

石油汚染土壌の加熱分離法における浄化特性

高畑 陽・帆秋利洋・藤原 靖・島田曜輔*¹・野本 裕*¹・本間 威*¹

Keywords: petroleum-contaminated soil, thermal treatment, volatilization, insolubilization, rotary kiln

石油汚染土壌，加熱分離処理，揮発，不溶化，ロータリーキルン

1. はじめに

近年，土壌浄化事業の需要は急速に拡大傾向にあり，各地で浄化事業が活発に行われている．その一方で，汚染土壌の場外処分には莫大コストが必要となるだけでなく，汚染土壌を処理する最終処分場の数も限定されている．したがって，土壌汚染が発覚した場合の対処方法として，汚染された土壌を場外搬出せずに低コストで浄化を行う技術開発が求められている．

石油汚染土壌の場内（オンサイト）処理法として，洗浄法，微生物処理法（バイオレメディエーション），熱分離処理法などが実用可能な技術として期待されている．このうち，微生物処理法はコストメリットから多くのサイトで採用されているが，重質油分は浄化できないこと，浄化に不確定要素が大きく短期間での浄化には不向きなこと，冬季には浄化が難しいことなどの課題が残されている．

これに対し，石油汚染土壌の加熱分離法は，ロータリーキルン等を用いて土壌を加熱し，油分を浄化する方法である．本法は加熱分離装置を場内に設置することにより，大量の汚染土壌を短期間に浄化できるメリットがある．

低温加熱仕様で製作されているロータリーキルンの加熱温度は200～250 であり，浄化可能な油種は軽質油に限定されると考えられてきた．しかしながら，これらのプラントを用いた場合に浄化可能な油分に関して詳しく検討された事例は少ない．

本報では，模擬汚染土壌を用いて加熱試験を行い，油種別の加熱処理による浄化特性を把握した．また，加熱温度および投入する汚染土壌の性状が浄化効率に与える影響と，加熱処理による浄化メカニズムについて解明した．さらに，軽質油および重質油で汚染された複合汚染土壌を用いて実証加熱試験を行い，実工事レベルでの汚染土壌の浄化特性について把握した．

2. 石油製品別の熱分離特性

2.1 目的

アスファルトプラントを用いる石油汚染土壌の加熱分離法は，汚染土壌を200～250 の加熱温度で処理できることが前提条件である．200 前後の加熱温度では軽質油分が揮散・除去可能と報告されているが¹⁾，様々な石油汚染土壌で比較検討した事例は少ない．本節では，6種類の模擬石油汚染土壌を用いて加熱試験を行い，油分の浄化効果を検証した．

2.2 試験方法

100 で2時間乾燥させた砂質土100gに灯油，軽油，A重油，C重油，アスファルト粉末，機械油（研削用；ユシロンオイル）を重量比で1%添加し，密閉容器中で十分に攪拌して均一な模擬汚染土壌を作成した．C重油はクロロホルムに溶解後，土壌に添加し，常温でクロロホルムを揮発させた．模擬汚染土壌はステンレス製のバットに薄く敷き均し，200 に加熱した恒温槽内で24時間静置した．定期的に土壌を採取し，CFC-316抽出IR法²⁾による油分濃度および含水率を測定した．また，加熱前後におけるn-ヘキサン抽出重量法による油分濃度およびTLC-FID法²⁾による油成分比率も測定した．

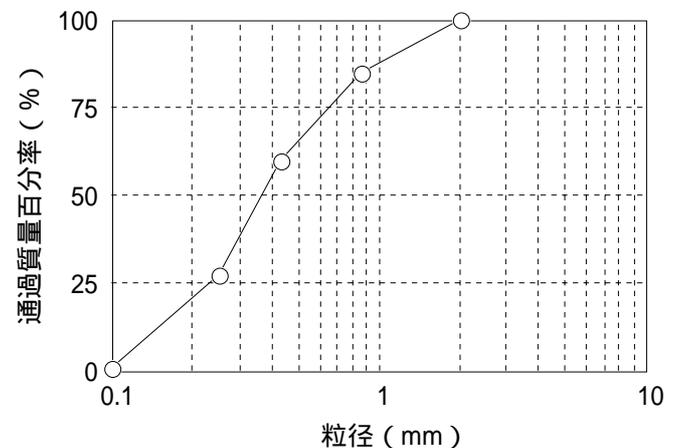


図-1 模擬土壌の粒度分布
Grain size distribution of the tested soil

* 1 エコロジー本部環境計画グループ
(土壌調査・浄化計画)

