

移流拡散浸透に伴う土壌内硝化過程

広島大学工学部 正員

寺西 靖治

山口 登志子

学生員 ○上野 忠彦

1. はじめに 下水の土壌処理法は、水域の富栄養化の原因となる下水中の N・P を除去する有効な処理法として注目されている。本研究は、とくに下水の土壌処理における N の除去に着目し、移流拡散浸透に伴う土壌内での硝化過程について明らかにする目的で、土壌カラムを用いて NH_4Cl 溶液の連続供給実験を行い、カラム内の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度分布を調べ、移流拡散方程式にもとづいて硝化過程における反応速度係数と求め理論値と実測値との比較検討を行、たものである。

2. 生物化学反応に伴う移流拡散方程式

生物化学反応に伴う

移流拡散方程式は次式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \Phi$$

ここに、 C は基質濃度、 D は拡散係数、 v は実流速、 Φ は微生物による基質の消費速度あるいは N 化合物の生成速度、 x は土壌内での距離、 t は時間である。微生物反応速度が基質濃度に比例する一次反応 ($\Phi = kC$) であると仮定し、硝化・脱窒過程として、 $\text{NH}_4\text{-N} [C_1] \xrightarrow{k_1} \text{NO}_2\text{-N} [C_2] \xrightarrow{k_2} \text{NO}_3\text{-N} [C_3] \xrightarrow{k_3} \text{N}_2\uparrow$ の反応系を考えると、定常状態 ($\partial C / \partial t = 0$) ではそれぞれ、次の方程式が得られる。

$$D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_1}{\partial x} = k_1 C_1 \quad (1)$$

$$D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_2}{\partial x} + k_1 C_1 = k_2 C_2 \quad (2)$$

$$D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_3}{\partial x} + k_2 C_2 = k_3 C_3 \quad (3)$$

拡散係数 D および実流速 v を測定し、実測データより C_1 に関する 1 階および 2 階の導関数を三次のスプライン関数によって求め、(1) 式の左辺に対して C_1 をプロットすればその傾きが k_1 となる。 k_2 、 k_3 も同様に求めて求めることができる。(1) 式を $C_1 = C_1^0 (X=0)$ 、 $C_1 = 0 (X=\infty)$ の境界条件で解くと解は次式で示される。

$$C_1(X) = C_1^0 \exp \left(\frac{X}{2D} [v - \sqrt{v^2 + 4Dk_1}] \right)$$

3. 実験装置

図-1 に示すように、土壌カラムは塩化ビニルパイプ (内径 20cm、長さ 120cm) に真砂を深さ 100cm に充てしめ、10cm 間隔で 9ヶ所、土壌溶液をサンプリングできるように塩化ビニルパイプ (内径 9mm、長さ 25cm) を通して恒温恒湿室内 (温度 28°C、湿度 80%) に鉛直に設置した。 NH_4Cl 溶液はマリオートサイフォンを用いて、電磁弁の開閉時間とバブルチューブの水位により供給速度を $12.7 \pm 0.4 \text{ l/day}$ に調整し、注射針 2本を供給口として連続的に供給した。

4. 実験方法

供給溶液の組成は表-1 に示す通りである。窒素濃度は 70 mg/l より

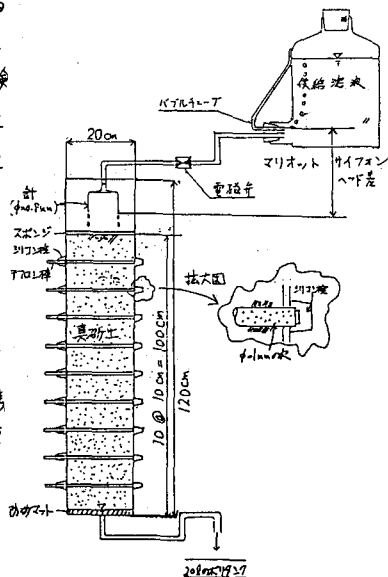


図-1 土壌カラムおよびマリオートサイフォン

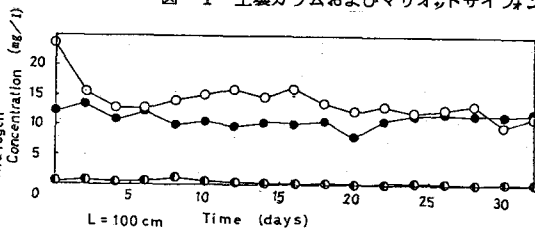


図-2 経日変化 (20 mg-N/l)

