

# モーメントを用いた均質砂層カラム中における 吸着を伴う物質移動の解析

Using the Method of Moments to Analyze Reactive  
Solute Transport in a Homogeneous Porous Medium

杉田 文\*

Fumi SUGITA

## I はじめに

帯水層中における汚染物質の移動プロセス解明のため実験室内でカラム実験がよく行われる。一般的なカラム実験とはカラムの中に砂・土壌などをつめて多孔体を再現し、水で飽和した後汚染物質などのトレーサーを流して流出口におけるその波形変化を観測するものである(第1図)。この流出口で観測される濃度変化を表す曲線は破過曲線と呼ばれ、この曲線の出現時刻・形状等からトレーサーのカラム内での移動メカニズムを推定することが通常カラム実験の主な目的である。

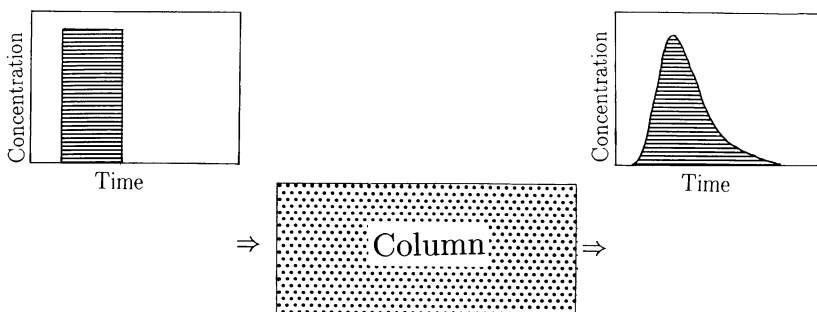
トレーサーが吸着を伴わない場合、均質な飽和砂層カラムから得られる破過曲線は次に示す一次元移

流分散方程式によりあらわすことができ、実験室レベルでは理論と観測結果の良い一致が数多く報告されている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここでCはトレーサー濃度、tは時間、Dは分散係数、xは距離、Vは間隙流速である。

トレーサーが平衡吸着を伴い、吸着曲線が単一で線形である場合、理論的には次に示す Local equilibrium assumption (LEA) に基づいた移流分散方程式により破過曲線を表すことができる。



第1図 カラム実験模式図

\*筑波大学地球科学系(現 科学技術庁防災科学技術研究所)

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

ここで  $R$  は遅滞係数と呼ばれ、次式で定義される。

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d$$

$\rho$  は多孔体の仮比重,  $\theta$  は間隙率,  $K_d$  は平衡吸着係数である。

ところが吸着性物質を用いたカラム実験で得られる破過曲線のほとんどがこの式(2)により予測される曲線から大きなずれを示すことが知られている (Brusseu and Rao, 1989)。典型的な予測曲線と実測曲線の違いを第2図に示したが、実測曲線は一般的に予測曲線よりも早い流出と長いテイリングそして大きな広がり (分散) を示す。この食い違いが生じる原因は均一多孔体の場合平衡吸着を仮定したことにあるとして、第二の吸着物質移動モデルとして非平衡吸着モデルが考案された (Lindstrom and Boersma, 1973, Hornsby and Davidson, 1973)。これは移流速度に比して吸着速度が遅い場合に有効なモデルで、反応項に反応速度係数を取り入れたものであったがその予測曲線と実測結果の不一致が多く報告された (Davidson and McDougal, 1973など)。そこで第三のモデルとして Two-site モデルが提唱された (Selim, et al., 1976, Cameron and Klute,

1977)。これは多孔体の一部では平衡反応が、他の部分では非平衡反応が起こっていると仮定したもので次の式で表される。

$$\left(1 + \frac{F\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha \{(1-F) K_d C - S_2\} \quad (5)$$

ここで  $F$  は多孔体内で平衡吸着と非平衡吸着のおこっている各面積部分の比,  $S_2$  は吸着されたトレーサー濃度,  $\alpha$  は反応速度係数である。

このモデルには実測することが現在の実験技術では困難な二つの独立変数,  $F$  と  $\alpha$  を含んでおり、これらはモデルを実験結果に合わせるときによくフィッティングパラメーターとして用いられる。この二つのフィッティングパラメーターの存在のため、Two-site モデルはたいいていの実測破過曲線とフィットさせることができ大変頻繁に広く用いられるモデルである。しかし複数のフィッティングパラメーターを用いることから生じるいくつかの矛盾も報告されている。例えば流速のみが異なる二つの破過曲線に対して、不変であるはずの反応速度係数  $\alpha$  を変化させないとフィットできない (Rao, et al., 1980) などというものである。そこで本研究では Two-site モデルと実測の破過曲線のモーメント特性を詳細に比較することによりモデルの妥当性を評価することを試みた。特に各モーメントの間隙流速依存特性に注目した。

