

アルカリ，酸化剤による海田湾海底泥の分解・分離特性

Decomposition and Separation Characteristics of Organic Mud in Kaita Bay by Alkaline and Acid Water

駒井克昭¹・今川昌孝²・TOUCH NARONG³・日比野忠史⁴

Katsuaki KOMAI, Masataka IMAGAWA, Narong TOUCH and Tadashi HIBINO

Aggravation of water qualities and tidal flat environment due to deposited organic mud become serious problems in recent years. The methods to handle the organic mud, especially, decomposition method, have been remarked. In this study, we investigate the decomposition and separation characteristics of organic mud under the effects of alkaline and acid water. It was found that particle size of organic mud becomes small (organic matter decomposed) under acid water, and organic matter was not decomposed under alkaline water. However, alkaline water could accelerate the elution of dissolved organic matter from organic mud.

1. はじめに

沿岸に堆積する有機泥による水質や干潟環境の悪化は，その供給源を絶ったとしても，自然の力による排出機構が弱い閉鎖性水域の生態系に対しては極めて長期的なリスクとなりうる．堆積した有機泥の処分には膨大なコストがかかるため，様々な有機泥減量化の手法が検討されている（Katsuraら，1998）．近年では，有機物を加速度的に分解させることによって減量を目指す試みもある．有機泥に付着する有機物の分解手法については多くの研究者から着目されている．例えば，化学的手法である超臨界水酸化による有機物の分解（Motonobuら，1997），力学的な手法である超音波による有機物の分解（Parkら，2008），生物学的手法である生物による有機物の分解（長谷川ら，1995）などがある．

従来の研究では，有機泥に含まれる有機物の除去が様々な方法で行われているが，有機泥に付着する有機物の分解特性まで考慮した分析法とはなっていない．有機物の種類やその分解特性を把握することは有機泥の浄化や利用にとって極めて重要な課題であるが，有機物の分解に伴った有機泥の性状の変化を解明するまでには至っていない．本研究では，閉鎖性の強い海底から採取した有機泥にpHを調整したアルカリ溶液（酸化カルシウム溶液）または酸性溶液（過酸化水素水）を混合して有機泥と反応させたときの，性状の時間的変化を検討し，それに伴う有機物の分解・分離特性を明らかにすることを目的としている．具体的には，アルカリ溶液あるいは酸性溶液との反応による，溶液のpH，粒径，有機物量，分

解度等，有機物の溶出等の有機泥の変化特性について検討した．さらに，一般的に行われている600℃での強熱減量試験によって焼却される物質を推定するために有機泥とベントナイトを焼却し，温度と残留物の状況についても検討した．

2. 実験概要

(1) 実験試料

実験に用いた試料は広島湾奥部に位置する海田湾の海底に堆積した有機泥である．性状の異なる有機泥の分解・分離特性を検討するためにコアサンプリングで採取した有機泥であるMUD-1（IL12.8%，pH7.3），MUD-2（IL11.9%，pH6.7）とMUD-3（IL11.9%，pH7.9）を用いた．ただし，分解実験で使用されたMUD-3については，75μmの篩によって有機泥粒子以外の混入物を除去したものを使用した．それぞれの有機泥性状を表-1に示す．アルカリ剤として酸化カルシウムを用い，酸化カルシウムを溶解させた溶液を純水（pH8.0）と混合し，pHが12.4と11.7となるように調整したアルカリ溶液を作成した．酸性溶液としては過酸化水素水（pH4.6）を用いた．

(2) 実験方法および実験条件

a) 焼却による有機物の除去

強熱減量試験では有機泥を600℃で4時間燃焼することによって減量した質量を有機物量の指標としている．しかし，この手法で土粒子に付着した有機物のみが焼却されるか否かについては不明点が多い．本研究では，焼

表-1 実験に用いた有機泥の性状

試料名	C/N比	強熱減量IL [%]	pH	採取年	採取場所
MUD-1	12.3	12.8	7.3	2008	海田湾
MUD-2	13.9	11.9	6.7	2009	
MUD-3	12.6	11.9	7.9	2010	

