

「有機塩素化合物による汚染土壌の 浄化プロセスの関連」

05558084

平成6年度～平成8年度科学研究費補助金 基盤研究(A) 研究成果報告書

横浜国立大学附属図書館



10519004

平成10年3月

研究代表者 浦野紘平

(横浜国立大学工学部)

はじめに

近年、電子産業や精密機械産業などで使用されているトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の様々な発がん性有機塩素化合物によって、全国数千ヶ所の地下水が汚染されていることが分かり、大きな社会問題となっている。このため、国も各種の有機塩素化合物について環境基準を設定している。また、この地下水汚染の原因となっている土壤汚染の浄化方法については、欧米でいくつかの提案がなされ、実用例もある。しかし、狭い土地で、地質も異なる日本においては、欧米の技術をそのまま適用できず、日本の実状にあった、経済的かつ効果的な土壤浄化技術の早期確立が切望されている。また、汚染土壤には、水分や多成分の有害物が含まれ、これらが地域によって異なり、また処理操作中に変動するため、かなり複雑になる。したがって、土壤浄化の最適化を行うには、地域の特性も考慮した高度な知識や技術が必要であり、本格的な試験研究が必要となっているが、日本はもとより、世界的にも浄化技術の適用範囲、最適条件、経済性などに関する学術的な試験研究はきわめて少ない。

本研究では、各浄化プロセスの開発状況を調査するとともに、有機塩素化合物に汚染された土壤の最適な浄化プロセスを検討した。

具体的には、汚染土壤の浄化方法として有望な土壤ガス吸引（真空抽出）法および土壤加熱気化法に適した排ガス回収装置を検討するとともに、現場の諸条件に応じた最適な浄化プロセスを選定する手法を示した。

横浜国立大学附属図書館



10519004

研究組織

研究代表者 浦野紘平（横浜国立大学工学部）
研究分担者 藤江幸一（豊橋技術科学大学エコロジー工学系）
研究分担者 伏脇裕一（神奈川県環境科学センター）
研究分担者 津田信吾（神奈川県秦野市環境部）

研究経費

平成6年度	2,000 千円
平成7年度	9,500 千円
平成8年度	1,300 千円
計	12,800 千円

研究発表

- 1) Akemi Abe, Kohei Urano, Influence of Chemicals Commonly Found in a Water Environment on the Salmonella Mutagenicity Test, The Science of Total Environment, 153, 169-175(1994).
- 2) 浦野紘平, 宮本健一ら, 土壌の低沸点有機汚染物質含有量の測定方法, 水環境学会誌, 18, 477-488(1995).
- 3) Kohei Urano, Reaction Rates and Intermediates of Chlorinated Organic Compounds in Water and Soil, Chemosphere, in printed.
- 4) 浦野紘平, 宮本健一, 土壌・地下水中での有機塩素化合物の反応, 用水と排水, 35, 209-223(1993).
- 5) 浦野紘平, 土壌・地下水汚染の調査・測定方法, 水環境学会誌, 17, 81-85(1994).
- 6) 浦野紘平, 土壌中の揮発性有機塩素化合物の測定技術, 環境と測定技術, 21, 37-46(1994).

目 次

1	土壌浄化方法の概要	1
2	真空抽出法の試験	4
2.1	技術の特徴と適用対象	4
2.2	室内基礎実験	5
2.3	浄化試験	9
2.4	吸引井戸	13
a)	設置位置と必要本数	13
b)	ボーリング方法	13
c)	井戸の仕上げ	14
2.5	ガス吸引ポンプの選定	17
2.6	活性炭吸着装置の設計	18
a)	活性炭吸着の理論	18
b)	活性炭の破過時間	19
2.7	運転時の注意点	23
2.8	浄化終了の判定方法	24
3	掘削処理法の試験	25
3.1	技術の特徴と適用対象	25
3.2	掘削方法	26
3.3	浄化試験	27
a)	高温加熱法	27
b)	低温加熱法	27
4	その他の浄化技術の開発状況と課題の調査	32
4.1	バイオレメディエーション法	32
4.2	原位置ガラス固化法	34
4.3	排ガス原位置分解法	36
5	土壌浄化プロセスの選定の考え方	38
	参考文献	41

1 土壌浄化方法の概要

有機塩素系溶剤で汚染された土壌の浄化方法として、現在実用化されている方法は、真空抽出法と掘削処理法の2つがある。その他、試験研究段階の技術として、バイオレメディエーション法、原位置ガラス固化法等があるが、実用化レベルには至っていない。

真空抽出法は、土壌ガス吸引法または土壌脱気法などとも呼ばれているが、その原理は、図1-1に示すように、地中に井戸を掘り、真空ポンプやブローで土壌ガスを吸引し、汚染物質を気化させて土壌中から除去するものである。地下水位よりも下の土壌まで汚染している場合やガス吸引によって地下水位が大幅に上昇して汚染部分が水没してしまう場合には、図1-2に示すように土壌ガスと地下水を同時に吸引して処理する必要がある。この方法は、土壌を掘削せずに浄化するため、深層や建物の下の汚染にも対応できることが特徴である。

一方、掘削処理法は、汚染土壌を掘削して汚染物質を除去する方法であり、掘削した後の土壌の処理には、いくつかの方法がある。現在実用化されている方法には、高温加熱法、低温加熱法、常温曝気法の3つがある。高温加熱法は、800℃～1000℃の高温で十分な酸素と水素源の存在下で焼却し、有機塩素化合物を二酸化炭素と塩化水素に分解する方法である。低温加熱法は、100℃～300℃の比較的低温で比較的少量の空気を通気して汚染物質を気化させ、排ガスを処理する方法である。常温曝気法は、常温で比較的多量の空気を通気して汚染物質を気化させ、排ガスを活性炭などで処理する方法である。これらの掘削処理法は、比較的短期間に確実に浄化が行えることが特徴である。

真空抽出法と掘削処理法には、それぞれ長所と短所があるため、2つの方法を汚染現場に合わせて使い分ける必要がある。原理的に浄化が可能であるからといって、汚染現場の状況に適さない技術を用いて、浄化のために必要以上に大量のエネルギーや物資を投入することは、経済的でないばかりか、地球温暖化の促進などの大きな環境負荷を与え、資源を浪費することにつながる。つまり、汚染の負荷を特定の地域から地球全体あるいは別の地域に移すことになる。したがって、土壌浄化に限らず環境浄化を行う場合には、そのために消費するエネルギーや物資の量を最小に抑えるよう、汚染現場に適した効率の高い技術を用いることが重要である。

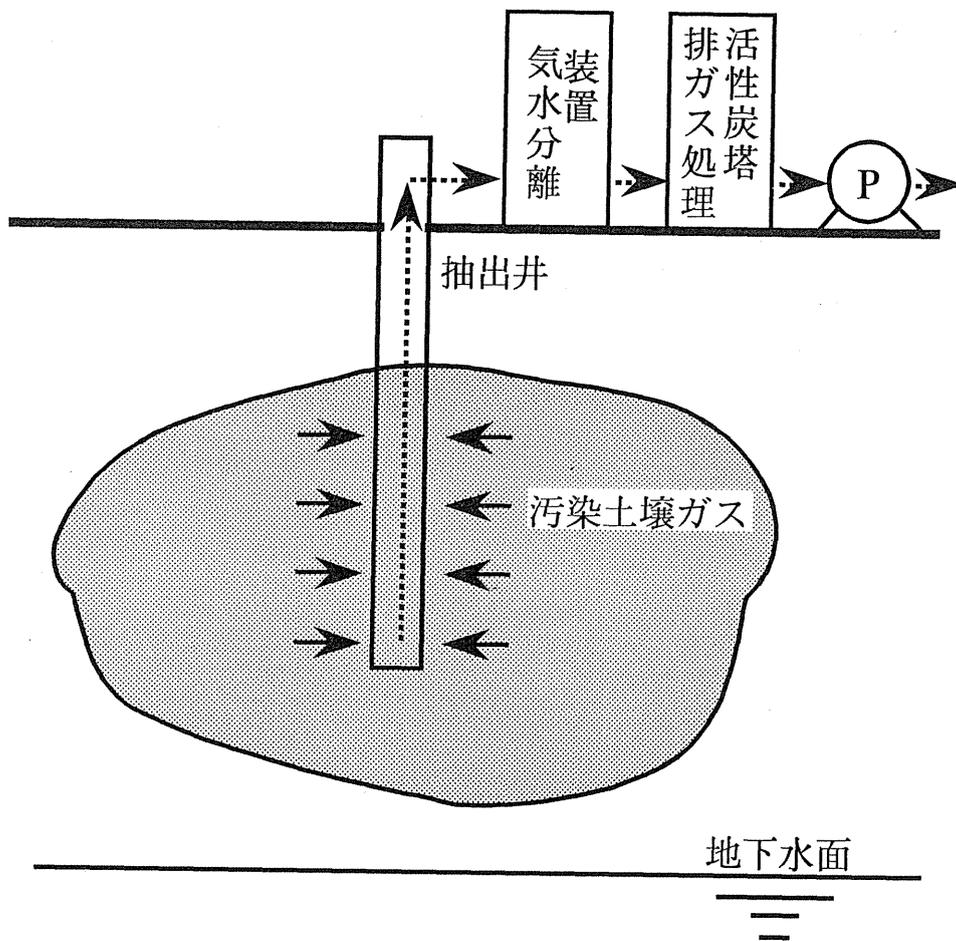


図1-1 真空抽出法の概略
(土壤ガスのみ吸引)

