

油汚染土壌の洗浄浄化処理

今井亮介* 小西正郎* 亀田 茂*
 中木秀一** 寺川隆彦*** 森田芳樹****

1. まえがき

土壌汚染の起因物質には、重金属類、揮発性有機化合物(VOCs)、油類、残留性有機化合物(POPs)など様々なものがある。この中で重金属と VOCs については1991年に土壌環境基準が定められ、2003年2月にはこれら26物質を対象とした土壌汚染対策法が施行された。一方、石油依存社会であり潜在的汚染事例が非常に多いと推定される油汚染については、ベンゼンを除いては基準化されていないのが現状である。しかし、独、蘭ではすでに基準化されていることや、わが国でも健康影響に関する検討が進められている状況から、今後、油汚染対策技術の必要性が大きくなると推測される。

油汚染土壌の浄化対策には、熱分解、洗浄処理、バイオレメディエーション、土壌ガス吸引など様々な技術がある。どの技術にも油の種類、土質、地層構成、その他現場の条件によって、その適用性に限界があり、技術の選択にあたっては条件を吟味した上で適用を決定しなければならない。

この中で洗浄処理技術には比較的炭素数の大きい重質油系の油や高濃度の油への適用性が高いこと、バイオレメディエーション等他の技術との組み合わせによる高度処理が可能なこと等の特徴があり、分離した油分・土を再利用する可能性を広げることが出来る¹⁾。そのため同技術の研究が行われ、近年、オンサイトまたは場外での洗浄処理プラントが多く開発・建造されている^{2)、3)、4)}。

ここで浄化コストについて考慮すると、比較的小規模な汚染サイト(5000m³程度以下)に特殊な処理プラントを適用した場合、その設置費用等が全浄化費用に与える影響が大きくなる可能性がある。また場外プラントによる浄化については、サイトの場所により土砂の

運搬費がコストに影響を与える。

原位置でコストを抑えて浄化する方法として、アジテータ車輛や振動ふるい等、汎用性の高い機械を組み合わせた洗浄プラントを用いることが考えられる。このようなプラントの能力・適用性を把握するために、攪拌による洗浄効果を室内試験で評価し、実規模の実証試験を行い洗浄能力の確認を行った。

また、環境に影響を与えることの少ない天然の有機質を洗浄剤として用い、その効果を確認した。

本報告では、室内試験と実証試験の結果およびその適用性について述べる。

2. 実験供試土壌

2.1 汚染土壌の物性

実験には工場跡地などより採取した3種類の実汚染土を用いた。表-1に供試土壌の物性を、図-1に粒径加積曲線を示す。H土壌及びI土壌はシルト分の少ない砂質土であり、M土壌はシルト分の多い砂質土である。

表-1 供試土壌の物性

試料名	H土壌	M土壌	I土壌
自然含水比 %	8.9	31.4	19.6
石分(75mm以上) %	—	—	—
礫分(2~75mm) %	12.6	7.1	0.8
砂分(0.075~2mm) %	66.1	41.3	68.1
シルト・粘土分(0.075mm未満) %	21.3	51.6	31.1
分類名	礫まじり 細粒分質 砂	礫まじり 細粒分質 砂	細粒分質 砂
分類記号	SF-G	SF-G	SF

*技術研究所 **技術本部環境プロジェクト部 ***関西支社環境プロジェクト部 ****東京支社機械部

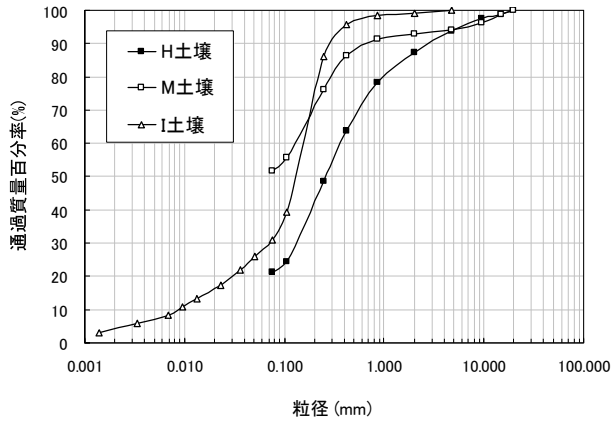


図-1 供試土壌粒径加積曲線

2.2 汚染油種および濃度

供試土壌の汚染油種は、ジエチルエーテル抽出物のガスクロマトグラフィによる定性分析より同定した。同定結果を以下に示す。また、各汚染土壌のクロマトグラムを図-2に、参考とした石油系油類のパターン分析結果を図-3に示す。

