

# 揮発性汚染物質の飽和帯および不飽和帯における 挙動に関する数学的モデル化手法

伊藤 一 誠

## Numerical modeling of the volatile contaminant behavior in unsaturated and saturated zone

Kazumasa Itoh

### Abstract

Numerical simulation becomes the useful tool for predicting not only the distribution of the contaminant concentration, but also the effect of countermeasures, such as vacuum extracting in unsaturated zone. However, the conventional numerical simulation method loses its applicability when the contaminant has the volatile and slightly water-soluble properties, because in such cases, the flow and diffusion of contaminant is dominated by groundwater flow and other factors such as undulations of aquitard. For these cases, the authors have been developing the compositional numerical model that can treat the transient dissolution and volatilization of chemical contaminant to groundwater or air in saturated and unsaturated zone. For the modeling of transient volatilization, the authors carried out batch type laboratory experiment of the volatilization of ethyl alcohol with constant temperature. In this experiment, transient volatilized weight of free ethyl alcohol and ethyl alcohol with sand was measured. Analyzing the measured result of this experiment with diffusion type volatilization model, the both measured results of volatilization from free surface and within sand can be reconstructed. And, this model can also reconstruct the result of vertical 2 dimensional laboratory experiment of the flow, volatilization and diffusion of ethyl alcohol.

From these results, I can conclude that the compositional simulation with transient diffusion type volatilization has sufficient applicability to the prediction of contaminant spreads and countermeasures.

Key words : soil-groundwater contamination, volatile material, numerical simulation, multi-phase flow

### 要 旨

化学物質による土壌・地下水汚染において、汚染範囲の予測や対策工の効果推定を行う際に数値解析は有効なツールとなっている。しかしながら、対象とする化学物質が揮発性を持っていたり、地下水への溶解度が低い場合には、汚染物質の拡散に地下水流動以外の要因も関わるため、現状の移流分散方程式を用いた数値解析手法では対応が困難となる。

そのため、筆者らは多成分多相流動解析手法を拡張して、化学物質の地下水へへの溶解、不飽和帯の空気中への揮発現象に対し非定常拡散モデルを用いてモデル化した数値解析手法の開発を行った。揮発現象に関しては、室内実験を実施した。揮発試験はエチルアルコールを用い、一定温度状況下で、液体エチルアルコールを砂あるいは砂岩に浸透させたサンプルの揮発状況の計測を行った。その結果を非定常拡散モデルで解析すると、非定常拡散モデルによる揮発現象のモデル化は、自由面からの揮発と多孔質媒体内の揮発現象の両方を十分な精度で再現できる事が確認された。また、断面2次元モデルを用いた流動および揮発の室内実験を実施し、非定常的な揮発、拡散現象によって不飽和帯の空気中の化学物質濃度が経時的に上昇して行く状況が確認された。実験で得られた空気中濃度の変動は、筆者らが開発した多成分多相モデルによる数値解析によって十分に再現する事が可能であり、揮発を含んだ多成分多相流動解析手法の有用性が確認された。

キーワード : 土壌地下水汚染, 揮発性物質, 数値解析, 多相流動

## 1 はじめに

揮発性を持つ汚染物質による土壌・地下水汚染，例えばトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン等の有機塩素系化合物による汚染や，ケロシン，ジェット燃料等の石油系化合物による汚染は全世界的に大きな問題となっている。それらの汚染サイトはサイトの規模，あるいは汚染開始からの時間も様々であり，汚染範囲の推定や効率的な浄化対策工の選定，設計においては，数値解析が有効なツールとなっている。地下水汚染の分野において多く用いられている数値解析手法はいわゆる移流分散解析に基づくものであるが，対象とする化学物質によっては，溶解・揮発等の問題により移流分散解析の単純な適用が困難である。

本論文で対象とする現象の模式図を図-1に示す。ここで，溶解および揮発は一種の相間移動現象と考えられる。難溶性の汚染物質は，基本的に地下水流動の影響を受けるものの，地下水と同じ流動形態を示すとは限らな

い。従って，汚染物質から地下水への緩慢な溶解によって，地下水流動のみからでは予測困難な個所に汚染物質の拡散が進行したり，揚水による浄化対策では，溶解せずに滞留していた汚染物質からの地下水へへの溶解を促進することによって，揚水中の濃度低下を妨げる原因となりうる。また，不飽和帯中における汚染物質の揮発によって，地下水中以上の汚染物質の拡散，あるいは不飽和帯中における降雨への再溶解による地下水汚染範囲の拡大等の影響が想定される。このように，難溶性かつ揮発性物質の地下水中での移動，汚染物質の相間の移動，拡散を的確にモデル化することは，汚染の拡散状況を把握するのみならず，浄化対策工の設計に対しても必要不可欠であると言える。

しかしながら，現状数多く用いられている移流分散方程式を用いた解析手法では，難溶，揮発性汚染物質の溶解，揮発現象をモデル化することは不可能である。また，最近実用化されつつある多相流動モデル (Falta et al., 1992a, b) においても，溶解，揮発現象に平衡モデル

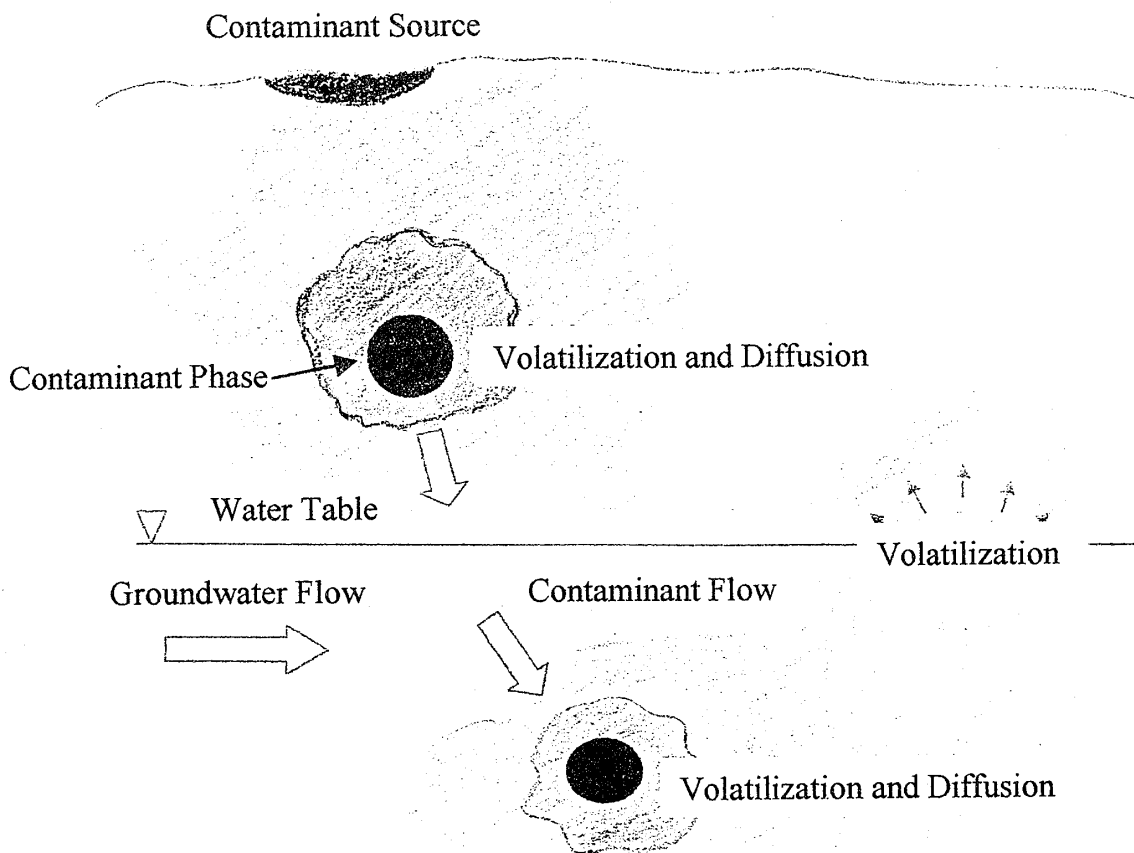


図-1 汚染物質と地下水，空気の間が生じる相互作用模式図

Fig. 1 Schematic view of interactions between chemical contaminant and groundwater or air

を用いているため、揚水、吸引等、流速が速くなる場合には適用が困難となる。

筆者は、難溶、揮発性汚染物質の拡散過程から浄化対策までの全段階における、飽和帯、不飽和帯での挙動をモデル化することを目的とし、非定常溶解、揮発現象を組み込んだ多相流動モデルの開発を行った。次いで、非定常揮発モデルを導入した多相流解析の適用性検討を行うために、エチルアルコールを用いた1次元および2次元室内実験を行い、その開発モデルの適用の妥当性を確認した。

2 基礎方程式の導出

本論文では、多相多成分流動による物質移動の基礎方程式を導出する(伊藤, 1997, Itoh et al., 2000)。いわゆる不飽和帯における難溶性の汚染物質と地下水、空気の移動を対象とした場合、流動の相として、水、空気、および汚染物質の3相を考慮し、それぞれの相の流動は拡張Darcy則に従うと仮定する。また、それぞれの相について、水相は水、溶存汚染物質の2成分を、汚染物質相は、汚染物質、水の2成分を、空気相は、空気、揮発汚染物質の2成分が混合したものと考える。それぞれの相、成分の模式図を図-2に示す。それぞれの相中における各成分の混合比は、図中に示した記号を用いる事

とする。例えば、相p中の濃度 $R_p$ は各相中の水あるいは空気に対する汚染物質の基準状態における体積比である。

また、地下水相中の溶存汚染物質、空気相中の揮発汚染物質は、それぞれの相の流動に伴う移流とFickの第2法則に従う拡散によって移動すると考える。ここで、水、空気、純粋汚染物質、溶存汚染物質、揮発汚染物質の5成分に対しての物質収支式を、連続式および拡張Darcy則より導出する。

$$\nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rcw}}{\mu_{cw}B_{cw}} \nabla \Psi_{cw} \right] + \nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rcc}}{\mu_{cc}B_{cc}} \nabla \Psi_{cc} \right] - q_{ws}^{cw} - q_{ws}^{cc} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\phi S_{cw}}{B_{cw}} + \frac{\phi S_{cc}}{B_{cc}} \right] \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rca}}{\mu_{ca}B_{ca}} \nabla \Psi_{ca} \right] - q_{as}^{ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\phi S_{ca}}{B_{ca}} \right] \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rcc}}{\mu_{cc}B_{cc}} \nabla \Psi_{cc} \right] - f_{cs}^{cc-cw} - f_{cs}^{cc-ca} - q_{cs}^{cc} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\phi S_{cc}R_{cc}}{B_{cc}} \right] \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rcw}R_{cw}}{\mu_{cw}B_{cw}} \nabla \Psi_{cw} \right] + \nabla \cdot \left[ D_{cw} \nabla \left[ \frac{R_{cw}}{1+R_{cw}} \right] \right] + f_{cs}^{cw-cc} + f_{cs}^{cw-ca} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\phi S_{cw}R_{cw}}{B_{cw}} \right] \quad (4)$$

