

48. 気泡連行法と生物処理法の組み合わせによる油汚染土壌処理技術の実用化検討

DESIGN AND OPERATION OF MICRO-BUBBLE ENTRAINING SOIL WASHING AND BIOREMEDIATION IN COMBINATION TO REMEDIATE PETROLEUM HYDROCARBON-COTAMINATED SOIL

河合 達司^{*}・大塚 誠治^{*}・川端淳一^{*}・今立 文雄^{*}・佐藤 亜紀子^{*}

Tatsushi KAWAI, Seiji OTSUKA, Jyunichi KAWABTA, Fumio IMADATE, Akiko SATO

ABSTRACT: Today, we are facing to the increasing problems of treatment of soil highly contaminated by petroleum hydrocarbons. This may cause obstacles to land use or occasionally incur serious social problems. Micro-bubble entraining soil washing and bioremediation can be combined to form a technically and cost effective scenario to remediate the cotaminated soil.

The efficiency of the combined remediation system was investigated through a laboratory treatability test and a pilot-scale test. A treatability test was conducted to determine the effectiveness of each treatment and collect information to support the design. The optimum H_2O_2 and NaOH concentration and removal ratio for soil washing were determined to design the pilot-scale test. Microbial degradation rates and oxygen demand rates for bioremediation were also determined. A pilot-scale test was conducted to evaluate the efficiency of the combined system performance in the field. Micro-bubble entraining soil washing system showed 90-95% removal ratio with 30,000-50,000mg/kg oil contaminated soil. 170m³ of soil washing treated soil (maximum concentration 3000mg/kg) was treated by bioremediation with various types. The landfarming method was the most suitable for the site; the concentration decreased under 300mg/kg in 2 months.

KEYWORD: soil washing, bioremediation, petroleum hydrocarbon-cotaminated soil

1. はじめに

油による環境汚染は、ナホトカ号による日本海沿岸の海洋汚染等が大きく報道されるなど、極めて社会的な関心の高い問題である。現時点では土壌環境基準に油汚染土壌に関する基準値が定められていないが、現実問題として工場跡地の再開発時に油汚染土の対策が問題になるなど、国内でもその浄化対策技術の開発が望まれている。油汚染土壌の中でも、特に重質油により高濃度に汚染されている土壌は、その浄化処理が非常に困難であるとされ、このような油汚染土壌に対する効果的な浄化方法が確立されていないのが実状である。

気泡連行法は、過酸化水素水の自己分解などにより発生した微細気泡を利用し、土粒子から効果的に油を剥離・浮遊連行し、分離除去する技術である。さらに、本法は土壌中の生物活性を大幅に損なうことなく、かつ生物処理が難しいアスファルテン等を有効に除去することから、生物処理法を併用した浄化システムに

^{*} 鹿島建設株式会社 技術研究所 Kajima Technical Research Institute

より高濃度の油汚染土壌を効率的に浄化できることが期待される。

本報文では、気泡連行法と生物処理法の併用した浄化システムの有効性の検討を行うことを目的とし、室内実験によりシステム設計に必要なパラメータを取得し、実際の汚染現場（油分濃度 3 % 程度）を対象とした浄化検討の結果について述べる。

2. 室内実験による設計パラメータの取得

2. 1 気泡連行法

(A) 実験概要

気泡連行法は土壌洗浄法に分類される油汚染土浄化技術であり、水酸化ナトリウム(以下、 H_2O_2)による油の流動性促進と過酸化水素(以下、 H_2O_2)の自己分解に伴う酸素気泡による土粒子からの油の剥離・浮上分離という物理化学な反応を利用して油汚染土壌を浄化する。

室内実験に於いては、本手法による油と砂の分離が可能かを判断するとともに、分離が可能であればその場合の浄化効果と H_2O_2 及び NaOH の最適添加条件を求めることを目的として、対象となる現場の原油汚染土 ($d_{50}=0.12\text{cm}$, 油分濃度 $33,000\text{mg/kg}=3.3\%$)を用いたビーカーレベルでの適用性実験を行った。実験ケース A, B での H_2O_2 及び NaOH の添加条件を表-1 に示す。なお、表中の H_2O_2 添加率とは汚染土の質量に対する H_2O_2 の質量, NaOH 添加率とは処理に用いる水の質量に対する H_2O_2 の質量として定義した。

