

Two-Regionモデルによる砂層中の溶質の輸送 構造とパラメータの評価

棚橋秀行*・佐藤 健**・湯浅 晶***・
宇野尚雄****

本研究の目的は、Two-Region モデルを実際現象に適用する際に重要となるパラメータの推定法や物理化学的意味を明らかにすることである。豊浦砂を充填した飽和・不飽和カラムに NH_4Cl 水溶液を通水し、吸着性溶質 NH_4^+ と非吸着性溶質 Cl^- の破過曲線を求めた。各破過曲線に対する fitting から推定されたパラメータについて検討し、土中の領域区分の考え方、Two-Region モデルと従来の One-Region モデルの破過曲線の違いを明らかにした。

Key Words: breakthrough curve, tailing, dispersion, adsorption, mass transfer, mobile/immobile water

1. はじめに

土中の溶質輸送モデルの多くは、破過曲線 (Breakthrough Curve と呼ばれ、本文では以下 BTC と略記する) における tailing 現象を説明することに興味を注がれ発展してきた。Tailing とは、図-1 に示すような BTC の吸着過程において相対濃度がなかなか1にならない現象、および脱離過程において相対濃度がなかなかゼロにならない現象である。Tailing の起こる原因には、溶質と土粒子との反応に要する時間的遅れ¹⁾や団粒土粒子内部への拡散²⁾などがあるといわれ、一般的な移流拡散方程式ではこの現象を説明できない。

Tailing を説明するモデルの多くは、土粒子や間隙水を数領域に区分したものである。Selim et al.³⁾、Cameron and Klute⁴⁾ は、土を溶質との吸着反応が瞬時に完了する部分 (図-2 (a) の site-1) と時間に依存する部分 (図-2 (b) の site-2) に区分するモデルを用いている。このモデルは反応時間による tailing を説明するためのもので、土が複数の鉱物で構成されていたり、有機物や酸化物を含む場合に適している⁵⁾。これに対して、土中水を可動水 (mobile water) と不動水 (immobile water) に区分するモデルがある。このモデルは不動水と可動水間の溶質の移動によって、主として団粒土粒子内部への拡散による tailing を説明するためのものであるが、不動水の形態や位置の考え方によって、図-2の (b)~(d) のようなモデルが提案されている⁶⁾。

Skopp and Warrick⁷⁾ は不動水を土粒子全体を包む膜

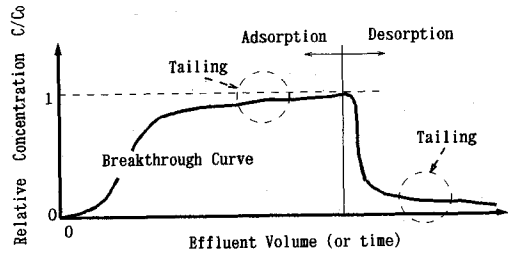


図-1 破過曲線における tailing

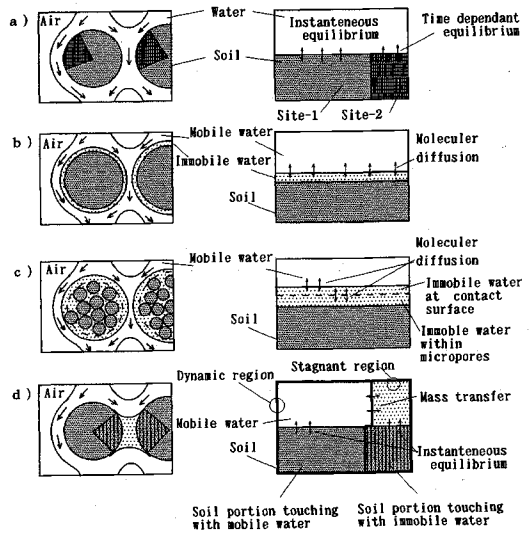


図-2 Tailing 現象を説明するモデル

であると考え、可動水・不動水間の溶質移動が分子拡散によって起こるモデルを構築した (図-2 (b)). Hiester and Vermeulen⁸⁾ は不動水を土粒子全体を包む膜と団粒土粒子内の水の両方であると考え、溶質は可動水と膜状不動水、膜状不動水と団粒土粒子内不動水のそれぞれの間を分子拡散によって移動すると考えた (図-2

* 学生員 岐阜大学大学院 工学研究科

生産開発システム工学専攻 博士後期課程

** 正会員 岐阜大学助教授 工学部土木工学科

(〒501-01 岐阜市柳戸 1-1)

*** 正会員 岐阜大学教授 流域環境研究センター

**** 正会員 岐阜大学教授 工学部土木工学科

(c)). van Genuchten and Wierenga²¹ は不動水を間隙中の流れない部分の水と考えた (図-2 (d)). このモデルは Two-Region モデル (以下 TR モデルと略記する) とよばれ, tailing を不動水と可動水との間の濃度勾配にもとづく物質移動で説明したものである. 不動水の溶質濃度は均一であり, 溶質の分子拡散は考えていない.

本研究では, 検討例が多く今後も良く用いられることが予想される TR モデルに着目し, TR モデルを特徴づける不動水と可動水の存在割合, それぞれの水と接する土粒子の割合, 固液分配係数などの複数のパラメータの推定手順について検討し, また推定されたパラメータによって土粒子や間隙水の領域区分がどのように説明されるかといった点を検討することを目的とした.

2. Two-Region モデルの基礎式とパラメータの推定法

吸着性のない溶質の地盤内での挙動は次のような移流拡散方程式によって説明される.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_0 \frac{\partial C}{\partial z} \dots \dots \dots (1)$$

ここで, C : 溶質濃度

D : 分散係数

z : 距離

v_0 : 水の平均実流速 ($=q/\theta$)

q : 見かけの流速

θ : 体積含水率

だが, この式では固粒土粒子内部への拡散による tailing を説明できない. そこで, van Genuchten らは土中水を可動水と不動水に区分し, 次式で表現する Coats and Smith⁹⁾ のモデルに着目した.

