

## 粘土ライナーの性能に及ぼす酸化還元電位の影響

嘉門雅史・勝見 武\*・澤 直樹\*\*・張 虎元\*\*\*・G. Rajasekaran

\*立命館大学工学部 (元: 京都大学防災研究所)

\*\*株式会社日揮 (元: 京都大学大学院工学研究科)

\*\*\*京都大学大学院工学研究科

### 要 旨

廃棄物処分場、特に海面埋立処分場の廃棄物層内部や粘土ライナー部では大気との接触はないため還元性(嫌気性)になりやすく、廃棄物に含まれる重金属の挙動を解明するためには、この嫌気性状態を考慮する必要があると考えられる。そこで、本研究では、嫌気性を考慮した条件下での粘土供試体における重金属の溶出挙動の評価を目的とし、いくつかの酸化還元条件を再現したカラム透水溶出試験方法を試みた。結果として、対象重金属として用いた亜鉛の溶出傾向は、酸化還元電位や pH を用いた理論的予測と非常に一致していることを示した。

キーワード: 粘土, 重金属, 溶出, 処分場, 嫌気性

### 1. はじめに

現在、重金属等を含みうる廃棄物は処分場で最終処分される。重金属は有機系の物質とは異なり、その有害性の問題のみならず、焼却等の処理を施しても完全にその存在を無くすることが不可能であるため、廃棄物処分場において適切に保管されなければならない。すなわち、重金属が漏出することのないよう、廃棄物処分場について長期安定性を考慮した議論をする必要がある。

我が国における処分場の構造は、1970年に定められ総理府・厚生省令第2号として1998年に改正された「一般廃棄物の最終処分場にかかわる技術上の基準」に示されている。ここでの特徴として、遮水工の構造基準が明確に規定されていることが挙げられ、粘土ライナーなどの遮水工・遮水層の透水性が明記されている。しかし、これらの規定では工学的に不十分なことが指摘されており(嘉門, 1999; 勝見ら, 1999)、さらに処分場の長期安定性・安全性を考慮するためには、透水性などの物理的・力学的性質に加えて、化学・生物学的側面も考慮した、より地盤環境を反映した評価がなされる必要がある。

一方、廃棄物処分場の廃棄物層内部および粘土ライナー部では大気との接触はなく、嫌気性(還元性)になりやすいといわれている。特に、大都市圏で多くみられる海面埋立処分場では、廃棄物層内部の水位が高いことや、微生物活動に必要な塩分濃度が高いことから嫌気性になりやすいと考えられる。また、重金属の溶出には酸化還元電位(ORP)・pHが大きく影響すると考えられているが、現状ではこのような嫌気性条件を十分に考慮した粘土ライナーの評価はされていない。

そこで本研究では、廃棄物処分場内の化学・生物的環境を考慮した場合の、重金属を含む浸出水の溶出特性に及ぼす影響を実験的に把握することにより、廃棄物処分場における重金属汚染土の適正な処理・処分求められる粘土ライナーの特性について議論する。

### 2. 処分場の構造

環境保全のため管理型廃棄物処分場が保持すべき機能の一つに遮水システムがある。特に遮水工は、有害物質の漏出を防ぐ上で重要な役割を担っている。

遮水工は遮水シート、保護材、保護マットおよび下地地盤から構成される。一般に処分場の下地地盤の表面に遮水シートなどを敷設した表面遮水工と、地中の不透水層まで鉛直に設置した鉛直遮水工がある。海面埋立処分場では、鋼製矢板による遮水性護岸を施工する例が多い。海面埋立処分場の概念図をFig. 1に示す(地盤工学会、1998)。

遮水工は、「一般廃棄物の最終処分場にかかわる技術上の基準」に明示されており、次に示す不透水性地層がない場合に設置するよう義務づけられている。

- ① 粘土層厚5 m以上かつその透水係数が $10^{-5}$  cm/s以下であること。
- ② 岩盤ではルジオン値が1以下の地層。
- ①②のいずれかを満たす不透水性がない場合には次の③～⑤に示す遮水工を設置することが規定されている。
- ③ 厚さが50 cm以上で、透水係数が $10^{-6}$  cm/s以下である粘土その他の材料の層の表面に遮水シートが敷設されていること。
- ④ 厚さが5 cm以上で、透水係数が $10^{-7}$  cm/s以下であるアスファルトフェーシング層の表面に遮水シートが敷設されていること。
- ⑤ 不織布その他の物の表面に二重の遮水シートが敷設されていること。

また、基盤についてはできるだけ平坦で、遮水層の損傷を防止するために必要な強度を有すること、日射による劣化防止のために遮水層の表面を遮光性の不織布等で覆うこととして規定されている。

遮水シートとは、ジオメンブレンのことを指す。その定義については「工場からの遮水専用の厚さがほぼ0.5～5.0 mmのパネルまたはシートとして製造され、アスファルトまたは高分子材料からなり、透水性の非常に低い( $10^{-11}$ ～ $10^{-13}$  cm/s程度)シートが特に土中で使用される」とされている。

さて、上記のように遮水工の透水性や構造安定性については規定されているが、生物化学的影響については規定されていない。すなわち、処分場内部の

環境を考慮した設計基準はなされていないのが現状である。

内部環境に及ぼす化学的影響の一つとして、pHがある。廃棄物の種類によって、廃棄物層内部および粘土ライナー部は酸性やアルカリ性になりうる。この際、重金属の種類によっては、間隙水に容易に溶解したり、沈殿を形成したりするため、その溶出特性に影響を与える。

また、化学・生物学的影響として、微生物の嫌気性分解がある。処分場内部は閉鎖的な構造をとっているため、微生物が一旦酸素を消費すると、土中に酸素が供給されなくなり嫌気性状態になる。嫌気性状態では、嫌気性特有の微生物の活動により硫化水素が発生することがあり、その硫化水素と重金属が硫化物の沈殿を形成することがある。この際重金属の溶出が抑制されることが考えられる。嫌気性は、陸上処分場においても起こりうるが、海面埋立処分場においては水位が比較的高く、微生物の生息条件により一層適合するため、嫌気性分解が起こりやすいと考えられる。

以上に示したように、重金属の溶出特性は透水性によってのみ決定されるのではなく、多くの要因に影響される。廃棄物処分場における重金属不溶化の長期安定性を考慮する場合、処分場内部の環境を反映した生物化学的側面からも議論する必要がある。

### 3. 実験方法と使用材料

嫌気性条件における物理化学的性質と重金属の溶出量の関係を解明するため、カラム透水溶出試験を行った。試料には大阪湾で採取した海成粘土を使用した。基本物性についてTable 1に示す。カラム試験の供試体は、採取した状態の土を圧密試験機に充填し、0.2 MPaの圧密圧力を与えることによって作製した。作製したカラム状供試体をFig. 2に示す柔壁透水試験機に設置し、溶液を透水させた。実験は3ケース(C-1, C-2, C-3)実施し、透水溶液にはC-1は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Sodium Dithionite)を10000 ppm、C-2は $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sodium Sulfate)を16200 ppm、C-3は化学物質を無混入とした。さらにそれぞれのケースで $\text{Zn}^{2+}$ の濃度が10 ppmとなるよう $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を蒸留水に溶解させた。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ は非常に強い還元剤であり、土の還元状態を促進させるため用いたもので、酸化されて亜硫酸イオンに変化するため硫黄分を土中に供給するという目的も兼ねている。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sodium Sulfate)は還元物質ではないが、硫黄分を土中に供給するため用いたもので、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の硫黄原子数と等しくなるよう濃度調整して用いた。セル圧はエアーコンプレッサーに

