

ノート

## 過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法の効果

西木美紗子, 西山 亨<sup>1)</sup>, 高士昇吾, 寺本佳宏,  
宮村典仁<sup>2)</sup>, 佐来栄治, 吉岡 理

### Effect of Dry Fog Spray using Hydrogen Superoxide on Suppressing Generation of Hydrogen Sulfide.

Misako NISHIKI, Tooru NISHIYAMA, Shogo TAKASHI, Yoshihiro TERAMOTO,  
Norihito MIYAMURA, Eiji SARAI and Osamu YOSHIOKA

硫化水素ガスの発生が確認された産業廃棄物安定型最終処分場等において、過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法の効果を検討した。その結果、3%過酸化水素水を噴霧することで硫化水素ガス濃度および発生量が大幅に減少した。また、噴霧を長期間停止しても硫化水素ガス濃度および発生量の増加は見られず、減少した状態を保つことが判明した。この結果を受け、過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法が当該現場における行政代執行の恒久対策第1段階として適用されることになった。

キーワード：硫化水素, 過酸化水素水, ドライフォグ噴霧法, 霧状酸化剤, 廃棄物不適正処理

#### はじめに

近年、廃棄物の不適正処理現場等からの硫化水素やメタン等の有害ガスの発生により、周辺地域の生活環境への影響が問題になっている。

このような有害ガス発生現場への対策には、廃棄物層へ高圧空気の注入による発生抑制や、吸着剤を含ませた覆土でガスの吸着を行う方法がある。しかし、これらの工法は、地中のガス発生地点の探査方法がなく、特に、高圧空気の注入法では10m以上の大深度になると大規模な掘削が必要になるため、経済的な負担が大きくなる。

また、過酸化水素水やオゾン水などの酸化剤を液状のままガス発生現場に散水することもあるが、廃棄物表面や内部の水みち等の局地的な箇所ではしか酸化反応が起きない可能性が指摘<sup>1)</sup>されている。

一方、ドライフォグ噴霧法は酸化剤を霧状に噴射させるので、固体に接触しても跳ね返り、すぐに液化せず、廃棄物層内の間隙を通り広範囲に拡散することが可能である。そのため、廃棄物内部まで浸透させることができ、より広域的な箇所での

の酸化反応を可能にしたことにより、前者に比べ、大深度まで注入でき、より経済的負担を少なくできる工法である。このようなことから、廃棄物の安定型処分場等の早期安定化技術として注目を浴びている<sup>2)</sup>。

三重県内の産業廃棄物安定型最終処分場等(面積約20,000m<sup>2</sup>)において、許可品目外の木くず等の処分や許可面積・容量を超える産業廃棄物の埋立が行われ、廃棄物層内部から高濃度の硫化水素ガス(最大32,000ppm)等の発生が確認されたため、県では、平成19年2月にガス回収処理の行政代執行に着手した。これにより、硫化水素ガス濃度はある程度低下したが、今後も継続してガスの発生が懸念され、硫化水素ガス発生抑制対策が不可欠であった。

今回、低コストで廃棄物の早期安定化が可能であるドライフォグ噴霧法の効果を検討<sup>3, 4)</sup>したので、その概要を報告する。

1) 三重県企業庁 2) 三重県鈴鹿地域防災総合事務所

## 調査方法

### 1. 調査地点

産業廃棄物不適正処理現場図を図1に示す。また、各主要井戸位置は図2のとおりである。

当該現場で最も高く硫化水素ガス濃度が観測された井戸 (b-4) の近傍にある井戸 (H22-5) からドライフォグの噴霧を行った。各井戸の名称および深度は以下のとおりである。

ドライフォグ注入井戸：H22-5 (深度 47m)

高濃度井戸：b-4 (深度 50m)

観測井戸：I, J (深度 10m)

### 2. 調査方法および項目

当該現場に効果的な過酸化水素水の濃度の検討を行うため、濃度を 0%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3% に変化させ、注入井戸 H22-5 から任意の期間、噴霧と停止を繰り返し行い、各調査地点のガス濃度 ( $H_2S$ ,  $H_2O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $CO$ )、総ガス量のモニタリングを行った。

各ガス濃度測定には検知管 ( $H_2S$ ,  $H_2O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ ) およびマルチガスメーター ( $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $CO$ )、総ガス量には石けん膜流量計を用いた。

