

(H0006) オゾンマイクロバブルによる地下水浄化工法について

○高木一成・渡部貴史・長谷川展男
地盤環境エンジニアリング株式会社

1. はじめに

化学的酸化法は高濃度の汚染にも対応でき即効性もあることから、「短期間で完全浄化」という我が国で浄化工事に求められがちな条件を満たしており、近年適用事例が多い。

過酸化水素と鉄イオンのフェントン反応で発生する OH ラジカルを利用するものが一般的であるが、鉄触媒の注入が敬遠されたり、リバウンド後の繰り返しの注入工事が困難であったりと、サイトの状況によっては適用が制限される場合もある。

そこで筆者らは酸化剤としてオゾンを使用し、オゾンの微細気泡 (=オゾンマイクロバブル: 以下 OMB という)による地下水の浄化を試みた。以下に工法の概要と実サイトでの浄化例を紹介する。

2. OMB による地下水浄化工法の概要

本工法は、オゾン自身が持つ酸化力およびオゾンが自己分解する際に生成される OH ラジカルの酸化力によって VOC や油等の汚染物質を分解するものである。

オゾン在水中に溶け込ませたオゾン水は、その強力な酸化力によって水道水や生鮮食品の殺菌等にも用いられているが、水中のオゾンは短時間で酸素に分解し、すぐに普通の「水」に戻ってしまうため、人体への影響は少ない^{1),2)}。ただし、これは地下水の浄化にオゾンを使用する場合に浄化効果の持続時間が短いことを意味する。そこで、本工法ではオゾンマイクロバブル化して地下水に添加することとした。

マイクロバブルは直径が概ね 50 μ m 以下の微細な気泡のことであり、通常の気泡と比較して浮上速度が遅い、同体積の気泡(群)を比較した場合に径が小さくなるほど表面積が大きくなる、などの性質がある³⁾。したがって、地下水浄化に OMB を使用した場合、水中でのオゾンの滞留時間が長くなることで分解効果が持続し、かつ汚染物質とオゾンとの接触機会が増えて、効率的に分解することが可能であると考えた。

3. 適用性試験

3.1 試験方法

地下水浄化への OMB の適用性を評価するため、実際の汚染サイトから採水した地下水で室内試験を実施した。

試験に使用した汚染地下水は、揮発性有機塩素化合物によるものと、燃料油によるものの2種類である。試験では、水槽に貯めた試験水約 80L に OMB を吹き込み、ポータブルガスクロマトグラフを使用して、VOC の濃度の推移を観測した。

マイクロバブルの発生方式は、特殊ノズルの内部で水とオゾンの乱流を作って発生させるものであり、試験ではポンプの吐出口に特殊ノズルを装着して、水槽内の地下水を循環させた。オゾンの発生量は 100mg/min、オゾンガスの供給量は 2L/min とした。

試験装置の模式図を図 1 に示す。

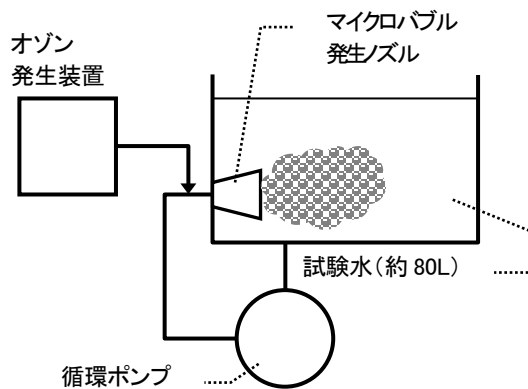


図 1 試験装置模式図

3.2 揮発性有機塩素化合物への適用試験

揮発性有機塩素化合物による汚染地下水は機械工場から採水したものであり、原水濃度はトリクロロエチレン(TCE)が 0.18mg/L、シス-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)が 1.0mg/L、1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)が 0.029mg/L、1,1,1-トリクロロエタン(MC)が 0.22mg/L であった。