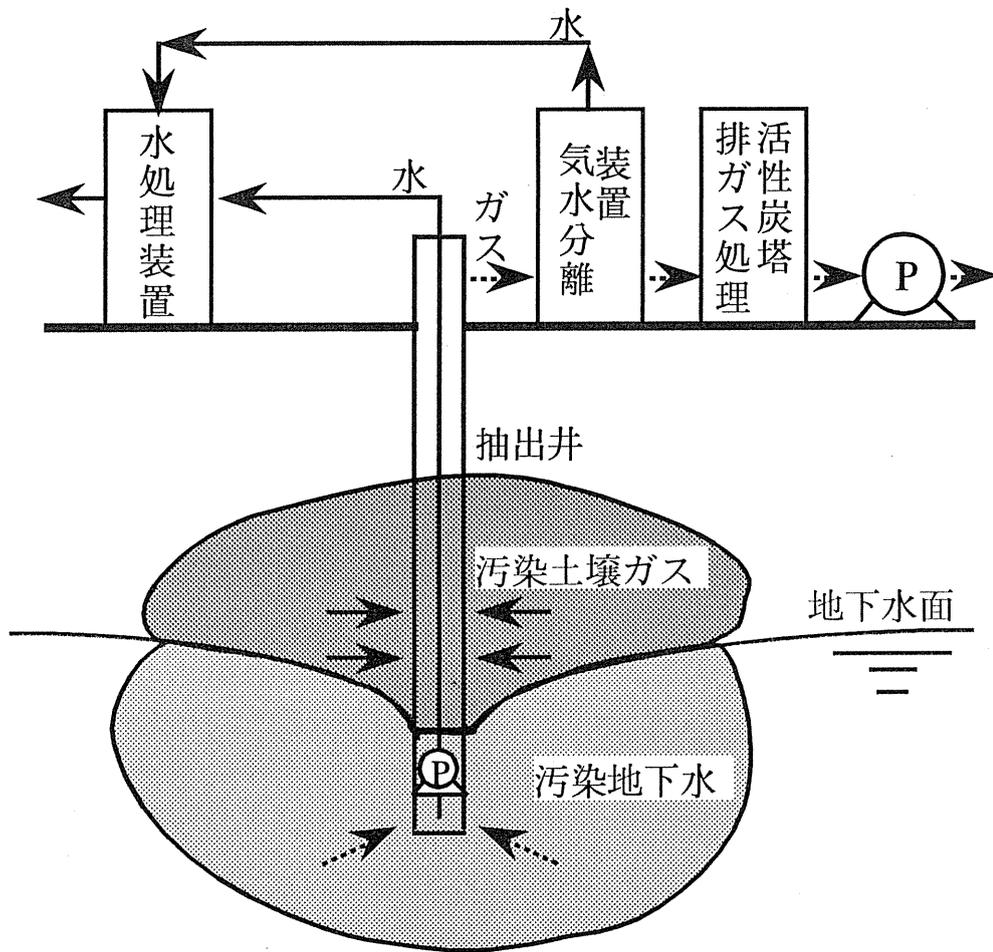


図1-2 真空抽出法の概略
(土壌ガスと地下水を吸引)

2 真空抽出法

2.1 技術の特徴と適用対象

真空抽出法は、汚染が建築物の下に存在する場合や比較的深い所にある場合でも対応できる浄化技術である。汚染が建築物の下に存在する場合には、建築物の内部にボーリング機械を入れられれば、その内部に吸引井戸を設置し、建築物の内部に設置できずに外部に設置しなければならない場合でも、吸引井戸の影響範囲（吸引井戸により減圧となる範囲）内に汚染範囲が入れば、浄化を行うことが可能である。深い所に汚染が存在する場合については、深さ60mの吸引井戸が用いられた事例もあり、技術的にはさらに深い井戸を掘ることも可能である。

真空抽出法は、不飽和帯の砂、礫およびシルト等比較的透気係数が高い土壌において特に有効である。ただし、地層の状況や深さ、地表面の状況等により吸引圧、影響範囲、吸引風量が異なることが知られている。

なお、汚染土壌の濃度については特に制限はない。ただし、高濃度であれば、比較的短時間に大量の汚染物質を除去できるが、低濃度の汚染物質を完全に除去するにはかなりの時間を要する。

真空抽出法を用いて浄化を行う場合には、吸引井戸、吸引ポンプ、気水分離塔、排ガス処理装置を設計して汚染現場に据え付け、さらに運転開始後は、吸引された土壌ガスを定期的にモニタリングして浄化効果の評価を行う必要がある。以下に、これらについて現場調査等で得られた結果をまとめる。

2.2 実験室内での浄化実験

真空抽出法に関する詳しい基礎研究報告はないため、室内の小型装置を用いて基礎実験を行った。

実験は、図2-1のような装置を使用して、カラムに充填した土壌試料を吸引する代わりに空気を通気し、カラム出口のガス濃度をECD-GCやGC/MSを用いて測定した。

実際の汚染土壌を用いた場合の土壌単位重量あたりの気化速度の経時変化の例を図2-2に示す。ここで、カラムに充填した土壌の湿潤重量を W_0 [kg-wet]、充填体積を V [l]、通気ガス流量を F [l/h]、時間 t [h]での流出ガス中濃度を C_{Gt} [mg/l]、土壌中含有量を C_{St} [mg/kg-wet]で表す。気化挙動を速度論的に解析する場合に重要な概念である土壌単位重量あたりの気化速度は、単位時間あたりの土壌中含有量の変化量で、 $(F/W_0)C_{Gt}$ [mg/kg-wet·h]で表される。図2-2から気化速度の対数と通気時間の対数とは約1時間以降は長時間、直線関係となることが分かる。したがって、約1時間以降の土壌単位重量あたりの気化速度の経時変化は(2.1)式で表される。

$$(F/W_0)C_{Gt} = k' t^{-n} \equiv kC_{S1} t^{-n} \quad \dots(2.1)$$

$n[-]$ は直線の傾き、 k [h $^{n-1}$]と C_{S1} [mg/kg-wet]は1hの時の気化速度と土壌中含有量から求まる。この関係は、黒ぼく土、関東ローム、砂礫などさまざまな土質において成立する。また、同じ土壌では、 k と C_{S1} は空筒速度 F/V [h $^{-1}$]や通気ガスの湿度にほとんど影響されない。

ここで、汚染物質の物質収支を考えてみる。土壌中含有量が均一な微小高さの土壌中で、微小時間 dt の間に土壌中含有量が dC_{St} だけ減少するとき、物質収支式は(2.2)式のように表される。

$$-W_0 dC_{St} = FC_{Gt} dt \quad \dots(2.2)$$

(2.2)式に(2.1)式を代入して整理すると(2.3)式が得られる。

$$dC_{St} = -kC_{S1} t^{-n} dt \quad \dots(2.3)$$

(2.1)式が成立する範囲のある時間 θ [h]での含有量を $C_{S\theta}$ とすると、(2.3)式を任意時間 t から θ まで積分すると(2.4)式となり、これを解くと(2.5)式または(2.6)式が得られる。

$$\int_{C_{St}}^{C_{S\theta}} dC_{St} = -kC_{S1} \int_t^{\theta} t^{-n} dt \quad \dots(2.4)$$

$$C_{St} = -kC_{S1} \ln(t/\theta) + C_{S\theta} \quad (n=1のとき) \quad \dots(2.5)$$

$$C_{St} = -kC_{S1} (t^{1-n} - \theta^{1-n}) / (1-n) + C_{S\theta} \quad (n \neq 1のとき) \quad \dots(2.6)$$

土壌中含有量の実測値と計算線の例を図2-3に示す。土壌中含有量は、時間の対数に対して直線的に減少する。すなわち、通気を始めた初期には、土壌中含有量は速く減少するが、時間が経つにつれて減少速度は遅くなる。また、(2.5)式、(2.6)式は実験結果と良く一致している。したがって、流出ガス濃度 C_{Gt} の測定により求められる気化

速度と、ある一つの時間 θ での土壌中含存量 $C_{s\theta}$ を測定するだけで、任意時間の土壌中含存量の変化すなわち、浄化に要する時間を空筒速度や含水率の変化に関係なく予測することができる。