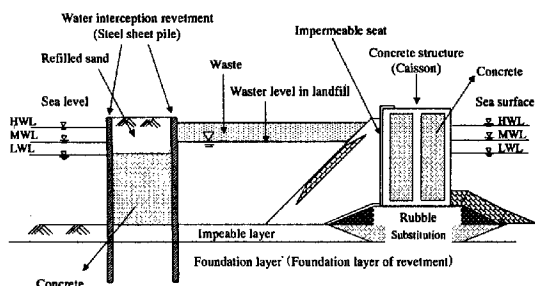


Fig. 1 Typical Coastal Waste Landfill

Table 1 Basic Properties of Marine Clay

|  |           |
|--|-----------|
| Place                                      | Osaka bay |
| Liquid limit (%)                           | 93.3      |
| Plastic limit (%)                          | 46.14     |
| Grain size distribution (%)                |           |
| Gravel                                     | 0         |
| Sand                                       | 2.1       |
| Silt                                       | 52.1      |
| Clay                                       | 45.8      |
| Soil particle density (g/cm <sup>3</sup> ) | 2.718     |
| pH   | 8.88*     |
| ORP (mV)                                   | 26*       |
| EC (mS/cm)                                 | 1.56*     |
| pH in soil                                 | 7.52      |
| ORP in soil (mV)                           | -377      |
| Water content (%)                          | 100.4     |
| TOC (%)                                    | 0.631     |
| Heavy metal concentration (ppm)            |           |
| Zn   | 0.004     |
| Anion concentration (ppm)                  |           |
| Cl <sup>-</sup>                            | 689.6     |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>               | 6.2       |
| Br <sup>-</sup>                            | 14.6      |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>               | 85.6      |

\* JLT- 46

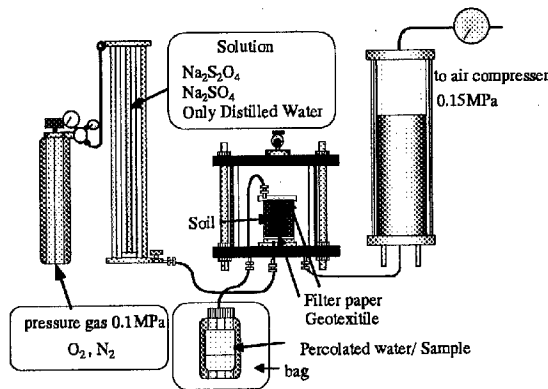


Fig. 2 Column Leaching Test Apparatus

より0.15 MPaに調整し、背圧はガスボンベ用い0.10 MPaに調整した。背圧のガスはC-1で窒素、C-2で酸素、C-3で窒素を用いた。行った実験のケースについてTable 2に示す。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 C-1(Solution: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Zn, B.P.Gas: N<sub>2</sub>)の場合

透水量と浸出液の亜鉛濃度の関係をFig. 3に、透水量と浸出液のpHおよびORPの関係をFig. 4に示す。透水量の増加に伴い、pHは8から3付近まで緩やかに低下し、間隙体積の14倍分の透水量に達したときにpHが3付近に達した。また、透水量の増加に伴い、ORPは-200 mVから200 mVまで上昇し、亜鉛の溶出

Table 2 Experimental Cases

| Case No.                | Case1  | Case2  | Case3          |      |
|-------------------------|--|--|----------------|------|
| Heavy metal in Solution | Zn <sup>2+</sup> 10 ppm                                    |  |                |      |
| Chemical in Solution    | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>10000 ppm | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>16200 ppm | Nothi<br>g     |      |
| B.P.Gas                 | N <sub>2</sub>   | O <sub>2</sub>                               | N <sub>2</sub> |      |
| Water Content (%)       | before consolidation                                       | 100.4  |                |      |
|                         | after consolidation  | 59.8   | 61.7           | 62.0 |
| e                       | before consolidation                                       | 0.84   | 0.76           | 0.81 |
|                         | after consolidation  | 0.62   | 0.63           | 0.63 |
| n                       | before consolidation                                       | 0.46   | 0.43           | 0.45 |
|                         | after consolidation  | 0.38   | 0.38           | 0.38 |

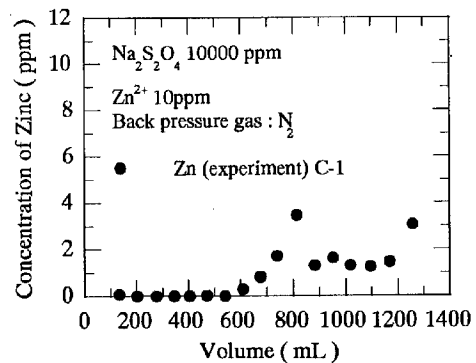


Fig. 3 Column Leaching Test for Marine Clay (C-1)

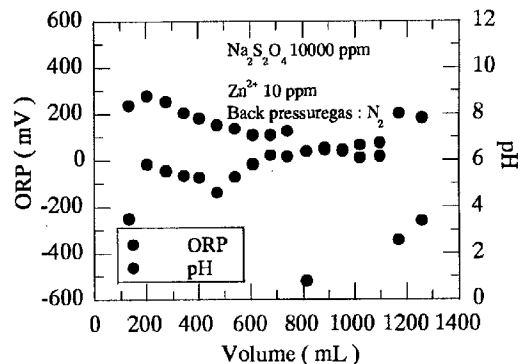


Fig. 4 Column Leaching Test for Marine Clay (C-1)

については、透水量が600 mLに到達するまでは溶出が抑制されていたが、600 mLを超えたところで溶出し始め、2 ppm前後のほぼ一定の濃度で溶出し続けた。以上の結果を総合すると、pHの低下は、還元剤であるNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が酸化され、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に変化する際に水素イオンを放出するため起こったと考えられ、pHの低下(正電荷をもった水素イオン濃度の増加)がORPを上昇させたと考えられる。また、亜鉛の溶出については、透水初期段階において、pHが9程度、ORP

が-100 mVであるため、 $Zn(OH)_2$ や $ZnS$ の沈殿、土粒子への吸着によって溶出が抑制されていたものが、透水量の増加に伴いpHが低下したことによって亜鉛が溶出したと考えられる。ただし、pHの低下によって、亜鉛の溶出量はさらに増加する傾向を示すはずであるが、ほぼ一定の濃度で溶出していることから、土に対する吸着量も多いと考えられる。

#### 4.2 C-2(Solution: $Na_2SO_4$ -Zn, B.P.Gas: $O_2$ )の場合

透水量と浸出液の亜鉛濃度の関係をFig. 5に、透水量と排水液のpHおよびORPの関係をFig. 6に示す。透水量の増加に伴い、pHは8付近で推移しており、ORPは250 mVから-100 mVまで低下する傾向がみられた。また、亜鉛の溶出についても、透水量の増加に伴い抑制される傾向がみられた。以上の結果を総合すると、亜鉛の溶出が抑制されたのは、(1) pHが中性域で推移していることから判断して、亜鉛イオンが水酸化物イオンと反応して沈殿を形成したこと、(2) ORPが低下したことから判断して、土中の嫌気性化と微生物活動の相互作用により硫酸イオンが還元され硫化水素が発生し、亜鉛イオンが硫化水素と沈殿を形成したことに起因すると考えられる。

