

廃棄物埋立地から発生する硫化水素とその対策

- 埼玉の環境と地域産業を見据えた埋立工法の開発に向けて -

廃棄物管理担当 小野雄策

1 廃棄物埋立地における硫化水素問題

最近、廃棄物最終処分場において発生した硫化水素ガスによって、処分場の作業員が死亡したり中毒を起こしたりする事例が報告されている。1000ppm (1L/m³)以上の高濃度の硫化水素ガスに曝露されると、急速に呼吸困難となり即死する場合がある。また、硫化水素に関する問題はこの数年に限られたものではなく、「黒い水」や「卵の腐ったような臭いによる悪臭問題」として現場で取り上げられてきた問題である(図1)。これは、嫌気性状態で硫酸塩還元菌が廃棄物中に含まれる有機成分やその分解産物を栄養源とし、廃棄物中や自然界に多量に存在する硫酸イオンをエネルギー源として、これを還元して硫化水素が発生することが原因となっている。



図1 黒い水の流出

(黒色部分: 金属硫化物・溶解性硫化物、
白色部分: イオウ・炭酸カルシウム・ $-SiO_2$)

日本の安定型最終処分場は汚濁成分の流出を防止する観点から埋立有機物量を削減する方向にあるが、大都市圏で多量に発生する建設廃棄物の中には有機物が混入したり付着したりするものがあり、これらが埋め立てられると硫化水素が発生する事例がある。また、廃石膏ボード類を破碎選別処理した石膏部分[CaSO₄・1/2H₂O(焼石膏)](安定型廃棄物)の埋立でも硫化水素が発生することが問題となっている。これらの問題を解決するためには、建設廃棄物の硫化水素ガス発生条件を解明し、さらに硫化水素ガスの発生防止対策が必要である。

2 硫化水素の発生機構

埋立地における硫化水素の発生は、自然環境中いたるところに存在する硫酸塩還元菌の作用による。この硫酸塩還元菌は、図2に示したように嫌気性菌で、通常酸素の存在しない条件下で有機物の分解産物である有機酸(乳酸・プロピオン酸・酢酸等)を栄養源とし、硫酸イオン(SO₄²⁻)中の酸素を呼吸源(嫌気呼吸という)と

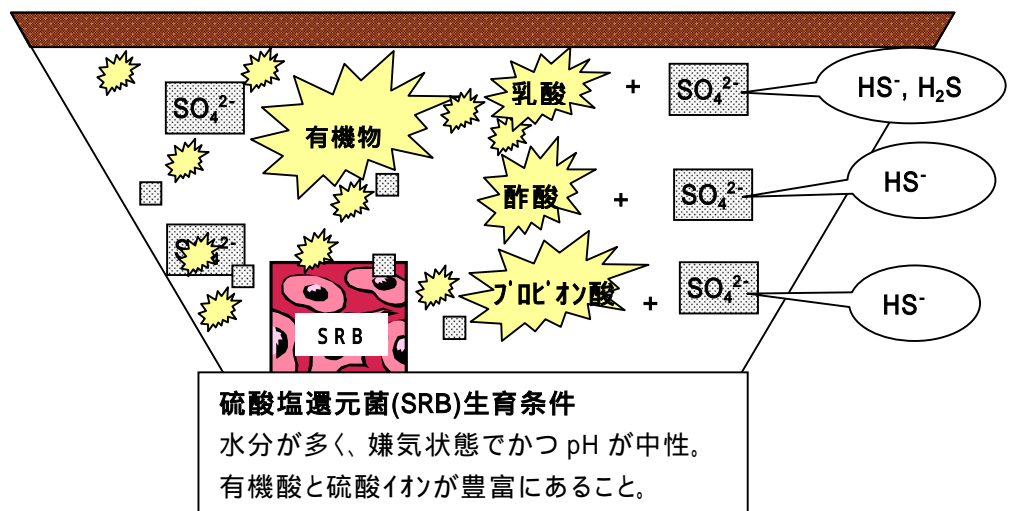
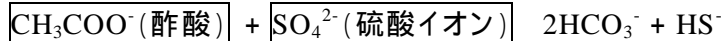