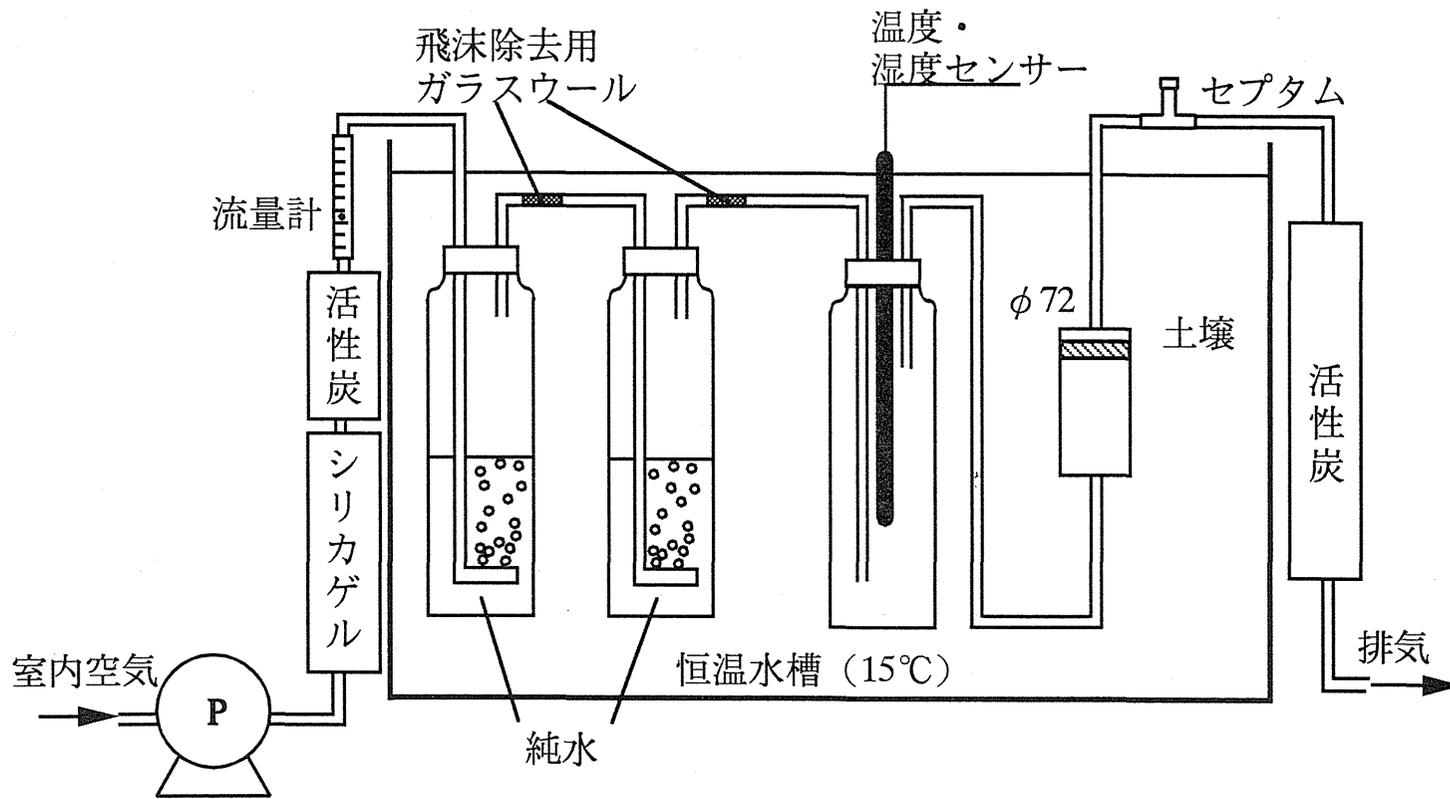


図2-1 連続気化実験装置

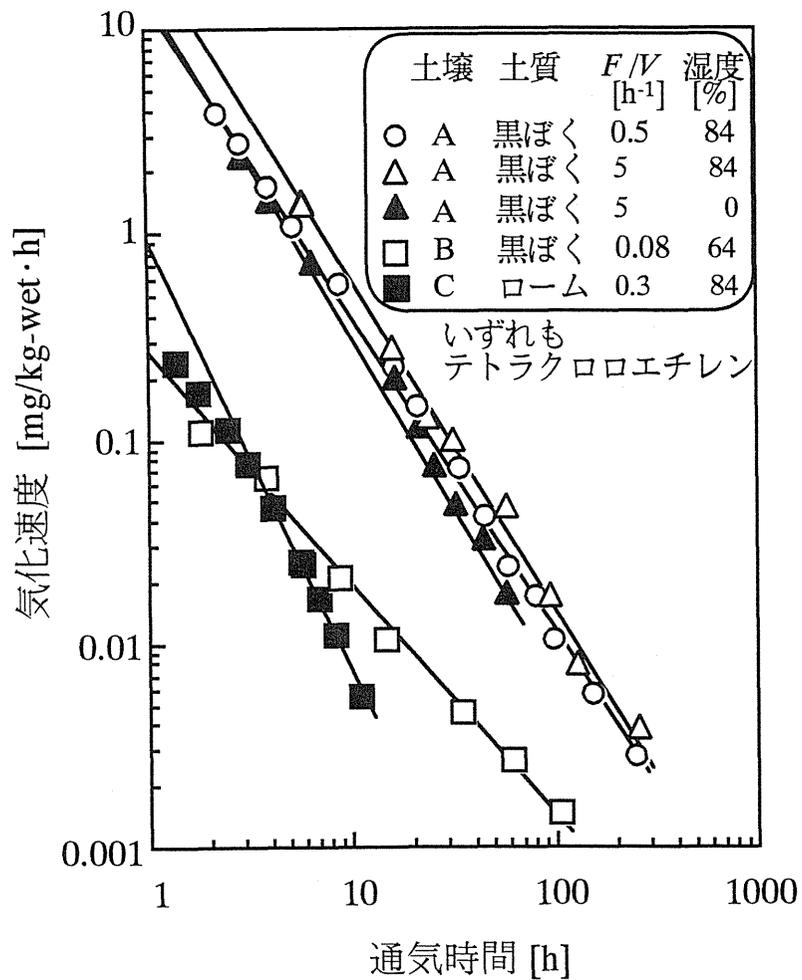


図2-2 気化速度の経時変化の例

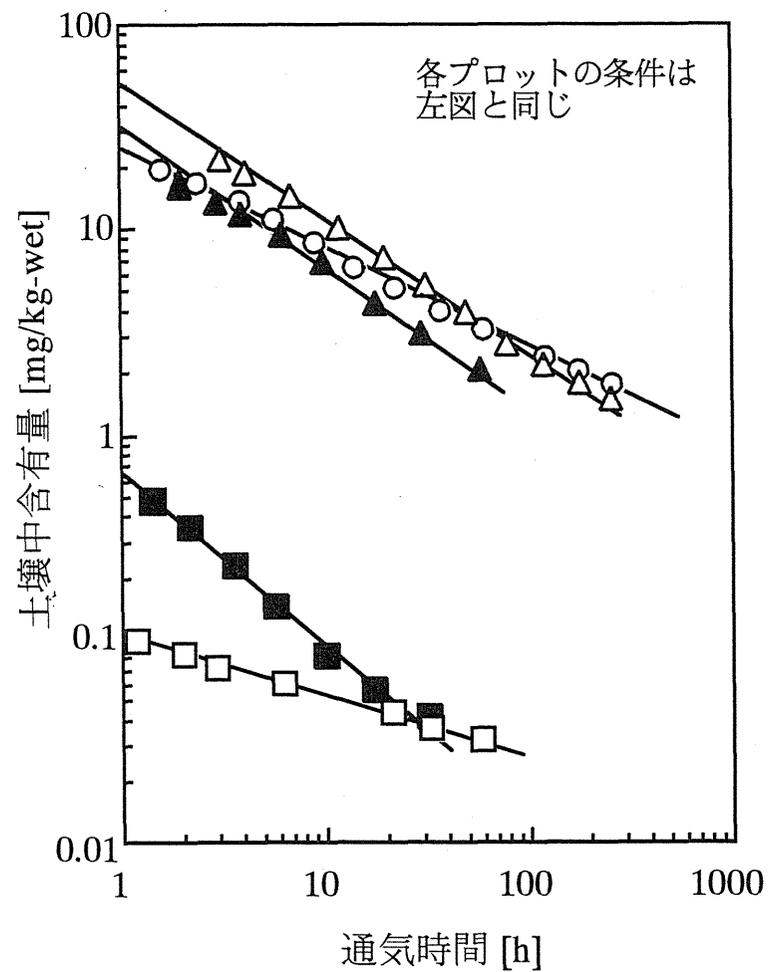


図2-3 土壌中含有量の経時変化の例

2.3 浄化試験

1)汚染物質の使用履歴

H市にある電気機械器具製造業のA事業所は、製品の脱脂洗浄用として1989年から1994年まで6年間テトラクロロエチレンを使用していた。

新液はドラム缶で購入し、総購入量は14,400kgであった。購入した新液は、下屋の土間コンクリート上に保管していた。使用方法は、3槽式洗浄槽1基による製品のドブ漬け洗浄で使用していた。

2)汚染の実態調査

1991年11月に事業所によってボーリングバー・検知管法による表層汚染調査が行われた。その結果、洗浄場所周辺と旧廃液保管場所でテトラクロロエチレンが検出された。

表層汚染調査を基に、事業所によって1992年2月に洗浄場所で14.5m及び旧廃液保管場所で16.5mの機械ボーリングが行われ、垂直汚染状況が調査された。その結果、いずれも深度約3mまでがH市の条例で定められたテトラクロロエチレンの浄化目標(0.1mg/kg)を超えていることが判明した。

さらに、1992年7月に汚染範囲を正確に把握するためにH市によって、ボーリングバー・検知管法による表層汚染の追加調査が工場内全域で5~10m間隔で行われ、さらに、洗浄場所周辺の4地点で5m級の機械ボーリングが行われた。その結果、いずれの地点でも1992年2月の調査結果と同様に黒ボク層とローム層の境界(深度約3m)で、汚染物質が留まっていた。なお、旧廃液保管場所は汚染範囲が狭いため、1991年11月の表層汚染調査と1992年2月のボーリングから汚染状況がつかめたため、追加調査は行われなかった。この事業所について、H市と本研究室が共同で浄化試験を行った。

3)浄化事業

(1) 浄化範囲の設定

表層土壌ガス調査の結果から、テトラクロロエチレン濃度が50ppm以上であった広さは、使用場所周辺の約1,000m²(A地域)と旧廃液保管場所の約200m²(B地域)であり、ボーリング調査の結果から、テトラクロロエチレン含有量が浄化目標を超過した深さは、黒ボク層とローム層の境界の深度3mまでと判定されたため、この範囲を浄化対象とした。

