

低透水性土壌層および硫黄導入による畑地等地下浸透水からの窒素除去技術の開発

| | |
|-------|---|
| 著者 | 川西 琢也 |
| 著者別表示 | Kawanishi Takuya |
| 雑誌名 | 平成13(2001)年度 科学研究費補助金 基盤研究(B) 研究成果報告書 |
| 巻 | 1999-2001 |
| ページ | 106p. |
| 発行年 | 2001-03 |
| URL | http://doi.org/10.24517/00052620 |



KAKEN
2000
2b

物質移動に有効な土壤中気液界面面積の測定とモデルによる推算

11680569

平成11年度～12年度科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 川西琢也
(金沢大学大学院自然科学研究科助教授)

はしがき

本研究は、有機塩素化合物等による地下水汚染の回復において問題となる、土壌液相から気相への物質移動速度を決定する因子である、土壌中の気液界面積が、土壌の気相率によってどのように変化するかについて検討を試みたものである。土壌気相には、気相の流れている部分と停滞している部分とがあると考えられるが、この2つの部分では気液間の物質移動速度が異なると考えられる。このため、気相の流れている部分と停滞している部分のそれぞれにできる界面を区別して測定できれば、それは、気液間の物質移動メカニズムの解明に大いに貢献すると考えられる。

気相の流れている部分と停滞している部分の気液界面積を区別して測定するため、本研究では、気相トレーサーを用いる方法を試みた。残念ながら、従来報告されているヘプタンをトレーサーとして用いる方法では、界面積が $1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ のオーダー以下では測定が困難であることが明らかとなり、界面積の測定方法に大きな改良が必要であることが分かった。このため、界面積そのもののデータとしては、残念ながら信頼性のあるデータは得られなかった。しかし、研究の目的のひとつである、気相の流れている部分と停滞している部分の容積の区別については、preliminaryな段階ではあるが、一応成功している。

現在、気相トレーサーを用いる気液界面積測定法の改良を行いつつあるが、本報告書では、これまでに試みた界面積測定法の検討結果、土壌気相の流れている部分と停滞している部分の区別、および、短絡流が生じた場合の気相トレーサーの応答曲線の解析、について述べることとする。

研究組織

研究代表者： 川 西 琢 也 (金沢大学大学院自然科学研究科助教授)
研究分担者： 林 良 茂 (金沢大学工学部教授)

研究経費

| | |
|--------|---------|
| 平成11年度 | 2,600千円 |
| 平成12年度 | 1,100千円 |
| 計 | 3,700千円 |

研究発表

(1) 学会誌等

川西琢也, 林良茂, 戸田任重, 川島博之,
休耕田土壌・ポットによる硝酸態窒素除去,
システム農学 16, 1, 79-82, 2000.

Hayashi, Y., Sugiyama, S., Kawanishi, T., Shimizu, N.:
Kinetics of sorption and permeation of water in glassy polyimide,
J. Membrane Sci., 156, pp.11-16, 1999.

Hossain, M. J., Takeyama, T., Hayashi, Y., Kawanishi, T., Shimizu, N., Nakamura,
R.:

Enzymatic activity of *Chromobacterium viscosum* lipase in an AOT/Tween 85
mixed reverse icellar system,
J. Chem. Tech. Biotechnol., 74, pp.423-428, 1999.

(2) 学会発表

Kawanishi, T., Kariya, S., Fujii, Y., Hayashi, Y., Flowing and Stagnant Parts of
Gaseous Phase in Partly Saturated Porous Media: Volume Ratio and Interfacial
Area, American Geophysical Union 2000 Fall Meeting, Dec. 19, 2000, San
Francisco.

目次

| | | |
|-----|-------------------------|-----|
| 第1部 | 多孔質体中気液二相流における有効界面面積の測定 | 1 |
| 第1章 | 緒言 | 3 |
| 第2章 | 理論 | 5 |
| 第3章 | 実験装置及び方法 | 8 |
| 第4章 | 実験結果及び考察 | 15 |
| 第5章 | ステップ応答からの界面面積の算出 | 19 |
| 第6章 | 吸着実験 | 24 |
| | 結言 | 28 |
| | Appendix | 29 |
| 第2部 | 多孔質体中気液二相流における気相構造の解析 | 35 |
| 第1章 | 序論 | 37 |
| 第2章 | 理論 | 41 |
| 第3章 | 実験装置及び方法 | 48 |
| 第4章 | 結果と考察 | 58 |
| | 結言 | 67 |
| | 引用文献, Nomenclature | 68 |
| | Appendix | 70 |
| 第3部 | 土壌気相流における短絡流の解析法の検討 | 77 |
| 第1章 | 序論 | 79 |
| 第2章 | 実験装置及び方法 | 81 |
| 第3章 | 実験結果及び考察 | 91 |
| | 結言 | 103 |
| | Appendix | 104 |

多孔質体中気液二相流における有効界面面積の測定

第1章 緒言

- 1-1 背景
- 1-2 既往の研究
- 1-3 本研究の目的

第2章 理論

- 2-1 三相の定義
- 2-2 土壌中の物質移動モデル

第3章 実験装置及び方法

- 3-1 実験装置
 - 3-1-1 ポーラスカラム
- 3-2 実験方法
 - 3-2-1 応答曲線の検出
 - 3-2-2 dead time の測定
 - 3-2-3 データ処理

第4章 実験結果及び考察

- 4-1 dead volume の測定結果
- 4-2 界面面積の算出

第5章 ステップ応答からの界面面積の測定

- 5-1 実験方法
- 5-2 カラム内の平均滞留時間の算出方法
- 5-3 界面面積の算出方法
- 5-4 実験結果および考察

第6章 吸着実験

- 6-1 ステンレス吸着実験
- 6-2 ガラスビーズ吸着実験
- 6-3 実験装置及び方法
- 6-3 測定結果及び考察

結言

第1章 緒言

1-1 背景

現在トリクロロエチレン (TCE) などの揮発性有機溶剤による土壤汚染が深刻化している。揮発性有機溶剤は金属部品の洗浄などに使う目的として世界中で多く使用されており、揮発度が高いため大気中に揮発することが多く、トリクロロエチレンの場合、吸入、経皮などから体内に吸収され、急性影響として、蒸気は強い麻酔作用があり、肝臓や腎臓に障害を起こす可能性がある。液体を飲み込むと肺に吸引され、化学性肺炎を引き起こす危険がある。また、中枢神経系に影響を与え、麻酔作用により死亡にいたった例も報告されている。慢性影響としては、長期間または連続的に皮膚との接触は痛みを生じ、最終的には発赤、水泡や葉傷を生ずる。

これらの揮発性有機溶剤は、使用の際にこぼれたりして土壤に混入するケースが最も多い。土壤中に混入した揮発性有機溶剤は土壤中の気相を通じて土壤に浸透し、土壤中の液相や地下水に溶解し、広範囲にわたって汚染が広がっていく。

その対策として、現在は気相を通じて揮発性有機溶剤を除去する土壤ガス吸引法 (Soil Vapor Extraction) やガススパーキング法がもっとも多く用いられている。しかしながらそれらの方法には①除去時間に長期間を要する②時間をかけても汚染物質を取り残している可能性がある、など多くの問題があり、現在もはっきりとした原因は解明されていない。解明されていない原因としては土壤中の物質移動メカニズムがはっきりと分かっていないことからくるものであり、土壤孔のサイズ (ミクロポアやマクロポアの影響) などが原因ではないかと言われているが、はっきりとしていないのが現状である。土壤中の構造に関してはモデリングにより土壤中には空気の流通しやすい部分と停滞している部分、空気の孤立している部分が存在すると考えられており、それらの各気相部分によって物質移動への貢献度は異なると考えられている。そこで本研究では土壤サンプルを用いて土壤中の気液間の有効界面面積を測定することによって土壤中の物質移動メカニズムを解明し、現在用いられている揮発性有機溶剤の回収方法での問題の原因の解決策について検討する。

1-2 既往の研究

トレーサーによる不飽和土壤中の含水率、気液界面面積の測定

トレーサー法は古くから多孔質体中における物質移動の解析に用いられてきたが、最近になって土壤不飽和帯における含水率 (Brusseau 1997)、界面面積 (Brusseau 1997, Kim et al 1997 1998, Salipalli) の測定に用いられるようになってきている。特に界面面積の測定では水相トレーサーを用いた測定方法については報告がある (Kim, Salipalli 1996)

気相トレーサーを用いた研究は Brusseau による研究が行なわれているものの、実際に気相トレーサーを用いて消え期間有効界面面積を測定した例は報告されていない。

1-3 本研究の目的

既往の研究で述べた通り、液相からの気液間界面面積の測定例は報告されているものの、気相を通じて土壌中の気液界面面積を測定した例は報告されていない。土壌中の物質移動速度は気液間界面面積に大きく影響されると考えられており、液相を通じての気液間界面面積を測定した場合には、気体の流れている部分と停滞している部分、孤立している部分を区別して測定することは不可能である。そこで本研究では気相を通じて気液間の有効界面面積を測定することを目的とする。

第2章 理論

2-1 三相の定義

土の三相から算出される基本量は、三相を定量的に把握する上で重要である。土の固相、液相、気相の模式図を Fig. 2.1 に示し、定義式を以下に示す。

・各層の定量的把握のための定義式

$$\text{真密度} \quad \rho_s = \frac{W_s}{V_s} \quad (2.1.1)$$

$$\text{仮密度} \quad \rho_d = \frac{W_s}{V} \quad (2.1.2)$$

$$\text{固相率} \quad \sigma = \frac{V_s}{V} \quad (2.1.3)$$

$$\text{液相率 (体積含水率)} \quad \theta = \frac{V_w}{V} \quad (2.1.4)$$

$$\text{空隙率} \quad \varepsilon = \frac{V_a}{V} = 1 - \sigma - \theta \quad (2.1.5)$$

$$\text{孔隙率} \quad e = \frac{V_v}{V} \quad (2.1.6)$$

自然条件下において、空隙率は変わらないが気候条件に基づく乾湿の繰り返しにより、気相と液相の割合は様々に変化を繰り返す。そして、土壌構造と密接な関係を持つ三相は、土中のガス移動に深く関与している。

2-2 土壌中の物質移動モデル

土壌中の気相部分での物質移動を考えた場合、不活性 (inert) な気体の場合と表面吸着性気体の場合では、それぞれの物質移動モデルは異なり、不活性ガスの場合は気体は土壌中を流れと拡散によって移動していく。一方、表面吸着性気体の場合は流れと拡散による移動に加え、吸脱着を起こしながら移動する (Fig. 2.2 参照)。その吸脱着速度は Henry の法則に従って、その結果、空隙率: ε_a [-], ガス濃度: C_{gas} [kg/m^3], 時間: t [s], porous media 単位体積当りの tracer 吸着量: q_v [kg/m^3], 拡散係数: D : [-], ガス流速: u [ml/s], 距離: x [m] とすると、不活性ガスと、表面吸着性ガスの物質移動はそれぞれ次式 (2.1.7)、(2.1.8) で表される。

$$\varepsilon_a \frac{\partial C_{gas}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{gas}}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_{gas}}{\partial x} \quad (2.1.7)$$

$$\varepsilon_a \frac{\partial C_{gas}}{\partial t} + \frac{\partial q_V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{gas}}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_{gas}}{\partial x} \quad (2.1.8)$$

ここで、単位面積当りのトレーサー物質質量: Γ [kg m⁻²], メディア単位体積当りの界面面積: a [m² m⁻³], 気液表面吸着係数: K_{IA} [m]とすると、porous media単位体積当りの tracer 吸着量に関して、次式 (2.1.9) (2.1.10) が成立し、その2式から次式 (2.1.11) が成立する。

$$q_V = a \cdot \Gamma \quad (2.1.9)$$

$$\Gamma = K_{IA} \cdot C_{gas} \quad (2.1.10)$$

$$q_V = a \cdot K_{IA} \cdot C_{gas} \quad (2.1.11)$$

これにより、式 (2.1.11) を式 (2.1.8) に代入すると、次式 (2.1.12) が成立する。

$$\left(1 + \frac{K_{IA} \cdot a}{\varepsilon_a}\right) \varepsilon_a \frac{\partial C_{gas}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{gas}}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_{gas}}{\partial x} \quad (2.1.12)$$

次に、蓄積項である、左辺について不活性ガスの式と表面吸着性ガスの式の比をとると、次式 (2.1.13) になる。

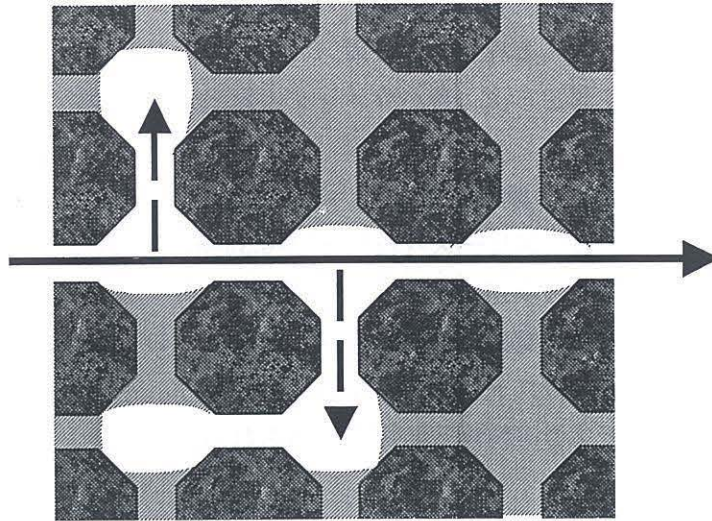
$$\frac{\varepsilon_a \left(1 + \frac{K_{IA} \cdot a}{\varepsilon_a}\right)}{\varepsilon_a} = \frac{\varepsilon_a + K_{IA} \cdot a}{\varepsilon_a} \quad (2.1.13)$$

つまりこの式 (2.1.13) が不活性ガスと表面吸着性ガスの物質移動の遅れ時間を表すのである。具体的には不活性ガスと表面吸着性ガスそれぞれの平均滞留時間の比が式 (2.1.13) と等しくなるので、

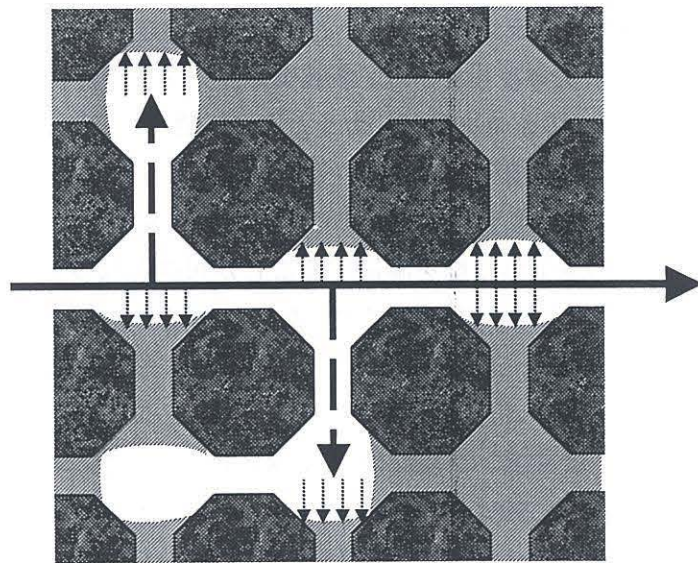
$$\frac{\varepsilon_a + K_{IA} \cdot a}{\varepsilon_a} = \frac{\text{retentiontime of adsorption gas}}{\text{retentiontime of inert gas}} \quad (2.1.14)$$

からメディア単位体積当たりの界面面積: a を算出することができる。

inert gas



adsorption gas



—→: gas flow, - -→: diffusion,→: adsorption

Fig. 2-2 mass transfer in soil

第3章 実験装置及び方法

ここでは、不活性ガスと表面吸着性ガスのインパルス応答による多孔質体中気相体積測定装置、および測定方法、各パラメータの算出方法について述べる。

Fig. 3.1 に実験装置の概略を示した。この実験装置では、多孔質体サンプルである井内盛栄堂(株)のガラスビーズ(粒径 0.3~0.5mm) 充填し、恒温水槽中に沈めたポーラスなステンレス中空カラム(以下ポーラスカラム)の両端にガス流路が接続されており、この流路に窒素ガスがマスフローコントローラーにより供給される。流路の途中にはサンプルガストレーサーが設置してあり、その出口での濃度変化よりサンプル内での窒素ガスの平均滞留時間が求められる。

3-1 実験装置

サンプルカラムは大起理化学工業株式会社にて注文制作した。サンプルカラムは内径 96mm、厚さ 2mm、長さ 200mm の円筒状のセル部分と、両端に取り付ける円盤状の葦板部分で構成され、フランジをボルトとナットで固定する。セル部分表面には直径約 2 μ m の微小孔が多数存在している。多孔質体サンプルのガラスビーズは井内盛栄堂(株)の粒径 0.3~0.5mm のものを用い、カラム内に充填した。サンプルカラムは水槽に沈めてあり、カラム中の気相圧力を変化させたとき、カラム孔における毛管圧の影響によってカラム内の気体はカラムの外に出ることができず、水のみが出入りするため、ガラスビーズ孔隙の空気飽和度を調節することが可能となっている。サンプルカラムの沈めてある水槽中の水を一定温度に保つため、水槽より大きめの恒温水槽の水をポンプで循環した。今回の一連の実験では水温は 20°C に設定した。

経路はステンレス管、ポリウレタンチューブ、テフロンチューブを用いる。マスフローコントローラーは STEC の SEC400MARK3 を用いた (appendix.1)。キャリアガスとなる N₂ は二次圧を 0.2MPa に調節してあり、キャリアガスの正確な体積流量を測定するためにガスサンプラー下流に石鹼膜流量計(容量 1.5cm³)を設置した。サンプルカラム内のキャリアガス圧力を変化させるため、経路の最後にニードルバルブ(株)ジーエルサイエンス ST-XF2)を設置した。その圧力をサンプルカラム前後に設けられたマンメーターで測定し、この平均をサンプルカラム内のキャリアガス圧力とした。経路の途中に容積 500ml 程度のダンパーを設置し、ガスサンプラーの切り替え時に発生する急激な圧力変動を緩和している。

トレーサーガスにはヘリウムガスおよびノルマルヘプタンガスを用い、トレーサーガスインジェクターとして、2cc の検量管を接続した(株)島津製作所のガスクロマトグラフ

用ガスサンプラーを用いた。サンプルカラム出口のガスをガスクロマトグラフに投入するためのガスサンプラーには六方コックを用いた。圧力の高いガスクロマトグラフ側経路のガスで置換されたサンプルシリンダー内のガスが、サンプラー切り替えの際に実験経路に入り、ガスの体積流量に影響が及ぶことを防ぐため、Appendix.2のように六方コックは2つ用いた。六方コックは両方共にジーエルサイエンス(株)のソレノイドモーター駆動自動切換え六方コック AU-SF6 を用いた。六方コックのモーターを、(株)KEYENCE の PLC、KV-10AR のリレーで制御した。サンプルシリンダーとして 0.5cc の検量管を六方コックに取り付けた。この検量管中のトレーサー濃度を(株)日立製作所のガスクロマトグラフ G-3000 の TCD (ヘリウム用) および FID (ヘプタン用) を使って検出できるようになっている。ガスクロマトグラフ出力は(株)KEYENCE PC カード型データ収集システム NR-250 (appendix.3) を用いてデジタル変換し、パソコンに取り込んだ。

3-1-1 ポーラスカラム : porous column

今回我々がサンプルカラムの中の空隙率を自由に設定するために、このポーラスカラム中の空隙率を変化させる方法として、カラム中の含水量を自由に変化させることにより空隙率変化を起こす方法を考案した。そのためには、水のみを自由にカラム内外に出入りさせ、気体はカラム外に出ないようにする必要があった。この目的を達成するためにポーラスカラムには表面に約 $2\mu\text{m}$ の pore が表面に多数存在している。今回我々の研究を実施するにあたりこのポーラスカラム表面の pore が重要な働きをなす。Fig. 3.2 のようにカラムの表面に多数存在する pore が毛細管の働きをなし、水が浸透している。カラム内に進入した水はニードルバルブで圧力をかけることにより自由にカラム外に出て行くが、ガスは毛細管の働きにより、水圧と毛管圧 (capillary pressure P_c) の和以上のニードルバルブによるガスの圧力 (bubbling pressure) がかかるまではカラム外に流出しない。今回、我々がこのような性質を持つポーラスカラムを用いることにより、ポーラスカラム内部の空気飽和度を自由に設定することが可能となった。

3-2 実験方法

ガラスビーズの詰まったサンプルカラムを含む系全体に一定流量の窒素ガス流通させ、置換する。トレーサーガスインジェクター(六方コック)を用いて 1.5ml のヘリウムガスおよびヘプタンを、カラム入口へ通じる流路に投入し、カラム出口でのヘリウムガスおよびヘプタンの濃度の経時変化を、ガスクロマトグラフを用いて検出、パソコンで記録する。以下に詳細を述べる。

3-2-1 応答曲線の検出

ガラスビーズの充填

サンプルカラムのセルの片側に蓋板を取り付け、もう一方の面を上に向ける。ガラスビーズを入れていき、ある程度入ったらセルをたたいて振動を加え、より密に充填する。上端までガラスビーズが詰まったらもう片方の蓋板を取り付けるボルトとナットでしっかりと固定する。

圧力・流量の設定

まず、サンプルカラムに窒素ガスを流入する。マスフローコントローラーの流量は 1ml から 100ml まで設定可能であるが、本実験では 5ml に固定した。

ニードルバルブでやや圧力をかけた状態でサンプルカラムを水槽に沈める。圧力の調節をはじめる前にこの状態で圧力が安定するのをしばらく待つ。

圧力はサンプルカラム前後のマノメーターで測定した値の平均をカラム内ガス圧力とし、そこからサンプルカラム中心までの水深を引いた値を毛管圧 P_c (capillary pressure) とする。本実験での水深は 93mm である。

設定圧力は毛管圧を上げていった時と下げていった時で区別して考える必要がある。増圧過程と減圧過程では同じ毛管圧でもサンプルカラム中の気相構造は異なると考えられるからである。

増圧過程を測定するにあたってまず、圧力を十分に下げる。目安として毛管圧が 0mm になるまでニードルバルブを開放する。これ以上下げると経路に水が侵入するので注意する。圧力が安定したら、ニードルバルブを徐々に閉めていき、目的の毛管圧に調節する。

減圧では初めにカラム内の空気飽和度が 1 になるまで圧力を上げる。本実験装置では毛管圧が 400mm 程度あれば空気飽和度は 1 となる。圧力が安定したら、ニードルバルブを徐々に開放していき、目的の毛管圧に設定する。

ガスサンプラー・ガスクロマトグラフの設定

ガスサンプラーの切り替えを制御する、プログラマブルコントローラーの時間設定を行う。本実験では、Appendix.1 に示したように、サンプラーが切り替わり、ヘリウムの場合 30 秒周期で、ヘプタンの場合 3 分周期で、サンプルガスがガスクロマトグラフに投入される。

ガスクロマトグラフの電源を入れ、TCD で N_2 中のヘリウムを、FID でヘプタンを検出でき、検出値を PC カードで読み込めるように設定する。ガスクロマトグラフの信号線が接続された A/D 変換カードをパソコンの PC カードスロットに装着し、専用のレコーダーソフト : WAVE THERMO を立ち上げる。トレーサーガス投入と同時に測定を開始できるように設定する。ガスクロマトグラフ設定の詳細を Appendix.2、WAVE THERMO の設定の詳細を同じく Appendix.4 にまとめた。

測定

検出値のベースラインが安定したらトレーサーガスインジェクターにヘリウムガスを充填し、経路に投入する。同時にガスサンプラーのプログラマブルコントローラーを始動する。これにより、サンプルカラム出口のヘリウムガス濃度の経時変化が自動的に測定できる。ヘリウムガスが検出されなくなったら測定を終了し、データを CSV 形式で保存する。

3-2-2 dead time の測定

サンプルカラム中の平均滞留時間を知ることは、その気相構造を予測するうえで重要である。上記の方法で検出したヘリウムおよびヘプタンのトレーサー濃度の経時変化データからは、平均滞留時間を算出することができる（算出法は後述する）。しかしながらトレーサーはサンプルカラム中だけでなく、経路も通過しており、カラム中の平均滞留時間のみを算出するためには経路の平均滞留時間(dead time)を測定する必要がある。

測定法はほぼ 3-2-1 と同じなので相違点のみを述べる。

サンプルカラムからセルをはずし、2 枚の蓋板を直接つなぎ合わせる。圧力はニードルバルブを開放から少し圧力をかけた状態にし、流量は 1~10ml の間で 3 点設定する。この状態で測定を行い、3-2-3 の方法で算出される時間が dead time となる。

3-2-3 データ処理

ガスクロマトグラフの TCD および FID からの出力データを、横軸を時間、縦軸を検出値でプロットすると Appendix 5(a) のようになる。(a) の一つ一つのトレーサー反応曲線の面積を、トレーサーの投入時間に対してプロットし、全面積で基準化したものを Appendix 5(b) に示す。(a) のトレーサー反応曲線の面積はトレーサーの濃度に比例しているため、(b) はトレーサーの滞留時間分布関数 $C(t)/M$ と等しい。流量を q とし、ヘリウムガスおよびヘプタンガスの経路を含めた平均滞留時間 τ 、

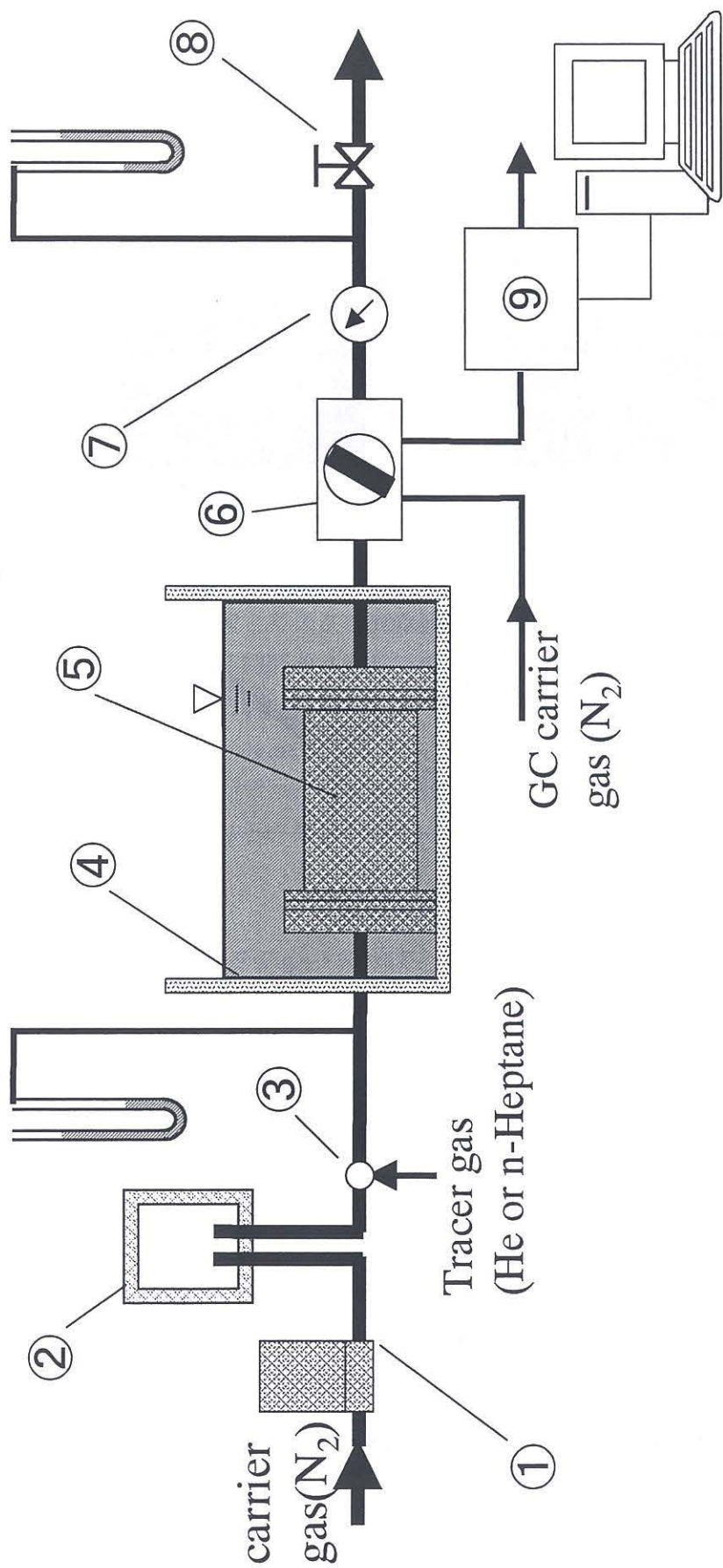
$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} C \cdot t dt}{\int_0^{\infty} C dt}$$

データは連続していないため、実際には以下のような計算を行う。

$$\tau = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} (t_{i+1} - t_i) \cdot (C_{i+1} \cdot t_{i+1} + C_i \cdot t_i)}{\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} (t_{i+1} - t_i) \cdot (C_{i+1} + C_i)}$$

$C_i: t=t_i$ における C

実際は経路を含めた平均滞留時間が求まるため、3-2-2の方法で測定したデータから同様の計算を行い dead time を求めておく。そして実際の測定したデータから同方法により平均滞留時間を計算し、この dead time を引いた値がカラム内の平均滞留時間となる。



- ① mass flow controller ② air damper ③ gas injector
- ④ thermostat water bath ⑤ porous column ⑥ gas sampler
- ⑦ soap-film flow meter ⑧ needle bulb ⑨ gas chromatography

Fig. 3-1 Experimental apparatus

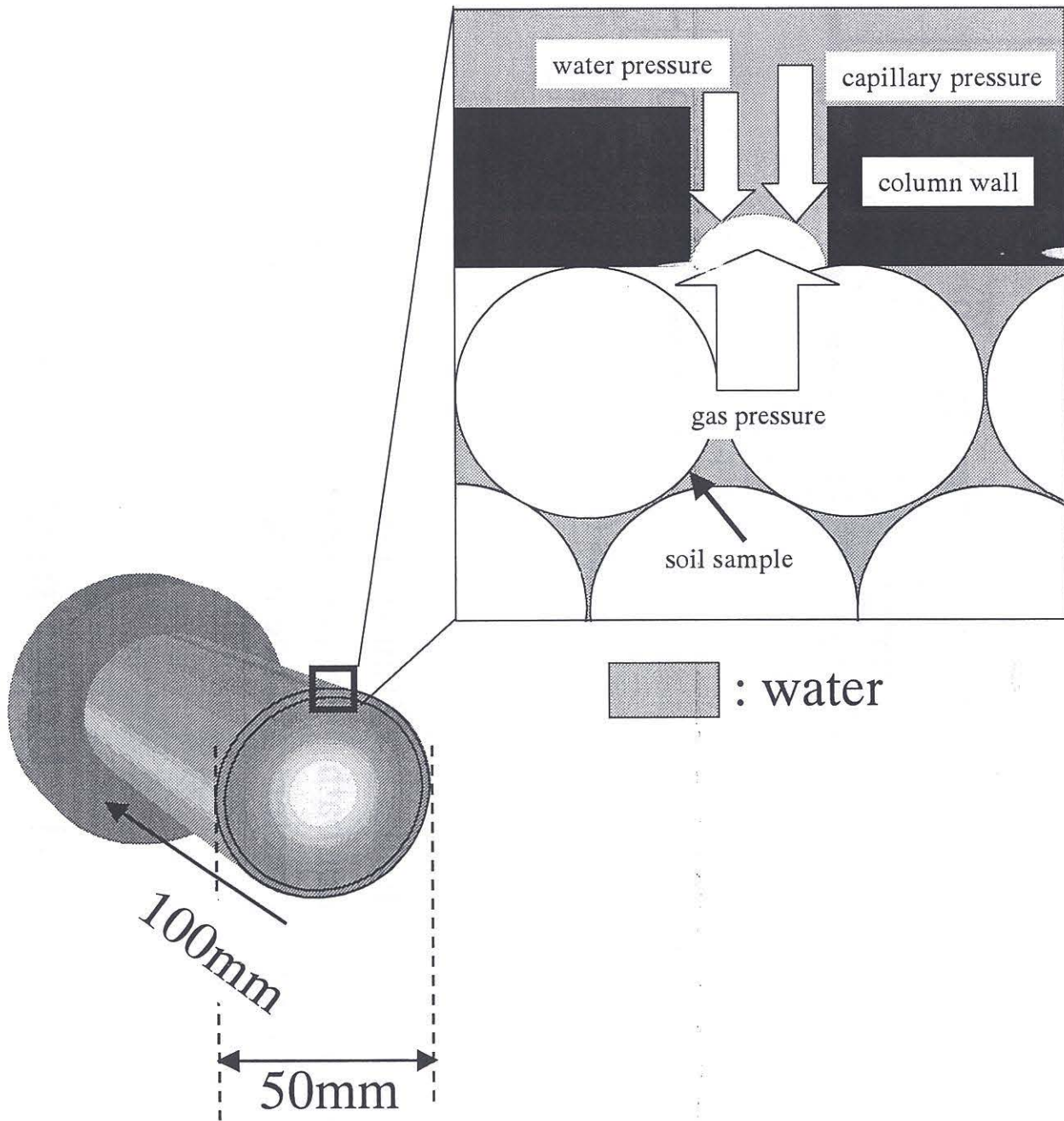


Fig. 3-2 Interfacial characteristic of porous column

第4章 実験結果及び考察

トレーサーのインパルス応答により、サンプルカラムの見かけの空気飽和度を求めるのに必要となる dead volume を測定し、その値を用いて算出した見かけの空気飽和度を任意の流量、毛管圧に設定して、測定した。各条件での測定は各流量について2回測定し、その平均の滞留時間を用いた。

