

# 水の高度利用に関する研究

## 高温・高圧水を用いた油含有土壌の浄化に関する実験的検討

秋葉 正一（土木工学科）

### 1. はじめに

近年、宅地や企業のための土地開発事業の進展に伴い、工場跡地などの再開発用地においては石油系炭化水素（一般には潤滑油、燃料油、その他のオイル類）によって汚染された土壌の処理問題が顕存化している。特に、昨今における汚染事例の判明件数の増加は著しく、土壌汚染を放置することで環境や人体に悪影響を及ぼす恐れがあることから、大きな社会問題として取り上げられている。

土壌汚染への対策としては、2002年に「土壌汚染対策法」が公布され、2006年には「油汚染対策ガイドライン—鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方—」が環境省から公表されている<sup>1)</sup>。これらの法規制の強化とともに、環境保全に対する社会的要請を背景に、今後、油汚染土壌の浄化需要は一層増加するものと考えられる。

既住の油汚染土壌に対する処理技術は、廃棄処理や固化処理、封じ込め処理などの汚染土壌に対して特別な対処を講じない工法が多く採用されている。この他に、昨今では洗浄処理やバイオレメディエーションなどによって土壌のリサイクルを可能とする浄化再生方法が既に実用段階にあり、土地開発事業におけるゼロエミッションを前提とした環境低負荷型土壌浄化技術の開発が望まれている。しかしながら、現行の浄化再生方法はいずれも大規模かつ高コストなものが多く、浄化に長時間を要するといった課題があることから、都市部の小規模汚染にも柔軟に対応できる経済的かつ簡便な浄化技術が不可欠である。

本研究では、新たな分離・抽出プロセスとして注目されている高温・高圧水の溶媒性能に着目し、高温・高圧水による油含有土壌の浄化再生技術を検討した。

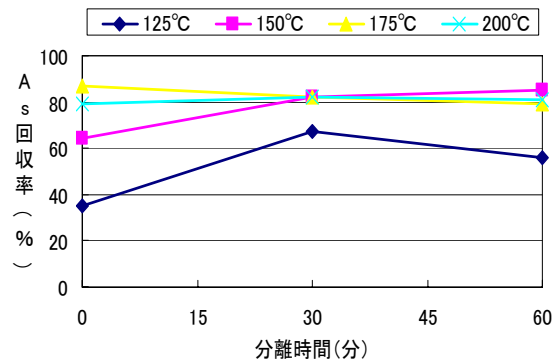


図-1 分離時間とAs回収率の関係（150°C）

### 2. 実験概要

#### 2-1 高温・高圧水の抽出性能について

著者らは既報研究において、高温・高圧水を溶媒としたアスファルト混合物からのアスファルトおよび骨材の分別回収の可能性を確認しており、本研究の参考とした分離時間とアスファルト回収率の関係を図-1に示す。

超重質油に分類されるアスファルトに対しても、高温・高圧水の優れた分離性能が発現しており、アスファルトに比べて軽質な油類を含有する土壌に対しても、分離溶媒としての応用が期待できる。

#### 2-2 供試体及び実験条件

対象とした油は、一般的に使用されているA重油を代表してエンジンオイル（ホンダ：ウルトラマイルド）、およびC重油を代表してグリス（ジャパンエナジー：リゾニックスグリース）を使用した。また、含有母材は粒径が4.75～2.36mmの7号砕石と、160μm～300μmの標準砂を対象として、含有率が10wt%となるよう各重油を混合した。なお、7号砕石を用いた目的は実験過程での試料損失を防ぎ、より正確な評価を行うことにあり、標準砂は不純物が少なく、粒度が均質なため、基本的な溶媒性能を

