

最終処分場における硫化水素ガス及び黒色浸透水の発生対策に関する研究

坂本 陵治、竹野 大志、東川 圭吾

産業廃棄物安定型最終処分場における高濃度硫化水素ガス及び黒色浸透水の発生防止を目的として、既存の安定型最終処分場に搬入された廃棄物を用いた室内実験及び鉄資材による硫化物イオン捕捉能力試験を実施した。その結果、鉄資材を覆土に添加することで硫化水素ガスの発生を抑制できることを確認した。また、硫化物イオンの捕捉率が高かった材料は阿蘇黄土及び阿蘇黒ボク土などの火山灰土壌であった。阿蘇黄土及びリモニックは、黒色浸透水対策の資材として期待できる。

キーワード: 最終処分場、硫化水素ガス、鉄資材、火山灰土壌

はじめに

近年、産業廃棄物安定型最終処分場(以下「処分場」という。)において高濃度硫化水素ガス等の発生による悪臭問題や汚濁した浸出水の発生による黒色浸透水の問題が全国各地で起こっている¹⁾。長崎県においても平成13年に処分場から2,000ppmという高濃度の硫化水素ガスが発生した事例²⁾がある。当該事案に対しては対策会議が立ち上げられ、適宜関係行政機関等による対応が図られてきたが、長期間経過した現在においても硫化水素ガスの発生が認められている。

硫化水素ガスは金属と反応して捕捉されることが知られており、先行研究では遊離酸化鉄を多く含む火山灰土壌を覆土層とし、鉄資材(グラインダーダスト等)を廃棄物層に混合することで硫化水素ガスを処分場内に捕捉安定化させる効果があると報告されている³⁾。また、黒色浸透水の原因は金属硫化物であり、金属硫化物は過剰の硫化物イオンの存在によりゾル化して可動性となり黒色浸透水となって流出する。しかし、過剰の硫化物イオンを除去し、ゾル化した金属硫化物をゲル化させ不動化すればよいと報告されている⁴⁾。

ここでは、県内の処分場における高濃度硫化水素ガス及び黒色浸透水の発生防止を目的として、実際の廃棄物を用いた室内実験及び鉄資材等による硫化物捕捉能力試験を実施したので結果を報告する。

材料と方法

1 材料

(1) 硫化水素ガス発生に関する実験

実験条件を表1に示す。実験区分 I では鉄資材添加による硫化水素ガス発生抑制効果を確認し、実験区

分 II では異なった覆土材による硫化水素ガス発生の違いを確認した。

覆土材として諫早市内の処分場の土壌(以下「諫早土壌」という。)、当研究センター敷地内の土壌(以下「大村土壌」という。)、溶融スラグ、クリンカアッシュ、フライアッシュ及び珪鉄を実験に供した。溶融スラグは県内の溶融炉設置事業所から発生した水砕スラグであり、ガラス質で砂状である。クリンカアッシュ及びフライアッシュは石炭火力発電所から排出される石炭灰である。フライアッシュは微粉炭燃焼ボイラの燃焼ガスから集じん器で採取され、クリンカアッシュは微粉炭燃焼ボイラの炉底で採取され、これらの石炭灰の主成分はシリカ(SiO_2)及びアルミナ(Al_2O_3)であるが少量の酸化第二鉄も含む⁵⁾。珪鉄は水田における硫化水素ガス発生防止等のために用いられる土壌改良材である。

鉄資材として鉄工所での金属切断作業等により排出されるグラインダーダスト(以下「GD」という。)及び金属表面研削作業により排出されるショットブラストダスト(以下「SB」という。)を実験に供した。なお、GD は2種類あり、形状等が異なることから GD1*と GD2**に区別した。

