

過硫酸を用いた VOCs の原位置浄化対策

＝PersulfOx™の性能評価および原位置浄化への適用性＝

(株)アイ・エス・ソリューション

小川 えみ・和知 剛・草場 周作

特集

最新の土壌・地下水汚染浄化技術

過硫酸を用いた VOCsの原位置浄化対策

PersulfOx™の性能評価および原位置浄化への適用性

(株)アイ・エス・ソリューション 小川 えみ・和知 剛・草場 周作

はじめに

化学酸化剤を用いた揮発性有機化合物(以下、VOCs (Volatile Organic Compounds)) 汚染の原位置浄化は、場外に汚染土壌や汚染地下水を搬出せず、その場で処理できることから、環境に優しくコストも比較的抑えることができ、近年実施件数が増加傾向にある。原位置浄化に用いられる化学酸化剤には、主に鉄触媒および過酸化水素(以下、CHP (catalyzed hydrogen peroxide))、活性化させた過硫酸ナトリウム(以下、SPS (sodium persulfate))、過マンガン酸カリウム、オゾンが挙げられる。前記化学酸化剤の中で、CHPのフェントン氏反応を利用した原位置化学酸化技術は、薬剤が比較的安価であること等を理由に、改良を加えられながら、国内外で広く採用されてきた。しかし、触媒として用いられる二価鉄を触媒とする過酸化水素の分解反応(フェントン氏反応)は、とても激しく、土中における過酸化水素の残存する時間は短い。化学酸化剤を用いた原位置浄化では、化学酸化剤が土中の浄化対象物質に接触しなければ浄化対象物質の分解反応が起こらない。したがって、CHPを原位置浄化へ用いる場合、過酸化水素を安定させる等、土中への過酸化水素の供給方法を工夫しなければならない。

一方、活性化SPSを用いた浄化工法では、過硫酸イオンの分解がゆるやかであるため、土中への供給後も2週間程度は残存するとされてい

る。このため、活性化SPSによる化学酸化工法は、原位置浄化技術への有効性が期待され、昨今多くの研究がおこなわれている。現在、SPSの活性化法には、アルカリ性pH、金属触媒、金属触媒-キレート、熱、過酸化水素等を用いる方法が知られている⁽¹⁾。

しかし、活性化SPSを用いた化学酸化工法にも課題はある。土壌・地下水のpH調整や活性化が難しい等である。最近では、SPSの活性化に関する課題を克服するため、活性化剤とSPSが同じ薬剤に組み込まれた化学酸化剤「PersulfOx™」が開発され、販売されている。本製品を原位置浄化へ適用することにより、土中での酸化剤の残留時間の課題(CHP)および活性化法の課題を解決できることが期待される。

1 室内試験による評価

1-1 使用材料と試験方法

本試験は、室内試験によりPersulfOx™の性能評価を目的として行った。PersulfOx™は、主成分をSPSとし、メタケイ酸ナトリウムと構成される薬剤である(室内試験実施当時はさらに二酸化ケイ素を含んだ)。本試験前には、アルカリ性pH、金属触媒-キレート、アルカリ性pHおよび金属触媒-リガンドの3種類の活性化法を比較する試験を行っており、アルカリ性pHが最も原位置への適用性が高いと判断していた。したがって、PersulfOx™の比較対象

として、アルカリ性pH活性化SPSを用いることとした。

土壌には、サイトAにて採取した砂、地下水には、サイトBにて採取した地下水を用いた。土壌および地下水には、テトラクロロエチレン(以下、PCE (tetrachloroethylene))、シス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-1,2-DCE (cis-1,2-dichloroethylene))、1,1,1-トリクロロエタン(以下、1,1,1-TCA (1,1,1-trichloroethane))を添加し模擬汚染土壌および模擬汚染地下水を調製した。各試験系は、第1表に示す通り調製した。

第1表

系	土壌	地下水	添加薬剤	添加量
I-GW系	なし	あり	PersulfOx TM	SPSが1.0wt%になる量
I-S系	あり	土壌を飽和させる程度	PersulfOx TM	SPSが1.0wt%になる量
II-GW系	なし	あり	SPS	1.0wt%
II-S系	あり	土壌を飽和させる程度	水酸化ナトリウム	pH12以上になる量
			SPS	1.0wt%
			水酸化ナトリウム	pH12以上になる量

