

溶存二価鉄の酸化による集積過程の数値計算

九州大学工学部 学生会員 滝口 智子
 九州大学工学研究院 正会員 広城 吉成
 九州産業大学工学部 正会員 細川土佐男
 九州大学工学研究院 正会員 神野 健二

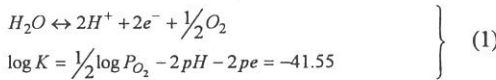
1. はじめに

地下水の水質形成機構を考える上で、固相と液相間の陽イオン交換反応、酸化還元反応、溶解・沈殿反応などは、基本的な土壌化学反応として重要である^{1)~3)}。

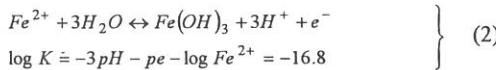
ところで、還元された二価のマンガンや鉄の沈殿現象は湛水した水田下部の酸化層だけではなく、帯水層中の還元塩水が酸素を含む淡水と混合する場合にも見られる。さらに、これらの現象は深井戸による揚水で井戸壁が鉄の水和酸化物による目詰まりを起こすことでも知られている。本研究はこのような現象のモデル化の第一歩として、溶存した二価の鉄イオンが飽和領域から不飽和領域へ輸送され、不飽和領域で酸素に触れて再沈殿する状況を検討したものである。

2. 鉄の沈殿に関わる化学平衡式⁴⁾

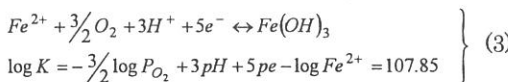
図-1に示す系において、以下の化学平衡系を考える。なお本報では、沈殿現象に着目しているのので有機炭素や酸化還元に関わる微生物の増殖については考えていない。まず、不飽和領域で気相中の酸素が土壤水に溶解して平衡状態に達している状態では次式が成り立つ。



ここに、 P_{O_2} は水中の溶存酸素濃度 (後述する DO) に対する酸素の分圧である。次に、二価鉄が酸化されて水酸化第二鉄として沈殿後に平衡状態に達すると



が成り立つ。二価鉄と酸素の化学量論係数の関係については、式(1)および式(2)を式(3)のように整理することにより得られる。 $Fe^{2+}1mol$ に対し $O_2 3/2mol$ が対応していることが分かる。



3. 基礎式

3.1 定常流れの解法

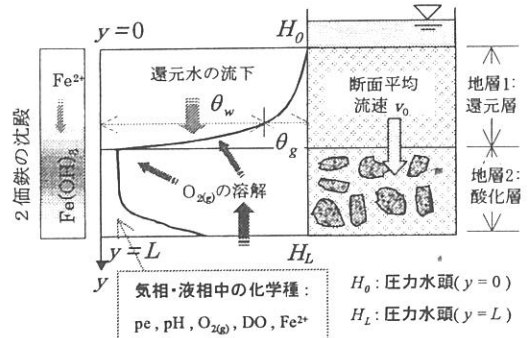


図-1 還元水の酸化による二価鉄の沈殿模式図

ここでは、湛水した水田土壌 (地層 1) と下部の砂層 (地層 2) が成層している状況を想定する。したがって図-1に示すような座標系では、定常流の基礎式は次式で表される。

$$v'_0 = -\frac{\partial}{\partial y} \left\{ k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial y} - 1 \right) \right\} \quad (4)$$

ここに、 v'_0 : 呈上時の断面平均流速、 h : 圧力水頭、 $k(h)$: 不飽和透水係数である。著者らは前報において⁵⁾、飽和領域から不飽和領域へ遷移する場合には透水係数が大きく変化するので、浸透流の解析を行うにあたっては、調平均などによる格子間の透水係数の内挿が必要であることや、以下に述べる数値積分による精度の確認が有効であることを示した。本報においても式(4)の定常解、

$$y = \int_{H_0}^h \frac{k(\xi)}{k(\xi) - v'_0} d\xi \quad (5)$$

によって得られた圧力水頭 h を用いて、土壤水分率と不飽和領域における気相率を算定する。

3.2 モデル化を行う物質とその輸送方程式

今回検討する系の記号を以下に示す。

t : 時間、 v' : 実流速、 θ_w : 水分率、 θ_g : 気相率、 n : 間隙率、 a : 粒径、 T_g : 係数、 H : Henry 定数、 $[DO]$: 溶存酸素濃度、 $[O_{2(g)}]$: 気相酸素濃度、 D_h : 水理学的分散係数、 D_M : 分子拡散係数、 D_{am} : 気体拡散係数、 K_{Fe} : 鉄平衡到達速度、 $[Fe^{2+}]$: 溶存 Fe^{2+} 濃度、 $[Fe^{2+}]_{eq}$: 平衡時の溶存 Fe^{2+} 濃度

3.2.1 不飽和土壌水分中の二価鉄の輸送方程式

溶存二価鉄の移流分散方程式として次式を考える。なお、移流分散方程式における t に関する全微分項は、特性曲線法による表示である。右辺第二項は、式(2)で pe 、 pH を与えた時の平衡時の $[Fe^{2+}]_{eq}$ と、実際の $[Fe^{2+}]$ との濃度差に起因する吸い込み項である。

$$\begin{aligned} \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} &= \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial y} + v \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial y} \\ &= \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_w D_h \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial y} \right) - K_{Fe} \left([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_{eq} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

