

(S4-13) 促進酸化法を用いた汚染地下水の浄化に関する検討

○小山真樹・高木一成
地盤環境エンジニアリング株式会社

1. はじめに

促進酸化処理法は、ヒドロキシルラジカル（以下、OH ラジカル）の酸化力を利用し、水中の有機物質を酸化分解する物理化学的水処理法である¹⁾。オゾン水中で自己分解して OH ラジカルを生成するが、オゾンを用いた促進酸化法では、オゾンの分解速度を高めることで OH ラジカルの生成を意図的に促進させる。

筆者らは、オゾンの酸化力やオゾンが自己分解する際に生成される OH ラジカルの酸化力を効率的に汚染物質の分解に用いるための地下水浄化対策として、オゾンマイクロバブル（以下、OMB）を行ってきた²⁾。OMB による地下水浄化工法では、まず、汚染源に設置した揚水井から汚染物質を地下水と共に回収し、揚水した地下水中の汚染物質を地上の設備で OMB により浄化する。そして、浄化した地下水にさらに OMB を添加しながら地盤に注入し、地中の VOC を分解させる方法である。OMB による浄化は、これまで揮発性有機塩素化合物や油による汚染サイトで効果が認められてきた。ただし、揚水した地下水中の汚染物質の種類や濃度、その他の地下水中の鉄分等の阻害物質の影響により、揚水した地下水の処理に時間を要するケースも認められた。このため、本研究では、OMB を用いた浄化工法に、促進酸化法を併用することで、高濃度汚染水の処理時間の短縮やオゾンでは難分解と考えられている物質への適用性について検討することとした。

2. 促進酸化による汚染地下水処理の概要

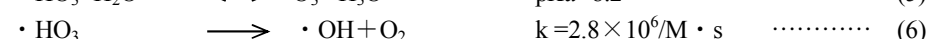
促進酸化法には、オゾンと過酸化水素を併用する方法、オゾンと紫外線を併用する方法、過酸化水素と紫外線を併用して OH ラジカルを生成する方法など、いくつかの方法がある。

このうち、オゾンと過酸化水素の反応により OH ラジカルを生成する方法は、オゾン反応の際に過酸化水素を添加するだけでよく、促進酸化処理法として水中の汚濁物質の処理で実用が進んだ方法である。

促進酸化法は、廃棄物最終処分場の浸出水中のダイオキシンの除去や微量汚染物質および TOC の処理に効果があることが報告されている^{3,4)}。

本研究では、オゾンと過酸化水素による促進酸化法を用い、土壌汚染対策法で定められている第一種特定有害物質の浄化に対する適用性を検討した。

オゾンと過酸化水素による促進酸化法は、過酸化水素の共役塩基であるヒドロペルオキシイオン (HO_2^-) がオゾンと反応し、下記の (1) 式から (6) 式の反応を経て、OH ラジカルを生成する¹⁾。



3. 試験方法

試験は、水槽に貯めた試験水（水道水）に所定量の汚染物質を添加し、十分に攪拌して溶解させた模擬汚染水を使用して行った。試験の対象とした汚染物質は、土壌汚染対策法で定められている第一種特定有害物質のうち、1,1-ジクロロエチレン（以下、1,1-DCE）、ジクロロメタン（以下、DCM）、1,1,1-トリクロロエタン（以下、MC）、ベンゼン、トリクロロエチレン（以下、TCE）、テトラクロロエチレン（以下、PCE）の6物質とした。模擬汚染水中の汚染物質の濃度は、1,1-DCE を約 0.6mg/L、DCM を約 1.0mg/L、MC を約 0.8mg/L、ベンゼンを約 0.5mg/L、TCE を約 0.6mg/L、PCE を約 0.7mg/L とした。

Treatment method for contaminated groundwater using the advance oxidation processes.

Masaki Koyama, Kazushige Takagi (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

模擬汚染水に所定量の過酸化水素を添加したのち、オゾン添加させながら水槽内の模擬汚染水を循環させた。

オゾン発生装置でのオゾンの発生量は 100mg/min、オゾンガスの供給量は 5L/min とした。試験装置の模式図を図 1 に示す。オゾンガスは散気ノズルを用いて模擬汚染水中に吹き込んだ。