(2) 浄化方法

土壌汚染は操業中の工場建屋下を中心に広く分布していたため、浄化方法は建築物を撤去せずに浄化対策が行える真空抽出法を採用した。

まず、抽出井戸とモニタリング井戸の位置を決定するために、1本の抽出井で吸引できる影響範囲の確認を行った。すなわち、使用場所周辺の約1,000m²のA地域では抽出井戸から3m及び5mの地点、旧廃液保管場所の約200m²のB地域では、抽出井戸から5m及び10mの地点にハンドオーガボーリングによってモニタリング井戸が設置され、吸引の有無を調査した。その結果、A地域では5m地点でも強い吸引が確認され、B地域では5m地点では強く、10m地点では微弱の吸引が確認された。

これらの予備調査から、A地域では、抽出井戸を7本、モニタリング井戸を5本、B地域では、抽出井戸を1本、モニタリング井戸を2本設置することを決定した。これらの井戸の設置は、建築物内の土間コンクリートを打ち抜いた後、ハンドオーガボーリングによって、深さ3mの位置までボーリングして内径60mmの塩化ビニル管でケーシングし、地表付近の塩化ビニル管の周囲をコンクリートで封印する手順で行った。

吸引ポンプには5.5kWの水封式真空ポンプが使用され、吸引された土壌ガスは、約60kgの活性炭を充填したドラム缶に通してテトラクロロエチレンを吸着除去した後に大気へ放出した。

(3) 吸引作業

A地域では、土壌ガスの吸引は、まず洗浄槽に一番近い抽出井戸のみで行われ、土壌ガス濃度が安定後、順次7本の抽出井戸で一本ずつ行われ、その後に複数の抽出井戸で同時に吸引した。いずれも吸引は24時間連続で行った。

B地域での土壌ガスの吸引は、民家が近いため騒音を避けて日中だけ行った。なお、吸引された土壌ガスは、1日に1~2回、気水分離塔から小型真空ポンプを用いてテドラーバッグに採取し、検知管によってテトラクロロエチレン濃度を測定した。

吸引された土壌ガス中のテトラクロロエチレン濃度の経時変化を図2-4に示す。いずれも室内での基礎実験結果と同様に、吸引時間の対数と吸引された土壌ガス濃度の対数が直線となり、ある期間の経時変化を両対数で見れば、(2.5)(2.6)式から長期間での浄化効果が予測できることが確認された。なお、初期に比較的高濃度の土壌ガスが吸引された井戸では、急激に濃度が減少したが、最初から低濃度の土壌ガスが吸引された井戸では、濃度の減少は緩やかであった。

土壌ガスの吸引の停止は、吸引された土壌ガス中のテトラクロロエチレン濃度が約5ppmで安定した時点とし、同時にボーリングバー・検知管法による表層汚染調査を行って判断された。

各抽出井で地中より回収したテトラクロロエチレン量は表2-1の通りで、その総量は約35kgであった。

表2-1 テトラクロロエチレンの回収量

抽出順番	抽出井戸番号	回収量(kg)
1	1	11
2	2	10
3	1・3・4	7
4	5	3.1
5	6・7	1.2
6	8	2.7
回収量合計		35

(4) 浄化効果の確認調査

吸引停止後、汚染の実態調査の時に土壌を採取した地点のすぐ脇の土壌がハンドオーガボーリングによって採取し、土壌中テトラクロロエチレン含有量を測定した。その結果は、表2-2に示した通りで、浄化が行われる前と比較して、土壌中テトラクロロエチレン含有量は、大きく減少し、いずれの地点でも浄化目標値である0.1mg/kgが達成されていたため浄化が終了したと判定した。

以上、室内実験および現場試験から、真空抽出法による浄化技術について以下のことが分かった。

表2-2 浄化終了後の土壌含有量測定結果

試料番号	採取深度 (m)	浄化終了後の測定値		浄化事業前の測定値	
		測定日	土壌含有量 (mg/kg)	測定日	土壌含有量 (mg/kg)
A-No. 1	1.9	H2. 2. 6	0. 041	S63. 5. 1	2. 76
A-No. 1	2.9	H2. 2. 6	0. 040	S63. 5. 1	1. 20
A-No. 3	1.3	H2. 2. 6	0. 012	S63. 5. 1	0. 53
A-No. 3	2.8	H2. 2. 6	0. 016	S63. 5. 1	0. 32
B-No. 1	1.9	H2. 3. 24	0. 088 (0. 092)	S63. 2. 17	1. 1
B-No. 1	2.9	H2. 3. 24	0. 043 (0. 048)	S63. 2. 17	0. 55
B-No. 2	1.9	H2. 2. 22	0. 063 (0. 081)	H2. 2. 18	0. 067
B-No. 2	1.9	H2. 2. 22	0. 051 (0. 071)	H2. 2. 18	0. 09
B-No. 3	1.9	H2. 2. 18	0. 030		
B-No. 3	2.9	H2. 2. 18	0. 059		

()内は市のクロスチェック値

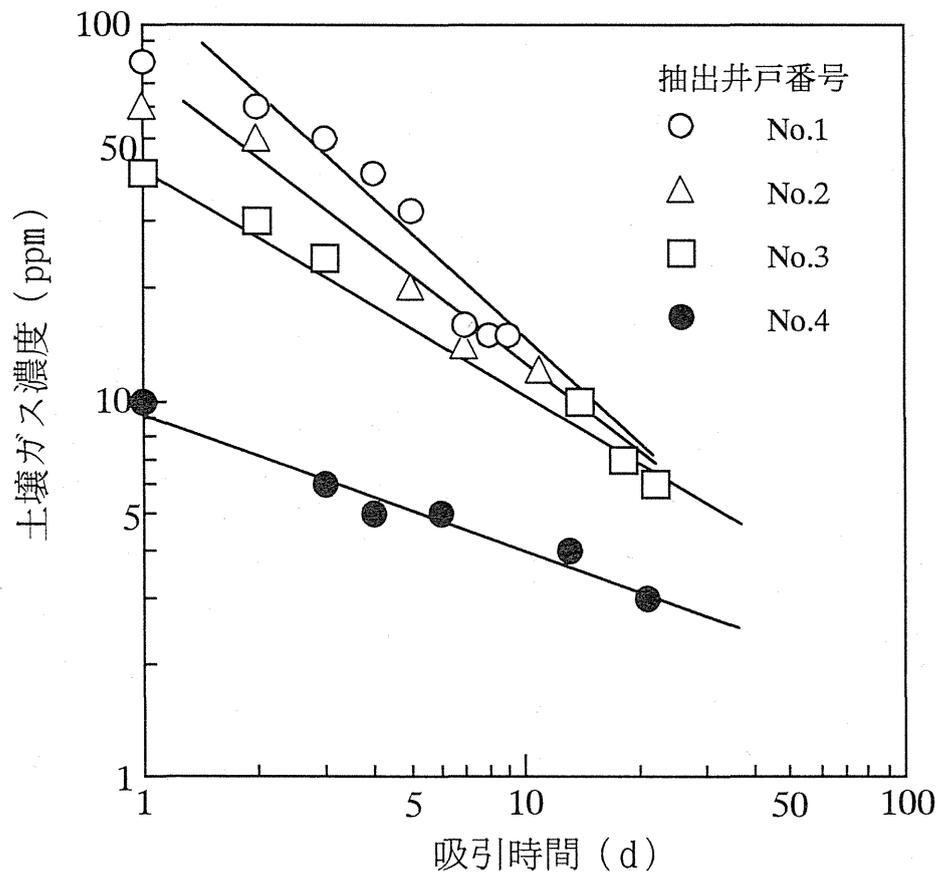


図2-4 真空抽出法による土壌浄化試験における
テトラクロロエチレン濃度の経日変化 (H市A事業所)

2.4 吸引井戸

a) 設置位置と必要本数

吸引井戸は、土壌ガス調査、ボーリング調査の結果等に基づいて、高濃度汚染位置と思われる場所にまず1本設置し、周辺に浅い孔をあけて、負圧となる影響範囲を把握する。吸引ポンプの大きさと吸引影響範囲との関係を表2-3に示す。これを参考に3~15mの範囲にボーリングバーで深さ約80cmの孔をあけ、細いパイプを入れて吸引の有無を調べる。その結果をもとに、他の吸引井戸の設置位置および必要本数を、汚染範囲全体をカバーできるように決定する。ただし、事前に地層の性状や周辺での事例から影響範囲が推定できる場合には、一度に数本の吸引井戸を設置してもよい。この時、土壌のボーリング調査の際に掘削した孔をできるだけ利用するとよい。なお、汚染物質を確実に除去するために、隣接する吸引井戸の吸引影響範囲は30%程度重ねるとよいことがわかった。

b) ボーリング方法

掘削手法には、ハンドオーガーパーリング、打撃式ボーリングおよび機械ボーリングがあり、機械ボーリングにはロータリー式ボーリングとパーカッション式ボーリングとがある。ハンドオーガーパーリングは、比較的浅い（おおむね地下5m以内）ボーリングを行う場合に用いられる。人力掘進のため掘進速度が遅く、深いボーリングおよび硬い地盤や礫層のボーリングには適さないが、装置が簡易で軽量かつ安価であり、普通のボーリング機械の搬入が困難な場所でもボーリングできる利点がある。また、最近ではガス管や水道管を埋設するために用いられている、横掘りのボーリング機の利用も検討されている。