OMB の添加を開始して 5 分後には、cis-1,2-DCE が 0.12mg/L と初期濃度の 12%、1,1-DCE が 0.010mg/L と 30%

In Situ Chemical Oxidation of VOC and BTEX in GW by Ozone Micro Bubbles

Kazushige Takagi, Takashi Watanabe and Nobuo Hasegawa (Geo-Environment Engineering)

連絡先: 〒114-0023 東京都北区滝野川 5-7-7-204 地盤環境エンジニアリング株式会社

TEL 03-5394-7230 FAX 03-5394-0540 E-mail contact@jkeng.co.jp

程度まで濃度が低下し、10分後にはいずれも不検出となった。TCEも開始10分後には0.039mg/Lと初期濃度の20%程度まで低下し、20分後には不検出となった。一方、MCは初期濃度の50%の0.11mg/Lまで低下するのに60分を要した。図2に試験結果をグラフで示す。

以上の結果から、OMBが地下水中のTCE、cis-1,2-DCEおよび1,1-DCEの浄化に有効であることが確認できた。MCは、曝気効果や水温の上昇による濃度低下と区別ができず、OMBによる分解は難しいと考えられた。

3.3 燃料油への適用試験

燃料油による汚染地下水はガソリンスタンド跡地で採水したものであり、原水濃度はベンゼンが0.045mg/L、トルエンが3.6mg/L、エチルベンゼンが0.003mg/L、キシレンが0.78mg/Lであった。この試験では、オゾンによる汚染物質の分解効果を確認する目的で、当初は空気マイクロバブルのみとし、途中からOMBを添加した。

開始から60分までは空気マイクロバブルのみで試験を行ったが、ベンゼンが0.034mg/L、トルエンが2.44mg/L、エチルベンゼンが0.002mg/L、キシレンが0.51mg/Lと、初期濃度の65~75%程度までしか低下しなかった。60分経過後、オゾンの添加を開始したところ、溶存オゾン濃度の上昇とともにBTEX濃度は低下し、10分後(試験開始70分後)にはベンゼンが0.004mg/L、トルエンが0.21mg/L、エチルベンゼンが不検出、キシレンが0.024mg/Lと大幅に低下した。さらに20分後(同80分後)にはトルエンが0.024mg/Lまで低下し、ベンゼンとキシレンは不検出となった。図3に試験結果をグラフで示す。なお、90分以降にオゾン濃度が低下したのは、水温の上昇により、溶解度が低下したためと考えられた。

以上の結果から、OMBが燃料油に含まれるBTEXの浄化にも有効であることが確認できた。また、室内試験でのVOC濃度の低下が、空気を吹き込むことによる曝気効果ではなく、オゾンによる分解であることも確かめられた。