また、背圧に酸素ガスを用いることにより、土中を酸化状態にする予定であったがORPの値から判断すると、酸素ガスの影響は少なかったと考えられる。

#### 4.3 C-3(Solution: Zn, B.P.Gas: $N_2$ )の場合

透水量と浸出液の亜鉛濃度の関係をFig. 7に、透水量と排水液のpHおよびORPの関係をFig. 8に示す。透水量の増加に伴い、pHは8~9で推移しており、ORPは200 mV付近から-100 mV付近まで低下する傾向がみられた。また、亜鉛の溶出についても、透水量の増加に伴い抑制される傾向がみられた。以上の結果を総合すると、亜鉛の溶出が抑制されたのは、(1) pHが中性域で推移していることから判断して、亜鉛イオンが水酸化物イオンと沈殿を形成したこと、(2) ORPが低下したことから判断して、土中の嫌気性化と微生物活動の相互作用により硫酸イオンが還元され硫化水素が発生し、亜鉛イオンが硫化水素と沈殿を形成したことに起因すると考えられる。ただし、硫酸イオンについては、人工的に供給していないため、もともと土中に存在した硫酸イオンが硫化水素の発生に使用されたと考える。

### 5. 溶出特性の理論的考察

本章ではカラム透水溶出試験で得られたpH、ORP

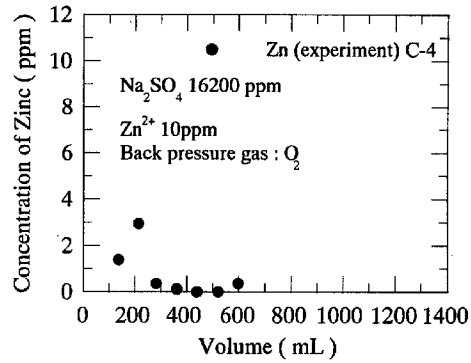


Fig. 5 Column Leaching Test for Marine Clay (C-4)

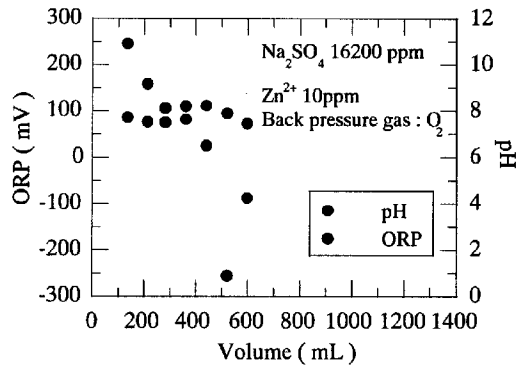


Fig. 6 Column Leaching Test for Marine Clay (C-4)

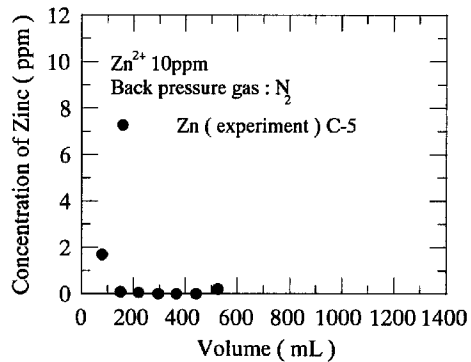


Fig. 7 Column Leaching Test for Marine Clay (C-5)

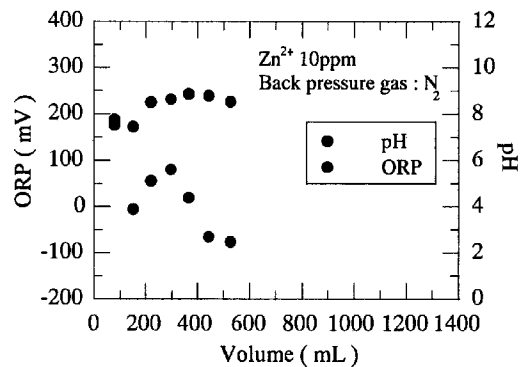


Fig. 8 Column Leaching Test for Marine Clay (C-5)

を用いて理論的に亜鉛の溶出量を導出し、実験で得た亜鉛の溶出量と比較することで、pHやORPが亜鉛溶出量に及ぼす影響について考察する。考慮する化学理論としては、Freiser and Fernando (1967), Sawyer and McCarty (1982), McBride (1994)などで説明されているものを用いた。また、導出した理論式と実験で得た亜鉛の溶出量を用い、ZnS、Zn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量、土に対する吸着量の定量的把握を試みる。さらに、廃棄物処分場で想定される酸化還元条件を与え、その条件下における亜鉛の溶出挙動を化学的根拠に基づいた理論から導出し、重金属溶出特性の解明のための化学的理論の幅広い適用を目指した。

### 5.1 考慮した化学的理論

#### (1) 硫化水素 (H<sub>2</sub>S) の濃度

本研究ではSodium Dithionite(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)やSodium Sulfate(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)といった化学物質を使用しており、それらの物質の化学変化が亜鉛の溶出特性に影響を及ぼすと考えた。また、pHやORPの化学的環境条件が物質の化学変化に影響するため、それらの影響を考慮した理論に基づき、亜鉛イオンと沈殿を形成する可能性のある硫化水素の濃度を計算した。

一般に式(1)で示される酸化還元反応式を仮定すると、Nernstの式は式(2)のように表される。



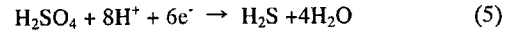
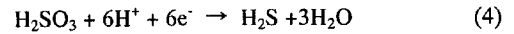
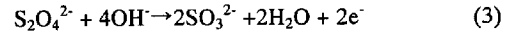
ただし、Oxi.は還元される物質、Red.は還元された後の物質である。

$$E_h = E_h^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red.}]}{[\text{Oxi.}][\text{H}^+]^m} \quad (2)$$

ただし、25℃の条件下、E<sub>h</sub>:酸化還元電位(単位V)(ORPと同等の指標)、E<sub>h</sub><sup>0</sup>:標準電位(単位V)である。

Nernstの式は酸化還元反応における酸化物質と還元物質の濃度の関係を示すものである。その反応の起こりやすさを示す標準電位E<sub>h</sub><sup>0</sup>は、反応系の活動度が1になる際、すなわち反応に関わるそれぞれの物質の濃度が平衡状態にある際の酸化還元電位であり、既知の値である。また、標準電位は、その値が大きいほど反応が右に進みやすいことを示している。E<sub>h</sub>は実際の酸化還元電位であり、その反応系の濃度をそれぞれ決定することによって求められる。[H<sup>+</sup>]は水素イオン濃度であるから、pHを測定することによって求められる。以上のことから、溶液のORPとpHを測定することにより、酸化物質と還元物質の濃度

比が求められることになる。しかし、実際の環境においては様々な物質があり、それらの反応がE<sub>h</sub>に影響を与えることも十分考えられるため、データの扱いには注意する必要がある。