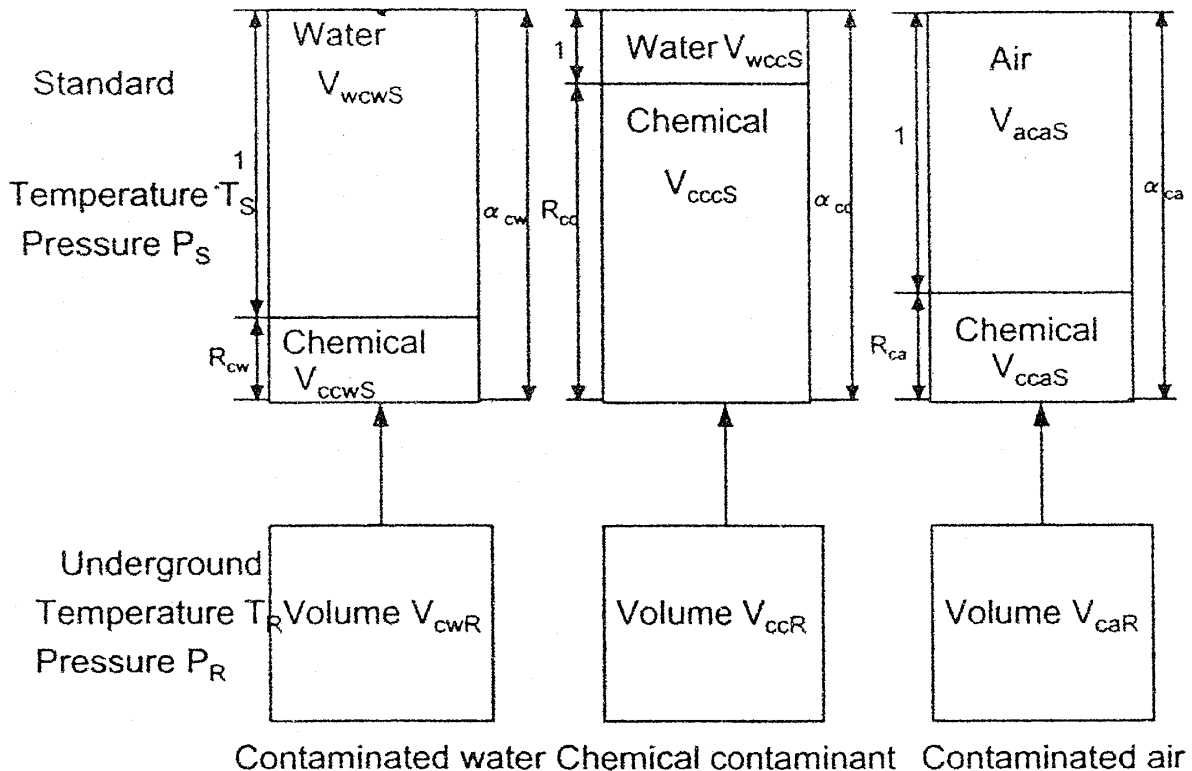


図-2 多相多成分解析手法を用いた物質移動解析における流動相、成分のブロック図および混合比  
Fig. 2 A block diagram of phases and components in multi-phase numerical modeling

$$\nabla \cdot \left[ \frac{Kk_{rca}R_{ca}}{\mu_{ca}B_{ca}} \nabla \Psi_{ca} \right] + \nabla \cdot \left[ D_{ca} \nabla \left( \frac{R_{ca}}{1+R_{ca}} \right) \right] + f_{cS}^{cw-cc} - f_{cS}^{ca-cw} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\phi S_{ca} R_{ca}}{B_{ca}} \right] \quad (5)$$

それぞれの式中の $\Psi_p$ は各相のポテンシャル、 $k$ は浸透率、 $k_r$ は相対浸透率、 $\mu_p$ は粘性係数、 $B_p$ は容積係数、 $S_p$ は飽和度、 $D_p$ は分散係数を示す。添字 $cw$ は地下水相、 $cc$ は汚染物質相、 $ca$ は空気相を意味する。 $q$ は流入流出項であり、上添字は相、下添字の $c, w, a$ は各相中の成分としての汚染物質、水、空気を示し、 $S$ は基準状態を示す。 $f$ は相間汚染物質移動量であり、 $cw-cc$ ,  $cw-ca$ ,  $ca-cc$ ,  $ca-cw$ は、それぞれ移動元と移動先の相を示すインデックスである。相間移動のモデル化については、次節で詳しく述べる。 $f^{cw(ca)-r}$ は、地下水あるいは空気相から固相に吸着する量を示す。式(1)~(3)は、それぞれ水、空気、純粋汚染物質の物質収支(基準状態での体積収支)を示す流動方程式であり、通常多相流動方程式に対応する。また、式(4)および式(5)は、地下水相および空気相中に混合した物質の流動を示し、いわゆる移流分散方程式に対応する。それぞれ左辺第1項が移流項、第2項が分散項に相当する。容積係数 $B$ は、一般的には基準状態と地下の圧力状態における同一質量の流体が占める体積比であるが、ここでは、濃度で換算した以下の関係式を用いる。

$$B_{cw} = \frac{V_{cwR}}{V_{wcwS}} = \frac{V_{wcwS} + V_{ccwS}}{V_{wcwS}} \cdot \frac{V_{cwR}}{V_{wcwS} + V_{ccwS}} = (1+R_{cw}) \cdot \frac{V_{cwR}}{V_{wcwS} + V_{ccwS}} \quad (6)$$

$$B_{cc} = \frac{V_{ccR}}{(V_{cccS} + V_{ccwS})} \quad (7)$$

$$B_{ca} = (1+R_{ca}) \frac{P_{ref}}{P_{ca}} \quad (8)$$

ここで、 $P_{ref}$ は基準圧力、 $P_{ca}$ は空気相の全圧である。また、下添字 $R$ は地下の圧力・温度下の状態を示す。

以上の基礎方程式における未知数は、 $\Psi_{cw}$ ,  $\Psi_{ca}$ ,  $\Psi_{cc}$ ,  $S_{cw}$ ,  $S_{ca}$ ,  $S_{cc}$ ,  $R_{cw}$ ,  $R_{ca}$ ,  $R_{cc}$ の9種類であり、方程式の数を上回っている。ここで、各相のポテンシャルは、各相の圧力( $P$ )と深度から求められ、各相の飽和度の和は1であることから、以下の4種類の補助方程式が導かれる。

$$\Psi_{cw} = P_{cw} - \rho_{cw}Rgz = P_{cc} - P_{c,cw} - \rho_{cw}Rgz \quad (9)$$

$$\Psi_{cc} = P_{cc} - \rho_{cc}Rgz \quad (10)$$

$$\Psi_{ca} = P_{ca} - \rho_{ca}Rgz = P_{cc} + P_{c,ca} - \rho_{ca}Rgz \quad (11)$$

$$S_{cw} + S_{cc} + S_{ca} = 1.0 \quad (12)$$

$P_{c,cw}$ は汚染物質相と地下水相の間の毛管圧力、 $P_{c,ca}$ は、空気相と汚染物質相の間の毛管圧力、 $z$ は深度(下向き+)である。なお、各相の密度 $\rho_p$ ,  $p=cw, cc, ca$ は、それぞれ各時点での圧力、濃度より計算される。

以上の式(9)~(12)を基礎方程式に代入することにより、5種類の基礎方程式が得られる。

ここで、汚染物質相内の汚染物質濃度 $R_{ca}$ は、例えば水分が存在しない場合には $\infty$ であり、仮想的に非常に大きな値で一定と考えることができる。従って、解析における未知数は、 $P_{cc}$ ,  $S_{cw}$ ,  $S_{ca}$ ,  $R_{cw}$ ,  $R_{ca}$ の5個になる。

### 3 相間移動現象のモデル化

#### 3.1 溶解、揮発に関する既往の研究

地下水中の物質移動現象における相間移動現象としては、難溶性物質の原液から地下水への溶解現象、不飽和帯中を流動する揮発性物質から空気への揮発現象があげられる。

既往の多相流動モデルである、Abliora & Pinder (1985a, b), Falta et al., (1992a, b)においては、相間における溶解、揮発は局所的な瞬時平衡モデルが用いられている。また、移流分散方程式に基づく解析を行った例においても、例えばHolman & Javendal (1996)は、難溶性の非水相液体(Non Aqueous Phase Liquids)から地下水への溶解、拡散を、水とNAPLの接触境界面において常に平衡状態が保たれるという過程のもとでモデル化している。非平衡モデルを用いた例として、Light et al.<sup>9)</sup>は、放射性廃棄物地層処分を対象とし、廃棄物と地下水の接触面境界において、一次反応速度方程式を用いて境界条件を設定することで、移流を考慮しない拡散方程式の球座標系における解析解を導出している。

一方、過去10年で特にトリクロロエチレン等の揮発性有機塩素系化合物による地下水汚染、あるいはガソリン等の石油化合物による土壌・地下水汚染が全世界的に顕在化するにつれ、特に揮発性物質の地盤内での挙動のモデル化が必要となってきた。また、揮発性物質で汚染された地盤に対し、透気や真空吸引による浄化対策手法が開発されているが、そのような手法における対策効果を推定するためにも同様のモデル化が必要である。

Jury et al., (1990)は、揮発において、汚染物質と空気の接触面で一次反応方程式によって境界条件を設定した不飽和帯における気相の移流分散方程式を提案してい

る。また、同じくJury et al., (1990) では、揮発現象を相境界の一定厚さの領域における拡散現象としてモデルを構築している。また、Braidia & Ong (2000) は、揮発性有機塩素系化合物溶液で汚染させた土壌カラムに対し、透気による浄化対策の室内実験を行っており、解析モデルは円筒座標系での移流分散方程式に、溶解における前出のLight et al., (1983) と同様の一次反応速度論に基づく境界条件を導入している。

その他、ケロシンやガソリンの土壌中での揮発に関する実験的研究として、Jarsjo et al., (1994) は、室内実験によって多孔質媒体における、温度、時間と揮発量の関係を求めている。

### 3. 2 汚染物質の地下水への溶解に関するモデル化

以上に述べたように、最近の研究において溶解、揮発等の現象は、相平衡モデルあるいは相境界面を境界条件とした拡散方程式の解析解を用いた方法が主流である。しかしながら、数値解析において有限の体積を持つ格子を一単位として行う場合、溶解現象を非定常拡散として表現するためには格子内での汚染物質から地下水への拡散現象をモデル化する必要がある。そこで、本研究では、前節に示したように基本方程式内に、汚染物質が相間を移動する項を導入している。

ここで考慮している現象は、具体的には、汚染物質の地下水への溶解 (式(3)および(4)中の $f_{cs}^{cc-cw}$ ,  $f_{cs}^{cc-ca}$ )、汚染物質の不飽和帯中の空気相への揮発 (式(3)および(5)中の $f_{cs}^{ca}$ ,  $f_{cs}^{cw}$ )、揮発汚染物質の気相、水相界面での空気中から地下水中への溶解 (式(4)および(5)中の $f_{cs}^{ca}$ ,  $f_{cs}^{cw}$ ) である。

実際に地下で生じている現象は、その他に地下水の蒸発、汚染物質の化学反応による変質、分解等が考えられるが、ここでは考慮していないものの、同様の解析手法で対応が可能と考える。

登坂他 (1996) は、前出のAbriola & Pinder (1985) と同様に石油工学における貯留層工学分野の多相流動モデルを拡張し、難溶性汚染物質から地下水への溶解に、溶解に関する拡散係数 $D_{dcw}$ で、Fickの第2法則に従う以下の1次元非定常拡散モデルを導入している。ただし、ここで濃度 $C$ は、本論文の定式化では、 $C = \frac{R}{1+R}$  とし

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{dcw} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (13)$$

溶解性汚染物質と地下水の相界面 (座標0) および無

限遠境界をとり、境界条件として

$C(x(>0), 0) = C_{cw}$ ,  $C(0, t) = C_{sat}$ ,  $C(\infty, 0) = C_{cw}$  と設定すると、式(19)の解析解から、時間 $\Delta t$ 間に、接触面積 $A^{cc-cw}$ から溶解する汚染物質の体積は以下の式で表される。

$$u_{cs}^{cc-cw} = 2A^{cc-cw} \sqrt{\frac{D_{dcw}}{\pi \Delta t}} (C_{sat} - C_{cw}) \quad (14)$$

