

(17) 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

EFFECT OF OH^- , Cl^- AND CO_3^{2-} ON THE CONCENTRATION OF DISSOLVED CADMIUM IN SANITARY LANDFILL LAYER

土手 裕*, 田中 信寿*, 神山 桂一*

Yutaka DOTE*, Nobutoshi TANAKA* and Keiichi KOYAMA *

ABSTRACT: The precipitation and complexation scheme of cadmium in sanitary landfill layer is studied by investigating the reaction equilibrium among Cd^{2+} , OH^- , Cl^- and CO_3^{2-} . First, the scheme and equilibrium constants of the reactions among those species in pure water was determined. From these experiments, it is found that not only the precipitation reactions but also the complexation reactions should be taken into account on estimating the total concentration of dissolved cadmium, $[\text{Cd}_t]$ and so a set of equations are obtained for calculating $[\text{Cd}_t]$. The equilibrium constants in this work agree well with published. Secondly, the same reactions were observed in leachate, which had been sampled from three sanitary landfill sites. The observed $[\text{Cd}_t]$ with various concentrations of OH^- , Cl^- and CO_3^{2-} are estimated comparatively well by using the set of equations above mentioned. Finally, based on these results, the variation of $[\text{Cd}_t]$ and other dissolved species in various conditions of pH, Cl^- and CO_3^{2-} are considered and so it is found that the minimum $[\text{Cd}_t]$ in the range of pH 7 to 11 is about 0.2 mg/l.

KEYWORDS: Cadmium, Precipitation, Complexation, Equilibrium constants, Sanitary landfill

1. はじめに

都市ごみ中にも有害な重金属が含まれており¹⁾、埋立地が都市ごみの最終処分場所であることから、重金属が埋立地に搬入されていると考えられる。しかし、有害な重金属の浸出水中濃度が排水基準を越えた例はわずかしがなく^{2, 3)}、重金属は埋立層内に蓄積していると考えられる。ところが、重金属の埋立層内での挙動（固形物からの溶け出し、沈澱・錯体生成などの化学反応、吸着・ろ過などの物理プロセス、水の移動に伴う輸送など）が十分解明されていないため、今後重金属が漏出してこないという科学的根拠は明確ではない。そのため通常の管理型埋立地を計画・設計する際に重金属に関しては、溶出試験によって決まる有害重金属含有廃棄物の投入禁止や埋立層内汚水の地下浸透を防止する完璧な遮水工と排水処理装置を設置することを除いては、なんらの対策もできない状態にある。よって、埋立地から漏出してくる重金属による環境汚染防止対策をより合理的に行うためには、埋立層内の重金属の挙動の解明が不可欠である。

埋立層内の重金属の挙動に関するこれまでの研究をみると、固形物からの溶出機構については主に焼却灰を用いて研究^{4, 5, 6)}が行われており、埋立層への吸着に関しては焼却灰への再吸着⁷⁾や覆土材としての土壌への吸着^{7, 8)}の研究がある。錯体生成に関しては、浸出水を用いて TOC や分子量をインデックスとした有機物との錯体生成反応の研究⁹⁾がある。廃棄物層内の輸送に関しては、通気層や滞水層中の移動の数学モデルによる研究^{10, 11)}がなされている。このように重金属の溶出、吸着、輸送などの物理的挙動に関する研究は散見されるが、化学的挙動に関する研究は少ない。

* 北海道大学工学部衛生工学科 (Dept. of Environ. & Sanitary Eng., Hokkaido Univ.)

(〒060 札幌市北区北13条西8丁目) (Nishi 8 Kita 13, Kita-ku, Sapporo 060 Japan)

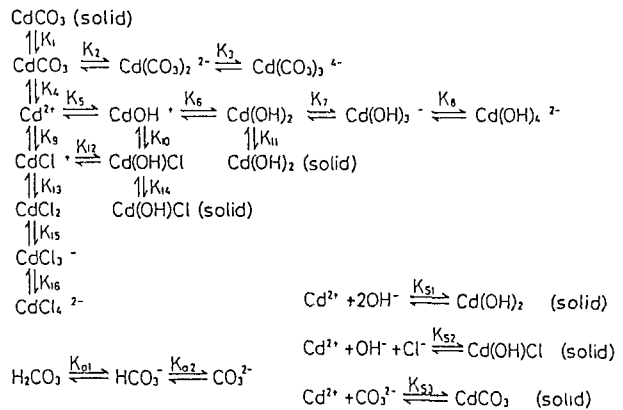
本研究では、重金属の挙動を考える上で重要な因子である埋立層内汚水中の化学反応に着目し、かつ重金属を毒性の強いカドミウムに絞った。またカドミウムと反応する化学種としては種々のものが考えられるが、まず埋立地において一般的に存在する OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} を考えた。すなわち埋立地においては有機物の分解により pH が変動するし、 Cl^- は厨芥、焼却灰あるいは海面埋立の場合には海水を供給源として埋立地に一般的に存在し、 CO_3^{2-} は有機物の分解や焼却灰中の炭酸塩の溶解等により主に供給されるもので、これもまたほとんどの埋立地において存在していると考えられるからである。これら3つの化学種によって全溶存カドミウム（錯体を含む全ての溶存態カドミウム）濃度 $[\text{Cd}_t]$ がどのような影響を受け、どのようなレベルの濃度になるかを明らかにすることを目的とした。そのために、イオン交換水を溶媒として（以後イオン交換水を溶媒とした実験系を純水系と呼ぶ）錯生成定数、溶解度積定数を求め、化学平衡論的に全溶存カドミウム濃度を表現する式を作成した。さらにその得られた式が、多数の化学種で構成されている実際の浸出水を溶媒としたときに適用できるかを検討した。最後に、この式に基づいて各種の埋立層内で想定される環境条件に対して $[\text{Cd}_t]$ の変化について考察した。

2. OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} 共存下での全溶存カドミウム濃度計算式の導出

本章では各化学種の濃度は mol/l で示すが、他の章では衛生工学で通常用いられる mg/l に換算して記述する。

2.1 反応スキーム

OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} 共存下で溶存しているカドミウムは、 Cd^{2+} イオンの他にこれらの陰イオンとの錯化化合物が考えられるが、カドミウムは4配位の金属であるのでその反応は複雑である。そこで文献^{12, 13, 14, 15)}



