

原位置洗浄法併用エアスパーキング工法による VOCs汚染土浄化の数値解析

三好 悟 大島 義徳

Numerical Simulation for VOCs Remediation by Air Sparging with Soil Flushing

Satoru Miyoshi, Yoshinori Oshima

Abstract

The remediation mechanisms of air sparging with soil flushing are VOCs' transfer from the solid phase to the liquid phase, and then its volatilization to the gas phase. A numerical simulation method of this remedy was obtained. The method is such that mass transfer to the liquid phase is modeled by non-equilibrium sorption model and volatilization to the gas phase is modeled by first order kinetic reaction model. With the method, time change of contaminant concentration was solved for the remedial execution of a specific site.

概要

原位置洗浄併用エアスパーキング工法の主な浄化原理は、汚染物質である揮発性有機化合物(VOCs)が固相から液相に溶出することと、さらに気相に揮発することである。この工法による浄化の数値解析法を得た。この方法では、固液相間の物質移動を非平衡吸着式によって、気相への揮発を液相汚染濃度の1次反応式によってモデル化する。この数値解析法によって、ある汚染土壌を想定した施工設備で浄化する場合の汚染濃度変化を求めた。この場合、空気の注入流量が10%になれば対数濃度の時間変化率が17%になることがわかった。

1. はじめに

汚染土壌を浄化する技術は多様であるが、費用の面などから、汚染土壌を掘削せずにその場で浄化する原位置浄化工法と呼ばれる技術が注目されている¹⁾。

原位置洗浄法は原位置浄化工法の1つで、揚水・注水井を用いた地下水の循環によって汚染土壌を洗浄する方法である。原位置洗浄法の浄化原理は、土壌間隙に存在する汚染物質が地下水を移行して回収されることと、それによって土壌と地下水の間の汚染物質濃度平衡が地下水への溶出の方向に進み土壌に含まれる汚染物質自体の回収が促進されることである。

次のような理由によって原位置洗浄法の施工効率が低い場合がある³⁾。対象とする主な汚染物質である揮発性有機物(VOCs)は水への溶解度が低いこと、固相からの脱着速度が遅いこと、微小間隙への水の浸入量が少ないこと、及び、地盤の不均質性の影響を受けること。

原位置洗浄法の施工効果を補うために、エアスパーキング法を併用する場合がある。エアスパーキング法は、飽和帯に空気を注入して地下水からのVOCsの揮発を促進し、上部で捕集する方法である²⁾。エアスパーキング法と原位置洗浄法が併用された場合、汚染物質を含まない空気が連続的に地盤に供給されるために、気液相間のVOCs濃度平衡が気相への揮発の方向に進み、結果として土壌の浄化が促進されると考えられる。

このような複合工法による浄化の計画および管理を合理的に行うために、数値解析による予測評価技術が必要

である。ここでは、原位置洗浄法とエアスパーキング法の併用浄化の実用的な数値解析方法を提案する。また、この数値解析法によってフィールド規模の2次元解析を実施する。工事条件を変えた場合の浄化効果を検討する。

2. 数値解析モデル

2.1 移流分散方程式

ある物質が地下水を移行するとき、その物質の濃度変化は方程式(1)で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (V_i C)}{\partial x_i} \quad (1)$$

C: 液相濃度, D: 分散係数, V: 間隙流速

この方程式は移流分散方程式と呼ばれ、地下水中の物質移行を表す基本的な方程式である。(1)式の右辺に化学反応などによる濃度フラックスの項を加えることで、その影響を含めた物質移行現象を数値的に表現することができる。

2.2 原位置洗浄法の数値解析モデル

固相からの汚染物質の脱着は、原位置洗浄による汚染浄化の支配的な現象と考えることができる。したがって、汚染物質の吸脱着特性を数値モデル化することが原位置洗浄を数値モデル化することに他ならない。

