

24. 珪藻質泥岩からの浸出水の硝化反応の評価

Evaluation of nitrification of inorganic nitrogen in the leachate from diatomaceous mudstone

○洞秀幸・五十嵐敏文（北海道大学）・関谷美智（日本原子力研究開発機構）・北川義人（大成・大林・三井住友 JV）

Hideyuki Hokora, Toshifumi Igarashi, Yoshitomo Sekiya, Yoshito Kitagawa

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分にに関する研究のための立坑が、幌延深地層研究センターによって掘削されている。この掘削工事によって発生する掘削土（ズリ）は窒素を含んでいるため、降雨や雪解け水の浸透により掘削土（ズリ）置場から徐々に窒素が溶出している。この浸出水は脱窒素処理（ $2/3\text{NH}_3 + \text{HClO} \rightarrow 1/3\text{N}_2(\text{g}) + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ）により、天塩川への全窒素の排水基準（日間平均 60 mg/L）を満たすように適切な処理が行われているが、処理後の全窒素濃度が（季節によって若干の上下はあるものの）時間と共に上昇していることが確認されている。この原因は窒素がアンモニア態（ NH_4^+ ）から亜硝酸態（ NO_2^- ）や硝酸態（ NO_3^- ）に酸化、すなわち硝化することで、脱窒素処理による除去が行われなくなることによるものである。

硝化を抑制することが全窒素濃度の上昇を防ぐ方法の一つであるため、本研究では掘削土（ズリ）置場を模擬したカラム試験により浸出水に含まれる各形態の窒素の含有量を調べ、硝化反応に関するモデルを構築し掘削土（ズリ）置場浸出水の硝化速度の推定や硝化速度に影響する因子の考察を行った。

2. 試験方法

掘削土（ズリ）試料は掘削現場の地下 140 m 地点の声間層から採取した泥岩を用いた。この地層は珪藻、有孔虫類などの遺骸を含み、これが窒素の溶出源と推定される。この掘削土（ズリ）を風乾後、2 mm 以下まで粉碎し、高さ 350 mm、内径 52 mm のアクリルのカラム容器に、充填密度が 0.706 g/cm^3 で均一になるよう締め固めた。ズリ試料を充填したカラムに上部から脱イオン水を毎週一定量注ぎ下部から浸出した水を回収し、pH 等の測定を行った後、 $0.22 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターによってろ過し、イオンクロマトグラフによって各イオンの定量を行った。

これと同様の操作を、それぞれ条件を変えた 6 本のカラムで行い、分析結果を比較した。それぞれのカラムの条件を表-1 に示す。ケース 1, 2, 3 でズリ試料の充填量の違い、ケース 4, 2, 5 で降水量の違いによる窒素成分の溶出挙動の比較を行った。また、ケース 6 は 1 週間に 2 回の降水および浸出水の回収を行い、ケース 5 と比較することで降雨頻度による溶出挙動の比較を行った。

3. 解析方法

地下水流動解析コード MODFLOW に溶質移行解析コード RT3D を連成させて硝化の逐次反応（ $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ）のシミュレーションを行った。シミュレーションでは流動は定常であると仮定し、 NH_4^+ 、 NO_2^- の反応（分解）速度定数、 NH_4^+ の吸着の分配係数をパラメータとして全てのカラム試験結果で実測値と解析結果とが一致するようにパラメータの同定を行った。

表-1 カラム溶出試験の条件

ケース	試料厚さ (cm)	試料充填 量(g)	降水量
1	10	30	60 mL×1 回/wk
2	20	60	60 mL×1 回/wk
3	30	90	60 mL×1 回/wk
4	20	60	30 mL×1 回/wk
5	20	60	120 mL×1 回/wk
6	20	60	60 mL×2 回/wk

4. カラム試験結果

ケース 1, 3 の窒素成分の分析の結果をまとめたものを図-1, 2 にそれぞれ示す。他のケースも全て共通して $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の順番に濃度ピークを示し、硝化の逐次反応が確認された。

$\text{NH}_4\text{-N}$ は初期において高い値を示し、時間とともに濃度が低下し、その後ケース 1 では 5 mg/L 程度、ケース 3 では 30 mg/L 程度のほぼ一定の値で溶出し続けた。充填したズリ試料が多いほど $\text{NH}_4\text{-N}$ は高い値を示すことがわかる。

$\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ はズリ試料が多いほどピークが高くなる傾向が見られた。また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ はピークにおけるグラフの形に違いが見られ、試料充填量の多いケース 3 においては最大濃度の出現のあと濃度はすぐには低下しなかった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ はピークの出現時間に違いが見られ、ピークが高いほどピークまでの時間が長くなる傾向が見られた。

ケース 1, 3 の pH の変化を図-3 に示す。初期の浸出水は pH8 程度であったが、時間の経過とともに低下し試験の最後には pH3 程度まで低下した。この変化は NH_4^+ が NO_2^- や NO_3^- に変化する際 H^+ が放出されるためと考えられる。また、pH が低くなる（6～4 以下）ことで硝化を促す硝化細菌は不活性化するため¹⁾、最終

的には NH_4^+ のみが溶出し続け NO_2^- や NO_3^- が検出されなくなったと考えられる。

ケース 4, 5 における浸出水のデータは、それぞれケース 3, 1 に類似した結果が得られた。すなわち、水量が少ないこととズリ試料が多いことは対応しており、固液比の違いによって溶出挙動は変化することを示唆している。