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \dots \dots \dots (2)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \dots \dots \dots (3)$$

ここで, 各量の下付添字の

m : 可動水

im : 不動水であり,

v_m : 可動水の平均実流速 ($=q/\theta_m$)

α : 物質移動係数

間隙中に不動水 (濃度 C_{im}) と可動水 (濃度 C_m) が存在し, この2つに濃度差がある場合, その濃度差によって濃度の大きいほうから小さいほうへと物質の移動 (mass transfer) が起こる. しかし物質移動は瞬時には行われず, 不動水と可動水の濃度変化には時間的なズレがある. 式 (2), (3) は, このズレによって tailing を説明している. van Genuchten らは式 (2) に吸着反応の影響を組み込み式 (4) を誘導した.

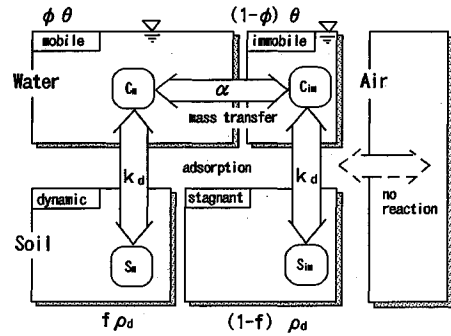


図-3 Two-Region モデルにおける土・水系各領域間の物質移動と吸着反応

$$\begin{aligned} & \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + f \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1-f) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} \\ & = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

ここで, ρ_d : 土の乾燥密度

f : 土粒子全体に対する可動水と接している部分の質量比

S_m : 可動水と接している土粒子部分 ($f \rho_d$) における単位質量当たりの溶質吸着量

S_{im} : 不動水と接している土粒子部分 ($(1-f) \rho_d$) における単位質量当たりの溶質吸着量

式 (3) にも同様に吸着反応の影響を組み込み (便宜的に式 (3') とよぶ), 吸着量 S と溶質濃度 C の間にヘンリー型吸着平衡 $S = k_d \cdot C$ が成立すると仮定すれば, 式 (4), (3') はそれぞれ式 (5), (6) のようになる.

$$\begin{aligned} & (\theta_m + f \rho_d k_d) \frac{\partial C_m}{\partial t} + [\theta_{im} + (1-f) \rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \\ & = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

$$[\theta_{im} + (1-f) \rho_d k_d] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \dots \dots \dots (6)$$

ここに, k_d : 固液分配係数 (solid-liquid distribution coefficient). 式 (5), (6) が TR モデルの基礎式である. 式 (5), (6) における土・水系の各領域間の物質移動と吸着反応を図-3に示す. 図中 $\phi = \theta_m/\theta$ は土中水全体に対する可動水の存在比である. 不飽和の場合は空気も存在するが, 溶質の流れ・吸着反応には無関係と考えている. 可動水と不動水の濃度差によって物質移動が起こり, それぞれの領域の水に接する土粒子部分に溶質が吸着するという基本構造になっている.

式 (5), (6) で特徴づけられる TR モデルを実地盤における吸着性溶質移動に応用するには, モデルに含まれる $D, k_d, f, \alpha, \theta_m, \theta_{im}$ の各パラメータを予め決める必要がある. しかしながら, k_d 以外のパラメータの効果的な決め方は見あたらず, カラム実験で得られる

BTCとTRモデルの計算結果をfittingさせながら決める以外に方法はない。パラメータ推定に役立つように、van Genuchtenらは式(7)~(10)の4つの無次元量を定義するとともに、

$$c_m = C_m / C_0, c_{im} = C_{im} / C_0 \quad (C_0: \text{原水濃度}),$$

$Z = \frac{z}{L}, T = \frac{v_0 t}{L}$ として溶質濃度(C_m, C_{im})、距離(z)、時間(t)も無次元化し、一次元カラムに対する式(5)、(6)の解析解を誘導した。

$$\alpha^* (\text{スタントン数}) = \frac{\alpha L}{v_0} \dots\dots\dots (7)$$

$$\beta (\text{吸着平衡時の溶質の可動領域存在率}) = \frac{\theta_m + \rho_a f k_d}{\theta + \rho_a k_d} \dots\dots\dots (8)$$

$$Pe (\text{ペクレル数}) = \frac{v_m L}{D} \dots\dots\dots (9)$$

$$R (\text{遅延係数}) = 1 + \frac{\rho_a k_d}{\theta} \dots\dots\dots (10)$$

解析解を誘導する過程や解の詳細な形は、van Genuchtenらの文献²⁾に詳述されている。式(7)~(10)の無次元パラメータ(α^*, β, Pe, R)とカラム長 $Z=1$ を既知量として与えると、相対濃度(c_m, c_{im})が無次元時間(T)の関数として得られる。流出するのは可動水であるから、解析解による相対濃度 c_m とカラム実験で得られるBTCをfittingし、4つの無次元パラメータを推定する。パラメータの推定は式(11)に示す目的関数を考え、TRモデルによる計算相対濃度(c_m^{TR})とカラム実験での実測相対濃度(c_m^{ob})の誤差の自乗和、 F を最小にするパラメータの組み合わせを探索した。

$$F(\alpha^*, \beta, Pe, R) = \sum_{i=1}^n \{f_i(\alpha^*, \beta, Pe, R)\}^2 \dots\dots\dots (11)$$

$$f_i(\alpha^*, \beta, Pe, R) = c_{mi}^{ob} - c_{mi}^{TR} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 n : fittingに用いるBTC上の実測値の個数
 i : 実測値の番号

式(11)の f_i を F の最小値を与えるパラメータ値に近い値 $x_k = (\alpha_k^*, \beta_k, Pe_k, R_k)^T$ の近傍で一次項までTaylor展開すると、

$$f_i(x_k + \Delta x_k) = f_i(x_k) + J(x_k) \Delta x_k \dots\dots\dots (13)$$

が得られる。ここで、上付き添字Tは転置行列を示し、 $J(x_k)$ は、 f_i に関するヤコビアン行列で、

$$J(x_k) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \alpha_k^*} & \frac{\partial f_1}{\partial \beta_k} & \frac{\partial f_1}{\partial Pe_k} & \frac{\partial f_1}{\partial R_k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial \alpha_k^*} & \frac{\partial f_n}{\partial \beta_k} & \frac{\partial f_n}{\partial Pe_k} & \frac{\partial f_n}{\partial R_k} \end{pmatrix} \dots\dots\dots (14)$$

