

1-11 底泥からの窒素、リンの溶出機構について

山口大学工学部 正 会員 中西 弘
 “ 浮田正天
 学生会員 ○天谷満徳

底泥から水中へ N 、 P の供給を底泥間隙水 N 、 P 濃度と水中 N 、 P 濃度との差による拡散溶出という観点から報告する。底泥から水中へ溶出する $T-N$ 、 $T-P$ の80%~100%は NH_3-N 、 PO_4-P であることを確認したので NH_3-N 、 PO_4-P について測定した。(以下 NH_3-N 、 PO_4-P を単に N 、 P と記す)

この N 、 P の拡散溶出は解析上、拡散と補給という二つの現象の統一されたものと考えることができよう。それは、底泥中では N 、 P は静電引力や結合力によって土粒子表面や表面付近に吸着吸引していて、間隙水濃度も場所的に変化があり(図1)現象としては、拡散によって間隙水濃度が減少し、それについて土粒子表面や表面付近に吸着、吸引されていた N 、 P が遊離する(これを便宜上補給と呼ぶ)という過程が考えられるからである。実験による底泥の遠心分離回転数と上澄液濃度との関係を図2に示すが、回転数が大きくなるにつれ濃度は高くなる傾向がある。我々はこれを、均一濃度の間隙水と土粒子表面の補給源とを想定したモデル化を考え解析を試みた。以下、拡散と補給について別々に述べ、最後に両者をまとめて全体的な溶出機構を評価してみる。

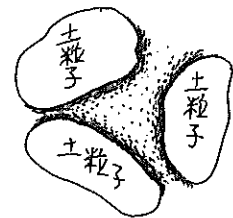


図1

1. 拡散

拡散機構を検討するには補給現象を持たない底泥間隙水中の塩素イオンの上層水(蒸留水)への拡散を見ればよい。

Fickの拡散法則の一次元の方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1) \quad \begin{array}{l} C: \text{塩素イオン濃度} \\ D: \text{分子拡散定数} \end{array}$$

である。底泥間隙水中の拡散にこれを適用するには次のような補正が必要であろう。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\beta \mu}{n} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2) \quad \begin{array}{l} \beta: \text{断面積にわたる空隙面積率} \\ n: \text{空隙率} \quad \mu: \text{通りにくさの係数} \end{array}$$

(2)式に初期条件 $C(x,0)=C_*$ 、境界条件 $C(0,t)=C_b$

$C(\infty,t)=C_*$ を与えて解き、溶出速度を $\beta D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$

で与えて0~ t 時間まで積分して溶出量 M を求めると、

$$M = 2 \left(\frac{\lambda \beta}{\mu n} \right)^{\frac{1}{2}} (C_* - C_b) t^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

底泥材料では $\beta \approx n$ と考えられるので

$$M = 2 \lambda \left(\frac{D}{\mu n} \right)^{\frac{1}{2}} (C_* - C_b) t^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

となる。また水中での拡散の方程式は(1)式を初期条件 $C(x,0)=C_0$ 、境界条件 $C(0,t)=C_b$ 、 $C(\infty,t)=C_0$ で解いて、

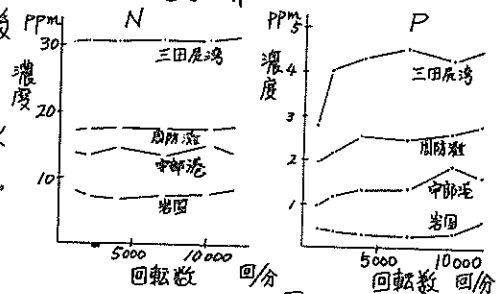


図2

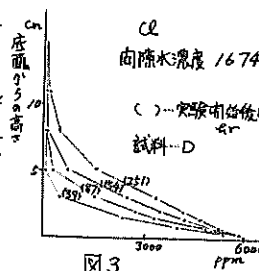


図3

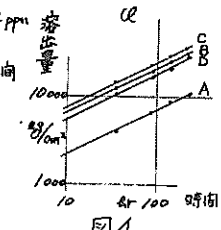


図4

NO	C_0 ppm	C_b ppm	C_* ppm	μ
A	8580	3000	2980	2.00
B	17470	6600	6630	1.61
C	17880	7200	7530	1.37
D	16740	6200	6290	1.59

表1



図5

$$M = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (C_b - C_0) t^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

