

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3)

真空蒸発吸引処理の適用条件と施工システム

三浦俊彦 久保博

Remediation of Soil Contaminated with Volatile Organic Compounds (Part 3)

Application and Execution System for Heating and Vacuum Evaporation

Toshihiko Miura Hiroshi Kubo

Abstract

We have developed a new treatment method, called "Heating and Vacuum Evaporation Method," for soils contaminated with volatile organic compounds (VOCs). This method can be applied on a construction site using portable plant. It accelerates the evaporation of VOCs from soil by heating and depressurizing, and traps vaporized VOCs gas. Previous reports have shown that this method can be used to decontaminate soil contaminated with Trichloroethylene (TCE) in 4 ~ 8 hours. We set up a model equipment and examined the applicability of this method to various soil properties and contaminants using Perchloroethylene (PCE), kerosene and heavy oil contaminated soil. Some were model contaminated soils, and others were taken from contaminated sites. Experimental results showed that this method can decontaminate soils contaminated with PCE and kerosene, but that it can not be applied to soil contaminated with heavy oil. Higher temperature, lower air pressure and quicklime pre-mixture can increase the decontamination rate.

概要

揮発性有機化合物 (VOCs) による汚染土を掘削し、現場で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」の開発を行ってきた。本処理は、加温と吸引により汚染土中のVOCsを気化させて、除去・回収する技術である。前報において、本処理法はトリクロロエチレン (TCE) 汚染土を比較的短時間 (4~8時間) で浄化できることが確認された。そこで本報では、実機を想定したトリ・タピリティ・試験機を製作し、TCE以外のVOCsであるテトラクロロエチレン (PCE) と灯油、また揮発性の低い重油の模擬汚染土と実汚染土を用いて、本処理法の土質と汚染物質に対する適用性を調査した。その結果、PCEと灯油汚染土は、山砂と粘性土ともに浄化可能であったが、重油汚染土への適用は難しいことがわかった。また、処理効率の向上 (時間短縮) のためには、加温温度の増加、容器内圧力の低減、生石灰の事前混合が有効であった。

1. はじめに

揮発性有機化合物 (VOCs) 汚染土の浄化工法としては、土壌ガス吸引等の原位置処理が一般的であるが、高濃度汚染の場合では、汚染土を掘削し処理処分するケースも少なくない。筆者らは、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、「真空蒸発吸引処理」の開発を行ってきた。浄化の原理は、加温によるVOCs蒸気圧の増大と、吸引による気化ガス除去促進の相乗効果である。前報¹⁾までに、VOCsの一種であるトリクロロエチレン (TCE) 汚染土を用いて、吸引と加温の効果に関する基礎実験と、浄化モデル実験を行った。その結果、吸引と加温によるTCE除去促進効果が確認できたとともに、本処理法がTCE汚染土の浄化に有効であることの確証を得た。しかし実際の汚染現場では、汚染物質の種類や量、土質等が一樣ではないため、本処理を適用するにあたっては、現場の汚染土ごとに処理条件を

調査する必要がある。

そこで筆者らは、様々な汚染土に対して本処理法が適用できるかどうかの判断と、適用可能である場合においての必要処理条件を把握するために、実機を想定した小型 (50L容) のトリ・タピリティ・試験機を製作した。本試験機を用いた現場汚染土の適用性調査フロ - をFig. 1に示す。本報では、この試験機を用いて、TCE以外のVOCsであるテトラクロロエチレン (PCE) と灯油、揮発性の低い重油汚染土の模擬汚染土と実汚染土を対象として、本処理の適用性調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 真空蒸発吸引処理の位置づけと特徴

VOCs汚染土の主な浄化方法をFig. 2に示す。土壌ガス吸引や地下水揚水ばっ気等の原位置処理は、一般的によく用いられており、安価で技術が確立している。しかし、地盤内の均一な浄化が難しいことや、工期が不確定であ

