

## 疎水性液体の多相流動に伴う多孔体中のダイオキシン移動に関する基礎的研究

藤縄克之<sup>1)</sup>・三家本史郎<sup>1)</sup>・南和明<sup>1)</sup>・錦織広昌<sup>1)</sup>・田中伸明<sup>1)</sup>・藤井恒男<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 信州大学工学部

### Fundamental studies on dioxins transport in porous media accompanied by multi-phase flow of non-aqueous phase liquids

Katsuyuki FUJINAWA<sup>1)</sup>, Shirou MIKAMOTO<sup>1)</sup>, Kazuaki MINAMI<sup>1)</sup>, Hiromasa NISHIKIORI<sup>1)</sup>,  
Nobuaki TANAKA<sup>1)</sup>, Tsuneo FUJII<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Faculty of Engineering, Shinshu University

Key words: Dioxins, porous media, transport, non-aqueous phase liquids

ダイオキシン類、多孔体、輸送、疎水性液体

#### 1. はじめに

ダイオキシン類は水に溶けにくいいため、土壌・地下水の中では移動性が低いと見られていた。しかし、廃棄物不法投棄現場などの地下水からダイオキシン類が高濃度で検出されており、また 39 万 pg/g のダイオキシン類がクロロベンゼン類の油玉と共に底質から検出された例や、高濃度のダイオキシン類がベンゼン、トルエン、キシレンを含む油層中から検出された例なども報告されている。

2,3,7,8-TCDD の溶解度を見ると、水に対しては 19.3 ng/L と極めて小さいが、クロロホルムには 370 mg/L、ベンゼンには 570 mg/L、クロロベンゼンには 720 mg/L と、疎水性の液体には非常に高い値を示す。したがって、ダイオキシン類を溶解している疎水性の液体が環境中に漏出した場合、ダイオキシン類が疎水性の液体とともに地中を移動する可能性が考えられる。しかしながら、従来ダイオキシン類の地中における移動メカニズムについての研究はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究でダイオキシン類を溶解させた疎水性の液体を水で飽和させたガラスビーズ充填カラム内に浸透させる室内実験を行い、得られたデータを解析することによって、地中におけるダイオキシン類の移動メカニズムを明らかにした。

#### 2. 実験

##### (1) 模擬溶液

疎水性の液体には有機溶剤の 1 種で、炭素数 6~8 の複合物であるリグロイン用い、ダイオキシン模擬物質には図 1 に示す分子構造を持つキサンテンを用いた。なお、カラムに注入するリグロイン量は 30 ml とし、リグロイン中のキサンテン濃度は 0.1 mol/l となるように調整した。

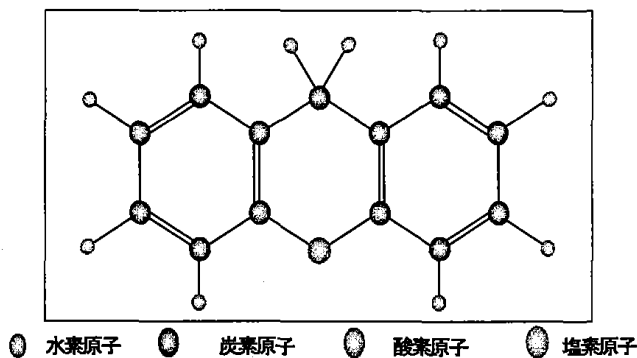


図 1 キサンテンの分子構造

##### (2) 実験方法

実験装置を図 2 に示す。実験手順は次の通りである。①半径 2.5cm、長さ 30.0cm の鉛直アクリルカ

ラムに、粒径 0.6mm のガラスビーズ 96 グラムを突き固めながら均等に充填する。②ガラスビーズ充填槽内の空気を炭酸ガスで置換する。③水頭を一定するためマリOTTANKを經由して脱気水槽から脱気水をカラム下端より流入させ、カラム上端より流出させる。この時、流出端水位は一定になるように調整する。④キサンテンが溶解したリグロ

イン溶液 30 ml をカラム下端注入孔より注射器により注入し、カラム内を浸透させる。⑤図示した間隔で設置したピエゾメータにより、リグロイン溶液の浸透に伴い経時変化するカラム内水頭を測定する。⑥カラム上端のサンプリング孔より浸出液を採水し、浸出液中のキサンテン濃度を紫外可視分光分析装置を用いて分析する。⑦カラムからの流出水の重量を電子天秤で測定し、流出流量を計測する。⑧実験終了後、図中のリグロイン溶液回収装置に貯まったリグロイン溶液を回収し、浸透水に溶解せずに直接カラムから流出したリグロイン溶液の総容積を計測する。