本章では流量を変化させることにより、求まる平均滞留時間（ヘリウムとヘプタン）から界面面積の算出結果について検討する。

4-1 dead volume の測定結果

表面多孔質体カラム内での平均滞留時間を測定する前にインジェクター以降の経路の体積とガスクロ内の経路の体積を知る必要がある。実際の測定の場合は求めた平均滞留時間から経路での平均滞留時間を引いた値を使う。ポーラスセルを外した状態で、応答曲線からトレーサーの平均滞留時間を算出し、平均滞留時間とガス流量から dead volume を算出する。測定は流量 q が 1ml/min、2.5ml/min、4ml/min についてそれぞれ3回ずつ行った。横軸に $1/q$ [s/ml] を、縦軸にトレーサーの平均滞留時間 τ [s] をプロットすると、傾きが体積 [ml] となる。

$$\tau = V_d / q$$

V_d : dead volume [ml]

結果を Fig.4-1 に示す。

dead volume は 6.304 ml となった。

4-2 界面面積の算出

まず最初に、圧力を空気飽和度 S_g がほぼ 1 である状態までニードルバルブを閉め、その状態でヘリウムとヘプタンについて流量 $Q = 2,5,10$ [ml min⁻¹] にて平均滞留時間を測定し、式 (2.1.14) を用いて、界面面積を算出した結果を Table4-1 に示す。我々の予想ではカラムの中がほぼ気相の状態であるため、測定される界面面積はガラスビーズの表面積 a_0 とほぼ同じ値となると考えていた。しかしながら算出した界面面積はガラスビーズの表面積 a_0 とは程遠い値となった。原因として以下のことが考えられた。

- (1) ヘプタンが経路に用いたステンレスに吸着している。
- (2) ヘプタンがガラスビーズに吸着している。
- (3) 式 (2.2.14) から K_{M} 値が非常に小さい (0.233 μ m) ため、あまり小さい値の界面面積の測定は不可能である。

以上のことから、インパルス応答以外の方法で界面面積の測定を試みる手段についての検討と、このままインパルス応答を用いる方法の2種類の方法について検討する必要があると考え、その結果について次の章から述べる。

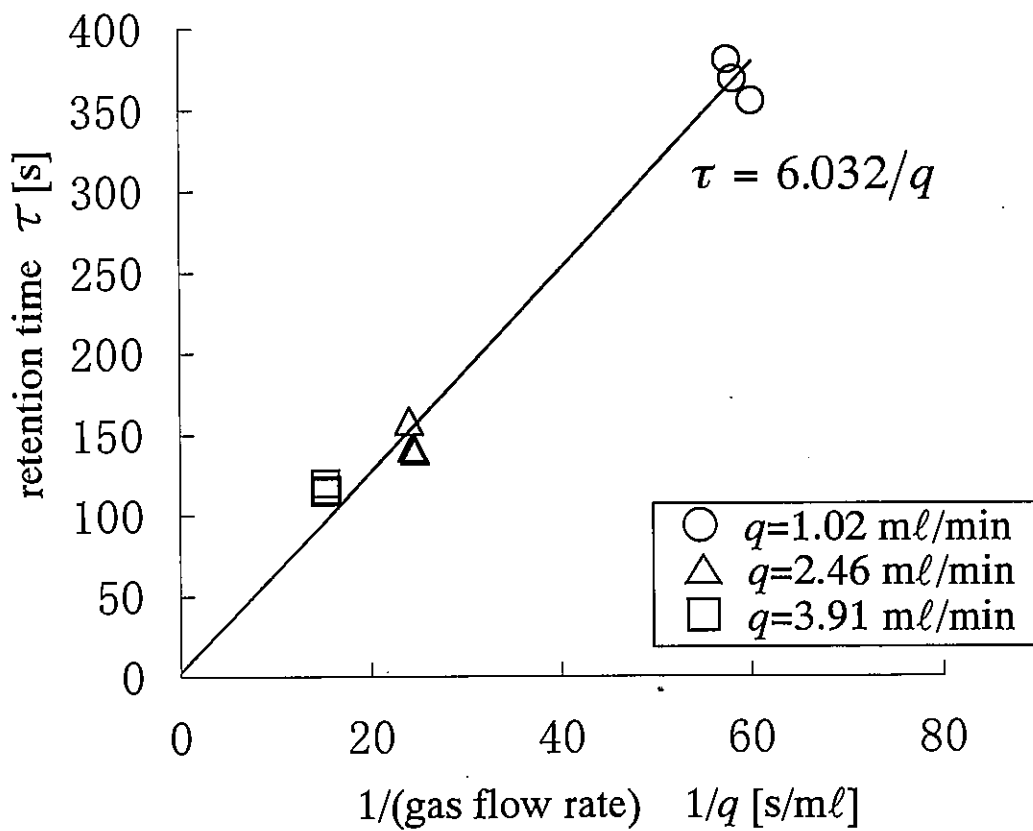


Fig.4-1 Equation of dead volume.

| | Estimated interfacial area | | |
|---|----------------------------|--------------------|--------------------|
| Q [ml min ⁻¹] | 2 | 5 | 10 |
| P_c [mmH ₂ O] | 2.75×10^2 | 2.86×10^2 | 3.05×10^2 |
| τ_{He} [s] | 3.64×10^2 | 2.92×10^2 | 1.44×10^2 |
| τ_{Hexane} [s] | 4.42×10^3 | 1.35×10^3 | 7.26×10^2 |
| ϵ_a [-] | 0.352 | | |
| K_{IA} [μ m] | 0.233 | | |
| a [m ² m ⁻³] | 1.69×10^7 | 5.46×10^6 | 6.10×10^6 |
| a_0 [m ² m ⁻³] | 9.71×10^3 | | |

Table. 4-1 Estimated interfacial area

$$(S_g \doteq 1)$$

第5章 ステップ応答からの界面面積の算出

4章でも述べたとおり、既存の方法では正確な界面面積を算出することができなかつた。この原因として経路にトレーサーであるヘプタンが吸着している可能性があるわけだが、この吸着を考慮した上で、界面面積を測定することができるか否か可能性を検討してみる。そこでこの章では、界面面積をインパルス応答から求めるのではなく、ステップ応答から求める方法を述べ、その結果について検討する。なお、実験装置については3章で述べた装置と全く同じであるので省略する。

5-1 実験方法

インパルス応答は経路にトレーサーを一定量、インパルスのように投入したのに対し、ステップ応答の場合、あらかじめ経路中にトレーサーをしばらく流す。カラム出口でのトレーサー濃度が定常であることは、カラム内のトレーサーの濃度と経路への吸着量が平衡になることと同様であると考えられる。そこで、カラム出口でのトレーサー濃度が定常であると判断できるまで、トレーサーを流しつづけ、十分定常であると判断できた時にトレーサーの注入を止める。そのときの時間を0として、その時間からカラム出口での濃度が検出されなくなるまで濃度変化を測定する。実際のデータの例を Fig. 5-1 に示す。

5-2 カラム内の平均滞留時間の算出方法

平均滞留時間の計算には同様に3-2-3の計算を用いるわけだが、カラム内の平均滞留時間を求めるには実験により求めた平均滞留時間から経路での平均滞留時間を引く必要がある。そのため、実験と同じ流量、圧力において、カラムをはずした状態で同様の測定を行い、その測定から求まる平均滞留時間を測定し、その値を dead time として、実際の測定から得られる平均滞留時間から引くことにより純粋なカラム内の平均滞留時間が得られる。その様子を示したものを Fig. 5-2 に示す。

5-3 界面面積の算出方法

ここでは、実際にカラム内の界面面積を求めるための手段を述べる。測定により得られたカラム内の平均滞留時間からカラム内でのトレーサー吸着量がわかる。その、トレーサー吸着量から界面面積を算出するのである。今、任意の時間における各ピークの面積を S (管路のみ) , S' (管路+カラム) [$v s$]、トレーサーガスの検出濃度を C (経路のみ) , C' (経路+カラム) [mol m^{-3}]、 S と C の比例係数を k [$\text{mol s m}^{-3} v$]、トレーサー分子量を m [kg]、ポーラスメディア単位体積当たりのトレーサー吸着量を q_v [kg/m^3]、ポーラスメディア内と管路へのトレーサー吸着量を q [kg]、管路へのトレーサー吸着量

を q' [kg]、ポーラスメディア内と管路の気相部分のトレーサー量を q_b [kg]、管路の気相部分のトレーサー量を q_b' [kg]、カラム容積を V_{cell} [m³]をすると、

$$q = m \times \int_0^{\infty} C \cdot dV - q_b \quad (5.3.1)$$

$$q' = m \times \int_0^{\infty} C' \cdot dV - q_b' \quad (5.3.2)$$

が成立し、上の二式から単位体積あたりのトレーサー吸着量 q_v について、

$$q_v = \frac{q - q'}{V_{cell}} \quad (5.3.3)$$

$$q_v = a \cdot K_{LA} \cdot C_{gas} \quad (5.3.4)$$

が成立する。

実際の測定ではヘリウムとヘプタンの平均滞留時間の比を求めることによって界面面積が算出されるので、実際の処理は (2.1.14) の計算式から今までと同様に界面面積を算出することができる。

5-4 実験結果および考察

ステップ応答からの界面面積の測定結果を Table 5-3 に示す。この実験でも空気飽和度がほぼ1であるような圧力設定の元で行なっており、計算から求めた界面面積 a がガラスビーズの表面積 a_0 とほぼ同じ値になるはずであるが、未だに二桁のオーダーのずれがあることが分かった。以前のステップ応答の結果よりは改善されたが、この結果ではいまだ正確な界面面積を測定できたとはいえない。原因としてはステップ応答の場合、経路への吸着は考慮できるものの、ガラスビーズへの吸着を考慮して界面面積を算出することができないため、このように大きくずれた結果が得られたと考えられる。

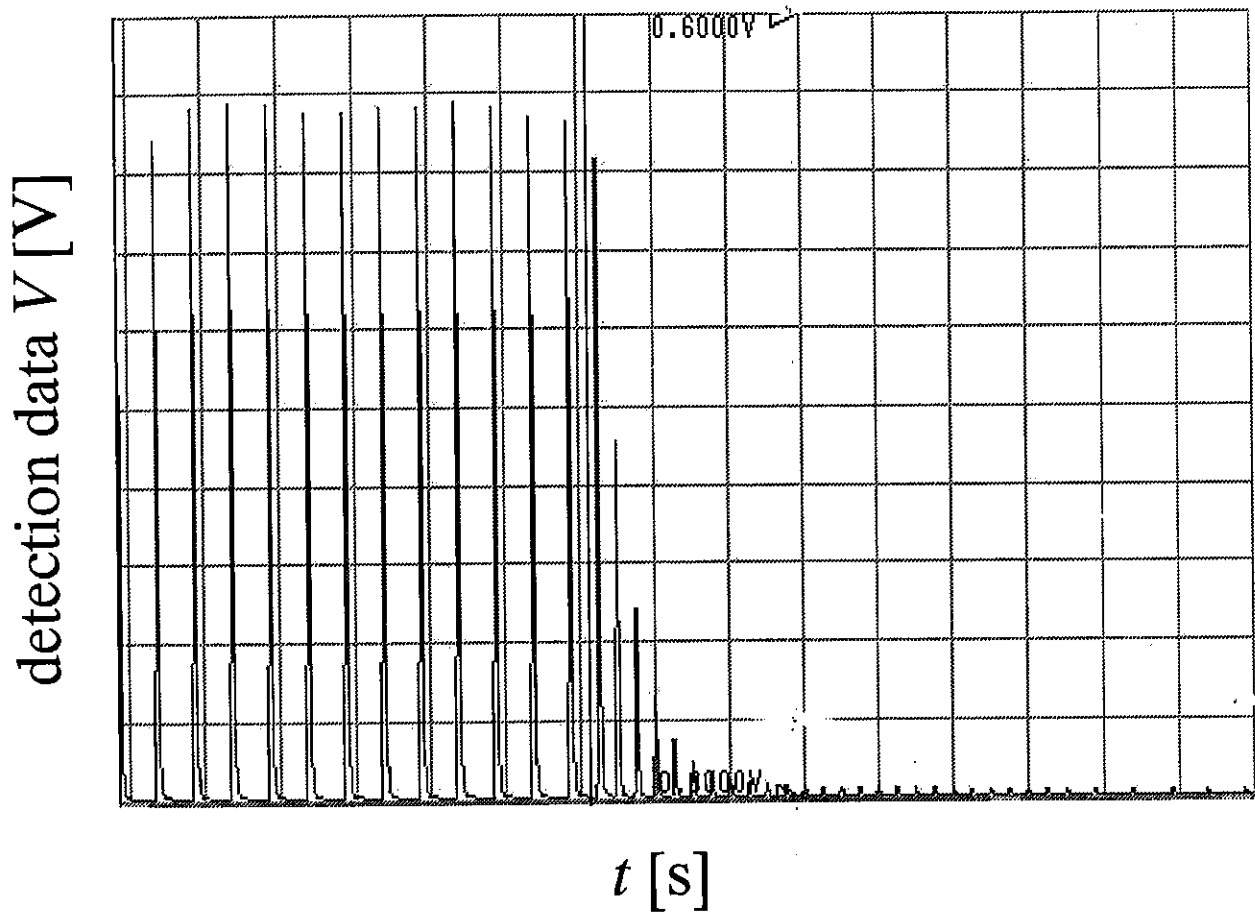


Fig. 5-1 response curve of step reply

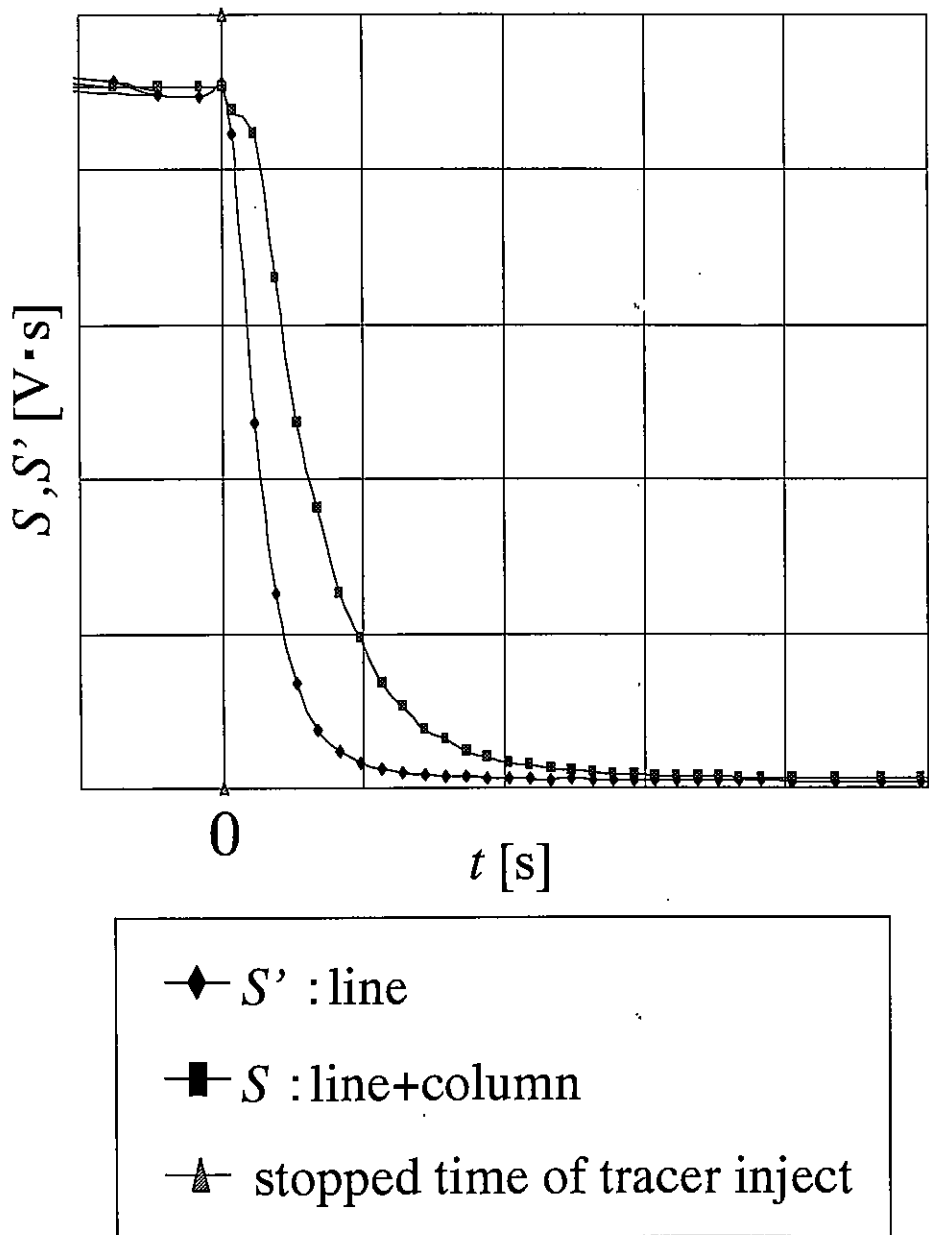


Fig. 5-2 estimated of retention time

| tracer | He | | n-Heptane | |
|---|---------------------|-------------|-----------|-------------|
| | line | line+column | line | line+column |
| τ [s] | 506 | 988 | 756 | 1070 |
| Q [ml/s] | 0.0311 | 0.0314 | 0.0891 | 0.0846 |
| $\tau \cdot Q$ [ml] | 15.74 | 31.03 | 67.39 | 90.54 |
| a [m ² /m ³] | 7.729×10^5 | | | |
| a_0 [m ² /m ³] | 9.71×10^3 | | | |

Table. 5-1 estimated of interfacial area by step reply
($S_g \doteq 1$)

第6章 吸着実験

5章から分かるように、ステップ応答の場合、トレーサーガスのガラスピースへの吸着をあまり考慮することができないため正確な界面面積が測定できないことが分かった。そこで測定方法としてはインパルス応答を用い装置の改良をすることによって正確な界面面積を測定できるようにすることが最善の手段であると判断した。そのためこの章では実際に経路であるステンレスやガラスピースに吸着しているか否かを調べ、その結果について検討する。

6-1 ステンレス吸着実験

トレーサーとなるヘプタンが経路であるステンレスに吸着しているか否かを確認するために実験体カラムである表面多孔質体カラムを普通のステンレスカラム（サイズはすべて同じ）に変更し、インパルス応答による応答曲線をヘリウムとヘプタンについて測定する。もし、ステンレスへの吸着がなければ、ヘリウムとヘプタンの応答曲線は同じ軌跡を描くはずである。

6-2 ガラスピース吸着実験

同様に、トレーサーとなるヘプタンが、多孔質体サンプルであるガラスピースに吸着しているか否かを確認するために実験体カラムである表面多孔質体カラムを普通のステンレスカラム（サイズはすべて同じ）に変更し、その中にガラスピースを充填してインパルス応答による応答曲線を6-1と同様に行なう。こちらの測定においても、ガラスピースの吸着がなければヘリウムとヘプタンの応答曲線は同じ軌跡を描くはずである。

6-3 実験装置及び方法

実験装置については6-1、6-2で述べたように表面多孔質体カラムの代わりにステンレスカラムを用いる。また、今回は水に沈める必要がないため水槽は用いていない。その他の装置については3章と全く同じであるため、説明は省略する。

また、実験方法についても3章で述べた方法と全く同じように応答曲線を測定し、その曲線から平均滞留時間を測定するのでここでは省略する。

6-3 測定結果及び考察

ステンレス吸着実験におけるトレーサーの応答曲線とそのときの平均滞留時間を Fig. 6-1 に示す。また、ガラスピース吸着実験におけるトレーサーの応答曲線とそのときの平均滞留時間を Fig. 6-2 に示す。横軸はトレーサーのカラム内平均滞留時間 τ で正

規化した時間であり、縦軸はトレーサー濃度 C をその全量 M で除した後、応答曲線下の面積が 1 になるよう、横軸の正規化に用いた τ をかけ、対数軸とした。平均滞留時間で正規化されたトレーサーの滞留時間分布曲線であるといえる。

Fig. 6-1 から、ヘリウムとヘプタンではテイリングに若干の違いが見られたことから、ステンレスへの吸着はあまり大きく影響はないものの、ピークの高さには大きくずれが生じていることから、経路を通過する過程で何らかの影響が起きていることがわかった。

また、Fig. 6-2 から、テイリングもピークの高さも大きく異なる結果が得られた。このことからヘプタンがガラスビーズに吸着していることが確認できた。

以上のことからヘプタンとガラスビーズという組み合わせではうまく測定することができないということがはっきりと確認することができた。

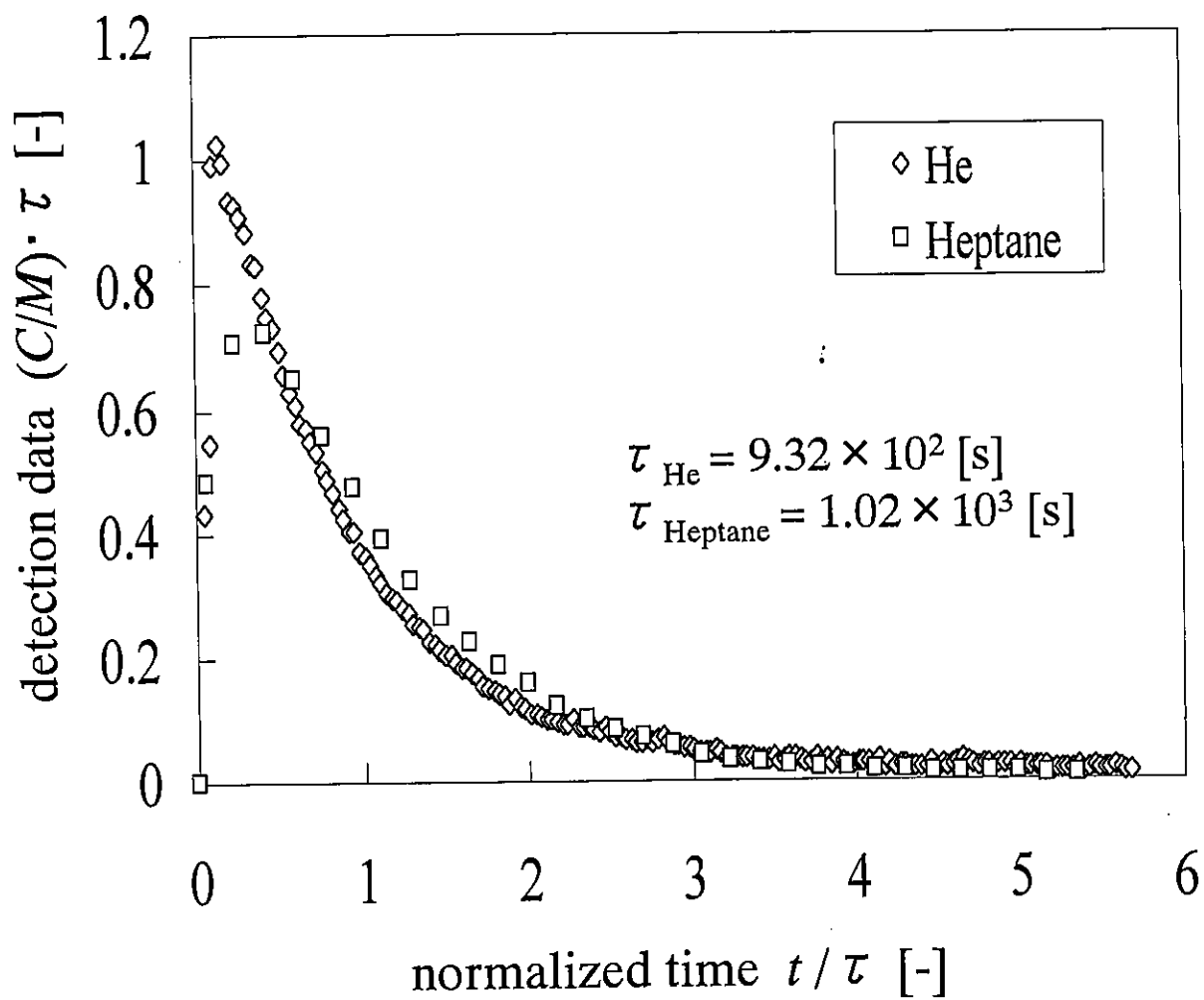


Fig. 6-1 response curve of stainless adsorption experiment

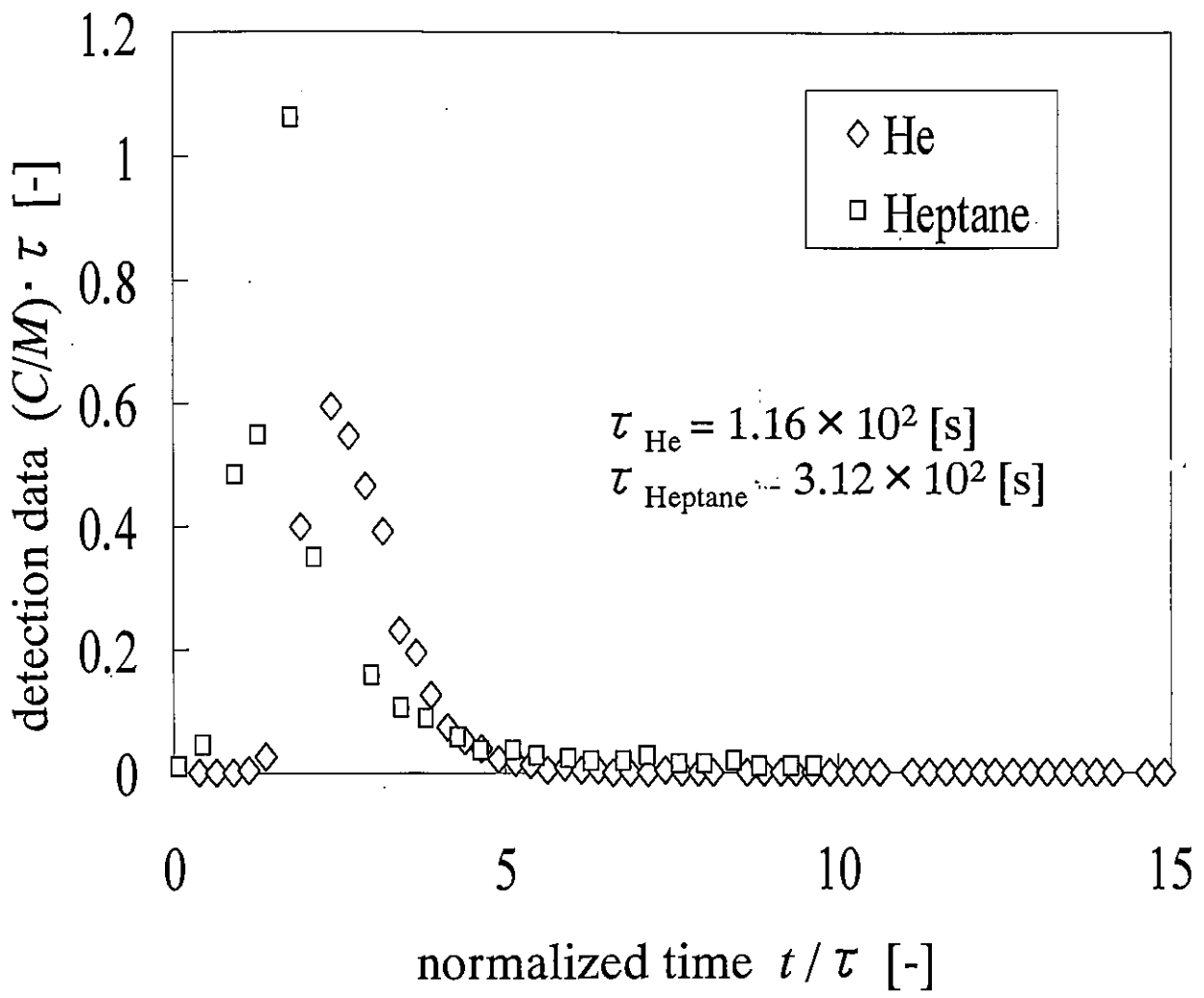


Fig. 6-2 response curve of glass beads adsorption experiment

結 言

本研究では土壌サンプルであるガラスビーズを充填した多孔質体カラムを用いて、そのインパルス応答から気液間の有効界面面積を測定する技術の開発を試みる実験において次のことが分かった。

- 1) 現行の実験装置では正確な界面面積を測定することは困難である。
- 2) トレーサーであるヘプタンが経路及びガラスビーズに吸着していることが確認された。
- 3) ステップ応答から界面面積を測定することを試みたがこちらも正確な界面面積を測定することができなかった。

過去では液相トレーサーからの測定にとどまっていた界面面積の測定について我々は気相からインパルス応答を測定することによって、界面面積の測定技術の開発を試み、現段階ではまだ技術の確立は困難であると判断された。

今後の課題として気液界面以外に吸着しないトレーサーを探索する必要がある。また、その他に K_{La} 値が小さすぎる ($0.233\mu\text{m}$) ため、測定しようとする界面面積が小さい場合 ($a < 10^5$)、界面面積の測定そのものが困難である可能性がある。その問題の解決のために、現在液相となる水に界面活性剤を入れ、吸着性トレーサーが気液界面に吸着されやすくなるかどうか検討を行なう。界面活性剤を入れることにより K_{La} 値を大きくすることができれば、より大きな界面面積を測定することができるのではないかと考えている。この問題についても吸着性トレーサーと界面活性剤の組み合わせを考える必要がある。いずれにしても多くの問題があるが、今回明らかになった問題点を順次解決して、界面面積を、気相トレーサーを用いて測定する技術の開発を目指していく必要がある。