である。式(13)を考慮して、目的関数 F を近似すれば、

$$F(x_k + \Delta x_k) \approx f^T(x_k) f(x_k) + 2f^T(x_k) J(x_k) \Delta x_k + \Delta x_k^T J(x_k)^T J(x_k) \Delta x_k \dots\dots\dots (15)$$

となる。したがって、式(15)を Δx_k に関して微分すると、極小化条件式として式(16)のような連立一次方

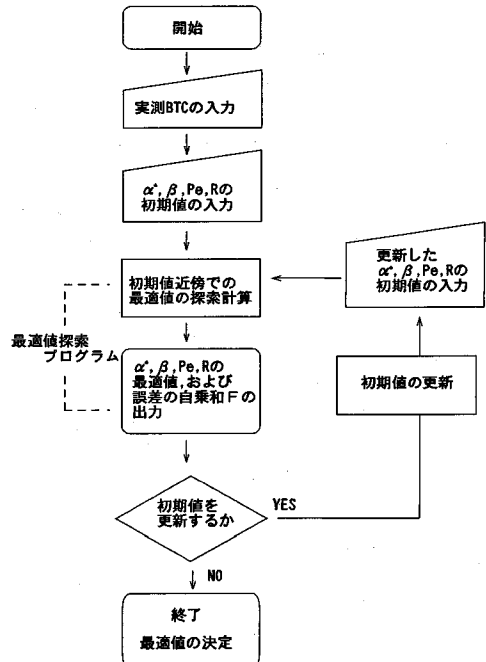


図-4 最適値の探索手順 (点線部分は計算機、その他は手作業)

程式が得られる。

$$J(x_k)^T J(x_k) \Delta x_k = -J(x_k)^T f(x_k) \dots\dots\dots (16)$$

式(16)を解いて Δx_k を求め、仮定した初期パラメータ値に Δx_k を加えてより近似度の高いパラメータ値を探索する。パラメータ推定の具体的計算は、まず初期パラメータ $x_{k0} = (\alpha_0^*, \beta_0, Pe_0, R_0)^T$ を仮定するとともに、式(14)のヤコビアン行列を式(17)の前進差分によって算定した。

$$J(x_k) = \{c_{mi}^{TR}(x_k + h) - c_{mi}^{TR}(x_k)\} / h \dots\dots\dots (17)$$

式(16)の連立一次方程式を解いて、 Δx_k を算定した。 h はいずれも 2^{-10} を用いた。

パラメータ探索の手順を図-4に示す。初期値を入力し、その付近での最適値を上記の計算によって探索する。最適値は初期値によって異なる値になるため、初期値を更新し、再入力してそのつど最適値を求め、誤差の自乗和 F が最も小さいものを最終的に最適値として決定する。初期値の更新の方法はこの最適値を得るまでの作業効率に影響する。更新方法については後述する。

3. カラム実験

土試料に豊浦砂、汚染水として NH_4Cl 水溶液を用い、 NH_4^+ (アンモニウムイオン)と豊浦砂との間で起こるイオン交換による吸着反応に着目しつつ、カラム実験を行った。砂試料ではtailingが顕著でなく、団粒土粒子内部へのtailingを説明するため考えられたTRモデルの対象ではないが、本研究の目的の一つは推定されたパ

表一 カラム実験の条件

実験 No.	状態	原水濃度 C_0 (mg-N/l)	飽和度 (%)	平均体積含水率 θ (-)	内径 (cm)	高さ L (cm)	流量 q (cm/min)	吸引圧 (cmH ₂ O)
S-1	飽和 カラム	25.0	100.0	0.415	3.0	17.0	0.071	なし
S-2		50.0						
S-3		70.0						
S-4		100.0						
★S-5		100.0						
US-1	不飽和 カラム	100.0	39.7~100.0	0.285	3.0	100.0	0.071	なし
★US-2		43.3~100.0	0.288					
AUS-1	空気吸引 不飽和 カラム	100.0	30.0~58.4	0.166	5.0	22.0	0.025	55.6
AUS-2			28.8~62.1	0.155				47.2
AUS-3			30.0~74.7	0.181				40.0
AUS-4			30.2~76.4	0.185				51.0
AUS-5			30.4~65.1	0.173		15.0	0.018	41.3
AUS-6			37.2~54.0	0.162				56.8
★AUS-7			49.6~77.3	0.269		8.0	0.029	34.2
★AUS-8			33.0~50.8	0.177				57.7
AUS-9			31.5~67.9	0.216		22.0	0.032	38.5
AUS-10			37.3~54.4	0.183				-
AUS-11			34.0~71.7	0.180		59.0		
AUS-12			31.5~71.0	0.167		59.0		

★の実験は脱離過程も実験したケースである。

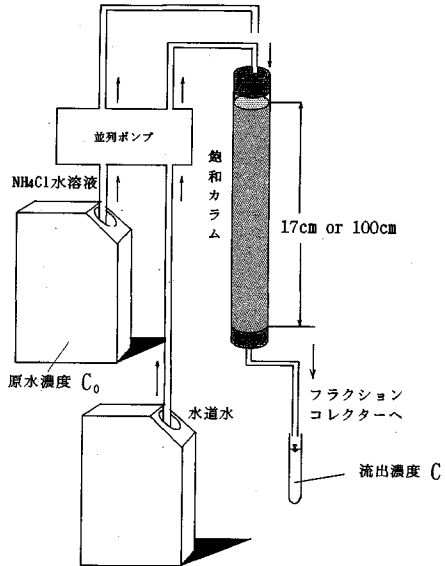
ラメータの物理化学的意味の検討であるので、ここでは間隙構造が団粒なものよりシンプルで、かつ諸特性が既知である豊浦砂を試料として用いた。NH₄Clは水中でNH₄⁺とCl⁻(塩素イオン)に解離する。このうち吸着性のNH₄⁺の濃度をインドフェノール青による吸光度法、非吸着性のCl⁻の濃度は硝酸銀滴定法で測定した。

