

(6) 都市廃棄物埋立処分場浸出水中の溶存カドミウム濃度の長期的経時変化に関する理論的研究

THEORETICAL STUDY ON LONG TIME-VARIATIONS OF DISSOLVED CADMIUM CONCENTRATION IN LEACHATE FROM MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILL

土手 裕・田中 信寿・神山桂一  
Yutaka DOTE\*, Nobutoshi TANAKA\*\*, Keiichi KOYAMA\*\*

ABSTRACT; A set of equations is developed for calculating the concentration of total dissolved cadmium,  $|Cd_t|$ , in leachate from municipal solid waste landfill, and then the variations of  $|Cd_t|$  over long period of time are calculated according to some assumed scenarios on the time-variations of various conditions in landfill layer. The set of equations contains both precipitation and complexation reaction equilibrium of Cd with  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$  and  $S^{2-}$ , adsorption equilibrium of Cd, massbalance of Cd and S, production and oxidation rate of  $H_2S$ , and so forth. The scenarios contain the time-variations of pH,  $Cl^-$ , gas concentration of  $CO_2$  and  $O_2$ , methane production period and rate, and so on.

Consequently, when amount of S in waste is more than Cd in mol ratio and also  $H_2S$  is formed in the early stage of landfill,  $|Cd_t|$  in leachate will be never more than  $10^{-3}$  mg/l at most, in spite of volatilization, diffusion, wash out and oxidation of  $H_2S$ .

KEYWORDS; Cadmium, Leachate, Sanitary landfill, Municipal solid waste

### 1. はじめに

埋立処分の目的は、都市活動の結果生じた廃棄物を安定化、無害化し、環境に還元することである。その際に、廃棄物そのものは環境にインパクトを与えるものであるので、環境に還元されるまで埋立処分場が環境汚染源とならない様に十分管理して行かなければならぬ。そのために、廃棄物埋立層における物理、化学、生物学的諸現象を解明するための研究が必要であるが、いまだ科学的理説が十分に得られているとは言い難い。

筆者らは、廃棄物中に含まれている毒性の強いカドミウムに関して、廃棄物層内汚水中での化学的挙動を明らかにするための研究を行なってきた<sup>1,2)</sup>。その中で、錯体を含む全溶存カドミウム濃度を埋立地内の主要な陰イオン種である $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ の濃度で定量的に表現する関係式を明らかにした。また、蛋白質分解や硫酸還元により過剰の $S^{2-}$ が供給されると、難溶性のCdSを生成して全溶存カドミウム濃度が非常に小さくなること及び、その濃度が上記の関係式で表現できることを模擬埋立実験から明らかにした。

本論文では一連の研究の最後として、廃棄物のカドミウム吸着能力の概略を知るための吸着実験を行うと共に、埋立処分場からのカドミウムの漏出に影響を与える因子についての基本的知見を得ることを目的として、吸着実験の結果及び、 $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ とCdとの平衡反応関係式を用いて、全溶存カドミウム濃度の経時変化のシミュレーションを行い、長期的にカドミウム濃度がどの様な挙動、経時変化を示すか考察を行なった。それに基づき、カドミウム漏出を防止するための埋立工法について言及した。

### 2. 廃棄物の吸着能力に関する実験

廃棄物層への吸着機構は、吸着剤である廃棄物の不均一性、浸出水中に多数の共存物質が存在することな

\*公害資源研究所 (National Research Institute for Pollution and Resources),

\*\*北海道大学衛生工学科 (Department of Sanitary Engineering, Hokkaido Univ.)

により複雑であると考えられる。そのため、ここでは廃棄物のCd吸着能力の概略を調べることを目的として、模擬埋立実験<sup>2)</sup>に用いたものと同じ人工ごみ(A.R.)と焼却残渣(Ash)及び、蒸留水湿润・準好気条件カラムに充填した、埋立実験終了後の焼却残渣(C2.Ash)について吸着実験を行った。C2.Ashを用いた理由は、吸着能力が埋立実験の前後で変化したかを調べるためにある。また、埋立実験で模擬海水を用いたカラムの全溶存カドミウムの初期濃度が、蒸留水を用いた場合に比べて高かったことから、その違いを調べるために溶媒として蒸留水と模擬海水を用いた。ただし、C2.Ashを用いた実験では蒸留水のみを用いた。

## 2. 1 実験方法

実験手順は次の通りである。人工ごみは約20g、焼却残渣は約100gを三角フラスコに取り、カドミウムを含んだ蒸留水または模擬海水500mlを加えた。三角フラスコを密閉し、適宜振とうしながら3日間放置した(温度は制御しなかった)。3日間で吸着平衡に達したかどうかは確かめていないが、本実験の目的が厳密な吸着平衡を得ることではなく吸着能力の概略を調べることにあるので、放置時間は3日間で十分であるとした。また、焼却残渣の場合には

pH調整のために溶媒に濃塩酸を0.25ml加えてある。カドミウムは、A.R.では0.1, 1, 10mg/lとし、Ashでは0.01~1000mg/l、C2.Ashでは0.1~10000mg/lの間でオーダー的に変化させた。分析は、pHは原液で、IC, Cl, Cdは

0.45μメンブランフィルターで加压

ろ過したろ液について前

報<sup>2)</sup>と同様に行なった。

## 2. 2 実験結果と考察

### (A) 全溶存カドミウム濃度[Cd<sub>t</sub>]と吸着量qの関係

実験条件をTable 1に示す。OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>から計算して、沈澱を生成していないとみなせたデータについて[Cd<sub>t</sub>]とqをプロットしFig. 1に示す。図中の直線は、Henry型の吸着等温線を仮定して次式で定義される分配係数K<sub>d</sub>を求めて引いたものである。

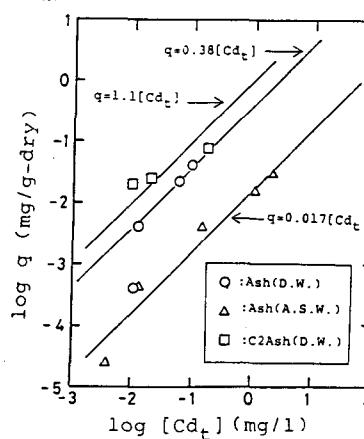
$$K_d \equiv q / [Cd_t] \cdots (1)$$

この図からHenry型の吸着等温線を用いることができると考えられる。また、得られたK<sub>d</sub>の値から、蒸留水と模擬海水ではA.R., Ashとともに蒸留水の方がK<sub>d</sub>が大きい。これは、海水中には多量の共存物質が存在するためと考え

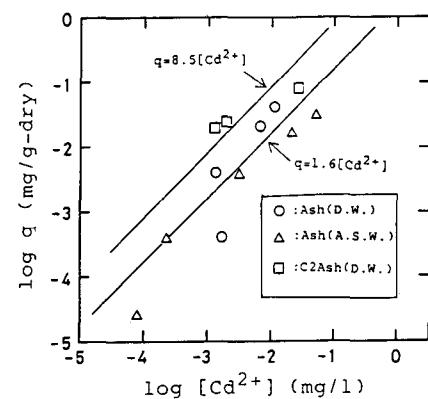
Table 1 Conditions of adsorption experiments

Packed materials	A.R.	Ash	C2.Ash	
Solvent	D.W.*	A.S.W.**	D.W.*	
p H	5.6~5.7	6.5~6.7	7.5~7.6	7.3~7.5
C l [mg/l]	8.7~15.6	18600~19200	390~773	18000~19000
I C [mg/l]	3~6	62~63	32~38	61~64
N a [mg/l]	12~16	3900~11000	93~116	7700~10000
K [mg/l]	14~27	110~140	43~120	130~160
C a [mg/l]	6~7	109~190	96~250	100~220
M g [mg/l]	1~2	340~560	2~20	160~400

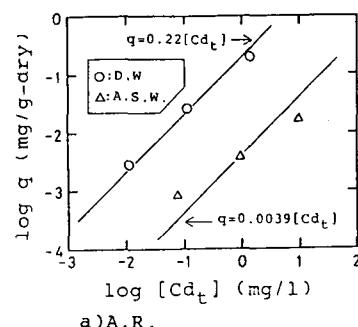
\*: Distilled Water, \*\*: Artificial Sea Water



b) Ash and C2.Ash



b) Ash and C2.Ash



a) A.R.

