II-241 河川における重金属の輸送機構について

金沢大学工学部 正員 寺島 泰
福井県土木部 正員 塚本勝典
金沢大学工学部 ○学生員 長山 明

水質構成分はますます多様化しつつあるが，なかでも有害な微量物質の挙動と影響が問題視されている。微量重金属については，これが水中から異相へ転移し，濃縮され局在するところに問題とその複雑さがあり，水系汚染管理の立場からすれば時間，空間ともに巨視的に，主として濃縮側に視点をおいた分配，平衡関係を把握することが重要である。いっぽう水質管理の立場からすると，吸着除去機構が存在する場合の微視的な水質伝播機構も興味ある問題である。そこで現象をモデル化し，定常状態で懸濁性ないしは懸濁物吸着の重金属と溶存金属との平衡関係は一定，流動，拡散の過程で溶存金属は底質に交換吸着し，懸濁物吸着のものは沈降，再浮上するものとして水質分布を解析し，実験的にも検討を加えた。類似の解析は合田・他[1]，高松・他[2] によるものがあるが，以下の拡散解析では流軸拡散項と下流境界条件のあつかいを問題にそくしたものとしている。

水中形態のモデル化

河水中での重金属の形態は種類と環境条件によって複雑に変化しうる。一般的には河水が中性で重金属の水酸化合物や炭酸塩には溶解度積の小さなものが多いことから，粗大吸着コロイドや懸濁物吸着状態で沈降性のもの（1～10μ以上）と，イオンおよびはコロイドとして非沈降性のもの（以下溶存状態とよぶ）とにわかれる。とくに懸濁物質の役割は大きく，放射性の微量金属（Zn, Co, Ruなど）ではこれらを 10^3 オーダーの濃縮率で吸着濃縮する事実を認めている。したがって懸濁物吸着状態，溶存状態の金属濃度をそれぞれ C_s, C_i，総濃度を C，懸濁物濃度および懸濁物中金属濃度をそれぞれ S, g とすると

$$g/C_i = K_d \quad \cdots\cdots (1) \qquad C_s = gS = K_d S C_i \quad \cdots\cdots (2) \qquad C = C_i + C_s = C_i(1 + K_d S) \quad \cdots\cdots (3)$$

(1)式の分配関係が液・固相で成立すれば，(2)，(3)式が成立する。K_d は分配係数である。

溶存金属の輸送

(3)式中 C_i に相当するものの変化を解析する。溶存金属は流軸方向の移流と拡散，水深方向の拡散により輸送され，その過程で底質や底生藻類に交換・吸着するが，その推進力は固液間の濃度勾配によるものとする。輸送の基本式は(4)式で，これは座標変換(5)により(6)式に，また境界条件(7)は(8)となる。

$$E_x \partial^2 C/\partial x^2 + E_z \partial^2 C/\partial z^2 - u\,\partial C/\partial x = 0 \qquad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} &\varphi(x, z) = C\exp(-ux/2E_x) = \varphi'(\chi, \zeta) \\ &\chi = ux/2E_x = x/K_x \\ &\zeta = uz/2\sqrt{E_x E_z} = z/K_z \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$$\partial^2 \varphi'/\partial \chi^2 + \partial^2 \varphi'/\partial \zeta^2 - \varphi' = 0 \qquad (6)$$

ここに

$$\left.\begin{aligned} &h = uH/2E_z E_x \\ &d_1 = 2\sqrt{E_x/E_z}\cdot\gamma(K_s - 1)/u = k_d K_z/E_z \\ &k_d = \gamma(K_s - 1) \qquad K_s = C_b/C \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{起点} & x = 0 & C = C_0(z) \\ \text{遠点} & x = \infty & C = 0 \\ \text{水面} & z = H & E_z \partial C/\partial z = 0 \\ \text{底面} & z = 0 & E_z(\partial C/\partial z) = \gamma(C_b - C) = \gamma C(K_s - 1) = k_d C \end{array}\right\} \quad (7)$$

$$\left.\begin{array}{ll} \chi = 0 & \varphi' = C_0(z) = g(\zeta) \\ \chi = \infty & \varphi' = 0 \\ \zeta = h & \partial\varphi'/\partial\zeta = 0 \\ \zeta = 0 & \partial\varphi'/\partial\zeta = d_1\varphi' \end{array}\right\} \quad (8)$$

