

# 汚泥の処理処分に関する研究 (第15報)

—ヘドロの悪臭防止対策の検討—

喜田大三 辻博和  
久保博 漆原知則

## Studies on Treatment and Disposal of Mud (Part 15)

—Prevention of Offensive Odors in Works for Treating Bottom Sediments—

Daizo Kita Hirokazu Tsuji  
Hiroshi Kubo Kazunori Urushibara

### Abstract

Prevention of offensive odors from bottom sediments is very important during dredging, transporting and filling bad-smelling bottom sediments. The methods of dredging and transporting are classified into that using suction pump and pipeline and that using grab bucket and barge. In the former, bottom sediments smell on discharging from the transporting pipe, and in the latter, when dredging, transporting and filling. Countermeasures in these cases are the use of deodorant chemicals and solidification of bottom sediments, respectively.

Intense odors of hydrogen sulfide from bottom sediments were inhibited by ferrous sulfate or slaked lime, but the addition of hydrogen peroxide which had not been used previously was ascertained to be more effective. Solidification prevented smelling of hydrogen sulfide. However, solidification by ordinary portland cement caused high concentration of ammonia gas. Various solidificants were tested in order to solve this problem. Relatively low-alkaline "Solidificant A" controlled ammonia gas concentration to a level one-half that with ordinary portland cement. Water glass-type solidificant was unable to solidify to high strengths, but did prevent odors of hydrogen sulfide and ammonia almost perfectly.

### 概 要

強い悪臭を発生するヘドロの浚渫、運搬、埋立などの工事では、ヘドロから発生する悪臭の防止対策が重要な課題になっている。代表的なヘドロの浚渫、運搬方式には、①ポンプ浚渫・送泥管圧送方式、②グラブ浚渫・バージ運搬方式があるが、①の方式では排泥時に、②の方式では浚渫から埋立の各工程で悪臭が発生する。その対策として、①の方式では消臭剤の添加が、②の方式では固化処理が有効と考えられるので、それらの効果について検討した。その結果、強い硫化水素臭を発生するヘドロの消臭剤として、硫酸第一鉄および消石灰に加えて、従来使用されていなかった過酸化水素水の優れた消臭効果が確認された。一方、固化処理は硫化水素の発生を防止できるが、普通セメントでは高い濃度のアンモニアが発生する。これに対して、低アルカリ性の固化材Aは、普通セメントに比べアンモニア濃度を $\frac{1}{2}$ 以下に低減できた。さらに、水ガラス系の固化材Bは、強度はあまり期待できないが、硫化水素およびアンモニアの発生をほぼ完全に防止できた。

### 1. まえがき

有機物や窒素、リンなどに汚染された有機ヘドロは、水域の富栄養化や悪臭の発生などにより、生活環境の悪化をまねいている。そのため、港湾などではヘドロの有

機汚染の指標となる強熱減量、 $COD_{Mn}$  および硫化物などの項目について除去基準を設け、処理処分などの対策が講じられている。

ところで、有機ヘドロの多くは、強い悪臭を発生するため、このようなヘドロを取扱う工事では、ヘドロから

発生する悪臭の防止対策が重要な課題となっている。しかし、ヘドロ処理工事における悪臭防止対策は充分確立されていないため、特に都市部などでは工事の着工ができない状態の場所もある。ヘドロの処理工事では、ヘドロから発生した悪臭は周辺に拡散し、その対策は極めて困難となるため、悪臭の発生が少ない施工方法を選定することは当然のこととして、ヘドロからの悪臭の発生を防止することが重要である。

そこで、この報告では2章でヘドロの代表的な浚渫、運搬方法における悪臭の発生場所とその対策について述べ、3章以降に、消臭剤あるいは固化処理などによる化学的な悪臭防止対策に関する室内試験を行ない、基礎的知見を得たのでその一部について述べる。

## 2. ヘドロの代表的な浚渫・運搬方法と悪臭発生場所

ヘドロの代表的な浚渫・運搬方法は、図-1に示すとおり、ポンプ浚渫・送泥管圧送方式とグラブ浚渫・バージ運搬方式である。

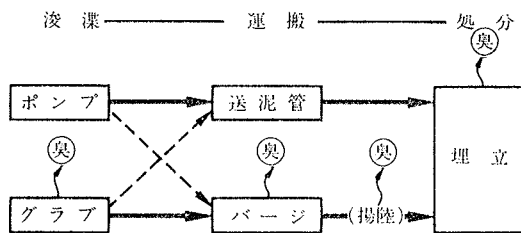


図-1 ヘドロの浚渫・運搬方法と悪臭の発生場所(工程)