油分含有量は、赤外線吸収法（抽出溶媒：ポリクロロトリフルオロエチレン）により定量した。なお、I土壌は濃度の異なる2種類の土壌を実験供試土壌とした。それぞれの含有量を表-2に示す。

a. H土壌

保持時間5～13分（100～180℃）に若干のピークと15～35分（200～400℃）にピークが検出された。図-3との照査により、微量の灯油を含むが潤滑油が主成分と同定した。

b. M土壌

油分量が少ないため顕著ではないが、保持時間10～16分（150～210℃）にわずかに観察されるピークより、灯油または軽油を微量含むと同定した。

c. I土壌

保持時間2～17分（70～220℃）に若干のピークが検出され、保持時間15～35分（200～400℃）に大きなピークが検出された。潤滑油が主成分と同定した。

3. 試験方法

3.1 室内試験方法

a. 洗浄水量試験

中濃度I土壌を用いて、汚染土と洗浄水（水道水）の

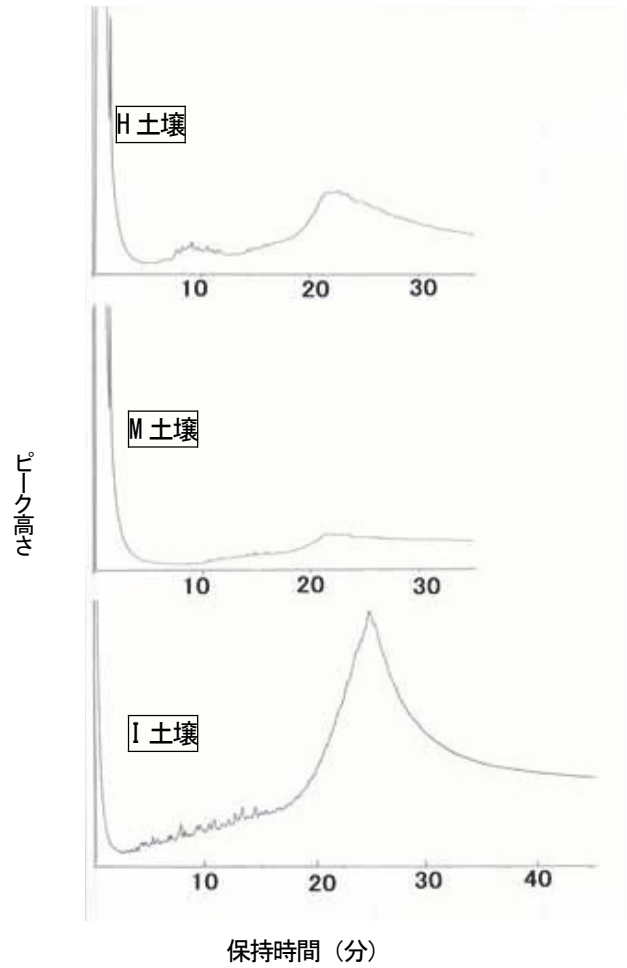


図-2 汚染土壌クロマトグラム

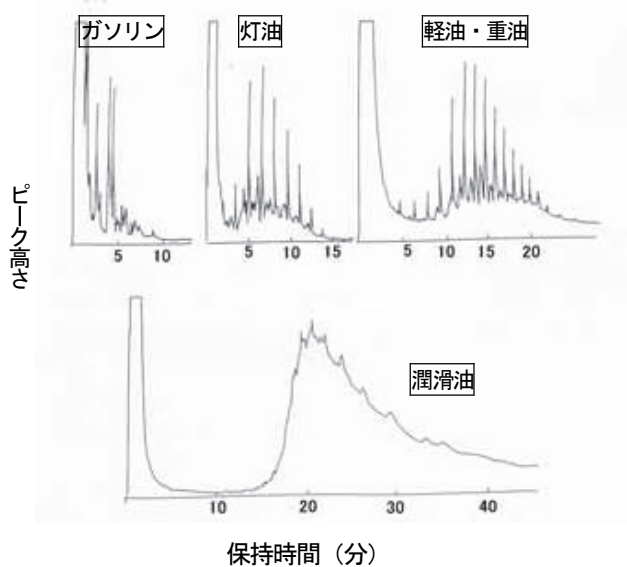


図-3 石油系油類パターン分析結果

表一 2 汚染土油分含有量測定結果

試料採取場所	汚染油種	油分含有量(mg/kg)
H 土壤	灯油+潤滑油	5100
M 土壤	灯油 or 軽油	710
中濃度 I 土壤	潤滑油	1500~3500
高濃度 I 土壤		14000

