

オゾンガススパーキングによる地下水 VOC 浄化検討

Development of the Technology for removal of VOC in Groundwater by Ozone Gas Sparging

○松浦洋航*・山内登起子*

* : 三菱電機株式会社

論文要旨

揮発性有機塩素化合物(VOC)分解に寄与するオゾンの割合を向上することを目的として、炭酸ガスを直接混合したオゾンガスを地下水に注入するオゾンガススパーキング(OGS)処理を行い、地下水中のシス-1,2-ジクロロエチレン(*cis*-1,2-DCE)およびトリクロロエチレン(TCE)の浄化効果を評価した。実証サイトにおいてエアスパーキング(AS)処理との比較試験を行い、約3ヶ月間のOGS処理によりAS処理と比較して短時間で地下水中のVOC濃度を環境基準値以下に低減できることを確認した。

キーワード : オゾン, ガススパーキング, VOC 浄化

1. はじめに

2010年度に改正された土壤汚染対策法では、一定規模(3,000 m³)以上の土地形質を変更する場合、あるいは土壤汚染の可能性のある場合等に、土壤汚染状況の調査・報告が土地所有者に義務付けられた。VOCによる土壤汚染サイトでは、生産・使用履歴がほとんどない *cis*-1,2-DCE およびクロロエチレン(VC)が地下水中に高濃度で検出される場合がある¹⁾。これらは、テトラクロロエチレン(PCE)およびTCEが、土壤中の微生物によって脱塩素化された分解生成物である。当社では、これらのVOCによる地下水汚染の浄化方法として、高い酸化力を有するオゾンガスを地下水中に注入するOGS技術を開発している。本開発手法では、オゾンの自己分解を抑制し、VOC分解に寄与するオゾンの割合を向上することを目的として、オゾン処理を行う領域のpHを下げる操作を行う。模擬地下水を用いた上記の検討において、オゾン注入時に無機炭酸塩を添加することで、*cis*-1,2-DCEの分解が促進される傾向を確認している²⁾。そこで、実証試験サイトに浄化試験装置および浄化エリアを設置し、無機炭酸塩の代わりに炭酸ガスを直接混合したオゾンガスを地下水に注入するOGS処理を行い、地下水の*cis*-1,2-DCEおよびTCE浄化効果を評価した。

2. 実験手法

2.1 浄化エリア

本試験では、OGS処理とAS処理の浄化エリアおよび試験装置を設置し、各処理方式での浄化性能を比較した。浄化対象の地下水は、第一帯水層(GL-4.7 m)のシルト混じりの砂礫層にあり、浄化エリアの平常時の地下水流速は概ね1.2 m/年であった。図1に示すように、各浄化エリアは4.0 m 四方(16 m²)とし、スパーキング井戸3本、観測・吸引井戸1本および吸引井戸6本を備えた。各スパーキング井戸のガス到達範囲は半径1.0 mで、その範囲が重複する中心部に観測・吸引井戸を配置した。各井戸の深さは、スパーキング井戸5.0 m、観測・吸引井戸4.7 m、吸引井戸2.0 mとした。各井戸の上端部側面は、試験装置とガス配管で接続されており、上端部はねじ式の蓋を用いて各井戸内の気密性を確保した。

