揮発性有機化合物による汚染土の修復に関する研究(その2)

真空蒸発吸引処理の原理とモデル実験

三浦俊彦 久保 博川地 武 日笠山 徹 巳

Remediation of Contaminated Soil with Volatile Organic Compounds (Part 2)

Fundamental Experiments and Model Tests on Heating and Vacuum Evaporation

Toshihiko Miura Hiroshi Kubo Takeshi Kawachi Tetsumi Higasayama

Abstract

In-situ treatment may be a general solution for remediation of soils contaminated with volatile organic compounds (VOC). There are also a significant number of cases in which ex-situ treatment is applied, when the soils contain a large quantity of VOC. We developed a "Heating and Vacuum Evaporation Method" for treating contaminated soils in a simple plant on the construction site. This method utilizes two principals; increase of VOC vapor pressure by heating, and acceleration of VOC gas removal by vacuum extraction. Using trichloroethylene (TCE) contaminated soils, we carried out a fundamental experiment on the effect of heating and vacuum extraction, and conducted a removal test using a model device. The results show that this method quickly decreases the amount of water-soluble TCE to less than the environmental standard. In this removal process, the contaminated soil was put into a sealed box and heated by $40 \sim 70$, and the VOC gas within the box was extracted by vacuum pump at short time intervals.

概 要

揮発性有機化合物(VOC)汚染土の浄化工法としては,土壌ガス吸引等の現位置処理が一般的であるが,高 濃度汚染等の場合では,汚染土を掘削し処理処分するケ-スも少なくない。本研究は,汚染土を掘削し,現場 において比較的簡易なプラントで浄化する工法として,「真空蒸発吸引工法」の開発に着手した。浄化の原理 は,加温によるVOC蒸気圧の増大と,真空吸引による気化ガス除去促進の相乗効果である。トリクロロエチレ ン(TCE)汚染土を用いて,真空吸引・加温効果に関する基礎実験と,実機を想定したモデル試験機による浄化 実験を行った。その結果,短時間で環境基準値以下までTCE溶出量を低減できることが明らかとなった。また, 浄化効率の良い処理方法として,汚染土を密閉容器に入れ,40~70 に加温し,短時間の真空吸引を間欠的に 行う方法が提案された。

1. はじめに

現在,揮発性有機化合物(VOC)による汚染地盤の浄 化工法としては,土壌ガス吸引や地下水揚水ばっ気など の原位置処理が一般に行われている。これらの方法は, 実施例が多く施工法が確立している点に加えて,広範囲 汚染を対象とすることや,メンテナンスが容易であると いった利点を持つ。しかし,一方で,浄化に時間がかか ることや,完全なVOCの回収が難しいといった欠点があ る。そのため,特に汚染源近くの高濃度汚染土は,掘削 し,処理処分されるケ-スも少なくない。

汚染土を掘削・処理する方法として,加熱焼却処理や 石灰混合処理等がある。これらの方法は,短時間で高い 浄化レベルを可能とする点で非常に有効と考えられるが, プラントが大がかり・複雑であることや,処理土の性状 が変化すること,大量の放出ガス(VOCを含む)を回収・ 処理する必要があるといった欠点を持つ。そこで本研究 では,汚染土を掘削し,現場において比較的簡易なプラ ントで浄化する方法として,「真空蒸発吸引工法」の開 発に着手した。浄化の原理は,加温によるVOC蒸気圧の 増大と,真空吸引による気化ガス除去促進の相乗効果で あり,これの汚染土への適用を考えた。

本報では, VOCの一種であるトリクロロエチレン(TC E)を用いて,真空吸引と加温効果に関する基礎実験を行 い,効果の検証を行うとともに,実機を想定したモデル 試験機を用いて,本工法の適用性と最適条件の調査を行 ったので,その結果を報告する。

2. 真空蒸発吸引によるVOC除去機構

真空蒸発吸引工法は、VOCの高揮発性を利用して、真 空吸引と加温によって汚染土からVOCを除去・回収する 技術である。吸引と加温がVOC除去に及ぼす効果は複数 考えられるが,一例として,ここではVOCの蒸発速度に 与える影響について述べる。VOCの蒸発は,基本的には 水の蒸発過程と同じと考えられるので,水の蒸発理論¹⁾ を適用した説明が可能である。

