

## 廃棄物から発生する硫化水素を発生制御

キーワード：埋立処分、水溶性塩類、廃石膏ボード、副生塩、硫化水素

### 1. 技術開発の背景

廃石膏ボードの排出量は、今後も増加し続けると予測されている。しかし、期待されるリサイクルは停滞しており、埋立処分せざるを得ない状況が続いている。廃石膏ボードの埋立処分は、硫化水素を発生させる恐れがあるため、実用的な対策が求められている。一方、焼却残渣を主に引き受ける埋立処分場には、大量の水溶性塩類が持ち込まれて蓄積し、廃棄物安定化の妨げになると考えられている。安定化促進のため塩類の洗い出しを行うと、塩濃度の高い浸出水が発生し、浸出水処理施設において高塩障害が発生する。また、塩濃度の高い処理水の放流は、農作物への塩害や周辺環境の生態系へ影響を及ぼす。浸出水や処理水の高塩濃度対策として、脱塩設備を導入する浸出水処理施設もあるが、副生する濃縮塩水や乾燥塩の用途はほとんどなく、産業廃棄物として処理されている。

### 2. 技術の特徴

本技術は、塩濃度を調整した水溶液を用いて硫酸還元菌の増殖を抑制することにより、廃石膏ボードからの硫化水素の発生を制御するものである。CaCl<sub>2</sub>やNaClなどの塩類は、微生物にほとんど利用されないため、硫化水素が発生しやすい嫌気性の環境においても濃度変化しにくく、硫化水素の抑制効果が持続すると考えられる。また、塩濃度が確保されれば純度は問題とならないため、廃棄物由来の副生塩を利用でき、副生塩の新規用途となりうる。さらに、廃石膏ボードに塩濃度を適切に調整した塩水を供給することで、硫化水素の発生抑制と微生物による生物学的安定化の両立が可能である。廃棄物由来の硫化水素活用の際にも、硫化水素の発生抑制が可能と考えられる。

### 3. 水溶性塩類による硫化水素発生抑制実験

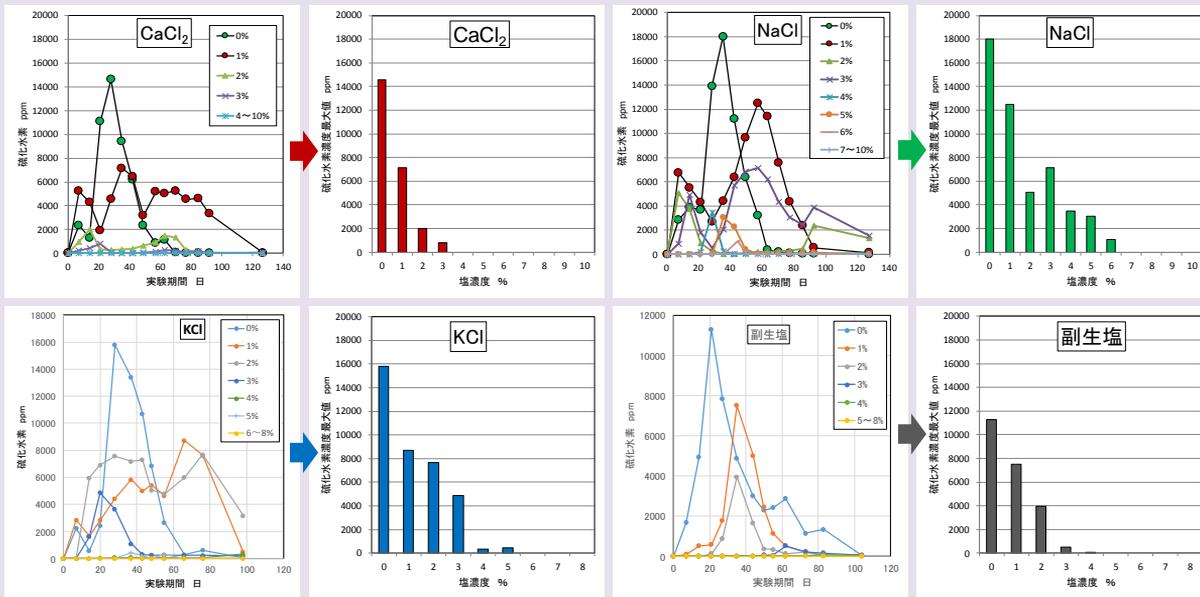
容量500mlのガラス瓶に、廃石膏ボードから回収した石膏粉50g、純水または塩濃度 (w/w%) を調整した水溶液200mL、硫酸還元菌の培養液1.0mLを加え、窒素ガス置換した後密栓し、35℃で静置培養した。試薬(特級)のCaCl<sub>2</sub>、NaCl、KClおよび廃棄物由来の副生塩を実験に用いた。実験中は内部ガスを採取し、硫化水素濃度を測定した。実験終了時に内部ガスのCO<sub>2</sub>、培養液のpHとTOCを測定した。