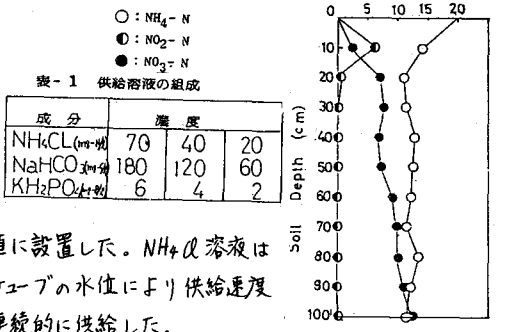


図-3 濃度分布 (20 mg-N/l)

表-1 供給溶液の組成

成分	濃度	濃度
NH_4Cl (mg/l)	70	40 20
NaHCO_3 (mg/l)	180	120 60
KH_2PO_4 (mg/l)	6	4 2

始めて硝化が定常に達した後、順次 40 mg/l , 20 mg/l と供給濃度を変えた。採水は1~2日間隔で行い、土壤溶液は真空ポンプ ($20 \sim 40 \text{ mmHg}$) で吸引して $2 \sim 3 \text{ ml}$ を採取し、ろ過した後各N成分 ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) について、流出水はさらに pH, EC, TN について水質分析を行った。

5. 結果および考察

図-2 に N 濃度 20 mg/l の場合の流出水の各 N 成分の経日変化を示す。各深さにおける N 成分濃度の経日変化がほとんどなくなり、値が一定となった状態を定常状態とみなした。図-3 に 20 mg/l の場合の定常時 (32日) における N 成分の濃度分布を示す。他の N 供給濃度についても定常時では図-3 とほぼ同様の傾向の濃度分布を示した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は深さ約 20 cm までは指数関数的に減少するが、それ以下の深さではほとんど変化しない。 $\text{NO}_2\text{-N}$ は硝化過程の中間生成物として通常は土壌内にはほとんど蓄積しないといわれるが、本実験では深さ 50 cm までは約 $5 \sim 6 \text{ mg/l}$ 程度検出された。 $\text{NO}_3\text{-N}$ はカラム下端方向に向けて濃度がしだいに増大し、流出水は約 12 mg/l であった。各 N 成分がこのような濃度分布となったのは N 供給速度が大于すぎてカラム内が酸素不足となり、硝化が十分に進まなかったためと考えられる。これらの実測データから硝化・脱窒過程における反応速度係数を2節で述べた方法により求めることが出来るが、実際には (1)~(3) 式の理論解から試算を行い、実測値と最もよく適合する値を定めた。図-4 に (1) 式の左辺対 C_1 (70 mg/l の場合) のプロットを示す。得られた反応速度係数 ($k_1 \sim k_3$) による $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度分布の理論曲線は図-5 の (a) となり、実測値と一致しない。そこで、 $\text{NH}_4\text{-N} [C_1] \xrightarrow{k_1} \text{NO}_2\text{-N} [C_2] \xrightarrow{k_2} \text{NO}_3\text{-N} [C_3]$ の反応経路を考え、 $\text{N}_2 \uparrow$ とすると、図-5 の (b) となり、実測値と一致する。したがってこの反応経路により、 40 mg/l , 20 mg/l の場合についても反応速度係数を求めると、図-6 に示すような各 N 成分の理論曲線が得られるが、いずれの場合にもとくに $\text{NH}_4\text{-N}$ については実測値との適合性が良くないことがわかる。この原因としては土壌中の微生物密度の不均一性、基質濃度が高すぎる、酸素不足などが考えられる。