土中に大量のVOCが存在し,空気と接触している表面 が十分に濡れている状態におけるVOCの蒸発速度は,次 式で示される。

 $\frac{dW(t)}{dt} = -JA(P_0 - P_t) \quad (1)$

ここに, W(t): VOCの残留量

J :実験定数

A : 蒸発面積

- P₀:VOCの飽和蒸気圧
- Pt : 現時点におけるVOCの蒸気圧

VOCの飽和蒸気圧 P_0 は,クラウジウス-クラペイロンの 式から導くことができる²⁾。TCEを例にとると次式となる。 (圧力の単位はkPa。式を図化したものをFig.1に示す)

$\mathbf{P}_0 - \mathbf{F} \mathbf{Y} \mathbf{P}_0$	4336.5	 (2)
10 - LAI	$10.752 - \frac{10.752}{273.16 + T}$	 (2)

ここに,T :温度()

密閉容器内ではPtがP₀に近づくため,(1)式からわかる ように蒸発速度は減少する。真空吸引は,Ptを0に近づけ るため,VOCの蒸発速度を高く維持することにつながる。 また(2)式から,加温は飽和蒸気圧P₀を増大させ,蒸発速 度の増加に寄与する。したがって,真空吸引と加温の両 方が,VOC蒸発速度の増大に寄与することがわかる。

冒頭でも述べたが,ここで示した真空吸引と加温の効 果は一例であり,実際は多くの現象と関係している。例 えば,吸引と加温によりVOCの蒸気圧が外圧に等しくな ると,沸騰現象が生じ,VOC除去速度を大きく促進させ る。また,土粒子に吸着しているVOCを除去するには, 加温による活性化エネルギ-の投入が効果的である。こ のように吸引と加温の効果は様々であるが,その相乗効 果は大きい。実際に汚染土を処理する際は,汚染土の土 質やVOCの量,存在形態,目標とする浄化レベルに応じ て,加温・吸引条件を制御することが必要である。

3. 真空吸引と加温効果の基礎実験

3.1 真空吸引の効果に関する実験

3.1.1 実験概要

本実験は、汚染土からのTCE除去における,真空吸引 の作用効果を把握することを目的として行った。試料土 の性状をTable 1に示す。同表には3.2章で使用した山砂の 性状も併記している。また実験装置をFig. 2に示す。珪砂 6号またはクレ - サンドの乾燥土50gをガラス製のシャ -レ(蒸発面積45cm², 土厚約1cm)に入れ,TCEあるいは 水10gをかき混ぜながら添加した。その後、25~30 の恒 温槽内に設置した4Lのガラス製デシケ - タ - に入れ、密



Fig. 1 TCEと水の飽和蒸気圧曲線

Saturated Vapor Pressure Curve of Water and TCE

Table 1 試料土の性状

Properties of Soil Samples

		珪砂6号	クレ・サンド	山砂
粒度 分布 (%)	> 2mm	0	0	0.6
	75μ m ~ 2 mm	99.3	11.1	79.4
	5~75µm	0.7	38.0	11.8
	< 5 µ m	0	50.9	8.2
土粒子密度(g/cm³)		2.67	2.70	2.74



Fig. 2 実験装置の概要

Schematic Diagram of Experiment Apparatus

Table 2 実験ケ-ス Test Cases

TEST Cases							
No.	試料土	添加物質	添加量(g)	吸引条件			
1	珪砂6号	TCE	10	約5kPa			
2	50g	ICE	10	大気圧			
3		TCE	10	約5kPa			
4	クレ-サント 50g	ICE	10	大気圧			
5	50g	水	10	約5kPa			

閉して真空吸引を行った。所定時間ごとに吸引を止め, その質量変化を測定し,TCEまたは水の蒸発量を調べた。 熱電対と圧力計を設置し,土温度とデシケ-タ-内圧力 を測定した。実験ケ-スをTable 2に示す。対象として, No.2と4ではデシケ-タ-の上部を開放し,吸引を行わな い大気圧下の場合についても実験を行った。吸引処理を したTCE汚染土(珪砂,No.1)については,TCE除去が 完全に終了した時点(TCEの質量が0になった時点)で, 環境庁告示46号によるTCE溶出試験を行った。

