

# 揮発性有機化合物による汚染土の修復に関する研究

—油汚染土の加熱・吸引カラム実験—

三浦俊彦 久保博  
川地武

## Remediation of Contaminated Soil with Volatile Organic Compounds

— Column Tests of Vapor Extraction with Heating of Oil Contaminated Soil —

Toshihiko Miura Hiroshi Kubo  
Takeshi Kawachi

### Abstract

Soil vapor extraction (SVE) may be an in situ technology that comes closest to being a universal solution for remediation of soils contaminated with volatile organic compounds. However, it takes a lot of time to complete remediation with this method. SVE combined with heating is designed to reduce remediation time. But this technology has not yet been put to practical use because no effective heating method has been developed and heating effect has not been evaluated. To investigate the effect of heating on remedial efficiency, a small-size column test was carried out under fixed heat and suction conditions. The results show that the volume of ventilation needed to remove kerosene decreased by approximately nine tenth as the temperature rose from 20°C to 50°C. Based on the relation of temperature and vapor pressure, we propose a remedial model equation of a volatile organic compound under heat and suction conditions, and verify it using experimental results for kerosene.

### 概 要

揮発性有機化合物（有機塩素化合物や灯油など）によって汚染された地盤を原位置において、浄化する技術としては、土壌ガス吸引工法が一般的である。しかし、この工法は浄化に多くの時間を必要とする問題点がある。そのため、加熱併用の技術が知られているが、効果的な加熱方法や加熱併用効果の定量的評価などの研究が少ないため、概念的な技術にとどまっている。そこで本研究では、吸引工法における加熱併用の効果を調査することを目的として、一定の加熱・吸引条件のもと、灯油汚染土を使用した小型カラム実験を行った。その結果、温度を20°Cから50°Cに上げることで、灯油の除去に必要な通気量は約1/10に減少した。また、温度と蒸気圧の関係に着目して、加熱・吸引における揮発性有機化合物の除去モデル式を考案するとともに、実験結果を用いて式の検証を試みた結果、妥当性を確認できた。

### 1. はじめに

現在、揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染が多数確認され、環境保全上の重要な課題の一つとなっている。なかでもトリクロロエチレン（TCE）やジクロロメタン等の揮発性有機塩素化合物や、灯油、ガソリン等の揮発性炭化水素化合物は、近年大きな社会問題となっている。土壌に混入した揮発性有機化合物は、その高い揮発性のため、土壌内でガスとして拡散したり、地下水に溶解し、地下水の流れとともに移動するため、時間の経過とともに汚染が広範囲に及ぶ特徴を持つ。その浄化技術の確立が急務であるが、揮発性有機化合物の汚染が顕在化してきたのがこの10年ほどであり、決め手になる技術がないため、現在においても新しい技術の開発が続けられている。

揮発性有機化合物の汚染地盤を原位置で浄化する技術

としては、土壌ガス吸引工法が広く用いられている。しかし、この工法は浄化に多くの時間を必要とする問題があるため、空気注入法や地下加熱法等様々な付随技術が検討されている。なかでも加熱の併用は、浄化除去速度の増加や、常温では比較的気化しにくい半揮発性の物質を除去する点で有効とされているが、効果的な加熱方法や加熱併用効果の定量的評価等の研究が少なく、実用化されていない。そこで本研究では、常温では比較的揮発しにくい灯油を対象とし、一定の加熱・吸引条件のもと、吸引工法における加熱併用の浄化促進効果を調査することを目的として、小型カラム実験を行った。また、加熱の効果が、物質の蒸気圧の増大に起因していることに着目して、加熱・吸引における揮発性有機化合物の除去速度式を考案し、実験結果を用いて式の検証を試みたので、その結果を報告する。