図2 埋立地における硫化水素の発生機構

して生長し、増殖していく。この過程で次のような化学式により、硫化物が生成されてくる。



このことから、硫酸塩還元菌の生育条件は、一般的には硫酸塩還元菌が存在し、硫酸塩還元菌の栄養源である有機物(有機酸)が多量にあり、嫌気呼吸源である硫酸イオンが多量にあり、かつ水分を多く含みほぼ中性領域(pH6.5-8.0)であること、さらに嫌気性状態(酸化還元電位がマイナス)であることが必要不可欠である。

3 建設廃棄物からの硫化水素の発生

関東圏から排出される建設廃棄物の多くは埼玉県内の破砕選別施設で処理されている。そこで、県内の破砕選別施設から採取した試料を建設混合廃棄物と廃石膏ボード類に大別し、この2群の試料をさらに有機物含有量(熱灼減量)の多い順にそれぞれ5群に細分し(表1)、廃棄物 100g に蒸留水 1000mL を加えて嫌気性状態下で 52 日間培養実験を行い、硫化水素ガスが発生するかどうかを検討した。

表1 建設混合廃棄物と廃石膏ボードの性状

実験区	廃棄物の種類	熱灼減量 (%)	溶出試験(固相:液相=1:10、6時間振とう後のろ過液)						
			pH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	
1	建設混合廃棄物	5.6	11.7	18	18	23	1480	543	
2		8.9	8.5	8	16	16	1590	696	
3		15.3	8.3	10	27	28	1610	710	
4		21.7	9.3	26	48	45	1530	721	
5		68.5	8.0	162	293	188	1480	725	
6	廃石膏ボ ド	石膏部分	3.2	8.2	60	15	30	1470	725
7			4.4	9.3	40	61	50	1490	733
8			6.3	9.6	53	39	32	1510	766
9		ダスト	7.2	10.9	85	121	92	1610	787
10		紙部分	41.2	8.2	328	590	325	1690	734

その結果、実験区 2、3 を除き全ての実験区で硫化水素ガスや硫化物イオンが生成された。一般に、処分場作業員は埋立地内の掘削作業や浸出水等の監視・点検作業を半閉鎖空間で行うため、硫化水素ガスが一時的に高濃度に達し一過性の曝露を受けることがある。そこで、急性毒性が現れるレベルと考えられる硫化水素ガス濃度 1000ppm (0.045mmol/L)を有害影響ガスレベルとして設定し、このレベルで硫化水素ガスが発生する条件を検討した。

溶解性の硫化物は pH8.5 以下では H₂S ガスとして液中に溶解し、特に pH5 以下では 100% H₂S ガスとして溶解し液相から気相に揮散していく、一方 pH8.5 以上では HS⁻あるいは S²⁻として液中にイオンとして溶解している。そこで、より pH が低くなる廃石膏ボード群の培養液の平均 pH である 7.5 において、気相内で硫化水素ガスを 1000ppm 以上発生させるには、液相内にどの程度硫化水素が溶解していなければならないかヘンリーの法則により導き出した¹⁾(文献参照)。その結果、0.43mmol/L 以上の硫化物イオンが液相に溶解していなければならないことが分かった。

この値を廃棄物 1kg の埋立に換算すると、廃棄物 1kg 当たりの硫化物イオンと硫化水素ガスの総量が 0.13mmol/(kg-廃棄物)以上の時に有害影響ガスレベルになると推定された。さらに、この濃度を本実験の溶液(固相:液相 = 1:10)に換算すると 0.013mmol/L 以上であることが分かった。この濃度を有害影響液相レベルとした¹⁾(文献参照)。

3.1 熱灼減量と硫化水素生成の関係

廃棄物管理において、法的基準として熱灼減量が採用されており、目視で廃棄物の種類が確認できないとき、熱灼減量が 5%を超えるものを管理型廃棄物としている。そこで、熱灼減量と有害影響液相レベル(0.013 mmol/L 以上)との関係を図3に示した。

図中の白抜き記号は有害影響液相レベル以下のもの、黒く塗りつぶした記号はレベル以上のものである。今、培養液中の硫化物イオンの最大濃度が有害影響液相レベルに達した実験区の廃棄物を高硫化水素生成廃棄物(硫化水素を危険なレベルで生成する廃棄物)とする。

この場合、建設混合廃棄物では熱灼減量 20%以上のものが高硫化水素生成廃棄物になり、また廃石膏ボード類選別物では熱灼減量 4%以上のものが高硫化水素生成廃棄物となる。特に、熱灼減量の大きい実験区 5(粗大可燃物)及び実験区 10(選別紙類)は硫化水素生成量が多く、管理の徹底が期待される。

