

# CIP法と化学平衡計算による飽和土壌中の 多成分溶質反応輸送解析

中川 啓<sup>1</sup>・和田信一郎<sup>2</sup>・初井和朗<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 博(工) 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

E-mail: kei-naka@agri.kagoshima-u.ac.jp

<sup>2</sup>農博 九州大学助教授 大学院農学研究院植物資源科学部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

<sup>3</sup>正会員 農博 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

1次元移流分散方程式に陽イオン交換反応と表面錯形成反応を熱力学平衡モデルとして組込んだ飽和土壌中の物質輸送モデルを示した。また本モデルの解法としてCIP法による輸送計算と化学平衡計算をカップリングして解く方法を提案した。数値計算結果は陽イオン交換カラム実験の結果をよく再現し、妥当性が確認された。さらに本モデルを鉛汚染土壌の酸洗浄シミュレーションに適用し、汚染除去率に及ぼす洗浄剤として投入する酸の流量や濃度の効果を検討するのに有用であることを示した。提案したモデルとその解法の利点は、計算負荷が低いこととアルゴリズムの簡便さであり、このことは考慮する化学種を増減したり、溶液中の錯体形成反応や溶解沈殿反応などの他の反応系にも拡張することにおいて有効である。

**Key Words :** multi-component reactive solute transport, chemical equilibrium model, CIP method, cation exchange, surface complexation and heavy metal contaminated soil

## 1. はじめに

土壌・地下水環境における水質の変動や様々な汚染物質の挙動を調べるため、反応輸送シミュレーションが行われる。これらの研究に用いられる数値計算モデルは、移流分散といった物質輸送過程と、複数の化学種の関与する錯形成、吸着、溶解、沈殿反応を、対象としている現象により選択しつつ扱わなければならない。

計算方法としては、化学平衡計算と物質輸送計算をそれぞれ独立に実行し、反復計算により収束させるSIA (Sequential Iteration Approach)が一般的であり<sup>1)</sup>、PHREEQC<sup>2)</sup>をはじめ、多くのモデルが採用している(例えばHYDROGEOCHEM<sup>3)</sup>、MOC-PHREEQC<sup>4)</sup>など)。

Momii *et al.*が提案した方法は、液相中の物質濃度変化と固相上の物質量の関係に化学反応項を導入し、これを非線形最小二乗法Levenberg-Marquardt法により収束させるものである<sup>5), 6)</sup>。彼らは不攪乱土壌カラムを用いた溶質輸送実験に適用し、この方法の有効性を示した。広域でも同じ解法を用いて、陽イオン交換容量が空間分布することを考慮した解析を行

った<sup>7)</sup>。中川らは、化学反応項の推定方法として、遺伝的アルゴリズム(GA)とSCE-UA法といった進化的アルゴリズムを用いる方法を検討している<sup>8)</sup>。この解法は化学反応を移流分散と同時に満足させるように、化学反応項を繰り返し修正しながら求める方法で、そのような意味では、SIAの一種と考えることができる。しかし、対象とする問題によっては、最小二乗法などにより化学反応項を容易に推定出来ない場合もあり、何らかの工夫を要するなど、必ずしも安定的に解ける方法とは言えない。

本研究では、近年、流体力学を始め様々な分野で適用されているCIP (Constrained Interpolation Profile)法<sup>9), 10)</sup>を物質輸送過程に適用し、化学反応については化学平衡計算を行い、それらを連成して解く方法を提案し、その計算例を示し、適用性について検討した。

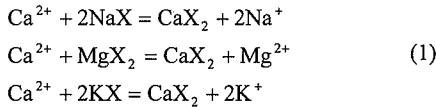
また近年、土壌・地下水汚染が益々深刻となっており、その浄化対策も種々提案され、適用されている。重金属で汚染された土壌を修復する方法の一つに酸による洗浄が検討されている。本研究の後半では、提案する計算方法を応用して、流量や洗浄液の

酸濃度，組成などを検討するためのモデル構築を試みた。

## 2. 陽イオン交換を考慮した数値計算モデル

### (1) 陽イオン交換反応モデル

ここでは，陽イオンとしてNa, Ca, Mg, K, 陰イオンとしてClを考える。交換体(固相)XにNa, Mg, Kが吸着しているとき，Caイオンとの陽イオン交換の反応式は次式のようになる。

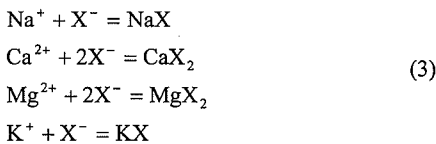


したがって選択係数は質量作用の法則により次式のようになる。

$$\begin{aligned} k_{\text{Ca/Na}} &= \frac{E_{\text{Ca}}(\text{Na}^+)^2}{E_{\text{Na}}^2(\text{Ca}^{2+})}, \quad k_{\text{Ca/Mg}} = \frac{E_{\text{Ca}}(\text{Mg}^{2+})}{E_{\text{Mg}}(\text{Ca}^{2+})}, \\ k_{\text{Ca/K}} &= \frac{E_{\text{Ca}}(\text{K}^+)^2}{E_{\text{K}}^2(\text{Ca}^{2+})} \end{aligned} \quad (2)$$

ここでEは交換体(固相)における吸着イオン濃度を表す変数としてのイオンの電荷分率であり，( )は間隙水中のイオンの活量である。

ところで提案するモデルで取り扱う化学種を，独立成分と従属成分に分ければ，従属成分は独立成分どうしの反応により生成することになる。さらにある独立成分量とその独立成分により生成する全ての従属成分量との合計量をトータル量と定義する。この考え方に基づき，上の反応を整理すれば次のようになる。陽イオンそれぞれと固相Xとの反応式は，