(B) 実験結果

CaseA,B についての実験結果を図-1, 2 に示す。図-1 より, H_2O_2 の添加率が 0.1% の場合でも著しい浄化効果が得られ, また H_2O_2 の添加率が増えることで除去される油が増加する傾向が見られた。また, 図-2 より, NaOH の添加率が 0.1%~2% の範囲では NaOH の添加率が浄化効果に大きく影響しないことが明らかとなった。以上の検討により, 汚染土の油分濃度 (3.3%) に対して, 95~99% の油分の除去が可能であることが確認されたとともに, H_2O_2 と NaOH の添加条件を決定した。

表-1 気泡連行法室内実験ケース(H_2O_2)

実験ケース	CaseA	CaseB
汚染対象物質	原油	
汚染土(g)	100	
水(ml)	100	
H_2O_2 添加率 (%)	0.1,0.5,1,2,3	3
NaOH 添加率 (%)	0.5	0.1,0.5,1,2

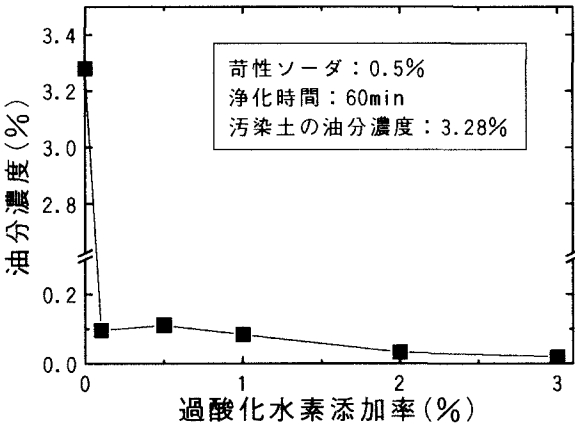


図-1 H_2O_2 添加率と汚染土の油分濃度の関係(CaseA)

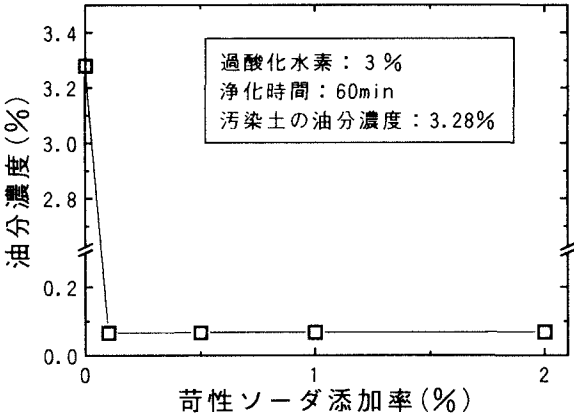


図-2 NaOH 添加率と汚染土の油分濃度の関係(CaseB)

2. 2 生物処理法

(A) 実験概要

生物処理法は、低濃度の汚染土壌を低コストで効率よく処理できる方法として期待されている。特に、油分臭がしないなどの極めて低い濃度まで低減する必要がある場合には、生物処理法は有効な手段の一つであると考えられる。今回は、気泡連行法により処理された汚染土の油分濃度をさらに低減化する方法として生物処理法の適用を検討した。

浄化対象土である気泡連行法処理土の性状分析を実施し、その結果を以下に示す。

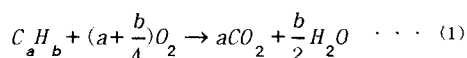
- (1) 汚染物質は原油であり、油分濃度として 0.3% 含まれており、対象土は砂質土壌であった。
- (2) 対象土中の窒素、リン酸、カルシウム、硫酸、鉄の濃度が不足し、これらの添加が必要であった。
- (3) 対象土中の従属栄養細菌数は $10^5 \sim 10^6$ 個/g (湿潤土) 検出され、生物処理に十分な菌が存在していた。
- (4) pH は 5.6~9.9 と生物処理が可能な範囲であった。

これらの検討結果をもとに油の揮散等を極力抑えた条件での生物処理適用性実験を実施し、微生物による浄化の適用性を確認すると共に油の分解効率や分解に必要な酸素量を検討した。一片 70cm の密閉型の試験装置内に油分濃度が 0.3% の気泡連行法処理土を 150L 投入し、栄養塩の添加や pH の調整を行った。その後、定期的な切り返しにより酸素を供給し、生物処理を行った。対象土中の油分を溶媒 (S-316) で抽出し、赤外吸収法によりその濃度を定量した。また、土壌間隙中の酸素濃度の減少を蛍光式酸素濃度計により連続的に測定した。

(2) 実験結果

生物処理適用性実験により、約二ヶ月の処理により 0.3% の油分が 0.08% まで除去できることが確認された (図-3)。またこの油分濃度の減少は一次反応として近似でき、その一次反応係数は 1.72×10^{-2} (／日) であった。

