

飽和多孔性媒質内における分子の拡散 および分散現象に関する研究

STUDY ON THE PHENOMENA OF MOLECULAR DIFFUSION AND DISPERSION IN SATURATED POROUS MEDIA

福井正美*・桂山幸典**

By Masami FUKUI and Kosuke KATSURAYAMA

1. 緒 論

海底や湖沼の底質あるいは土壌などが環境汚染の対象として考えられ、産業廃水による深刻な問題が過去において生じており、また今後も予想される。こうした汚染対象が局所的なものであれば、現象を単純化した数式モデルにより汚染質の挙動を予測することが可能であり、特に前述したような多孔性媒質内での物質移動には拡散型の2階偏微分方程式が通常用いられる。従来、このような多孔性媒質内における拡散現象については海底土についても E.K. Duursma¹⁾ らが数種のイオンについて行い、S.K. Choi²⁾ らが生物的な反応を伴う場合についてある種の底質土についてパラメーターを求めている。また、寺島³⁾ らが放射性廃液の固化体中における放射性核種の挙動を検討するに際して非定常な境界条件を用いた簡便な方法で拡散係数を求めているが、得られているデータは少ない。本研究では、はじめに分子拡散現象については種々の媒質についてその物理特性と拡散係数との関係を検討した。

多孔性媒質内において移流を伴うために生ずる微視的な流塊の速度差に基づく分散現象については、P.V. Danckwerts⁴⁾ や L. Lapidus⁵⁾ らのモデルがあり、M.N.E. Rifai⁶⁾、D.R. Nielsen⁷⁾ らによって分散現象が多くの実験条件下で求められている。しかしながら実際の分散現象と分散係数値との関連が不明確であり、拡散型の移流方程式を適用することに対する検討が不十分であるので、流速、充填粒子径などが分散係数におよぼす影響を調べ、拡散型方程式で分散現象を論ずることに対する検討を加えた。

2. 飽和多孔性媒質内における分子またはイオンの有効拡散係数について

(1) 有効拡散係数の測定法

多孔性媒質内における拡散現象が通常の均一な媒質内での拡散と同様に取り扱えることは、高分子樹脂充填材やゲルなどを用いて検討したが³⁾、この場合、Fig. 1 に示すような拡散カラムの上層に初期濃度 c_0 で瞬時に投入された拡散物質が下層へ移動する場合の任意時間 t 、任意深さ z における濃度は次式で得られる³⁾。

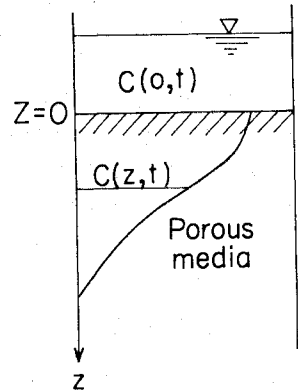


Fig. 1 Schematic Diagram of the Diffusion Systems

$$\frac{c(z, t)}{c_0} = \exp\left(\frac{pz}{H} + \frac{pD_0t}{H^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_0t/p}} + \sqrt{\frac{pD_0t}{H}}\right) \dots \dots \dots (1)$$

H : 上層液深さ, p : 空隙率,
 D_0 : 有効拡散係数, c_0 : 上層液初期濃度

ここで式 (2), (3) に示す距離, 時間の無次元パラメーターを用いると式 (1) は式 (4) のように簡単に表わされる。

$$\xi = pz/H \dots \dots \dots (2)$$

$$\eta = \sqrt{pD_0t}/H \dots \dots \dots (3)$$

$$\frac{c(z, t)}{c_0} = \exp(\xi + \eta^2) \cdot \operatorname{erfc}(\xi/2 + \eta) \dots \dots (4)$$

Fig. 2 はある無次元距離 ξ での濃度変化を ξ をパラ

* 正会員 工修 京都大学助手 原子炉実験所
** 農博 京都大学教授 原子炉実験所

メーターにして式(4)から計算した結果であり、カラム法において通常用いられる移流がない場合の破過曲線に相当する。この場合 ξ が大きいほど濃度の立ち上りは遅くなり、ある深さ ξ ではある時間までは濃度は上昇するがその後は拡散されて減少しはじめ最大値を有するような破過曲線が得られる。

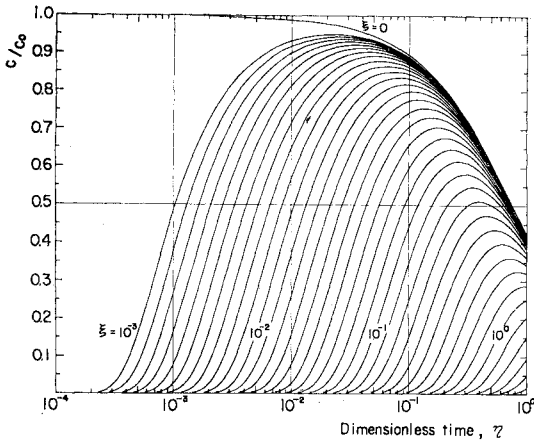


Fig. 2 Concentration History of a Dimensionless Depth ξ in Pore Concerning to Dimensionless Time η .

D_e の測定方法は、実験的にある拡散時間 t における上層液の濃度変化率 c/c_0 を実測し、式(4)において $\xi=0$ すなわち上層液の濃度変化率を示す Fig. 2 に求めた理論曲線から c/c_0 に対応する η を求め、式(3)から得られる次式により D_e を計算する。

$$D_e = H^2 \eta^2 / pt \dots \dots \dots (5)$$

(2) 実験方法

a) 実験材料、装置

実験に用いた多孔性媒質としては、平均径がそれぞれ 0.1, 0.6, 1.0, 3.0, 5.0 mm の 5 種類のガラスビーズ、豊浦標準砂(細砂)、原子炉実験所今池、坊主池の底質土および圃場土の各 1 種類である。これらの充填材を用い

