

底泥内部における吸脱着を伴う物質移動について

大分高専 正 員 東野 誠
神戸大学工学部 正 員 神田 徹

1. はじめに

筆者らは、底泥による溶存酸素(DO)の消費や底泥からの溶解性有機物質、栄養塩等の溶出を水・底泥間での溶質の移動に起因する水質問題というように捉えて検討を行っている。ところで、水・底泥間での溶質の移動フラックスは底泥直上の流れ場における物質移動と底泥内部における物質移動の双方に規定されるが、後者に関しては未解明な点も少なくない。そこで、本研究では底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いて吸着実験を行い、両者の間の吸脱着の特性について調べるとともに、底泥内部における吸脱着を伴う物質移動過程について考察した。

2. 底泥内部における溶質濃度分布

筆者らは、底泥内部における物質移動について、化学的な物質変換や微生物の代謝等を考慮せず、底泥粒子と溶質との間の吸脱着と物質の移動のみを考えた解析を行った。その際、底泥粒子と溶質との間の吸脱着過程に対して Langmuir モデルを用いれば、溶質濃度分布 $C(y)$ は次式で表される¹⁾。

$$C(y) = C_{-\infty} + \left[(C_w - C_{-\infty}) + \left\{ \frac{k_1/k_2 C_{-\infty} + 1}{k_1/k_2 (\alpha^2 - 1)} + \frac{C_w - C_{-\infty}}{\alpha(\alpha + 2)} \right\} Q_* \right] e^{\lambda y} - \frac{k_1/k_2 C_{-\infty} + 1}{k_1/k_2 (\alpha^2 - 1)} Q_* e^{\gamma y} - \frac{C_w - C_{-\infty}}{\alpha(\alpha + 2)} Q_* e^{(\gamma + \lambda)y} \quad (1)$$

ここに、 $C_{-\infty}$ ：底泥間隙水中の溶質濃度、 C_w ：水・底泥境界面での溶質濃度、 k_1 ：吸着速度定数、 k_2 ：脱着速度定数、 q_m ：溶質の飽和吸着量である。なお、 λ は次式で与えられる。

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_1}{\phi D} \left(1 - \frac{q_e}{q_m} \right)} \quad (2)$$

ここに、 ϕ ：底泥の空隙率、 D ：溶質の分子拡散係数、 q_e ：平衡吸着量、また、 $\gamma = \alpha \lambda$ (α ：定数)である。さらに、(1)式中の Q_* は次式で定義される無次元吸着パラメータである。

$$Q_* = \frac{q_w/q_e - 1}{q_m/q_e - 1} \quad (3)$$

上式中の q_w は界面での溶質吸着量である。

本モデル中には k_1 、 k_2 、 q_m 等のモデルパラメータが含まれる。これらの値は底泥粒子と溶質との間の吸脱着特性によって定まる。

3. 吸着実験

(1) 実験方法

実験装置は 5l のビーカーを用いた回分装置である。所定の濃度に調整したメチレンブルー水溶液(5l)にカオリナイトを投入して、マグネチックスターラで攪拌した。攪拌開始後、所定の時間にサンプルを採取し、24 時間静置してカオリナイトを沈降分離させた後、上澄液の吸光度を光電分光光度計により測定した。なお、吸着実験は種々のメチレンブルー濃度(調整時) C_0 、および含水比 w について実施した。

(2) 吸脱着特性

図-1 にサンプル中のメチレンブルー濃度の経時変化を示す。いずれの実験においても、カオリナイトとメチレンブルーの間の吸脱着は実験開始から 30 分以内で急激に濃度が低下し、その後、緩やかに変化する。これより、両者の間の吸脱着は、初期の非常に速い反応とそれに続く比較的緩やかな反応機構とが絡み合った複合的な過程であると考えられる。これは、Langmuir モデルで表現されるような単純なものではなく、他の物理・化学的機構が内在する複雑なものと思われるが、

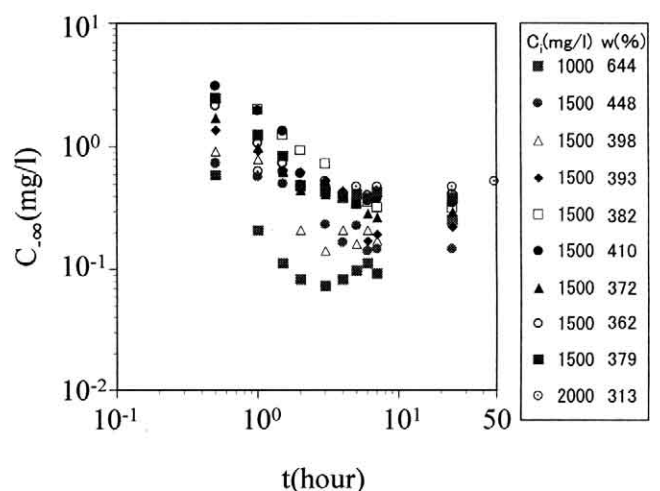


図-1 メチレンブルー濃度の経時変化

キーワード：底泥，溶出，水・底泥境界面，吸脱着

〒870-0152 大分市牧 1666 番地 TEL 097-552-7942 FAX 097-552-7949

両者の間の吸着平衡は Langmuir 式によく適合する²⁾ことを想起すれば、データ整理や解析に際して Langmuir のモデルを用いても、それ程、大きな誤差は生じないものと思われる。そこで、これらの吸脱着過程に Langmuir のモデルを適用すれば、実験時のメチレンブルー濃度 $C(t)$ の時間変化は次式で表される。

$$C(t) = \frac{1}{2\eta \left\{ 1 - \frac{2\eta C_i + \chi - \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}}{2\eta C_i + \chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}} \right\}} \cdot [-\chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi} + (\chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}) \cdot \frac{2\eta C_i + \chi - \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}}{2\eta C_i + \chi + \sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi}} e^{-\sqrt{\chi^2 - 4\eta\phi} t}] \quad (4)$$