調製後、バイアル瓶はテフロンコートブチルキャップおよびアルミシールにより密閉し、静置した。

I-GW系およびII-GW系は、PCE、cis-1,2-DCE、1,1,1-TCA地下水濃度をガスクロマトグラフ/質量分析法(以下、GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) 法)により測定した。I-S

系およびII-S系は、PCE、cis-1,2-DCE、1,1,1-TCA土壌溶出量をGC-MS法により測定した。また、すべての試料のpHは、pH試験紙、残留過硫酸濃度はヨウ素滴定法により測定した。

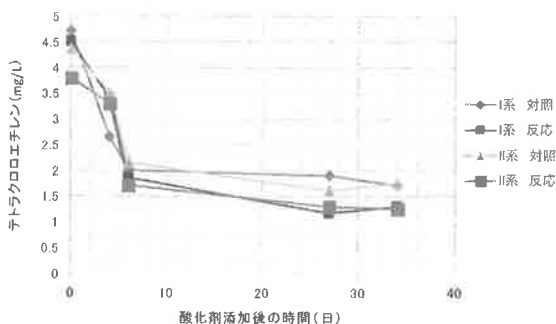
1-2 試験の結果

(1) テトラクロロエチレン

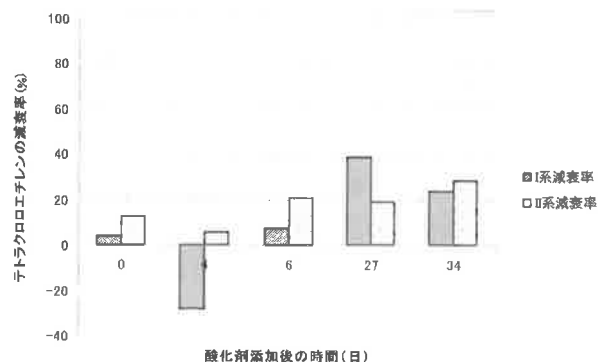
地下水のみを用いた試験系では、I系II系ともに25%程度のPCE分解が認められた(第1図)。一方、土壌を用いた試験系では、I系で98.2%、II系では25.9%のPCE減衰率が認められた(第2図)。I-S系では、土壌に含有される金属鉱物からSPSを活性化する金属が反応溶液中に溶出していき反応がすすんだと考えられる。II-S系では、反応溶液のpHが12以上に調整されていたために、溶存金属量が限られていたと考えられる。溶存する金属量の違いにより、過硫酸イオンが反応できる溶存金属が減少し、II-S系では金属の供給源である土壌が存在していても、土壌の存在しないI-GW系およびII-GW系と同程度の量のPCEが分解された。

(2) シス-1,2-ジクロロエチレン

Cis-1,2-DCEは、I系およびII系の地下水のみの系(GW)および土壌と地下水の系(S)もほぼ分解した(第3図および第4図)。これは、SPSが活性化剤と反応し分解されて生成される硫酸塩ラジカル(以下： S_4^{2-})やヒドロキシルラジカル(以下： OH^{\cdot})による酸化分解が主