物質の吸脱着特性は接触する固相と液相における濃度の関係式で与えられる⁷⁾。固液相間に局所的平衡が成立するとし、線形ないし非線形の平衡吸着式を用いることが多いが、汚染物質の種類や汚染の形態によって、原位置洗浄の過程をこれらの数式で表現することが難しい場合がある^{5),6)}。VOCsのような疎水性の有機化合物は有機物への親和性が高いことから、地下水への溶出速度が地下水流動速度に比べて遅く、固液相間の濃度平衡が成立しないためである⁵⁾。

平衡及び非平衡吸着式をそれぞれ式(2)及び(3)に示す。

$$S = Kd \cdot C \quad - (2)$$

$$\rho_s \frac{\partial S}{\partial t} = \beta \left(C - \frac{S}{Kd} \right) \quad - (3)$$

S: 固相濃度, C: 液相濃度, Kd: 分配係数,
 ρ_s : 固相のかさ密度, β : 物質移動定数

式(2)は、平衡時の固液相濃度に線形関係があるとする、一般的な吸着特性式で、線形平衡吸着式と呼ばれる。上に述べたような固液相間の局所的な濃度平衡が成立しない場合、式(3)の非平衡吸着式の適用が考えられる⁵⁾。

2.3 エアスパージング法の数値解析モデル

次の仮定によってVOCsの揮発フラックスを評価する。(仮定1)土中に供給された空気はVOCs濃度は、地表で回収されるまで地下水のVOCs濃度と平衡を保つこと、(仮定2)供給された空気は地下水流動に比べて十分早く地表に到達すること。これらの仮定、気体の状態方程式、およびヘンリーの法則から、VOCsの揮発による濃度フラックスは、地下水のVOCs濃度の1次反応式-kCとして与えられることになる。ただしkは定数である。

2.4 解析方法

式(1)に、2.2及び2.3で述べた吸着及び揮発による濃度フラックスの項を加えたものが式(4)である。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (V_i C)}{\partial x_i} - \frac{\rho_s}{n} \frac{\partial S}{\partial t} - kC \quad - (4)$$

n: 間隙率

式(4)と式(2)もしくは式(3)を連立し、完全陰解法によって液相および固相のVOCs濃度変化を数値的に求める。

3. カラム実験

3.1 試料

汚染の程度が異なる2種類の実汚染土A-1及びA-2を用いる。ここで用いる汚染土はタール・ベンゼン汚染現場から採取された試料であり、同現場の異なる箇所から採取されたものである。

3.2 装置

実験装置をFig. 1に示す。

土壌カラムには、汚染土を予め定められた湿潤密度になるように詰めて密栓する。

タンクに貯められた水を定められた流量で土壌カラムに供給する。好気微生物によるベンゼン分解の影響を排除するために、窒素置換によって脱気した水を用いる。

出口側にセットしたシリンジを用いて適宜試料採取しベンゼン濃度を計測する。また、実験終了後のベンゼン含有量を計測する。

3.3 結果と考察

試料A-1及びA-2のカラム実験で得られた透過液のベンゼン濃度変化をFig. 2に示す。横軸は透過液量を、縦軸は一定時間ごとに採取した試料のベンゼン濃度の対数を表している。

透過液のベンゼン濃度は、A-1試料では初期値の10分の1程度まで急激に減少した後、グラフの勾配変化が徐々に緩やかになった。A-2試料では、実験開始後から、徐々に勾配が緩やかになった。

また、実験前後のカラム土壌の性状をTable 1に示す。透過液ベンゼン濃度の”初期”は最初に採取された試料のベンゼン濃度を、”最終”は最後に採取された試料のベンゼン濃度を示す。実験前のベンゼン含有量は、実験後のベンゼン含有量とFig. 2の透過液ベンゼン濃度を用いて推定した。