### (3) 実験結果

表1は代表的な実験の諸元で、水頭差は6.0cm、リグロイン溶液回収装置で回収されたリグロイン量は7.2mlであった。図3は浸出水中のキサンテン濃度と流出流量の経時変化を示したものである。リグロイン溶液がカラム間隙を移動する過程で透水係数の低下が起こり、流出流量は減少するが、カラムからリグロイン溶液が流出するに伴い透水係数が徐々に回復し、流出流量も回復していることが見て取れる。一方、リグロインに溶解したキサンテンはリグロインとともに浸透水中に一部溶解するとともに、ガラスビーズ間隙を浸透する過程でリグロインプールから孤立した微小なリグロイン液滴は

表1 実験諸元

実験番号	粒径 (mm)	水頭差 (cm)	実験終了時刻 (sec)	間隙率	初期流量 (ml/sec)	リグロイン溶液の回収量(ml)
06-5	0.6	6.0	122,400	0.352	0.967	7.20

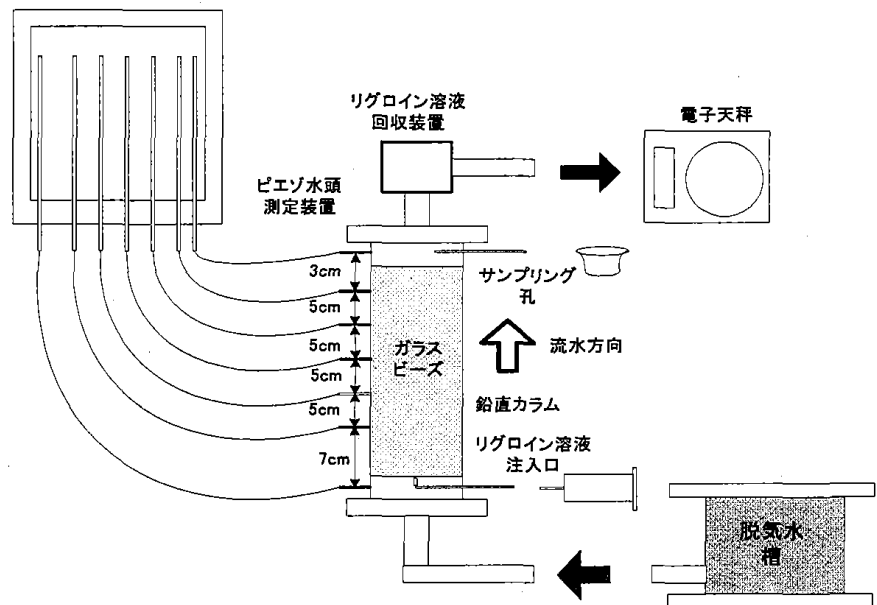


図2 実験装置

コロイドとしてカラム内を移動し浸出水とともにカラムから流出する。このため、透水係数の回復初期に浸出水中のキサンテン濃度はピークを示し、その後、徐々に低下する。

図4はカラム内の水頭分布の経時変化を示したものである。実験開始前は、リグロインによる間隙の目詰まりは無いため、水頭分布は直線となり、透水係数は各深度で一定となっている。リグロイン溶液注入直後、カラム下端ではリグロイン溶液飽和度が高くなり透水

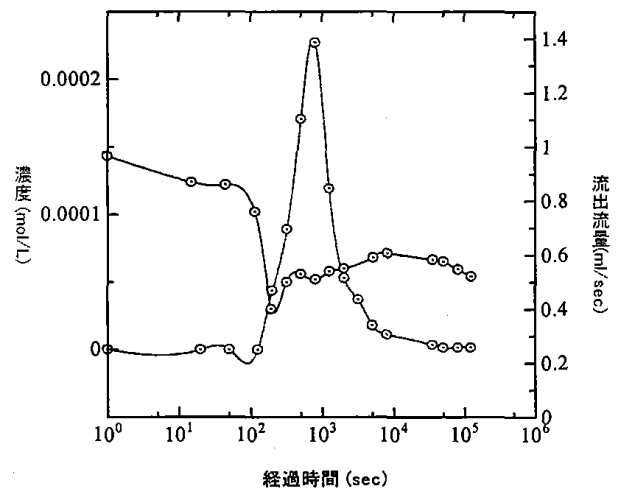
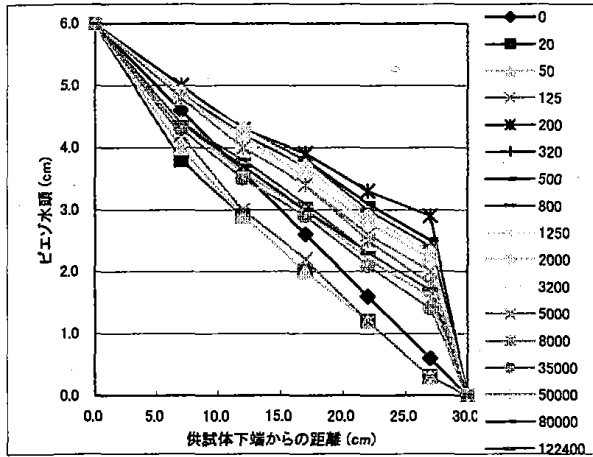