鉄資材を除く覆土材は風乾し粒径を 2mm 以下としたものを用いた。

廃棄物は既存の処分場に搬入されたものを用い、10mm 程度に細断したものを実験に供した。

(2) 硫化物イオン捕捉能力試験

*鉄工所での金属切断作業等により排出される鉄系廃棄物(切粉)で大きさは 2mm~5mm 程度である。

**鉄工所で排出される鉄系廃棄物(パーマ状)を細かくするために切断加工したもので大きさは 2mm~12mm 程度である。

表1 実験条件

実験区分	覆土材					廃棄物		蒸留水 (mL)	乳酸Na (mL)	
	土壌		資材		総重量 (g)	種類	重量 (g)			
	種類	重量 (g)	種類	重量 (g) 割合 (%)						
I 諫早		10	-	-	-					
		9		1	10					
		5	GD2	5	50					
		-		10	100					
		9		1	10					
		5	SB	5	50					
		-		10	100					
		10	-	-	-					
		9		1	10	10	処分場	10	50	1
		5	熔融スラグ	5	50					
II 大村		-		10	100					
		9		1	10					
		5	クリンカアッシュ	5	50					
		-		10	100					
		9		1	10					
		5	フライアッシュ	5	50					
		-		10	100					
		9		1	10					
		5	珪鉄	5	50					
		-		10	100					

硫化ナトリウム溶液(約 20mmol-L-S²⁻/L)に塩酸を滴下して pH を約 8 に調整した溶液(以下「硫化物溶液」という。)及び硫酸鉄(II)七水和物 0.01g と硫化物溶液 300mL で調整した溶液(以下「人工黒色水」という。)を試験溶液とした。

硫化物溶液に添加した試験材料を表2に示す。人工黒色水に添加した試験材料は、大村土壌、阿蘇黄土及びリモニック***とした。鉄資材を除く試験材料は風乾し粒径を 2mm 以下としたものを用いた。

2 方法

(1) 硫化水素ガス発生に関する実験

調整した廃棄物は 100mL のバイアル管に充填し、乳酸ナトリウム、蒸留水を添加し、その上に覆土材を充填した。そして硫酸塩還元菌の生育温度範囲(15℃～45℃)である 35℃の恒温槽で培養した⁶⁾。

硫化水素ガスはバイアル管のヘッドスペースからガ

ス成分をガスタイトシリンジにて採取し、直接 GC-FPD (島津 GC-14B)に注入して測定した。

(2) 硫化物イオン捕捉能力試験

硫化物イオン捕捉能力試験は、試験材料を 102mL のふらん瓶に入れ、硫化物溶液を固液比 1:10、人工黒色水を固液比 1:20 となるように添加し、攪拌した。その後、静置して上澄み液を採取し、メチレンブルー吸光度法にて硫化物イオン濃度の測定を行い、硫化物イオンの捕捉率を求めた。また、対照試験として試験溶液のみの場合の測定も同時に行った。

結果及び考察

1 硫化水素ガス発生に関する実験

実験区分 I の結果を図1に示す。硫化水素ガス濃度は、実験開始から増加し始め、実験 39 日目付近で高くなる傾向を示した。対照の硫化水素ガス濃度は実験 4 日目から 11 日目にかけて急激に増加し、その後 23ppm 程度で推移したが実験 39 日目には 34ppm に達した。GD10%の硫化水素ガス濃度は対照よりも低いと同様の推移を示し、実験39日目には 26ppm に達した。GD

*** リモニックは天然資源リモナイトを使用した脱硫剤であり、(株)日本リモナイトにより商品化されているものである。

表2 硫化物溶液に添加した試験材料

種類	資材の混合	添加資材	添加資材割合 (%)
大村土壌			
阿蘇黒ボク土			
阿蘇黄土			
GD1	無	-	-
GD2			
SB			
諫早土壌			
GD1+大村土壌			
SB+大村土壌	有	鉄資材	5
GD1+諫早土壌			
SB+諫早土壌			
GD1+大村土壌			
SB+大村土壌	有	鉄資材	50
GD1+諫早土壌			
SB+諫早土壌			
熔融スラグ			
クリンカアッシュ	無	-	-
フライアッシュ			
珪鉄			

