# 講義資料/水環境計画ー拡散と反応

| | |
|---|---|
| | **河川の自浄作用：河川の BOD, DO の濃度変化のモデルによる記述**<br>**拡散および反応速度論の基礎**<br>**絶対にこれだけはマスターしよう：1 次反応, 0 次反応, モノー型反応, 拡散方程式, ストリーターヘルプスの式** |

反応

水環境で見られる反応は、ほとんどが**生物化学反応**である。おなじ環境でも大気での反応の多くが**光化学反応**であるのと比較すると、生物というのがキーワードであることがわかる。生物といっても反応にかかわるのは、微生物や藻類などが圧倒的な寄与を示しており、大きな生物はあまり重要ではない。BOD を構成する生物易分解性有機物は、河川などの礫表面などに存在する従属栄養微生物によって摂取され一部は微生物の体になり、一部は呼吸によって炭酸ガスになる。下水処理場では反応の遅いアンモニアが亜硝酸、硝酸に酸化されていくプロセスも河川では普通に起き、これは、**硝化反応**という(一次反応の結合型で速論的には表現される)。

1 次反応

放射性物質の崩壊のように純粋に物理的な現象であれば，自分の濃度に比例して，濃度が減少するのは，当たり前であるが，水域での BOD の変化も基本的にはこの式に従うことが知られている。$r$ は，反応速度，$k$ は，反応速度定数($s^{-1}$)である。BOD 濃度を $C$ と書くとすると(1)式が成立つ。例えば，コップに汚濁した河川水を取ってきて，空気を吹き込み DO が十分にある環境で BOD の経時変化を測定したとすると，上の式を積分してもわかるように指数関数状に濃度が減少する。

0 次反応

多くの物質の分解は水環境中では微生物が担っている。確かに多くの反応は濃度が高くなるほど反応速度が速くなる 1 次反応に従っているが，分解を担う微生物の方に制限がある場合を考えると，物質の濃度には関係なく一定量の分解が進む場合も考えられる。このような反応を 0 次反応と呼び(2)式で記述される。

モノー型反応

多くのモデル計算で用いられる反応速度式で，低濃度($C$ が $Cs$ より十分に小さい場合)では，1 次反応，高濃度では 0 次反応に従うとして反応速度をモデル化する方法で(3)式で記述される。

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad (1)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \qquad (2)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = K\frac{C}{C_s + C} \qquad (3)$$

**ストリーター・フェルプスの式(教科書 p56)**

河川の水質は、BOD だけが重要であるわけではないが、BOD-DO の問題は古典的であり、他の問題を扱う上でも基礎となる。BOD 自体は、別に毒性物質ではなく、むしろ BOD の自浄作用から引き起こされる DO(溶存酸素)の低下の方が、環境面では魚などのより高等な生物の生息環境を考える上で重要である。また、DO が消費尽くされると、嫌気的雰囲気となり硫酸還元反応が生じて下水臭が立ち込め、メタン発酵などの反応が生じてぼこぼこ小さな気泡が真っ黒な水面に観察される。DO の消費のモデルとしてストリーター・ヘルプスの式（テキスト p56～）があり、河川の**自浄速度係数** $k_1$ および**再曝気係数** $k_2$ によって簡単に定式化される。$k_1$ は、微生物の居場所となる河川の礫の多少、対象とする成分の微生物学的易分解性などによって影響され、もし河川水に毒物が入っていると微生物反応であるがゆえに $k_1$ は小さくなる。一方、$k_2$ は、水面からの DO の供給速度であり、これは河川の流速などに依存する。

$$\frac{d[BOD]}{dt} = -k_1[BOD] \qquad (4)$$

$$\frac{d[DO]}{dt} = -k_1[BOD] + k_2([DO]_{sat} - [DO]) \qquad (5)$$

**拡散**

環境アセスメント手法のひとつとして拡散モデルがあり土木工学で重要な位置を占める。拡散するから何でも環境に捨てて良いとするのは、拡散の反対のメカニズム(生物濃縮)も自然界にはあるので、生物難分解性の物質についてはあてはまらないが、集中してあるからこそ問題となる物質については、拡散させて処理するという考えもあながち間違いではない。フィックの法則を前提とする分子拡散についての拡散方程式が基本となる。拡散方程式は、ナビエ・ストークスの式ときわめて似た構造をしており、ナビエ・ストークスの式での動粘性係数に対応する係数を拡散係数と呼び、物質の拡散のし易さをあらわす。水の動粘性係数は、$10^{-6}$m$^2$/s のオーダーであるが、水中の溶質の分子拡散係数は、物質による差があるが $10^{-8}$～$10^{-9}$m$^2$/s のオーダーである。空気に比べて水は混ざりにくく、流れがないとなかなか混ざらない。この**分子拡散**についての拡散方程式において、われわれは、瞬間瞬間の流速を与えることはできないし、必ずしも瞬間瞬間の濃度の計算値を欲してもいない。環境での適用を考えると、ある種の時間平均に対応する**乱流拡散**についての拡散方程式やある種の空間平均に対応する**分散**についての拡散方程式を考えることが多い。みなさんの水理学の教科書である池田駿介著，詳述水理学の 11 章拡散と分散を読むこと。

$\frac{\partial T}{\partial t} = K\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$　熱伝導方程式はこのように書く

ナビエストークスの式のアナロジーから

$$\frac{D}{Dt}C = \frac{\partial C}{\partial t} + u\frac{\partial C}{\partial x} + v\frac{\partial C}{\partial y} + w\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}K_x\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}K_y\frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}K_z\frac{\partial C}{\partial z}$$

と書いてもよいという説明は，厳密には間違いだが，がさがさOKだ。

一次元の場合に，反応と拡散があると，

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u\frac{\partial C}{\partial x} = K\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r$$

と書けるが，これをストリーター・・・の式と合わせると

$$\frac{\partial [BOD]}{\partial t} + u\frac{\partial [BOD]}{\partial x} = K\frac{\partial^2 [BOD]}{\partial x^2} - k_1[BOD]$$

$$\frac{\partial [DO]}{\partial t} + u\frac{\partial [DO]}{\partial x} = K\frac{\partial^2 [DO]}{\partial x^2} - k_1[BOD] + k_2([DO]_{sat} - [DO])$$　と書ける