

## 廃棄物最終処分場の適正管理に関する研究

### Research on proper management of landfill site

坂本広美\* , 福井 博

(\*県央地域県政総合センター, 調査研究部)

Hiromi SAKAMOTO\* and Hiroshi FUKUI

(Ken-o Region Prefectural Administration Center\*, Research Division)

キーワード： 最終処分場, 浸出水処理, ばいじん, キレート剤, 硫化水素

#### 1 はじめに

これまで、最終処分場の管理は市町村および民間が実施しており、実際の維持管理状況のデータをもとにした適正管理に関する調査は、環境科学センターが直接実施することは難しかった。しかし、平成 18 年 6 月からかながわ環境整備センター（横須賀市芦名）が稼働し始め、実施の運転管理データや試料等の入手が可能となった。そこで、今まで詳細な実態把握が困難であった、浸出水処理施設の機能調査をかながわ環境整備センターで行い、高度処理における有機化合物の処理状況を把握し、今後同様の処理施設で機能調査を行う際の基礎データを得た。また、かながわ環境整備センターの埋立廃棄物は無機物主体にもかかわらず、浸出水の COD が高かった。その原因として、搬入されるばいじんに混練りされる重金属溶出防止用キレート剤が考えられたため、キレート剤に由来する COD の削減対策を検討した。なお、ばいじんの排出元では、経済的な重金属溶出防止対策として、ばいじんの酸性水による洗浄方法を検討したが、洗浄排水の重金属等の濃度が高く、排水処理への負荷が大きいことなどが課題となり、実用化には至っていない。今回、ばいじんの酸性水による洗浄に比べ、洗浄排水の鉛等の濃度が低い水洗方法を机上試験により検討した。また、平成 19 年度から石膏ボードの搬入が急激に増加していることから、石膏ボードによる硫化水素の大量発生時の対策事例について調べた。

#### 2 方法

##### 2. 1 浸出水処理施設における有機化合物の処理状況

浸出水処理施設における有機化合物の処理状況を把握する物質として、親水性物質であるビスフェノール A (BPA), 疎水性物質である多環芳香族炭化水素 (PAHs), および難分解性物質の 1,4-ジオキサンの 3 種類を選び、浸出水 (原水) とオゾン処理の前後で採水し、分析を行った。分析方法は、BPA, PAHs については環境庁のマニュアル<sup>1)</sup>, 1,4-ジオキサンについては水道基準に基づく方法<sup>2)</sup> に準じて行った。

##### 2. 2 キレート処理ばいじんから溶出する COD

###### 2. 2. 1 キレート剤の COD

ばいじんに使用される市販のキレート剤を 5 種類 (A, B, C, D および E) 入手し、COD を測定した。

###### 2. 2. 2 キレート処理ばいじんの溶出試験

5 種類のキレート剤と加湿用の水とをばいじんに加えて混練りし、2~4 日間静置して養生した後、水による溶出試験 (公定法) を行い、溶出液の COD を測定した。キレート剤の添加量は、ばいじん重量の 3, 5, 7 および 9% とした。なお、養生日数およびキレート剤の添加量については、各メーカーの推奨値を参考とした。ばいじんとキレート剤の混練りは乳鉢で行い、ばいじん 50 g に対して、加湿用の水とキレート剤を合わせて 15 g になるように加えた。なお、ばいじんは実際に搬入されているものと同様に、廃棄物焼却施設の排ガス処理工程で消石灰が使用されているものを用いた。

###### 2. 2. 3 養生日数と COD

ばいじんとキレート剤を混練りした後の最適養生日数を調べるため、ばいじんとキレート剤

A, B を用い（添加量 8%），前項の方法で混練りした。養生日数を 0, 1, 2, 3, 4 および 9 日間とし、養生後に溶出試験（公定法）を行い、溶出液の COD を測定した。また、9 日間養生した後に溶出試験を行ったものについて、新たな水を加えて再度溶出試験を行い、COD の再溶出を調べた。

#### 2. 2. 4 カラム試験

公定法による 6 時間振とう試験に加え、実際の埋立地で雨がしみこむような条件を想定したカラム試験を行った。ばいじんとキレート剤 A を用い（添加量 8%），混練りは 2. 2. 2 項と同様に行い、養生日数を 0, 3 および 5 日間とした。養生後のばいじんを内径 37 mm のカラムに厚さ 85 mm に充填し、上から水を滴下速度 2 mL/分（1 時間雨量 110 mm 相当）、滴下量 215 mL/1 回/108 分（降水量 200 mm 相当）で滴下し、下部のドレーンから溶出液を採取した。溶出回数は 2~3 回とし、1 回目の溶出（水 215 mL 滴下）後、受け器を替え、次の溶出を行った。