であるから，平衡定数は質量作用の法則より，

$$\begin{aligned} k_{\text{Na}} &= \frac{E_{\text{Na}}}{(\text{Na}^+)E_{\text{X}}}, \quad k_{\text{Ca}} = \frac{E_{\text{Ca}}}{(\text{Ca}^{2+})E_{\text{X}}^2}, \\ k_{\text{Mg}} &= \frac{E_{\text{Mg}}}{(\text{Mg}^{2+})E_{\text{X}}^2}, \quad k_{\text{K}} = \frac{E_{\text{K}}}{(\text{K}^+)E_{\text{X}}} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。E<sub>X</sub>は遊離のXの分率である。Xは実際は存在しないが，k<sub>Ca</sub>に任意の極端に大きな値を与えることで，XやE<sub>X</sub>は無視できるほど小さくすることができる。以上の取り扱いShaviv & Mattigod<sup>11)</sup>に詳しい。式(4)のk<sub>Ca</sub>以外は結局，次式のようになる。

$$\begin{aligned} k_{\text{Na}} &= \sqrt{k_{\text{Ca}} / k_{\text{Ca/Na}}} \\ k_{\text{Mg}} &= k_{\text{Ca}} / k_{\text{Ca/Mg}} \\ k_{\text{K}} &= \sqrt{k_{\text{Ca}} / k_{\text{Ca/K}}} \end{aligned} \quad (5)$$

トータル量を与えて吸着イオンの電荷分率と間隙水のイオン濃度を計算するためには，この他に，

$$E_{\text{Na}} + E_{\text{Ca}} + E_{\text{Mg}} + E_{\text{K}} + E_{\text{X}} = 1 \quad (6)$$

という条件が必要である。固相上のイオンの量は陽イオン交換容量にρ<sub>b</sub>E<sub>i</sub>/z<sub>i</sub>を乗ずることで求められる。ここでρ<sub>b</sub>は乾燥密度，z<sub>i</sub>はiイオンの価数である。

### (2) 物質輸送モデル

あるiイオンの陽イオン交換体上の保存式，表面錯形成サイト上の保存式，および1次元の液相中の保存式はそれぞれ次のようになる。

$$\frac{\partial C_i^{\text{ex}}}{\partial t} = -S_i^{\text{ex}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_i^{\text{sc}}}{\partial t} = -S_i^{\text{sc}} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = -\frac{\partial u C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + S_i^{\text{ex}} + S_i^{\text{sc}} \quad (9)$$

ここでC<sub>i</sub><sup>ex</sup>，C<sub>i</sub><sup>sc</sup>，C<sub>i</sub>は，iイオンの交換体上の濃度(mol L<sup>-1</sup>)，表面錯形成サイト上の濃度(mol L<sup>-1</sup>)，および液相中の濃度(mol L<sup>-1</sup>)である。S<sub>i</sub><sup>ex</sup>，S<sub>i</sub><sup>sc</sup>は，iイオンのイオン交換反応および表面錯形成反応の化学反応項である。また，uは浸透流速，θは体積含水率，Dは分散係数(D = αu' + D<sub>M</sub>)でαは分散長，D<sub>M</sub>は分子拡散係数，u'は間隙流速，tは時間，xは空間座標である。

式(7)-(9)の3式を合計すれば次式のようになる。

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = -\frac{\partial u C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (10)$$

ここで，T<sub>i</sub>はiイオンの土1Lあたりのトータル量(mol L<sup>-1</sup>)でT<sub>i</sub> = θC<sub>i</sub> + C<sub>i</sub><sup>ex</sup> + C<sub>i</sub><sup>sc</sup>である。

本章では陽イオン交換のみ考慮するので陽イオンNa, Ca, Mg, Kの場合のトータル量は次式となる。

$$T_i = \theta C_i + \rho_b Q E_i / z_i \quad (11)$$

ここで，Qは陽イオン交換容量(mol<sub>e</sub> kg<sup>-1</sup>)である。化学平衡計算では，式(2)，(6)，(11)を満たすように，独立変数C<sub>i</sub>(i=Na, Ca, Mg, K, Cl)，E<sub>X</sub>の連立方程式として6個の残差ベクトルと6X6のJacobianを作成しNewton-Raphson法で解く。なおJacobianを計算する

表-1 カラム試験で用いられた背景地下水水質と注入溶液濃度

	背景模擬地 下水濃度	固相の 初期電 荷分率	注入濃度
	(mmol <sub>g</sub> L <sup>-1</sup> )	(-)	(mmol <sub>g</sub> L <sup>-1</sup> )
Ca	1.67	0.69	0
Mg	0.78	0.251	0
Na	1.19	0.029	0
K	0.12	0.03	100
Total	3.76	1	100
Cl	3.67	-	100

際に、未知数の対数変換値で偏微分を行った。式(2)の中には、イオンの活量が表れるが、これは間隙水中のイオン濃度と活量係数の積として算出する。活量係数を  $\gamma_i$  とし、次のDavies式により計算する。

