

## 細粒分を含む油汚染土壌の洗浄に関する検討

平野 文昭      岡村 和夫      小田原 卓郎      田澤 龍三  
(技術研究所)      (技術研究所)      (技術研究所)      (技術研究所)

### The Washing of Heavy Oil Contaminated Soil

by Fumiaki Hirano, Kazuo Okamura, Takuro Odawara and Ryuzo Tazawa

#### Abstract

In order to establish the washing method for heavy oil contaminated soil, the experiment concerning to washing it with water and water glass solution have been carried out in the laboratory and field. In our proposed method, clay and silt were removed from the contaminated soil by washing through the use of water; sand was washed with water glass solution. It is important to reduce the quantity of the disposal slurry. The field experiment showed that the water was removed from the slurry and treated which enables it to be recycled.

#### 概 要

A重油により汚染されたシルト分、粘土分を多く含む黒ボク土、赤黄色土について洗浄処理の検討を行った。含水比を変えた上記土壌にA重油を混入させて水と水ガラス溶液で洗浄したところ、洗浄効果はほぼ同様の結果となった。一方、砂分を主とする土壌の洗浄効率は水洗浄より水ガラス洗浄の方が高かった。以上の結果から、細粒分を含む油汚染土壌の洗浄処理を行う場合、初めに水で洗浄を行い、土壌の細粒分を取り除いてから、残りの砂分を水ガラスで洗浄する方法が有効であると考えられる。この洗浄方法では、細粒分を除去するときに泥水が発生し、廃棄泥水量が莫大なものとなる。廃棄泥水量を減らすためには、泥水中の水と細粒分を分離することが重要である。現場実験の結果、泥水中の水と細粒分を効率良く分離できた。また、処理水は油分濃度、SSともに低く、再利用できることがわかった。

#### § 1. はじめに

我国における有機化合物による土壌・地下水汚染の報告は、現在のところ有機塩素系溶剤によるものがほとんどで石油によるものは数少ない<sup>1),2)</sup>。これは石油汚染に関する法整備が不十分なため、それに関する調査や修復が見送られてきたからであると思われる。近い将来、法整備が進めば現在潜在化している汚染が顕在化する可能性があると考ええる。さらに、石油系汚染土壌の修復方法に関しては、油の種類が多いこと、それらの性質が異なることなどからそれぞれの油に対応する修復方法は確立していないようである。

本報では、土壌の物性を変えず汚染土壌を高濃度から低濃度に低減できる修復方法である洗浄方法について検討する。洗浄を効果的に行うには、用いる洗浄剤の選定が重要で、従来種々の洗浄剤が検討されている<sup>1),2)</sup>が、ここでは洗浄剤には環境への影響が小さい、分離コストが安いケイ酸ナトリウム(以後、水ガラスと呼ぶ)を用い、石油の中でも重

質成分が多く修復が困難とされているA重油による汚染土壌を取り扱う。まず、黒ボク土、赤黄色土、豊浦砂を用いて作製した汚染土壌に対し水ガラス溶液を用いた洗浄試験を行い、洗浄効果の検討を行った。次に、A重油で汚染された土壌の洗浄による修復システムとして、水洗浄と水ガラス洗浄とを組み合わせた汚染土壌の修復方法の提案を行い、細粒分の多い黒土の汚染修復時に、水洗浄過程で形成される泥水の処理法について、沈降槽と加圧浮上槽を用いた現場実験による検討を行った。最後に、本実験結果を考慮した修復の一例として、汚染黒土を修復した場合の物質収支を示した。

#### § 2. 土壌の物性

黒ボク土、赤黄色土、豊浦砂の粒径加積曲線を図-1に示す。75 $\mu$ m以下の細粒分(シルト、粘土分)は、黒ボク土で70%、赤黄色土で91%となっており、これらは細粒分の多い土壌といえる。さらに、

