

ガソリン汚染土に対する過硫酸塩を用いた化学的酸化処理

Chemical Oxidation Treatment of Gasoline Contaminated Soil Using Sodium Persulfate

吉浪 賢史*1 田中 宏幸*1 川西 順次*2
Satoshi Yoshinami Hiroyuki Tanaka Junji Kawanishi
保賀 康史*1 松久 裕之*1
Yasushi Hoga Hiroyuki Matsuhisa

要旨

短期で処理可能な原位置化学的酸化分解工法の開発を目的として、ガソリンの模擬汚染土を対象に過硫酸塩を用いた処理の浄化効果をラボスケールで検討した。全石油系炭化水素(TPH)濃度 500 mg/kg に調製したガソリン模擬汚染土に、溶液濃度としてそれぞれ7%となるように過硫酸ナトリウム+過酸化水素を添加して試験を行った結果では、初期濃度が環境基準を超過していたベンゼンの溶出量が1回の処理で定量下限値以下となる低減効果を確認し、ベンゼン溶出量低減の促進結果が得られた。また、油臭は3回の処理で4から1に低減され、コントロールでは油臭の変化が無かったことから、過酸化水素に過硫酸ナトリウムを組み合わせる本工法の有効性を確認した。
キーワード：ガソリン汚染土 過硫酸塩 酸化分解 原位置浄化

1. はじめに

鉱物油による土壤汚染において、日本では油汚染対策ガイドライン¹⁾に準拠した対応が一般的である。同ガイドラインにおいては、油膜・油臭による生活環境保全上の支障が問題の契機とされ、全石油系炭化水素 (Total Petroleum Hydrocarbon、以下 TPH と記載) 濃度をその補完手段と位置付けている。また、油汚染対策工法としては、掘削除去のほか熱処理、土壤洗浄、バイオレメディエーション、化学的酸化分解等が挙げられている。

一方、2010年4月の土壤汚染対策法の改正を機にオンサイト処理が期待されており²⁾、短期間で処理可能な化学的酸化分解法が注目されている。

従来、酸化剤には過酸化水素が主に用いられてきた。当社においても、重質油を対象に過酸化水素を利用した化学的酸化分解法(フェントン法)の施工実績があり、TPH濃度については大きな低減効果が得られていないが、環境基準値を超過していたベンゼン溶出量が基準値未満に低減し、油臭が2から1以下に低減している。また、TPHの成分構成比率から、重質成分よりもガソリン留分を含む軽質成分の分解が早いことが確認されている³⁾。

近年、酸化剤に過硫酸塩を利用した事例も増えてきている。過硫酸塩は、過酸化水素より取扱いやすく酸性域以外の条件にも対応可能で、浄化効果も長く持続するという利点を有している。また、過硫酸塩を適用した事例は、有機

塩素系化合物 (Volatile Organic Carbons、VOCs) に対する浄化効果はこれまでも報告されている^{4~6)}が、鉱物油についての検討例⁷⁾はそれほど多くない。

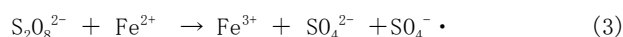
本報告では、ラボスケールでガソリン模擬汚染土に対する酸化分解効果を、フェントン法と、過硫酸塩(過硫酸ナトリウム：以下 NaPS と記載)と過酸化水素(以下 H₂O₂ と記載)を組み合わせる方法との比較により検討した結果を紹介する。

2. 化学的酸化分解の原理

過硫酸塩は水に溶解すると、電子を受容し過硫酸イオン(S₂O₈²⁻)を解離する。過硫酸イオンは、高い酸化還元電位をもっており、式(1)の反応より、汚染物質が分解される。酸化反応と酸化還元電位について以下に示す⁸⁾。



また、過硫酸ナトリウム溶液中に二価鉄(Fe²⁺)が存在することや熱活性条件下によって、硫酸ラジカル(SO₄^{-•})を生成する。その酸化反応と酸化還元電位を以下に示す⁹⁾。



*1 土木事業本部 環境エンジニアリング部 *2 東北支店 土木部

式(2)、(3)のように生成された硫酸ラジカルは、強力な酸化力をもっており汚染物質の分解速度を向上させる効果が期待できる。

また、過硫酸塩の促進化の方法としてH₂O₂の添加が挙げられる。H₂O₂から発生されるヒドロキシラジカルとNaPSの反応による硫酸ラジカル生成や、反応熱による温度上昇によつての促進化が期待できる。

3. 実験方法

市販の珪砂8号を用いて、TPH 500 mg/kg程度になるようにガソリンを添加して模擬汚染土を作製した。実験方法としては、模擬汚染土176gと酸化剤の溶液66mlを500ml容デュランビンに入れ、数回の振とう混合の後20℃の暗所に静置し、バッチ型回分試験で1回/4週間の頻度で溶液の交換(上澄み分約66ml)を計3回行った(図1)。

