

油・シアン汚染土壌の間接熱脱着処理に関する検討

(株)鴻池組技術研究所

○正 小山 孝 正 大山 将

(株)鴻池組土木本部技術部

井上 光治 中島 卓夫 瀬川 一郎

1 はじめに

工場跡地などの開発や売却に伴う土壌調査などで土壌汚染が判明し、様々な汚染物質により土壌環境基準を超過する事例が多く報告されている¹⁾。昨今特に重質油や燃料油などによる油汚染が深刻化し、各所でその浄化対策が急がれている。実際の油汚染は重金属・VOCs・シアンなどとの複合汚染となっているケースが多い。我々はこれまで油汚染土壌の浄化技術として間接熱脱着技術に着目し検討を行ってきた。同時にシアン汚染土壌に対する加熱処理の有効性についても検討を重ねてきた。汚染土壌中のシアンは金属錯体、特に鉄錯体シアンとして存在することが多い²⁾。鉄錯体シアンの代表的物質であるプルシアンブルー ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 別名: 紺青) は、フェロ・フェリ型のシアン錯体で、加熱すると分解する性質を有し、熱脱着による浄化が可能と考えられた。熱脱着は無機シアン汚染に対しては不適格との報告³⁾もあるが、検討の結果、シアン汚染土壌への間接熱脱着の処理適用性を確認することができた。すなわち間接熱脱着によって油とシアンを同時に浄化することが可能であると考えられた。本報告では油およびシアンで汚染された実汚染土壌を加熱処理し、油およびシアンの除去効果を検討した実験結果、更に実機による処理実験の結果について報告する。

2 実験方法

2-1 供試土壌 工場跡地で採取したA, Bの2種類の汚染土壌を実験に供した。A土は油・シアン汚染土壌で、比較的高沸点の成分および芳香族分を多く含んだ汚染土壌である。B土はシアン汚染土壌である。実汚染土壌の特性をTable-1に示す。

2-2 分析方法 油分含有量は、S49年環告64号付表4およびEPA9071Bに準拠してn-ヘキサンによるソックスレー抽出-重量法で測定し乾燥重量ベースで算出した⁴⁾。シアン溶出量はH3環告46号に従って溶出操作を行い、JIS K 0102 38.1.2 および 38.2 ピリジン-ピラゾロン吸光度法によって分析を行った。シアン含有量は底質調査方法に準拠して測定した。

2-3 電気炉による実汚染土壌の加熱実験 電気炉を用いてTable-2に示す条件で加熱処理実験を行った。実汚染土壌を電気炉内へセットして密閉した後、炉内を N_2 ガスでパージして空気(酸素)の流入のほとんどない状況をつくり、加熱温度200~800℃、加熱時間5,10,20分で加熱を行い、土壌の油分含有量・シアン含有量を測定し除去効果を確認した。

2-4 管状炉によるシアンのマスバランス確認実験 B土(シアン汚染土壌)について加熱時のシアンのマスバランスを確認するため、管状炉を用いて加熱実験を行った(Fig-1参照)。石英ポートに試料を載せ石英管にセットし密閉状態とした後、加熱温度500℃、加熱時間5分で加熱した。石英管内は N_2 ガスを1.0L/minで流して空気(酸素)の流入のほとんどない状況をつくり、また加熱によって発生するシアン化水素を捕集する為に、排出ガスを空インピンジャーで冷却した後、0.5M-NaOH溶液で捕集した。

2-5 実機による処理実験 実機による各汚染土壌の処理実験を実施した。本実験で使用したのは、30~40kg/hr程度の処理速度を有する実験機(TPS-PS)で、滞留時間を1時間に設定して実験を行った。A, B土それぞれを清浄土で3倍および10倍に稀釈し、試料土を調整し、有姿土壌を含め6ケースの処理実験を実施した。

3 実験結果および考察

3-1 A土(油・シアン汚染土壌)の加熱実験結果

Fig-2に5分加熱時の重量変化率とn-ヘキサン抽出物質質量(以下、油分量)の加熱温度毎の変化を示した。油分量は、加熱温度300℃から急激に減じ、500℃

Table-1 実汚染土壌性状

試料No	A	B	備考
汚染要因	油・シアン	シアン	
含水比	22.4	10.3	JIS A 1203
強熱減量	9.24	9.35	JIS A 1226
土質性状(見かけ)	砂質土	砂質土	
pH	8.5	9.1	JIS K0102 12.1
n-ヘキサン抽出物質%	1.7~2.2	0.3	S49環告64付表4 EPA9071B ソックスレー抽出