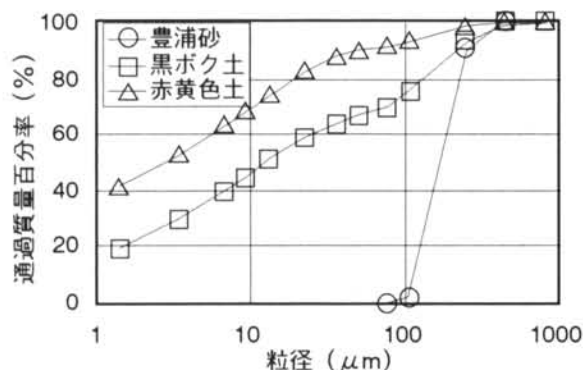


図-1 粒径加積曲線

これらの土壌における油の収着に関係があると思われる物性すなわち pH、EC、有機物含有量、比表面積、陽イオン交換容量、団粒量を表-1 に示す。黒ボク土、赤黄色土は、ほぼ同様の物性を呈しているが、赤黄色土は細粒分の多い分比表面積が大きいようである。一般に、有機物含有量は収着に大きく影響を及ぼすといわれているが、汚染物質によっては収着にほとんど無関係であるという報告もある<sup>3)</sup>。

### § 3. 洗浄実験

黒ボク土、赤黄色土、豊浦砂を用いて作製した汚染土壌に対し水ガラス1号の5%溶液を用いた洗浄実験を行い、洗浄効果の検討を行った。

#### 3.1 実験方法

洗浄実験は以下の手順で実施した。

- (1) 250 mL のガラス製ねじ口瓶に黒ボク土、赤黄色土、豊浦砂をそれぞれ 100 g、100 g、150 g 入れ、A 重油の濃度が重量比で 5 % になるような汚染土壌を作製した。
- (2) 洗浄剤には水ガラス1号を用い、この濃度 5%

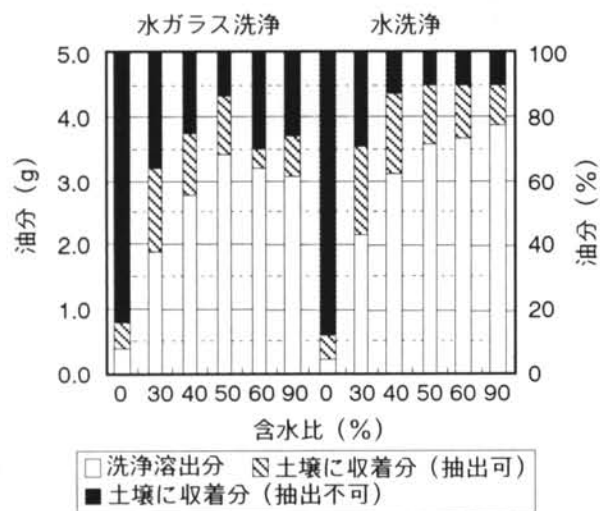


図-2 洗浄効果への土壌水分の影響 (黒ボク土)

	黒ボク土	赤黄色土	豊浦砂
pH(H <sub>2</sub> O, at 27°C)	5.79	5.75	—
EC(mS/cm, at 26.8°C)	0.231	0.271	—
有機物含有量(%)	13.4	12.6	0.5
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	38.16	204.27	0.71
陽イオン交換容量 (meq/100gdry)	31.1	24.3	0.5
団粒量(0.25mm以上、10 <sup>-2</sup> kg/kg)	94.1	98.2	1.3

表-1 土壌の物性

溶液を作製した。

(3) (2)の洗浄液あるいは水を(1)の黒ボク土と赤黄色土には固液比が2:3、汚染豊浦砂には1:1になるように加え、振とう機 (TAITEK Double Shaker NR-30) により回転数 250 rpm で振とうした。

(4) 振とう後、溶出液と土壌とを分離し、溶出液は 250mL のガラス製ねじ口瓶に取り、これに溶剤 (S-316) 100 mL と塩酸を加え、2 分間手振とうを行った。土壌にも溶剤 (S-316) 100 mL と塩酸を加え、2分間手振とうを行った。