た拡散実験装置の本体を Fig. 3 に示す。装置の下部は内径 5 cm、長さ 5 cm の塩化ビニール製のフランジ管を用い、上部は 2 mm 厚のゴムパッキングを 10 枚重ねている。底には 200 メッシュのステンレス製金網が取り付けられ、これらの全体が上層の貯留槽と最下部の支持台と合わせて 6 本のボルトで締められカラムが構成されている。また最上部はアクリル板で蒸発が防止され、別の貯留槽との間に設置されているローラーポンプにより循環されて上層液が密封系で混合されている。

b) 拡散実験法

拡散実験に先立ち式(5)にみられる空隙率の測定が必要であるが、ガラスビーズの場合は容積が既知である一定量の水柱カラム内へガラスビーズを投入し、それが排除する水量をもとにして求め、豊浦砂や池底質土などは一連の拡散実験が終わった後で Fig. 3 に示す拡散装置を解体し、ゴムパッキン部の充填材中の水量を乾燥させる方法により求めた。充填に際してはガラスビーズは問題はないが、細砂の場合は水洗して乾燥したものを用いても充填後上層液が少し濁った。したがって間隙水も濁っていることが予想されるので 1 週間ほど毎日上層液を蒸留水で更新した後で拡散実験を行った。底質土や圃場土については特にこのような濁りの傾向が著しく、また充填後、媒質の密度の違いによる成層が形成される傾向がみられたのでこれを自然乾燥させてその最上部にみられる薄層を取り除いた後、再びたん水させ 30 日ほど放置してから実験に用いた。拡散期間は通常 1 週間以内であり、その間に容量を 100 ml とした上層液を 0.2 ml、数回サンプリングして濃度を測定し、その結果から得られる D_e を平均値として求めた。また実験は $22 \pm 2^\circ C$ の室温下で行われた。拡散物質には通常媒質との反応が無視できる 3H_2O を用いたが、拡散物質の濃度による D_e の変動も検討するために ^{36}Cl をトレーサーにした NaCl も用いた。これらの濃度測定は 0.2 ml 採水し、10 ml のシンチレーターに混合させた試料を液体シンチレーションカウンターにより測定した。

(3) 実験結果および考察

Table 1 に 9 種類の媒質について前述した方法で求めた充填後の空隙率を示す。均等な球径を有するガラスビーズの場合、その径が 0.1~1.0 mm の場合は空隙率に変化はなく、3 mm, 5 mm と大きくなるにつれて空隙

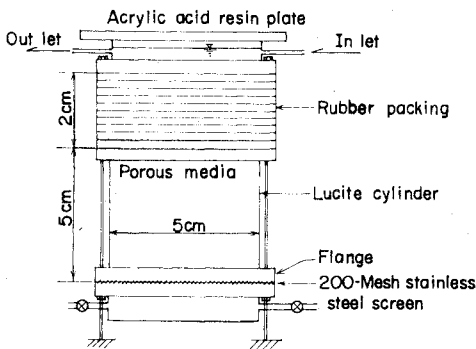


Fig. 3 Schematic Diagram of the Diffusion Experimental Set Up.

Table 1 The Porosity of Various Packed Materials

Packed materials	Porosity	Packed materials	Porosity
0.1 mm Glass beads	0.474	Toyoura sand	0.415
0.6 mm "	0.474	Ima pond substratum	0.398
1.0 mm "	0.474	Bozu pond substratum	0.413
3.0 mm "	0.444	Rice field soil	0.504
5.0 mm "	0.430		

率は小さくなった。本来、等球径の充填材では粒子の配列状態が同じであれば空隙率は変わらない⁹⁾ので、球径が大きくなるにつれて空隙率が小さくなったのは、球径の小さい場合の充填が粒子数が多くて疎な状態になり、球径が大きい場合では配列状態が異なり密な充填状態になるためである。また豊浦砂については、その平均径は0.1 mm よりも大きく 0.2~0.5 mm の粒子がほとんどであるが、この空隙率が0.1 mm のガラスビーズ充填材の場合よりも小さいのは粒径が分布しており充填状態が密になるためである。また圃場土の空隙率が大きいのはシルト状の土壌で疎な充填状態にあるためである。実験に先立ち、上層液濃度は拡散期間中に解析条件に従い混合し、均一にしておく必要があるが、この場合攪拌の影響が有効拡散係数におよぼす可能性を調べるために、**Fig. 3** に示したような循環混合にはせず、³H₂O をトレーサーにして1 mm 径のガラスビーズを用い、スターラーで上層液を攪拌して得た結果を **Table 2** に示す。この結果を見れば攪拌数が多いほど D_e が大きくなっており、攪拌による影響が認められたので、前述したような充填材上面を薄層で液を循環する方法により混合した。これはガラスビーズ以外の底質土や土壌に対して、特にスターラー混合によるような巻き上げを生じない利点がある。

Table 2 The Effect of Agitation on the Effective Diffusion Coefficient in 1 mm Glass Beads [cm²/sec]

Agitation condition	Intermittently	40 rpm	80 rpm
Effective diffusion coefficient D_e	2.2×10^{-5}	5.4×10^{-4}	2.0×10^{-3}

Tracer : ³H₂O

a) ガラスビーズ充填材中におけるトリチウムの有効拡散係数

一連の実験を数回行い無次元時間 η^2 に対して得られた有効拡散係数を 0.1, 0.6, 1 mm のガラスビーズ充填材の場合について **Fig. 4** に示す。またこれらの平均値を 3 mm, 5 mm のガラスビーズ充填材の結果と合わせて **Table 3** に示す。**Fig. 4** の結果をみれば、0.1, 0.6, 1 mm の場合は算出された有効拡散係数 (D_e) の変動は2倍以内であるが、3 mm, 5 mm の場合は5~10倍と大きく、平均値の信頼度が低下する。これは連続している空隙径が大きく、また充填材表面の状態が球径が大きくて粗いため乱れによる拡散方向のフラックスが大きくなるからであろう。**Table 3** によれば空隙率が同じである0.1~1 mm の充填材でも球径が大きくなるにつれて D_e も大きくなる傾向がみられるが、同量の充填容積に対しては球径の小さいほうが空隙水との接触面積が多いことから ³H₂O 分子との衝突確率が高く拡散に際して阻

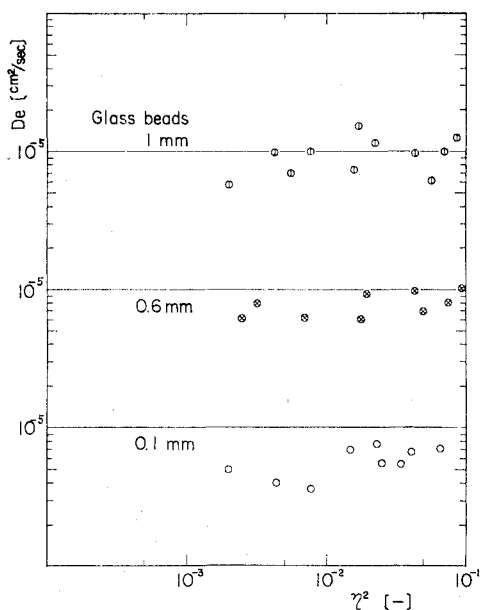


Fig. 4 Effective Diffusion Coefficients of ³H₂O in 0.1, 0.6, 1.0 mm Glass Beads Obtained for Every Sampling Time η^2 .