2.3 試験結果

試験には、最小粒径が0.1mm、最大粒径が2mmの砂質土を使用した(図-1)。200℃で静置状態で加熱した模擬汚染土壌のCFC-316抽出IR法による油分濃度を図-2に示す。アスファルトの初期汚染濃度は他の模擬汚染土壌と比較して低い値を示した。この原因として試験に使用した溶媒(CFC-316)のアスファルトに対する抽出力が低いためと考えられた。各模擬汚染土壌の油分濃度は加熱開始から1時間で急激に減少した。灯油、軽油、A重油、および機械油による模擬汚染土壌中の油分は加熱後1時間で90%以上浄化されたが、C重油模擬汚染土壌の加熱後1時間の浄化率は約70%であった。加熱開始から1時間経過後の各模擬汚染土壌中の油分は漸減し、24時間加熱後には全ての模擬汚染土壌で油分濃度が500mg/kg以下まで低減した。

加熱試験後の油分濃度および油成分の浄化率を表-2に示す。この結果、6種類の模擬汚染土壌の200℃、24時間加熱後の油分濃度は、C重油汚染土壌を除き、採用した全ての測定方法において200mg/kg以下まで低減可能であることが示された。また、C重油汚染土壌についても最終的な残存油量はFC-316抽出IR法で400mg/kg、n-ヘキサン抽出重量法で600mg/kgであり、初期濃度に対して90%以上の油分が浄化できることが確認された。

各模擬汚染土壌中の飽和分および芳香族分はC重油を除いて100%浄化された。一方、レジン・アスファルテン分はアスファルト模擬汚染土壌を除いて浄化率が5~39%と低かった。アスファルト模擬汚染土壌中のレジン・アスファルテン分がほぼ浄化されたことから、アスファルテン分は加熱処理により浄化可能と考えられた。したがって、本加熱試験後の処理土壌から油分として検出された油成分はレジン分が中心であると推測された。

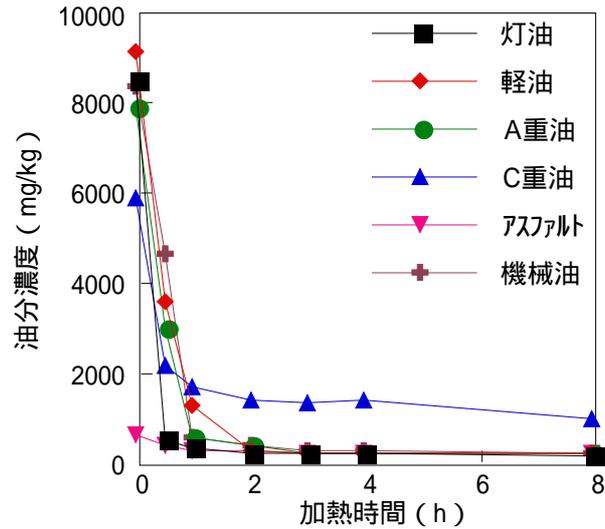


図-2 200℃の加熱試験における模擬汚染土壌の油分濃度
Effect of TPH (total petroleum hydrocarbon) removal of the various contaminated soil on heating treatment at 200

3. 加熱温度・土壌性状による浄化特性

3.1 目的

加熱分離処理に影響を与える因子としては、前節で試験を行った汚染油種だけでなく、加熱温度、土壌中の油分濃度、および含水率が考えられる。本節では、A重油模擬汚染土壌を用いて、これらの因子の影響について加熱処理試験を実施した。

3.2 試験方法

前節と同様の手法で前処理を行った模擬汚染土壌を用いて試験を実施した。温度による影響を把握する試験では前節で使用したA重油汚染土壌(油分濃度1%, 含水率0%)を用いて、150℃、200℃で加熱試験を行った。含