本研究において問題となる物質は、Sodium Dithionite(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)およびSodium Sulfate(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)であり、これらが硫化水素に変化する過程を考える。次にその化学反応式を示す。(1) (2)で示した式より、(3)~(5)に対応するNernstの式を導出すると次のようになる。溶液中にNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を混入した場合を(6) (7)に、溶液中にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を混入した場合を(8)に示す。

$$E_h = -1.12 - \frac{0.059}{2} \left\{ \ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]} + \left( 4 \ln \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \right\} \quad (6)$$

(ただし、K<sub>w</sub>は水のイオン積で10<sup>-14</sup>)

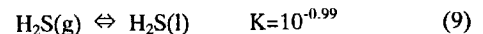
$$E_h = 0.59 - \frac{0.059}{6} \left\{ \ln \frac{[\text{H}_2\text{S(l)}]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} + 6\text{pH} \right\} \quad (7)$$

$$E_h = 0.303 - \frac{0.059}{6} \left\{ \ln \frac{[\text{H}_2\text{S(l)}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} + 8\text{pH} \right\} \quad (8)$$

以上の式より、実験で得られたORP(mV)をE<sub>h</sub>(V)に、pHをそのまま代入し硫化水素の濃度を求める。ただし、S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の濃度については溶液に混入した際の濃度とした。

#### (2) 硫化水素の平衡

硫化水素が硫黄イオンに変化するまでの過程として電離を考慮する必要がある。本研究ではルシャトリエの法則に基づき発生した硫化水素が硫黄イオンに電離し、亜鉛イオンとの沈殿反応に携わったと考えた。以下に反応式および平衡定数を示す。



#### (3) 沈殿平衡

本研究で亜鉛イオンと沈殿を形成すると考えられる陰イオンとして、硫黄イオンと水酸化物イオンがある。次にそれらの反応式と溶解度積を示す。

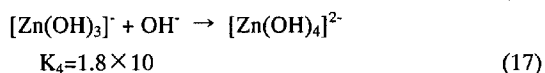
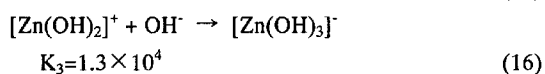
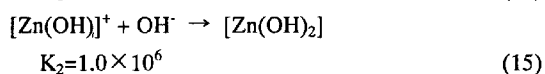
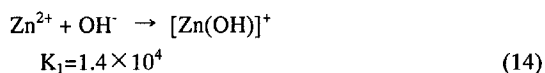


沈殿形成に関わるそれぞれのイオン濃度の積が溶解度積を超えない場合は沈殿を形成せず溶解する。本研究では亜鉛イオンの濃度を10 ppmに調整した溶液を使用しているため、これをモル濃度に換算して計算に用いた。また、硫黄イオンの濃度は本節(1)から計算したものを、水酸化物イオンの濃度は実験で得たpHから計算し使用した。以上の式を用いると、 $\text{Zn}^{2+}$ の濃度、 $\text{ZnS}$ の質量および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の質量は以下の通りとなる。

以上の式により亜鉛イオンの濃度および沈殿量を計算した。

#### (4) 錯イオンの形成

亜鉛イオンは水酸化物イオンと錯イオンを形成し溶液中に溶解すると考えられるため、それぞれの錯イオン濃度を求める必要がある。次に錯イオン形成の反応式を示す。



平衡定数を用いてそれぞれの錯イオン濃度を求めた。

#### (5) 亜鉛の濃度

溶解している亜鉛の濃度を計算する際、(4)で示した錯イオンを考慮する必要がある。よって次に示す式より溶液中に溶解する亜鉛濃度 $[\text{Zn}]$ とした。

$$[\text{Zn}] = \text{Zn}^{2+} + [\text{Zn}(\text{OH})]^+ + [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \quad (18)$$

以上に示した亜鉛濃度を求める理論のフローをFig. 9, 10に示す。以上に示した理論はすべて溶液中で起こる反応を考慮したものであり、土との相互作用については言及していない。

## 5.2 理論的計算値と実験結果との比較

この節では5.1に示す理論によって導出した亜鉛濃度(以下理論的亜鉛溶出量とよぶ)と実験で測定

した亜鉛濃度(実験値)を比較し、溶出もしくは不溶化している原因を考察する。

C-1の理論的亜鉛溶出量と実験値を比較したものをFig. 11に、透水量とpHおよびORPの関係を図12に示す。透水量が少ない段階では、pHが比較的高くORPが低いため理論的亜鉛溶出量は抑制される傾向を示し、実験値もほぼ同様の結果を示した。透水量が増加するに伴いpHが低下しORPが上昇するため、理論的亜鉛溶出量は透水量が800 mLを境に急激に増加した。実験値は理論的亜鉛溶出量が増加する前に増加しているが、傾向的にはほぼ同様の結果を示した。以上のことから、pHおよびORPが亜鉛の溶出に大きく影響を与えており、理論で示した溶出過程が妥当であると考えられる。ただし、透水量が730 mLを超えると、理論的亜鉛溶出量と実験値の溶出傾向は似ているものの、その差が大きくなった。この原因として、4章では亜鉛イオンが土に吸着しているためと説明したが、その影響を定量的に把握するため、溶出量、 $\text{ZnS}$ もしくは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿量および土粒子への吸着量の各質量を計算した。計算方法を次

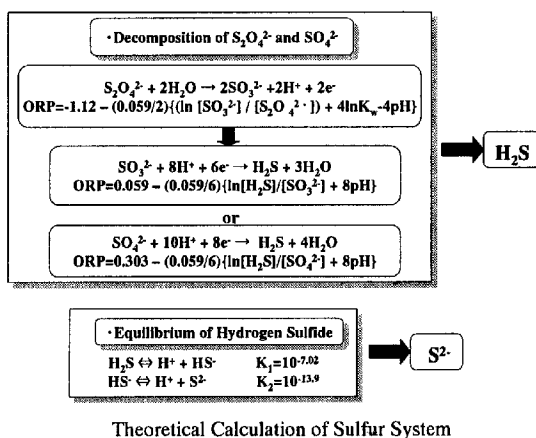


Fig. 9 Theoretical flow to obtain  $[\text{S}^{2-}]$

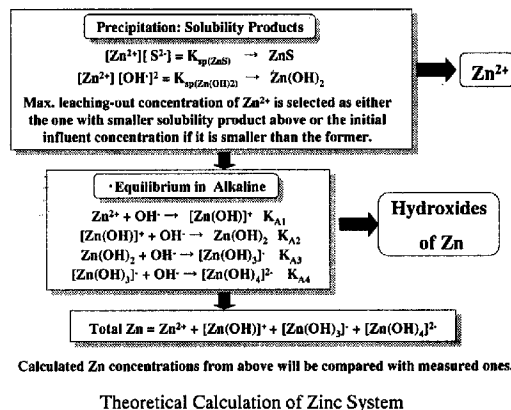


Fig. 10 Theoretical flow to obtain  $[\text{Zn}]$

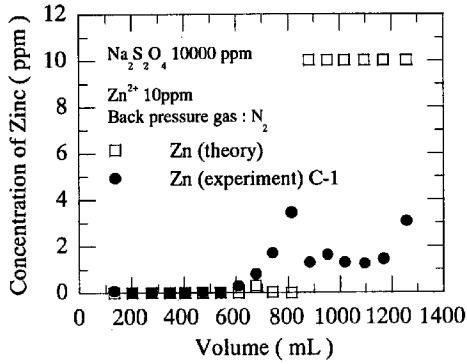


Fig. 11 Column Leaching Test for Marine Clay (C-1)