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (12)$$

ここで、 $A$ は温度依存のパラメータであり、ここでは25℃における値0.5116を用いた。 $I$ はイオン強度で、次式で求められる。

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N C_i z_i^2 \quad (13)$$

ここで $N$ は対象とするイオンの総数である。

任意の時間ステップのトータル量は、一般に $n$ を時間ステップとして、 $T_i^{n+1} = \theta C_i^{n+1*} + C_i^{ex, n} + C_i^{sc, n}$ と考へ  $C_i^{n+1*}$  は反応項を無視した式(9)をCIP法により解くことで得られる。CIP法は移流方程式を解く場合に、考へている物質質量（ここでは物質濃度）を流速で移動させるだけでなく、その勾配も流速で移動させることで、格子点間のプロファイルを保ったまま移動できる方法であり<sup>9),10)</sup>、水工学の分野でも最近よく適用されている<sup>12)</sup>。CIP法で式(9)を解く場合、連続条件を考慮した式(9)とそれを空間微分した式をそれぞれ次式のように移流相の式(14)と非移流相の式(15)に分割する。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u' \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial g_i}{\partial t} + u' \frac{\partial g_i}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = H_i, \quad \frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{\partial H_i}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial x} g_i \quad (15)$$

ここで  $H_i = 1/\theta \partial(\theta D \partial C_i / \partial x) / \partial x$ 、 $g_i$  は  $C_i$  の勾配とする。式(14)により濃度とその勾配を移動させる。式(15)を差分法により解く。 $T_i^{n+1}$  から化学平衡計算により、各成分  $C_i^{ex, n+1}$ 、 $C_i^{sc, n+1}$ 、 $C_i^{n+1}$  を算出する。

以上の考え方により移流分散と化学平衡の両方を含む任意の時間ステップにおける反応輸送計算全体

表-2 数値計算に用いた諸定数

パラメータ	単位	値
カラム長	cm	20
乾燥密度	kg m <sup>-3</sup>	9.78X10 <sup>2</sup>
体積含水率	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	0.623
浸透流速	cm s <sup>-1</sup>	5.03X10 <sup>-3</sup>
縦方向分散長	cm	0.45
分子拡散係数	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	1.0X10 <sup>-5</sup>
陽イオン交換容量	mol <sub>g</sub> kg <sup>-1</sup>	0.255
陽イオン交換反応モデル定数		
$k_{Ca/Na}$	mol L <sup>-1</sup>	2
$k_{Ca/K}$	mol L <sup>-1</sup>	0.01
$k_{Ca/Mg}$	-	1.28

の流れを簡潔に示すと以下のようなになる。

- ① 前の時間ステップの間隙水中の溶存イオン濃度を用いて移流相の計算を行う(CIP法)。
- ② 溶存イオン濃度を用いて非移流相の計算を行い、新しい溶存イオン濃度を得る(差分法)。
- ③ 前の時間ステップで得られている吸着イオン濃度に新しい溶存イオン濃度を加え、新しいトータル量を得る。
- ④ 化学平衡計算により溶存イオン濃度と吸着イオン濃度を得る(化学平衡計算)。

### (3) 陽イオン交換カラム実験への適用

ここで提案している方法を検証するため、初井らによるカラム試験により得られた結果<sup>6)</sup>との比較を行う。実験の概要は次のようである。直径2 cm、長さ20 cmの円筒カラムに灰色低地土<sup>13)</sup>を粒径を調整し均一に充填し、地下水の一般的な水質に調整した模擬地下水を通水して飽和カラムとし、流量と水質ともに安定後、高濃度のKCl溶液を3.14 mL注入した。その後模擬地下水に切り替え、通水を継続した。カラム下端におけるCa, Mg, Na, K, およびClの濃度の時間変化を測定した。

表-1に実験で用いられた背景模擬地下水水質、注入溶液濃度を示している。また表-2には表-1以外の数値計算に必要な条件を示している。

図-1にカラム下端における各イオンの濃度変化についての実験結果と数値計算結果を示している。数値計算結果は実験結果と概ね一致しており、モデルの妥当性が確認できる。

また図-2には高濃度KCl注入5分後の溶液中のCa, Mg, Na, K, Clの空間分布と、吸着陽イオンの分布を示している。カラム上端から注入された高濃度のKイオンが陽イオン交換サイトに吸着され、代わりにCa, Na, Mgイオンが脱着し、間隙水中にKのフロントよりもカラム下流側にピークを持つ分布を示す。

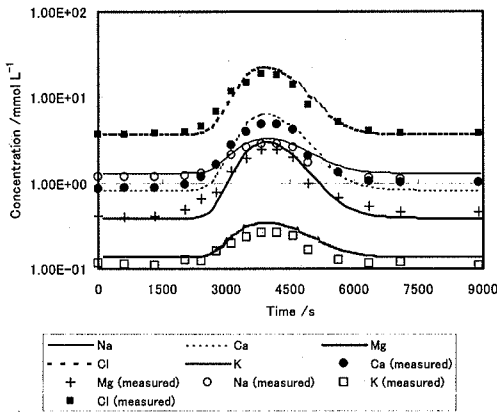


図-1 カラム下端における流出水成分の濃度変化

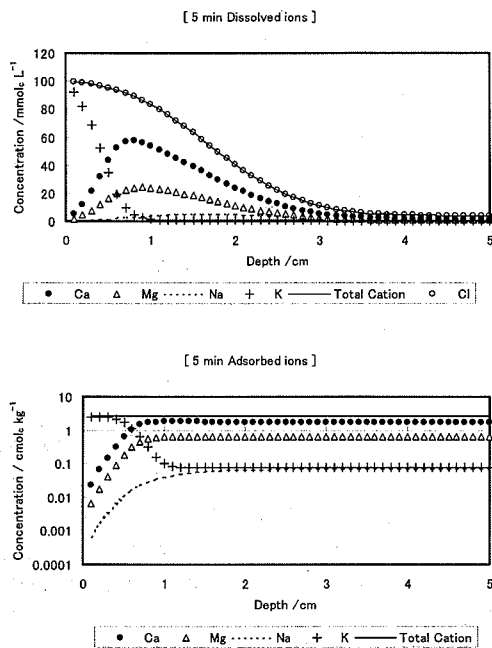


図-2 KCl注入5分後の溶液中イオン(上)および吸着陽イオン(下)の空間分布

このような分布は、初井らの数値計算結果<sup>6)</sup>と比較しても、ほぼ妥当な結果を得ることが出来たと考えられ、以上により提案するモデルの妥当性が確認できたと考える。