調査を行い、存在が認められた反応 Fig.1 Reaction scheme among Cd^{2+} , OH^- , Cl^- and CO_3^{2-} を Fig.1 に示す。図中の (solid) と示したものが沈澱で、 K は各反応における逐次平衡定数 (stepwise constants)、 K_s は溶解度積定数、 K_a 炭酸の解離定数である。

2.2 活量係数について

平衡定数は熱力学的には活量により定義される。希薄溶液の場合には活量 $a(M)$ と分析濃度 $[M]$ は等しいが、溶液が濃くなるとそれらは等しくならない。このずれを表すのが次式で定義される活量係数 γ である。

$$\gamma = a(M) / [M] \quad (1)$$

つまり分析濃度から平衡定数を決定するためには活量係数を知る必要がある。Guggenheimによると¹⁶⁾ イオン強度 I と化学種 M の活量係数 γ_M の間には、化学種 M の電荷数を Z_M とすると $I < 0.1$ で以下の関係が成り立つ。

$$\log \gamma_M = -0.5 Z_M^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (2)$$

ここでイオン強度は次の様に定義される。

$$I = 0.5 \sum Z_M^2 [M] \quad (3)$$

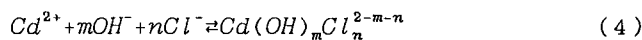
(Σ は全ての化学種について行う)

ところで浸出水のイオン強度については計算された例がないが、最も高くなるのは海面埋立初期のほとんど海水に近い浸出水の場合と考えられる。海水のイオン強度は0.7程度¹⁷⁾ なので、浸出水のイオン強度は1.0までの範囲を考えると十分である。式(2)はイオン強度が0.1以上では実測値とのずれが大きくなるため補正項 $b \cdot I$ が式(2)の右辺に加わる。しかし、パラメータ b には物理的に厳密な意味がなく、その実験系

ごとに定めるものである。ところで浸出水は多種多様の化学種から構成されているため、そのようなパラメータを浸出水について定めることは困難であり、式(2)を $I > 0.1$ でも用いた。4章で述べるように、その結果得られた平衡定数は文献値と大差はなく、 $I > 0.1$ の場合でも式(2)で近似しても結果は変わらないと考えてよい。

2.3 平衡定数

ここで平衡定数の定義を示す。なお以後イオンおよび錯体の電荷の符号は特別な事がない限り省略する。 $Cd-OH-Cl$ 錯体の平衡式は次の様に書ける。



この平衡定数を一般にgross constantsと呼ばれる $\bar{\beta}$ で定義する。

$$\bar{\beta}_{mn} \equiv a(Cd(OH)_m Cl_n) / (a(Cd)a(OH)^m a(Cl)^n) \quad (5)$$

ところで実際にpHメーターで測定するのは $a(OH)$ ではなく $a(H)$ であり、 $a(OH)$ と $a(H)$ の間には

$$a(OH) = K_w / a(H) \quad (K_w = 10^{-14} \text{ (水のイオン積)}) \quad (6)$$

の関係があるので、 $a(OH)$ のかわりに $a(H)$ を用いて式(5)を書き換える。

$$\bar{\beta}_{mn} K_w^m = a(Cd(OH)_m Cl_n) a(H)^m / (a(Cd)a(Cl)^n) \quad (7)$$

この式の左辺の値も定数であるので、改めてこれを β_{mn} として

$$\beta_{mn} \equiv a(Cd(OH)_m Cl_n) a(H)^m / (a(Cd)a(Cl)^n) \quad (8)$$

と定義する。 $Cd(CO_3)_m$ 錯体の平衡定数は次式で定義される。

$$\beta_{cm} \equiv a(Cd(CO_3)_m) / (a(Cd)a(CO_3)^m) \quad (9)$$

$Cd(OH)_2$, $Cd(OH)Cl$, $CdCO_3$ 沈澱の溶解度積定数 K_{S1} , K_{S2} , K_{S3} は

$$K_{S1} \equiv a(Cd) / a(H)^2 \quad (10)$$

$$K_{S2} \equiv a(Cd)a(Cl) / a(H) \quad (11)$$

$$K_{S3} \equiv a(Cd)(CO_3) \quad (12)$$

と定義される。炭酸の解離定数はそれぞれ

$$K_{a1} \equiv a(HCO_3)a(H) / a(H_2CO_3) \quad (13)$$

$$K_{a2} \equiv a(CO_3)a(H) / a(HCO_3) \quad (14)$$

と定義される。次に、活量のかわりに分析濃度を用いて表現した平衡定数($\sim$ を付けて示す)と上述の活量を用いた平衡定数との関係を以下に示す。電荷 Z を持つ化学種の活量係数を γ_l (ただし $l = |Z|$) とする。

$$\tilde{\beta}_{mn} \equiv \frac{[Cd(OH)_m Cl_n] [H]^m}{[Cd] [Cl]^n} = \frac{\gamma_2 (\gamma_1)^n \beta_{mn}}{\gamma_{2-m-n}} \quad (15)$$

$$\tilde{\beta}_{cm} \equiv \frac{[Cd(CO_3)_m]}{[Cd] [CO_3]^m} = \frac{(\gamma_2)^{m+1} \beta_{cm}}{\gamma_{2-2m}} \quad (16)$$

$$\tilde{K}_{S1} \equiv [Cd] / [H]^2 = K_{S1} / \gamma_2 \quad (17)$$

$$\tilde{K}_{S2} \equiv [Cd] [Cl] / [H] = K_{S2} / (\gamma_1 \gamma_2) \quad (18)$$

$$\tilde{K}_{S3} \equiv [Cd] [CO_3] = K_{S3} / (\gamma_2)^2 \quad (19)$$

$$\tilde{K}_{a1} \equiv [HCO_3] [H] / [H_2CO_3] = \gamma_0 K_{a1} / \gamma_1 \quad (20)$$

$$\tilde{K}_{a2} \equiv [CO_3] [H] / [HCO_3] = \gamma_1 K_{a1} / \gamma_2 \quad (21)$$