実験は a) 飽和カラム実験、b) 空気を吸引しない不飽和カラム実験、c) 空気吸引の不飽和カラム実験、の3種類を行った。不飽和帯における吸着反応は飽和帯と同じであるとする研究^{11,12)}がほとんどであるが、堀内ら¹⁰⁾の研究では飽和度によって吸着反応が影響されるとされている。b)の実験はTRモデルのパラメータ推定には利用しないが、飽和度-吸着量の関係を調べることを主な目的として行った。c)の実験は、堀内らの実験状態を再現したものであり、カラム下端からの空気吸引で毛管上昇によるend effectを取り除くとともに、空気吸引場での飽和度-吸着量の関係を調べることで、およびTRモデルのパラメータ推定を目的に行った。

豊浦砂は粒径を110~420 μmにふるい分けしたものを水道水で洗浄し、表面の微粒子を取り除くとともに水道水中のイオン組成と平衡させることによって砂の表面の交換性陽イオンの初期吸着状態を統一したものを実験に用いた。実験に用いたNH₄Cl水溶液は残留塩素を活性炭によって除去した水道水にNH₄Clを溶かしたものである。図一5~7に飽和カラム、空気吸引を行わない不飽和カラム、空気吸引不飽和カラム、の各実験装置を示す。表一に実験パターンを示す。

a) 飽和カラム実験

図一5が、飽和カラム実験装置である。内径3 cm、長さ17 cmまたは100 cmの透明アクリル製カラムに水を入れておき、あらかじめ水浸しておいた豊浦砂を乾燥密度 $\rho_d=1.55 \text{ g/cm}^3$ になるように落下させて充填する



図一5 飽和カラム実験装置

(なお、本研究における乾燥密度はすべて $\rho_d=1.55 \text{ g/cm}^3$ に統一した)。このカラムに、活性炭槽を通し残留塩素を取り除いた水道水をポンプによって流して飽和定常流を作る。流れの定常を確認した後、カラム上端のパイプを付け替え、NH₄Cl水溶液(濃度 C_0)を同じ流量で流し、流出濃度の変化(破過曲線; BTC)を記録した。

b) 空気を吸引しない不飽和カラム実験

図一6が、空気を吸引しない不飽和カラム実験装置である。内径3 cm、長さ100 cmの透明アクリル製カラムの下端の流出パイプを閉じて水を入れ、豊浦砂を飽和状態で充填した。砂層下端にはガラスビーズの層を作り、流出パイプ開放後にこの境界に水面がくるようにした。カラムに水道水を散水すると同時に流出パイプを開放し、およそ6時間ほどで不飽和定常流を作った。流れの

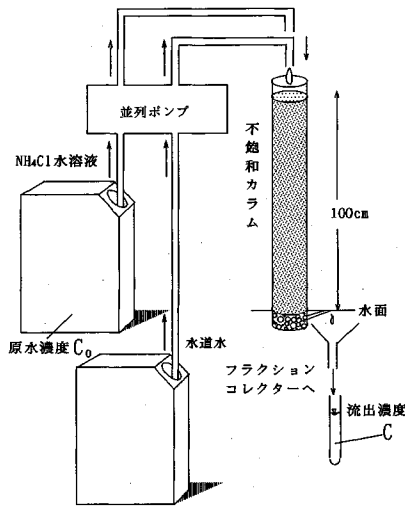


図-6 吸引しない不飽和カラム実験装置

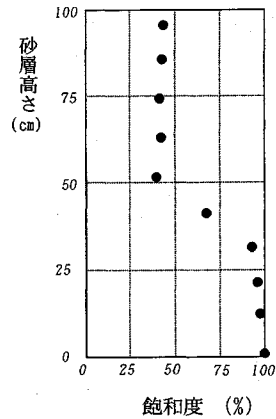


図-8 カラム内飽和度分布 (空気吸引を行わない場合: US-1)

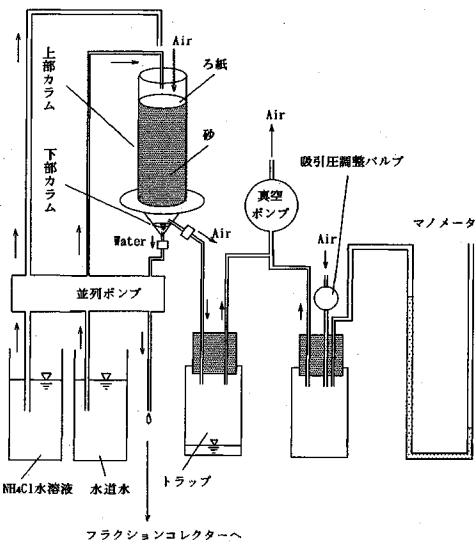


図-7 不飽和吸引カラム実験装置

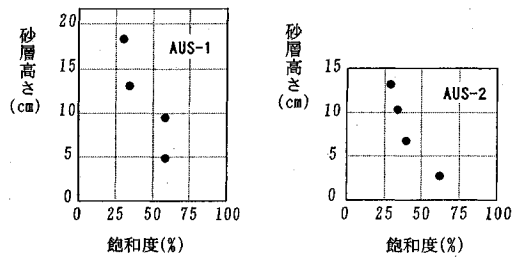


図-9 カラム内飽和度分布 (空気吸引)

定常を確認した後、上端のパイプを付け替えて NH₄Cl 水溶液を同じ流量で散水した。

c) 空気吸引の不飽和カラム実験

図-7が、空気吸引の不飽和カラム実験装置である。砂層カラム上端へ水道水を散水して不飽和定常流をつくった後、パイプを付け替えて NH₄Cl 溶液を一定流量で散水し、下部から同じ流量を排水する。この砂層カラムの下部には真空ポンプによって負圧が与えられており、空気が砂層内を流れるようになっている。空気とともに真空ポンプ側に入った水はトラップに貯められる。吸引圧は調整バルブによって制御し、その大きさをマンメーターによって大気圧との水頭差から読みとった。