(5) それぞれワットマン社製液相分離ろ紙 1PS で全量をろ過し、ろ液を適宜溶剤 (S-316) で希釈して溶出液中と土壌中に残留する油分濃度を油分濃度計で測定した。

#### 3.2 洗浄効果

##### 3.2.1 細粒分を含む土壌の洗浄効果

黒ボク土と赤黄色土については含水比を 0、30、40、50、60、90 % に変え、これに A 重油を混入し、それぞれ水ガラス1号の濃度 5 % 溶液と水の両方で洗浄した。結果を図-2、3 に示す。黒ボク土、赤黄色土に関して水ガラス洗浄、水洗浄ともに、含水比が高くなるにつれて洗浄効率が上昇する傾向にあ

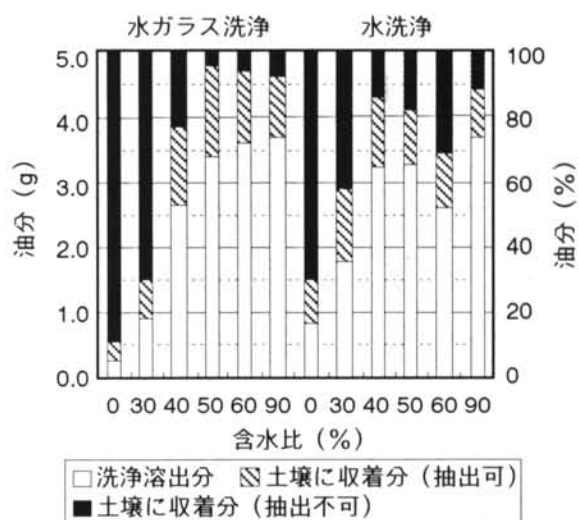


図-3 洗浄効果への土壌水分の影響 (赤黄色土)

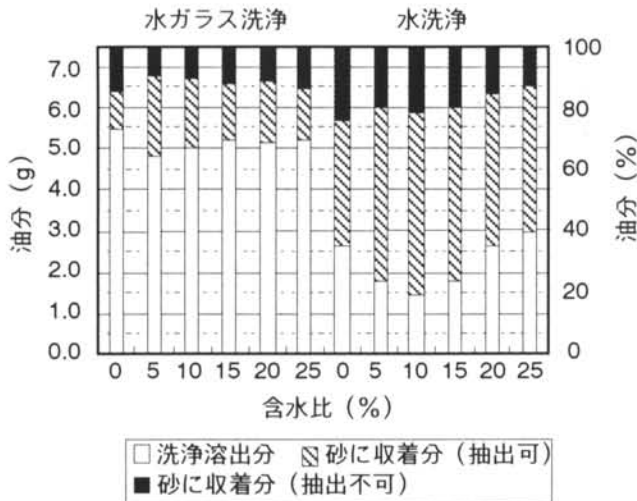


図-4 洗浄効果への土壤水分の影響（豊浦砂）

り、含水比50%以上では洗浄効率が52~78%となっている。この場合、水ガラス洗浄と水洗浄の洗浄効率がほぼ同じであるのは、水洗浄後の分析のため、溶出液と土壤に分ける際、細粒分が溶出液に移行し、細粒分内の油分が洗浄溶出分として測定されているからである。また、水ガラス洗浄時の細粒分の一部は液中で分散状態にあり、細粒分の沈降分離が困難であることを示唆している。

さらに、黒ボク土、赤黄色土の土壤へ吸着している油分（洗浄後に溶媒で抽出されない油分）は、含水比が0%に近いほど多くなる傾向があり、含水比0%で80~90%になっている。これは乾燥した黒ボク土や赤黄色土などの土壤の汚染では、団粒内部にまで油分が浸透し、強く吸着しているため、洗浄による土壤修復が非常に困難であることを示唆している。