C_0 は底質側濃度であり，K_s は水と底質とにおける分配係数である。(6)式を変数分離し，その特解に境界条件を適用すると(10)式が得られ，始点における条件は(11)式となる。固有値 λ_n は(12)式の正根である。

$$\varphi'_n = A_n(\cos\lambda_n\zeta + (d_1/\lambda_n)\sin\lambda_n\zeta)\,e^{-\sqrt{1+\lambda_n^2}\,\chi} \qquad (10)$$

$$g(\zeta) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(\cos\lambda_n\zeta + d_1/\lambda_n \sin\lambda_n\zeta) \qquad (11) \qquad \tan\lambda h = d_1/\lambda \qquad (12)$$

ここで $X_n = \cos\lambda_n\zeta + (d_1/\lambda_n)\sin\lambda\zeta$ とおくとこれは次のように直交函数系をなし

$\int_0^h X_n \cdot X_m\, d\zeta = 0 \ (m \neq n)$，$\int_0^h X_n^2\, d\zeta = (\lambda_n^2 h + h d_1^2 + d_1)/2\lambda_n^2$，したがって X_n の展開により A_n は

$$A_n=(2\lambda_n/(\lambda_n^2 h+h\alpha_1^2+\alpha_1))\int_0^h g(\xi)(\lambda_n\cos\lambda_n\xi+\alpha_1\sin\lambda_n\xi)\,d\xi \quad (13)$$

$$\phi'=\sum\phi_n'=2\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n\cos\lambda_n\xi+\alpha_1\sin\lambda_n\xi)\cdot e^{-\sqrt{1+\lambda_n^2}\,\chi}\int_0^h g(\xi)(\lambda_n\cos\lambda_n\xi+\alpha_1\sin\lambda_n\xi)\,d\xi/(\lambda_n^2 h+h\alpha_1^2+\alpha_1) \quad (14)$$

(13)式のように，よって(6)式の解は(14)式となる。とくに$C_0=const$の場合の濃度分布は次式のように求まる。

$$C/C_0=2\sum_{n=1}^{\infty}\alpha_1(\lambda_n\cos\lambda_n\xi+\alpha_1\sin\lambda_n\xi)\cdot exp\{(1+\sqrt{1+\lambda_n^2})\chi\}/\lambda_n(\lambda_n^2 h+h\alpha_1^2+\alpha_1) \quad (15)$$

懸濁性重金属の輸送

(3)式中のC_s，したがってSに相当するものの輸送を解析する。沈降速度の分布は考慮せず一定とし，沈積物の再浮上は考慮する。基本式は(16)式，境界条件は(17)式であるが，遠点（$x=\chi$）における条件のみが異なる問題について高松・他の解析[2)]があり，これと同様な手法によって解析を進めると(18)の変換により(19)式が

$$E_x\partial^2C/\partial x^2+E_z\partial^2C/\partial z^2-u\partial C/\partial x+w_0\partial C/\partial z=0 \quad (16)$$

$$\left.\begin{array}{lll}\text{始点} & x=0 & C=C_0(z)\\ \text{遠点} & x=\infty & C=0\\ \text{水面} & z=H & E_z\partial C/\partial z+w_0C=0\\ \text{底面} & z=0 & E_z\partial C/\partial z+kw_0C=0\end{array}\right\} \quad (17)$$

$$\left.\begin{array}{l}\phi(\chi,\xi)=C(x,z)\,exp\{-(ux/2E_x-w_0z/2E_z)\}\\ \chi=1/2\cdot\sqrt{(u^2/E_x+w_0^2/E_z)/E_x}\cdot x=x/K_x\\ \xi=1/2\cdot\sqrt{(u^2/E_x+w_0^2/E_z)/E_z}\cdot z=z/K_z\end{array}\right\} \quad (18)$$

$$\phi=2\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n^2+b_2^2)(\lambda_n\cos\lambda_n\xi-b_1\sin\xi)\,e^{-\sqrt{1+\lambda_n^2}\,\chi}\int_0^h g(\xi)(\lambda_n\cos\lambda_n\xi-b_1\sin\lambda_n\xi)\,d\xi/h(\lambda_n^2+b_1^2)(\lambda_n^2+b_2^2)+(\lambda_n^2+b_1b_2)(b_2-b_1) \quad (19)$$