4. 結果と考察

(1) 飽和度—吸着量関係

カラム内の間隙水の濃度が原水濃度に達した後の飽和度と吸着量の関係を調べることは、不飽和帯中の水分の移動状態の確認にもつながる。堀内ら¹⁰⁾の報告のように飽和度によって吸着量が異なるのであれば、飽和度によって土粒子表面と水との接触面積が変化していることになる。実験 US-1 の実験後のカラムの下端から順に上端へと素早く砂を取り出して秤量し、その後乾燥炉に入れて乾燥前後の質量差から飽和度の分布を調べた結果を図-8 に示す。不飽和カラム内では、鉛直方向に飽和度が変化し、カラム下端の毛管上昇の影響が無視できないことが判る。空気吸引の不飽和カラム実験の実験装置は飽和度を均一にするためのものであったが、今回の実験例の範囲では必ずしも十分に均一にはならなかった。実験 AUS-1, 2 の飽和度分布を図-9 に示す。カラム下端付近の飽和度が、空気が流れることによってかなり小さくなってはいるものの、飽和度分布はまったくの均一にはなっていない。実験パターン US-1, AUS-11, 12 において、流出濃度が原水濃度と等しくなったのち、さらに2日間通水を続けることによって吸着平衡に達したとみなしてカラムを解体した。豊浦砂の粒子にはマイクロポーアはほとんどないため、この時間スケールで間隙水は

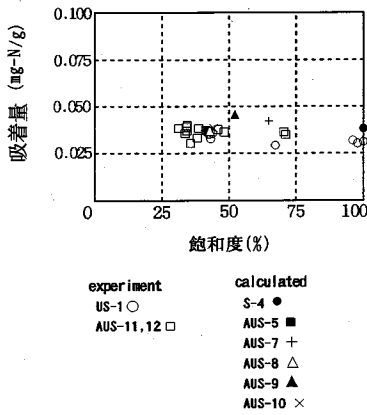


図-10 飽和度と吸着量の関係 (1N-NaCl による抽出およびパラメータ推定より；原水濃度 100 mg-N/l)

全て原水濃度に達していると考えられる。カラム内の各位置毎に、豊浦標準砂の NH₄⁺ 吸着量がどのようにになっているのかを 1N-NaCl による抽出によって測定し、飽和度と吸着量 (mg-N；アンモニア態窒素としての質量) の関係を調べた。その結果を図-10 に示す。図中の calculated は後に述べるパラメータ推定の結果である。空気の流れのある場 (AUS-11, 12) でも無い場 (US-1) でも吸着量は一定で、多くの研究者が主張しているように吸着量が飽和度に影響されないことが確認された。このことから間隙水中の溶質は、すべての土粒子表面と最終的には接触することを確認した。

(2) パラメータ推定の手順とその結果

飽和カラム実験 (S-パターン) と空気吸引不飽和カラム実験 (AUS-パターン) の BTC を用いてパラメータ推定を行った。前述のように最適値が初期値によっていくつも求められるため、初期値を次々に更新してゆき、そのつど求められる最適値の中から真の最適値を探さねばならない。初期値の更新の手順を実験 S-3 の NH₄⁺ の BTC に対する fitting を例にとって図-11 に示す。

STEP1 では β の値を 0.1~0.9 まで変動させて初期値を入力し、これに対する最適値を出力する。 β は式 (8) に示したように吸着平衡時における可動水中及び可動水に接する土粒子表面に吸着して存在している溶質の存在率であり、ゼロから 1 までの間の値である。出力された最適値のうち、誤差の自乗和 F が最小になった組合せを STEP1 での最も良い初期値として更新する。STEP2 では、STEP1 で更新した初期値のうち、 Pe を変動させて入力しこれに対する最適値を出力する。出力された最適値のうち、 F が最小になった組合せを STEP2 での最も良い初期値として更新する。入力した Pe の値とほぼ同じ値が出力されてくる傾向が、他の実験の BTC に対する fitting 全てにおいてもみられた。STEP3 では、STEP2 で更新した初期値を入力し、出

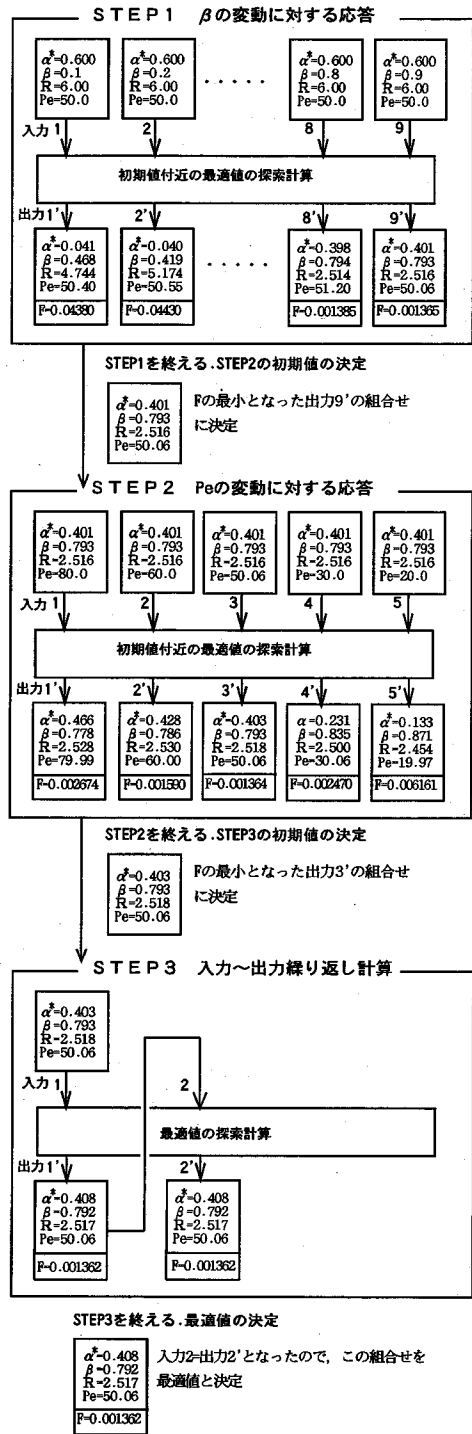


図-11 初期値の更新手順 (実験 S-3 における NH₄⁺ の破過曲線に対する fitting)