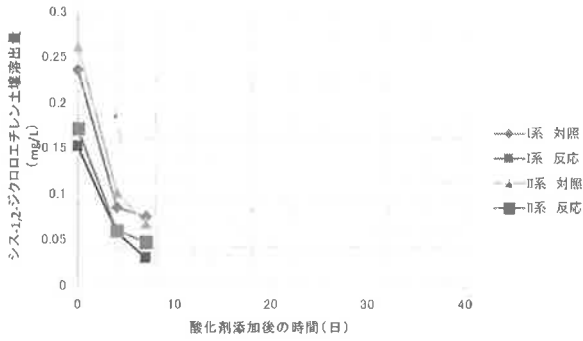


(a) 地下水中のテトラクロロエチレンの分解

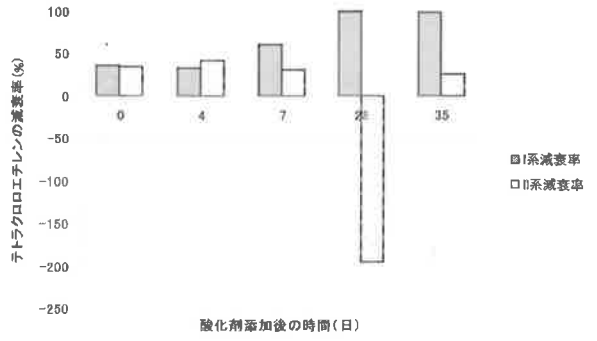


(b) 地下水テトラクロロエチレン減衰率の比較

第1図

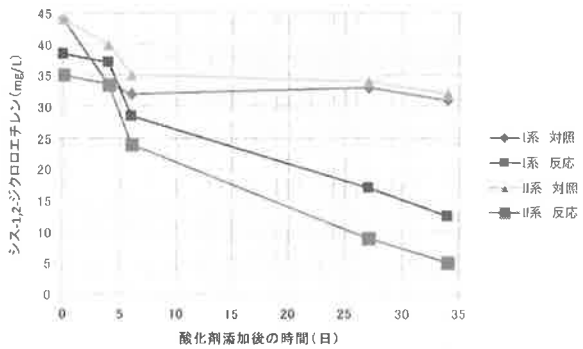


(a) 土壤中のテトラクロロエチレンの分解

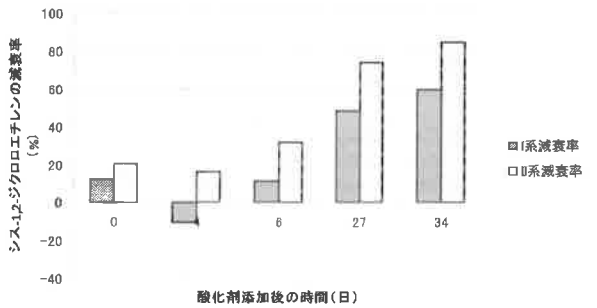


(b) 土壌テトラクロロエチレン減衰率の比較

第2図

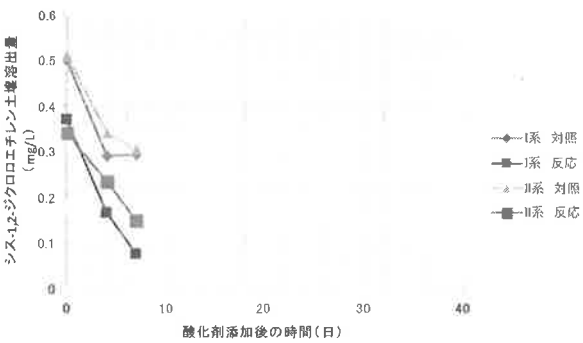


(a) 地下水中のシス-1,2-ジクロロエチレンの分解

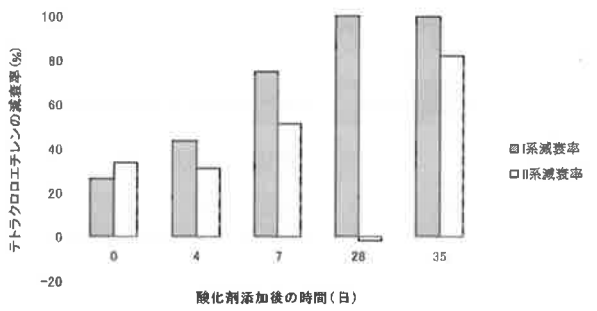


(b) 地下水シス-1,2-ジクロロエチレン減衰率の比較

第3図



(a) 土壤中のシス-1,2-ジクロロエチレンの分解



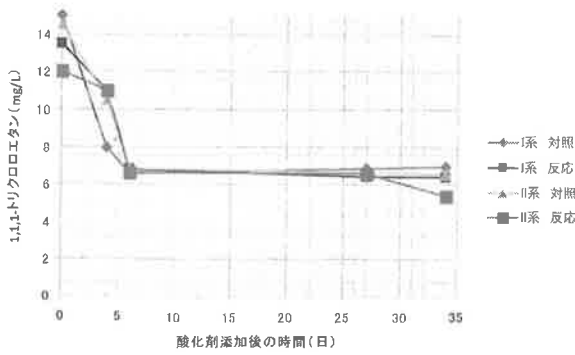
(b) 土壌シス-1,2-ジクロロエチレン減衰率の比較

第4図

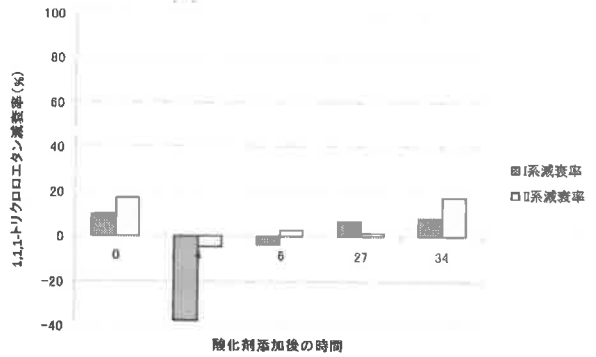
な化学反応と考えると、今回用いた特定有害物質の中で最も酸化分解されやすいcis-1,2-DCEを分解していったためであると考えられる。

(3) 1,1,1-トリクロロエタン

地下水のみの試験系では、I系で7.9%、II系で17.6%程度しか1,1,1-TCAの分解が認められ

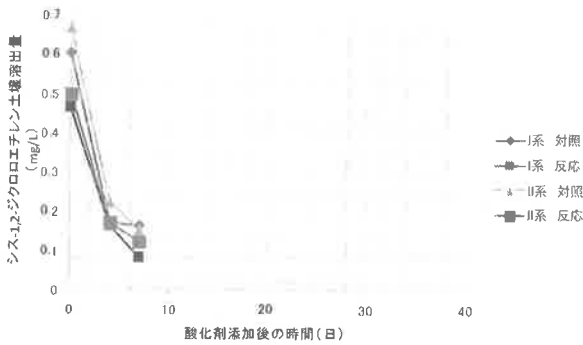


(a) 地下水中の1,1,1-トリクロロエタンの分解

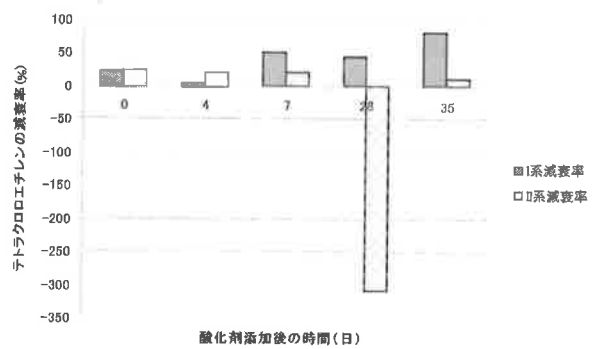