実験条件は、酸化剤の添加は行わないケース(コントロール)、酸化剤として溶液の濃度がそれぞれ7%となるようにNaPSとH₂O₂を添加したケース(NaPS+H₂O₂系)、H₂O₂のみを溶液の濃度として7%になるように添加したケース(H₂O₂系)の3系列とした。

処理前後の浄化効果を把握するために、土壤のベンゼン・トルエン・キシレン(以下BTXと記載)について溶出量試験(平成15年環告18号、JIS K0125)と含有量試験(底質調査方法、EPA 5030・8015)を行った。また、TPH(TNRCC、1005)・油臭(油汚染対策ガイドライン;6段階臭気強度表示法)・油膜(油汚染対策ガイドライン;ピーカー法)についても分析した。

表1 実験条件

実験系	酸化剤種類	溶液濃度	鉄塩添加
①	添加なし(コントロール)	—	あり
②	過硫酸ナトリウム+過酸化水素(NaPS+H ₂ O ₂)	NaPS 7% H ₂ O ₂ 7%	あり
③	過酸化水素(H ₂ O ₂)	7%	あり

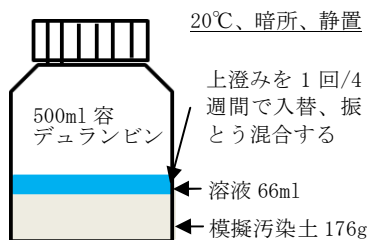


図1 試験装置の概要

4. 実験結果と考察

4.1 BTX

BTXの溶出量の経時変化を図2~4に、BTXの含有量を図5~7に示す。BTXの含有量は、溶出量の低減を確認しても、含有量が高い値を示した場合のリバウンドの潜在的な可能性を検討するため、分析を行った。

NaPS+H₂O₂の実験系では、1回の処理でベンゼンの初期溶出量0.016 mg/Lが定量下限値(0.001 mg/L)まで、トルエン溶出量も1回の処理で定量下限値(トルエン:0.001 mg/L)まで、キシレンの溶出量は2回の処理で定量下限値(キシレン:0.003 mg/L)まで低減した(56日目)。一方、H₂O₂系では、ベンゼンで1回目の処理を行った14日後に僅かにリバウンドによる濃度上昇を確認したが、処理後28日目以降では初期溶出量0.012 mg/Lが定量下限値まで低減した。トルエンにおいては2回目の処理を行うことで、定量下限値まで減少した(56日目)。キシレンは3回の処理で定量下限値(84日目)まで低減した。この低減は、ベンゼンの溶出量28日目までのコントロールのバラツキや溶液交換による挙動と比較しても大きく、酸化剤による分解促進に起因しているものと判断できる。

含有量のNaPS+H₂O₂系においても、1回の処理でベンゼン、トルエンが検出限界値(0.1 mg/kg)まで低減し(28日目)、キシレンは、3回の処理後に検出限界値(0.1 mg/kg)に到達した(56日目)。H₂O₂系では、ベンゼンは1回の処理で(28日目)、トルエン、キシレンでは2回の処理で検出限界値まで低減した(56日目)。

ベンゼンの溶出量・含有量の結果から、トルエン・キシレンと比べて初期値が低く、NaPS添加の有無による分解能力に明確な差は見られなかった。しかし、トルエン・キシレンの溶出量においてNaPS+H₂O₂系ではH₂O₂系よりも低減率が大きく、これらの溶出量低減はNaPS添加による硫酸ラジカル生成や反応熱等による酸化分解促進効果によるものと考えられる。

