

VOCに対する微加熱酸化分解法の適用性検討

大成建設(株) 環境本部 正会員 ○伊藤 豊
 大成建設(株) 環境本部 大石 雅也
 大成建設(株) 技術センター 正会員 根岸 昌範
 大成建設(株) 環境本部 正会員 樋口 雄一

1. はじめに

揮発性有機化合物(VOC)による土壌・地下水汚染に対する浄化措置として、近年では原位置化学的酸化分解法が比較的高濃度の汚染に対して、従来の工法に比べて短期間で汚染負荷を低減するためのツールとして実際の浄化に適用される事例が増えている。

一方で、各種酸化剤のラジカル生成反応による酸化分解効果は強力であるが、一部の化合物に対しては効率的な分解効果が得られない。全般的に、クロロエチレン類やBTEX, PAHsなどに対する分解性は良好であるが、クロロエタン系の化合物は酸化分解が比較的難しい対象物質であることが報告されている¹⁾。

酸化剤の一種である過硫酸塩(例:過硫酸ナトリウム)は、45℃程度に微加熱することによりVOCに対する分解活性が上昇することが報告されており²⁾、本報告ではクロロエタン系あるいはクロロメタン系化合物を対象として、微加熱による分解反応促進効果等について室内試験を実施し、化学的酸化分解技術の適用物質拡大について検討したものである。

2. 試験方法

(1) 発熱量試験

地下水を微加熱するために、化学的なフェントン反応自体の反応熱を利用して地下水を原位置で微加熱する方法を選び、まず、フェントン反応による発熱量を把握することを目的に発熱量試験を実施した。

発熱量試験の条件を表-1に示す。発熱量試験は、内容量125mLのガラス製ネジ口瓶に蒸留水と35%過酸化水素水(以下、H₂O₂)を所定量添加した後、触媒として硫酸第一鉄を添加した。ねじ口瓶に蓋をした後、デジタル温度計の温度センサーを差し込み温度の測定を5秒間隔で実施した。

表-1 発熱量把握のための試験条件

ケース	過酸化水素濃度(%)	試験溶液量(mL)
1	9	50
2	17.5	
3	26	
4	35	

(2) 分解試験

分解試験は、過硫酸ナトリウム(以下、SPS)による分解が困難と予想される四塩化炭素(以下、CTC)、ジクロロメタン(以下、DCM)、1,2-ジクロロエタン(以下、DCA)及び1,1,1-トリクロロエタン(以下、MC)を対象に行なった。試験は、対象とする汚染物質を濃度10mg/L程度になるよう調整した模擬汚染水を内容量125mLの茶褐色バイアル瓶に50mL分取し、SPSと硫酸第一鉄、H₂O₂を所定の濃度になるよう添加した後、セプタムとアルミシールにより密栓した。60℃まで微加熱した条件下で分解を行なうと、相当な分解率の向上が見込まれるとの報告があり(50℃条件の十数倍程度)³⁾、バイアル瓶を60℃に設定した恒温槽内で静置して、汚染物質濃度の経時変化を測定した。VOC濃度の測定は、GC/MS(Agilent社製)を使用したヘッドスペース法により行なった。

3. 試験結果

(1) 発熱量試験

過酸化水素の濃度に比例してピーク温度が上昇し、図-1からわかるようにピーク温度で60℃(温度上昇量として40℃)程度を実現するには、過酸化水素濃度として10数%が必要となる結果となった。

キーワード 微加熱酸化分解, VOC, 過硫酸ナトリウム

連絡先 〒163-0606 東京都新宿区西新宿1-25-1 大成建設(株)環境本部 TEL 03-5381-5194

今回の試験による温度上昇量から試算したモルあたり発熱量は、突沸状態になった Case 4 を除き 50 kJ/mol 程度となった。この発熱量は概ね数十 L の H_2O_2 で地盤 1 m^3 の間隙水を 60°C まで微加熱できるレベルに相当する。