### 3.2.2 汚染砂の洗浄効果

豊浦砂については含水比を0、5、10、15、20、25%に変え、それぞれ水ガラス1号の濃度5%溶液と水の両方で洗浄した。結果を図-4に示す。豊浦砂に関して洗浄効率は、含水比の違いによる有意差はなく、水ガラスで約70%、水で20~40%であり、水ガラス洗浄の効率は水洗浄に比べかなり高いようである。

### 3.2.3 洗浄回数の検討

最適な洗浄回数を検討するため、含水比がそれぞれ0、40、50%の豊浦砂、黒ボク土、赤黄色土を用いて、洗浄回数分の汚染土を作製し、1回洗浄用の試料では洗浄後、土壤と溶出液とに分離し、それぞれの油分を測定した。2回洗浄用の試料では、土壤と溶出液とに分離後、溶出液の油分を測定した。この土壤はさらに新しい洗浄液で洗浄し、土壤と溶出液とに分離後、それぞれの油分を測定した。このようにして、豊浦砂では3回、黒ボク土、赤黄色土では5回の洗浄を水ガラス、水の両方で行った。結果

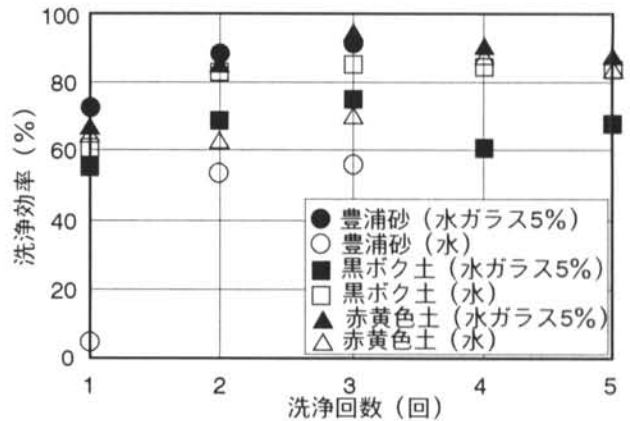


図-5 洗浄回数毎の洗浄効率

を図-5に示す。

3回目の洗浄効率は、豊浦砂では水ガラス洗浄で92%、水洗浄で56%で、水ガラス洗浄の効率は水洗浄に比べかなり高い。一方、黒ボク土と赤黄色土では水ガラス洗浄で74~95%、水洗浄で69~87%であり、細粒分が溶出液へ移行する影響のため、両洗浄ともほぼ同程度の洗浄効率となっている。

## § 4. 細粒分を含む汚染土壤の修復方法

### 4.1 修復方法のフロー

3.2.1で示したように細粒分の多い土壤では、水洗浄、水ガラス洗浄ともに細粒分の大部が洗浄液の方へ移行する。洗浄液中の細粒分は、水中では沈降し水と分離できるが、水ガラス中では分散するので、分離することは困難である。

これらを考慮した洗浄による汚染土壤の修復方法の概略を図-6に示す。本修復方法は、水洗浄系と水ガラス洗浄系に大別される。まず水洗浄系では砂分と細粒分の分離を主とし、攪拌機と1次受槽で水洗浄を行い、ドラム式分級機1で分離を行う。分級機1から水と共に排出される細粒分は沈降槽へ送られ、細粒分、油分、水に分離される。油分は回収処理され、水は再度攪拌機、分級機1へ送られ再利用される。

一方、水ガラス洗浄系では、分級機1から排出される砂分を2次受槽へ送り、水ガラス洗浄を行い、ドラム式分級機2で砂分と水ガラス、油分に分離する。油分は回収処理され、水ガラスは再度2次受槽へ送られ循環利用される。砂分は水洗いの後、現場内で再利用することができる。

本来なら、水ガラス洗浄を3回行えば、最高の洗浄効率が得られるが、ここでは細粒分の影響を考慮し、攪拌機と1次受槽で水洗浄を、2次受槽で水ガラス洗浄を行うことにする。洗浄効率の悪い土