### 2. 3 キレート剤由来の COD 処理実験

#### 2. 3. 1 キレート剤を含む水の COD 処理実験

水 500mL（キレート剤 A を 100 mg/L 添加）に塩化第二鉄を 0, 50, 100, 200 および 3,000 mg/L となるように加えた後、pH を 7 とした。ジャーテスターを用いて 100 rpm で 10 分間攪拌し、30 分間静置後、ろ紙 5A でろ過し、ろ液の COD を測定した。

#### 2. 3. 2 浸出水の COD 処理実験

かながわ環境整備センターの浸出水 500 mL について、前項と同様の条件にて凝集沈殿処理を行い、ろ液の COD を測定した。

#### 2. 3. 3 ばいじん溶出液の COD 処理実験

ばいじんとキレート剤 A, B および C を 2. 2. 2 項と同様に混練りし（キレート剤添加量 5%），2 日間養生した後、溶出試験（公定法）を行い、溶出液 500 mL を 2. 3. 1 項と同様の条件にて凝集沈殿処理し、ろ液の COD を測定した。

#### 2. 3. 4 塩化カルシウムを添加した水の COD 処理実験

塩化カルシウムとキレート剤 A を加えた水 500 mL（塩化カルシウム 5,000 mg/L，キレート剤 100 mg/L）について、2. 3. 1 項と同様の条件にて凝集沈殿処理し、ろ液の COD を測定した。

### 2. 4 ばいじんの水洗方法の検討

水 500 mL に 2. 2. 2 項で用いたばいじん 50 g を加え、pH 9 を保持するよう塩酸を滴下しながらスターラーで 1 時間攪拌した。攪拌後、遠心分離により上澄み液と沈殿物とを分離し、沈殿物を乾燥後、溶出試験（公定法）を行った。

### 2. 5 石膏ボード搬入に伴う硫化水素対策

かながわ環境整備センターでは、石膏ボードの搬入量が急激に増加しているため、硫化水素の大量発生防止および発生した場合の緊急対策について情報収集した。

## 3. 結果

### 3. 1 浸出水処理施設における有機化合物の処理状況

浸出水（原水）の PAHs 濃度は、いずれの採取日においても他の項目より高い値を示した（図 1-2）。PAHs は、オゾン処理工程およびその前段で処理され、原水濃度が高かった初回の採取日を除き、オゾン処理工程前で原水濃度の 62% 以上、オゾン処理工程後で 97% 以上の除去率を示した（表 1）。1,4-ジオキサンは、初回の採水日には PAHs と同様に高かったが、以後低下した。1,4-ジオキサンは、オゾン処理工程の前までではほとんど処理されなかったが、オゾン処理工程では、3 回目の採水日を除き、36%~65% 処理された。オゾン処理工程における 1,4-ジオキサンの除去率は他の項目よりも低く、3 回目の採水日には除去率が 0% であったが、原水濃度が低かったためと思われる。BPA の原水濃度は、1, 2 回目の採取日ではほぼ同じ値であったが、3 回目は 1,4-ジオキサンと同様に低かった。BPA は 3 回目の採水日を除き、オゾン処理工程前まででよく処理されており、オゾン処理工程では 82% 以上の除去率が得られた。3 回目の採水日の BPA 除去率は低かったが、原水濃度も低かったため、オゾン処理後の濃度は 22 μg/L であった。

