各種酸化剤によるベンゼン汚染土壌の処理条件の検討

（株）竹中工務店　　正会員　○奥田　信康

１．はじめに

複数の有害物質により汚染された土壌の処理を行う場合、適切な浄化剤および分解条件の選定が重要である。本稿では、ベンゼン（以下、Bz）汚染土壌を対象として原位置酸化処理の適用条件検討経緯およびその結果について報告する。処理対象土壌は油分を含む粘性土であり、Bz 以外にトルエン（Tol）、トリクロロエチレン（TCE）が混在する。この土壌に対し適切な酸化処理条件を 3 種類の酸化剤と pH 調整剤の組み合わせの中から選定するために、模擬汚染水および実汚染土壌を用いた分解試験を実施した。

２．酸化剤の特徴

原位置酸化処理に適用可能な酸化剤は、過酸化水素、過硫酸塩、過マンガン酸塩である。各酸化剤の反応式および酸化電位[1)]を表-1 に示す。過酸化水素は酸性領域で鉄塩と共存することで強い酸化力が得られるが反応持続期間が短い、過硫酸塩は中性域でも効果を発揮し鉄塩やアルカリ剤を加えると反応が活性化される、過マンガン酸塩は広い pH 領域で使用でき長期間酸化力が維持されるという特徴がある。

表-1　各種酸化剤の主な反応式および酸化電位

酸化剤	主な酸化反応式	酸化電位(反応元物質)	反応持続期間
過酸化水素	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $2\cdot OH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.8V（過酸化水素） 2.8V（ヒドロキシラジカル）	数分～数時間
過硫酸塩	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ $\cdot SO_4^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.1V（過硫酸塩） 2.6V（硫酸ラジカル）	数時間～数週間
過マンガン酸塩	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.7V（過マンガン酸イオン）	3 か月間以下

３．試験方法

3.1　模擬汚染水を用いた各種酸化剤・pH 調整剤の比較試験

過酸化水素および過硫酸塩を活性化するために鉄塩等を加え処理時の pH を酸性状態とすると、処理対象土の重金属類溶出量が増大する可能性がある。抑制方法として、酸化マグネシウム(以下、MgO)粉末（飽和溶液 pH 10.5）を少量添加する方法がある。MgO の添加が酸化分解に及ぼす影響を把握するために、VOC 23 種メタノール標準液を用い各々1mg/L を含む模擬汚染水を作成し、過酸化水素(500mM)＋硫酸第一鉄(11mM)、過硫酸ナトリウム(50mM)＋硫酸第一鉄(11mM)、過マンガン酸カリウム(50mM)の条件で添加 24 時間後に残留する VOC 濃度を測定した。pH 調整剤として MgO 粉末を添加した場合と添加しない場合での分解効果を比較した。

3.2　各種酸化剤による土壌処理試験

油臭の強い Bz 汚染土壌を用い分解試験を行った。試験ケースおよび薬剤条件を表-2 に示す。処理前土壌の性状は、含水比 25%、75μm 以下の細粒分含有量 65%のシルト、油分濃度 TPH700mg/kg、土壌溶出量は Bz 1.4mg/L、Tol 1.9mg/L、TCE 0.018mg/L であった。汚染土壌に所定量の薬剤を混合し、手早く 100ml 容量ガラスねじ口瓶に隙間なく充填し、暗所室温にて保管した。薬剤混合日から過硫酸塩、過マンガン酸塩は 1 日後、7 日後、24 日後に、過酸化水素は 1 日後に土壌溶出量（環告 18 号）を測定し、各種酸化剤による分解効果の把握を行った。

表-2　土壌処理試験条件（湿潤土壌 1kg あたりの薬剤添加量）

酸化剤	過硫酸ナトリウム			過マンガン酸カリウム			過酸化水素	
ケース名称	S130+	S40+	S40	M200＋	M60+	M60	F920	F280
酸化剤濃度	130mM	40mM	40mM	200mM	60mM	60mM	920mM	280mM
硫酸第一鉄	11mM	11mM	11mM				11mM	11mM
酸化ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	110mM	110mM		110mM	110mM			
混合後pH	8.22	6.00	3.07	10.02	10.26	7.49	3.90	4.10

キーワード　酸化剤、ベンゼン、分解条件

連絡先　〒270-1395 千葉県印西市大塚 1-5-1 (株)竹中工務店 技術研究所 奥田信康 TEL:0476-46-1700 FAX:0476-47-7333

４．試験結果

4.1　模擬汚染水の試験結果（表-3）

各種酸化剤による分解結果について概説する。過酸化水素は、Bz、1,3-ジクロロプロペン(1,3-DCP)、Tol が初期濃度の 0.1%に、TCE、ジクロロエチレン(DCE)類が 1~3%に低減した。しかし、pH 調整剤として MgO を添加すると、大幅に酸化分解反応が阻害されることが確認された。過硫酸塩では、pH 調整剤の有無の違いは無く、Bz、1,3-DCP、Tol が 0.1%程度まで低減し、TCE、DCE 類、PCE が 1~10%程度に低減した。過マンガン酸塩では、pH 調整剤の有無の違いは無く、DCE 類、TCE、PCE が初期濃度の 0.1%程度となったが、Bz は低減しなかった。

