



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                   |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 大気中二酸化炭素の溶解によるアルカリ性トンネル排水のpH低減                                                    |
| Author(s)        | 青木, 卓也; 五十嵐, 敏文; 飯尾, 佳浩 他                                                         |
| Citation         | 応用地質, 51(5), 220-228                                                              |
| Issue Date       | 2010-12-10                                                                        |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/52227">https://hdl.handle.net/2115/52227</a> |
| Type             | journal article                                                                   |
| File Information | JJSEG. 51(5). 220-228. pdf                                                        |



# 大気中二酸化炭素の溶解によるアルカリ性トンネル排水のpH低減

青木卓也\*・五十嵐敏文\*\*・飯尾佳浩\*\*\*・西尾英明\*\*\*\*

## 要 旨

pH10~11のアルカリ性を呈するトンネル湧水に対して、大気中の二酸化炭素の溶解を促進することによる中和の過程を評価するために、室内および現地で気液接触試験を実施した。室内試験の結果、トンネル排水を空気で曝気する方法がpHを低下させる速度が最も速く効果的であり、さらに、気液接触時間を増加させることによってpHをより低減できることが明らかになった。このことは、気液接触面積を増加させ、かつ気液接触時間を長くすることが大気中の二酸化炭素の溶解促進につながることを示唆する。さらに、溶存二酸化炭素の関数としてpHを表現するモデルを構築し、大気中二酸化炭素の溶解速度を評価した。その結果、二酸化炭素の溶解は、大気と平衡にある溶存二酸化炭素濃度とトンネル排水の溶存二酸化炭素濃度との差に関する一次反応で評価できることがわかった。このモデルによる評価結果とトンネル現場の地形条件から多段の越流堰からなる水路方式が簡単かつ有効なpH低減対策であると判断される。さらに、実トンネル排水を用いた現地試験から得られたpH低減結果と本溶解モデルを用いた評価結果とがおおむね一致したことから、本溶解モデルを実際の水路設計に反映できると考えられる。

**Key words:** アルカリ性トンネル排水 alkaline seepage from a tunnel, 気液反応 gas-liquid reaction, 地球化学解析 geochemical calculation, 二酸化炭素溶解 dissolution of atmospheric carbon dioxide

## 1. はじめに

北海道中央部からやや東方に位置する山岳トンネルでは、トンネルから湧出する地下水がpH10~11に及ぶアルカリ性を呈していることが検知され、工事建設中はもとより完成後もアルカリ性の地下水がトンネル坑口より継続的に排出されている。これをトンネル排水とここでは称するが、建設期間中は坑口付近に液化炭酸ガスを用いた中和処理装置を設け、トンネル排水の中和処理を行っていた。しかし、その設備の購入や運転にかかる動力・燃料費、中和剤の購入にコストを要するうえ、アルカリ性トンネル排水が排出される限り恒久的にそのコストが必要となる。このため、自然の浄化作用を活用した合理的な中和処理対策が必要とされている。

これまでにトンネル掘削前の調査時のボーリングコアを用いた溶出試験、現地および室内におけるトンネル排水と

周辺沢水の水質調査、さらにPHREEQE<sup>1)</sup>による地球化学解析を行ってきた<sup>2)</sup>。その結果、トンネル排水がアルカリ性を呈する主な原因は、トンネルをとりまく頁岩や砂岩および礫岩に含有する鉱物のひとつである方解石の溶解であることがわかった。また、トンネル排水と周辺沢水との合流水のpH値が環境基準値である8.5を越える場合が渇水時期に認められた。さらに、地球化学解析によってトンネル排水のpHを低減させるためには、沢水による希釈のほか大気中の二酸化炭素の溶解を促進させることが有効であること、すなわち自然の浄化作用を活用して中和できることが推定された<sup>2)</sup>。

これまで高圧炭酸ガスをアルカリ性排水の中和に利用したり<sup>3), 4)</sup>、高アルカリ性石炭灰の処理に利用したり<sup>5)</sup>、さらに、ドライアイスと石炭灰埋立地に利用した例<sup>6)</sup>が報告されている。しかし、アルカリ性排水のpHを低下させるために、大気中の二酸化炭素を溶解させる効率的な方法に関する研究はほとんどない。

そこで本研究では、大気中の二酸化炭素の溶解を促進させる方法の有効性を明らかにするために、室内基礎試験のほか、水路形式の模型による室内水路試験および現地水路試験を実施した。また、これらの試験結果から得られた大気中二酸化炭素の溶解速度を理論的に評価し、現地に設置

\* 北海道大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Hokkaido University(会員)

\*\* 北海道大学大学院工学研究科 Faculty of Engineering, Hokkaido University(会員)

\*\*\* スズキ(株) Suzuki Corporation Ltd.

\*\*\*\* 北洋銀行 North Ocean Bank

すべき中和水路構造物の設計概念を構築した。

## 2. 二酸化炭素の溶解速度モデル

気体の液体への溶解速度を検討する場合、一般に二重境膜説が用いられる<sup>7)</sup>。この説によると、気体と液体の接する界面にそって気体側にも液体側にも乱れない仮想の薄い膜が形成され、この境膜を通して気体移動する。この境膜内での気体の移動、すなわち拡散が遅いため、気体の溶解現象に対する抵抗となる<sup>7)</sup>。液体への溶解度が高い場合、気体は気体側の気境膜における拡散が律速となり、液体への溶解度の低い気体は液体側の液境膜における拡散が律速となる<sup>7)</sup>。したがって、水への溶解度の低い二酸化炭素のような気体の場合、液境膜での拡散速度が律速となる。二酸化炭素の場合、水への溶解後、溶存二酸化炭素、すなわち $\text{H}_2\text{CO}_3$ となるが、その後解離し、炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-$ や炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}$ に変換される。

なお、ここでは溶存状態の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ とそれが水和した炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )の両方を含めて $\text{H}_2\text{CO}_3$ とする。しかし、その解離速度が液境膜を通しての拡散速度よりも非常に大きいことから、液境膜を通しての拡散によって二酸化炭素の溶解現象を表現できる<sup>7)</sup>。