重量固液比（以下、固液比と記す）を 1 : 1、1 : 1.25、1 : 2 とした 3 ケースについて洗浄効果を確認した。汚染土と洗浄水を混合し、振とう装置を用い 200rpm にて 15 分間振とうし、洗浄後の土壤油分含有量を測定した。

b. 洗浄時間試験

高濃度 I 土壤を用いて、汚染土 100g と洗浄水（水道水）100g を混合し、1、5、15、30 分の振とう時間別による洗浄効果を確認した。

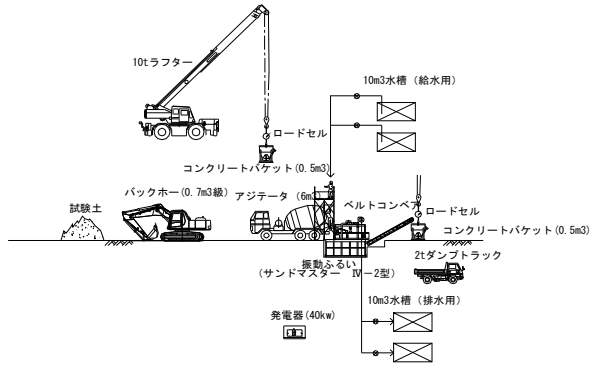
c. 洗浄剤を用いた洗浄試験

3 種類の汚染土壤（H 土壤、M 土壤、中濃度 I 土壤）を用い、水道水での洗浄試験を行うと共に、枯葉の抽出液を洗浄剤に用いて洗浄効果を確認した。枯葉の抽出液は分散作用や界面活性作用を持つフミン質を多く含む。フミン質とは植物が細菌やバクテリアによって分解された結果生じた褐色のフミン酸、フルボ酸等の腐植質である^{5) 6)}。汚染土 160g と水道水またはフミン質溶液 200ml を混合し、15 分間振とうした後の土壤油分含有量を測定した。

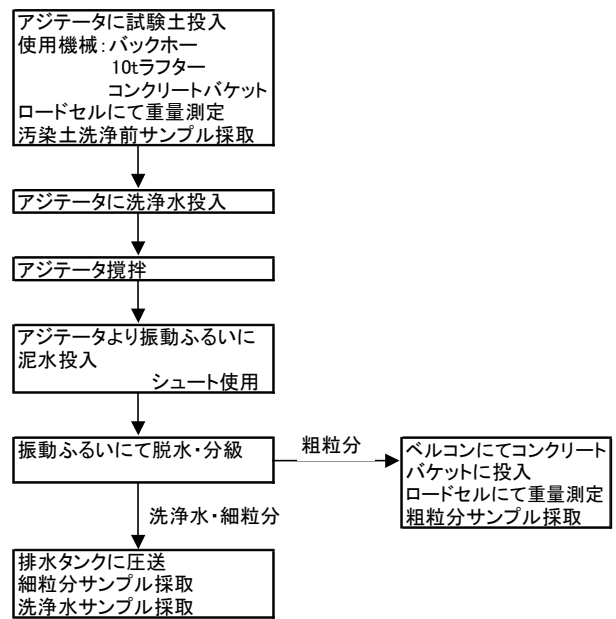
3.2 実証試験方法

室内試験の結果を考慮して、攪拌時間 15 分、固液比 1 : 1 を基本的な洗浄方法とし、I サイト中濃度汚染土を用いたアジテータ車輻による洗浄実証試験を行った。試験は現地で採取した汚染土 2m³ と洗浄水をアジテータに投入して攪拌を行った後に排出し、排出土壤は振動ふるい（処理能力：0.7m³/min、サイクロン併用）によって脱水を行う方法とした。図一 4 に試験設備概要、図一 5 に試験フロー、写真一 1 に試験状況を示す。

使用する洗浄水は水道水を用いたものと洗浄剤に枯葉抽出液（フミン質）とフミン酸試薬を用いたケースを設けた。その他、汚染土と洗浄水の固液比、攪拌時間をパラメータとして設定した。表一 3 に試験ケース一覧を示す。