打撃式ボーリングは、小型のエアハンマーで長さ1mのパイプを打ち込み、特殊な道具で引き抜く操作をパイプを継ぎ足しながら繰り返してボーリングする方法である。比較的浅層（おおむね15m以内）の礫を含まない軟弱地層（N値=15未満程度）について適しており、狭い場所で短時間に、比較的安価に掘削と土壌試料の採取ができる特長がある。

ロータリー式機械ボーリングは、土壌の分析や地層の把握用として連続した土壌試料の採取が必要な場合等に適しており、適用可能な地層の範囲が広く、また、掘進性能にも優れているため、深い地点までの土壌の調査や吸引井戸の設置に用いられる。

パーカッション式機械ボーリングは、地層の状況が把握されている地点に吸引井戸を設置する場合に適している。コア採取はできないが、掘進効率がよく、孔曲がりが少ない。

以上のような方法でボーリングを行う際には、以下の点に注意す

る必要があることが分かった。

- ① ストレーナの目詰まりを防止するため、吸引井戸の掘削は無水掘りが好ましい。なお、対象物質は揮発性があるため、無水掘りで行う場合等には、土壌があまり加熱されないように十分注意する必要がある。
- ② ボーリングによる地下埋設物の破損を防ぐため、あらかじめ水道管、ガス管、電話線等の埋設の有無を調査するとともに、ある程度までは手掘りで試掘を行う等配慮しなければならない。
- ③ 現場で汚染状態や地層を確認しながら掘進し、汚染されていない不透水層を貫通する等の不用意なボーリングによって下層へ汚染物質が拡散するのを防ぐように十分注意する。万一、汚染されていない帯水層までボーリングしてしまった場合には、直ちにセメントミルク等で埋め戻し、汚染物質の拡散防止を図らねばならない。
- ④ パッカーやセメントミルク等を用いて井戸周辺をしっかりと遮水することや、ストレーナの位置を汚染している深さより下部に設けないことなど適切な井戸仕上げを行い、井戸を通して汚染物質が拡散することを防ぐように十分注意する。
- ⑤ 高濃度の汚染物質が検出された地点で使用したボーリング資材は、使用後よく洗浄し、他の地点で使用する際に汚染を広げないように注意する。

c) 井戸の仕上げ

ケーシングパイプは、一般に塩化ビニル、ステンレス鋼等の材質で、内径は40～200mm程度のものが使用されている。ただし、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどは塩化ビニルを溶解するため、非常に高濃度の対象物質が存在する場所では井戸のケーシングパイプとして塩化ビニル管を使用することは適当でない。

なお、ケーシングパイプは、二重管構造にして、内管は外管よりも長くして深層の土壌ガスの吸引または地下水の揚水を行い、外管は途中までの長さにして内管よりも浅層の土壌ガスを吸引できるようにすることも可能である。

ストレーナ部は塩化ビニル管の場合には、開孔率を大きくしすぎると強度がなくなるので、3%～5%にするとよいことが分かった。ステンレス鋼管等の場合には、巻線型（開孔率14%～30%）、Vスロット型（開孔率20%～40%）等のストレーナがあるが、開孔率が大きい物を数段つけると上部しか吸引しなくなることがあり、また透気性の高い地層のみしか吸引しなくなるので、地質とストレーナの数によって、適切な開孔率の物を選ぶ必要がある。

また、地上の空気を吸引することを防止するため、地表から0.5～

1m程度までは、ストレーナ加工をしないことが多い。また、浅層の汚染土壌を真空抽出処理する場合には、地上を簡易舗装したり、シートでカバーするとよいことがわかった。

ケーシングの外周には対象帯水層の崩壊防止と揚水時の防砂のため砂利を充填する。砂利は、一般に5mm程度の細礫を使用する。

また、地表部からストレーナ上端部までは、地表水や汚染物質が流下しないように水中で膨張する樹脂やゴム製のパッカー（商品名ナイスシール等）をケーシングパイプに巻いたり、セメント等を注入して確実に遮水することが必要であることがわかった。

表2-3 吸引ポンプと影響範囲の関係

吸引ポンプ 消費電力 (kW)	吸引流量 (m^3/min)	吸引井戸 深度 (m)	土 質	影響半径 (m)
2.2	0.04~0.4	3	粘 土	1.7
不 明	0.28~0.35	60	火 碎 流 堆 積 物	10
3.7	1	2.5	砂	5
5.5	2.4	.8	黒 ボ ク ~ 砂	9~12
5.5	2.5	7.5	黒ボク~ローム	10
5.5	3	3	黒ボク~ローム	14
5.5	3	3	黒ボク~ローム	15
5.5	3	4	ロ ヲ ム	5~6
5.5	3.2	3	黒ボク~ローム	10
5.5	不 明	8	ロ ヲ ム	9
5.5	不 明	20	礫	20
7.5	4.5	27	礫	15

2.5 ガス吸引ポンプの選定

実際に行われた浄化事例をもとに、ガス吸引ポンプと影響半径の関係をまとめたものを表2-3に示した。ガス吸引ポンプには、水封式真空ポンプが多く使用されているが、通気性が比較的よい地層や浅い場合には、ブローアを用いた方が消費電力あたりの吸引流量が大きく、騒音も小さくてよいことがわかった。

一般的に、吸引ポンプやブローアの消費電力が大きいほど吸引流量も影響半径も大きくなり、影響半径は土質にもよるが5~15mのことが多い。粘土のように土の粒子が細かい場合には、吸引流量が少なく、影響半径も小さくなり、礫のように土の粒子が粗い場合には、吸引流量が多く、影響半径も大きくなる傾向がある。砂、黒ボク、ロームでは、粒子の大きさが粘土よりも大きく、礫よりも小さいため、吸引流量と影響半径は、粘土と礫の間の値になる。なお、真空度や吸引流量を大きくしすぎると、ガス濃度が低下したり、地下水位が上がって汚染場所を水没させてしまうことがあるため、真空度や吸引流量をあまり大きくしても、汚染物質の吸引量はあまり変化しないことも多いことが明らかになった。

したがって、汚染場所の地層、深さ、浄化したい範囲を考慮して、2kW~8kW程度の範囲で吸引ポンプまたはブローアの大きさを決めるとよいことが分かった。

2.6 活性炭吸着装置の設計

a) 活性炭吸着の理論

低沸点有機塩素化合物蒸気の活性炭への吸着容量（平衡吸着量）は、一般に、Dubinin-Polanyiの吸着等温式(2.7)、(2.8)式で表すことができ¹⁾、 A^2 と $\log Q$ とが負勾配の直線関係となる。

$$Q = W_0 \cdot \rho_L \cdot \exp(-\kappa_s A^2 / \beta^2) \quad \dots(2.7)$$

$$A = RT \ln(C_0 / C) \quad \dots(2.8)$$

ここで、 Q [g/g-活性炭]は吸着量、 ρ_L [g/ml]は低沸点有機塩素化合物の液体密度、 W_0 [ml/g-活性炭]は活性炭の直径3.2nm以下の細孔の容積 $v_{s,2}$ とほぼ(2.9)式の関係にある値で、活性炭によって決まる定数である¹⁾。

$$W_0 = v_{s,2} + 0.055 \quad \dots(2.9)$$

また、 κ_s [mol²/J²]も活性炭によって決まる定数であるが、市販の粒状活性炭では 2.7×10^{-9} で近似できる¹⁾。 β は低沸点有機塩素化合物の種類によって決まる定数でベンゼンを基準とした液体のパラコール比で近似でき、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンについてはそれぞれ、1.06、1.26、1.12である。 R [J/mol·K]はガス定数で8.31、 T [K]は吸着の絶対温度、

C は吸着平衡時の有機塩素化合物の濃度、 C_0 は T での有機塩素化合物の飽和濃度である。

すなわち、微小細孔の量が多い活性炭ほど平衡吸着量が大きくなる。したがって、再生を行わない場合には、ヤシガラ、ピッチまたは化学繊維を原料とした微小細孔の多い活性炭を使用すると有利である²⁾。しかし、再生を行う場合には脱離性を考える必要があるため石炭を原料とした活性炭を用いることもある。また、高沸点で飽和濃度 C_0 の小さい有機塩素化合物ほど、また、排ガス中の濃度が高いほど吸着量が多くなる。活性炭への低沸点有機塩素化合物蒸気の吸着容量は、図2-5、2-6になることが分かった。たとえば、排ガス濃度が100ppmのときには、ヤシ殻系活性炭では、テトラクロロエチレンが0.60g/g-活性炭だけ吸着できるのに対して、トリクロロエチレンは0.43g/g-活性炭、1,1,1-トリクロロエタンは0.40g/g-活性炭、ジクロロメタンは0.14g/g-活性炭しか吸着できない。繊維状活性炭ではさらに差が大きくなる。なお、ヤシ殻系の粒状活性炭より繊維状活性炭の方が重量当りの平衡吸着量は大きい、それぞれの充填密度が0.4~0.5kg/l及び0.05~0.08kg/lと大きく異なるため、体積当りでは粒状活性炭の方が吸着容量がかなり大きくなる。

また、低沸点有機塩素化合物の吸着容量に対する共存水蒸気の影響は、図2-7に例を示したように、湿度が約70%以下ではほとんどないが、それ以上になると低濃度の低沸点有機塩素化合物の吸着が阻害されることが分かった。したがって、湿度が80%を超える場合に