図-3には溶存イオンと吸着陽イオン分布の時間変化を示している。溶存イオンの分布において電気的中性条件 ( $2C_{Ca} + 2C_{Mg} + C_{Na} + C_K = C_{Cl}$  図中の Total Cationはこの式の左辺を表す)を、吸着イオンの分布においてその合計が一定(陽イオン交換容量)になる

条件を高い精度で満たしており、数値計算が正しく行われていると判断できる。

それぞれの溶存イオンはピーク濃度を下げ分散しながら下端へ移動している様子を再現できている。溶存イオン濃度が高い位置での吸着イオン濃度は、ほぼ変化が無く安定している。注入点であるカラム上端付近(<1cm)を見ると、初期パルス通過後(317秒後)、模擬背景地下水が流入しているの、図-2と比較すれば明らかなように、Ca, Mg, Naの吸着した陽イオンが、パルス注入時にイオン交換して吸着したKと再びイオン交換して、濃度が高くなっていることが分かる。

### 3. 重金属汚染土壌の酸洗浄のシミュレーションへの拡張

重金属に汚染された土壌を修復する方法の一つに、酸による洗浄が検討されている。ここでは2章で提案したモデルを拡張し、酸洗浄を行う際の流量や酸濃度を検討するための数値計算モデルを構築する。

#### (1) 陽イオン交換反応モデルと表面錯形成モデル

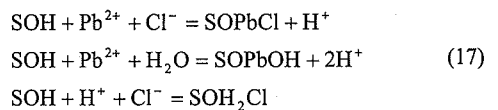
ここでは重金属汚染土壌の酸洗浄のシミュレーションのため、重金属としてPb、交換性陽イオンの代表としてCa、洗浄剤として注入するH、それにClを考える。2章と同様に陽イオン交換反応に関する選択係数は次のようになる。

$$k_{Ca} = \frac{E_{Ca}}{(Ca^{2+})E_X^2}$$

$$k_{Pb} = \frac{E_{Pb}}{(Pb^{2+})E_X^2} = k_{Ca} / k_{Ca/Pb} \quad (16)$$

$$k_H = \frac{E_H}{(H^+)E_X} = \sqrt{k_{Ca} / k_{Ca/H}}$$

表面錯形成反応については、拡散層を無視した三層モデル<sup>14), 15)</sup>により、次のように取り扱う。まず酸化物鉱物や腐植物質表面など、土壌の中に存在する様々な表面官能基を全てまとめてSOHと表す。Pbの表面錯体として2種類、表面官能基が両性であることからClの吸着を考慮する。