となる。実験結果を図3, 4に、水中の濃度分布から推定した C_b の値, (5)式から逆算した C_b の値, また(4)式から求めた M の値を表1に示す。境界濃度 C_b はほぼ一定の条件を満たし理論的に求められる C_b の値とよく一致している。 $\ln M$ と $\ln t$ の関係も $1/2$ の勾配の直線によく一致している。これらのことから底泥間隙水中の拡散はほぼ(4)式のように表わせると考えてよさそう。

2. 補給

N , P の補給源濃度 (F : 便宜的に底泥単位容積当りで表わす) と間隙水濃度 (S) は平衡状態においては一定関係にあり、すなわち、 $F = S/\alpha$ (α : 平衡定数) であり、拡散溶出が進行しつつある過程ではこの平衡関係がくずれて、この平衡状態からのずれに応じた補給速度で補給がおこると考えれば、補給速度は単位容積当り $K(\alpha F - S)$ で表わせる。このような考えのもとで平衡定数 (α) と補給量 (F_0) を求める実験を以下のようにおこなった。
($X-1$) 回の抽出操作のくり返しによって $F_{X-1} = S_{X-1}/\alpha$ で平衡状態にある状態から間隙水の一部 (λ) を入れかえて間隙水濃度を S_{X-1} とすると $F_{X-1} \neq S_{X-1}/\alpha$ であるので補給がおこる。そして $F_X = S_X/\alpha$ なる新しい平衡状態で安定しようとする。(図5) これを式で表わすと、

$$S_X = \frac{1+\alpha\lambda}{1+\alpha\lambda} S_{X-1} \quad (6)$$

(4)式の差分方程式の解は

$$\frac{S_X}{S_0} = \left(\frac{1+\alpha\lambda}{1+\alpha\lambda} \right)^X \quad (7)$$

となる。すなわち $\ln(S_X/S_0)$ と X の関係を表わす直線の勾配から α が求まり $F_0 = S_0/\alpha$ から補給量 F_0 が求まる。

実験結果を図6に示す。 P については吸着機構が複雑なため、2時間では十分平衡状態にいたらないためか、予想していた直線関係は得られずまた不明であるが、 N についてはのみ α , F_0 を表2に示す。 K を求めるには、非平衡状態から平衡状態にいたる濃度の時間的変化を測定すればよい。理論的には、

初期濃度を F_0 , S_0 とすれば、

$$\begin{cases} \frac{dF}{dt} = K(\alpha F - S) \\ F_0 + \lambda S_0 = F + \lambda S \end{cases} \quad (8)$$

となりこれを解くと、

$$\ln \left[\frac{\alpha(F_0 + \lambda S_0) - (\alpha\lambda + 1)S}{\alpha F_0 - S_0} \right] = - \frac{\alpha\lambda + 1}{\lambda} K t \quad (9)$$

となる。実験結果の一例を図7に示すが、実験テクニックが十分に理論との関係を検討し得ていない。

3. 底泥からの N , P 溶出定量の試案と今後の問題

補給速度を $K(\alpha F - S)$ で表わせば補給源濃度の時間的変化との関係から $\partial F/\partial t = K(\alpha F - S)$ 。そして補給を含めた全体の拡散の方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{\lambda} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{K}{\lambda} (\alpha F - S) \quad (10)$$

と表わせる。 N , P の静置溶出実験の結果とこのような考え方を比較しながら今後検討してゆきたい。

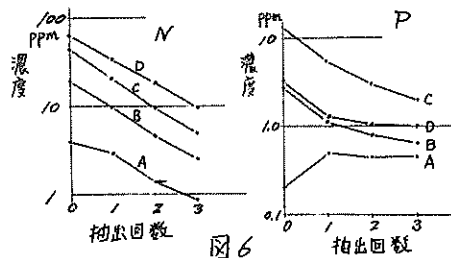


図6

N	α	F_0 (g/g)
A	1.13	3.46
B	0.81	30.6
C	0.99	53.3
D	0.77	92.2

表2

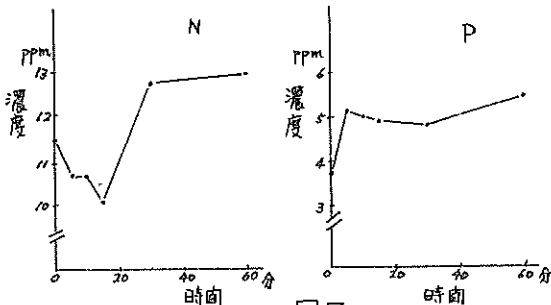


図7