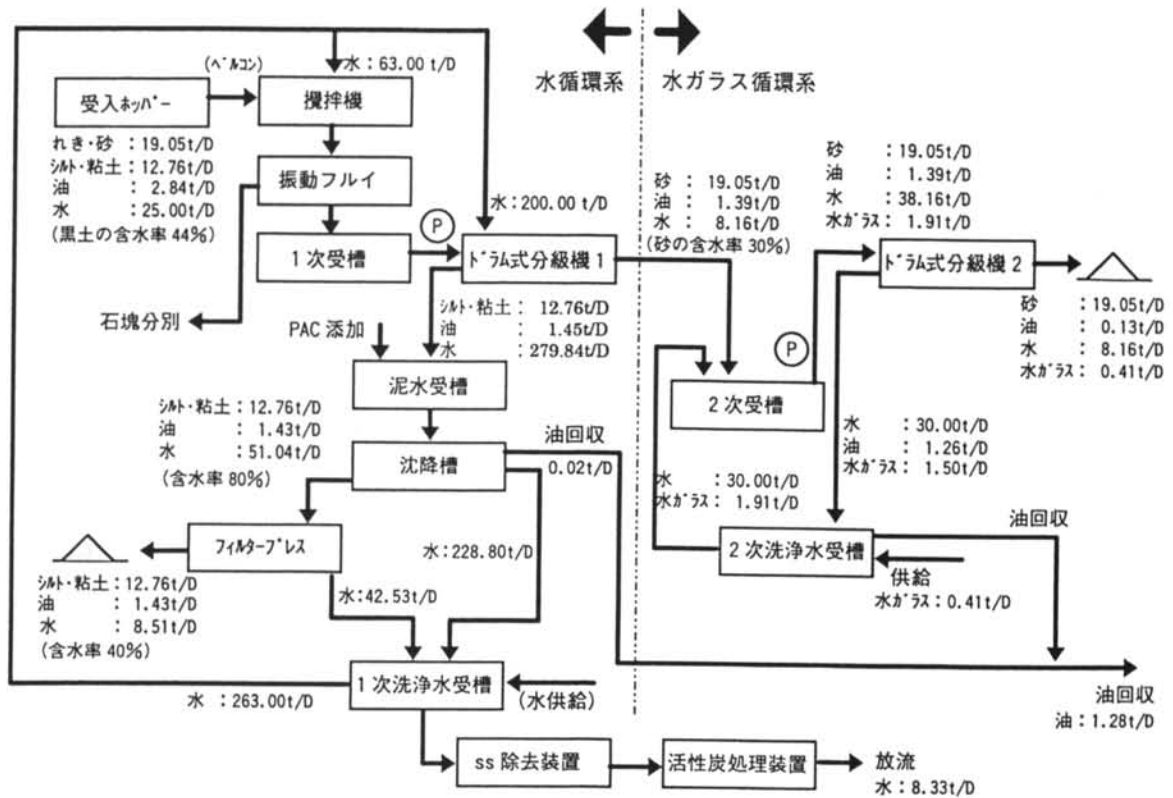


図-6 汚染土壌の洗浄修復方法

壤の場合には、水ガラス洗浄系での水ガラス洗浄を2~3回に増やすことも考えられる。

#### 4.2 細粒分の処理法の検討

図-6の水循環系のドラム分級機1によって分級される泥水について、細粒分の分離性能を検討するために、A重油で汚染された細粒分を含む黒土を用いて、実際に現場処理で用いられる沈降槽と加圧浮上槽により実験した。

##### 4.2.1 現場実験

###### 1) 実験装置

実験には、写真-1に示す沈降槽（容量0.5 m<sup>3</sup>、



写真-1 装置の全景

処理能力1.0~2.5 m<sup>3</sup>/h)と加圧浮上槽（容量0.41 m<sup>3</sup>、処理能力1.0~2.4 m<sup>3</sup>/h)を用いた。