## 2. 加熱・吸引工法の概要

Fig. 1に土壤ガス吸引工法の概要図を示す。土壤ガス吸引工法は、不飽和帯に存在する揮発性の汚染物質を強制的に吸引除去し、汚染土壌の浄化を図るものである。具体的には、ボーリングにより汚染地盤に吸引井（及び給気井）を設置し、真空ポンプ等を用いて、吸引井から気化した汚染物質を抽出し、地上で活性炭に吸着除去させるなど適切に処理する。揮発性有機化合物による汚染は、不飽和帯にとどまっているケースは少なく、地下水にまで及んでいる場合が多い。そのため地下水と土壤空気を同時に吸引・抽出する多層抽出法もよく用いられる。土壤ガス吸引工法は非常に多くの実績があり、多くの補助工法が開発されている。吸引井に水平井戸を用いる方法や、地下水位よりも下に空気を注入し、ストリップング（混合物からの軽質分の除去）効果によって、汚染物質の地下水からの揮発を促進させる空気注入法がある。同工法は、砂・レキ及びシルトなどの比較的透気係数が大きい地盤に適用できるが、地層の状況や深さ、地表面の状況に応じて吸引範囲・吸引圧などが異なるため、適切に設計する必要がある<sup>2)</sup>。

加熱・吸引工法は、土壤ガス吸引工法の効果を高めるため、基本的な土壤ガス吸引工法に加えて地盤に熱エネルギーを加える方法で、これにより汚染物質の除去速度を高めたり、揮発性の弱い半揮発性の物質を除去することができる。加熱の方法は多数提案されており、例を挙げると加熱空気、加圧水蒸気の注入や、高周波あるいは赤外線による加熱などがある。

## 3. 実験概要

### 3.1 試料土の性状

試料土の性状をTable 1に示す。試料土は、珪砂7号と木更津の山砂の2種類を用いた。含水比はそれぞれ乾燥土と湿潤土の2段階に設定した。灯油は乾土重量当り3%を添加し、小型ホバートミキサーで5分間混合した。作成時に一部の灯油は気化してしまうため、混合後の土中灯油含有量は、2.2~2.6%程度であった。

### 3.2 実験装置と方法

Table 2に実験ケースを示す。Fig. 2に小型カラム実験装置の概要を示す。試料土をカラム（直径 $\phi=10\text{cm}$ 、高さ $h=10\text{cm}$ 、体積 $V=785\text{cm}^3$ ）の中に突き固めて、珪砂は乾燥密度が $1.3\text{g/cm}^3$ 、山砂は $1.4\text{g/cm}^3$ となるように充填し、処理装置にセットした。流入空気の温度と恒温槽の温度は、20、35、50 $^{\circ}\text{C}$ の3段階を目標に設定したが、山砂は35 $^{\circ}\text{C}$ のケースしか実験をしていない。その後、真空ポンプで吸引を行い、カラム内を一定速度（ $1.0\text{NL/min}$ ）で空気が通過するようにマスフローコントロールで調整した。カラムに入る空気が、室温の影響を受けるのを避けるため、空気流入側の管にヒーターをセットし、一定温度の

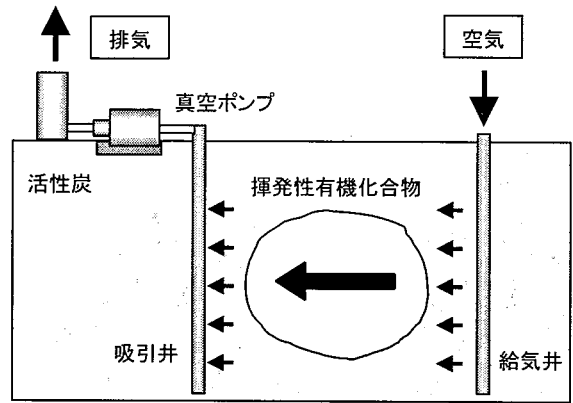


Fig. 1 土壤ガス吸引工法の概要  
Scheme of Soil Vapor Extraction Method

Table 1 試料土の性状  
Physicochemical Properties of Soil Sample

		珪砂7号	木更津山砂
含水比 (%)		乾燥土：0.25 湿潤土：10	乾燥土：0.8 湿潤土：15
粒度分布 (%)	9.5~19mm	0	0.6
	2~9.5mm	0	1.1
	75 $\mu\text{m}$ ~2mm	95.8	80.3
	<75 $\mu\text{m}$	4.2	18.0
初期灯油含油量 (乾土当り %)		2.4 (2.2~2.6)	2.4 (2.2~2.6)