表-1 200℃の加熱試験後における模擬汚染土壌の油分濃度および油成分の浄化率
Removal ratio of TPH and its components after heating treatment at 200

	模擬汚染土壌						
	灯油	軽油	A重油	C重油	アスファルト	機械油	
加熱前のCFC-316抽出IR法による油分濃度	8,500	9,100	7,900	5,900	700	8,400	
加熱後のCFC-316抽出IR法による油分濃度	200	200	200	400	200	200	
CFC-316抽出IR法による油分浄化率	98	98	97	93	71	98	
加熱前のn-ヘキサン抽出重量法による油分濃度	350	2,700	3,800	6,100	3,100	6,600	
加熱後のn-ヘキサン抽出重量法による油分濃度	100	100	100	600	100	200	
n-ヘキサン抽出重量法による油分浄化率	71	96	97	90	97	97	
油成分別の浄化率	飽和分	100	100	100	73	ND*	100
	芳香族分	100	100	100	97	ND*	100
	レジン・アスファルテン分	39	32	21	29	94	5

*初期濃度; 測定限界以下

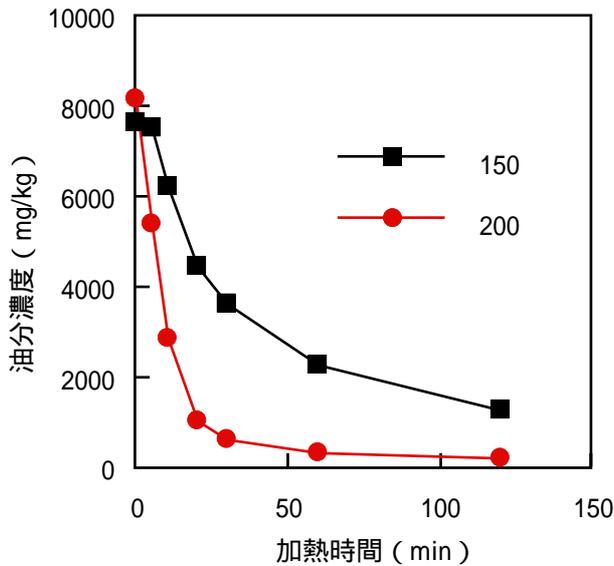


図-3 150 および200 での加熱試験におけるA重油模擬汚染土壌の油分濃度
Effect of temperatures on removal of TPH of A-heavy oil in the contaminated soil

水率の影響を把握する試験では含水率を0%、10%に調整したA重油模擬汚染土壌（油分濃度はいずれも1%に調整）を用いた。初期油分濃度の影響を把握する試験では油分濃度を0.5%、1%、3%に調整したA重油模擬汚染土壌（含水率はいずれも0%）を用いた。いずれの試験も前節と同様の手法を用いて、整置加熱時の油分濃度について経時変化を測定した。

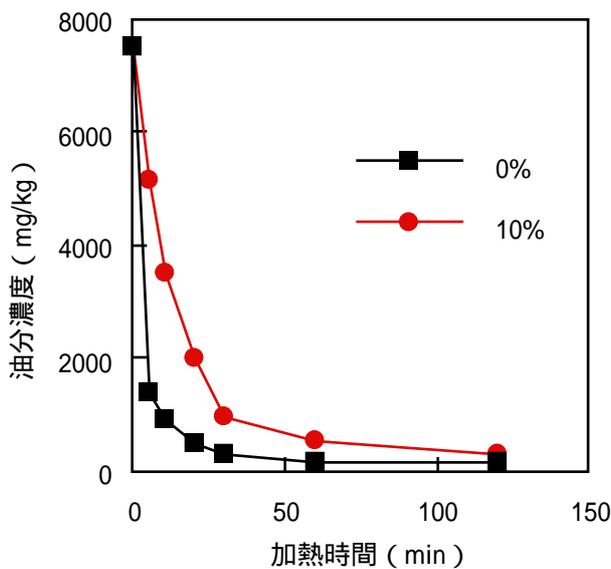


図-4 含水率の異なるA重油模擬汚染土壌の加熱試験（200）における油分濃度
Effect of water contents on removal of TPH of A-heavy oil in the contaminated soil