###### 2) 実験方法

現場実験は以下の手順で実施した。

- (1) 含水率44%の黒土20 kgをビニール袋に入れ、これにA重油1 kgを混入した。同様にして100 kgの汚染土壌を作製した。
- (2) このうち50 kgの汚染土壌を満水にした1 m<sup>3</sup>水槽に入れポンプとハンドミキサーで攪拌した。
- (3) 攪拌、静置させた後、沈澱分を取り除き、1.96 m<sup>3</sup>の泥水を作製し、これを原水とした。
- (4) 原水を沈澱槽に送水し、沈降処理水とスラッジに分離した。
- (5) 沈降処理水を加圧浮上槽に送水し、加圧処理水とスカムに分離した。

実験は、表-2に示す条件で、沈降槽に関してCase 1~4、加圧浮上槽に関してCase 5、6を行った。油分とSS（浮遊物質）の分析は、原水槽、スラッジ槽、沈降処理水槽、加圧原水槽、加圧処理水槽で行った。PAC（ポリ塩化アルミニウム）の添加量は、原水（供給水）を2Lのメスシリンダーに取り、それにPACを添加した場合の沈降試験および洗浄水の清澄性により決定した。図-7に示す沈降試験の結果からは、PACを添加した効果はあまり出ないが、本実験のPAC添加有のCaseでは、洗浄水の清澄性から判断し、その添加量を全て400 mg/Lとした。

(1) 沈降槽

Case	原水槽			沈降槽 流入量 (m <sup>3</sup> /h)	スラッジ 排出量 (m <sup>3</sup> /h)	スラッジ槽		処理水 流出量 (m <sup>3</sup> /h)	沈降処理水槽	
	PAC添加	SS濃度 (mg/L)	油分濃度 (mg/L)			SS濃度 (mg/L)	油分濃度 (mg/L)		SS濃度 (mg/L)	油分濃度 (mg/L)
1	有	14300	1880	0.8	0.2	38300	5200	0.6	48	21
2	有	16850	1620	1.2	0.3	39800	2820	0.9	44	38
3	無	10800	1350	0.8	0.2	45600	4580	0.6	220	30
4	無	11300	1620	1.2	0.3	46600	5250	0.9	150	50

(2) 加圧浮上槽

Case	加圧原水槽		PAC添加	加圧原水 流入量 (m <sup>3</sup> /h)	加圧処理 水流出量 (m <sup>3</sup> /h)	加圧処理水槽	
	SS濃度 (mg/L)	油分濃度 (mg/L)				SS濃度 (mg/L)	油分濃度 (mg/L)
5	150	14	有	1.2	1.2	28	1
6	160	9	無	1.2	1.2	64	6