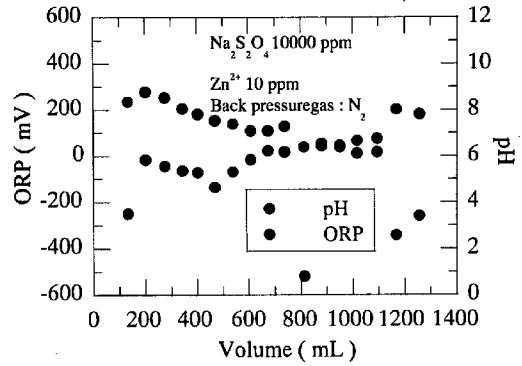


Fig. 12 Column Leaching Test for Marine Clay (C-1)

に示す。

- (1) 沈殿形成と土粒子吸着では沈殿形成が優先的に行われるものとする。
- (2) 沈殿形成が行われる場合は、その沈殿量は流入量と理論的に導かれる溶出量の差とした。
- (3) 理論的亜鉛溶出量が実際の溶出量を上回っている場合は、理論的亜鉛溶出量と沈殿量および実際の溶出量の差を吸着量とした。
- (4) ZnSが沈殿しうる環境条件(実験で測定したpHおよびORPから求められる)から沈殿しない環境条件に変化する場合で、そのときの実際の溶出量が理論的溶出量を超えていないとき、その累積沈殿量はすべて土粒子に吸着されるとした。また、環境条件が変化する場合で、実際の溶出量が理論的溶出量を超えたときは、その沈殿が電離し実際の溶出に加わったと解釈した。
- (5) (4) の場合を除き、透水初期段階で実際の溶出量が理論的溶出量を上回っている場合は、もともと土に含まれている亜鉛が溶出したこととし、亜鉛流入の収支に独立した値とした。よって、亜鉛が流入した量を100%とした場合、沈殿、吸着および流出の和が100%にならない場合もありうる。

これらの考え方をFig. 13に示す。ただし、間隙水中の亜鉛イオンの質量は流入した亜鉛の総質量と比較して小さいため累積質量の収支に取り入れなかった。

以上の条件に基づいて計算したC-1の溶出量、ZnSもしくはZn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量および土粒子への吸着量の透水量に伴うそれらの累積質量をFig. 14に、流入量を100%とした場合の溶出量、ZnSもしくはZn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量および土粒子への吸着量の各割合をFig. 15に示す。Fig. 15に示すように、800 mLまで沈殿が抑制されているのは主に硫化物が形成されているためと考えられ、流入した亜鉛のほぼ100%が不溶化されている。また、透水量が800 mLを越えた

Calculation of Zinc in Various Fractions

$$\text{Zn in influent} = \text{Precipitation} + \text{Adsorption} + \text{Leaching-Out}$$

$$\text{Precipitation} = \text{Zn in influent} - \text{Calculated Leaching-Out}$$

$$\text{Adsorption} = \text{Calculated Leaching-Out} - \text{Measured Leaching-Out}$$

$$\text{Leaching-Out} = \text{Measured Leaching-Out}$$

- Suppose that precipitation is prefer than adsorption.
- If Adsorption = Calculated Leaching-Out - Measured Leaching-Out = 0, then select adsorption as zero.
- If Adsorption = Calculated Leaching-Out - Measured Leaching-Out < 0, then select adsorption as zero, and leaching-out part is considered to be independent to influent.

Fig. 13 Calculation of Precipitation and Adsorption

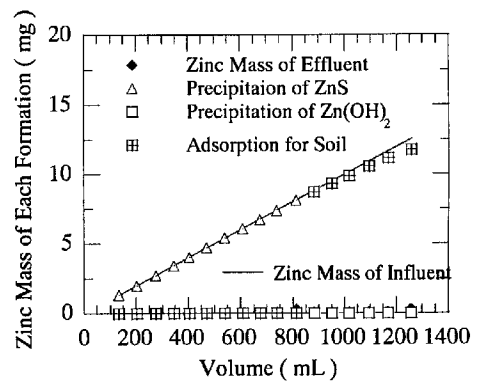


Fig. 14 Comparison of Theoretical and Experimental Values (C-1) (Cumulative mass)

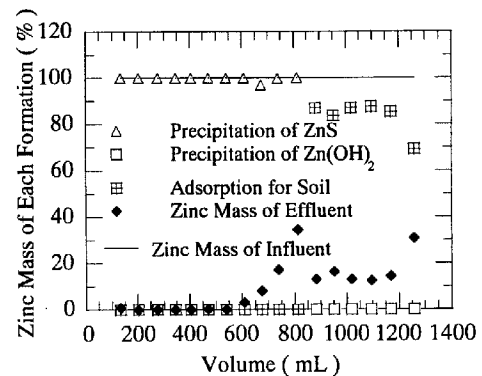


Fig. 15 Comparison of Theoretical and Experimental Values (C-1) (Fraction of each formation)

場合、実験値が理論的亜鉛溶出量より低かった原因として4章で考察した通り土粒子への吸着が考えられる。ただし、この計算方法では800 mLまで重金属の土粒子への吸着が全く起こっていないことになり、800 mL以後急激に吸着量が増加していることになる。沈殿形成が優先的に行われるという仮定から生じる問題であるが、実際には沈殿量は示されている値よりも少なく、土粒子への吸着量は示されている値よりも多いと考えられる。さらに、透水量800 mL以後はZnSの沈殿形成が起こらない条件であったため蓄積された沈殿がすべて電離すると仮定したが、実際には沈殿しているものもあると考えられる。以上に示す問題があるため現実の溶出挙動を忠実に再現しているとは言えず、実際の沈殿や吸着の累積的質量変化は連続的になると考えられる。このことは以下の全てのケースにも当てはまる。

C-2の理論的亜鉛溶出量と実験値を比較したものをFig. 16に、透水量とpHおよびORPの関係をFig. 17に示す。透水量の増加に伴い、pHは8付近で推移しており、ORPは250 mVから-100 mVまで低下する傾向がみられた。また、それらの値に連動する理論的亜鉛溶出量と実験値の溶出傾向はほぼ同様の結果を示しており、透水量の増加に伴い亜鉛の溶出量は減少した。よって、pHおよびORPが亜鉛の溶出に大きく影響を与えており、理論で示した溶出過程が妥当であると考えられる。ただし、透水量が200 mLの場合と600 mLの場合を比較すると、ORPに関して200 mLの方が150 mVに対し600 mLの方は-100 mVで非常に低く、pHに関して両者の差がほとんどみられなかったにもかかわらず、理論的亜鉛溶出量は600 mLの方が多かった。この理由として、理論的亜鉛溶出量に対しORPの与える影響は小さく、7.5付近のpHの微妙な変化が大きく影響したと考えられる。これらの原因を明確にすることを意識し、前者と同様に不溶化の影響を定量的に把握するため、溶出量、ZnSもしくはZn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量および土粒子への吸着量の各質量を計算した。溶出量、ZnSもしくはZn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量および土粒子への吸着量の透水量に伴うそれらの累積質量をFig. 18に、流入量を100%とした場合の溶出量、ZnSもしくはZn(OH)<sub>2</sub>の沈殿量および土粒子への吸着量の各割合をFig. 19に示す。図に示す通り、溶出特性に影響する亜鉛の不溶化は、4章で示した硫化物の沈殿形成に起因するものは多くなく、Zn(OH)<sub>2</sub>の沈殿形成が多かった。ORPの違いが理論的亜鉛溶出量にあまり影響を与えていないことから、土中の嫌気化に伴う硫化物の沈殿形成が多くないことがうかがえる。ただし、実際の土中のORPは測定した浸出液