Table 3 The Effective Diffusion Coefficients of ³H₂O in Various Grain Size Tappings of Glass Beads [cm²/sec]

Grain size of glass beads (mm)	0.1	0.6	1.0	3.0	5.0
Effective diffusion coefficient D_e	5.7×10^{-6}	7.8×10^{-6}	9.5×10^{-6}	3.7×10^{-5}	7.7×10^{-5}

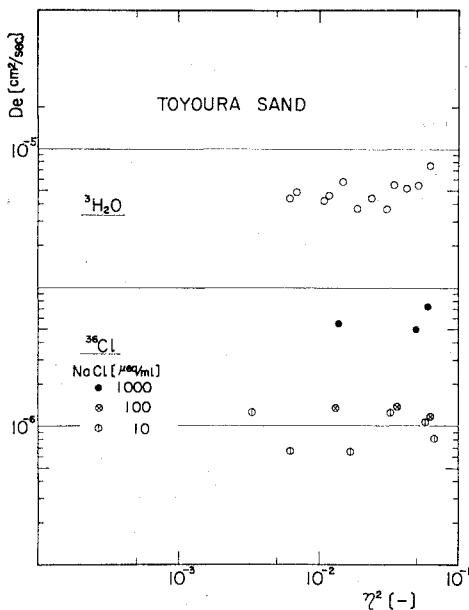


Fig. 5 Effective Diffusion Coefficients of ³H₂O and NaCl in Toyoura Sand Obtained for Every Sampling Time η^2 .

Table 4 The Effective Diffusion Coefficients of $^3\text{H}_2\text{O}$ and NaCl in Toyoura Standard Sand

Tracer substance	[cm ² /sec]			
	$^3\text{H}_2\text{O}$	NaCl 10 $\mu\text{eq/ml}$	NaCl 100 $\mu\text{eq/ml}$	NaCl 1 000 $\mu\text{eq/ml}$
Effective diffusion coefficient D_e	4.9×10^{-6}	9.4×10^{-7}	1.3×10^{-6}	5.9×10^{-6}

止効率が大きくなり D_e が小さく算出されるのは妥当な結果と考えられる。

b) 豊浦標準砂内における $^3\text{H}_2\text{O}$, NaCl の有効拡散係数

Fig. 5 は豊浦砂内における D_e を $^3\text{H}_2\text{O}$, ^{36}Cl をトレーサーとして無次元時間 η^2 について求めたものである。NaCl の場合は 10, 100, 1 000 $\mu\text{eq/ml}$ の濃度液の間隙水と上層液についての結果であるが, おおのおおの場合における D_e の平均値を Table 4 に示す。 $^3\text{H}_2\text{O}$ の豊浦砂層内における D_e は Table 3 に示される平均径の小さい 0.1 mm ガラスビーズ充填材内の D_e 5.7×10^{-6} よりも小さく 4.9×10^{-6} cm²/sec となっているが, これは砂粒子の形状が複雑で, 砂層内における拡散に有効な空隙の屈曲度が理想的な球形の充填材に比べて大きいためである。NaCl の場合は濃度が高くなるほど D_e も大きくなる傾向があるが, 10, 100 $\mu\text{eq/ml}$ の濃度については有意な差がない。しかしながら 1 000 $\mu\text{eq/ml}$ では 5 倍ほど大きくなる。これは Na 濃度で 23 000 ppm に相当する高濃度になるから密度流による拡散方向の移動が大きくなったためと考えられる。また $^3\text{H}_2\text{O}$ と希薄濃度の Cl⁻ との D_e を比べると前者のほうが 5 倍程度大きい。通常の水溶液中での分子拡散係数は, 両方とも 2×10^{-5} cm²/sec 程度である⁹⁾ ので, この D_e の違いは Cl⁻ が単に拡散に有効な空隙内のみを移動するのに対し, $^3\text{H}_2\text{O}$ は砂粒子の細孔内の通常は移動しない結晶水や半結晶水あるいは水膜へ拡散するため, 拡散に有効な空隙が Cl⁻ に比べて増加し, 空隙内の濃度勾配が Cl⁻ に比べて大きくなって拡散され易いためであろう。

c) 池底質土および圃場土内における $^3\text{H}_2\text{O}$ の有効拡散係数

Table 5 に今池底質土, 坊主池底質土, 圃場土内における $^3\text{H}_2\text{O}$ の D_e の平均値を示す。これらの土壌はいずれも粘土分, シルト分, 砂分の混合したものであるが, 組成分類では今池, 坊主池の底質土はシルト質砂壤土¹⁰⁾, 圃場土は粘土・シルト質埴土に属する。埴土は壤土より

Table 5 The Effective Diffusion Coefficients of $^3\text{H}_2\text{O}$ in a Few Soils

Soil	[cm ² /sec]		
	Ima pond substratum	Bozu pond substratum	Rice field soil
Effective diffusion coefficient D_e	1.2×10^{-6}	1.8×10^{-6}	5.5×10^{-6}

も細土が多いが, Table 5 をみれば圃場土内における D_e が最も大きかった。これは, 土壌粒子の中で細土が多くてもシルト状のもので, Table 1 に示すように空隙率が大きく空隙の連続性のよい土壌については屈曲度が小さいためであろう。

以上, ガラスビーズ, 砂, 土壌などの多孔性媒質内における有効拡散係数を実際に求め, その大きさが充填材の空隙率の大きさには直接関係がなく, その変化による空隙の連続性や屈曲度の変化により大きく影響されることが明らかになった。

3. 飽和多孔性媒質内における分子の分散係数について

2. では多孔性媒質内において, 移流が存在しない場合の純粋な分子拡散現象について述べたが, ここではこの現象に加えて, 移流があるために微少な流塊に媒質内で速度差が生じ分子が分散される現象を扱う。こうした現象にも拡散型方程式が従来用いられており, 拡散係数と同じ形で定義される分散係数が求められている。そしてこれが空隙内平均流速に比例するという結果が得られている⁹⁾ が, こうした関係が実際の物理的な現象とどのような関連があるのか, また分散現象に拡散型方程式を拡張して用いた場合の問題点などを検討する。