これらの反応の平衡定数は次のようになる。

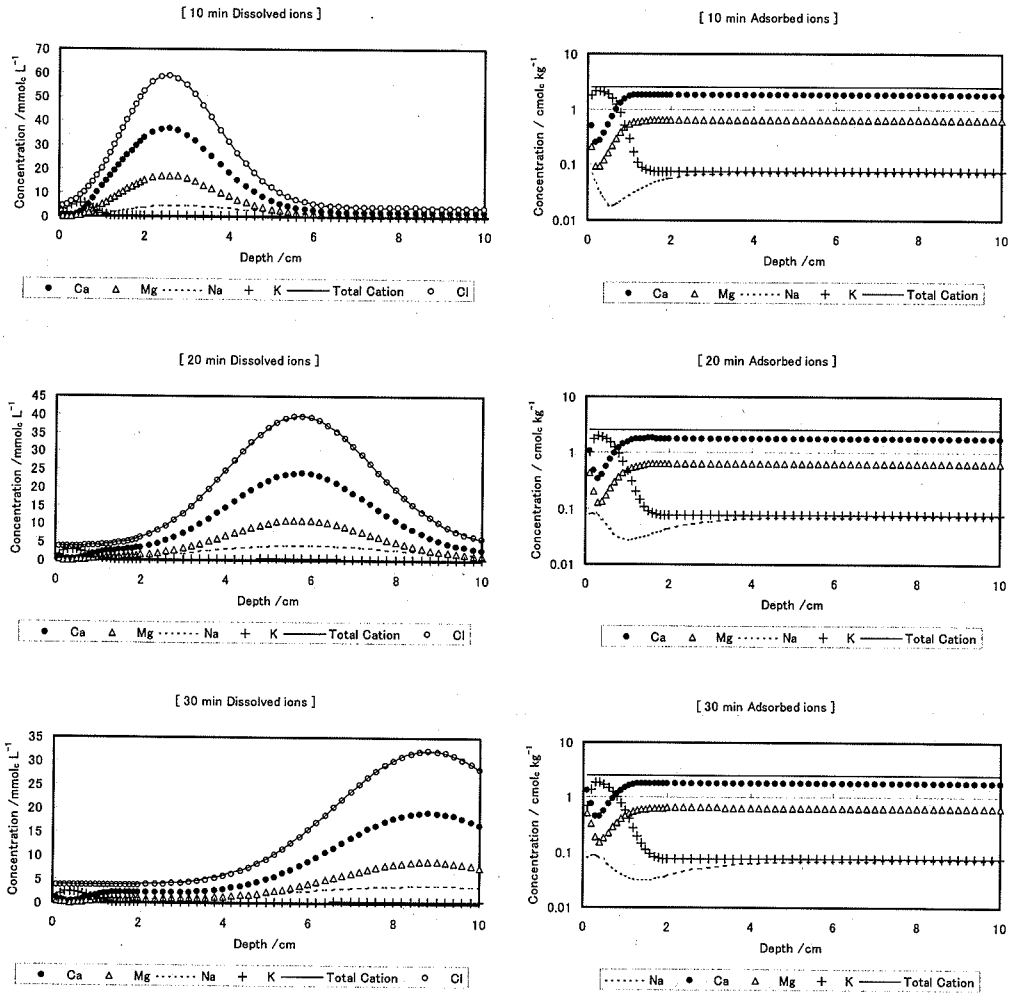


図-3 溶液中イオンと吸着陽イオンの分布 (10 min, 20 min, 30 min.)

$$k_{\text{SOPbCl}} N_t = \frac{\{\text{SOPbCl}\} \{H^+\}}{\{Pb^{2+}\} \{Cl^-\}} \exp[b_{pb} \sigma]$$

$$k_{\text{SOPbOH}} N_t = \frac{\{\text{SOPbOH}\} \{H^+\}^2}{\{Pb^{2+}\}} \quad (18)$$

$$k_{\text{SOH}_2\text{Cl}} N_t = \frac{\{\text{SOH}_2\text{Cl}\}}{\{H^+\} \{Cl^-\}} \exp[b_{cl} \sigma]$$

ここで  $N_t$  は表面官能基量  $\{\text{SOH}\}$ ,  $b_{cl}$ ,  $b_{pb}$  は  $\text{Cl}$  と  $\text{Pb}$  それぞれの吸着位置などに関するパラメータ,  $\sigma$  は表面電荷密度 ( $\text{mol}_e \text{kg}^{-1}$ ) で, 今回の場合次式となる.

$$\sigma = \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\} \quad (19)$$

また水の解離反応に関して次式が必要である.

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (20)$$

ここで  $K_w$  は水の解離定数である.

## (2) 物質輸送モデル

基礎式と計算方法は, 前述と同様である. 表面錯形成反応を考慮するため, トータル量が以下のようになる.

$$\begin{aligned} Ca_t &= \theta [Ca^{2+}] + \rho_b QE_{Ca} / 2 \\ Pb_t &= \theta [Pb^{2+}] \\ &\quad + \rho_b (QE_{Pb} / 2 + \{\text{SOPbCl}\} + \{\text{SOPbOH}\}) \\ H_t &= \theta [H^+] - \theta [OH^-] \\ &\quad + \rho_b (QE_H + \{\text{SOH}_2\text{Cl}\} - \{\text{SOPbOH}\}) \\ Cl_t &= \theta [Cl^-] + \rho_b (\{\text{SOH}_2\text{Cl}\} + \{\text{SOPbCl}\}) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで  $[ ]$  は液相中の濃度である. また電荷分率の式は次式となる.

表-3 数値計算に用いた諸定数

パラメータ	単位	値
カラム長	cm	20
乾燥密度	kg m <sup>-3</sup>	1.0X10 <sup>3</sup>
体積含水率	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	0.5
浸透流速	cm s <sup>-1</sup>	5.0X10 <sup>-2</sup>
縦方向分散長	cm	0.3
分子拡散係数	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	1.0X10 <sup>-5</sup>
陽イオン交換容量	mol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0.02
水の解離定数	mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup>	1.0X10 <sup>-14</sup>
陽イオン交換反応モデル定数		
$k_{Ca/H}$	mol L <sup>-1</sup>	3
$k_{Ca/Pb}$	-	1
表面錯形成反応モデル定数		
$k_{SOH_2Cl} * N_t$	L kg <sup>-1</sup>	1.0X10 <sup>3</sup>
$k_{SOPbCl} * N_t$	mol <sup>2</sup> L <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>	0.2
$k_{SOPbOH} * N_t$	mol <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>	2.0X10 <sup>-8</sup>
$b_{Cl}$	kg mol <sub>c</sub> <sup>-1</sup>	50
$b_{Pb}$	kg mol <sub>c</sub> <sup>-1</sup>	300

表-4 カラム内初期トータル量

H	Ca	Cl	Pb
mol L <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>
1.0X10 <sup>-2</sup>	1.0X10 <sup>-2</sup>	1.933X10 <sup>-2</sup>	1.0X10 <sup>3</sup>

$$E_{Ca} + E_{Pb} + E_H + E_X = 1 \quad (22)$$

ここでの化学平衡計算では、式(16), (18), (19), (20), (21), (22)を満たすように独立変数  $C_i$  ( $i=Ca, Pb, H, Cl$ ),  $E_X$  に加えて  $\sigma$  についての連立方程式を2章と同様にNewton-Raphson法で解く。