100%、SB10%及びGD50%の硫化水素ガス初期濃度はそれぞれ異なる推移を示したが、実験39日目以降は同程度の濃度で推移した。SB50%及びSB100%の硫化水素ガス濃度はほとんど変化が見られず、他の実験区と比較しても明らかに低い濃度であった。以上の実験結果から鉄資材を添加することで硫化水素ガスの発生を抑制できることが確認できた。鉄資材を比較すると、GDよりもSBの方が硫化水素ガスの発生抑制効果が高かった。これはSBの方が粒子が細かく、酸化が進んでいることから硫化水素ガスの捕捉能力が高かったと考えられる。

実験区分Ⅱの結果を図2に示す。対照の硫化水素ガス濃度はあまり変化が見られず、11~15ppmで推移した。フライアッシュ100%の硫化水素ガス濃度は実験7日目から14日目にかけて急激に増加し、実験14日目は2400ppm以上となった。その後も硫化水素ガス濃度は増加し、高濃度となったことから測定不可となった。クリンカアッシュ100%の硫化水素ガス濃度は実験14日目に565ppmとなり、その後90ppm程度まで減少した。フライアッシュ50%の硫化水素ガス濃度は実験7日目に162ppmとなったが、その後7ppmまで減少した。フライアッシュを用いた実験区で高濃度の硫化水素ガスが検出された。フライアッシュは酸化鉄を含有する資材であるが硫黄酸化物も含有していることが考えられ、この硫黄酸化物が高濃度硫化水素ガス発生の一因になったと推察される。熔融スラグ100%、珪鉄50%及び珪鉄100%の硫化水素ガス濃度は5ppm以下で推移し、

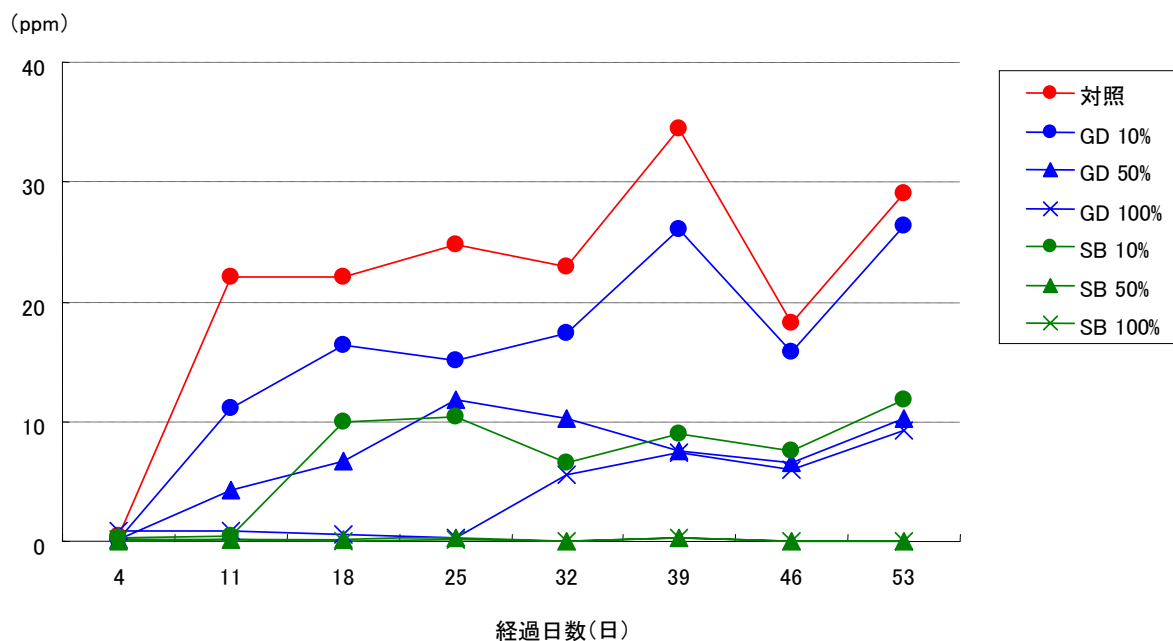


図1 経過日数に伴うH₂S濃度の推移(実験区分Ⅰ)