評価するに適していると考えた。また、7号砕石と標準砂に対する浄化効果の比較から、対象土の粒度や岩質が高温・高圧水の浄化能力に与える影響について併せて考察した。

溶媒条件は、より低エネルギーでの浄化を目標としたため、各実験とも100℃を始点として、浄化能力が確認できる溶媒温度まで等間隔の条件で実施した。また、急激な浄化能力が見られた実験条件に関しては、変曲点付近の温度でより詳細な検討を行った。

ここで、油含有土壌の評価基準については、現段階で土壌汚染対策法などに環境基準等は明示されていないことから、本研究では浄化能力の目安として、横浜市が油汚染土壌の浄化後における油含有量の基準として定めている5wt%を浄化の目標値とした。

### 2-3 実験方法

浄化実験の手順と方法を以下に示す。

1) 乾燥させた母材に対して10wt%の油を均一に混合し、**図-2(a)**の密閉容器（内容積:900cc）に試料を約300g投入する。

2) **式(1)**から、各温度下で飽和水蒸気圧となる仕込み量の水を密閉容器に注入し、**図-2(b)**の硝石加熱槽に設置する。

$$M_w = \rho_w \times (V_c - V_M) \quad \dots (1)$$

$M_w$  : 水の仕込み量 (g)

$\rho_w$  : 水の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$V_c$  : 容器容積 (cm<sup>3</sup>)

$V_M$  : 供試体体積 (cm<sup>3</sup>)

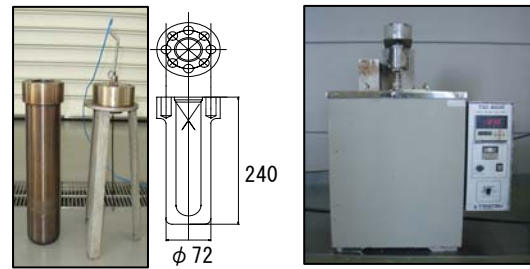
3) 目標とする温度になるまで加熱し、試験温度・圧力に到達後、30分間保温しながら静置して反応する。

4) 反応終了後、容器内が常圧になるまで放冷して、密閉容器を開蓋する。

5) 水面の分離した油分を取り除き、容器内の残留物を110℃で炉乾燥する。

6) 浄化実験後の油含有量をn-ヘキサン抽出法から求めて、油含有率を評価する。

ここで、n-ヘキサン抽出法とはn-ヘキサンを用いて試料中の油分を抽出した後、これを



(a) 密閉容器 (b) 硝石加熱槽

図-2 高温・高圧水実験装置

揮発させた残留物の質量を測定してTPH濃度（油分の濃度）を求めるものであり、浄化乾燥後の試料10gにn-ヘキサンを20ml加えて5分間振動後に濾過したものを抽出物として取り扱う。また、実験結果は抽出物を80℃に加熱してn-ヘキサンを除去し、実験前後の試料質量から**式(2)**を用いて油含有率を求めた。

$$\text{油含有率 (\%)} = \frac{\text{油残量}}{\text{試料質量}} \times 100 \quad \dots (2)$$

なお、結果は2回の平均値を評価している。

### 3. 実験結果

#### 3-1 A重油に対する浄化実験

##### (1) A重油含有砕石に対する浄化能力

実験前後におけるA重油含有砕石の外観を**図-3**に、溶媒温度と実験後の油含有率の関係を**図-4**に示す。

溶媒温度と実験後の油含有率との関係から、全条件下において、実験後の油含有率は5%以下となり、目標値を満たす浄化能力が得られた。なお、確認実験として常温(約20℃)において同様の手順で実験を行った結果、油含有率は実験前と変わらず約10wt%であったことから、溶媒温度の上昇に伴って浄化能力が発現したと考えられ、130℃及び140℃では含有油分の90%以上が除去されている。また、実験後の試料は含有油分のおよそ半分が分離されていたため、浄化前と比較して油臭もごく僅かであり、外観は新規の7号砕石と遜色がない。