3.2 TOC と硫化水素生成との関係

硫化物イオン生成の必須条件として溶液中の酸化還元電位 Eh(mV)の低下がある。酸化還元電位を低下させるためには、硫酸塩還元菌やその他の細菌の栄養源として有機物の存在が必要である。また、最終処分場における有機物の管理基準としては、安定型最終処分場における浸透水の法的基準として BOD があり、20mg/L 以下に維持しなければならないとされている。

そこで、培養実験における酸化還元電位と埋立前の廃棄物溶出試験(環境省告示第 13 号試験)の溶出液中の有機物の関係を明らかにできれば管理しやすい。また、管理面で BOD 試験は5日間かかるので、廃棄物管理手法として即日に結果のでる TOC との関係性を明らかにした方がより管理しやすいため、溶出液の TOC と培養実験における酸化還元電位の関係を図4に示した。

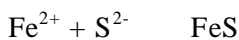
この図から、溶出液 TOC 濃度が 30mg/L 以上の場合に酸化還元電位がマイナスとなり、かつ酸化還元電位がマイナスの場合にほとんどの実験区の硫化物イオン濃度が有害影響液相レベル(0.013mmol/L)以上(図中の黒塗りマーク)になっていることが分かった。このことから、廃棄物の溶出液の TOC 濃度を 30mg/L 以下に管理する必要があると認められた。

表1の溶出試験における BOD と TOC の相関関係($R^2=0.97$)から BOD が 20mg/L のとき TOC は 25mg/L となることから、建設廃棄物からの硫化水素の発生を防止するためには安全性を加味して溶出液の TOC が 25mg/L 以下に管理されるべきであると考えた。

4 含鉄資材による硫化水素の発生抑制

2節で示した硫酸塩還元菌の増殖活性を抑制すれば、硫化水素の発生を抑制できる。そのためには、好氣的な埋立条件を維持する、硫酸塩還元菌にとって致命的な pH 領域にする、硫酸塩還元菌の生長因子を制御する(水分・有機物等の減少)などが考えられる。

さらに、環境中に存在する鉄などの重金属類と硫化物イオンを反応させて黒色の硫化金属として埋立地内に捕捉させるなどが考えられる。簡単な化学式は次の通りである。



この による溶解性硫化物対策については、これまでも一時的な方法ではあるが鉄塩試薬を散

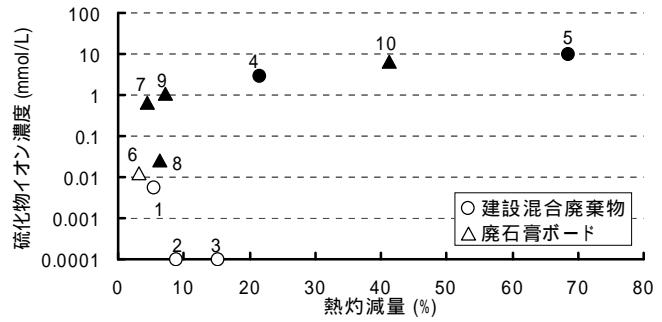


図3 培養期間中における最高硫化物イオン濃度と廃棄物の熱灼減量との関係

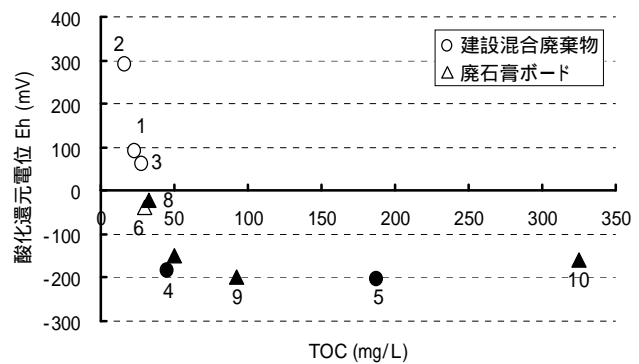


図4 培養実験中における最小酸化還元電位 Eh と廃棄物溶出液中 TOC との関係

布し硫化鉄として沈殿させ処分場内で安定化させる方法が用いられてきた。しかしながら、この方法は必ずしも適切な方法ではなく、却って還元状態を助長し、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。そこで、本研究ではより恒久的な溶解性硫化物対策として火山灰土壌のような含鉄土壌や鉄鋼業から排出される鉄粉廃棄物を用いて硫化物を処分場内に捕捉安定化させる方法について検討した。