Appendix.1

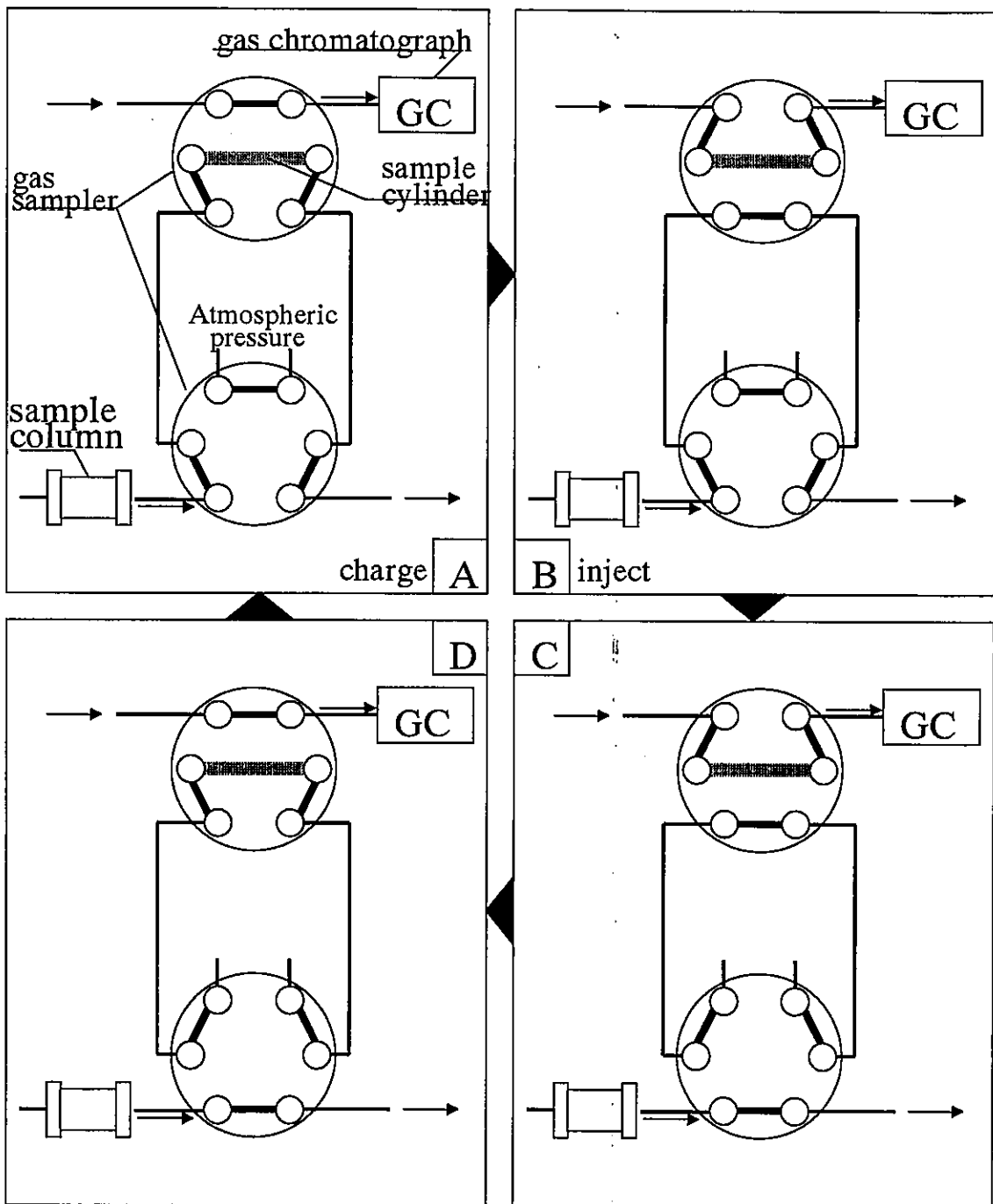
マスフローコントローラーSEC400MARK3

仕様

| | |
|--------------------------|--|
| 接ガス部材質 | SUS-316, バイトン |
| バルブ形式 | RO |
| 標準流量レンジ (N2 換算フルスケール) | 100ml/min |
| 流量制御範囲 | 5~100%F.S. |
| 応答性 | 6 秒以内 |
| 精度 | ± 2% F.S. |
| 直線性 | ± 1% F.S. |
| 繰り返し性 | ±0.2% F.S. |
| 動作圧力範囲 | 50~300Pa (d) 0.5~3.0kgf/cm ² (d) |
| 耐圧 | 1000kPa 10kgf/cm (g) |
| 外部リークレート | 1×10 ⁻⁸ Pa・m ³ /s (He) 以下 1×10 ⁻⁷ atm・cc/sec (He) 以下 |
| 使用可能周囲温度 | 5~50℃ (精度保証: 15~35℃) |
| 使用可能周囲湿度 | 85%RH 以下 |
| 流量設定信号 | 0~100%に対し 0~5VDC (入力インピーダンス 1MΩ 以上) |
| 流量出力信号 | 0~5VDC (出力インピーダンス 2MΩ) |
| 駆動電源 | +15V±5%DC 60mA, -15V±5%DC 150mA |
| 標準継手 | 1/4" SWL |
| 面間×高さ×幅 | 127×115.5×25.5 |

仕様書から転載

Appendix.2



Appendix.3

PC カード型データ収集システム：NR-250 (株KEYENCE)

仕様 (23°C室温における)

| | |
|------------|--|
| 機能 | アナログ電圧→デジタル電圧 |
| A/D 変換方式 | 逐次比較方式 |
| インターフェース規格 | PCMCIA2.1/JEIDA4.2 TYPEII |
| 入力信号 | |
| 入力点数 | 16ch |
| アナログ電圧入力 | レンジ ±10V, ±5V, ±2.5V, ±1V, ±0.5V, ±0.25V |
| 熱電対入力 | 熱電対 K・J・E・T (非接地型) |
| 最大入力電圧 | ±30V |
| 入力インピーダンス | 1MΩ 以上 |
| 測定精度 | |
| アナログ入力 | ±0.1% of F.S. (±0.25V レンジのみ ±0.2% of F.S.) |
| 熱電対入力 | ±0.1% of rdg ±1°C (基準接地点補償 ±0.5°C) |
| 変換 | |
| 分解能 | 14bit |
| 変換精度 | ±1LSB |
| サンプリング速度 | 最大 100ms |
| トリガモード | ソフトウェア又は外部トリガ |
| 画面ドット数 | 640×480 又は 1024×768 |
| 消費電力 | 200mA 以下 |
| 使用周囲温度 | 10~35°C |
| 使用周囲湿度 | 20~80%RH (結露しないこと) |
| 重量 | 300g |

仕様書から転載

Appendix.4

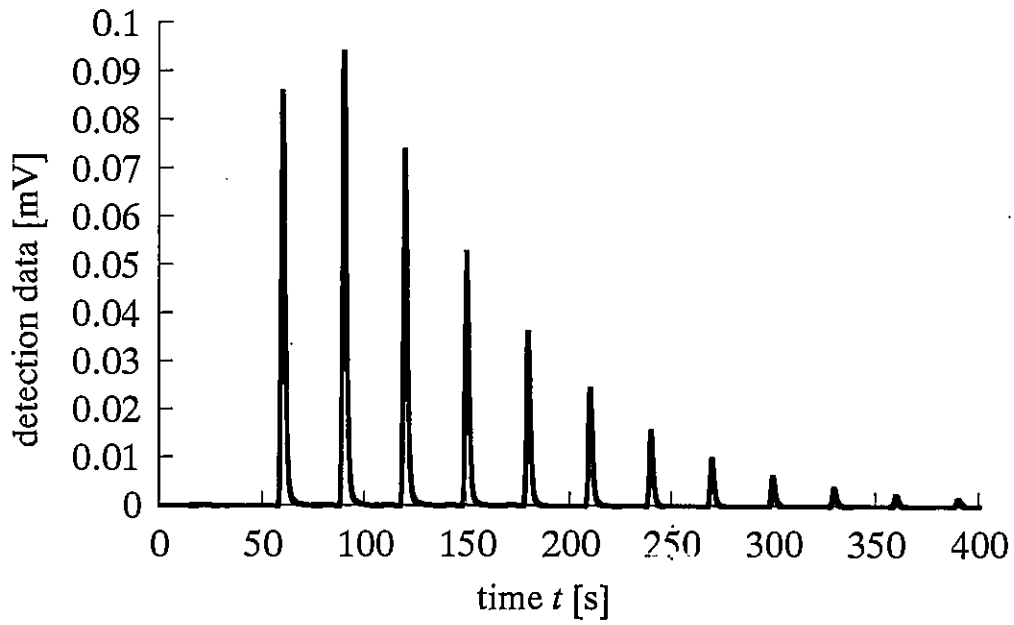
ガスクロマトグラフ G-3000 設定

| | |
|----------------|--|
| カラム | MESH RANGE 60/80 SUPPORT Silica gel 1/8inchO.D.×0.5M(SUS) |
| 温度 | カラム 100°C INJ 150°C DET, TCD 100°C |
| キャリアーガス | 元圧 3.0 kgf/cm ² 一側流路カラム入口圧 1.2 kgf/cm ² 二側流路カラム入口圧 1.2 kgf/cm ² |
| TCD 電源の SIGNAL | NEG(-) |
| TCD 電流 | 50mA |
| TCD ゲイン | 10 |

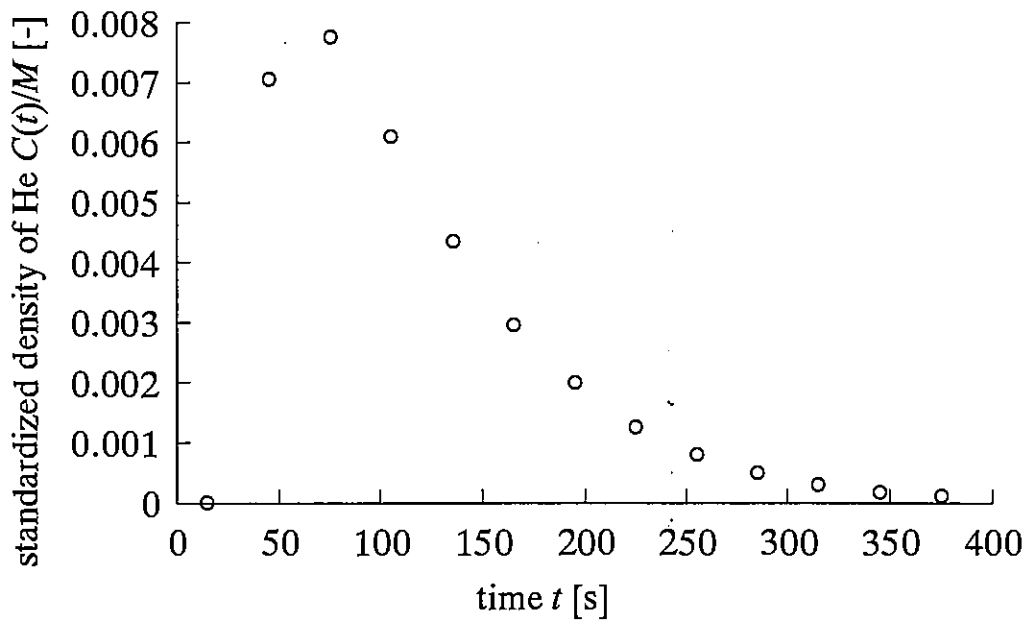
データ収集システムレコーダソフト WAVE THERMO 設定

| | |
|----------|---|
| レンジ | 検出値測定 ±0.25 mV 検出タイミング ±10 V |
| 測定速度 | 100 ms |
| チャート速度 | 10 s/div(標準) |
| 記録開始トリガー | 外部トリガー |
| 記録終了トリガー | トリガーなし |

Appendix.5



(a) Example of experimental data



(b) Residence time distribution

多孔質体中気液二相流における気相構造の解析

- 第1章 序論
 - 1-1 背景
 - 1-2 既往の研究
 - 1-3 本研究の目的
- 第2章 土壌構造とガスの移動機構
 - 2-1 土壌構造
 - 2-2 理論
- 第3章 実験装置および方法
 - 3-1 実験装置
 - 3-1-1 ポーラスカラム
 - 3-1-2 レファレンスカラム
 - 3-2 実験方法
 - 3-2-1 dead volumeの測定法
 - 3-2-2 空気飽和度の測定法
 - 3-3 データの処理法
 - 3-3-1 retention timeの算出法
 - 3-3-2 dead volumeの算出法
 - 3-3-3 各条件下における見かけの空気飽和度の算出法
 - 3-3-4 各条件下におけるカラム内の毛管圧の算出法
- 第4章 結果と考察
 - 4-1 実験結果および考察
 - 4-1-1 dead volumeの測定結果
 - 4-1-2 見かけの空気飽和度の算出結果
- 結言
- Appendix
- Nomenclature
- Literature cited

第1章 序 論

1-1 背景

近年、土壤中に浸透した様々な有害物質による汚染が問題視されている。土壤の汚染は農作物に直接影響を与えるだけでなく、土壤が汚染されると、土壤浸透水によって地下水、河川、湖水等を引き起こす。さらには土壤分解ガスの大気中への放散といった二次汚染も誘発するため、問題は非常に複雑化している。

これらの汚染対策として、地下水を汲み上げてエアーストリッピングや活性炭による吸着などの処理を施す方法や、土壤ガスの吸引による除去法、または汚染土壤の風乾による除去法などが実施されている。中でもトリクロロエチレン (TCE) などの揮発性有機溶剤による汚染対策としては、土壤ガス吸引法 (Soil Vapor Extraction) による除去法がある程度確立されているが、回収の際、土壤中の液相から気相への汚濁物質の除去速度がどのようなメカニズムによって決まるのかについては、いまだ明らかにされていない。

土壤中において汚染物質は、土壤水 (地下水) に溶け込み、水と共に移動したり、土壤への吸着を受けながら蒸気の形で拡散移動したりする。つまり土壤汚染の改善を考えた場合、土壤中での物質移動機構を解明することが前提となる。そのためには、土壤中気液間の物質移動速度を定めるパラメータである気液界面面積および物質移動係数が、土壤の含水率、水分置換履歴によってどのように変化するかを把握することが重要となる。

土壤の解析については percolation theory を応用した研究がなされているが、そもそも percolation theory とは、ネットワーク上での繋がり方を表すもので複雑な現象を取り扱うために用いられている。これを土壤気相に応用させた場合、土壤中の気相には、空気の流れている部分 (flowing) と、外部と繋がっているが空気の停滞している部分 (stagnant)、外部から完全に孤立した部分 (trapped) の三種類の気相部分が存在し、各気相部分により、物質移動速度が異なると考えられる。しかしながら、これら各気相部分の体積を実験的に測定した例は今まで報告されていない。そこで本研究では、三種類の気相部分を、実験的に区別できるのかについて検討する。

1-2 既往の研究

Percolation theory

Percolation theory は支枝分子と高分子がどのように反応するのかを表現するために Flory (1941) と Stock-mayer (1943) が最初に明らかにした。彼らはこの理論をさらに

発展させ、無限の分枝構造であるベーテ格子 (Bethe lattice) の議論を完成させた。この理論は様々な分野で応用され、数学的には Broadbent と Hammersky (1957) により簡単な格子モデルを使って percolation threshold (閾値) の研究を行ったことで有名であり、この後は Scott Kirkpatrick et al が電気抵抗器ネットワークモデルを使って、そのモデルに成功した。Percolation theory は現在では森林の火災の広がり方、伝染病の蔓延などの日常世界での現象や、上で述べた分子レベルでの現象をはじめ原子核にいたるまで、あらゆるスケールの現象について例を考えることができ、この概念が極めて普遍的なものであることが分かる (Stauffer, Sahimi)。一般に不規則に分布した要素間に何らかのものが伝達されるとき、それらの要素間につながりが生じると考えると、つながりがパーコレートしているかどうかによってその分布を特徴づけることができ、つながり方の違いから系の性質の変化を理解することができる。また、percolation には代表的なものとして、bond percolation と site percolation の二通りの考え方があり、ネットワークモデルを考えた場合、bond percolation は Fig. 1.1 (a) に示すようにネットワークのボンドをランダムに太いボンドで置き換え、太いボンドの両端の格子点がつながりを作ると考える。太線で互いに結ばれた格子点あるいはボンドがクラスターを形成する。一方、site percolation は Fig. 1.1 (b) に示すようにネットワークの格子点上にランダムにばらまかれた要素は、隣り合うもの同士がつながりを作るとすると、太線で結んだようなクラスターに分けられる。

この理論を土壌中の気相に応用した場合、クラスターに気体あるいは液体が流れると²考え、このクラスターの大きさや形状により土壌の性質を特徴付けることができる。

トレーサーによる不飽和土壌中の含水率、気液界面面積の測定

トレーサー法は古くから多孔質体中における物質移動の解析に用いられてきたが、最近になって土壌不飽和帯における含水率 (Brusseau 1997)、界面面積 (Brusseau 1997, Kim et al 1997 1998, Salipalli) の測定に用いられるようになってきている。特に界面面積の測定では水相トレーサー (Kim, Salipalli) と気相トレーサー (Brusseau) が用いられている。また、不活性トレーサーにより土壌の気相体積を測定することもできる。

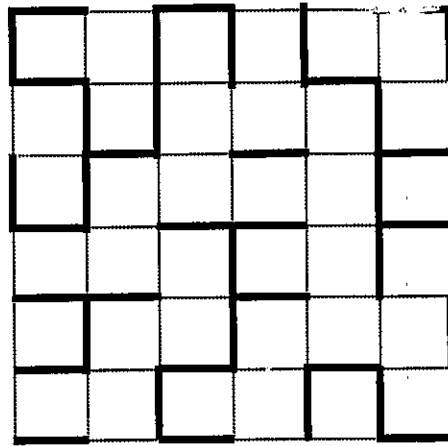
1-3 本研究の目的

これまでの土壌中における物質移動 (Mass transfer) の研究は、界面積と物質移動速度を区別せず、Lumped parameter としての k_a 値の算出にとどまるものが多かった (e.g. Wilkins, 1995)。界面面積を測定する方法としては Karkare (1997) らが界面活性剤を用いる測定法を開発し、その後トレーサーによる測定法が試みられるようになった。しかしながら界面面積の全てが相間の物質移動に等しく貢献しているわけではなく、土壌ガス吸引法 (Soil Vapor Extraction) など、土壌液相から土壌気相への物質移動をより良く

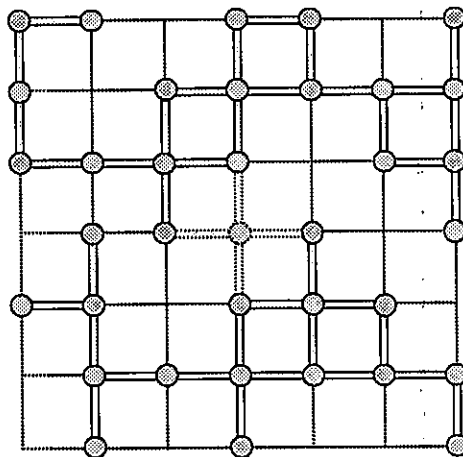
理解するためには、土壌中の気液界面面積、および物質移動係数が土壌の含水率、水分置換履歴によってどのように変化するかを把握することが重要である。

そのためには Percolation theory を土壌の気相に適応した場合に考えられる三種類の気相部分 (flowing・stagnant・trapped) について、それぞれを区別して物質移動を考える必要がある。しかしながら、この三種類の気相については、理論的には指摘されてきたものの、これまでにそれを実験的に測定し検証した例は筆者らの知る限りでは存在しない。

そこで、本研究では、界面面積の測定に先立ち、Percolation theory から予測される三種類の土壌空隙 (air filled pores) のうち、空気の流れている部分 (flowing) と空気の停滞している部分 (stagnant) の空気飽和度の測定を試みる。



(a) bond percolation



(b) site percolation

Fig. 1.1 bond percolation and site percolation
(Square lattice percolation model)

第2章 理 論

2-1 土壌構造

中野政詩氏（1991）と稲松勝子氏（1987）によると、土の構造は以下の様に表される。

土は様々なサイズの不規則な形をした多数の土粒子（soil particle）と呼ばれる微細粒子から構成される物体である。国際土壌科学会法により土粒子を粒子径によって分類すると、「礫」という 2.0mm 以上の大きさの粒子、「細砂」という 2.0~0.2mm の大きさの粒子、「シルト」という 0.02~0.002mm の大きさの粒子、「粘土」という 0.002mm 以下の粒子に分けられる。そしてこの土粒子は岩石が風化して微細化した粒子、火山が噴出した微粒子、河川が運搬した微粒子などに、その起源が求められる。土粒子の質を見ると石英、長石類、輝石、角閃石類等の一次鉱物があり、それに雲母類が加わる。そして、これら一次鉱物を母材として生成した粘土鉱物である二次鉱物がある。粒径が 0.002mm 以下の土粒子は、だいたいこの粘土鉱物が主体である。土壌はこれらの土粒子が空間的な配列をなし、様々な構造（structure）をなす。

土の構造を単純に大別すると、単粒と団粒に分類される。単粒は土の粒子が一粒ずつばらばらになっているもので、砂土などがこの種類に分類される。団粒は単粒が数粒ずつ接着されて塊になったものである。団粒の生成される仕組みは複雑であるが、新鮮な有機物が土壌で分解するときに見える物質や微生物の分泌物に土の粒子を接着する作用を持つものがあるといわれている。団粒構造よりも大きなものを大構造と呼び、さらに次のように分ける。

- ・ 板状構造

割れ目は水平にしかできず、これを壊すと板状の塊になる。この構造は植物根が入りにくい。

- ・ 柱状構造

垂直方向に割れ目ができ、柱状に割れる。この割れ目に沿って根が伸びたり、水が排出される。

- ・ 塊状構造

水平と垂直の割れ目が同程度できているもので、その大きさは直径数十 cm ぐらいまでしか大きくならない。

土を微視的なスケールで見ると、非常に不均質な物質に見え、土のどこを見ても同じ構造はまったく見当たらない。しかしながら、あるサイズの土の塊を取り出してその物理的、化学的性状を見ると、どの土塊でもそれは同じ性質を持つという均質性が満たされる。しかし、取り出した土塊の大きさによって土に見られる性状が変化する。2cm ほどの立方体で土を取り出すときは、団粒や小細孔の均質性がそこに含まれる。この大き

さの土塊は基本的な土の粒子が集合した構造を示し、これを土のマトリックス (matrix) と呼ぶ。20cm の立方体より大きい土塊を取り出すと、亀裂や小孔、小土塊の均質性が見られるようになる。ベントナイトのようなごく微細な粒子からなる粘土では、0.5cm ぐらいの立方体でも十分にマトリックスが見られる。物質移動を見る上では、両方のスケールによる性質把握が必要となる。

土中の水と空気は三相が混在する形で存在し、水は土粒子の接触部や小さい感窩やくびれ部分に停滞する。水で満たされずに残されている間隙には空気が存在し、この部分をガスが移動する。土壌中の移動現象はこの間隙部分の経路と土粒子の表面構造、そして液相中あるいは液相表面の物質移動が複雑に絡み合い、複雑な移動現象になると考えられる。

土の三相から算出される基本量は、三相を定量的に把握する上で重要である。土の固相、液相、気相の模式図を Fig. 2.1 に示し、定義式を以下に示す。

・各層の定量的把握のための定義式

$$\text{真密度} \quad \rho_s = \frac{W_s}{V_s} \quad (2.1.1)$$

$$\text{仮密度} \quad \rho_d = \frac{W_s}{V} \quad (2.1.2)$$

$$\text{固相率} \quad \sigma = \frac{V_s}{V} \quad (2.1.3)$$

$$\text{液相率 (体積含水率)} \quad \theta = \frac{V_w}{V} \quad (2.1.4)$$

$$\text{空隙率} \quad \varepsilon = \frac{V_a}{V} = 1 - \sigma - \theta \quad (2.1.5)$$

$$\text{孔隙率} \quad e = \frac{V_v}{V} \quad (2.1.6)$$

自然条件下において、空隙率は変わらないが気候条件に基づく乾湿の繰り返しにより、気相と液相の割合は様々に変化を繰り返す。そして、土壌構造と密接な関係を持つ三相は、土中のガス移動に深く関与している。

2-2 土壌中のガスの物質移動

1章で述べたように Percolation theory を土壌気相に適応させた場合に考えられる三種類の気相部分は Fig. 2.2 のように表すことができる。この各気相部分により物質移動への寄与が異なると考えられているが、ここでの物質移動は気液二相間での物質移動 (mass transfer) の訳語として考えており、空気の流れている部分は境界層が小さくなるため、物質移動速度は大きくなる。また、空気の停滞している部分 (stagnant gas) で

は、拡散層が大きく濃度勾配が小さいため、物質移動速度は小さい。さらに、外部から孤立した部分 (trapped) では、液相を介して物質移動が行われるため、全体としての物質移動への寄与がほとんどなく、この部分に汚濁物質が存在する場合は回収が困難になる。

今、孔隙体積を V_v として、flowing gas, stagnant gas, trapped gas の各部分の体積をそれぞれ V_{gf} , V_{gs} , V_{gt} とすると、各気相部分の空気飽和度は eq. (2.2.1) ~ (2.2.3) で定義される。

・ 三種類の気相部分での空気飽和度の定義

$$\text{flowing gas} \quad S_{gf} = \frac{V_{gf}}{V_v} \quad (2.2.1)$$

$$\text{stagnant gas} \quad S_{gs} = \frac{V_{gs}}{V_v} \quad (2.2.2)$$

$$\text{trapped gas} \quad S_{gt} = \frac{V_{gt}}{V_v} \quad (2.2.3)$$

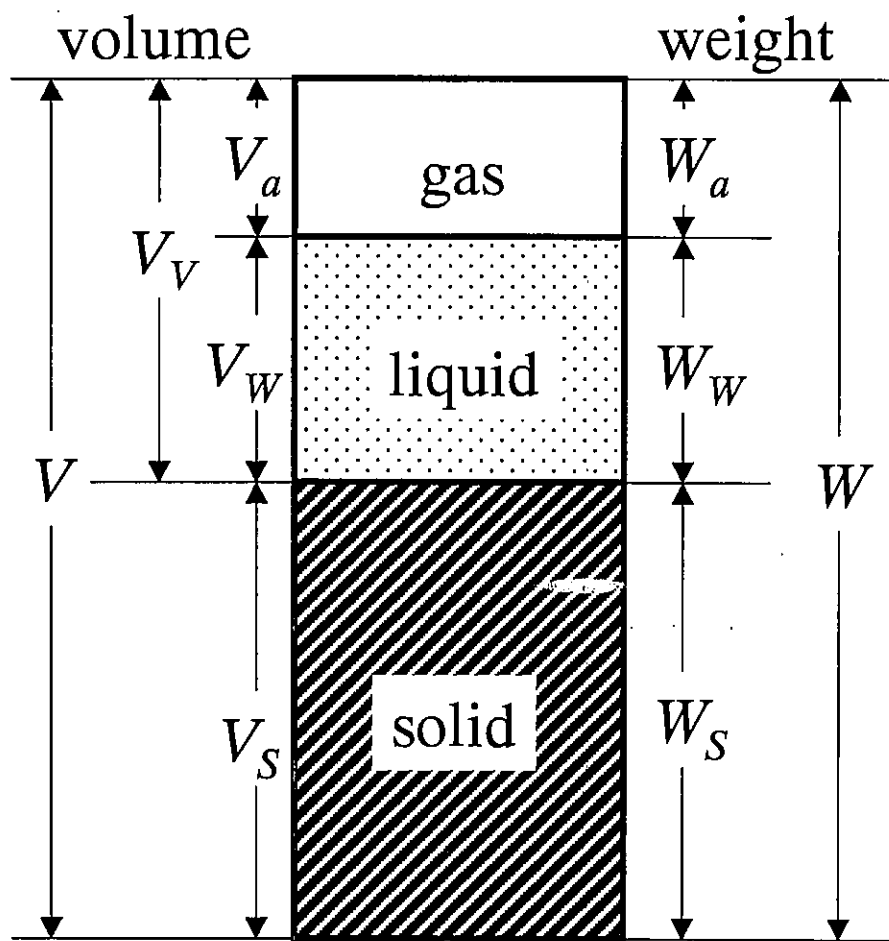
また、不活性トレーサーを土壤気相に導入した場合、Fig. 2.3 のように空気の停滞している部分には、トレーサーは拡散 (diffusion) により浸入し、拡散により浸出してくる。したがって流路となる部分でのガス流量によりこの停滞している部分に浸入するトレーサー量が異なってくる。つまり、流れ (gas flow) が遅い場合、トレーサーは stagnant 部分に十分拡散することができる。一方、流れが速い場合、トレーサーは stagnant 部分に拡散する前に flowing 部分の流れにより移動してしまい、stagnant 部分には拡散することができないと考えた。以上のことからトレーサー法によって測定した見かけの気相体積を V_a とし、見かけの空気飽和度を $S_{ga} = V_a/V_v$ で定義すると、理論的に eq. (2.2.4) および (2.2.5) となる。

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} S_{ga} = S_{gf} \quad (2.2.4)$$

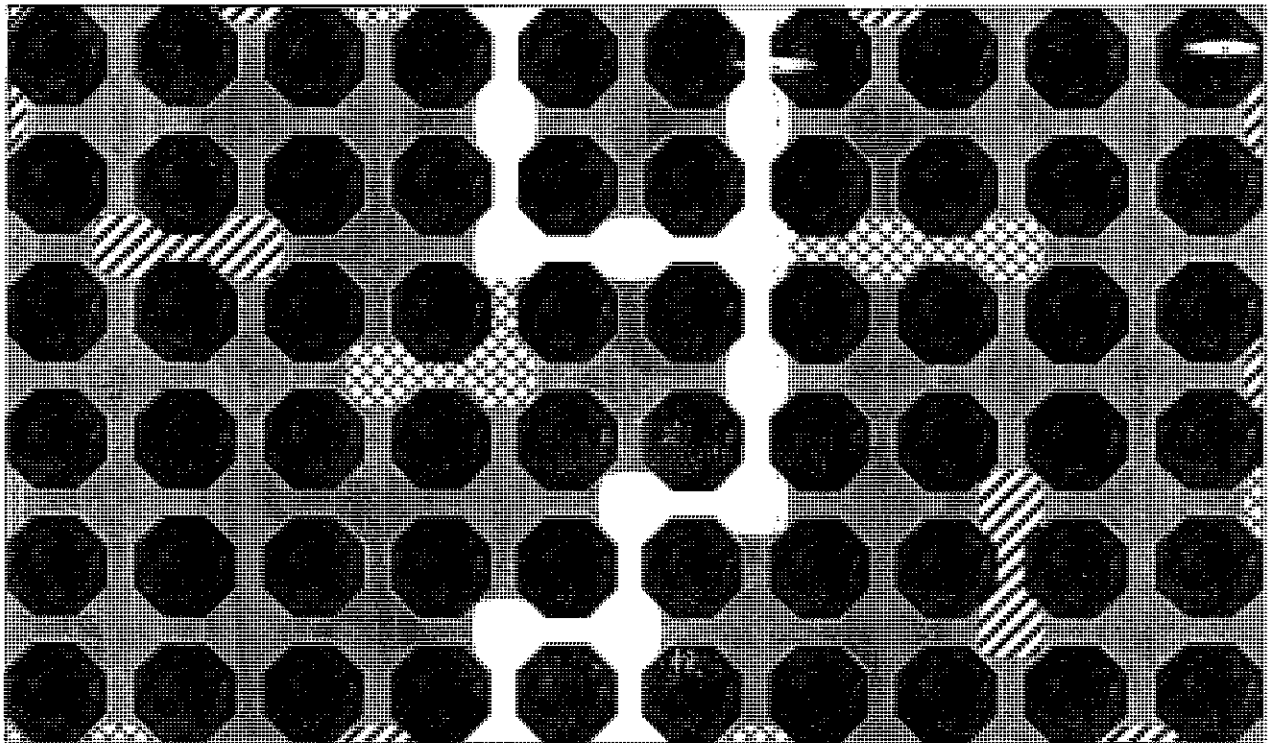
$$\lim_{Q \rightarrow 0} S_{ga} = S_{gf} + S_{gs} \quad (2.2.5)$$

ここで Q は流量である。

この理論に基づき、実験及び検討を行う。



Fig, 2.1 relationship between solid, liquid and gas phase in soil




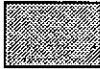



-  :soil particles
 -  : water
 -  : flowing gas
-  : stagnant gas
 -  : trapped gas