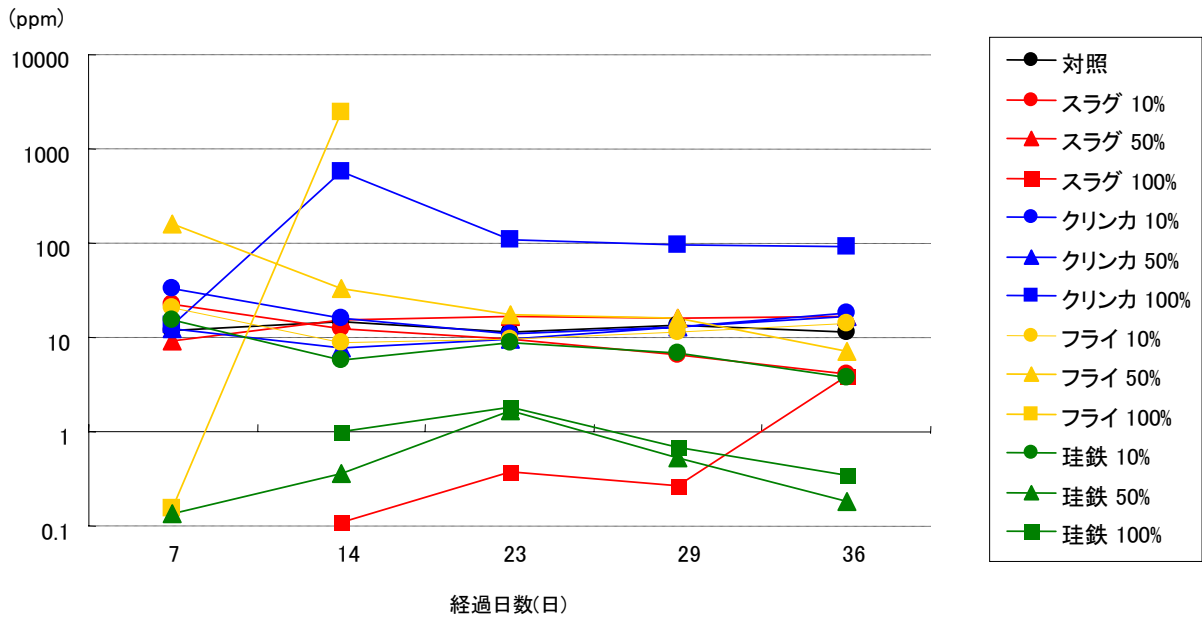


図2 経過日数に伴う H₂S 濃度の推移(実験区分Ⅱ)