3.1.2 結果と考察

Fig. 3に時間にともなう蒸発率の変化を示す。蒸発率は,

初期質量と減少した質量から計算して求めた値である。 なお,吸引した場合の容器内圧力は,吸引中ほぼ一定(約 5kPa) であった。真空吸引 (No.1,3) と大気圧下 (No. 2,4)を比較すると,珪砂とクレ-サンドの両方とも, 真空吸引した方が高い蒸発速度(初期速度で約5倍の差) を示した。したがって,真空吸引によってTCEの蒸発が 促進されることが明らかとなった。珪砂(No.1,2)とク レ-サンド(No.3,4)を比較すると, 珪砂の方がやや大 きい蒸発速度を示した。これはTable 1にでみられるよう に,クレ-サンドの方が細粒分を多く含み,比表面積が 大きいため,TCEの保持力が大きかった³³ことが原因と思 われる。TCEと水を比較すると(No.3と5の比較), TCE の方が大きい蒸発速度(初期速度で約20倍の差)を示し た。これはTCEの蒸気圧が水よりも高いことなどに基づ いている。なお, No.1の吸引後のTCE溶出量を測定した 結果, 2.34mg/Lと環境基準値(0.03mg/L)よりもかなり 高い値を示した。このことは,汚染土を環境基準値以下 まで浄化するには,吸引処理だけでは不十分であること を示唆している。

Fig. 4に真空吸引による温度変化を示す。なお,初期の 土温度は15~20 の範囲にあった。真空吸引の場合は急 激な温度低下がみられた。このことは,Fig. 3のTCEの急 激な蒸発と対応しており,TCEの気化熱が原因である。T CEの蒸発が完了した時点で,土温度は初期温度近くに戻 った。一方,大気圧下では,僅かな温度低下であった。 これは蒸発速度が小さかったため,周囲からの熱供給を 受けたことによる。水を真空吸引した場合は温度が低下 し,低温が長時間継続したが,これは水の蒸発が続いた ことや,水の蒸発熱がTCEよりも大きいことが原因であ る。

3.2 真空吸引と加温の併用効果に関する実験

3.2.1 実験概要

真空吸引のみの処理は、3.1で述べたように、土中に多 量に存在している状態のTCEを除去するのには効果的で あるが,環境基準レベルの微量なTCEまで除去すること は難しい。そこで,微量に残存しているTCEまで除去す ることを目的として,加温併用の効果を調べた。Table 3 に実験ケ-スを示す。実験装置は3.1章とほぼ同じである が,試料土を加温するために土容器の下に板状ヒ-タ-を設置した。山砂の乾燥土にTCE(2%)と水(20%)を 順に添加し,よく撹拌した後に,一晩密閉保存したもの を試料土とした。試料土100gをステンレス製シャ - レ(蒸 発面積78.5cm²) に入れ, デシケ-タ-内に設置した。恒 温槽と板状ヒ-タ-の温度をそれぞれ20,40,60 に設 定し,加温しながら真空吸引を行った。所定時間吸引後 に土を採取して含水比(TCEも含まれる)と, TCE溶出 量の測定を行った。なお,TCE溶出量の測定は環境庁告 示46号に準じて行った。

3.2.2 結果と考察

Fig.5に含水比と土温度の経時変化を示す。含水比は時



Fig. 5 含水比と土温度の変化 Change of Water Content and Soil Temperature

間とともに減少し,設定温度が高いほど低い含水比を示 した。また,土温度はH20では約20 で一定であったが, H40とH60は一定時間を経過した後に上昇し,3時間以降 にそれぞれの設定温度に達した。含水比が低下した時点 で温度が上昇していることから,水やTCEの蒸発熱が影 響したことがわかる。