試験では、VOC 濃度の変化を①過酸化水素の添加量による違い、②オゾン添加率の違い、についてそれぞれ確認した。

VOC の濃度は、ポータブルガスクロマトグラフを使用して測定した。以下に試験結果について記載する。

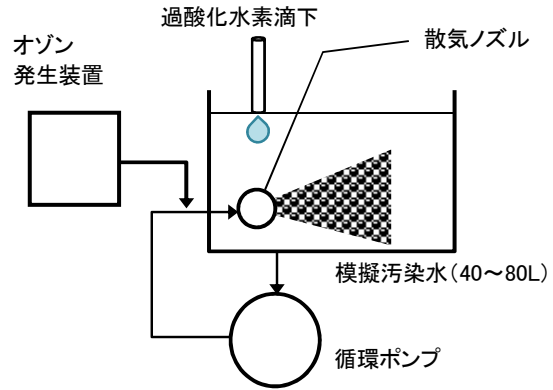


図 1 試験装置模式図

4. 試験結果

4.1 過酸化水素添加量による VOC 濃度変化の違い

オゾンと過酸化水素の反応により生成される OH ラジカルは水中の過酸化水素の濃度の増加に伴って大きくなるが、実際には過酸化水素も OH ラジカルと反応するため、過剰に添加された過酸化水素は OH ラジカルの生成剤としてだけでなく、OH ラジカル捕捉剤（スカベンジャー）としても作用する¹⁾。すなわち、過酸化水素の添加率には処理効率を最大にする最適値が存在する。ただし、最適な過酸化水素の添加量の範囲は対象水質、処理時間等によって異なるとされている。このため、模擬汚染水に添加する過酸化水素の量を 0mL（オゾンのみ）から 5.0mL に段階的に変化させ、汚染物質の濃度を確認した。

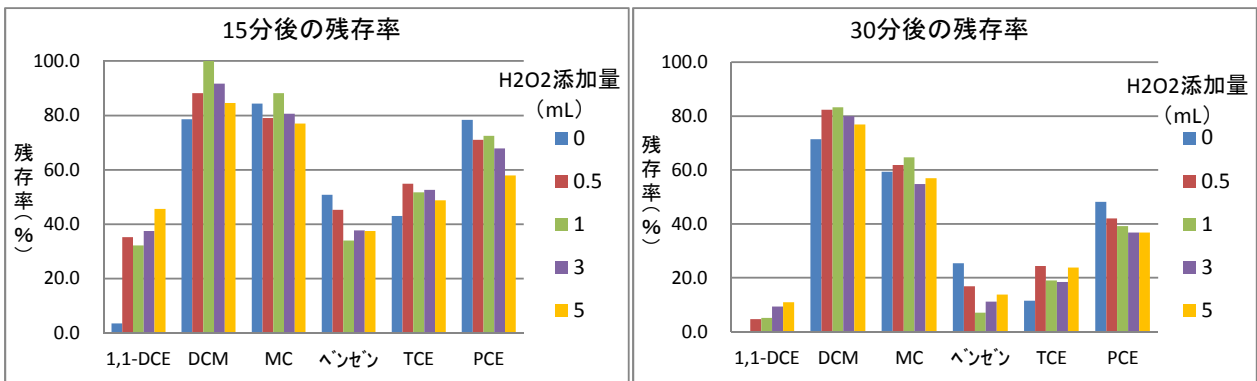


図 2 過酸化水素添加量の違いによる VOC 濃度の推移
(左図：15 分後の VOC 残存率, 右図：30 分後の VOC 残存率)

図 2 に示した試験結果は、オゾンの添加率を一定とし、過酸化水素の添加量を段階的に変化させた際の 15 分後と 30 分後の VOC 濃度について、それぞれの物質の残存率を示したものである。

試験の結果、1,1-DCE に顕著な違いが認められた。1,1-DCE は、オゾンのみで分解した場合の 15 分後の残存率は約 3%であったが、過酸化水素を 1mL 添加した場合の 15 分後の残存率は約 32%となり、オゾンのみで分解したほうが約 29 ポイントも低く、早い時間で分解が進んでいる。また、TCE もオゾンのみで分解したほうが、30 分後の残存率が 8 ポイント低い結果となった。

反対に、ベンゼン、PCE、MC の 3 種類の物質は、オゾンのみでの分解と比べて過酸化水素を添加した促進酸化処理のほうが汚染物質の残存率が低く、分解がより進んでいることが確認された。

ベンゼンは、オゾン添加していない場合の 30 分後の残存率が約 25%であったのに対し、過酸化水素を 1mL 添加した場合の 30 分後の残存率は約 7%と、約 18 ポイント低くなった。PCE も同様に、オゾン添加していない場合の 30 分後の残存率が約 48%であったのに対し、過酸化水素を 3mL 添加した場合の 30 分後の残存率は約 36%と、約 12 ポイント低くなった。

