

特集／廃棄物研究（Ⅱ）

廃棄物最終処分場における硫化水素対策*

—含鉄資材による硫化水素の発生抑制—

成岡 朋 弘**・小野 雄 策**

キーワード

- ① hydrogen sulfide ② landfill ③ waste gypsum board ④ anaerobic condition
⑤ control measure

Abstract

Hydrogen sulfide of toxic gas is produced in landfill sites when the internal conditions of waste layers become anaerobic. This phenomenon occurs easily in landfill sites where construction/demolition waste, such as waste gypsum boards, is disposed. In order to develop control measures against hydrogen sulfide production, experimental studies using a volcanic ash soil containing abundant iron and an iron waste as sulfide capturing materials were conducted. The sulfide ion capturing abilities of the volcanic ash soil and the iron waste were determined by incubation tests with powdered waste gypsum boards. Both materials were revealed to have good capturing capacities or abilities, and suppressed hydrogen sulfide production in anaerobic conditions. And it was suggested that the X-ray diffraction analysis might be applied to estimate the sulfide ion capturing capacity of any proposed material. Finally, we proposed to use volcanic ash soil contained abundant iron for cover soil in landfill sites, and to mix iron waste, such as steel powder, with wastes before dumping.

1. はじめに

近年、廃棄物安定型最終処分場において硫化水素ガスの発生や硫化物を多量に含んだ黒色の浸出水の発生による人的被害や周囲の環境への影響が問題となっている^{1,2)}。最終処分場における硫化水素の発生原因としては、以下の条件下において硫酸塩還元菌が硫酸塩を還元することによる^{3,4)}。(1)硫酸イオンが高濃度で存在すること、(2)有機物(有機酸)が存在すること、(3)嫌気性の環境であること、(4)埋立層内に水がたまっている場合や、たまりやすい環境があること、(5)硫酸還元菌(SRB)

が存在していること。硫酸イオンや有機物は自然の土壌からも供給されるが、硫酸イオンについてはCaSO₄などの硫酸塩を多量に含む廃石膏ボードからの供給や、有機物については廃棄物に付着・混入した有機物が供給源となるケースが多い。このような背景により安定型最終処分場の埋立に関して平成10年6月から安定型廃棄物以外の廃棄物の付着・混入を防止する措置がとられているが、それ以前に処分が行われている処分場については硫化水素が発生しているケースが多い^{5~7)}。

一般に硫化物イオンは自然環境中に存在する鉄

*Control Measures Against Hydrogen Sulfide Production in Final Landfill Sites

**Tomohiro NARUOKA, Yusaku ONO (埼玉県環境科学国際センター) Waste Management Group, Center for Environmental Science in Saitama

などの金属イオンと反応して黒色の硫化金属を生成し、処分場内に捕捉されるが、硫化物イオンが多量に発生すると黒い水として埋立地から流出してくる。この溶解性硫化物対策としては、これまでも一時的ではあるが、鉄塩試薬を散布し硫化鉄として沈殿させ処分場内を安定化させてきた。しかし、この方法は必ずしも適切な方法ではなく、かえって埋立地内部の還元状態化を助長し、硫化水素の発生を促進するなど逆効果となる場合もあった。これらの背景から、廃棄物最終処分場における硫化水素発生を抑制する資材を模索するためにバッチ試験により種々の土壌試料を用いて硫化物イオンの捕捉能力を測定した結果、鉄分が豊富な火山灰起源の土壌が大きな硫化物捕捉能力を有していることが明らかになった^{8,9)}。

そこで、本研究では、それらの結果を踏まえて、鉄粉廃棄物であるグラインダーダスト、および、比較のために鉄分に富んだ火山灰起源の土壌である鶴ヶ島表層土壌の硫化物捕捉能力について嫌気性培養実験およびバッチ試験により詳細に解析し、実際の埋立における有効性について考察することを目的とする。

2. 方 法

2.1 嫌気性培養試験

嫌気性培養試験では、11メスシリンダーに石膏ボード粉末100gに対してグラインダーダストおよび鶴ヶ島表層土壌をそれぞれ1gから50g添加した(表1)。なお、コントロールは石膏ボード粉末のみである。グラインダーダストは日本鑄鉄管株式会社久喜菖蒲工場(埼玉県菖蒲町)において、鶴ヶ島表層土壌は埼玉県農林総合研究センター園芸研究所(埼玉県鶴ヶ島市)においてそれぞれ採取した。メスシリンダーは図1に示すアクセサリーを付けて恒温槽において35℃で培養し

表1 Experimental condition of anaerobic incubation test.