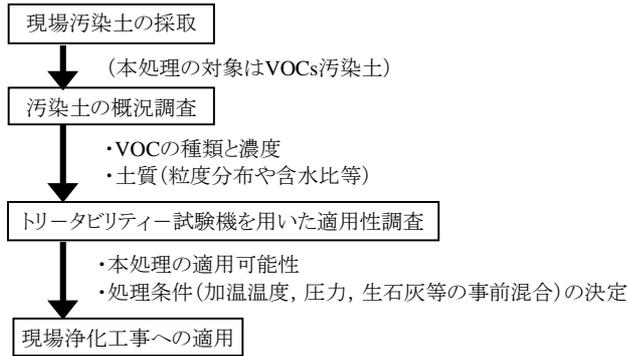


Fig. 1 トリ - タピリティ - 試験機を用いた適用性調査フロー - Flow of Applicability Examination by Treatability Apparatus

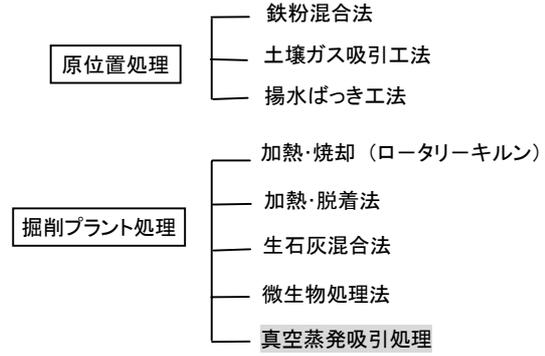


Fig. 2 VOCs汚染土の浄化方法 Remediation Methods of VOCs Contaminated Soil

ること、粘性地盤では適用が難しい等の問題点がある。一方、掘削プラント処理は、短時間で確実な浄化が見込めることから、高濃度汚染部分などに限定して適用されることが多い。本処理法は、掘削プラント処理の中に含まれる。他の掘削プラント処理と比較した本処理の特徴をTable 1に示す。本処理法は、加温温度が低く安全であることや、工事中における環境への負荷が少ないこと、処理土の土質性状が大きく変化しないため、埋め戻しや再利用が可能であるといった特長がある。一方、圧力を低下させるため処理がバッチ式となることから、コスト低減のためには、処理時間の短縮が大きな課題となる。

Table 1 真空蒸発吸引処理の特徴

Distinguishing of Heat and Vacuum Evaporation

特長	<ul style="list-style-type: none"> ・短時間で確実な浄化が可能である。 ・クローズド処理であることや、排ガス量が少ないことから、環境への負荷が小さい。 ・加温温度が低いため、安全性が高い。 ・基本的には土質が変化しないため、処理土の再利用や埋戻しが可能である。
施工性	<ul style="list-style-type: none"> ・比較的簡易なプラントでの処理が可能 ・バッチ式処理 (連続処理は難しい)
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・処理時間の短縮によるコスト低減

3. 実験概要

3.1 本研究で用いたVOCsの蒸気圧特性

汚染例が多く、かつVOCsの中でも比較的揮発性の低いPCEと灯油を選択し、本研究の対象物質とした。また、VOCとは異なり揮発性は低い、汚染例が多い重油も対象とした。Fig. 3に主なVOCsの飽和蒸気圧曲線を示す。ガソリンや灯油等の揮発性油類は、複数の炭化水素の混合物であるため、一例として直鎖パラフィンである炭素数6のヘキサンと炭素数12のドデカンの蒸気圧曲線を示す(ガソリンは炭素数3~10、灯油は炭素数8~17程度の直鎖パラフィンを一部含んでいる²⁾)。PCEは、水やTCEよりも同一温度下で蒸気圧が低く、120 で大気圧に達して沸騰する。灯油は、広範囲に蒸気圧の異なる成分を含んでいる。ただし、灯油は沸点が約170~250 の石油留分であるため、全体としてはPCEよりも蒸気圧が低い成分が多く存在していると推定される。

