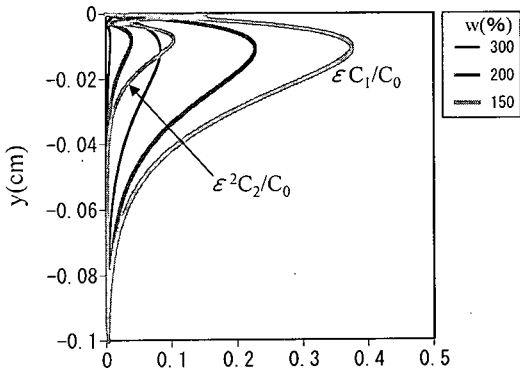


図-2(b) 底泥内部の溶質濃度分布 ($\alpha=1.0$)

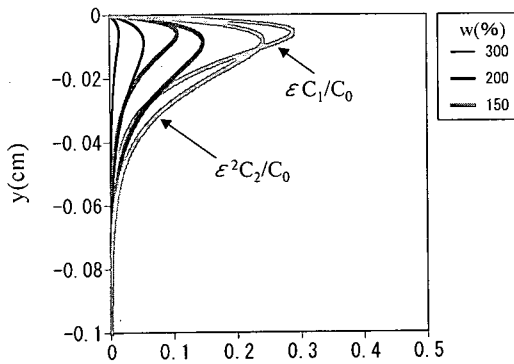


図-2(c) 底泥内部の溶質濃度分布 ($\alpha=1.5$)

$\alpha=1$ ($\gamma=\lambda$) の場合は

$$C_1 = -\frac{\lambda((k_1/k_2)C_{-\infty} + 1)}{2(k_1/k_2)} Q_* \gamma e^{\lambda y} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{3} Q_* e^{\lambda y} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{3} Q_* e^{2\lambda y} \quad (25)$$

以上のようにして得られた C_1 を式(18)に代入し、式(22)の境界条件 ($j=2$) の下に解けば、2次の摂動解 C_2 が得られる。なお、 C_1 と同様、 $\alpha \neq 1$ と $\alpha=1$ とで異なった関数形となり、それぞれ次式で表される。

$\alpha \neq 1$ の場合は

$$C_2 = \left\{ \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2) \cdot (2\alpha - 1)(\alpha^2 - 1)} - \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{(k_1/k_2) \cdot (2\alpha + 1)(\alpha^2 - 1)} \right\} Q_*^2 e^{2\alpha \lambda y} + \left\{ \frac{C_w - C_{-\infty}}{4\alpha^2(\alpha + 2)} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{4\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)} \right\} Q_*^2 e^{(2\alpha + 1)\lambda y} + \left\{ \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2) \cdot (\alpha + 2)(\alpha^2 - 1)} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{2\alpha(\alpha + 2)^2} - \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2)\alpha(\alpha^2 - 1)} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{2\alpha^2(\alpha + 2)} \right\} Q_*^2 e^{(\alpha + 1)\lambda y} + \left[-\frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2) \cdot (2\alpha - 1)(\alpha^2 - 1)} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{4\alpha^2(\alpha + 2)} + \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2)\alpha(\alpha^2 - 1)} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{2\alpha^2(\alpha + 2)} + \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{(k_1/k_2) \cdot (2\alpha + 1)(\alpha^2 - 1)} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{4\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)} - \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2) \cdot (\alpha + 2)(\alpha^2 - 1)} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{2\alpha(\alpha + 2)^2} \right] Q_*^2 e^{\lambda y} \quad (26)$$

$\alpha=1$ ($\gamma=\lambda$) の場合は

$$C_2 = \left\{ \frac{2}{9} \cdot \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{(k_1/k_2)} + \frac{5}{72} (C_w - C_{-\infty}) \right\} Q_*^2 e^{\lambda y} + \frac{\lambda((k_1/k_2)C_{-\infty} + 1)}{6(k_1/k_2)} Q_*^2 \gamma e^{2\lambda y} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{9} Q_*^2 e^{2\lambda y} - \frac{2}{9} \cdot \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{k_1/k_2} Q_*^2 e^{2\lambda y} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{24} Q_*^2 e^{3\lambda y} \quad (27)$$