汚染物質相と地下水相の接触面積は、各相の存在形態によって決定される。例えば、汚染物質の比重が水よりも小さく、自由地下水面上に沿って接触する場合には、それぞれの相の飽和度が変化してもコントロールボリューム内での接触面積は変化しないことが考えられる。

一方、汚染物質の比重が水よりも大きく、地下水相に下方に流動しながら溶解していく場合には、非濡れ相である汚染物質は滴状の形態をとることが考えられ、汚染物質の体積の2/3乗に比例する接触面積を持つことが想定される。ここでは、コントロールボリューム内における汚染物質、地下水、空気の状態を図-3に示したように想定した。この図中では、汚染物質と地下水の接触面積 $A$ は、汚染物質相の体積、および空気相と地下水相の体積比率によって、以下のように示される。

$$A^{cc-cw} = \lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{m1} \left[ \frac{S_{cw}}{S_{cw} + S_{ca}} \right]^{m2} \quad (15)$$

ただし、 $V$ はコントロールボリュームの体積である。 $\lambda$ は、面積の補正係数であり、べき乗数 $m1$ ,  $m2$ は例えば滴状に汚染物質が存在する場合には $m1=2/3$ ,  $m2=1$ と考えられるが、原位置あるいは室内実験の条件により変化させる。

また、 $\lambda$ は、相界面の接触面積に関する補正係数であり、主に毛管上昇の際に生じる界面形状に起因する。その取り得る最大値としては、毛細管の断面積と半球状の液面の表面積比である2.0を最大値とし、コントロールボリューム内で界面形状が複雑な形状の場合には、局所的に濃度分布が生じ、全接触面から均一な相間移動が生じるとは考えにくいいため、最低値としては1.0以下も取り得ると考えられる。

式(19)を時間0~ $\Delta t$ で積分して、時間 $\Delta t$ 間での溶解による移動量は、以下の式で示される。

$$f_{cs}^{cc-cw} = \lambda \phi (V(1 - S_{cw} - S_{ca}))^{m1} \left[ \frac{S_{cw}}{S_{cw} + S_{ca}} \right]^{m2} \cdot \sqrt{\frac{D_{dcw} \Delta t}{2\pi}} \left[ \frac{R_{sat}}{1+R_{sat}} - \frac{R_{cw}}{1+R_{cw}} \right] \quad (16)$$

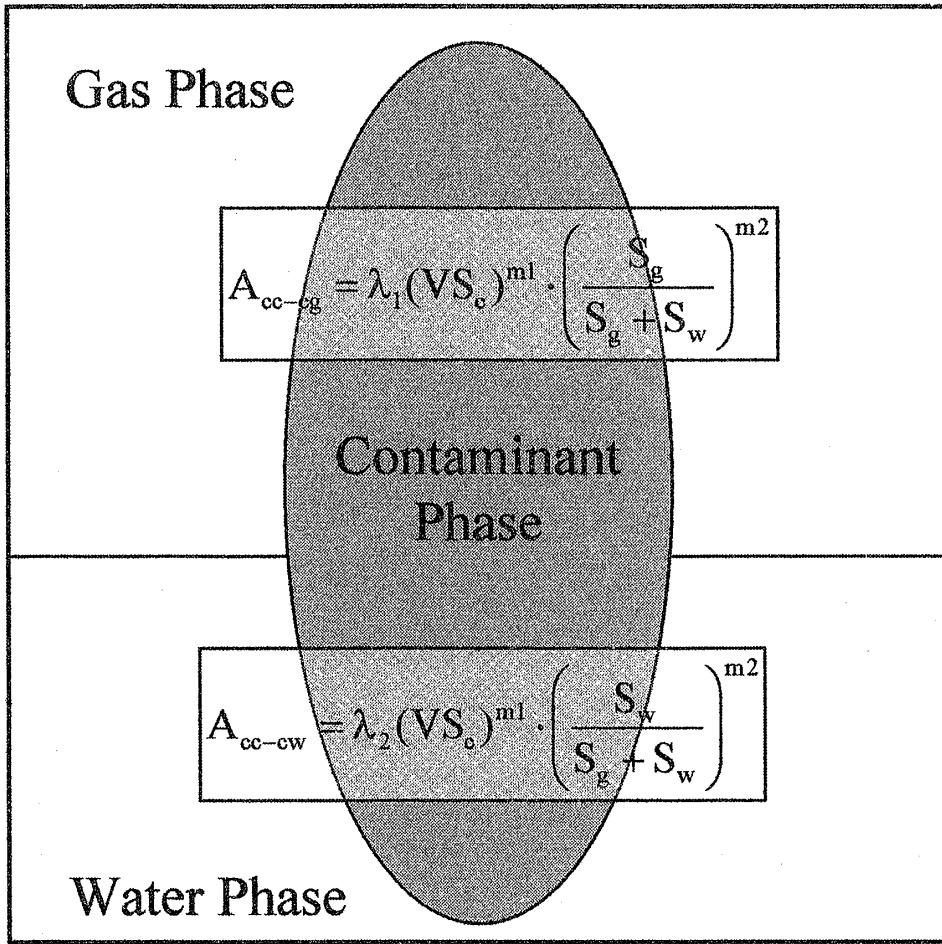


図-3 3相共存状態モデルにおける飽和度と接触面積の関係  
 Fig.3 Three phase model and relationship between saturation and contact area

以上の式で表される量が汚染物質相より消滅し、地下水相中に移動する。溶解の場合は、汚染物質相、地下水相ともに液体であるため、両相における状態変化に起因する体積換算を考慮する必要はない。

3.3 汚染物質の不飽和帯における揮発に関するモデル化

本研究においては、揮発現象に対しても溶解と同様の一次元拡散モデルを適用した (Itoh et al., 2000)。これは、最近の研究におけるJury et al., (1990) のモデル化と類似の方法と言える。ただし、Jury et al., (1990) は領域全体に解析解を用いたものである。ここでは、溶解のモデルと同様に気相と汚染物質相の界面気相側に飽和濃度の境界を設定し、気相内での1次元拡散による濃度上昇をモデル化し、数値解析に導入した。

気相における飽和濃度は、気相の圧力によって変化する。汚染物質の飽和蒸気圧を $P_{sat}$ 、気相圧力を $P_{ca} (= P_{cc} + P_{c, ca})$  とすると、飽和状態における濃度 $C_{ca, sat}$  は以下

の式で表される。

$$C_{ca, sat} = \frac{P_{sat}}{P_{ca}} = \frac{P_{sat}}{P_{cc} + P_{c, ca}} \tag{17}$$

汚染物質相と気相の接触面積に関しては、溶解と同様の方法によりモデル化すると、

$$A^{cc-ca} = \lambda\phi(V(1-S_{cw}-S_{ca}))^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{S_{cw}+S_{ca}} \right]^{m2} \tag{18}$$

これから、1タイムステップ、時間 $\Delta t$ 間での揮発による移動量(気相内)は、以下の式で表される。ただし、境界条件は溶解の場合と同様に考える。

$$f_{cS}^{ca-cc} = \lambda\phi(V(1-S_{cw}-S_{ca}))^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{S_{cw}+S_{ca}} \right]^{m2} \sqrt{\frac{D_{dca}\Delta t}{2\pi} \left[ \frac{P_{sat}}{P_{cc}+P_{c, ca}} - \frac{R_{ca}}{1+R_{ca}} \right]} \tag{19}$$

ただし、 $D_{dca}$  は、気相における揮発に関する拡散係数

である。

揮発に関する拡散係数は、気相内の分子拡散係数と式(24)で示した移動速度は気相におけるものであり、液体である汚染物質相中における消失体積は液体中の値に変換することで求められる。

気相において、体積 $f_{cs}^{ca}$ 中に存在する分子のモル数 $n$ は、理想気体の状態方程式より式(20)より求められる。

$$n = \frac{P_{ca} f_{cs}^{ca-cc}}{RT} \quad (20)$$

ただし、 $R$ ：気体定数、 $T$ ：絶対温度である。このモル数における汚染物質の基準状態における体積は、分子量 $M$ 、汚染物質の密度を $\rho_c$ として、

$$f_{cs}^{cc-ca} = \frac{nM}{\rho_c} = \frac{MP_{ca} f_{cs}^{ca-cc}}{\rho_c RT} \quad (21)$$

となる。

従って、時間 $\Delta t$ あたりに汚染物質相から揮発によって失われる速度は、

$$f_{cs}^{cc-ca} = \lambda \phi (V(1-S_{cw}-S_{ca}))^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{S_{cw}+S_{ca}} \right]^{m2} \cdot \frac{x(P_{cc}+P_{c,ca})}{\rho_c RT} \sqrt{\frac{D_{dca} \Delta t}{2\pi}} \left[ \frac{P_{sat}}{P_{cc}+P_{c,ca}} - \frac{R_{ca}}{1+R_{ca}} \right] \quad (22)$$

によって計算される。上式中の $\frac{x(P_{cc}+P_{c,ca})}{\rho_c RT}$ が、相変化による体積変化係数となる。

### 3.4 空気中の汚染物質の地下水相への溶解に関するモデル化

不飽和帯における揮発によって気相中に汚染物質が存在する状態において、汚染物質が溶存しない地下水が空気と接した場合、気相から地下水相への汚染物質の溶解が生じる。本モデルは、気相-地下水相の境界地下水相内での拡散モデルである。

ここでは、気相-地下水相境界の地下水相側の体積濃度 $C_{cw,b}$ を、Henryの法則によって以下のように設定する。

$$C_{cw,b} = \frac{HP_{ca}R_{ca}}{\rho_c(1+R_{ca})} = \frac{H(P_{cc}+P_{c,ca})R_{ca}}{\rho_c(1+R_{ca})} \quad (23)$$

ここで、 $H$ はHenry定数である。3相共存状態において、気相と汚染物質相間の物質移動における接触面積は

以下のように考える。

$$A^{ca-cw} = S_{cw}^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{1-S_{cw}} \right]^{m2} \quad (24)$$

従って、液相中の拡散速度として、溶解、揮発モデルと同様の境界条件を考慮すると、以下の式が得られる。

$$f_{cs}^{cw-ca} = (V\phi S_{cw})^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{1-S_{cw}} \right]^{m2} \cdot \sqrt{\frac{D_{dcw} \Delta t}{2\pi}} \left[ \frac{HR_{ca}(P_{cc}+P_{c,ca})}{\rho_c(1+R_{ca})} - \frac{R_{cw}}{1+R_{cw}} \right] \quad (25)$$

これは、相界面から地下水相中に拡散する速度であるため、気相から消失する速度に換算するためには、揮発における換算と逆の換算を行い、

$$f_{cs}^{ca-cw} = (V\phi S_{cw})^{m1} \left[ \frac{S_{ca}}{1-S_{cw}} \right]^{m2} \frac{\rho_c RT}{x} \cdot \sqrt{\frac{D_{dcw} \Delta t}{2\pi}} \left[ \frac{HR_{ca}(P_{cc}+P_{c,ca})}{\rho_c(1+R_{ca})} - \frac{R_{cw}}{1+R_{cw}} \right] \quad (26)$$

を得る。

ここでモデル化したそれぞれの相間移動量を、基礎方程式に代入し、相間の移動を含んだ基礎方程式が完成する。

地表面近くの不飽和帯における温度は、日照の影響を受け、1日の間においてもかなり変動する。本論文に示した解析手法のパラメータでは、気相から液相への体積換算係数が、温度の影響を直接受けるとともに、溶解、揮発における拡散係数、あるいはその後の拡散係数も温度の影響を受けるであろう。ここでは、温度分布をあらかじめ陽的に与え、溶解、揮発、拡散に関するパラメータを温度に対するテーブルとして導入することで、温度が分布する場合についても対応が可能となる。