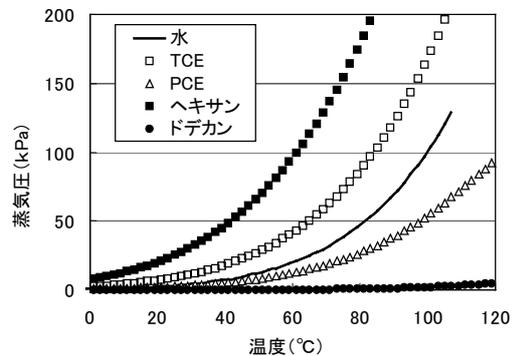


Fig. 3 VOCsの飽和蒸気圧曲線 Saturated Vapor Pressure of VOCs

3.2 汚染土試料

実験的に作成したPCEと灯油の模擬汚染土と、現場で採取したPCEと重油の実汚染土を使用した。Table 2に汚染土の性状と初期条件(粒度分布や含水比、初期溶出量等)を示す。模擬汚染土は、山砂と粘性土の2種類を使用し、乾燥土にPCEを0.1% (1g/kg)、灯油を1% (10g/kg)添加し、一晩密閉保存した後に含水比調整を行って作成した。模擬汚染土の初期溶出量は、PCEと灯油ともに基

Table 2 汚染土試料の性状と初期条件

Physicochemical Properties of Soil Samples

汚染物質	PCE			灯油		重油	
	模擬山砂	模擬粘土	実汚染土	模擬山砂	模擬粘土		
No.	SP	CP	FP	SK	CK	FH	
粒度分布 (%)	>2mm	0.6	0	0.2	0.6	0	1.5
	75 μm~2mm	79.4	1.0	12.2	79.4	1.0	94.0
	5~75 μm	11.8	31.8	52.1	11.8	31.8	3.7
	<5 μm	8.2	67.2	35.5	8.2	67.2	0.8
土粒子密度 (g/cm ³)	2.74	2.65	2.62	2.74	2.65	2.45	
含水比 (%)	19.9	67.9	77.9	19.9	67.9	11.2	
溶出量 (平均mg/L)	6.59	11.3	1.2	17.6	186.0	1110	
含有量 (平均mg/kg)	203	1238	22	4870	6547	40025	



Photo 1 容器内汚染土の様子（山砂）
Sandy Soil in a Container of the Apparatus



Photo 2 容器内汚染土の様子（粘性土）
Clay in a Container of the Apparatus

準値（PCEは土壌の環境基準0.01mg/L，灯油は産業廃棄物の判定基準15mg/L）よりも高く，山砂よりも粘性土の方が高い値を示した。これは，粘性土の方が細粒分が多く，表面積が大きいので，比較的多くの汚染物質が保持されたこと³⁾が原因と考えられる。PCEの実汚染土は，細粒分が多く，初期溶出量は1.2mg/L，含有量は22mg/kgであった。重油の実汚染土は，細粒分が少なく砂質土で，油分溶出量は1110mg/L，油分含有量は40025mg/kgと高い値を示した。

3.3 トリ - タピリティ - 試験機

Fig. 4にトリ - タピリティ - 試験機の概要を示す。Photo 1と2には，それぞれ山砂と粘性土を処理しているときの様子を示す。処理装置本体は，長さ450mm，奥行き340mm，高さ370mm（約50L容）で，上面から汚染土を投入し，フタをして密閉する構造とした。加温は，底面に設定した2kWの板状ヒーターを用いた間接加熱方式を用いて，効率を高めるため処理装置全体を断熱材で覆った。攪拌は，前報¹⁾の結果を考慮して，団粒を作りにくい二軸の攪拌方式とした。付帯設備として，ダイヤフラム型真空ポンプ（排気速度30L/min）と，排ガス中VOCsをトラップするための気液分離瓶と活性炭吸着塔を用いた。