RUN	Waste sample	(g)	Control material	(g)	SRB*(mL)
C	Crushed gypsum board	100	—	—	1
G	Crushed gypsum board	100	Grinder dust	1, 5, 10, 50	1
T	Crushed gypsum board	100	Tsurugashima-A soil	1, 5, 10, 50	1

*Culture fluid of SRB (=Sulfate Reducing Bacteria)

た。ガス試料はガスタイトシリンジを用いてシリリンダーヘッドより採取し、また、水試料はシリリンダー内の上澄液を50mlのシリンジを用いて採取した。ガス試料はガスクロマトグラフィーにより硫化水素ガスについて分析を行った。また、水試料はpH, Eh, メチレンブルー吸光度測定により硫化物イオン、ガスクロマトグラフィーにより揮発性脂肪酸(C2~C6)の測定を行った。

2.2 バッチ試験

バッチ試験では、グラインダーダストおよび鶴ヶ島表層土壌と硫化物イオンとの反応機構を明らかにすることを目的とし、硫化物イオンと反応する鉄化合物の種類、硫化物イオンとの反応後の生成物を分析した。実験では50mlのフラン瓶に各資材4.5gおよび硫化ナトリウム溶液(硫化ナトリウム4.8gを溶存酸素を脱気した蒸留水に溶解し塩酸を用いてpH8.0に調整後1lとしたもの)45mlを封入した。攪拌後35℃の恒温装置内で2時間から480時間静置した。設定時間経過後、液相中の硫化物イオン濃度をメチレンブルー吸光度法により定量した。また、反応後の固相試料はXRDによるX線回折分析を行い生成物を特定した。

3. 結果および考察

3.1 嫌気性培養試験

図2に嫌気性培養実験による硫化水素ガス($H_2S_{(gas)}$)の濃度変化を示す。コントロールでは実験

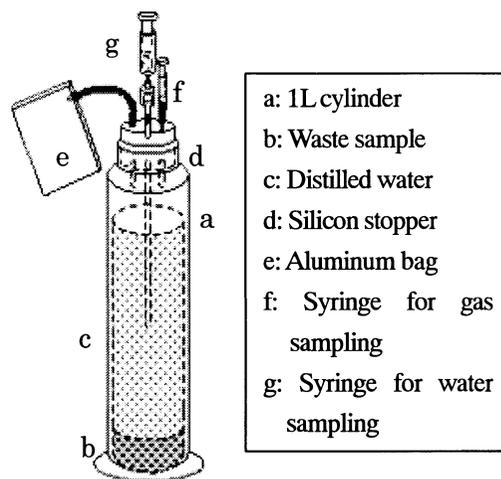


図1 Experimental device for the anaerobic incubation test.

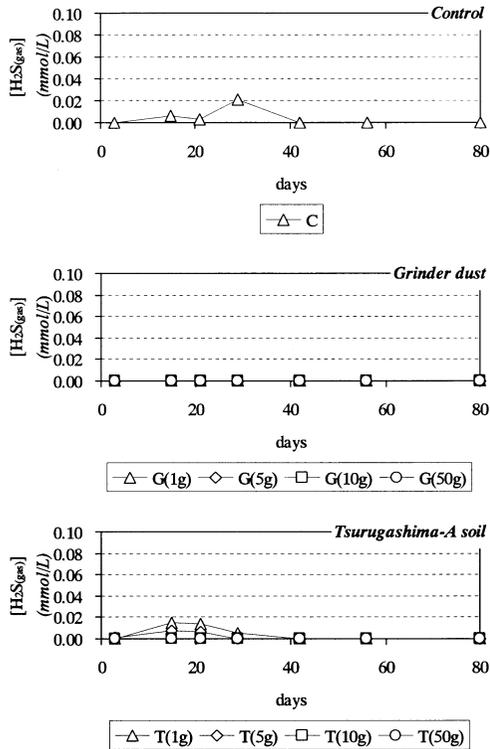


図2 Time courses of hydrogen sulfide concentration [H₂S(gas)].