併せて、注入井戸 H22-5 の地下水を過酸化水素水噴霧開始前に採取し、共同研究者の福岡大学で分析を行った。分析項目は pH, TOC, COD, BOD, T-N, T-P, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , S (硫化物), T-S である。

なお、注入井戸 H22-5 におけるドライフォグ噴霧位置は、2010年9月21日～2011年10月28日、2012年3月13日～2012年4月23日の間は井戸水位付近 (GLから約20m下)、2012年7月4日～2012年8月30日の間はGLから約2m下、それ以降は井戸宙水中へ行った。

また、2011年10月28日～2012年3月12日の約4ヶ月間、2012年5月11日～2012年7月3日の約2ヶ月間の停止期間を設けた。

使用したドライフォグ装置の構造は図3に示す。

## 調査結果および考察

### 1. 硫化水素ガス

#### 1) 高濃度井戸 b-4

硫化水素ガス濃度の変化を図4に、硫化水素ガス発生量の変化を図5に示す。

まず、過酸化水素水を 0～0.5% 濃度で噴霧したところ (2010年6月25日～2011年2月18日)、

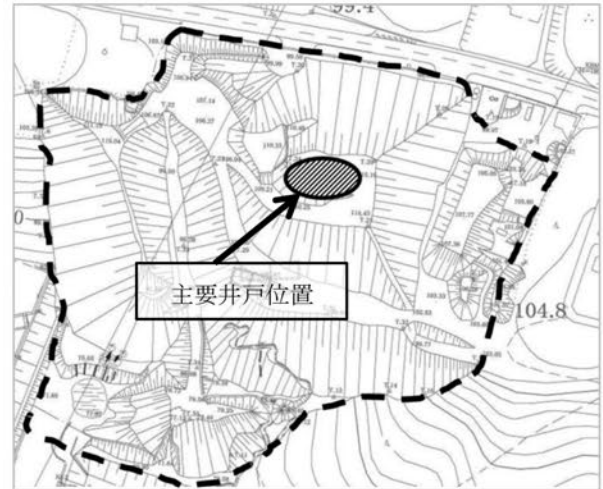


図1 産業廃棄物不適正処理現場図

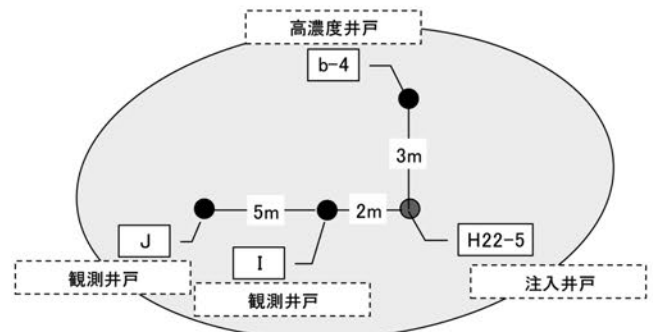


図2 各主要井戸位置関係図

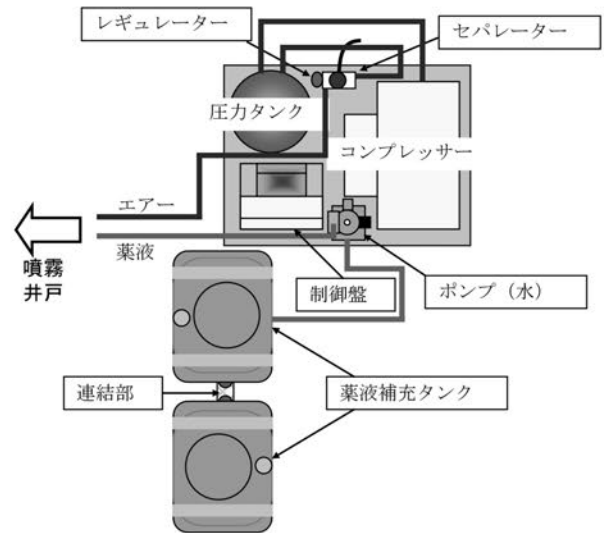


図3 ドライフォグ装置の構造

噴霧の有無により、ガス濃度は 1000～3000ppm、ガス発生量は 15～75mL/h 付近を推移し、不安定な状態であった。