は、湿度を80%以下にする工夫をすることが活性炭寿命を長くする上で重要である。たとえば、土壌ガスや地下水曝気ガスなどの水蒸気が飽和している排ガスをその温度より2℃以上高い温度で吸着するか、排ガスを数℃冷却して水分除去を行ってもとの温度に戻して吸着を行うとよい。とくに、冬期には配管や吸着装置の保温や加熱を行わないと、水が凝縮して活性炭の性能が生かされないことがあるため注意する必要がある。

一方、活性炭充填層での吸着速度は、ガス側総括物質移動容量係数 K_G で評価でき、この値が大きいほど吸着速度が速く、活性炭が有効に使用できる。 K_G の値は、粒径が小さく、線流速が大きいほど大きくなるが、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンなどの低沸点有機塩素化合物の吸着速度はかなり速いため、特に粒径の大きな活性炭を少量使用するとき以外は、吸着速度はあまり問題にならない。すなわち、通常、空間速度(SV:space velocity)は 3000h^{-1} 以下で運転すれば確実に除去できる。空間速度は、排ガス流量を活性炭充填層容積で割ったものであるため、排ガス流量を $F[\text{m}^3/\text{min}]$ 、活性炭充填層容積を $Y[\text{l}]$ とすると、空間速度の関係式は、(2.10)式で表される。すなわち、 $1\text{m}^3/\text{min}$ あたり20l以上の活性炭を用いればよいことになる。

$$\frac{F \times 60 \times 10^3}{Y} \leq 3000 \quad \therefore Y \geq 20F \quad \dots(2.10)$$

活性炭の充填密度を $\rho_b [\text{kg}/\text{l}]$ とすると、活性炭の充填重量 $X[\text{kg}]$ は、(2.11)式で表される。

$$X = \rho_b Y \quad \dots(2.11)$$

(2.10)式、(2.11)式より、必要活性炭量 $X[\text{kg}]$ は(2.12)式で表される。

$$X \geq 20F \rho_b \quad \dots(2.12)$$

粒状活性炭を用いれば、 ρ_b が約 $0.45\text{kg}/\text{l}$ であるから、(2.12)式は(2.13)式となる。すなわち、吸着速度からは、 $1\text{m}^3/\text{min}$ あたり9kg以上の活性炭を用いればよいことになる。

$$X \geq 9F \quad \dots(2.13)$$

b) 活性炭の破過時間

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンなどの吸着容量 Q は、前述したように約 $0.1 \sim 0.6\text{kg}/\text{kg}$ -活性炭である。ここで、除去率が低下して破過するまでの吸着量を吸着容量の80%、破過までの除去率をほぼ100%とし、活性炭充填層入口での平均ガス濃度を $C[\text{g}/\text{m}^3]$ とすると活性炭の寿命 $t[\text{d}]$ は、(2.14)式となる。

$$0.8QX = \frac{CFt \times 24 \times 60}{10^3} \quad \therefore t = 0.56QX/CF \quad \dots(2.14)$$

たとえば、排ガス流量 F が $1\text{m}^3/\text{min}$ 、平均排ガス濃度 C が $0.35\text{g}/\text{m}^3$ （ 15°C のとき 50ppm ）のテトラクロロエチレンを 60kg の活性炭で処理する場合は、吸着容量 Q が $0.6\text{kg}/\text{kg}$ -活性炭とすると、(2.14)式より $t=58\text{d}$ となる。実際には、冬期に排ガスの湿度が高くなったり、夏期に活性炭吸着塔の温度がかなり高くなるなどして、吸着容量が減少する場合があるため、予測した $t[\text{d}]$ よりやや早い日数のときから出口ガス濃度を検知管で監視する必要がある。また、排ガス濃度が高く、頻繁に活性炭を交換しなければならないときは、活性炭の再生が可能な排ガス処理装置を使用するとよい。なお、実際に排ガスを処理して(2.14)式での予測より著しく早く除去率が低下してしまう場合には、水が凝縮しているか、他に大量の揮発性有機物が共存している可能性があるため、その原因を調べて対策をとる必要があることが分かった。

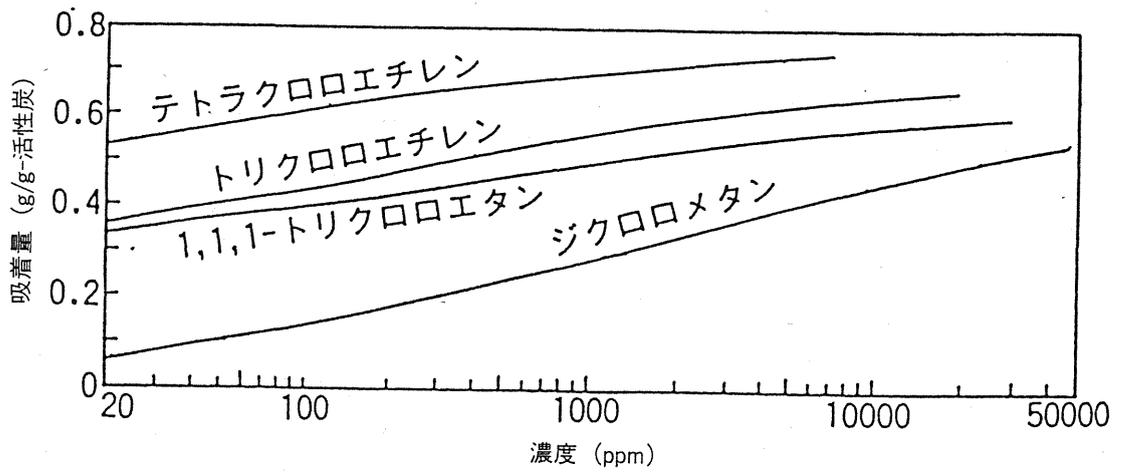


図2-5 ヤシ殻系粒状活性炭による塩素系溶剤蒸気の吸着等温線 (20°C)

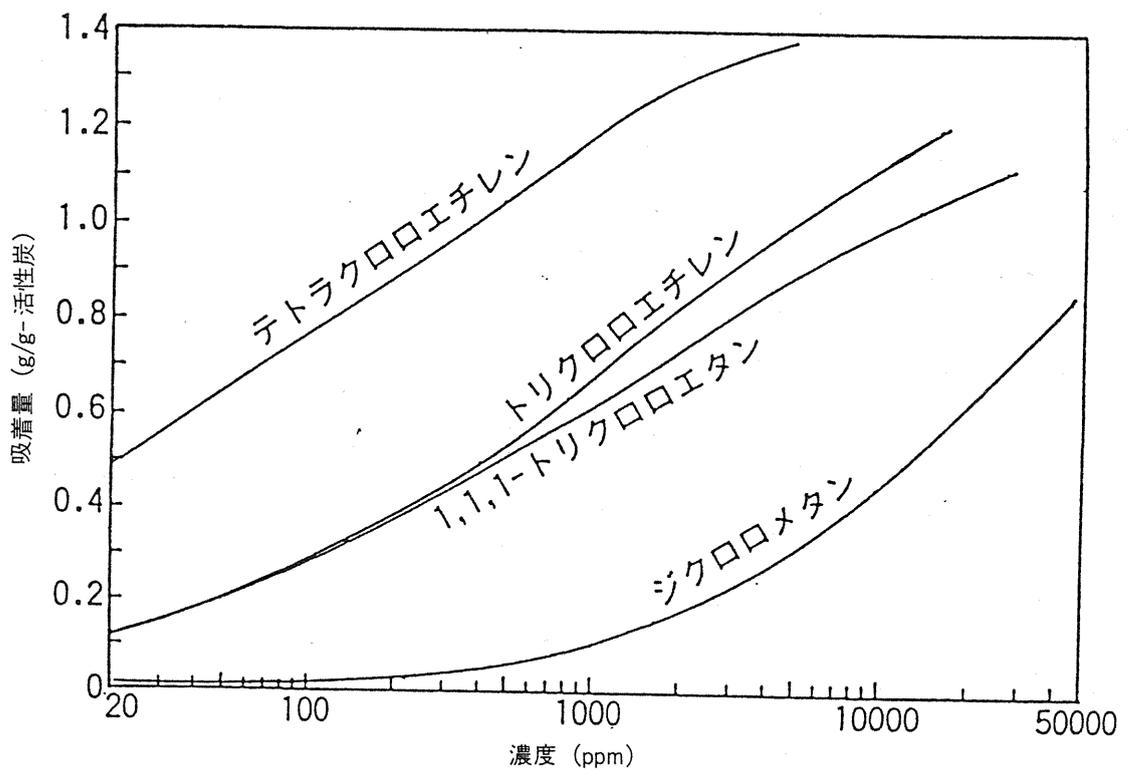


図2-6 繊維状活性炭による塩素系溶剤蒸気の吸着等温線 (20°C)