Fig. 2.2 model of soil structure by percolation theory

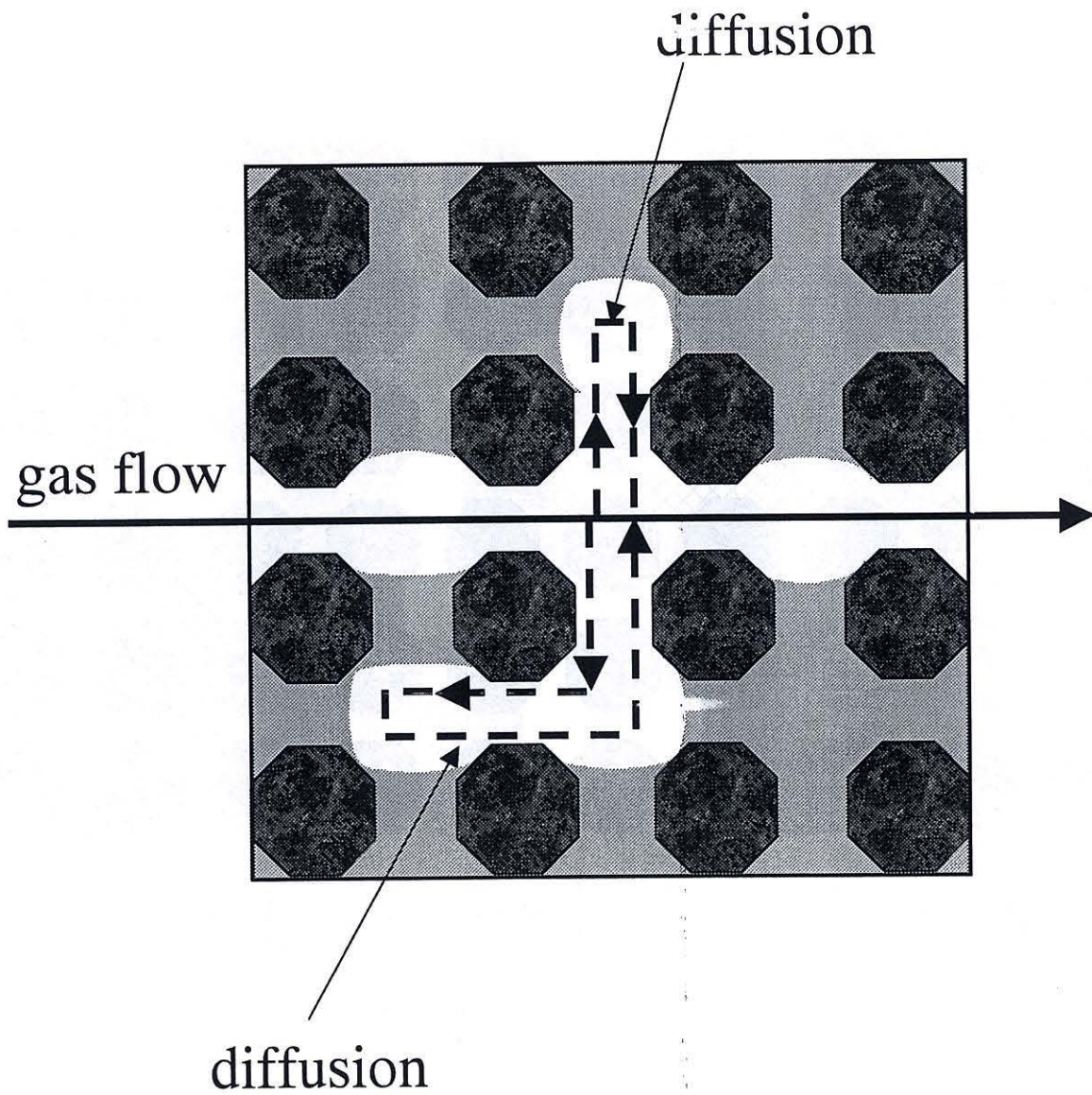


Fig. 2.3 mass transfer of stagnant gas in soil

第3章 実験装置および方法

ここでは、He ガストレーサーのインパルス応答による多孔質体中気相体積測定装置、および測定方法、各パラメータの算出方法について述べる。

Fig. 3.1 に実験装置の概略を示した。この実験装置では、多孔質体サンプルである井内盛栄堂 (株) のガラスビーズ (粒径 0.3~0.5mm) 充填し、恒温水槽中に沈めたポーラスなステンレス中空カラム (以下ポーラスカラム) の両端にガス流路が接続されており、この流路に窒素ガスがマスフローコントローラーにより供給される。流路の途中にはヘリウムガストレーサーが設置してあり、その出口での濃度変化よりサンプル内での窒素ガスの平均滞留時間が求められる。そして平均滞留時間と流量の積によりサンプル内の見かけの気相容積が算出され、その値から空気飽和度を計算する。

以下に各部の詳細を述べる。

3-1 実験装置

キャリアーガスとなる N_2 は二次圧を 3.0kg/cm^2 にしてある。マスフローコントローラーは STEC の SEC400MARK3 (Appendix1) を用い、トレーサーインジェクターには (株) 島津製作所のガスクロマトグラフィー用ガスサンプラーを用いた。そして、1ml の検量管を用い、このインジェクターでコックを開きガスを注入すると同時にデータ収集システム (後述) にトリガーが入り、ガス注入後からの測定時間が正確に測定できるようになっている。ニードルバルブは (株) ジェルサイエンスの ST-XF2 を用いた。He ガスの出口での濃度変化は (株) 島津製作所の GC-8A 型ガスクロマトグラフの TCD (thermal conductivity detector) を用いて検出した。なお、GC カラムは使用せず、サンプル出口からのガス流路を直接 TCD に接続した。データのサンプリングには (株) KEYENCE の PC カード型データ収集システム: NR-250 (appendix2) を用いデジタルデータに変換したガス濃度をパソコンに取り込んだ。土壌サンプルをいれるポーラスカラムと流量測定用の中空カラムは、大起理化学工業株式会社にて注文製作した。このカラム内の圧力を測定するために、カラムの前後にマンメーターを設置し、前後の平均をカラム内の圧力とした。なお、この二つのカラムへのガス流入の切り替えは三方コックを用い、カラムは恒温水槽に入れ、温度を一定に保った。恒温水槽には大きめの容器に投げ込みクーラー、ヒーター、測温抵抗体を入れ、これを温度コントローラー (シマデン) で投げ込みクーラーとヒーターを ON/OFF 制御し一定温度を保った。今回の一連の実験では水温を 20°C に設定した。経路はすべてポリウレタンチューブ (外径 1/8inch) を用いた。また、経路の長さはポーラスカラムの体積と比べて短いほど測定誤差が少なくなること、一回の

測定にあまり時間をかけないほうがデータをより多く得ることができる、ということからできるだけ短くなるように設計した。さらにガスクロマトグラフィーにはカラムが2つあり、それぞれ 60ml/min で設定してバランスをとっているため、カラムを経由するガス流量が変化してもガスクロマトグラフィーへの流入量が常に一定 (60ml min⁻¹) になるように流量調節用に経路を増設し、カラムに流れる経路とマンメーターの後ろで結合させた。

3-1-1 ポーラスカラム : porous column (appendix3 参照)

今回我々がサンプルカラムの中の空隙率を自由に設定するために、このポーラスカラム中の空隙率を変化させる方法として、カラム中の含水量を自由に変化させることにより空隙率変化を起こす方法を考案した。そのためには、水のみを自由にカラム内外に出入りさせ、気体はカラム外に出ないようにする必要があった。この目的を達成するためにポーラスカラムには表面に約 2 μ m の pore が表面に多数存在している。今回我々の研究を実施するにあたりこのポーラスカラム表面の pore が重要な働きをなす。Fig. 3.2 のようにカラムの表面に多数存在する pore が毛細管の働きをなし、水が浸透している。カラム内に進入した水はニードルバルブで圧力をかけることにより自由にカラム外に出て行くが、ガスは毛細管の働きにより、水圧と毛管圧 (capillary pressure P_c) の和以上のニードルバルブによるガスの圧力 (bubbling pressure) がかかるまではカラム外に流出しない。今回、我々がこのような性質を持つポーラスカラムを用いることにより、ポーラスカラム内部の空気飽和度を自由に設定することが可能となった。

3-1-2 リファレンスカラム : reference column

このカラムはステンレス製の中空円筒で上記のポーラスカラムと体積はほぼ同じである。今回実験に用いたマスフローコントローラーが系の圧力変化により、同一流量設定でも流量に若干変化が生じることが認められた。この流量変化が後の空気飽和度の算出に大きな影響を与える (3-3 を参照) ために、我々は正確な流量を測定する必要があった。当初は石鹼膜流量計を用いていたが、この場合、出口が大気圧開放になっているため、大気圧補正を必要とし、データ整理が複雑化してしまうこと。さらに、ガスクロマトグラフィーが若干の圧力損失を有するため、石鹼膜流量計を経路に接続しても設定圧力が変化してしまい測定誤差が生じてしまうこと。以上の理由から、このリファレンスカラムを用いてポーラスカラム内と同じ圧力での正確な流量を測定するのに用いた。なお、体積を測定する際、流量が 5~10ml/min の場合、同じく 30~60ml/min の場合と比べて非常にデータをとるのに要する時間が非常に長くなるため、カラムの中に体積を正確に測定したアクリル棒を入れて、カラム内の体積をできるだけ少なくした。

3-2 実験方法

3-2-1 経路の体積：dead volumeの測定法

セル内の気相体積を測定する前に二つのセルを除いたフランジと経路の体積をポーラスセルカラム側の経路とリファレンスセル側の経路についてそれぞれ測定する。

(1) 経路の設計

両端のフランジを、セルをはずした状態でビスを用いしっかりと閉めて経路に接続する。

(2) ニードルバルブおよび流量の設定

ニードルバルブは開放から少し圧力をかけた状態にしておき、一連の実験中は動かさない。マスフローコントローラーの流量設定はポーラスカラム（セルなし）とリファレンスカラム（セルなし）で同じ設定のまま測定を行う。なお、流量調整用経路のほうの流量はカラム経路との流量の合計が60 ml/minになるよう設定する。

(3) 窒素による系全体の置換

データ収集ソフトを用いて、ガスクロから得られるデータを絶えず監視し、ベースラインが3分間以上一定になるまで窒素を系全体に流入する。

(4) データ収集ソフトの設定

データ収集ソフトの設定を行う。

入力信号の種類・・・常にアナログ電圧入力（レンジは0.25V）に設定する。

測定時間・・・ベースラインが元に戻るまでの十分な時間をとる。

サンプリング速度・・・100ms または 200ms に設定する。

(5) データの測定

ベースラインが一定になったらトリガーの設定をオンにして、トレーサーインジェクターからヘリウムを注入し、データ収集ソフトによる測定し、測定が終わったらCSV形式で保存し、エクセル上で処理できるようにする。

以上の実験操作を、流量 15~60ml/min の間でポーラスカラムとリファレンスカラムを交互に行う。

(6) 次に体積の分かっているポーラスセル、リファレンスセル両方のセルをそれぞれフランジの間にはさみ、ビスでしっかりと固定して(2)から(5)の操作をする。なお、マスフローコントローラーの流量設定はセルなしの場合と同じにする。

3-2-2 空気飽和度の測定法

(1) ポーラスセルへのガラスビーズの詰め方

セルの一方の支持体をあらかじめ組み立てておき、他方を上にしてガラスビーズを入れる。ガラスビーズを入れた後、上部表面の下降が止まるまでカラムを軽く机にたたき

つけて振動を加え、ガラスビーズを加えながらこの操作を繰り返し、メッシュのたわみとゴムパッキンの厚みを考慮して上部表面がセル上部よりも 1mm ほど高くなるまで続ける。最後にフランジ部についてガラスビーズを丁寧に取り除き、もう一方の支持体を組み上げてカラムの完成となる。

(2) ニードルバルブおよび流量の設定

空気飽和度がヒステリシスを示すことを考慮して、毛管圧の増圧過程と減圧過程は別々に測定する。

増圧過程

毛管圧が 0 mmH₂O となるまでニードルバルブを開放する。そのまま安定するまでしばらく放置する。このとき、ガス流路に水が浸入する可能性があるため絶えず監視しておく。安定したらニードルバルブを測定する毛管圧になるまでゆっくりと閉めていく。このとき、バルブを一気に閉めると、カラム内の気相構造が変動しやすくなるため、急に閉めないよう注意する。また、流量が大きくなるとカラム内の毛管圧が若干増加するため、必ず最小流量から測定し始める事にし、一連の実験中は決して流量の設定を下げないように注意する。

減圧過程

カラム内の空気飽和度を 1 になるまで毛管圧を上昇させる。本実験で用いたカラムおよびガラスビーズの場合、おおよそ毛管圧が 50 mmH₂O 以上では空気飽和度が 1 になる。この状態でしばらく放置させたあと、測定する毛管圧になるまでニードルバルブをゆっくりと開放する。流量は増圧過程とは逆に今度は最大流量から測定し、一連の実験中は流量の設定をあげないように注意する。

両方の過程とも dead volume の測定時と同様に流量調節用経路の流量を設定する。

(3) 窒素による系全体の置換

dead volume の測定時と同じ

(4) データ収集ソフトの設定

dead volume の測定時と同じ

(5) データの測定

dead volume の測定時と同じ

(2) ~ (5) の操作を様々な流量、毛管圧においてポーラスカラムとリファレンスカラムを交互に測定する。毛管圧の増圧過程と減圧過程における流量の設定には特に注意し、増圧過程のときに圧力が下がらないように、また減圧過程のときに圧力が上がらないようにする。

両実験でのガスクロマトグラフィーの設定の詳細を appendix4 に示し、実験条件は Table. 3.1 にまとめて示す。

3-3 データの処理法

3-3-1 平均滞留時間 (retention time : t_r) の算出法

ガスクロマトグラフィーからの出力例を Appendix 5 に示す。各条件での気相体積を算出するにはモーメント法を用いるが、応答曲線の 0 次モーメント M_0 と 1 次モーメント M_1 、平均滞留時間 t_r は以下の様に定義される。

TCD における測定値を $C_{(t)}$ とすると、

$$M_0 = \int_0^{\infty} C_{(t)} dt \quad [\text{mol} \cdot \text{s}]$$

$$M_1 = \int_0^{\infty} C_{(t)} t dt \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^2]$$

$$t_r = \frac{M_1}{M_0} = \frac{\int_0^{\infty} C_{(t)} t dt}{\int_0^{\infty} C_{(t)} dt} \quad [\text{s}]$$

実際の計算はデータが離散型データとして与えられていないため、以下のような計算を行う。

時間 i における検出値を C_i とすると、

$$M_0 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{2} (t_{i+1} - t_i) (C_{i+1} + C_i)$$

$$M_1 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{2} (t_{i+1} - t_i) (N_{i+1} + N_i) \quad \text{ただし、} N_i = t_i \times C_i (i = 0, 1, 2, \dots)$$

$$t_r = \frac{M_1}{M_0}$$

3-3-2 dead volume の算出法

Fig. 3,3 に概念図を書いたように、ポーラスカラム側流路における体積、滞留時間、流量をそれぞれ V_1, T_1, Q_1 とし、そのときの全滞留時間を T_r とする。またリファレンスカラム側流路における体積、滞留時間、流量をそれぞれ V_2, T_2, Q_2 とし、そのときの全滞留時間を T_r' とする。さらに流量調節流路と合流した後の経路でのそれらも同じように

$$V_3, T_3, Q_3 (= 60 \text{ ml min}^{-1}) \text{ とすると、} T_1 + T_3 = \frac{V_1}{Q_1} + \frac{V_3}{Q_3} = T_r \quad \text{又は} \quad T_2 + T_3 = \frac{V_2}{Q_2} + \frac{V_3}{Q_3} = T_r'$$

となる。ここで、 $Q_3 = 60 \text{ ml min}^{-1} = \text{constant}$ であることに注意して、 $1/Q_1$ を x 軸、 T_r を y 軸にして、いくつかの $1/Q_1$ における T_r をプロットすると、傾きが V_1 、切片が $\frac{V_3}{Q_3}$ の直

線が得られる。また、 $1/Q_2$ をx軸、 T_r をy軸にプロットすると、同様に傾きが V_2 、切片が $\frac{V_3}{Q_3}$ の直線が得られる。

dead volumeの算出にはカラム側流路の設定流量を $Q=15,30,45,60$ [ml min^{-1}]のデータをもとに行った。手順は以下のとおりである。

- (1) ポーラスカラム側、リファレンスカラム側の流路それぞれについてリファレンスカラムを取り付けた場合と取り付けない場合のインパルス応答のデータを取り、3-3-1で述べた計算により、平均滞留時間を算出する。
- (2) リファレンスカラムを付けた時の T_r からリファレンスカラムを付けていない場合の T_r を引く。これがリファレンスカラムを通過するのに要する時間となる。
- (3) リファレンスカラムの体積は分かっているのでこの体積を(2)で求めた時間で割るとリファレンスカラムを通過するトレーサーの体積流量になる。
- (4) リファレンスカラムを付けていない場合の T_r と(3)で求めた流量を用いて図化することにより、 V_1, V_2, V_3 を算出することができる。

3-3-3 各条件下における見かけの空気飽和度 S_{ga} の算出法

各条件での見かけの空気飽和度 S_{ga} はセル内での平均滞留時間から求める。手順は以下のとおり。

(1) ポーラスカラム側、リファレンスカラム側それぞれについて流量と圧力の設定は等しくして、インパルス応答のデータを取り、3-3-1で述べた計算により、平均滞留時間を計算する。

(2) リファレンスカラムのほうについて、(1)で求めたものから T_3 を引き、それを V_2 とリファレンスセルの体積の合計($V_2+22.72\text{ml}$)で割ると実測の流量が求まる。

(3) ポーラスカラムについても(1)で求めた平均滞留時間から3-3-2で求めたポーラスカラムの経路側の T_3 を引く。この時間がポーラスカラム経路側のセルを含めた滞留時間となる。

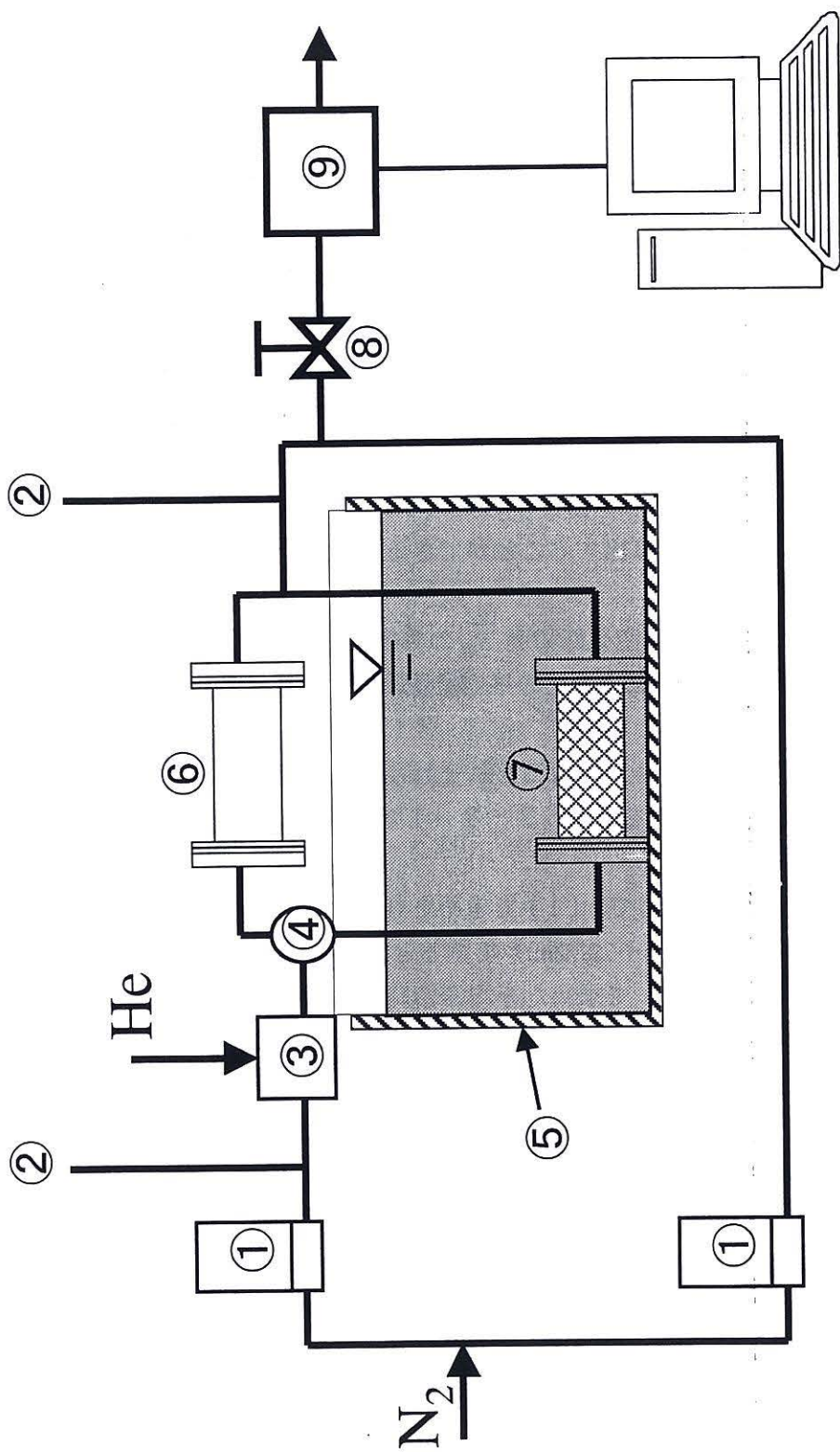
(4) (3)で求めた時間に(2)で求めた実測の流量をかけるとポーラスカラム経路側のセルを含めた体積が求まる。

(5) この体積から V_1 を引くとポーラスセル内の気相体積になる。

(6) 見かけの空気飽和度は2章で述べた定義に従い(5)で算出した値から S_{ga} が求まる。

3-3-4 各条件下でのカラム内の毛管圧 P_c の算出法

カラム内の毛管圧の算出はマンメーターの読みから、恒温水槽の水深を差し引いた値が毛管圧である。実際には恒温水槽の水深が168mm、カラムの半径が27.5mmなので、マンメーターの読みから(168-27.5)を差し引いた値が毛管圧となる。



- ① mass flow controller
- ② manometer
- ③ tracer injector
- ④ 3-way valve
- ⑤ thermostat water bath
- ⑥ porous column
- ⑦ reference column
- ⑧ needle valve
- ⑨ gas chromatography(TCD)

Fig. 3.1 experimental apparatus

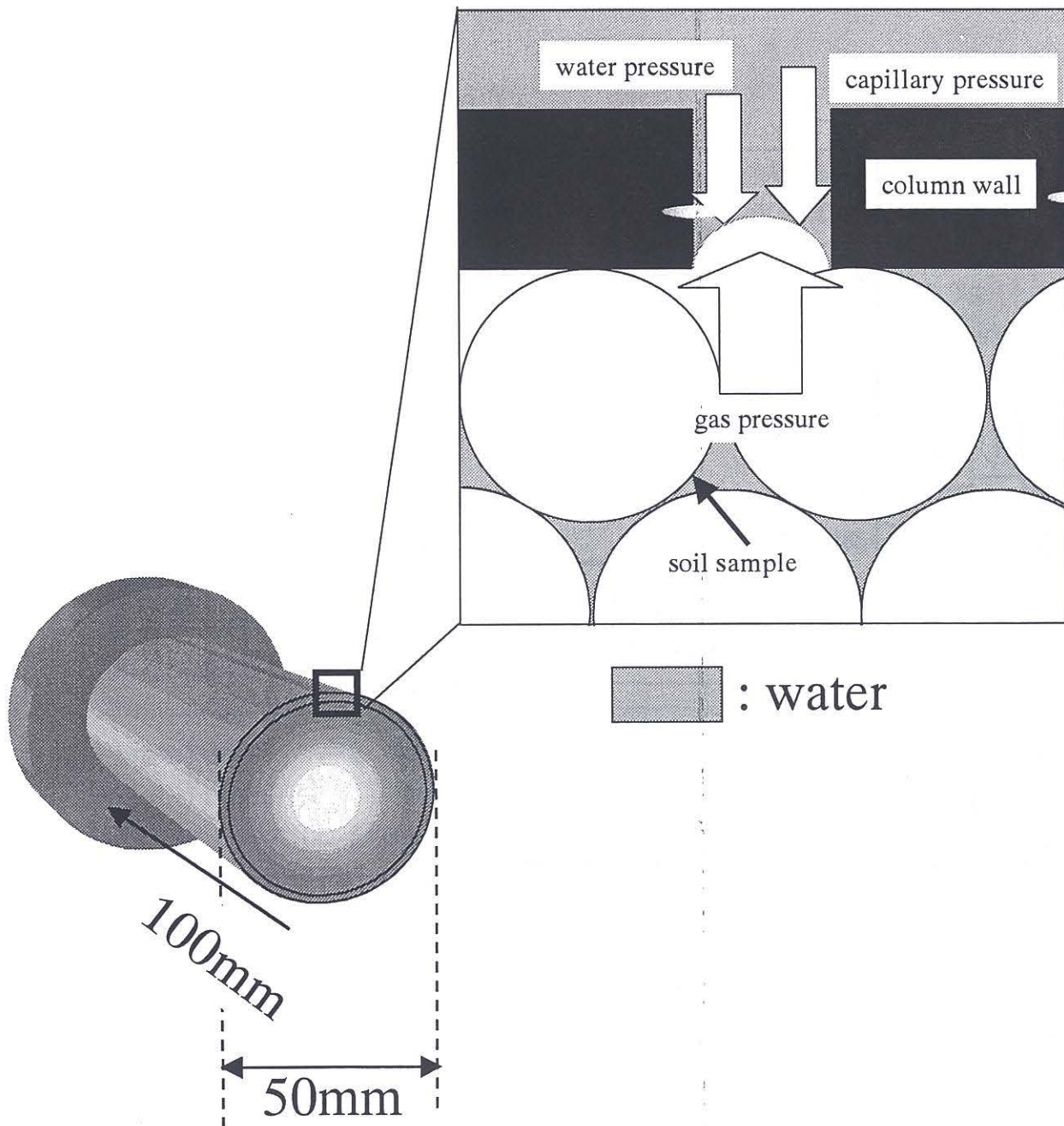
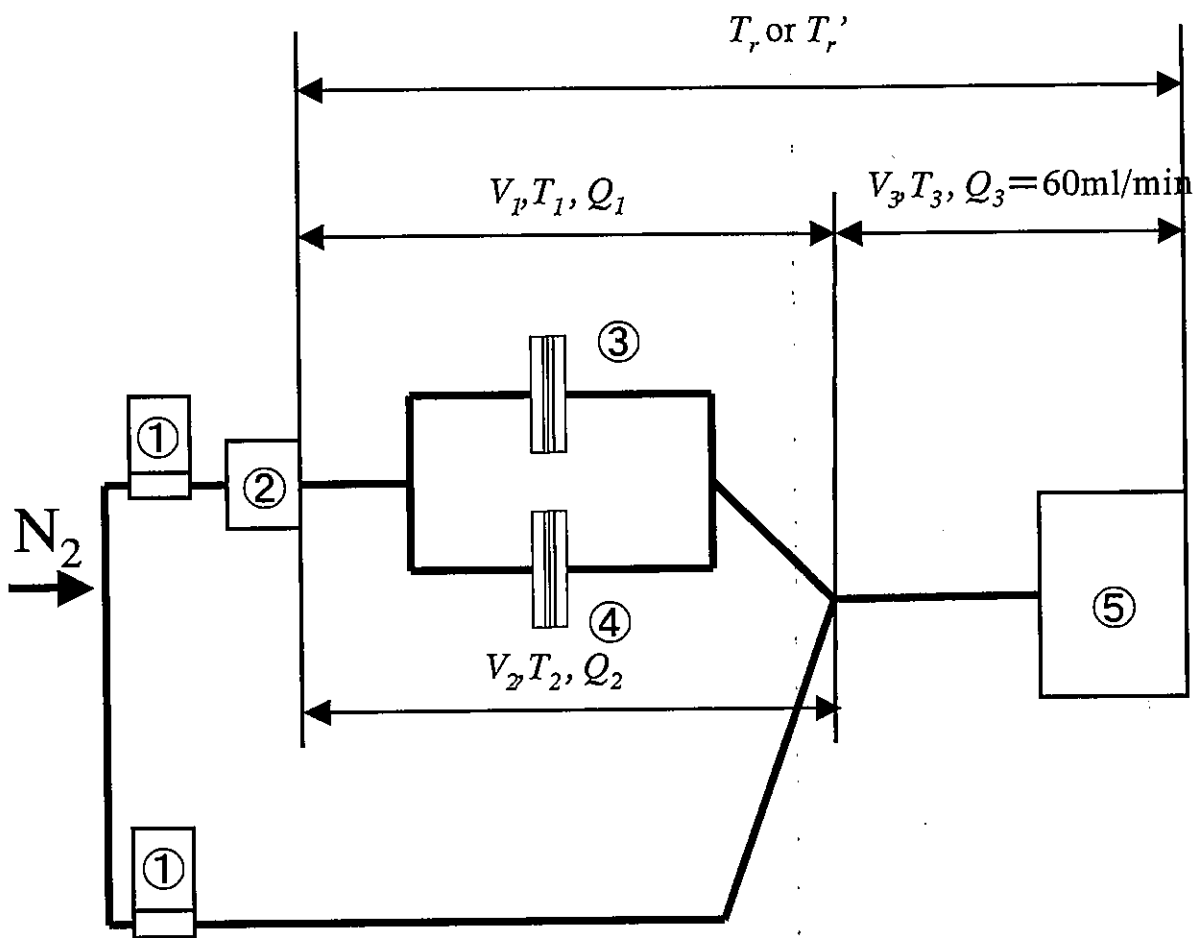


Fig. 3.2 Interfacial characteristic of porous column



- ① mass flow controller ② tracer injector ③ porous column
 ④ reference column ⑤ gas chromatography(TCD)

Fig. 3.3 paradigm of dead volume

表 3.1 実験条件

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| 実験装置 | |
| 圧力 | 大気圧 |
| ガスクロマトグラフィーディテクター | 0 ~ 600 mmH ₂ O |
| セル内毛管圧 | 288 ~ 307 K |
| 室温 | 293 K |
| 恒温水槽内温度 | 5 ~ 60 ml min ⁻¹ |
| 窒素ガス流量 | 1 ml |
| ヘリウムサンプル量 | |
| セル | |
| ポラスセル | 内径 = 25.58 mm 長さ = 100 mm |
| リファレンスセル | 内径 = 26.56 mm 長さ = 100 mm |
| 土壌サンプル | |
| ガラスビーズ (粒径約 0.4 mm) | $\rho_s = 2430 \text{ kg/m}^3$ |
| アクリル棒体積 | 34.86 ml |
| サンプルカラム | |
| 孔隙体積 | |
| ポラスカラム | 18.72 ml |
| リファレンスカラム | 22.72 ml |
| 孔隙率 | |
| ポラスカラム | 0.3642 ml ml ⁻¹ |
| リファレンスカラム | 0.4101 ml ml ⁻¹ |

第4章 結果と考察

トレーサーのインパルス応答により、サンプルカラムの見かけの空気飽和度を求めるのに必要となる dead volume を測定し、その値を用いて算出した見かけの空気飽和度を任意の流量、毛管圧に設定して、測定した。各条件での測定は $Q=5$ については1回、その他の流量については2~3回測定し、その平均の滞留時間を用いた。

本章では流量、毛管圧を変化させることにより、見かけの空気飽和度が受ける影響について述べる。さらに目的で述べたように、見かけの空気飽和度を窒素が流れて流路となる部分 (flowing) と、外部と繋がっているが停滞している部分 (stagnant) に分けることができるのかについて検討を加える。

4-1 dead volume の測定結果

ポーラスカラム、リファレンスカラム両カラムでの dead volume 測定経路での流量変化によるカラムの平均滞留時間の変化を Fig. 4.1 に示す。3-3-2 で述べた様に、傾きが V_1 又は V_2 、切片が V_3/Q_3 を表している。図が示すように、ポーラスカラム側経路では $f(x) = 15.44x + 6.498$ であるのに対し、リファレンスカラム側は経路では $f(x) = 15.45x + 5.061$ となる。傾きは経路が異なるため、結果が異なると予測していたが、この数式ではほぼ同じ値となった。また、グラフの切片は値の異なる結果となった。これについて本来ならば、経路が同じであることを考慮すると、切片の値が等しくなるはずであるが、若干の誤差が認められたことになる。この誤差はインパルス応答のデータを解析する際、ベースラインのとり方により計算結果となる滞留時間に最大5%の誤差が生じるためと考えられる。このあとで述べる見かけの空気飽和度の計算に用いる V_3 は、それぞれの経路に対応する V_3 値を用いた。

4-2 見かけの空気飽和度 S_{ga} の算出結果

トレーサーのインパルス応答を求める際、ニードルバルブの圧力を一定にし、流量を変化させた場合において、得られた平均滞留時間に、流量 (リファレンスカラムを用いて算出した実測の流量) をかけて見かけの気相体積を求め、毛管圧の変化と、2章で定義した方法で求めた見かけの空気飽和度の値を Fig. 4.2.1~4.2.4 の (a) ~ (1) に示す。(a) ~ (f) が増圧過程での見かけの空気飽和度の変化を示し、(g) ~ (1) が減圧過程での見かけの空気飽和度の変化を示す。

毛管圧 P_c の変化

ニードルバルブでの圧力設定を一連の実験中は固定したのだが、流量が大きくなると

毛管圧は増加する。これは、流量の設定範囲が $Q = 5 \sim 60 \text{ ml min}^{-1}$ と広範囲にわたり測定し、この流量によりカラム内の気相に圧力が加かったものと考えられる。Fig. 4.2.1 (a) 以外ではどの図も $20 \text{ mmH}_2\text{O}$ 前後の毛管圧差となり、毛管圧の差はほぼ一定であると考えられる。増圧過程で最も圧力設定の低い (a) では、水のカラム内への進入出が頻繁に起こっており、それに加え、流量が小さいことにより系全体が N_2 で置換されるまでに非常に長い時間がかかるため、完全に安定するのは非常に困難である。このために測定された毛管圧および見かけの空気飽和度はほかの圧力および流量でのそれと比較して誤差が大きいと考えられる。