その後、ガス濃度が 5800ppm、ガス発生量が 83mL/h まで増加した (2011年2月21日) ところへ過酸化水素水を 1% 濃度に上昇させ、断続的に



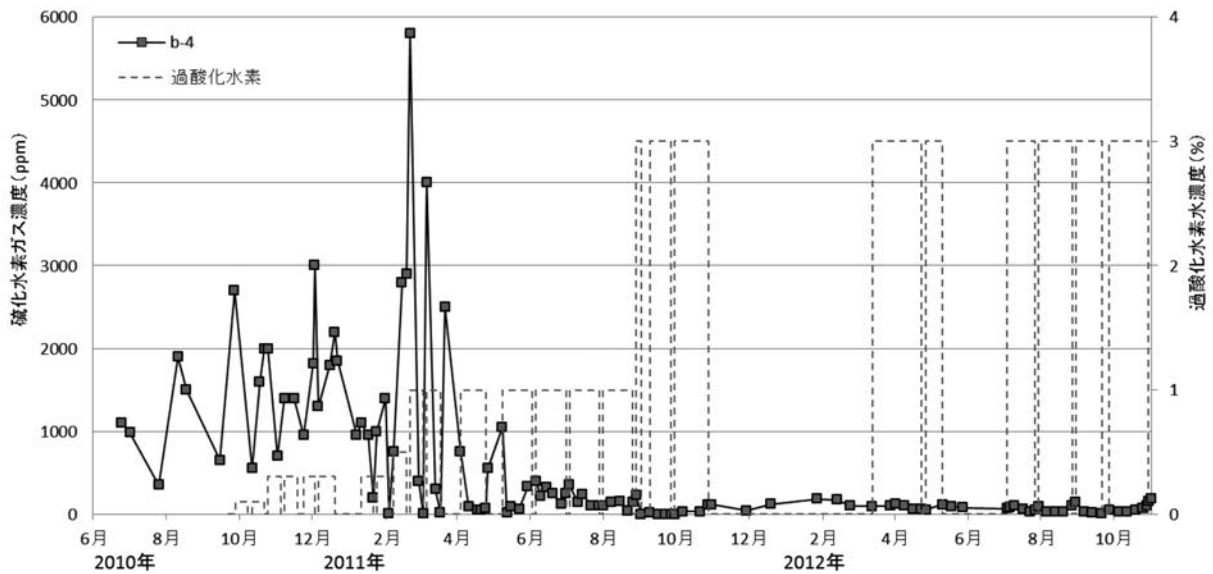


図4 高濃度井戸 b-4 における硫化水素ガス濃度の推移

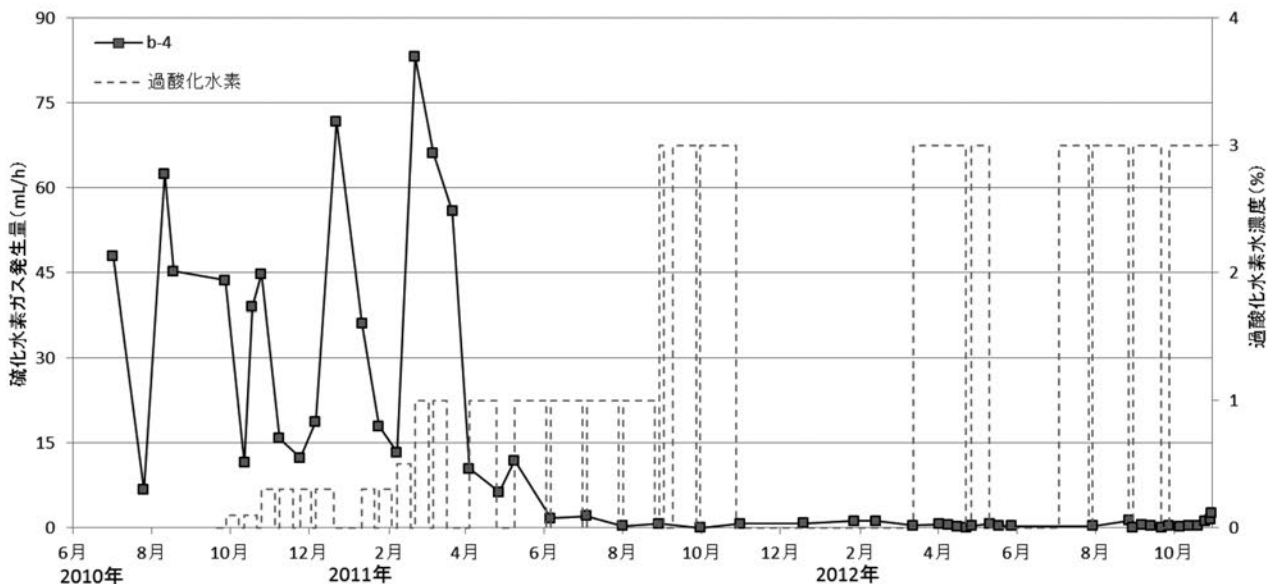


図5 高濃度井戸 b-4 における硫化水素ガス発生量の推移

噴霧した(2011年2月21日～2012年8月26日)。

その結果、ガス濃度は約1週間程度の噴霧停止期間中に増加する傾向にあったが、増加したときの濃度が4000ppm(2011年3月7日)、2500ppm(2011年3月22日)と減少していき、さらには100～300ppmの間を推移し(2011年5月13日～2011年8月26日)、過酸化水素水のドライフォグ噴霧はガス濃度の低減に効果的であると考えられた。ガス発生量については83mL/hから0.3mL/hへ急激に減少した(2011年8月1日)。

しかし、噴霧停止期間中にガス濃度および発生量は増加する傾向にあったため、過酸化水素水濃度をさらに検討する必要があった。

過酸化水素水を3%濃度で噴霧した(2011年8月29日～2012年11月1日)ところ、ガス濃度は約100ppm以下で推移し、約1週間程度の噴霧停止期間を設けても200ppmを超えることはなく、3%濃度の過酸化水素水はガス濃度の低減に大きな効果があった。

また、約4ヶ月の噴霧停止期間中は硫化水素ガス濃度に若干の増加がみられたものの、その変動は200ppm未満であり、以前のような急激な増加と比較すると、かなり微小な変動であるといえる。ガス発生量についても約1.5mL/h未満で安定した推移を示し、ガス発生量の抑制に対しても本法は非常に有効であることが示された。