(b) 地下水1,1,1-トリクロロエタン減衰率の比較

第5図



(a) 土壌中の1,1,1-トリクロロエタンの分解



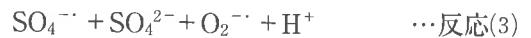
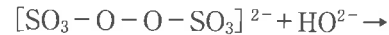
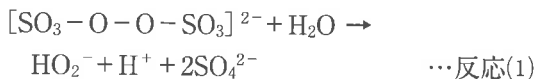
(b) 土壌1,1,1-トリクロロエタン減衰率の比較

第6図

なかった(第5図)。それに対し土壌を用いた試験系では、I系で80.7%、II系で11.1%の1,1,1-TCAの分解が認められた(第6図)。

前記の結果より、反応容器内ではI-S系でのみ、1,1,1-TCAを分解する反応が活発であったことが考えられる。また、I-S系に比較するとわずかではあるが、他の系でも1,1,1-TCAの分解は確認された。この反応は、1,1,1-TCAが塩素化エタン系に属しており酸化反応による分解は難しいことから、還元反応である可能性が高い。

II-GW系およびII-S系における還元反応は、以下の反応⁽²⁾により還元剤であるスーパーオキシドアニオン(以下、 $O_2^{\cdot-}$)が生成され、1,1,1-TCAを還元分解したと考えられる。



反応(2)の酸解離定数(以下、pKa)は11.8であるため、pH11.8未満では、 H_2O_2 は解離しない。この場合には、反応(3)は起こらないため、還元剤である $O_2^{\cdot-}$ は生成されず、強力な酸化剤である OH^{\cdot} が生成される。本試験では、反応溶液のpHを12以上に調整したので、過硫酸イオンの分解時にpHが11.8以上であった際1,1,1-TCAの分解反応が起こったと考えられる。実際に、第5図および第6図では、4日目以降におけるII系の1,1,1-TCA減衰率に大きな増加は認められなかった。