ここで、pHメーターで測定しているのは $[H]$ ではなく $a(H)$ であるので $[H] = a(H)$ とした。最後に温度補正について述べる。平衡定数と温度との間には次の関係が成り立つ。

$$\Delta \log K / \Delta T = \Delta H / (2.303RT^2) \quad (22)$$

ここで K は平衡定数、 T は絶対温度、 ΔH はエンタルピー、 R は気体定数である。本研究では25℃の平衡定数を

基準として式(22)により平衡定数の温度補正を行った。なお ΔH は文献13,14,15の値を用いた。その際文献値がないものについては $\Delta H=0$ とした。

2.4 全溶存カドミウム濃度計算式

Cd単体イオンの濃度 $[Cd]$ は式(17),(18),(19)で計算される値のうち最も小さいものである。

$$[Cd] = \min [\tilde{K}_{s1} [H]^2, \tilde{K}_{s2} [H] / [Cl], \tilde{K}_{s1} / [CO_3]] \quad (23)$$

また各錯体の濃度は式(15),(16)により計算できる。他の金属と配位する $[Cl]$, $[CO_3]$ が全溶存塩素濃度 $[Cl_t]$, 全無機炭素濃度 $[C_t]$ に比べて無視できるほど小さいと考えると, $[Cl_t]$, $[C_t]$ は

$$[Cl_t] = [Cl] + \sum \sum n [Cd(OH)_m Cl_n] \quad (24)$$

$$[C_t] = [H_2CO_3] + [HCO_3] + [CO_3] + \sum m [Cd(CO_3)_m] \quad (25)$$

と書ける。ここで $[C_t]$ とIC(Inorganic carbon mg/l)との間には

$$[C_t] = IC / 12 / 1000 \quad (26)$$

の関係がある。最後に全溶存カドミウム濃度 $[Cd_t]$ を計算する式が以下の様に書ける。

$$\begin{aligned} [Cd_t] &= [Cd] + \sum \sum [Cd(OH)_m Cl_n] + \sum [Cd(CO_3)_m] \\ &= [Cd] (1 + \sum \sum \tilde{\beta}_{mn} [Cl]^n [H]^{-m} + \sum \tilde{\beta}_{cm} [CO_3]^m) \end{aligned} \quad (27)$$

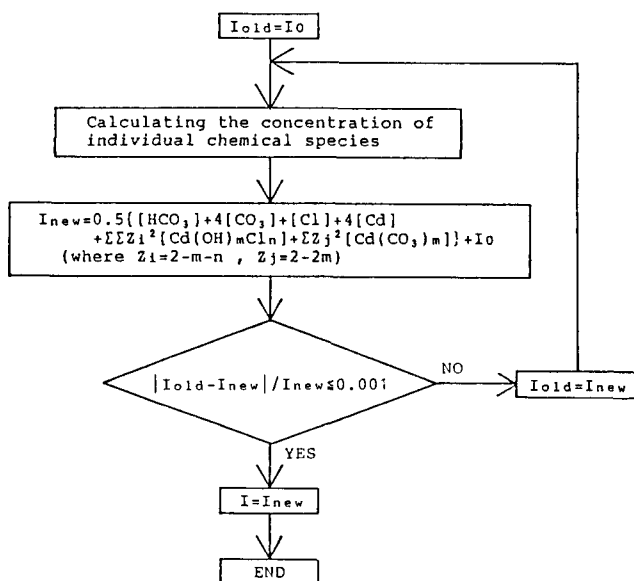
もしイオン強度, 温度および全ての平衡定数が定まり $[Cl_t]$, $[C_t]$, pH を実測することができれば, 次の手順で $[Cd_t]$ が計算できる。式(22)を用いて温度補正した平衡定数及びイオン強度から式(2)で計算される活量係数を代入して, 式(15)~(21)の第2式により $\sim$ 付き平衡定数を計算する。次に式(17)より計算される $[Cd]$ と, 式(18),(24)を連立させて計算される $[Cd]$ と, 式(19),(25)を連立させて計算される $[Cd]$ のうち最も値の小さいものを $[Cd]$ とし, 式(15)~(25)に代入して $[Cd(OH)_m Cl_n]$, $[Cd(CO_3)_m]$, $[Cl]$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3]$, $[CO_3]$ が求まる。以上で得た $[Cd]$, $[Cl]$, $[CO_3]$ を用いて式(27)より $[Cd_t]$ の値が得られる。なお炭酸の解離定数は次の値を用いた¹⁶⁾。

$$K_{a1} = 4.47 \times 10^{-17}, \quad K_{a2} = 5.01 \times 10^{-11}$$

2.5 イオン強度の計算

イオン強度 I は式(3)

に示した通り, 電気的に中性である化学種を除く全ての溶存している化学種について加算しなければならない。純水系においては, 溶存している全ての化学種の濃度を知ることができるのでイオン強度は計算することができる。イオン強度の計算のフローチャートをFig. 2に示す。ここで I_0 は $[Cd_t]$ を計算する過程で計算される化学種を除いたイオン強度で, 繰り返し計算の初期値としても使われる。それもFig. 2に含めて示した。



I_0 : base ionic strength except variable species, such as $[HCO_3]$, in pure water solvent system, $I_0 = 0.5\{[H] + [OH] + [Na]\}$ or in leachate solvent system, $I_0 = 0.5\{[H] + [OH] + [Na] + [K] + 4[Mg] + 4[Ca]\}$

Fig. 2 Flow chart for the calculation of ionic strength I

浸出水を用いた実験では, 溶存している全ての化学種の濃度を求めることは難しい。一般に浸出水中に最

も多く存在している Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- の5種類の化学種の寄与が大部分であると思われるので、粗い近似ではあるが浸出水を用いた実験の場合の I_0 は、 Cl^- を除くこれら4種類の成分を加えて求めることにした。

3. 実験方法

(A) 実験の種類と手順

本研究で用いた反応容器は、内容積640mlの亚克力製の円筒で外気との接触はほとんどない。攪はんはスターラーを用いたが、その回転速度は制御しなかった。温度も制御しなかったが、18~38℃の範囲にあった。

実験は、イオン交換水500mlまたは浸出水（遠心分離後0.45μmメンブランフィルターを用いて加圧ろ過したろ液）400mlに $NaCl$, $CdCl_2$, Na_2CO_3 を順次溶解させ所定の濃度とし、さらにpH調整を2Mの $NaOH$ または HCl の添加により行った。また予備実験の結果から平衡に達するまでの時間は、2日間で十分であった。

