

凍結過程にあるガラス粉体中の窒素化合物の挙動

Water, NH_4^+ , and NO_3^- distributions in porous powder under directional freezing

中西秀文, 渡辺晋生

H idefum iNAKANISH I and K unio W ATANABE

はじめに 土壤汚染対策法の施工をはじめ、土壤環境の汚染浄化への関心が近年ますます高まっている。現行の主な土壤浄化技術は、原位置処理、掘削除去、封じ込めに大別される。しかしこれらの技術には、処理に時間がかかる、浄化範囲や対象に制限がある、コストが高いなど様々な問題がある。ところで、土壤を凍結すると、凍結面の進行に伴い様々な汚染物質が未凍結側へ吐きだされる。こうした凍結による汚染の浄化技術を Cryoremediation と呼ぶ。Cryoremediation は環境への負荷が少なく、広範囲にわたって様々な汚染物質を同時に除去できる技術ではあるが、基礎技術の確立やメカニズムの解明がなされておらず、未だ実用化に至っていない。そこで、本研究では窒素汚染土壤の凍結による浄化を想定し、一方向凍結下にある多孔質体中の窒素化合物の挙動を調べることを目的とする。

試料と方法 粒径 0.2mm のガラスビーズとアンモニア・硝酸ナトリウム水溶液を混ぜ試料とした。試料を内径 30mm、高さ 350mm のセルに詰め凍結した。表 1 に試料の初期条件と凍結条件を示す。試料 2w, 3w は高含水比の試料、4r は凍結融解後再び凍結した試料、4r-cap は蒸発を抑制した試料である。セルには熱電対を 8 本 (30mm 間隔) 配置し、試料内の温度分布を測定した。試料の最終的な温度勾配は 0.9 /mm だった。凍結終了後、凍結面を基準に試料を切分け、 NH_4^+ と NO_3^- 濃度、含水比を測定した。 NH_4^+ と NO_3^- 濃度については相対濃度 $\text{Cr}=(\text{C}-\text{Co})/\text{Co}$ を算出した。ここで C は切分けた試料断片の濃度、Co は全体の平均濃度である。

結果と考察 図 1a-c に異なる初期溶液濃度の試料を 16 時間凍結した試料中の、図 1d-e に凍結融解後再び凍結した試料中の NH_4^+ と NO_3^- 濃度、含水比の分布を示す。縦軸は凍結面からの距離であり、高温側(上方)を正、低温側(下方)を負とする。

表 1 実験条件と偏析係数

Table 1 Experimental condition and distribution coefficient,

| 試料 | NH_4^+ (mol/L) | NO_3^- | 含水比 (g/g) | pH | EC (mS/cm) | 凍結条件 | 偏析係数 | |
|--------|----------------------------|-----------------|--------------|------|---------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | | | NH_4^+ | NO_3^- |
| 1 | 0.003 | 0.003 | 18.2 | 10.3 | 0.25 | 下方から 16h 凍結 | 0.74 | 0.70 |
| 2 | 0.015 | 0.015 | 20.0 | 10.6 | 0.74 | 同上 | 0.80 | 0.59 |
| 3 | 0.03 | 0.03 | 19.9 | 10.7 | 1.06 | 同上 | 0.69 | 0.66 |
| 4 | 0.06 | 0.06 | 18.1 | 10.7 | 1.41 | 同上 | 0.55 | 0.65 |
| 2w | 0.015 | 0.015 | 24.4 | 10.6 | 0.74 | 同上 | 0.70 | 0.83 |
| 3w | 0.03 | 0.03 | 22.4 | 10.7 | 1.06 | 同上 | 0.83 | 0.70 |
| 4r | 0.06 | 0.06 | 19.7 | 10.7 | 1.41 | 16h 凍結 6h 融解 16h 凍結 | 0.50 | 0.48 |
| 4r-cap | 0.06 | 0.06 | 19.5 | 10.7 | 1.41 | 同上 (セルにフタ) | 0.28 | 0.47 |

NH_4^+ 濃度(図 1a)は、凍結面近傍では低温側 0 ~ -40mm で低くなり、高温側 0 ~ 40mm で高くなった。低温側の濃度低下は 0 ~ -20mm に頂点を持ち 20 ~ 35%、高温側の濃度増加は 5 ~ 20%だった。凍結面上下の NH_4^+ 濃度の差は、初期濃度が高いほど大きくなった。凍結面から離れると、 NH_4^+ 濃度は低温側-40 ~ -100mm で 10 ~ 20%高くなった。また、高温側 90 ~ 100mm では相対濃度が 1 となった。