Table 2 実験ケース  
Test Case

No.	試料土	透気係数 (cm/s)	流入空気の温度( $^{\circ}\text{C}$ )	吸引時間 (h)
D-20	珪砂7号 乾燥土	$1.2 \times 10^{-1}$	18~20	18,72,84
D-35			35~37	4,12,42
D-50			50~52	4,12,24
KD-35	木更津山砂 乾燥土	$5.8 \times 10^{-2}$	35~37	4,18,42
W-20	珪砂7号 湿潤土	$9.8 \times 10^{-2}$	18~20	18,72,115
W-35			35~37	4,13,43
W-50			50~52	4,12,42
KW-35	木更津山砂 湿潤土	$3.6 \times 10^{-2}$	35~37	4,18,42

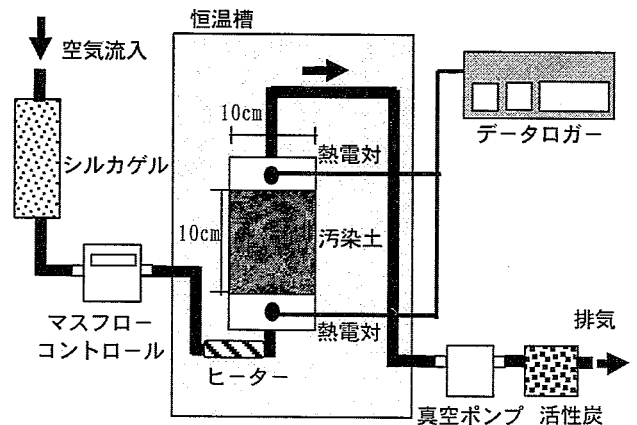


Fig.2 小型カラム実験装置の概要  
Apparatus of Small-Size Column Test

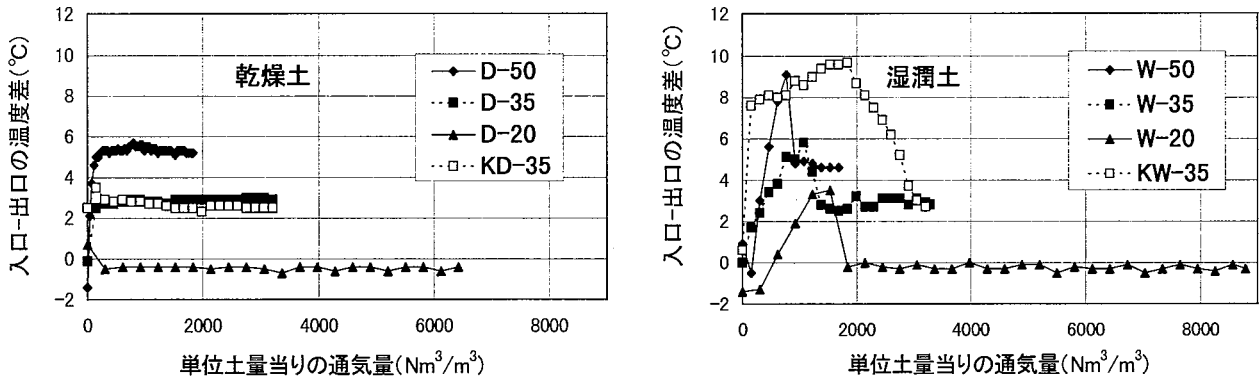


Fig. 3 空気の入口側と出口側の温度差

The Difference of Air Temperature between Inlet and Outlet

空気が入るように調整した（最大誤差±2℃）。熱電対は、カラム内の土中を均等に空気が流れるようにするため、土中には挿入せず、カラムの入口側と出口側にセットした。一定時間吸引後、土を採取し、含水比と灯油含有量の測定を行った。サンプリングは、カラム内試料土を空気の入口側、中間部、出口側の3ヶ所に分けて採取した。灯油含有量の測定は、四塩化炭素抽出-赤外線分析法により測定した。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 加熱・吸引中の温度変化