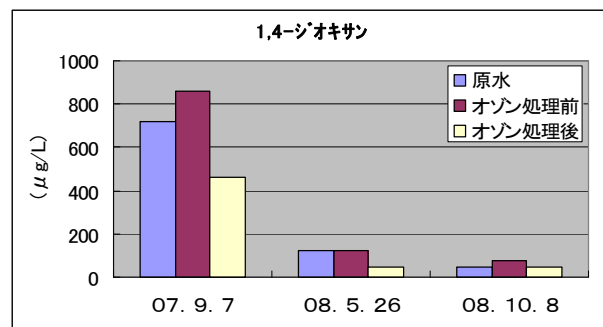


図 1-1 浸出水（原水）等の分析結果

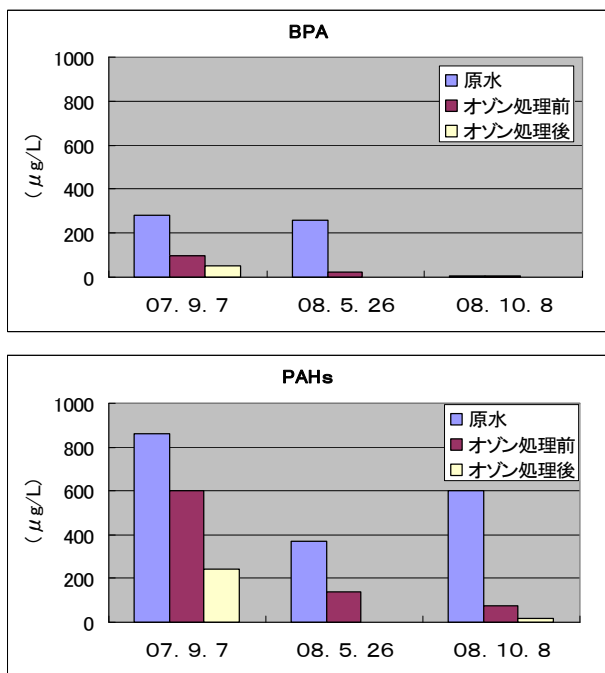


図1-2 浸出水(原水)等の分析結果

表1 オゾン処理の除去率(原水に対する%)

採取日	採水場所	1,4-ジオキササン	PAHs	BPA
07.9.7	オゾン処理前	0	30	66
	オゾン処理後	36	72	82
08.5.6	オゾン処理前	3	62	91
	オゾン処理後	65	100	100
08.10.8	オゾン処理前	0	88	0
	オゾン処理後	0	97	65

### 3.2 キレート処理ばいじんから溶出するCOD

#### 3.2.1 キレート剤のCOD

市販されているキレート剤5種類におけるキレート剤のCODを測定した結果、ジチオカルバミン酸塩系キレート剤AのCODが470,000 mg/Lであったのに対し、ピペラジン系キレート剤B, C, D及びEのCODは150,000 mg/L~190,000 mg/Lであった(表2)。このように、キレート剤のCODは高く、ばいじんの埋立後にキレート剤が溶出した場合、浸出水のCOD源となる。なお、これまでジチオカルバミン酸塩系キレート剤が一般に使用されてきたが、二硫化炭素を放出する場合があることから作業環境上問題となり、二硫化炭素発生量が低いピペラジン系キレート剤が普及しつつある<sup>3)</sup>。

表2 キレート剤のCOD

キレート剤	COD(mg/L)	キレート剤	COD(mg/L)
A	470,000mg/L	D	190,000mg/L
B	150,000mg/L	E	190,000mg/L
C	160,000mg/L		

#### 3.2.2 キレート処理ばいじんの溶出試験

ばいじんにキレート剤を3~9%加えて混練りし、養生後、溶出試験(公定法)を行った。溶出試験後、溶出液のCODと鉛を測定し、キレート剤の種類と添加量による違いを調べた。溶出液のCODは、キレート剤の添加量が増加するに従い高くなり、キレート剤Aを添加した場合、他の4種類よりも高い値であった。なお、キレート剤を添加しない場合、ばいじんそのものから溶出するCODは11 mg/Lと低く、キレート剤を過剰に加えることにより、CODが高くなることが確認された。各キレート剤とも添加量5%以上で鉛の基準値を満足した(表3)。

表3 キレート剤添加量と溶出液のCOD

キレート剤	添加量(%)	COD(mg/l)	Pb(mg/l)	養生日数
A	3	69	33	2
A	5	280	<0.03	2
A	7	640	<0.03	2
A	9	1000	<0.03	2
B	3	17	16	4
B	5	95	<0.03	4
B	7	280	<0.03	4
B	9	460	<0.03	4
C	3	18	22	4
C	5	120	<0.03	4
C	7	310	<0.03	4
C	9	540	<0.03	4
D	3	16	12	3
D	5	120	<0.03	3
D	7	340	<0.03	3
D	9	440	<0.03	3
E	3	17	14	3
E	5	160	<0.03	3
E	7	330	<0.03	3
E	9	570	<0.03	3
無添加	0	11	92	2