### 4 揮発の時間依存性に関する1次元室内実験

1990年代に入り、ケロシン等の石油系物質による土壌・地下水汚染の問題が顕在化するに従い、砂などの地盤構成材料中での揮発現象に関していくつかの実験的研究が行われている(例えば、Galini et. al., (1990), Fine & Yaron (1993), Jarsjo et. al., (1993))。

これらの例は、ケロシンを用いたものであるが、ケロシンは本来数種類の炭化水素の混合物であるため、蒸気圧等の物性が明確ではない。本論文では、上述した非定常揮発現象を含んだ解析手法の適用性を室内実験によって検討するために、揮発性を有し物性が明確であるエチルアルコールを用いて、揮発現象の時間依存性に関する

実験を行った。

4.1 実験装置および方法

室内実験は、容積80cm<sup>3</sup>のビーカーを用い、ビーカー上面まで豊浦標準砂を充填し、全体をほぼ37cm<sup>3</sup>のエチルアルコールで飽和させた試料3試料を30℃の室温中に放置して、重量の変化から揮発量の変化を計測した。こ

の条件においては、標準砂の上面はビーカー上面と一致し、標準砂上面は開放状態となっている。また、エチルアルコールの空気中における拡散係数算出のため、同一の容器に20cm<sup>3</sup>のエチルアルコールのみを入れ、試料全体を温度25℃にコントロールした水槽中で上面開放条件で放置し、経時的な重量変化を計測した。

なお、豊浦標準砂の間隙率は前者のケースからほぼ

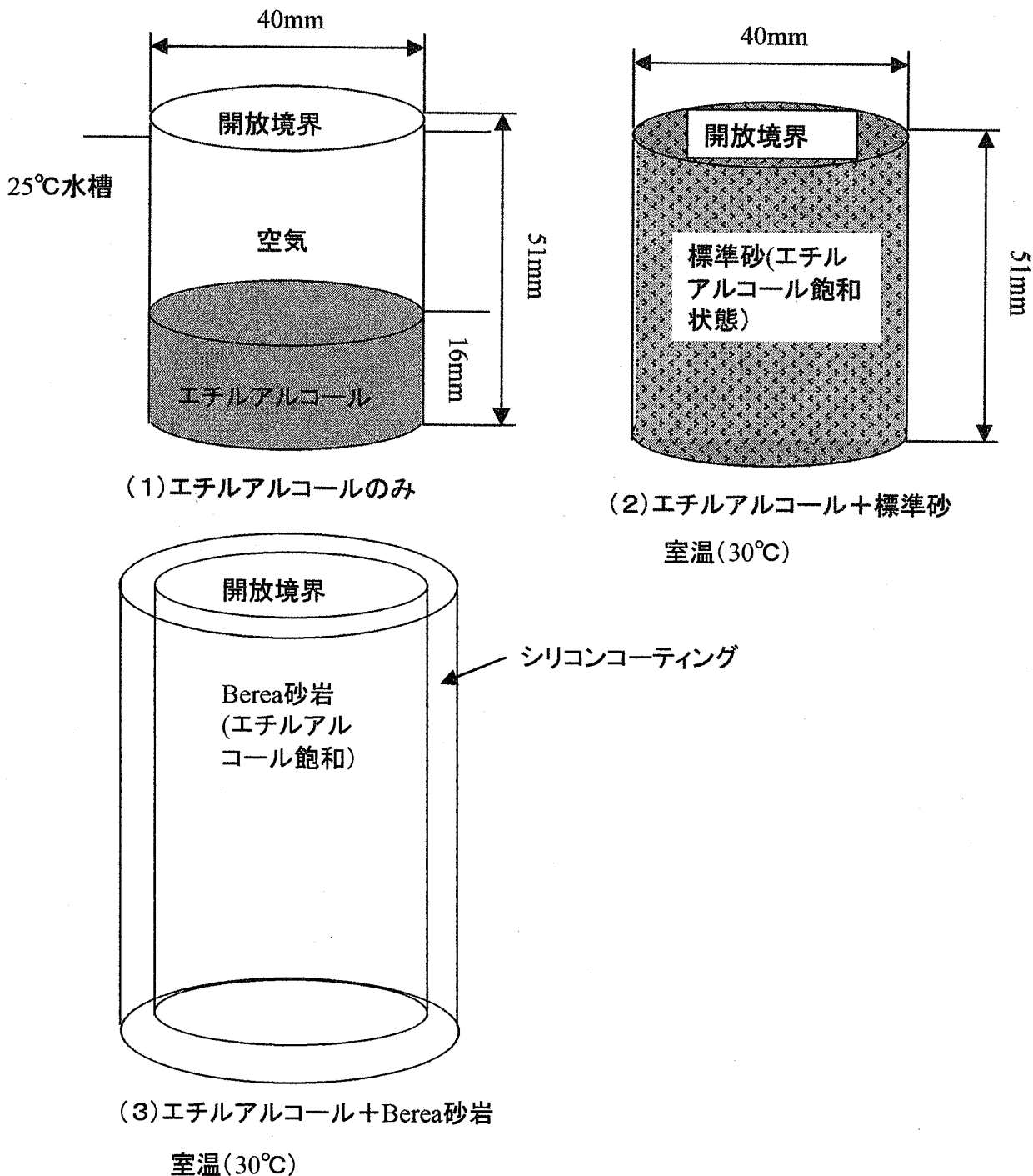


図-4 一次元室内揮発実験におけるサンプルおよび実験条件模式図  
Fig.4 Schematic view of sample and condition in one dimensional volatilization experiment



46.25%と考えられ、これは最も緩いパッキング状態の場合の間隙率48%と調和的である。

第2の試料として、より間隙率および浸透率が低い Berea 砂岩のコア（直径40mm、高さ70mm）に対して、側面および底面をシリコンでコーティングし、エチルアルコール中で真空脱気したサンプルを室温に放置し、定期的に重量の観測を行った。真空脱気によってサンプル中に浸透したエチルアルコールは約 $18\text{cm}^3$ であり、Berea 砂岩サンプルの間隙率が20%程度であることから、サンプルはほぼ100%飽和していることが推定される。

それぞれのケースにおいて、揮発量は試料全体の重量を経時的に計測する事によって求めた。それぞれのケースにおける実験条件を図-4に示す。

#### 4.2 実験結果および考察

標準砂を充填し、エチルアルコールで飽和させた場合の、揮発・消失したエチルアルコール質量と初期の飽和状態でのエチルアルコール質量の比を揮発率として図-5に示す。エチルアルコールのみの自由表面を持つ場合における揮発率を図-6に示す。標準砂+エチルアルコールのケースは、砂とエチルアルコールの混合状況によって多少のばらつきは見られるものの、3試料ともに整合性は取れた結果となっている。

また、いずれの場合も、アルコールのみの条件と比較して、砂にアルコールを混合させたケースの方が初期段

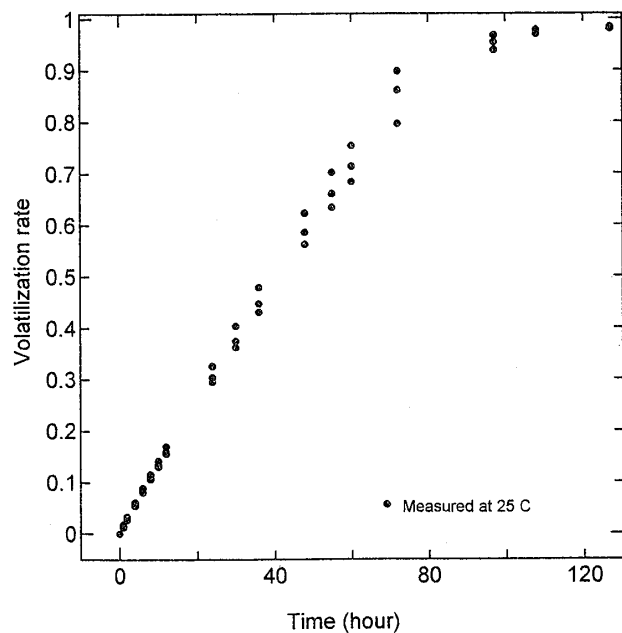


図-5 標準砂を用いた揮発試験におけるエチルアルコール揮発率計測結果

Fig. 5 Measured volatilization rate of ethyl alcohol Toyoura sand

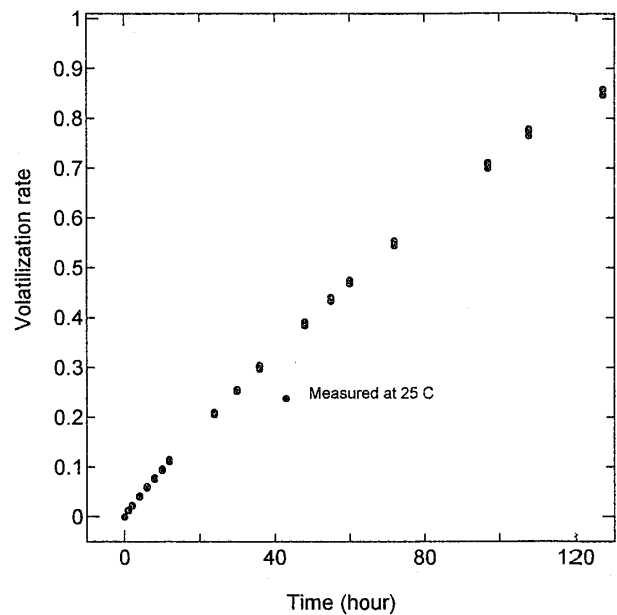


図-6 25°Cにおけるエチルアルコール自由表面からの揮発率計測結果

Fig. 6 Measured volatilization rate of ethyl alcohol from free surface at 25°C

階における単位時間あたりの揮発量が大きいたことが理解される。これは、Jarsjo et. al., (1993)におけるケロシンを用いた実験とも整合する。この理由としては、単にエチルアルコールを容器に静置した場合には、容器の断面積が空気とエチルアルコールの接触面積となり、接触面全体から大気中へアルコール蒸気が拡散していくが、標準砂の場合には、空隙の影響で接触面積が変化すること、かつ揮発後も不飽和の砂粒子への吸着の影響を受け、空気中のエチルアルコールの消失速度が増大する事で見かけ上拡散速度が増大すること等が考えられる。

特に標準砂+エチルアルコールのケースでは、容器上面まで標準砂を充填した場合には、実験開始50時間後において、ほぼアルコール総量の90%以上が揮発し、揮発速度も急激に低下している。

また、エチルアルコールのみの自由表面からの揮発のケースにおいても残留エチルアルコール量の変化率は時間とともに低下している。

Berea 砂岩におけるエチルアルコール揮発率経時変化を図-7に示す。標準砂を用いた実験においては、ほぼ全量が揮発、消失するのに要する時間が30°Cの場合でほぼ70時間であったことと比較し、直径40mm、高さ70mm、間隙率20%、透水係数 $1.0 \times 10^{-4} \text{cm/s}$ 程度のBerea 砂岩においては、100時間を経過しても全体の45%程度が揮発するのみである。また、実験開始後から連続的に揮発速度が低下していることが特徴的である。