1 正会員 博(工) 広島大学 工学研究院 助教
2 学生会員 修(工) 広島大学 工学研究科
3 学生会員 修(工) 広島大学 工学研究科 JSPS 特別研究員 DC
4 正会員 博(工) 広島大学 工学研究院 准教授

表-2 分解実験の試料条件

試料	使用泥	混合条件	
Case 1	MUD-3	純水 (pH=8.0), 有機泥 (乾燥質量 7g)	1 gの乾燥有機泥に対し分解液50 mlの割合
Case 2		アルカリ溶液 (pH=11.7), 有機泥 (乾燥質量 7g)	
Case 3		アルカリ溶液 (pH=12.4), 有機泥 (乾燥質量 7g)	
Case 4		アルカリ溶液 (pH=12.4), 有機泥 (乾燥質量 14g)	1 gの乾燥有機泥に対し分解液25 mlの割合
Case 5		酸性溶液 (pH=4.6), 有機泥 (乾燥質量 7g)	1 gの乾燥有機泥に対し分解液50 mlの割合

却による有機泥に含まれる有機物の除去を検討するためにMUD-1, MUD-2, およびベントナイトを用いて, 焼却実験を行った. 有機泥を200, 400, 600, 800℃で4時間焼却して, 焼却温度と有機泥の残留状況, および無機鉱物であるベントナイトの燃焼による減量について検討した.

b) アルカリ溶液, 酸性溶液による有機物の除去

乾燥重量1gの有機泥 (MUD-3, 含水比615%) に対して分解液 (アルカリ溶液, 酸性溶液) 50mlの割合で25℃の恒温槽内で混合 (190rpm) した. 実験開始から約3時間毎に24時間まで混合溶液のpHおよび有機泥の粒度分布を測定した. また, 実験終了後, 混合溶液は遠心分離 (3000rpmで約30分間) され, 間隙水を分離した後, 有機泥の強熱減量 (IL), およびCHNS元素について分析された. 分離された間隙水は, 目の開きが0.70μmのろ紙 (GF-F, Whatman社製) でろ過後, アンモニア態窒素, 溶解態炭素について分析された. 分解実験の試料条件を表-2に示している. なお, Case2, Case4については6時間で実験終了とした.

3. 焼却による有機物の除去

図-1は焼却温度と強熱減量 (IL) との関係を示している. ILは有機泥に含まれた塩分重量を考慮して補正した値である. 図-1から焼却温度の増加に伴いILが増大していくことがわかる. 焼却温度が400℃を超えると, 無機物であるベントナイトにおいても質量が減少し始めている. 焼却温度が400℃以上でのILの増加は有機泥, ベントナイトとも同様の傾向にある. 高温 (400℃以上) で焼却すると, 有機泥に含まれる有機物のみならず, 無機鉱物も燃焼していると考えられる. そこで, 400℃で焼却したMUD-2に乾燥重量1gに対して溶液が30mlの割合で酸性溶液 (pH4.6) またはアルカリ溶液 (pH12.4) を添加し, 24時間後に400℃と600℃で焼却した. 図-2には強熱のみによる減量と溶液を添加した後の強熱減量の変化が比較されている. MUD-2は400℃の強熱により7.7%の減量, さらに600℃の強熱により5.3%が減量し, 強熱減量試験からは87%が無機物 (IL試験ではIL=13%) であると判断される. 図-2では, 酸性溶液を添加した場

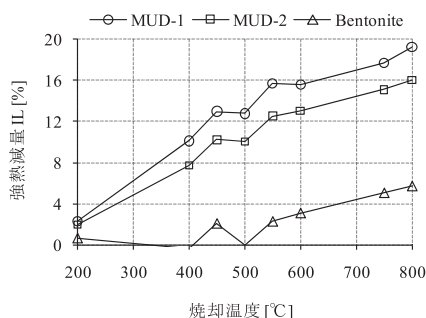


図-1 焼却による有機物の除去
(600℃焼却することで無機物であるベントナイトが3%減少)

