

II-373 クロムの不飽和土壤カラム内移動の解析

京都大学工学部 正会員 堀内将人
 京都大学工学部 正会員 井上輝輝
 京都大学工学部 学生員 阿田尚哉

1. はじめに 近年、土壤カラム実験において、溶質の破過曲線がいわゆるシグモイド型にならない研究例が数多く報告されている¹⁾。このような現象を解説するモデルとして、土壤水流れに注目する多成分流れモデルと、物質と土壤との収脱着反応に注目する非平衡収脱着反応モデルが提案されている。両モデルは各々独立して非シグモイド型破過曲線の解説に適用され、実測結果とのかなり良い一致を得ている^{2), 3)}。

しかし、両モデルは二律背反するモデルではなく、現実の場においては両モデルで表現される機構が平行して働き、物質移動に影響を及ぼすものと考えられる。本研究ではこの観点に立ち、多成分流れモデルを用いたシミュレーションによって流動状況（流れ場）を把握した後、クロムと土壤との収脱着反応モデルを同定し、クロム破過曲線の予測精度について検討する。

2. 実験方法および結果 粘土分を殆ど含まない砂（真密度2.67/cm³、有効径

0.51mm、陽イオン交換容量8.02 μeq/g）を内径5cmの円筒アクリルカラムに充填し、カラム上部より水道水を長時間流し続ける。カラム砂層内の水分分布が定常に達した後、原液（クロム濃度5ppm、塩素イオン濃度0.01N）を水道水と同じ通水速度で通水した。流出液は一定時間毎に採取し、硝酸銀法によ

り塩素イオン濃度を、原子吸光光度法によりクロム濃度を測定した。以上の手順を通水速度を変化させて計3回実施した。実験条件およびRUN 2の実験結果を各々表-1、図-1に示す。

3. モデルの構成 3-1 多成分流れモデル 本研究では、土壤水が最高3成分に区分しうる多成分流れとして移動する⁴⁾との観点から、物質移動を評価する数学モデルを構成する。ここで3成分流れとは、土壤水が、(1) 実質的に動き得ない不動水、(2) 主に毛管ポテシャルによって移動する緩流水、(3) 主として重力によって移動する急流水、の3成分に分類できるこ

とを言う。なお、解析対象の不飽和土壤カラムは一次元的であると見なせ、予め長時間水道水を流し続けているためカラム内の水分移動（流れ場）は定常であると見なしうる。各流れ領域での物質移動式は次のように表現できる。不動水領域では $\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_{im} C_{im} + \eta_{im} (1-f) \rho q_{im} \} = \alpha (C_m - C_{im})$ (1) 緩流水領域では $\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_m C_m + \eta_m (1-f) \rho q_m \} = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_m C_m) - \alpha (C_m - C_{im}) + \beta (C_r - C_m)$ (2) 急流水領域では $\frac{\partial}{\partial t} \{ \theta_r C_r + \eta_r (1-f) \rho q_r \} = \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r D_r \frac{\partial C_r}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_r D_r C_r) - \beta (C_r - C_m)$ (3) なお、土壤水分量については、 $\theta_i / \theta = \psi_i$ ($i = m, m, r$) (4)、緩流水および急流水の流速については、 $v_i = \gamma_i Q / \theta_i$ ($i = m, r$) (5)。急流水が無視できる場合は2成分モデル、不動水と急流水が無視できる場合は1成分流れモデルが得られる。3-2 収脱着反応モデル 本研究で検討対象とする収脱着反応モデルを表-2に示す。表中のA欄は単一の収脱着反応を想定するモデル群で、B欄は複数の収脱着反応成分の共存を想定し、かつ成分間の交換速度が無視できる場合のモデル群である。

4. 解析手法 4-1 流動状況の把握 塩素イオンの破過曲線に対し、1成分～3成分流れモデルによる数値シミュレーションを実施し、どのモデルによる予測精度が良いか判断する。ただし各モデル中でパラメータフィッティングにより決定される D_m , ψ_{im} , ψ_m , α については、各モデル間で共通の値を用いる。各流れモデルによる予測精度が