4.1 含鉄土壌及び鉄粉廃棄物の硫化物イオン捕捉能力

表2に示した埼玉県内から採取した火山灰土壌・沖積土壌、及び鉄分を多く含む熊本県阿蘇山の火山灰土壌及び鉄鉱業の鉄鑄造過程で排出される酸化膜の削りかすである鉄粉廃棄物について、pH8における溶解性硫化物溶液の捕捉量を測定した。

表2 含鉄土壌及び鉄粉廃棄物の組成及び実験条件

実験区	分類	採取深さ等 (cm)	粒径 (mm)	攪拌時間 (h)	熱灼減量 (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	
鶴ヶ島-A	埼玉県 火山灰土壌	0-15	<2.00	0.5	16.2	27.2	21.4	1.1	12.3	
鶴ヶ島-B		50-			14.6	29.0	23.7	1.2	14.1	
入間-A		0-15			10.4	52.5	15.6	1.1	10.6	
入間-B		40-			9.4	39.8	16.4	1.1	10.3	
大宮-A		0-54			11.1	41.8	17.4	1.0	11.0	
大宮-B		52-70			12.0	31.6	22.9	1.1	13.4	
深谷-A		12-57			15.5	35.0	16.4	0.8	7.9	
深谷-B		57-75			10.5	44.6	20.6	1.0	12.6	
阿蘇黄土		阿蘇			?	13.7	4.9	0.5	0.0	68.9
阿蘇黒ボク土		火山灰土壌			?	19.4	27.7	6.5	0.6	24.0
熊谷-A	埼玉県 沖積土壌	0-24	8.9	48.4	10.3	0.7	5.6			
熊谷-B		24-34	9.5	47.9	10.7	0.7	6.3			
春日部-A		0-13	4.9	42.7	14.3	0.7	6.1			
春日部-B		13-30	13.6	40.7	14.3	0.7	6.7			
グラインダーダスト	鉄鉱業 鉄粉廃棄物		-	14.7	5.7	0.4	74.3			
ショットブラストダスト			-	44.7	1.1	0.1	52.1			

実験は、硫化ナトリウム溶液(約 40 meq-S/L)に塩酸を滴下してpHを約8に調整した溶液を50mLのフアン瓶に入れ、試料の重量を変えて添加し、硫化物イオンの捕捉量を測定した。

その結果、図5に示したように、一般的に鉄含有量(Fe₂O₃)の高い試料が硫化物イオンの捕捉量が高いことが判明した。しかし、鉄含有量が沖積土壌より高い鉄粉廃棄物や一部火山灰土壌(深谷土壌など)で硫化物イオンの捕捉量が低い試料も存在した。

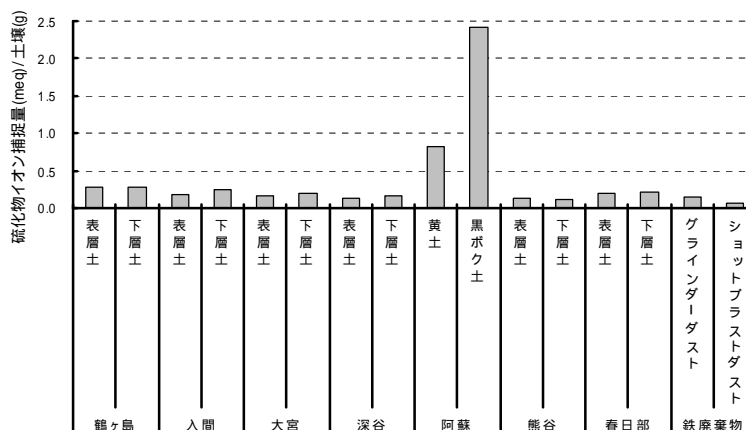


図5 硫化物イオンの捕捉量

4.2 含鉄土壌及び含鉄廃棄物による硫化水素の発生抑制

そこで、2節で硫化物イオンが発生した廃石膏ボードに表3に示した含鉄土壌と含鉄廃棄物を混合して嫌気性培養実験を行った。

その結果、図6に示したように、鶴ヶ島-B土壌では10g以上から、また阿蘇黒ボク土では5g以上から硫化水素ガス及び硫化物イオンの発生が抑えられた。さらに、グラインダーダスト及びショットブラスト