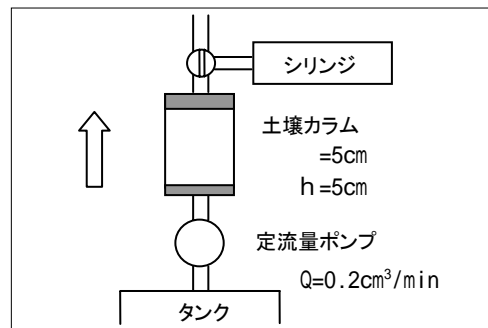


Fig. 1 カラム実験装置
 Equipments of column experiment

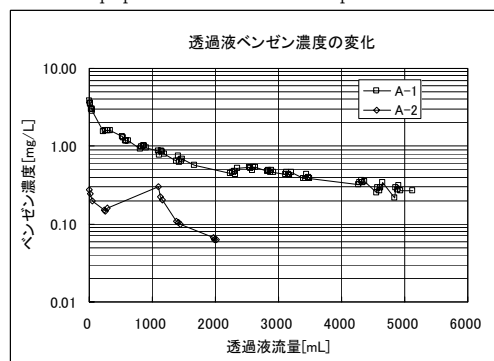


Fig. 2 A-1, A-2ケースにおける透過液のベンゼン濃度変化

Time change of benzene concentration of the outlet liquid for A-1 and A-2 case

実験前のベンゼン含有量と初期の透過液ベンゼン濃度の比を、初期試料の簡易なKd値として求めると、それぞれ、15[L/kg]、90[L/kg]となる。

土の有機物含有率を f_{oc} 、有機物への分配係数を K_{oc} とすると、 $K_d=f_{oc} \cdot K_{oc}$ という関係が成立する⁷⁾。試料土のTOCを有機物含有率とみなして試料A-1及びA-2の $\log K_{oc}$ を求めると、それぞれ2.1及び3.1となる。Fetter 1999で報告されているベンゼン汚染土の $\log K_{oc}$ は1.39から2.54の範囲であり⁷⁾、試料A-2の $\log K_{oc}$ はそれより大きな値となっていることから、この試料のベンゼン親和性は通常の汚染土より大きいことがわかる。

4. カラム実験の数値解析

4.1 方法

ここでは、式(2)と式(3)それぞれの吸着式を用いてカラム実験の数値解析を実施し、それぞれの解析結果を実験結果と比較し、2つの吸着式の適用性を検討する。

Kd値を求める一般的な方法はバッチ平衡実験であるが、この方法で求めたKd値は、流水環境にある汚染現場での濃度分配状況とかけ離れている可能性があることから、カラム実験によって得られたブレイクスルーカーブから遅延係数を求めてKd値を得るという方法も提案されている³⁾。ここでは、先に述べたようにカラム実験と土壌性状分析の結果を用いて簡易にKd値を求めた。この方法は簡易であるが、流水環境での汚染濃度の分配を表す指標として有効であると考えられる。

非平衡吸着式はもう一つのパラメータである物質移動定数を含んでおり、カラム実験結果とのフィッティングによってこれを求めた。

4.2 結果と考察

試料A-1及びA-2の数値解析の結果をFig. 3及びFig. 4に示す。線形平衡吸着式及び非平衡吸着式による結果は、それぞれ凡例の"数値解析 (Kd Model)"、"数値解析 (β)"として示した。

非平衡吸着式の物質移動定数は、A-1について 3.5×10^{-5} [1/sec]、A-2について 5.0×10^{-5} [1/sec]を得た。また、A-1について線形平衡吸着式による解析結果がカラム実験結果と大きく異なる結果となった。A-2では、両方のモデルによる解析結果が比較的類似した結果となった。しかし平衡線形吸着式の場合、固液相濃度の比は終始Kd値に保たれるが、Table 2より液相濃度は最終で0.06mg/Lであることから、固相濃度は最終的に5.4mg/kgまで低下していることになり、実験結果と符合しない。

以上の結果、この土壌試料について、非平衡吸着式のほうがVOCsの洗浄をよく表わしていると言える。線形平衡吸着式は、主に表面反応に律せられる吸着現象に適用されるモデルであり、ベンゼンがタールなどの有機物に吸着されているような汚染土の場合、非平衡吸着式のほうが適していると考えられる。