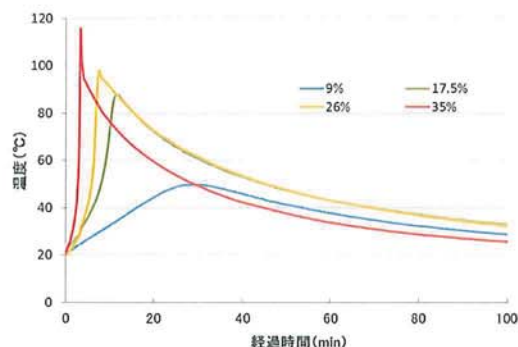


表 3.1 発熱量試験のまとめ

Case No.	1	2	3	4
H_2O_2 濃度 (%)	9	17.5	26	35
温度上昇量 ($^\circ\text{C}$)	29.5	65.6	77.0	93.8
発熱量 (kJ/mol)	48.2	53.6	42.0	38.3

図-1 H_2O_2 濃度と温度変化

(2) 分解試験

60°C の微加熱条件下で CTC, DCM, DCA 及び MC の 4 物質について、微加熱した条件下での酸化分解試験を実施した結果を図-2~4 に示す。DCA 及び DCM については、 60°C の微加熱条件下において、SPS と硫酸第一鉄を併用した SPS の酸化分解により、約 6 時間で不検出のレベルまで分解を行なうことが可能であった。CTC は、過酸化水素水を使用したときに最もよく分解し、48 時間後に約 85% の分解率が確認された。MC に関しては、SPS, 過酸化水素水及び硫酸第一鉄を併用したときに最もよく分解し、48 時間後に約 75% の分解率が確認された。

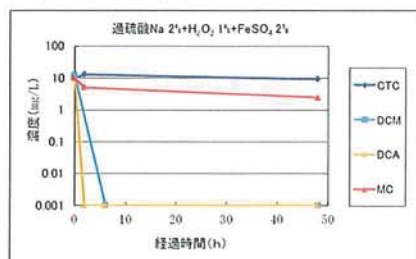


図-2 微加熱酸化分解結果①

(過硫酸ナトリウム+ H_2O_2 +硫酸第一鉄)

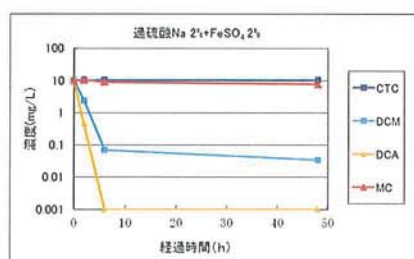


図-3 微加熱酸化分解結果②

(過硫酸ナトリウム+硫酸第一鉄)

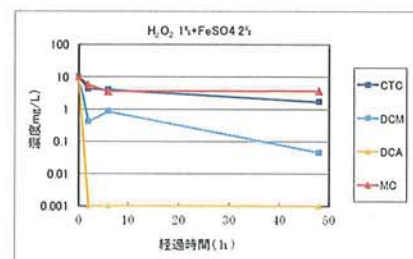


図-4 微加熱酸化分解試験結果③

(H_2O_2 +硫酸第一鉄)

4. まとめ

地下水を 60°C 程度に微加熱し、その後に過硫酸塩を注入することで、これまでは実用的な分解効果が得られなかったクロロエタン類やクロロメタン類に対しても効果的な酸化分解が可能であることがわかった。

今後、化学的酸化分解法の対象物質適用性拡大に向けて、土壌系での評価試験やフィージビリティスタディなど、より詳細な検討を進めていく予定である。

参考文献

- 1) ITRC (2005), Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd edition, pp.17
- 2) Philip A. Block, Richard A. Brown, David Robinson (2004), Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation, Preprint: Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, pp.2
- 3) Chenju Liang, Clifford J. Bruell (2001), Kinetics of Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA), The First International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Niagara Falls, Ontario, Canada, June 25-29, pp.15