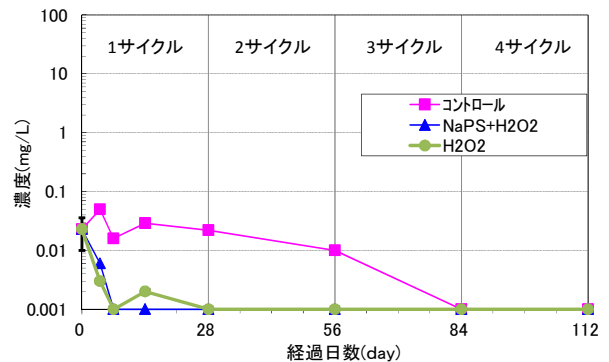


図2 ベンゼン溶出量の経時変化

(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

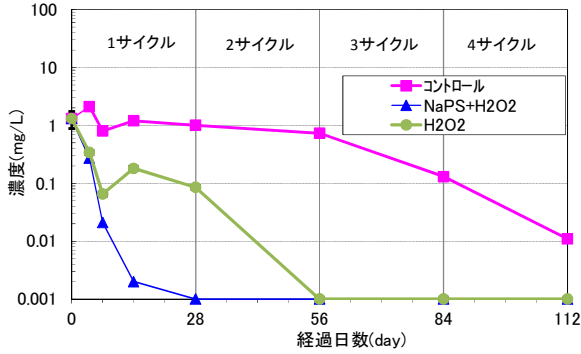


図3 トルエン溶出量の経時変化
(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

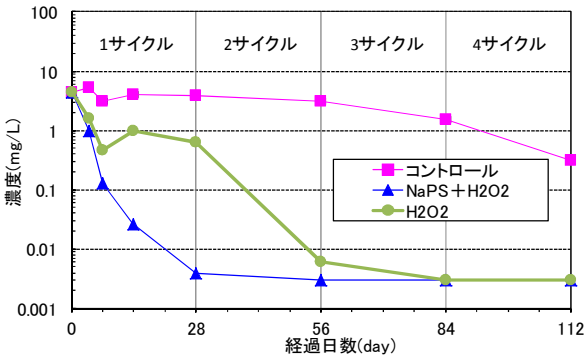


図4 キシレン溶出量の経時変化
(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

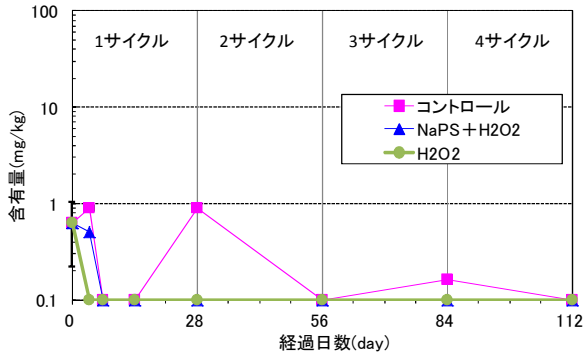


図5 ベンゼン含有量の経時変化
(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

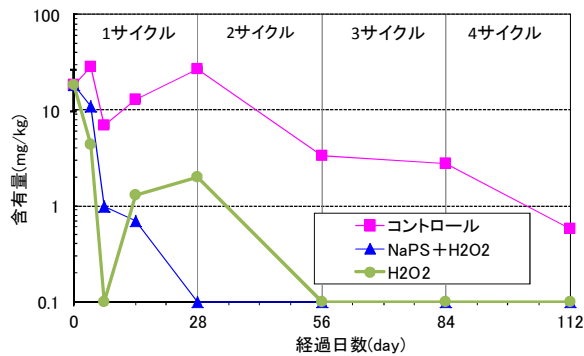


図6 トルエン含有量の経時変化
(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

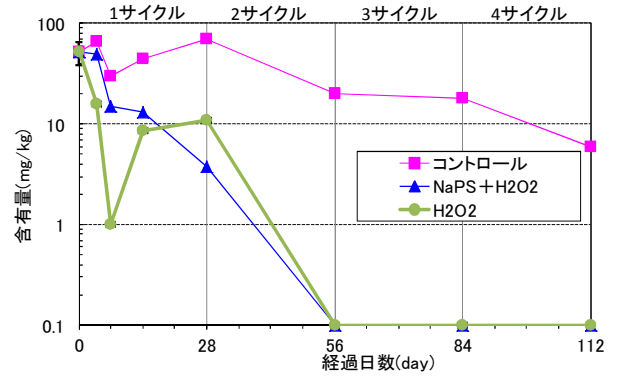


図7 キシレン含有量の経時変化
(エラーバーは初期平均値に対する標準偏差を示す)

4.2 TPH

図8にTPH濃度の経時変化を示す。NaPS+H₂O₂、H₂O₂の両実験系で、1回の処理でTPH初期平均濃度420 mg/kgが半分程度に低減し(28日目)、最終の4回目の処理後では、初期濃度から比べて1/10程度に低減した(112日目)。TPH濃度の低減においては、NaPS添加の有無による明確な差は確認できなかった。

TPHの浄化においては、酸化力の持続性よりも酸化力の強さによる寄与が大きい可能性が考えられる。

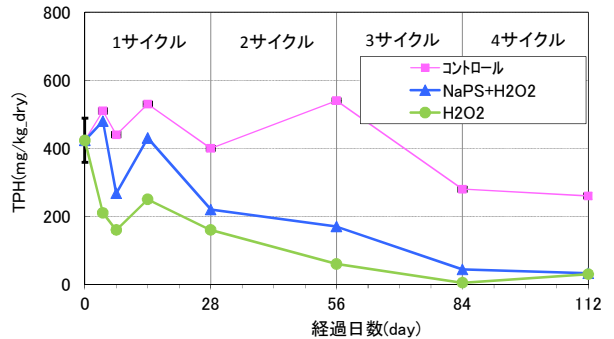


図8 TPHの経時変化
(エラーバーは、初期平均値に対する標準偏差を示す)