ヘドロの浚渫・運搬方法を選定する際には、ヘドロの堆積状況、ヘドロの性状、処分地までの距離および処分地の受け入れ条件などを考慮する必要がある。ここでは、ポンプ浚渫・送泥管圧送方式およびグラブ浚渫・バージ運搬方式における悪臭の発生場所(工程)とその対策について述べる。

ポンプ浚渫・送泥管圧送方式では、ポンプでヘドロを吸引して、そのまま送泥管で圧送し、埋立処分地へ排泥するため、浚渫場所や運搬時の悪臭の発生はほとんどない。しかし、排泥時に悪臭が発生するため、排泥時の悪臭対策が必要となる。その対策として、送泥中のヘドロに適切な消臭剤を添加する方法が考えられる。

一方、ヘドロ中に異物が多く、処分地までの距離が長い場合には、グラブ浚渫・バージ運搬方式が採用される。この方式においては、浚渫、運搬、揚陸および埋立の各場所で悪臭が発生するため、強い悪臭を発生するヘドロでは、万全の悪臭対策が必要である。この方式では、発生場所ごとに対策を講じることは極めて困難である。そこで、この方式の対策としてグラブ浚渫に先立ち、アル

カリ性の固化材によるヘドロの固化(水中固化)が有効と考えられる。しかし、これまで固化処理による悪臭の防止効果はほとんど明らかにされていない。

そこで、以下の実験では、まずヘドロからの悪臭の発生挙動について検討し、つぎにポンプ浚渫を想定して、各種消臭剤による悪臭防止効果を、さらにグラブ浚渫を想定して各種固化材による悪臭防止効果を検討した。

## 3. 実験概要

### 3.1. ヘドロ

ヘドロとしては、No. 1, No. 2, No. 3およびNo. 4の4種類を供試した。その基本性状を表-1に示す。

項目	ヘドロNo.	1	2	3	4
含水比(%)		74	104	157	372
粒度	砂(%)	21	25	17	4
	シルト(%)	44	36	39	55
	粘土(%)	35	39	44	41
pH		7.6	7.9	7.2	8.0
強熱減量(%)		6.7	9.0	10.1	23.5
COD <sub>Mn</sub> (mg/g)		19	38	36	102
全硫化合物(mg/g)		1.19	2.06	4.47	13.7
遊離硫化物(mg/g)		0.25	0.50	1.01	3.22
アンモニア態窒素(mg/g)		0.23	0.18	0.51	0.64
臭気		弱い油臭	弱い硫化水素臭	強い硫化水素臭	強い硫化水素臭

表-1 ヘドロの基本性状

No. 1およびNo. 4は河川から、No. 2およびNo. 3は港湾から採取した。これら4種類の強熱減量は6.7~23.5%で、全硫化合物は1.19~13.7 mg/gである。なお、No. 4は強熱減量、COD<sub>Mn</sub>が大きな値を示し、有機汚染の著しいヘドロである。

### 3.2. 添加薬剤

(1) 消臭剤 消臭剤としては、硫酸第一鉄(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 粒状)、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%水溶液)および消石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>, 粉体)の3種類を供試した。

(2) pH調製剤 ヘドロのpH調製剤は、硫酸および水酸化ナトリウムを使用した。

### 3.3. 固化材

固化材としては、普通ポルトランドセメント(以下、

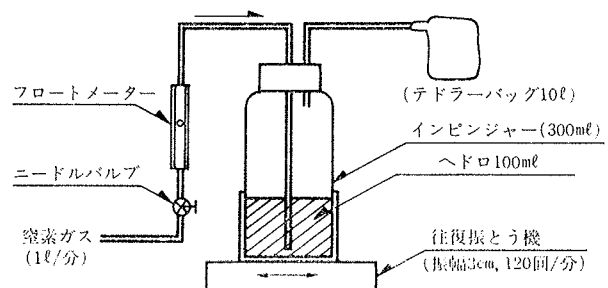


図-2 ヘドロのガス捕集装置

普通セメントという), 低アルカリ性の固化材A および水ガラス系の固化材Bの3種類を供試した。

### 3.4. 実験方法

ヘドロに所定量の薬剤あるいは固化材を添加混合したのち, その100 mlを図-2に示すインピンジャーに分取した。そして, インピンジャーを振とうしながら窒素ガスを1l/分で10分間通気し, 排出ガスの全量をテドラーバッグに捕集した。捕集したガス中の硫化水素濃度をガスクロマトグラフ (FPD) 法により, アンモニア濃度を検知管法によって分析した。なお, 一部のガスについては, 三点比較式臭袋法によって, 臭気濃度を測定した。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1. ヘドロの原臭