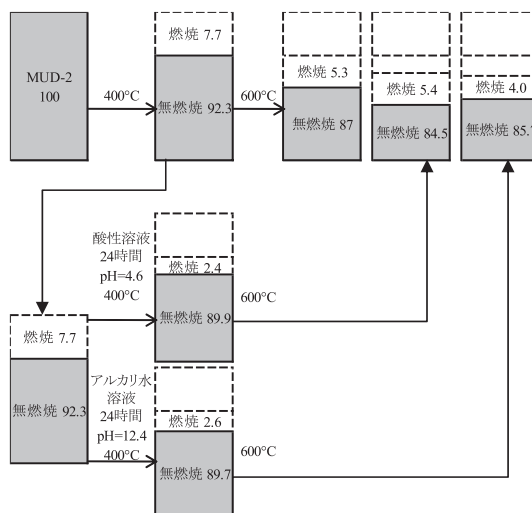


図-2 酸性・アルカリ溶液を添加した後の強熱減量の変化
(焼却温度400℃では有機物が残る)

合は400℃で焼却したMUD-2の残分はベントナイトの減量 (図-1) 無機物と考えられる試料においてもILが約2.4%減少し, 600℃ではさらにILが7.8%減少した. アルカリ溶液を添加した場合でも同様に400℃の焼却でILが2.6%減少し, 600℃では6.6%減少した. 酸とアルカリ溶液を加えた後に600℃の強熱によって添加しない場合に比較して1.3~2.5%多く減量分が現れている. 一方, 600℃でのベントナイトの減少量は約3% (図-1) であったが, 600℃でのILの変化が酸性溶液を添加した場合は

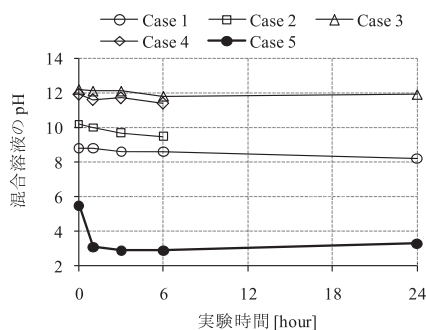
4.8%, アルカリ溶液を添加した場合には3.6%の減量であった。図-1と比較すると、分解剤を添加することで有機物以外の物質あるいは、土粒子に固着した有機物を除去しやすくなると考えられる。以上の結果から、400℃では有機物が完全に燃焼せず、アルカリ溶液、あるいは酸性剤を混合することによって有機物の燃焼を助長する可能性が高い。無機物であるベントナイトを400℃以上で焼却することにより減量分が現れ、さらに焼却温度を上昇させることによって減量分が増大することは400℃以上の強熱を与えることで無機物が焼却させることがわかる。この事実は一般的なIL試験では有機物量を正確に表していないことを示している。ただし、有機泥(MUD-2)では600℃による強熱減量値は分解剤を混合した結果と同程度の値(有機泥のIL値のパラツキの範囲内)であり、有機泥に含まれる有機物量の多さを代表していると考えられる。この結果を考慮して以下の分解剤による分解実験では、強熱減量値によって有機泥に含まれる有機物を完全に除去できることから有機物量をILによって表すことにする。

4. アルカリ溶液・酸性溶液による有機物の除去

(1) 混合溶液のpHの変化

有機泥に分解溶液(アルカリ溶液、または酸性溶液)を混合し、約3時間毎に混合溶液のpHを測定した。図-3は実験開始からの混合溶液のpHの変化を示している。弱酸性～中性の有機泥に純水(Case 1)およびアルカリ溶液(Case 2～4)を混合すると6時間までのpHがほぼ同じ勾配で減少することがわかる。さらに、pHを12.4のアルカリ溶液に混合したCase 3と、有機泥量を増大させたCase 4(混合直後のpHが12.0)のpHの減少がほぼ同じであるため、pHの減少は混合する有機泥量に依存しないと考えられる。これに対し、酸性溶液を混合する(Case 5, pHが4.6)と混合直後のpHが3.0まで大きく減少しており、アルカリ剤と酸化剤では有機物の反応機構が異なることがわかる。酸化剤のpHは5.5であったのが、有機泥を混合することでpHが3.0まで低下するのは有機物の分解によって水素イオンが発生するためである。