表-1 実験条件

	Run1	Run2	Run3
カラム内径 (cm)	5.0	5.0	5.0
充填砂高さ (cm)	22.5	22.8	13.9
開孔率 f (-)	0.362	0.335	0.352
平均含水率θm (-)	0.235	0.246	0.295
通水速度Q (cm/h)	2.11	3.44	1.47

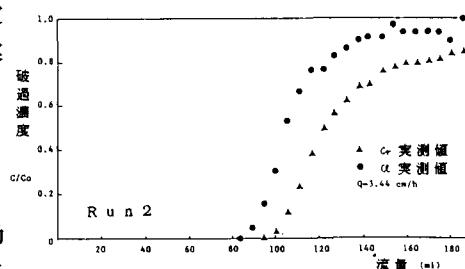


図-1 塩素イオンおよびクロムの実測破過曲線

表-2 検討対象とした反応モデル

MODEL	A文 用ひる 反応式	
	A	B
A	MODEL-1	$q = k d C$
	MODEL-2	$\frac{\partial q}{\partial t} = k(x(k d C - q))$
B	MODEL-3	$q_1 = k d_1 C_1, q_2 = k d_2 C_2$
	MODEL-4	$q_1 = k d_1 C_1, \frac{\partial q_2}{\partial t} = k(x_1(k d_2 C_2 - q_2))$
	MODEL-5	$\frac{\partial q_1}{\partial t} = k(x_1(k d_1 C_1 - q_1)), \frac{\partial q_2}{\partial t} = k(x_2(k d_2 C_2 - q_2))$

表-3 多成分流れモデルの設定パラメータ値

実験No	流れモデル	パラメータ							
		Dm	γ_m	γ_m'	ψ_c	γ_m	γ_r	α	B
Run1	1成分	0.20	-	-	-	-	-	-	-
	2"	0.20	0.05	0.95	-	-	-	0.01	-
	3"	0.20	0.05	0.05	0.90	0.05	0.95	0.01	0.001
Run2	1成分	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	2"	0.05	0.08	0.92	-	-	-	0.1	-
	3"	0.05	0.08	0.07	0.85	0.10	0.90	0.1	0.001
Run3	1成分	0.05	-	-	-	-	-	-	-
	2"	0.05	0.01	0.99	-	-	-	0.1	-
	3"	0.05	0.01	0.91	0.08	0.90	0.10	0.1	0.001

同程度であれば、同定すべきパラメータが少ない方すなわち3成分より2成分、2成分より1成分モデルをカラム内の流动状況を記述するモデルとして採用する

4-2 収脱着反応モデルの同定 4-1

で同定した流

表-4 各反応モデルの設定パラメータ値

実験No	流动状況	反応モデル	パラメータ				
			k _d	k _r	k _{d1}	k _{d2}	k _{r2}
Run1	2成分流れ	Model-1	0.015	-	-	-	-
		Model-2	0.025	2.0	-	-	-
		Model-4	-	-	0.012	0.10	2.0
Run2	3成分流れ	Model-1	0.024	-	-	-	-
		Model-2	0.030	5.0	-	-	-
		Model-4	-	-	0.020	0.10	2.0
Run3	1成分流れ	Model-1	0.030	-	-	-	-
		Model-2	0.035	5.0	-	-	-
		Model-4	-	-	0.030	0.15	2.0