### (3) 重金属汚染土壌の酸洗浄シミュレーション

ここでは1次元の鉛直カラムに充填された鉛汚染土壌を、カラム上端より酸洗浄するモデルを考えているが、陽イオン交換及び、表面錯形成に関するパラメータ、陽イオン交換容量などの諸条件を表-3に示す。境界条件は、カラム上端でHCl一定濃度とし、下端は濃度勾配なしとした。差分格子間隔は  $\Delta x=0.5$  cm, 差分時間間隔は  $\Delta t=8.0$  s とし、カラム内の初期トータル量は表-4に示す。数値計算は洗浄開始後2000 sまで行った。注入する洗浄液HClの濃度は  $0.1$  mol L<sup>-1</sup> とした。

図-4にカラム下端における流出液各成分の濃度変化を示す。洗浄液としてカラム上端で投入されたHイオンと交換したPb, Caイオンが流出する。Caイオンは緩やかなカーブを描きながら濃度を上昇させた

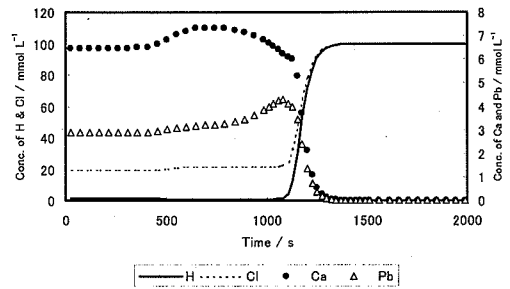


図-4 カラム下端における流出水成分の濃度変化

後、徐々に減少する。一方Pbイオンは1000秒後あたりに向かい徐々に濃度を上昇させピークに到達する。以降はCa, Pb両イオンは急激に濃度を低減させ、それらに替わってH, Clイオンが流出することが分かる。この時点でカラム内の固相にはHイオンが吸着して、脱着したPbイオンもすべて洗浄されたと考えられる。

図-5にカラムの液相中のイオン濃度と固相中のイオン濃度の分布を示す。時間の経過とともに、カラム上端から陽イオン交換サイトにHイオンが吸着し、代わりに脱着したPb, Caイオンが液相中になだらかなピークを持つ分布を示し、その位置をカラム下端に向かって移行させる。Pb, Caイオンは対イオンとしてClイオンを伴う。陽イオン交換サイトのPbイオン(Pb<sub>ce</sub>)は、吸着したHイオンによりCaイオンと共にカラム上端より徐々に脱着されることが分かる。表面錯形成サイトのPbイオン(SOPbCl, SOPbOH)も同様にHイオンによる脱着が促進されていることが分かる。液相中のPbイオンは、Caイオンと共にH, Clイオンに押し流されるようにそのピーク位置を移動させながらカラム下端に向かう。固相より脱着するため、液相中のPbイオンのピーク濃度は、初期よりも若干大きくなっている。

以上で実施したケースを基準(Case-1)として、浸透流速(洗浄を行う際にコントロールする流量を想定している)を2倍にした場合(Case-2)と洗浄剤の酸濃度を半分(0.05 mol L<sup>-1</sup>)とした場合(Case-3), さらに流速2倍で酸濃度半分とした場合(Case-4)について吸着しているPbを計算した結果を図-6に示す。数値計算は1600秒後まで行っており、Case-2, 4は  $\Delta t=4.0$  s とした。予想されるように流速が速いCase-2が最も浄化が早く、Case-3が酸濃度が半分のため1600秒後でもカラム下部にPbが未だ残る結果となった。Case-4はCase-1に比べ浄化が早く、このことから流速の条件が効くことが分かる。