Fig. 6にTCE溶出量の結果を示す。TCE溶出量は処理時間とともに減少し,設定温度が高いほど低い溶出量を示

した。このことから,加温はTCE溶出量の低減(処理時 間の短縮)に有効であることが明らかである。Fig.6は縦 軸が対数であることから,各温度とも溶出量の低下は初 期が著しく,それ以降は穏やかな傾向であった。このこ とは,それぞれでTCEの存在形態に差があることを示唆 している。前者は土粒子との結合が比較的弱い形態が多 いのに対して,後者は土粒子に吸着され4,除去されにく い形態をとっていると考えられる。急激な低下がみられ た吸引初期(吸引開始から約1時間)に注目すると,各温 度のTCE溶出量の減少率は,設定温度が高いほど大きい 傾向を示した。このことは, Fig. 5の土温度に大きな差が みられないことから,設定温度が高いほど汚染土への熱 量の供給が多く,TCE蒸発が進んだためと考えられる。 初期以降においては,土温度は設定温度へと移行したが, この間のTCE溶出量は、いずれの温度でもほぼ同じ勾配 で減少し,温度の影響が比較的小さいようにも考えられ る。しかし,残存しているTCEが微量になるほどTCEは 除去されにくいので,土中のTCEが少なくても同率の減 少率を示すことは,加温の効果によるものと推定できる。

モデル試験機による浄化実験

4.1 ドラム反転型試験機を用いた実験

4.1.1 実験概要

本実験は,実機を想定したモデル試験機による浄化効 果の検証と,浄化手順の検討を目的とする。モデル試験 機の撹拌方式として,ドラム反転型とパン型の2タイプを 実験に用いた。ここではドラム反転型試験機を用いた実 験について述べる。

1) 試料土 試料土は,3章で用いた珪砂と山砂の乾燥土 を用いた。TCEの添加方法は,飽和溶液(約1g/L)また は原液添加とした。溶液添加は,珪砂では含水比10% (TCEとして約0.1g/kg),山砂では20%(約0.2g/kg)と なるように添加した。原液添加は,TCEを乾燥土に0.1% (1g/kg)添加し,一晩密閉保存した後に含水比調整を行 った。汚染土の初期条件(含水比,TCE溶出量)を実験 結果とともにTable 4に示す。なお,初期のTCE溶出量は, 溶液添加(No.1,2)よりも原液添加(No.3~7)の方が 高い値を示した。

2)実験装置 ドラム本体は,容積0.04m³と1.6m³の2つの 規模を使用した。Fig. 7に0.04m³機の実験装置を示す。ま た,Photo 1に1.6m³機の実験装置を示す。 0.04m³機は直 径300mm,長さ600mmで,500W棒状ヒ-タ-×2本を容 器中心に設置した。 1.6m³機は直径1m,長さ2mで,660W パイプヒ-タ-×6本を容器内壁に設置し,500W布ヒ-タ-×6枚を外壁に巻き付けた。付帯設備は,油回転式真 空ポンプと排ガス中のTCEをトラップするための気液分 離タンクと活性炭吸着塔を用いた。

3)実験ケ-ス Table 4に示す7ケ-スとした。No.1~6 は0.04m³機を用いて土質,TCE添加方法,設定温度,撹 拌頻度を変えたケ-スを設定した。No.7は1.6m³機を用い



Fig. 6 TCE溶出量の変化 Change of Water-soluble TCE Content



Fig. 7 ドラム反転型試験機(0.04m³)の概要 Model Device of Drum Reversing Type (0.04m³)



Photo 1 ドラム反転型試験機(1.6m³) Model Device of Drum Reversing Type (1.6m³)

て,0.04m³機を用いたNo.6と対応した実験条件とした。 4)実験方法 0.04m³機では汚染土30kg,1.6m³機では 500kgをドラムに入れ,密閉し加温を行った。加温は,土 の温度が設定温度に達してから一定時間継続した。その 後加温を止めて,真空ポンプで約30分間吸引を行った (1.6m³機を使用したNo.7は吸引中も加温を継続した)。 この加温・吸引サイクルを2回繰り返した後,処理土を採 取した。撹拌は,連続撹拌と加温中のみ断続的に撹拌を 行う2タイプとした。No.1とNo.7はサイクル1回目,2回目 でそれぞれ試料を採取した。測定項目としては,処理中 に土温度と容器内圧力,処理後に土の含水比とTCE溶出