力された最適値を再び初期値として入力する繰り返し計算を行う。初期値と最適値が同じになったところで計算を終了し、それまでに出力された最適値の中で最も F

表-2 推定されたパラメータ

実験 No.	NH ₄ ⁺					Cl ⁻				領域区分係数	
	α ($\times 10^{-3}$ l/min)	β (-)	Pe (-)	R (-)	k_d (cm ² /g)	α ($\times 10^{-3}$ l/min)	β (-)	Pe (-)	R (-)	ϕ (-)	f (-)
S-2	5.404	0.635	19.8	2.68	0.449	1.43	0.979	30.0	1	0.979	0.429
S-3	4.106	0.792	50.1	2.52	0.406	1.44	0.955	(注1)	1	0.955	0.679
S-4	2.244	0.781	50.5	2.44	0.386	(注2)	-	-	1	-	-
AUS-5	1.324	0.812	13.3	4.25	0.363	2.27	0.386	14.1	1	0.386	0.943
AUS-7	5.390	0.322	150.0	3.31	0.401	1.37	0.963	9.0	1	0.963	0.331
AUS-8	2.703	0.727	14.6	4.16	0.361	(注2)	-	-	1	-	-
AUS-9	5.037	0.768	20.1	4.25	0.453	1.34	0.900	20.0	1	0.900	0.727
AUS-10	1.720	0.838	7.4	4.15	0.372	9.96	0.943	70.0	1	0.943	0.805

Cl⁻に対するfittingでは遅延係数Rを1に固定した($k_d=0$ と考えられるため)。
 α は、推定された α^* と表-1のカラム高さL、流速 v_0 を式(7)に代入して求めたもの。
 k_d は、推定されたRと表-1の体積含水率 θ 、乾燥密度 ρ_s を式(10)に代入して求めたもの。
 (注1) Peの値が極端に大きく推定された。
 (注2) 最適値が求められなかった。

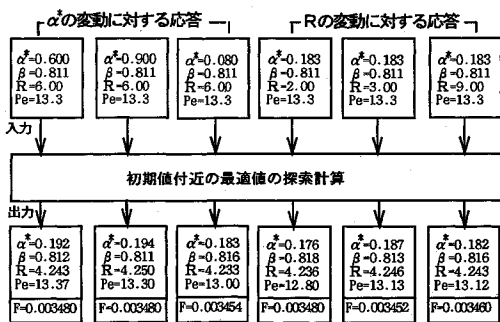


図-12 α^* , Rの初期値に対する最適値の変動 (実験AUS-5におけるNH₄の破過曲線に対するfitting)

が小さいこの組合せを最適値として決定した。図-11に示したパラメータ推定時における初期値の更新手順において、 β , Peの変動についての応答が検討していないのは、 α^* , Rの初期値の変動があまり出力に影響を与えなかったためである。そのようすを実験AUS-5におけるNH₄のBTCに対するfittingを例にとって図-12に示す。このようにTRモデルとBTCのfittingは β , Peの初期値の変動を中心に行った。以上のようにして推定されたパラメータの値を表-2に示す。Cl⁻についてのパラメータ推定で、Peが極端に大きく(300以上)なったり、計算途中でエラーが発生して最適値が得られなかったのは実測点が少ないためである。AUS-5でCl⁻の β が他の β より小さく推定されているのは、実測点の間隔が特に広いためである。非吸着性物質のサンプリング間隔の設定については改良が必要であるが、本研究ではこの実測点データを用いて得たパラメータについて検討することとする。右端の欄の領域区分係数の求め方については以下の考察で詳しく述べる。

(3) 推定されたパラメータに関する考察

a) 吸着量について

原水濃度 $C_0=(100 \text{ mg-N/l})$ で行った実験について推

定された表-2の固液分配係数 k_d と原水濃度 C_0 をヘンリー型吸着等温式に代入し、各実験ボタンにおける吸着量 $S(\text{mg-N/g})$ を計算した。その結果を図-10にcalculatedとして示した。逆解析から推定された吸着量が抽出実験値とはほぼ同じ値であることがわかった。

b) One-Regionモデルとの比較

従来の吸着性を考慮した移流拡散方程式(Two-Regionモデルに対して区別するため便宜的にOne-Regionモデルと呼ぶことにする)は式(1)に吸着性を考慮した式(18)である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v_0}{R} \frac{\partial C}{\partial z} \dots\dots\dots(18)$$

TRモデルのfittingから推定された分散係数D(式(9)より算出、 $v_m=q/(\theta\phi)$)とR=1を代入(吸着反応のないことを意味する)し、非吸着性溶質であるCl⁻のBTCを計算してみた。また、NH₄についても推定された分散係数DとRを用いてOne-RegionモデルによるBTCの計算を行った。One-RegionモデルによるBTCを点線で図-13に示す。表-2のパラメータを用いて、TRモデルによるBTCを描いた結果を実線で図-13に示す。ほとんどの実験パターンにおいて、One-RegionモデルによるNH₄のBTCは、実際のBTCより遅れて立ち上がり、早く相対濃度が1に達している。このことからTRモデルにおける α , β の持つ役割が考察できる。

One-Regionモデルでは、すべて可動水であるため土粒子と接触する面が大きく効率的に吸着反応が進行するためBTCの立ち上がりが遅れるものの、破過開始後は速やかに相対濃度が1に達するといった典型的なS字型のBTCを示し、実験結果と合致しない。TRモデルでは不動水の濃度の上昇は可動水に比べて遅いので、土粒子全体の吸着速度が小さい。したがってOne-Regionモデルに比較して早くBTCが立ち上がるものの、吸着除去能は若干長く持続するといった破過パターンを再現