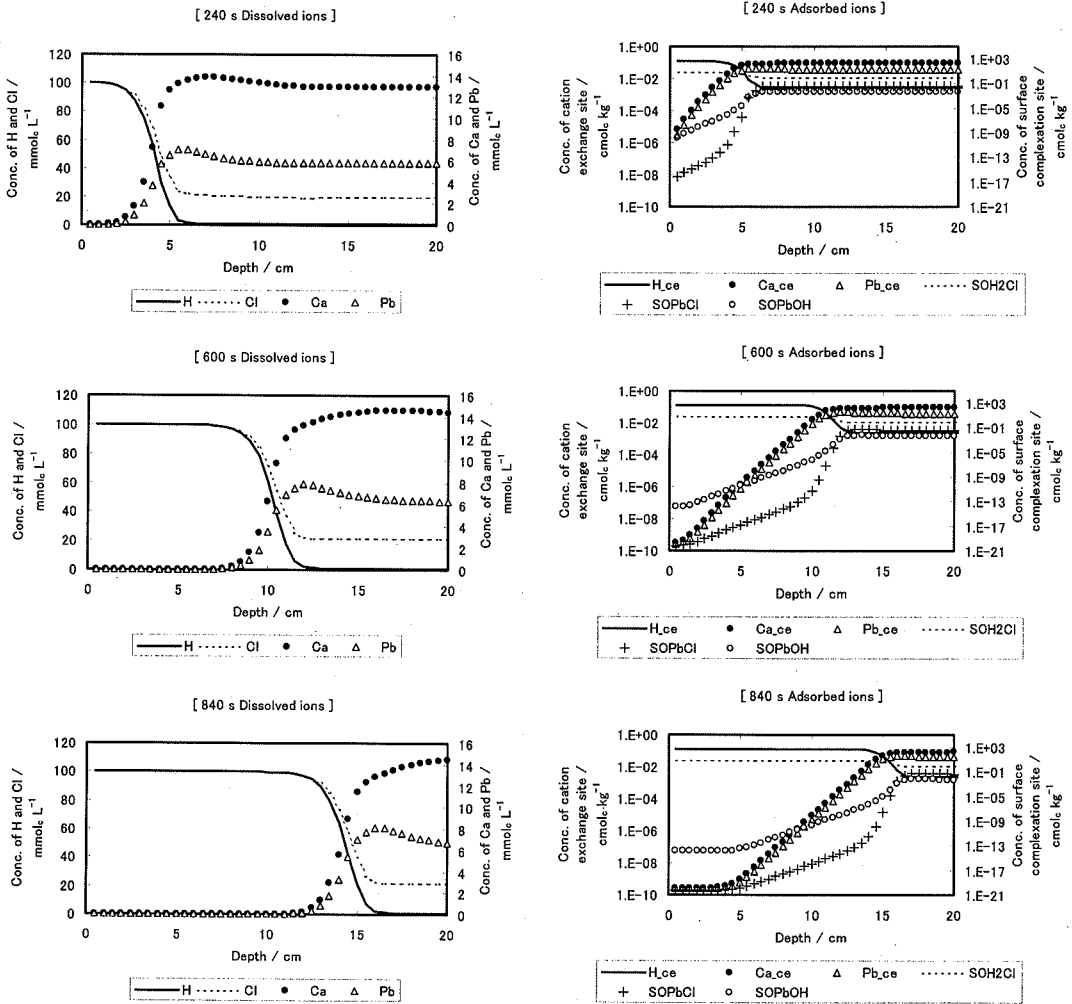


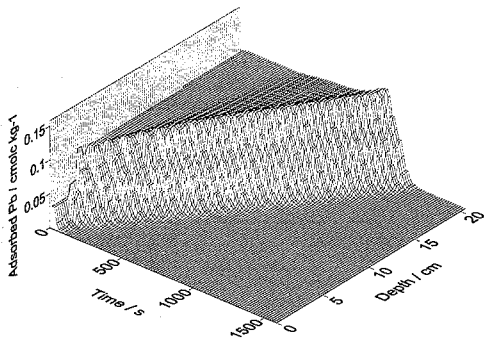
図-5 溶液中イオンおよび吸着陽イオンの空間分布 (240 sec., 600 sec., 840 sec.)

#### 4. おわりに

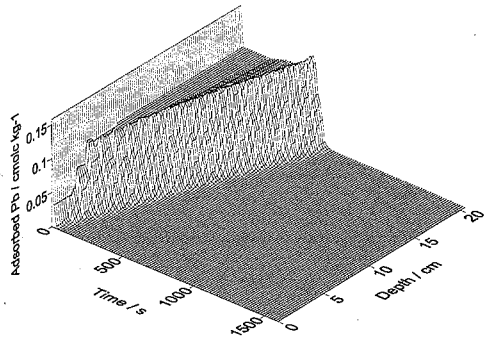
本研究では、物質輸送にCIP法、陽イオン交換反応や表面錯形成反応といった化学反応については化学平衡計算を行い、それらを連立して解く方法を示し、計算例を紹介した。陽イオン交換反応のみを取り扱った計算では、既往のカラム実験結果をよく再現し、モデルの妥当性を示した。化学反応項を導入して解く方法<sup>5)-8)</sup>に比べ、計算コストも格段に低く十分な精度を持っていると考えられる。それは、特性曲線法により物質移動を解く場合は、下流側での濃度情報を持った粒子の流出や流速変化に伴う粒子存在の粗密のため、粒子の再配置を行わなければならないこと、また粒子を追跡したり、どの格子の支配領域に存在するか判断が必要であることなど<sup>16)</sup>、

プログラムが煩雑となることから理解できる。以上のような点は、2次元や3次元の問題を考える場合には、CIP法を用いる優位性がより際立つものと考えられる。

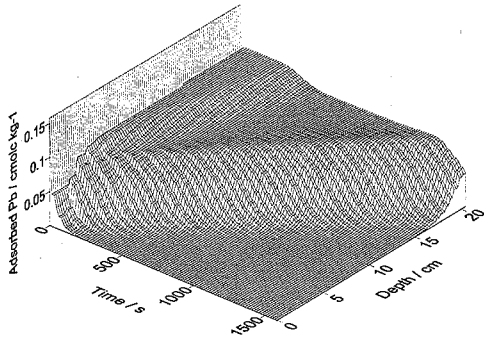
陽イオン交換反応に加え、表面錯形成反応を導入した計算では、重金属で汚染された土壌の酸洗浄による、重金属イオンとその他の関連するイオンの挙動をシミュレートするモデルを示した。このモデルでは、酸添加後のpHを外側より与えるのではなく、pHそのもの、すなわちHイオンの挙動も含めた計算を行っている点に特徴がある。モデルの妥当性の確認はまだ十分とは言えないが、室内実験結果との比較により、計算で用いられるパラメータを最適化することで、吸着している重金属の脱着および移動挙動を概ね把握できることは確認されている<sup>17)</sup>。



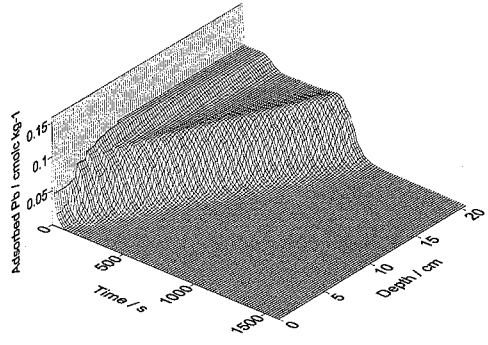
[ Case-1 ]  $v=0.05 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $C_{\text{HCl}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$



[ Case-2 ]  $v=0.10 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $C_{\text{HCl}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$



[ Case-3 ]  $v=0.05 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $C_{\text{HCl}}=0.05 \text{ mol L}^{-1}$