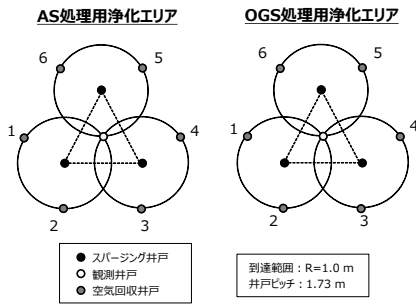


図 1. 浄化エリアの各井戸の配置

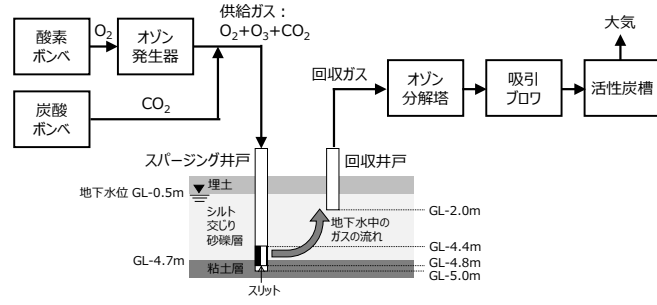


図 2. OGS 処理装置のフロー図

2.2 試験装置

図 2 に試験装置の構成を示す。OGS 処理においては、酸素ガスを原料としてオゾン発生器(三菱電機製)から生成されたオゾンガスと、ポンベから供給された CO₂ ガスを所定流量で混合させ、混合ガスをスパージング井戸の下部に設置されたスリットから地下水中に供給した。また、供給後に地表付近に到達したガスは、吸引ブローアを用いて観測・回収井戸および回収井戸を介して浄化エリアから回収した。AS 処理においては、コンプレッサーで生成した圧縮空気をスパージング井戸から地下水中に供給し、OGS 処理と同様に吸引ブローアを用いて地表付近に到達した空気を浄化エリアから回収した。

2.3 試験条件

- 1) 動作条件：本実証試験では、1 日 8 時間の間欠運転を 3 日/週の頻度で 2021 年 2 月から 5 ヶ月間実施した。OGS 処理および AS 処理におけるガス供給量は、各浄化エリアともにスパージング管 1 本あたり 5.0 L/min、管 3 本の合計で 15.0 L/min に設定し、OGS 処理用の浄化エリアに供給するガスは、オゾン発生器から供給するオゾンガス 13.5 L/min と、オゾンの自己分解を抑制する目的で供給する炭酸ガス 1.5 L/min を混合して供給した。また、オゾン発生器で生成するオゾン濃度は、炭酸ガス混合後の濃度が 140 g/Nm³ となるように 155 g/Nm³ とした。
- 2) 評価項目：本実証試験では、OGS 処理および AS 処理による地下水の *cis*-1,2-DCE 浄化効果を評価するために、観測井戸から間欠運転における処理前後の地下水を採水し、地下水中の *cis*-1,2-DCE 濃度を測定した。測定装置は、ページ&トラップ濃縮導入装置(AquaPT AS 6100：ジューエルサイエンス製)を搭載した GC/MS 分析装置(GC/MS-QP2010Ultra：島津製作所製)を使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 AS 処理による *cis*-1,2-DCE 浄化効果

図 3 に AS 処理を行った浄化エリアの処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化とその期間における降水量を示す。試験開始前の 1/12~1/31 の地下水濃度を測定してリファレンスを取得後、2/1 以降に AS 処理を開始した。本試験においては、AS 処理直後の *cis*-1,2-DCE 濃度は AS 開始直前の濃度と比較して、1~2 mg/L 程度増加する傾向を示した。この原因として、AS 処理により供給された空気が地下水中の土壌に接触した際に土壌中の VOC が地下水中に溶出した一方で、AS による VOC の物理的な揮発除去量が土壌からの溶脱量を下回ったためと考えられる。AS 処理においては、処理前後で地下水中の VOC 濃度が低下することが一般的に多く報告されているが³⁾、今回の実証試験においてはガス供給量が一般的なスパージング処理より少なかったため上記の結果となったと示唆される。また、実証試験開始前後の 1 か月間は、浄化エリアにおける降水量は少なく、地下水流速も安定していたため、浄化エリアの地下水流向の上流部に位置する比較的高濃度の汚染源からの VOC 流入量も大きな変動はなく、上記の *cis*-1,2-DCE 濃度の増加は AS 処理によるものと考えられる。

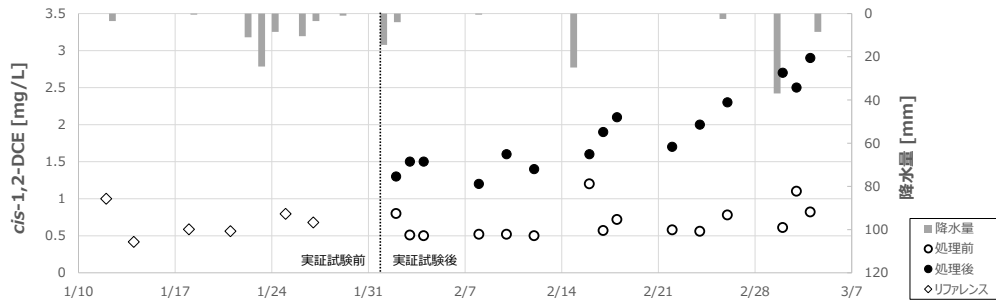


図 3. AS 処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化 (1/12~3/6)