NO_3^- 濃度(図 1b)は、凍結面近傍では低温側-10 ~ -30mm で低くなり(15 ~ 35%)、高温側 10, 40mm 付近で高くなった(5 ~ 25%)。低温側の濃度低下は、初期濃度が高いほど大きくなった。凍結面から離れると、 NO_3^- 濃度は低温側-90 ~ -100mm ではやや高くなった。また、高温側では濃度の変化はあまりみられなかった。

NH_4^+ , NO_3^- 濃度ともに、凍結面より低温側で薄く高温側で濃くなった。これは、氷の成長に伴う溶質の吐き出し(除去)による。凍結融解サイクルを増やしたり、蒸発を抑制すると、凍結試料からの NH_4^+ , NO_3^- の除去率は高くなり、除去範囲も広がった(図 1d, e)。凍結面から離れると、 NH_4^+ , NO_3^- の濃度分布の傾向は異なった。これは、重力, 蒸発, 温度差に起因する電場などによる水・溶質水移動の結果と思われる。下端の濃度が高いのは、初期の凍結速度が速かったためだろう。

含水比(図 1c)は、いずれの試料においても低温側で低くなり、高温側(特に 0 ~ 20mm)で高くなった。これは溶質移動に伴う浸透圧の変化によると考えられる。表 1 に偏析係数 C_L/C_S を示す。 C_L , C_S は凍結側, 未凍結側の溶質濃度である。初期濃度が違って、偏析係数に大きな差はみられなかった。含水比分布に溶質濃度による違いがみられなかったのは、濃度の比に差がなかったためと考えられる。

4. おわりに 一方向凍結過程にあるガラスビーズ試料中の窒素の挙動を調べたところ、アンモニア、硝酸、水の凍結側から未凍結側への移動(除去)がみられた。凍結による窒素の除去率は、溶質濃度が高いほど高くなった。本実験条件では、除去率は最大で 35%程度であり、除去された窒素は凍結面から高温側 50mm 程度に集積した。今後の課題として、溶質除去の効率化が挙げられる。

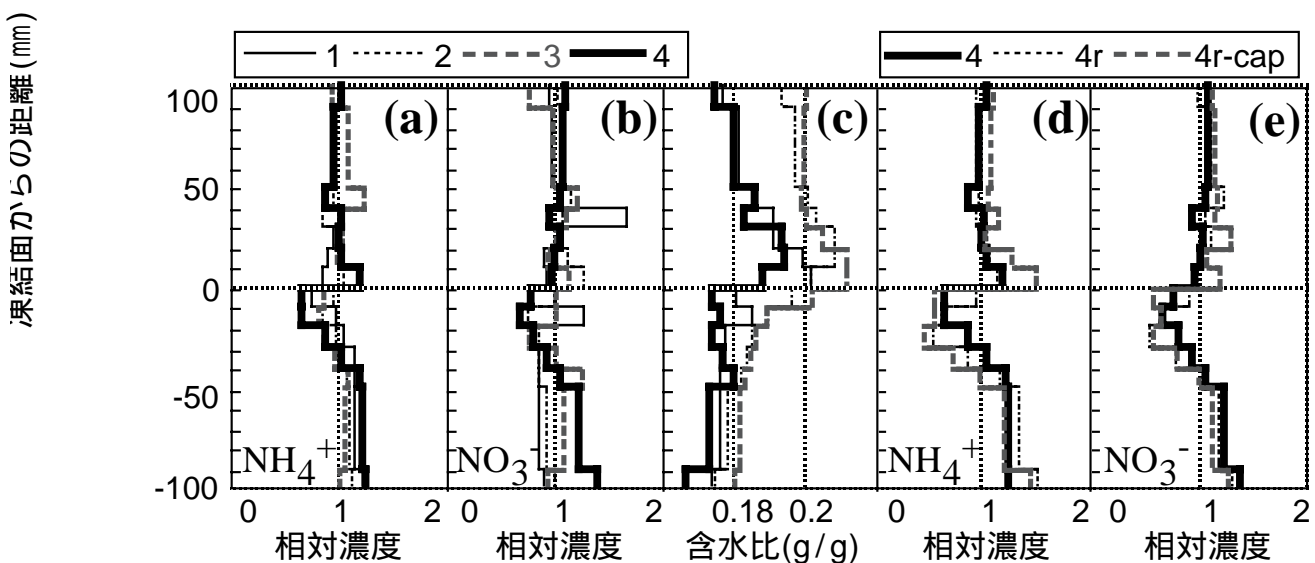


図 1 一方向凍結後の試料の NH_4^+ , NO_3^- および含水比の分布

Figure 1 Solutes and water profile in frozen samples.