開始後およそ2週間で硫化水素ガスが発生し始め、4週間後に最高約0.021mmol/lに達した。その後は濃度が低下したが、およそ6週間後まで硫化水素が検出された。硫化水素ガスの発生時期は硫化物イオン(T-S_(aq)) (図3)および揮発性脂肪酸(VFA) (図4)の発生時期とほぼ一致し、また、硫化水素発生期間中の培養液のpHはほぼ中性(図5)であり、Ehは0 mV以下に低下していた(図6)。このことから、嫌気性培養実験による硫化水素ガスの発生条件として、有機酸の存在とEhが0 mV以下の条件が考えられる。

一方、グラインダーダストを添加した場合には、1gから50gまで添加した全てのケースにおいて実験期間中に硫化水素ガスおよび硫化物イオンはともに検出されなかった。グラインダーダストを添加した場合、揮発性脂肪酸濃度はコントロールよりも高く、Ehも0 mV以下に低下したことから、硫化水素ガスが発生する条件が整っていたと考えられるが、結果として硫化水素ガスは検出されなかった。グラインダーダストの主成分

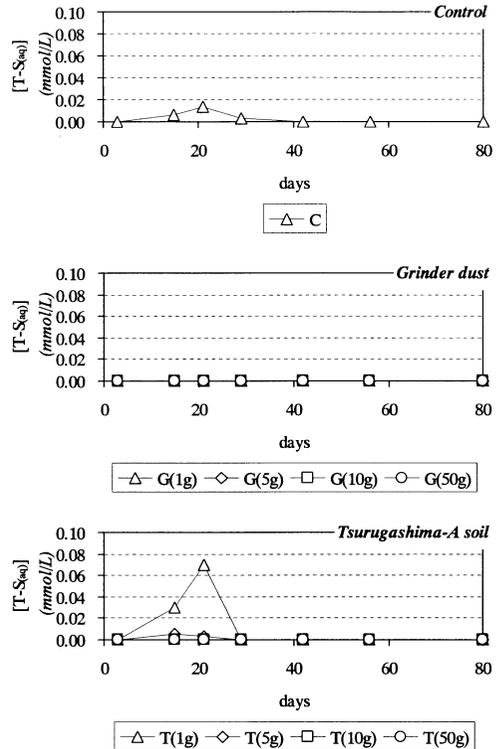


図3 Time courses of sulfur concentration [T-S_(aq)].

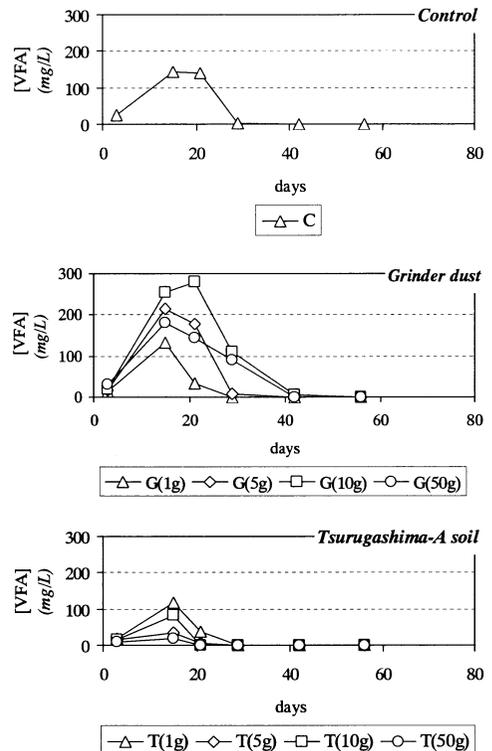


図4 Time courses of VFA concentration [VFA].

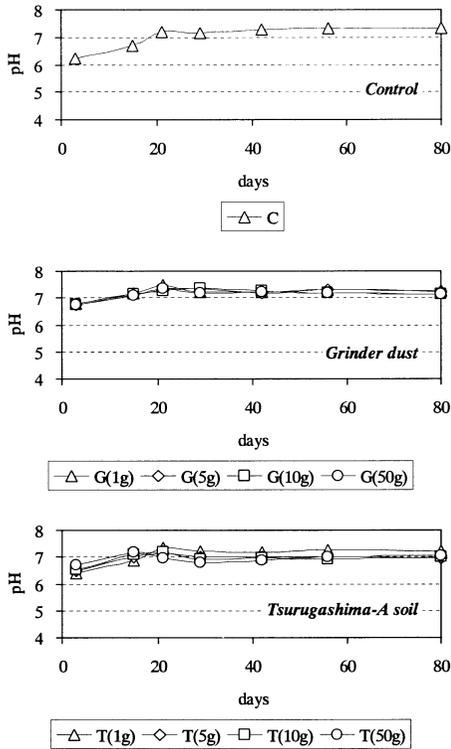


図 5 Time courses of pH.