上式中には k_1 , k_2 , q_m , q_w , α 等の物理定数や未知パラメータが含まれる。このうち、界面での溶質吸着量 q_w については次のように考える。いま、平衡吸着量 q_e 、飽和吸着量 q_m が同じで含水比の異なる底

泥を考えれば、含水比に応じて単位体積中の底泥粒子の数が異なるので、溶出過程においてはこれに伴い界面での溶質吸着量に差異が生じると推察される。そこで、含水比 w に対する q_w の増加率は平衡吸着量 q_e に対する未充足率に比例すると考える。

$$\frac{dq_w}{dw} = \beta \left(1 - \frac{q_w}{q_e}\right) \quad (28)$$

ここに、 β は定数であり、 $1 - q_w/q_e$ は平衡吸着量に対する未充足率である。

式(28)を解くにあたり、 $w=100\%$ に対する q_w の値を q_{100} とすれば、以下の解を得る。

$$\frac{q_w}{q_e} = 1 - \theta e^{-\frac{\beta}{q_e}(w/100-1)} \quad (29)$$

ここに、

$$\theta = (q_e - q_{100})/q_e$$

上式は、 q_w が含水比とともに増加し、やがて平衡吸着量 q_e に漸近することを表している。

図-2(a)~(c)は、得られた式(19), (23), (25), (26), (27)によって底泥内部における溶質濃度分布をシミュレートし、摂動解のオーダー比較を行ったものである。なお、計算に必要なモデルパラメータは後述(4.)のように与えてある。また、界面での溶質吸着量 q_w は式(29)で推定し、その際、 $\beta=1$ (mg/g)、 $\theta=0.001$ とした。

前述のように $\alpha=1$ であるが、ここでは解の振る舞いを調べるために $\alpha=0.8, 1, 1.5$ として、含水比 w を変化させた場合の式(15)の右辺第2項と第1項の比 $\varepsilon C_1/C_0$ 、および第3項と第1項の比 $\varepsilon^2 C_2/C_0$ を図-2(a)~(c)に示す。なお、各ケースについて、底泥間隙水中の溶質濃度 $C_\infty=2000$ mg/l、界面での溶質濃度 $C_w=1000$ mg/lとした。

$\alpha=1.5$ (図-2(c))の場合、 $\varepsilon C_1/C_0$ と $\varepsilon^2 C_2/C_0$ の値は大差がない。また、 $\alpha=0.8$ とした図-2(a)によると、界面近傍では $\varepsilon C_1/C_0$ に対して $\varepsilon^2 C_2/C_0$ は無視できない大きさであるが、界面から離れるとともに $\varepsilon^2 C_2/C_0$ の値は急激に小さくなる。これらに対して、 $\alpha=1$ とした図-2(b)では、いずれの含水比でも $\varepsilon^2 C_2/C_0$ は $\varepsilon C_1/C_0$ に比べて十分に小さな値であり、 $\varepsilon C_1/C_0$ までで良い近似解になっていると判断される。

このように、 C に関する上述の摂動解は q_w や α の任意の値に対して十分精度の高い解であるとはいえないが、本研究で主目的としている溶出フラックスに及ぼす水流と底泥物性の影響解明の基礎となる溶質濃度分布(底泥内部)に関して、この解は有意義な

情報を与えると考えることができる。以下では、 $\alpha=1$ の場合を取り上げて考察する。

式(15)において第1次摂動解までを考え、式(19), (25)を代入して整理すれば、底泥内部における溶質濃度分布が次式で表される。

$$C = C_0 + \varepsilon C_1 = C_0 + \frac{q_w - q_e}{q_w} C_1$$

$$= C_\infty + \left[(C_w - C_\infty) - \frac{\lambda((k_1/k_2)C_\infty + 1)}{2k_1/k_2} Q' y \right. \\ \left. + \frac{C_w - C_\infty}{3} Q' \right] e^{\lambda y} - \frac{C_w - C_\infty}{3} Q' e^{2\lambda y} \quad (30)$$