4.3 油臭・油膜

土壌の油臭に関しては、コントロールでは初期から3回目の交換まで顕著な変化が見られず、NaPS+H₂O₂、H₂O₂の両実験系では共に2回目の処理後(56日目)から低減した(図9)。3回目の処理後(84日目)からH₂O₂系では、油臭が4から2に低減し、NaPS+H₂O₂系では、4から1に低減した。油臭の原因となる揮発性有機化合物が、NaPSの添加により分解が促進した効果でH₂O₂のみの系より1段階低減したと考えられる。また、油膜は、酸化剤処理による消失は確認できなかった。

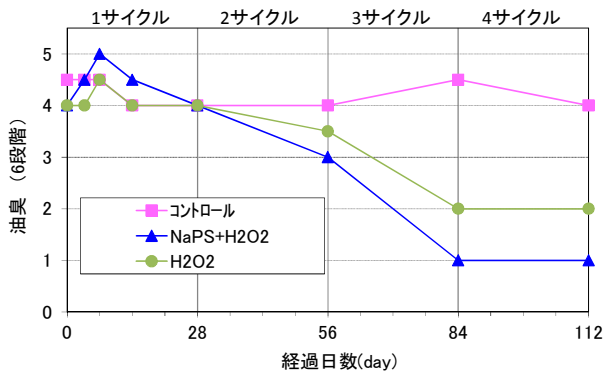


図9 油臭の経時変化

(6名による判定の平均値を0.5刻みで表記した)

5. まとめ

ガソリン模擬汚染土 (TPH 500 mg/kg) に対する化学的酸化処理のラボスケールから得られた結論を以下に示す。

- ① BTXのトルエン、キシレンの溶出量の低減においては、 H_2O_2 に NaPS を組み合わせることにより、1回の処理で定量下限値まで低減した。 H_2O_2 系では2回の処理で定量下限値まで低減し、 H_2O_2 系と比べ促進効果が得られた。また、溶出量・含有量共に数値のリバウンドも確認されなかった。
- ② TPH濃度の低減においては、NaPSの添加による明確な差は得られなかったものの、4回の処理で初期値と比べて1/10程度まで低減した。
- ③ 油臭は、 H_2O_2 に NaPS を組み合わせることで4から1に低減し、フェントン法と比べて促進効果が得られた。

過硫酸塩を用いた化学的酸化処理は、上記のように比較的短期で処理でき、フェントン法と比べて効果の持続期間が長いため、リバウンド抑制効果に優れた原位置浄化工法として期待できる。ただし、その浄化効果は現地土壌の性状やpH緩衝作用、地下水の流動等の要因にも左右されるため、今後は現場実験を実施し、適用性の検討を行いたい。

参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局土壌環境課：油汚染対策ガイドライン-鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方-、2006.3
- 2) 保賀康史：いま注目される「オンサイト浄化技術」その特徴と現状、ENECO、pp.104-105、2010.4
- 3) 田中宏幸、岡彰紀、木曾伸一、佐藤健太：重質油汚染土壌に対するフェントン処理における油臭低減効果の検討、土木学会第65回年次学術講演会講演集、pp.549-550、2009.9
- 4) 伊藤豊、大石雅也、根岸昌範：過硫酸塩を用いた酸化分解法の基礎的研究、土壌環境センター技術ニュース、No.16、pp.1-8、2009.8
- 5) 鈴木義彦、石田浩昭：過硫酸塩を用いた原位置酸化分解法による地下水汚染の浄化、第15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、pp.71-74、2009.6
- 6) 野本岳志、田熊康秀、辻哲廣、江口正浩：過硫酸塩を用いた酸化分解促進法の基礎的研究、土壌環境センター技術ニュース、No.17、pp.17-22、2010.5
- 7) 大澤武彦、角田真之、西村実：化学酸化剤としてのアルカリ活性化過硫酸ソーダのVOCなどに対する分解と浄化適用性、第15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、pp.33-38、2009.6
- 8) The Interstate Technology & Regulatory Council In Situ Chemical Oxidation Team : Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater、Second Edition、2005
- 9) Philip A. Block, Richard A. Brown, David Robinson : Novel Activation Technologies for Persulfate In Situ Chemical Oxidation、Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated Recalcitrant Compounds、2004
- 10) Cheju Liang, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, Kenneth L. Sperry : Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE II. Activated by chelated ferrous ion、Chemosphere 55、2004