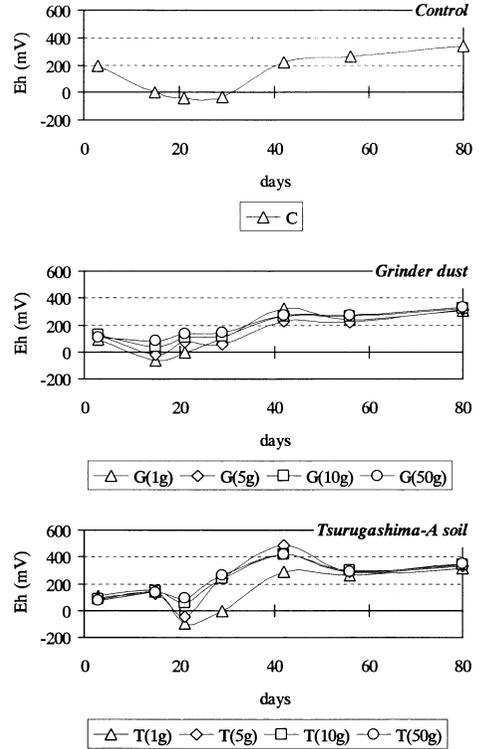


図 6 Time courses of Eh.

である鉄によって硫化水素や硫化物イオンが捕捉されたものと考えられる。さらに、鶴ヶ島表層土壌を添加した場合には、10g および 50g を添加したケースでは硫化水素ガスは検出されなかったが、1g および 5g を添加したケースでは 2～4 週間後にかけて検出された。ピーク時の濃度は 1g で 0.015mmol/l, 5g で 0.008mmol/l であり、添加量が多いほど発生濃度が低い傾向が確認された。

さらに、鶴ヶ島表層土壌を添加した場合には、揮発性脂肪酸濃度がコントロールよりも低くなり、揮発性脂肪酸の抑制効果も確認された。

3.2 バッチ試験

図 7 に液相中の硫化物イオン濃度の変化を示す。攪拌後 2 時間で鶴ヶ島表層土壌はブランク (BL) と比較して硫化物イオン濃度が急激に低下した。その後、240 時間 (10 日) 経過するとグラインダーダストも鶴ヶ島表層土壌とほぼ同様なレベルに低下した。これらの結果は、それぞれの資材が硫化物イオンに対して反応していることを示し

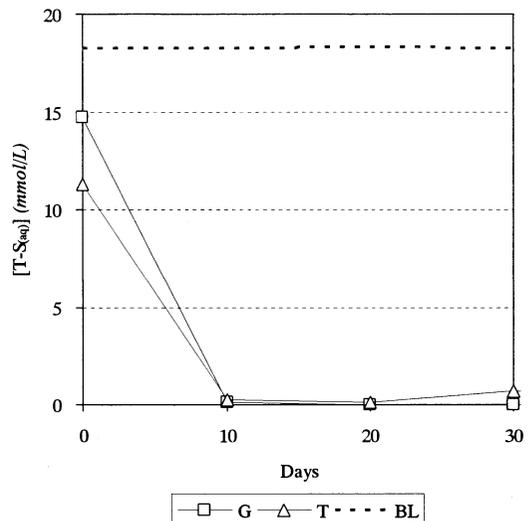


図 7 Time courses of sulfur concentration [T-S(aq)].

ている。

図 8 に固相の X 線回折分析の結果を示す。2 時間後 (Day-0) の回折パターンと 480 時間後 (Day-20) の回折パターンを比較すると、480 時間後で

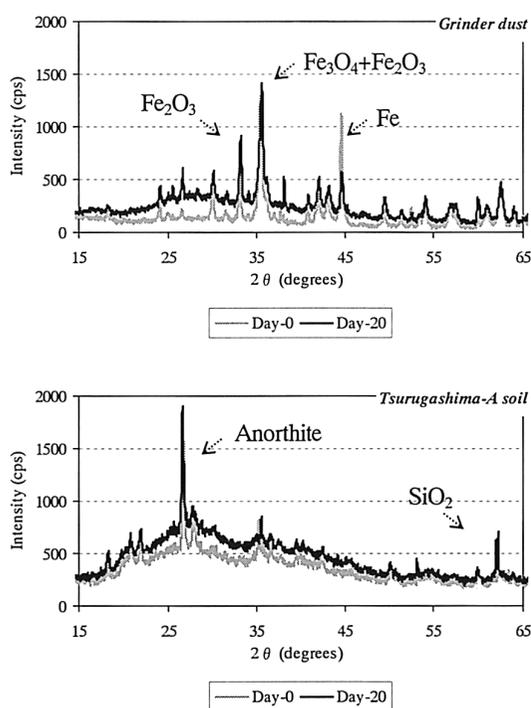


図8 Comparison of the XRD patterns.