STUMMとMORGAN<sup>8)</sup>によると、液境膜拡散による反応速度は、大気と平衡状態にある $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度を $C_s$ とおき、水中の $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度である $C$ との差の一次反応で表現される。すなわち、

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta} \frac{A}{V} (C_s - C) \quad (1)$$

ここで、 $D_{\text{CO}_2}$ ：液境膜拡散係数( $2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ )、 $\delta$ ：液境膜厚さ(攪拌等の影響のない静置状態では $40 \mu\text{m}$ )、 $A$ ：表面積、 $V$ ：体積である。

また、速度定数 $K$ を、

$$K = \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta} \frac{A}{V} \quad (2)$$

と定義すると、式(1)を $t=0$ のとき $C=C_0$ 、 $t=t$ のとき $C=C$ として解くと、

$$C = C_s - (C_s - C_0)e^{-Kt} \quad (3)$$

上式を用いて二酸化炭素の溶解速度を評価できるが、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度を直接測定することは容易でない。そこで、無機炭素種の平衡式を考慮し、実測可能なpH、アルカリ度から $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度を評価した。すなわち、水温、pH、酸化還元電位(ORP)、アルカリ度、主要成分濃度をPHREEQEあるいはPHREEQC<sup>9)</sup>に入力し、その解析の結果から $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度を算出した。

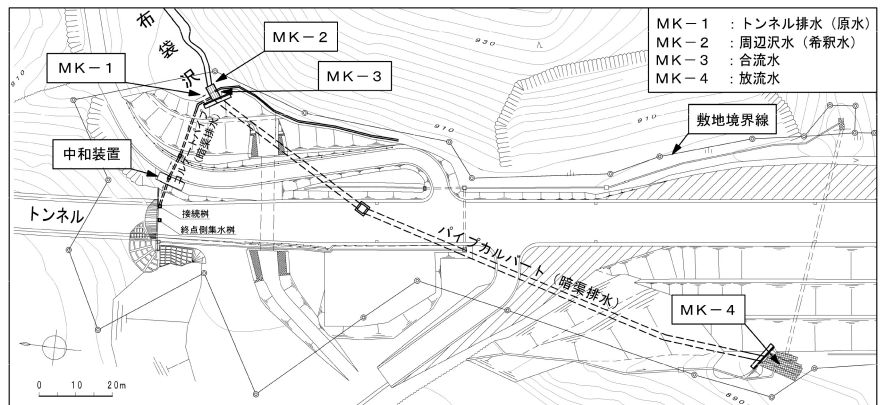


図-1 調査地点の概要(Outline of study site)

## 3. 調査地点の概要と中和水路構造物の設置位置

本トンネル湧水は、トンネル底部の中央排水管(暗渠排水)を通過し、すべて終点側坑口部に設けられた集水桝に流入する。図-1に示すように、その集水桝から合流する布袋沢までは、水平距離が約30m、その高低差が約7mの斜面となり、沢地形となっている。流路としては、終点側坑口部の集水桝に流入後、コルゲートパイプ(暗渠排水)を通過して明かり部に出て、布袋沢と合流する。その直後にパイプカルバート(暗渠排水)を通過し、再度明かり部へ出てから敷地外へ流出する。ここでは、布袋沢に流入するトンネル排水をMK-1、トンネル排水と合流前の沢水をMK-2、合流直後の沢水をMK-3、敷地境界の沢水をMK-4とし、それぞれの水質を確認するための採水位置を示す。

上記の地形条件から、中和水路構造物を設置できる位置は、布袋沢に合流するまでの斜面部であり、その標高差を利用することで、液境膜を乱し、気液接触を促進して大気中二酸化炭素を溶解させる方法が有効であると判断される。

## 4. 試験方法

大気中二酸化炭素の溶解速度を定量化するために気液接触面積や溶液容積が既知の容器を用いて気液接触を行う室内基礎試験、効率的な気液接触を行う水路構造を明らかにするために室内に模型水路を設けその流況を観察する室内水路試験、現地斜面に模型水路を設置し流況を確認するとともにpHの低下を観測するための現地水路試験を段階的に実施した。

### 4.1 室内基礎試験

トンネル排水と空気との接触を種々の方法で行いpH変化を測定する試験を行った。本試験では、図-2に示すアクリル製の矩形容器に、現地で採取したアルカリ性のトンネル排水10ℓ(水深4cm)を空気との接触を極力防止するため気泡等が発生しないように静かに加え、表-1に示すように静置状態で放置するケース(ケース1-1)、マグネチックスターラーで攪拌するケース(ケース1-2)、散気球を通し

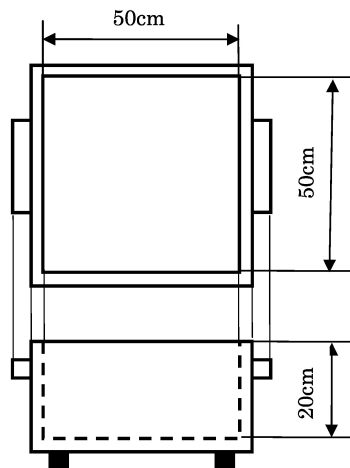


図-2 室内基礎試験に使用したアクリル製矩形容器 (Acrylic container for mixing experiments)

表-1 気液接触に関する室内基礎試験ケース  
(Experimental conditions of air-water mixing)

| ケース | 気液接触方法           |
|-----|------------------|
| 1-1 | 静置               |
| 1-2 | マグネチックスターラーによる攪拌 |
| 1-3 | 散気球による曝気         |
| 1-4 | 噴霧器による霧状化        |