3.3 試験結果

静置状態で加熱した模擬汚染土壌の加熱温度に対する油分濃度（CFC-316抽出IR法）の経時変化を図-3に示す。この結果、A重油模擬汚染土壌は150 で加熱しても油分濃度が減少することが確認された。しかしながら、150 の加熱による油分の浄化速度は、200 と比較して小さく、2時間加熱後も約1,500mg/kgの油分が残存した。したがって、重質油を含む石油汚染土壌の加熱処理では、加熱温度が浄化効率に大きな影響を与える因子であることが示された。

静置状態で加熱した模擬汚染土壌の初期含水率に対する油分濃度の経時変化を図-4に示す。10%の水分を含むA重油模擬汚染土壌は、水分を含まない土壌と比較して加熱開始から10分間で浄化速度に大きな差が確認された。しかしながら、10%の水分を含む模擬汚染土壌の油分濃度はその後速やかに減少し、120分加熱後には水分を含まない土壌と同様の値まで油分濃度が減少した。10%の水分を含む模擬汚染土壌の含水率は加熱5分後には0.5%まで減少し、10分後以降は確認されなかった。したがって、加熱処理では湿潤状態の土壌が加熱することにより乾燥された後、土壌中の油分が効率よく浄化されていくものと考えられた。土壌中の含水率が加熱処理効率に影響を与えることは過去にも報告されており¹⁾、土壌中に存在する水分を効率よく除去することが、加熱処理の効率を高めて短期間での浄化が可能であることが確認された。

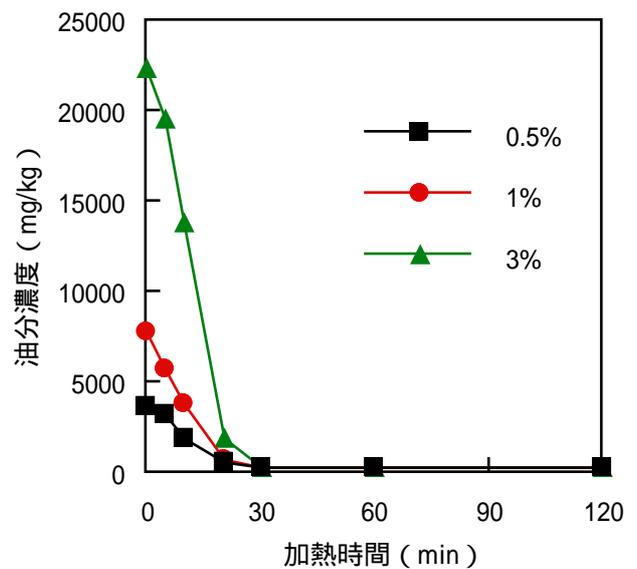


図-5 初期油分濃度の異なるA重油模擬汚染土壌の加熱試験（200）における油分濃度
Effect of initial concentrations on removal of TPH of A-heavy oil in the contaminated soil

静置状態で加熱した模擬汚染土壌の初期油分濃度に対する油分濃度の経時変化を図-5に示す。A重油模擬汚染土壌は、重量比で0.5%、1%、および3%のA重油を砂質土に混合して作成したが、初期汚染土壌の油分濃度はいずれの試料も設定値の約75%程度の値であった。加熱開始直後から、それぞれの模擬汚染土壌の油分濃度は速やかに減少し、初期油分濃度の大小に依存せず、加熱処理開始から30分間で、全ての試料の油分濃度は300mg/kg以下まで減少した。

石油汚染土壌を対象とした微生物処理法では、汚染土壌の濃度が高いほど浄化期間は長くなり、浄化後に残存する油分濃度も初期油分濃度に比例して大きくなることが知られている²⁾。一方、加熱処理法では石油汚染土壌の油分濃度に影響を受けずに短期間で一定濃度以下まで油分を除去することが可能なことが示された。したがって、加熱分離法は高濃度の油分で汚染された土壌を効率よく低濃度まで浄化できる手法として、高濃度石油汚染土壌の浄化に適していることが明らかとなった。