3.4 実験方法

実験ケ - スをTable 3に示す。汚染土試料5～10kgを処理装置に入れ，フタをして密閉し，加温を行った。約1時間加温して土温度が目標温度に達した後，真空ポンプで吸引を約7時間連続して行った。加温温度は，PCEと灯油の両者とも，山砂の模擬汚染土のみ40、60、80の3段階に設定し，それ以外は80とした。吸引は大気圧の半分程度（約60kpa）の減圧としたケ - スと，大気圧の約3分の1（約30kpa）まで減圧としたケ - スの2種類を行った。また，生石灰添加の効果を調べるため，処理前に生石灰（CaO）を0.5%添加したケ - スも行った。重油汚染土は，実汚染土を加温温度80で処理した1ケ - スのみである。攪拌は，加温・吸引中ゆっくりと連続して行った。加温開始から2，4，6，8時間後に試料土を採取し，土温度，含水比，汚染物質の溶出量と含有量の測定を行った。PCE

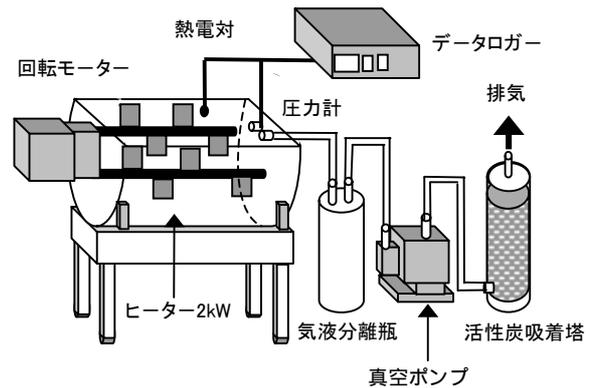


Fig. 4 トリ - タピリティ - 試験機の概要
Schematic Diagram of Treatability Apparatus

Table 3 実験ケ - ス
Test Cases

No.	添加物質	試料土	土温度 ()	圧力 (kpa)	備考
SP40	PCE	山砂	40	60	
SP60		"	60	"	
SP80		"	80	"	
CP80		粘性土	"	"	
FP80		粘性土	"	"	実汚染試料
SP80(30)		山砂	"	30	
SP80(CaO)		"	"	"	0.5%CaO添加
SK40	灯油	山砂	40	60	
SK60		"	60	"	
SK80		"	80	"	
CK80		粘性土	"	"	
SK80(30)		山砂	"	30	
SK80(CaO)		"	"	"	0.5%CaO添加
FH80	重油	砂質土	"	60	実汚染試料

溶出量の測定は環告46号に準じて行い，含有量の測定はアセトン抽出後ヘキサンに転溶し，GC-ECDで測定を行った。灯油と重油の油分溶出量は環告3号に準じて行い，油分含有量の測定は四塩化炭素抽出 - 赤外吸光度法により分析した。

4. 結果と考察

4.1 処理中の温度・圧力変化

Fig. 5に山砂の灯油汚染土を処理した場合の温度・圧力変化例(SK80, SK80(30))を示す。汚染物質や加温温度等は異なるが、他のケ-スも同様の傾向を示した。両ケ-スとも、土温度は加温開始から上昇し、最初の土採取時には目標温度まで上昇し一定となった。容器内圧力は、SK80では大気圧の約半分(約60kPa)を示した。SK80(30)の容器内圧力は、初期において約30kPaを示したが、処理中徐々に増加し、処理終了の8時間後には60kPaまで上昇した。これは処理中に装置の密閉性が減少したためである。また、減圧時に時々みられるピ-クは、土採取時に容器を大気開放した影響である。