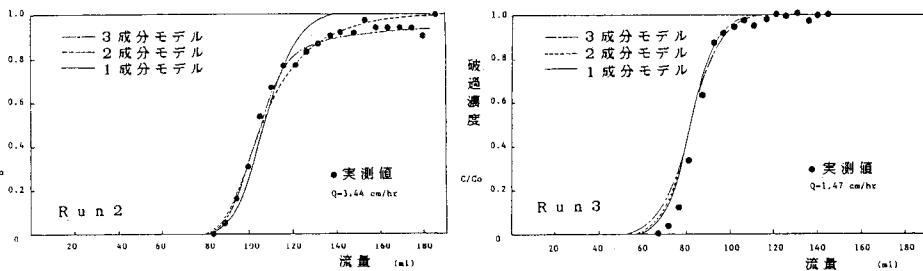


図-2 多成分流れモデルを用いた塩素イオン予測破過曲線

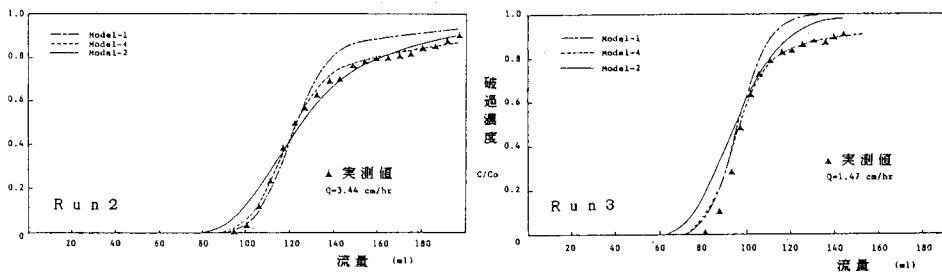


図-3 各反応モデルを用いたクロム予測破過曲線

れモデルに従い、表-2の収脱着反応モデルを連立させ、クロムの破過曲線を予測する。反応モデルの同定に際して、各反応モデルによる予測精度に大きな差異が見られない場合には、4-1と同様により同定すべきパラメータ数の少ない反応モデルを同定モデルとして採用する。ただし、各数値シミュレーションは、基礎式をCrank-Nicolson型の差分近似で離散化することにより実施した。

5. 解析結果 塩素イオンおよびクロム破過曲線を予測した結果をRun2,3について図-2,3に、また同定した各パラメータ値を表-3,4に示す。流动モデルについては、Run1が2成分、Run2が3成分、Run3が1成分流れモデルで評価するのが妥当と考えられる。このことから、通水速度が速い程水のトレーサー物質破過曲線のテリング現象が顕著となり、多成分流れモデルが必要となることがわかる。反応モデルについては、いずれの場合も、Model4の予測結果が実測値との最も良い適合を示した。すなわち、Model4がクロムと土壤との収脱着反応を記述する最も有望な反応モデルと言える。6. おわりに 本研究で提案した解析手法は、従来の手法に比べ水の流动状況をより精度良く把握できるため、クロム破過曲線の予測精度および収脱着反応モデルの同定精度を高められることができた。最後に、終始適切な助言を頂いた京都大学工学部森澤眞輔教授、ならびに貴重なデータを提供して頂いた京都大学工学部4回生田中武次氏に深く感謝の意を表します。

参考文献 1) Kay, B.D. et al.: Soil Sci., Vol.104, pp314-322, (1967) 2) van Genuchten, M.Th et al.: Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol.38, pp29-35, (1974)
3) van Genuchten, M.Th et al.: Soil Sci. Soc. Am. Proc., Vol.41, pp278-285, (1977) 4) 森澤眞輔: 卫生工学研究論文集; 第22巻, pp9-22, (1986)

C	: 液相中物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
C₀	: クロム流入液中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
C₁	: 初の土壤水分中の物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
Cratio	: 反応成分中、第一成分の占める割合 (-)
D _l	: 初相中の物質の分散係数 (cm^2/h)
D _d	: 分子拡散係数 (cm^2/h)
D _m	: 分散係数 (cm^2)
f	: 開端率 (-)
k _d	: 不透水分配係数 (cm^2/g)
k _r	: 反応速度定数 ($1/\text{h}$)
Q	: 通水速度 (cm/h)
q	: 固相中物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
t	: 時間 (h)
v _l	: 初水分の平均速度 (cm/h)
z	: 厚さ (cm)
α	: 不動水と緩流との間の物質移動係数 ($1/\text{h}$)
β	: 緩流と急流との間の物質移動係数 ($1/\text{h}$)
r ₁	: トレーサー溶液のうち、1相水分へ分配される分率 (-)
ρ	: 土壤の真密度 (g/cm^3)
θ	: 休眠含水率 (-)
θ_1	: 1相水分の全水分に対する分率 (-)
θ_2	: 1相水分の接触する土壤の全土重量に対する分率 (-)
添字	
i _m	: 不動水を表す
m	: 緩流を表す
r	: 急流を表す