本節の結果から、加熱分離法の浄化効率は土壌中の初期油分濃度よりもむしろ、ロータリーキルンに投入する土壌の含水率とロータリーキルン内での土壌の加熱温度に影響を受けることが示された。実浄化工事では、雨季における投入土壌の含水率上昇や、冬季におけるロータリーキルン内の加熱温度低下が処理効率を低下させる要因になる。したがって、加熱処理法に使用するロータリーキルンの浄化特性に応じて、処理能力の低下を誘因しない投入土壌の含水率の管理や、キルン内部の加熱温度の管理を行うことが重要であると考えられた。

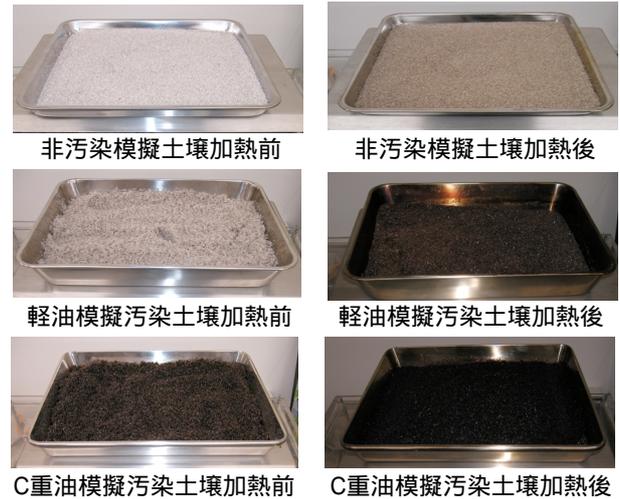


写真-1 加熱試験後の模擬石油汚染土壌
Petroleum-contaminated soils before (left photographs) and after (right photographs) heating treatment

4. 加熱処理による油分の揮発・不溶化

4.1 目的

前章の室内試験の結果から、比較的揮発性が高いと考えられる灯油汚染土壌や軽油汚染土壌だけでなく、分子量が大きく200程度では揮発しない油分を多く含有する重油汚染土壌や機械油汚染土壌に対しても加熱処理が有効であることが確認された。しかしながら、重質油および機械油の熱処理後の汚染土壌は黒色を呈しており、油分が完全に除去されたとは考えにくく、加熱により土壌中の油分に何らかの作用が働いた可能性が示唆された。本節では、加熱前後における汚染土壌中に付着した油分の物質収支について調べ、加熱による油分浄化メカニズムについて調べた。

表-2 模擬汚染土壌の加熱処理後における土壌性状
Property of petroleum-contaminated soil after heating treatment

測定項目	非汚染模擬土壌		軽油模擬汚染土壌		C重油模擬汚染土壌	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
油分濃度 (CFC-316抽出IR法: mg/kg)	<100	<100	43,000	100	30,000	500
油分濃度 (n-ヘキサン抽出重量法: mg/kg)	<100	<100	17,400	100	37,900	900
油臭	なし	なし	あり	なし	あり	なし
油膜	なし	なし	あり	なし	あり	なし
油重量減少率 (%)	-		92		56	

4.2 試験方法

前章と同様の手法で処理した砂質土壌を用いて、重量比5%の軽油およびC重油模擬汚染土壌を作成した。模擬汚染土壌1kgを正確に計り取り、ステンレス製のバットに薄く敷き均し後、250 に加熱した恒温槽内で20時間静置した。加熱試験前後における模擬汚染土壌中の油分濃度、油成分比率、重量を測定した。