硫化水素発生抑制実験

### 4. 実験結果 (1)

副生塩の元素組成を蛍光X線分析により求めた結果を下表に示す。副生塩は、KClやNaClが多く、CaCl<sub>2</sub>は少ないことが確認された。さらに、この副生塩および試薬のCaCl<sub>2</sub>、KCl、NaClを用いた実験結果を右図に示す。塩濃度の増加により、発生する硫化水素濃度の最大値は減少する傾向がみられた。また、CaCl<sub>2</sub>では4%以上、KClでは6%以上、NaClでは7%以上、副生塩では5%以上の濃度において、硫化水素の発生は確認されなかった。



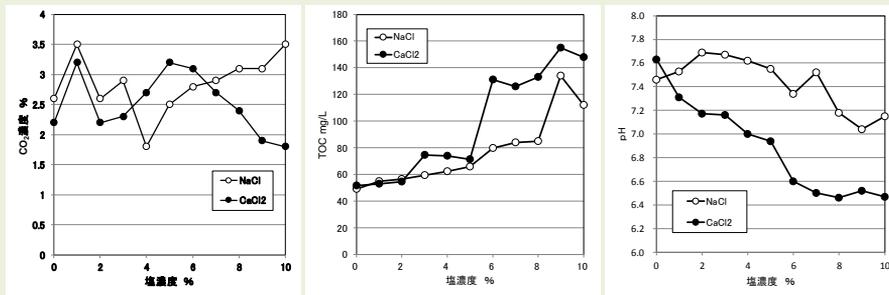
硫化水素濃度の経時変化および塩濃度と硫化水素濃度の最大値

#### 蛍光X線分析による副生塩の分析結果

	mass%	積算%
Cl	53.3	53.3
Na	28.4	81.7
K	16.8	98.5
Si	1.03	99.53
Br	0.292	99.822
Ca	0.139	99.961

### 5. 実験結果 (2)

CaCl<sub>2</sub>とNaClの培養サンプルについて、培養終了時にCO<sub>2</sub>を測定したところ、全ての塩濃度の培養サンプルでCO<sub>2</sub>の発生が確認された。内部ガスは実験開始時に窒素ガスで置換しているため、発生したCO<sub>2</sub>は、石膏粉中の有機物が微生物分解されて発生したと考えられた。一方、塩濃度が高くなるにつれて培養液のTOCも高くなる傾向を示した。培養開始時のTOCは122mg・L<sup>-1</sup>であり、培養後は多くのサンプルでTOCが減少したため、微生物による有機物分解が進行していることが確認された。さらに、硫化水素の発生が抑制されたCaCl<sub>2</sub>の培養サンプルでは、培養液液面にカビの発生が確認された。カビは、わずかに残存する酸素を利用して増殖したと考えられた。また、カビの増殖が顕著なCaCl<sub>2</sub>の培養サンプルでは、pHが酸性化していたことから、石膏粉中の有機物がカビにより分解され、有機酸が生成したと考えられた。以上の結果は、塩濃度が高くても石膏粉中の有機物の微生物分解が進行することを示しており、硫化水素の発生抑制と生物学的安定化の進行が両立することを示している。



培養終了時の内部ガスのCO<sub>2</sub>濃度および培養液のTOCとpH



培養液液面に増殖したカビ CaCl<sub>2</sub>-6%の培養サンプル

#### 本研究に関する特許・文献

- 特願2018-144079、石膏含有廃棄物からの硫化水素の発生抑制方法、および、石膏含有廃棄物処理設備、ならびに、石膏含有廃棄物からの硫化水素の発生を抑制するために用いられる水溶液
- 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会：武下俊宏、村田真理；精製塩や廃棄物由来の副生塩を用いた廃石膏ボードの硫化水素抑制方法の検討、講演論文集 (2018、名古屋)

## 廃棄物から発生する硫化水素を有効活用

キーワード：アルキル水銀、水銀汚染、硫化処理、硫化水素、硫化物

### 1. 技術開発の背景

廃棄物から発生する硫化水素は、有毒な悪臭物質であり、これまで利用価値のない不要物として処理されてきた。特に、廃石膏ボードの埋立処分は、硫化水素を発生させやすいことが知られている。廃石膏ボードの排出量は、今後も増加し続けると予測されている。これまで、硫化水素の発生抑制には様々な方法が試みられてきた。しかし、効果が十分でなかったり、大規模な土木工事を要したり、またコストが高むことや、埋立容量を逼迫させるなどの課題が残されていた。

### 2. 技術の特徴

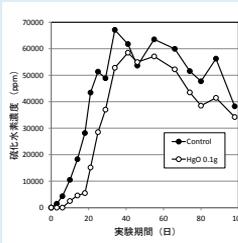
本技術は、廃棄物由来の不要な硫化水素を、有害重金属の硫化処理に用いて消費させ、硫化水素の発生も同時に抑制しようとするものである。また、硫化水素がアルキル水銀濃度を減少させることや、硫化水素を酸化して得られる硫黄が金属水銀を硫化水銀とすることなどを利用し、多様な化学形態を示す水銀廃棄物の低害化処理に硫化水素を応用するものである。