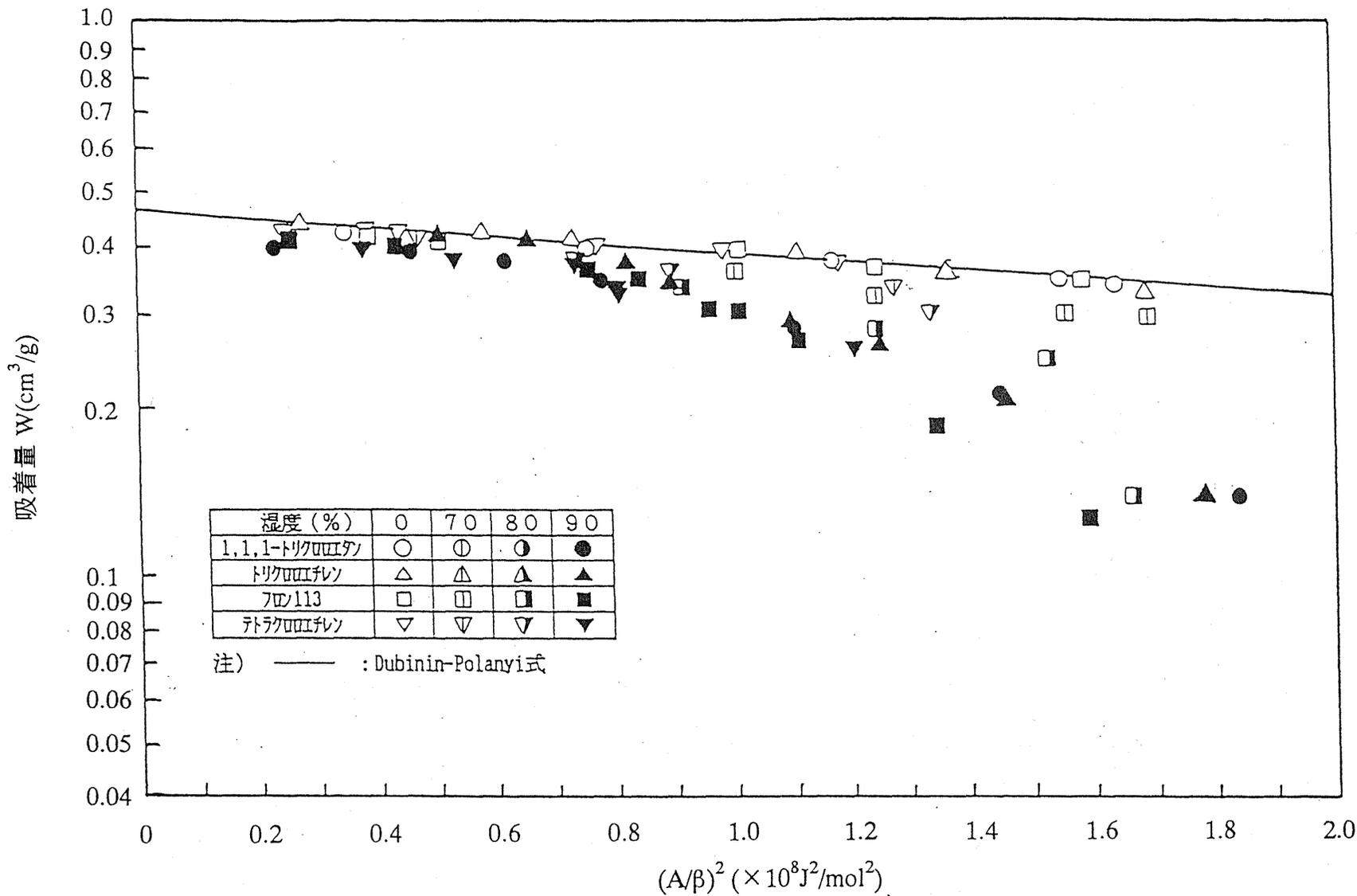


図2-7 各湿度での有機物の活性炭への吸着等温線の例
(20°C)

2.7 運転時の注意点

浄化装置を運転するにあたって、以下のような点に注意する必要があることが分かった。

- ① 土壌中汚染物質の濃度分布と浄化目標値から、回収すべき汚染物質の量をあらかじめ試算しておき、抽出した土壌ガス濃度と流量から計算した実際の回収量と常に比較する。
- ② 透気係数の高い土壌の浅いところで浄化を行う時には、地表面からの空気の流入が多くなることがあるため、地表付近の気圧、風量を測定して場合によっては地表面の簡易舗装等を行う必要がある。
- ③ 土壌ガスを吸引すると吸引井戸内が減圧されるため、地下水の水位の上昇によりストレーナの一部が水没したり、汚染土壌が水没して浄化効率が低下することがあるため、吸引量を調整し、場合によっては地下水の揚水を行う必要がある。
- ④ 長時間または高真空度で土壌ガスを吸引すると、土壌中に空気道が形成され、短絡の原因となることがあるため、吸引井戸をときどき休止したり、複数の井戸がある場合には、順次吸引する井戸を変えて処理対策を行って様子を見るとよい。
- ⑤ 活性炭充填層については(2.14)式により破過時間を概算して、計算値よりやや早い日から活性炭充填層の出口ガスの濃度をモニタリングする。モニタリングは、検知管を用いるのが簡便である。検知管には、さまざまな感度のものが市販されているが、検出限界が数ppmのものを用いる必要がある。検知管で数ppm検出された場合には、急激に出口ガス濃度が上昇してくるため活性炭を交換する。
- ⑥ 破過した活性炭は、再生使用または適正に委託処理する。活性炭を現地再生する場合には、回収した塩素系溶剤を委託処理し、活性炭を現地で再生しない場合には、委託再生するか委託処理することになるが、これらの委託は、二次公害を起こさないよう信頼できる専門の業者を選んで委託する必要がある。

2.8 浄化終了の判定方法

真空抽出法を用いた場合の浄化の終了判定は、次のようにすればよいことが分かった。①吸引した土壌ガスが低濃度（数ppm）で安定した時点でまず、浄化前の表層土壌ガス調査結果において高濃度であった地点で土壌ガス濃度の再測定を行い、十分に低下していることを確認する。②浄化前のボーリング調査結果を基に、高濃度であったボーリング地点のすぐ脇に再度ボーリングを行い、土壌を採取して含有量あるいは溶出試験における溶出量を測定して浄化目標値との比較を行い、目標値以下になっていることを確認する。③周辺、とくに下流側の地下水を採取して地下水中濃度が低下したことを確認する。

ただし、吸引した土壌ガスの濃度が数十ppm以上で安定した場合や地下水中濃度が十分低下しない場合には、まだ近くの土壌または滞水層中に高濃度汚染が残っている可能性が高いため、再度調査して浄化を続ける必要がある。なお、汚染場所が深く、浄化終了の確認のためのボーリングにかなりの経費を要する場合には、②を行わず①と③で浄化効果を確認する。

3 掘削処理試験

3.1 技術の特徴と適用対象

掘削処理法は、汚染土壌を掘削し、高温加熱、低温加熱、常温曝気等の処理をすることによって汚染物質の除去・回収等を行う技術である。掘削範囲を適切に設定すれば、処理効果は確実であり比較的短期間に実施できる。特に、工場の増改築、移転時または事故時などの処理対策の期間に制限がある場合に短期間に処理できるため有効であることが分かった。

また、掘削処理法は、汚染土壌が地下の浅い所で比較的狭い範囲で存在しており、汚染現場に建築物、地下埋設物がない場合に適している。

対象物質の種類、汚染の濃度には制限はないが、高濃度の汚染土壌を掘削する場合には、汚染土壌や汚染ガスによる周辺環境への影響を配慮する必要がある。また、汚染現場の地層にはあまり制限はないが、大きな礫等は選別機で分離した方がよい場合があることが分かった。

3.2 掘削方法

掘削は、汚染土壌の範囲や深さ、地層の状況、地下水の水位、汚染現場の状況等を考慮して適切な工法を選定する。一般的には、地層の状況に合わせて安全なのり面をつけて掘削するのり付オープンカット工法、または地層の状況と掘削深さにより適当な山止めを施し掘削する山止めオープンカット工法で行われる。

汚染土壌の処理を現地で実施する場合には、処理設備の能力を考慮して掘削量を決め、また、現地外へ搬出する場合には、運搬能力や処理設備の受け入れ能力等を考慮して掘削量を決めて、掘削を行い、汚染土壌の仮置き期間ができるだけ短くなるようにする必要がある。やむを得ない事情で、汚染土壌を仮置きする場合には、汚染物質の地下浸透を防止するために底面に不透水シートを敷き、さらに、汚染土壌の飛散や対象物質の気散を防止するために上面も不透水シートで覆う。なお、汚染土壌を搬送する場合にも土壌の飛散や対象物質の揮散を防止するため不透水シートで覆う。また、掘削作業を中断する場合には、露出した掘削面も、雨水の浸透、汚染土壌の飛散や対象物質の揮散を防止するため不透水シートで覆う。

原則として、地下水の水位以下まで汚染土壌を掘削することはしないが、地下水位が浅く、汚染物質が高濃度で存在する場合には地下水位以下を掘削することもある。この場合には、掘削範囲の周囲に適切な遮水（止水）工事を行うとともに、地下水を揚水して地下水の水位を下げる。揚水した地下水は、直接活性炭吸着処理するか曝気して排ガスを活性炭吸着して処理する。このとき、汚染土壌のかく乱によって地下水の汚染が広がることに注意し、また、掘削現場の周辺の地下水質や地下水の水位の変化を観察する必要がある。

汚染土壌の掘削や山止めについては、現地の地層の状況等から以下の諸点に注意する必要がある。

- 1) のり付オープンカット工法では、のり面の傾斜が不適合であると、引っ張り亀裂が入り、のり面が破壊されることがある。
- 2) 山止めが不適合であると、地下水の水位が高い場合に掘削部と非掘削部の地下水圧の差により、地下水とともに土砂が噴き上がることがある。
- 3) 地下水が被圧されているとその圧力で不透水層が膨れ上がることがある。
- 4) 軟弱粘土地盤を掘削するとき、掘削背面の土塊重量が地盤支持力より大きくなると、地盤が滑り出し、掘削した底面が膨れ上がることがある。