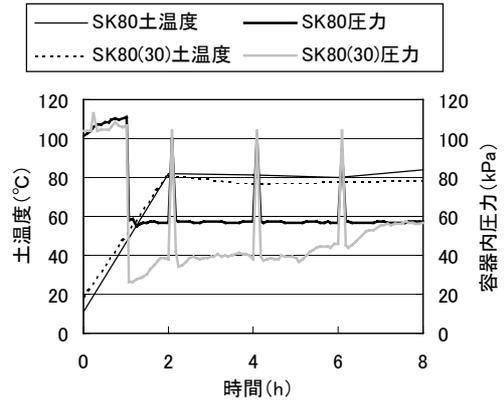


Fig. 5 温度・圧力の変化例(SK80, SK80(30))
Change of Soil Temperature and Pressure

4.2 PCE汚染土の処理

Fig. 6と7にPCE汚染土を処理した場合の溶出量と含有量変化を示す。どのケ-スにおいても、PCE溶出量と含有量は時間とともに減少し、土温度が高いほど低い値を示した。溶出量は、SP40を除いて初期の約1/100にまで減少し、特に実汚染土(FP80)と圧力を30kPaまで下げたケ-ス(SP80(30)とSP80(CaO))では、環境基準値程度まで低減した。したがって、本処理法はPCE汚染土に適用可能と判断される。

加温温度の異なるケ-ス(SP40, SP60, SP80)を比較すると、温度が高いほど溶出量と含有量の低減が大きかった。これは温度が高いほどPCE蒸気圧が増加し、気化しやすくなるためである。同一温度で圧力の異なるケ-ス(SP80とSP80(30))を比較すると、圧力の低い方が溶出量と含有量の低減が大きかった。これは、圧力が低いほどガス化したPCEが土から除去されやすくなること¹⁾と、30kPaまで下げたことでPCEの沸点に到達したこと等が原因と考えられる(Fig. 3参照)。生石灰を添加したSP80(CaO)は、添加をしない他のケ-スに比べて溶出量と含有量の低減が大きく、処理開始から4時間後には溶出量が環境基準値以下まで減少した。このことから、生石灰の添加は、処理時間の短縮に有効であることがわかった。山砂(SP80)と粘性土(CP80)を比較すると、溶出量と含有量ともに、初期値は粘性土の方が大きかったが、処理後の浄化レベルには大きな差がなかった。したがって、本処理法はPCEで汚染された粘性土に対しても有効と考えられる。

Fig. 8にPCE汚染土を処理した場合の含水比変化を示す。含水比は、どのケ-スとも時間とともに減少し、特に初期含水比の高い粘性土と、約30kPaまで圧力を下げたケ-スの減少が大きかった。山砂を使用して圧力を大気圧の半分としたケ-ス(SP40, SP60, SP80)は、PCE溶出量の減少はみられたが、含水比の減少は小さい傾向を示した。PCEの蒸気圧は水よりも小さいことを考えると(Fig. 3参照)、水よりも先にPCEが除去されたことは矛盾しているように思われる。これは、密閉容器内の空間が水蒸