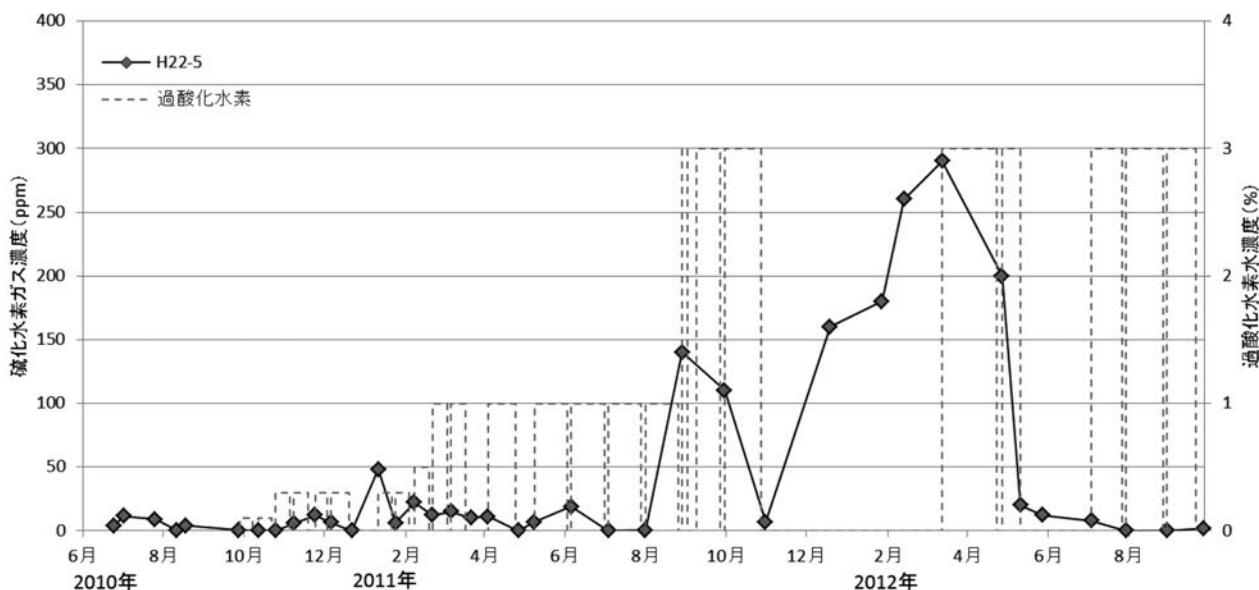


図6 注入井戸 H22-5 における硫化水素ガス濃度の推移

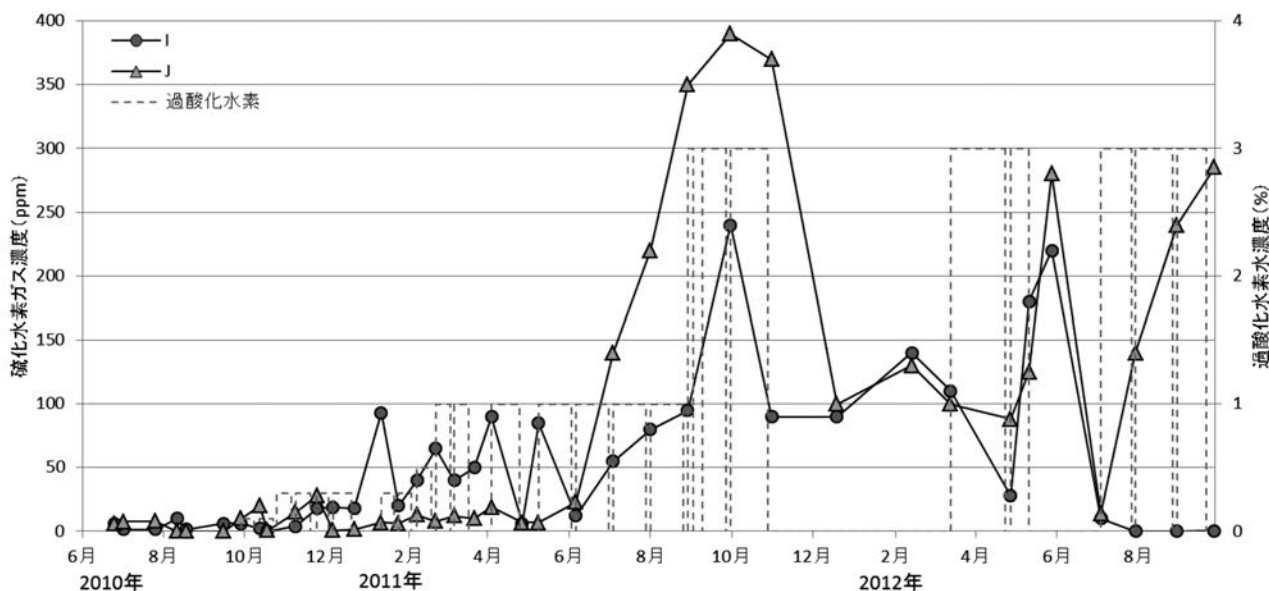


図7 観測井戸 I, J における硫化水素ガス濃度の推移

## 2) 注入井戸 H22-5

硫化水素ガス濃度の変化を図6に示す。

まず、過酸化水素水を0～0.5%濃度で噴霧してもガス濃度はほとんど変化せず(2010年6月25日～2011年2月18日)、おおむね10ppm付近で推移した。しかし、噴霧を停止すると濃度はやや増加し、ドライフォグ噴霧の効果は得られなかった。

次に、過酸化水素水を1%濃度にして噴霧したとき(2011年2月21日～2012年8月26日)、噴霧中にガス濃度は減少する傾向がみられたが、噴霧を停止するとガス濃度は増加する傾向にあり、約10～20ppm付近を推移した。

その後、噴霧停止期間中にガス濃度が140ppm(2011年8月29日)まで増加したところへ過酸化水素水を3%濃度で噴霧したところ、ガス濃度は7ppmまで急減した(2011年7月31日)。しかし、約4ヶ月の噴霧停止期間中にガス濃度は290ppmまで増加し(2012年3月13日)、高濃度井戸b-4とは異なる変化を示した。再びドライフォグの噴霧を行ったところ20ppmまで急激に減少し(2012年5月11日)、約2ヶ月間の噴霧停止期間中もガス濃度は低減した状態を保ち、さらには0～1.8ppmにまで減少した。