Fig. 1 Relationship between q and [Cd<sub>t</sub>]

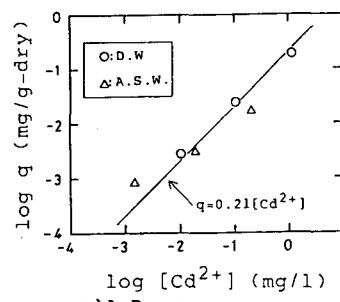


Fig. 2 Relationship between q and [Cd<sup>2+</sup>]

られる。また、模擬海水を用いた場合では、A.R.とAshではAshの方が $K_d$ が大きいことから、Ashの方が吸着能力が高いと言える。次にAshとC2.AshではC2.Ashの方が $K_d$ が大きい。

#### (B) カドミウムイオン濃度 [ $\text{Cd}^{2+}$ ] と $q$ の関係

前述した様な解析法が一般であるが、ここでは [ $\text{Cd}^{2+}$ ] と  $q$  の関係を調べた。分析された全溶存カドミウムには、各種の錯体  $\text{Cd}(\text{OH})$ ,  $\text{CdCl}$ ,  $\text{CdCO}_3$  などが含まれているので、既報<sup>1)</sup>で求めた平衡定数を用いてカドミウムイオン濃度 [ $\text{Cd}^{2+}$ ] を求めた。 $q$  との関係を Fig. 2 に示す。図中の直線は、式(1)中の  $[\text{Cd}_t]$  を  $[\text{Cd}^{2+}]$  に置き換えて求めた  $K_d$  を用いて引いた吸着等温線である。A.R., Ash 共に溶媒の種類に係わらず、同一直線で表現できることが分かる。つまり、主に  $\text{Cd}^{2+}$  の形態のカドミウムが吸着されると推定される。このことは、カドミウム吸着量を考える時に、全溶存カドミウム濃度  $[\text{Cd}_t]$  を用いるよりカドミウムイオン濃度  $[\text{Cd}^{2+}]$  を用いた方が、より普遍的であることを意味しており、今後の廃棄物層への吸着に関する研究に重要な示唆を与えるものと思われる。なお、後述するシミュレーションではこの考え方を用いる。また、この場合でも吸着能力は A.R. よりも Ash の方が大きく、Ash よりも C2.Ash の方が大きいことが分かる。ところで、蒸留水を用いた実験で、A.R.について  $[\text{Cd}_t]$  と  $[\text{Cd}^{2+}]$  とでまとめた場合の  $K_d$  の違いが、Ash, C2.Ash の場合に比べて小さい。これは、Table 1 に示す様に Cl 濃度が A.R. の方が小さいため  $[\text{Cd}_t]$  に対する Cl 錯体の寄与が小さく、Ash, C2.Ash と比べると  $[\text{Cd}_t]$  と  $[\text{Cd}^{2+}]$  の差が小さいためである。また、C2.Ash の方が Ash よりも吸着能力が大きい理由は、埋立によって灰表面の特性が変化したことなどが考えられるが、さらに検討しなければその理由は分からぬ。

### 3. シミュレーションのための数学モデルの設定と埋立地の環境条件

埋立層内における全溶存カドミウム濃度を支配する反応として、 $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  との沈殿・錯体生成反応、 $\text{S}^{2-}$  との沈殿反応、廃棄物との吸着反応を考える。従って、埋立層内のこれら各種陰イオンの濃度変化を模擬できれば、浸出水中の全溶存カドミウム濃度変化を模擬できる。これらの化学種のうち pH ( $\text{OH}^-$  濃度) や  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  濃度は、埋立層内における有機酸生成やメタン生成、アンモニア生成反応過程によって決まる<sup>3, 4, 5, 6)</sup>。しかし、この 3 つの化学種の濃度の経時変化を模擬することは、埋立層内における有機物分解過程の解明が不十分な現時点においては困難である。そこで、不十分ではあるが、筆者らが行なった埋立実験や、これまで北海道大学清掃工学講座で行われてきた研究成果<sup>3, 5, 7, 8)</sup>を用いて、pH,  $\text{Cl}^-$  及びガス成分の濃度変化に対してシナリオを書き、それに従うとした時の浸出水中の全溶存カドミウム濃度変化をシミュレーションする。

#### 3. 1 埋立地の環境条件設定

対象とする埋立地は、現在の埋立地の代表的なものとして混合ごみ埋立地と焼却灰埋立地を考える。さらに、埋立層への空気侵入時期が早い準好気領域と、空気侵入時期が遅い嫌気領域の 2 つの場合を考える。そのため、これらの組合せを考えて環境条件を 4 通り設定することにする。

#### (A) 埋立層の物理特性

計算の対象とする埋立層は縦横 1 [m], 埋立厚さ  $\Delta L = 2$  [m] の直方体のコンパートメントとする。実際の埋立地では、この様なコンパートメントが、横方向にも高さ方向にもつながっているが、まず最も単純な一つのコンパートメントに対してシミュレーションを行い、全溶存カドミウム濃度がどのような経時変化を示すのかについての基本的知見を得ることとする。コンパートメントの物理的条件を Table 2 に示す。

#### (B) 混合ごみ・嫌気領域の有機物分解過程のシナリオ

この領域の有機物分解過程の概要是、次の様に書く。生物易分解性有機物は、埋立直後に酸発酵により有機酸になる。一定の期間が経過してメタン発酵が始まり、埋立層内の有機酸がメタンガスと炭酸ガスに転換される。そして生物分解される有機物が少なくなると大気中の酸素の侵入が始まり、同

Table 2 Physical characteristics of compartment

Landfill		M.R.*	I.R.**
Total volume	$V$ [m <sup>3</sup> ]	2	2
Solid phase volume	$V_s$ [m <sup>3</sup> ]	0.6	0.9
Liquid phase volume	$V_l$ [m <sup>3</sup> ]	1.0	0.7
Gas phase volume	$V_g$ [m <sup>3</sup> ]	0.4	0.4
Layer height	$\Delta L$ [m]	2	2
Temperature	T [K]	313	293
Solid phase density	$\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1700	2800
Void fraction	$\varepsilon_g$ [-]	0.2	0.2
Tortuosity	$\xi$ [-]	20	4
Diffusivity of $\text{H}_2\text{S}$	D [cm <sup>2</sup> /s]	0.1	0.1
Diffusivity of $\text{H}_2\text{S}$ through layer ***	E [m <sup>2</sup> /d]	0.009	0.04

\*: Mixed Refuse, \*\*: Incinerator Residue

\*\*\*:  $E = D \varepsilon_g / \xi$

時に炭酸ガス濃度も低下していく。これを次の様なシナリオとして設定する(Fig. 3 (a))。a) 埋立初期に瞬間に有機酸が生じる。その後、200日目にメタン発酵が始まり1800日目まで続く。b) 埋立直後は有機酸の濃度が高くpHは5と低い。これ以後、有機酸は減少し750日目にpH=6.5となった後は一定となる。c) 酸素侵入はメタン発酵終了後の2000日目から始まり、埋立地内の酸素分圧 $p_{CO_2}$ 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)  $p_{CO_2}$ 分圧 $p_{CO_2}$ は酸素が侵入するまでは $p_{CO_2}=0.5\text{atm}$ と一定で、酸素が侵入してからは1000日の時定数で減少するが、生物難分解性有機物の分解に伴う微量の $CO_2$ ガス発生があり、0.01atmに達した後はそのまま一定である。e) 蛋白質分解は50日目に、硫酸還元は100日目に始まり、直ちに全量反応して終了する。

#### (C) 混合ごみ埋立地・準好気領域の有機物分解過程のシナリオ

この領域の有機物分解過程は混合ごみと同様であるが、比較的空気の流入しやすい条件なので酸素侵入が早期に生じ、その後は好気性有機物分解となる。混合ごみ・嫌気領域の場合と較べて次の様にシナリオを変更する(Fig. 4 (a))。a) 酸素侵入は100日目から始まる。b)  $p_{CO_2}$ は、メタン発酵を生じないため酸素侵入が始まるまでは $p_{CO_2}=0.25\text{atm}$ で一定である。c) 蛋白質分解は50日目に始まり、直ちに終了する。硫酸還元は酸素侵入があるため生じない。