Fig. 3に単位土量当りの通気量と、カラム入口と出口側の温度差の関係を示す。また、Fig. 4に単位土量当りの通気量と、平均灯油除去率（湿潤土については水の除去率も）を示す。珪砂と山砂の両者とも、乾燥土は35℃と50℃の場合において、出口温度の方が数度低かった。このことは、Fig. 4の灯油除去率の傾向と対応していないことから、灯油の気化熱の影響ではなく、実験条件（入口温度が恒温槽温度を上回っていた）による。湿潤土は、35℃と50℃の場合に顕著にみられるように、珪砂では約1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>と600Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>、山砂では約2000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>にそれぞれ温度差のピークがあり、乾燥土に比べて大きな温度差を示した。このことは、温度差のピークが、Fig. 4の最下図に示す水分除去率がほぼ完結する通気量と対応していることから、水の気化熱による出口温度の低下が原因だと考えられる。

##### 4.2 灯油除去率の変化

珪砂の灯油除去率に着目すると、一定の通気量で比較した灯油除去率は、乾燥土と湿潤土ともに、温度が高いほど高い値を示した。したがって、温度が高いほど灯油は少ない通気量（短時間）で除去できることが明らかになった。乾燥土と湿潤土を比較すると、ほとんど差がみられなかったが、50℃の通気量1000Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>付近で湿潤土の方が小さい値を示した。これは、Fig. 3でみられるように、水の気化による熱の消費が温度の低下を招き、灯油除去率を低下させたことが原因だと考えられる。珪砂と山砂の灯油除去率を比較すると、乾燥土と湿潤土とも

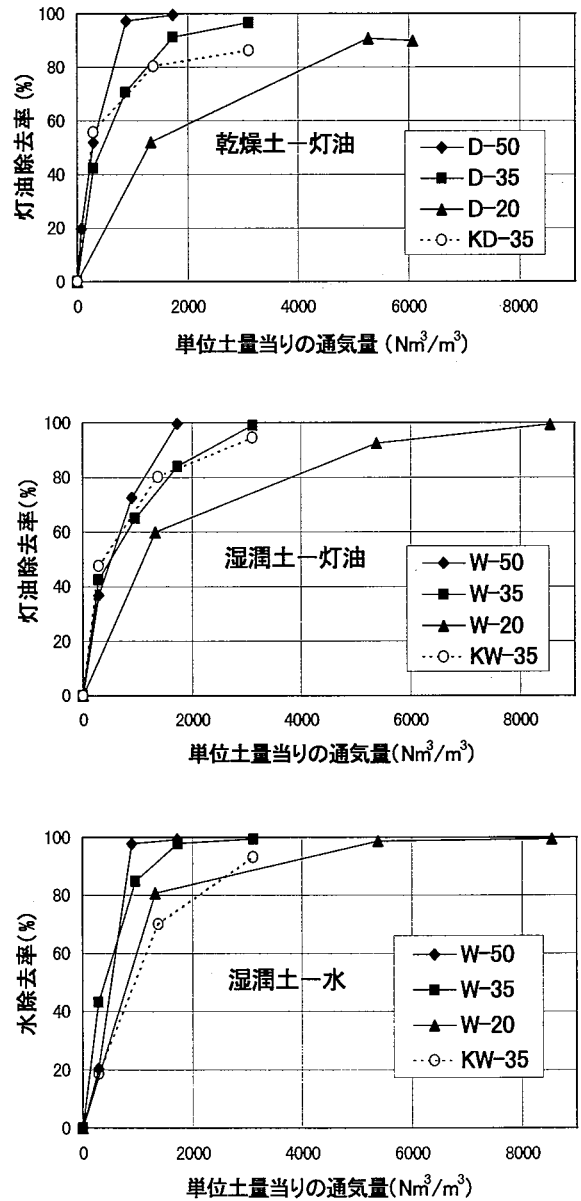


Fig. 4 灯油と水除去率の変化

The Change of the Removal Rate of Kerosene and Water

に、大きな差がみられなかった。これは、山砂の方が珪砂に比べて細粒分は多かったが、透気係数にあまり大きな差がなかったこと等が影響していると思われる。このように今回の実験では、乾燥土と湿潤土の灯油除去特性が類似し、また珪砂と山砂の灯油除去特性が類似していた。しかし、これらの結果は、土質や含水比の条件設定に大きく影響されるので、一般的にいえる事象とは限らない。