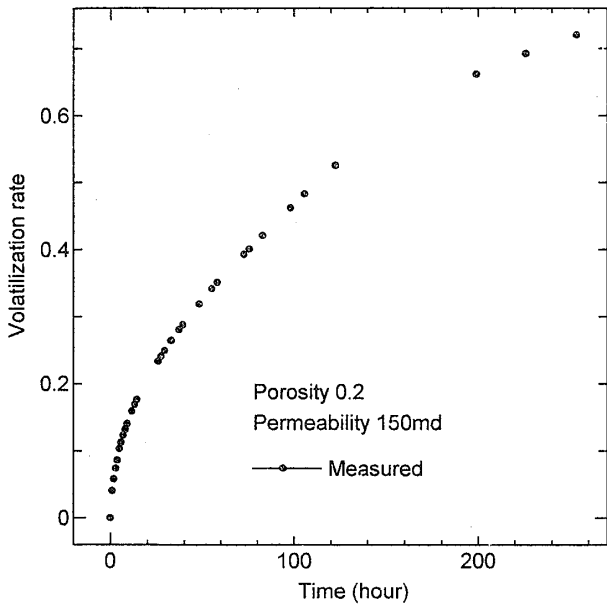


図-7 Berea砂岩を用いた揮発試験におけるエチルアルコール揮発率計測結果  
 Fig.7 Measured volatilization rate of ethyl alcohol in volatilization test from Berea Sandstone

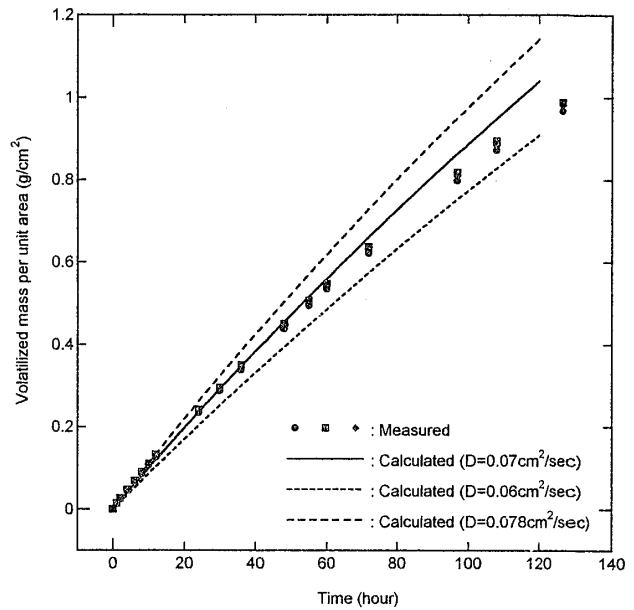


図-8 自由境界面からのエチルアルコール揮発における解析解を用いた空気中の拡散係数推定結果  
 Fig.8 Analysis of diffusion coefficient of ethyl alcohol into air from volatilization data from free surface with analytical solution of diffusion equation

4.3 揮発モデルの妥当性検討

(1) 空気中のエチルアルコール拡散係数の算出

本実験のエチルアルコールの消失過程は、エチルアルコールの揮発と空気中への拡散速度の2段階の過程によって支配されている。ここでは、本論文で開発した数値解析を用い、室内揮発試験の解析を実施することで、拡散型の揮発モデルの妥当性を検討する。

第一段階として、エチルアルコールのみの実験結果より、空気中のエチルアルコール蒸気の拡散係数を算出した。算出方法としては、エチルアルコール液面を飽和濃度、容器上面を濃度0の境界として、有限距離の拡散に関する解析解を適用した。なお、揮発による液面の低下は第一近似として陽的に導入している。

実験結果を最も良く表現する解析結果を図-8に示す。エチルアルコールの空気中における拡散係数に関しては、いくつかの報告事例があるが、25°Cにおける値は1982年版理科年表によると $7.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、あるいは $1.310 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ とばらつきを持っている。図中には、前者による拡散係数を温度補正した値で計算を行った結果も併記している。

本解析では、25°Cにおける拡散係数 $7.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ において、ほぼ実験値を再現でき、この値は既往の値と比較しても妥当な値と考えられる。また、拡散係数は理論的に絶対温度の3/2乗に比例する事が知られているため、

標準砂およびBerea砂岩における実験条件である30°Cにおける拡散係数に換算すると $7.18 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。

(2) 標準砂における揮発試験結果と解析の比較

次に、本論文で示した解析手法を標準砂+エチルアルコールのケースに対して適用した。揮発および拡散を実験の容器スケールで表現するために、解析は格子幅1mmの1次元モデルで実施した。解析の格子分割を図-9に示す。本論文では、エチルアルコールの標準砂内に

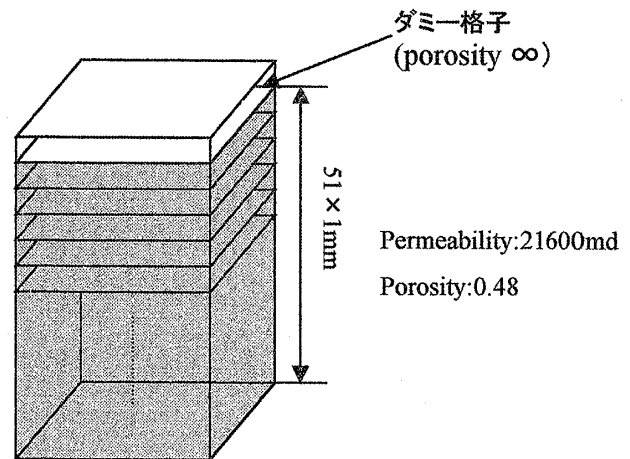


図-9 標準砂カラムからの揮発試験解析に用いた格子分割図  
 Fig.9 One dimensional grid structure for numerical simulation of volatilization test from Toyoura sand

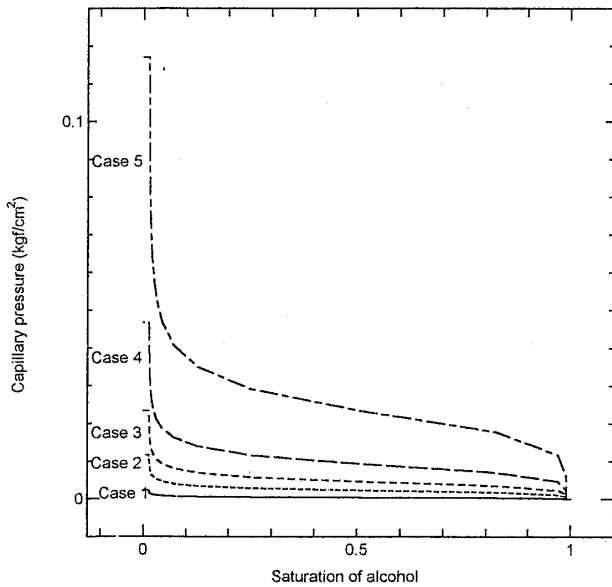


図-10 エチルアルコールの標準砂内における毛管圧力曲線  
Fig. 10 Capillary pressure curve of ethyl alcohol in Toyoura sand

における毛管圧力、拡散係数、接触面積補正係数の3種類のパラメータに関して感度解析を実施した。

#### ・エチルアルコールの毛管圧力の影響

ここでは標準砂内でのエチルアルコールの毛管圧力の基準値を得るために、標準砂カラム内におけるエチルアルコール吸引試験を実施し、エチルアルコールを鉛直上方に12cm吸引するというデータが得られた。

本論文では一般的な豊浦標準砂の毛管圧力曲線に対応する数種類の毛管圧力曲線を作成し、パラメータスタディを実施した。設定した毛管圧力曲線を図-10に示す。ここでは、標準砂中からの揮発・拡散についての解析を実施した。標準砂のケースにおける初期条件は、試料全体がエチルアルコールで飽和している状況とした。境界条件としては下面は閉境界、上面は試料直上で圧力、濃度一定とした。また、飽和蒸気圧は、標準砂充填ケースでは30°Cにおけるエチルアルコールの蒸気圧78.4Torrとした。

第一段階として、図-10に示した毛管圧力曲線を用い、標準砂充填ケースの解析を実施した。それぞれの毛管圧力曲線を用いた際のエチルアルコール揮発率の経時変化を図-11に示す。なお、ここでは標準砂中の拡散係数として、 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。

毛管圧力曲線を変化させることによって、初期段階における揮発速度は変化しないが、揮発速度が低下する時間は大きく異なる。これは、標準砂上面の液相エチルアルコールが揮発した際に、毛管圧力によって上面の液相

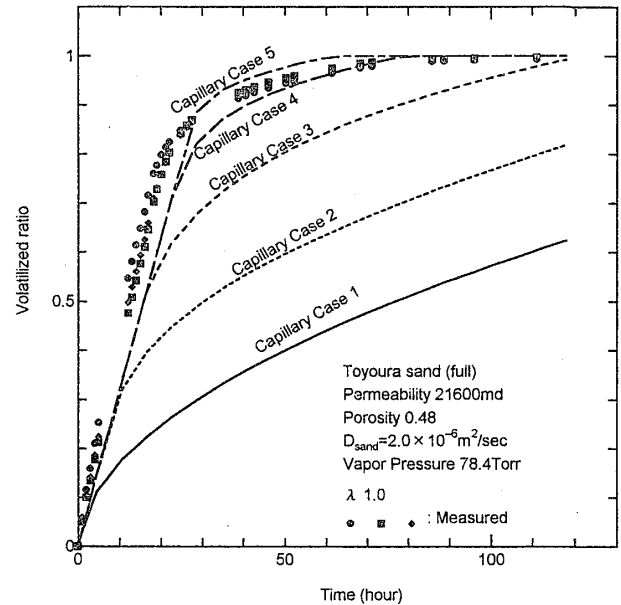


図-11 標準砂の毛管圧力曲線による揮発率経時変化への影響  
Fig. 11 Sensitivity analysis of capillary pressure in Toyoura sand to volatilization rate

飽和度が維持されるが、上面の液相飽和度の維持能力が毛管圧力の大小および飽和度に対する勾配によって決定されるためである。この解析において実験値を最も良く再現する結果は、図-10中のCase-4であり、広範なエチルアルコール飽和度において $0.01 \text{ kgf/cm}^2$ から $0.02 \text{ kgf/cm}^2$ の値を示す。これは、吸引試験の結果と整合する結果となっている。

#### ・標準砂中の拡散係数の影響

標準砂中の拡散係数に関しては、Barner (1980)による以下の式を基準とした。

$$D_{\text{sand}} = \frac{\phi D_{\text{air}}}{\tau^2} \quad \tau^2 \approx \phi^{1-m} \quad m = 1.3 \quad (8)$$

本実験における標準砂の間隙率は約0.48であり、これは、最も緩いパッキング状況を表したものである。これから標準砂内での拡散係数は30°Cにおいて $2.76 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。

しかしながら、式(8)は経験的な式であり、空気中の拡散係数の誤差範囲も考慮し、ここでは標準砂内の拡散係数として、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ から $5.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲を許容範囲として、感度解析を行った。

ここで、揮発速度の低下時間が実測と最も近いCase-4に対し、砂中の拡散係数を変化させた解析を実施した。解析結果を図-12に示す。砂中の拡散係数変化は、毛管圧力とは逆に、初期の揮発速度を支配する要因となっていることが理解される。また、この結果から、砂中の拡

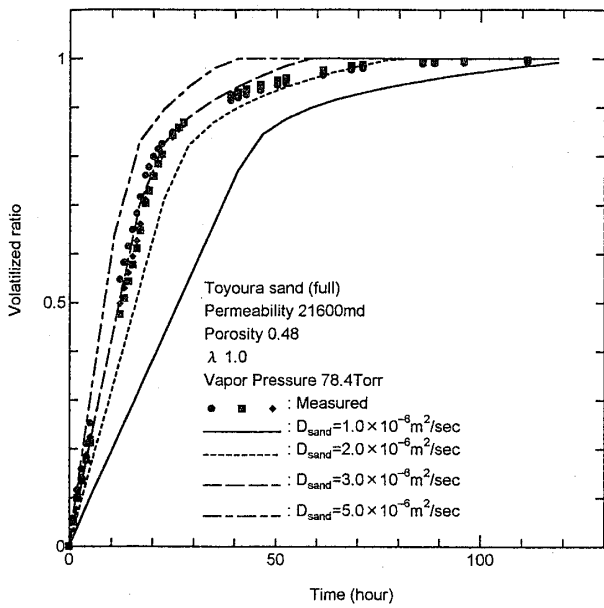


図-12 標準砂内の拡散係数変化による揮発率経時変化への影響  
Fig. 12 Sensitivity analysis of diffusion coefficient in Toyoura sand to volatilization rate