ここに、

$$Q' = \frac{q_w/q_e - 1}{q_m/q_e - 1} \quad (31)$$

底泥内部における溶質濃度分布を表す式が導かれたので、この式(30)より界面での溶質のフラックス(溶出フラックス) J が以下のよう求められる。

$$J = -\phi D \frac{dC}{dy} \Big|_{y=0} = -\phi D \lambda (C_w - C_\infty) \\ + \phi D \lambda Q' \left\{ \frac{(k_1/k_2)C_\infty + 1}{2(k_1/k_2)} + \frac{C_w - C_\infty}{3} \right\} \quad (32)$$

(4) 溶出フラックスと界面近傍の溶質濃度分布

濃度境界層における物質移動の解析から得られた式(5)、および底泥内部における吸脱着を伴う物質移動の解析から得られた式(32)とを連立させて界面濃度 C_w を消去すれば、溶出フラックス J を表す次式が得られる。

$$J = \frac{\frac{3\sqrt{6}}{8\pi} nSc^{-\frac{2}{3}} \sqrt{f} U}{1 + \frac{3\sqrt{6}}{8\pi} nSc^{-\frac{2}{3}} \sqrt{f} \frac{U}{\phi D \lambda} \cdot \frac{3}{3-Q'}} \\ \cdot \left\{ C_\infty - C_\infty + \frac{3}{3-Q'} \cdot \frac{(k_1/k_2)C_\infty + 1}{2(k_1/k_2)} Q' \right\} \quad (33)$$

また、界面濃度 C_w は次式で表される。

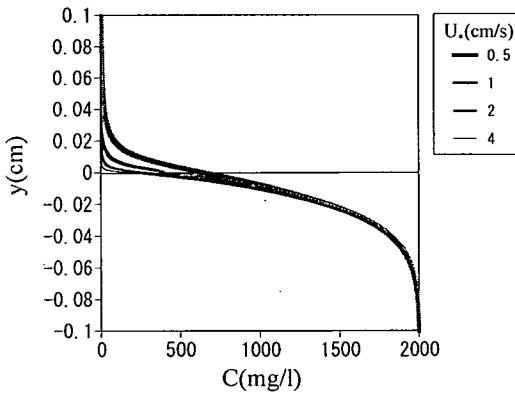


図-3(a) 水・底泥境界面近傍における溶質濃度分布に及ぼす水流速の影響(底泥含水比一定)

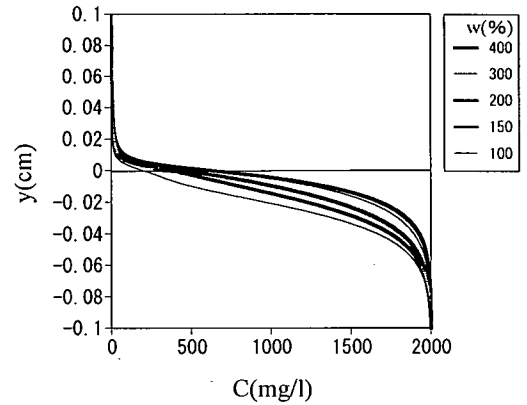


図-3(b) 水・底泥境界面近傍における溶質濃度分布に及ぼす底泥含水比の影響(摩擦速度一定)

$$C_w = \frac{1}{\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} nSc^{\frac{1}{3}} \frac{U_*}{\nu} \frac{1}{\phi\lambda} + \frac{3-Q'}{3}} \left\{ C_{-\infty} \cdot \frac{3-Q'}{3} + \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} nSc^{\frac{1}{3}} \frac{U_*}{\nu} \frac{C_{\infty}}{\phi\lambda} + \frac{(k_1/k_2)C_{-\infty} + 1}{2(k_1/k_2)} Q' \right\} \quad (34)$$

筆者らが行った溶出実験結果によると、溶出フラックスは底泥直上の水流速と底泥物性(含水比・溶質含有量)の影響を受けて変化する⁷⁾。これは、溶質濃度分布が底泥直上の流れと底泥物性の影響を受けることに起因している。そこで、得られたモデルがこのような溶出現象の特性を再現し得るものであることを検証するために、以下のような考察を行った。