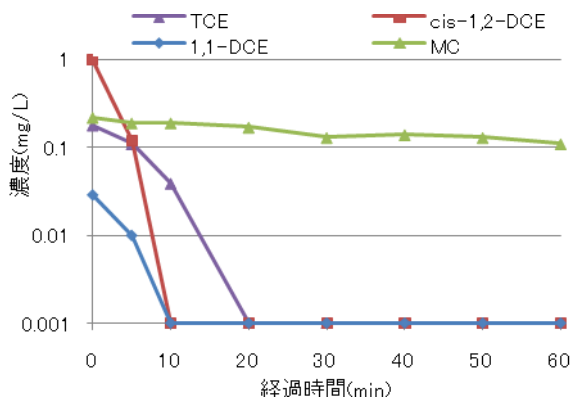


図2 揮発性有機塩素化合物への適用試験結果

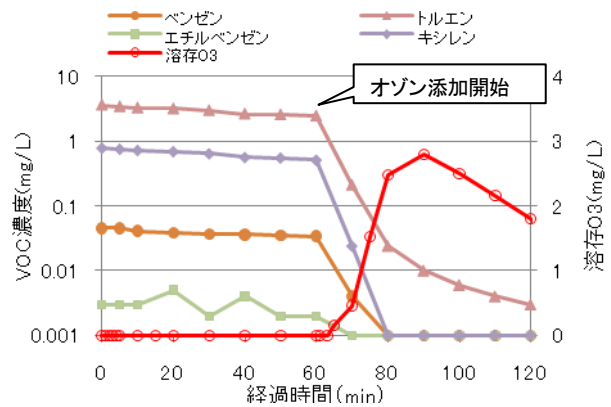


図3 燃料油 (BTEX) への適用試験結果

4. 実サイトでの施工

4.1 サイトの概要

OMBによる浄化を実施したサイトは機械工場の一角であり、既存の調査で土壌からPCEが、地下水からはPCE、TCE、cis-1,2-DCEが環境基準を超える濃度で検出された。

そこで浄化対策として、土壌を対象とした土壌ガス吸引法と、地下水を対象とした水素供給剤によるバイオレメディエーション法を実施してきた。これらの対策により、土壌の浄化は順調に進み、地下水についても、PCEは最大9mg/Lであったものが環境基準程度まで、TCEは最大0.64mg/Lであったものが環境基準を下回るまでになった。

しかしながら、cis-1,2-DCEは1mg/L前後の濃度で推移し、近年環境基準項目に追加された塩化ビニルモノマー(VC)についてもモニタリングを開始したところ、VCも環境基準を超える濃度であることが判明した。

本サイトでは、薬剤を追加注入して引き続きバイオレメディエーションを行うことも考えられたが、cis-1,2-DCEやVCの完全浄化には長期間を要する可能性があったことから、地下水の浄化を加速させるため、OMBによる浄化を試みることにした。

既存の調査やモニタリング結果から判明している地下水汚染の範囲は、東西10m×南北10mの約100m²である。地質はシルトや粘土混じりの砂礫または砂を主体とし、地下水位はGL-4m程度、第一帯水層の下限は、およそGL-10mで確認される粘土層である。

4.2 浄化工事の概要

本サイトでは、以下のように2段階で浄化をおこなった。

- ①汚染源から揚水した地下水を地上の設備で OMB により浄化する
- ②浄化した地下水にさらに OMB を添加しつつ地盤に注入し、地中の VOC を分解する

揚水井は、汚染源に設置してあるモニタリング用観測井の近傍に新たに掘削し、揚水処理後の OMB 含有水は汚染源を取り囲むように設置したスパージング井から注入した。このような配置をとったのは、水の注入による汚染の拡散を防止するためであり、また、OMB 含有水を循環させることで、周囲から汚染源に向かって地中の VOC の分解が促進されると考えたからである。図 4 に浄化工事の概要図を、図 5 にサイトに設置した浄化装置を示す。なお、図 4 ではスパージング井は 4 本になっているが、本事例ではスパージング井を 6 本設けた。観測井および揚水井からスパージング井までの距離は約 3.5~5.5m である。

地下水の揚水量は 15L/min 程度とし、各スパージング井からの注入量は 2~3L/min とした。オゾンガスの供給量は 3 基のノズルの合計で 3L/min、オゾン量は 250mg/min とした。

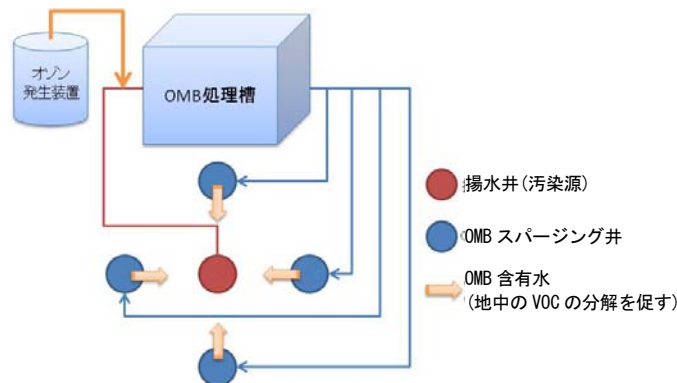


図 4 OMB による浄化工法の概要図



図 5 浄化装置

4.3 モニタリング結果

モニタリングは汚染源に設置してある既存の観測井と揚水井で行った。分析は公定法分析とし、cis-1,2-DCE、PCE、VC の他に、揚水井では全有機炭素(TOC)と酢酸の分析を行った。TOC は水中で酸化される有機物であり、オゾンや OH ラジカルを消費して、VOC の分解を阻害する要因の指標となると考えて測定を行った。