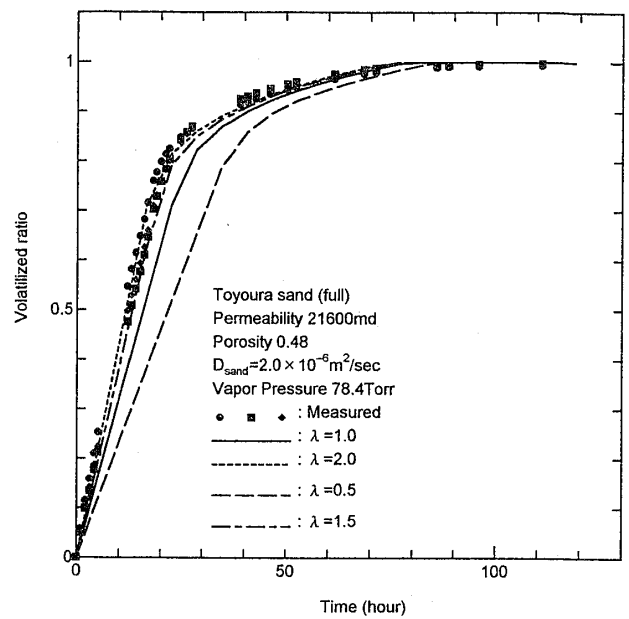


図-13 標準砂における接触面積補正係数による揮発率経時変化への影響  
Fig. 13 Sensitivity analysis contact area conversion factor in Toyoura sand to volatilization rate

散係数の許容範囲内である $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ あるいは $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ において、実測と整合する結果が得られた。

・接触面積補正係数の影響

最後に、式(23)における接触面積に関する補正係数 $\lambda$ を変化させて、実測の再現を試みた。補正係数 $\lambda$ は、毛細管内における液面の面積と毛細管断面積の比と考えれば、毛細管内の液面表面積と毛細管断面積の比を考慮すると最大で2.0となることが予想される。ここでは、 $\lambda$ の値として0.5から2.0までの範囲における解析を行った。図-13に解析結果を示す。これによって、 $\lambda$ は拡散係数とほぼ同じ効果を持ち、特に初期の揮発速度に影響を与える事が示された。

以上の解析を行った結果、実測との対比においては、拡散係数 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\lambda = 2.0$ 、毛管圧力は前出のCase-4において、実測がほぼ再現できる事が示された。最適ケースにおける標準砂内の液相エチルアルコールの飽和度分布を図-14に、気相中の揮発エチルアルコール濃度を図-15に示す。

対比のため、 $\lambda$ を調整し瞬時平衡モデルと同様として拡散係数を調整してマッチングを行った結果を図-16に示す。瞬時平衡モデルでの最適モデルにおける標準砂中のエチルアルコール拡散係数は $7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、空気中の値に対して約1/10となっている。これは、標準砂の間隙率、屈曲率から考えると適切な範囲よりも小さい値となっていると考えられる。一般に瞬時平衡モデルは格子が大きい場合に信頼性が低下すると考えられる

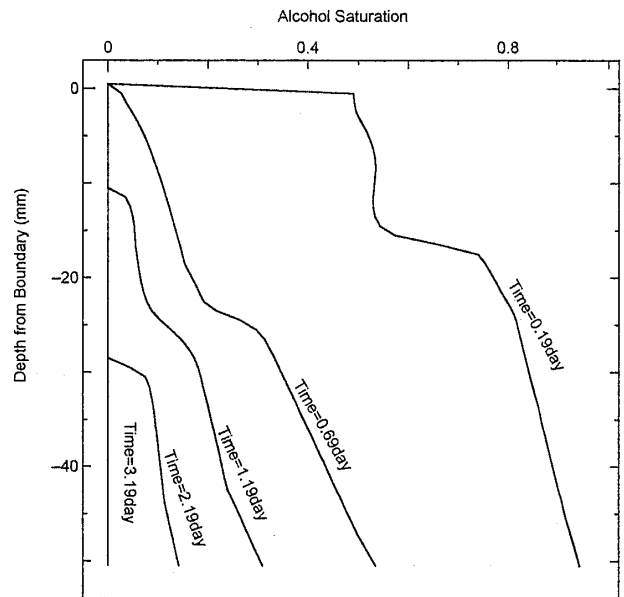


図-14 解析による鉛直方向のエチルアルコール飽和度の分布  
Fig. 14 Calculated vertical profile of ethyl alcohol saturation in Toyoura sand

が、ここで用いた1mm程度の格子サイズにおいても、妥当な範囲を超えたパラメータによって解析を行う必要が生じている。

例えば真空吸引やエア・スパーキング等気相中の移流を伴う現象においては、常に低濃度の空気が供給されるため、瞬時平衡が成立しがたい状況が生じ、非定常拡散モデルの適用性が高いものと考えられる。

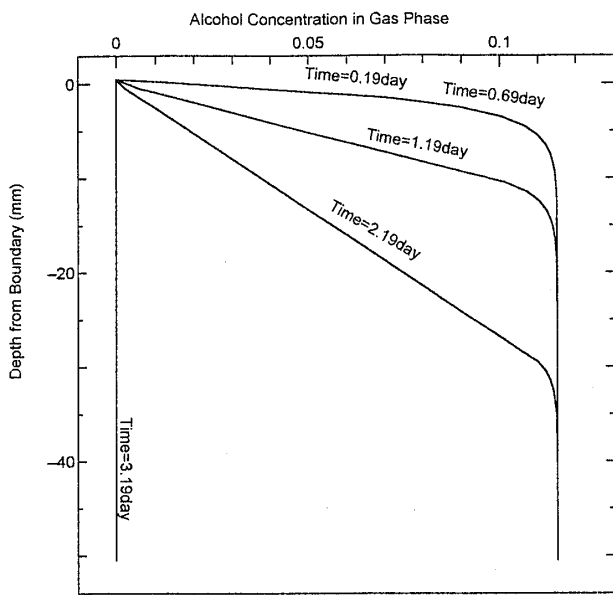


図-15 解析による鉛直方向の空气中揮発エチルアルコール濃度の分布  
Fig. 15 Calculated vertical profile of volatilized alcohol concentration in gas phase

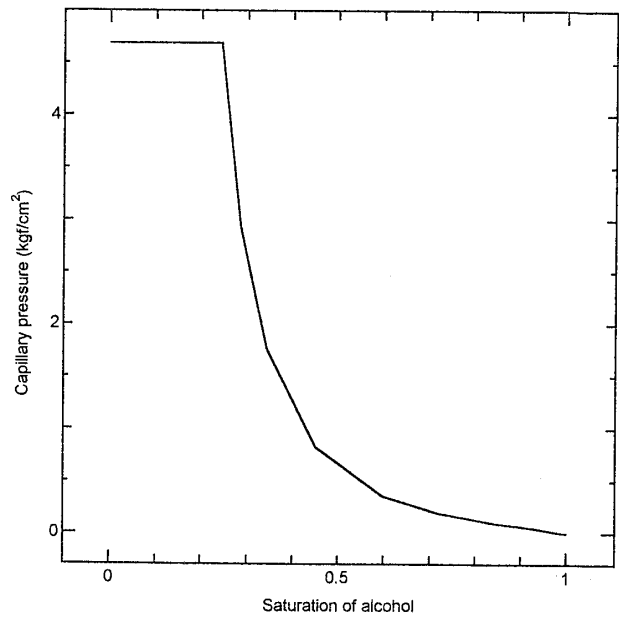


図-17 解析に用いたエチルアルコールのBerea砂岩内における毛管圧力曲線  
Fig. 17 Three types of capillary pressure curve of ethyl alcohol in Berea Sandstone

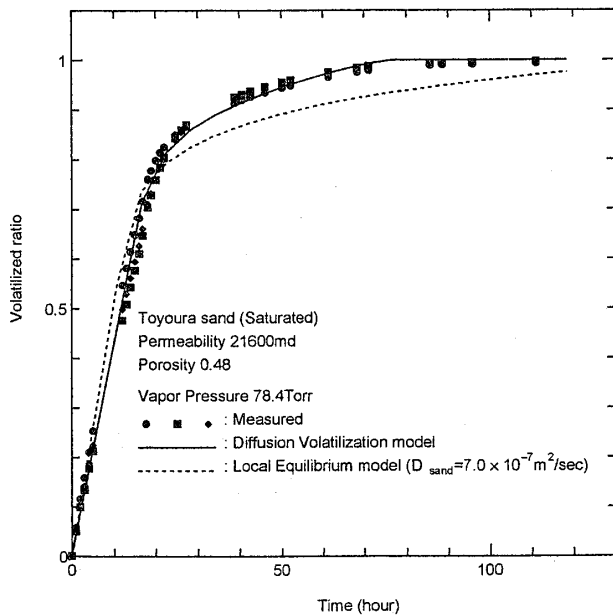


図-16 瞬時平衡モデルと非定常拡散モデルとの解析結果の比較  
Fig. 16 Comparison between equilibrium volatilization model and transient diffusion model

### (3) Berea砂岩中の揮発実験

Berea砂岩からの揮発実験の解析は、標準砂の場合と同様に厚さ1mmの格子を用いた一次元解析によって行った。実験において上面以外はシールを行っていることから、境界条件は、標準砂充填モデルと同様に下面はNo-Flow、上面はサンプル直上において圧力を大気圧、濃

度を0に固定して行った。

Berea砂岩の浸透率は150md、間隙率は前述したように0.2とした。毛管圧力曲線に関しては、Berea砂岩の一般的な毛管圧力曲線として、石油公団石油開発技術センター油層研究室(1996)の測定データを用いた。また、相対浸透率に関しては、排水過程における同研究室のデータ、および上向き注水過程において用いられるデータを用いた。解析に用いた毛管圧力曲線を図-17に、相対浸透率曲線を図-18に示す。また、Berea砂岩内空气中的エチルアルコール拡散係数は、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ とした。それぞれの相対浸透率曲線による揮発速度が変化する初期段階の解析結果を図-19に示す。これから、初期段階の拡散速度を規定する空气中拡散係数は妥当であることが示された。また、同一の毛管圧力曲線を用いても、相対浸透率曲線の形によって揮発量の変曲点の位置が変化するという結果が得られた。また、この実験は全体としては排水過程の実験と考えられるが、下部のエチルアルコールが上面に吸引される過程は、局所的に注水過程である。Berea砂岩の場合には、標準砂と異なり、様々な径の毛管によってエチルアルコールが吸引される。毛管圧力による吸引が、全体の10%程度の毛管によってのみ支配されていると考えれば、ここでアルコール飽和度90%以下においてほぼ0となる相対浸透率曲線を用いることもある程度妥当な範囲内と考えられる。相対浸透率、毛管圧力の組み合わせによってはより妥当性の高いパラ