図一 4 試験設備概要



図一 5 試験フロー



写真一 1 試験状況

表-3 実証試験ケース

ケース	攪拌時間(分)	固液比	洗浄剤
CASE-1	15	1:1	無
CASE-2	30	1:1	無
CASE-3	15	1:0.5	無
CASE-4	15	1:1	フミン酸試薬 1%
CASE-5	15	1:1	枯葉抽出液
CASE-6	15	1:0.5	枯葉抽出液

油分含有量は振動ふるいにより脱水された粗粒分と濁水中の細粒分について測定した。また、標準となるケース (CASE-1) では油分の成分別定量分析を二硫化炭素抽出物のガスクロマトグラフィによって行った。

浄化土壌の回収率は、洗浄処理前後の土壌重量の測定結果より算定した。

4. 試験結果及び考察

4.1 室内試験結果

a. 洗浄水量試験

洗浄水量による洗浄効果の試験結果を図-6に示す。洗浄水量による効果の違いは認められず、汚染土と洗浄水の固液比は1:1で十分な効果が得られると考えられる。また、さらに洗浄水を減量出来る可能性が示唆された。

b. 洗浄時間試験

洗浄時間と洗浄効果の関係に関する試験結果を図-7に示す。振とう時間を長くすると共に油分含有量は減少するが15分で収束する結果が得られた。このことより、有効な洗浄時間は15分程度であると考えられる。

c. 洗浄剤を用いた洗浄試験

3種類の実サイト汚染土を用い、水道水及びフミン質溶液による洗浄試験結果を図-8に示す。初期の油分含有量が多いほど洗浄効果が高いという結果が得られ、Hサイト及びIサイト汚染土について50~70%の油分除去が確認された。

フミン質を用いた洗浄はMサイト汚染土に対し効果が確認できた。汚染土壌の油種や環境履歴により洗浄剤の効果は異なると考えられる。

4.2 実証試験結果

a. 洗浄効果

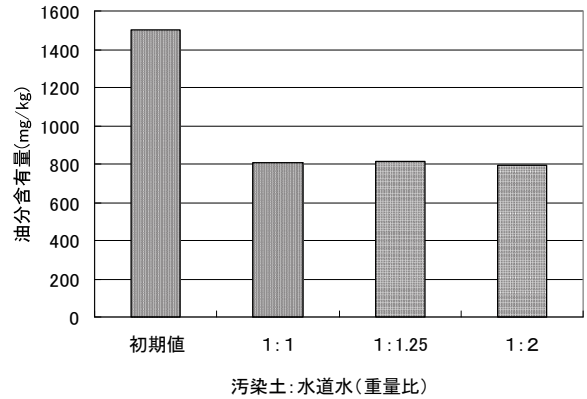


図-6 洗浄水量試験結果
(供試土壌：中濃度I土壌)

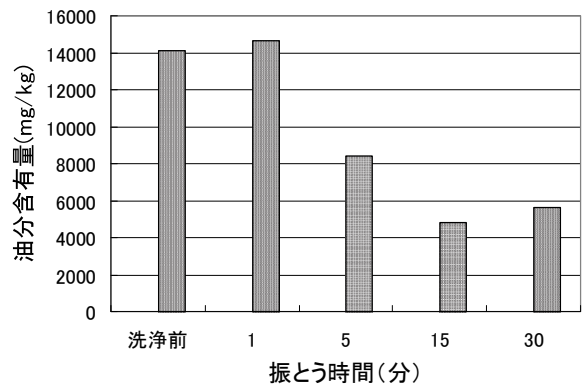


図-7 洗浄時間試験結果
(供試土壌：高濃度I土壌)

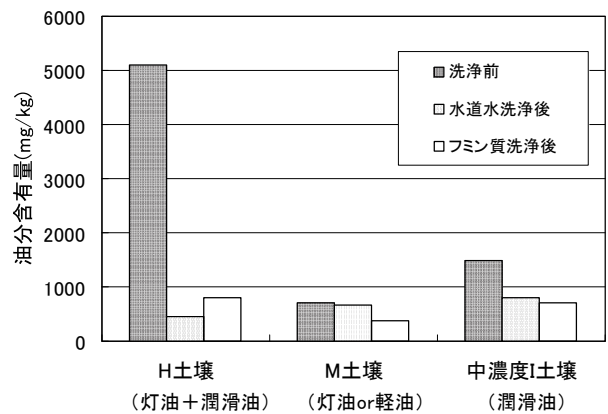


図-8 洗浄剤試験結果

図-9に赤外線吸収法による油分含有量測定結果を示す。また、その結果から求めた油分の除去率と粗粒分の回収率を表-4に示す。全ケースにおいて、粗粒分・細粒分共に70~80%の油分除去率が確認された。