酢酸は、過去にバイオレメディエーションで注入した薬剤の残渣である。当初、薬剤の成分がそれほど残留しているとは想定しておらず、酢酸は PCE 等のクロロエチレン類が酸化される過程で中間生成物として測定されるのではないかと予想して分析を行った。しかし、浄化を開始した直後からかなりの高濃度で検出されたことから、バイオレメディエーション薬剤の残渣が残留していることが明らかとなった。酢酸もオゾンや OH ラジカルによって酸化される物質であるため、VOC の浄化を阻害する。同時に、化学的酸化分解の効果を確認するための指標となるとも考えられたため、モニタリングでの測定を継続した。表 1 に分析結果を、図 6~図 7 に濃度の変動図を示す。

観測井の地下水の初期濃度は cis-1,2-DCE が 1.1mg/L、PCE が 0.20mg/L、VC が 0.41mg/L であった。OMB による浄化を開始すると、濃度は増減を繰り返しつつ全体として低下傾向を示し、開始 7 か月後には cis-1,2-DCE が 0.060mg/L、PCE が 0.014mg/L、VC が 0.027mg/L と初期濃度の 10% 以下まで低下した。なお、装置の運転状況と照らし合わせると、濃度の上昇は安全装置の起動等により浄化装置が停止した場合に起きており、いわゆるリバウンド現象である。しかしながら、リバウンドによる濃度の上昇幅も次第に小さくなっており、OMB による浄化の効果が表れたと考えられる。

揚水井は既存観測井から 1m 程度しか離れていない場所に設置したが、初期濃度は cis-1,2-DCE が 0.040mg/L、PCE が 0.0024mg/L、VC が 0.0062mg/L と観測井と比較して低い値であった。揚水井のスクリーン設置深度は観測井と同じにしたが、透水性の良い地層と汚染物質が滞留・吸着しやすい地層の深度が異なる等の理由により、揚水した地下水が結果的に希釈されたものと考えられた。ただし、揚水井については集水効果で VOC 濃度が次第に上昇すると予想され、実際に 4 か月後の測定結果を除いて、5 か月後までは cis-1,2-DCE は上昇を続けた。その後、揚水井でも cis-1,2-DCE 濃度は減少に転じ、7 か月後には cis-1,2-DCE が 0.053mg/L、PCE が 0.0052mg/L、VC が 0.014mg/L と観測井と同程度の濃度になった。現在、観測井と揚水井の VOC 濃度が共に低下するかどうか、引き続き観測を続けている。

なお、揚水井では TOC と酢酸も分析した。初期濃度は TOC が 41mg/L、酢酸が 22mg/L であり、地下水中の有機物に占める酢酸の割合が多かった。しかしながら、3 か月後には TOC が 3.3mg/L、酢酸は不検出となり、

酢酸やその他の有機物が OMB により酸化分解されたものと考えられた。このように、浄化開始当初は酢酸の分解に多くのオゾンが消費されていたと考えられることから、酢酸のない状態であれば、浄化対象物質である VOC の濃度の低下がもっと早く観測された可能性がある。