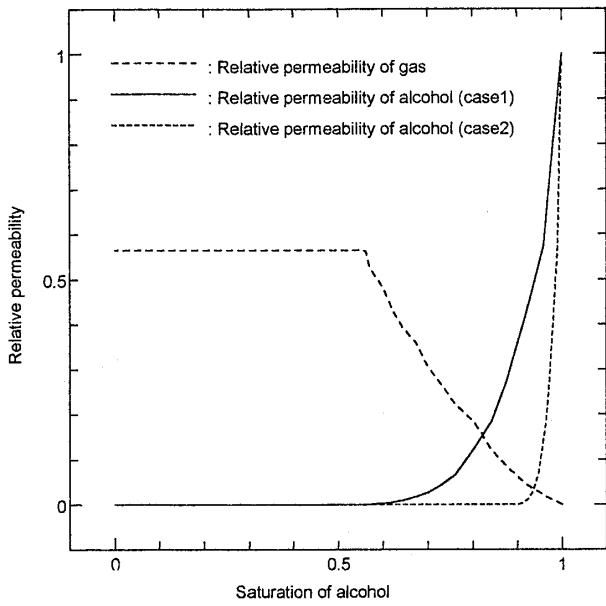


図-18 Berea砂岩からの揮発実験の解析に用いた相対浸透率曲線  
 Fig. 18 Two types of relative permeability curve used in numerical analysis of volatilization experiment of Berea sandstone

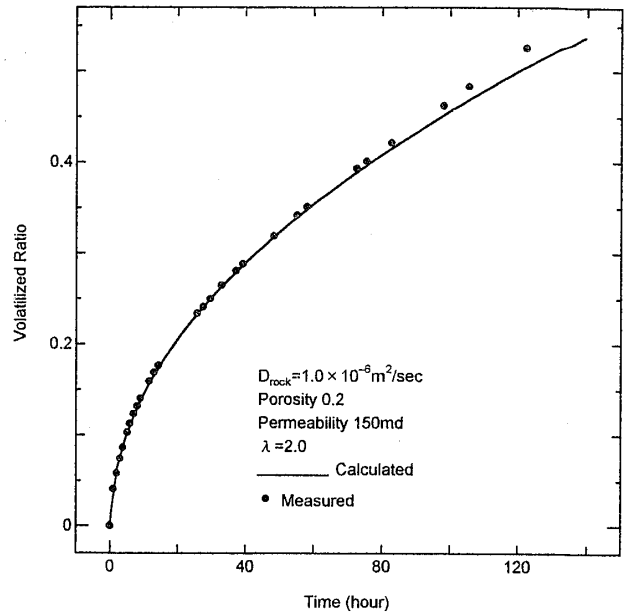


図-20 ヒストリーマッチングによるBerea砂岩中のエチルアルコール揮発率の解析結果と実測の比較  
 Fig. 20 Comparison between calculated and measured Volatilized ethyl alcohol rate in Berea sandstone after history matching

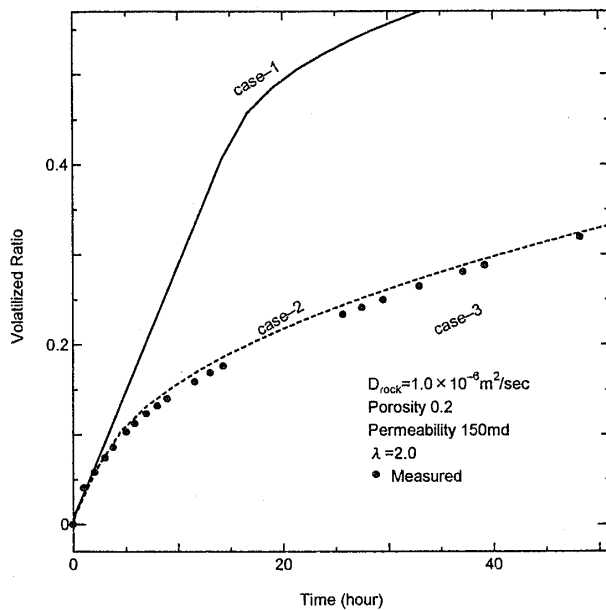


図-19 Berea砂岩中の相対浸透率による揮発率経時変化への影響  
 Fig. 19 Sensitivity analysis of relative permeability in Berea Sandstone to volatilization ratio

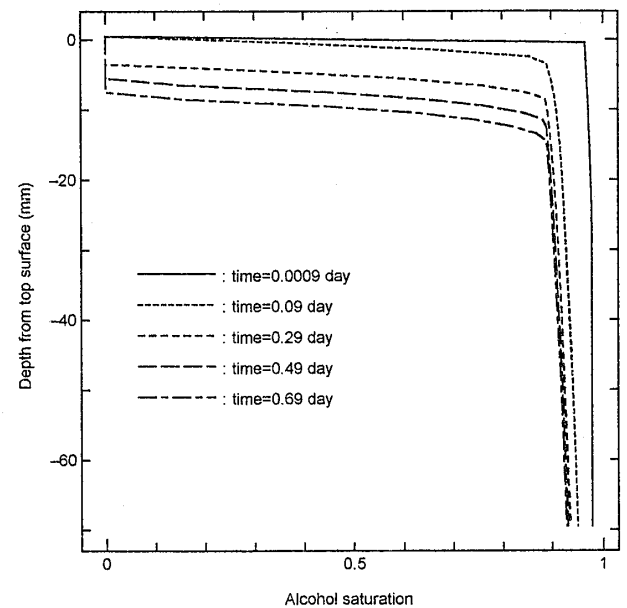


図-21 Berea砂岩における解析によるエチルアルコール飽和度分布の経時変化  
 Fig. 21 Calculated vertical profile of ethyl alcohol saturation in Berea sandstone

メータで実験結果をフィッティングできる可能性もあるが、本解析によってBerea砂岩に対しても、ほぼ妥当な範囲内のパラメータによって実験結果を再現できたと考える。

実験全体のエチルアルコール揮発状況を再現した結果

を図-20に示す。また、その際のBerea砂岩内のエチルアルコール飽和度分布を図-21に示す。ここで、全体の飽和度分布が90%均一になるまでは、毛管圧力曲線によってエチルアルコールが上面に吸引され、全体が90%で均一となった段階より、上面からの揮発によりエチルアル

表-1 揮発室内実験の解析に用いたパラメータ一覧

Table.1 Parameters for numerical simulation of volatilization experiment

Parameters	Toyoura sand	Berea sandstone
Hydraulic conductivity (cm/s)	$2.16 \times 10^{-1}$ *	$1.5 \times 10^{-4}$ *
Porosity	0.48*	0.2*
Diffusion coeff. (m <sup>2</sup> /s)	$2.00 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
Vapor Pressure (Torr)	78.4*	78.4*
Contact area coeff.	2.0	2.0
Capillary Press.	Fig. 10	Fig. 17*

\* : Fixed Value

コールの液面が徐々に低下していく状況となっている。

#### 4.4 1次元揮発実験に関するまとめ

表-1に、各解析において最も実験を再現したパラメータ一覧を示す。以上の室内実験およびその結果に対する数値解析によって、室内実験スケールでの多孔質体からの揮発に影響する要因として、非定常の揮発・拡散過程とともに、毛管圧力によるエチルアルコール界面の移動が重要な要因となることが示された。

しかしながら、本論文における解析結果においては、サンプル中の拡散係数および毛管圧力曲線、接触面積に関する補正係数を適切な範囲で調整することにより、実験値の全体的な傾向をほぼ再現する事が可能であった。従って、非定常拡散モデルによる揮発現象のモデル化が適切である事が示された。

今回の実験は、非定常拡散型揮発モデルの検証のために実施したものであるが、毛管圧力が解析結果に対し影響が強いことから、逆に拡散係数を固定した場合に経時的な揮発量を計測する事によって、サンプルの毛管圧力曲線を知る事ができる可能性を示唆している。

#### 5 吸引を含む2次元モデルを用いた実験

1次元室内実験と数値解析による検討から、非定常揮発モデルの妥当性が示されたため、ここでは揮発性物質の液相として流動と、気相の吸引による気相の流動を含む断面2次元モデルを用いた実験を実施し、解析手法の適用性の検討を行った。

##### 5.1 実験装置および方法

本実験に用いた装置の模式図を図-22に示す。容器は

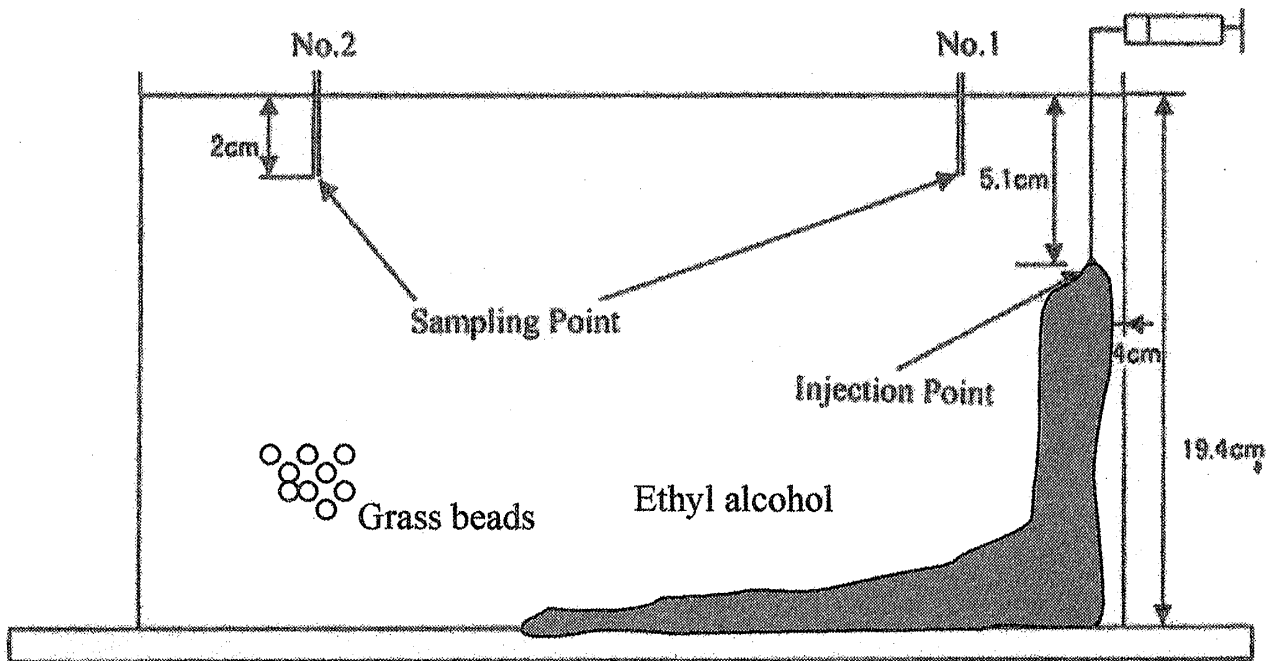


図-22 断面2次元室内実験装置模式図

Fig. 22 A vertical view of 2 dimensional laboratory experiment model

アクリル製でサイズは50cm(水平方向)×20cm(鉛直方向)×1cm(奥行き)とした。容器には、粒径1mmのガラスビーズを充填し、上面は開放とした。そのようにして作成した試料に対し、容器の右端1.4cm、深度5.1cmの位置に対し、4.7cm<sup>3</sup>のエチルアルコールを、シリンジポンプ(HARVARD製)を用い、130秒間一定流量で注入した。サンプルは、容器右端10cm、および左端10cm、深度3cmの位置から100cm<sup>3</sup>の空気を600秒間隔で採取し、右側のサンプルは測定範囲25000ppm、左側のサンプルは測定範囲2000ppmのアルコール用ガス検知管(ガステック製)を用いて空気中のエチルアルコール濃度を測定した。

