

陽イオン交換, 酸化還元反応および沈殿過程を含んだ多成分化学輸送モデルの開発

九州大学大学院工学府 学生員 中村 好二 九州大学大学院工学研究院 正会員 神野 健二  
九州産業大学工学部 正会員 細川 士佐男 九州大学大学院工学府 学生員 ゲラ ギンギン

1. はじめに

地下水の水質は, 様々な溶存イオンや土壌, 帯水層を構成する固相とそこに存在するバクテリアの関与により様々な変化を起こす. 著者らはこれまで飽和浸透層における陽イオン交換, 酸化還元反応についてのモデル化を行っており, 現象を再現することが可能であることを確認している<sup>1)</sup>. 本研究では, 不飽和および飽和状態でも適用できる地下水水質の形成機構を予測するために, 陽イオン交換, 酸化還元反応および沈殿過程を含んだ鉛直 1 次元多成分化学輸送モデルの開発を行った.

2. モデルに用いた方程式

図-1 は本研究で考慮した各相の模式図であり, 枠内には各相における成分を示している. 各相間の矢印は, 両者間で濃度の移動があることを示す. 全方程式中から図-1①~④についていくつかを例にとってその式の導出について説明する.

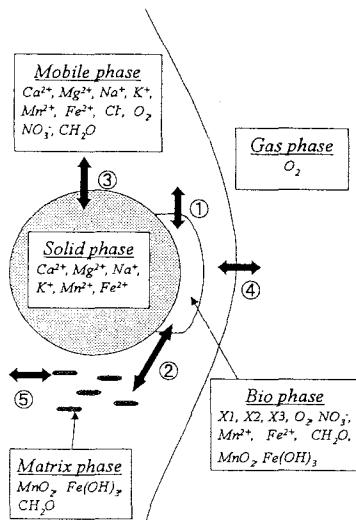


図-1 帯水層中の各相の模式図

2-1. バクテリアの増殖式

生物相では, 他相との濃度移動および X1(好気性/嫌気性バクテリア), X2(マンガン還元バクテリア), X3(鉄還元バクテリア)の 3 種類のバクテリアによる酸化還元反応を考えている. ここでは X3 を例に挙げて説明する. 式(1)は, X3 の成長モデルである.

$$\left[ \frac{\partial X3}{\partial t} \right]_{\text{Iron}} = v_{\text{max}}^{\text{Fe(OH)}_3} \cdot \frac{IC_{\text{NO}_3^-}}{IC_{\text{NO}_3^-} + [\text{NO}_3^-]_{\text{bio}}} \cdot \frac{[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{bio}}}{K_{\text{CH}_2\text{O}} + [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{bio}}} \cdot \frac{[\text{Fe(OH)}_3]_{\text{bio}}}{K_{\text{Fe(OH)}_3} + [\text{Fe(OH)}_3]_{\text{bio}}} \cdot X3 - v_{X3\text{dec}} \cdot X3 \quad (1)$$

ここに,  $v_{\text{max}}^{\text{Fe(OH)}_3}$ : 最大増殖速度(1/sec),  $IC_{\text{NO}_3^-}$ : 阻害定数(mmol/l),  $K_{\text{CH}_2\text{O}}$ ,  $K_{\text{Fe(OH)}_3}$ : Monod 定数(mmol/l),  $v_{X3\text{dec}}$ : 死滅速度(1/sec)である. バクテリアの成長モデルは, 増殖項と死滅項からなる. 全てのバクテリアは  $\text{CH}_2\text{O}$  を炭素源として消費し, X1~3それぞれ,  $\text{O}_2$  および  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$  を還元することにより増殖する. これらは Monod 式によって表される.  $IC_{\text{NO}_3^-}$  を含む阻害項は, X2 および X3 の増殖が  $\text{NO}_3^-$  の存在により抑制されることを表している. また, 死滅はバクテリアの濃度に比例する.

2-2. バクテリア増殖による生物相の成分の変化

X3 が増殖することによる酸化還元反応は, 式(2)<sup>2)</sup>で表される.