純水系において以下の3種類の実験を行った。

- 実験I-1: $Cd-OH$ 錯体の平衡定数と $Cd(OH)_2$ 沈澱の溶解度積定数を求める実験
- 実験I-2: $Cd-OH-Cl$ 錯体の平衡定数と $Cd(OH)Cl$ 沈澱の溶解度積定数を求める実験
- 実験I-3: $Cd-CO_3$ 錯体の平衡定数と $CdCO_3$ 沈澱の溶解度積定数を求める実験

また浸出水を用いた実験IIでは、溶媒として3ヶ所の埋立地A, B, Cからの浸出水を用いた。それらの水質については4.2 (A) で述べる。

Table 1 Experimental conditions of pH, [Cl_t] and IC

RUN No.	pH	[Cl _t](mg/l)	IC(mg/l)
I-1	7.9~13.1	6~295	---
I-2	7.7~13.3	306~70800	---
I-3	5.0~13.2	13~20100	56~475
II-A	5.3~12.4	2150~6270	19~466
II-B	5.5~12.4	877~25800	17~471
II-C	5.8~12.6	727~23500	74~507

---:not measured

(B) pH, [Cl_t], ICの範囲

実験I, IIでのpH, [Cl_t], ICの濃度範囲をTable 1に示す。実験条件を実際の浸出水と対比させると次の様になる。pHは埋立地では5.3~8.1との報告がある¹⁸⁾。[Cl_t]は陸上埋立で846~5700mg/lという報告¹⁹⁾がある。最も濃度が高くなるのは海水が埋立層内部に残る海面埋立で、海水中の[Cl_t]は約20000mg/lと言われているので²⁰⁾埋立層内では、最高30000mg/l程度になると思われる。ICは炭酸ガス濃度40%, Bunsenの吸収係数0.88²¹⁾, pH 7として計算すると1020mg/lとなるが、本実験条件ではICの範囲は500mg/lまでしかない（しかし実際の埋立地からの浸出水中のICはこの範囲内にあった）。

Table 2 Analytical items and methods

Item	method
pH	Electronic pH meter
TOC, IC	Combustion-infrared method
Cl	Mercury(II) thiocyanate method ²²⁾
UV ₂₂₀ , UV ₂₆₀	Spectrophotometry with silica cells of 1cm
EC	Conduct meter
BOD	Azide modification ²²⁾
Sulfide	Titrimetric(iodine) method ²³⁾
Kj-N	Kjeldahl method ²²⁾
NH ₄ ⁺ -N	Phenate method ²²⁾
Na	Flame photometry
Other metals	Atomic adsorption spectrophotometry

(C) 分析方法

分析方法をTable 2に示す。実験I, IIの分析項目はpH, [Cd_t], [Cl_t], ICで、分析の前処理は以下の通りである。

[Cd_t] : カドミウムはろ紙にかなり吸着するので遠心分離(15000 rpm, 10min)後、15ml分取し6M HCl 5mlを加えた。

IC: 遠心分離液からシリンジで分取した。

[Cl_t] : No. 5 Cのろ紙でろ過したろ液を分析した。

実験で用いる浸出水については、IC用にサンプルを現場でシリンジに分取し持ち帰った他は、遠心分離後、0.45μmメンブランフィルターで加圧ろ過したろ液を分析した。金属の前処理としての有機物分解は硝酸-過塩素酸法を用いた（浸出水Aについては有機物分解を行わなかった）。

4. 結果と考察

4.1 純水系の結果

(A) 実験 I-1 (低 $[Cl_t]$ 濃度の場合) および実験 I-2 (高 $[Cl_t]$ 濃度の場合) の結果

CO_3^{2-} が存在しない
場合の反応系の平衡定
数は $\beta_{10}, \beta_{20}, \beta_{30},$
 $\beta_{40}, K_{S1}, \beta_{01}, \beta_{02},$
 $\beta_{03}, \beta_{04}, \beta_{11}, K_{S2}$
であるが、数が多いた
めにこれらの平衡定数
を一度に探索するのは
無理である。そこで

$[Cl_t]$ が低い範囲

(実験 I-1) で

$\beta_{10} \sim K_{S1}$ までを探索

し、その平衡定数を用いて $[Cl_t]$ が高い範囲

(実験 I-2) で $\beta_{01} \sim K_{S2}$ を探索し、それらの値を用いて改
めて $\beta_{10} \sim K_{S1}$ を探索し直すという様にして平衡定数が収束
するまで繰り返し探索を行った。探索については全溶存カド

ミウム濃度の実測値と 2 章で述べた計算方法による

計算値の対数値の二乗誤差の和が最小となるように、探索法 (Simplex 法²⁴⁾) を用いて平衡定

数を求めた。その結果を Table 3 の左欄に示す。実験 I-1, 実験 I-2 の実測値と計算値の比較を

Fig. 3, 4 に示すが、実測値と計算値は良い一致を示している。なお図中の分散 σ^2 は、実測値と

計算値の対数値の二乗誤差を J とすると次式で定義される。

$$\sigma^2 = J / (\text{データ数}) \quad (30)$$

また探索を行った結果、 $[Cd(OH)_4]$,

$[CdCl_4]$, $[Cd(OH)Cl]$ は $[Cd_t]$ に比べて
非常に小さく無視できた。

(B) 実験 I-3 の結果 (CO_3^{2-} が存在している
場合)

CO_3^{2-} が存在している場合について前項で求め

た平衡定数を用いて $\beta_{C1}, \beta_{C2}, \beta_{C3}, K_{S3}$ について探索を行った。その結果を Table 3 の左欄に示す。実験 I-3 の実測値と計算値の比較を Fig. 5 に示すが、実測値と計算値は良い一致を示している。なお探索の結果、 $Cd(CO_3)_2, Cd(CO_3)_3$ 錯体が無視できて $CdCO_3$ 錯体のみが存在すると考えて良いことが分かった。