表-2 室内基礎試験におけるトンネル排水の水質  
(Chemical properties of tunnel seepage used for mixing experiments in the laboratory)

| 項目                                   | 数値    |
|--------------------------------------|-------|
| pH                                   | 10.84 |
| ORP (mV)                             | -206  |
| EC (mS/m)                            | 27.2  |
| Ca <sup>2+</sup> (mg/l)              | 8.27  |
| Mg <sup>2+</sup> (mg/l)              | 0.67  |
| Na <sup>+</sup> (mg/l)               | 44.6  |
| K <sup>+</sup> (mg/l)                | 2.04  |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)               | 9.26  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)  | 0.55  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l) | 15.3  |
| Si (mg/l)                            | 11.9  |
| Fe (mg/l)                            | <0.01 |
| Al (mg/l)                            | 0.33  |
| アルカリ度 (meq/l)                        | 1.76  |

て真空ポンプで空気を注入し曝気するケース(ケース1-3)に対してpH変化量を測定した。そのほか、トンネル排水を噴霧器で霧状にしてそれを回収するケース(ケース1-4)のpH変化量を測定した。いずれの試験も室温20～25℃の条件で実施し、気液接触開始後、ケース1-4を除き、30minから最長7日まで定期的にpHを測定した。また、試験期間中、数回採水を行い、アルカリ度を測定した。表-2に使用したトンネル排水の水質を示す。水質データは採水時に、現地で水温、pH、電気伝導度(EC)、ORPを測定し、採水後1週間程度以内に成分分析を行った結果である。pHの測定にはTOADKK製HM-20P(分解能0.01、繰り返し性±0.02)を使用し、ECの測定にはTOADKK製CM-21

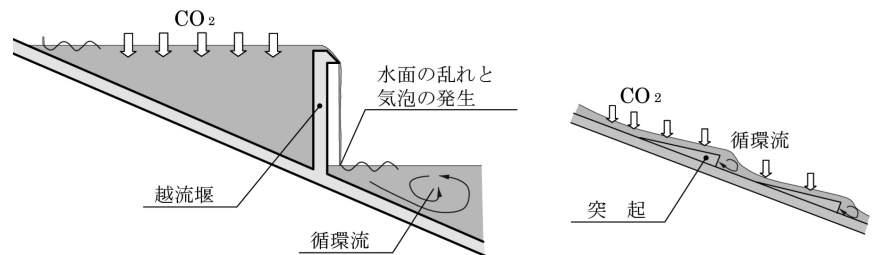


図-3 水路による大気中二酸化炭素の溶解に関する模式図  
(Schematic illustration of atmospheric CO<sub>2</sub> dissolution by channels)

P(分解能は表示レンジによる、繰り返し性フルスケール0.5%以下)を使用し、ORPの測定にはTOADKK製RM-20P(分解能1mV、繰り返し性±2mV)を使用した。なお、測定値が安定するまでにpHで5～10min、ECで2～3min、ORPで10～20min必要であった。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>は陽イオンクロマトグラフ法(ダイオネクス製ICS-90)、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は陰イオンクロマトグラフ法(ダイオネクス製4500i)、Si、Fe、Alはプラズマ発光分析法(島津製作所製ICPE-9000)、アルカリ度は硫酸滴定法で分析した。

トンネル排水の採取に際しては10ℓのポリ容器を使用した。トンネル排水が大気とできるだけ接触しないようにそのふたをきつく閉めた。そして試験直前にふたを開放し、矩形容器に注ぎ試験を実施した。また、すべての試験は採水後ほぼ1か月以内に終了させた。

#### 4.2 室内水路試験

現地に設置する試験装置の形状を決定するために、小型の水路試験装置を製作し、室内で水道水を流し、流れの様子をビデオカメラで観察する試験を行った。水路の形状は、堰を作り越流による擾乱をもたらす越流堰方式で落差の異なるものを2種類、水路の底面に突起物を作り流れに擾乱をもたらす方式で突起高が異なるものを2種類の合計4種類を用意した。なお、どの水路も幅は30cmとした。

これらの水路による二酸化炭素の溶解の概念を図-3に示す。これらの方式では水面に擾乱を与えることによって大気と水面との接触面積を大きくするとともに、水の落下により水中にできるだけ気泡を発生させることを意図している。室内水路試験では水道水を用いて、水路出口から流出した水はポンプで汲み上げ再度水路入り口へと循環させた。なお、流量は越流堰方式のものが、約0.1、0.5、1.0、1.5ℓ/s、突起方式のものが、約0.75、1.5ℓ/sとした。また、越流堰方式のものに関しては堰の高さを15、30cmと変化させ、突起方式のものに関しては水路勾配の変化も含めて突起高を1、2cmと変化させた。

以上のように、各方式の流れの状況を観察し、現地で実施する模型の形状を決定した。

#### 4.3 現地水路試験

後述する室内水路試験の結果を踏まえ、現地の斜面を利

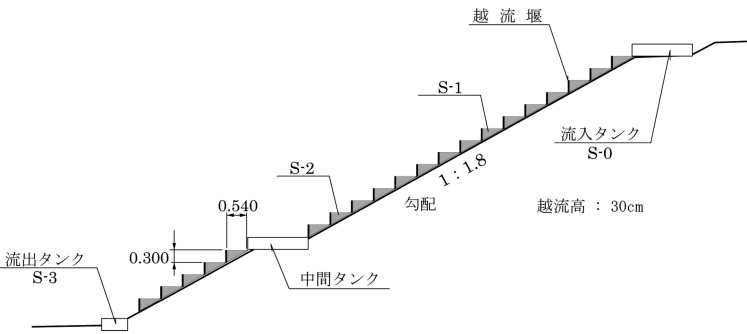


図-4 現地水路試験模式図  
(In situ channel experiments (Vertical view of weir type))

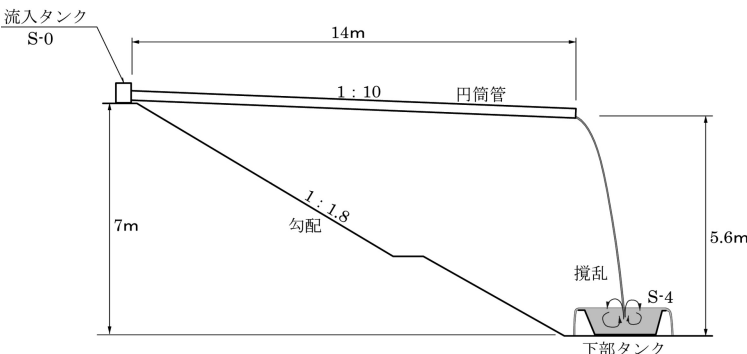


図-5 現地自由落下試験模式図(In situ water falling experiments)