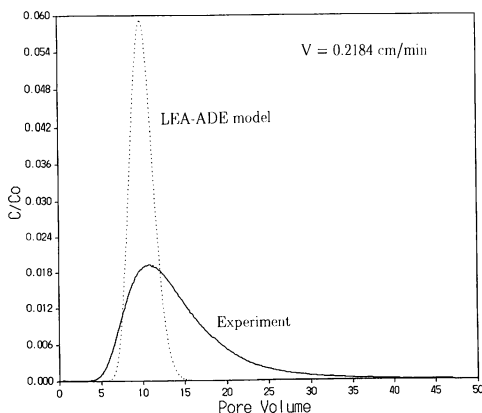
## II 解析方法

### 1) モーメントの定義

ゼロモーメントは次式で定義される。

$$M_0 = \int_0^{\infty} C(X, t) dt \quad (6)$$

つまりゼロモーメントは単に破過曲線を時間軸に沿って積分したものであり、具体的にはカラム内に入ったトレーサーの総量を表す。このゼロモーメントの値を一とすると第一から第三モーメントは次に示す式で定義され、それぞれ破過曲線の重心の位置、



第2図 吸着性物質の典型的な破過曲線

分散, 歪みを表す.

(第一モーメント)

$$M1 = \int_0^{\infty} tC(X, t) dt \quad (7)$$

(第二モーメント)

$$M2 = \int_0^{\infty} (t-t)^2 C(X, T) dt \quad (8)$$

(第三モーメント)

$$M3 = \int_0^{\infty} (t-t)^3 C(X, t) dt \quad (9)$$

第三モーメントの値はゼロの時破過曲線が左右対称であることを示し, 負の値の時は右にそして正の値の時は左に破過曲線が歪んでいることを示す.

## 2) 実測破過曲線

同一の均質砂層多孔体, バックグラウンド溶液, トレーサーを用いて異なる流速における破過曲線が得られている既存の三つのデータセット (第1表) を実測破過曲線のモーメント解析に用いた. いづれのデータセットでもストロンチウムをトレーサーとして用いており, バックグラウンド溶液の主カチオン成分は  $Ca^{2+} : 39.8 \text{ (mg/l)}$ ,  $Mg^{2+} : 74.4 \text{ (mg/l)}$ ,  $Na^+ : 3.10 \text{ (mg/l)}$ ,  $K^+ : 2.20 \text{ (mg/l)}$ ,  $Sr^{2+} : 0.10 \text{ (mg/l)}$  である. トレーサー溶液はバックグラウンド溶液にごく微量 (およそ  $0.001 \text{ mg/l}$ ) の Sr 放射性同位体  $^{85}\text{Sr}$  を添加したものである. Set 1 と 2 で

第1表 解析に用いた実測破過曲線

Data Set	Material	Tracer $K_d \text{ (ml/g)}$	Column Length (cm)	Velocity (cm/min)
Set 1	Stratford Sand	Sr 1.6	5	0.0156
				0.0615
Set 2	Stratford Sand	Sr 1.6	5	0.2184
				0.0834
Set 3	Chalk River Sand	Sr 15.0	5	0.1607
				0.4168
				0.092
				0.171
				0.678

Set1: Evans and Kurata (Unpublished data)

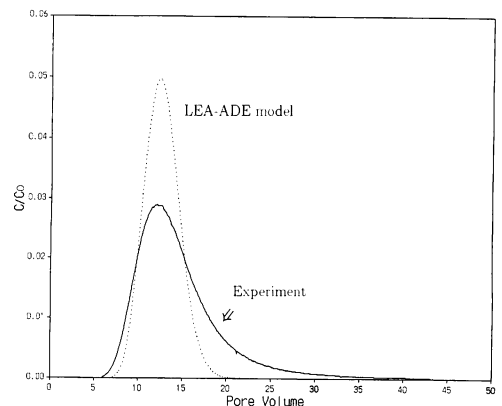
Set2: O'Hannesin (Unpublished data)