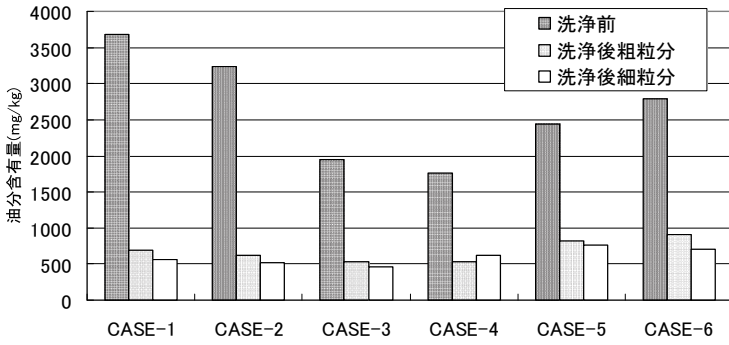


図-9 実証試験油分含有量測定結果

また、CASE-1 のガスクロマトグラフィによる成分別定量分析結果を図-10 に示す。C10-28 (軽油相当) と C28-44 (潤滑油相当) の各成分に対し同等の除去効果が得られている。この結果より、炭素数 44 以下の油種であれば浄化可能であると考えられる。

攪拌時間については 15 分を基本とし、30 分のケース (CASE-2) との比較を行ったが、洗浄効果に大きな違いは見られなかった。室内試験と同様の結果であり、洗浄時間は 15 分が妥当だと考えられる。

固液比については、基本となる汚染土と洗浄水の重量比が 1 : 1 のケースで若干高い除去率を示したが、洗浄水を半分に減らしたケース (CASE-3) でもほぼ同様の洗浄効果が得られた。攪拌中に土粒子間の摩擦による物理的な洗浄効果が得られ、このような結果になったと推定される。洗浄後発生する濁水の処理コストを考慮すると、少ない洗浄水での洗浄がより実用的であり、1 : 0.5 の固液比が妥当と考えられる。

洗浄剤については、室内試験の結果と同様に、フミン酸試薬及び枯葉抽出液を用いたケース (CASE-4, 5, 6) で有意な効果は認められなかった。

b. 浄化土壌の回収率

表-4 に示す再生利用の対象となる粗粒分の回収率の平均値が 65%であった。図-1 に示す I サイト汚染土の粒径加積曲線と比較すると、概ね 100 μm 以上の土粒子が回収されたといえる。

濁水中の細粒分はフィルタープレス等により脱水され、一般的には産業廃棄処分の対象となる。しかし、当試験では粗粒分と同等の洗浄結果が得られた。サイクロン通過等の脱水処理過程により付帯的な洗浄効果が得られたと推定できる。このことより、状況によっては細粒分の再利用が可能であると考えられる。

表-4 油分除去率及び粗粒分回収率

ケース	油分除去率 (%)		粗粒分回収率 (%)
	粗粒分	細粒分	
CASE-1	81	85	58
CASE-2	81	84	79
CASE-3	73	76	39
CASE-4	69	65	100
ASE-5	67	68	81
CASE-6	67	74	30

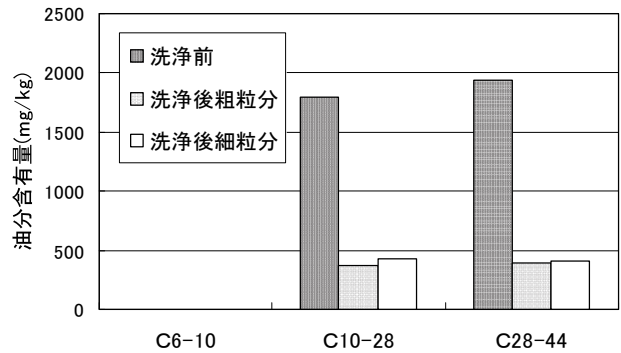


図-10 ガスクロマトグラフィ分析結果 (CASE-1)

c. 室内試験との比較

I サイト汚染土の洗浄について、室内試験と実証試験の結果を比較してみる。室内試験の油分除去率が 50%程度であることに対し、実証試験での除去率が 70%以上得られている。アジテータ回転による土粒子間の摩擦等で油分が剥離する挙動がより強く発生しており、ピーカー及び振とう器による攪拌に比べ、アジテータを用いた攪拌が同等以上の洗浄能力を有していると考えられる。