表-4 現地試験ケース(Cases of in situ experiments)

| ケース | 方式     | 越流高あるいは落下高 (cm) | 堰の段数 | 流量 (ℓ/s) |
|-----|--------|-----------------|------|----------|
| 2-0 | 越流堰方式  | 15              | 42   | 0.019    |
| 2-1 |        |                 |      | 0.069    |
| 2-2 |        |                 |      | 0.306    |
| 2-3 |        |                 |      | 0.955    |
| 2-4 |        |                 |      | 0.115    |
| 2-5 | 自然落下方式 | 30              | 21   | 0.298    |
| 2-6 |        |                 |      | 0.915    |
| 2-7 |        |                 |      | 0.103    |
| 2-8 |        | 560             | —    | 0.321    |
| 2-9 |        |                 |      | 0.951    |

用して実際のトンネル排水を用いて水路試験を行いpH変化を測定した。この試験では室内試験と同じ規格の越流堰方式2種類を採用した。さらに、室内試験では実施困難な高さ5.6mから直接排水を自由落下させる方式を用いて、pH変化を測定した。

各試験の概要を図-4、5にそれぞれ示す。

試験では、図-1に示す接続桝からポンプでトンネル排水を汲み上げるとともにそのポンプの流量を調整して水路あるいは円筒管に流した。水路内での滞留時間を考慮し、流入排水が水路流出口から流出した時点で、水路流入口(S-0)と水路流出口(S-3)で採水を行った。越流堰方式では水路中の2か所の堰(S-1およびS-2)においても採水を行った。自由落下方式では、流入タンクと下部タンク内で採水を行った。分析方法は室内基礎試験と同様である。なお、現地試験は4日間にわたったが、1日ごとにトンネル排水のpHが変化したことから、試験日ごとに試験開始前にトンネル排水を採取し、分析を行った。表-3にトンネル排水の水質を、表-4に現地試験ケースを示す。

表-3 現地水路試験におけるトンネル排水の水質  
(Chemical properties of tunnel seepage used for in situ channel experiments)

| 項目                                   | 数値          |
|--------------------------------------|-------------|
| 水温 (℃)                               | 14.1～19.3   |
| pH                                   | 10.05～10.58 |
| ORP (mV)                             | -86～-48     |
| EC (mS/m)                            | 29.9～31.6   |
| Ca <sup>2+</sup> (mg/ℓ)              | 12.1～13.3   |
| Mg <sup>2+</sup> (mg/ℓ)              | 0.92～1.0    |
| Na <sup>+</sup> (mg/ℓ)               | 63.7～66.7   |
| K <sup>+</sup> (mg/ℓ)                | 2.7～3.0     |
| Cl <sup>-</sup> (mg/ℓ)               | 13.6～13.7   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/ℓ)  | 2.0～2.6     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/ℓ) | 19.1～20.8   |
| Si (mg/ℓ)                            | 16.2～16.4   |
| Fe (mg/ℓ)                            | 0.05～0.08   |
| Al (mg/ℓ)                            | 0.81～1.1    |
| アルカリ度 (meq/ℓ)                        | 2.37～2.72   |

5. 試験結果

5.1 室内基礎試験

室内基礎試験によって得られたpHの時間変化を図-6に示す。この図から、後述する大気中の二酸化炭素と平衡時のpHである8.4付近に到達するために必要な時間は、静置では3日以上、攪拌では30～50時間、曝気では20時間程度となることがわかる。このことから、静置状態ではpH低下にかかる時間が他の方法と比較して長期間必要となり、動力を使用するマグネチックスターラーによる攪拌、散気球による曝気が静置状態と比較してpHが低下する速度が大きいことがわかる。曝気は、気泡発生にともなう気液接触面積の増加と気泡による溶液の攪拌にともなう液境膜厚さの減少の両方の効果を有するため、大気中の二酸化炭素の溶解速度がとくに増大したと考えられる。また、たとえ静置状態であっても気液接触時間の増加とともにpHが低下することから、pH低下には気液の接触面積および接触時間を大きくとることが有効であることを示唆する。なお、噴霧器による霧状化ではpH低下はほとんど見られなかった。これは気液接触面積だけを増加させても、気液接触時間が十分確保できなければ有効とはならないことを示す。

5.2 室内および現地水路試験

室内水路試験では、越流堰方式と突起方式において、流動状況、すなわち堰や突起を越えて流下する様子や水が落下することによる攪拌状況をビデオ撮影により観察し、比較検討した。試験の状況を写真-1に示す。両方式とも流下にともない図-3に模式的に示すように、堰や突起を越えることで循環流が起きるとともに気泡も発生することから、十分な擾乱を与えていることが確認された。しかし、突起方式は滞留容積がない構造のため流下速度が速く、水路内

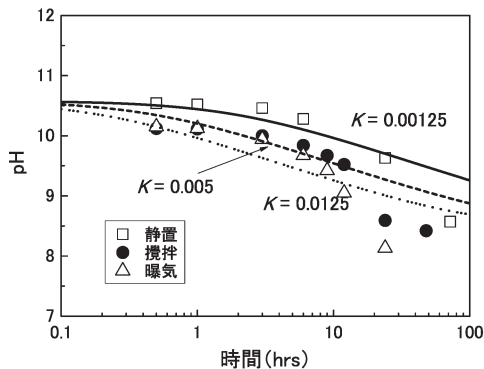


図-6 室内基礎試験のpH変化に関する解析結果と実測値との比較(水深4cmのケース)  
(Comparison between simulated and observed pH changes of tunnel seepage with time)



(a) 越流堰方式



(b) 突起方式

写真-1 室内水路試験の状況 (Channel experiments in the laboratory)