図3 浸出水中のキサンテン濃度および浸出水流量の経時変化

係数が低下して水頭勾配は大きくなるが、時間が経過するにつれてリグロイン溶液はカラム上部へ移動して水頭勾配が大きくなる場所がカラム上部に移動するとともに、カラム下部から徐々に透水係数が回復してい



ることが分かる。

図4 カラム内水頭分布の経時的変化

### 3. 解析

#### (1) 不飽和浸透流の基礎方程式

水飽和カラム内における疎水性液体の流動は厳密には多相流れとして定式化ができるが、疎水性液体の流量が少なく、連続流体として扱うことが困難な本ケースではむしろ水の不飽和浸透現象として解析する方が容易である。

土壌水の不飽和浸透解析における1次元不飽和浸透流の基礎方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ (K_w k_{rw}) \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right) \right] = \phi \frac{\partial S_w}{\partial t} + S_w S_s \frac{\partial \psi_w}{\partial t} \quad (1)$$

ここに、 $K_w$  は飽和透水係数、 $k_{rw}$  相対透過度、 $h$  は全水頭、 $S_w$  は水の飽和度、 $S_s$  は比貯留係数、 $\phi$  は間隙率、である。なお、水の飽和度  $S_w$  とリグロイン溶液の飽和度  $S_n$  との間には次の関係式が成り立つ。

$$S_w + S_n = 1 \quad (2)$$

いま、全間隙のうち流体の流動にあずかる間隙を有効間隙とすると、有効飽和度  $\bar{S}_w$  は

$$\bar{S}_w = \frac{(S_w - S_{wm})}{(1 - S_{wm})} \quad (3)$$

で与えられる。ここに、 $S_{wm}$  は残留飽和度である。

そこで、極めて値の小さい比貯留係数を無視し、(3)式を(1)式へ代入すると

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ K_w k_{rw} \frac{\partial h}{\partial x} \right] - \phi (1 - S_{wm}) \frac{\partial \bar{S}_w}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

なる1次元不飽和浸透流の支配方程式が得られる。

一方、van Genuchtenによれば相対透過度は有効飽和度の関数として次式で表現できる。

$$k_{rw} = \bar{S}_w^{1/2} \left\{ 1 - \left( 1 - \bar{S}_w^{1/m} \right)^m \right\}^2 \quad (4)$$

ここに、 $m$  は土壌に固有のパラメータである。

#### (2) 不飽和浸透流の数値解析

(3)式の順解析では透水係数などのパラメータを与えて飽和度や水頭を求める。しかし、本ケースではピエゾメータにより水頭分布の経時的変化が計測されているが、飽和度の経時変化は未知である。そこで、ここではピエゾ水頭の実測値を用いて水の飽和度を逆解析する方法を示す。

解析においては図5に示す1次元差分格子を考える。水頭は各節点で与え、また相対透過度と有効飽和度は各要素の中間点で定義される代表値を用いる。次に、時間項に後退差分を適用し、(3)式を節点*i*について展開すると次式が得られる。

$$\frac{K_w k_{rw}^j (h_{i+1}^j - h_i^j) / \Delta x_i - K_w k_{rw}^{j-1} (h_i^{j-1} - h_{i-1}^{j-1}) / \Delta x_{i-1}}{(\Delta x_{i-1} + \Delta x_i) / 2} - \phi (1 - S_{wm}) \frac{(\bar{S}_w^j + \bar{S}_w^{j-1}) / 2 - (\bar{S}_w^{j-1} + \bar{S}_w^{j-2}) / 2}{\Delta t_j} = 0 \quad (5)$$

なお、流出境界では定流量境界条件より、次式を用いる。

$$-K_{n-1} \frac{h_n^j - h_{n-1}^j}{\Delta x_{n-1}} - \frac{Q^j}{A} = 0 \quad (6)$$