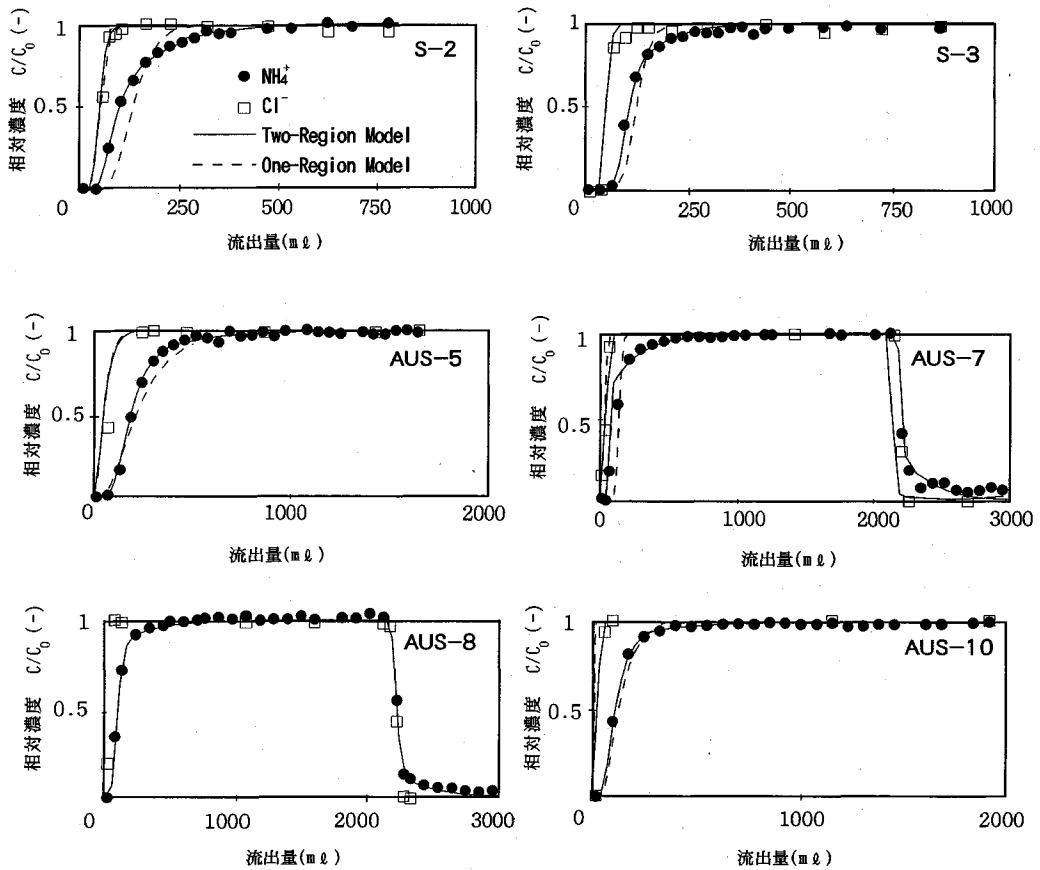


図-13 実測値と推定されたパラメータによる破過曲線

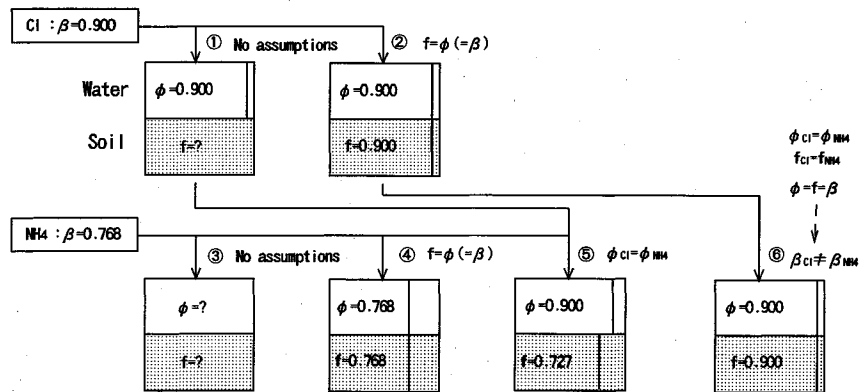


図-14 f , ϕ の考え方 (AUS-9 の場合)

し得る。

ただし両モデルとも Cl^- の BTC と NH_4^+ の BTC に囲まれる部分の面積は同じであり、この面積はカラム内の豊浦砂に吸着された NH_4^+ の総量を表す。

c) 領域区分に関して

前述のように Cl^- のサンプリング点が少ないという問題があるが、ここでは実測破過曲線に対して推定され

たパラメータから土中の領域区分について考察する。可動水の存在率 ($\phi = \theta_m / \theta$) や、土の可動水と接している部分の質量分率 (f) は、TRモデルでは式(8)のように領域区分係数 β を介して計算に反映されている。 β から、流れ場の状態を示す ϕ や f を考えることは土中水の運動を考える上からも興味深い。本研究の実験 AUS-9 に対する fitting より推定された Cl^- と NH_4^+ の

β を参考に、 ϕ や f についての考え方を、図-14にまとめた。

Cl^- は非吸着性物質であり $k_d=0$ であるので、 Cl^- のBTCについて推定された β は、 $\beta=\theta_m/\theta=\phi$ となる。すなわち β が ϕ になるわけである。ここで、 f と ϕ の関係に何の仮定も設けなければ f の項が消えてしまうので、得られる情報は ϕ だけである。これが①の場合である。②は f が ϕ と同じであると仮定をした場合である。吸着性物質の NH_4^+ のBTCに対して推定された β の値からは、何の仮定もなしに f も ϕ も求めることができない。これが③の場合である。④は②と同様に、 f が ϕ と同じであると仮定をした場合(Cl^- とは無関係に)である。この場合には、以下の式変形により、 NH_4^+ の β のみから f が決定できる。式(8)において $f=\theta_m/\theta$ とすると、

$$\beta = \frac{\theta_m}{\theta} \frac{1 + \frac{\rho_d}{\theta_m} \left(\frac{\theta_m}{\theta} \right) k_d}{1 + \frac{\rho_d}{\theta} k_d} = f = \phi \dots \dots \dots (19)$$