このことから、ドライフォグの噴霧はガス濃度の低減に非常に有効であると考えられる。

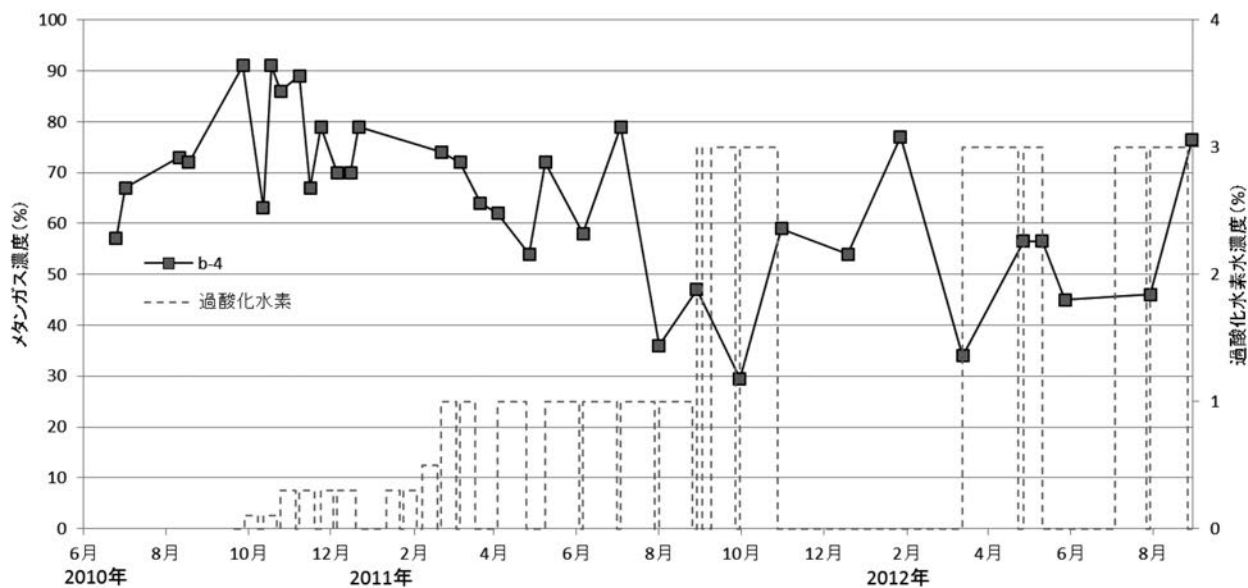


図8 高濃度井戸 b-4 におけるメタンガス濃度の推移

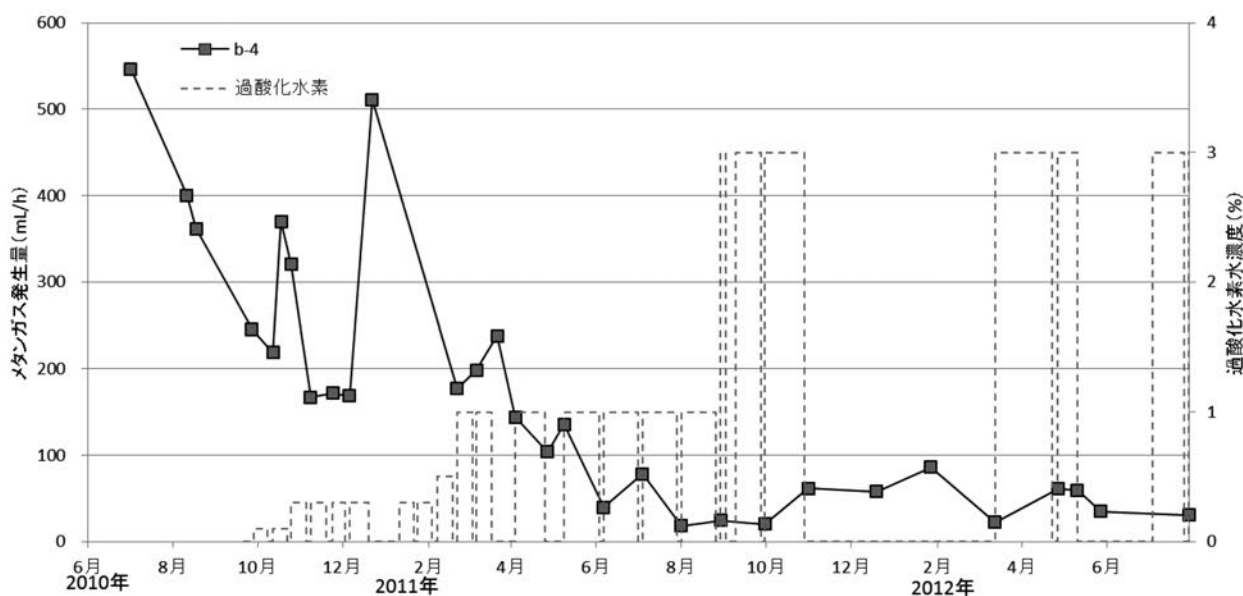


図9 高濃度井戸 b-4 におけるメタンガス発生量の推移

### 3) 観測井戸 I, J

観測井戸 I, J それぞれの硫化水素ガス濃度の推移を図7に示す。

観測井戸 I について、噴霧する過酸化水素水の濃度が上がるにつれて、ガス濃度が徐々に増加し、一旦は 240ppm を示した (2011 年 9 月 30 日)。その後の約 4 ヶ月間の噴霧停止期間中は急激な増加はなく、90~140ppm で推移し、3%過酸化水素水の噴霧により 28ppm まで減少した (2012 年 4 月 27 日)。