(1) 分散係数の決定

P.V. Danckwerts¹¹⁾ は, 均一な多孔性媒体のある区間 L を, 2 種の異なる色素境界面が, 空隙内平均流速 V で移動する場合, 微少な色素流塊がランダム運動理論に従うとして, 拡散の基礎式と同形の, 次式により分散係数 D を定義した。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (6)$$

色素境界面が区間 x だけ流下した時, 式 (6) に対する解が次式で表わされることはよく知られている。

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - Vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots \dots \dots (7)$$

L. Lapidus と N.R. Amundson¹²⁾ は, 流速が小さい場合については分子拡散が卓越するとして, 微少な多孔質内におけるトレーサー物質の質量保存則から得られる式 (8) を, 次のような初期および境界条件で解き式 (9) を得た。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x} \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{初期条件 } c=0 : t=0, \quad x \geq 0$$

$$\text{境界条件 } c=c_0 : x=0, \quad t \geq 0$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c \rightarrow 0 : t > 0$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x-Vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x+Vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \cdot \exp \left(\frac{Vx}{D} \right) \dots\dots\dots (9)$$

また、H. Brenner¹¹⁾ は、流入点における境界条件にも拡散による混合の影響がある場合について式 (8) と同じ基礎式を解き次式で表わされる解析解を得た。

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{2} \exp \left[\frac{VL}{4D} (2x-t) \right] \cdot \sum_{K=1}^{\infty} \left[\frac{VL\lambda_K/D}{\{\lambda_K^2 + (VL/4D)^2 + VL/4D\} \cdot \{\lambda_K^2 + VL/4D\}} \cdot \left\{ \lambda_K \cos (2\lambda_K x) + \frac{VL}{4D} \cdot \sin (2\lambda_K x) \right\} \cdot \exp \left(-\frac{4D\lambda_K^2 t}{VL} \right) \right] \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 λ_K は次式の正根である。

$$\tan (2\lambda) = \frac{2VL\lambda/D}{\lambda^2 - (VL/4D)^2}$$

式 (10) は、気体のような拡散係数が大きい場合に適應されるべき解であり、ここでは用いないことにする。

さて、式 (7)、(9) は $x=L$ とおき、次のような無次元数を用いると式 (12)、(13) のようになる。

$$P_e = \frac{VL}{4D} \quad \text{または} \quad \frac{VL}{4D}$$

$$\tau = \frac{Vt}{L} \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1-\tau}{\sqrt{\tau/P_e}} \right) \right\} \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1-\tau}{\sqrt{\tau/P_e}} \right) \right\} + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1+\tau}{\sqrt{\tau/P_e}} \right) \right\} \cdot \exp (4P_e) \dots\dots\dots (13)$$

式 (11) で表現される τ は、多孔性媒質内に存在する空隙水量に対する流入液量の比を意味しており、 $\tau=1$ の時は、最初にカラムに存在していた全液量が、すべて流入液で置換された場合を意味する。そして最終的には式 (12)、(13) に示されるように、流出点 $x=L$ におけるトレーサー濃度が τ で表現される。このとき、空隙内平均流速 V 、カラム長さ L 、分散係数 D は一括して無次元数 P_e に含まれており、これは破過曲線を特徴づける唯一の重要なパラメーターとなる。

式 (12) では $\tau=1$ においては、どのような P_e 数の値に対しても $c/c_0=0.5$ となるが、式 (13) では、第 2 項の量だけ c/c_0 が大きくなる。

さて、実際に分散係数を求める場合には 2 つの方法が考えられる。1 つは実験により得られる破過曲線を、式 (8) もしくは式 (13) で計算される理論曲線と比較し、一連の実測値 τ に対する観測値 c/c_0 との標準偏差を求める。そして、無次元数 P_e をパラメーターにして、最小の標準偏差を示す P_e 値を求め、式 (10) により D 、もしくは D を計算する。他の 1 つは $\tau=1$ における式

(12) および式 (13) の τ に関する微係数を導くと、それは式 (14) として同形で表わされる。

$$\left. \frac{d(c/c_0)}{d\tau} \right|_{\tau=1} = \sqrt{P_e/\pi} \dots\dots\dots (14)$$

したがって、 $\tau=1$ における濃度勾配を実測し、それを J とおけば、 P_e 値は J の自乗に比例し、分散係数は次式で求められる。

$$D = \frac{VL}{4\pi J^2} \dots\dots\dots (15)$$

後者の方法により分散係数を求めるのが簡単なように思われるが、筆者らの経験では、 $\tau=1$ における破過曲線の濃度勾配は最も急な所であり、 J 値を実験結果から求める場合に、大きな誤差を伴う可能性がある。したがって、本研究では前者の方法により分散係数を決定した。実際に、式 (12) を用いて得られる分散係数 D と、式 (13) から得られる拡散係数 D とは、豊浦標準砂について求めた例を **Table 6** に示すがそれほど差がない。これは式 (13) の第 2 項の値が小さいためでもあるが、また後述するように、 $\tau=1$ における濃度 c/c_0 は、式 (12) で示されるように必ずしも 0.5 とはならず、実験では 0.5 から 0.6 の範囲にあることが多かったため、式 (13) を用いて D を算出した。この場合、 D は本来定義された分子拡散係数のみを表わすものではなく、分散効果による寄与もあるため、以後、 D をもって分散係数を意味するものとする。

(2) 実験方法

本実験において用いられた多孔性媒体としては、豊浦標準砂、粒径が 0.1 mm、0.6 mm、1 mm、3 mm、5 mm のガラス球、およびガラス板を粉砕して、ふるい分けた。最長径が 2 mm から 5 mm の範囲にあるガラス片を用いた。実験装置としては、**Fig. 6** に示すように、内径 2 cm の塩化ビニール製パイプの下端に 200 メッシュのステンレス製金網をとりつけ、その下に最大径 2.5 cm のガラス製ロート管とピンチコックをとりつけたものを

Table 6 The Coefficients of Diffusion and Dispersion for Various Flow Velocities

Flow velocity V	(cm/sec)	2.3×10^{-3}	3.9×10^{-3}	7.4×10^{-3}	9.4×10^{-3}	1.9×10^{-2}	7.7×10^{-2}
Diffusion coefficient D	(cm ² /sec)	1.9×10^{-4}	2.7×10^{-4}	6.0×10^{-4}	7.1×10^{-4}	1.4×10^{-3}	3.9×10^{-3}
Dispersion coefficient D	(cm ² /sec)	1.8×10^{-4}	2.8×10^{-4}	6.4×10^{-4}	7.4×10^{-4}	1.5×10^{-3}	4.1×10^{-3}

Column length $L=32$ (cm)

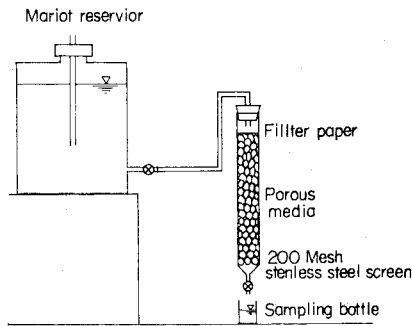


Fig. 6 Schematic Diagram of the Dispersion Experimental Set Up.