4種類のヘドロから発生した硫化水素とアンモニア濃度およびその臭気を表-2に示す。

ヘドロNo.	1	2	3	4
硫化水素(ppm)	0.75	3.5	175	280
アンモニア(ppm)	0.2>	0.2>	1	2
臭気	弱い油臭	弱い硫化水素臭	極めて強い硫化水素臭	極めて強い硫化水素臭

表-2 ヘドロから発生した硫化水素・アンモニア濃度およびその臭気

ヘドロの臭気は, No. 1のみが油臭で他のヘドロと異なっている。No. 2~No. 4の臭気はいずれも硫化水素臭であったが, その強さはNo. 2は弱く, No. 3, No. 4は極めて強いものであった。

硫化水素濃度は, No. 1~No. 4でそれぞれ0.75 ppm, 3.5 ppm, 175 ppm および280 ppm とヘドロによって大きく異なり, その濃度は図-3に示すように, ヘドロの全硫化物量とともに増大する傾向が認められた。

一方, アンモニア濃度はNo. 1およびNo. 2では不検出(0.2 ppm以下)で, No. 3およびNo. 4は1~2 ppm と硫化水素濃度に比べて著しく低い。

そして, 4種類のヘドロについて, 代表的な悪臭物質

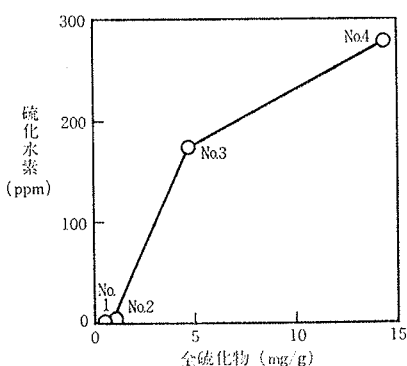


図-3 ヘドロの全硫化物と硫化水素濃度の関係

である硫化メチル, 二硫化メチル, メチルメルカプタン, トリメチルアミン, アセトアルデヒドおよびスチレンを分析したところ, いずれも0.005 ppm以下であった。

以上のとおり, ヘドロから発生する悪臭物質は主に硫化水素とアンモニアである。そこで, 以下の実験では, 硫化水素濃度とアンモニア濃度の高いNo. 3, No. 4のヘドロについて検討する。

### 4.2. ヘドロのpHと硫化水素・アンモニアの発生挙動

4.1.で述べたとおり, ヘドロから発生する悪臭物質は, 硫化水素とアンモニアであり, それらの性質からヘドロのpHによって, 発生する濃度が増減することが予想される。そして, 消臭剤や固化材を添加することによって, ヘドロのpHが変化することも予想されるため, 消臭剤あるいは固化処理による悪臭防止効果の検討に先立ち, ヘドロのpHの変化に伴う硫化水素とアンモニアの発生挙動について検討した。

No. 3およびNo. 4のヘドロのpHを硫酸あるいは水酸化ナトリウムで変化させた場合の硫化水素とアンモニア濃度を図-4に示す。

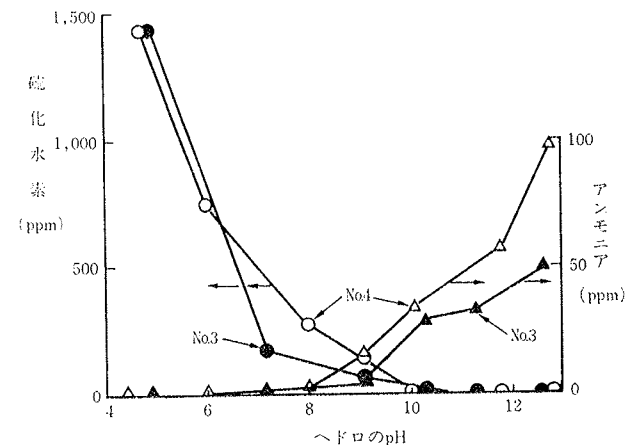


図-4 ヘドロのpHと硫化水素・アンモニア濃度の関係

図から明らかなように, ヘドロのpHと硫化水素・アンモニア濃度の間には密接な関係が認められた。すなわち, いずれのヘドロにおいても硫化水素濃度は, ヘドロの自然のpHから酸性側で増大する。そして, ヘドロの自然のpHからアルカリ性側では, pHの上昇とともにその濃度は低下し, pH約10で1 ppm以下となった。