また、トリータビリティテストを行うことによって、実施工における浄化効果を概ね推定できると考えられる。

4.3 アジテータ洗浄における油汚染適用条件

実証試験結果より、潤滑油汚染土壌はアジテータ洗浄により浄化できることが分かった。一般に炭素数の少ない油ほど粘性や付着力が低く¹⁾、潤滑油より炭素数の少ない油種 (ガソリン、軽油、重油等) については浄化可能であると推定できる。ただし、揮発性の高いガソリン等の高濃度汚染土については爆発に対する検討が必要である¹⁾。

汚染濃度については現在基準化されていない (ベン

ゼンを除く) 状況であるが、諸外国の基準化の動向より鉱物油の基準を 1000~2000mg/kg 程度と仮定すると、水道水を用いた攪拌洗浄の適用範囲は概ね 8000mg/kg 以下であるといえる。それ以上高濃度の汚染土に対しては、2次洗浄を行う、バイオレメディエーションとの併用等の高度処理が必要と考えられる。

対象媒体は設備の特性上、礫質または砂質土が適用対象であると考えられる。表-5に既存の報告書¹⁾と本実験を基に想定した汚染土壌の適用条件を示す。

表-5 汚染土壌適用条件

適用条件		適用度	
対象物質	石油系	ガソリン	△※
		軽油	○
		重油	○
		潤滑油	○
		スラッジ・タール	×
対象濃度		8000mg/kg 以下	
対象媒体	礫	○	
	砂	○	
	シルト・粘土	×	

凡例 ○:可 △:一部可 ×:不可
 ※高濃度の場合、爆発性に対する検討が必要

5. まとめ

油汚染土壌の洗浄処理についてアジテータ他汎用機器を用いた簡易プラントを想定し、その性能を試験により評価した。その結果を以下にまとめる

- i. 水道水を用いたアジテータ洗浄により、70~80%の油分除去が行える
- ii. 同方法において、浄化が可能となる汚染土の油分含有量は8000mg/kg 程度以下である
- iii. シルト分が多く灯油系で汚染した土壌では、添加剤(フミン質)の使用が有効になる場合がある
- iv. 有効な攪拌洗浄時間は15分程度である
- v. 洗浄水量については、汚染土と洗浄水の固液重量比1:0.5程度で十分な洗浄効果が得られる
- vi. アジテータ及び振動ふるいを用いた浄化設備は、砂質系の汚染土壌を対象とし、100µm以上の土粒子が再生利用土として回収でき、また、100µm

以下の細粒分も浄化可能であり、状況に応じて再利用が検討できる

- vii. 汚染油種及び汚染後の期間等の履歴により、洗浄効果は異なるが、トリータビリティテストを行うことにより、実施工における浄化効果を推定できる

以上の試験結果より汎用機器を用いた簡易プラントによる油汚染土の洗浄処理は実用可能であると考ええる。

しかし、その適用範囲には限界があることと、実サイトにおける汚染土壌は油種汚染後の期間等の条件より洗浄効果が異なることがわかった。今後、そのメカニズムを調査して適用範囲の拡大につなげたいと考える。

現場実証試験により貴重な知見を多く得ることができた。これも試験に際して関係各位の多大な協力を賜ったおかげである。紙面を借りてここに深謝の意を表す。

【参考文献】

- 1). (社) 土壌環境センター、「油による土壌・地下水汚染の調査・対策技術」、pp. 1-130、2000
- 2). 渡辺輝文他、「種々の油汚染土壌における摩砕処理の洗浄性能について」、廃棄物学会、第13回研究発表会講演論文集、pp. 1122~1123、2002 など
- 3). 佐藤亜紀子他、「気泡連行法による油汚染土壌浄化技術の研究」、土木学会、第54回年次学術講演会、pp. 534~535、2001 など
- 4). 笹本譲他、「汚染土壌の洗浄・熱脱着による浄化システムの開発」、鴻池組技術研究報告、pp. 17~23、2002
- 5). 化学大事典編集委員会、「化学大事典」、共立出版株式会社、第7巻、pp. 802、1964
- 6). 清水芳久、「土壌・地下水の汚染機構とその修復技術」、(社) 環境科学学会、第11回環境科学学会セミナー講演要旨集、pp. 58~69、2000