使用した。このカラムに一定量の蒸留水を投入し、この中に気泡をとり込まないように少量ずつ充填材を軽くたたきながら所要の長さまで入れる。そして、オーバーフロー水を下端より流出させ、その量を最初に入れた蒸留水量から差し引くことにより、カラム内間隙水量を知る。次に、最初に挿入される原液が、間隙水と混合されるのをできるだけ防ぐために、充填材の上にもろ紙を置く。さらに、このカラム上端をマリオット給水装置¹²⁾に連結させ、ピンチコックで調整して流速をできる限り一定に保った。

一連の実験で行うサンプリングは、カラム内間隙水量に対する流出液量の比、すなわち、 τ が 0.5 程度のところから始め、破過曲線の勾配が最も急激な、 $\tau=1$ 前後でサンプル回数を密に行い、 $\tau=1.5$ 付近で終了する。全体では 10 回から 15 回の採水を行う。トレーサー物質としては、充填材に対して吸着や化学反応をおこす可能性がもっとも少ない三重水素水を、原液の放射能濃度として $2 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ で用いた。濃度測定は、サンプル液のうち 0.5 ml を液体シンチレーター（ジオキサン 0.5 l, トルエン 0.5 l, メタノール 0.7 l, PPO 6.5 g, POPOP 0.13 g, ナフタレン 104 g を配合したもの）10 ml に溶解させ、トライカーブシンチレーションスペクトルメーター（Pacard Model 3003）で測定した。

(3) 実験結果および考察

a) 間隙内平均流速の影響

長さ 32 cm のカラムに豊浦標準砂を、ほぼ空隙率 0.42 で充填し、種々の流速で破過曲線を求めたものが Fig. 7 である。これから明らかなように、流速が 2.2×10^{-3} cm/sec から 1.9×10^{-2} cm/sec と変化しても流出液の破過曲線にはその影響がみられない。それは、充填材の粒径が 0.5 cm 以下で、流速が 0.1 cm/sec 以下ならば、常温付近での水の流れはレイノルズ数が 10 以下で、層流状態にあるためと思われる。したがって、同種の充填材を用いて、カラム長さが同一であれば、Fig. 8 に示され

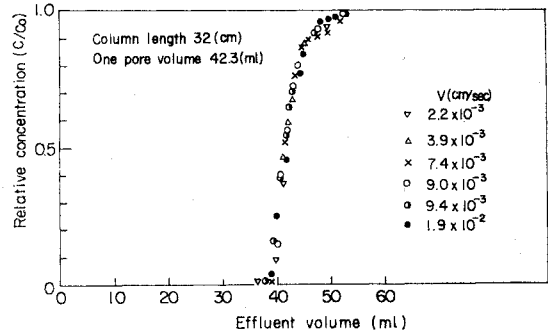


Fig. 7 Breakthrough Curves of $^3\text{H}_2\text{O}$ Through the Packing of Toyoura Standard Sand.

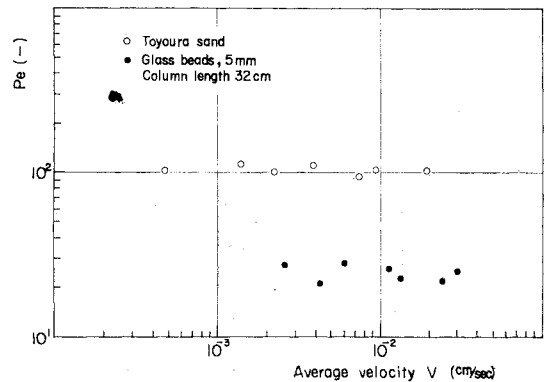


Fig. 8 The Relation of P_e to Average Flow Velocity.

るように P_e 数は、ほぼ一定な値をとる。ゆえに式 (10) から得られる分散係数 $D(VL/4P_e)$ は、必然的に流速と正比例の関係になることがわかる。

以上のことから、流速が変化すれば分散係数 D もそれにつれて変化するが、Fig. 7 に示されたように、破過曲線にみられる分散現象には、それによる影響が認められない。このことは、拡散係数と同じ形で表現される分散係数が、現象を的確に表現するものになっていないことを意味する。ここに、拡散式を多孔性媒質内における分散現象に適用することの限界がみられる。

さて、流速をさらに低下させると、この分散係数は、最終的には分子拡散係数と一致するはずである。したがって、 1×10^{-3} cm/sec 以下の、より低流速域で分散係数を求める。この場合、上述したように、流速が多少変化しても、層流域では分散現象にあまりその影響がみられないため、トレーサー液フロントを、一旦、カラム内で停止させて分子拡散を進行させ、その後流出させてみかけの平均流速を低下させた。これは、流出液がサンプリング可能な 0.5 ml 以上の量になるまでに、蒸発の影響が大きくなるのを防ぐためにも行われた。この場合の分子拡散が加わった分散現象の影響は Fig. 9 にみられるとおりである。

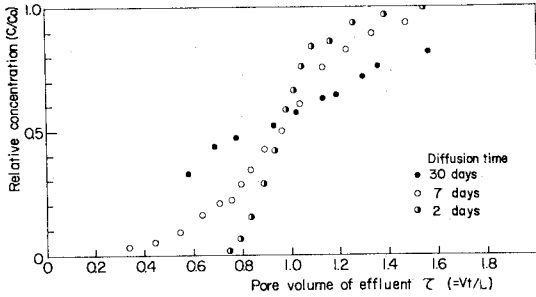


Fig. 9 The Effect of Molecular Diffusion on the Breakthrough Curve.

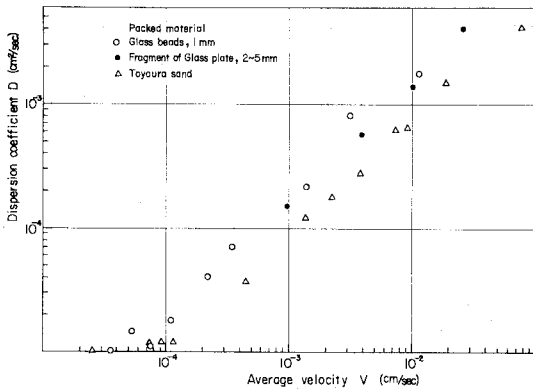


Fig. 10 The Dispersion Coefficients of Three Kinds of Packed Materials Relating to Various Flow Velocities.