見かけの空気飽和度 S_{ga} の変化

・ 増圧過程

増圧過程の場合、Fig. 4.2.2 (d) を除き $Q = 5 \text{ ml min}^{-1}$ のときの S_{ga} が最も高く、高流量域では、流量の増加とともに S_{ga} が少しずつ減少し、ほぼ一定値を示していくのがはっきりと分かる。この一定値になった S_{ga} は eq. (2.2.4) から、flowing 部分の空気飽和度であることが分かる。また、低流領域では流量の減少に伴い、 S_{ga} は増加している。これは eq. (2.2.5) で述べた理論通り、 S_{gf} に加え S_{gs} を測定し始めていることがはっきりと現れていると考えられる。

・ 減圧過程

減圧過程の場合、増圧過程と同じような傾向を示していない。これはあとで述べるように、増圧過程では S_{ga} が最小値から最大値までの毛管圧の変動幅が約 $200 \text{ mmH}_2\text{O}$ と比較的緩やかに見かけの空気飽和度が増加していくのに対し、減圧過程では毛管圧の変動幅が約 $30 \text{ mmH}_2\text{O}$ と非常に狭い区間で空気飽和度が減少する。これが原因となり、流量の変動により起こるわずかな毛管圧の変化さえも見かけの空気飽和度に影響を及ぼす。その結果、流量の減少に伴い S_{ga} が低下したと考えられる。

eq. (2.2.4) および (2.2.5) で述べた理論を用いると、流量を無限大に外挿した場合の空気飽和度を求めることに成功し、flowing 部分の気相について、測定することに成功した。しかしながら、流量を 0 に外挿した時の空気飽和度を求めることができなかった。流量を 0 へ外挿したときの S_{ga} を求めるには、 $Q < 5 \text{ ml min}^{-1}$ での測定が必要である。しかしながら $Q < 5 \text{ ml min}^{-1}$ での測定には、トレーサーガスが経路全体を通過するのに膨大な時間を必要とし、例えば $Q = 60 \text{ ml min}^{-1}$ で $S_{ga} = 1$ の場合、測定時間はおよそ 3 分かかることから $Q = 1 \text{ ml min}^{-1}$ では、60 倍の約 180 分の測定時間が必要になる。さらに系を窒素ガスで完全に置換させるために、莫大な時間を要する計算になる。それゆえ、本研究で用いた装置の場合、これ以上の低流量では平均滞留時間の算出が不可能であると判断した。しかしながら 3 種類の気相部分を区別するにあたり、この問題は解決しなければならない問題であり、装置を改良する必要がある。

また、これらの実験結果を毛管圧との関係にして整理したものを Fig. 4.3 に示す。理論

通り増圧過程と減圧過程では大きなヒステリシスを示すことが分かる。また増圧過程に比べ、減圧過程の方が、 S_{ga} が急激に変化しており、 S_{ga} が最大値から最小値まで変化するために要する毛管圧の変動幅は増圧過程でおよそ $\Delta P_c = 200 \text{ mmH}_2\text{O}$ であるのに対し、減圧過程ではおよそ $\Delta P_c = 30 \text{ mmH}_2\text{O}$ と、非常に毛管圧の変動幅が狭いことが分かる。

本来なら、流量を 0 に外挿した時の値を用い検討をするのだが、先に述べた通り、流量を 0 に外挿した値を算出することができなかつたため、 $Q = 5 \text{ ml min}^{-1}$ で得られた S_{ga} を、 S_{gs} の近似値である S_{gs}' と、 S_{gf} の和であると考えた場合、図の点線で結ぶことができ、増圧過程、減圧過程ともに S_{gs}' が存在することが示された。さらに、増圧過程に比べ減圧過程のほうが S_{gs}' が大きいことから、 S_{ga} のうち S_{gs} の割合が減圧過程のほうが高いことが予測できる。

なお、Fig. 4.2.3、Fig. 4.2.4 とともに S_{ga} が 1 を超えるものがあり、最大で 1.08 と 8% 程度の誤差が認められた。この値は本来ならありえない値ではあるが、 S_{ga} が 1 付近ではカラム中はほとんど気相のみが存在するため、 S_{ga} が低いところに比べインパルス応答の測定時間を多く必要とするため誤差が生じやすく、複数回の測定をして確認したが、結果として求めた見かけの空気飽和度があまり変わらなかったため、これは測定誤差として処理した。

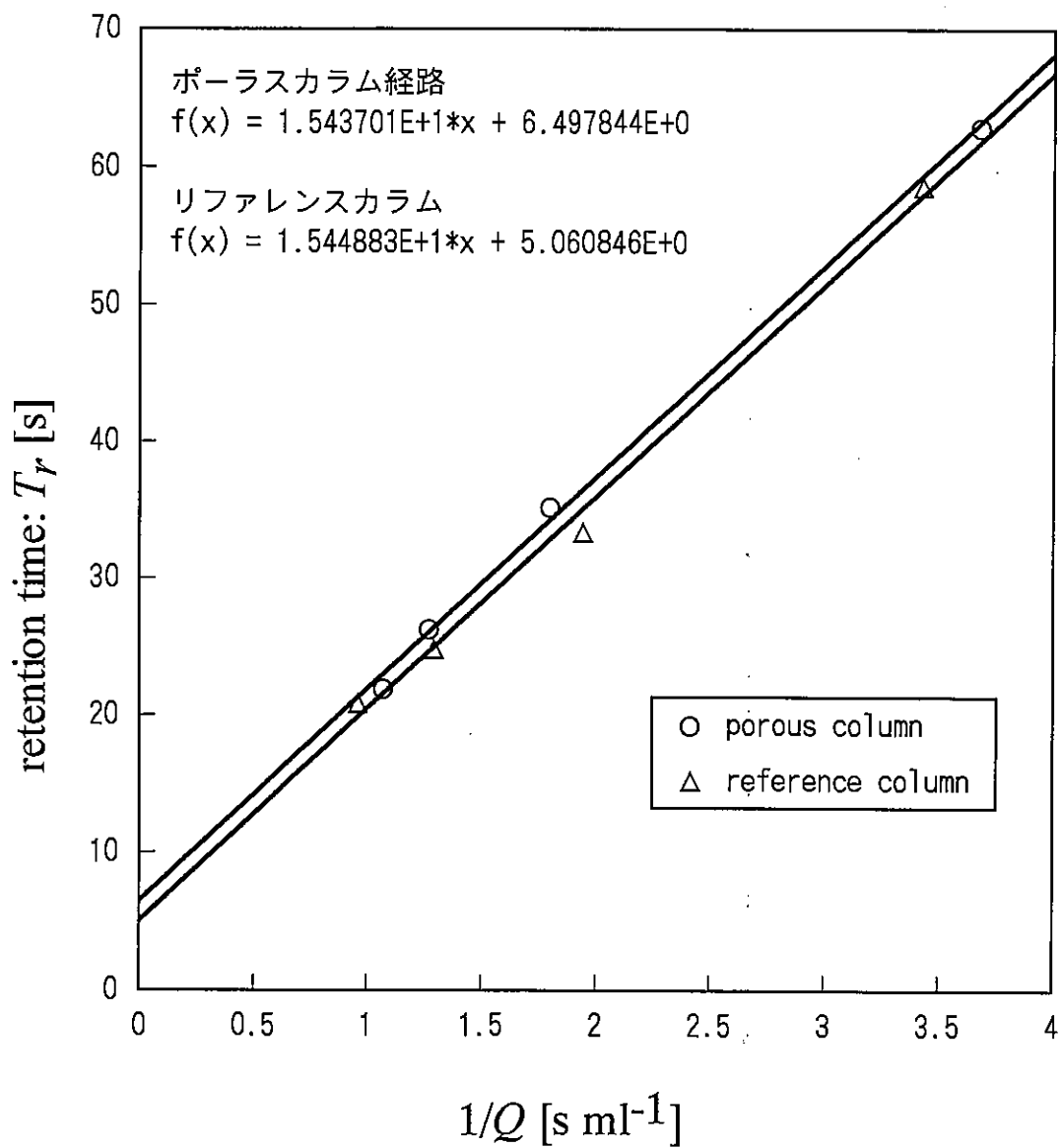


Fig. 4.1 estimation of dead volume

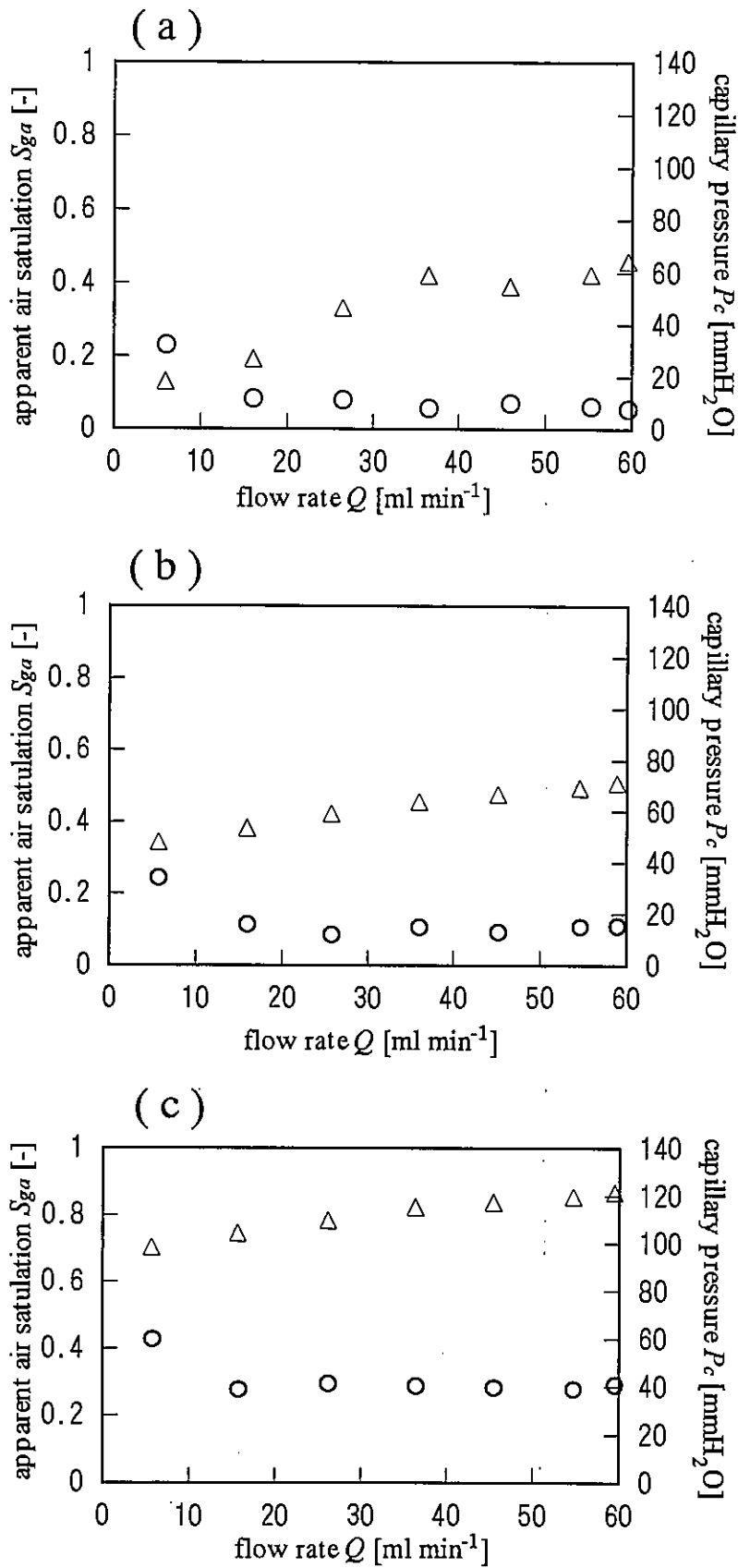


Fig. 4.2.1 relationship Q and S_{ga} , P_c in increase pressure side

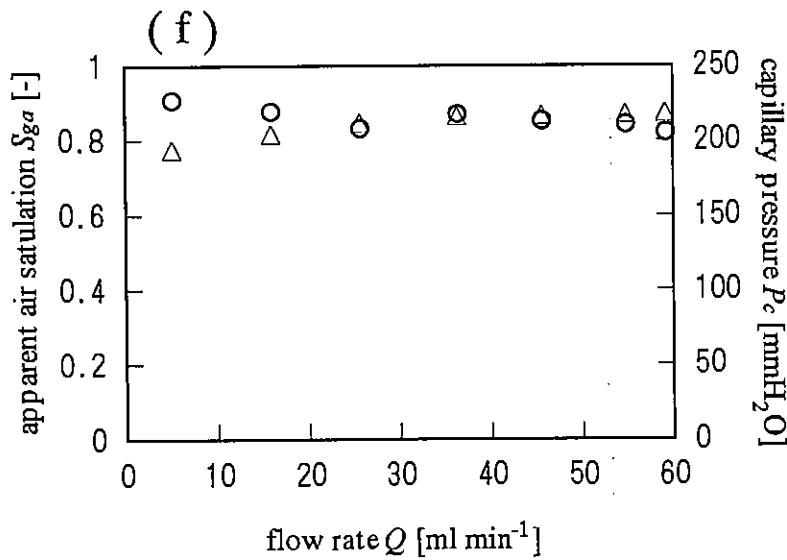
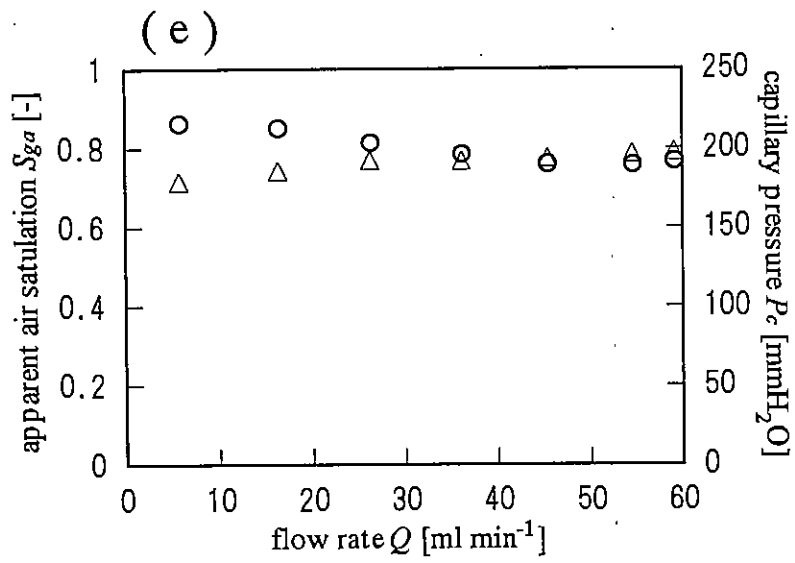
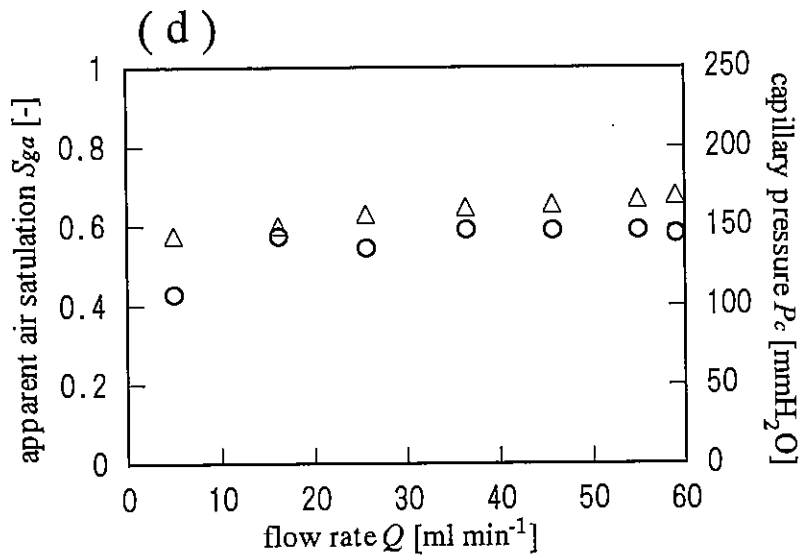


Fig. 4.2.2 relationship Q and S_{ga} , P_c in increase pressure side

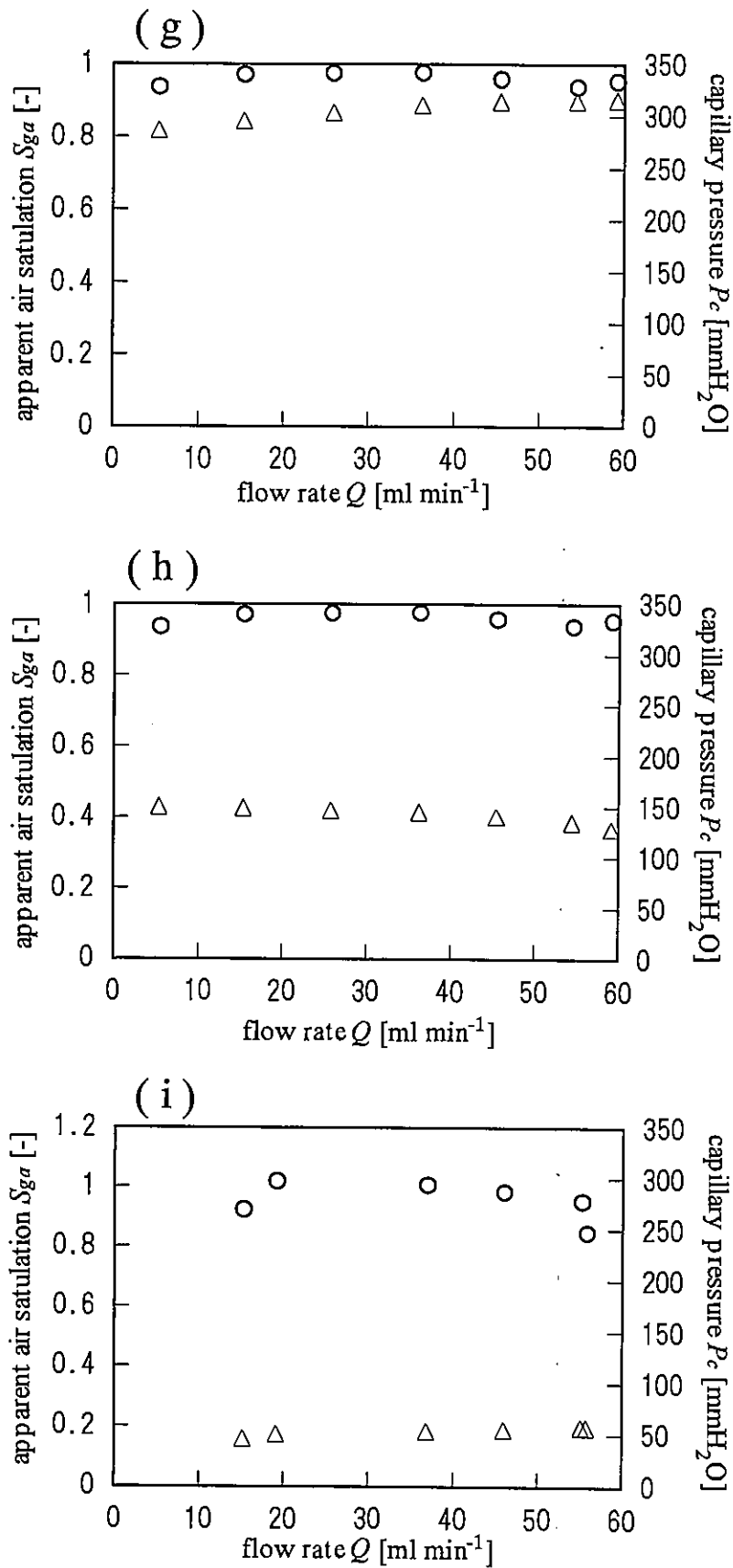


Fig. 4.2.3 relationship Q and S_{ga} , P_c in decrease pressure side

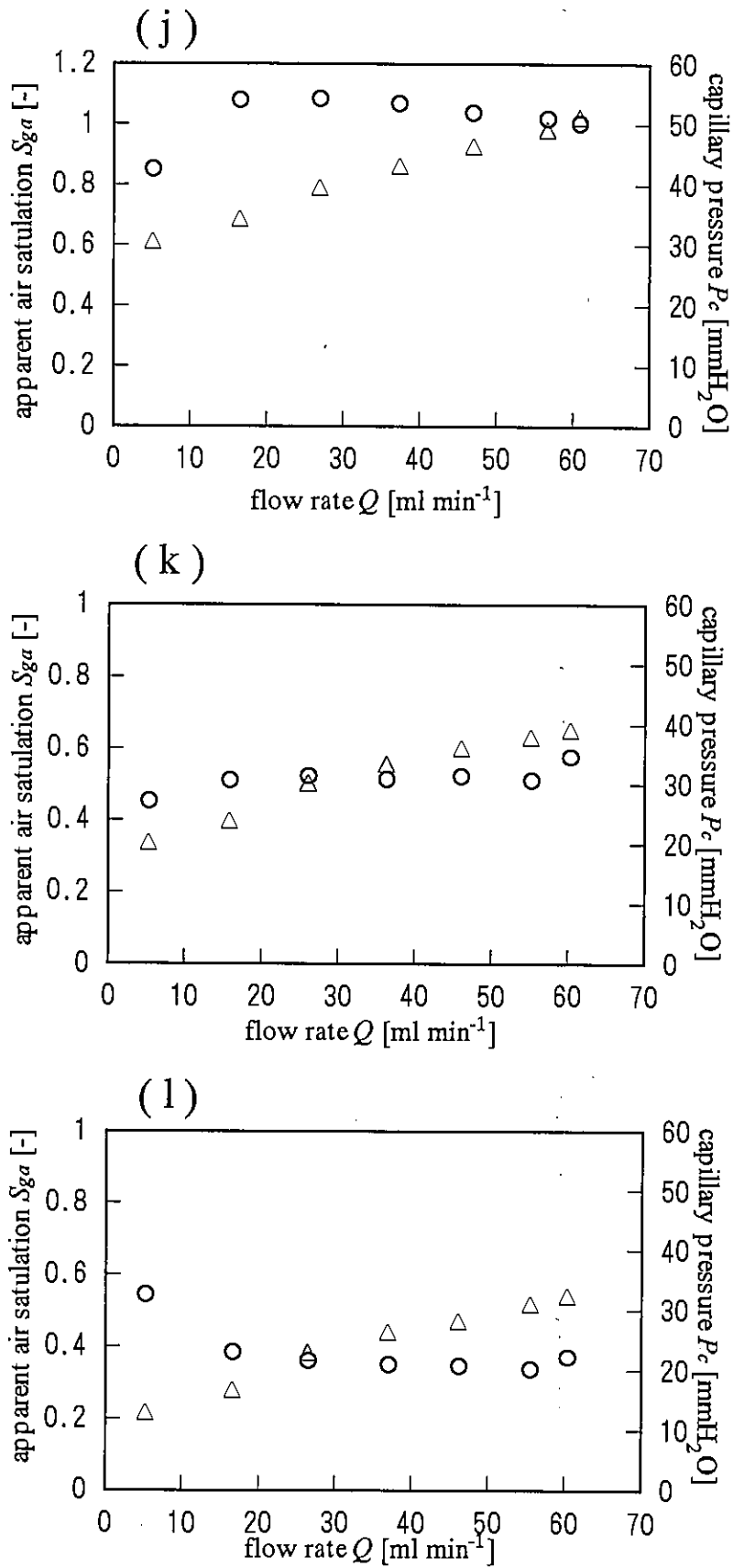


Fig. 4.2.4 relationship Q and S_{ga} , P_c in decrease pressure side

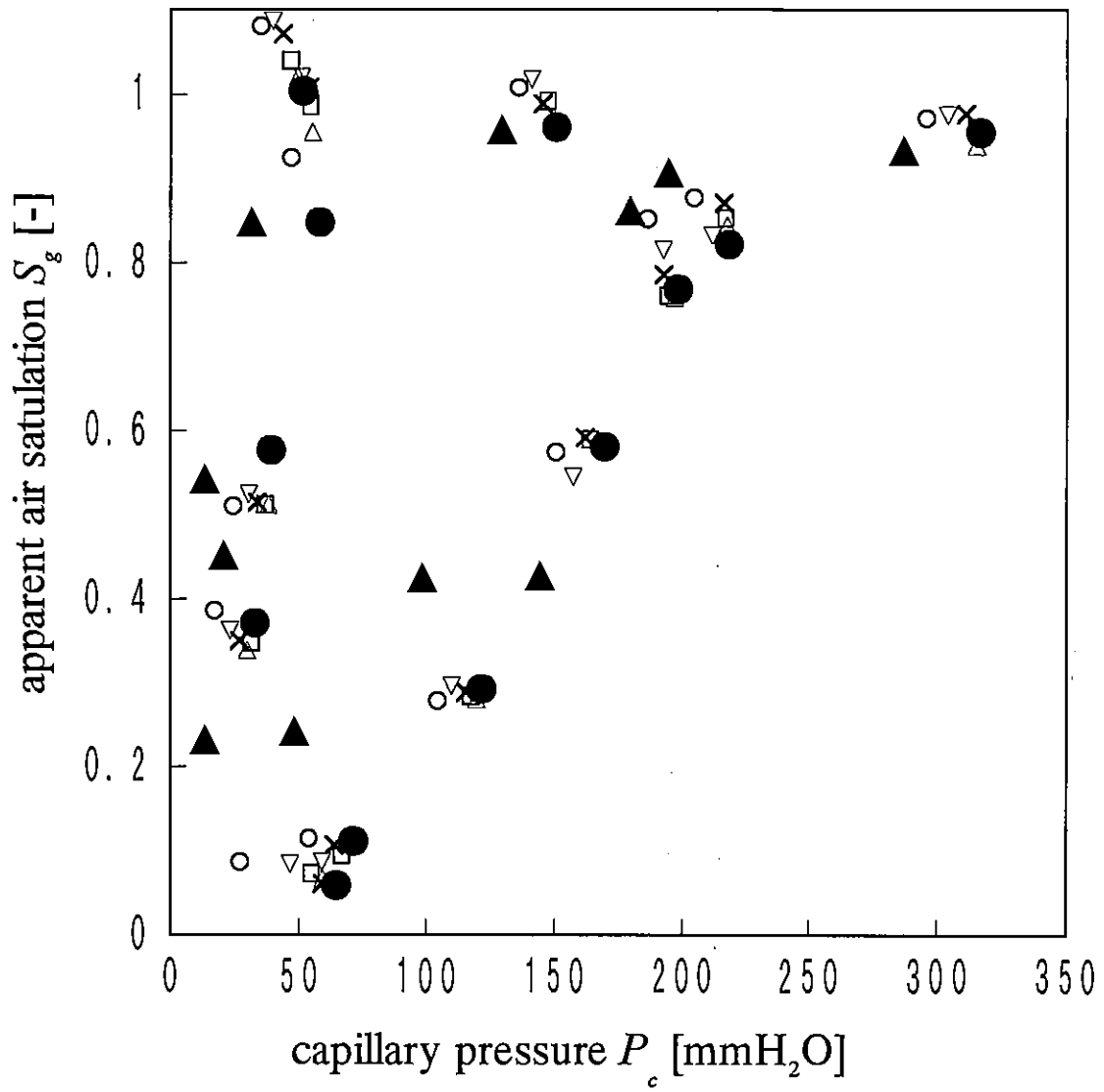


Fig. 4.3 relationship P_c and S_{ga}

結 言

本研究では、土壌サンプルをつめた多孔質カラムを用いた装置で、トレーサーのインパルス応答からの気相体積の算出を試み、 Q および P_c の値を変化させることにより見かけの空気飽和度 S_{ga} がどのように変化するのかを測定した結果、次のようなことが明らかになった。

- 1) トレーサーのインパルス応答を測定し、モーメント法で処理した結果、多孔質体中の気相体積を算出することに成功した。
- 2) 毛管圧および流量により測定される見かけの空気飽和度が異なり、流量を無限大に外挿することにより、気体の流れている部分 (flowing) の容積を測定することに成功した。
- 3) 外部と繋がっているが空気の停滞している部分 (stagnant) については、断定することはできなかったが、その存在は確認することができた。

過去では Percolation theory を用い、理論上での議論のみにとどまり、実験的に例のなかった土壌中の 3 種類の気相容積を区別することについて、本研究では、土壌サンプルをつめた多孔質カラムを用いた装置で、トレーサーのインパルス応答から気相体積の算出を試みることにより、flowing gas 部分の測定に成功し、stagnant gas 部分の存在を確認することに成功した。今後、装置を改良することにより、低流量での平均滞留時間の測定を可能にし、stagnant gas 部分の容積を断定する必要がある。また、土壌中での気相構造の解析を進めるにあたり、完全に外部から孤立した部分 (trapped) を測定し、3 種類の気相部分の容積を区別し、土壌中の気液界面面積、および物質移動係数が土壌の含水率、水分置換履歴によってどのように変化するかを把握する必要がある。

Literature cited

- 稲松勝子 (1987)、土をはかる、日本規格協会
久馬一剛, 庄子貞雄, 鍬塚昭三, 服部勉, 和田光史, 加藤芳朗, 和田秀徳, 大羽裕, 岡島秀夫, 高井康雄 (1984)、新土壌学、朝倉書店
中野政詩 (1991)、土の物質移動学、東京大学出版会
八幡敏雄 (1975)、土壌の物理、東京大学出版会
Broadbent, S.R. and Hammersley, J.M., (1957) ,Proc.Camb.Phil.Soc,53,629
Brusseau M.L., (1992) ,Rate-Limited Mass Transfer and Transport of Organic Solutes in Porous Media That Contain Immobile Organic Liquid、 Water Resources Research, vol.28, no.1,33-54,JANUARY
Brusseau M.L., Jarmila Popovicova, and Jeff A.K.Silva, (1997) ,Characterizing Gas-Water Interfacial and Bulk-Water Partitioning for Gas-Phase Transport of Organic Contaminants in Unsaturated Porous Media、 Environ.Sci.Technol,31,1645-1649
Flory, P.J., (1941) ,J.Am.Chem.Soc,63,3083
Kim.H., P.S.C.Rao, and M.D.Annable、 Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption、 Water Resources Research,vol33,no.12,2705-2711,DECEMBER
Kim.H., P.S.C.Rao, and M.D.Annable、 Influence of Air-Water Interfacial Adsorption and Gas-Phase Partitioning on the Transport of Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media Environ.Sci.Technol,32,1253-1259
Prasad K., Saripalli, M.D.Annable, and P.S.C.Rao, (1997) ,Estimation of Nonaqueous Phase Liquid-Water Interfacial Areas in Porous Media following Mobilization by Chemical Flooding、 Environ.Sci.Technol,31,3384-3388
Sahimi,M.(1995)、 Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock、 Verlagsgesellschaft mbH,Germany
Sahimi,M.(1994)、 Applications of Percolation Theory Verlagsgesellschaft mbH,Germany
Scott Kirkpatrick, (1973) ,Percolation and Conduction, Reviews of Modern Physics,v45,n4,574
Stauffer D., and A. Aharony (1991)、 Introduction to Percolation Theory -Revised Second Edition、 Taylor and Francis
Stockmayer, W.H., (1943) ,J.Chem.Phys,11,45.