図-3(a)は、底泥含水比を一定($w=200\%$)として、摩擦速度 U_* を変化させた場合の溶質濃度分布を示したものである。界面濃度は式(34)より算定し、底泥直上と底泥内部の濃度分布はそれぞれ式(6)、(30)より求めた。この図より、摩擦速度(あるいは底泥直上の水流速)が大きくなるほど、界面直上で濃度が変化する領域(濃度境界層)の厚さが薄くなり、界面濃度が低くなるのがわかる。一方、底泥内部では、濃度が変化する深さはどの摩擦速度でもほぼ同程度である。

次に、摩擦速度を一定($U_*=1\text{cm/s}$)とし、底泥含水比 w を変化させた場合の濃度分布を図-3(b)に示す。含水比が小さくなるほど界面近傍の溶質濃度は相対的に低くなり、これは底泥内部の吸脱着の影響が大きいことを示していると考えられる。

以上の計算結果から、本モデルは溶出過程における底泥直上の流れの影響、および含水比や溶質含有

量等の底泥物性の影響を適切に表現しているものと判断できる。

3. 吸着実験

溶出フラックスを与える式(33)には、定数 k_1 、 k_2 、 q_m が含まれ、それらの値は底泥粒子と溶質によって異なった値をとる。ここでは、底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いて吸着実験を行い、 k_1 、 k_2 、 q_m の値を実験結果から逆推定する。

(1) 実験方法

実験装置は5lのビーカーを用いた回分装置である。所定の濃度に調整したメチレンブルー水溶液(5l)にカオリナイトを投入して、マグネチックスターラーで攪拌する。攪拌開始後、所定の時間にサンプルを採取し、24時間静置してカオリナイトを沈降分離させた後、上澄液の吸光度を光電分光光度計により測定した。なお、吸着実験は種々のメチレンブルー濃度(調整時) C_i および含水比 w について実施した。

(2) 吸脱着速度定数の同定

前述(2.(3))のように、本研究では底泥粒子と溶質との間の吸脱着過程を表現するのにLangmuir式を用いる。これによると、吸着実験の際のメチレンブルー濃度 $C(t)$ の経時変化は次式で表される。

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \left(1 - \frac{q}{q_m}\right) - k_2 \frac{q}{q_m} \quad (35)$$

他方、吸脱着過程における溶質の収支に関して次

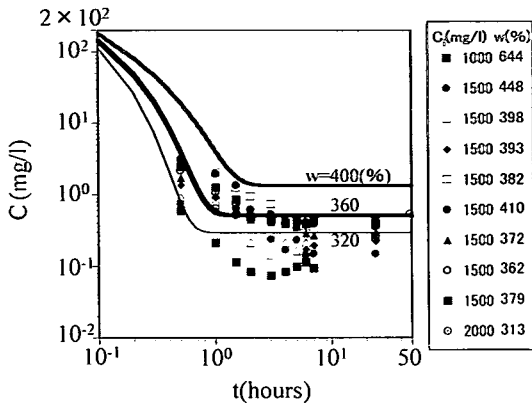


図-4 メチレンブルー濃度の経時変化

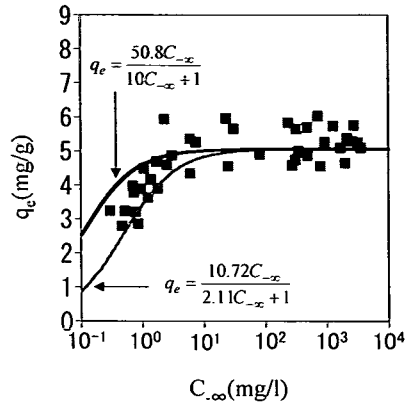


図-5 $q_e \sim C_{\infty}$ 関係

式が成立する。

$$C = C_i - \frac{100}{w} q \gamma_w \quad (36)$$

ここに、 C_i : メチレンブルー濃度 (調整時), γ_w : 水の単位体積重量 ($=1.0 \times 10^3 \text{ g/l}$), w : 含水比 (%)。