#### 3.2.3 養生日数とCOD

ばいじんとキレート剤の混練り後の養生日数と溶出するCODとの関係を調べたところ、キレート剤Aでは、養生日数が長いほど溶出液のCODが低くなり、9日間の養生でCODが1/2となった。一方、キレート剤Bでは、養生日数を長くしても溶出液のCODに大きな差がなかった(図2)。このように、キレート剤を混練りしたばいじんの養生によるCOD削減効果は、キレート剤の種類により異なるため、事前の確認が必要と考えられる。なお、溶出試験後のばいじん(9日間養生)

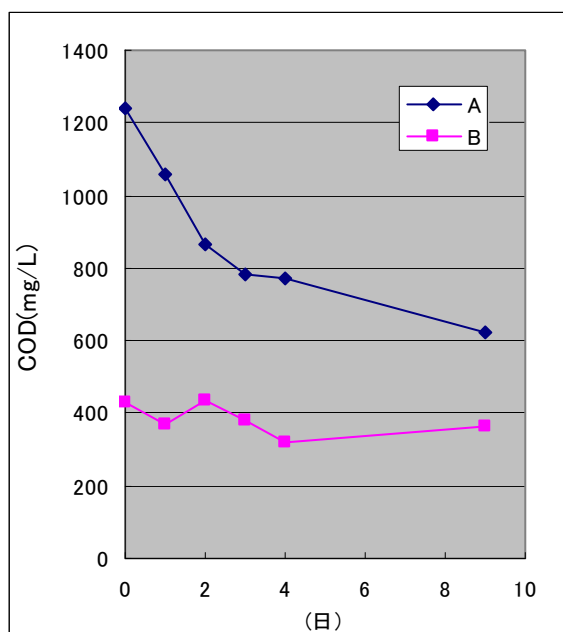


図2 養生日数と溶出液のCOD

に新たな水を加え、再度溶出試験を行い、CODの再溶出を調べたところ、キレート剤A、Bともに2回目の溶出試験においてもCODの溶出が認められ、濃度はAが1回目の24%、Bが16%であった。

### 3. 2. 4 カラム試験

公定法による溶出試験は厳しい条件（6時間振とう）であるため、実際の埋立地で雨が浸透する状況を再現したカラム試験をキレート剤Aで行ったが、公定法と同様に、溶出液のCODが高かった（表4）。カラム試験において、同じ条件の溶出試験時よりCOD濃度が高かった原因は、溶出試験時には、Pbなどの重金属類と同様、6時間振とう中にCOD成分がばいじん粒子へ再吸着されたためと考えられた。今回の試験は、1時間に110mmの雨が2時間降り続くという過酷な条件で行ったが、ばいじんを埋め立てたブロックでは、CODが豪雨時に上昇することが考えられ、雨水流入防止対策が必要と思われる。なお、溶出液のCODは、養生日数が0日と3日とでは大差なかったが、5日後では低くなった。キレート剤Aを使用する場合、5日間以上養生した後に埋め立てることにより、排出直後に埋め立てる場合に比べ、CODを1/2程度に減少できることがカラム試験でも確認された。

### 3. 3 キレート剤由来のCODの処理実験

キレート剤の製造工場では、排水に含まれるキレート剤の処理を塩化第二鉄による凝集沈殿処理で行っていることから、この方法を用いて浸出水のCODの処理実験を行った。

#### 3. 3. 1 キレート剤を含む水のCOD処理実験

浸出水の処理実験を行う前に、水にキレート剤Aを添加して実験を行った。キレート剤濃度100mg/Lの水に塩化第二鉄を0~300mg/L加えて攪拌し、沈殿後の上澄み液のCODを測定したところ、56~67%のCOD除去率が得られた（表5）。

表4 カラムによる溶出試験

養生日数	溶出回数	COD(mg/l)	Pb(mg/l)
0	1回目	2580	<0.03
	2回目	1070	<0.03
3	1回目	2720	<0.03
	2回目	1030	<0.03
5	1回目	1220	<0.03
	2回目	540	<0.03
	3回目	300	<0.03

表5 キレート剤を含む水のCOD処理結果

キレート剤A濃度 (mg/L)	塩化第二鉄添加量 (mg/L)	処理水COD (mg/L)	COD除去率 (%)
100	0	48	-
100	50	16	67
100	100	18	62
100	200	19	60
100	300	21	56

#### 3. 3. 2 浸出水のCOD処理実験

かながわ環境整備センターの浸出水（原水）について、前項と同様の条件で処理実験を行い、上澄み液のCODを測定した結果、COD除去率は0~5%であり、ほとんど処理されなかった（表6）。