また、約 2 ヶ月間の噴霧停止期間中に 220ppm まで増加した (2012 年 5 月 28 日)。噴霧を再開する直前には 10ppm まで減少しており (2012 年

7 月 4 日)、その後の噴霧により 0~0.3ppm を推移するようになった (2012 年 7 月 30 日~2012 年 9 月 27 日)。

このことは、観測井戸 I の深度が注入井戸 H22-5 における過酸化水素水噴霧位置に比べ浅いため、低減効果が遅れたのではないかと考えられる。

観測井戸 J は観測井戸 I と同じようなガス濃度推移を示し、390ppm まで増加した (2011 年 9 月 30 日)。約 4 ヶ月間の噴霧停止期間終了時には 100ppm まで減少を見せ (2012 年 3 月 13 日)、噴霧期間中は 100ppm 前後で安定して推移した (2012 年 3 月 13 日~2012 年 5 月 13 日)。



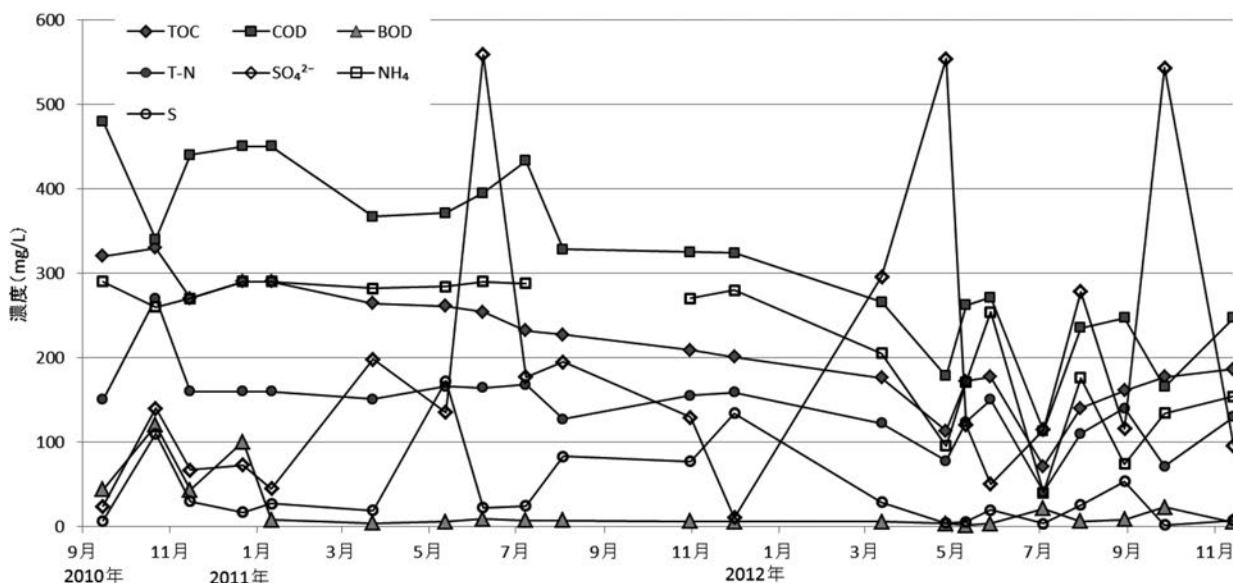


図 10 注入井戸 H22-5 地下水濃度の推移

しかし、約 2 ヶ月間の停止期間中（2012 年 5 月 11 日～2012 年 7 月 3 日）では 280ppm まで増加、その後、3%過酸化水素水の噴霧においても増加傾向を示し、ガス濃度は増減を繰り返す傾向にあり、ドライフォグ噴霧の効果は極めて低いと考えられる。