(C) 純水系の実験のまとめ

以上の結果から純水系の反応スキームは最終的に Fig. 6 となる。また得られた平衡定数の値と文献値を Table 3 に示す (使用した ΔH の値も記す)。 $\beta_{30}, \beta_{C1}, K_{S2}, K_{S3}$ について 2 桁程度の差があるが、他のものについてはほぼ一致している。 β_{30} は小さい値であるために計算結果への寄与は少なく、また $\beta_{C1}, K_{S2}, K_{S3}$ の測定例は少なくまだ確定した文献値は無い。

4.2 純水系で得た全溶存カドミウム濃度計算式の浸出水への適用性

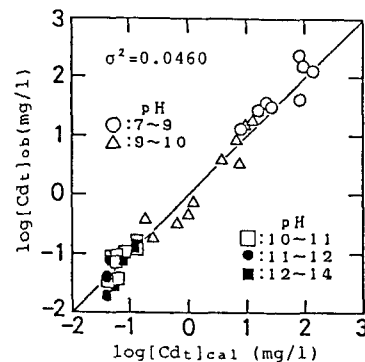


Fig. 3 Comparison of observed $[Cd_t]$ with calculated in low concentration of $[Cl_t]$ (RUN I-1)

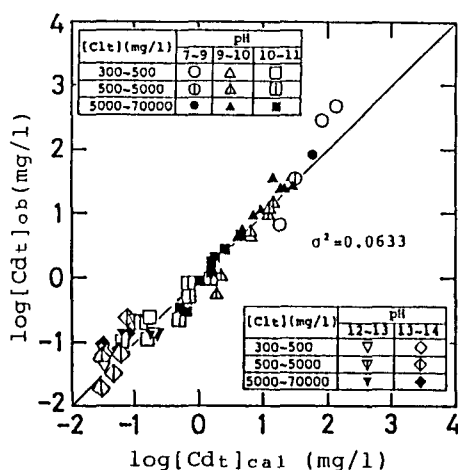


Fig. 4 Comparison of observed $[Cd_t]$ with calculated in high concentration of $[Cl_t]$ (RUN I-2)

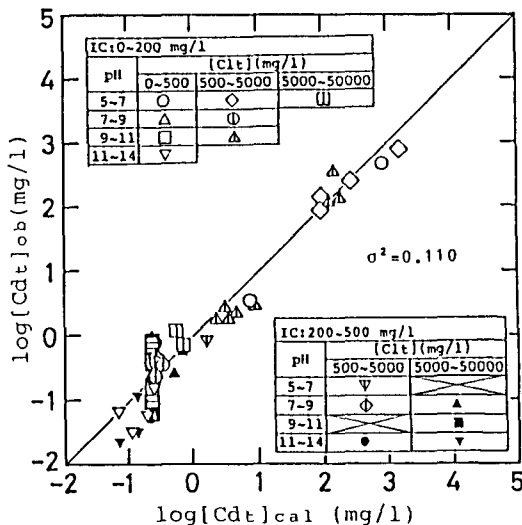
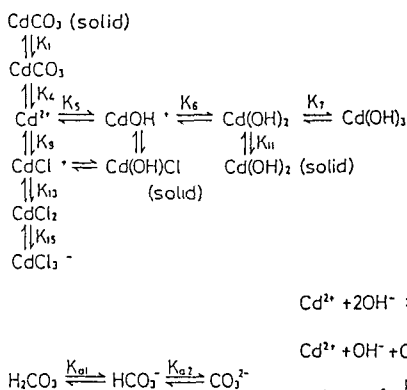


Fig. 5 Comparison of observed $[Cd_t]$ with calculated for Cd-OH-Cl- CO_3 system in pure water (RUN I-3)

(A) 浸出水水質

実験IIで用いた浸出水の水質を Table 4 に示す。埋立地Aは焼却灰・不燃ごみ埋立地、B、Cは混合ごみ埋立地である。浸出水Aは、Bに比べてTOC、BOD、 NH_4^+-N が少なく、 Cl^- がB、Cに比べて高い。浸出水Bは、A、Cに比べてTOC、BOD、 K_j-N 、 NH_4^+-N 、Caが高い。浸出水Cは、Bに比べてTOC、BODが低くAと同程度であるが、 K_j-N 、 NH_4^+-N がAに比べて高い。



Relation of K with β

$$\begin{aligned}
 \beta_{10} &= K_5 \\
 \beta_{20} &= K_5 \cdot K_6 \\
 \beta_{30} &= K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \\
 \beta_{01} &= K_9 \\
 \beta_{02} &= K_9 \cdot K_{13} \\
 \beta_{03} &= K_9 \cdot K_{13} \cdot K_{15} \\
 \beta_{c1} &= K_4
 \end{aligned}$$

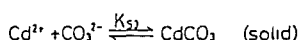
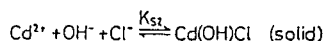
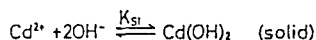


Fig. 6 Scheme of main reaction among Cd^{2+} , OH^- , Cl^- and CO_3^{2-} , obtained in this work

Table 3 Comparison of equilibrium constants by this work with those of literatures (25°C)

	This work	Literature	ΔH (kcal/mol)
log β_{10}	-10.44	-10.1 *	13.3 *
log β_{20}	-20.90	-20.3 *	26.7 *
log β_{30}	-33.97	-31.7 *	40.0 *
log β_{01}	2.24	1.98 *	0.3 *
log β_{02}	3.26	2.6 *	0.9 *
log β_{03}	2.94	2.4 *	2.4 *
log β_{c1}	6.38	4.02 **	0 **
log K_{s1}	14.31	13.65 *	-22.6 *
log K_{s2}	2.49	3.51 ***	-13.3 ***
log K_{s3}	-12.07	-13.74 *	0 *

*: literature 15), **: literature 14)

***: literature 13)

(B) 実験II-Aの結果

浸出水Aに $CdCl_2$ 、 Na_2CO_3 を添加して $NaOH$ または HCl でpHを調整して行った実験の実測値と計算値の比較をFig. 7に示す。これをみるとpHが7よりも高くなると計算値の方が実測値よりも大きくなる傾向がある。理由としては浸出水中のカドミウム以外の陽イオンの炭酸塩や水酸化物の沈澱が生じ、それらへのカドミウムの吸着が起きたと考えられる。