表6 浸出水のCOD処理結果

塩化第二鉄添加量 (mg/L)	処理水COD (mg/L)	COD除去率 (%)
0	61	-
40	61	0
100	58	5
200	60	2
300	62	0

### 3. 3. 3 ばいじん溶出液の COD 処理実験

ばいじんにキレート剤を混練りし、溶出試験を行った後の溶出液について、3. 3. 1項と同様の条件で処理実験を行ったところ、浸出水と同様に COD はほとんど処理されなかった（表 7）。

表 7 ばいじん溶出液の COD 処理結果

キレート剤	キレート剤添加量	処理前 COD (mg/L)	処理後 COD (mg/L)	COD 除去率 (%)
A	3%	88	89	0
A	5%	280	270	4
B	5%	82	78	5
C	5%	130	140	0

### 3. 3. 4 塩化カルシウムを添加した水の COD 処理実験

浸出水とばいじん溶出液については、カルシウムが多量に含まれていることから、カルシウムの影響を確認する必要がある。そこで、キレート剤を含む水に塩化カルシウムを加え、3. 3. 1項と同様の条件にて処理実験を行ったところ、カルシウムを 5,000 mg/L 添加した場合でも、COD の除去率が 50 % であり、カルシウムを加えない場合に比べると低下するが、塩化第二鉄による COD の処理を著しく妨害することはなかった（表 8）。

表 8 カルシウムを添加した水の COD 処理結果

塩化Ca添加量 (mg/L)	キレート剤添加量	塩化第二鉄添加量	処理水 COD (mg/L)	COD 除去率 (%)
5000	100	0	48	-
5000	100	50	24	50
0	100	50	16	67

以上の結果から、塩化第二鉄による処理方法は、水にキレート剤のみが加えられている条件では COD が処理されるが、キレート剤が混練りされたばいじんの溶出液や浸出水では、効果が得られないことが確認された。

### 3. 4 ばいじんの水洗方法の検討

焼却施設の排ガス処理工程では、消石灰が使用されることが多く、消石灰由来のカルシウムが、ばいじん重量の 35 % 以上含まれるものがある。埋立基準を判定する溶出試験では、鉛が溶出しやすい強アルカリ性となり (pH 12 以上)、鉛が基準値を超過することがある。そのため、ばいじんの

埋め立て後に鉛等が溶出しないよう、キレート剤を混練りする方法が一般的に用いられる。しかしながら、埋め立て後の安全性を考慮して、キレート剤を過剰に加えることから、コスト高となるため、ばいじんを酸性水で洗浄する方法 (pH 3~4 に調整) が検討された<sup>4)</sup>。この方法では、アルカリが中和されるため、洗浄後のばいじんは鉛が溶出しにくくなる。しかし、酸性条件下における洗浄は、洗浄排水の鉛だけでなく、塩類の濃度も高くなるため、排水処理への負荷が大きい。そこで、水洗における pH を、鉛の溶出が少ない弱アルカリ性 (pH 9) とし、洗浄排水の鉛濃度を低く抑え、かつカルシウム等の塩類をばいじんから除去する方法について検討した。

ばいじんに水を加え、塩酸を滴下しながらスターラーで攪拌し、水洗を行ったばいじんについて溶出試験 (公定法) を行ったところ、水洗前のばいじんと比べて溶出液の pH が弱アルカリ性を示し、鉛濃度は基準値以下まで低下した (表 9)。なお、水洗後に遠心分離で得られた上澄み液の鉛濃度は 0.47 mg/L であり、排水基準を超過するものの、水洗前の溶出試験に比べて低く抑えられていた。また、水洗後の上澄み液と残渣の重量測定結果から、ばいじん重量の 40 % が減少しており、カルシウムを含む溶解性塩類等が水に溶出したと考えられる。この方法を使用した場合、高濃度の塩類を含む洗浄排水の処理が課題となるが、その一方で処理されたばいじんのキレート剤使用量が少量あるいは不要となり、浸出水処理施設における COD 負荷の減少あるいはカルシウムスケールによる配管閉塞の回避が可能になるとともに、埋立後の早期安定化にも効果があると考えられた。

