

滋賀県 正会員 瓜生昌弘
京都大学工学部 正会員 寺島 素

1. はじめに

本研究においては、底質による栄養塩としての窒素、リンの吸着保持の特性と、底質からの溶出に関して基礎的な研究を行った。すなわち、①環境底質および底質の主要な組成成分としての粘土鉱物による栄養塩類の吸着保持特性、および吸着保持ならびに脱着におよぼす因子について実験的に検討した。②底質から水中への物質の移行の機構を物理化学的な脱着による短期的補給と、有機物分解等を含めた長期的補給現象とに分けてモデル化し、人工的に合成した底質を用い、実験的検討を加えた。さらに上層水が好気状態にある場合、リンの溶出を制限する底質表層の好気層形成についてその定量化を試みた。

2. 底質および粘土鉱物による窒素、リンの吸脱着

2-1 実験方法 吸着実験には、1 l のガラスビーカーに琵琶湖北湖で採取した底質あるいは粘土鉱物 5 g (乾重) および蒸留水 1 l を加え実験装置とした。これにリン酸-カリウム 1000 mg P₂O₅/l 溶液を少量ずつ加えてジャーテスターで攪拌し、平衡状態に達した後の液中の P₂O₅ 濃度を測定した。また粘土鉱物としては底質中の粘土鉱物 (以下底質粘土と呼ぶ) カオリン、ベントナイトを試料として用いた。なお底質粘土は、乾泥を 600°C で強熱した後、酸化溶性の物質を除去し、試料として用いた。また粘土鉱物について pH の P₂O₅ 吸着におよぼす影響を調べた。NH₄-N の吸着実験も上記と同様の操作で行った。P₂O₅ 脱着実験は、三角フラスコに泥試料を適量とり、蒸留水中に分散させた後、遠心分離、ろ過による固液分離を行い、ろ液を測定して乾泥あたりの脱着量を求めた。また共存イオンの影響を調べる目的で Cl⁻、SO₄²⁻、S²⁻ 等各イオンを含む溶液について同様な実験を行った。

NH₄-N の脱着に関しても同様の操作で実験を行ったが、分散溶

液として蒸留水、0.1N 酢酸ナトリウム、0.1N 酢酸マグネシウムの各溶液を用いた。

2-2 実験結果と考察

① P₂O₅ 吸着実験の結果と考察 : 底質 (湿泥、乾泥)、底質粘土、カオリンによる P₂O₅ 吸着等温線を図-1 に示す。底質はいずれもフロイドリヒ型吸着等温式によく適合している。(湿泥で $\theta = 1.772 C^{0.774}$ 相関係数 $r = 0.992$, 乾泥で $\theta = 1.66 C^{0.0866}$ $r = 0.972$, 底質粘土で $\theta = 0.333 C^{0.567}$ $r = 0.943$) 湿泥、乾泥ともほぼ同じ程度の吸着能をもち、乾燥による底質の性状の変化は P₂O₅ 吸着にはほとんど影響をおよぼしていない。さらに底質粘土が底質による P₂O₅ 吸着能のうちで大きな割合を占めていることがわかる。pH の P₂O₅ 吸着におよぼす影響を図-2 に示す。この実験には試料としてカオリン、ベントナイトを用いたが、粘土鉱物による P₂O₅ 吸着は pH の影響を大きくつけることがわかる。また pH 4~5 の付近で最大吸着が生じていることは、これらの粘土鉱物中の Al 塩によるものと推定される。図-3 に P₂O₅ 脱着実験の結果を示す。蒸留水中に底質を分散させてもほとんど脱着はおこらず、また、Cl⁻、SO₄²⁻ イオンが共存する場合の影響についても、これらは P₂O₅ の脱着にはほとんど無関係であるという結

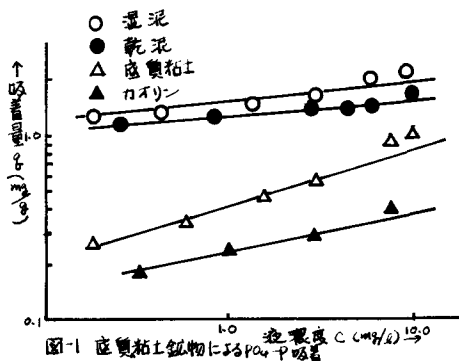


図-1 底質粘土鉱物による P₂O₅ 吸着

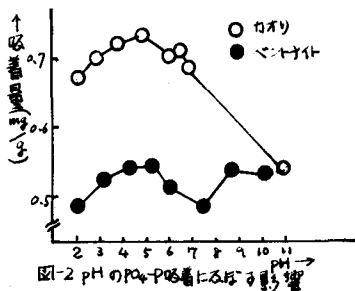


図-2 pH の P₂O₅ 吸着に及ぼす影響

果が得られた。しかし、 S^{2-} イオンの影響は顕著で含有量の約30%が10回の抽出操作で液中に分離された。このことは底質中のリンの存在形態と密接な関連があるものと思われる。

② NH_3-N の吸脱着実験の結果と考察

低濃度領域において、底質-水の分散系では NH_3-N の吸着は生じず、逆に固相から液相への移行が生じる。表-1 に脱着実験用各溶液に底質を分散させた場合の脱着量を示す。ほぼ一、二回の操作で抽出されている。そして共存イオンの影響が大きく、このことから NH_3-N の脱着はイオン交換的な反応であることがわかる。