表 1 モニタリング結果

日付	観測井の地下水分析結果			揚水井の地下水分析結果				
	cis-1,2-DCE	PCE	VC	cis-1,2-DCE	PCE	VC	TOC	酢酸
2010年7月21日	1.1	0.20	0.41	0.040	0.0024	0.0062	41.	22.
2010年8月24日	1.3	0.0024	0.29	0.047	0.0012	0.0060	13.	9.
2010年9月21日	0.49	ND	0.54	0.047	ND	0.0064	6.8	1.
2010年10月19日	1.0	0.038	0.16	0.052	ND	0.015	3.3	ND
2010年11月15日	0.47	0.0010	0.29	0.024	ND	0.0065	2.	ND
2010年12月13日	0.059	0.0097	0.037	0.084	0.0021	0.014	1.5	ND
2011年1月24日	0.46	0.018	0.057	0.065	0.0009	0.017	1.4	ND
2011年2月28日	0.060	0.014	0.027	0.053	0.0052	0.014	1.9	ND

単位:mg/L NDは不検出

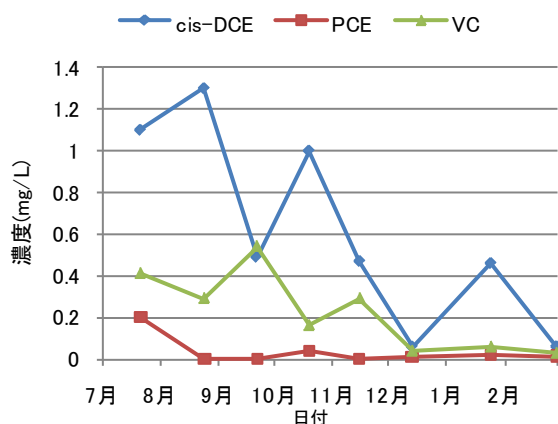


図 6 地下水濃度変動図(観測井)

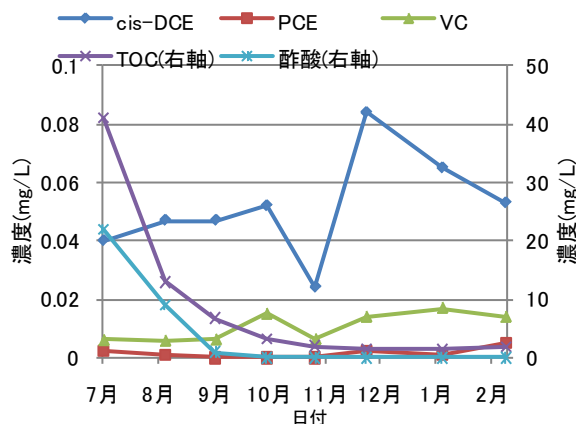


図 7 地下水濃度変動図(揚水井)

5. まとめ

実サイトでの施工および室内試験の結果、OMB が VOC や BTEX など汚染された地下水の浄化に効果があることが確認できた。ただし、MC は OMB による分解が難しかった。

本工法と同じく原位置化学的酸化法の一つである、フェントン反応を利用した工法では、薬剤の有効到達範囲は比較的狭く、半径 2m 程度という研究結果もある⁴⁾。本事例では汚染源そのものには OMB を注入せず、約 3.5m~5.5m 離れたスパージング井から OMB 含有水を注入するという方法をとったが、VOC 濃度の低下が確認できた。したがって、オゾンマイクロバブル化することによって、水中での滞留時間を長くして分解効果を持続させる効果があったと考えられる。

また、完全浄化までの連続運転を前提としており、装置停止後リバウンドが発生した場合の対処も容易である。コスト面でも、装置を設置した後に必要となるのはほぼ電気代のみであることから、幅広いサイトに適用できるのではないかと考えられる。

参考文献

- 1)日本オゾン協会(2009):オゾンハンドブック
- 2)海賀伸好(2008):オゾンと水処理
- 3)上山智嗣,宮本誠(2009):マイクロバブルの世界
- 4)井山浩,戸成博,古川康弘,会田正幸,川島一朗,吉本直弘(2007): 化学的酸化分解における薬剤の到達範囲について,第 13 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,p80~83
- 5)日野成雄(2010):オゾン酸化法による VOCs 汚染地下水の浄化効果の検証,第 16 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,p598~601