ハロー ($2\theta = 15 \sim 45^\circ$ 付近においてブロードな盛り上がりとして現れる非晶質による散乱)の増加がみられた。グラインダーダストではFeのピークが2時間静置後では強く現れていたが、480時間経過後にはピーク強度が約半分に減少した。一方、 Fe_2O_3 のピーク強度が480時間後で増加していることから、Feが溶液と反応し、 Fe_2O_3 や非晶質の鉄に変化したものと考えられる。非晶質の存在を示すハローは2時間経過後ではみられなかったが、480時間後には増大した。

一方、鶴ヶ島表層土壌では、2時間後の段階ですでにハローの存在が確認された。これは土壌中に非晶質成分が多量に含まれていることを意味している。鶴ヶ島土壌では、結晶成分の明瞭な変化はみられなかったが、グラインダーダストと同様に480時間後でハローが増加した。

以上の結果から硫化物イオン濃度の減少に伴う非晶質成分の増加が認められ、硫化物イオンが非晶質の形態で含鉄資材に捕捉されているものと推察される。

4. まとめ

本研究により鉄鋼業より排出される鉄粉廃棄物であるグラインダーダストによる硫化水素の発生抑制効果が確認されたが、その実用的な利用方法としては、1) 埋立処分に際して廃棄物とグラインダーダストを混合して埋立を行う、2) 石膏ボードの生産段階で製品にあらかじめグラインダーダストを混ぜた状態で商品化する、の2通りの方法が考えられる。

前者に関しては、埋立時の廃棄物とグラインダーダストとの効率的な混合方法を検討する必要がある。また、覆土として用いる土壌にグラインダーダストを混合することにより覆土効果の上昇も期待できる。

後者については、あらかじめ石膏ボードにグラインダーダストを混入して製品化するため、埋立時にあらためてグラインダーダストと混合する必要はない。しかし、グラインダーダストを製品に混入することで石膏ボードの品質に及ぼす影響については未知であり、検討の余地がある。

また、最終処分場における実際の埋立工法としては、従来のセル工法やサンドウィッチ工法における表面覆土、中間覆土、底部覆土として、鉄分に富む火山灰起源の含鉄土壌を用いるか、もしくは、土壌にグラインダーダストを混合して用いることで、表面覆土は埋立層から大気中への硫化水素ガス放出防止効果、中間覆土は埋立層内の硫化水素ガスおよび硫化物イオンの移動抑制効果、底部覆土は埋立層から処分場外への硫化物イオンの流出防止効果を期待できる。また、石膏ボードなど硫化水素発生の要因となり得る廃棄物に対しては、グラインダーダストを混合して埋立処理することで硫化水素および硫化物イオンの発生抑制の可能性、さらに、含鉄土壌を混合することで揮発性脂肪酸の生成抑制の可能性が示唆された。

謝 辞

グラインダーダストの採取にあたり日本鑄鉄管株式会社久喜菖蒲工場の村尾篤彦工場長、同技術管理部の天沼正宏部長、大川又三次長に便宜を図って頂いた。記して感謝いたします。

—引用文献—

- 1) 宮崎文雄：埋立処分場からの硫化水素噴出で死亡事故, *INDUST*, **15**(7), 19-24, 2000
- 2) 井上雄三：安定型最終処分場の諸問題, *都市清掃*, **46**(255), 444-450, 2003
- 3) 小野雄策, 田中信壽：建設廃棄物埋立における硫化水素ガス発生の可能性と管理法に関する考察, *廃棄物学会論文誌*, **14**(5), 248-257, 2003
- 4) 菊池憲次, 岡谷卓司, 武田信生, 里内 勝, 中村敏博, 平田慎二：安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構, *日本化学会誌*, (12), 705-713, 2001
- 5) Robert Stanforth, Robert Ham, Marc Anderson: Development of a Synthetic Municipal Landfill Leachate, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **51**(7), 1965-75, 1979
- 6) Timothy Townsend, Yong-Chul Jang and L. G. Thurn: Simulation of Construction and Demolition Waste Leachate, *Journal of Environmental Engineering*, **125**(11), 1071-1081, 1999
- 7) Yong-Chul Jang and Timothy Townsend: Sulfate Leaching from Recovered Construction and Demolition Debris Fines, *Advances in Environmental Research*, **5**(3), 203-217, 2001
- 8) 小野雄策, 康 躍恵, 高橋清文, 河村清史, 松山道太, 白石継生, 佐藤茂夫：最終処分場における硫化水素対策—含鉄土壌による覆土—, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 954-956, 2002
- 9) 成岡朋弘, 康 躍恵, 小野雄策, 松山道太, 佐藤茂夫：最終処分場における硫化水素対策(その2)—鉄系廃棄物による混合処理—, 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1058-1060, 2003