さて、以上のようにして求められた種々の充填材の流速に対する分散係数値を Fig. 10 に示す。これから明らかなように、流速が 1×10^{-4} cm/sec 以下では豊浦標準砂、および粒径 1 mm のガラス球の場合とも分散係数はほぼ $K \times 10^{-3}$ cm²/sec ($K=1 \sim 1.2$) の一定値をとり、液中における分子拡散係数値に近くなる。したがって、この流速域では、微視的な流塊の速度差による媒質内のメカニカルな分散よりも、イオンまたは分子の濃度勾配による拡散が卓越しており、Fick の拡散モデルにより現象がうまく表現されることがわかる。それ以上の流速域について、分散係数と流速との関係を最小自乗法で近似すると、次のような関係になる。

豊浦標準砂 $D=0.076 \times V^{0.989}$

粒径 1 mm のガラス球 $D=0.178 \times V^{0.995}$

この近似的に成立する正比例の関係は、前述したように、各充填材や充填密度に対して P_0 数がほぼ一定値をとることと同じことを意味するが、Fig. 10 にみられるように、均一な充填材だけではなく、ガラス板を粉砕した非整形で不均一なガラス片についても成り立つことがわかる。ガラス片の最長径は 2~5 mm であるが、扁平であるために粒径 1 mm のガラス球の場合の分散係数に

近い値をとる。Rifai⁹⁾ らは Ottawa 砂を用いて、 $D=0.063 \times V^{1.18}$ という関係を得ているが、いずれにしても 1×10^{-4} cm/sec 以上の流速域については Fick の拡散式を適用することは本質的な方法ではない。しかしながら、次の b) 項でも述べるように、 D/V が充填材に個有な値を示すため、式 (10) で表わされる P_0 値を用いれば、分散に関する定量的な論議を拡散式を用いて行うことが可能である。

b) 粒径の影響

前述したように、分散係数は流速に従属した関係にあるため、種々の充填材についてそれを比較する場合は、同一の流速で行わなければならない。したがって、粒径 0.1 mm, 0.6 mm, 1 mm, 3 mm, 5 mm の 5 種類のガラス球を充填材として $K \times 10^{-2}$ cm/sec ($K=1 \sim 1.2$) の間隙内平均流速で分散係数を求めた。Fig. 11 によれば分散係数は、ほぼ粒径の平方根に比例して増加するようであるが、さらに多くのデータが必要であろう。この場合、充填材に特有な値である D/V は Table 7 にみられるように、充填材粒径が大きいものほど大きくなる。これは粒径の大きい充填材ほど微視的な流塊が流れる行程が長くなるため、分散が大きくなるものと考えられる。したがって、この D/V (cm) が充填材の形状や空隙率も含めた、分子の分散量を規定する一つの物理量を表わしているものと考えられる。

c) 流下距離の影響

Fig. 12 および Fig. 13 は、それぞれ粒径が 1 mm,

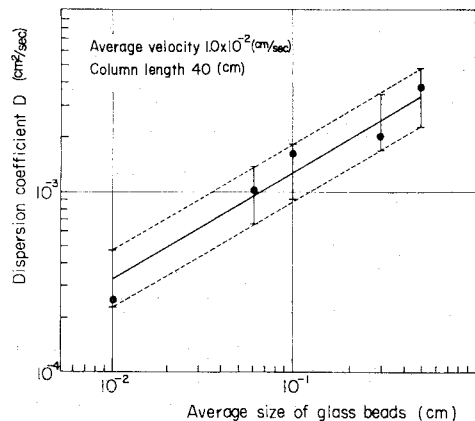


Fig. 11 The Effect of the Average Size of Glass Beads on the Dispersion Coefficient.

Table 7 The Relation of the Ratio D/V to the Size of Glass Beads

Glass beads (mm)	0.1	0.6	1.0	3.0	5.0
D/V (cm)	3.6×10^{-2}	8.8×10^{-2}	1.5×10^{-1}	1.8×10^{-1}	3.3×10^{-1}
Crushed glass plate	1.6×10^{-1} (cm)				
Toyouira sand	7.4×10^{-2} (cm)				
Column length	$L=20$ (cm)				

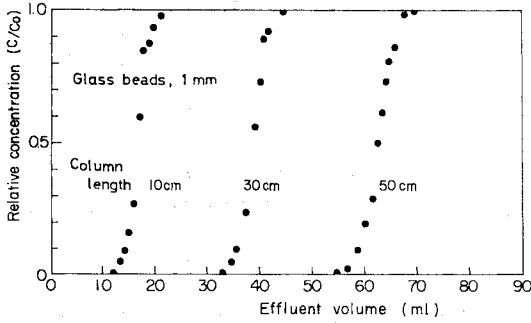


Fig. 12 Concentration History of Various Column Lengths Through the Packing of Glass Beads, 1 mm.

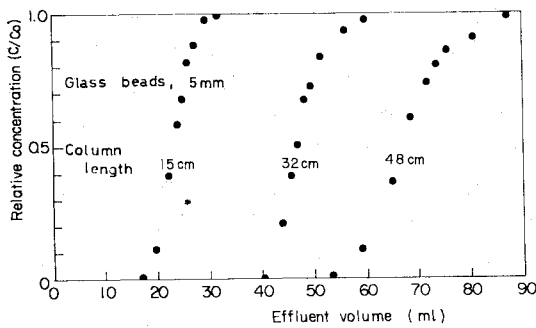


Fig. 13 Concentration History of Various Column Lengths Through the Packing of Glass Beads, 5 mm.