また、ケース 6 はケース 5 における浸出水のデータと類似した結果を示した。すなわち、降雨頻度に関わらず、水量の合計が同じであれば窒素の溶出挙動に大きな影響を与えないことを示している。

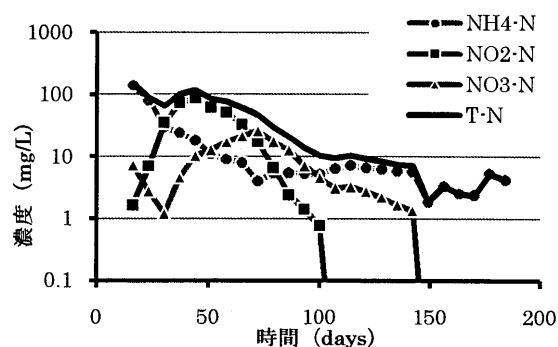


図-1 ケース 1 の窒素の溶出挙動

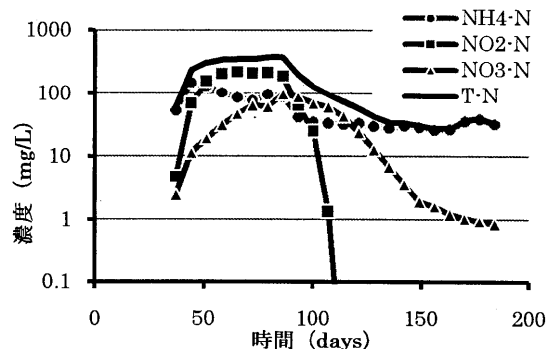


図-2 ケース 3 の窒素の溶出挙動

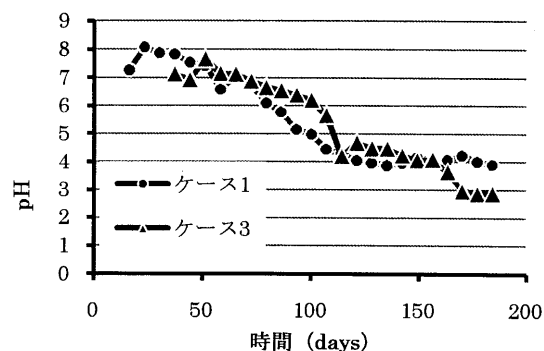


図-3 ケース 1, 3 の pH 変化

5. 解析結果

ケース 3 を例にとって、解析結果と実測値とを比較する。図-4 はケース 3 の実測値（プロット）と解析結果（曲線）とを比較して示す。この図ではズリ層の厚さ、水量、充填密度をケース 3 の実測値を用い、他

の 5 ケースのカラム試験の解析結果も踏まえ、 NH_4^+ の分配係数を $4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 NH_4^+ 、 NO_2^- の反応（分解）速度定数をそれぞれ $0.1/\text{day}$ 、 $0.03/\text{day}$ と設定した。なお、 NO_2^- と NO_3^- の分配係数はゼロとした。この図から、 NH_4^+ に対してはズリとの相互作用（分配係数）を考慮し、 NH_4^+ の NO_2^- への酸化反応および NO_2^- から NO_3^- への酸化反応を一次反応速度とすることによって実測値と解析結果とをおおむね一致させることができることがわかる。しかし、試験開始から 75~100 日以降は NO_2^- や NO_3^- 濃度が極端に低下し、 NH_4^+ のみが溶出し続けたが、このことは解析では評価できていない。このことは図-3 に示した pH 変化を考慮すると、pH の低下にともない硝化反応が抑制され、その機構をモデル化する必要があることを示す。

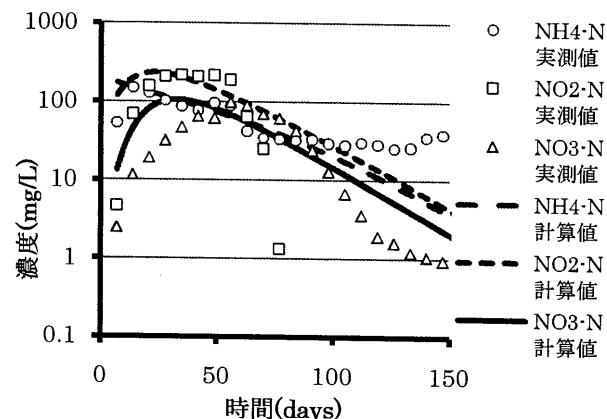


図-4 ケース 3 の実測値と解析結果の比較

6. 考察

ズリ層の厚さや降雨量の異なるカラム試験の結果、ズリ層の厚さとともに、また降水量の減少とともに NO_2^- や NO_3^- 濃度が上昇するとともに高い濃度での継続時間が長くなった。すなわち、ズリ中の浸透水の滞留時間が長くなるほど硝化作用を受け、 NO_2^- や NO_3^- 濃度は増加した。この傾向を踏まえ、掘削土（ズリ）置場からの窒素成分の浸出を評価する必要がある。

7. まとめと今後の予定

今回のカラム試験で硝化反応に関する速度定数を同定するとともに、窒素成分の溶出挙動の特徴を明らかにした。

今後は水温、水質、飽和・不飽和条件が窒素成分の溶出挙動に与える影響を評価し、効果的な硝化防止対策を立案して行く予定である。

文献

- 1) Michael H. Gerardi (2002) : Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process, A John Wiley & Sons, Inc.