一方, アンモニア濃度は, ヘドロの自然pHで1~2 ppm程度であるが, pHの上昇とともに直線的に増大し, pH 10における濃度は, No. 3で約20 ppm, No. 4で約30 ppmであった。そして, pHの変化に伴う臭気とその強さは, No. 3, No. 4とも大略つぎのようであった。ヘドロの自然のpHではもちろん極めて強い硫化水素臭であるが, pHの上昇とともにその強さは低減し, pH約10で硫化水素臭から油臭となった。そして, pH約11で油臭からアンモニア臭に変化し, その強さはpHの上昇とともに強く感じられた。

以上のとおり, ヘドロのpHを10~11に調製すること

によって、アンモニア濃度は比較的高くなるけれども、硫化水素濃度は1 ppm以下となった。その際の臭気は、油臭が感じられる程度であることから、今回供試したヘドロについては、pHを適切な範囲に調整することも有効な悪臭防止対策になり得ることが判明した。

4.3. 消臭剤の効果

ポンプ浚渫における排泥時の悪臭防止対策として、硫酸第一鉄、過酸化水素および消石灰添加による硫化水素の防止効果を検討した。結果を図-5に示す。

3種類の消臭剤とも添加量の増大とともに硫化水素濃度は低減し、いずれも1 ppm以下にすることができた。そして、臭気はヘドロや消臭剤の種類にかかわらず、硫化水素濃度が約1 ppm以下では油臭のみとなった。また、後述の図-6から、消臭剤の最適添加量は硫化水素濃度1 ppmに対応する量と考えられる。硫化水素濃度を約1 ppmにするための消臭剤の添加量は、硫酸第一鉄の場合、No. 3で2.5 kg/m<sup>3</sup>、No. 4で5 kg/m<sup>3</sup>であった。また、過酸化水素水と消石灰のそれは、No. 3、No. 4ともそれぞれ1 kg/m<sup>3</sup>、10 kg/m<sup>3</sup>であった。このように、消臭剤の最適添加量は、消臭剤によって異なるが、ヘドロ間に大きな差は認められなかった。

また、硫化水素の発生源であるヘドロの遊離の硫化物量に対する消臭剤の有効成分との化学的な当量比を求めると、硫酸第一鉄ではNo. 3で5.6、No. 4で7.7となり、硫化物量に対して過剰の鉄イオンを必要としている。さらに、消石灰のそれはNo. 3で58、No. 4で85と極めて多量の消石灰を必要としている。この理由として、カル

シウムイオンには硫化水素の発生を防止する作用はほとんどなく、図-5に示すように、消石灰の添加量とともにヘドロのpHが上昇し、4.2で述べたとおり、ヘドロがアルカリ性になることによって、硫化水素の発生を防止しているものと考えられる。

一方、過酸化水素水の当量比は、No. 3で0.93、No. 4で1.4と他の消臭剤に比べて小さく、硫化物に対する反応効率が高いことを示唆している。

ところで、田子の浦港ヘドロの浚渫工事では、硫化水素対策として、消石灰と塩化第二鉄の併用処理が行なわれ、硫化水素の消臭効果が確認されている<sup>2)</sup>。今回の実験でも硫酸第一鉄と消石灰の効果は認められたが、さらに

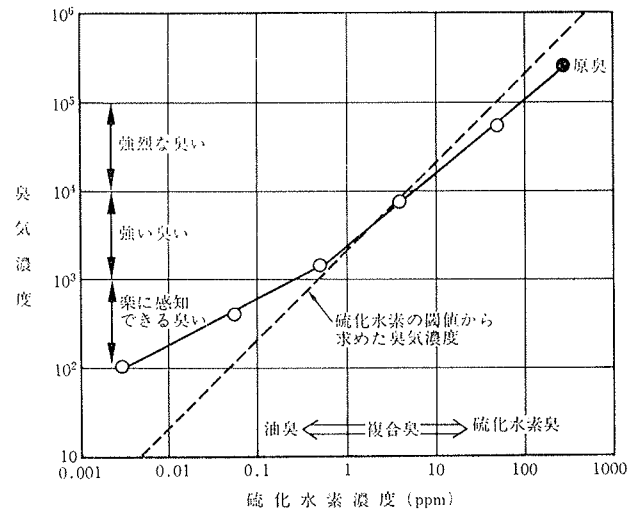


図-6 硫化水素濃度と臭気濃度の関係 (ヘドロ No. 4)