#### (D) 焼却灰埋立地・嫌気領域の有機物分解過程のシナリオ

この領域の有機物分解過程は基本的には混合ごみ埋立地の場合と同様であるが、有機物量が少ないためにメタン発酵の終了、酸素侵入が早期に生じる。混合ごみ・嫌気領域の場合と較べて次の様にシナリオを変更する(Fig. 5 (a))。a) 有機酸量が少なく、焼却残渣からアルカリが溶出することから、埋立初期のpHは7で、有機酸分解の進行と共にpHは上昇し、メタン発酵が終了する400日目には7.5となる。b) 酸素侵入はメタン発酵終了後の600日目から始まる。c)  $p_{CO_2}$ は酸素侵入が始まる600日目までは、有機酸の分解と焼却残渣中の炭酸塩の溶解により0.8atmを保ち、酸素侵入後は減少するが焼却残渣からの炭酸塩の溶出が微量ながら続くため、 $p_{CO_2}=0.01\text{atm}$ に達した後はそのまま一定である。d) 蛋白質分解は50日目に生じ、直ちに終了する。硫酸還元は100日目から生じ、焼却残渣からの $SO_4^{2-}$ 溶出があるため250日目まで続く。

#### (E) 焼却灰埋立地・準好気領域の有機物分解過程のシナリオ

この領域では有機物も少なく比較的酸素の侵入しやすい条件にあることから、埋立開始初期からの酸素侵入があると考える。混合ごみ・嫌気領域の場合と較べて次の様にシナリオを変更する(Fig. 6 (a))。a) 埋立初期から有機物は好気的に分解されるため有機酸生成はない。b) そのためpHは埋立初期から7.5で一定である。c) 酸素侵入は埋立初期から生じる。d)  $p_{CO_2}$ も埋立初期の0.5atmから減少し、 $p_{CO_2}=0.01\text{atm}$ に達した後はそのまま一定である。e) 蛋白質分解は50日目に生じ、直ちに終了する。硫酸還元は生じない。

#### (F) 水とガスの流れのシナリオ

通常の考え方方に従って、降雨はその50%が埋立層内に浸透するとする。埋立終了後は覆土が行われて浸透水量がさらに減少するが、ここでは50%のままにする。また、降雨は断続的であるが埋立層内の流れは定常的であると考えて、次式で流量 $Q_L$ を計算して与える。

$$Q_L = \text{年間降雨量} \times \text{流出係数} = 1600\text{mm/y} \times 0.5 = 2.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d}) \quad \dots \dots (2)$$

また、メタン発酵に伴うガス発生速度 $R_G$ は、混合ごみの場合 $R_G = 2 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、焼却残渣の場合 $R_G = 0.6 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ とすると、ガス発生期(メタン発酵期)では、混合ごみで $Q_G = 0.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  (at 313K)、焼却残渣で $Q_G = 0.03 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  (at 293K)となる。なお、これらの値はいずれも比較的大きめに設定してある。

#### (G) Clイオン濃度のシナリオ

$Cl^-$ は埋立直後に可溶化し、その後、降雨による希釈のみによって減少すると考える。また、Cd-Cl錯体を作る $Cl^-$ は全塩素イオン $Cl^-$ よりも非常に少なく、全ての $Cl^-$ は $Cl^-$ で存在すると考えてよく、これ以降では $[Cl] = [Cl^-]$ とする。従って、 $Cl^-$ の物質収支は次式で表せる。 $V_L d [Cl]/d t = -Q_L [Cl] \quad \dots \dots (3)$  これを解くと次式になる。 $[Cl] = [Cl]_0 \exp(-t/\tau) \quad \dots \dots (4)$  ここで  $\tau \equiv V_L/Q_L \quad \dots \dots (5)$  初期濃度 $[Cl]_0$ は、一般的な値として混合ごみ埋立地では5000mg/l、焼却灰埋立地では10000mg/lを用いた。また、 $[Cl]$ は10mg/lまで減少した後はそのまま一定であるとした。

## (H) 廃棄物中のCd, S含有量の設定

混合ごみと焼却残渣中のカドミウム、蛋白質中S,  $\text{SO}_4^{2-}$ -Sの含有量 $\lambda_{\text{Cd}}$ ,  $\lambda_{\text{PS}}$ ,  $\lambda_{\text{SS}}$ の設定値をTable 3に示す。焼却残渣の蛋白質中Sは、文献11のNの量からNが全て蛋白質であるとして、含有量を推定したものである。カドミウムについては、廃棄物中のカドミウムが全て可溶態ではないが、安全側のシナリオとして埋立直後に全量が可溶化するとした。

### 3. 2 全溶存カドミウム濃度 $[\text{Cd}_t]$ の計算式

#### (A) Sに関する微分方程式の導出

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。なお、これ以降は濃度を表現する際には電荷の符号は省略する。Sについての物質収支をとると次式になる。

$$\begin{aligned} V_L \frac{d}{dt} \{ [\text{CdS}] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{S}] \} &+ \\ \{ V_G / (RT) \} d p_S / dt &= -Q_L \{ [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{S}] \} - \\ \{ Q_G / (RT) \} p_S - \{ 2E / (\Delta L RT) \} p_S + R_S V_L \end{aligned}$$

\*1:Literature 9, \*2:Literature 10, \*3: Dry Base

Table 3 Parameters used in calculation

	Landfill of M.R.		Landfill of I.R.	
	Anaerobic	Semiaerobic	Anaerobic	Semiaerobic
$2E / \Delta L$ [m/d]	$9 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$
$k$ [ $\text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ]	3	3	3	3
$Q_G$ [m/d]	0.1	-	0.03	-
$\lambda_{\text{PS}}$ [ $\text{mg/kg}$ ] <sup>*3</sup>	786 <sup>*1</sup>	786 <sup>*1</sup>	45	45
$\lambda_{\text{SS}}$ [ $\text{mg/kg}$ ] <sup>*3</sup>	373 <sup>*1</sup>	373 <sup>*1</sup>	6670 <sup>*2</sup>	6670 <sup>*2</sup>
$K_{\text{SP}} ([\text{mol/l}]^2)$	$10^{-27}$	$10^{-27}$	$10^{-27}$	$10^{-27}$
$Q_L$ [m/d]	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{Cd}}^{*2}$ [ $\text{mg/kg}$ ] <sup>*3</sup>	1.79	1.79	20	20
$\gamma$ [-]	0.05	0.05	0.01	0.1
$[C_1]_a$ [ $\text{mg/l}$ ]	5000	5000	10000	10000
$K_d$ [l/kg]	210	210	1600	1600
$DH$	5~6.5	5~6.5	7~7.5	7.5

Table 4 Equilibrium constants used in calculation

$\log \beta_{11}$	-10.44	$\log K_{\text{as}1} * 1$	-6.35
$\log \beta_{22}$	-20.90	$\log K_{\text{as}2} * 1$	-10.3
$\log \beta_{33}$	-33.97	$\log K_{\text{as}1} * 2$	-7.0
$\log \beta_{41}$	2.24	$\log K_{\text{as}2} * 2$	-12.9
$\log \beta_{42}$	3.26	$H_c * 3$	$3.9 \times 10^{-2} * 4$
$\log \beta_{43}$	2.94		$2.4 \times 10^{-2} * 5$
$\log \beta_{c1}$	6.38	$H_o * 3$	$10^{-3} * 4$
$\log K_{\text{S1}}$	-12.07	$H_s * 3$	8.77*4
$\log K_{\text{Sp}*1}$	-27.0		13.6*5

\*1:Literature 13, \*2:Literature 14, \*3:Literature 15

\*4:at 293k, \*5:at 313k

左辺第1項の $[\text{CdS}]$ は $\text{CdS}$ 沈殿量を液濃度に換算したもので、第1項全体で固・液相中のSの変化速度を表し、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Sの移動、第3項は分子拡散による気相中のSの移動、第4項は蛋白質分解や硫酸還元によるSの供給あるいは、液中Sの酸化反応による減少をそれぞれ表している。なお、Sの廃棄物への吸着についてはよく分かっていらず、また液中の $\text{S}^{2-}$ イオン濃度そのものが他の陰イオンに比べて極低濃度であり、Sの廃棄物層への吸着は無視できると考えた。次に、 $[\text{H}_2\text{S}]$ ,  $[\text{HS}]$ ,  $p_S$ を $[\text{S}]$ で表現する。硫化水素の酸解離定数 $K_{\text{as}1}$ ,  $K_{\text{as}2}$ を用いて、 $[\text{H}_2\text{S}]$ ,  $[\text{HS}]$ を次式で表す。

$$[\text{HS}] = [\text{H}] [\text{S}] / K_{\text{as}2} \quad \dots (7) \quad [\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}] [\text{HS}] / K_{\text{as}1} = [\text{H}]^2 [\text{S}] / (K_{\text{as}1} K_{\text{as}2}) \quad \dots (8)$$