I-GW系およびI-S系における還元反応は、反応溶液中に溶存する遷移金属と過硫酸イオンが

反応することにより生成された還元剤が1,1,1-TCAを還元分解したと考えられる。例えば過硫酸イオンは、二価鉄と以下の反応⁽³⁾を起こすことが知られている。



また、マンガンを含む鉱物が触媒として働く場合は、浄化対象物質が還元反応により分解することが知られている。I-S系でのみ、著しい1,1,1-TCAの分解が確認されたのは、反応容器内土壤に含まれる遷移金属が十分に反応溶液中に溶出し、過硫酸イオンと反応したためと考えられる。

(4) PersulfOxTMの性能評価

PersulfOxTMは、SPSを主成分とし、メタケイ酸ナトリウムと構成される薬剤である（室内試験当時はさらに二酸化ケイ素も含んだ）。本試験の結果では、土壤存在下35日間で、PCEは98.2%、cis-1,2-DCEは99.4%、1,1,1-TCAは80.7%と、塩素化エテン系および塩素化エタン系に対し高い分解性能が確認できた。一方で、地下水のみで行ったI-GW系では、PCEで23.5%、cis-1,2-DCEで59.7%、1,1,1-TCAで7.9%という低い減衰率が確認された。I-GW系における各対象物質の減衰率は、アルカリ性pH活性化法を用いたII-GW系のもの（PCE：28.6%、cis-1,2-DCE：84.4%、1,1,1-TCA：17.6%）より小さい。この結果から、PersulfOxTMによるVOCs分解では、土壤の存在が分解を促進している可能性が高い。土壤には金属鉱物が多く含まれていることがあり、反応溶液中で過硫酸イオンと金属が反応した後も、さらに反応溶液中へ金属を供給していくことが可能である点が、土壤と地下水の違いとして1つ挙げられる。したがって、地下水のみで行ったI-GW系よりI-S系の方が、過硫酸イオンと反応できる溶存した金属が反応溶液中に多かったと考えられる。また、PersulfOxTMは結晶表面を用いて、遷移金属と過硫酸イオン、およびVOCsの反応を補助する働きがある。さらに、II-S系ではpHを12以

上に調整したために反応溶液中に溶存できる金属の量が限られていた可能性がある。前記の通り、PersulfOxTMを用いた試験系の方が、土壤存在下では好条件が揃い、VOCsの分解がすすんだと考えられる。

本試験では、模擬汚染土壤の調製が難しく、全てのVOCsの濃度が相対的に低い範囲で試験が実施された。PCEは0.2mg/L程度、cis-1,2-DCEは0.5mg/L程度、1,1,1-TCAは0.6mg/L程度が初期値となってしまうている。また、土壤溶出量測定のため、密閉している反応容器のキャップを開けてしまっていることから、多くのVOCsが揮発してしまった。したがって、対照試料と反応試料の測定結果には、初期値と35日後の値程の大きな違いは認められない。前記より本試験の結果のみでは、原位置浄化への適用が適切には評価できないため、再度模擬汚染土壤をさらに高い濃度で調製し、揮発の少ない測定方法により、試験を行う必要がある。

2 原位置浄化への適用

PersulfOxTMを用いた原位置浄化工法としては、浄化対象地盤へPersulfOxTMを注入する原位置注入工法（写真1）、浄化対象土壤および地下水へPersulfOxTMを散布または注入し、バ

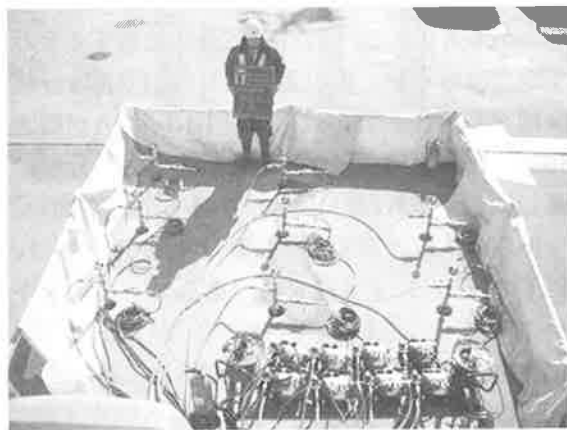


写真1 原位置注入工法の例



写真2 重機を用いた薬剤混合・攪拌工法の例



ックホウ等重機を用いて攪拌・混合を行う原位置攪拌・混合工法(写真2)が想定される。特に、原位置注入工法では、活性化剤を添加する必要のない点および過硫酸イオンが長期間土中に残留できる点でPersulfOx™が扱いやすくなることが期待される。