松田ら(2002)は汚泥にアルカリ剤(NaOH)を混入することにより、余剰活性汚泥の分解が起こり、硝酸性窒素が生成されるため、汚泥のpHが急激に低下することを示している。すなわち、アルカリ剤の混合によって有機泥が分解することにより、水素イオンが発生し、混合溶液のpHを減少させる。本実験でアルカリ剤を用いた場合(pH8.0以上)に混合溶液のpHの減少したのは有機泥の分解によると考えられるが、酸性溶液に比較して分解量が少ないことがわかる。



実験時間0のpHは混合直後のpHを示す

図-3 混合溶液のpHの時間的変化
(酸性溶液を用いた場合はpHの減少量が大きい)

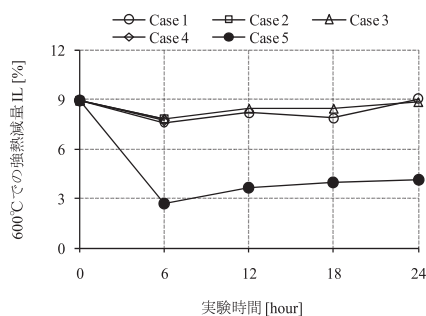


図-4 600℃での強熱減量(IL)の時間的変化
(酸性溶液を用いた場合は強熱減量が大きく減少する。)

(2) 分解剤の混入による有機物量の変化

有機泥のILの時間的変化を図-4に示している。図-4ではアルカリ性を持つCase 2～4と純水で混合したCase 1のILの減量と同じ値をとっていることから、アルカリ剤は有機泥の直接的な分解には効果がないと考えられる。ただし、ここで行ったIL試験では間隙水と有機泥を遠心分離しており、強熱減量分には溶存態有機物が含まれていないことに注意を要する。なお、酸性溶液を混合したCase 5で残留する減量分の約3%は3章の結果を考慮すれば難分解有機物、あるいは土粒子に固着する有機物であると考えられる。

(3) 有機泥の構成物質(炭素・窒素)の変化

有機泥の懸濁有機炭素(POC)、および懸濁有機窒素(PON)の時間的変化を図-5、および図-6に示している。Case 1～4ではPOC、PONが減少せず、酸性溶液を混合したCase 5のみ減少している。ILの減量結果と同様に酸化剤を混合すると、有機泥の分解により、POC、PONが減少したのに対し、アルカリ剤に有機泥を混合してもPOC、PONに変化がないことから、アルカリ剤は有機泥そのもの(間隙水を遠心分離した有機泥)の化学変化を引き起こさないことがわかる。

(4) 混合後の有機泥の粒子形状と粒度分布の変化

有機泥は土粒子に有機物が付着するフロック粒子であ

ることから、有機物が分解、あるいは有機物の分離が起これば、有機泥の粒度分布（粒径）は変化しなければならない。図-7に実験開始から24時間後の有機泥の粒度分布の変化、図-8に実験開始から24時間後の分解剤を混合する前後の有機泥の顕微鏡写真（(a)混合前、(b)Case3、(c)Case5）を示した。酸化剤を混合（Case 5）した場合には大径粒子が小径粒子に分解されている。酸性溶液を混合する前後の粒度分布が大きく変化し、顕微鏡写真（図-8 (c)）から粒子形状の変化が確認でき、有機泥に付着した有機物が分解されたことがわかる。

強アルカリ性を示すアルカリ溶液（Case 3）を混合した場合には、pHの低下が小さく（図-3）、このpHの低下は土粒子に付着した有機物を分解していない。顕微鏡写真より、アルカリ剤の混合前（図-8 (a)）に比較して、Case 3（図-8 (b)）の粒子形状は変化しているが、酸化剤を混合した場合ほど小径粒子が増加しておらず、粒度分布測定時に照射される光波では捉えることのできない網目構造を持つ物質によって個々の粒子が結合していると考えられる。アルカリ剤はこの網目構造を融解させる働きを持っており、pHの低下は網目構造が破壊されることによって生じていると推定できる。