Table 1 実験前後のベンゼン濃度
Benzene concentration of before and after the experiments

試料	透過液ベンゼン濃度(mg/L)		試料土のベンゼン含有量(mg/kg)	
	初期	最終	実験前(推定)	実験後
A-1	3.8	0.27	56.8	26.5
A-2	0.27	0.06	24.3	21.1

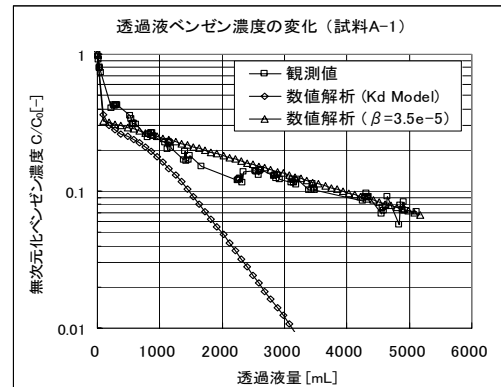


Fig. 3 A-1ケースのカラム実験と数値解析結果
Results of column experiment and numerical simulation for A-1 case

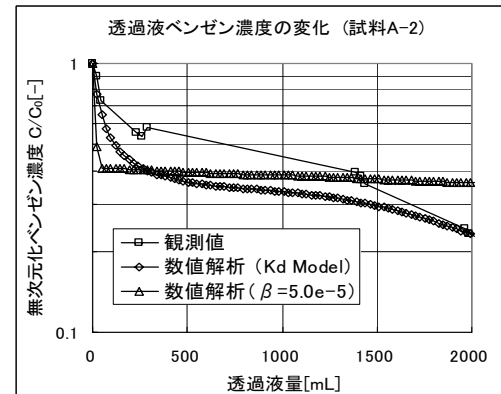


Fig. 4 A-2ケースのカラム実験と数値解析結果
Results of column experiment and numerical simulation for A-2 case

5. フィールドスケールの数値解析

5.1 解析条件

ベンゼンによって均一に汚染されている層厚3mの飽和帯水層を仮定し、その汚染土および地下水を原位置洗浄併用エアスパージング法によって浄化することを想定する。揚水・注水井はFig. 5に示すように1辺10mの正方形をなす単位施工区画の角に配置され、空気の注入井は辺の中点に、観測井は区画の中心に設けられるとし、浄化対象領域にはこの単位施工区画が線対称に配置されるとする。帯水層の透水性が均質であれば、地下水の流動は単位施工区画ごとに対称性を保つ。また、浄化前の土壌ベンゼン含有量は25mg/kg、地下水ベンゼン濃度は3.5mg/Lとする。

帯水層のダルシー透水係数, 間隙率, 密度, 及び物質移動定数をTable 2に示す。物質移動定数は, 4. カラム実験の数値解析で求めた数値を用いる。

空気注入井1本あたりの注入流量を, 0.045m³/minとするケース1と, 0.0045m³/minとするケース2の両方について, 1ヶ月間の浄化を数値解析し, 観測井での1ヶ月間のベンゼン濃度変化を出力する。

5.2 結果と考察

数値解析の結果をFig. 6に示す。

ケース1では浄化開始後0.5日まで急激にベンゼン濃度が低下し, その後減少速度が遅くなりながら低下を続け, 1ヶ月後に1.2mg/Lになった。一方, ケース2では, ケース1に比べて小さい速度でベンゼン濃度が低下し, 1ヵ月後に3.0mg/Lになった。

ケース1で浄化初期に明確な折れ点を生じているのに対してケース2で同様の折れ点が観測されなかった理由は次のように考えられる。ケース1では, 浄化開始直後は固相から液相へのベンゼンの溶出速度に比較して固相から気相への揮発速度が大きいため急激な液相濃度低下が見られるのに対し, ケース2では溶出速度に対して揮発速度が十分に小さいので浄化初期から定常的な液相濃度低下を生じた。

また, Fig. 6では, 指数関数で近似した両ケースの液相濃度変化を実線で示した。近似式は図中に示したとおりである。ただし, ケース2では, 急速に低下した後の液相濃度を初期値とする近似式を用いた。この近似式の指数部の係数は対数濃度の時間変化率を示すが, ケース1に対してケース2は17%の値を示した。

