

II-443 都市廃棄物埋立層内汚水中の溶存カドミウム濃度の長期的変化に関する研究

北海道大学工学部 正員 土手 裕(現 公害資源研究所)
正員 田中 信寿、正員 神山 桂一

1.はじめに 都市廃棄物埋立層内汚水中のカドミウム濃度の挙動を明らかにすることは、埋立処分場から漏出するカドミウムによる環境汚染の防止対策を考える上で重要である。筆者らは、すでに汚水中溶存カドミウム濃度が、 OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} によって決まることを明らかにしており、また、カドミウムとそれらの化学種との定量的関係を得ている^{1,2)}。本報では、これまで当研究室で得られた知見^{3,4,5,6)}を基にして埋立地の環境条件を設定し、溶存カドミウム濃度の長期的変化をシミュレーションした結果について報告する。

2.シミュレーションのための埋立地の環境条件設定および溶存カドミウム濃度計算方法

2.1 埋立地の環境条件 対象とする埋立地は、混合ごみを埋め立てる混合ごみ埋立地で、埋立層の条件として埋立層への空気侵入時期が遅い場合を考える。埋立層の大きさは、水平面1m×1m, 埋立厚さ△L = 2mのコルトメントとする。このコルトメントの物理的条件を表1に示す。有機物分解過程とそれに付随するpH, ガス濃度の変化を以下の様に仮定する。(a)埋立初期に有機酸が生じる。その後、200日目にメタン発酵が始まり1800日目まで続く。ただし、200~400日目には有機酸の分解が、400~1800日目にはセルロース分解が主である。この時のメタン発酵に伴って発生するガスの流量Q_gは $Q_g = 0.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ とする。(b)最初はpHは低く、有機酸が少なくなるに従って上昇する。そこで、埋立初期ではpH = 5で、750日目にpH = 6.5となるまで直線的に変化する。

(c)酸素侵入はメタン発酵終了後の2000日目から始まり、酸素分圧p_{O2}は時定数500日で増加し、0.2atmになった後はそのまま一定である。(d)CO₂分圧p_{CO2}は酸素が侵入するまではp_{CO2} = 0.5atmと一定で、酸素侵入後は1000日の時定数で指數関数的に減少するが、0.01atmに達した後はそのまま一定である。(e)タンパク質分解は50日目に、SO₄²⁻還元は100日目に始まり直ちに終了する。このとき生成するSのうちカドミウムとの反応系に供給される割合である有効率ηは0.05とする²⁾。次に、降雨は断続的であるが層内の流れは定常的であると考え、また、通常の考え方方にしたがって降雨はその50%が埋立層内に浸透するとし、流量Q_L = 2.2 × 10⁻³m³ / (m² · d)とした。さらに、塩素については埋立時に直ちに可溶化し、その後、降雨による希釈のみによって減少すると考えた。初期濃度5000mg/lを用い、10mg/lまで減少した後はそのまま一定とした。最後に、混合ごみ中のカドミウム、タンパク質性S, SO₄²⁻性Sの含有量を各々λ_{Cd}, λ_{PS}, λ_{SS}として表2に示す値を用いた。カドミウムについては、塩素と同様に埋立時に直ちに全量が可溶化するとした。

2.2 溶存カドミウム濃度[Cd]_sの計算式 対象としているコンパートメント内では均質濃度と考え、物質収支により微分方程式を導く。(a) Sについての物質収支をとると以下の式になる。

$$V_L d \{ [CdS(s)] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \} / dt + \{ V_0 / (RT) \} d p_s / dt$$

$$= - Q_L \{ [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \} - \{ Q_g / (RT) \} p_s - \{ 2 E / (\Delta L R T) \} p_s + R_s V_L \dots (1)$$