(5) 混合溶液のアンモニア性窒素と溶存態有機炭素

有機泥が分解されると、有機泥に含まれる窒素が好気性消化によって、有機窒素として液中に放出され、他の生物によってアンモニア性窒素とリン酸塩に変換される（Matsudaら、1988）。図-9は混合水溶液のアンモニア性窒素を示している。この図からCase 5では、混合溶液にアンモニア性窒素が大きく増加しており、有機泥の分解によって放出されていることを確認できた。

図-10は実験開始から混合溶液中に有機泥から溶出した溶存態有機炭素（DOC）量を示している。図ではCase 5の結果は右軸に対応している。アルカリ溶液によるDOCの溶出は酸性溶液によるDOCの溶出量の1/8であるが、アルカリ溶液中でもDOCが増加しており、溶存態有機物の分離があることが確認できる。

pHが高いCase 3ではDOCの増加量が大きく、強アル

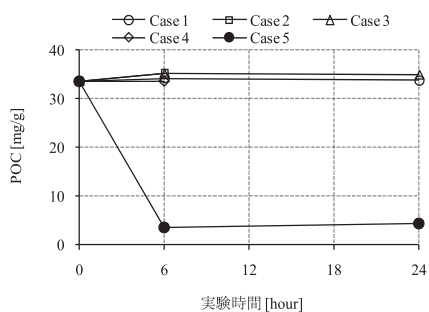


図-5 有機泥に含まれる炭素（POC）の時間的変化（酸性溶液を用いた場合はPOCが大きく減少）

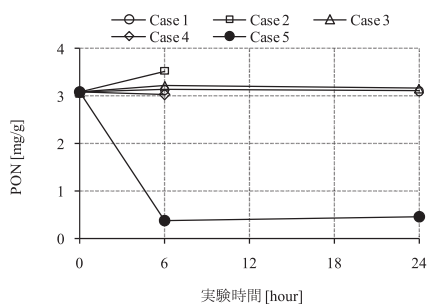


図-6 有機泥に含まれる窒素(PON)の時間的変化

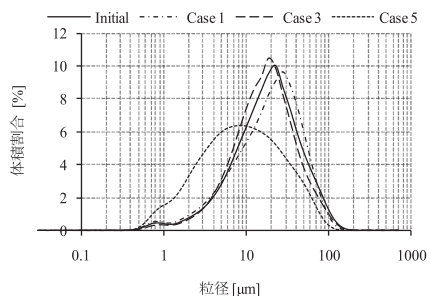


図-7 実験開始から24時間後の有機泥粒度分布の変化（Case1 とCase3 は粒度分布を変化させない）

カリ性によって溶存態有機物の分離が促進されると考えられる。また、Case 5のDOCが大きく増加するのは、有機泥に含まれる溶存態有機物のみならず、有機泥粒子に

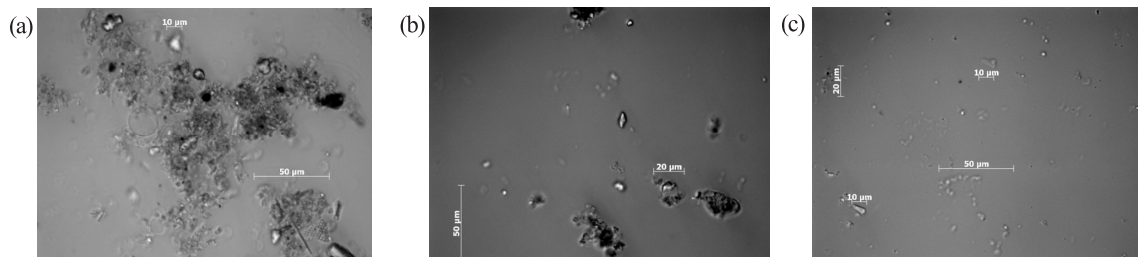
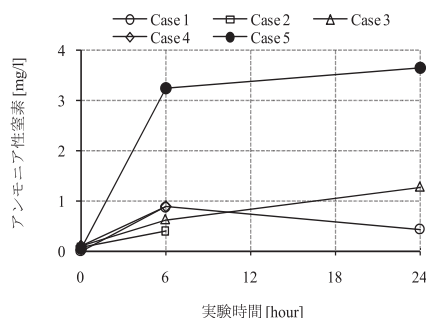
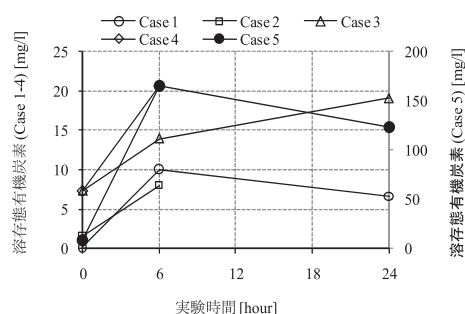