で十分な滞留時間を確保できないことから越流堰方式が有効であると判断し、現地水路試験では越流堰方式を採用した。2種類の越流堰の高さの相違は、室内水路試験では明瞭でなかったため、実際のトンネル排水を使用した現地水路試験におけるpH変化の状況を踏まえ検討することにした。

現地試験で測定した流量、水温、pH、ORPの測定結果を表-5に、試験のケースごとのpHの変化を表-6、図-7に示す。また、試験の状況を写真-2に示す。表-6から、越流高による違いは、流量0.3 l/sのときpH変化量で0.04、流量1.0 l/sのときpH変化量で0.09しかないことがわかる。さらに、図-7から越流高の違いよりも流量がpH変化量に及ぼす影響が大きいことが明らかである。本サイトでは、

表-5 現地試験の結果

(Results of in situ channel and water falling experiments)

| ケース | 越流高あるいは落下高(cm) | 流量(l/s) | 地点   | 水温(℃) | pH    | ORP(mV) |
|-----|----------------|---------|------|-------|-------|---------|
| 3-0 | 15             | 0.019   | S-0  | 15.6  | 10.58 | −85     |
|     |                |         | S-1  | 18.8  | 10.42 | −69     |
|     |                |         | S-2  | 20.8  | 10.30 | −42     |
|     |                |         | S-3  | 21.4  | 10.18 | 18      |
| 3-1 |                | 0.069   | S-0  | 16.0  | 10.16 | −62     |
|     |                |         | S-1  | 19.1  | 10.06 | −56     |
|     |                |         | S-2  | 21.4  | 10.00 | −50     |
|     |                |         | S-3  | 23.5  | 9.93  | −45     |
| 3-2 |                | 0.306   | S-0  | 14.1  | 10.17 | −81     |
|     |                |         | S-1  | 14.2  | 10.11 | −77     |
|     |                |         | S-2  | 15.0  | 10.06 | −77     |
|     |                |         | S-3  | 16.9  | 10.02 | −61     |
| 3-3 |                | 0.955   | S-0  | 16.1  | 10.12 | −67     |
|     |                |         | S-1  | 16.0  | 10.10 | −65     |
|     |                |         | S-2  | 16.7  | 10.07 | −65     |
|     |                |         | S-3  | 17.0  | 10.08 | −53     |
| 3-4 |                | 0.115   | S-0  | 14.4  | 10.19 | −79     |
|     |                |         | S-1  | 16.2  | 10.08 | −73     |
|     |                |         | S-2  | 17.7  | 10.04 | −59     |
|     |                |         | S-3  | 18.9  | 9.98  | −64     |
| 3-5 | 0.298          | S-0     | 14.7 | 10.16 | −75   |         |
|     |                | S-1     | 15.0 | 10.11 | −77   |         |
|     |                | S-2     | 16.0 | 10.08 | −69   |         |
|     |                | S-3     | 17.0 | 10.05 | −60   |         |
| 3-6 | 0.915          | S-0     | 19.3 | 10.15 | −48   |         |
|     |                | S-1     | 18.7 | 10.08 | −45   |         |
|     |                | S-2     | 18.9 | 10.05 | −48   |         |
|     |                | S-3     | 18.8 | 10.02 | −38   |         |
| 3-7 | 560            | 0.103   | S-0  | 16.3  | 10.15 | −72     |
| S-4 |                |         | 17.7 | 10.06 | −57   |         |
| 3-8 |                | 0.321   | S-0  | 15.6  | 10.16 | −78     |
|     |                |         | S-4  | 15.9  | 10.13 | −71     |
| 3-9 |                | 0.951   | S-0  | 15.4  | 10.17 | −68     |
|     |                |         | S-4  | 15.4  | 10.14 | −79     |

※試験日は2007年8月20日～23日

表-6 現地試験によるpH変化

(pH change of in situ channel and water falling experiments)

| ケース | 方式     | 越流高あるいは落下高(cm) | 流量(l/s) | pH低下量(-ΔpH) |
|-----|--------|----------------|---------|-------------|
| 3-0 | 越流堰方式  | 15             | 0.019   | 0.40        |
| 3-1 |        |                | 0.069   | 0.23        |
| 3-2 |        |                | 0.306   | 0.15        |
| 3-3 |        |                | 0.955   | 0.04        |
| 3-4 |        | 30             | 0.115   | 0.21        |
| 3-5 |        |                | 0.298   | 0.11        |
| 3-6 |        |                | 0.915   | 0.13        |
| 3-7 | 自由落下方式 | 560            | 0.103   | 0.09        |
| 3-8 |        |                | 0.321   | 0.03        |
| 3-9 |        |                | 0.951   | 0.03        |

地形条件(地形勾配と斜面長)が決まっていることから、越流水を水面に落下させるためには、越流高を高くすると越流堰の段数が少なくなる。このため、越流高の効果があまり認められなかったと考えられる。また、流量をできるだけ少ない0.019 l/sにした場合にpHが0.4程度低下し、流入pHと流出pHとの差が最も大きくなり、pH低減効果があることがわかった。これは、後述するように、流量の減少にともない水路内の滞留時間が増加し、その結果として気液接触時間が増加したためである。一方、自由落下による試験ではあまりpH低減効果は得られなかった。このことは、位置エネルギーを一挙に利用する自由落下方式は、液体を擾乱させるエネルギーは高く気液接触を促すが、その継続時間が短いため、あまり有効に作用しなかったと考え

られる．ORPに関しても，越流堰方式に対しては流量が少ない場合にORPの若干の上昇が認められる．これは，トンネル排水の溶存酸素濃度は水温とともに変動するが9.9～11.7 mg/ℓであり，ほぼ飽和溶存酸素濃度に対応した好気的な状態であったことから<sup>2)</sup>，pHの変化に対応したORPの変化であるといえる．