(C) 実験II-Bの結果

浸出水Bに $NaCl$ 、 $CdCl_2$ 、 Na_2CO_3 を溶解し $NaOH$ または HCl でpH調整をして行った実験の実測値と計算値の比較をFig. 8に示す。pHが7以上でのところで計算値よりも実測値のほうがやや大きくなる傾向にある。

(D) 実験II-Cの結果

浸出水Cに $NaCl$ 、 $CdCl_2$ 、 Na_2CO_3 を溶解し $NaOH$ または HCl でpH調整をして行った実験の実測値と計算値の比較をFig. 9に示す。pH>7では計算値と実測値は比較的一致しているが、pH<7では実測値の方が計算値よりも大きくなる傾向にある。

(E) 全溶存カドミウム濃度の計算式の浸出水への適用性

実験IIの結果より、純水系で得られた $[Cd_t]$ 計算式は浸出水を溶媒として用いた場合の $[Cd_t]$ の挙動の傾向を概ね表現することができる。しかし部分的に $[Cd_t]$ の実測値と計算値との間に誤差があり、浸出水Aではカドミウム以外の陽イオンの水酸化物、炭酸塩へのカドミウムの吸着、浸出水B、Cでは錯体生成

Table 4 Characteristics of leachates used in this work

	A	B	C
Beginning year of landfill	1984	1979	1978
Date	11/5/85	6/4/86	6/29/86
pH	7.5	7.0	7.7
UV ₂₆₀	1.11	4.37	1.64
UV ₂₂₀	2.70	10.9	3.61
EC (ds/m)	7.92	7.75	3.86
IC (mg/l)	198	245	416
TOC (mg/l)	183	6500	178
BOD (mg/l)	84	5800	14
Cl (mg/l)	2230	861	698
NH_4^+-N (mg/l)	8.25	252	129
K_j-N (mg/l)	11.8	279	137
Sulfide(mg/l)	---	<0.5	<0.5
Cd (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
Na (mg/l)	731	884	384
K (mg/l)	220	236	80.5
Ca (mg/l)	97	509	83.5
Mg (mg/l)	197	180	72.9
Fe (mg/l)	---	124	0.85
Mn (mg/l)	---	31.9	3.57
Zn (mg/l)	---	0.62	0.16
Cu (mg/l)	---	0.01	0.03

---: not measured

の可能性が考えられ、また実験上の問題として遠心分離による固液分離が完全に行われたか、あるいはイオン強度の各化学種の活量係数への影響度の違いも考えられる。

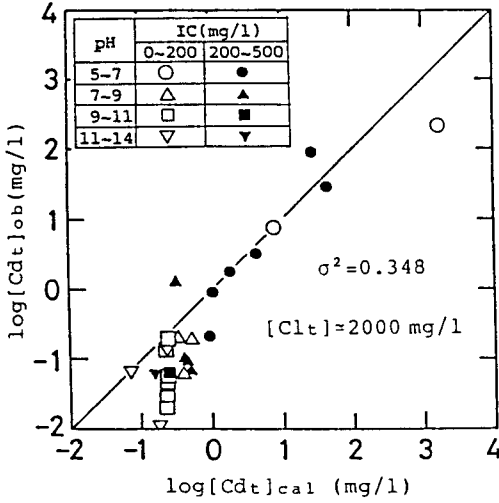


Fig.7 Comparison of observed [Cd] with calculated in the leachate A (RUN II-A)

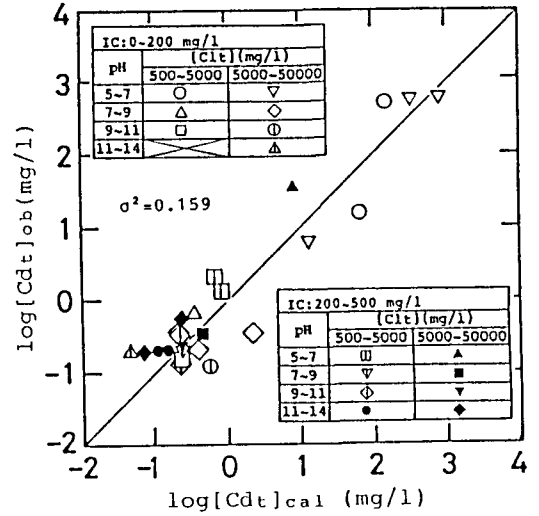


Fig.8 Comparison of observed [Cd] with calculated in the leachate B (RUN II-C)

5. 考察

(A) pH, Cl^- , IC の影響

CO_3^{2-} が存在しない場合の $[Cl]_i = 50, 5000, 20000 \text{ mg/l}$ について $[Cd]_i$ と各錯体の挙動を Fig.10 に示す。錯体の濃度はカドミウムとしての濃度である。pH が高くなるにつれて $[Cd]_i$ は低下し pH 12 前後で最小となる ($Cd(OH)_2$ 錯体の存在) さらに pH が上がると上昇する ($Cd(OH)_3$ 錯体の増加)。また $[Cl]_i$ が高くなると pH 9 以上では $[Cd]_i$ も高くなる ($CdCl$, $CdCl_2$, $CdCl_3$ 錯体の増加)。なお $[Cl]_i = 50 \text{ mg/l}$ では pH = 8.8 以下、 $[Cl]_i = 5000 \text{ mg/l}$ では pH = 10.8 以下、

$[Cl]_i = 20000 \text{ mg/l}$ では pH = 11.2 以下で $[Cd]$ は式(18)で計算され、それ以上の pH では式(17)で計算される。

次に CO_3^{2-} が存在する場合の IC = 50, 200, 500 mg/l, $[Cl]_i = 5000 \text{ mg/l}$ の場合について $[Cd]_i$ と各錯体の挙動を Fig.11 に示す。pH < 9 では IC が高いと $[Cd]_i$ は低くなる。9 < pH < 11 では $CdCO_3$ 錯体の存在のために $[Cd]_i$ は一定値を取る。pH > 11 では IC の高い方が $[Cd]_i$ が高くなる。また pH > 11 で $[Cd]_i$ が下に凸になるのは、 $[Cd]$ が式(19)で計算されていたのが式(17)で計算されるようになったためである。