## (2) A重油含有標準砂の浄化能力

実験前後におけるA重油含有砂の外観を図-5に、溶媒温度と実験後の油含有率の関係を図-6に示す。

溶媒温度と実験後の油含有率の関係から、実験後の油含有率は300℃以上で目標値である5%以下を満足した。実験前後の供試体の外観を比較すると、実験後の供試体は含有油分の分離によって油臭と試料土の団粒化が幾分解消された。

以上から、A重油含有砂に対する高温・高圧水の浄化能力は、碎石結果と同様に温度への依存が見られるが、十分な浄化能力を得るには300℃以上の比較的厳しい溶媒条件を必要とする。このことは、母材の表面積の違いにも起因したと考えられ、対象土の粒径が細かなものに対しては、攪拌などによる浄化効率の向上が必要と考える。

### 3-2 C重油に対する浄化実験

#### (1) C重油含有碎石の浄化能力

実験前後におけるC重油含有碎石の外観を図-7に、溶媒温度と実験後の油含有率の関係を図-8に示す。

溶媒温度と実験後の油含有率の関係から、実験後の油含有率は130℃以上で目標値である5%以下を満足する浄化能力が確認された。また、120～130℃付近を変曲点として浄化能力が大きく向上する傾向が見られ、140℃以上の温度条件では温度に影響されず、含有油分の90%が除去されている。実験前後の供試体を比較すると、実験後は油分の分離によって、油臭はほとんど感じられず、外観に新規の7号碎石との違いは見られない。

#### (2) C重油含有標準砂の浄化能力

実験前後におけるC重油含有砂の外観を図-9に、溶媒温度と実験後の油含有率の関係を図-10に示す。

溶媒温度と実験後の油含有率の関係から、実験後の油含有率は150℃以上で目標値である5%以下を満足した。しかしながら、150℃から300℃までにおいては油含有率の大きな減少は見られず、碎石と同程度まで油分を更に分離し、



実験前

実験後

図-3 A重油含有碎石の外観

(A重油・7号碎石, 140℃・0.3615MPa)

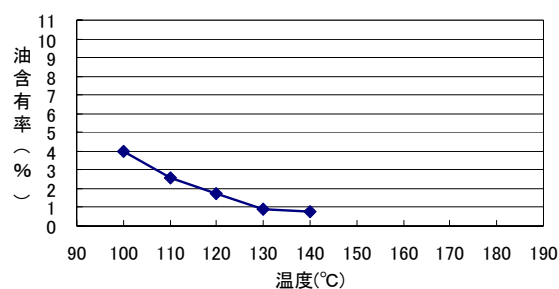


図-4 溶媒温度と実験後の油含有率の関係

(A重油・7号碎石)



実験前

実験後

図-5 A重油含有砂の外観

(A重油・標準砂, 300℃・8.588MPa)

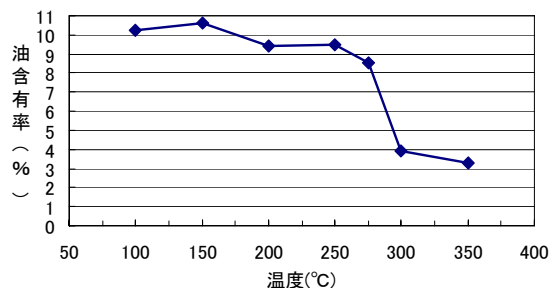


図-6 溶媒温度と実験後の油含有率の関係

(A重油・標準砂)

90%以上の油分を回収するには 350℃以上の溶媒条件を必要とする。また、実験前後の外観を比較すると、実験後の供試体は含有油分の分離によって油臭と試料土の団粒化が幾分解消された。

以上から、C重油含有砂に対する高温・高圧水の浄化能力は、砕石結果と同様に温度への依存が見られるが、十分な浄化能力を得るには砕石よりも高い溶媒温度を必要とする。このことは、A重油含有砂と同様に母材の表面積の違いに起因したと考えられ、攪拌などによる浄化の促進が必要と考える。