5 mm のガラス球を充填材とし、みかけの流下距離を変えるために、図中に示したような長さのカラムを用いて得た破過曲線である。どちらの場合も、みかけの流下距離 L が長くなるほど、流出点での濃度勾配は小さくなるが、一般には式 (14) を変形した次の式 (16) により、 L の平方根に逆比例して小さくなる。したがって、分散面は流碓の移動とともに拡大される。

$$\frac{1}{L} \frac{d(c/c_0)}{d\tau} \Big|_{\tau=1} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{V}{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} \dots\dots(16)$$

前述したように、分散係数は間隙内平均流速にほぼ比例するが、この関係は Fig. 14 にみられるように、流下距離 L が変わっても成り立つ。このことは、 1×10^{-4} cm/sec 以上の層流域では、 D/V 値が流下距離の異なる場合も同一充填材では一定値をとることを意味する。したがって、同一流速で D を比較した場合は、Table 8 に示されるように、ほぼ同一の値をとる。

Table 8 Dispersion Coefficients of Various Packed Materials for a Average Flow Velocity

Packed material	Toyoura sand		Glass beads (1 mm)		Glass beads (5 mm)		
Column length (cm)	20	32	20	40	15	32	48
Dispersion coefficient (cm ² /sec)	8.2×10^{-4}	7.6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}

Average flow velocity $V=1 \times 10^{-2}$ (cm/sec)

4. 非定常濃度流入源の流出曲線

3. では定常で一定な濃度源が流入する場合について述べたが、地下帯水層など、実際の自然環境のもとでは不連続で、一定でない汚染水質が流入する場合がほとんどであり、それらの流出濃度を知ることは、きわめて重要なことである。

(1) 差分分解について

流入濃度が矩形波状の場合については解析解が得られている¹³⁾が、より複雑な流入濃度源では矩形波流入型の解析解を重ね合わせる方法を用いるにしても限度がある。そこで、Crank-Nicolson¹⁴⁾による差分表示を用いて、一般的な流入濃度源の場合についての差分分解を求めた。この場合、格子間隔のとり方による解の安定性が問題になるが、Crank-Nicolson 法では常に解が安定である¹⁵⁾ことが証明されており、また次の範囲で格子幅を変えても解には変化がなかった。

$$0.005 \leq \Delta\tau \leq 0.04 \quad 0.002 \leq \Delta z \leq 0.02$$

ただし、

$$\Delta\tau = V \cdot \Delta t / L \quad \Delta z = \Delta x / L$$

次に、非定常流入濃度源について、たとえば、式 (8)

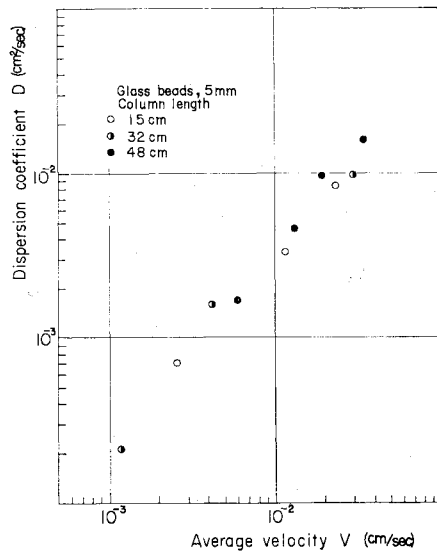


Fig. 14 The Dispersion Coefficients of Three Kinds of Column Lengths Obtained from Various Flow Velocities.

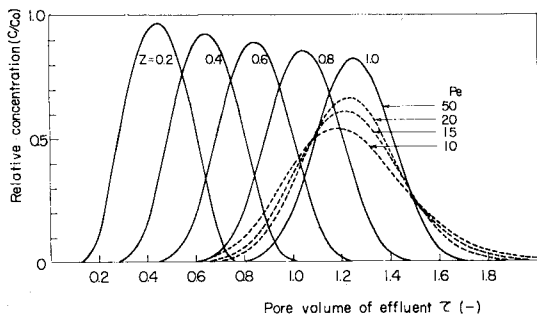


Fig. 15 The Breakthrough Curves Calculated by Finite Difference Approximation with the Boundary Condition of Sinusoidal Wave Inflow.

を無次元化した式 (18) を基礎式として、次のような初期、境界条件で正弦波状流入源の破過曲線を求めると、

Fig. 15 のようになる。

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{4 P_e} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}$$

初期条件 $c/c_0 = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 : \tau = 0$

境界条件 $c/c_0 = \sin(2\pi z) \quad z = 0 : 0 \leq \tau \leq 0.5$

$c/c_0 = 0 \quad z = 0 : 0.5 < \tau$

これによれば、流下距離が長くなればなるほど分子は分散され、ピーク高さは低くなる。また、同一の流下距離では、多孔体に特有な値である P_e 数が小さくなれば、式 (18) の右辺第 1 項による分散の影響が著しくなり、流出曲線が流入濃度曲線に比べて平坦化されることがわかる。

(2) 非定常濃度流入源の破過曲線

a) 実験方法

実際に行う室内実験では、前述したように低エネルギーの β 線を放出する三重水素水をトレーサーとしているから、カラムに流入する非定常な液濃度を連続的に計測することは困難である。そのために、一定量の既知濃度の三重水素水、もしくは蒸留水を交互に間隙媒体の上層液として、パルス状に挿入することにより非定常濃度源とし、流出液のうち 0.5 ml をサンプリングして、液体シンチレーションカウンターで濃度を測定した。充填材としては、粒径 1 mm のガラス球を用い、間隙水量が 50 ml になるように充填した長さ 40 cm のカラムを使用した。また、間隙水中平均流速は、ほぼ 1×10^{-2} cm/sec に統一して行った。

b) 実験結果および考察

Fig. 16 は一定濃度の流入液が、カラム間隙水量に対して、それぞれ 0.1, 0.3, 0.5 の割合で、単一な矩形波として流入した場合の流出曲線を差分分解と比較したものである。この場合の P_e 数は、3. に述べた方法で求められ

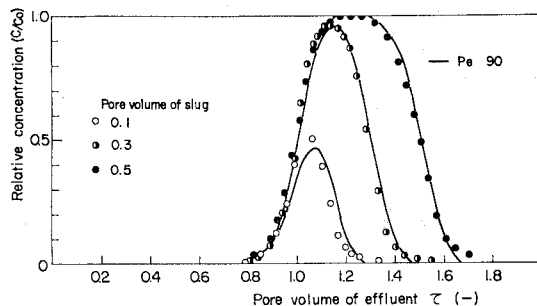


Fig. 16 The Forecast and the History of Effluent Concentration Under the Boundary Condition of Pulse-Wise Inflow of Different Pore Volume.