式中の  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe(OH)}_3$  に置き換えて考える. 収率係数を  $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}_3}$  とすると, X3 増殖による  $\text{CH}_2\text{O}$  の変化率は,

$$\frac{\Delta \theta_{\text{bio}}[\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta t} = - \frac{1}{Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}_3}} \cdot \frac{\Delta \theta_{\text{bio}} X3}{\Delta t} \quad (3)$$

である( $\theta_{\text{bio}}$ : 生物相の体積比(-)). 残りの  $\text{CH}_2\text{O}$  はエネルギー消費に使われ, 式(2)より,

$$\frac{\Delta \theta_{\text{bio}}[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = -4(1 - Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}_3}) \cdot \frac{\Delta \theta_{\text{bio}}[\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta t} \quad (4)$$

これに式(3)を代入して整理すると,

$$\frac{\partial \theta_{\text{bio}}[\text{Fe}^{2+}]}{\partial t} = \frac{1}{P_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot \frac{\partial \theta_{\text{bio}} X3}{\partial t}, \quad \left( \text{生成係数 } P_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}_3}}{4(1 - Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}_3})} \right) \quad (5)$$

となり、生物相における  $\text{Fe}^{2+}$  の方程式(6)の右辺第1項と同様の式形になる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{\text{bio}}[\text{Fe}^{2+}]_{\text{bio}}) = \frac{1}{P_{\text{Fe}^{2+}}} \left[ \frac{\partial \theta_{\text{bio}} X_3}{\partial t} \right]_{\text{grow}} - \frac{T_b(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{\text{bio}} \theta_w \sqrt{D_L}}{\theta_{\text{bio}} + \theta_w} ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{bio}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}) \quad (6)$$

ここに、 $\theta_w$  : 液相の体積比(-),  $n$  : 空隙率(-),  $T_b$  : 移動係数(1/sec<sup>1/2</sup>),  $a$  : 土壌の平均粒径(cm),  $D_L$  : 分散係数(cm<sup>2</sup>/sec)である。式(6)の右辺第2項は図-1①に示すような生物相-液相間の濃度差による移動を表している。このとき、係数は図-2に示すような2相間の質量フラックス  $j_1, j_2$  の移動および土壌の平均粒径より算出する土壌粒子の全表面積を踏まえた値となっている。その際、 $T_b$  を掛けることで濃度移動の速度を操作している。 $\text{Fe}^{2+}$  の場合は式(6)のように  $X_3$  の増殖によりが生成されるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の場合は逆に消費される。しかし、同様に導出することができ、符号が入れ替わる。

### 2-3. $\text{Fe}^{2+}$ の酸化によるマトリックス相、液相の成分の変化

生物相では上記の他にマトリックス相との濃度移動も起こる(図-1②)。式(7)はマトリックス相における  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の方程式である。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{\text{mat}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{mat}}) = \frac{T_{\text{mb}}(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{\text{bio}} \theta_{\text{mat}} \sqrt{D_M}}{\theta_{\text{bio}} + \theta_{\text{mat}}} ([\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{bio}} - [\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{mat}}) + \theta_w S_{\text{Fe}}^{\downarrow} \quad (7)$$

$$S_{\text{Fe}}^{\downarrow} = K_{\text{Fe}} \{ [\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \} [\text{OH}^-]^2 \cdot P_{\text{O}_2} \quad (8)$$

ここに、 $\theta_{\text{mat}}$  : マトリックス相の体積比(-),  $T_{\text{mb}}$  : 移動係数(1/sec<sup>1/2</sup>),  $D_M$  : 分子拡散係数(cm<sup>2</sup>/sec),  $K_{\text{Fe}}$  : 沈殿反応速度(1/sec·atm)である。右辺第1項が生物相-マトリックス相間の濃度移動項である。右辺第2項は、式(8)<sup>3)</sup>に表されるような  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化による沈殿を表している。また、式(8)中の  $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}$  は、式(9)<sup>3), 4)</sup>中の  $[\text{Fe}^{2+}]$  から求めることができる。 $\text{Fe}^{2+}$  が酸化されるとそれに伴い、液相中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  が消費され減少する。