また $p_S$ と $[\text{H}_2\text{S}]$ との間に次のHenry則が成立するとする。 $p_S = H_S [\text{H}_2\text{S}] = H_S [\text{H}]^2 [\text{S}] / (K_{\text{as}1} K_{\text{as}2}) \quad \dots (9)$ 以上の関係式を式(6)に代入して整理すると次の様になる。

$$d[T-S] / dt = - (Q_L / V_L) \beta_2 [\text{S}] - \{ H_S [\text{H}]^2 / (V_L R T K_{\text{as}1} K_{\text{as}2}) \} \times (Q_G + 2E / \Delta L) [\text{S}] + R_S \quad \dots (10)$$

$$\text{ただし } [T-S] \equiv [\text{CdS}] + \beta_1 [\text{S}] \quad \dots (11) \quad \beta_1 \equiv \beta_2 + H_S [\text{H}]^2 V_G / (V_L R T) \quad \dots (12)$$

$\beta_2 \equiv 1 + [\text{H}] / K_{\text{as}2} + [\text{H}]^2 / (K_{\text{as}1} K_{\text{as}2}) \quad \dots (13)$  [T-S]はコンパートメント内の全Sを液濃度に換算したものである。

#### (B) $R_S$ の表現

混合ごみ埋立地の蛋白質分解、硫酸還元及び、焼却灰埋立地の蛋白質分解によるSの供給は瞬時に生じる。その場合の生成量 $R_S$  [mol/l]は次式で計算される。

$R_S d t = \gamma V_S \rho_S \lambda_{\text{PS}}$  (または $\lambda_{\text{SS}}$ ) /  $V_L \quad \dots (14)$   $\gamma$ は前報<sup>2)</sup>で導入したSの有効率で、生成したSのうちCdとの反応系に供給されるSの割合である。また、焼却灰埋立地・嫌気領域の場合には、前報で示した様に、焼却残渣から定常的な $\text{SO}_4^{2-}$ 溶出速度 $R_I = 8.4 \times 10^{-4}$  [mol/(kg·d)]が観測されたので、Sの供給速度を次式で表す。 $R_S = \gamma R_I V_S \rho_S / V_L \quad \dots (15)$

次に、Sの減少反応としては、Sの空気による酸化反応を考える。文献12( $\text{O}_2$ ガスによる全容存Sの酸化速度をピーカ実験により求めている)から第1式が得られる。それをここでは第2式のように近似する。

$R_s = -k_0 [O_2]^{0.8} (\beta_2 [S])^{1.02} \doteq -k_0 [O_2] \beta_2 [S]$  ……(16) また、 $p_{CO_2}$ と $[O_2]$ との間に次のHenry則が成立するとする。  $[O_2] = H_0 p_{CO_2}$  ……(17)  $H_0$ も定数であり、 $k_0 \doteq 2 \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ (min)}^{-1}$ と与えられているので、次式が導ける。  $R_s = -k p_{CO_2} \beta_2 [S]$  ……(18) ただし  $k \equiv k_0 H_0 = 3 \text{ (d-atm)}^{-1}$  ……(19)

#### (C) Cdに関する微分方程式の導出

Cdに関して物質収支をとると次式になる。  $V_L d[T-Cd]/dt = -Q_L [Cd_t]$  ……(20)  
ここで  $[T-Cd] \equiv [CdS] + [CdCO_3(s)] + [Cd_t] + [Cd(a)]$  ……(21)  $[CdCO_3(s)]$  は、 $CdCO_3$ 沈殿量を液濃度に、 $[Cd(a)]$  は固形物への吸着量を液濃度にそれぞれ換算したものである。

#### (D) 平衡状態での濃度計算式

まず、 $[CO_3]$ をICではなく $p_{CO_2}$ で表すことを考える。 $[H_2CO_3]$ と $p_{CO_2}$ の間にHenry則が成り立つとすると、 $[H_2CO_3]$ と $p_{CO_2}$ との間には次の関係が成り立つ。  $[H_2CO_3] = H_c p_{CO_2}$  ……(22) この式と炭酸の解離定数 $K_{ac1}, K_{ac2}$ を用いて $[CO_3]$ は次の様に表すことができる。

$$[CO_3] = (K_{ac1} K_{ac2} H_c / [H]^2) p_{CO_2} = \beta_3 p_{CO_2} \quad \dots \dots (23) \quad \text{ここで } \beta_3 \equiv K_{ac1} K_{ac2} H_c / [H]^2 \quad \dots \dots (24)$$

次に、Cdの $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ 錯体を表現すると次式の通りである（各平衡定数は、既報<sup>1)</sup>で得た値を用いる）。  
 $[Cd(OH)_n] = \beta_{m0} [Cd] / [H]^m$  ( $m=1 \sim 3$ ) ……(25)  $[CdCl_n] = \beta_{n0} [Cd] [Cl]^n$  ( $n=1 \sim 3$ ) ……(26)

$$[CdCO_3] = \beta_{c1} [Cd] [CO_3] = \beta_{c1} \beta_3 [Cd] p_{CO_2} \quad \dots \dots (27) \quad \text{そこで、Cdの} OH^-, Cl^-, CO_3^{2-} \text{錯体の全てを} [Cd_c] \text{として次式で表す。}$$

$$[Cd_c] \equiv [Cd(OH)] + [Cd(OH)_2] + [Cd(OH)_3] + [CdCl] +$$

$$[CdCl_2] + [CdCl_3] + [CdCO_3] = \beta_4 [Cd] \quad \dots \dots (28)$$

$$\text{ただし } \beta_4 \equiv \beta_{10} / [H] + \beta_{20} / [H]^2 + \beta_{30} / [H]^3 +$$

$$\beta_{c1} [Cl] + \beta_{c2} [Cl]^2 + \beta_{c3} [Cl]^3 + \beta_{c1} \beta_3 p_{CO_2} \quad \dots \dots (29)$$

溶存カドミウム濃度 $[Cd_t]$ は、次式で書ける。

$$[Cd_t] = [Cd] + [Cd_c] = (1 + \beta_4) [Cd] \quad \dots \dots (30)$$

次に、 $[Cd(a)]$ を2.2節の結果から $Cd^{2+}$ で表現すると次式になる。

$$[Cd(a)] = (V_s \rho_s K_d / V_L) [Cd] = \beta_5 [Cd] \quad \dots \dots (31)$$

$$\text{ただし } \beta_5 \equiv V_s \rho_s K_d / V_L \quad \dots \dots (32)$$

以上より $[T-Cd]$ は次式で表現できる。

$$[T-Cd] = [CdS] + [CdCO_3(s)] + (1 + \beta_4 + \beta_5) [Cd] \quad \dots \dots (33)$$