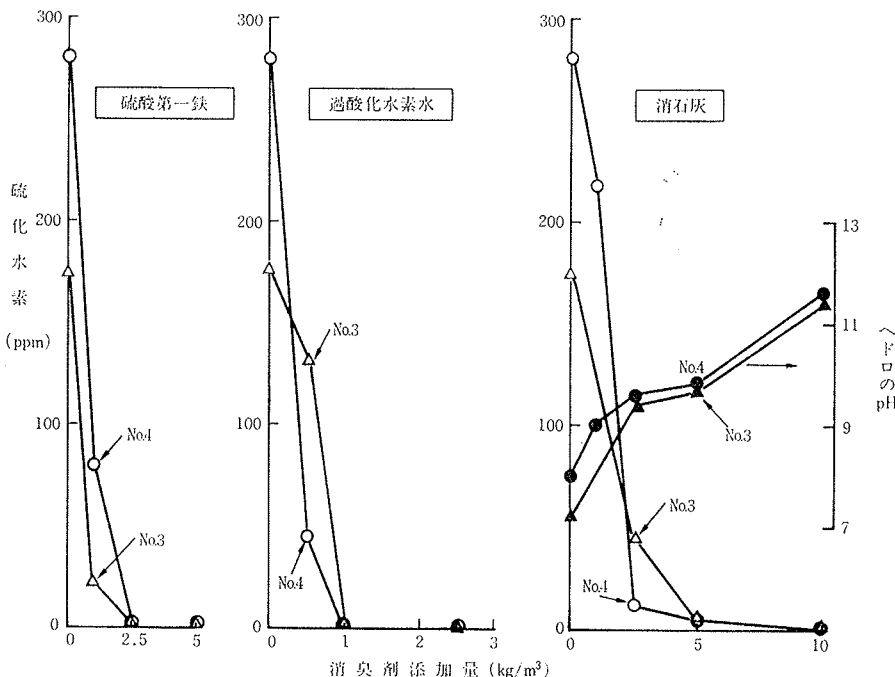


図-5 消臭剤の添加量と硫化水素濃度の関係

従来用いられなかった過酸化水素水でもより少ない添加量で充分消臭効果が認められた。今後、試験工事等で過酸化水素水の適用性を検討する予定である。

悪臭の強さを表わす方法として、臭気濃度がある。臭気濃度とは、臭気を無臭の空气中で希釈し、臭気が感じられなくなる際の希釈倍数である。したがって、臭気濃度が大きいほど強い臭気といえる。そこで、No. 4のヘドロについて、硫酸第一鉄を添加した場合の各硫化水素濃度における臭気濃度を測定した。結果を図-6に示す。なお、図中には硫化水素濃度をその閾値(臭いを感じずる最低濃度。ここでは、悪臭防止法に示されている0.0005 ppmとした。)で割って

算出した臭気濃度を破線で示した。

図から明らかなように、消臭剤無添加(原臭)の場合、臭気濃度は $10^5$ のオーダーと極めて大きい。そして、硫化水素濃度の低減とともに臭気濃度も低下する。その際、硫化水素濃度が1 ppm までは、実測の臭気濃度と閾値から求めた臭気濃度はほぼ一致しているが、1 ppm 以下では、硫化水素濃度の低下に対して、臭気濃度の低下は小さくなる。この理由として、硫化水素濃度が1 ppm 以下では、臭気は油臭となり、臭気濃度は油臭に影響されるためと考えられる。以上のことから、消臭剤の適切な添加量を決定する際、硫化水素臭が感じられなくなる濃度以下にする必要はあるが、消臭剤の添加量と臭気濃度の低減効果や臭気の強さなどを考慮すると、ここでは硫化水素濃度約1 ppm に対応する添加量が適当と考えられる。また、臭気濃度は種々の臭気の複合臭としての強さを求めることができるため、機械分析とともに臭気を評価する有効な方法である。