3.2.2 不飽和土壌中の $O_{2(g)}$ の輸送方程式

不飽和領域では移流項を省略し、 $O_{2(g)}$ の輸送方程式として次式を考える。

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_g [O_{2(g)}])}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_g D_{atm} \frac{\partial [O_{2(g)}]}{\partial y} \right) \\ &\quad - \frac{T_g(1-n)}{a} \frac{\theta_w \theta_g \sqrt{D_M} \sqrt{D_{atm}}}{\theta_w \sqrt{D_M} + H \cdot \theta_g \sqrt{D_{atm}}} \left([O_{2(g)}] - H \cdot [DO] \right) \end{aligned} \quad (7)$$

ここに、右辺第二項は酸素の気液相間での溶解・逸散を表すものである。

3.2.3 不飽和土壌水分中の DO の輸送方程式

流下してくる還元水については、移流分散項を考慮した DO の輸送方程式を考える。

$$\begin{aligned} \frac{d[DO]}{dt} &= \frac{\partial [DO]}{\partial t} + v \frac{\partial [DO]}{\partial y} \\ &= \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_w D_h \frac{\partial [DO]}{\partial y} \right) \\ &\quad + \frac{T_g(1-n)}{a} \frac{\theta_g \sqrt{D_M} \sqrt{D_{atm}}}{\theta_w \sqrt{D_M} + H \cdot \theta_g \sqrt{D_{atm}}} \left([O_{2(g)}] - H \cdot [DO] \right) \\ &\quad - \frac{3}{2} K_{Fe} \left([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_{eq} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、右辺三項は式(6)の右辺第二項に対応して消費される溶存酸素の減少項である。係数(3/2)は式(3)の反応式におけるモル比を乗じたものである。

3.2.4 鉄の水和酸化物の増加式

式(8)に対応して、 $Fe(OH)_3$ の沈殿量の増加率は以下のように表せる。

$$\frac{\partial [Fe(OH)_3]}{\partial t} = K_{Fe} \left([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_{eq} \right) \quad (9)$$

なお、酸素の交換に関する係数 T_g と鉄の沈殿に関する係数 K_{Fe} については別途検討する。

4. モデル計算のためのフローチャートの考察

図-2に $Fe(OH)_3$ の沈殿計算過程を示す。初期の pe と pH は実験値を用い、その値から順次 $[Fe^{2+}]_{eq}$ 、 $[Fe^{2+}]^{t+\Delta t}$ 、 $DO^{t+\Delta t}$ 、 $Fe(OH)_3$ の増加量を求める。 $[Fe^{2+}]^{t+\Delta t}$ 、 $DO^{t+\Delta t}$ から dt 秒後の pe と pH が得られるので、その値

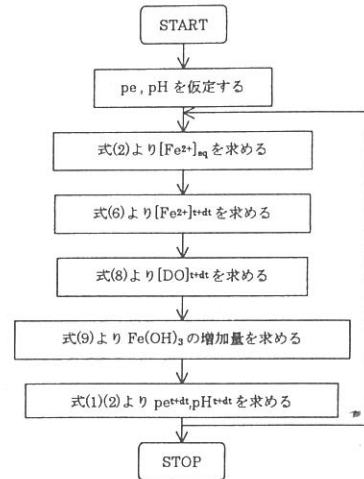


図-2 鉄の沈殿過程のフローチャート

を用いて次のステップの計算を行う。この過程を繰り返すことで任意時刻の $[Fe^{2+}]$ と $[DO]$ を得ることができよう。

5. まとめ

本研究では二価の鉄イオンが輸送され、不飽和領域で沈殿する現象をモデル化するため、不飽和土壌中の気相酸素濃度、液相の溶存酸素濃度、 pe 及び pH を未知数とし、アルゴリズムについて検討した。今後はアルゴリズムの妥当性について実験結果と比較検討していきたい。

参考文献

- 1) 広城吉成、神野健二、初井和朗、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 No.579/II-41, pp.15-27, 1997年2月。
- 2) Kazuro Momii, Kenji Jinno, Yoshinari Hiroshiro, Ronny Berndtsson : Reactive Solute Transport with a Variable Selectivity Coefficient in an Undisturbed Soil Column, Soil Science Society of America Journal, 61,1539-1546, 1997.
- 3) Gingging GUERRA, Kenji JINNO and Yoshinari HIROSHIRO: BEHAVIOR OF CHEMICAL SPECIES UNDER REDOX ENVIRONMENT USING MULTICOMPONENT SOLUTE TRANSPORT MODEL, Annual Journal of Hydraulic Engineering, JSCE, Vol. 47, 2003, February. (In press)
- 4) C.A.J.APPELO, D.POTMA : GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION, pp.247-255, 1996.
- 5) 内田周輔、松尾哲弘、堤敦、細川士佐男、神野健二：1次不飽和浸透流速の差分分解における算定精度について、土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.B-208,209, 2002年2月。

謝辞：本研究を行うにあたり、九州産業大学岩満公正先生および九州大学院生内田周輔氏、中村好二氏のご協力を得ました。ここに記して感謝の意を表します。