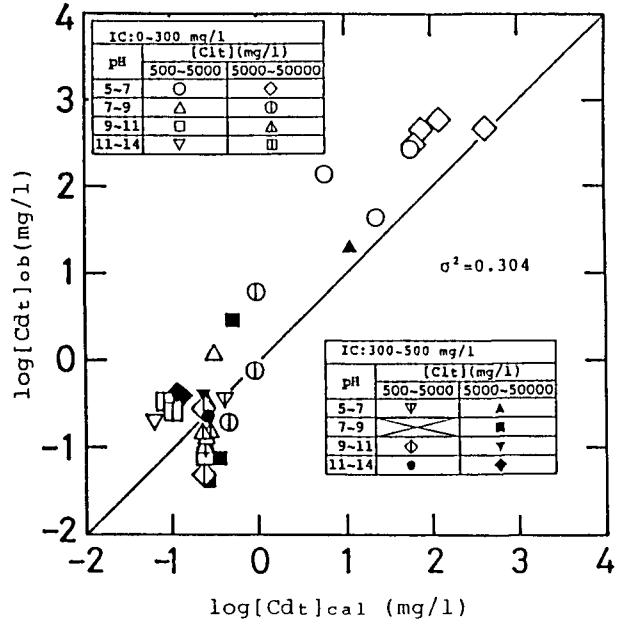


Fig.9 Comparison of observed [Cd] with calculated in the leachate C (RUN II-C)

(B) 各種埋立条件における全溶存カドミウム濃度の挙動

2章で示した計算方法により任意の pH , $[Cl]_t$, IC における $[Cd_t]$ が計算できる。その例として、埋立内容物として混合ごみ、焼却灰、不燃ごみの3種類を、埋立場所として海面、陸上の2種類を想定して $[Cd_t]$ を計算した結果をFig.12に示す。Fig.12(a)は混合ごみ、焼却灰、不燃ごみについて海面埋立した場合に、Fig.12(b)は混合ごみ、焼却灰について陸上埋立した場合に、Fig.12(c)は不燃ごみを陸上埋立した場合に、Fig.12(d)は埋立地が古くなり $[Cl]_t$ が低くなった場合に相当する。この図から海面埋立の場合が最も $[Cd_t]$ が高くなるのが分かり、海面埋立を行う場合には $CdCl_n$ 錯体の存在による溶存カドミウム濃度の増加に注意する必要がある。また IC が高いと $[Cd_t]$ が小さくなることから、廃棄物層内での Cd^{2+} の CO_3^{2-} との沈澱反応による保持機構を有効に働かせるためには廃棄物層内 CO_2 分圧を極端に下げない様にする事が条件である。

また、Fig.12から $[Cd_t]$ には最小値があり、 $pH < 11$ では $0.2mg/l$ 、 $pH > 11$ では $0.04mg/l$ 以下にならないことが分かる。実際の浸出水の pH は5~9程度であるので、その範囲で溶存可能カドミウム濃度は $0.2mg/l$ 以下にならない^{*}。ところで、この濃度レベルの埋立地浸出水中カドミウム濃度の報告事例^{2,3)}が少ないことから、本研究で考えた OH^- , CO_3^{2-} との沈澱反応以外に、硫化カドミウムの生成や埋立層への吸着などの埋立層内への保持機構についてさらに研究を進める必要がある。

6. 結論

本研究で得られた結論を以下に述べる。

1) 従来、浸出水中の重金属濃度の挙動に関する研究は溶解度積を用いて説明しようとする試みがあった程度に過ぎない^{4,25)}。そこで本研究ではまず純水系においてカドミウムと OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} との反応系および平衡定数を求め、化学平衡論的に全溶存カドミウム濃度を記述する式を得た。その結果、全溶存カドミウム濃度の挙動は水酸化物や炭酸塩の溶解度積では説明できず、上記3種類の陰イオンとの錯体生成を考えなければならないことが分かった。