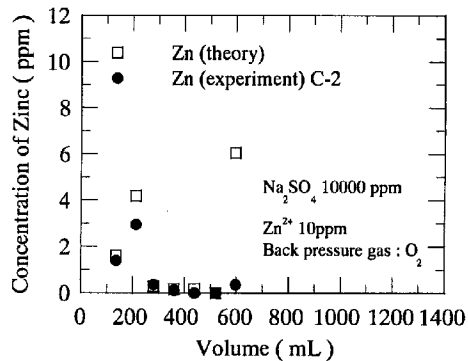


Fig. 16 Column Leaching Test for Marine Clay (C-2)

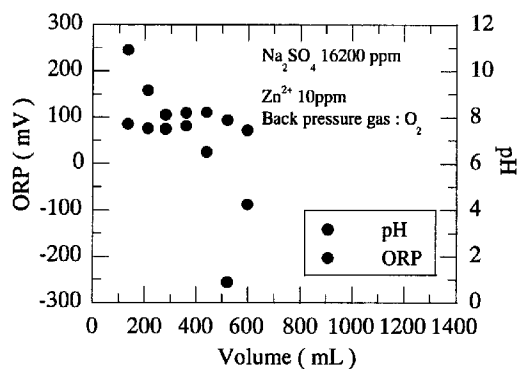


Fig. 17 Column Leaching Test for Marine Clay (C-2)

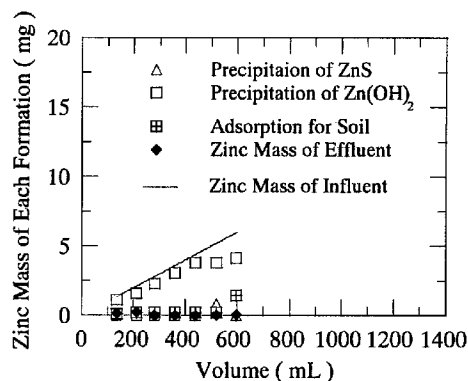


Fig. 18 Comparison of Theoretical and Experimental Value (C-2) (Cumulative mass)

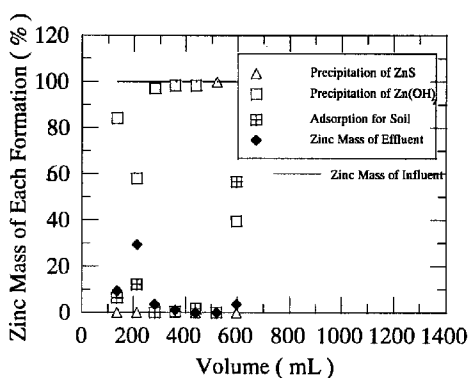


Fig. 19 Comparison of Theoretical and Experimental Value (C-2) (Fraction of each formation)



のORPと比較して非常に低いと考えられるため、実際には硫酸イオンが還元されている可能性がある。

C-3の理論的亜鉛溶出量と実験値を比較したものをFig. 20に、透水量とpHおよびORPの関係をFig. 21に示す。透水量の増加に伴い、pHは8~9で推移しており、ORPは200 mV付近から-100 mV付近まで低下する傾向がみられた。また、それらの値に連動する理論的亜鉛溶出量と実験値の溶出傾向はほぼ同様の結果を示しており、透水量の増加に伴い亜鉛の溶出量は減少した。よって、pHおよびORPが亜鉛の溶出量に大きく影響を与えており、理論で示した溶出過程が妥当であると考えられる。ただし、前2者と異なり溶液にSodium Dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )およびSodium Sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を混入していないため硫化物の沈殿は考慮しなかった。海成粘土中に多くの硫酸イオンが含まれている可能性はあるものの、化学物質を混入した場合と比較すると、その量は大きくないと考えられるため硫化物の沈殿を考慮しない仮定を採用した。以上の仮定を踏まえて、不溶化の影響を定量的に把握するため、溶出量、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿量および土粒子への吸着量の各質量を計算した。溶出量、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿量および土粒子への吸着量の透水量に伴うそれらの累積質量をFig. 22に、流入量を100%とした場合の溶出量、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿量および土粒子への吸着量の各割合をFig. 23に示す。pHが8~9付近であるため $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿が不溶化の主な原因となった。土粒子への吸着も不溶化の原因となるが、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿と比較してその割合は小さかった。

以上の結果に対し総合的考察を行う。実験で得られたpHやORPを用いた理論的亜鉛溶出量は実際の溶出特性をよく再現できているといえる。しかし、測定値、特にORPは空気中の酸素や他の化学物質等の影響を過敏に受けるため誤差が多いと考えられ、土中の間隙水のORPは測定値よりも低いことが予想される。仮にその値を正確に測定することができたならば、pHと合わせてより溶出挙動を反映した理論的亜鉛溶出量が求められたと考える。さらに、土粒子への吸着量を電気伝導率やpH等を要因に取り込んだ、拡散二重層におけるイオン交換を定量的に計算することができたならば、沈殿、吸着および溶出量の累積的挙動を連続的かつ正確に再現できたと考える。

溶液にSodium Dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )を混入したC-1のケースでは、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ のもつ強い還元力が土中のORPの低下とそれに伴う硫化水素の発生を促し、 $\text{ZnS}$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化を引き起こしたと考えられる。ただし、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の両刃の剣的性質である時間経過に伴う自己崩壊による水素イオ

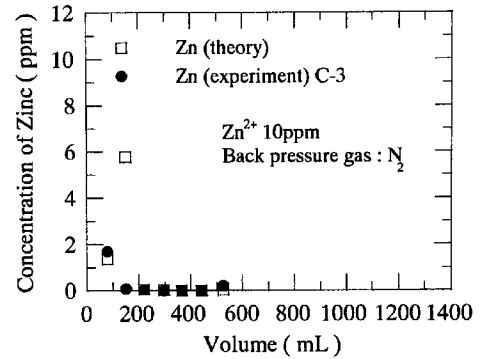


Fig. 20 Column Leaching Test for Marine Clay (C-3)

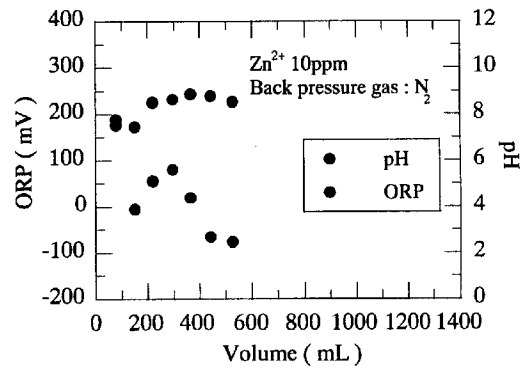


Fig. 21 Column Leaching Test for Marine Clay (C-3)