AS 処理完了から次の処理までの休止期間において、地下水中の *cis*-1,2-DCE 濃度はリファレンス濃度程度まで低下する傾向を示した。これは、AS 処理によって土壌から溶出した VOC が、休止期間中に再度土壌に吸着されたためと考えられる。

3.2 OGS 処理による *cis*-1,2-DCE 浄化効果

図 4 に OGS 処理を行った浄化エリアの試験前後 1 か月間の *cis*-1,2-DCE の濃度変化を示す。OGS 処理では AS 処理とは異なる傾向を示し、地下水中の *cis*-1,2-DCE 濃度は 0.10~0.15 mg/L 程度減少した。OGS 処理用の浄化エリアにおいて土壌からの VOC 溶出の有無を確認するため、AS 処理用の浄化エリアと同様に、2/22~26 の期間は OGS 処理用の浄化エリアにオゾンではなく空気を供給する運転を行った。その結果を図 5 に示す。オゾンを経由しない条件においては、OGS 処理用の浄化エリアにおいても *cis*-1,2-DCE 濃度が 0.6~1.0 mg/L 増加する傾向を示した。この結果から、OGS 処理による *cis*-1,2-DCE 濃度の低減はオゾンでの分解作用によるものであり、図 6 に示すように、土壌から地下水に溶出した VOC が短時間でオゾンにより分解されることによって、OGS 処理直後に地下水中の VOC 濃度が低下したと考えられる。

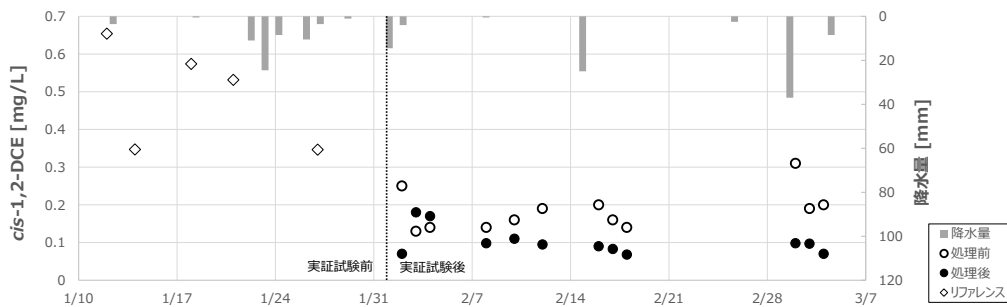


図 4. OGS 処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化 (1/12~3/4)

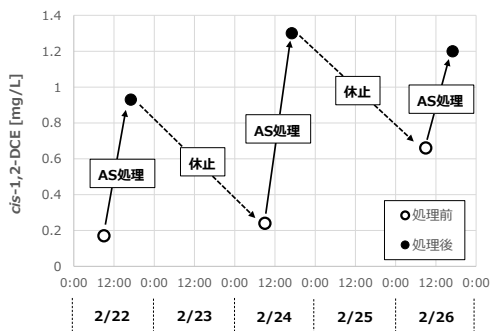


図 5. OGS 処理用浄化エリアに AS 処理した際の処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化 (2/22~2/26)

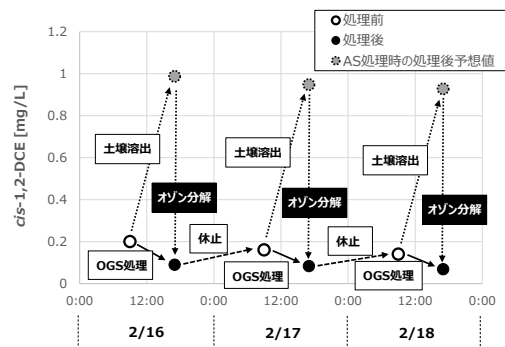


図 6. OGS 処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化と想定されるオゾン分解量 (2/16~2/18)