式(10), (11)は液相中における  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{O}_2$  の方程式である。

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}}{dt} = \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}}{\partial t} + v' \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}}{\partial y} = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial y} (\theta_w D_L \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}}{\partial y}) + \frac{T_b(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{\text{bio}} \sqrt{D_L}}{\theta_{\text{bio}} + \theta_w} ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{bio}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{mob}}) + S_{\text{Fe}}^{\downarrow} - S_{\text{Fe}}^{\uparrow} \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]_{\text{mob}}}{dt} = \frac{\partial[\text{O}_2]_{\text{mob}}}{\partial t} + v' \frac{\partial[\text{O}_2]_{\text{mob}}}{\partial y} = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial y} (\theta_w D_L \frac{\partial[\text{O}_2]_{\text{mob}}}{\partial y}) + \frac{T_b(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{\text{bio}} \sqrt{D_L}}{\theta_{\text{bio}} + \theta_w} ([\text{O}_2]_{\text{bio}} - [\text{O}_2]_{\text{mob}}) + \frac{T_g(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_g \sqrt{D_L} \cdot D_{\text{atm}}}{\theta_w \sqrt{D_L} + H \cdot \theta_g \sqrt{D_{\text{atm}}}} ([\text{O}_2]_{\text{gas}} - H \cdot [\text{O}_2]_{\text{mob}}) - \frac{1}{4} S_{\text{Fe}}^{\downarrow} \quad (11)$$

ここに、 $v'$  : 実流速(cm/sec),  $S_{\text{Fe}}^{\uparrow}$  : 陽イオン交換項(図-1③参照),  $D_{\text{atm}}$  : 気体分子拡散係数(cm<sup>2</sup>/sec),  $\theta_g$  : 気相の体積比(-),  $H$  : ヘンリー定数(-)である。式(10), (11)の右辺第4項はそれぞれ、式(9)より等倍、1/4倍という係数が与えられている。最後に図-1④のような液相-気相間の  $\text{O}_2$  の移動がある。飽和状態の場合は考慮しなくてもよいが、不飽和状態の場合  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化沈殿に大きな影響を与える部分である。この他、気相における  $\text{O}_2$  の方程式がある。

### 3. 終わりに

今回、不飽和・飽和領域に適用できる陽イオン交換、酸化還元反応および沈殿過程を含んだ多成分化学輸送モデルについて検討した。今後、これらのモデルを海岸帯水層における塩水の還元メカニズム解析に適用する予定である。

#### 【参考文献】

- 1) Gingging et al. : BEHAVIOR OF CHEMICAL SPECIES UNDER REDOX ENVIRONMENT USING MULTICOMPONENT SOLUTE TRANSPORT MODEL, Annual Journal of Hydraulic Engineering, pp.319-324, 2003.
- 2) 日本微生物生態学会編 : 微生物の生態 19 物質循環における微生物の役割, 学会出版センター, p.99, 1994.
- 3) Appelo, Postma : Geochemistry, groundwater and pollution, A.A.Balkema, Rotterdam, pp.69,247-248,252-254, 1996.
- 4) Bolt, Bruggenwert 編著 : 土壌の化学, 学会出版センター, p.135, 1980.

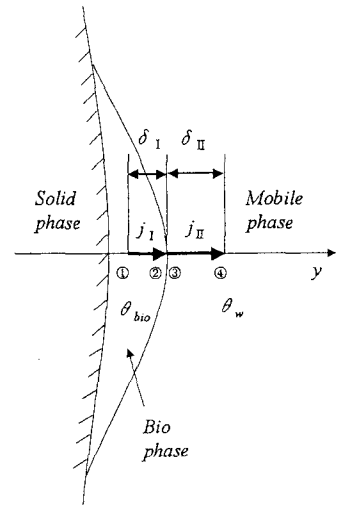


図-2 生物-液相間の質量フラックスの移動