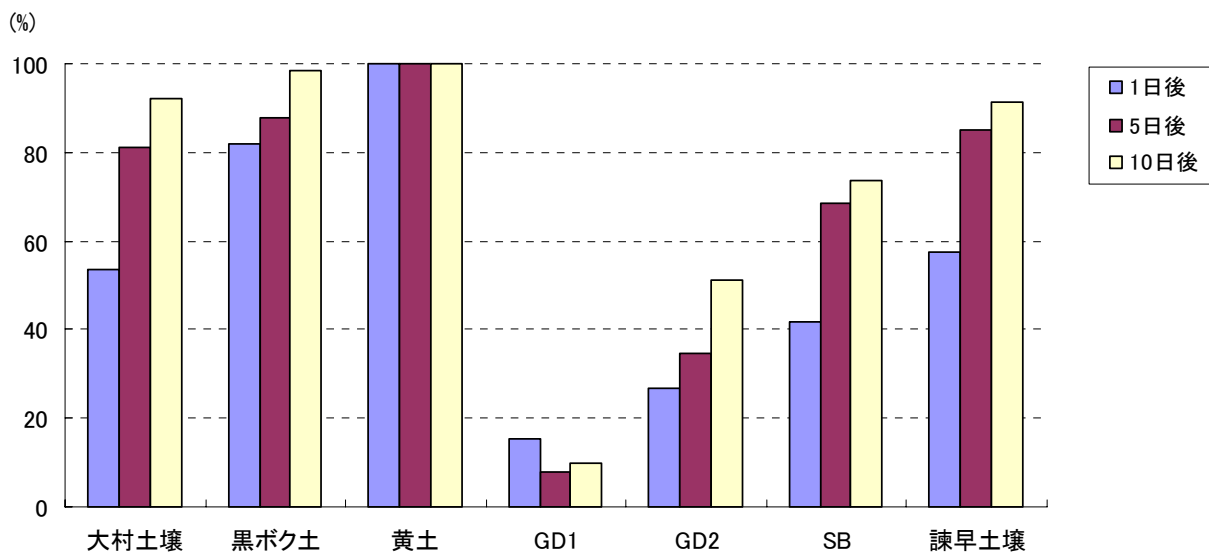


図3 硫化物イオン捕捉率(その1)

その他の実験区と比較して明らかに低い濃度であった。

2 硫化物イオン捕捉能力試験

(1) 硫化物溶液

土壌及び鉄資材を添加した場合の硫化物イオン捕捉率を図3に示す。阿蘇黄土は試験1日後にほとんどの硫化物イオンを捕捉した。阿蘇黒ボク土は試験1日後80%以上捕捉し、10日後にはほとんどの硫化物イオン

を捕捉した。大村土壌及び諫早土壌は試験1日後に50%以上捕捉し、10日後には90%以上捕捉した。一方、GD1の試験10日後の捕捉率は約10%であり、GD2の1日後の捕捉率は約27%、10日後は約51%であった。SBの捕捉率は試験1日後に約42%、10日後に約74%であった。以上の結果から火山灰土壌である阿蘇黄土や阿蘇黒ボク土は硫化物イオンの捕捉率が高く、硫化物イオンを即効的に捕捉できる資材であることが確認