一方で、PersulfOx™はSPSを主成分とするため、腐食性が高く、酸化力も強力である。したがって、原位置浄化に用いる機材の選定に注意する必要がある。鉄製の機材の消耗は激しいので、避けた方が良い(写真3)。したがって、PersulfOx™と接触する部分において、腐食性および酸化力の強い薬剤に対する耐薬品性の高

い素材が用いられる製品が推奨される。例えば、薬剤を調製するタンクから送液用ポンプをつなぐホースは強化PVC製が良いと考えられる。また、薬剤調製用タンクもプラスチック製のポリタンクや半耐薬性の製品が好ましい。

さらに、作業員の安全衛生および機材を守るため、使用する機材は使い終わる度に水を用いて丁寧に洗浄する必要がある。PersulfOx™を溶解させた直後の水溶液のpHはアルカリ性であるが、しばらく放置した後に、他のSPS製品と同様に水溶液のpHは酸性になり、機材の表面を腐食する。したがって、ポンプやホース内は66から77℃程度の水を循環させる等、1日の中で定期的に丁寧な洗浄を行い、機材への十分なケアを行う必要がある。

□ おわりに

PersulfOx™は、CHPを用いた原位置浄化における土中での酸化剤の残留時間の課題、および活性化SPSを用いた原位置浄化における活性化法の課題を解決できることから、原位置浄化への有効性が期待される薬剤である。本薬剤は、土壌を用いた室内試験により、PCE、cis-1,2-DCE、1,1,1-TCAに対する高い分解性能が、低濃度領域ではあるが確認された。



写真3 SPS水溶液600L程度の送液に使用したポンプ

原位置浄化への適用としては、原位置注入工法および原位置攪拌・混合工法が想定される。いずれの工法を用いる場合にも、PersulfOx™の腐食性および酸化力の高さから、機材の素材の選定や、機材の日常ケアが重要となる。

しかし、塩素化エテン系および塩素化エタン系への高い分解性能に加え、土中での酸化剤の残留時間の課題および活性化法の課題を解決できることから、PersulfOx™は原位置化学酸化工法に有効となる新しい薬剤となることが期待される。

<参考文献>

- (1) Petri BG, Watts RJ, Tsitonaki A, Crimi M, Thomson NR, Teel AL : Fundamentals of ISCO Using Persulfate, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, pp.147-191 (2011)
- (2) Furman OS, Teel AL, Watts RJ : Mechanism of Base Activation of Persulfate, Environmental Science & Technology, Vol. 44, No.16, pp.6423-6428 (2010)
- (3) Petri BG, Watts RJ, Tsitonaki A, Crimi M, Thomson NR, Teel AL : Fundamentals of ISCO Using Persulfate, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, pp.147-191 (2011)

筆者紹介

小川 えみ

(株)アイ・エス・ソリューション
ソリューション営業部
〒101-0041 東京都千代田区神田須田町2-5-2
須田町佐志田ビル9F
TEL : 03-5297-7288
FAX : 03-5297-0242
E-mail : e_ogawa@is-solution.com

和知 剛

(株)アイ・エス・ソリューション
ソリューション営業部
営業部長兼品質管理部長
〒101-0041 東京都千代田区神田須田町2-5-2
須田町佐志田ビル9F
TEL : 03-5297-7288
FAX : 03-5297-0242
E-mail : wachi@is-solution.com

草場 周作

(株)アイ・エス・ソリューション
エンジニアリング部 エンジニアリング部長
〒101-0041 東京都千代田区神田須田町2-5-2
須田町佐志田ビル9F
TEL : 03-5297-7288
FAX : 03-5297-0242
E-mail : kusaba@is-solution.com