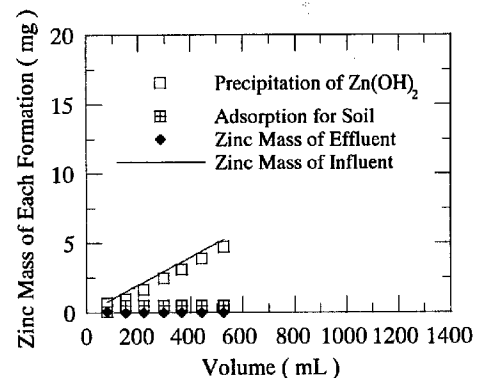


Fig. 22 Comparison of Theoretical and Experimental Value (C-3) (Cumulative mass)

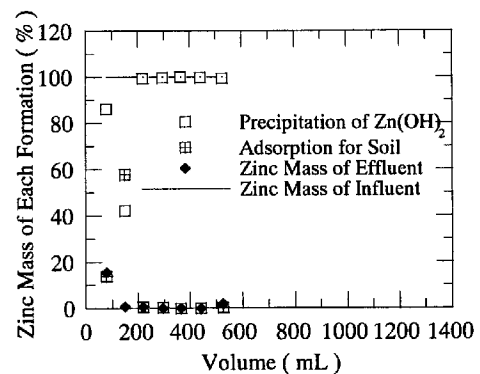


Fig. 23 Comparison of Theoretical and Experimental Value (C-3) (Fraction of each formation)

ンの増加 (pHの低下) が、硫化物の再分解を引き起こしてしまうため長期的には溶出してしまふことを露呈した。実際には土粒子への吸着作用があるため、亜鉛の溶出量は一定値を示しており累積的に蓄積されたZnSが急激に分解し溶出してくることはない。しかし、将来的には理論的亜鉛溶出量で示した溶出特性に時間遅れで追従するようなことも考えられ、浸出液が酸性溶液になる場合には化学的溶出抑制効果は期待できないといえる。

溶液にSodium Sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を混入したC-2のケースでは、それ自体に還元力はないが、pHを変化させることもなく8前後で一定している。よって、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化が多いことがわかった。測定値から導出された結果ではORPは低下しているものの硫化水素発生に至るまでの酸化還元電位、pHといった環境条件に達しておらず、化学理論に基づく計算ではZnSの沈殿形成を確認できなかった。ただし、土中の間隙水のORPは測定値よりも低いことが予想され、その場合には硫酸イオンが還元されている可能性がある。

溶液にSodium Dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )やSodium Sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を混入していないC-3ケースでは、Sodium Sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を混入したC-2のケースと同様にpHが変化せず8~9で一定している。よって、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化が多いことがわかった。

### 5.3 化学的根拠に基づく溶出量の理論的予測

5.2の理論的亜鉛溶出量や不溶化している沈殿量を求める議論は実験で測定したORPやpHの値を用いて行った。しかし、海成粘土の基本物性でも示したように、実際の土中のORPは測定値よりも低いと考えられる。また、廃棄物の物性により廃棄物層内部からの浸出水のpHは酸性にもアルカリ性にもなりうるため、浸出水に含まれる重金属の溶出特性に影響を及ぼすことも考えられる。一方、前節で示したように、亜鉛溶出量の実験値は、理論的に説明できることが明らかになった。そこで本節では、5.1、5.2で示した理論により様々な環境条件を設定し、それぞれの条件下における亜鉛の溶出量の予測を試みた。

#### (1) Sodium Sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )存在下の亜鉛の溶出

実際の土中には、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ が存在するとは考えにくい。ため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 存在下での亜鉛の溶出挙動を以下に考察する。

間隙水中の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の濃度を16200 ppm、亜鉛イオンの10 ppmと仮定したときの各酸化還元電位における理論的亜鉛溶出量をFig. 24-26に示す。pHが8~

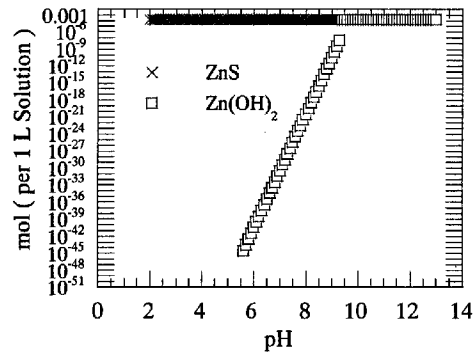


Fig. 24 Precipitation and Molality of Precipitated Zinc (ORP = -300 mV)

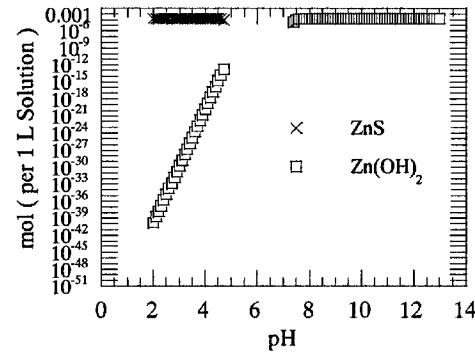


Fig. 25 Precipitation and Molality of Precipitated Zinc (ORP = 0 mV)

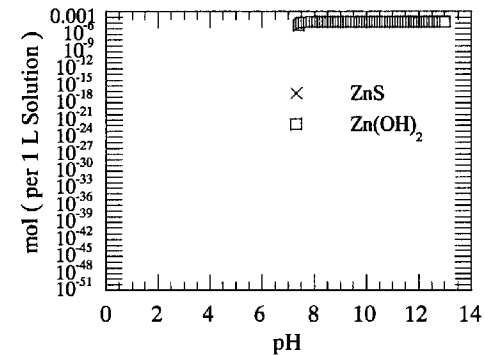


Fig. 26 Precipitation and Molality of Precipitated Zinc (ORP = 200 mV)

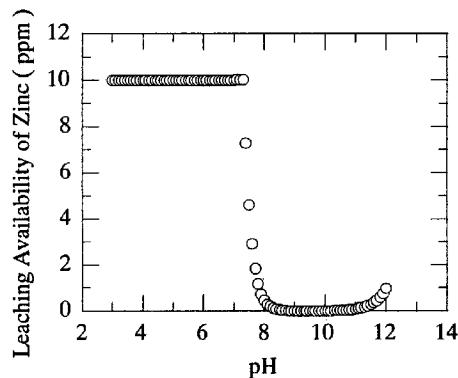


Fig. 27 Leaching Availability of Zinc (Initial Concentration: 10 ppm)

11の間では、どのORPでも溶出が完全に抑制された。これは、硫酸イオンの還元による硫化水素の発生により亜鉛イオンが硫化物の沈殿を形成したためではなく、 $Zn(OH)_2$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化に起因している。一方、ORPが0mVと比較的高い値であっても酸性側で溶出量が抑制されているのは、硫化水素の発生による硫化物の沈殿形成に起因するもので、この場合弱酸性において溶出量が多くなっている。つまり低ORPでは比較的高いpHでも硫化物の沈殿により亜鉛イオンの溶出が抑制されるが、ORPが高くなるにつれて低いpHでしか硫化物の沈殿を形成せず、逆に高いpHでは $Zn(OH)_2$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化が起こる傾向を示した。