#### 4.4. 固化処理による悪臭防止効果

No. 4 のヘドロについて、普通セメント、固化材Aおよび固化材Bを混合した場合の硫化水素・アンモニア濃度とヘドロのpHを図-7に示す。なお、固化材Aは普通セメントにpH低下剤を加えたもの、固化材Bは水ガラスに消臭剤を添加したものである。

普通セメントを混合したヘドロのpHは12.3と強アルカリ性になるため、アンモニアが97 ppm 発生したが、硫化水素は0.1 ppm 以下に低減された。したがって、その臭気は比較的強いアンモニア臭であった。

固化材Aを混合したヘドロのpHは11.6で普通セメントに比べると0.7低下している。このため、アンモニアは42 ppm で普通セメントに比べると1/2以下に低減し、その臭気は弱いアンモニア臭となり、pHの低下効果が認められた。

また、固化材Bを混合したヘドロのpHは約7とほぼ中性であり、さらに消臭剤が有効に作用しているため、

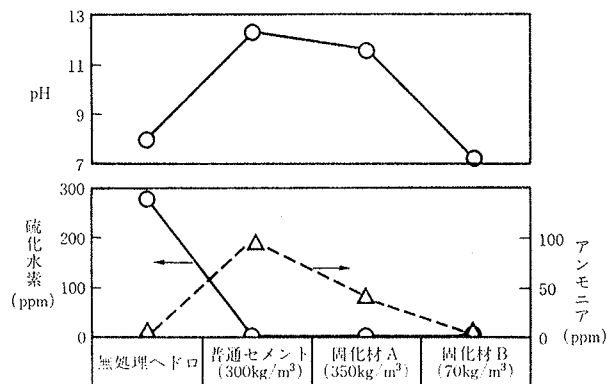


図-7 No. 4ヘドロにおける固化材混合後のヘドロのpHと硫化水素・アンモニアの発生濃度

硫化水素およびアンモニア濃度は、いずれも0.5 ppm以下と優れた悪臭防止効果が認められた。しかし、固化材Bは水ガラスを主体にしているため、固化したヘドロは寒天状となり、固化強度は0.1 kg/cm<sup>2</sup>以下と小さい。

以上のように、普通セメントはアンモニウムイオンを多量に含むヘドロや工事の規模、周辺状況によっては、アンモニア臭が問題になることも考えられる。また、固化材Aは普通セメントに比べて固化材費は高いけれども、できる限り臭気を低減する必要がある場合に有効と考えられる。そして、固化材Bは固化強度をあまり期待しない工事で、ヘドロからの悪臭の発生がゆるぎされないような場合に有効と考えられる。

#### 5. まとめ

悪臭を発生するヘドロの処理工事に際しては、工事に伴い発生する悪臭の防止対策が特に重要となっている。

本報告では、ヘドロの原臭とヘドロのpHの変化に伴う悪臭の発生挙動を明確にし、悪臭対策として消臭剤の添加および固化処理の効果について検討した。

(1) ヘドロから発生する悪臭物質は、主に硫化水素とアンモニアであった。なお、硫化物量の多いヘドロほど高い濃度の硫化水素を発生した。

(2) ヘドロのpHと硫化水素、アンモニアの発生濃度の間には密接な関係があり、ヘドロのpHを10~11に調整することによって、アンモニア濃度は比較的高くなるけれども、硫化水素の発生は防止され、その際の臭気は油臭のみであった。

(3) 3種類の消臭剤は、いずれも硫化水素の発生を防止することができた。特に、過酸化水素水は従来使用されていなかったが、少量で優れた消臭効果が認められた。

(4) 固化処理によって、硫化水素の発生を防止できるが、普通セメントでは高い濃度のアンモニアが発生する。これに対して、低アルカリ性の固化材Aは普通セメントに比べてアンモニア濃度を1/2以下に低減できた。さらに、固化材Bは強度はあまり期待できないが、硫化水素はもちろん、アンモニアの発生をほぼ完全に防止できた。

今後もヘドロの悪臭に関する基礎的な調査を行なうとともに、各種消臭剤については現場への適用性を、固化処理については悪臭防止効果はもちろん、経済性、強度などに優れた固化材の検討を行なう予定である。

#### 参考文献

- 1) 悪臭公害研究会：悪臭と官能試験，悪臭公害研究会 (1980. 3)，pp. 227~229
- 2) 井上：公害と対策，Vol. 11，No. 6，(1975)，pp. 22~27