Nomenclature

| | | |
|------------|---|-----------------------------------|
| C | : tracer gas quantity | [mol] |
| M_0 | : 0th moment | [mol s] |
| M_1 | : 1th moment | [mol s ²] |
| P_c | : capillary pressure | [mmH ₂ O] |
| Q | : flow rate | [ml min ⁻¹] |
| S_g | : gas saturation | [ml ml ⁻¹] |
| S_{ga} | : apparent gas saturation | [ml ml ⁻¹] |
| S_{gf} | : gas saturation of flowing gas | [ml ml ⁻¹] |
| S_{gs} | : gas saturation of stagnant gas | [ml ml ⁻¹] |
| S_{gs}' | : approximate value of gas saturation of stagnant gas | [ml ml ⁻¹] |
| S_{gt} | : gas saturation of trapped gas | [ml ml ⁻¹] |
| t | : time | [s] |
| t_r | : retention time | [s] |
| T_r | : all retention time of flow pass of porous column | [s] |
| T_r' | : all retention time of flow pass of reference column | [s] |
| V | : volume | [ml] |
| V_{ga} | : apparent gas volume | [ml] |
| V_{gf} | : flowing gas volume | [ml] |
| V_{gs} | : stagnant gas volume | [ml] |
| V_{gt} | : trapped gas volume | [ml] |
| e | : air filled porosity | [m ³ m ⁻³] |
| ϵ | : air porosity | [m ³ m ⁻³] |
| θ | : volumetric water content | [m ³ m ⁻³] |
| ρ_s | : particle density | [kg m ⁻³] |
| σ | : volumetric solid content | [m ³ m ⁻³] |

Subscripts

- s : solid phase of soil matrix
- w : liquid phase of soil matrix
- a : gas phase of soil matrix
- gf : flowing gas of gas phase
- gs : stagnant gas of gas phase
- gt : trapped gas of gas phase
- 1 : flow pass of porous column before confluence
- 2 : flow pass of reference column before confluence
- 3 : flow pass after

Appendix 1

マスフローコントローラーSEC400MARK3

仕様

| | | |
|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 接ガス部材質 | SUS-316, バイトン | |
| バルブ形式 | RO | |
| 標準流量レンジ (N2 換算フルスケール) | 100ml/min | |
| 流量制御範囲 | 5~100%F.S. | |
| 応答性 | 6 秒以内 | |
| 精度 | ± 2% F.S. | |
| 直線性 | ± 1% F.S. | |
| 繰り返し性 | ±0.2% F.S. | |
| 動作圧力範囲 | 50 ~300Pa (d) | 0.5~3.0kgf/cm ² (d) |
| 耐圧 | 1000kPa | 10kgf/cm (g) |
| 外部リークレート | 1×10 ⁻⁸ Pa・m ³ /s (He) 以下 | 1×10 ⁻⁷ atm・cc/sec (He) 以下 |
| 使用可能周囲温度 | 5~50°C (精度保証: 15~35°C) | |
| 使用可能周囲湿度 | 85%RH 以下 | |
| 流量設定信号 | 0~100%に対し 0~5VDC (入力インピーダンス 1MΩ以上) | |
| 流量出力信号 | 0~5VDC (出力インピーダンス 2MΩ) | |
| 駆動電源 | +15V±5%DC 60mA, -15V±5%DC 150mA | |
| 標準継手 | 1/4" SWL | |
| 面間×高さ×幅 | 127×115.5×25.5 | |

仕様書から転載

Appendix2

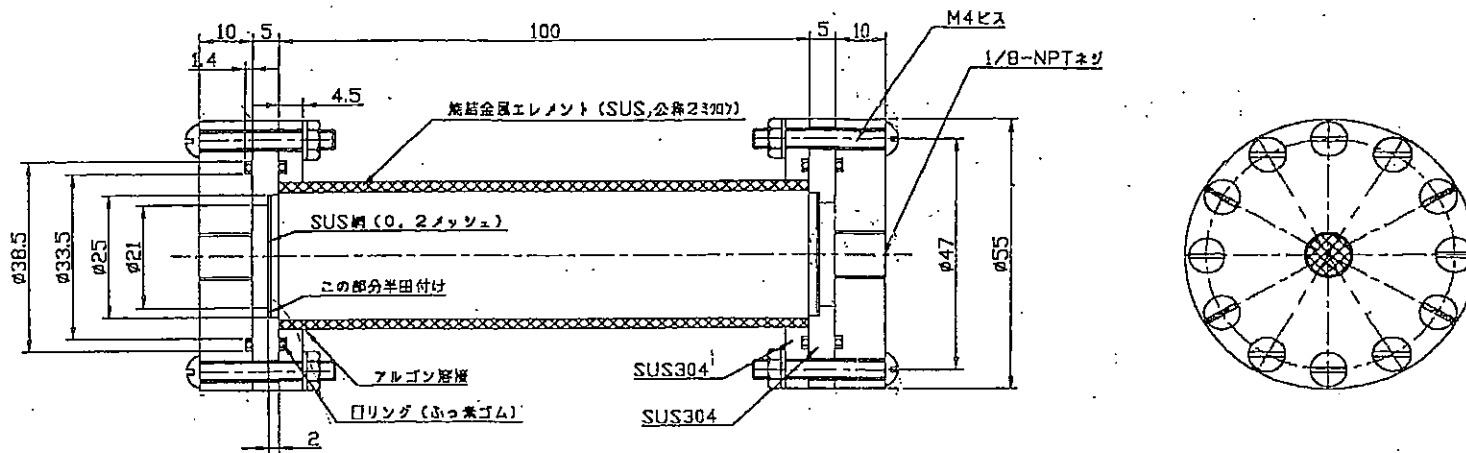
PC カード型データ収集システム：NR-250 (株)KEYENCE)

仕様 (23°C室温における)

| | |
|------------|---|
| 機能 | アナログ電圧→デジタル電圧 |
| A/D 変換方式 | 逐次比較方式 |
| インターフェース規格 | PCMCIA2.1/JEIDA4.2 TYPEII |
| 入力信号 | |
| 入力点数 | 16ch |
| アナログ電圧入力 | レンジ ±10V, ±5V, ±2.5V, ±1V, ±0.5V, ±0.25V |
| 熱電対入力 | 熱電対 K・J・E・T (非接地型) |
| 最大入力電圧 | ±30V |
| 入力インピーダンス | 1MΩ以上 |
| 測定精度 | |
| アナログ入力 | ±0.1% of F.S. (±0.25V レンジのみ±0.2% of F.S.) |
| 熱電対入力 | ±0.1% of rdg±1°C (基準接地点補償±0.5°C) |
| 変換 | |
| 分解能 | 14bit |
| 変換精度 | ±1LSB |
| サンプリング速度 | 最大 100ms |
| トリガモード | ソフトウェア又は外部トリガ |
| 画面ドット数 | 640×480 又は 1024×768 |
| 消費電力 | 200mA 以下 |
| 使用周囲温度 | 10~35°C |
| 使用周囲湿度 | 20~80%RH (結露しないこと) |
| 重量 | 300g |

仕様書から転載

Appendix3



99-6-24E訂正

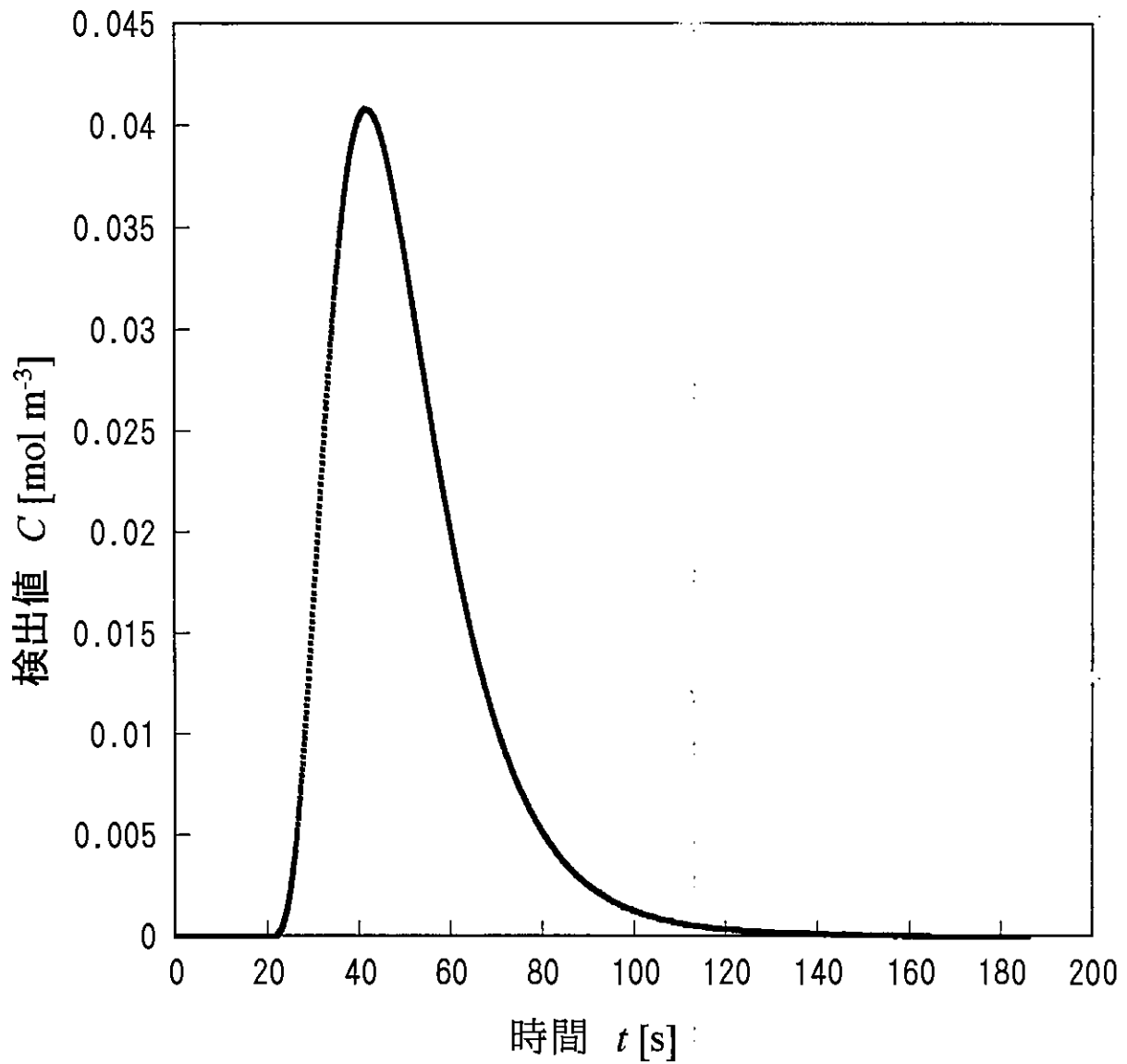
| | | | | | | | | |
|----|-----------|-----|---------|----|------|------------|------------------|------------------|
| 名称 | 界面面積測定用セル | | | | 型式 | | 品名 | 参考図 |
| 尺度 | 1/1 | 材質 | | 図法 | 第3角法 | | 図番 | TAT-2220 |
| 製図 | 佐藤 | 年月日 | 99-6-24 | 捺印 | | 大起理化工業株式会社 | TEL.03-3810-2181 | FAX.03-3810-2185 |

Appendix4

ガスクロの設定条件

ガスクロ GC-8A (島津製作所)

| 検出器 | TCD |
|----------|-----------------|
| キャリアガス | N2 10 ~60ml/min |
| 温度設定 | |
| オープン | 150 °C |
| インジェクタ | 90°C |
| ディテクタ | 90°C |
| アテニエーション | 32 |
| 電流値 | 80mV |



この場合、 $M_0 = 1.309$
 $M_1 = 66.38$ より、
 $t_r = 50.71$ となる。

Appendix5 Example of experimental data

土壤気相流における短絡流の解析法の検討

第1章 序 論

1-1 背景

1-2 既往の研究

1-3 目的

第2章 実験装置及び実験方法

2-1 実験装置

2-2 実験方法

2-2-1 応答曲線の検出

2-2-2 dead volumeの測定

2-3 データ処理法

第3章 実験結果及び考察

3-1 dead volumeの測定

3-2 毛管圧 P_c と空気飽和度 S_g の関係

3-3 応答曲線

結言

Appendix

Nomenclature

Literature cited

第1章 序 論

1-1 背景

近年トリクロロエチレン等の揮発性有機溶剤による土壤の汚染が問題になっている。トリクロロエチレンは揮発性が高く不燃性であり、油の溶解力が高いなど優れた性質を有する工業化学品として、金属機械部品、半導体の洗浄等に使われていた。土壤に漏洩すると、比重が約 1.5 と水より重く粘性が低いため、地層粒子の間に容易に浸透する。

地下浸透したトリクロロエチレンは地下水脈に溶け込み、その流れに乗るなどして、汚染地域が次第に拡散する。また、大気中に揮発して別の場所で汚染を引き起こしたり、オゾン層破壊等の挙動を示す可能性もある。人体への影響は吸入、経皮により体内に吸収され、肝臓や、腎臓に障害を起こすことがある(環境庁)。また、植物にも影響を与え、土壤が汚染されると農作物や樹木の育成が阻害されることがある。

平成元年に水質汚濁防止法に基づく有害物質を含む水の地下浸透規制等が始まってから、トリクロロエチレンの使用は減少しており、現在問題となっている汚染は新たに発生したものでなく、過去の残量物による汚染が発覚したものではないかと考えられる(Environment forum homepage, <http://eforum.hoops.ne.jp/>)

汚染対策としては、主に土壤ガス吸引法、地下水の揚水など、物理的な除去技術が用いられその有効性は認められているが、ガス吸引法による回収の際、土壤中の液相から気相への汚濁物質の除去速度が、どのようなメカニズムによって決まるのかについてはいまだ明らかになっていない。また、短絡流の発生により気相流の通路が固定され、除去効果が低下する可能性も考えられる。

1-2 既往の研究

古くから多孔質体中における物質移動の解析にトレーサー法が用いられてきたが、最近になって土壤不飽和帯における含水率(Brusseau 1997)、界面積(Brusseau 1997, Kimet al 1997 1998, Salipali)の測定に用いられるようになってきている。特に界面積の測定では水相トレーサー(Kim, Salipalli)と気相トレーサー(Brusseau)が用いられている。また、不活性トレーサーにより土壤の気相体積を測定することもできる。

土壤ガス吸引法については原位置透気実験によって、吸引風量、吸引負圧の経時変化が測定されている(安本、川端 1999)。その過程で短絡流の発生による、吸引風量、影響半径の増大が確認されている。また、同実験において土壤中の CO_2 濃度に着目することで吸引効

果の評価が可能であることがわかっている。実際に土壤ガス吸引法によってトリクロロエチレンの除去が行われている浄化対象地域においても、トリクロロエチレンの濃度、除去率の測定などによる土壤ガス吸引法の評価や、他の除去方法との、コストパフォーマンスも含めた比較がなされている。

1-3 目的

緒言でも述べた土壤ガス吸引法とは、汚染地盤にボーリングにより井戸を設置し真空ポンプで吸引して負圧にすることで、気化した汚染物質を吸引井戸内部に集め、地上に導いて土壤ガス中の対象物質を活性炭に吸着させ除去する等の適正な処理をする浄化方法である。

土壤中に強制的に負圧を発生させると土質その他の条件によっては、短絡流が発生する可能性がある。このような短絡流が発生すると、土壤中の揮発性有機溶剤回収の際に、吸引流量の増大、あるいは回収量の減少などが起こると考えられるが、実際に浄化効果にどのような影響を及ぼすのかは、はっきりと分かっていない。

本実験では、土壤モデルとなるガラスビーズ充填カラム中にガスを通過させ、トレーサーをインパルス的に投入してカラム出口でのトレーサー濃度の経時変化を検出する。また、カラム内にスパーサーを入れて強制的に短絡流を発生させ、カラム内の空気飽和度の違い、短絡流の有無がトレーサー応答に及ぼす影響を調べ、トレーサー法によって短絡流の検出が可能であるか否かを検討する。

第2章 実験装置及び実験方法

2-1 実験装置

Fig.2-1 に実験装置の概略を示す。多孔質体サンプルとなるガラスビーズを、表面に微小な孔が多数存在するステンレス中空カラム（以下サンプルカラム）に充填し、水槽中に沈めた。サンプルカラム両端にガス流路を接続し、マスフローコントローラーでキャリアガスを流している。サンプルカラムより上流側経路の途中にはトレーサーガスのインジェクターが設置されており、一定量のトレーサーガスを注入できるようになっている。サンプルカラムの下流側経路の途中にはガスサンプラーが設置してあり、一定時間おきに切りかえることで一定量のサンプルガスを取り込み、ガスクロマトグラフに流して、サンプルカラム出口トレーサー濃度の経時変化を測定することかゝる。

以下に各部の詳細を述べる。

サンプルカラムは大起理化学工業株式会社にて注文制作した。サンプルカラムは内径 96mm、厚さ 2mm、長さ 200mm の円筒状のセル部分と、両端に取り付ける円盤状の蓋板部分で構成され、フランジをボルトとナットで固定する。セル部分表面には直径約 $2\mu\text{m}$ の微小孔が多数存在している。多孔質体サンプルのガラスビーズは井内盛栄堂(株)の粒径 0.3~0.5mm のものを用い、カラム内に充填した。サンプルカラムは水槽に沈めてあり、カラム中の気相圧力を変化させたとき、カラム孔における毛管圧の影響によってカラム内の気体はカラムの外に出ることができず、水のみが出入りするため、ガラスビーズ孔隙の空気飽和度を調節することが可能となっている。サンプルカラムの沈めてある水槽中の水を一定温度に保つため、水槽より大きめの恒温水槽の水をポンプで循環した。今回の一連の実験では水温は 20°C に設定した。

経路はステンレス管、ポリウレタンチューブ、テフロンチューブを用いる。マスフローコントローラーは STEC の SEC400MARK3 を用いた。キャリアガスとなる N_2 は二次圧を 0.2MPa に調節してあり、キャリアガスの正確な体積流量を測定するためにガスサンプラー下流に石鹼膜流量計（容量 1.5cm^3 ）を設置した。サンプルカラム内のキャリアガス圧力を変化させるため、経路の最後にニードルバルブ(株)ジーエルサイエンス ST-XF2)を設置した。その圧力をサンプルカラム前後に設けられたマンメーターで測定し、この平均をサンプルカラム内のキャリアガス圧力とした。経路の途中に容積 500ml 程度のダンパーを設置し、ガスサンプラーの切り替え時に発生する急激な圧力変動を緩和している。

トレーサーガスには He を用い、トレーサーガスインジェクターとして、2cc の検量管を接続した(株)島津製作所のガスクロマトグラフ用ガスサンプラーを用いた。サンプルカラム出口のガスをガスクロマトグラフに投入するためのガスサンプラーには六方コックを用い

た。圧力の高いガスクロマトグラフ側経路のガスで置換されたサンプルシリンダー内のガスが、サンプラー切り替えの際に実験経路に入り、ガスの体積流量に影響が及ぶことを防ぐため、Appendix.1のように六方コックは2つ用いた。六方コックは両方共にジーエルサイエンス(株)のソレノイドモーター駆動自動切換え六方コック AU-SF6 を用いた。六方コックのモーターを、(株)KEYENCE の PLC、KV-10AR のリレーで制御した。サンプルシリンダーとして0.5ccの検量管を六方コックに取り付けた。この検量管中のトレーサー濃度を(株)日立製作所のガスクロマトグラフ G-3000 の TCD を使って検出できるようになっている。ガスクロマトグラフ出力は(株)KEYENCE PC カード型データ収集システム NR-250 を用いてデジタル変換し、パソコンに取り込んだ。

スぺーサー(Fig.2-3)

短絡流の存在する状態での実験を行うとき、金網でできた中空直方体のスぺーサーをカラムの中にガラスビーズと共に入れる。金網はステンレス鋼線 (SUS316) 使用、180 μm 目、83mesh のものを用い、アクリル板で補強、ボンドで接着した。ガラスビーズの大きさが0.3~0.5 μm であり、スぺーサーは隙間ができないように作ってあるため、スぺーサーの中にガラスビーズが入ることはない。つまり、ガラスビーズの充填されたサンプルカラムの中に、大きな孔隙ができ、ガスはこの孔隙部分を短絡して流れることになると考えられる。スぺーサーは、形状の違う2種類を使用した。ひとつは長さがカラムの約半分のものであり(スぺーサー1)、もうひとつはカラムとほぼ同じ長さで、カラムの入口と出口をつなぐような形になる(スぺーサー2)。

サンプルカラムとスぺーサーのサイズによって決定される、サンプルカラム内の孔隙体積に關与する諸値を Table2-1、Table2-2 に示す。

2-2 実験方法

ガラスビーズの詰まったサンプルカラムに一定流量の窒素ガスを流通する。トレーサーガスインジェクター(六方コック)を用いて 1.5ml のヘリウムガスを、カラム入口へ通じる流路に投入し、カラム出口でのヘリウムガスの濃度の経時変化をガスクロマトグラフを用いて検出、パソコンで記録する。以下に詳細を述べる。

2-2-1 応答曲線の検出

ガラスビーズの充填

サンプルカラムのセルの片側に蓋板を取り付け、もう一方の面を上に向ける。ガラスビーズを入れていき、ある程度入ったらセルをたたいて振動を加え、より密に充填する。上端までガラスビーズが詰まったらもう片方の蓋板を取り付ける。

圧力・流量の設定

まず、サンプルカラムに窒素ガスを流入する。マスフローコントローラーの流量は 1ml から 100ml まで設定可能であるが、本実験では 20ml に固定した。

ニードルバルブでやや圧力をかけた状態でサンプルカラムを水槽に沈める。圧力の調節をはじめめる前にこの状態で圧力が安定するのをしばらく待つ。

圧力はサンプルカラム前後のマノメーターで測定した値の平均をカラム内ガス圧とし、そこからサンプルカラム中心までの水深を引いた値を毛管圧 P_c (capillary pressure) とする。本実験での水深は 93mm である。

設定圧力は毛管圧を上げていった時と下げていった時で区別して考える必要がある。増圧過程と減圧過程では同じ毛管圧でもサンプルカラム中の気相構造は異なると考えられるからである。

増圧過程を測定するにあたってまず、圧力を十分に下げる。目安として毛管圧が 0mm になるまでニードルバルブを開放する。これ以上下げると経路に水が侵入するので注意する。圧力が安定したら、ニードルバルブを徐々に閉めていき、目的の毛管圧に調節する。

減圧では初めにカラム内の空気飽和度が 1 になるまで圧力を上げる。本実験装置では毛管圧が 400mm 程度あれば空気飽和度は 1 となる。圧力が安定したら、ニードルバルブを徐々に開放していき、目的の毛管圧に設定する。

ガスサンプラー・ガスクロマトグラフの設定

ガスサンプラーの切り替えを制御する、プログラマブルコントローラーの時間設定を行う。本実験では、Appendix.1 に示したように、30 秒周期でサンプルガスがガスクロマトグラフに投入される。

ガスクロマトグラフの電源を入れ、TCDでN₂中のHeを検出でき、検出値をPCカードで読み込めるように設定する。ガスクロマトグラフの信号線が接続されたA/D変換カードをパソコンのPCカードスロットに装着し、専用のレコーダーソフト：WAVE THERMOを立ち上げる。トレーサーガス投入と同時に測定を開始できるように設定する。ガスクロマトグラフ設定の詳細をAppendix.3、WAVE THERMOの設定の詳細を同じくAppendix.3にまとめた。

測定

検出値のベースラインが安定したらトレーサーガスインジェクターにヘリウムガスを充填し、経路に投入する。同時にガスサンプラーのプログラマブルコントローラーを始動する。これにより、サンプルカラム出口のヘリウムガス濃度の経時変化が自動的に測定できる。ヘリウムガスが検出されなくなったら測定を終了し、データをCSV形式で保存する。

2-2-2 dead volume の測定

サンプルカラム中の気相体積を知ることは、その気相構造を予測するうえで重要である。上記の方法で検出したヘリウムトレーサー濃度の経時変化データからは、トレーサーが通過した気相の体積を算出することができる（算出法は後述する）。トレーサーはサンプルカラム中だけでなく、経路も通過しており、カラム中の気相体積のみを算出するためには経路の体積(dead volume)を測定する必要がある。

測定法はほぼ2-2-1と同じなので相違点のみを述べる。

サンプルカラムからセルをはずし、2枚の蓋板を直接つなぎ合わせる。圧力はニードルバルブを開放から少し圧力をかけた状態にし、流量は1~10mlの間で3点設定する。

この状態で測定を行い、2-3の方法で算出される気相体積 V_a がdead volumeである。

2-3 データ処理法

各基本量の定義

サンプルカラム中には気相、液相(水)、固相(ガラスビーズ)の3相が存在する。サンプルカラム中で3相が占める体積の模式図をFig.2-4に示し、それらの体積から算出される基本量を以下に定義する。

$$\text{空隙率} \quad \varepsilon = \frac{V_a}{V}$$

$$\text{孔隙率} \quad e = \frac{V_v}{V}$$

$$\text{空気飽和度} \quad S_g = \frac{V_a}{V_v}$$

ここで V はサンプルカラム容積 [cm^3]、 V_a はガラスビーズ層の孔隙中の有効気相体積 [cm^3]、 V_v はガラスビーズ層の孔隙の容積 [cm^3] である。

気相体積の算出

ガスクロマトグラフの TCD からの出力データを、横軸を時間、縦軸を検出値でプロットすると Appendix.2(a) のようになる。(a) の一つ一つのトレーサー反応曲線の面積を、トレーサーの投入時間に対してプロットし、全面積で基準化したものを Appendix.2 (b) に示す。(a) のトレーサー反応曲線の面積はトレーサーの濃度に比例しているため、(b) はトレーサーの滞留時間分布関数 $C(t)/M$ と等しい。流量を q とし、ヘリウムガスの平均滞留時間 τ 、経路も含めた気相体積 V_i を以下の式で定義する。

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} C \cdot t dt}{\int_0^{\infty} C dt}$$

$$V_i = \tau \cdot q$$

データは連続していないため、実際には以下のような計算を行う。

$$\tau = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} (t_{i+1} - t_i) \cdot (C_{i+1} \cdot t_{i+1} + C_i \cdot t_i)}{\frac{1}{2} \sum_{i=0}^{\infty} (t_{i+1} - t_i) \cdot (C_{i+1} + C_i)}$$

$$V_i = \tau \cdot q$$

C_i : $t=t_i$ における C

dead volume について同様の計算を行い、 V_i から dead volume 引いた値をカラム内の有効気相体積 V_a とする。

サンプルカラムにガラスビーズを充填したときに、孔隙体積 V_v を計算しておき、空気飽和度 $S_g = V_a/V_v$ を算出する。なお、スぺーサー内の気相体積は V_a 及び孔隙体積 V_v に含まない。

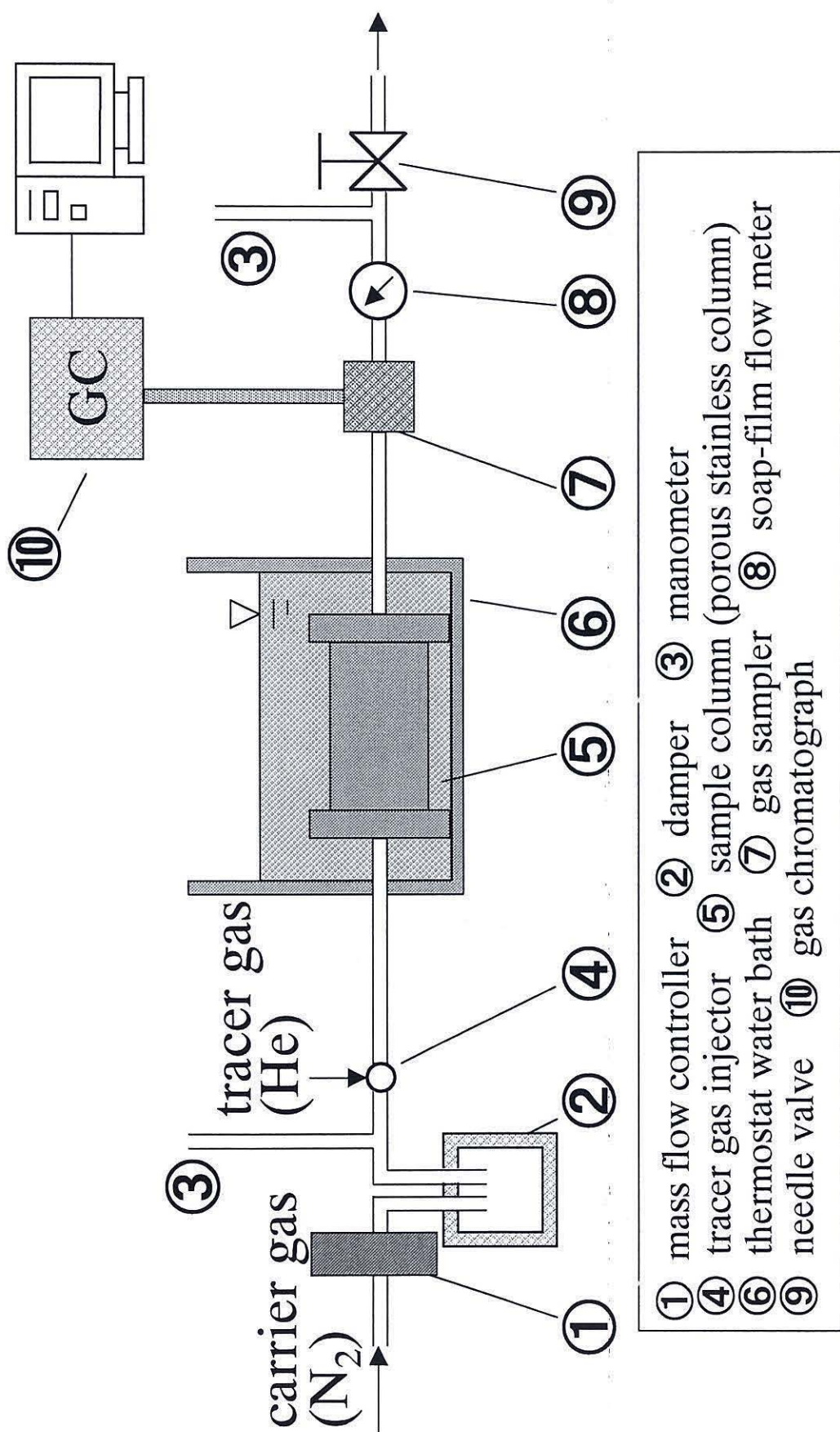


Fig.2-1 Experimental apparatus.