3. 溶出機構の理論的考察

底質内における物質移動が Fick の拡散方程式に従う場合、底質固相から液相への物質の供給速度を $\frac{dQ}{dt}$ 、液相における分解などを含む物質の消滅速度を $-dR/dt$ とすると、物質移動の基礎方程式は式(1)のようになる。固相単位体積当りの着目物質の濃度を q (mg/cm^3) とすると、 $\frac{dQ}{dt}$ は式(2)となり、最も簡単な一次反応の場合には、式(3)のように表現することとなる。また同様に $\frac{dR}{dt}$ は一次反応で表現できる場合は式(4)のようになる。式(1)~(4)より得られる式は固相における有機物分解などを含めた長期的補給機構を考える場合の拡散溶出の基本モデルの一つである。なお固相における有機物分解を無視でき、固液間に吸着平衡のみなりたっている場合は式(6)のように表わすこととなる。本研究においては固相における有機物分解を含めた長期的補給機構を考察するため次のような実験を行った。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1-f}{\gamma} \frac{\partial Q}{\partial t} - \frac{\partial R}{\partial t} \quad \dots (1) \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{dR}{dt} \quad \dots (2)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -k_d Q = k_f q \quad \dots (3) \quad \frac{dR}{dt} = k_r C \quad \dots (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{1-f}{\gamma} \frac{\partial Q}{\partial t} - k_r C \\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= -k_d Q \end{aligned} \right\} (5) \quad \left(1 + \frac{1-f}{\gamma} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - k_r C \quad \dots (6)$$

D : 拡散係数 f : 空隙率 q : 固相濃度 C : 液相濃度 k_d, k_r : 分解速度定数 K_d : 分配係数

リ-溶出に関しては底質表層に形成される好気層の影響が大きく、溶出の定量化に先立って好気層の定量的取扱いが必要である。底質の酸素吸収速度上層水の酸素の収支については式(7)が成立する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - r = k_d q_0 - k_r C \quad \dots (7) \quad \text{ここで } D_0: \text{酸素の拡散係数, } C: \text{固相水中有機物濃度, } r: \frac{1}{\gamma} \frac{dQ}{dt}, k_d, k_r: \text{分解速度定数}$$

上層水の O_2 濃度一定の場合を考える。底質の好気層の厚さは一般に小さく $C = C_s(\text{const.})$ とおくことのできる。式(7)は $D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - K = 0$ $K = r - k_d q_0 + k_r C_s$ $\dots (8)$ となり $z=0$ で $C=C_0$, $z=L$ で $C=0$ (L: 好気層の厚) で式(8)を解くと $L = \sqrt{\frac{2D_0 K}{C_0}}$ が得られる。この点についても以下で実験的に検討した。

4. 合成底質による静置溶出実験

3000 ppm. で速心脱水した消化汚泥と豊浦標準砂を適当に混合し、強熱減量1%, 2%, 4%, 8%の合成底質を作り静置溶出実験を行った。上層水を嫌気状態に維持したときの PO_4-P の溶出量の経時変化を図-4に、 NH_3-N の溶出量の経時変化を図-5に示す。初期に間隙水中に存在していた N, P が拡散によって溶出し、その後の溶出する方向前節で述べたことは一次反応では近似できる。さらに上層水を好気状態に維持したときの好気層の形成も定常状態においては定量的に取扱えることが利用した。詳細は講演時に述べる予定である。

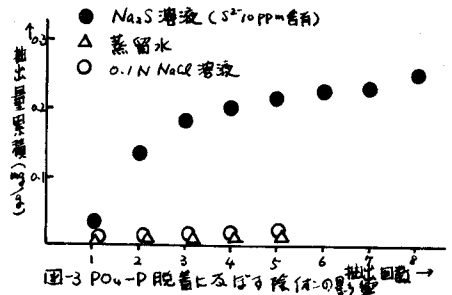


図-3 PO_4-P 脱着による液相の影響

表-1 NH_3-N 脱着実験結果

抽出回数	蒸留水に抽出量 (mg/g)	0.1N 酢酸ナトリウムに抽出量 (mg/g)	0.1N 酢酸ナトリウムに抽出量 (mg/g)
1	0.053	0.148	0.156
2	0.072	0.227	0.260
3	0.073	0.256	0.270

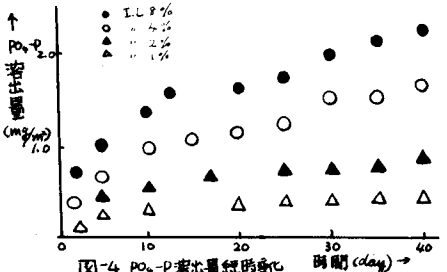


図-4 PO_4-P 溶出量経時変化

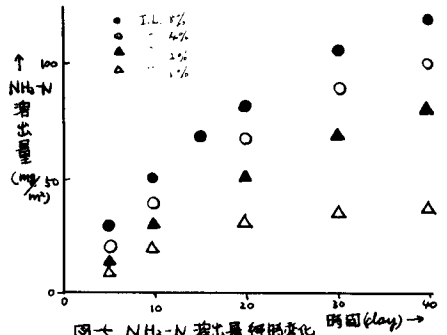


図-5 NH_3-N 溶出量経時変化