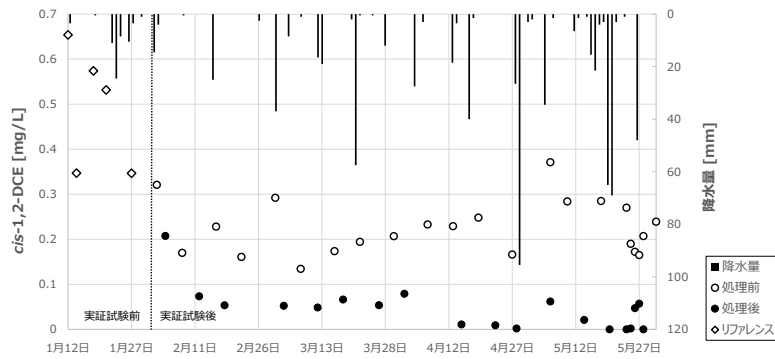


図7 OGS 処理前後の *cis*-1,2-DCE の濃度変化 (1/12~6/1)

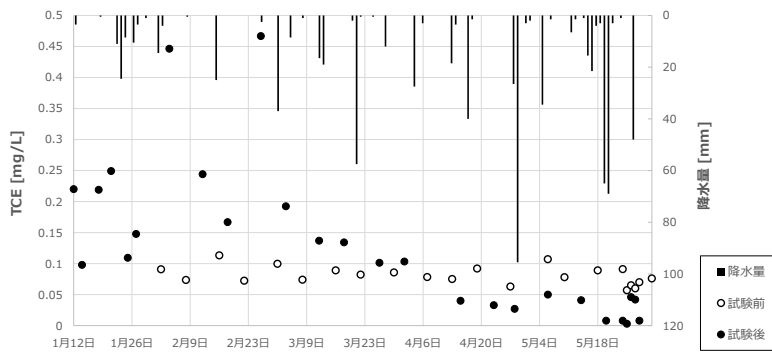


図8 OGS 処理前後の TCE の濃度変化 (1/12~6/1)

図7に、実証試験期間全体のOGS処理を行った浄化エリアにおける *cis*-1,2-DCE の濃度変化を示す。長期的なOGS処理により地下水中の *cis*-1,2-DCE 濃度は環境基準値 0.04 mg/L 以下に低減可能であることが確認された。4/15以降の試験後の濃度は安定して環境基準値以下を記録したが、一部5/6および5/26-27に関しては環境基準値をやや超える濃度となった。これは、試験前の大雨の影響で地下水流速が通常の2~4倍まで増加し汚染源からのVOCの流入量が多くなったためと考えられる。

また図8に、実証試験期間全体のOGS処理を行った浄化エリアにおけるTCEの濃度変化を示す。*cis*-1,2-DCEと比べて時間を要するが、長期的なOGS処理により地下水中のTCE濃度においても環境基準値 0.01 mg/L 以下に低減可能であることが確認された。

4. まとめ

OGS処理による地下水中の *cis*-1,2-DCE と TCE 浄化効果検証を目的に5か月間の実証試験を実施した。比較試験として実施したAS処理においては、処理後の濃度が増加した一方で、OGS処理においては、処理前後で濃度は低下し、長期的な処理により地下水中のVOC濃度を環境基準値以下に低減できた。本試験の結果から、炭酸ガスを混合したオゾンを低流量で帯水層に供給することで、地下水中の *cis*-1,2-DCE および TCE 濃度を短時間で低減できることが示された。

参考文献

- 1) 平田健正, 中島誠(2012): 最新の土壌・地下水汚染原位置浄化技術、シーエムシー出版
- 2) 山内登起子, 林佳史, 野田清治, 勝又典亮(2019): オゾン処理による地下水中のVOC分解, 第28回日本オゾン協会年次研究講演会, 55-58.
- 3) 江種 伸之, 平田 健正, 福浦 清, 松下 孝(1998): 地下水へ注入された空気による水質回復の効果について、地下水学会誌、第40巻第4号、417-428.