ダストでは全ての実験区で硫化物イオンや硫化水素ガスの発生が見られなかった。4.1 項で硫化物イオンの捕捉能力の低かったショットブラストダストでも硫化水素の抑制効果が見られた。

これより、4.1 項の結果は反応時間が短いため即効性の反応とみることができ、一方本項の結果は長期的な培養実験によるもので遅効性効果とみなすことができる。

また、鉄粉廃棄物では有機酸の流出がみられたが、含鉄土壌では有機酸の流出を抑制する効果が確認された。

表3 含鉄資材と培養実験の条件

実験区	硫化物イオン抑制資材				硫化物イオン発生廃棄物	硫酸塩還元菌培養液 (mL)	蒸留水 (mL)
	含鉄資材	添加量(g)					
Cnt(+) Cnt(-)	対照区	-	-	-	-	1 0	1000 1000
T	鶴ヶ島土壌	1	5	10	50	1	1000
A	阿蘇黒ボク土	1	5	10	50	1	1000
G	グラインダーダスト	1	5	10	50	1	1000
S	ショットブラストダスト	1	5	10	50	1	1000

5 埋立地における硫化水素抑制工法

高硫化水素生成廃棄物を分別するには廃棄物溶出試験(固相/液相=1/10)を行い、その溶液のTOC濃度が25mg/Lを境とすべきことが分かったが、この値以上の廃棄物を埋立処分する際には硫化水素対策を立てる必要がある。