また、各母材について比較すると、7号砕石ではA重油の方が優れた浄化能力を発揮したのに対し、標準砂では逆の傾向となった。このことは、各重油の粘度や付着能力の違いに起因すると考えられるが、今後より詳細な検証から原因究明を図る必要がある。

#### 4. まとめ

本研究から得られた知見を、以下に示す。

- ・ A重油及びC重油に対する高温・高圧水の浄化能力は、ある温度を境として急激に発現する。
- ・ 高温・高圧水の浄化能力は、母材の粒径や油の種類、粘度などの違いによって影響される。

以上の結果から、高温・高圧水の油含有土壌に対する浄化溶媒としての有用性が認められ、A重油、C重油、超重質油（アスファルト）を含有した土壌に対する浄化再生技術としての応用の可能性が確認された。今後は攪拌などによる浄化の促進など、より効率的な浄化技術の開発を目標とするとともに、現行の浄化再生技術の課題である粘性土に対する浄化能力を確認する必要がある。また、重油の違いによる浄化能力差のメカニズムを解明し、複数の汚染物に汚染されている土壌についても、浄化再生技術としての応用の可能性を究明する。

#### 参考文献

- 1) 環境省：「油汚染対策ガイドライン」2004.

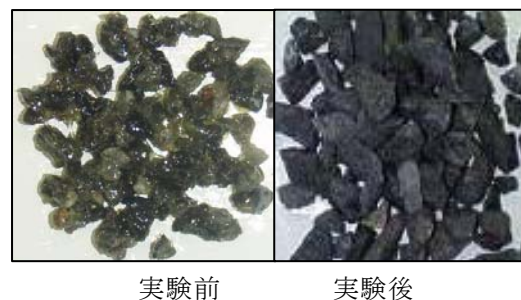


図-7 C重油含有砕石の外観

(C重油・7号砕石, 180℃・1.003MPa)

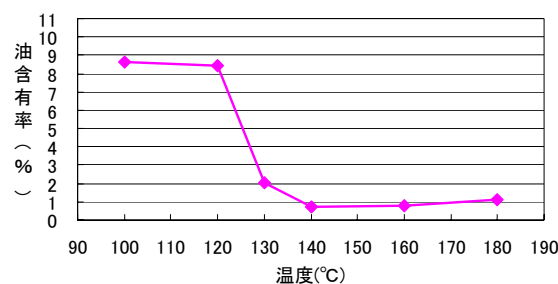


図-8 溶媒温度と実験後の油含有率の関係

(C重油・7号砕石)

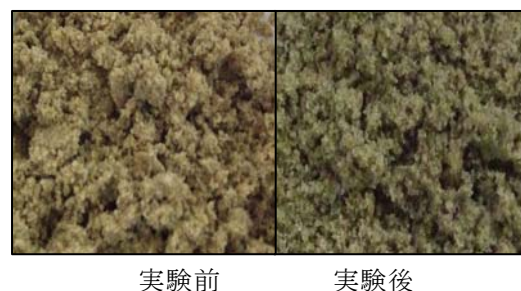


図-9 C重油含有砂の外観

(C重油・標準砂, 300℃・8.588MPa)

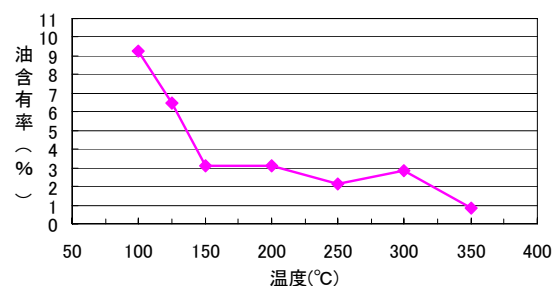


図-10 溶媒温度と実験後の油含有率の関係

(C重油・標準砂)