4.3 灯油除去率のカラム内分布

Fig. 5にカラム内の平均灯油除去率と、出口側の灯油除去率/入口側の灯油除去率の関係を示す。灯油の平均除去率があまり大きくない初期には、入口側と出口側の灯油除去率の差が大きかった。これは入口側の灯油が先に除去され、出口側の灯油は比較的多く残留していたためである。灯油の除去が進むと、出口側の灯油も次第に除去されていき、この傾向は平均灯油除去率と比例関係にあった。

5. 揮発性有機化合物の除去モデル式

5.1 基本概念

加熱による除去効率の上昇が、温度の上昇による蒸気圧の増加に起因していると考えて、加熱・吸引における揮発性有機化合物の除去特性の数式化を試みた。ここで検討したモデル式は、今回実験で用いた小型カラムにおける平均灯油除去率を推定するものである。実際は、4.3節でみられたように、除去は均一に進むわけではなく、空気の通気方向に沿って分布が生じる。したがって、実際の汚染地盤でこのモデル式が適用されるのは、汚染の浄化を平均的にとらえる場合、または地盤内の比較的小さい一部分を対象としてとらえる場合である。

空気の静止条件下において、揮発性有機化合物が蒸発する場合、

- 1)蒸発速度は、蒸発物質と空気の接触面積に比例する。
- 2)蒸発速度は、飽和蒸気圧と実際の蒸気圧の圧力差に比例する。

と仮定すれば、蒸発速度は以下の式で表される。

$$\frac{dW(t)}{dt} = -JA\{P_0 - P(t)\} \dots \dots \dots (1)$$

- ここに、W(t) : 揮発性有機化合物の系内残存量
- P<sub>0</sub> : 揮発性有機化合物の飽和蒸気圧
- P(t) : 実際の蒸気圧
- A : 揮発性有機化合物と空気の接触面積
- J : その他の蒸発に関する実験定数
- t : 時間

小型カラムを用いた今回の実験条件では、上記に加えて以下の仮定をおく。

- 3)カラム内試料土中の揮発性有機化合物の蒸発速度は常

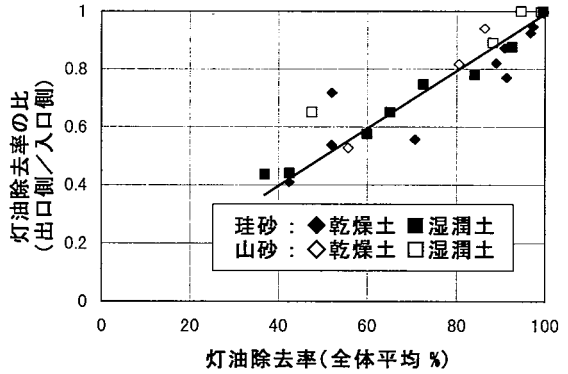


Fig. 5 灯油除去率の垂直分布

Vertical Distribution of Kerosene Removal Rate

に一定ではなく、残留している物質の量に影響されるものとする。すなわち、残存量が減少すればするほど、蒸発速度は小さくなる。

4)カラム内試料土中の揮発性有機化合物は、通過する空気によって土中から排除される。このため、蒸発速度は空気の通過速度に比例するものとする。(本実験では、空気の通過速度Fは一定であったため、通過速度が蒸発速度に与える影響は明らかでない。ここでは、除去モデル式に単位土量当りの通気量を関連づけるため、便宜的に仮定を行っている。)

5)カラム内試料土中の揮発性有機化合物の空気との接触面積は、残存量に関係なく一定であるとする。(実験条件によるものとする。)

これらの条件を加味して式(1)を修正すると、蒸発速度は以下ようになる。

$$\frac{dW(t)}{dt} = -KF\{P_0 - P(t)\}W(t) \dots \dots \dots (2)$$

- ここに、F : 空気の通過速度 (単位土量当りの通気速度)
- K : 蒸発に関する実験定数

空気が流れている条件下では、空気が大過剰にあるため、事実上P(t)≪P<sub>0</sub>としてP(t)を無視することができると考えられるので、式(2)は次式のように簡略化できる。

$$\frac{dW(t)}{W(t)} = -KFP_0 dt \dots \dots \dots (3)$$

式(3)を積分すると、揮発性有機化合物の残存量W(t)と除去率R(%)は次式のように導かれる。

$$W(t) = W_0 \exp(-KFP_0 t) \dots \dots \dots (4)$$

$$R = 100 \frac{W_0 - W(t)}{W_0} = 100 \{1 - \exp(-KFP_0 t)\} \dots \dots \dots (5)$$