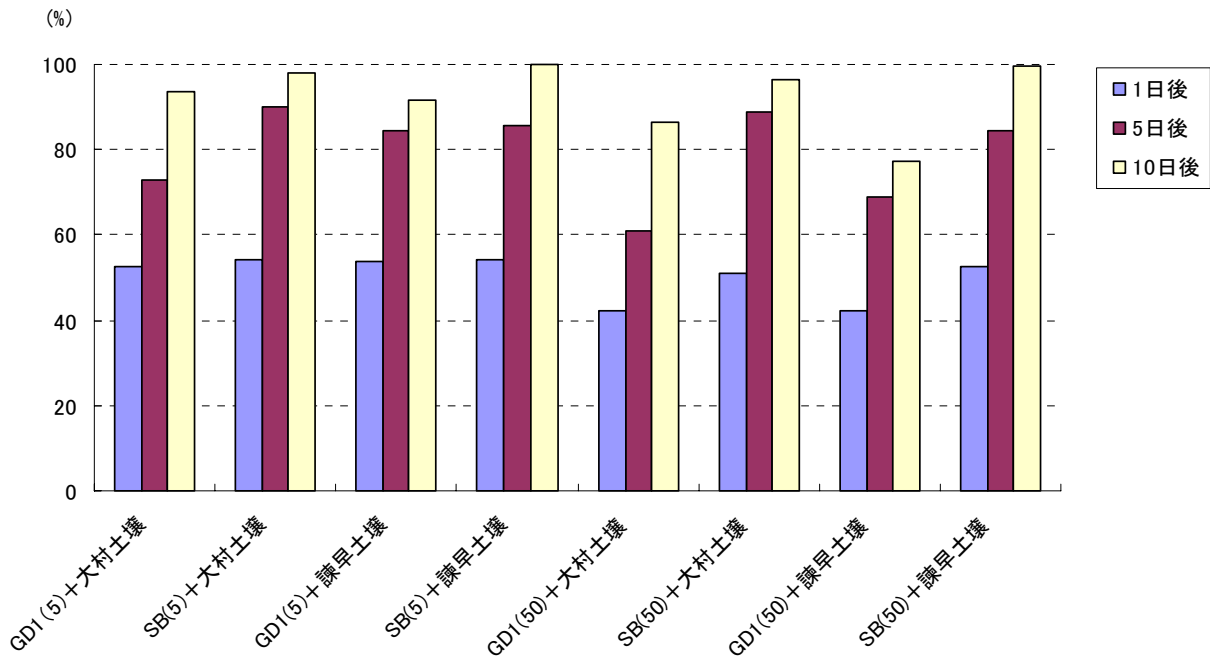


図4 硫化物イオン捕捉率(その2)

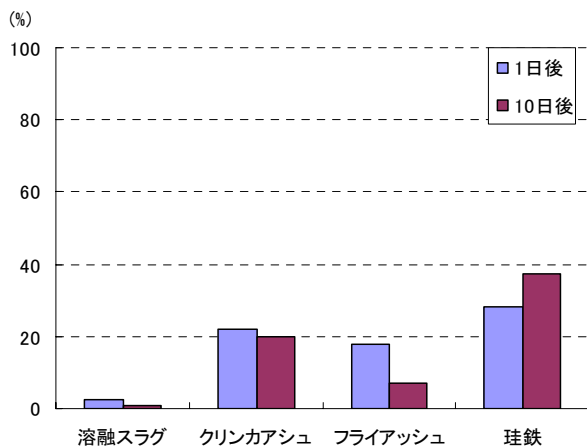


図5 硫化物イオン捕捉率(その3)

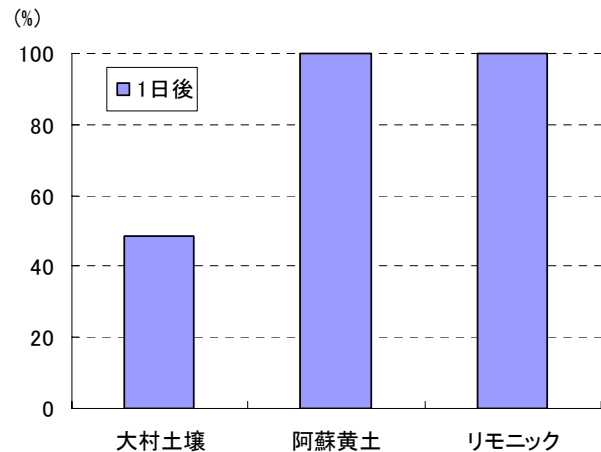


図6 硫化物イオン捕捉率(その4)

できた。鉄の含有量が高い鉄資材は硫化物イオンの捕捉率が低かった。鉄系廃棄物(GD等)について、非晶質の酸化鉄やFeを多く含む鉄材が硫化物イオンに効果的であり、反応の進行に伴う非晶質鉄の形成によって効果が上昇していると報告されており⁷⁾、鉄資材の硫化物イオン捕捉率が低かった理由として、非晶質の酸化鉄の形成が進まなかったことが考えられる。鉄資材を比較すると、GDよりもSBの方が捕捉率が高かった。

これは鉄資材の酸化状態の違いによるものと考えられる。また、同じGDでも鉄資材の状態や形状等が異なることから捕捉率にも違いがあった。

鉄資材混合土壌を添加した場合の硫化物イオン捕捉率を図4に示す。鉄資材を5%添加した大村土壌及び諫早土壌は試験1日後に50%以上捕捉し、10日後には90%以上捕捉した。GDを50%添加した大村土壌及び諫早土壌は試験1日後に40%程度、10日後には



写真1 硫化物イオン捕捉能力試験結果(人工黒色水)

70%以上捕捉した。SBを50%添加した大村土壌及び諫早土壌は試験1日後に50%程度、10日後には90%以上捕捉した。以上の結果から大村土壌及び諫早土壌にSBを添加すると土壌と鉄資材の相乗効果により硫化物イオンの捕捉率が高くなることが示唆された。