以上の室内および現地水路試験の結果から，大気中の二酸化炭素の溶解によりpHを低減するためには，気体と液体とが接触する面積を大きくし，接触時間も長くすること

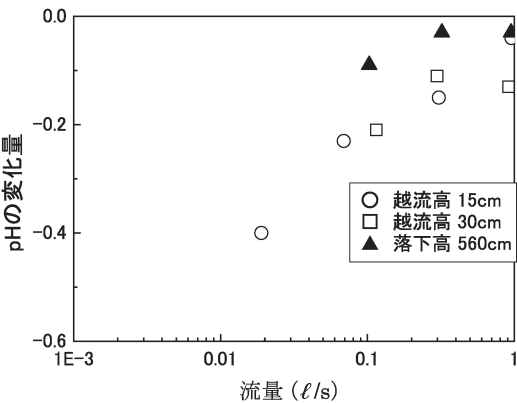


図-7 現地試験によるpH変化量と流量との関係  
(pH change vs flow rate for in situ channel and water falling experiments)



(a) 現地水路試験の状況 (b) 現地自由落下試験の状況  
写真-2 現地試験の状況  
(In situ channel and water falling experiments)

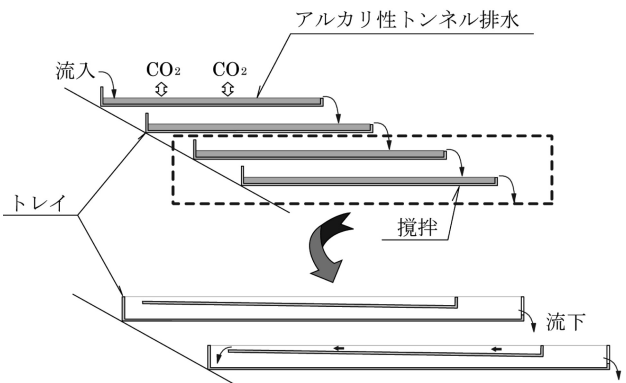


図-8 多段トレイ方式の概念図  
(Schematic illustration of multiple-tray system)

が有効であるといえる．さらに，曝気のように液相側を攪拌し，液境膜厚さを減少させるとより効果があることがわかった．これらのことから，大気中の二酸化炭素を効率的に溶解させるためには，図-8のような二重のトレイで多段に区切ることで，気液接触面積を大きく，かつ流下時間を長くとり，落下にともなう気液接触を促す多段構造のトレイが有効な水路形状の一つであると考えられる．

6. 大気中の二酸化炭素の溶解にともなうpH変化に関する評価

気液平衡時における二酸化炭素分圧に対応した $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度およびpHを算出するために，表-7に示すトンネル排水の水質データ項目をPHREEQEあるいはPHREEQCに入力し，さらに，大気中の二酸化炭素分圧を $10^{-3.5}$ ， $10^{-4}$ ， $10^{-4.5}$ ， $10^{-5}$ ， $10^{-5.5}$ ， $10^{-6}$ に変化させた場合のpHと $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度との関係を求めた．水質の入力データとしては，2008年4～12月の月1回の採水時のトンネル排水MK-1のデータを用いた．表-8には水質の変動範囲を示す．解析結果を図-9に示す．この図においてプロットがいくつかのグループに分かれているが，それぞれのプロット群においては二酸化炭素分圧が同じで，プロット群内のばらつきが年間の水質変動によっている．この図から，二酸化炭素の分圧の上昇とともに水中の $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が増加し，それにともないpHが低下する，すなわち，pHや $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度は二酸化炭素分圧の影響を大きく受け，年間の水質変動による影響は顕著に認められないことがわかる．このことは，トンネル排

表-7 PHREEQE あるいは PHREEQC の入力データ  
(Input data of PHREEQE or PHREEQC)

|                                 |                                                                                                                                                                        |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 必要な入力条件                         | pH, pe, 密度, 水温,<br>$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , Si, Fe, Al, $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$<br>の濃度, アルカリ度 |
| 変化させた $\text{CO}_2$ 分圧<br>パラメータ | $\log P_{\text{CO}_2} = -3.5, -4, -4.5, -5, -5.5, -6$                                                                                                                  |

表-8 地球化学解析に用いたトンネル排水の水質(2008年4～12月)(Chemical properties of tunnel seepage used for geochemical calculations)

| 項目                        | 数値         |
|---------------------------|------------|
| 水温 (°C)                   | 2.8～12.1   |
| pH                        | 10.01～11.2 |
| ORP (mV)                  | -307～-64   |
| EC (mS/m)                 | 27.2～45.3  |
| $\text{Ca}^{2+}$ (mg/ℓ)   | 4.69～13.4  |
| $\text{Mg}^{2+}$ (mg/ℓ)   | 0.67～0.78  |
| $\text{Na}^+$ (mg/ℓ)      | 44.6～75.5  |
| $\text{K}^+$ (mg/ℓ)       | 1.92～2.89  |
| $\text{Cl}^-$ (mg/ℓ)      | 9.26～19.8  |
| $\text{NO}_3^-$ (mg/ℓ)    | 0.55～2.65  |
| $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/ℓ) | 14.4～24.7  |
| Si (mg/ℓ)                 | 11.6～13.1  |
| Fe (mg/ℓ)                 | 0.01～0.99  |
| Al (mg/ℓ)                 | 0.35～0.99  |
| アルカリ度 (meq/ℓ)             | 1.76～2.67  |

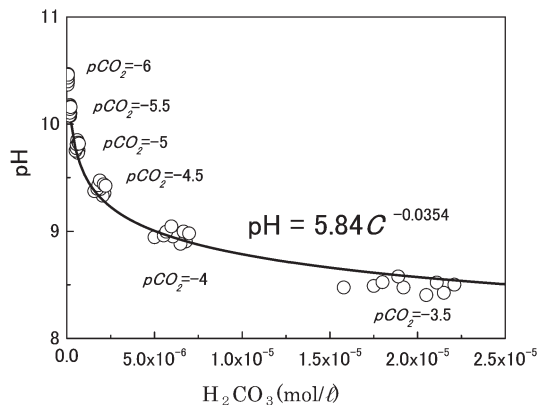


図-9 トンネル排水におけるpHと $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度 $C$ との関係  
(Relationship between pH and  $\text{H}_2\text{CO}_3$  concentration of tunnel seepage)