表-2 実験条件とSS濃度、油分濃度

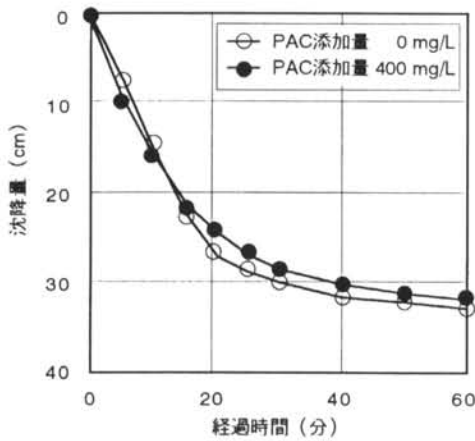


図-7 沈降試験結果

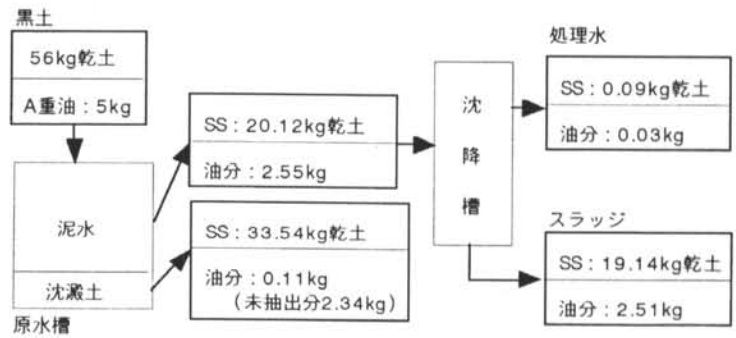


図-8 沈降実験における物質収支

#### 4.2.2 実験結果

##### 1) 物質収支

Case 1 における4.2.1の2)の(1)~(4)の物質収支(SSと油分)を図-8に示す。まず、SSの収支に関して述べる。原水槽に入った黒土(含水率44%、湿潤重量100kg、乾土重量56kg)は、沈澱土の分析値からその59.9%(乾土重量33.54kg)が沈澱している。したがって、残りの40.1%(乾土重量22.46kg)が泥水に含まれていると考えられるが、泥水のSS濃度から算出された黒土の重量は乾土重量20.12kgである。一方、沈降槽から排出されたスラッジと沈降処理水に含まれる黒土の合計量は乾土重量19.23kgであり、ほぼ収支が合っている。図-9に示す黒土の粒径加積曲線から、黒土の75 $\mu$ m以下の細粒分は40.4%であるので、黒土56kg乾土中には、細粒分が22.62kg含まれている。したがって、この細粒分が泥水に移行したと考えられる。

次に、油分の収支に関して述べる。泥水中の油分量は分析から2.55kgであるので、沈澱土中に2.45

kg(油分総量の49%)の油分が残留していると思われる。しかし、沈澱土中からの油分は、0.11kgしか抽出されていないので、残りの2.34kgの油分は沈澱土中に収着していると考えられる。また、沈降槽から排出されたスラッジと沈降処理水中の合計油分量は分析から2.54kgであり、ほぼ収支が合っている。

##### 2) 沈降分離の検討

原水槽、スラッジ槽、沈降処理水槽、加圧原水槽、加圧処理水槽におけるSS濃度と油分濃度の測定結果を表-2に示す。SS濃度が10800~16850mg/L、油分濃度が1350~1880mg/Lの原水を沈降槽で処理する場合、処理水のSS濃度は原水にPACを添加したとき44~48mg/L、PACなしのとき150~220mg/Lとなった。また、油分濃度は両者で21~50mg/Lとなった。原水へのPACの添加の有無は処理水の油分濃度の低減には影響を与えないが、SS濃度の低減にはPACを添加した方が有効であるといえる。

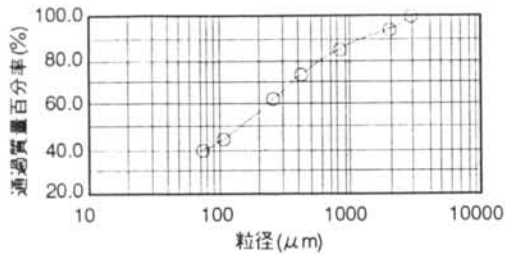


図-9 黒土の粒径加積曲線

SS 濃度が 150～160 mg/L、油分濃度が 9～14 mg/L の原水を加圧浮上槽で処理する場合、処理水の濃度はそれぞれ 28～64 mg/L、1～6 mg/L となった。加圧浮上槽は SS 濃度と油分濃度が低い場合に有効で、処理水の SS 濃度、油分濃度ともに PAC 添加の有無に拘わらず、濃度をかなり低減できることがわかった。

したがって、沈降槽で処理する処理水は、油分濃度、SS 濃度ともに低く、十分再利用に耐えうると考えられる。加圧浮上槽は、使用済みの洗浄水を外部へ放流するのに威力を発揮すると考える。