図-8 酸化剤・アルカリ剤を混合前と混合後24時間経過後の有機泥の顕微鏡写真（(a)混合前、(b)Case3、(c)Case5（酸化剤、アルカリ剤の混合前後で粒子径や形状が異なる）



実験時間0の値は実験に用いた溶液の値である

図-9 混合水溶液のアンモニア性窒素の時間的変化。
(アルカリ溶液を用いた場合はアンモニア性窒素量が少ない)



実験時間0の値は実験に使用した溶液の値である

図-10 混合溶液の溶存態有機炭素 (DOC) の時間的変化
(pHが高いアルカリ溶液では溶解性有機物の分離が促進される)

付着した有機物も分解されることで有機泥の構造が壊され (図-8 (c)), 溶存態有機物が大きく溶出すると考えられる。

5. おわりに

アルカリ、酸化剤による海田湾海底泥の分解・分離特性を明らかにすることを目的として、室内実験を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 有機泥のIL試験では有機物量を正確に測定できないが、600℃による強熱減量値はアルカリ、酸化剤を混合した結果と同程度の値 (有機泥のIL値のバラツキの範囲内) であり、有機泥に含まれる有機物量を代表できていることが示唆された。
- (2) 有機泥に酸化剤を混合する場合にはpHの減少を伴っており、有機泥に付着した有機物が分解され (難分解有機物が3%残留)、有機泥の性状 (粒径、有機物量、分解度) が変化することがわかった。
- (3) 有機泥には溶存態有機物あるいは個々の粒子を網状に付着させる懸濁態有機物が含まれており、有機泥にアルカリ剤を混合することでこれらの有機物を溶液中に溶出する。なお、この分解は粒子状の有機泥の性状に影響を及ぼさず、アルカリ剤は有機泥に含まれる溶存態有機物、または小径粒子の懸濁態有機物の分離を

促進する効果があることがわかった。

謝辞：本研究は、科学研究費補助金 (代表者：日比野忠史) による助成を受けた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 長谷川 進・三浦雅彦・桂 健治・横山英樹 (1995): 好熱性微生物による有機性汚泥の分解, 日本生物工学会大会講演要旨集, 平成7年度, p. 233.
- 松田 晃・川崎健二・平井加奈子・中原靖尚 (2002): 余剰活性汚泥の回分式好気性消化に及ぼすpHの影響, 化学工学論文集, 第28巻, 第5号, pp. 612-617.
- Park, J., Y. U. Kim, J. S. Lee and M. C. Wang (2008): 生活汚泥処理における超音波の効果, 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム講演論文集, Vol. 29, pp: 307-308.
- Matsuda, A., T. Ide and S. Fujii (1988): Behavior of nitrogen and phosphorus during batch aerobic digestion of waste activated sludge ? continuous aeration and intermittent aeration by control of DO, Water Research, Vol. 22, pp: 1495-1501.
- Katsura, K., M. Miura and S. Hasegawa (1998): An activated sludge process without excess sludge production applying thermophilic aerobic sludge digestion, Journal of Japan Society on Water Environment, Vol. 21, pp. 360-366.
- Motonobu, G., N. Takatsuku, K. Satoshi Akio and H. Tsutomu (1997): Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 30(5), pp. 813-818.