Set3: Reynolds *et al.*, 1982

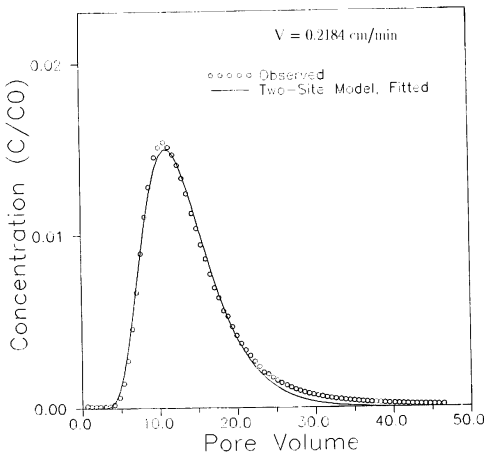
媒体として用いられた Stratford sand は細粒の均一砂で, ストロンチウムに対して低い吸着平衡係数 ( $1.65 \text{ ml/g}$ ) を持つのに対し, Set 3 の Chalk River sand は中粒の比較的均一な砂で高い吸着平衡係数 ( $15.0 \text{ ml/g}$ ) を持つ. しかしいづれの砂に対してもストロンチウムは線形な吸着曲線を持つことが報告されており (Starr, *et al*, 1985, Reynolds, *et al*, 1982), 理論的には実験結果に平衡吸着を伴う (LEA) 移流分散方程式か Two-site モデルが適応できるはずである.

実測破過曲線の一例として Set 1 の最大流速時に得られた破過曲線と LEA 移流分散方程式による予測曲線を第3図 a に, そして同じ実測曲線と Two-site モデルによりフィットした破過曲線を第3図 b に示した. 実測された破過曲線は LEA 移流分散方程式の予測に比べ早い流出, 長いテイリング, 大きな分散を示して典型的な吸着を伴う場合の均一多孔体における物質移動特性を呈している (第3図 a). また二つのフィッティングパラメーターを持つ Two-site モデルはほぼ完全に実測曲線を表現できる (第3図 b) ことがわかる.

Two-site モデルの妥当性を評価するために各実測破過曲線にたいして第一から第三モーメントを計算し, Two-site モデルにより予測された破過曲線のモーメントの流速依存特性と比較した.



第3図 a Set1流速が  $0.2184 \text{ cm/min}$  時の実測破過曲線と LEA 移流分散方程式による予測曲線



第3図b Set1流速が0.2184cm/min時の実測破過曲線とTwo-siteモデルによる予測曲線

### 3) モーメント計算の結果および考察

実測破過曲線について計算された各モーメント値を第2表に示す。曲線の重心位置を示す第一モーメントはSet 1とSet 2で流速の増加に伴い減少している、Set 3でも中間流速時を除けばやはり流速の増加に伴い減少していると言える。このSet 3の中間の流速でのみ異なる傾向を示す原因は不明である。曲線の分散の度合いを示す第二モーメントはSet 1, 2, 3の全てで流速の増加に伴い増加しているのが

第2表 実測破過曲線の第一(M1)第二(M2)第三(M3)時間モーメント

	Velocity	M1	M2	M3
Set 1	0.015	14.05	2.51	0.067
	0.062	13.24	2.69	0.103
	0.218	12.58	3.49	0.082
Set 2	0.083	16.28	4.56	0.116
	0.161	15.62	5.12	0.111
	0.417	15.14	5.35	0.253
Set 3	0.092	149.77	43.93	1.430
	0.171	134.59	43.99	1.673
	0.678	144.28	61.38	1.673
Summary	Slow			
	↓ Fast	∨	∧	

認められる。曲線の歪みを示す第三モーメントの値はSet 1では中間の流速時に最も大きく、Set 2では中間の流速時に最も小さいというように流速とは独立であるといえる。

Valocchi (1985) は様々な吸着を伴う物質移動を表す数学モデルについてモーメント解析を行った。彼が示した瞬時のパルス入力 (Dirac インプット) に対する Two-site モデルの各時間モーメントを表す式を第3表の左カラムに示す。実験に用いられたパルス入力はDirac インプットを単に数多く重ねたものであるから、そのモーメント特性はDirac インプットのそれと等しいと考えることができる。無次元化されているValocchi (1985) の式に次に示すオリジナルパラメーターを代入し、速度項でまとめると第3表の右カラムに示したような式となる。

$$X = \frac{x}{L} \quad (10)$$

$$P = \frac{VL}{D} \quad (11)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (12)$$

$$\beta = \frac{\theta + F\rho K_d}{\theta + \rho K_d} \quad (13)$$

$$\omega = \frac{\alpha (1-F) \rho K_d L}{q} \quad (14)$$

第3表 Dirac インプットに対するTwo-siteモデルの時間モーメント方程式

	(adopted from Valocchi, 1985)	
M1	XR	≡ C <sub>1</sub>
M2	$\frac{2XR^2}{P} + 2X(1-\beta)^2 R^2$	≡ (C <sub>2</sub> + C <sub>2'</sub> V)
M3	$\frac{12XR^3}{P^2} + \frac{12X(1-\beta)^2 R^3}{P\omega} + \frac{6X(1-\beta)^2 R^3}{\omega^2}$	≡ (C <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> ' V + C <sub>3</sub> '' V <sub>2</sub> )