#### 4.3 汚染土壌の修復例

A 重油で汚染された黒土 (A 重油濃度重量比 4.8%) 10000m<sup>3</sup> を 1 年間 (1 日 8 時間で 270 日稼働) で修復する例を図-6 に示す。攪拌機と 1 次受槽では土壌の約 2 倍量の水で攪拌洗浄を行う。この後、1 次受槽の泥水に新たに 200 t/D の水を加え、泥分濃度を 4.5% に調整した泥水をドラム式分級機 1 へ送る。泥分濃度の調整は分級機 1 の分級性能から生じるもので、この分級機では泥分濃度約 5% で砂と細粒分の分級ができる。油分は 4.2.2 から砂へ 49%、細粒分へ 51% 移行すると考えれば、それぞれ 1.39 t/D、1.45 t/D となる。細粒分を含む泥水は沈降槽でスラッジと処理水に分けられる。スラッジはフィルタープレスに送られ、含水率 40% の細粒分だけを含む土壌 (12.76 t/D) となる。処理水 228.8 t/D は 1 次洗浄水受槽を経由して再利用される。

一方、ドラム式分級機 1 で分級された砂は、2 次受槽を経由して含水比 200% でドラム式分級機 2 へ送られる。3.2.3 を参考に洗浄効率が 90% であるとすれば、分級機 2 から産出される砂には油分が 0.13 t/D (濃度 0.5%) 収着していることになる。

#### <参考文献>

- 1) 川端淳一, 今立文雄, 佐藤亜紀子: “油汚染土壌の浄化特性について”, 第 31 回地盤工学研究発表会, pp.351-352, 1996.
- 2) 平野文昭, 岡村和夫: “界面活性剤を用いた原位置洗浄による油汚染土の修復”, 第 5 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, pp.295-298, 1997.
- 3) 清水芳久: “地下水水質化学の基礎”, 7.地中における NAPL の物理化学的挙動, 地下水学会誌, 40(1), pp.43-51, 1998.

この場合、水ガラスが 0.41 t/D 含まれるが、実際には分級機 2 に後付けされる水洗室で水洗いされるので、濃度はさらに低下する。水洗室の水は、その水ガラス濃度が徐々に高くなると考えられるが、一定濃度に達した後、2 次洗浄水受槽へ送り再利用すれば良いと考える。また、洗浄水は 2 次洗浄水受槽を経由して再利用される。洗浄水は再利用回数が増加するにつれて細粒分などを含み、品質が劣化すると考えられるが、洗浄効率が低下したら、新しい洗浄水に交換するなどの措置が必要である。

洗浄処理後の砂中の油分濃度は、スラリーリアクターやランドファーマリングといったバイオレメディエーションによりさらに低減させることができる。バイオレメディエーションの効果については次回報告を行いたい。

#### § 5. おわりに

A 重油で汚染された細粒分の多い土壌の洗浄に関する検討を行った。得られた結果は以下のようである。

- (1) 細粒分の多い黒ボク土、赤黄色土では、水ガラスと水洗浄の洗浄効率は、含水比が高くなるにつれて上昇する傾向にあり、含水比 50% 以上での洗浄効率は 52～78% であった。
- (2) 洗浄効率に及ぼす土壌に含まれる水分の影響は、団粒構造を呈する黒ボク土、赤黄色土で顕著に表われ、土壌へ収着している油分は含水比 0% で 80～90% であった。
- (3) 砂分の多い豊浦砂では、水ガラス洗浄の洗浄効率は水洗浄よりもかなり高く、約 70% であった。
- (4) 洗浄回数 3 回以上の洗浄効率はほぼ等しく、3 回目の洗浄効率は豊浦砂で 92% であった。したがって、洗浄回数は 3 回で十分である。
- (5) 原水に PAC を添加し沈降槽を用いれば、SS 濃度が 10800～16850 mg/L の原水を 44～48 mg/L に処理することができ、処理水は再利用することができる。
- (6) 洗浄による本修復方法は、細粒分には水洗浄を砂分には水ガラス洗浄を用いるもので非常に合理的である。