

福井高専 学生会員 宇野宏司  
福井高専 正会員 奥村充司

### 1.はじめに

農薬の浄水処理過程における挙動とその除去については多くの研究成果が得られている。とくに浄水には欠かせない塩素処理における反応生成物、オゾン処理、活性炭吸着、生物活性炭処理などによる処理の可能性について研究されている。一方、これらの処理の前処理あるいは比較的安価な処理法として生物処理を位置づけ、上水臭気やアンモニアの除去の研究も進められている<sup>1)</sup>。著者らは、これまで農薬類の河川における自浄作用に着目し、河床泥を用いて生物分解実験を行い、MgおよびMg/Ca比が生分解性を左右しているとの知見を得た。<sup>2)</sup>本研究は、河床泥による生物処理の際に、pH,MgおよびCaを如何に最適条件に制御するかについて実験を行った。制御の目的として(1)装置内のMg濃度をできるだけ高める(2)Mg/Ca比を高める(3)pHの変動を小さくする(4)pHを最適領域に制御するを挙げる。そのための手法として、(1)Mgを溶液として添加する(2)泥中に保持されているMgをCaCO<sub>3</sub>を添加することで溶出させる(3)泥の量を確保し泥の性状（塩基飽和度）を制御することで装置内のpHをコントロールするについて検討した。ただし、装置は図1に示すようなアクセレータを採用した。

### 2.実験方法

2.1 水および泥試料：試水は水道水を用いた。これは河川伏流水を原水としておりCa硬度45~50 ppm, Mg硬度15~20 ppmである。泥は水道水源である河川の河床泥および流域の水田土壤を採取し、110°Cで乾燥後2mmのふるいを通過したものを試料とした。

2.2 分析方法：pHはFisher Scientific社のaccumet model10を用い、センサーをアクセレータ内に設置して測定した。流出水は一定時間ごとに採水し、流量とCa,Mg硬度を測定した。硬度は上水試験法に基づきキレート滴定法で行った。ただし、流出水には若干の泥由来の浮遊物を含んでおり、0.45 μmのメンブランフィルターで濾過して試料とした。

2.3 装置特性実験：塩化マグネシウム6水和物（ナカライトスク製特級）を用いて、Mg硬度を50 ppmとなるように水道水に添加した。初め、水道水で満たしたアクセレータに48 ml/minの流量で試水を連続的に流入させる。流出水の硬度を測定し、反応を無視できる場合の基本的な装置特性を把握する。

2.4 Mg添加実験：泥を350 g / 20.8 l添加し、水道水を通水後、上記の試水を通水し、流出水の各硬度を測定する。さらに、再び水道水に切り替えて各硬度の変化を測定する。

2.5 CaCO<sub>3</sub>添加実験：2.4の実験の後、さらに炭酸カルシウム（ナカライトスク製特級）100 g を添加し、これに伴う流出水の硬度の変化を測定する。この実験は、泥中のMgと添加したCaのイオン交換によるMgの増加を期待するものである。

### 3. 流出水のMg,Ca予測モデル式

流出水のMg,Ca濃度を予測する式として（1）式を用いる。本式は装置内の物質量の時間変化を物質収支式で示したものである。装置内の反応は（2）式で表す。この反応は、泥表面でのイオン交換反応が主であり、泥表面の交換性塩基あるいは塩基飽和度および水中濃度とによって決定される。

#### 3.1 Mg,Ca水中濃度予測式

$$\frac{dc}{dt} = (c_{in} - c) - \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

c : 水中Mg, Ca濃度[mg/l] q : 交換性Mg, Ca濃度[mg/kg] c<sub>in</sub> : 流入Mg, Ca濃度[mg/l]  
T : 無次元化された流出比(- Qt/V) Q : 流入量[1/hr] t : 時間[hr] V : 装置容積[1]

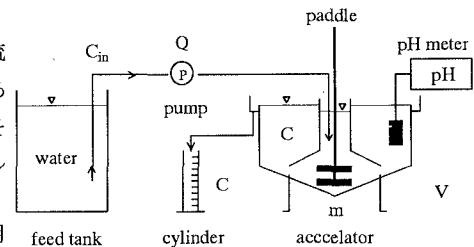


図1 実験装置と試水の流れ

## 3.2 泥表面とのイオン交換平衡式

$$q = Kc$$

$q$ ：平衡交換性Mg, Ca濃度[mg/kg]  $c$ ：水中Mg, Ca濃度[mg/l]  $K$ ：平衡定数[1/kg]