油の分子式を C_aH_b と仮定した時、これが微生物により好氣的に分解される場合は次式で表現できる。



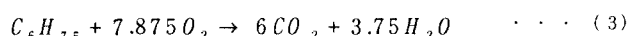
また、土壌中の油除去速度 v_b (0.1%/日) と土壌間隙中の酸素消費速度 v_o (％/日) との間には以下の関係が成り立つ。

$$v_b = \frac{v_o \theta (12a + b)}{100 \rho R T (a + \frac{b}{4})} \quad \dots (2)$$

θ : 間隙空気の体積比 (m^3/m^3)、 ρ : 比重 (t/m^3)、 R :

T : 気体定数 (0.0821)、 T : 温度 (K)

実験開始 45 日後の土壌間隙中の酸素消費速度は最大 $v_o = 27.2\%$ /日であり、この時の油除去速度は図-6 より $v_b = 0.0022\%$ /日と推定された。また、その他のパラメータ $\theta = 0.31$ (m^3/m^3)、 $\rho = 1.57$ (t/m^3)、 $T = 298$ (K) と式 (2) より、 $b = 1.24a$ であった。今回対象とする油の生物分解に関するマテリアルバランスの式 (1) は式 (3) で表現される。



式 (3) より分解する油あたりに必要な酸素量を算出し、実証実験での空気供給量を設定した。

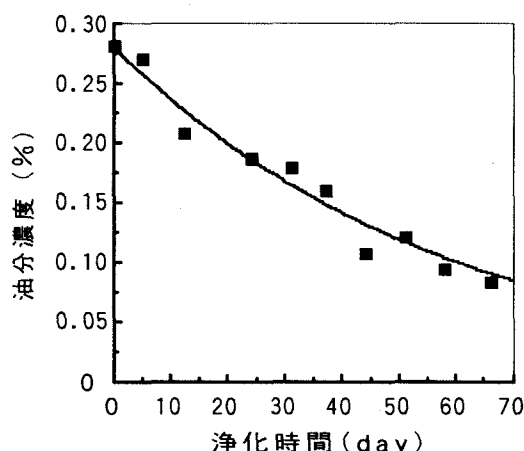


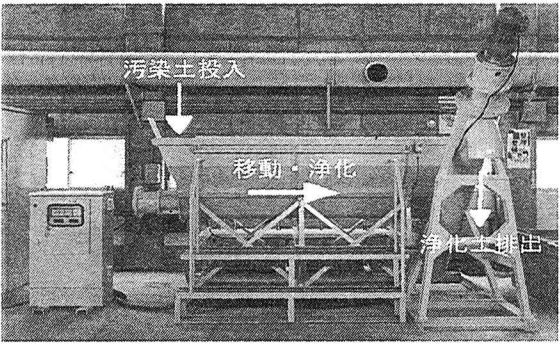
図-3 生物処理室内実験における浄化時間と汚染土の油分濃度の関係

3. 現場実験

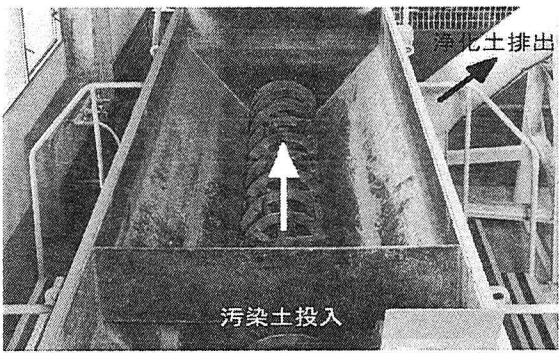
3. 1 気泡連行法

(A) 実験概要

室内実験を基に、油汚染土壌の実験装置(1 m³/ハッチ)を使用し、油汚染土壌の処理工事を想定し、汚染土 170m³を対象とした実験を実施した。実験装置を写真－1，2に示す。本装置は、バッチ、連続処理いずれも可能となる様に設計されている。バッチ処理は、排出口を閉鎖した上で装置内のリボンスクリューの往復運転により行い、連続処理は、リボンスクリューと排出スクリーンを連動させることにより行える。実験はまずバッチ処理で経時的にサンプリングし、浄化効果の確認を行った上で、浄化時間の選定を行い、次にその浄化時間による連続処理での浄化効果の維持についての確認を行う方法をとった。バッチ処理、連続処理の実験条件を表－2に示す。これらの条件は、室内実験結果に基づき設定した。