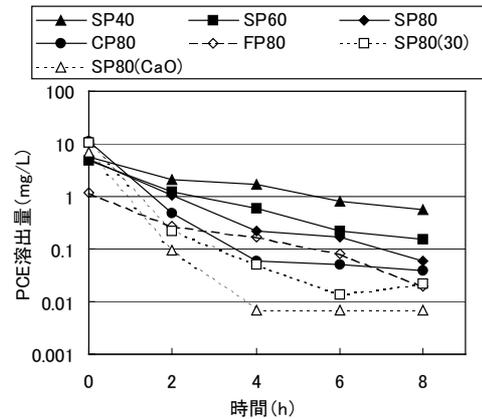


Fig. 6 PCE溶出量の変化
Change of Water Soluble PCE Content

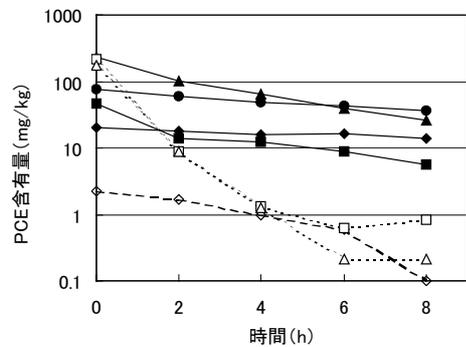


Fig. 7 PCE含有量の変化
Change of Total PCE Content in Soils

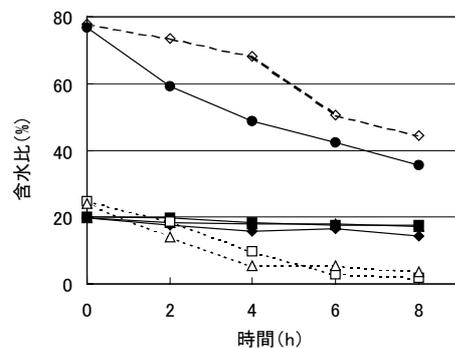


Fig. 8 PCE汚染土の含水比変化
Change of Water Content

気で飽和され、水の蒸発が抑えられる一方で、PCEは含有量が少ないため飽和まで到達せず、蒸発速度が維持されたためと考えられる。

4.3 灯油汚染土の処理

Fig. 9と10に、灯油汚染土を処理した場合の溶出量と含有量変化をそれぞれ示す。山砂 (SK40, 60, 80) の溶出量は、40 の場合は初期値の約1/2, 60 と80 の場合では初期値の約1/4に減少し、初期溶出量が低かった (17.6 mg/L) こともあるが、どのケ - スも判定基準値以下 (15 mg/L以下) が達成された。一方、山砂の含有量は、40と60 ではほぼ一定であったが、80 では大きく減少し、初期値の約1/10となった。これらのことから、灯油はPCEに比べて除去されにくい傾向があるが、温度を高く設定すれば (本実験においては80)、本処理法が適用可能であると判断される。なお、PCEよりも灯油の方が除去されにくかったのは、同一温度において、PCEよりも蒸気圧の低い成分が灯油に多く含まれていることが原因と考えられる。

同一温度で圧力の異なるケ - ス (SK80とSK80(30)) を比較すると、圧力の低い方が溶出量と含有量の低減が大きかった。これはPCEの場合と同様に、圧力が低いほどガス化した灯油成分が土から除去されやすくなるためである。生石灰を添加したSK80(CaO)は、添加をしない他のケ - スに比べて溶出量と含有量の低減が大きかった。したがって、PCE汚染土と同様に、生石灰の添加が処理時間の短縮に効果があることが分かった。また、粘性土 (CK80) の溶出量は、80 において山砂よりも減少傾向が小さかったが、含有量は山砂と同程度の減少がみられた。したがって、本処理法は温度を80 以上にするによって、粘性土についても油分含有量の大幅な低減が可能であることがわかった。

Fig. 11に灯油汚染土を処理した場合の含水比変化を示す。PCE汚染土を処理した場合と同様に、初期含水比の高い粘性土と、圧力の低いケ - スで減少が大きかった。山砂を使用して圧力を大気圧の半分としたケ - ス (SK40, SK60, SK80) は、含水比の低下が小さかった。灯油含有量が低下したSK80は、灯油成分のみが効率よく除去されたことがわかる。

4.4 重油汚染土の処理

Fig. 12に重油汚染土 (FH80) の処理結果を示す。溶出量は、開始から4時間までは時間とともに減少したが、4時間以降は約60mg/Lで一定となった。一方、含有量は、処理によって約40g/kgから約30g/kgに減少し、溶出量に比べると小さい減少率であった。これは、重油の中の比較的気化しやすい成分のみが除去されたためだと考えられる。溶出量の減少は見られたが、基準値以下まで減少しなかったことと、含有量はほとんど低下しなかったことから、本処理の重油汚染土への適用は難しいと判断された。