式(36)を用いて式(35)中の q を消去すれば、次式を得る。

$$-\frac{dC}{dt} = \eta C^2 + \chi C + \phi \quad (37)$$

ここに、

$$\eta = \frac{k_1 w}{100 \gamma_w q_m} \quad (38)$$

$$\chi = k_1 - \frac{k_1 C_i w}{100 \gamma_w q_m} + \frac{k_2 w}{100 \gamma_w q_m} \quad (39)$$

$$\phi = -\frac{k_2 C_i w}{100 \gamma_w q_m} \quad (40)$$

式(37)を C について解けば、以下のものである。

$$C(t) = \frac{1}{2\eta \left\{ 1 - \frac{2\eta C_i + \chi - \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}}{2\eta C_i + \chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}} \cdot e^{-\sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi} t} \right\}} \cdot \left[-\chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi} + (\chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}) \cdot \frac{2\eta C_i + \chi - \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}}{2\eta C_i + \chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}} e^{-\sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi} t} \right] \quad (41)$$

上式(41)によれば k_1 , k_2 , q_m , w , C_i を与えれば吸着実験の際のメチレンブルー濃度の経時変化をシ

ミュレートすることができる。これは、上述のモデルパラメータによって異なる。ここでは、 $k_1=50(1/\text{hour})$, $k_2=5(\text{mg/l} \cdot 1/\text{hour})$, $q_m=5.5(\text{mg/g})$ とし、含水比を $w=320$, 360 , 400% としたときの式(41)による計算値を実験値と併せて図-4に示す。なお、 $C_i=1500\text{mg/l}$ とした。

この図によると、グラフ下方の一部の実験値を除けば、式(41)は定性的には実験結果を再現しているように思われる。

以上の検討結果、および筆者らが前に $q_m=5.08(\text{mg/g})$ ⁷⁾を得ていることを考え併せて、 $k_1=50(1/\text{hour})$, $k_2=5(\text{mg/l} \cdot 1/\text{hour})$, $q_m=5.08(\text{mg/g})$ とし、これらを前出(2. (3))の式(7)に代入すれば、平衡吸着量 q_e が平衡濃度 C_{∞} の関数として次式で表される。

$$q_e = \frac{50.8 C_{\infty}}{10 C_{\infty} + 1} \quad (42)$$

一方、底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いた吸着平衡に関する筆者らの実験結果によると、 $q_e \sim C_{\infty}$ 関係は次式で表される⁷⁾。

$$q_e = \frac{10.72 C_{\infty}}{2.11 C_{\infty} + 1} \quad (43)$$

図-5は式(42), (43)で表される吸着等温線を上述の吸着平衡に関する実験値と併せて示したものである。この図より、平衡濃度 C_{∞} が 10mg/l 以下では式(42)による推定値は式(43)による推定値よりも上方にプロットされるが、 10mg/l 以上の C_{∞} に対しては両者に差異が見られないのが確認できる。すなわち、平衡濃度 10mg/l 以上では式(42)と式(43)は同じ結果

を与える。

この $q_e \sim C_\infty$ 関係式を前出の物質保存式(36)に代入すれば、吸着平衡状態における間隙水中の溶質濃度が実験時の底泥物性(メチレンブルー濃度(調整時) C_i , 含水比 w)の関数として表される。筆者らは、底泥間隙水中のメチレンブルー濃度 C_∞ の推定式として式(43)に基づく次式を得ている⁷⁾。

$$C_\infty = \frac{-g(C_i, w) + \sqrt{\{g(C_i, w)\}^2 + 4.22C_i}}{4.22} \quad (44)$$

ここに、

$$g(C_i, w) = 1 + \frac{1.07 \times 10^6}{w} - 2.11C_i$$

筆者らの溶出実験はいずれも間隙水中のメチレンブルー濃度 $C_\infty \gg 10 \text{ mg/l}$ という条件下で行われているので、以下に述べる溶出フラックス推定式の検証の際の間隙水メチレンブルー濃度の推定式としては、式(44)を用いる。

4. 実験値による溶出フラックス推定式の検証

溶出フラックスの推定式(33)を無次元表示すれば、式(46)で定義されるシャーウッド数 Sh (無次元溶出フラックス)が次式のように表される。

$$Sh = \frac{\frac{3\sqrt{6}}{8\pi} nmSc^{\frac{1}{3}} Re^{\frac{7}{8}}}{1 + \frac{3\sqrt{6}}{8\pi} nmSc^{\frac{1}{3}} Re^{\frac{7}{8}} \frac{1}{R_H \lambda \phi} \frac{3}{3-Q'}} \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{3-Q'} \cdot \frac{(k_1/k_2)C_\infty + 1}{2(k_1/k_2) \cdot (C_\infty - C_\infty)} Q' \right\} \quad (45)$$