写真－1 気泡連行法実験装置



写真－2 気泡連行法処理槽内部

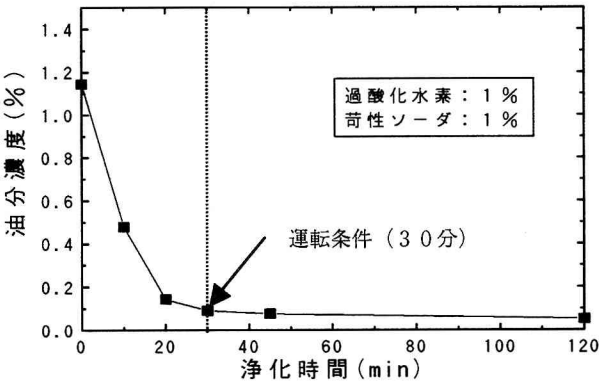
表－2 気泡連行法現場実験条件

	バッチ処理	連続処理
H ₂ O ₂ (%)	1	
NaOH(%)	1	
浄化時間 (min)	0,10,20,30, 45,120	バッチ処理の結果で設定

(B) 実験結果

バッチ処理での実験結果を図－4に示す。油分濃度は、浄化開始直後で大きく下がり、その後緩やかに減少する傾向が見られた。油分除去効果は、ビーカー実験の結果と同等の結果が得られた。なお本実験では、概ね浄化開始 30 分後で 90%以上の油分が除去（油分濃度 0.1%程度）されていることや、その後の除去効率を考慮すると、今回の対象土に関しては連続処理の浄化時間は、30 分程度が妥当であると考えられる。

また、連続処理にて、排出された砂を経時的にサンプリングした結果、連続的に常時 90～95%の油分が除去され、バッチ処理と同等の浄化効果が得られたことから、大型処理装置での連続運転による浄化処理が可能であることが確認された。



図－4 浄化時間と汚染土の油分濃度の関係

3. 2 生物処理法

(A) 実験概要

生物処理現場実験では、全量約 170m³の気泡連行法処理土を対象とし、面積約 500m²の生物処理実験区内において、実用化のための浄化実験を行った。

酸素源としての空気の供給方法が異なる実験ケースを表－3のように設定し、空気供給方法の違いによる除去効果を比較した。また、栄養塩のみを供給し、空気を供給するためにエネルギーを要さない（生物的減衰）実験ケースを設けた。また、栄養塩を添加せずに静置したままのケースを設け対照とした。実験においては実験ケース毎に汚染土壌をパイル状に堆積させ、また二次汚染を避けるため底部に遮水シートを敷設し

実験を行った。パイルの表面から 25cm 深の油分濃度を、有機溶媒（S-316）による抽出と赤外吸光度法により経時的に測定した。また、実験終了時にはパイル断面からサンプリングを行い、パイル内部での浄化状

表－3 生物処理現場実験における空気供給方法

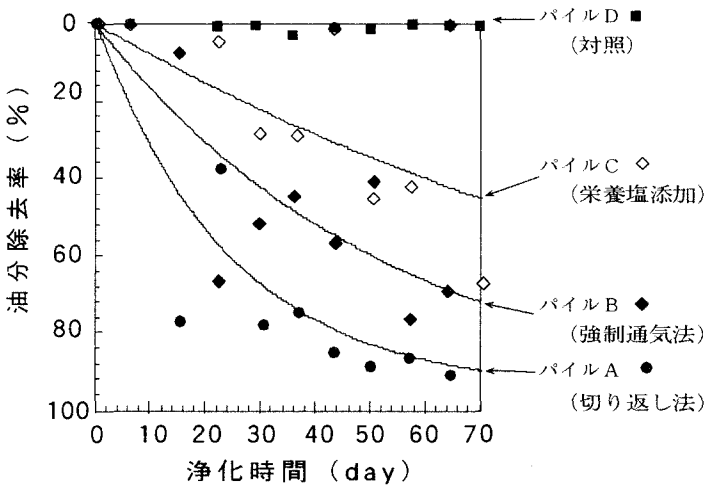
パイル名	空気供給方法	内 容
パイル A	切り返し法	栄養塩添加後、重機で定期的にパイルを切り返した。
パイル B	強制通気法	栄養塩添加後、ブロワーでパイル中に強制的に空気を供給した。
パイル C	生物的減衰	栄養塩添加後、パイル状に盛土した。
パイル D	対 照	栄養塩を添加せず、パイル状に盛土した。