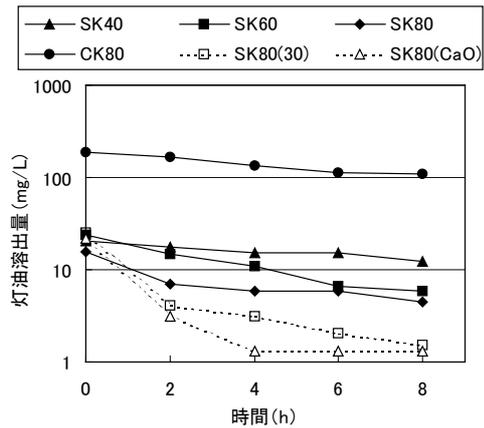


Fig. 9 灯油溶出量の変化
Change of Water Soluble Kerosene Content

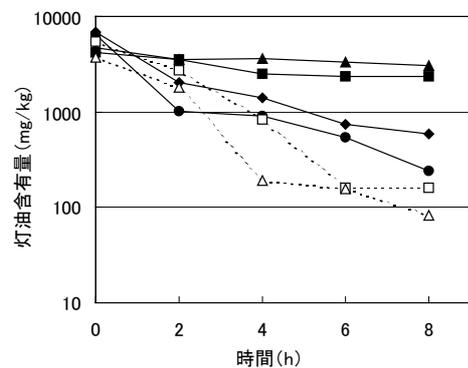


Fig. 10 灯油含有量の変化
Change of Total Kerosene Content in Soils

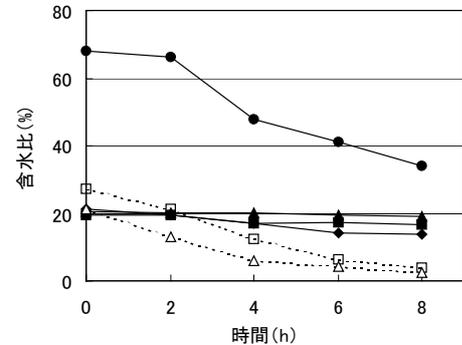


Fig. 11 灯油汚染土の含水比変化
Change of Water Content

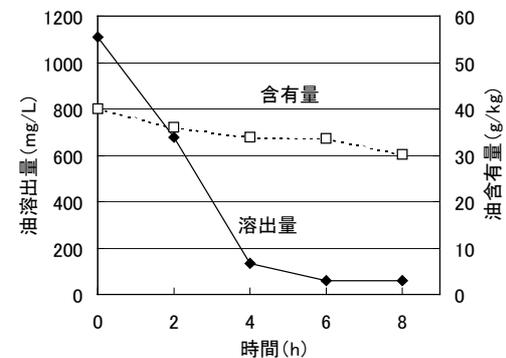


Fig. 12 重油汚染土の溶出量と含有量変化
Change of Water soluble and Total Content of Heavy Oil

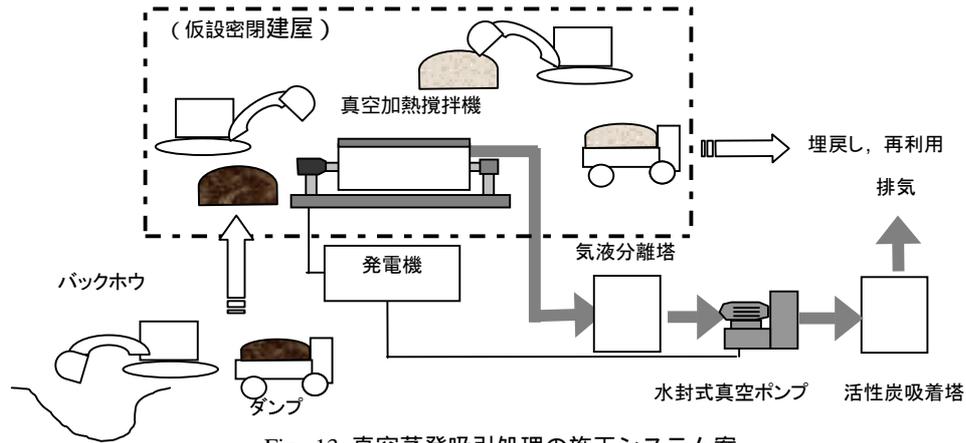


Fig. 13 真空蒸発吸引処理の施工システム案

The Scheme for Execution System of Heat and Vacuum Evaporation

5. 施工システム案

真空蒸発吸引処理の施工システム案をFig. 13に示す。本処理の施工は、主に以下の4つの工程で構成される。

- 1) 汚染土の掘削：バックホウ等により汚染土を掘削する。掘削時はVOCsガスが発生するため、プル-シートで覆土する等の安全対策が必要である。掘削した汚染土は、降雨や飛散による汚染の拡散を防ぐため、現場に設置された仮設密閉建屋等に仮置きする。
- 2) プラントへの投入：汚染土をバックホウ等で処理プラントに投入し、蓋をして密閉する。
- 3) 真空蒸発吸引処理：ヒータ等の間接加熱方式により土を60～100℃に加熱しながら、真空吸引ポンプ等で容器内のガスを吸引し、容器内圧力を大気圧の半分～1/4程度に減圧する。処理中の汚染土は、二軸攪拌方式等により攪拌し空気と接触させ、VOCsの除去を更に促進させる。除去されたVOCsは、気液分離塔や活性炭吸着塔などにより回収し、きれいな空気だけを排出する。VOCsの揮発が完了し、基準値以下まで減少したことを確認して処理を止める。
- 4) 浄化土の搬出：処理した後、浄化された土を取り出してダンプ等に詰め込み搬出する。浄化土は、埋め戻しをしたり、通常土として再利用する。