この場合、

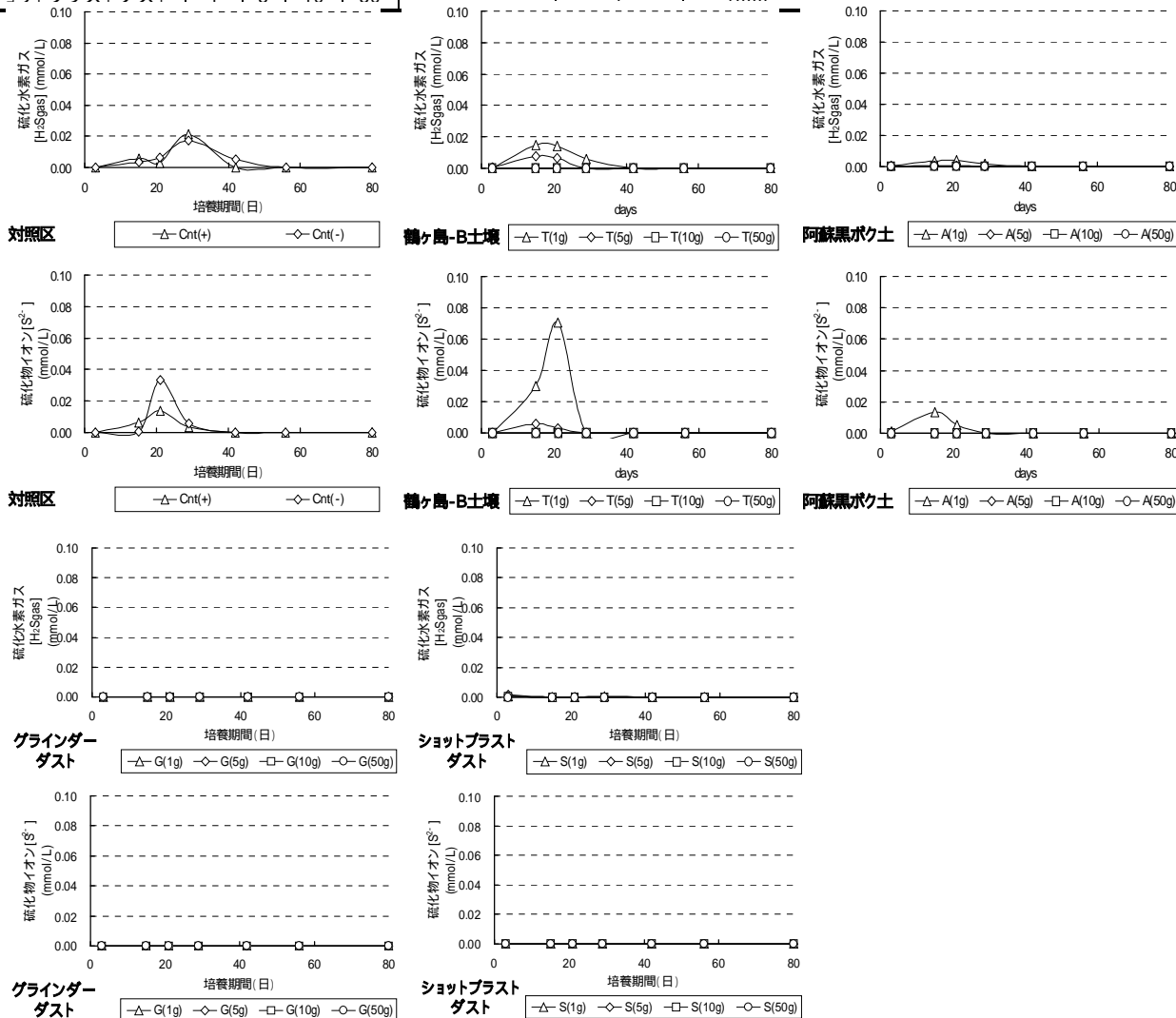


図6 廃石膏ボードの嫌気性培養における硫化水素発生防止資材

図 7 に示したように、 廃棄物層で発生した硫化水素ガスや硫化物イオンを即応性の高い火山灰土壌を用いた覆土層で捕集し、 高硫化水素生成廃棄物の埋立層には遅効性の鉄粉廃棄物を1%程度混合して埋め立てると硫化水素が最終処分場から環境中に漏出しないものと推察される。これは、 廃棄物層が徐々に還元性となり硫化水素の発生条件が整うときに、同時に硫化水素と反応しやすい鉄(還元性の溶解性鉄や遊離酸化鉄等)が増加して、硫化鉄等を生成し沈殿するためであると考えられる。

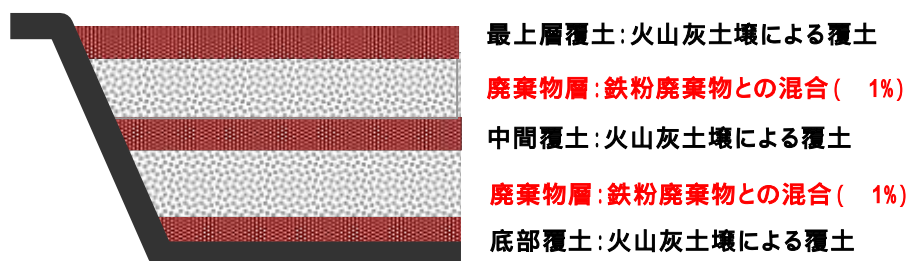


図7 硫化水素抑制工法

文献

1)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、廃棄物学会誌、Vol.14、No.5、pp.248-257(2003)

用語解説

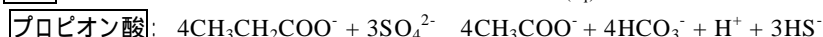
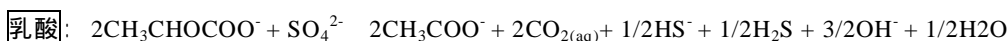
注1)TOC(全有機体炭素):水中に存在する有機物中の炭素をいう。有機汚濁量の指標。

注2)酸化還元電位:好気的な細菌は有機物の利用において酸素を消費し溶液を還元状態とする。そこで嫌気的な細菌が働き、さらに還元化が進む、このような溶液の酸化や還元の状態を示す単位で白金電極の通電量(mV)で示される。[Eh(mV)値]:値が低いほど還元状態であることを示す。

注3)石膏ボード:石膏[通常は焼石膏(CaSO₄・1/2H₂O)を用いる]を単体もしくは繊維質などを混ぜた石膏を芯とし、それに板紙などで被覆した建築資材である。

注4)有機酸:有機物(糖・タンパク質・脂肪等)が嫌気性微生物により加水分解を受けて低級脂肪酸になる。この低級脂肪酸には乳酸・プロピオン酸・酢酸などがあり、C_xH_{2x+1}-COOHで表せる。

下記の式のように、有機酸と硫酸イオン及び硫酸塩還元菌により硫化物イオンが生成される。



注5)硫化鉄:硫酸塩還元菌により生成した硫化物(H₂S, HS⁻, S²⁻, S⁰)は自然界の中では鉄イオンなどと反応し、硫化鉄として安定化し地中等に保存される。