況を把握するために油分濃度の二次元分布評価を行った。

(B) 実験結果

各パイルの表面から 25cm の深さでの油分濃度の経時的な変化を図－5に示す。油汚染土を堆積しただけの対照では、この期間内では揮発や降雨による流出等による除去効果は見られなかった。これに対して、微生物を活性化させる栄養塩を添加したケースでは「生物的減衰」<「強制通気法」<「切り返し法」の順に油分除去率が向上した。特に、「切り返し法」では初期濃度 0.3%が 70 日間で 0.03%まで油分濃度が減少するなど最も除去効果が高かった。今回の現場実験における「切り返し法」と揮発を抑えた土槽での室内実験での比較すると、屋外での油分除去効果が室内の結果を 20%程度上回った。この影響として、油分解微生物の多くは効率よく油を分解するために界面活性物質を生成することが知られているが、この生成された界面活性物質により油が流出する効果が促進されたためと考えられる。

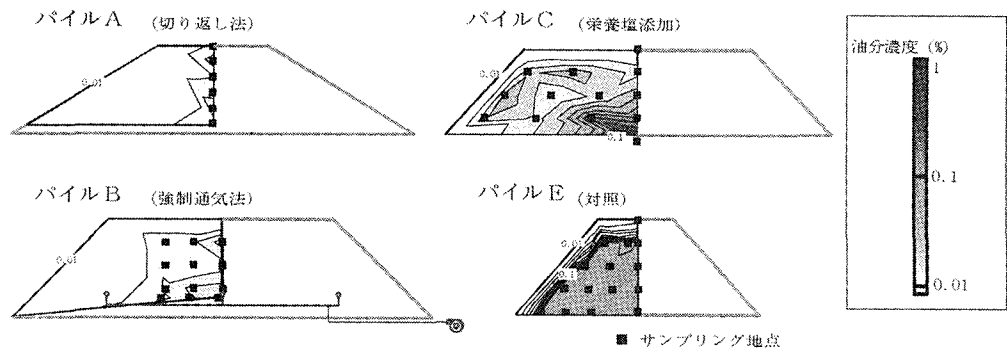
実験終了時に各パイルの断面から採取した土壌の油分濃度測定結果から得られた油分濃度の二次元分布を図－6に示す。油分濃度の経時変化と同様に「対照」<<「生物的減衰」<「強制通気法」<「切り返し法」の順に除去効果が高いことが確認された。油汚染土壌を人も手を加えずに 70 日間堆積したまま放置しておいても表面数 cmを除いて、ほとんど濃度が変化しないことが確認された。「強制通気法」はおおむね浄化が進んでいることが確認できたが、多孔パイプ付近にもかかわらず濃度の高い部分が一部認められたが、これは局所的



図－5 生物処理現場実験における浄化時間と油分残存率との関係

に空気の短絡が生じ空気の供給が不十分な部分が生じたものと推測された。

油分の生物浄化速度は一次反応式として近似することができ、各々のパイルの初期油分濃度 C_0 と油分濃度の経時変化より得られた浄化速度定数 k 、浄化目標値を 0.03%と仮定した場合の浄化期間の推定値を表－4に示す。浄化期間の推定値は（1）式と k を用いて算出した。この浄化目標値に対しては、「生物的減衰」では半年程度の浄化期間が必要であるのに対して、「切り返し法」と「強制通気法」では 2, 3 ヶ月間での浄化が可能であることが推定される。



図－6 生物処理現場実験終了時のパイル断面における油分濃度の

表－4 現場実験における油の生物浄化速度

パイル名	空気供給方法	初期濃度 C_0 (%)	浄化速度定数 k (／日)	浄化期間 (日)
パイルA	切り返し法	0.288	4.15×10^{-2}	2ヶ月
パイルB	強制通気法	0.126	1.83×10^{-2}	3ヶ月
パイルC	生物的減衰 (栄養塩添加)	0.072	7.53×10^{-3}	6ヶ月
パイルD	対照	0.116	—	—

4. おわりに

気泡連行法については、実験装置による検討でも 90%以上の油分が除去できることが確認され、室内レベルでの実験と比較して同等の浄化効果が得られることから、高濃度の油汚染土壌の浄化手法として有効であることが確認できた。また、生物処理法についても、本実験において 70 日間の「切り返し法」により約 90%の除去率が得られ、臭気が感じられない程度まで浄化できたことから、比較的濃度の低い油汚染土壌をさらに浄化する方法として有効であることが確認できた。以上より、気泡連行法と生物処理法を併用した浄化システムにより、高濃度 (30,000mg/kg 程度) の油汚染土壌を効率よく極めて低濃度 (300mg/kg 程度) まで浄化できることが現場実験により確かめられ、高濃度油汚染土壌の浄化技術として有効であることが示された。今後は砂質土以外の土壌への適用性の検討等を行うとともに、浄化システムの効率化等を目指したシステム設計に関する検討を行う予定である。