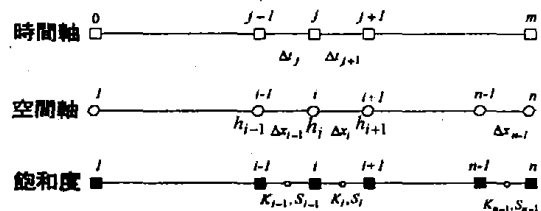


図5 差分格子

#### (3) 最適化手法の適用

(5)、(6)の連立方程式において、 $h$  が既知数、 $\bar{S}_w$  が未

知数であるが、(4)式により相対透過度は $\bar{s}_w$ の関数として陰的に与えられているため、最適化手法であるPowellの共役傾斜法を用いて $\bar{s}_w$ を求める。すなわち、(5)、(6)式の左辺を $f_i$ とし、

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^n (f_i)^2} \quad (7)$$

を最小化する過程で、飽和度の分布を同定する。

#### 4. 解析結果と考察

##### (1) 同定結果

図4の水頭変化を用いて同定したリグロインの飽和度を図6に示す。なお、図2に示すようにピエゾメータは7カ所に設置されているため、 $n=7$ とし、ピエゾメータで挟まれた区間を要素として、下端から順に番号を付けている。

図6を見ると、要素1ではリグロインの飽和度は0.5付近まで増加したのち、急激に低下し、100秒あたりから変化が極めて緩くなっている。このことより、間隙内に飽和度で10%程度リグロイン溶液が残留し、ごく少量づつ浸透水に溶解しているものと思われる。また、下流側の要素ほど最大飽和度が小さくなり、その出現時間にも若干の位相遅れが見られる。

要素6は最下流端の要素であり、リグロイン溶液が表面張力により多孔体内部に引き寄せられるため、リグロイン溶液が集積する傾向が見られる。

##### (2) 同定結果の精度検討

リグロインは、炭素数6~8の複合物であるため、浸出水中の濃度分析は困難である。一方、図3のキサンテン濃度に流出流量を乗じて時間で積分することにより浸出水とともに流出したキサンテンの総量 $Q_{X-discharged}$ を算出することができる。注入前およびトラップされたリグロイン溶液中のキサンテン濃度は

ほぼ同一であったことから、実験終了後カラムに残留しているリグロイン溶液の総量 $V_{column}$ は注入キサンテン総量を $Q_{X-total}$ とすると次式で計算できる。

$$V_{column} = V_{injected} \cdot Q_{X-discharged} / Q_{X-total} \quad (8)$$

ここに、 $V_{injected}$ は注入したリグロイン総量である。

(9)式で計算された実験結果に基づくリグロイン溶液のカラム間隙内残留量は19.61mlであり、リグロイン溶液飽和度の同定結果を用いて計算した同残留量は17.83mlであった。したがって、実測値及び計算値の誤差は5.9%となり、ここで用いた計算手法の精度はDXNs移動メカニズムを考察するに充分であるといえる。

#### 5. 結論

本研究では、ダイオキシン類が油や溶剤などの疎水性の液体に溶解しやすいことに着目し、疎水性流体であるリグロインにダイオキシン類似物質のキサンテンを溶解させ、水で飽和したガラスビーズ充填カラム内を浸透させる実験を行った。そして、カラム内に設置したピエゾメータの示す水圧の経時変化を計測した。一方、不飽和浸透流方程式とパウエル共役傾斜法を併用してリグロインの残留飽和度を逆解析する手法を開発し、実験結果に適用した。その結果、ダイオキシン類が油や溶剤などの疎水性の液体に溶けて多孔体中を多相流として移動する現象が定性的に明らかにされた。また、実験結果を用いて開発した疎水性液体飽和度の同定手法の精度を検討ところ、良好な結果が得られた。

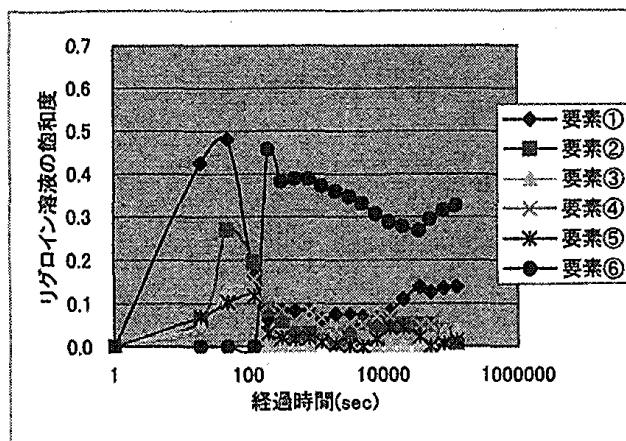


図6 リグロイン溶液飽和度の経時変化