ここに、

$$\eta = \frac{k_1 w}{100 \gamma_w q_m} \quad (5), \quad \chi = k_1 - \frac{k_1 C_i w}{100 \gamma_w q_m} + \frac{k_2 w}{100 \gamma_w q_m} \quad (6), \quad \phi = \frac{k_2 C_i w}{100 \gamma_w q_m} \quad (7)$$

実施した各吸着実験における実験値と上式(4)による推定値の誤差の2乗和を最小にするような k_1 , k_2 , q_m の値をシンプレックス法により同定した。

表-1 は得られた各実験における k_1 , k_2 , q_m の最適値を、表-2 は最大値、最小値および平均値を示したものである。これらの表より、吸着速度定数 k_1 は 903~1130 (1/hour) であるのに対して、脱着速度定数 k_2 は 41.5~124 (mg/l・1/hour) であり、吸着速度定数は脱着速度定数の 10 倍程度の値である。これは、実験開始後、初期の急激な間隙水メチレンブルーの濃度の低下(図-1)を想起すれば容易に予想される結果である。一方、飽和吸着量 q_m は 5.19~6.59 (mg/g) であり、筆者らによって得られている $q_m=5.08$ (mg/g)²⁾と比較して若干大きな値となつてはいるものの、ほぼ同レベルであると見なせる。

以上のように、 k_1 , k_2 , q_m とともに若干のバラツキは見られるものの、各パラメータに関しては実験ケースを通して、ほぼ統一的な値が得られていると思われる。そこで、 $k_1=1000$ (1/hour), $k_2=100$ (mg/l・1/hour), $q_m=5.08$ (mg/g) とすれば、以下の平衡吸着量 q_e と平衡濃度 C_∞ の関係式(Langmuir 吸着等温線)が得られる。

$$q_e = \frac{50.8 C_\infty}{10 C_\infty + 1} \quad (8)$$

一方、底泥材料としてカオリナイトを、溶質としてメチレンブルーを用いた吸着平衡に関する筆者らの実験結果によると、 $q_e \sim C_\infty$ 関係は次式で表される²⁾。

$$q_e = \frac{10.72 C_\infty}{2.11 C_\infty + 1} \quad (9)$$

図-2 は式(8), (9)で表される吸着等温線を上述の吸着平衡に関する実験値と併せて示したものである。この図より、平衡濃度 C_∞ が 10mg/l 以下では(8)式による推定値は(9)式による推定値よりも上方にプロットされるが、10mg/l 以上の C_∞ に対しては両者に差異が見られないのが確認できる。

以上のように、底泥内部における吸脱着を伴う物質移動過程の解析を行い、溶質濃度分布を定式化するとともに、吸着実験結果よりモデルパラメータを逆推定した。溶出フラックス推定に際しては、この解析結果と底泥直上の流れ場における物質移動の解析結果とを連立させて、溶出フラックスを定式化する必要がある。

参考文献

- 1) 東野 誠, 神田 徹: 溶解性物質の溶出過程における底泥内部での吸脱着の影響, 水工学論文集, 第 43 巻, pp.1019-1024, 1999.
- 2) 東野 誠, 神田 徹: 一方向流れ場における底泥から上層水への溶解性物質の溶出過程, 土木学会論文集, No.621/II-47, pp.167-177, 1999.

表-1 k_1 , k_2 , q_m の最適値

実験 No.	k_1 (1/h)	k_2 (mg/l・1/h)	q_m (mg/g)
1	1030	41.5	6.12
2	903	124	6.59
3	1120	89.9	6.00
4	1130	84.4	5.80
5	1100	124	5.69
6	1100	108	5.77
7	1010	60	5.35
8	1000	73.6	5.19
9	1000	73.6	5.39
10	999	57.5	5.77

表-2 吸着実験結果

	k_1	k_2	q_m
Max	1150	151	7.90
Min	825	41.5	5.19
Ave	1040	88.9	6.38

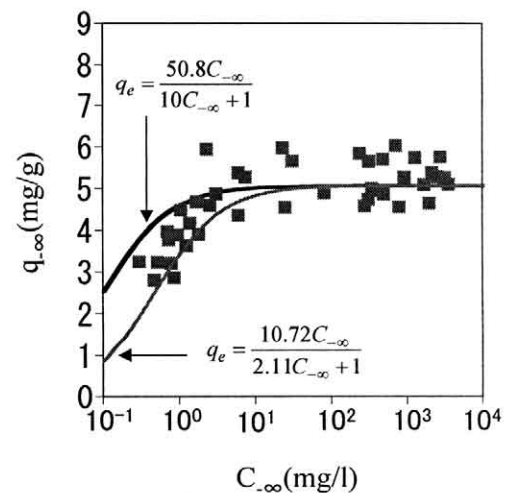


図-2 $q_e \sim C_\infty$ 関係