No	÷#¥3 +	ドラム	TCE添加	設定温度	定温度 _{遗理短度}		比(%)		TCE溶出量(mg	/L)	団粒の
INO.	武ለት⊥	容積	方法	()	1見1十火川支	初期	処理結果	初期	処理結果	除去率(%)	有無
1	珪砂	0.04m ³	溶液添加	50	連続撹拌	9.8	(1): 7.6 (2): 7.1	0.45	(1): 0.31 (2): N.D.	(1): 31.1 (2): 100	無
2	山砂	"	"	"	"	18.9	16.4	0.28	0.04	85.7	z
3	"	"	原液添加	"	"	19.3	18.2	1.40	0.10 (団粒:1.05)	92.9 (25.0)	多
4	"	"	"	"		19.1	17.6	1.19	0.06	95.0	少
5	"	"	"	60	加温時の	17.7	16.2	1.09	0.05	95.4	少
6	"	"	"	70	み断続的 に撹拌	18.9	17.3	0.99	0.02	98.0	少
7	"	1.6m ³	"	70	.=.,031	24.3	(1): 19.2 (2): 17.6	0.88	(1): 0.03 (2): 0.02	(1): 96.6 (2): 97.7	少

Table 4 ドラム反転型試験機を用いた実験ケ - スと結果 Test Case and Results of the Experiment Using Model Device of Drum Reversing Type

(1):サイクル1回目の値,(2):サイクル2回目の値,団粒:団粒内部の土の溶出量

量を測定した。

4.1.2 結果と考察

Fig. 8に0.04m³機の温度・圧力変化例(No.6)を示す。 加温の設定温度は異なるが,他のケ-スも同様の傾向を 示した。土温度は加温開始から上昇し,約65 で一定に なった。容器内圧力は,加温時は大気圧とほぼ等しかっ たが,吸引時は約10kPaまで下がった。土温度が吸引時に 少し低下したのは,加温の停止もあるが,水やTCEの蒸 発熱の影響も考えられる。Fig. 9に1.6 m³機の温度・圧力 変化(No.7)を示す。温度の上昇がFig. 8に比べて緩やか であったのは,土量に対してヒ-タ-能力が小さかった ためである。なお,吸引時の温度低下や容器内圧力は, No.6と同様の傾向を示した。

Table 4に処理による含水比とTCE溶出量の結果を示す。 なお同表の除去率は、溶出量から換算した値である。No.1 のTCE溶出量は,処理サイクル1回目では0.31mg/Lであっ たが,2回目では検出限界(0.005mg/L)以下まで減少し た。このことは,浄化レベルの向上のために,処理サイ クルの繰り返しが寄与することを示唆している。No.2の 処理後TCE溶出量は0.04mg/Lで,環境基準値(0.03mg/L) 近くまで下がったが, No.1と比べると高かった。これは 山砂の方が細粒分を多く含むことによる影響ごと思われ る。No.3の溶出量は0.1mg/Lで, No.2よりも高かった。こ れは,TCE添加方法の違いにより,No.3の方がNo.2より も初期溶出量が高かったことが原因と考えられる。また No.2と3では,処理によって土の一部が団粒固結化する様 子が見られた。No.3で団粒内部についての溶出試験を行 った結果,1.05mg/Lと高い値を示し,団粒内部ではTCE 除去が進行しにくいことが認められた。したがって浄化 を効率よく行うためには,処理中に団粒化しないような 撹拌条件が必要と判断された。そこでNo.4~7で撹拌を最 小限とした結果,団粒化はほとんどみられなかった。No.4 ~6で温度の効果をみると,温度が高いほど溶出量の低減 が大きく,この場合約70 (No.6)で環境基準値以下が 達成された。No.7(1.6m³機)の溶出量は, No.6と同様に 環境基準値まで減少し,1.6m³機でも同様の効果を確認で きた。



Fig. 8 処理中の温度と圧力の変化(0.04m³機, No.6) Change of Temperature and Pressure (No.6)



Fig. 9 処理中の温度と圧力の変化(1.6m³機, No.7) Change of Temperature and Pressure (No.7)

4.2 パン型試験機を用いた実験

4.2.1 実験概要

ドラム反転型試験機を用いた実験では,処理中に土の 一部が団粒化し,TCE除去が妨げられたことから,撹拌 方式をパン型に変えて行った実験である。

1) 試料土 試料土は3章と同じ山砂を用いた。乾燥土に TCE原液を0.1%添加し,一晩密閉保存した後に含水比調 整(16%)を行った。

2)実験装置 Fig. 10に実験装置を示す。0.1m³のパン型 強制練りミキサ - を密閉型に改造し,容器外周に2kW板 状ヒ - タ - を設置した。付帯設備は,油回転式真空ポン プと排ガス中のTCEをトラップするための気液分離タン