Table-2 加熱実験 条件表

加熱 温度 (℃)	A土			B土		
	加熱時間(min)			加熱時間(min)		
	5	10	20	5	10	20
200	○	-	-	-	-	-
250	○	-	-	-	-	-
300	○	-	-	○	○	○
350	○	-	-	○	-	-
400	○	○	○	○	○	○
450	○	-	-	○	-	-
500	○	○	○	○	○	○
600	○	-	-	-	-	-
700	○	-	-	-	-	-
800	○	-	-	○	-	-

○:実験を実施

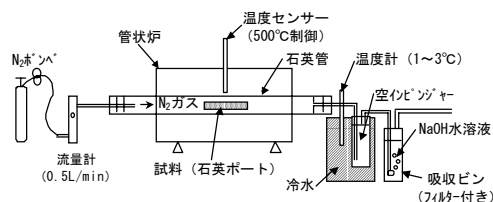


Fig-1 管状炉実験装置図

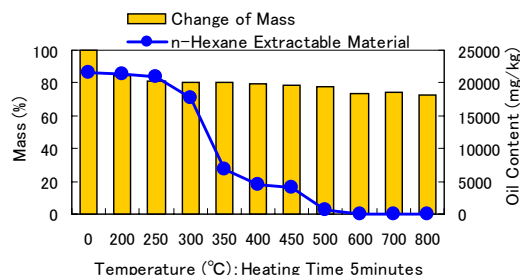


Fig-2 各加熱温度における質量変化と油分量

キーワード: 油汚染, シアン汚染, 複合汚染, 間接熱脱着, 浄化

連絡先: (株)鴻池組技術研究所 〒554-0002 大阪府大阪市此花区伝法 4-3-55 TEL:06-6461-0262 FAX:06-6468-3659

で 680mg/kg となり除去率 96.7%であった。600℃以上では n-ヘキサン抽出物質は検出されなかった。

Fig-3 に A 土中油分の蒸留曲線と 500℃、5 分加熱時の油分除去率を示す。蒸留曲線から、A 土中油分の初留点は 258.0℃、終点は 540.5℃であることがわかった。これは先の結果を裏付けるものである。

加熱温度 400℃においても、加熱時間 5 分では 400℃で油分除去率 79.3%、500℃で 96.8%だったものが、加熱時間を長くすることでほぼ 100%の除去率が得られた。

実験の結果、A 土は加熱温度 500℃以上で、n-ヘキサン抽出物質として 1000mg/kg 以下まで油分の除去が可能であることが確認された。また、400℃程度でも加熱時間を長くすることで油分のほとんどは除去できることがわかった。シアンについては、500℃、5 分加熱でシアン溶出量は検出されなかった。

3-2B 土（シアン汚染土壌）の加熱実験結果

Fig-4 に 5 分加熱時の各加熱温度における B 土の質量変化率とシアン除去率の変化を示す。加熱に伴いシアン含有量は低減し、300℃では除去率で 70.5%、500℃では 99.3%の除去率を示した。また、加熱温度を 20 分程度に長くすると 300℃でも 92%の除去率が得られた。この結果から B 土は熱脱着処理によりシアン浄化が可能であることが確認された。

Fig-5 に管状炉を用いた加熱実験の結果得られた B 土のシアンマスバランスを示す。この実験のシアン除去率は 99.6%で、ほぼシアンは除去されている。うち 73.8%がシアン化水素として回収された。B 土を間接熱脱着処理することにより土壌中のシアンはシアン化水素として分離・除去されることがわかった。これは金属錯体シアンの特徴的性質⁵⁾で、このことから B 土中のシアンは金属錯体シアンが主成分と考えられる。