つまり $\phi=f$ とすると、 $\beta=f=\phi$ になってしまうわけである。ただし、その場合、 ϕ は Cl^- とは共通しなくなる。可動水の存在率 ϕ は、土中水の流速や土の間隙構造、あるいはサクションといった力学的な要因によって決まるはずで、 Cl^- も NH_4^+ も土中水に溶解しているという点で流れの形態に相違はない。したがって、 Cl^- の ϕ も、 NH_4^+ の ϕ も同じ値でなくてはならない。こうして考えるのが⑤の場合である。 Cl^- の $\phi=0.900$ を NH_4^+ の ϕ とする。 β の定義式に $\phi=0.900$ 、 $\theta=0.216$ (実測値)、 $\theta_m=\theta\phi$ 、 $\rho_d=1.55 \text{ g/cm}^3$ (実測値)、 $k_d=0.453 \text{ cm}^3/\text{g}$ (推定値)をそれぞれ代入すると $f=0.727$ が求まる。この f 値が未知の①でも同じであったとすれば矛盾はない。⑥は②での領域区分が NH_4^+ でも同じであるとする考え方である。しかし、 $\phi=f$ とすると式(19)のようになり、 Cl^- の β と NH_4^+ の β が同じであるべきなのに対して Cl^- の $\beta=0.900$ 、 NH_4^+ の $\beta=0.768$ であるため、計算上の矛盾が生ずる。

⑤の NH_4^+ の f と①の Cl^- の f が共通であるとすれば、 Cl^- と NH_4^+ で f も ϕ も共通になる。こうして求めた領域区分係数 ϕ 、 f を表-2に示した。 Cl^- と NH_4^+ は同じ土中水に溶解し、同じ流れの形態をしているのであるから、このように解釈するのが最も良いと考える。 ϕ はほとんどの実験ケースで0.9以上の値となることから、砂層中の不動水の存在はそれほど多くないことがうかがえる。

物質移動係数(α)は、分子量が小さく分子拡散係数の大きな NH_4^+ のほうが Cl^- よりもおおむね大きく推定されている。分散係数(D)の値が Cl^- と NH_4^+ で共通にならないのはサンプリング点の少ないことに原因があ

ると考えられる。ここでは、 Cl^- と NH_4^+ で f と ϕ がそれぞれ共通になる考え方を述べるにとどめ、実験条件との関連性については今後さらに精度の良い実験を行うことによって検討したい。

5. 結 論

破過曲線に現れる tailing 現象を説明するモデルの1つである、van GenuchtenらのTwo-Regionモデルに着目し、モデルに含まれるパラメータの推定法や物理化学的意味を明らかにすることを目的に実験及び解析を行った。本研究で得られた主要な知見を、結論として以下にまとめる。

- (1) Two-Regionモデルに含まれる4つの無次元パラメータ(α^* 、 β 、 Pe 、 R)を破過曲線に対するfitting計算によって推定するには、 β 、 Pe の初期値を固定して α^* 、 R の初期値を変動させても最適値にあまり変化がないことから、 β 、 Pe の初期値を優先的に確定するのが最も効率の良いパラメータ推定手順であることがわかった。
- (2) Two-Regionモデルに対して推定されたパラメータをOne-regionモデルに代入して計算すると破過曲線が立ち上がった形状になる。
- (3) Two-Regionモデルに含まれる領域区分係数 ϕ 、 f についての考え方は何通りかあるが、図-14に示した⑤の考え方が、ふたつの溶質 Cl^- 、 NH_4^+ で ϕ が同一の値となり、また両溶質に対して、 f が同一の値になるため最も適当であると考えられる。
- (4) 空気を吸引しない不飽和カラム実験、および空気吸引不飽和カラム実験後の砂試料に対して行った抽出実験から、最終平衡時における吸着量と土の飽和度が無関係であることを確認した。このことは、不飽和帯中の水や空気の流れの状況に関わらず、間隙水中の溶質は土粒子全表面と最終的には接触することを示している。

参 考 文 献

- 1) P.S.C. Rao, J.M. Davidson, R.E. Jessup and H.M. Selim : Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.43, pp.22~28, 1979.
- 2) M. Th. van Genuchten, and P.J. Wierenga : Mass transfer studies in sorbing porous media, 1, Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.40, pp.473~480, 1976.
- 3) H.M. Selim, J.M. Davidson and P.S.C. Rao : Transport of reactive solutes through multilayered soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.41, pp.3~10, 1977.
- 4) Cameron, D.A. and A. Klute : Convective-dispersive solutes transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model, Water Resour. Res., Vol.13, pp.183~188, 1977.

- 5) M. Th. van Genuchten and R.J. Wagenet : Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation : Theoretical development and analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol.53, pp.1303~1310, 1989.
- 6) P. Nkedi-kizza, J.W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P.J. Wierenga, H.M. Selim, J.M. Davidson and D.R. Nielsen : Modeling Tritium and Chloride 36 Transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.* Vol.19, pp.691~700, 1983.
- 7) Skopp, J. and A.W. Warrick : A two-phase model for the missible displacement of reactive solutes through soils, *Soil Sci. Soc.Am. Proc.* Vol.38, pp.544~550, 1974.
- 8) Hiester, N.K. and T. Vermeulen : Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns, *Chem. Eng. Progr.* Vol.48, pp.505~516, 1952.
- 9) Coats, K.H. and B.D. Smith : Dead-end pore volume and dispersion in porous media *Soc. Pet. Eng. J.*, Vol.4, pp.73~84, 1964.
- 10) 堀内将人・井上頼輝・松下直幹・吉田卓司：不飽和土壌の取脱着反応特性への含水率の影響に関する実験的検討 土木学会論文集, No.452, II-20, pp.1~10, 1992. (1993. 9. 22 受付)

PARAMETER IDENTIFICATION OF TWO-REGION MODEL APPLIED TO SOLUTE TRANSPORT IN SAND COLUMN BREAKTHROUGH

Hideyuki TANAHASHI, Takeshi SATO, Akira YUASA and Takao UNO

Physical meaning of the parameters and the transport system are of great importance in the application of the Two-Region model to the actual engineering practices. Several different kinds of sand column transporting the adsorptive(NH_4^+) and non-adsorptive(Cl^-) solution were used in the laboratory experiments, and the parameters were evaluated from the fitting method between the analytical solution described by van Genuchten and the experimental breakthrough curves. Several interesting conclusions are shown with reference to (1) the most efficient way for the parameters identification, (2) the intelligible estimation for the regional factor of ϕ and f , and (3) the solute transport system through partially saturated sand column.