得られ，とくに$C_0(z)=C_0$の場合（$g(\xi)=C_0\,exp(b_2\xi)$）の解は次式で与えられる。

$$\frac{C}{C_0}=2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda_n\{2e^{b_2h}(b_1\cos\lambda_nh+\lambda_n\sin\lambda_nh)-(b_2+b_1)\}(\lambda_n\cos\lambda_n\xi-b_1\sin\lambda_n\xi)\cdot exp\{(a-\sqrt{1+\lambda_n^2})\chi-b_2\xi\}}{h(\lambda_n^2+b_1^2)(\lambda_n^2+b_2^2)+(\lambda_n^2-b_1b_2)(b_2-b_1)} \quad (20)$$

ここに
$$\left.\begin{array}{ll}b=\{2(k-1/2)w_0/E_z\}\cdot\sqrt{E_z/(u^2/E_x+w_0^2/E_z)}, & b_2=(w_0/E_z)\cdot\sqrt{E_z/(u^2/E_x+w_0^2/E_z)}\\ h=(H/2)\cdot\sqrt{(u^2/E_x+w_0^2/E_z)/E_z} & k;\ \text{再浮上係数}\ (0\leqq k\leqq 1)\end{array}\right\} \quad (21)$$

λ_n； $\tan\lambda h=(b_2-b_1)\lambda/(\lambda^2+b_1b_2)$ の正根 (22)

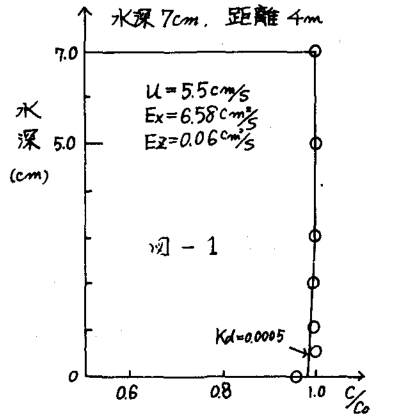
水路実験　上述の解析結果を検討するため，巾 30 cm，長さ 8 m の実験用水路において溶存金属としてカドミウム，懸濁性物質として沈降性炭酸カルシウムを用いて分布測定実験を行ない，上式の計算結果と比較した。

カドミウム分布測定；　水路底に 1 cm 厚に砂（急速ろ過用砂）を敷き，有孔せき板で水深を調節しつつ，水路始点濃度が約 1 ppm になるように $CdCl$ 溶液を流量調節バルブ直前に定流量ポンプで導き，始点断面の濃度が一様であることを確かめて，下流地点で水深方向の分布を測定した。採水は固定注射器，分析は原子吸光分析によった。

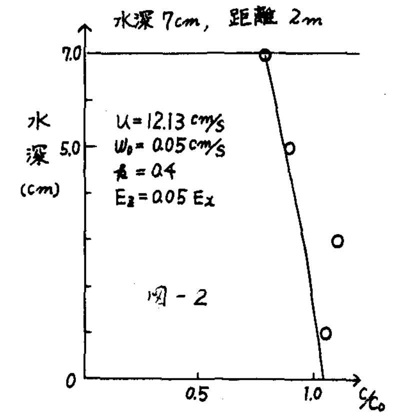
炭酸カルシウム分布測定；　粒径 $2\times10^{-2}\sim6\times10^{-2}$ mm の炭酸カルシウムの攪拌懸濁液を上述のようにして水路始点で一様分布させ，下流で濃度分布を測定した。分析は EDTA によるキレート滴定である。

拡散係数の測定；　エチルアルコールで水と等比重とした食塩水を瞬間点源として 10 ml 投入し，下流で電気伝導度セルで検出記録してモーメント法で解析した。実験水路において　$E_x=48F_r+5\,(cm^2/s)$ の関係が認められた。

実験結果；　底砂に対するカドミウムの吸着速度は小さく，水中濃度減少は砂層直上でわずかに生じるに過ぎない（図－1）。k_d も小さく，E_z も小さい律速境界層は砂層直上の薄層であることが明らかである。炭酸カルシウム分布については，静水中沈降速度（0.09 cm/s）を適用すると適合曲線が得られないが，図－2 中の数値の組合せによりある程度の適合が認められた。講演時にはさらに実験的検討を加えて報告する。



図－1



図－2

1) 合田，海老瀬；第9回衛生工学研究討論会，　2) 高松，内藤，芝；土木学会論文報告集，第183号