- ここに、W<sub>0</sub> : 蒸発物質の初期量
- Ft : 単位土量当りの通気量

5.2 実験結果による除去モデル式の検証

上記の仮定が成立するかどうかを確認するため、4.2節の灯油除去率の実験結果と式(5)を比較し、除去モデル式の検証を行った。そのためには、式(5)を次式のように変形すると比較しやすい。

$$\ln\left(\frac{1-R}{100}\right) = -KFP_0t \dots\dots\dots(6)$$

したがって、実験データにおいて、 $\ln(1-R/100)$ と $FP_0t$ の関係が直線となれば、式(5)が成立すると考えられる。

そこで、珪砂の乾燥土と湿潤土の実験結果（平均灯油除去率の結果）を用いて、 $\ln(1-R/100)$ と $FP_0t$ をプロットした図をFig. 6に示す。なお、この計算時に使用した灯油の飽和蒸気圧 $P_0$ は、灯油の主成分と考えられる炭素数12の直鎖飽和炭化水素を用いて、クラウジウス-クラペイロンの式<sup>3)</sup>から求めた。Fig. 6で示されるように、乾燥土と湿潤土ともに、 $\ln(1-R/100)$ と $FP_0t$ の関係は、どの温度においてもほぼ直線関係にあった。したがって、式(5)が成立し、5.1の仮定が成立したと考えられる。

このように温度により実験定数に差がみられなかったことは、温度の影響がすべて蒸気圧に収束していることを示唆している。湿潤土は乾燥土に比べて、直線からはずれた点があつたが、これは水の気化熱による温度の低下や、水蒸気の共存等が、灯油の蒸気圧に影響したためと思われる。Fig. 6の傾きから、それぞれの実験定数 $K$ は、乾燥土では0.0019、湿潤土では0.0020と求められ、灯油除去率はそれぞれ以下のように表された。

珪砂の乾燥土の灯油除去率 $R_D$ (%)

$$R_D = 100\{1 - \exp(-0.0019FP_0t)\} \dots\dots\dots(7)$$

珪砂の湿潤土の灯油除去率 $R_W$ (%)

$$R_W = 100\{1 - \exp(-0.0020FP_0t)\} \dots\dots\dots(8)$$

なお、クラウジウス-クラペイロンの式から、灯油の飽和蒸気圧は以下の式から求められる。

$$P_0 = \exp\left\{19.89 - \frac{6259.28}{273 + T}\right\} \dots\dots\dots(9)$$

ここに、 $T$  : 温度 (°C)

乾燥土と湿潤土の実験定数 $K$ はほぼ同じ値となつたが、これは乾燥土と湿潤土の透気係数に大きな差がなかったこと等が原因だと考えられる。

珪砂の乾燥土と湿潤土の単位土量当りの通気量と、灯油除去率の関係について、実験結果と式(7)~(9)の計算値をFig. 7に示す。乾燥土と湿潤土ともに、計算値と実験結果はよく一致しており、この実験条件の範囲ではあるが、加熱・吸引における灯油の蒸発挙動は、今回考案した式により説明できると思われる。また、この考案式は、すべて揮発性有機化合物に共通した仮定から導いた