表 9 水洗前後のばいじんの溶出試験

	pH	Pb(mg/L)
水洗前のばいじんの溶出試験	12	92
水洗後のばいじんの溶出試験	8.1	<0.05
(水洗後の上澄み液)	9.0	0.47

### 3. 5 石膏ボード搬入に伴う硫化水素対策

現在かながわ環境整備センターでは、硫化水素発生防止対策として、石膏ボードとばいじんと混合埋立を行っているため、硫化水素の発生は確認されていない。しかしながら、埋立後の時間経過とともに、そのリスクが増大することが考えられる。最終処分場の硫化水素対策については、埼

玉県環境科学国際センターにおいて、発生条件や対応方法が検討されており、実際に不法投棄現場等で対応した実績がある<sup>5,6)</sup>。硫化水素発生時の対応策は、以下のとおりである。

硫化水素は硫酸塩還元菌が生育しやすい条件、pHが6.5～8.0で、有機酸が存在し嫌気性状態（酸化還元電位 Eh：<-100mV）の時に発生するため、対応策としては、廃棄物をpH10以上にする。ただし、廃棄物の分解に伴って炭酸塩を形成し、徐々に中性化するため、硫化水素が再び発生する可能性がある。鉄材と混合し、硫化鉄として安定化させる。鉄鋼業のグラインダーダスト・ショットブラストダスト等を1～2%混合すると有効であるが、混合の手間がかかる。応急措置としては、硫化水素ガスが発生している地域に塩化第二鉄の1～2%溶液を散布、又はボーリングバー等により穴を開け、塩化第二鉄を注入する。しかしながら、塩化第二鉄溶液は強酸性であり、適量以上の注入により硫化水素が発生しやすくなるため、廃棄物量と塩化第二鉄溶液を混合し、中性溶液となる程度に散布又は挿入する。また、「塩化第二鉄2%液の挿入工法」として、硫化水素の発生現場を5mメッシュに区分し、交点およびメッシュの中心に、ボーリングバーで穴を開け、2%塩化第二鉄溶液を5～10L程度（廃棄物層が酸性化しない限りこの量にこだわらない、注入量はある程度多い方がよい）を一週間に1度注入する。3～4回程度注入し、様子を見る。なお、空気が入りやすい周辺部は硫化水素の発生が抑制されるが、廃棄物層の内部ほど還元化しやすく、硫化水素が多く発生するので、内部を中心に注入するのが効率的である。

#### 4 まとめ

(1) かながわ環境整備センターの浸出水処理施設において、性質の異なる3種類の物質をオゾン処理前後でモニタリングしたところ、処理工程における除去率が物質ごと、また採取時期によっても異なっていた。

(2) ばいじんの重金属溶出防止用キレート剤に由来するCODについて検討したところ、キレート剤のCODはその種類により異なっていた。また、混練り後の養生日数を長くすることで、溶出するCODが減少する製品もあることから、キレート剤選定時の確認が必要と思われる。キレート剤製造工場の水処理方法を参考として、

浸出水の処理実験を行ったが、COD削減効果は認められなかった。

(3) キレート剤を使用せず、ばいじんからの重金属溶出を防止する方法として、pH9を保持してばいじんを水洗したところ、洗浄排水の鉛濃度が低く抑えられ、洗浄後のばいじんの溶出試験では鉛が基準値以下となった。洗浄排水に含まれる塩類の処理が今後の課題である。

(4) 石膏ボードの埋め立てに伴う硫化水素の発生について確認したところ、かながわ環境整備センターでは、現在のところ発生が認められなかった。ただし、今後硫化水素が発生した場合には、埼玉県環境科学国際センターが提案している塩化第二鉄注入法を参考に対処することが可能である。

#### 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）、平成10年10月
- 2) 厚生労働省告示第261号（平成15年7月22日）：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 別表16(2003)
- 3) ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性、鈴木紳正、榎 考、東ソー研究・技術報告、p55-58、第48巻(2004)
- 4) ばいじん中鉛の酸抽出による中間処理方法の検討に関する調査：かながわクリーンセンター（2006）
- 5) 倉田泰人ら：産業廃棄物の山に起因する生活環境保全上の支障とその軽減・除去対策事例、平成20年度全国環境研協議会廃棄物研究発表会抄録集、pp1-4（2008）
- 6) 廃棄物による硫化水素問題と環境に配慮した石膏ボードの開発、埼玉県環境科学国際センターニュースレター第3号(2009)

プロジェクト研究 [平成19～21年度]

課題名：循環型社会の形成に関する研究

テーマ：廃棄物最終処分場の適正管理に関する研究