左辺第1項の[CdS(s)]はCdS沈殿量を液濃度に換算したもので、第1項全体で固・液層中のSの変化速度[mol/d]を表し、第2項中p_sはH₂Sガスの分圧、Rはガス定数で、第2項で気相中のSの変化速度を表している。右辺第1項は、水の流れによる水中のSの移動、第2項はガスの流れによる気相中の移動、第3項は拡散による気相中のSの移動、第4項はSの反応速度をそれぞれ表している。Sの生成反応は上述したようにタンパク質分解、SO₄²⁻還元反応を考えた。Sの減少反応としては、次式で示す様なSの空気による酸化反応を考えた⁹⁾。R_s = -k p_{O2} { [H₂S] + [HS⁻] + [S²⁻] } \dots (2) (ここでk = 3 d⁻¹ atm⁻¹) [H₂S], [HS⁻], [S²⁻] の間には

表1 埋立層の物理的特性

全容積	V [m ³]	2
固相の容積	V _s [m ³]	0.6
液相の容積	V _L [m ³]	1.0
気相の容積	V _a [m ³]	0.4
埋立厚さ	△L [m]	2
埋立層温度	T [K]	313
固相密度	ρ _s [kg/m ³]	1700
ガス相率	ε _a [-]	0.2
屈曲率	ξ [-]	20
H ₂ Sガスの分子拡散係数	D [cm ² /s]	0.1
埋立層内のH ₂ S ガスの拡散係数 *	E [m ² /d]	0.009

$$*) E = D \varepsilon_a / \xi$$

表2 廃棄物中含水量 [mg/kg]

Cd	λ _{Cd}	1.79	*1
タンパク質性S	λ _{PS}	786	*2
SO ₄ ²⁻ 性S	λ _{SS}	373	*2

*1: 文献7 *2: 文献8

酸解離平衡が、 p_s と $[H_2S]$ の間にはHenry則が成立した。(b) Cdに関して物質収支をとると次の様になる。 $V_L d([CdS(s)] + [CdCO_3(s)] + [Cd_t] + [Cd(a)]) / d t = -Q_L [Cd_t] \dots (3)$ $[CdCO_3(s)]$ は、 $CdCO_3$ 沈殿量を液濃度に換算したものである。 $[Cd_t]$ は、錯体を含めた全溶存カドミウム濃度である。また、 $[Cd(a)]$ は固体物への吸着量を液濃度に換算したもので、次式で計算した。 $[Cd(a)] = V_s \rho_s K_d [Cd^{2+}] / V_L \dots (4)$ (ここで $K_d = 210 \text{ L/kg}$) また、 p_{CO_2} と $[H_2CO_3]$ の間にはHenry則が成立した。以上でSとCdに対する微分方程式が導出できた。微分方程式の解法は、EULER法により、 $\Delta t = 2 \text{ [d]}$ で20000日(約55年)まで行った。

3. シミュレーション結果 2.1で設定した環境条件 Cl , pH, p_{CO_2} , p_{O_2} の経時変化を図1に示す。図2に全溶存カドミウム濃度 $[Cd_t]$, Cd^{2+} 濃度 $[Cd^{2+}]$, S^{2-} 濃度 $[S^{2-}]$ の経時変化(計算値)を示す。

$[Cd_t]$ は、埋立初期は $[CO_3^{2-}]$ が低いため $CdCO_3(s)$ 沈殿を作らず、またSの供給もないため CdS 沈殿も作らず、吸着のみで決まる濃度レベルにある。また $[Cd_t]$ が $[Cd^{2+}]$ に対して高いのは、 $Cd-Cl$ 錯体濃度が高いためである。次に、タンパク質分解によりSが供給されると、 CdS 沈殿を作るために $[Cd_t]$, $[Cd^{2+}]$ は急激に減少し、 SO_4^{2-} 還元によるSの供給によりさらに低下する。

200日目からガス発生が始まり、気相中の H_2S が埋立層外に放散されるために $[S^{2-}]$ が減少し、それに伴い CdS 沈殿平衡が溶解側にずれて $[Cd^{2+}]$ が増加し、 $[Cd_t]$ が 10^{-4} mg/l のレベルまで増加する。ガス発生がさらに続くが、 $[Cd_t]$ の増加速度は非常に小さくなる。そして、2000日目から酸素侵入が始まり、酸化反応により $[S^{2-}]$ が減少することによって、 $[Cd_t]$ がさらに増加する。