2) 錯体が生成される結果、全溶存カドミウム濃度はある濃度以下にはならない。その濃度は $pH < 11$ で

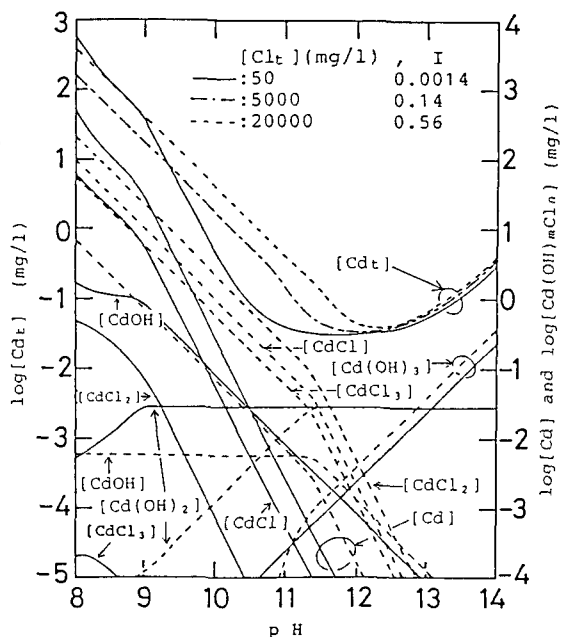


Fig.10 Behavior of $[Cd_t]$, $[Cd]$ and $[Cd(OH)_mCl_n]$ without CO_3^{2-}

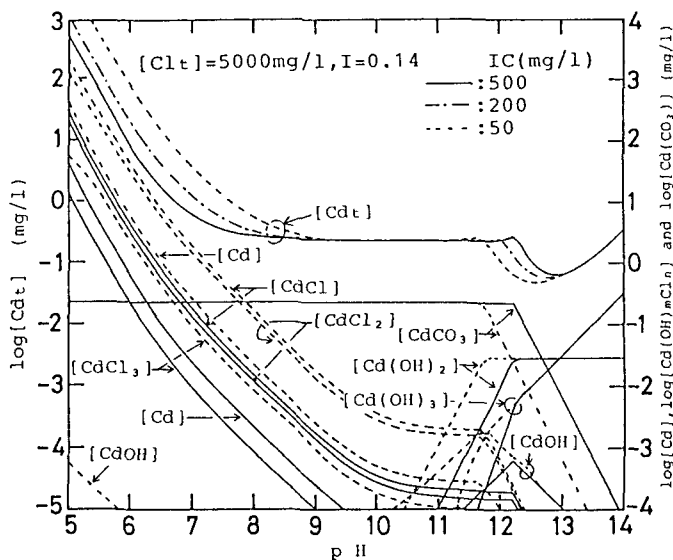


Fig.11 Behavior of $[Cd_t]$, $[Cd]$, $[Cd(OH)_mCl_n]$ and $[Cd(CO_3)_2]$

*: R U N I-3 において計算値 $0.2mg/l$ に対する実測値の変動幅は $1 \sim 0.03mg/l$ (信頼係数95%)である。

は0.2mg/l、 $pH > 11$ では0.04mg/lである。

3) また実験で得られた平衡定数は文献値と概ね一致した。

4) 焼却灰・不燃ごみ埋立地1ヶ所、混合ごみ埋立地2ヶ所の埋立地からの浸出水を溶媒として全溶存カドミウム濃度の挙動を調べる実験を行った。その結果、純水系で得られた全溶存カドミウム濃度の挙動を記述する式は浸出水に概ね適用できた。

埋立層内でのカドミウムの挙動をさらに明らかにするためには、嫌気状態で S^{2-} が存在する場合の難溶性の硫化カドミウムの生成、有機物と

の錯体生成、埋立層への吸着の影響について明らかにしなければならない。以上の点について今後研究を行っていく予定である。最後に本研究で得られた結果は埋立層内でのカドミウムの挙動だけでなく、溶出試験におけるカドミウムの挙動の解明にも適用できる可能性があることを記しておく。

参考文献

- 1) 占部 武生 他：ごみ中の重金属等の調査、清掃技報、pp.4~14、1980
- 2) 高橋 靖弘 他：混合ごみ埋立地浸出水処理施設の調査結果について、第32回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.104~109、1981
- 3) 岩井 重久 他：廃棄物処分場浸出水の重金属除去について、第27回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.75~76、1976
- 4) 田中 信寿 他：各種の溶出条件における都市ごみ焼却灰の溶出特性、第31回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.107~112、1980
- 5) 高田 直樹 他：都市ごみ飛灰における重金属類の溶出および吸着に関する研究、第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.145~157、1987
- 6) 上田 晃輔 他：都市ごみ焼却残さからの無機成分の溶出に関する研究、衛生工学研究論文集、Vol.23、pp.173~181、1987
- 7) 藤田 幸生 他：焼却灰の埋立処分に関する実験的検討—土壌による重金属の除去について—、第29回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.54~56、1987
- 8) 田村 成人 他：廃棄物中に含まれる有害元素の土壌への吸着現象に関する研究、第7回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp.200~203、1986
- 9) K.Knox and P.H.Jones:Complexation Characteristics of Sanitary Landfill Leachates,Water Research, Vol.13, No.9, pp.839~846, 1979
- 10) 井上 頼輝 他：通気層中での重金属の移動を予測する数学モデルについて、第29回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.46~48、1978
- 11) 森澤 真輔 他：帯水層における重金属の挙動を評価する数学モデルについて—カドミウムによる地下水汚染機構の検討—、衛生工学研究論文集、Vol.21、pp.43~54、1985
- 12) L.G.Sillen et al.:Stability Constants of Metal-ion Complexes,Suppl.1,Part.1,Inorganic Ligands,(1972),Chem.Soc.London

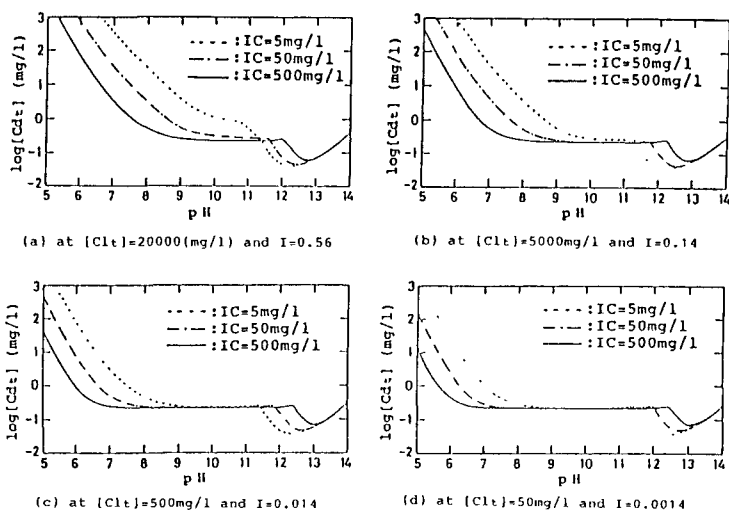


Fig.12 Example of calculation of $[Cd^{2+}]$

- 13) L.G.Sillen et al.:Stability Constants of Metal-ion Complexes Sec.1,(1964),Chem.Soc.London
- 14) E.Hogfeldt:Stability Constants of Metal-ion Complexes Part A,Inorganic Ligands,(1982),Pergamon
- 15) R.M.Smith and A.E.Martell:Critical Stability Constants,Vol.4:Inorganic Complexes,(1976),Plenum Press,New York
- 16) E.A.Guggenheim:The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes,Phil.Mag.,Vol.19,1,pp.588~643,1935
- 17) 堀部 純男：海洋科学基礎講座 10 海水の化学、pp.56~59、1982、東海大学出版会
- 18) (社)全国都市清掃会議：埋立処分場における浸出液処理システムの開発に関する研究 昭和54年度報告書、pp.104~105
- 19) 八島 哲 他：ごみ埋立地浸出水の水質変動についての二、三の考察、第29回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp.40~45、1978
- 20) 堀部 純男：海洋科学基礎講座 10 海水の化学、p.123、1972、東海大学出版会
- 21) 玉虫 文一 他：岩波理化学辞典 第3版増補版、pp.1577~1578、1983、岩波書店
- 22) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析—第3版—、1981、化学同人
- 23) 日本下水道協会：下水試験法—1974年版—、p.157、1978、日本下水道協会
- 24) 化学工学協会編：化学工学プログラミング演習、pp.140~141、1976、培風館
- 25) 福井 隆二 他：都市ごみ焼却灰からの各種物質の溶出に関する基礎的研究、第37回土木学会年次学術講演会講演概要集第2部、pp.49~50、1982