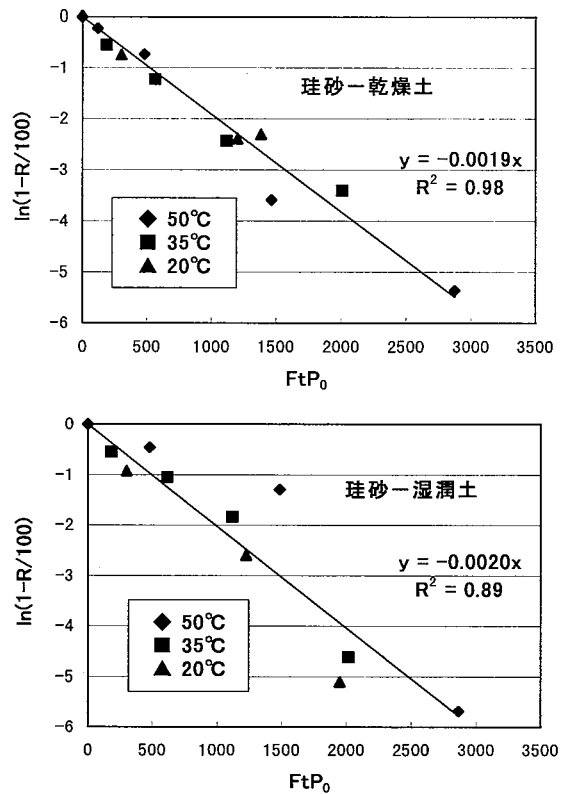


Fig. 6  $\ln(1-R/100)$ と $FP_0t$ の関係  
The Relation of  $\ln(1-R/100)$  and  $FP_0t$

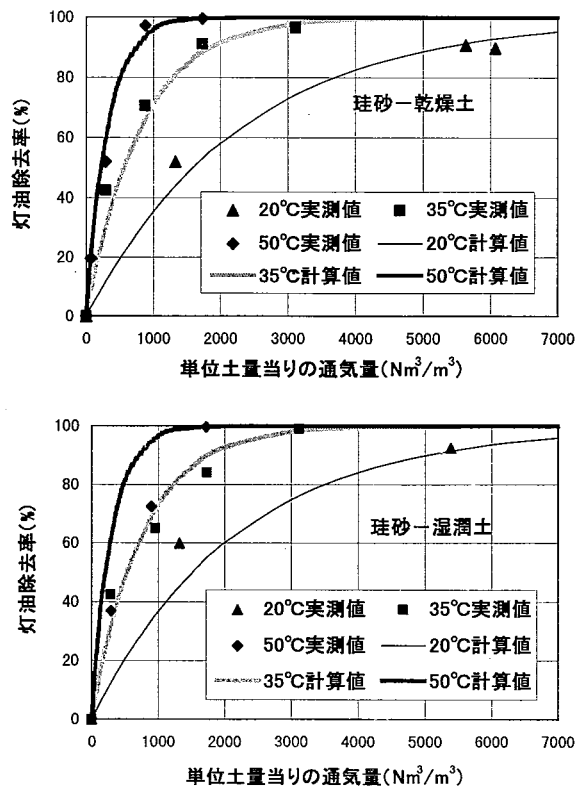


Fig. 7 灯油除去率の変化（実験結果と計算値の比較）  
The Change of Removal Rate of Kerosene  
(The Comparison of Experimental Results and Calculation)

ものであるため、飽和蒸気圧 $P_0$ さえ考慮すれば、灯油以外の揮発性有機化合物の蒸発速度も推定できると考えられる。

参考までに、揮発性有機塩素化合物の代表であるTCEの汚染土を対象として、本実験条件における除去率の推定を行った結果をFig. 8に示す。計算は、珪砂の乾燥土における灯油除去率の式(7)を用いて行った。なお、TCEの飽和蒸気圧は、以下の式から求められる。

$$P_0 = \exp\left\{18.77 - \frac{4336.5}{273 + T}\right\} \dots\dots\dots (10)$$

TCEは灯油に比べて非常に除去されやすく、同一温度で比較すると、同程度除去されるのに必要な通気量は、灯油の約1/100と推定された。これは、TCEが灯油に比べて蒸気圧が高いことが反映しているためである。

### 5.3 除去に必要な温度と通気量の関係

5.1節で考案した式を用いて、灯油とTCEを除去するために必要な温度と通気量を計算した結果をFig. 9に示す。なお、この図には、除去率(R)が70%, 90%, 99%に達するのに必要な温度と通気量について示した。灯油とTCEの両者とも、温度が増加するにつれて、除去に必要な通気量は小さくなり、10℃から100℃に上昇すると必要な通気量はおよそ1/100にまで減少した。したがって、加熱の併用によって、灯油やTCEの除去が大きく促進されることが示された。また、灯油とTCEを比較すると、TCEはより少ない通気量、より低い温度での除去が可能である。