たものである。この図によれば、どの割合の流入量でも破過曲線の立ち上りは $\tau = 0.8$ 付近であり、差分分解とよく一致しているが、流出が完了するあたりでは、実験値がやや平坦になっている。これは多孔性媒質に一部のイオンが付着水のような形で残るか、もしくは媒質内にトラップされるために流出が遅れたものと思われる。Fig. 17 は、3 種類の濃度の液が次のような条件で矩形波状に流入する場合であるが、立ち上り点、ピーク高さ、形状とも差分分解によく一致している。

流入条件

$$c/c_0 = 0.594 \quad 0 \leq \tau < 0.1$$

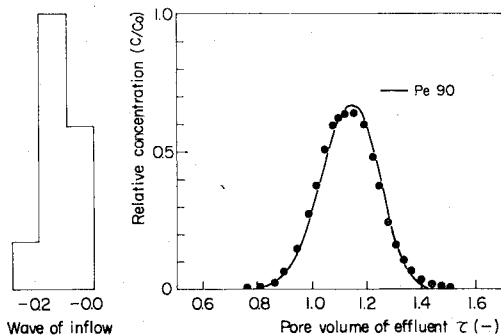


Fig. 17 The Forecast and the History of Effluent Concentration with Different Inflow Slugs.

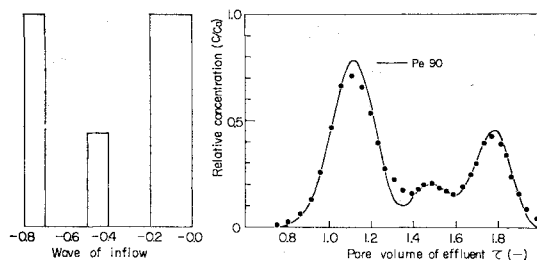


Fig. 18 The Forecast and the History of Effluent Concentration with the Boundary Condition of Non Steady Concentration Inflow.

$c/c_0=1.000$	$0.1 \leq \tau < 0.2$
$c/c_0=0.173$	$0.2 \leq \tau < 0.3$
$c/c_0=0$	$0.3 \leq \tau$

Fig. 18 の流入条件は、次のような不連続な場合である。

流入条件

$c/c_0=1.000$	$0 \leq \tau < 0.2$
$c/c_0=0.0$	$0.2 \leq \tau < 0.4$
$c/c_0=0.442$	$0.4 \leq \tau < 0.5$
$c/c_0=0.0$	$0.5 \leq \tau < 0.7$
$c/c_0=1.0$	$0.7 \leq \tau < 0.8$
$c/c_0=0.0$	$0.8 \leq \tau$

これによれば、第1段階の矩形波が流入したあとの流出曲線の形状が少し差分解と異なる。これは次に投入された蒸留水が、挿入時に少し間隙水と混合されたことによる実験的な誤差によるものと考えられる。しかしながら、全体的には、ほぼ差分解との適合性はよく、定常濃度の流入源から求めた P_e 数を用いれば、非定常濃度の流入源に対する間隙水中の濃度分布、もしくは流出曲線を差分解により知ることができる。

5. 結 語

以上、標準砂や環境土壌試料以外に、主として粒径が既知で均一なガラスビーズを用いて、飽和多孔性媒質内における物質移動のパラメーターとなる有効拡散係数や分散係数を求めた。その結果、有効拡散係数値はこれらの層状充填材においては、多くは 10^{-6} cm²/sec のオーダーであり、この値は直接間隙率には関係なく、むしろその変化に伴って変わる間隙の屈曲度に影響されることが明らかとなった。分散現象については分散係数 D が流速 V にほぼ比例することが確かめられたが、このことは、実際の分散現象が変化することを意味するのではなく、分散係数が物理量を表わすパラメーターではないということが明らかになった。しかしながら、 D/V 値が多孔性媒質に特有な実際の分散現象の程度を表わすパラメーターとなることが明らかにされたので、これを含む無次元数 P_e を知れば、本質的な方法ではないにしても、拡散型の方程式で分散現象を定量的に論ずることが可能となることが判り、非定常流入濃度源について実証された。

本研究では、汚染質が多孔性媒質とまったく化学的な反応を伴わず、純粋に物理的な現象により移動する場合について述べたが、これらの現象に加えて、実際の汚染質は環境土壌中では媒質に吸着されてその挙動は複雑になる。今後はこうした吸着モデルをも含めての挙動の予測に関する基礎的研究が必要であると考える。

参 考 文 献

- 1) Duursma E.K. and C.J. Bosch: Theoretical, Experimental and Field Studies Concerning Diffusion of Radioisotopes in Sediments and Suspended Particles of the Sea, Netherlands Journal of Sea Research 4 (4), pp. 395~469, 1970.
- 2) Choi S.K., L.T. Fan, L.E. Erichson and R.I. Lipper: Diffusion of Cattle Manure Solution Through a Wet Porous Stratum with Reaction, Water, Air and Soil Pollution 1, pp. 390~404, 1972.
- 3) 寺島 泰・岩井重久・井上頼輝・福井正美: 放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出に関する研究, 保健物理, Vol. 5, No. 1, 1970.
- 4) Dauckwerts P.V.: Continuous Flow Systems, Chem. Eng. Sci., Vol. 2, pp. 1~13, 1953.
- 5) Lapidus L. and Neal R. Amundson: Mathematics of Adsorption in Beds. VI The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns, Jour. of Phys. Chem., Vol. 56, pp. 984~988, 1952.
- 6) Rifai M.N.E., Warren J. Kaufman and David K. Todd: Dispersion Phenomena in Laminar Flow Through Porous Media, Sanit. Eng. Research Lab., Rept. 3, 157 pp., University of California, Berkeley, 1956.
- 7) Nielsen D.R. and J.W. Biggar: Miscible Displacement, II. Behavior of Tracers, Soil. Sci. Soc. Am. Proc., Vol. 25, pp. 125~133, 1961.
- 8) Scheidegger A.E.: The Physics of Flow Through Porous Media, Univ. Toronto Press, p. 19, 1960.
- 9) 外島 忍: 電気化学, 朝倉書店, p. 262, 1965.
- 10) イ・ペ・ゲラーシモフ, エム・ア・グラゾフスカヤ: 土壌地理学の基礎, 築地書館, p. 67, 1963.
- 11) Brenner H.: The Diffusion Model of Longitudinal Mixing in Beds of Finite Length. Numerical Values, Chem. Eng. Sci., Vol. 17, pp. 229~243, 1962.
- 12) 八幡敏雄・田淵俊雄・中野政詩: 土壌物理実験, 東京大学出版会, p. 98, 1970.
- 13) Houghton G.: Band Shapes in Non-Linear Chromatography with Axial Dispersion, Jour. of Phys. Chem., Vol. 67, pp. 84~88, 1963.
- 14) Lee P.S.: Quasilinearization and Invariant Imbedding, Academic Press, 1968.
- 15) G.D. スミス: 偏微分方程式の解法, サイエンス社, p. 68, 1971.

(1975.4.24・受付)