6. まとめ

トリ-タピリティ-試験機を製作し、VOCsの一種であるPCEや灯油と、揮発性の低い重油の模擬汚染土と実汚染土を用いて、真空蒸発吸引処理の適用性を調査した。以下にその結果を要約する。

- 1) PCE汚染土は、TCEと同様に本処理によって浄化が可能である。
- 2) 灯油汚染土は、PCEに比べると浄化しにくいだが、温度を80℃以上に上げれば適用可能である。
- 3) 重油汚染土への含有量低減目的への適用は難しい。
- 4) 処理効率の向上(時間短縮)のためには、加熱温度の増加、容器内圧力の低減、生石灰の添加が有効である。

Table 4 真空蒸発吸引処理の適用範囲

The Application Range of Heat and Vacuum Evaporation

	物質名	沸点(℃)	適用性*
有機塩素化合物	1,1-ジクロロエチレン	32	○
	トリクロロエチレン	87	○
	テトラクロロエチレン	121	○
油	ガソリン	35～180	○
	灯油	170～250	○
	重油	340以上	×

* ○:適用可, ×:適用不可

この検討結果をもとに、真空蒸発吸引処理の汚染物質に対する適用範囲をまとめたものをTable 4に示す。揮発性有機塩素化合物は、どの物質においても本処理法が適用可能である。油については、揮発性の高いガソリンや灯油等には適用可能であるが、それよりも沸点が低く揮発性の低い軽油や重油では適用が難しいと考えられる。また、本処理法は、基本的には土質によらず処理が可能であるため、一般的に浄化しにくいとされる粘性土へも適用可能である。

今後は、2章でも述べたように、処理時間の短縮によるコスト低減を検討するとともに、処理プラントの製作はコストが高く、小規模な汚染現場では処理費が高くなるため、プラントを使用せず、密閉シート等で汚染土を囲み、処理を行うシステムの開発に取り組む予定である。

参考文献

- 1) 三浦, 他: 揮発性有機化合物による汚染土の修復(その1), 大林組技術研究所報, No.62, p.109～114, (2001)
- 2) 平成10年度 油の暫定処理目標と対策技術調査 調査研究部会報告書, 社団法人土壌環境センター, (1998)
- 3) 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)