## 6. まとめ

本研究は、一定の加熱・吸引条件のもと、吸引工法における加熱併用の効果を調査することを目的として、灯油汚染土を用いた小型カラム実験を行った。また、加熱・吸引における揮発性有機化合物の除去速度式を考案し、実験結果を用いて式の検証を行った。以下にその結果を要約する。

- 1)供給空気とカラム出口の温度差は、乾燥土の場合是一定であったが、湿潤土では水の気化による熱の消費のため、カラム出口の温度が数度低下するピークがみられた。
- 2)一定の通気量で比較した灯油除去率は、温度が高いほど高い値を示した。したがって、温度が高いほど灯油は少ない通気量(短時間)で除去できることが明らかとなった。乾燥土と湿潤土、また珪砂と山砂の灯油除去率に大きな差はみられなかった。このことは、土質や含水比の設定範囲、実験条件の影響も大きいと考えられるので、更に調査をする必要がある。
- 3)カラム内汚染土の灯油除去率の分布は、灯油の除去があまり進んでいない初期には、カラムの入口側が先に除去され、出口側は残留していた。灯油の除去が進むと、出口側の灯油も次第に除去されていき、この傾向は平均

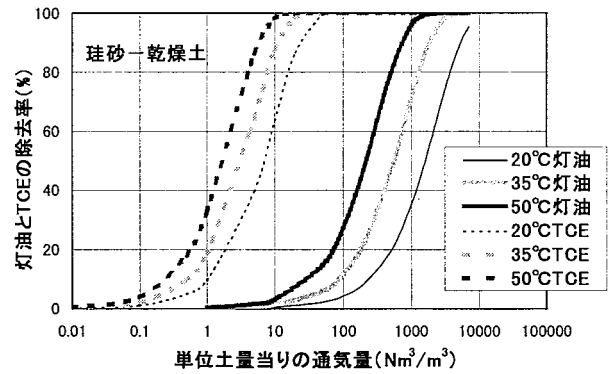


Fig. 8 考案式に基づく灯油とTCE除去率の変化  
The Change of Removal Rate of Kerosene and TCE

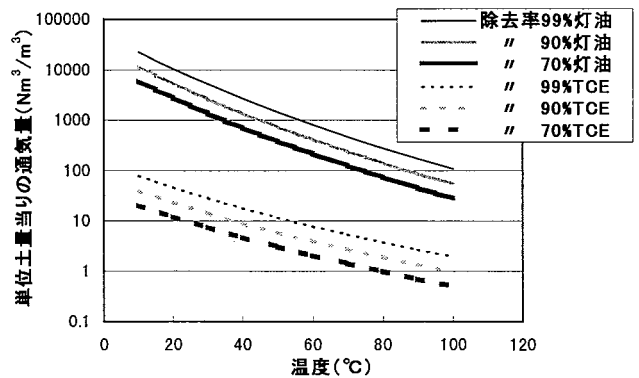


Fig. 9 考案式に基づく灯油とTCE除去に必要な温度と通気量  
The Required Temperature and the Volume of Ventilation  
for Removal of Kerosene and TCE

灯油除去率と比例関係にあった。

4)本実験系の範囲ではあるが、加熱・吸引における揮発性有機化合物の除去モデル式を考案できた。また、実験結果を用いて式の検証を行った結果、よく一致することから、加熱による除去効率の上昇が、蒸気圧の上昇に起因していることが示唆された。

今回の研究では、土に混入された揮発性有機化合物について、除去特性の把握を行ったが、実際の地盤内の揮発性有機化合物は、すべて同じ形態で存在している訳ではなく、土粒子に保持されている形態も存在するため、今後はそれらが浄化除去速度に与える影響についても併せて検討する予定である。

### 参考文献

- 1) Walter W. Kovalick : Remediation Technologies in the US, IWGER'98 TOKIO 講演集, p.77~86 (1998)
- 2) 今村聡 : 日本における汚染土壌の浄化技術, 基礎工, Vol.27, No.2, p.7~10, (1999)
- 3) A.W.Adamson : A Textbook of Physical Chemistry, Academic Press., p.286~292, (1973)
- 4) 山口登志子 : 土壌内における揮発性有機化合物の気体移動の遅延に与える環境因子の影響, 土木学会論文集, p.23~29, (1997)