ガス検知管の精度としては、2000ppm用のもので約50ppm、25000ppm用のもので500ppm程度である。

### 5.2 実験結果および考察

容器右側のサンプリング点をNo.1、左側のサンプリング点をNo.2とし、両者における空気中のエチルアルコール濃度の経時変化を図-23に示す。No.1は、エチルアルコール注入点に近いので、計測の初期段階から濃度が急激に上昇し、ほぼ一定値を保っている。またNo.2は濃度上昇に20分以上の時間遅れが見られ、濃度は測定した70分間において継続的に上昇している。注入されたエチルアルコールの流動は、注入直後には下方に流下し、その後は底面に沿って左方に流動する。また、上面が開放されていることから、揮発した空気中のアルコールの拡散は鉛直上方に卓越することが予想されるため、No.2において観測される濃度上昇は底面上のアルコール流動と揮発、拡散によってもたらされるものと考えられる。

本実験は小スケールの室内実験であるが、空気中のエチルアルコール濃度の上昇は、注入点周辺だけではなく、注入点から離れた場所においても確認された。

### 5.3 数値解析による2次元実験の検討

ここでは、断面2次元の流動-揮発実験に対して数値解析による検討を行った。解析は、図-22で示した装置を水平方向1cm、鉛直方向1cmの50×20の格子に分割して実施した。なお、モデル上部は実験において大気開放されているため、数値解析でも圧力一定、濃度0となるようなダミー格子を設けた。側面および下面は不透水境界としてある。

ガラスビーズの透水性等の物理的パラメータは別途計測したものを解析に用い、エチルアルコールの飽和蒸気圧は実験時の気温で換算した値を用いた。ここでは気相拡散係数をマッチングパラメータとし、実験値をほぼ再

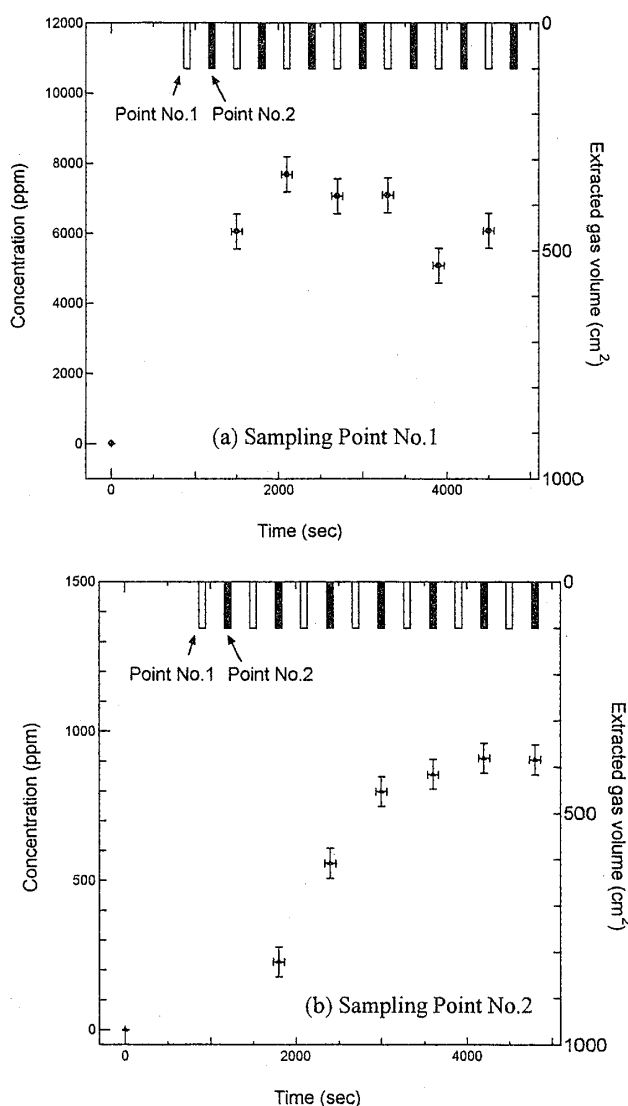


図-23 断面2次元室内実験におけるサンプル内揮発エチルアルコール濃度経時変化  
Fig. 23 Transient change of volatilized ethyl alcohol concentration in gas sample

表-2 断面2次元室内実験の解析に用いたパラメーター一覧  
Table.2 Parameter settings for numerical simulation of vertical 2 dimensional experiment

Properties	Values
Porosity	0.416
Permeability	1000 darcy
Vapor Pressure	40.71 Torr
Temperature	292 K
Volatilization Coef.	$1.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$
Diffusion Coef. (Horizontal)	$1.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$
Diffusion Coef. (Vertical)	$1.5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$

現する値を用いている。解析に用いたパラメーターの一覧を表-2に示す。また、実際に行ったサンプリングを模擬するために、1ヶ所からは600秒間隔で、80秒間に100



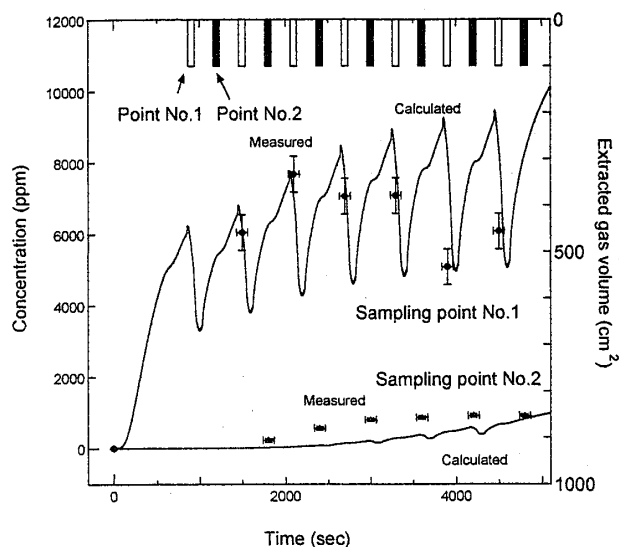


図-24 サンプル点における揮発エチルアルコール濃度経時変化の実測値-解析結果比較図

Fig. 24 Comparison between measured and calculated transient ethyl alcohol concentration in gas phase at sampling points

$\text{cm}^3$ の空気を抽出する過程を計算で再現している。

以上のパラメータを用いてエチルアルコール注入後の解析を実施した結果として、サンプリング位置における空気中の揮発エチルアルコール濃度の経時変化を、実測値と比較して、図-24に示す。少なくとも、2ヶ所のサンプリングポイントにおいて、計算結果は、サンプリングによって一次的に減少し、その後回復している。また、サンプリング時点での揮発エチルアルコール濃度は実測のエチルアルコール濃度の変化をほぼ再現できている。

空気中のエチルアルコール濃度上昇は、ガラスビーズの浸透率が高いため、一旦モデル底面に流下した後に下部からの揮発、拡散によってもたらされる。従って、特に注入点から遠いNo.1に関しては、エチルアルコールが底面を流動して、サンプリング点の下部近傍まで達した後には濃度上昇が見られる。

実験の作業の過程においてサンプリングを行うことにより、サンプリング点周辺の濃度は一旦低下し、その後拡散によって回復する。また、一方のサンプリング点から空気を抽出するプロセスが、もう一方のサンプリング点での濃度にも影響する状況が解析されている。サンプリングを一種の空気抽出による浄化対策プロセスと考えると、揮発性の化学物質原液が存在する場合には、連続的に空気の抽出を行わない場合には、比較的短時間で空気中の濃度が回復する事が予想される。

## 6 まとめ

本研究では、様々な特性を持つ化学物質による土壌・地下水汚染に対応するために、特に不飽和帯における非定常の揮発現象を拡散型モデルとしてモデル化した数値解析手法の開発を行った。また、同時に非定常拡散モデルの妥当性検討を目的としたエチルアルコールを用いた揮発試験および断面2次元実験を実施した。

本論文において得られた結果を以下に示す。

1. また、多孔質媒体中の揮発現象は、揮発・拡散による汚染物質の消失と、毛管圧による移動の組み合わせとして表現が可能である。実際のサイトスケールにおいても、特に地表面近くのゾーンでは、適切な毛管圧力曲線を求める事が、予測解析において重要な要素と言える。
2. 一次元揮発実験とその結果への数値解析の適用によって、非定常拡散型の揮発モデルを組み込んだ多相流動解析が、適切な拡散係数を適用することで、室内実験結果をほぼ再現する事が可能であることが示された。
3. 吸引を含む断面2次元の実験において、吸引による濃度の低下、上昇を数値解析によって十分な精度で再現する事が可能であった。従って、真空吸引、揚水曝気等の対策工に対しても本解析手法は有効な予測手法となり得る。また、数値実験によって、本解析手法はいわゆるLNAPL, DNAPLの両者の流動、拡散現象に関しても妥当な解析結果を得る事が可能であることが示された。

本論文で示したようなモデル化を行う上で、従来の解析手法と比較してより複雑な現象をモデル化できると対照的に、解析の入力パラメータは増大している。また、拡散現象のパラメータは一般的に知られているようにスケール依存性を持っている。ここで提案した手法を実際のフィールドに適用する際には、実際のモニタリング用のボーリング孔で計測されているデータを最も再現するような物性値を注意深く同定することが必要である。

## 参考文献

- 伊藤一誠 (1997) : 地下水汚染の数学的モデル化手法—多成分流動によるモデル化—. 月刊地球, 19, 387-391.
- 登坂博行, 伊藤一誠, 蛸原雅之, 稲葉薫, 伊藤彰, 小島圭二 (1996) : 多成分多相型移流拡散モデルによる包括的な地下水汚染解析. 地下水学会誌, 38, 167-180.
- Abriola, L. M., & Pinder G. (1985a) : A Multip-

- hase Approach to the Modeling of Porous Media Contaminations by Organic Compounds. 1. Equation Development. *Water Resources Research*, **21**, 11-18.
- Abriola, L. M., & Pinder G. (1985b) : A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contaminations by Organic Compounds. 1. Numerical Simulation, *Water Resources Research*, **21**, 11-18.
- Braida, W., & Ong S. K. (2000) : Modeling of air sparging of VOC-contaminated soil columns. *J. Contaminant Hydrology*, **41**, 385-402.
- Falta, R. W., Preuss, K., Javandel, I., Witherspoon, P. A., (1992a) : Numerical Modeling of Steam Injection for the Removal of Non-aqueous Phase Liquids from the Subsurface. 1. Numerical Formulation, *Water Resources Research*, **28**, 433-449.
- Falta, R. W., Preuss, K., Javandel, I., Witherspoon, P. A., (1992b) : Numerical Modeling of Steam Injection for the Removal of Non-aqueous Phase Liquids from the Subsurface. 2. Code Validation and Application, *Water Resources Research*, **28**, 451-465.
- Fine, P., & Yaron B. (1993) : Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil. *J. Contaminant Hydrology*, **12**, 355-374.
- Galini, T., McDowell, C., Yaron B. (1990) : The effect of volatilization on the mass flow of a non-aqueous pollutant liquid mixture in an inert porous medium : experiment with kerosene. *J. Soil Science*, **41**, 631-641.
- Holman H.-Y. N., & Javandel I. (1996) : Evaluation of transient dissolution of slightly water-soluble compounds from a light nonaqueous phase liquid pool. *Water Resources Research*, **32**, 915-923.
- Itoh, K., Tosaka, H., Matsubara, O., Hirota Y. (2000) : Numerical modeling of slightly soluble contaminant flow in unsaturated and saturated zone. *Groundwater Updates*, 357-362.
- Jarsjo, J., Destouni, G., Yaron. B. (1994) : Retention and volatilization of kerosene : Laboratory experiments on glacial and post glacial soils. *J. Contaminant Hydrology*, **17**, 167-185.
- Jury, W. A., Russo, D., Streile, G., El Abd H. (1990) : Evaluation of volatilization by organic chemical residing below the soil surface. *Water Resources Research*, **26**, 13-20.
- Light, W. B., Chambre, P. L., Pigford, T. H., Lee W.-L. (1990) : Contaminant dissolution and diffusional transport with a stationary precipitation front. *Water Resources Research*, **26**, 1681-1685.