ここに、

$$Sh = \frac{J}{C_\infty - C_\infty} \cdot \frac{R_H}{D} \quad (46)$$

$$Re = \frac{UR_H}{\nu} \quad (47)$$

上式中の R_H は径深、また、 Re はレイノルズ数である。なお、式(33)中の摩擦抵抗係数 f は次のBlasiusの式で与えた。

$$f = 0.3164 \cdot (4Re)^{-\frac{1}{4}} \quad (48)$$

したがって、式(45)中の定数は $m=0.473$ である。

式(45)の妥当性を検証するために実験値との比較を行う。筆者らが行った溶出実験では Sc 数は実験

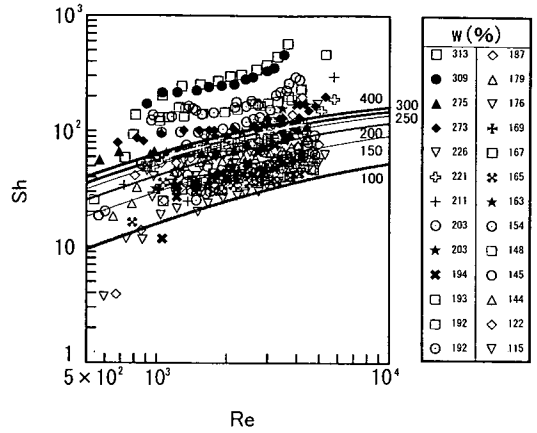


図-6 溶出フラックス推定値と実験値の比較
(図中の数字は含水比 w を示す)

ケースごとに異なる値をとるが、 Sc 数の推定値への影響は僅かであるので⁷⁾、ここでは実験ケースによって Sc 数を変化させずに、 $Sc=5000$ (一定値)とした。計算に必要なパラメータのうち、吸着速度定数 k_1 、脱着速度定数 k_2 、飽和吸着量 q_m は前述(3.3)の吸着実験結果より $k_1=50$ (1/hour)、 $k_2=5$ (mg/l·1/hour)、 $q_m=5.08$ (mg/g)とした。 λ は式(20)で表されるが、この式中の平衡吸着量 q_e は実験ケースごとにその条件(C_i, w)から式(44)で C_∞ を算定し、これより式(43)で q_e を求め、それらの平均値を用いた。また、空隙率 ϕ は式(10)より算定し、その際、底泥粒子(カオリナイト)の比重は $G_s=2.60$ とした。

以上のようにして得られた式(45)による溶出フラックス推定値を実験値と併せて図-6に示す。この図によると、推定値は含水比が高くなるとともにグラフ上方へとシフトし、含水比による実験値の差異をよく再現しているのが確認できる。高含水比の底泥を用いた一部の実験値とはうまく対応していないが、これは底泥粒子の巻き上げが生じたことによるものと考えられる。これらのデータを除けば、式(45)による溶出フラックス推定値は実験値と概ね対応している。このような検証から、本文で提示したモデルは、底泥直上の水流速と底泥物性(含水比・溶質含有量)を考慮して溶出フラックスを推定するための良好なモデルであるといえよう。

5. 結論

本研究より得られた結果を要約すると以下のようである。

- 1) 底泥から流水への溶質の溶出過程に関して、水・底泥境界面近傍を界面直上の濃度境界層と底泥内部に分け、各々の領域における物質移動の解析を行った。底泥内部では溶質と底泥粒子との間の吸脱着を考慮して物質移動の解析を行い、溶質濃度分布を定式化した。この濃度分布より得られる界面での溶質のフラックスと濃度境界層における物質移動の解析結果とを対応させて、溶出フラックスを底泥直上の水流速、底泥物性(含水比・溶質含有量)、および吸脱着を表すパラメータの関数として定式化した。
- 2) 底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いて吸着実験を行うとともに、これらの吸脱着過程に対してLangmuir式を適用し、実験結果から吸着速度定数、脱着速度定数、飽和吸着量を逆推定した。
- 3) 吸着実験より得られたモデルパラメータの値を用いて溶出フラックスを推定した結果、推定値と実験値の対応は良好であった。すなわち、本文で提示したモデルは、溶出フラックスに及ぼす底泥直上の水流速と底泥物性(含水比・溶質含有量)の影響をかなり適切に表現しているものといえる。