また、 $[Cd]$ と $[CO_3]$ ,  $[S]$ との間には次式の関係がある。

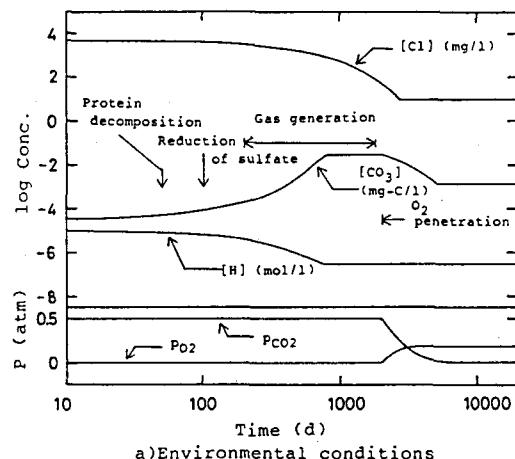
$$K_{s1} \geq [Cd] [CO_3] = \beta_3 p_{CO_2} [Cd] \quad \dots \dots (34)$$

$$K_{sP} \geq [Cd] [S] \quad \dots \dots (35)$$

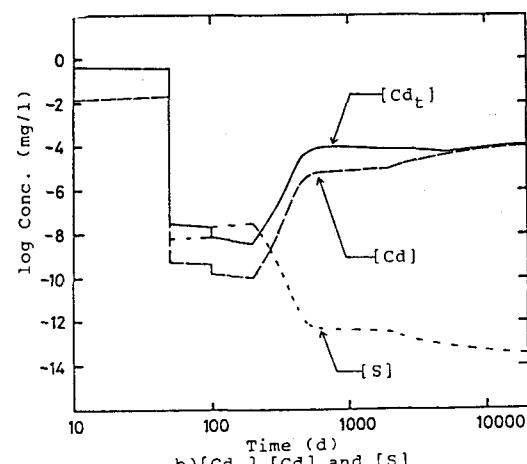
等号が成り立つの、 $CdCO_3$ 沈殿や $CdS$ 沈殿を作る場合である。

以上から $[S]$ と $[Cd_t]$ を解くためには、式(34), (35)の不等号関係を含んでいたために、次の4つの場合を考えて、矛盾のない解を選ぶ。  
① $CdCO_3$ 沈殿及び $CdS$ 沈殿を生成しない場合  
② $CdCO_3$ 沈殿が生成し、 $CdS$ 沈殿は生成しない場合  
③ $CdCO_3$ 沈殿は生成せず、 $CdS$ 沈殿が生成する場合  
④ $CdCO_3$ 沈殿、 $CdS$ 沈殿が両方ともできる場合

また、計算に用いたパラメータをTable 3に、用いた定数をTable 4にそれぞれ示す。微分方程式の解法



a) Environmental conditions



b)  $[Cd_t], [Cd]$ , and  $[S]$   
Fig. 3 Time-variation of  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$  and  $[S]$   
(landfill of mixed refuse, anaerobic region)

は、EULER法により、 $\Delta t = 2$  [d]で20000日(約55年)まで行なった。

#### 4. シミュレーション結果と考察

##### 4. 1 $[Cd_t]$ の経時変化

###### (A) 混合ごみ・嫌気領域の場合

3. 1節で示した環境条件での全溶存カドミウム濃度 $[Cd_t]$ 、カドミウムイオン濃度 $[Cd]$ 、 $S^2-$ 濃度 $[S]$ の経時変化をFig. 3 (b)に示す。

$[Cd_t]$ は、埋立初期はpHが低くて $[CO_3^{2-}]$ が低いために、 $CdCO_3$ 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。全体を通して、この時期で $[Cd_t]$ が最大となる。また $[Cd_t]$ が $[Cd]$ に対して約1.5桁高いのは、 $[Cl^-]$ が高く $Cd-Cl$ 錯体濃度が高いためである。次に、蛋白質分解によりSが供給されると、 $CdS$ 沈殿を作るために $[Cd_t]$ 、 $[Cd]$ は急激に減少し、硫酸還元による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るために $[S]$ が減少し、それに伴い $CdS$ 沈殿平衡が溶解側にずれて、溶解度積を一定に保ったまま $[Cd]$ が増加し、500日目には $[Cd_t]$ が $10^{-4}$ mg/lのレベルまで増加し、ほぼその濃度を維持する。そして、酸素侵入が始まる2000日目から酸化反応により $[S]$ の減少速度がやや速くなることによって、 $[Cd_t]$ の増加速度もわずかに速くなる。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。 $t$ が無限大になった場合の $[Cd_t]$ の値については後で考察する。

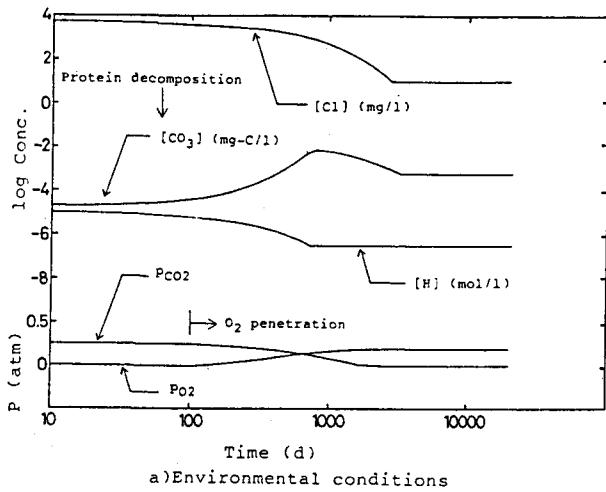
この様に、Sが大量に生成して $CdS$ 沈殿が生じた場合には、 $[Cd_t]$ が急激に減少する。しかも、ガス発生によるSの放散や酸化によってSが減少するにもかかわらず、 $[Cd_t]$ の値は $10^{-4}$ mg/lレベル以上には高くならないことが分かる。

###### (B) 混合ごみ埋立地・準好気領域の場合

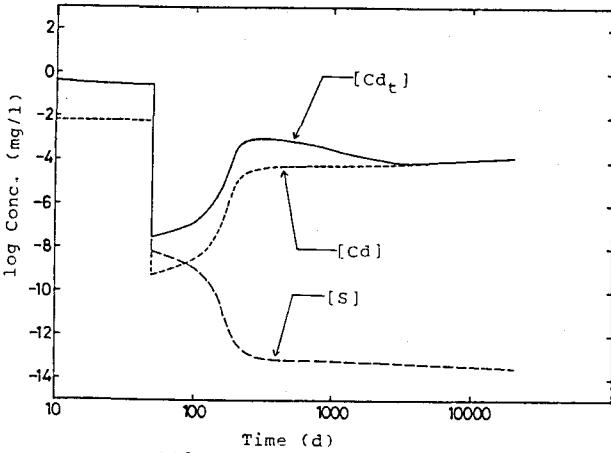
設定環境条件での $[Cd_t]$ 、 $[Cd]$ 、 $[S]$ の経時変化をFig. 4 (b)に示す。 $[Cd_t]$ 、 $[Cd]$ 、 $[S]$ の挙動は、基本的には嫌気領域の場合と同様である。

###### (C) 焼却灰埋立地・嫌気領域の場合

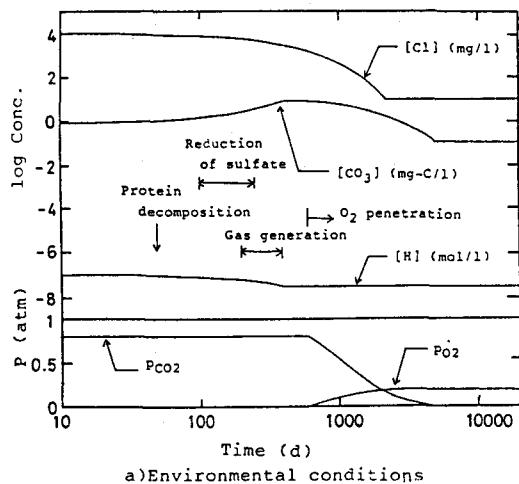
設定環境条件での $[Cd_t]$ 、 $[Cd]$ 、 $[S]$ の経時変化をFig. 5 (b)に示す。埋立初期には $[CO_3^{2-}]$ が大量に存在するために、 $CdCO_3$ 沈殿を生成して $[Cd_t]$ が決まる。この時、 $[Cd_t]$ が $[Cd]$ に対して約3桁高いのは $CdCO_3$ 錯体、 $Cd-Cl$ 錯体生成のためである。この時の $[Cd_t]$ が全期間を通して最も高い値を示す。50日目に蛋白質分解が生じても、焼却残渣中に含まれるS量が少ないため、 $[Cd]$ と $[S]$ の積が $K_{SP}$ よりも小さく、 $CdS$ 沈殿を生じない。100日目から始まる硫酸還元によって再びSの供給が始まると、しばらくして $[Cd_t]$ の急激な低下がみられる。200～400日目にガス発生があるため、 $[S]$ が減少する。続いて、600日目から酸素侵入が始まり、 $[S]$ の急激な減少が生じ、それに対応して $[Cd]$ が上昇する。 $[S]$ は $10^{-13}$ mg/lレベルに達した後は、酸化速度が非常に小さくなるため緩やかに減少していく。 $[Cd_t]$ は $10^{-3}$ mg/lのレベルまで増加するが、この時に $[Cd]$ に較べて約3桁高い