4.3 試験結果

加熱処理前後における試料の状態を写真-1に、模擬汚染土壌の性状を表-2に示す。軽油模擬汚染土壌の油分濃度減少率は、CFC-316抽出IR法およびn-ヘキサン抽出重量法の両測定方法で99%以上、C重油模擬汚染土壌中でも97%以上と高い油分浄化率を示した。一方、軽油およびC重油模擬汚染土壌の重量比換算の油分減少率はそれぞれ92%、56%であり、油分濃度と比較して低い浄化率となった。一般的に、軽油は飽和分75%、芳香族分25%で構成されているのに対して、C重油は飽和分20%、芳香族分60%、レジン・アスファルテン分20%で構成されており、高沸点油分の割合が大きい。したがって、軽油模擬汚染土壌とC重油模擬汚染土壌の重量比による油分減少率の差は、レジン・アスファルテン分等の高分子油分の存在比率によるものと考えられた。C重油模擬汚染土壌中の油分減少率が溶媒抽出による油分測定値と比較して重量比では大きく低下したことから、熱処理後の土壌表面に明らかに油分由来と思われる着色が確認できること（写真-1）から、熱分離処理法は土壌表面に付着した油分が揮発・除去されるだけでなく、非揮発性の油分が土壌の表面上で固化・不溶化する浄化特性を有していると推測された。土壌表面で固化したこれらの油分は、油臭・油膜が生じないだけでなく、溶媒にも不溶化となり、加熱処理後の土壌は化学的に安定な物質になると考えられた。したがって、従来では重質油系の汚染土壌は400～500 の加熱処理が必要と考えられてきたが¹⁾、200～250 程度の加熱処理でも油分濃度の低減が可能であり、既存のアスファルトプラントを用いて幅広い油種が処理可能であると判断された。

5. パイロットプラントによる実証試験

5.1 目的

前章までの室内試験の結果から、200～250 の低温加熱処理により、軽質油だけでなく重質油汚染土壌も90%以上の高い浄化率で処理可能なことが示された。しかしながら、室内試験では土壌を静置させて試験を行っているため、実際の加熱炉を用いた場合の土壌処理効率は不

明である。また、加熱分離処理では土壌中の含水率が加熱炉の処理効率に大きな影響を与えていると考えられているが¹⁾、加熱土壌中の含水率と油分濃度の関係について調べた事例は少ない。本節では、実石油汚染土壌と実証試験装置を用いて加熱試験を行い、ロータリーキルンによる汚染土壌の熱分離処理効率について調べた。

5.2 試験装置および方法

試験は写真-2および図-6に示したパイロットスケールのロータリーキルンを用いて行った。実石油汚染土壌は実汚染サイトから採取した灯油、軽油、および重油で汚染された複合汚染土壌を用いた。受入ホッパーに約50kgの汚染土壌を投入し、加熱された土壌を経時的に採取した。採取した土壌は、油分濃度（CFC-316抽出IR法）、油成分（TLC-FID）、含水率、および土壌温度を測定した。

5.3 試験結果

土壌の投入と同時に加熱を開始した試験における油分



写真-2 実証試験装置の全景
A complete view of pilot-scale rotary kiln

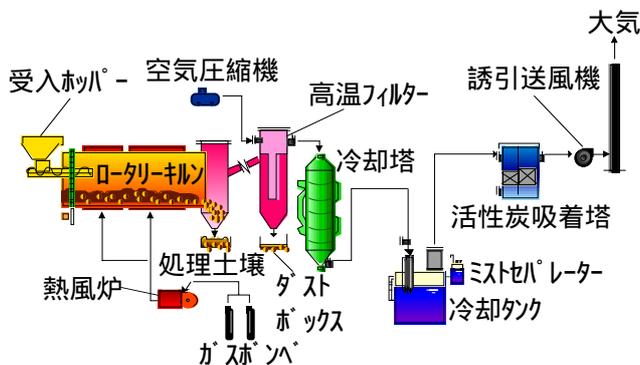


図-6 実証試験装置の概略図
Schematic diagram of pilot-scale rotary kiln

濃度および含水率の経時変化を図-7に示す。土壌温度の上昇と共に、油分濃度および含水率は急激に低下し、土壌温度が220℃、含水率が0%の時点で、大部分の油分が浄化されることが示された。また、油分濃度と含水率の減少傾向は類似していることが明らかとなった。