試験の結果、ベンゼン、PCE、MC は促進酸化の効果が確認できたが、1,1-DCE と TCE などのオゾンのみで容易に分解が可能な物質は浄化効率が落ちた。また、ベンゼン、MC、PCE の分解効率は過酸化水素の添加量が 1mL ~ 3mL で浄化効率が良かった。

オゾンによる反応は物質の選択性が高く、OH ラジカル反応は物質の選択性が低いとされている。そのため、オゾンのみの場合、反応性が良い 1,1-DCE や TCE とのみ反応していたが、OH ラジカルは他の物質とも反応性が高いことから、ベンゼン、PCE、MC 等の分解に OH ラジカルが消費されることとなった。このため、相対的に 1,1-DCE と TCE の浄化効率が落ちたと考える。

また、促進酸化で添加した過酸化水素が 5mL の場合、オゾンと最も反応性の高い 1,1-DCE の分解効率が大きく下がった。促進酸化の際に、浄化効率が落ちた原因として、過剰に添加された過酸化水素が OH ラジカルを消費している可能性が考えられた。

このため、OH ラジカルをさらに生成すれば浄化効率があがると考え、オゾンの添加率を増加し再度検証することとした。

4.2 オゾン添加率による VOC 濃度変化の違い

オゾンの添加率を 2 倍にし、汚染物質の濃度変化を確認した。なお、試験で用いたオゾン発生装置の性能上、発生量を増加させることができなかつたため、模擬汚染水の量を半分の 40L にして実験を行った。

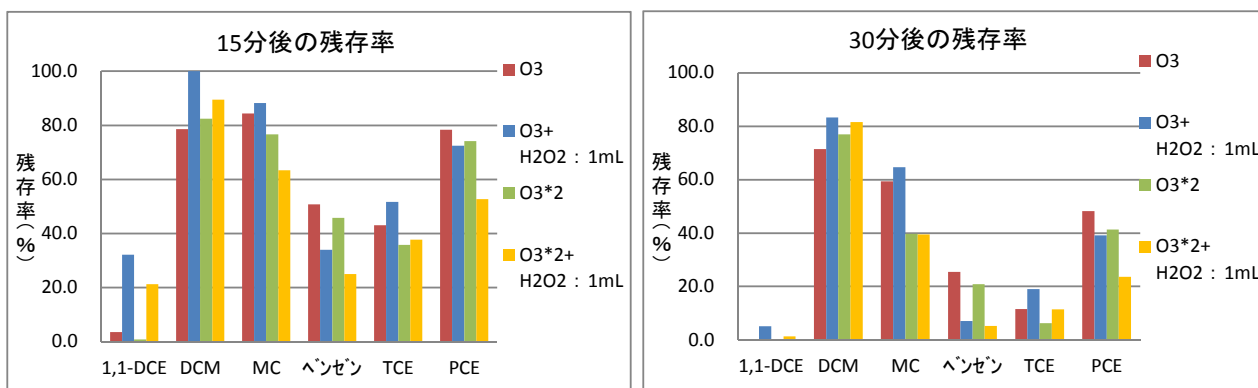


図3 オゾン供給量と過酸化水素添加量の違いによる VOC 濃度の変化
(左：15分経過後、右：30分経過後)

図3は、オゾンと同様の添加率としたものと添加率を2倍にしたものについて、それぞれ過酸化水素を添加していない場合と 1mL 添加した場合の、15分後と 30分後の VOC の残存率を示したものである。オゾンと同様の添加率としたもの（図3左）と添加率を2倍にしたもの（図3右）について、15分後の VOC の残存率を示したものである。

1,1-DCE はオゾンの添加率を増加したことにより、オゾンのみでの分解で 15 分後に残存率がほぼ 0% となったが、オゾンのみの場合と促進酸化の残存率の違いが大きくなった。TCE もオゾンのみの場合に効率が良い点に変わりはなく、促進酸化との差は小さくなった。MC、ベンゼン、PCE はオゾンの添加率を増加したことにより、促進酸化の効果が大きくなった。ベンゼンは、オゾンの添加率を 2 倍にしたことで 15 分後の残存率が、促進酸化による分解で 9 ポイント低下した。PCE は 15 分後の残存率が、促進酸化の場合で 20 ポイント低下した。

オゾンの添加率を増加させることで OH ラジカルの発生量が増え、MC、PCE、ベンゼンなどオゾンのみで分解することが困難な物質の分解に効果が認められた。ただし、オゾンのみで分解できる 1,1-DCE や TCE では効果が低かった。