この原因は、観測井戸 J の深度が注入井戸 H22-5 における噴霧位置よりも浅く、また、注入井戸 H22-5 からの距離が調査井戸の中で最も離れていることが、過酸化水素水の噴霧による直接的な効果を妨げていると考えられる。さらに、過酸化水素水の噴霧によって廃棄物層内のガスの流れが変化し、硫化水素ガス濃度の変動が大きかったのではないかと推察される。

## 2. メタンガス

高濃度井戸 b-4 のメタンガス濃度の推移を図 8 に、メタンガス発生量の推移を図 9 に示す。

メタンガス濃度に関しては、過酸化水素水の噴霧の有無、および過酸化水素水濃度との関連性は見受けられなかった。

一方、ガス発生量は過酸化水素水を 0.1～0.5% 濃度で噴霧を行うと（2010 年 6 月 25 日～2011 年 2 月 18 日）、増減を繰り返しながら 546mL/min から 177mL/min へ徐々に減少していく傾向にあった。過酸化水素水を 1%濃度、3%濃度に増やすと、ガス発生量はさらに減少し約 20～35mL/min で推移した。さらに約 4 ヶ月間の噴霧停止期間中は約

50～90mL/min を推移し、低減した状態を維持していた。

このことから、過酸化水素水の噴霧はメタンガス濃度に関連性はみられないものの、メタンガス発生量の抑制に著しい効果を示した。

## 3. 注入井戸 H22-5 における地下水

注入井戸 H22-5 で採取した地下水の主な測定項目の濃度に関して、その推移を図 10 に示す。

TOC, COD, T-N, NH<sub>4</sub> の濃度は過酸化水素水の噴霧開始から徐々に減少していく傾向がみられた。特に COD は減少傾向が著しく、調査開始時に 480mg/L であったものが、113mg/L まで減少した（2012 年 7 月 4 日）。

また、BOD の濃度については、過酸化水素水の噴霧開始当初は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> や S と似たような挙動を示したが、2011 年 1 月以降は約 20mg/L 以下の低い濃度で推移していた。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> や S は急激な濃度の増加や減少を繰り返しており、硫化水素ガス濃度や発生量、過酸化水素水の噴霧との関連性は見出せなかった。

## まとめ

当該現場における過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法を検討したところ、以下のとおりであった。

- 1) 過酸化水素水の濃度を 3%にすることで、硫化水素ガス濃度、ガス発生量が大幅に減少した。また、約 4 ヶ月間の噴霧停止期間を設け

でも急激な増加はみられず、過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法は硫化水素ガスの発生抑制に非常に有効である。

- 2) 過酸化水素水の噴霧によりメタンガス発生量が大幅に減少し、メタンガスの発生が抑制されたといえる。
- 3) 地下水濃度については TOC, COD 等で濃度の減少傾向がみられたが、 $\text{SO}_4^{2-}$ や S の濃度変化と硫化水素ガス濃度や過酸化水素水の噴霧との関連性はみられなかった。
- 4) 本研究結果を受けて、低コストで廃棄物の早期安定化が可能である過酸化水素水を用いたドライフォグ噴霧法が、当該現場における行政代執行の恒久対策第 1 段階として適用されることになった。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたって、多大なるご協力およびご指導いただきました、福岡大学、樋口壯太郎教授、武下俊宏准教授ならびに三重県環境生活部廃棄物対策局廃棄物プロジェクトチームの関係者各位に深く御礼を申し上げます。

#### 文献

- 1) 為,田一雄, 内田正信, 趙 銀娥, 樋口壯太郎, 花嶋正孝, :ドライフォグ状酸化剤注入による最終処分場の早期安定化技術 その 2, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 529(2010).
- 2) 川鍋良治, 樋口壯太郎, 内田正信, 為,田一雄, 米村孝介:霧状酸化剤による環境修復技術の開発と実施研究, 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 525(2012).
- 3) 為,田一雄, 内田正信, 武下俊宏, 樋口壯太郎, 西山 亨, 高士昇吾, 寺本佳宏, 川合啓之, 宮村典仁, 山川雅弘, 吉岡 理:霧状酸化剤を用いた埋立地の早期安定化に関する研究, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 441(2011).
- 4) 西山 亨, 高士昇吾, 寺本佳宏, 宮村典仁, 西木美紗子, 佐来栄治, 吉岡 理, 山口哲夫:産業廃棄物不適正処理事案現場における硫化水素発生抑制のための過酸化水素水ドライフォグ噴霧法の適用と効果, 第 27 回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部研究会講演要旨集, 71(2013).