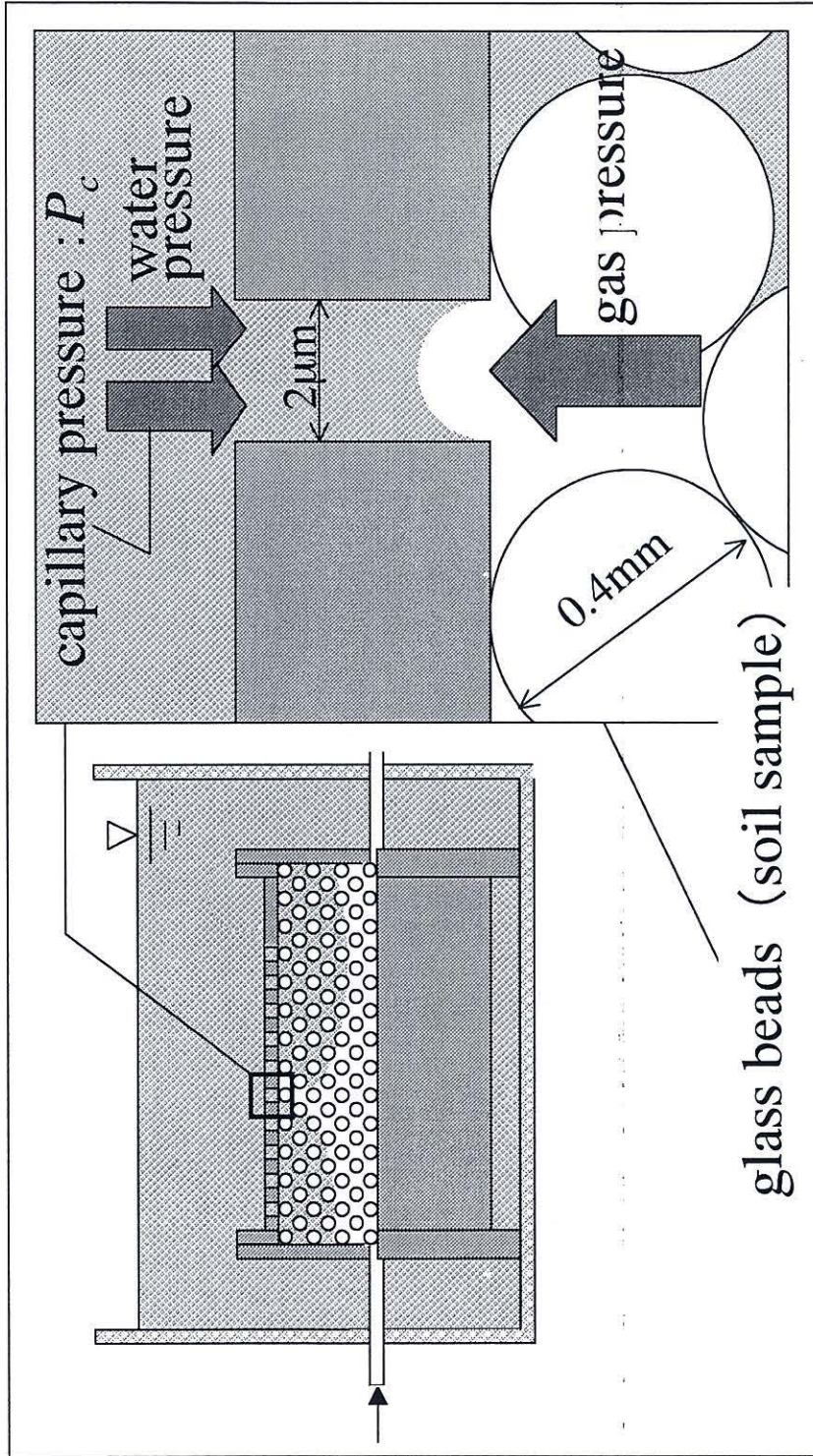


Fig.2-2 sample column

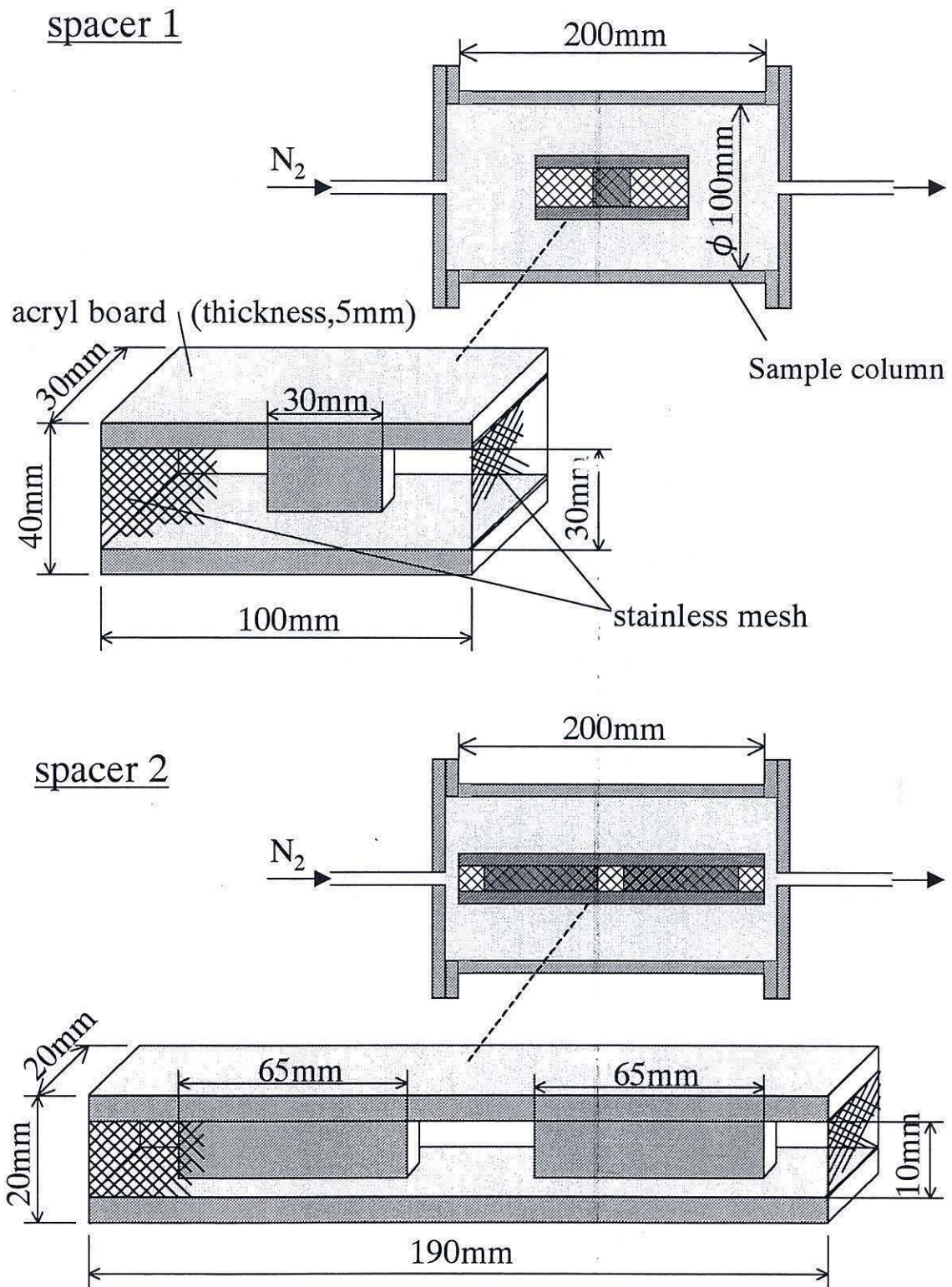
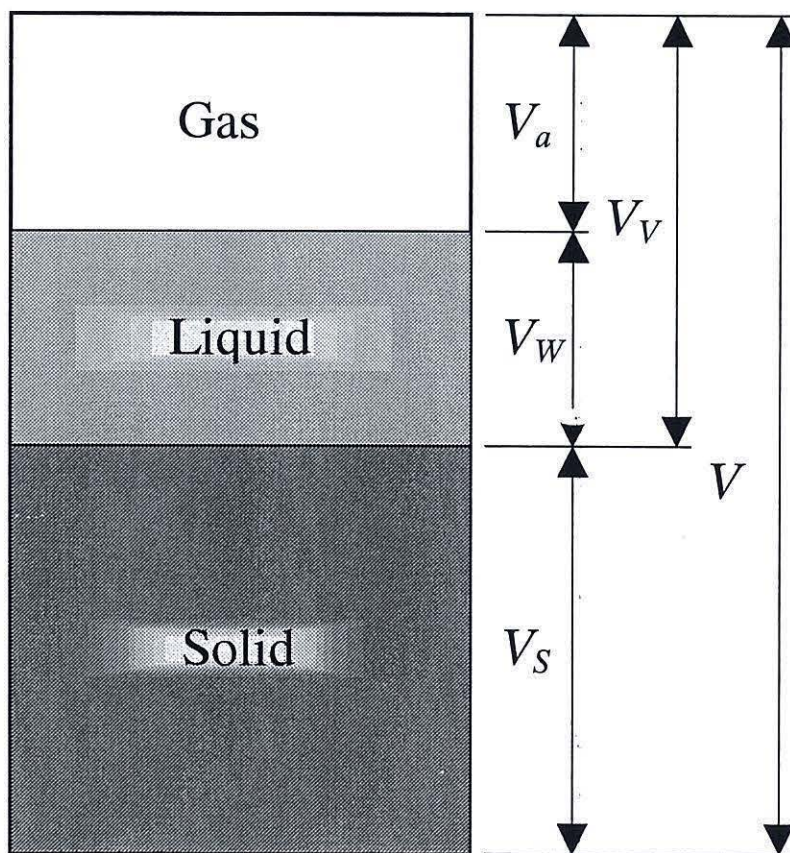


Fig.2-3 Spacer



V : volume

Fig.2-4 Relationship between solid, liquid and gas phase in soil.

Table.2-1 サンプルカラム

| | | |
|--------|----|------------------------|
| ポーラスセル | 内径 | 9.645 cm |
| | 長さ | 19.9 cm |
| | 体積 | 1454.0 cm ³ |
| ガラスビーズ | 密度 | 2.43 g/cm ³ |

Table.2-2 孔隙率

| | | |
|---------|--------------|-----------------------|
| スペーサー無し | 孔隙体積 | 534.0 cm ³ |
| | 孔隙率 | 0.367 |
| スペーサー1 | スペーサー内気相体積 | 93.17 cm ³ |
| | ガラスビーズ層の孔隙体積 | 477.0 cm ³ |
| | ガラスビーズ層の孔隙率 | 0.360 |
| スペーサー2 | スペーサー内気相体積 | 37.67 cm ³ |
| | ガラスビーズ層の孔隙体積 | 495.4 cm ³ |
| | ガラスビーズ層の孔隙率 | 0.361 |

第3章 実験結果及び考察

本実験ではサンプルカラムの毛管圧 P_c を変えることでカラム内の空気飽和度 S_g を決定し、トレーサーのインパルス応答を測定する。本章ではまず、空気飽和度の算出に必要な dead volume の測定結果を示す。そして圧力を変化させたときの空気飽和度の変化を述べ、各空気飽和度でのトレーサーの有無、種類の違いによりトレーサーインパルス応答曲線がどう変化するか考察を加える。

3-1 dead volume の測定

ポーラスセルを外した状態で、応答曲線からトレーサーの平均滞留時間を算出し、平均滞留時間とガス流量から dead volume を算出する。測定は流量 q が 1ml/min、2.5ml/min、4ml/min についてそれぞれ3回ずつ行った。横軸に $1/q$ [s/ml] を、縦軸にトレーサーの平均滞留時間 τ [s] をプロットすると、傾きが体積 [ml] となる。

$$\tau = V_d / q$$

V_d : dead volume [ml]

結果を Fig.3-1 に示す。

dead volume は 6.304 ml となった。

3-2 毛管圧 P_c と空気飽和度 S_g の関係

流量を 20ml/min で固定し、毛管圧の増圧過程(drying process)、減圧過程(wetting process)におけるスぺーサーのない場合、スぺーサー1 と 2 をそれぞれ用いた場合の空気飽和度を Fig.3-2 に示す。毛管圧の増減によって、カラム内の空気飽和度を調節できていることが分かる。また、増圧過程と減圧過程でヒステリシスを示している。スぺーサー2 の増圧過程 (Fig.3-2 中の▽) は 2 回行った。初めはおよそ $S_g=0.2$ から始まる測定を行ったのだが、後に空気飽和度がほぼ 0 において測定が可能であることが分かったので、増圧過程の再実験を行った。その点が小さい▽プロットである。

増圧過程における空気飽和度の低い範囲で、スぺーサーの有無、種類によって空気飽和度に差が見られる。データの測定回数が 1 回なのでこのデータだけから原因は断定できないが、例えば、スぺーサーのない場合は空気飽和度を 0 にすることが不可能(気体の流路が必

要)であるのに対して、スパーサー2の場合は気体がほとんどスパーサーの中だけを通ることができるので、原理的には空気飽和度を非常に0に近く設定することが可能である。このような理由で、空気飽和度の小さい時はスパーサーの有無、種類によって空気飽和度に差が出るのが考えられる。

スパーサーの有無、種類別に Fig.3-3~Fig.3-5 に分割して示した。グラフ中の A~Z は次に述べる応答曲線に対応している。

3-3 応答曲線

増圧、減圧過程における空気飽和度各点におけるトレーサーのインパルス応答曲線を Fig.3-6~Fig.3-12 に示す。Fig.3-6、Fig.3-7 はスパーサーを用いなかった場合、Fig.3-8、Fig.3-9 はスパーサー1を用いた場合、Fig.3-10、Fig.3-11、Fig.3-12 はスパーサー2を用いた場合のデータである。

横軸はトレーサーのカラム内平均滞留時間 τ で正規化した時間であり、縦軸はトレーサー濃度 C をその全量 M で除した後、応答曲線下の面積が1になるよう、横軸の正規化に用いた τ をかけ、対数軸とした。平均滞留時間で正規化されたトレーサーの滞留時間分布曲線であるといえる。

先の3-2 のグラフの空気飽和度は、これらの応答曲線から算出したものである。どの応答曲線から算出したものであるかは、凡例中の A~Z に対応させてある。

スパーサーのない場合 (Fig.3-6、Fig.3-7)

空気飽和度の増加に伴い、応答曲線のピークが早い位置に移動している。また、ピーク以降の傾きは緩やかになっている。高さはほとんど変化していない。その特徴は増減圧共に見られるものである。無次元時間2以降においてデータにばらつきがみられるが、これはトレーサーの濃度が非常に小さい範囲であり、正確に測定することが難しくなっているからである。空気飽和度が1のときは、完全混合の応答曲線を正規化したグラフに近づいているように見える。参考のため理想的な完全混合応答曲線を Fig.3-13 に示す。

スパーサー1を用いた場合 (Fig.3-8、Fig.3-9)

スパーサー1はカラムのほぼ半分の長さを持つスパーサーである。空気飽和度が1のときの応答は、スパーサーのない場合の空気飽和度が1の応答と違いは見られない。しかし、増圧過程において空気飽和度が0.17、0.23、0.35のとき、明確な違いが現れた。応答のピークの高さが高くなり、ピークを過ぎると大きな傾きを持って減少する。ある程度下がったところで緩やかな傾きに変化する。この傾きは空気飽和度が1の場合よりも小さい。この現象は、

スぺーサー内を通過したトレーサーがほとんど拡散せずに先に流出し、あとから周りのガラスビーズ空隙に拡散していたトレーサーが、徐々に流出していることによるものという可能性が考えられる。

減圧過程においては、ピークの高さや傾きが変化するという特徴は見られず、ややピークの位置が遅い位置に移動しているだけである。空気飽和度が 0.35 の応答を増圧過程の同じ空気飽和度の応答と比べても、曲線の形に違いが見られる。

スぺーサー2を用いた場合(Fig.3-10、Fig.3-11、Fig.3-12)

Fig.3-10 と Fig.3-11 が初めに行った増減圧過程での測定、Fig.3-12 がその後に行った、空気飽和度 0 からの増圧である。まず、Fig.3-10 と Fig.3-11 についてであるが、どの空気飽和度においても、全く応答曲線に差が見られなかった。これはスぺーサー1 場合の結果と大きく違っていた。そしてスぺーサー2 においても、空気飽和度 1 の場合の応答は、スぺーサー1 のない場合、スぺーサー1 を用いた場合の空気飽和度 1 での応答と違いが見られなかった。

しかし Fig.3-12 でガラスビーズ層の空気飽和度が 0 の場合においてのみ、異なる応答曲線が得られた。これがどのような現象によるものかは、現在のところ不明である。カラム中の気相体積が小さく、測定時間が短かったことが影響していることも考えられる。

スぺーサーの有無、種類による比較(Fig.3-14、Fig.3-15)

これまでに示した、空気飽和度が 1 の場合の応答曲線(Fig.3-14)はスぺーサーの有無、種類にかかわらず、その傾向に変化は見られなかった。この結果はスぺーサー2 の場合の結果と同じく、短絡流によるトレーサー流出速度の変化が見られるという予想と異なるものであった。ガラスビーズの孔隙体積に対してスぺーサー内部の気相体積が小さい、あるいは、スぺーサー内部と孔隙部分の気相抵抗が思ったより違わなかった、などの可能性が考えられるが、あくまで予測の域を過ぎない。

Fig.3-15 に、スぺーサーの違いによって最も差が現れた、増圧過程で空気飽和度約 0.25 の場合の応答曲線を示す。明確に差が現れているのが分かる。カラム中の気相構造、気相流、拡散の様子がどのように関係してこのように応答曲線に違いが現れたのかは解明されていないが、トレーサーのインパルス応答を取ることで短絡流の有無を判定する方法の可能性が示唆されたものと考えられる。

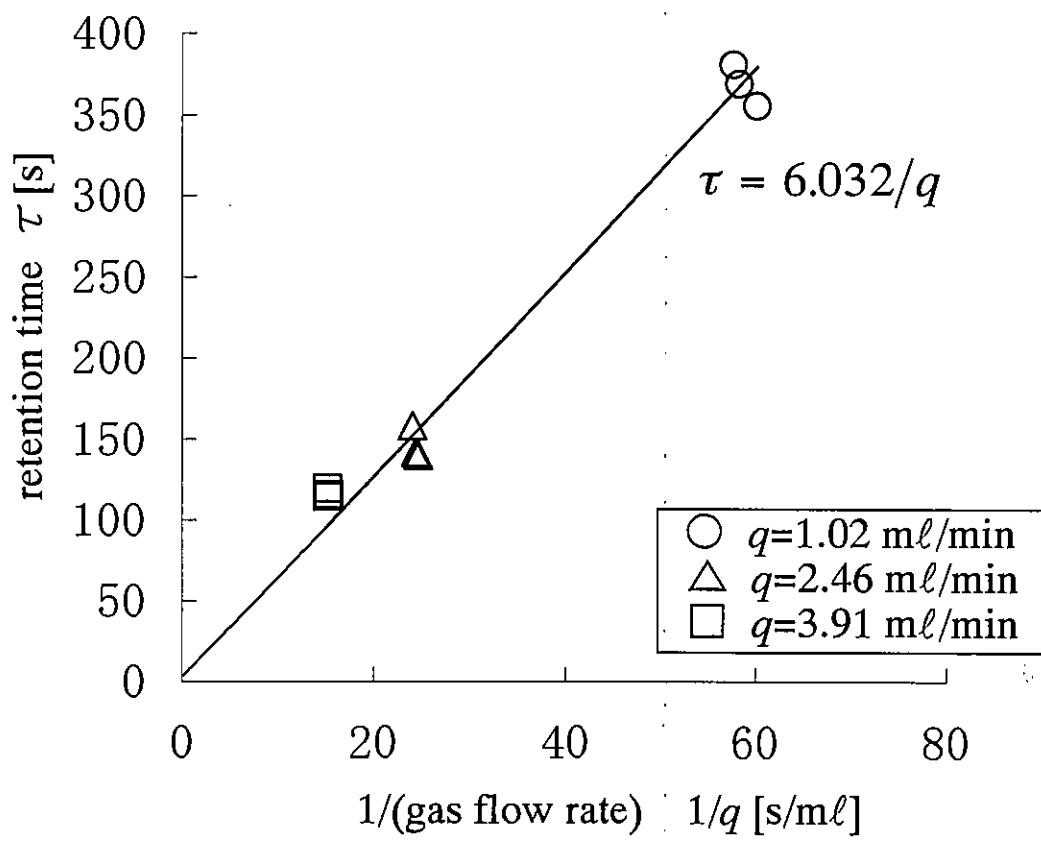


Fig.3-1 Equation of dead volume.

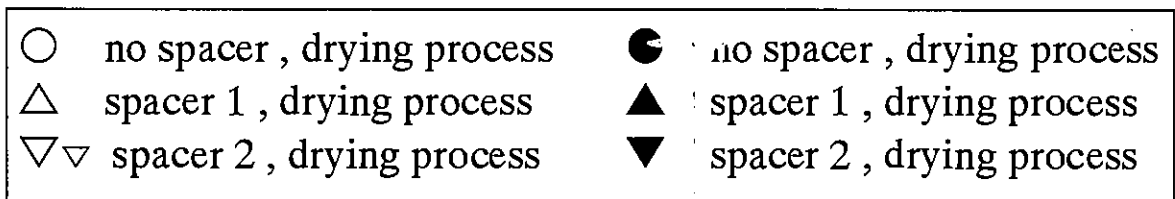
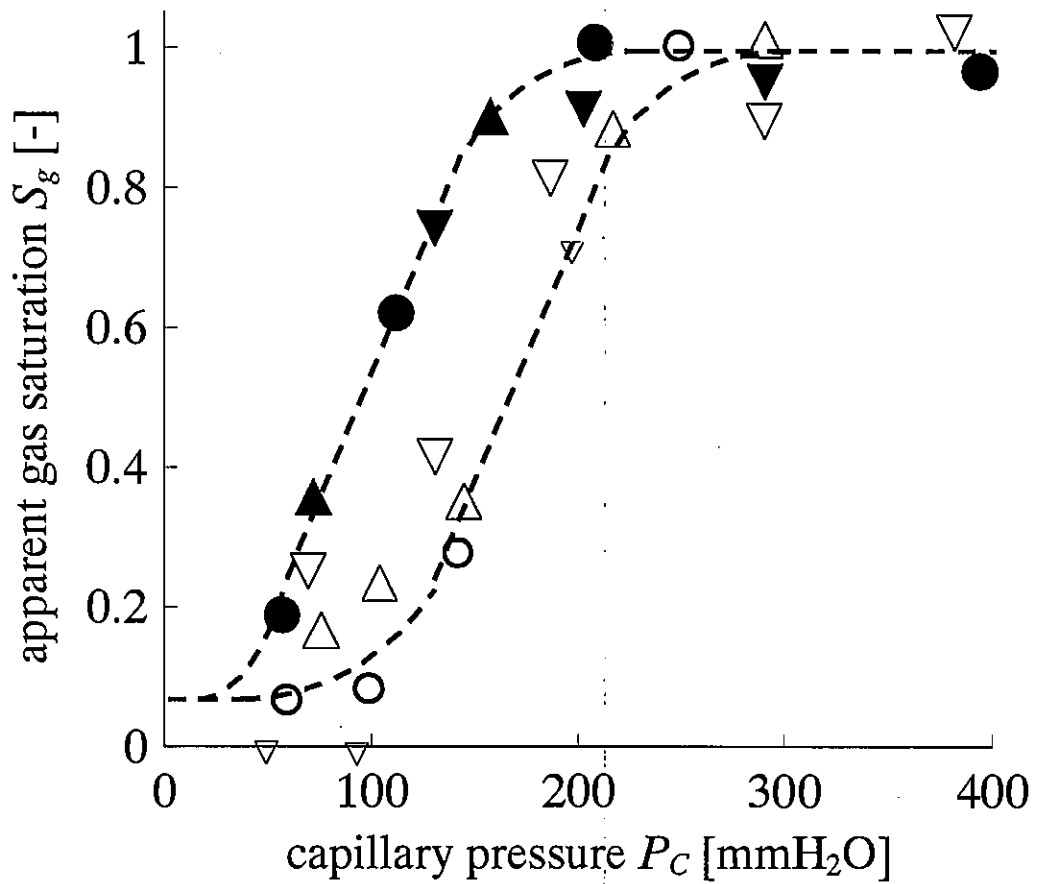


Fig.3-2 Relationship between capillary pressure and gas saturation in the matrix.

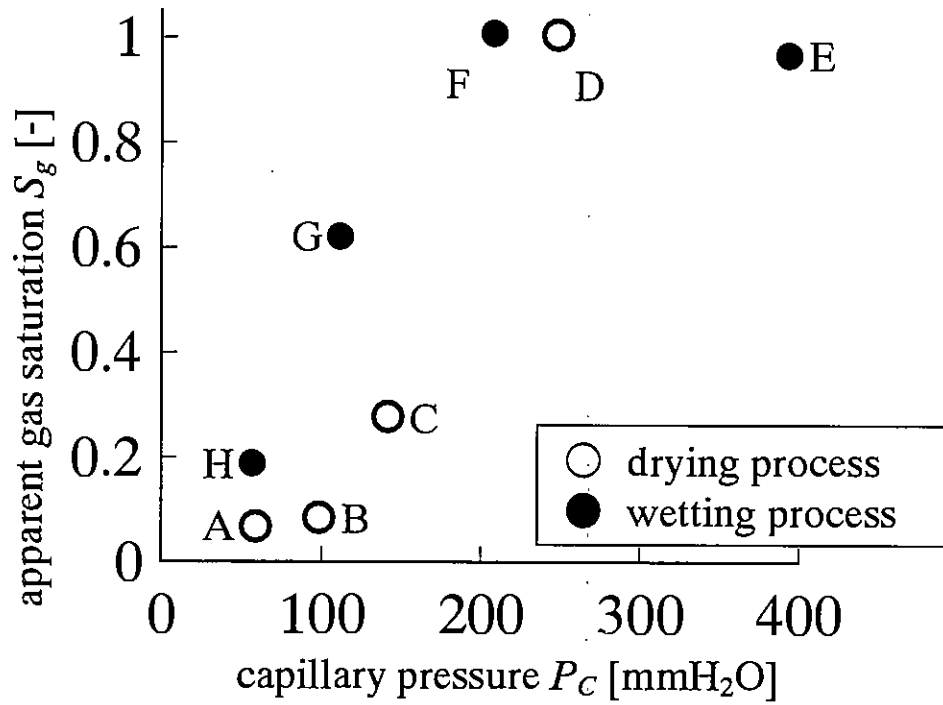


Fig.3-3 Relationship between capillary pressure and gas saturation in the matrix. (case of no spacer)

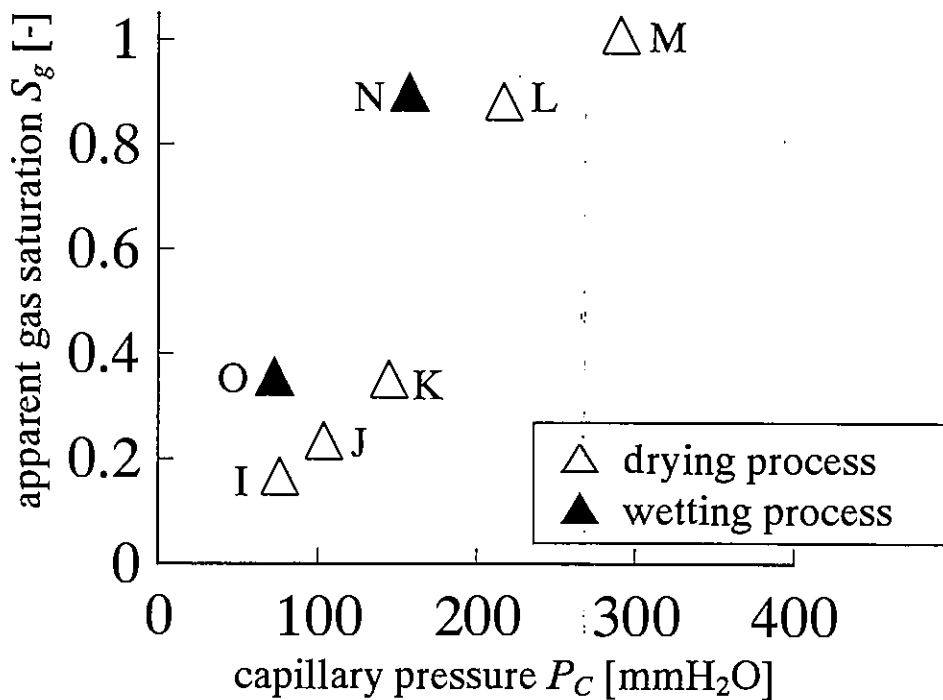


Fig.3-4 Relationship between capillary pressure and gas saturation in the matrix. (case of spacer 1)

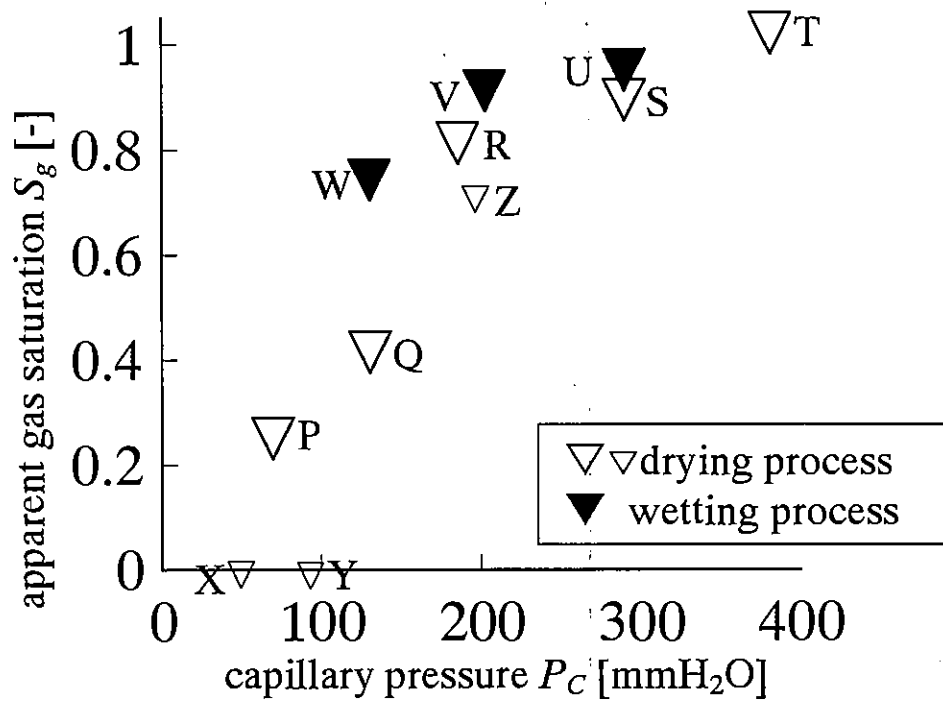


Fig.3-5 Relationship between capillary pressure and gas saturation in the matrix. (case of spacer 2)

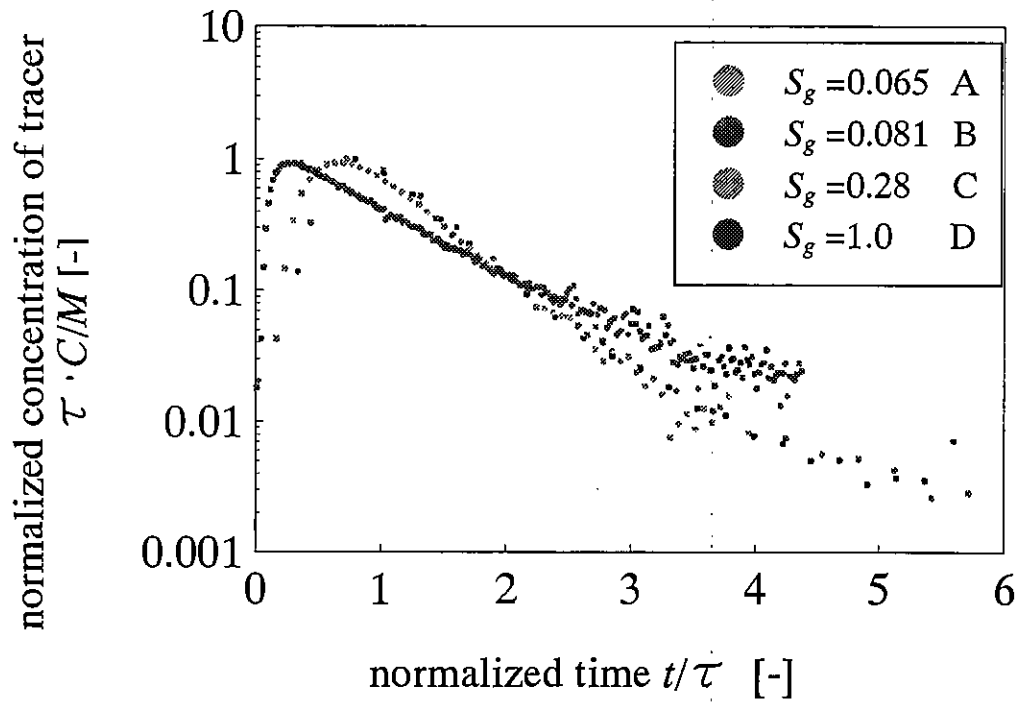


Fig.3-6 Response curves of glass beads column in drying processes (case of no spacer)

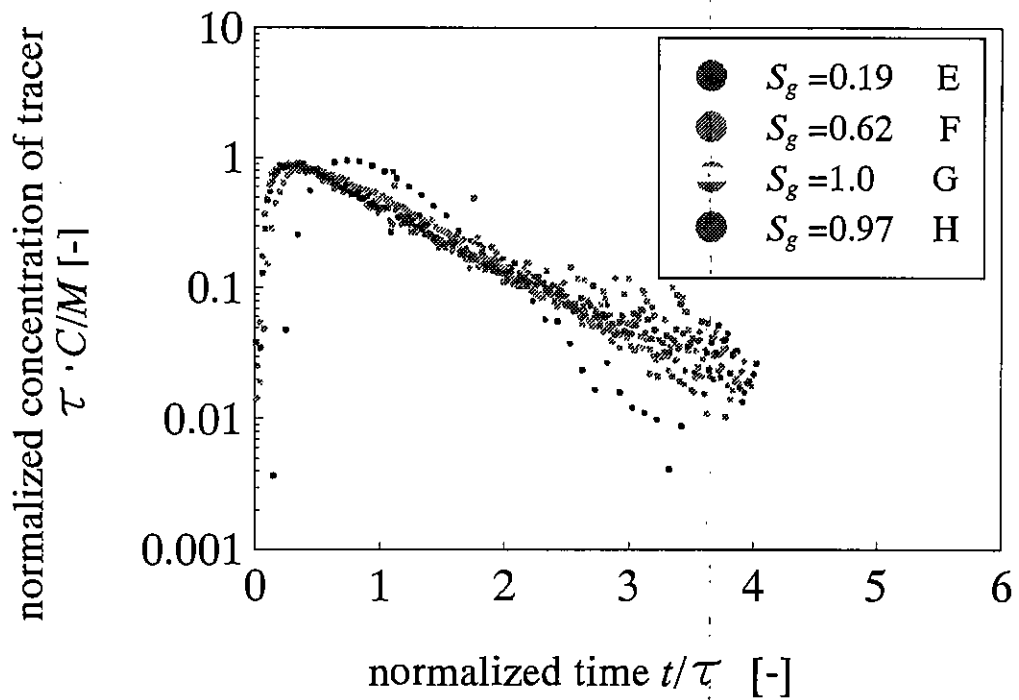


Fig.3-7 Response curves of glass beads column in wetting processes (case of no spacer).