水のpHは、種々の水質項目の中でも $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度によってほぼ決まり、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度は大気中の二酸化炭素分圧によって決まることを示唆する。しかし、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ から $\text{HCO}_3^-$ や $\text{CO}_3^{2-}$ への形態変化は非常に速く、大気中からの二酸化炭素の溶解の律速は、液境膜を通しての大気中から水中への二酸化炭素の溶解反応であることから<sup>8)</sup>、気液非平衡時であっても $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度に対応してpHが変化するといえる。したがって、図中の最小二乗法によって求めた近似曲線を用いて $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度からpHを換算した。また、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度はトンネル排水の水質データをPHREEQEあるいはPHREEQCに入力することによって求めた。

水温の影響に関しては、図-9から気液平衡時の二酸化炭素分圧が低い場合は $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度も低く調査期間の水温が2.8～12.1℃の範囲では水温の影響はほとんど認められない。しかし、二酸化炭素分圧が $10^{-3.5}$ の場合は $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が $1.5 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ に分布する。ここで、水温が低い場合は $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が比較的高くなり、水温が高い場合は $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が低くなった。このように水温の影響は $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が高くなると発現する。しかし、この濃度領域では $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度が変化してもpH値へはほとんど影響しないため、この図に示す曲線に対しては水温の影響を考慮しなくてもよいと考えられる。

図-6に示した試験結果に対して式(3)を適用した。すなわち、 $A = 50\text{cm} \times 50\text{cm} = 2,500\text{cm}^2$ 、 $V = 4\text{cm}$ (水深) $\times A = 10,000\text{cm}^3$ 、二酸化炭素に関する既往データ( $D_{\text{CO}_2}$ ,  $\delta$ )を用いると、式(2)で表現される速度定数は $K = 0.00125\text{s}^{-1}$ となる。 $C_0$ はPHREEQEあるいはPHREEQCを用いて表-2に示したトンネル排水の水質データを入力値として計算した。 $C_s$ はこのトンネル排水が大気中の二酸化炭素濃度 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ と平衡関係にあるとして $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度を計算した。ただし、水温は変化しないとした。図中に $K$ をパラメーターとして解析した結果も示す。二酸化炭素が溶解するケースのなかで最も安全側である静置のときの理論値である $K = 0.00125\text{s}^{-1}$ とした場合の解析結果と、それを2倍、10倍し

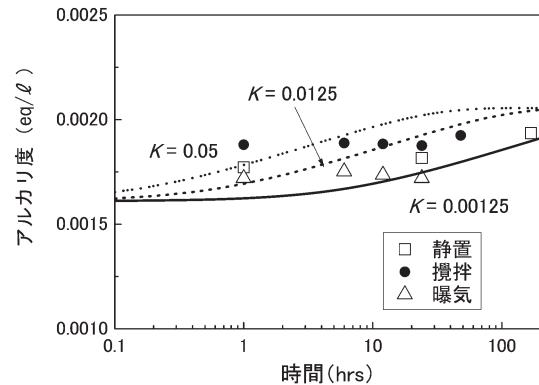


図-10 室内基礎試験のアルカリ度変化に関する解析結果と実測値との比較(水深4cm)  
(Comparison between simulated and observed alkalinity changes of tunnel seepage with time)

た $K$ 値を用いて解析した結果を示す。この図から、静置状態では1日程度の経過時間までは理論値と解析結果とが一致することがわかる。しかし、72時間後のデータは理論値との差異が大きくなる。この原因としては、試験開始は日中であり気温も20～25℃であったが試験開始後10時間以降は夜間となったため、気温低下などの影響が考えられる。すなわち、気温低下によって $C_s$ が上昇し、二酸化炭素の溶解速度が上昇したと考えられる。

さらに、マグネチックスターラーを用いた攪拌、散気球を用いた曝気では数倍から1オーダー程度 $K$ 値が増加することがわかる。これは、攪拌や曝気によって、液境膜厚さ $\delta$ が減少し、気液接触面積 $A$ が増加したためであると考えられる。しかし、24時間以上経過後のデータに対しては、静置条件と同様に試験期間中の気温変化の影響が考えられる。

アルカリ度に関してもpH同様に、各pHに対する $\text{H}_2\text{CO}_3$ 濃度、 $\text{HCO}_3^-$ 濃度と $\text{CO}_3^{2-}$ 濃度との和から求められるアルカリ度(eq/l)を計算した。この計算でも水温は変化しないとした。この計算結果をもとにpHとアルカリ度との関係が得られる。この関係式を用いて上記で実施した試験の実測値と比較した。この結果を図-10に示す。この図から、アルカリ度の実測値は経過時間とともに若干増加するだけであり変化しないことがわかる。また、同一条件で試験を実施しているにもかかわらず、静置、攪拌、曝気で初期アルカリ度が異なっていることから、アルカリ度は試験前の温度履歴の影響を受けやすいことが推定される。

$K$ 値としては静置時における理論値である $K = 0.00125\text{s}^{-1}$ よりも1オーダー程度大きな値で実測値をおおむね評価できることがわかるが、今後は温度制御条件下での測定が必要である。

本モデルを用いた解析pH値と現地水路試験ケース3-0～2の実測pH値とを比較すると図-11となる。ケースによって試験日が異なるため初期pH値に差異が認められるが、最も高いpH値を示すケース3-0におけるpH低下量は、水

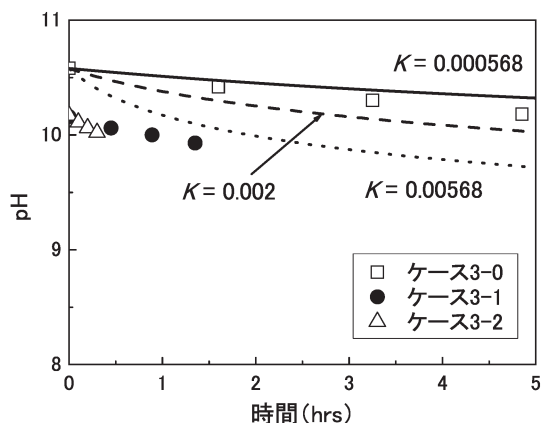


図-11 現地水路試験におけるpH変化に関する実測値と解析結果との比較(ケース3-0～2)