## 4. 実験結果と考察

図2、図3に実験結果を示す。実記号で示したものがCa硬度で、白抜きのものがMg硬度の変化である。横軸はQt/Vで無次元化している。Ca硬度は実験開始後僅かに上昇している。装置特性把握実験では送水チューブへの吸着および脱着の影響と考えられる。泥添加実験では泥表面のMgとのイオン交換により濃度の上昇したと考えられる。図2実線で示したように、2.3の実験結果におけるMg硬度は(1)式において反応項を無視した結果とほぼ一致した。さらに河床泥を添加したものより水田土壤の方が流出に遅れを生じている。これは(2)式においてKの値が水田土壤の方が大きいためであり、河床泥で10、水田土壤で30という値であった。すなわち水田土壤は塩基飽和度が低く、Mg, Ca吸收型、河床泥は塩基飽和度が高くMg, Caの交換型であるといえる。このことはpH値にも表れており、水田土壤では初期の6.9からMg, Caの取り込みにより塩基飽和度が増し pHも7.6まで上昇していた。

一方、河床泥はpHはほぼ7.6で一定であり、塩基飽和度の増加は僅かであったことが分かる。したがって、本装置内のpHのコントロールはMg, Caを制御することで可能であり、pHを低下させる場合は酸の添加によるこれらイオンの溶脱あるいは酸性泥の添加により実現できる。図2および図3の後半部が炭酸カルシウムを添加した結果である。これよりCa硬度,Mg硬度も上昇しており、あわせて約10 mg/lの硬度上昇であり、それ自体が問題になるレベルではない。また、Mgを溶出させる効果があることがみてとれるが、図4に示すようにMg/Ca比を高める効果はなかった。炭酸カルシウム添加によるpH変化は水田土壤では速やかに上昇したのに対して、河床泥では緩やかに変化した。

## 5. まとめ

本研究の成果として、(1)水中のMg, Ca濃度を制御する場合に、流入水中に直接添加する方法と、難水溶性の炭酸カルシウムを泥に添加しイオン交換によってMgの濃度を高める方法を検討した(2)装置内のpH制御を泥の物理的特性としての2価のカチオンであるMg, Caの飽和度により制御できることを明らかにした点を挙げることができる。今後の課題として(1)この成果をpH, Mg, Caを制御する具体的な技術へ発展させること(2)農薬の生分解におけるpH, Mg, Caの制御の効果を本装置を用いて実証すること(3)硬度の上昇と他の陽イオンすなわち重金属類の溶出の程度を把握し水道水質基準との比較により安全性を検討すること等を挙げて本研究のまとめとする。

謝辞 本研究のテーマと御助言を賜りました京都大学工学部住友恒教授に心より謝意を表します。

1) 住友恒：生物高度処理における臭気とアンモニアの同時分解、水道協会雑誌、第62巻、第11号、p13～p17, 1993

2) 奥村充司：河川における農薬の自浄能とくに吸着・馴致現象におけるpH, Mg, Caの影響、第50回土木学会年講第II部門、1995

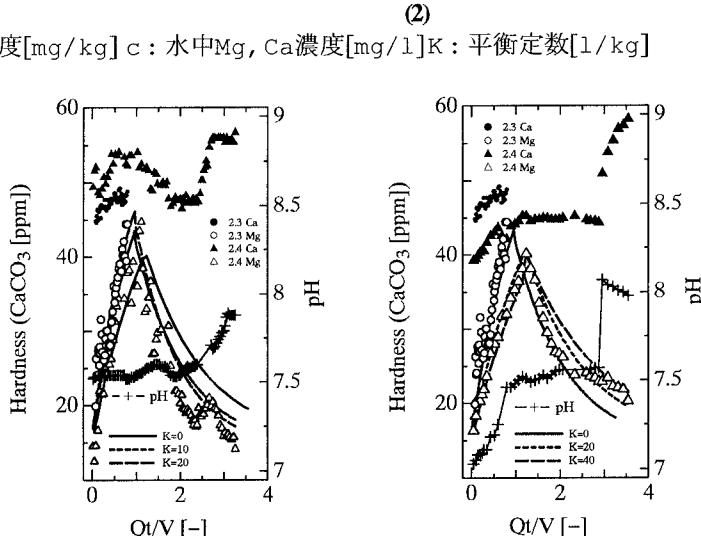


図2 装置内のpH,Mg,Caの変化  
(河床泥)

図3 装置内のpH,Mg,Caの変化  
(水田土壤)

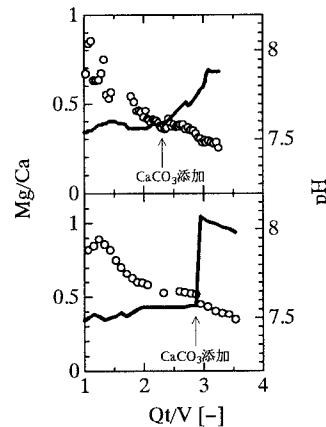


図4 CaCO<sub>3</sub>添加後の装置内の  
pH,Mg,Ca変化