この結果は, 今回想定した浄化設備において, 注入した空気が土中を拡散する効率が10%になれば汚染濃度変化の速度定数が17%になることを示している。

6. まとめ

本研究で得た主要な成果を要約して以下に列挙する。

- 1) タール・ベンゼン汚染土の洗浄は, 平衡吸着式より非平衡吸着式のほうがよく表すことができた。また, 非平衡吸着式における物質移動定数を, カラム通水実験結果を利用して求めることができた。
- 2) エアスパージング法による揮散フラックスを地下水汚染濃度の1次反応式で表すことができた。また, この1次反応定数を, 空気注入流量や注入井のピッチ等の施工条件を用いて求めることができた。
- 3) 上記1と2のモデルを用いた数値解析によって原位置洗浄併用エアスパージング工法の効果を評価することができた。
- 4) ある汚染サイトの浄化の評価を試みた結果, 想定した施工設備では, 空気注入流量が10%になれば対数汚染濃度の時間変化率が17%に減少することがわかった。

Table 2 フィールドスケール解析のパラメータ
Parameters for field-scale simulation

パラメータ		単位	値
ダルシー透水係数	K	cm/sec	5.0×10^{-4}
間隙率	n	-	0.4
密度		g/cm ³	1.6
物質移動定数		1/sec	3.5×10^{-5}

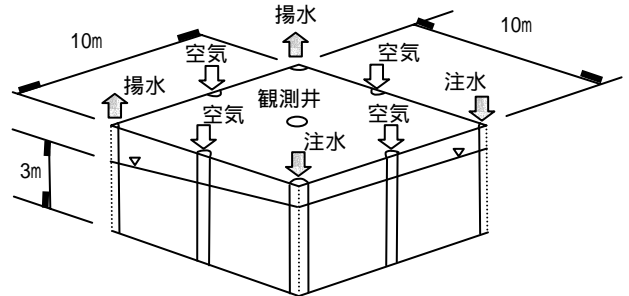


Fig. 5 汚染土壌と想定浄化設備
Contaminated aquifer and the imaginary distribution of remediation equipments

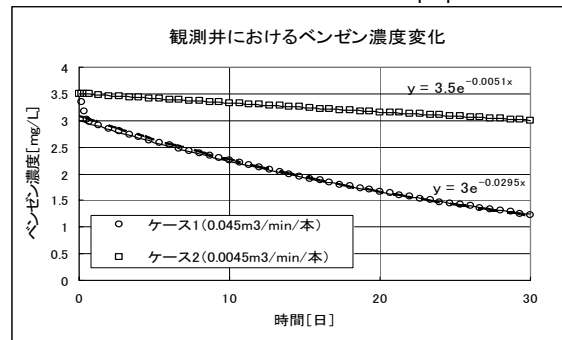


Fig. 6 フィールドスケール解析における観測井のベンゼン濃度変化

Time change of benzene concentration of the observation well of the field-scale simulation

参考文献

- 1) 平田健正・前川統一郎：土壌・地下水汚染の原位置浄化技術, シーエムシー, pp.3~12, (2004)
- 2) (社)土壌環境センター：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説, (社)土壌環境センター, pp.127~134, (2003)
- 3) National Research Council : Groundwater and Soil Cleanup ,National Academy Press ,pp.17~19, (1999)
- 4) (社)地盤工学会関西支部：地盤環境汚染 - 試験法と活用 - ,(社)地盤工学会関西支部 ,pp.62~73, (2003)
- 5) Jean M. Bahr : Analysis of Nonequilibrium Desorption of Volatile Organics during Field Test of Aquifer Decontamination , Journal of Contaminant Hydrology, Vol.4 ,pp.205~222, (1989)
- 6) Bahr, J. M. and J. Rubin : Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions , Water Resources Research, Vol.23, No.3, pp.438~452, (1987)
- 7) C. W. Fetter : Contaminant Hydrogeology Second Edition, Prentice Hall, pp.120~141, (1999)