### 3. 廃棄物から発生する硫化水素と酸化水銀の接触実験

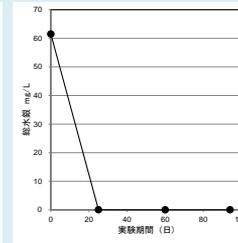
容量500mlのガラス瓶に、廃石膏ボードから回収した石膏紙10g、酸化水銀（試薬）0.1g、純水200mL、硫酸還元菌の培養液1.0mLを加え、窒素ガスで置換した後密栓し、35℃の暗所で静置培養した。実験の結果、総水銀は硫化水素の発生により急激に減少した。メチル水銀の生成も確認されたが、培養を継続するとその後消失した。



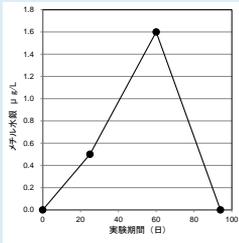
培養実験



硫化水素濃度



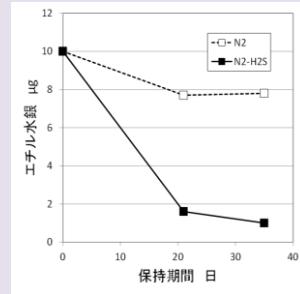
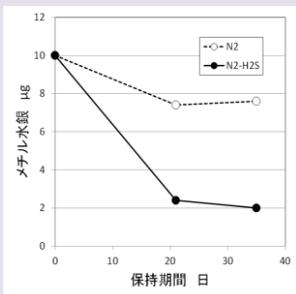
総水銀



メチル水銀

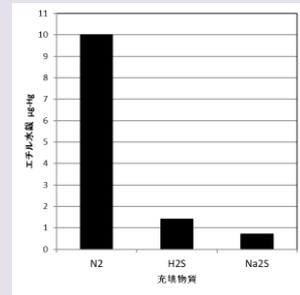
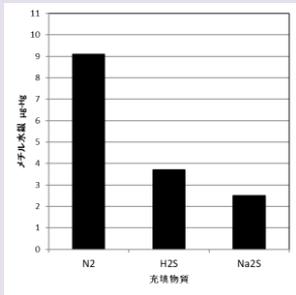
### 4. 硫化水素とアルキル水銀の接触実験

#### (1) 1003ppmの硫化水素ガスで処理



500mlのガラス瓶に、純水100mL、2種アルキル水銀混合液（試薬）1.0mLを加え、1003ppmの硫化水素ガス、あるいは窒素ガスで置換した後密栓し、35℃の暗所に静置した。3週後および5週後にアルキル水銀濃度を測定した。窒素に対し硫化水素ではメチル水銀もエチル水銀も有意に減少した。

#### (2) 99.99%の硫化水素ガスおよび硫化ナトリウム水溶液で処理



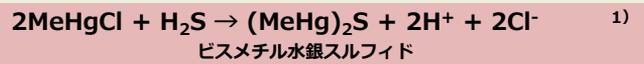
500mlのガラス瓶に、純水100mL、2種アルキル水銀混合液（試薬）1.0mLを加え、99.99%の硫化水素ガスで置換した試料、あるいは硫化水素と等量の硫化物を含む硫化ナトリウム水溶液100mL、2種アルキル水銀混合液（試薬）1.0mLを加え、窒素ガスで置換した試料の2種類を準備した。ガス置換後に密栓し、35℃の暗所に静置した。24h後にアルキル水銀濃度を測定した。窒素に対し硫化水素ではメチル水銀もエチル水銀も有意に減少した。硫化ナトリウム水溶液ではさらに減少した。

### 本研究に関する特許・文献

- 特願2017-138079、水銀含有汚染物質の処理方法および処理システム
- 第39回全国都市清掃研究・事例発表会：武下俊宏、村田真理、内田正信；廃棄物由来の硫化水素によるメチル水銀低毒化の可能性、講演論文集 pp136-138 (2018、山形)
- 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会：武下俊宏、村田真理、内田正信；水銀廃棄物の低害化処理への硫化水素活用の可能性と課題、講演原稿 pp481-482 (2017、東京)

### 5. 硫化水素とアルキル水銀の反応

硫化水素とメチル水銀の反応および予測されるエチル水銀の反応



MeHgCl；塩化メチル水銀  
(MeHg)<sub>2</sub>S；L-システインと結合しない低害化物<sup>2)</sup>。揮発性が高い<sup>3)</sup>。



EtHgCl；塩化エチル水銀

1) P.J.CRAIG & P.D.BARTLETT, Nature, 275, pp.635-637 (1978)  
2) 吉田英子, 筑波大学学位論文 (2014)  
3) I.R.ROWLAND, M.J.DAVIES & P.GRASSO, Nature, 265, pp.718-719 (1977)