X : dimensionless distance

R : retardation factor

P : column Peclet number

β : dimensionless fraction ratio of equilibrium to kinetic sites

ω : dimensionless rate coefficient

C<sub>n</sub> : some constant

ここでLはカラム長、qはダルシー流速である。

第3表右カラムから、破過曲線の第一モーメントは流速と独立の関係にあり第二モーメントは流速の増加に伴い増加、第三モーメントは流速の増加に伴い加速度的に増加することをTwo-siteモデルは予測することがわかる。

第4表に実測曲線とTwo-siteモデルの予測曲線のモーメント流速依存特性をまとめた。流速の増加に伴い第一モーメントは減少することが観測されたがモデルは独立関係を予測し、第二モーメントは実測・モデルともに流速増加に伴い増加をそれぞれ観測・予測した。第三モーメントは流速との独立関係が観測されたがモデルは流速増加に伴う増加を予測している。したがって第一・第三モーメントの流速依存特性が実測とモデル予測とで異なることになる。以上の結果からたとえTwo-siteモデルが実測値に大変よくフィットするとしてもSrの均質砂層内での移動プロセスを表す真のモデルとしては不適當であるといえる。

### III まとめ

フィッティングパラメーターを持つTwo-siteモデルは、均質多孔体中で観測される多くの吸着性物質の破過曲線をよく表現できるため物質移動予測に広く用いられている。本研究ではTwo-siteモデルの予測モデルとしての妥当性を破過曲線のモーメント特性を検討することにより試みた。

実測破過曲線の解析には均質砂層カラム中におけるSrの移動を異なる間隙流速下で測定した三つのデータセットを用いた。いづれのデータも二つのフィッティングパラメーターを持つTwo-siteモデルによりよく表現でき、典型的な吸着性物質の破過曲線であることがわかった。モーメント計算の結果、実

第4表 間隙流速の増加に伴う第一 (M1) 第二 (M2) 第三 (M3) モーメントの変化

	Observed	Two-Site Kinetic Model
M1	↓	→
M2	↑	↑
M3	→	↑

測曲線の第一モーメントは流速の増加に伴い減少、第二モーメントは増加、第三モーメントは独立の関係にあることがわかった。

一方、Two-siteモデルは流速の増加に伴い第一モーメントは独立、第二・三モーメントは増加することを予測することがモーメント解析結果(Valocchi, 1985)を検討することにより示された。したがって第一と第三モーメントの特性が実測とモデルでは異なり、Two-siteモデルは均一砂層中のSr移動プロセスを表す真のモデルとしては不適當であるといえる。

以上により、たとえ個々のデータとよくフィットさせることができたとしてもTwo-siteモデルを砂層中におけるSr移動の予測目的に利用するのは危険であることが推測される。物質の移動予測には真の移動プロセスを表現するモデルが不可欠であり、そのプロセス解明のため更に高精度な実験室内実験が必要であろう。

### 文 献

- Brusseau, M.L. and P.S.C. Rao (1989) : Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 19, 33-99.
- Cameron, D.A. and A. Klute (1977) : Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Res.*, 13, 183-188.
- Davidson, J.M. and J.R. McDougal (1973) : Experimental and predicted movement of three herbicides in a water-saturated soil. *J. Environ. Qual.*, 2, 428-433.
- Hornsby, A.G. and J.M. Davidson (1973) : Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: Experimental and predicted evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37, 823-828.
- Lindstrom, F.T. and L. Boersma (1973) : A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water-saturated sorbing porous medium III Exact solution for firstorder kinetic sorption. *Soil Sci.* 115, 5-10.

- Rao, P.S.C., R.E. Jessup, D.E. Rolston, J.M. Davidson and D.P. . Kilcrease (1980) : Experimental and mathematical description of non-adsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 664—668.
- Reynolds, W. D., R.W. Gillham and J. A. Cherry (1982) : Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Canadian Geotech., J.*, 19, 92—103.
- Selim, H.M., J.M. Davidson and R.S. Mansell (1976) : Evaluation of two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. *Proc. Summer Computer Simulation Conf.*, Washington, D.C., 444—448.
- Starr, R. C., R.W. Gillham and E.A. Sudicky (1985) : Experimental investigation of solute transport in stratified porous media. 2. The reactive case. *Water Resources, Res.*, 21, 1043—1050.
- Valocchi, A.J. (1985) : Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resources Res.*, 21, 6, 808—820.