以上のように、本研究では底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いて、底泥から流水への溶質の溶出過程について考察した。種々の実底泥とカオリナイトは性質等が酷似していること、また多くの溶解性有機物質の吸着平衡がLangmuir式で表現できることを想起すれば、本モデルは吸着実験等を行ってモデルパラメータを適切に与えれば、種々の溶質の溶出過程に適用できるものである。一方、溶質によってはリンのように濃度分布やフラックスがDOの影響を受けるもの、あるいは、本研究で取り扱ったような物理過程の他に生物過程等の影響を強く受けるものもあり、これらについては別のモデル化が必要となる。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、運輸省港湾技術研究所海洋環境部 中村由行海水浄化研究室長から有益なご助言を頂いた。また、本研究で行った実験において、メチレンブルー濃度測定に際し、大分県産業科学技術センター 後藤文治主幹研究員に便宜を図って頂いた。さらに、その時々の大分工業高等専門学校卒業生諸氏の御助力を得た。ここに、記し

て謝意を表する。

参考文献

- 1) 例えば、楠田哲也編著：自然の浄化機構の強化と制御, pp.166-175, 技報堂出版, 1994.
- 2) Rahm, L. and Svensson, U. : On the mass transfer properties of the benthic boundary layer with an application to oxygen fluxes, *Netherlands Journal of Sea Research*, Vol.24, No.1, pp.27-35, 1989.
- 3) 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/II-21, pp.83-92, 1992.
- 4) Joergensen, B.B. and Des Marais, D.J. : Diffusive boundary layer of sediments : Oxygen microgradients over a microbial mat, *Limnology and Oceanography*, Vol.35, No.6, pp.1343-1355, 1990.
- 5) 中村由行, 井上徹教, Fatos Kerciku, 左山幹雄：微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握, 海岸工学論文集, 第43巻, pp.1081-1085, 1996.
- 6) Steinberger, N. and Hondzo, M. : Diffusional mass transfer at the sediment-water interface, *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, pp.192-200, 1999.
- 7) 東野 誠, 神田 徹：一方向流れ場における底泥から上層水への溶解性物質の溶出過程, 土木学会論文集, No.621/II-47, pp.167-177, 1999.
- 8) 東野 誠, 神田 徹：溶解性物質の溶出過程における底泥内部の吸脱着の影響, 水工学論文集, 第43巻, pp.1019-1024, 1999.
- 9) Weber, W.J., Jr. : *Physicochemical process-for water quality control*, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- 10) 東野 誠：水・底泥境界面での物質交換に起因する水質汚濁機構に関する研究, 神戸大学学位論文, 1998.
- 11) 井上徹教, 中村由行, 安達義彦：環境条件のステップ的な変化に伴う堆積物の酸素消費・リン溶出の応答, 水工学論文集, 第43巻, pp.1013-1018, 1999.
- 12) Dade, W.B. : Near-bed turbulence and hydrodynamic control of diffusional mass transfer at the sea floor, *Limnology and Oceanography*, Vol.38, No.1, pp.52-69, 1993.

(2000. 6. 22受付)

MODELING OF DIFFUSIONAL MASS TRANSFER FROM BOTTOM SEDIMENT TO FLOWING WATER

Makoto HIGASHINO and Tohru KANDA

The process of mass transfer across the interface between flowing water and bottom sediment is modeled to estimate the release flux of a dissolved substance in bottom sediment. Mass transfer through a diffusive boundary layer just above the sediment is analyzed using the theory of heat transfer. The distribution of solute concentration in the sediment as well as the mass flux at the sediment-water interface is formulated by considering adsorption/desorption between solute and sediment particles in sediment. These analyses yield the relationship of the release flux to flow velocity, adsorption/desorption parameters and physical properties of sediment. By using the values of adsorption/desorption parameters obtained from laboratory experiments, the present model has given satisfactory agreement between the release flux estimated by the model and the one observed in experiments.