[ Case-4 ]  $v=0.10 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $C_{\text{HCl}}=0.05 \text{ mol L}^{-1}$

図-6 浸透流速 $v$ と洗浄剤の酸濃度 $C_{\text{HCl}}$ を変化させた場合の吸着Pbの分布

本研究で示した計算例から明らかなように、カラム内で生じている固相と液相両方の濃度分布、固相への吸着メカニズムが明らかに出来る可能性が示唆されたと考える。また提案するモデルの利点は、移流計算にCIP法を用いているため、特性曲線法などの他の計算方法に比べ、計算コストが低いことである。さらにNewton-Raphson法における残差ベクトルとJacobianさえ正しく書き直せば、考慮する化学種を増減したり、溶液中の錯体形成反応、溶解沈殿反応などを含む反応など、他の反応系にも容易に拡張できる点である。またこの計算方法は、任意の点の新しいトータル量は、もともとその点に吸着している量に、移流分散により輸送されてきた溶容量を加えたものであるとするもので、理にかなった誰にでも分かりやすい方法といえる。

謝辞：本研究の一部は、平成15-17年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))「地下環境における反応系溶質輸送解析」(課題番号15510005, 代表 荻井和朗)および平成14-16年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))「地球化学プロセスによる地

盤中有害重金属の溶出性制御」(課題番号14350259, 代表 和田信一郎)の援助を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Yeh, G.T. and Tripathi, V.S.: A Critical Evaluation of Recent Developments in Hydrogeochemical Transport Models of Reactive Multielemental Components, *Water Resources Research*, Vol.25, No.1, pp.93-108, 1989.
- 2) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J.: *User's guide to PHREEQC (Version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312p, 1999.
- 3) Yeh, G.T. and Tripathi, V.S.: A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration, *Water Resources Research*, Vol.27, No.12, pp.3075-3094, 1991.
- 4) Engesgaard, P. and Traberg, R.: Contaminant transport at a waste residue deposit: 2. Geochemical transport modeling, *Water Resources Research*, Vol.32, No.4, pp.939-951, 1996.



- 5) Momii, K., Hiroshiro, Y., Jinno, K. and Berndtsson, R.: Reactive solute transport with a variable selectivity coefficient in an undisturbed soil column, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.61, pp.1539-1546, 1997.
- 6) 梶井和朗, 神野健二, 塩崎 功, 和田信一郎: 化学反応を考慮した地下水における物質輸送解析, *地下水学会誌*, Vol.38, No.2, pp.113-125, 1996.
- 7) 広城吉成, 神野健二, 梶井和朗, 横山拓史, 和田信一郎: 陽イオン交換容量の空間分布を考慮した不攪乱土壌中の陽イオン輸送解析, *土木学会論文集*, No.579/II-41, pp.15-27, 1997.
- 8) 中川 啓, 梶井和朗, 和田信一郎: 大域的探索手法を用いた反応系溶質輸送解析, *地下水学会誌*, Vol.44, No.3, pp.213-225, 2002.
- 9) Yabe, T. and Aoki, T.: A universal solver for hydraulic equations by cubic-polynomial interpolation. 1. One-dimensional solver, *Computer Physics Communications*, Vol.66, pp.219-232, 1991.
- 10) 矢部 孝, 内海隆行, 尾形陽一: CIP法 原子から宇宙までを解くマルチスケール解法, 森北出版, 223p, 2003.
- 11) Shaviv, A. and Mattigod, S.V.: Cation exchange equilibria in soils expressed as cation-ligand complex formation, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.49, pp.569-573, 1985.
- 12) 横山 洋, 清水康行: CIP法を用いた急勾配複断面蛇行水路の数値計算, *水工学論文集*, Vol.45, pp.601-606, 2001.
- 13) 農耕地土壌分類委員会: 農耕地土壌分類 第3次改訂版, 農業環境技術研究所資料, 第17号, 79p, 1995.
- 14) 和田信一郎: 第5章 吸着現象, 日本地下水学会編, 地下水水質の基礎, 理工図書, pp.61-79, 2000.
- 15) Goldberg, S.: Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Advances in Agronomy*, Vol.47, pp.233-329, 1992.
- 16) 神野健二編著: 地下水中の物質輸送解析, 九州大学出版会, 154p, 2001.
- 17) 和田信一郎, 中川 啓, 高木克実, 大川賢紀, 有川 究: 重金属汚染土の酸洗浄過程の数値シミュレーションモデルの開発, 第38回地盤工学研究発表会平成15年度発表講演集, pp.2313-2314, 2003.

(2003. 9. 9 受付)

## MULTI-COMPONENT REACTIVE SOLUTE TRANSPORT ANALYSIS IN SATURATED SOIL BASED ON CIP METHOD AND CHEMICAL EQUILIBRIUM

Kei NAKAGAWA, Shin-Ichiro WADA and Kazuro MOMII

A model describing one-dimensional ionic transport in saturated soils and its solution procedure are presented. The developed model is solved by coupling of transport and chemical equilibrium calculations, in which CIP scheme is used for the transport calculation. Numerical results of this model agreed well with the results of cation exchange column experiments. The proposed model was also applied to the numerical simulation of acid-flushing of a lead-contaminated soil. A series of simulations demonstrated that the model is useful to examine the effects of discharge rate and injected acid concentration on the decontamination rate. The advantages of the proposed model and the solution procedure are low computational cost and simplicity allowing for inclusion and extending the model to different chemical reactions or other reaction-based transport systems.