クと活性炭吸着塔を用いた。

3)実験方法 汚染土50kgを真空吸引容器に入れ密閉し, 加温を行った。加温は土の温度が設定温度に達してから 一定時間継続し,真空ポンプで約30分間吸引を行った。 この加温・吸引サイクルを合計4回繰り返した。サイクル 2回目と4回目終了時に処理土を採取し,含水比とTCE溶 出量を測定した。

4.2.2 結果と考察

Fig. 11に温度と圧力変化を示す。温度は加温開始とと もに上昇し,容器側面で60,中心部で40 になった。 容器側面の温度測定点は熱源に設置しているため,実際 の土温度は中心部の40 程度と思われる。吸引時の圧力 は約70kPaで,ドラム型よりも高い内圧であった。これは ドラム型に比べて容器の密閉性が低かったためである。

初期及び処理土の含水比とTCE溶出量の結果をTable 5 に示す。同表の除去率は溶出量から導いた値である。な お,処理土には団粒化がほとんどみられず,団粒化防止 にはパン型の方が優れていた。TCE溶出量は,サイクル2 回目では0.12mg/L(除去率85.5%)であったが,4回目で は0.02mg/L(97.6%)に減少した。したがって,この方式 においても,TCE除去が可能であることが示された。な お,ドラム型よりもサイクル回数を多く必要としたが, これは土温度が低かったことや,容器内圧力が高かった ことなどが影響していると考えられる。

5. まとめ

真空蒸発吸引工法の開発を目的として,真空吸引・加 温効果に関する基礎実験と,モデル試験機による浄化実 験を行った。以下にその結果を要約する。

- 1) 室内基礎実験から,真空吸引によってTCEの蒸発・ 除去を促進できることが明らかとなった。また,真 空吸引と加温の併用は,TCE汚染土の処理時間短縮 に有効であった。
- 2) モデル試験機によって,真空蒸発吸引処理は,TCE 汚染土を環境基準値以下まで浄化できることが明ら かとなった。また,浄化効率の向上には,加温温度, 加温・吸引サイクル及び団粒を作らない撹拌条件が 重要であった。
- 3) 具体的な処理方法として,TCE汚染土を密閉容器に 入れ,40~70 に加温し,短時間の真空吸引を間欠 的に行う方法が提案された。
- 本工法の特長を挙げると,以下に要約される。
-)現位置処理に比べて,短期間でも高レベルの浄化が 可能である。
-) 密閉処理であるので,加温のためのエネルギ-効率が高い。
-) 密閉処理のため,工事中の二次汚染が少ない。
-)添加剤を用いず,かつ加温も比較的低温であるので, 土質が変わらない。
- したがって本工法は、工場跡地の再開発などのように、



Fig. 11 処理中の温度と圧力の変化 The Change of Temperature and Pressure

Table 5 含水比とTCE溶出量の結果 Water Content and Water-soluble TCE Content

	含水比 (%)	TCE溶出量 (mg/L)	除去率 (%)
初期	16.0	0.83	0
サイクル2回目	15.7	0.12	85.5
サイクル4回目	14.7	0.02	97.6

高濃度汚染土を短期間で浄化し,埋め戻す場合などに非 常に有効であると考えられる。

今後は,実汚染土での浄化効果の検証,設計手法の確 立,及び処理時間の更なる短縮化を推進する予定である。

参考文献

- 日笠山,他:真空蒸発による土の含水比低下技術(その1),大林組技術研究所報,No.58,p.105~110, (1999)
- A.W.Adamson : A Textbook of Physical Chemistry , Academic Press. , p.286 ~ 292 , (1973)
- 3) 成瀬,他:トリクロロエチレンの土壌への収・脱着 について,水環境学会誌,第16号,第5巻,p.346~ 353,(1993)
- 4) 村岡,他:地下水・土壌汚染と吸着現象・吸着係数
 について,地下水技術,Vol.40,5号,p.49~54,(1998)