また、図3右の30分後の図から、MC では促進酸化による効果が 15 分後と比べて落ちてきている点が見とめられた。

図4にオゾンの添加率を2倍にし、過酸化水素を 1mL 添加した際の VOC の濃度と溶存オゾン濃度の変移を示す。

VOC 濃度は、模擬汚染水に溶存オゾンが確認された 15 分に濃度の低下が緩やかになる変曲点が認められた。溶存オゾンが確認され

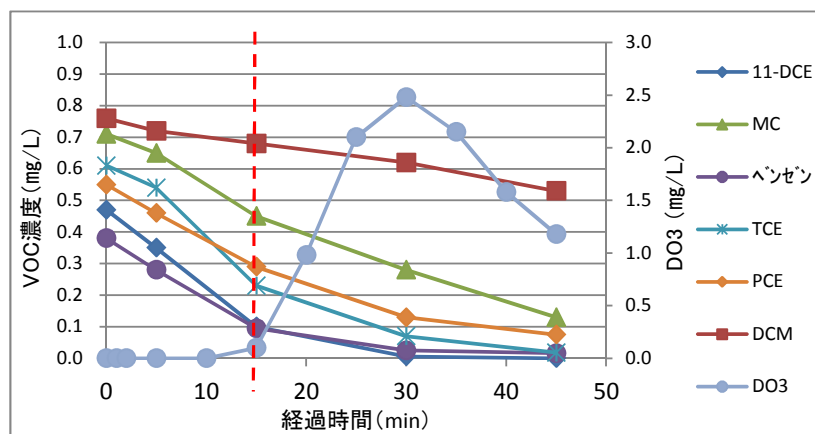


図4 VOC 濃度と溶存オゾン量の推移

た 15 分以降は、添加した過酸化水素がオゾンとすべて反応し、過酸化水素とオゾンの反応による OH ラジカルを生成できなくなり、オゾンやオゾンの自己分解による OH ラジカルのみで分解されることとなり、濃度低下が減少したものと考える。今回の試験では、過酸化水素の添加をオゾン添加直前の 1 度しか実施しておらず、15 分以降では過酸化水素の添加量が不足しているものとする。

5. まとめ

今回の試験の結果、促進酸化法が MC、PCE、ベンゼンなど、オゾン酸化のみだと分解効率の低い物質でも効果があることが確認できた。

1,1-DCE と TCE は、促進酸化と比べてオゾン酸化による分解効率が高い結果となったが、共存する汚染物質が無いような状況であれば促進酸化の効果も高まると考える。

これらのことから、促進酸化法を用いた汚染物質を含んだ地下水の浄化は、対象となる汚染物質やその濃度により、オゾンの添加率や過酸化水素の添加量を増やすことで有効であるとする。

また、多種の汚染物質を処理する際には、オゾンに反応性が高い物質を分解したのち、オゾンと過酸化水素による促進酸化法を適用することにより浄化効率は上がるものとする。

今回は、水道水に汚染物質を溶解させた模擬汚染水を用いて試験を行った。そのため、現地で促進酸化法を採用するためには、地下水中に多く含まれる鉄分やマンガン、炭酸イオンや炭酸水素イオン等の無機イオンも OH ラジカルスカベンジャーとなりえる物質であることから、これらの物質を加味してオゾンの供給量や過酸化水素の添加量を決定する必要がある。また、効果的に OH ラジカルによる汚染物質の浄化を実施するために、過酸化水素の添加方法等についても検討する必要があるとする。

今後、上記の検討課題をクリアにすることにより、促進酸化法を用いた汚染地下水の浄化方法は、実際の汚染サイトでの施工においても効果的な原位置浄化対策として活用できると考える。

参考文献

- 1) 日本オゾン協会(2009)：オゾンハンドブック,サンユースタッフ, P317～325
- 2) 高木一成(2011)：オゾンマイクロバブルによる地下水浄化工法について, 第 17 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, p161～164
- 3) 宍戸健一,越後信哉,山田晴美,松井三郎, (1999)：オゾン/過酸化水素法における TOC 除去に関する操作因子の影響と高効率システムの構築に関する検討,水環境学会誌 第 22 卷 第 3 号,p33～39
- 4) 小坂浩司,山田晴美,宍戸健一,松井三郎 (1999)：オゾン/過酸化水素による微量汚染物質の分解における共存物質の質的・量的影響,水環境学会誌 第 22 卷 第 11 号,p28～35