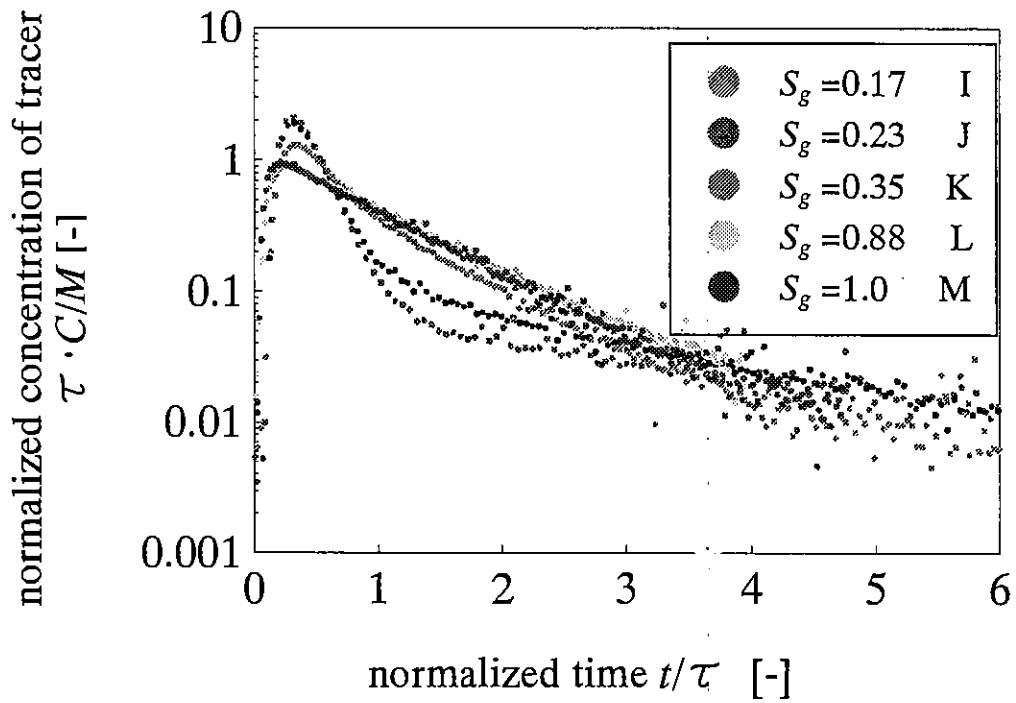


Fig.3-8 Response curves of glass beads column in drying processes (case of spacer 1).

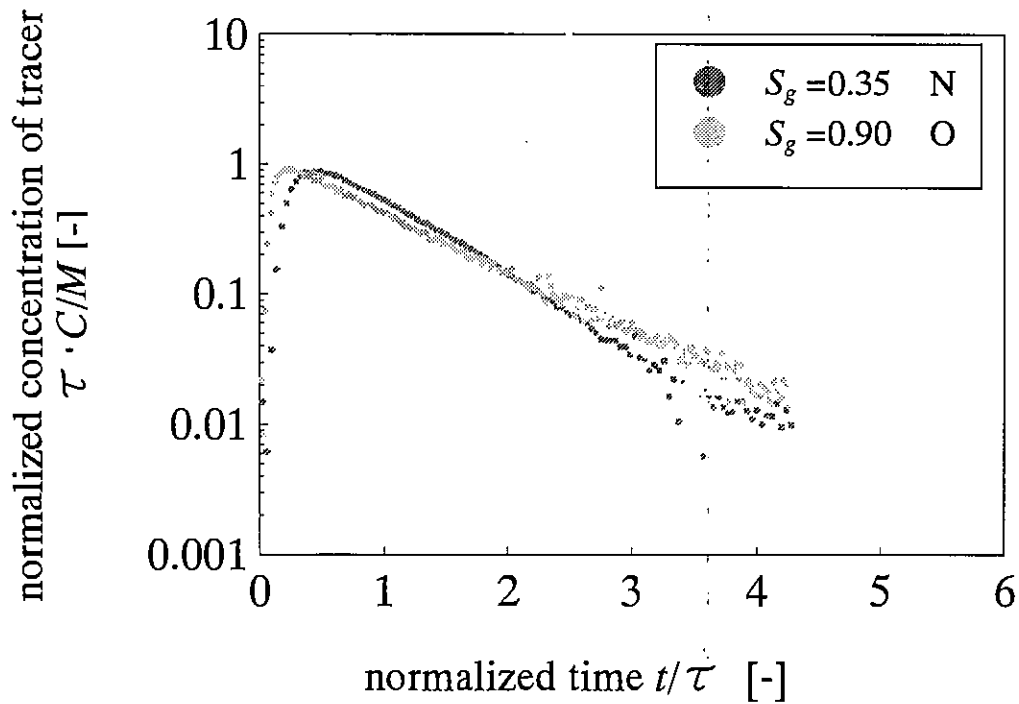


Fig.3-9 Response curves of glass beads column in wetting processes (case of spacer 1).

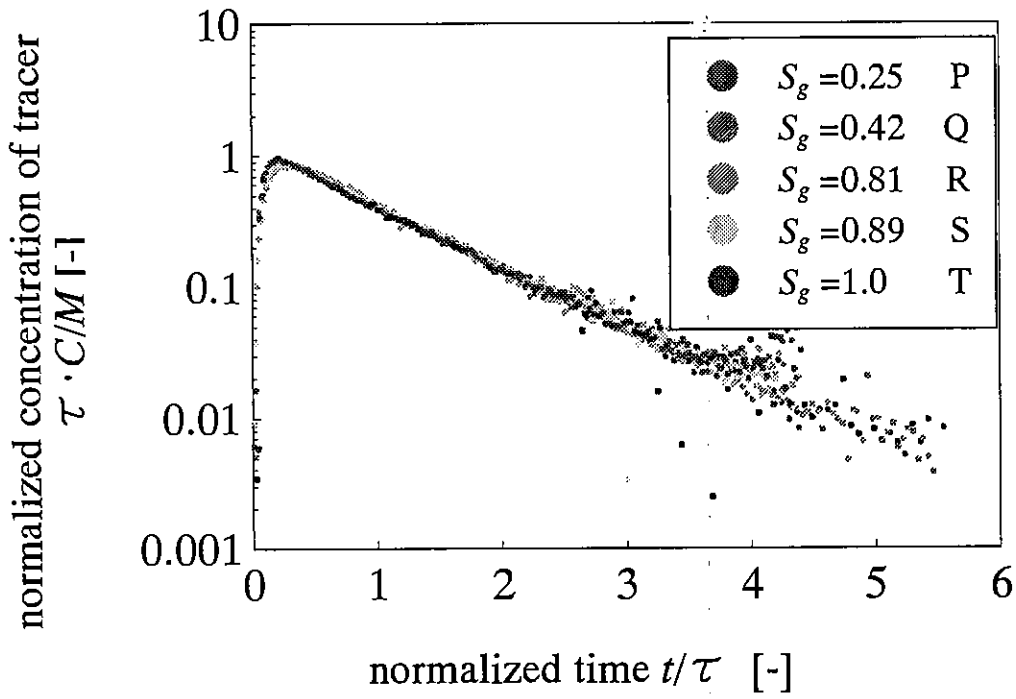


Fig.3-10 Response curves of glass beads column in drying processes (case of spacer 2).

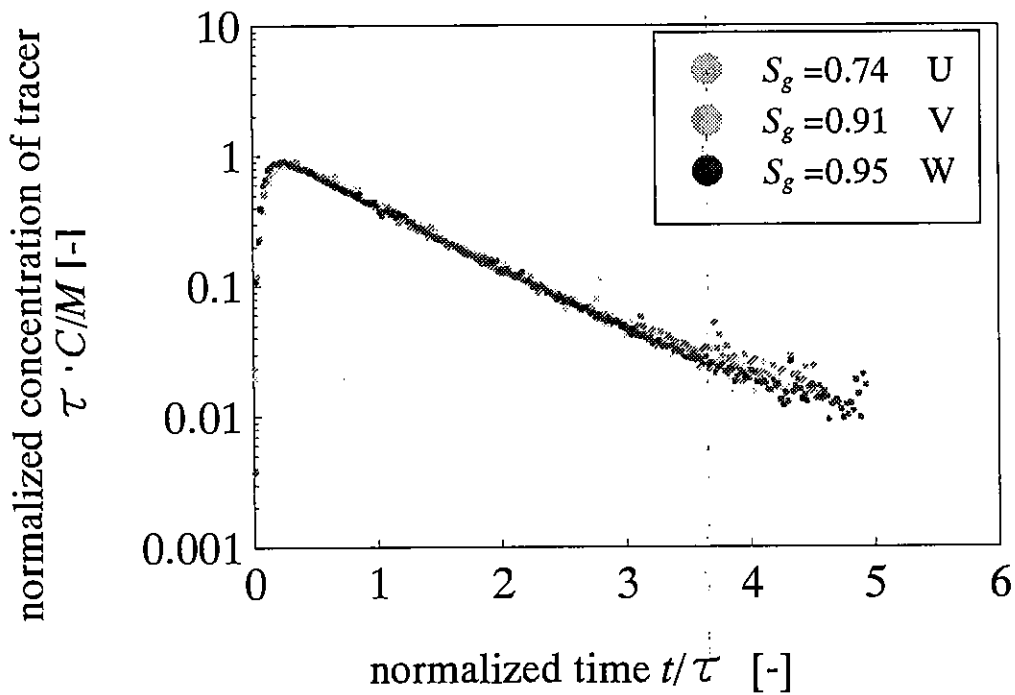


Fig.3-11 Response curves of glass beads column in wetting processes (case of spacer 2).

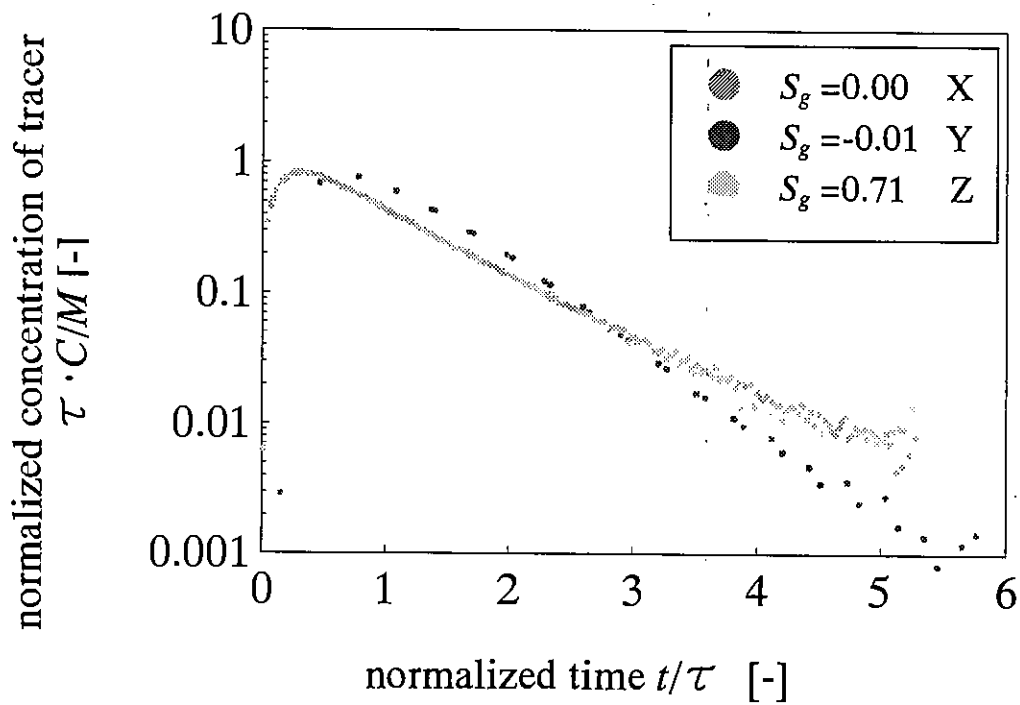


Fig.3-12 Response curves of glass beads column in second drying processes (case of spacer 2).

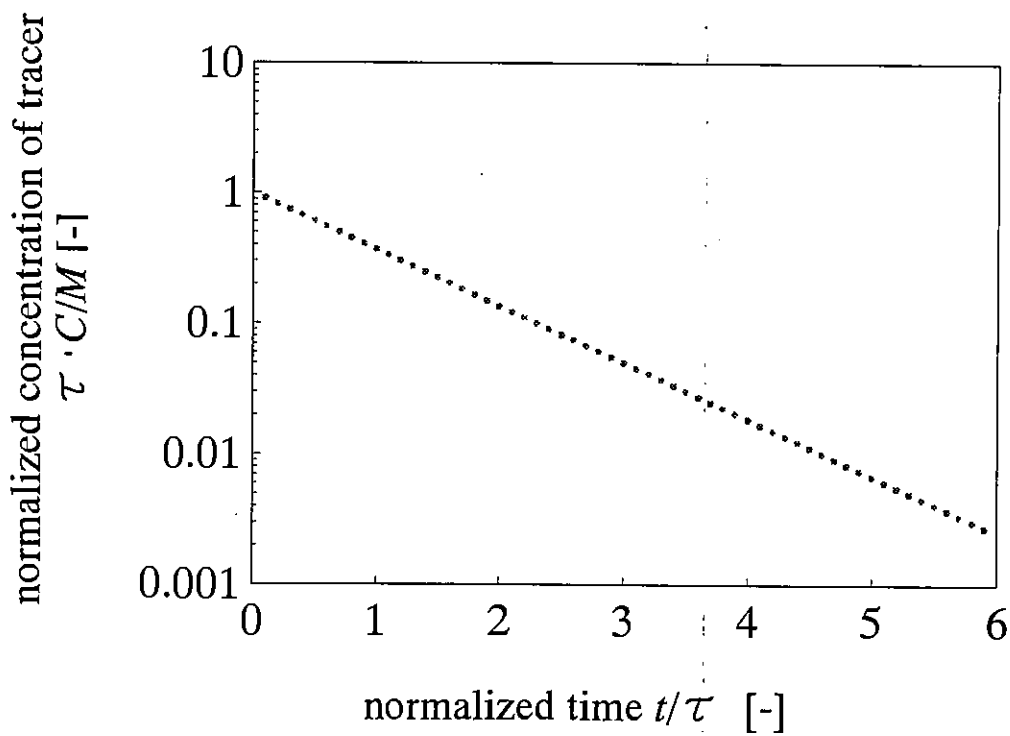


Fig.3-13 Response curves from completely mixed flow.

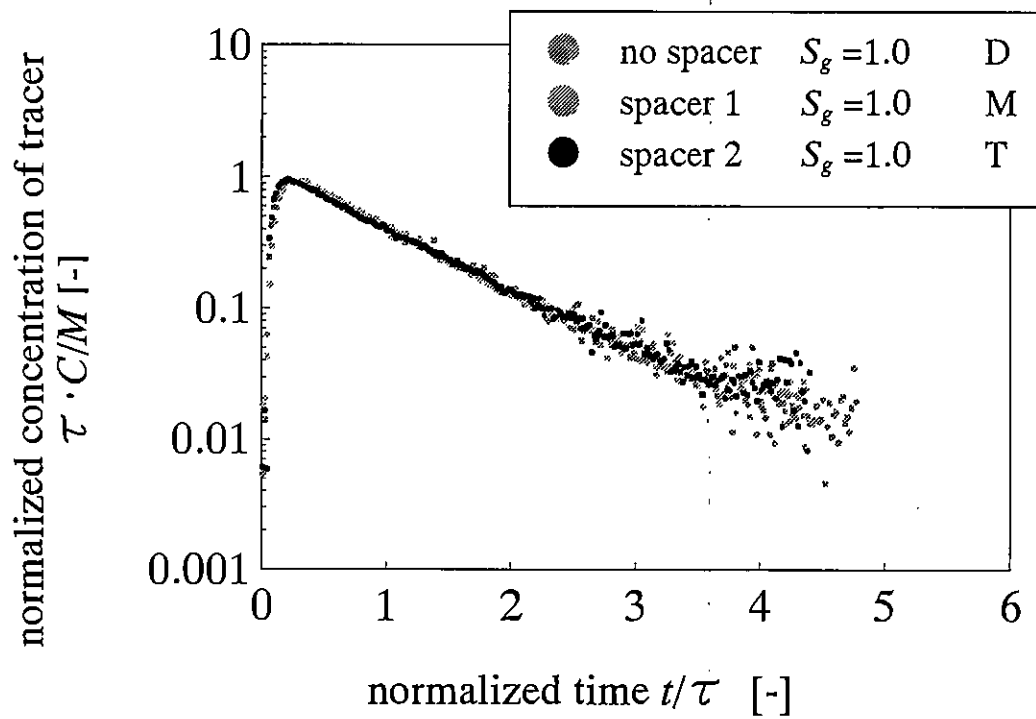


Fig.3-14 Comparison of effects of spacers on response curves at $S_g \doteq 1.0$ in drying processes

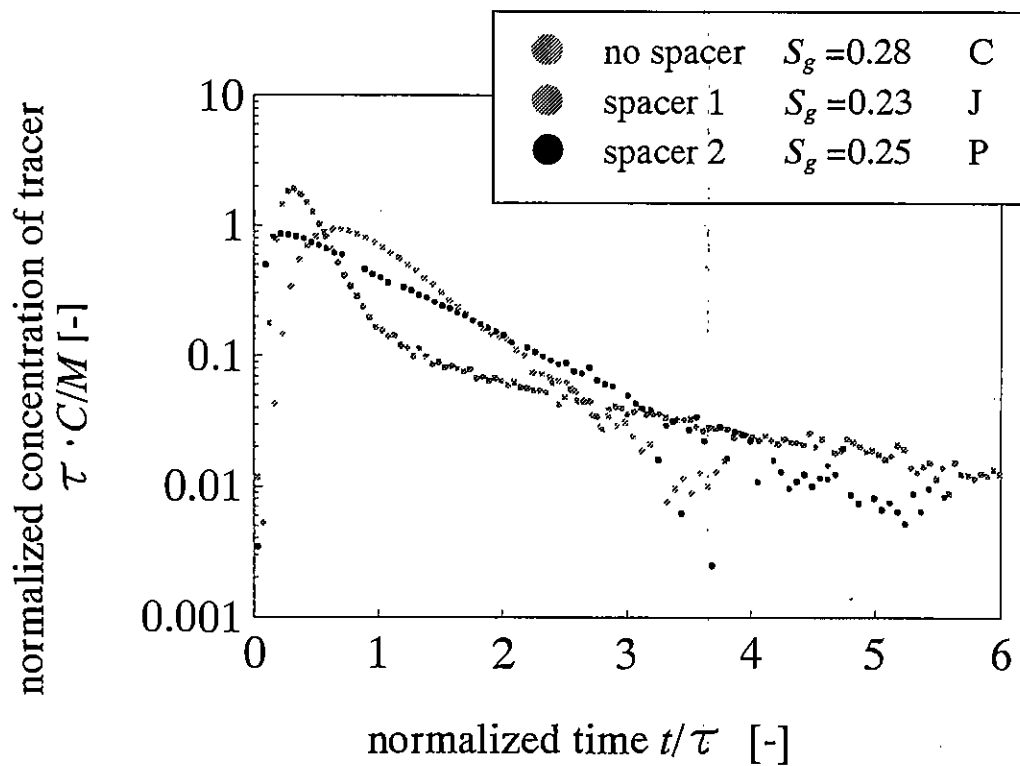


Fig.3-15 Comparison of effects of spacers on response curves at $S_g \doteq 0.25$ in drying processes.

結 言

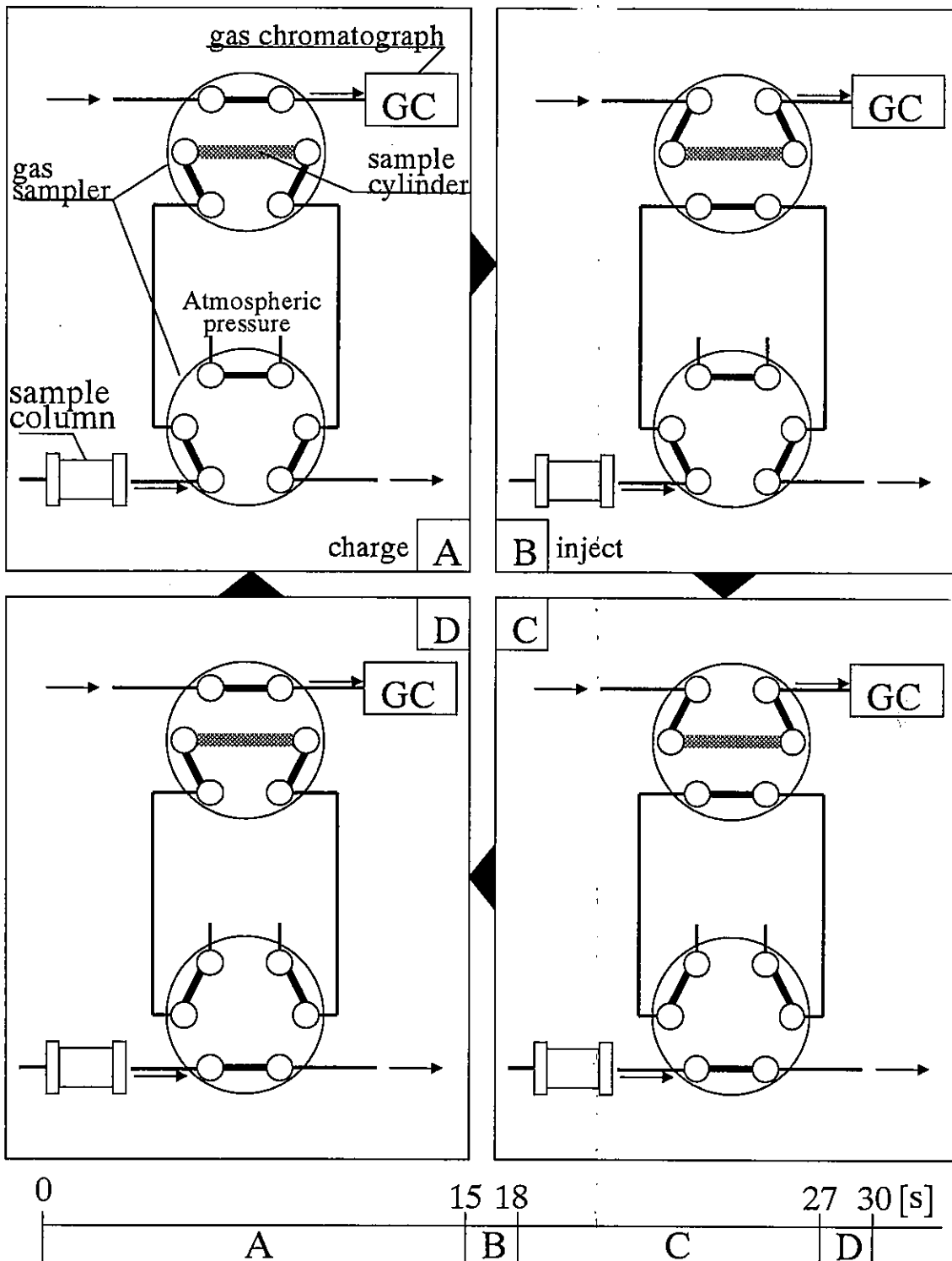
ガラスビーズ充填カラムを用いた装置において、短絡流を発生させる目的でカラム中にスペーサーをいれ、トレーサーのインパルス応答を検出する実験を様々な空気飽和度のもとで行い、正規化した応答曲線の比較によってカラム中の短絡流の有無を判定する方法が可能であるかどうかを検討した。

以下のような結果が得られた。

- ・ スペーサーの入っていない場合、空気飽和度が小さくなるにしたがい、トレーサー応答のピークが遅れる。増圧過程、減圧過程共にこのような結果が得られる。
- ・ カラムの半分の長さを持つスペーサー(スペーサー1)をカラム中央に設置した場合、空気飽和度の低い範囲においては特徴的な応答曲線が得られる。しかしそれは増圧過程においてのみである。
- ・ カラムの入口と出口をつなぐ形のスペーサー(スペーサー2)の場合、空気飽和度の変化にかかわらず、応答曲線にほとんど違いは見られない。
- ・ 上3つのスペーサー条件下で、空気飽和度が1の場合の応答曲線にはほとんど違いが見られない。
- ・ 空気飽和度の低い範囲において、予測とは異なったものの、スペーサーの種類、有無によってトレーサー応答曲線に明確な差異が現れる。

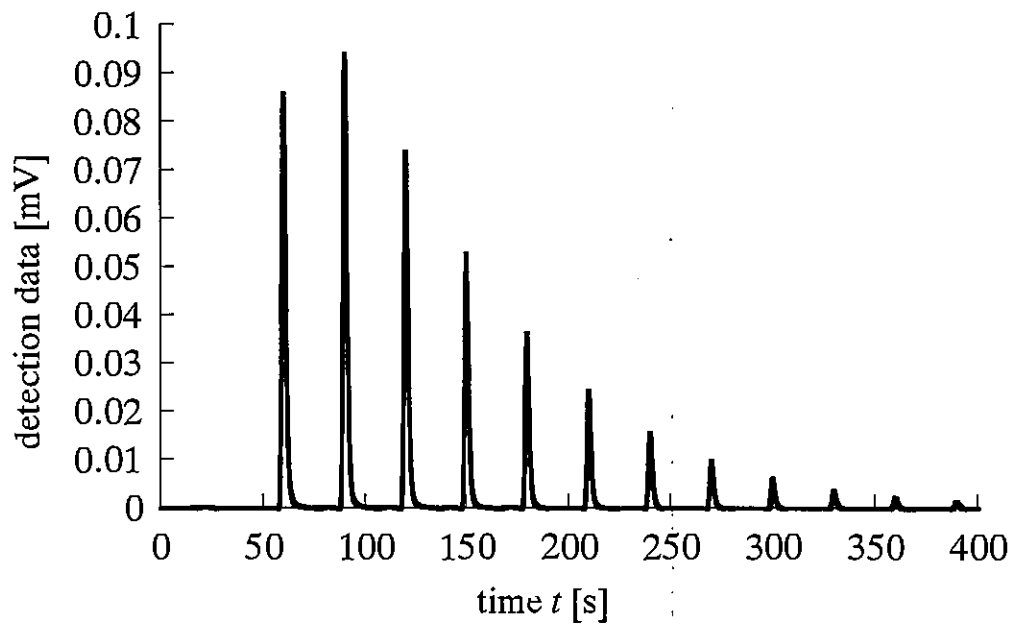
スペーサーの有無、種類によってトレーサー応答曲線に違いが見られたことは、応答曲線から短絡流の有無を判定する方法の可能性を示唆するものである。しかし、これらの応答がどのようなメカニズムで得られたのかは、現実験では不明である。今後、スペーサーの形状を変化させた実験、シミュレーション等による、応答曲線の解析を行う必要がある。

Appendix.1

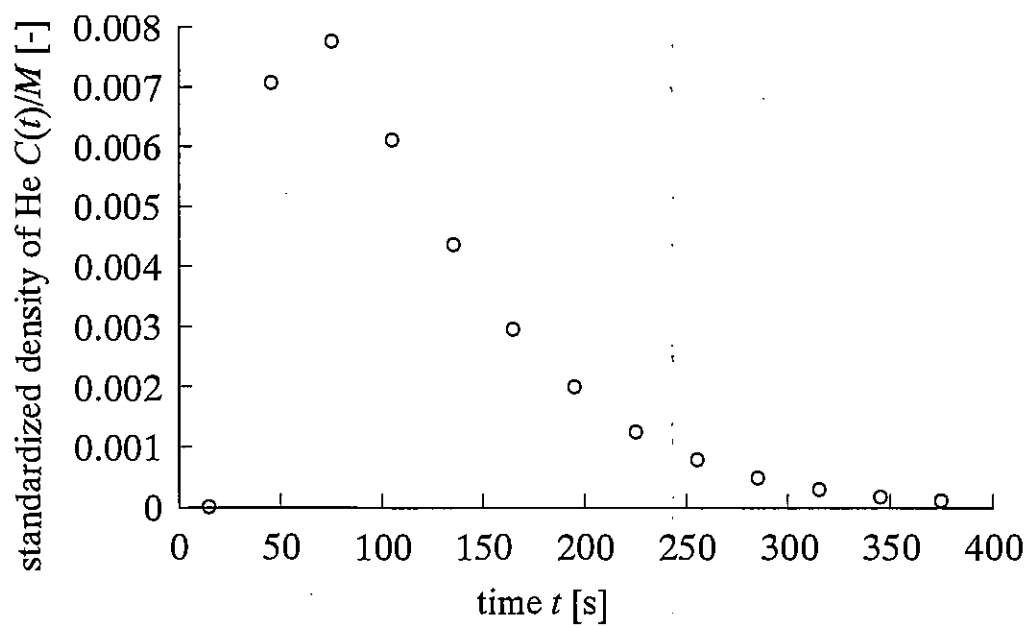


establishment of times in this experiment

Appendix.2



(a) Example of experimental data



(b) Residence time distribution

Appendix.3

ガスクロマトグラフ G-3000 設定

| | |
|----------------|--|
| カラム | MESH RANGE 60/80 SUPPORT Silica gel 1/8inchO.D.×0.5M(SUS) |
| 温度 | カラム 100°C INJ 150°C DET, TCD 100°C |
| キャリアーガス | 元圧 3.0 kgf/cm ² 一側流路カラム入口圧 1.2 kgf/cm ² 二側流路カラム入口圧 1.2 kgf/cm ² |
| TCD 電源の SIGNAL | NEG(-) |
| TCD 電流 | 50mA |
| TCD ゲイン | 10 |

データ収集システムレコーダソフト WAVE THERMO 設定

| | |
|----------|---|
| レンジ | 検出値測定 ±0.25 mV 検出タイミング ±10 V |
| 測定速度 | 100 ms |
| チャート速度 | 10 s/div(標準) |
| 記録開始トリガー | 外部トリガー |
| 記録終了トリガー | トリガーなし |

Nomenclature

| | | | |
|---------------|---|--|-----------------------------------|
| C | : | tracer gas concentration | [mol/ml] |
| t | : | time | [s] |
| M | : | amount of tracer gas | [mol/ml] |
| τ | : | retention time | [s] |
| P_c | : | capillary pressure | [mmH ₂ O] |
| S_g | : | apparent gas saturation | [-] |
| q | : | gas flow rate | [ml/min] |
| V | : | volume | [ml] |
| V_a | : | volume of gas phase (apparent matrix gas volume) | [ml] |
| V_w | : | volume of liquid phase | [ml] |
| V_s | : | volume of solid phase | [ml] |
| V_v | : | (matrix)pore volume | [ml] |
| e | : | air filled porosity | [m ³ m ⁻³] |
| ε | : | air porosity | [m ³ m ⁻³] |
| V_d | : | dead volume | [ml] |
| V_t | : | apparent matrix and dead volume | [ml] |

Literature cited

- 稲松勝子 (1987) 土をはかる、日本規格協会
- 久馬一剛, 庄子貞雄, 鍬塚昭三, 服部勉, 和田光史, 加藤芳朗, 和田秀徳, 大羽裕, 岡島秀夫, 高井康雄 (1984) 新土壌学、朝倉書店
- 中野政詩 (1991) 土の物質移動学、東京大学出版会
- 八幡敏雄 (1975) 土壌の物理、東京大学出版会
- 平田健正 (1996) 平田健正編著 土壌・地下水汚染と対策 103-128、日本環境測定分析協会
- 安本敬作, 川端淳一 (1999) 原位置透気実験における土壌ガス吸引効果の評価、鹿島技術研究所年報
- Brusseau M.L. (1992) Rate-Limited Mass Transfer and Transport of Organic Solutes in Porous Media That Contain Immobile Organic Liquid、Water Resources Research, vol.28, no.1,33-54,JANUARY
- Brusseau M.L., Jarmila Popovicova, and Jeff A.K.Silva (1997) Characterizing Gas-Water Interfacial and Bulk-Water Partitioning for Gas-Phase Transport of Organic Contaminants in Unsaturated Porous Media、Environ.Sci.Technol,31,1645-1649
- Kim.H., P.S.C.Rao, and M.D.Annable、Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption、Water Resources Research,vol33,no.12,2705-2711,DECEMBER
- Kim.H., P.S.C.Rao, and M.D.Annable、Influence of Air-Water Interfacial Adsorption and Gas-Phase Partitioning on the Transport of Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media、Environ.Sci.Technol,32,1253-1259
- Prasad K., Saripalli, M.D.Annable, and P.S.C.Rao (1997) Estimation of Nonaqueous Phase Liquid-Water Interfacial Areas in Porous Media following Mobilization by Chemical Flooding、Environ.Sci.Technol,31,3384-3388
- Sahimi,M. (1995) Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock Verlagsgesellschaft mbH,Germany
- Dullien,F.A.L. (1992,1979) Porous Media Fluid Transport and Pore Structure SECOND EDITION,Academic Press,Inc.