加熱処理により浄化可能な油成分を明らかにするため、あらかじめ200℃に加熱したロータリーキルンに汚染土壌を投入し、飽和分、芳香族分、レジン・アスファ

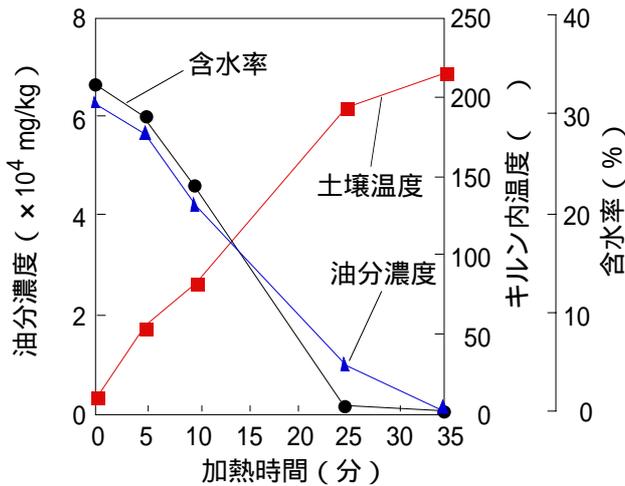


図-7 加熱試験における油分濃度および含水率の経時変化
TPH and water content of petroleum contaminated soil during heating treatment

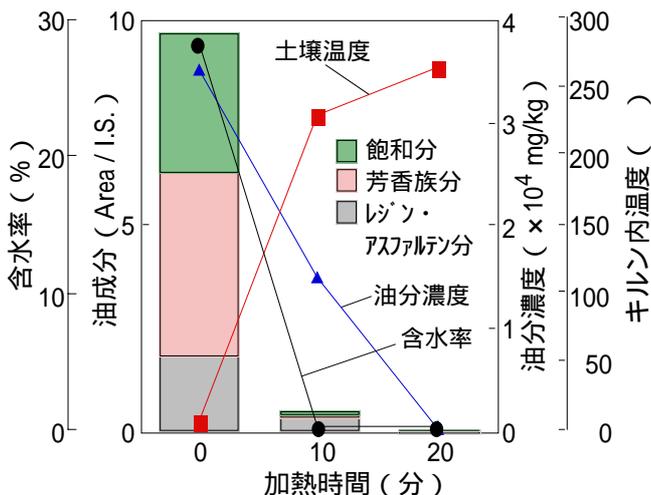


図-8 加熱試験における油分濃度および油成分別の経時変化
TPH and its fractions of petroleum contaminated soil during heated treatment

ルテン分の経時変化を把握した。試験結果を図-8に示す。投入した汚染土壌中の油分は飽和分35%、芳香族分45%、レジン・アスファルテン分20%という構成であり、重質油分も比較的多く混入していることが確認された。図-7の結果と同様、土壌の含水率の低下と共に油分濃度は急激に減少した。10分加熱後には飽和分および芳香族分が浄化され、20分加熱後には油分濃度は検出限界付近まで低減され、室内試験では浄化率が低かったレジン・アスファルテン分も浄化されることが示された。

これらの結果から、汚染土壌中の含水率と油分濃度の低下は高い相関関係が認められ、加熱により速やかに土壌中の含水率を低下させることが効率的な浄化を行うための必要条件であることが示された。また、実証試験における実汚染土壌中の油分濃度は、室内試験での静置加熱試験より効果的に低減可能であることが確認された。

6. まとめ

石油汚染土壌を対象とした加熱分離法の室内試験および実証試験を行い、以下の知見を得た。

- 1) 石油汚染土壌を200～250℃で加熱処理することにより、灯油や軽油などで汚染された軽質油汚染土壌だけでなく、重油や機械油で汚染された土壌も90%以上の高い浄化率で処理可能なことが示された。高沸点油分が加熱で浄化される要因は、土壌表面上の油分が加熱により固化・不溶化する特性を有しているためであると考えられた。
- 2) 石油汚染土壌の加熱処理法による浄化は、初期汚染土壌の濃度に大きな影響を受けずに、効率も良く土壌中の油分を一定の濃度まで減少できることが示された。したがって、本浄化工法は大量の汚染土壌を迅速に処理できるだけでなく、高濃度の石油汚染土壌にも対応可能であることが明らかとなった。
- 3) 石油汚染土壌中の浄化効率は、投入土壌中の含水率と加熱温度に影響を受けることが示された。したがって、汚染土壌を短時間で効率的に浄化するためには、加熱炉へ投入する土壌含水率と運転中のロータリーキルンの加熱温度を管理することが重要であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) EPA 510-B-95-007: Low-Temperature Thermal Desorption.
- 2) 高畑他: 大成建設技術研究所報, Vol.33, pp.85-88, 2000.