(Comparison between simulated and observed pH changes of tunnel seepage with time by in situ channel experiments)

路の形状に応じた $A$ 、 $V$ および二酸化炭素の $D_{CO_2}$ 、 $\delta$ を入力して得られた $K=0.000568s^{-1}$ で評価されたpH低下量よりも大きくなった。なお、ケース3-1および3-2においては、初期pHが10.2程度と低く、 $K$ 値を静置時よりも1オーダー高く設定して評価したpH値よりも低くなった。以上のことから、静置条件での速度定数 $K$ 値を用いることによって、pH低下量を小さめに評価できることから、設計としては安全側に行うことができると考えられる。

実際には、対象となる水路構造に対して実験的に $K$ 値を求め、所定のpHを低下させるために必要な気液表面積、滞留時間を計算し、中和水路構造物のサイズを決定するような設計を行うことが必要である。ただし、排水量とその水質によっては構造物が大規模となるが、その場合は、現場の地形条件、希釈水量等を考慮して、構造物が適切なサイズとなるように設計することが必要である。

## 7. 結 論

方解石の溶解が主要な原因となっているアルカリ性トンネル排水を中和するために、大気中の二酸化炭素の溶解を促進させる方法、すなわち自然の浄化作用を活用する方法を構築するため、室内における気液接触試験、室内および現地における各種水路試験を実施した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1)大気中の二酸化炭素を効率的に溶解させるためには、気液接触面積を大きくし、液境膜厚さを低下させる曝気が効果的であった。また、気液接触時間を長くすることもある効であった。

(2)無動力で上記の条件とするには、現地斜面の落差を利用した場合、越流堰方式が有望であると判断された。

(3)アルカリ性トンネル排水を用いた室内および現地試験から、大気と平衡状態にある溶存二酸化炭素と排水中の溶存二酸化炭素との濃度差に関する一次反応モデルが、pH低下の過程を比較的良好に表現できた。

今後は、これらの設計の基本的考え方を踏まえ、水温の変動や流入pHの変動の影響を考慮した合理的な中和排水構造物の設計および施工方法を明らかにしていきたい。

謝辞 本研究の現地調査において、(株)ドーコンの藤田光則氏、(株)エコニクス江本匡氏をはじめとする関係者にご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

## 引 用 文 献

- 1) PARKHURST, D.L., TORSTENSON, D.C. and PLUMMER, L.N.(1980): PHREEQE - A computer program for geochemical calculations, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 80-96, 108p.
- 2) 青木卓也・五十嵐敏文・飯尾佳浩(2009): アルカリ性トンネル排水の性状と自然浄化作用による中和過程, 応用地質, Vol.50, No.5, pp.274-280.
- 3) SIMAS, L.E.D. and PESSOA, A.A.(1988): The use of carbon dioxide in the neutralization of alkaline water, *Water Science and Technology*, Vol.20, No.10, pp.255-260.
- 4) 松田淳一・熊谷輝雄・小俣英則・伊藤護・瀬部宗義(1998): コージェネシステムにおけるアルカリ性排水 $CO_2$ 中和について, 日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集, Vol.6, pp.284-287.
- 5) 安池慎治・下垣久(2003): 高アルカリ性石炭灰の中和処理方策に関する基礎的検討, 電力中央研究所我孫子研究所報告 U02037, 19p.
- 6) 堀米進三・久保博・黒木康貴・川地武・今野宣二・熊谷祐一(2000): 石炭灰埋立地の保有水の高pH対策としてのドライアイス添加実験, 地盤改良シンポジウム発表論文集, Vol.14, pp.239-244.
- 7) STUMM, W. and MORGAN, J.J.(1996): *Aquatic Chemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., pp. 241-248.
- 8) STUMM, W. and MORGAN, J.J.(1996): *Aquatic Chemistry*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1022p.
- 9) PARKHURST, D.L. and APPELO, C.A.J.(1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch - reaction, one - dimensional transport and inverse geochemical calculations, U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-42597, 312p.
- 10) APPELO, C.A.J. and POSTMA, D.(1996): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Balkema, Rotterdam, 536p.

(2009年12月14日受付, 2010年10月4日受理)

## Reduction in pH of Alkaline Groundwater Seepage from Tunnel by Dissolving Atmospheric Carbon Dioxide

Takuya AOKI, Toshifumi IGARASHI, Yoshihiro IIO and Hideaki NISHIO

### Abstract

Gas-liquid mixing experiments under both laboratory and in situ conditions were conducted to evaluate the process of neutralizing alkaline seepage from a tunnel (pH 10 to 11) by facilitating the dissolution of atmospheric carbon dioxide. The results showed that air bubbling of the tunnel seepage was the fastest and most effective method in reducing the pH of the seepage, and that a longer mixing period was also effective in reducing the pH. This indicates that increasing the gas-liquid contact area and contact time effectively induced the dissolution of atmospheric carbon dioxide.

Kinetics of the dissolution of atmospheric carbon dioxide was evaluated by constructing a model that expresses the change in pH as a function of the dissolved carbon dioxide concentration. The dissolution was found to be a first-order reaction with respect to the difference in concentration between the saturated aqueous carbon dioxide with the air and actual aqueous carbon dioxide of the tunnel seepage. Based on the above results and topographical conditions at the tunnel site, we are proposing the use of a channel with a series of weirs as a simple but effective remediation method. The model also successfully simulated pH reduction during the in situ experiments, which makes it useful in the design of an actual channel that will be used at the site.

**Key words** : alkaline seepage from a tunnel, gas-liquid reaction, geochemical calculation, dissolution of atmospheric carbon dioxide