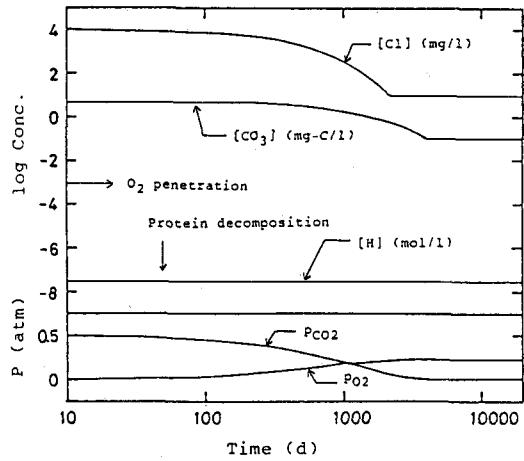
a) Environmental conditions



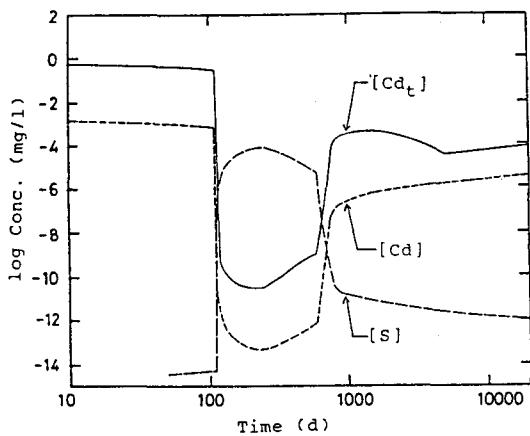
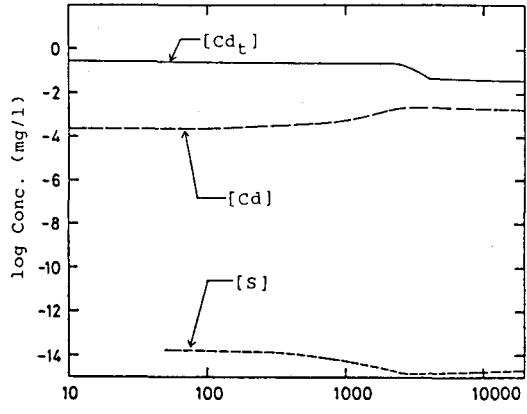
b)  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$ , and  $[S]$   
Fig.4 Time-variation of  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$  and  $[S]$   
(landfill of mixed refuse, semiaerobic region)



a) Environmental conditions



a) Environmental conditions

b)  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$ , and  $[S]$ Fig. 5 Time-variation of  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$  and  $[S]$   
(landfill of incinerator residue,  
anaerobic region)b)  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$ , and  $[S]$ Fig. 6 Time-variation of  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$  and  $[S]$   
(landfill of incinerator residue,  
semiaerobic region)

のは、ちょうどこの時期にpHが上がり、 $[CO_3]$ が増加するために $[CdCO_3]$ が多くなるためである。その後、徐々にSが酸化反応により減少し、それに対応して $[Cd]$ が緩やかに増加するのに対して、 $[Cd_t]$ が一旦減少した後増加するのは、 $[CdCO_3]$ が減少していくからである。

#### (D) 焼却灰埋立地・準好気領域の場合

設定環境条件での $[Cd_t]$ 、 $[Cd]$ 、 $[S]$ の経時変化をFig. 6 (b)に示す。埋立開始初期から $[CO_3]$ が高いことから $CdCO_3$ 沈殿が生じ、 $[Cd_t] = 0.3\text{mg/l}$ で2500日までほぼ一定濃度である。50日目の蛋白質の分解によりSが供給されるが、その時点ではT-CdとT-Sとのモル比は1:0.79でSが少なく、 $[S]$ が極めて小さいために $[Cd_t]$ が大きく減少することはない。また、50~2500日目までは $CdCO_3$ 沈殿と $CdS$ 沈殿が共存している期間である。2500日を過ぎると $CdS$ 沈殿のみを生じ、 $[Cd_t]$ は $[CO_3]$ の減少が終わる4000日まで減少し、その後も非常にゆっくりと減少している。従って、焼却残渣中のCdの全てが可溶態であり、硫酸還元が起こらない場合には、浸出水中の $[Cd_t]$ は0.01mg/lを越え、Cdの漏出が長期的に続く可能性のあることが示唆された。これは他の埋立地条件の場合とは異なる。

#### (E) 超長期的にみた溶存カドミウム濃度の経時変化について

混合ごみ埋立地、焼却灰埋立地・嫌気領域の場合には20000日では、まだ $[Cd_t]$ の上昇傾向がみられることから、どこまで上昇し得るのかを明らかにする必要がある。そのため、本論文で設定した方程式が超長期にわ

たって成立するのか、まだ検討の余地があるが、超長期的に溶存カドミウム濃度はどこまで上昇し得るのか検討した。

設定した埋立地の環境条件(シナリオ)のもとでは、20000日頃には定常的な環境条件( $\text{CO}_2$ 分圧、pH、塩素イオン濃度など)にあり、また、CdS沈殿のみが存在しているので、3. 2節で導出した微分方程式を解析的に解くことができる。基礎方程式を示すと、[S]については式(10)と、Sの供給・減少反応については酸化反応のみを考えて次式となる。 $d[T-S]/dt = -\delta [S] \cdots \cdots (36)$

$$\text{ここで } \delta \equiv \beta_2/\tau + (Q_0 + 2E/\Delta L) H_s [H]^2 / (V_L R T K_{as1} K_{as2}) + k_{p02} \beta_2 \cdots \cdots (37)$$

また、 $[Cd_t]$ については、Cdの存在形態として $[Cd_t]$ 、 $[CdS]$ 、 $[Cd(a)]$ を考えて、式(20)と式(30)から次式で表現できる。

$$d[T-Cd]/dt = -[Cd_t]/\tau = -(1 + \beta_4) [Cd]/\tau \cdots \cdots (38)$$

$$\text{ここで } [T-Cd] = [CdS] + (1 + \beta_4 + \beta_5) [Cd] \cdots \cdots (39)$$

式(11)、式(38)、式(39)より次式が得られる。

$$\beta_1 d[S]/dt - (1 + \beta_4 + \beta_5) d[Cd]/dt = -\delta [S] + (1 + \beta_4) [Cd]/\tau \cdots \cdots (40)$$

ここで、CdS沈殿が $\text{Cd}^{2+}$ と $\text{S}^{2-}$ の濃度を決定しているとして $[Cd][S] = K_{SP}$ とし、

$$\beta_1/\delta \ll 0.5 \{ \tau (1 + \beta_4 + \beta_5)/(1 + \beta_4) + \beta_1/\delta \} \cdots \cdots (41)$$

$$\tau (1 + \beta_4 + \beta_5)/(1 + \beta_4) \gg \beta_1/\delta \cdots \cdots (42)$$

が成立することを考慮すると式(40)から次式が導ける。

$$0.5 \tau (1 + \beta_4 + \beta_5)/(1 + \beta_4) \{ 1/([Cd_t] - \kappa^{\theta-5}) + 1/([Cd] + \kappa^{\theta-5}) \} d[Cd] = -d[t] \cdots \cdots (43)$$

$$\text{ここで } \kappa \equiv \tau K_{SP} \delta / (1 + \beta_4) \cdots \cdots (44)$$

式(43)を積分して(初期条件:  $t = t^*$ で $[Cd] = [Cd^*]$ )、 $1 + \beta_4 \ll \beta_5 \cdots \cdots (45)$ 及び $[Cd_t] = (1 + \beta_4) [Cd]$ を考慮すると次式となる。

$$[Cd_t] = [\kappa' + ([Cd_t^*]^2 - \kappa') \exp\{-(t - t^*)/\tau_1\}]^{\theta-5} \cdots \cdots (46)$$

$$\text{ここで } \tau_1 \equiv \tau \beta_5 / (1 + \beta_4) / 2 \cdots \cdots (47) \quad \kappa' \equiv \kappa (1 + \beta_4)^2 \cdots \cdots (48)$$