3-3 実機による処理実験結果

以上の結果を踏まえ、Fig-6 に示した実機による処理実験を行った。A 土の処理前後の油分含有量結果を Fig-7 に示す。3 倍、10 倍稀釈土では、処理土から n-ヘキサン抽出物質は検出されず、有姿土壌でも、処理土の油分量が 400mg/kg となり、97.7%を除去した。シアンについては、A、B 土のいずれのケースでも、含有量で 98%以上の除去率となり、シアン溶出も認められなかった。この結果から、油およびシアン汚染土壌に対する間接熱脱着処理の有効性が確認された。シアン化水素は、ガス冷却部でほぼ全量回収され、排ガス処理後の排出ガスからは検出されなかった。

4 まとめ

本実験により、間接熱脱着技術が油汚染土壌だけでなくシアン汚染土壌に対しても有効であることが確認された。500～600℃で加熱することで油・シアンともにほぼ完全に除去が可能と考えられる。500℃以下でも加熱時間を長くすることで処理可能で、実際の処理においては、炉内での土壌の保持時間の設定およびミキシング状態が重要となる。また、熱脱着処理により、シアンはシアン化水素として除去されることから、排ガス処理に留意しなければならない。

【参考文献】

- 1) H12 年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要、環境省、2002
- 2) J.C.L.Meeussen et.al, *Environ.Sci.Technol.*,vol.26,No.3,pp511-516,1992
- 3) US Environmental Protect Agency, Design & Application Vol.5 “Thermal Desorption”,1998
- 4) 小山,大山:油汚染土壌の油分抽出・定量法及び性状把握手法に関する検討,鴻池組技術研究報告,2002
- 5) 小山,大山,井上ら:シアン汚染土壌の間接熱脱着による処理技術,第 8 回地下水・土壌汚染研究集会講演集,2002 (投稿中)

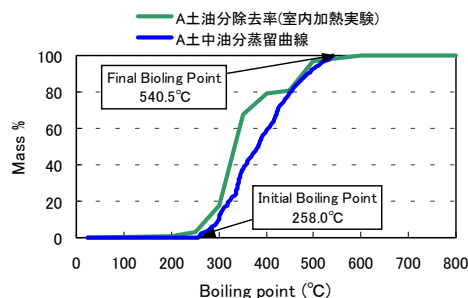


Fig-3 A 土中油分の蒸留曲線とA土室内加熱実験油分除去率

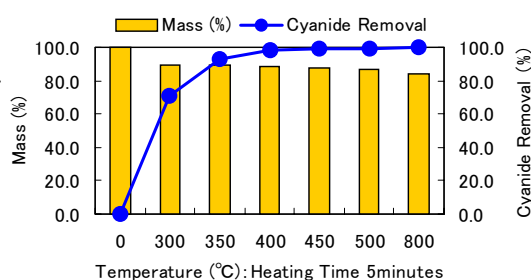


Fig-4 加熱温度における質量変化率とシアン除去率

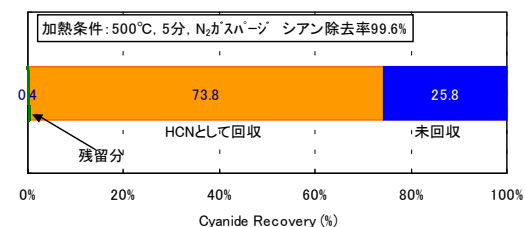


Fig-5 B 土の加熱処理時のシアン分離収支

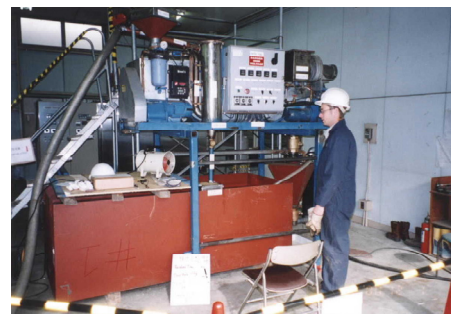


Fig-6 間接熱脱着処理装置 (TPS-PS:SWACO社製)

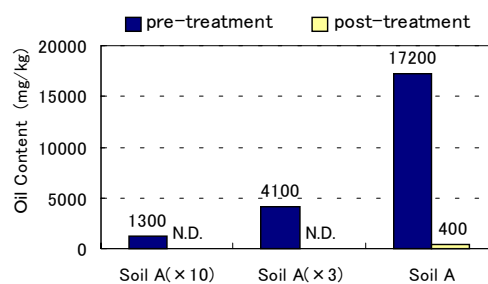


Fig-7 A 土の実機による油分処理結果