表-3　各種酸化剤の分解特性試験結果（処理後残留濃度 mg/L）

酸化剤種類(濃度)	H_2O_2+Fe^{2+}(500mM)		$Na_2S_2O_8$+Fe^{2+}(50mM)		$KMnO_4$(50mM)	
酸化マグネシウム粉末	なし	添加	なし	添加	なし	添加
ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ	0.2	0.7	1.0	0.9	1.0	1.0
ｸﾛﾛﾎﾙﾑ	0.5	0.6	1.0	0.9	1.0	1.0
四塩化炭素	0.6	0.7	1.2	1.2	1.2	1.2
ﾌﾞﾛﾓｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ	0.6	0.7	0.7	0.7	1.0	1.1
ｼﾞﾌﾞﾛﾓｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.9	0.8	0.8	0.9	1.1	1.1
1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.02	0.6	0.1	0.1	<0.001	<0.001
C-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.01	0.7	0.005	0.008	<0.001	<0.001
T-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.01	0.6	0.03	0.04	<0.001	<0.001
ﾄﾘｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.03	0.5	0.02	0.03	0.001	0.001
ﾃﾄﾗｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ	0.09	0.6	0.1	0.1	0.002	0.002
1,1,1-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.6	0.9	1.2	1.1	1.1	1.1
1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.01	0.8	1.1	0.9	1.0	1.1
1,2-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾊﾟﾝ	0.03	0.6	1.0	0.9	1.0	1.0
1,1,2-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ	0.7	0.8	1.0	0.9	1.0	1.0
C-1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ	0.002	0.6	<0.001	<0.001	0.01	0.01
T-1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ	0.001	0.7	0.002	0.001	0.01	0.01
ﾍﾞﾝｾﾞﾝ	0.001	0.5	<0.001	0.001	1.0	1.0
ﾄﾙｴﾝ	0.004	0.6	<0.001	0.001	0.4	0.4

4.2　実汚染土壌の試験結果

図-1～図-3 に Bz、Tol、TCE の土壌溶出量の測定結果を示す。Bz に対しては、過酸化水素が最も有効であり、1 日後に初期濃度の約 1/100 まで低減した。次に有効であったのは MgO を加えた過硫酸 130mM のケースにて 24 日目で、初期濃度の 2.2%に低減した。過マンガン酸塩では、顕著な濃度低減は認められなかった。Tol に対しても有効な薬剤は、過酸化水素であった。過硫酸塩、過マンガン酸塩では顕著な濃度低減は認められなかった。

TCE に対して有効な薬剤は、過マンガン酸塩であり、添加量に比例して高い分解効果が認められ、MgO 添加の有無の影響は無かった。過酸化水素、過硫酸塩では初期濃度の半分程度に低減した。

全ての酸化剤が対模擬汚染水よりも、油臭の強い Bz 土壌での分解効果が減衰する結果となった。

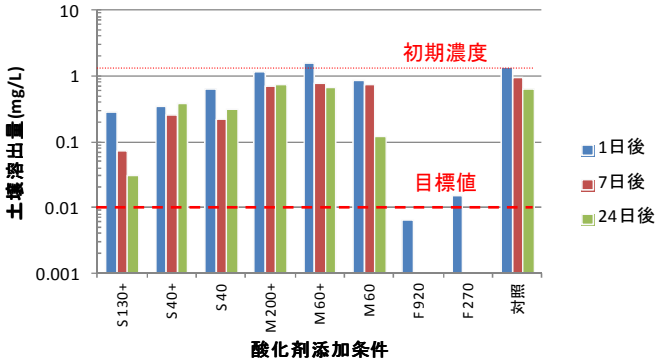

図-1　土壌処理試験結果（Bz）

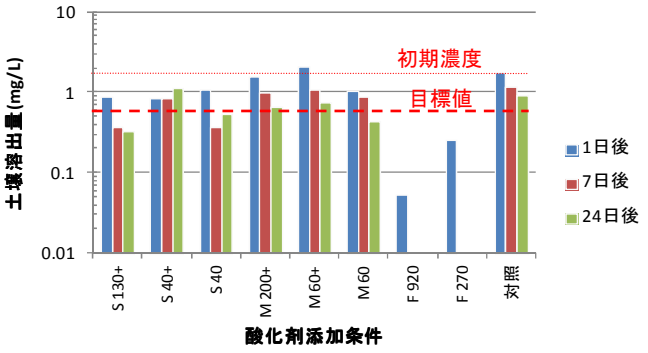

図-2　土壌処理試験結果（Tol）

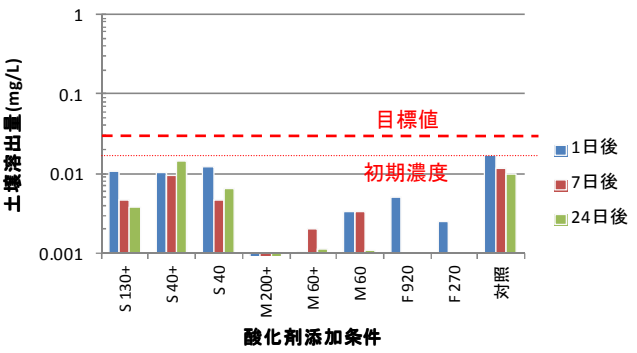

図-3　土壌処理試験結果（TCE）

５．まとめ

① 過酸化水素では MgO の併用は不可。過硫酸塩、過マンガン酸塩は MgO の併用が可能であった。

② 過酸化水素は、Bz、Tol の酸化分解に有効。

③ 過硫酸塩は、Bz、Tol の酸化分解が可能であったが、過酸化水素よりも分解速度が遅かった。

④ 過マンガン酸塩は、TCE 等の塩素化エチレン類の酸化分解に有効であった。

参考文献

1) Scott G. Huling1 and Bruce E. Pivetz. 2006. Engineering Issue Paper: In Situ Chemical Oxidation , EPA 600-R-06-072 , pp2 : http://www.clu-in.org/techfocus/default.focus/sec/In_Situ_Oxidation