上式が $[CdS]$ が存在する時の解である。 $t \rightarrow \infty$ 時の全溶存カドミウム濃度 $[Cd_t] \infty$ は、 $\delta = k_{p02} \beta_2 \cdots \cdots (49)$ を考慮すると次式で求まる。 $[Cd_t] \infty = \{K_{SP} k_{p02} \beta_2 \tau (1 + \beta_4)\}^{\theta-5} \cdots \cdots (50)$

従って、最終濃度はCdSの溶解度積定数 $K_{SP}$ 、Sの酸化速度定数 $k_{p02}$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_4$ 及び滞留時間 $\tau (= V_L/Q_L)$ によって決まる。これは、 $K_{SP}$ 、 $k_{p02}$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_4$ 、 $\tau$ の値が1桁変わると $[Cd_t] \infty$ が0.5桁変わることを意味している。式(46)から $[Cd_t^*]$ が $[Cd_t] \infty$ よりも小さい時には、 $[Cd_t]$ は時間 $t$ に対して単調に増加して $[Cd_t] \infty$ に漸近し、 $[Cd_t^*]$ が $[Cd_t] \infty$ よりも大きい場合には単調に減少して $[Cd_t] \infty$ に漸近することが分かる。

混合ごみの場合には、 $[Cd_t] \infty = 2 \times 10^{-4} [\text{mg}/1] \quad \tau_1 = 118 \text{年}$ と計算される。

一方、焼却残渣について、 $[Cd_t] \infty = 1.34 \times 10^{-4} [\text{mg}/1] \quad \tau_1 = 112 \text{年}$ と計算される。

以上から、20000日以降においては、設定された環境条件のもとで、焼却灰埋立地・準好気領域以外の埋立地では単調にカドミウム濃度は上昇するが、混合ごみ埋立地では $2 \times 10^{-4} \text{mg}/1$ 、焼却灰埋立地・嫌気領域では $1.34 \times 10^{-4} \text{mg}/1$ 以上にはならないことが分かる。また、 $\tau_1$ が非常に大きいことから、埋立地内にCdSの形で残存したカドミウムの全量が流出するには、半永久的な期間が必要であることが分かる。

#### 4. 2 パラメータの影響

##### (A) CdとSの比

4. 1で示された様に、Cdに対してSが過剰に供給されると混合ごみ・嫌気領域、混合ごみ埋立地・準好気領域、焼却灰埋立地・嫌気領域の様に $[Cd_t]$ は低濃度を保つが、Sの供給量が少ないと焼却灰埋立地・準好気領域の場合の様に高濃度が続く。このことから全溶存カドミウム濃度を低く保つためには、溶解性CdとSの含有濃度比が重要であり、しかも、速やかに還元雰囲気にして $\text{S}^{2-}$ の生成を促進することが重要である。

##### (B) $Q_0$ 、 $E/\Delta L$ の影響

CdとSの供給量以外に $[Cd_t]$ に大きな影響を与えるパラメータとしては、ガスの移動に関係している $Q_0$ 、 $E/\Delta L$ がある。例として、混合ごみ・嫌気領域の場合でこれらのパラメータを変化させた場合について

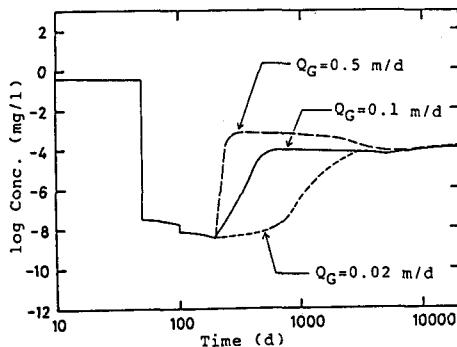


Fig. 7 Time-variation of  $[Cd_t]$  with increasing  $Q_G$   
(landfill of mixed refuse, anaerobic region)

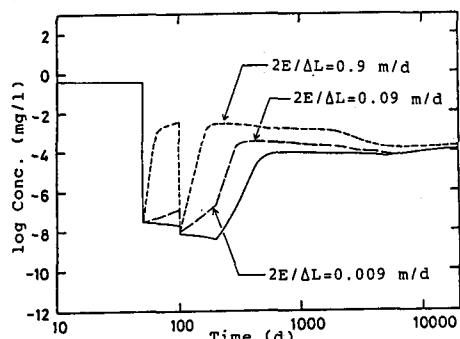


Fig. 8 Time-variation of  $[Cd_t]$  with  
 $2E/\Delta L$   
(landfill of mixed refuse, anaerobic region)

Fig. 7, 8 に示す。式(50)から分かるように、これらのパラメータは  $[Cd_t]_\infty$  には大きな影響を与えないが、 $[S]$  が高い期間(50~1000日)で、 $Q_G$ ,  $E/\Delta L$  が大きくなると  $[Cd_t]$  も大きくなる。これは、ガスの移動に伴ってコンパートメント内から持

ち去られる S量が多くなるためである。このことから、 $[Cd_t]$  を低く保つためにはガス発生を抑制したり、ガスの分子拡散抵抗を大きくすることが必要である。また、埋立層が多層になると、上層でのガス流量は、その層でのガス発生量と下層からのガス流入量とが加わったものになり、上層になる程ガス流量が増加し、大量の Sが持ち去られる可能性がある。これを防ぐためには、その層で発生したガスが上層の埋立層を通過しないようにすみやかに排除すべきである。

他のパラメータは  $[Cd_t]$  の経時変化に大きな影響を与えなかった。

#### 4. 3 上層に埋立が進行する場合

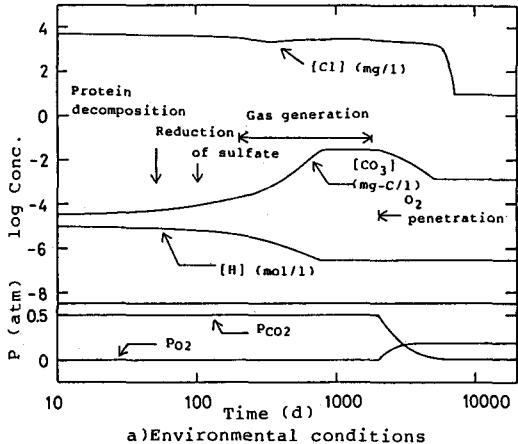
ここでは、混合ごみ・嫌気領域の埋立層が多層になった場合について同様の計算を行う。

##### (A) 環境設定

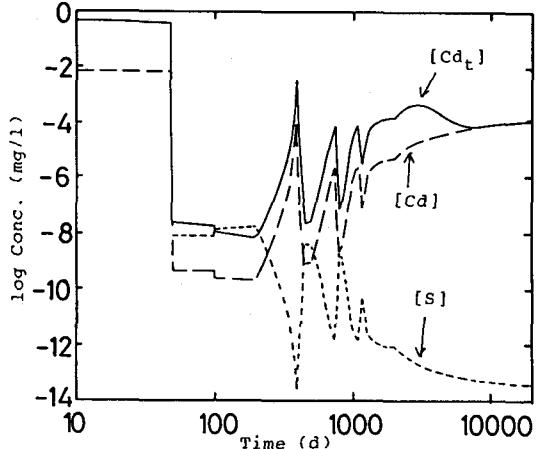
埋立は350日間隔で行われ、1日で終了し、合計5層の埋立を行うものとする。この時、各層の有機物分解過程のシナリオは、4. 2節で示した混合ごみ・嫌気領域の場合と同じものを用いる。実際の埋立地では、可溶化した有機物が下層に流入するために pH,  $p_{CO_2}$ ,  $p_{H_2S}$ ,  $S^{2-}$ 生成、ガス発生量、ガス発生期間等が複雑に変化すると考えられるが、ここでは簡単化するために下層へ流入した有機物が新たな環境変化を生み出さないとする。

##### (B) 計算結果と考察

最下層の環境条件及び、 $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$ ,  $[S]$ の経時変化をFig. 9に示す。新たな埋立が行われた直後に、



a) Environmental conditions



b)  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$ , and  $[S]$   
(landfill of mixed refuse, anaerobic region)

Fig. 9 Time-variation of  $[Cd_t]$ ,  $[Cd]$  and  $[S]$   
(landfill of mixed refuse, anaerobic region)