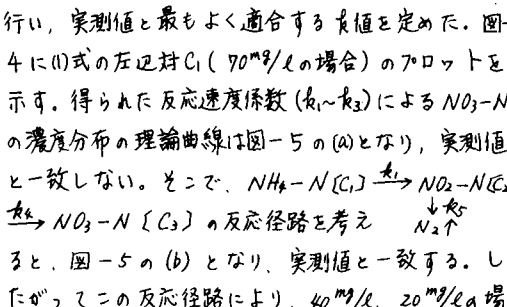


図-4 反応速度係数 k_1

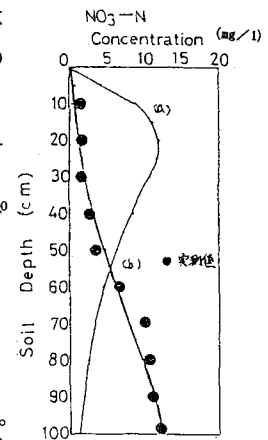


図-5 C_3 の理論曲線

図-4 に (1) 式の左辺対 C_1 (70 mg/l の場合) のプロットを示す。得られた反応速度係数 ($k_1 \sim k_3$) による $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度分布の理論曲線は図-5 の (a) となり、実測値と一致しない。そこで、 $\text{NH}_4\text{-N} [C_1] \xrightarrow{k_1} \text{NO}_2\text{-N} [C_2] \xrightarrow{k_2} \text{NO}_3\text{-N} [C_3]$ の反応経路を考え、 $\text{N}_2 \uparrow$ とすると、図-5 の (b) となり、実測値と一致する。したがってこの反応経路により、 40 mg/l , 20 mg/l の場合についても反応速度係数を求めると、図-6 に示すような各 N 成分の理論曲線が得られるが、いずれの場合にもとくに $\text{NH}_4\text{-N}$ については実測値との適合性が良くないことがわかる。この原因としては土壌中の微生物密度の不均一性、基質濃度が高すぎる、酸素不足などが考えられる。

6. おわりに

本研究において得られた結果を要約すると次のとおりである。

- 1) 供給した $\text{NH}_4\text{-N}$ は土壌内 20 cm の深さまでは指数関数的に減少するが、それ以下の深さではほとんど変化しない。
- 2) 土壌内で生成する $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度は供給する $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度を $20 \sim 70 \text{ mg/l}$ と変えてもほとんど変化せず約 12 mg/l で一定である。
- 3) 硝化過程における中間生成物として通常は土壌内にはほとんど蓄積しないといわれる $\text{NO}_2\text{-N}$ が $5 \sim 6 \text{ mg/l}$ 程度検出された。
- 4) 土壌内における硝化反応が定常に達する時間は $30 \sim 50$ 日程度であった。
- 5) 硝化・脱窒の反応経路としては、 $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ が考えられる。

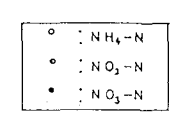
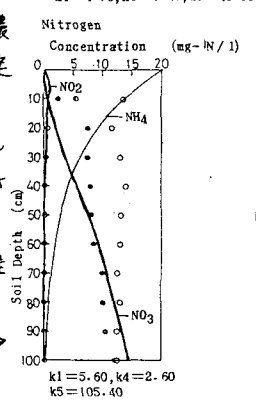
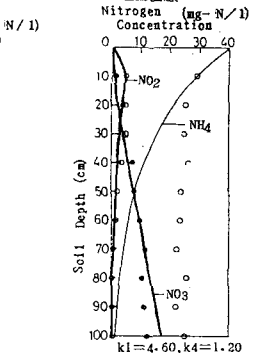
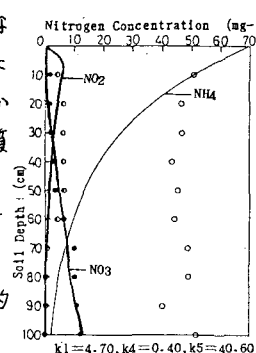


図-6 実測値と理論曲線