20000日目には $[Cd_t]$ は 10^{-4} mg/l になり、さらに増加する傾向にある(この場合 $[Cd_t]$ は $t \rightarrow \infty$ で $2 \times 10^{-4} \text{ mg/l}$ まで上昇する)。この様に、Sが大量に生成して、 CdS 沈殿が生じた場合には $[Cd_t]$ が急激に減少し、 H_2S ガスの拡散、Sの酸化があっても $[Cd_t]$ は低い濃度を保つ。次に、溶存カドミウム濃度を小さくするためにはどの程度のS供給量が必要かを調べるために、タンパク質分解によりSが供給される50日目でのヨウ化メト内でのCd存在量 $[T-Cd]_{EX}$ と供給されるS量 $[S]_{SUP}$ (このS量は、Sの有効率 γ も考慮したものである)のモル比と $[Cd_t]$ との関係を図3に示す。 $[T-Cd]_{EX}$ と $[S]_{SUP}$ が $1:1$ を境に $[Cd_t]$ が非常に小さくなっていることから $[Cd_t]$ を小さくするためにには、存在するカドミウムと当量以上のSを供給すればよいことが分かる。そのためには廃棄物から、そのS量の $1/\gamma$ 倍の(この場合 $1/0.05 = 20$ 倍の)Sの供給が必要となる。

4. おわりに シミュレーションの結果から、Sが十分供給されるならば溶存カドミウム濃度は長期にわたって非常に低い値を保ち得ることが分かった。このことから、カドミウムの漏出を防ぐためには、埋立開始時に一時的でもよいから還元状態を確保する必要がある。

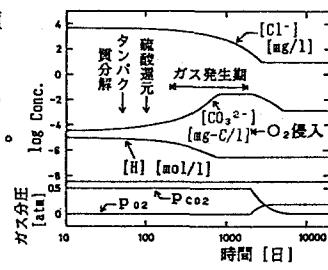


図1 設定環境条件

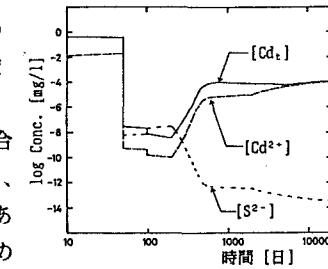


図2 [Cd_t], [Cd^{2+}], [S^{2-}] の経時変化

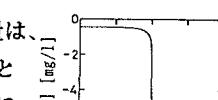


図3 [S]_{SUP}/[T-Cd]_{EX} と [Cd_t] の関係

<引用文献>

- 1) 土手 裕 他:埋立層内汚水中の溶存カドミウム濃度に及ぼす OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} の影響に関する研究、衛生工学研究論文集、Vol.24、pp.177~186、1988
- 2) 土手 裕 他:模擬埋立実験による廃棄物層内におけるカドミウムの化学的挙動に関する研究、衛生工学研究論文集、Vol.25、pp.21~27、1989
- 3) 田中 信寿 他:都市廃棄物嫌気性埋立層中の可溶性汚濁物生成過程に関する研究、土木学会論文集、第381号/II-7、pp.217~225、1987
- 4) 田中 信寿 他:嫌気性混合ごみ埋立層中の可溶性汚濁物生成過程に関する研究、衛生工学研究論文集、Vol.24、pp.189~196、1988
- 5) 吉田 英樹 他:廃棄物埋立層内の温度分布に関する理論的研究、衛生工学研究論文集、Vol.25、pp.29~38、1989
- 6) 田中 信寿 他:廃棄物埋立処分場における大気中酸素の廃棄物層内への浸入深さとフラックスについて、衛生工学研究論文集、Vol.22、pp.37~47、1986
- 7) 秋山 薫:都市ごみの焼却処理に伴う重金属などの挙動について(その2) - 焼却施設の二次廃棄物に含まれる重金属などの実態調査 -、東京都清掃研究所報告(昭和58年度)、pp.34~54、1983
- 8) 占部 武生 他:ごみ中の重金属等の調査、清掃技術、pp.4~14、1980
- 9) Dennis J. O'Brien et al.:Kinetics of Oxygenation of Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution, Environmental Science & Technology, Vol.11, No.12, pp.1114~1120, 1977