#### (2) pHのみに依存する亜鉛の溶出

バッチ試験の $Zn(OH)_2$ 沈殿量を評価する際、溶解度積を用いて各pHにおける溶解しうる亜鉛の質量を求めた。ここでは初期溶液の亜鉛の濃度を10 ppmと設定し、各pHによるそれぞれの理論的溶出可能量をFig. 27に示す。pHが7~8の間で理論的溶出可能量が敏感に変化し、酸性側で溶出しアルカリ性側で沈殿が形成された。また、pHが11を越えると再び溶出してくる挙動を示した。

ここで、(1)で示した硫酸イオン存在下の亜鉛の溶出挙動と硫酸イオンが存在しないpHのみを考慮した亜鉛の溶出挙動を比較する。例えば、ORPが0 mVの環境条件でpHのみの影響を考慮すると、pHが7以下で全て亜鉛が溶出することになるが、硫酸イオンの存在を考慮するとpHが4以下でも亜鉛の溶出が完全に抑制されることになる。この傾向は比較的ORPが高いときにも当てはまり、硫酸イオンが存在するときではpHが低くても亜鉛の溶出が抑制されることになる。これは、硫酸イオンの還元により硫化水素が発生し、その硫化水素と亜鉛イオンが $ZnS$ の沈殿を形成したことによると考えられる。

海成粘土のORPが-377 mVであることから判断して、海面埋立処分場の粘土ライナー一部のORPを-300 mVと想定し硫酸イオン存在下の亜鉛の溶出挙動とpHのみを考慮した亜鉛の溶出挙動を比較すると、pHのみの影響を考慮した場合はpHが7以下ですべて亜鉛が溶出することになるが、硫酸イオンの存在を考慮するとpHが11以下の範囲で亜鉛の溶出が完全に抑制されることになる。以上の結果から判断すると、嫌気性条件で硫酸イオンが存在する環境では亜鉛の溶出は大幅に抑制されることになり、硫化物の沈殿を形成する重金属の不溶化には嫌気性条件が適しているといえる。

## 6. 結論

本研究では、主に海面埋立処分場を対象とし、化学的・生物学的影響を考慮した重金属汚染土の溶出挙動を把握することを目的に、亜鉛を対象金属として海成粘土に対しカラム溶出試験を行った。さらに、得られた結果を踏まえて化学的根拠に基づく理論的考察を行った。さらに、得られた結果を踏まえて化学的根拠に基づく理論的考察を行った。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) カラム透水溶出試験で亜鉛イオンと $Na_2S_2O_4$ を混入した溶液を海成粘土に透水させた場合、透水初期段階では $Na_2S_2O_4$ のもつ強い還元力により土中の嫌気化が促進された。また、嫌気化に伴う硫化水素の発生が、 $ZnS$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化を引き起こした。しかし、透水量の増加に伴い、 $Na_2S_2O_4$ の時間経過に伴う自己崩壊による水素イオンの増加(pHの低下)が、硫化物の再分解を引き起こしてしまうため、長期的には亜鉛の溶出を促進してしまう傾向を示した。ただし、土粒子への吸着作用のため急激に亜鉛の溶出量が増加することはなく、2 ppm程度の一定の濃度で溶出した。
- 2) カラム透水溶出試験で亜鉛イオンと $Na_2SO_4$ を混入した溶液を海成粘土に透水させた場合、海成粘土のpHを変化させず8前後で一定しているため $Zn(OH)_2$ の沈殿を形成し、亜鉛イオンの溶出を抑制した。透水量の増加に伴い浸出水のORPが低下する傾向を示しているため、土中間隙水のORPが浸出水より低くなることを考慮すると、化学的理論では確認できなかった $ZnS$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化の可能性も考えられた。また、土粒子への吸着により溶出が抑制される亜鉛イオンも存在すると考えられるが、その量は $Zn(OH)_2$ の沈殿形成により不溶化した量より少なかった。
- 3) カラム透水溶出試験で亜鉛イオンを混入した溶液を海成粘土に透水させた場合、pHが8~9で一定しているため $Zn(OH)_2$ の沈殿を形成し、亜鉛イオンの溶出を抑制した。また、土粒子への吸着により溶出が抑制される亜鉛イオンもあったが、 $Zn(OH)_2$ の沈殿形成により不溶化した量より少なかった。さらに、もともと海成粘土に含まれる硫酸イオンの還元に伴う $ZnS$ の沈殿形成による亜鉛イオンの不溶化の可能性も考えられた。このため、海成粘土は曝気されるとその還元性が損なわれ $ZnS$ の沈殿が形成せず、曝気していない場合より亜鉛の溶出量が増加した。

- 4) 化学的根拠に基づく理論によると、アルカリ性域では亜鉛の溶出が大幅に抑制されることがわかった。
- 5) 化学的根拠に基づく理論によると、海面埋立処分場の粘土ライナー部（嫌気性条件で硫酸イオンが存在する環境）では亜鉛の溶出は大幅に抑制されることになり、硫化物の沈殿を形成する重金属の不溶化には嫌気性条件が適しているといえる。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたりご協力をいただいた京都大学防災研究所 三村 衛助教授、同 清水博樹技官、ならびに試料を提供していただいた大阪市港湾局の諸氏に深謝します。

#### 参考文献

- 勝見 武, C.H. Benson, G.J. Foose, 嘉門雅史 (1999) : 廃棄物処分場遮水ライナーの性能評価について, 廃棄物学会誌, Vol.10, No.1, pp.75-85.
- 嘉門雅史 (1999) : 廃棄物埋立処分場の構造基準について, 廃棄物学会誌, Vol.10, No.2, pp.147-155.
- 地盤工学会 (1998) : 廃棄物と建設発生土の地盤工学的有効利用, 地盤工学会, pp.156-166.
- Freiser, H. and Fernando, Q. (藤永太一郎・関戸栄一 翻訳) (1967) : イオン平衡—分析化学における一, (株)化学同人, pp.155-169.
- McBride, M.B. (1994) : Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, pp.240-270.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. (松井三郎・野口基一 翻訳) (1982) : 環境工学のための化学 基礎編, 森北出版.

### Redox Potential Effect on the Performance of Clay Liner

Masashi KAMON, Takeshi KATSUMI\*, Naoki SAWA\*\*, Huyuan Zhang\*\*\*, and Govindasamy RAJASEKARAN

\*Department of Civil Engineering, Ritsumeikan University (Formerly; Disaster Prevention Research Institute, Kyoto University)

\*\*JGC Corporation (Formerly; Graduate School of Engineering, Kyoto University)

\*\*\*Graduate School of Engineering, Kyoto University

#### Synopsis

To predict the heavy metal leaching from coastal waste landfill sites, the reduction-oxidation condition has to be taken into account, since the waste layer and clay liner are expected to be under the reduction condition. Zinc leaching is evaluated from the column leaching test under several reduction condition of the clay liner materials. The experimental results of zinc leaching has a good agreement with the theoretically predicted values, and reduction condition is effective to immobilize the heavy metals in clay liner.

**Keywords:** clay; heavy metal; leaching; waste landfill; redox