非鉄資材を添加した場合の硫化物イオン捕捉率を図5に示す。溶融スラグは試験1日後約3%捕捉し、10日後には約1%となった。クリンカアッシュは試験1日後、10日後ともに20%程度であった。フライアッシュは試験1日後約18%捕捉したが、10日後の捕捉率は約7%となり、試験経過に伴い捕捉率は低下した。珪鉄は試験1日後約28%捕捉し、10日後には約37%捕捉した。これらの4つの資材の硫化物イオン捕捉率は土壌よりも低い値となった。

(2) 人工黒色水

硫化物イオンの捕捉率結果を図6に示す。阿蘇黄土及びリモニックは1日後にほとんどの硫化物イオンを捕捉したのに対し、大村土壌の捕捉率は約49%であった。

捕捉能力を目視で確認した結果を写真1に示す。人工黒色水に阿蘇黄土及びリモニックを添加し、攪拌した直後の溶液は黒色化していたが、1日静置後には溶液中の金属硫化物が凝固沈殿した。

以上の結果から阿蘇黄土及びリモニックは黒色浸透水対策に効果があることが確認された。

まとめ

1 硫化水素ガス発生に関する実験

実験結果から鉄資材を覆土に添加することで硫化水

素ガスの発生を抑制できることを確認できた。また、鉄資材を比較するとGDよりもSBの方が硫化水素ガスの発生抑制効果が高かった。

石炭灰の添加量を増加させると発生する硫化水素ガス濃度が増加する傾向を示したが、珪鉄の添加量を増加させると硫化水素ガス濃度が減少する傾向を示した。

2 硫化物イオン捕捉能力試験

硫化物イオンの捕捉率が高かった材料は阿蘇黄土及び阿蘇黒ボク土などの鉄分を多く含む火山灰土壌であった。阿蘇黄土及びリモニックは試験1日後にほとんどの硫化物イオンを捕捉した。

参考文献

- 1) 井上雄三:安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究, 国立環境研究所研究報告, 第188号, (2005)
- 2) 赤木聡, 中村保高, 吉原直樹, 釜谷剛, 長野修治, 眞鍋和俊:産業廃棄物安定型最終処分場における硫化水素発生及び水質汚濁, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 900~902, (2002)
- 3) 小野雄策: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-, 埼玉県環境科学国際センター講演会要旨, (2003)
- 4) 渡辺洋一, 須貝敏英, 小野雄策, 増田武司, 小林進:黒い水の生成過程と処理, 埼玉県公害セン

- ター研究報告, 16, 121~129, (1989)
- 5) 日本フライアッシュ協会ホームページ
(<http://www.japan-flyash.com/japan-flyash/bunrui.html>)
- 6) 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, Vol.14, No.5, pp.248-257, (2003)
- 7) 成岡朋弘, 小野雄策, 河村清史, 針谷隆史:X線回折分析による硫化水素発生抑制資材の検索および性能試験手法の構築, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1221~1223, (2004)

Reserch on Measures against Hydrogen Sulfide Gas and Black Seepage Water Generated in Industrial Waste Landfill Sites

Ryoji SAKAMOTO, Taiji TAKENO and Keigo HIGASHIKAWA

The basic experiments with the waste that had been carried into an existing inert industrial waste landfill site and the sulfide ion capturing ability tests with the iron materials were executed for preventing high concentration hydrogen sulfide gas and black seepage water generated in inert industrial waste landfill sites. As a result, it was confirmed that the generation of the hydrogen sulfide gas was controlled by adding the iron materials to the cover soil. Aso Oudo and Aso Kurobokudo were confirmed to have good capturing ability of the sulfide ion. Aso Oudo and Rimonikku are expected as materials of the black seepage water measures.

Key words: industrial waste landfill sites, hydrogen sulfide gas, iron materials, volcanic ash soil