$[Cd_t]$  が高くなっている。これは可溶化したカドミウムが流入するためであるが、Sの供給により  $[Cd_t]$  は再び低くなる。これらの  $[Cd_t]$  のピーク高さは最下層の初期  $[Cd_t]$  よりも低く、埋立が上層になるにつれて小さくなる。これらのことから、Sが減少した後も、まだ廃棄物から高濃度のカドミウム溶出がある場合には、 $[Cd_t]$  が高くなると言える。

次に、最上層の埋立終了(1400日目)以降の  $[Cd_t]$  が高くなっているのは、上層からのClの流入があるため最下層のCl濃度が高く Cd-Cl錯体が多いためである。このことから、高Cl濃度が長く続く状態は避けるべきであることが分かる。

#### 4. 4 シミュレーション結果のまとめ

溶存性Cdに対して十分な量のSが供給される場合には、全溶存カドミウム濃度は大量のCdS沈殿を生成して非常に低下し、その後の大きなガス発生や酸素侵入によるSの酸化があって  $[Cd_t]$  が増加しても ( $10^{-4} \sim 10^{-3}$  mg/l程度)、その後は低い濃度のままゆるやかに増加を続けることが分かった。また、この場合にはカドミウムはCdSの形で半永久的に埋立地内に保持され、しかも浸出水中の全溶存カドミウム濃度が環境基準0.01mg/lを越える可能性は極めて小さいと思われる。

逆に、溶存性Cdが多く、それに対してSの供給量が少ない場合にはCdSは生成するが、溶存カドミウム濃度は高いままで徐々に減少するにすぎないことが分かった。この場合には、カドミウムの漏出が長期的に続くことになる。

さらに、溶存カドミウム漏出防止のための埋立工法上の留意点として、以下の様な指摘ができる。①投入される廃棄物中の溶存性CdとSのモル比がまず第一に重要であり、ごみ質としてこの点に注意する必要がある。また、各種の廃棄物を混和して埋め立てることも考えられる。②さらに、埋立開始時に一時的でも良いから嫌気的状態を確保して  $S^{2-}$  を生成させることが必要である。このためには早期に覆土を行うなどの埋立工法に工夫が必要であろう。あるいは、埋立地内に嫌気ゾーンと好気ゾーンを共存させることが考えられる。③また、ガス発生を抑制するか、あるいは大量のガス発生がある場合には、速やかにガス抜き管に発生ガスを誘導・排除し、埋立層内を発生ガスが通過しないようにすることが必要である。④多層の場合の考察から、Sが減少した後も廃棄物からの高濃度のカドミウム溶出がある場合や、高Cl濃度が長期的に続く場合に  $[Cd_t]$  が高くなる。

#### 5. おわりに

廃棄物層の吸着能力の概略を知るために吸着実験を行なった。その結果、Henry型の吸着等温線が得られた。また、従来の様に  $[Cd_t]$  を吸着量  $q$  と関係付けるより  $[Cd^{2+}]$  と  $q$  を関係付けた方が、溶媒の種類によらない、より普遍性のある吸着等温線を得ることができた。

また、長期的な溶存カドミウム濃度の経時変化を計算するための方程式系を明らかにし、主として1ブロックの埋立区画について埋立地内環境条件変化のシナリオを設定して溶存カドミウム濃度の経時変化のシミュレーションを行い、溶存カドミウム濃度の増減に影響を与えるパラメータ及び、埋立工法上の工夫について言及した。

#### <使用記号>

$[Cd]$ : Cd <sup>2+</sup> 濃度	[mol/l]	$H_0$ : 式(17)の比例定数	[(mol/l) · atm <sup>-1</sup> ]
$[Cd(a)]$ : 埋立層へ吸着されたカドミウム量を液濃度に換算したもの	[mol/l]	$H_S$ : 式(9)の比例定数	[atm/(mol/l)]
$[Cd_e]$ : カドミウムの全錯体濃度	[mol/l]	$k$ : 式(19)で定義されるSの酸化速度定数	[d <sup>-1</sup> · atm <sup>-1</sup> ]
$[CdCO_3(s)]$ : CdCO <sub>3</sub> 沈殿量を液濃度に換算したもの	[mol/l]	$K_{ac1}, K_{ac2}$ : 炭酸の酸解離定数	[mol/l]
$[CdS]$ : CdS沈殿量を液濃度に換算したもの	[mol/l]	$K_{as1}, K_{as2}$ : 硫化水素の酸解離定数	[mol/l]
$[Cd_t]$ : 全溶存カドミウム濃度	[mg/l] or [mol/l]	$K_d$ : 吸着の分配係数	[1/kg]
$[Cd_t]_\infty$ : t → ∞での $[Cd_t]$	[mg/l] or [mol/l]	$K_{s1}$ : CdCO <sub>3</sub> 沈殿の溶解度積定数	[(mol/l) <sup>2</sup> ]
$[Cl]_0$ : 初期塩素濃度	[mg/l]	$K_{sp}$ : CdS沈殿の溶解度積定数	[(mol/l) <sup>2</sup> ]
$H_c$ : 式(22)の比例定数	[(mol/l) · atm <sup>-1</sup> ]	$p_{CO_2}$ : 炭酸分圧	[atm]
		$p_{O_2}$ : 酸素分圧	[atm]
		$p_s$ : 硫化水素分圧	[atm]

$q$ : カドミウム吸着量	[mg/g-dry]	$\beta_1 \sim \beta_5$ : 式(12), (13), (24), (29), (32)で定義される無次元数	[-]
$Q_g$ : ガス流量(空塔速度)	[m/d]	$\beta_{m0}$ : $[Cd(OH)_m]^-$ 錯体の生成定数 ( $m=1 \sim 3$ )	[ $(mol/l)^m$ ]
$Q_L$ : 降雨浸透速度(空塔速度)	[m/d]	$\beta_{en}$ : $[CdCl_n]^-$ 錯体の生成定数 ( $n=1 \sim 3$ )	[ $(mol/l)^{-n}$ ]
$R_b$ : 埋立層当りのガス発生速度	[mol/(m <sup>3</sup> -layer·d)]	$\beta_{co}$ : $[CdCO_3]^-$ 錯体の生成定数	[ $(mol/l)^{-1}$ ]
$R_f$ : 焼却残渣からのSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 溶出速度	[mol/(kg·d)]	$\gamma$ : Sの有効率	[-]
$R_s$ : Sの反応速度	[mol/(1·d)]	$\delta$ : 式(41)で定義される定数	[d <sup>-1</sup> ]
[S] : S <sup>2-</sup> 濃度	[mol/l]	$\kappa$ : 式(48)で定義される定数	[ $(mol/l)^{0.5}$ ]
[T-Cd] : 埋立層内に存在する全Cdを液濃度に換算したもの	[mol/l]	$\kappa'$ : 式(52)で定義される定数	[ $(mol/l)^{0.5}$ ]
[T-S] : 埋立層内に存在する全Sを液濃度に換算したもの	[mol/l]	$\lambda_{cd}$ : 廃棄物中の溶存性カドミウム含有量	[mg/kg]
		$\lambda_{ps}$ : 廃棄物中のタンパク質中S含有量	[mg/kg]
		$\lambda_{ss}$ : 廃棄物中のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S含有量	[mg/kg]
		$\tau$ : 式(5)で定義される時定数	[d]
		$\tau_1$ : 式(47)で定義される時定数	[d]

#### <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<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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埋立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) 小柳 高好 他: 埋立処分場浸出汚水水質の経時変化、第2回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp. 139~143, 1981
- 5) 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
- 6) 吉田 豊 他: 焼却灰埋立地における浸出液の経時変化について、第30回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp. 65~69, 1979
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 占部 武生 他: ごみ中の重金属等の調査、清掃技術、pp. 4~14, 1980
- 10) 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
- 11) 田中 信寿 他: 一般廃棄物残灰埋立地による環境汚染に関する調査研究 - 焼却残灰の性状と溶出特性 -、京都府衛生公害研究所印刷物、1980
- 12) 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
- 13) R.M. Smith and A.E. Martell: Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes, (1976), Plenum Press, New York
- 14) 玉虫 文一 他: 岩波理化学辞典、第3版増補版、1983、岩波書店
- 15) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編Ⅱ、丸善、1975