3.3 浄化試験

a) 高温加熱法

高温加熱法は、ロータリーキルン、固定床炉などを備えた産業廃棄物処理施設において、800℃～1000℃の高温で焼却し、有機塩素化合物を二酸化炭素と水と塩化水素に分解する技術である。生成した塩化水素はアルカリによって中和される。有機塩素系溶剤は特別管理産業廃棄物であるため、処理許可が必要であり、焼却条件や運転管理が悪いとダイオキシン類などのさらに毒性の高い微量有害物が生成する可能性があるため、注意する必要がある。そこで、信頼できる業者として、Y市内の産業廃棄物焼却施設で浄化試験を行った。この施設で採用されているロータリーキルン式の装置を図3-1に示す。有機塩素化合物自体は燃焼しない物質であるため、ロータリーキルン内では、汚染土壌は他の廃油などの燃焼物と同時に焼却される。二次燃焼室では、未燃の有機物等が完全に燃焼され、約850℃の排ガスは、熱交換式排熱ボイラーで熱回収後に冷却塔で一気に約70℃に急冷される。すなわち、ダイオキシン類が再合成されやすい250℃～370℃を極力短時間で通過できるように工夫されている。吸収塔では、生成した塩化水素が水酸化ナトリウム水溶液によって吸収される。反応槽では、塩化水素を吸収した冷却塔の冷却水と吸収塔の吸収液が水酸化ナトリウムを添加されて中和される。フィルタープレスでは汚泥を分離し、溶出試験を行った後に埋め立て処分される。

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンで汚染された土壌を焼却した場合の土壌中のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレン含有率はいずれも検出限界以下であり、除去・分解率は99%以上であった。また、処理費用は直接費で25000円/m³～35000円/m³であった。掘削、運搬、処理後土壌の処分、掘削後の埋め戻しなどの費用を合わせると、通常10万円/m³程度となる。

なお、廃棄物焼却施設において一度に大量の土壌を処理する場合には、処理した土壌の量に合わせて無作為に数ヶ所からサンプリングして含有量あるいは溶出試験における溶出量を測定し、処理効果を確認する。浄化目標を達成しない土壌が発見された場合には再処理を行う。

b) 低温加熱法

低温加熱法は、掘削した汚染土壌に温風を直接吹き込んだり、加熱炉を用いて土壌を比較的低温に加熱して、汚染物質を気化させ、排ガスを活性炭などで処理する技術である。焼却処理などに比べて設備が簡単であり、汚染現場に設備を設置してその場で浄化できることが特徴であり、リース装置もある。

本研究で用いた装置を図3-2に示す。貯留ホッパ、定量フィーダー、

加熱装置、バグフィルターや活性炭吸着塔などの排ガス処理装置などで構成されている³⁾。

貯留ホッパは、掘削した汚染土壌を加熱装置に導入する前に、ストックしておく部分である。掘削した土壌に石塊や木片など、低温加熱処理に支障をきたす大きさのものが混入している場合はふるい分け、大きな土塊が多い場合には粉碎し、水が多く含まれている場合には、水切りなどの前処理を行う装置も必要になる。定量フィーダーは、貯留ホッパから一定量の土壌を加熱装置に導入するためのものである。

加熱装置は、ロータリーキルンで行い、燃料としては、灯油が使用された。加熱温度は、加熱装置の形式により異なるが、100℃～300℃とした。

加熱装置で汚染物質を除去された土壌は、操作温度とほぼ同じ温度で排出され、含水率はほとんど0%となる。この土壌は、冷却後、粉じん防止のために、再加湿されて、掘削場所へ埋め戻す等の処置が行われる。

排ガス処理装置は、土壌粉じんなどを除去するバグフィルター、排ガスの温度を下げる冷却装置、汚染物質を除去する活性炭吸着塔などで構成される。活性炭吸着塔の設計方法は、真空抽出法の排ガス処理装置の設計方法と基本的には同じである。ただし、排ガス温度が高いと活性炭の吸着容量が小さくなるため、ある程度冷却してから吸着処理する方がよいが、冷却しすぎると湿度が高くなり、水が凝縮してかえって吸着容量が低下してしまうため、注意する必要がある。なお、汚染物質が少量であれば、ドラム缶に活性炭を充填した装置でも処理ができる。

電機部品製造業のF事業所では、廃液保管場所の土壌がトリクロロエチレンで汚染されていることが判明した。そこで、表3-1に示す条件で低温加熱法によって浄化した。

浄化の前にはトリクロロエチレンの含有量が5mg/kgであった汚染土壌が、0.1mg/kg以下にまで浄化できた。この時の処理費用は、汚染土壌の掘削、低温加熱処理装置のリース、据え付け、撤去、ランニングコスト、処理後の土壌の埋め戻しを含めて75000円/m³であった。

表3-1 低温加熱処理の条件

加熱装置	多管式ロータリーキルン
燃料	灯油
処理能力	2t/h
土質	ローム
処理期間	20日
総処理量	130m ³ (220t)

なお、低温加熱法では、数日間にわたって処理を行うため、1日に1、2回程度、処理土壌のサンプリングを行って含有量あるいは溶出試験における溶出量を測定し処理効果を確認する。このとき、浄化目標を達成した土壌は埋め戻し等を行って良いが、浄化目標を達成しない土壌が発見された場合には再処理を行う。

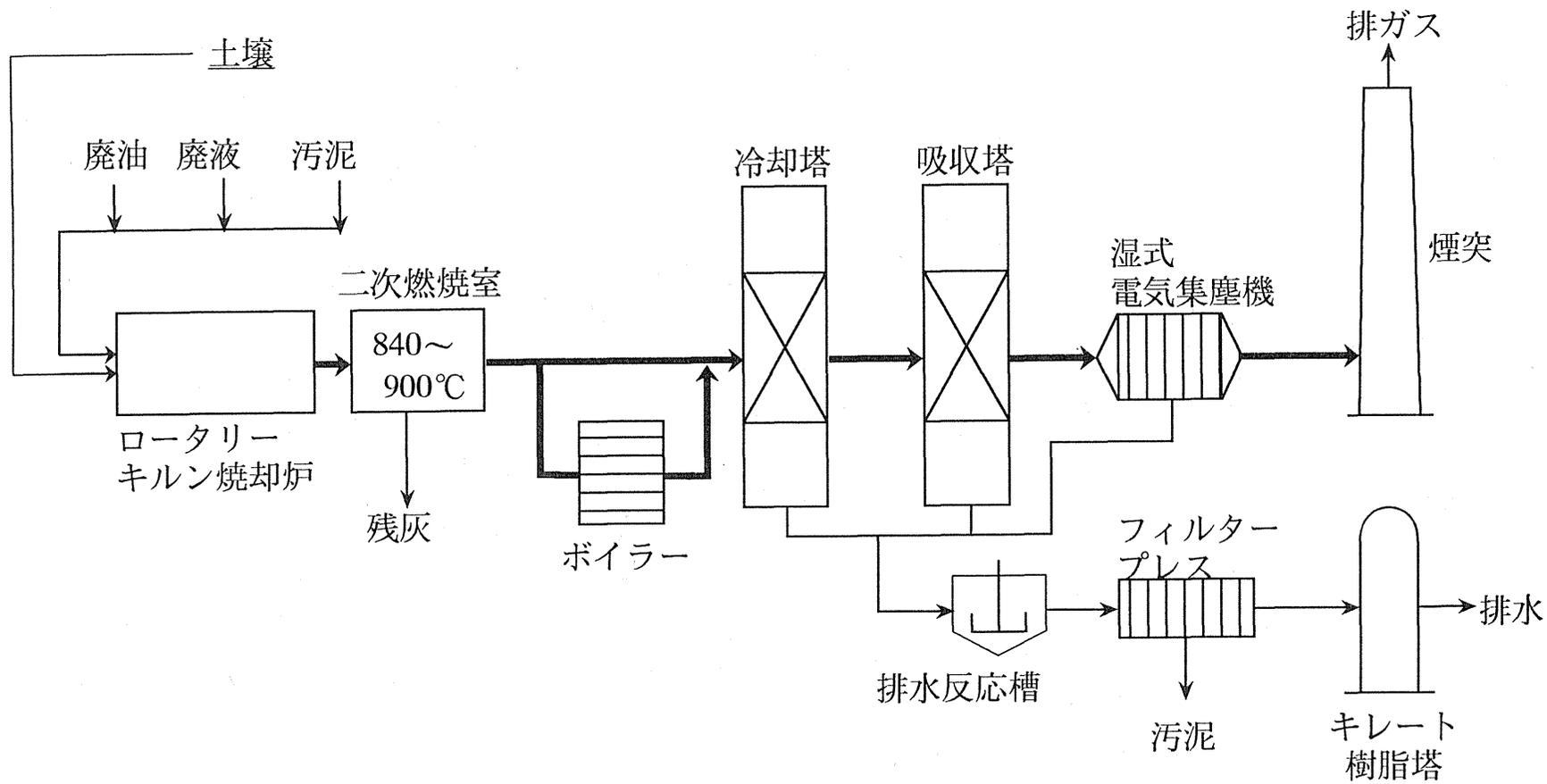


図3-1 産業廃棄物焼却処理施設のフロー
(回転式焼却炉)

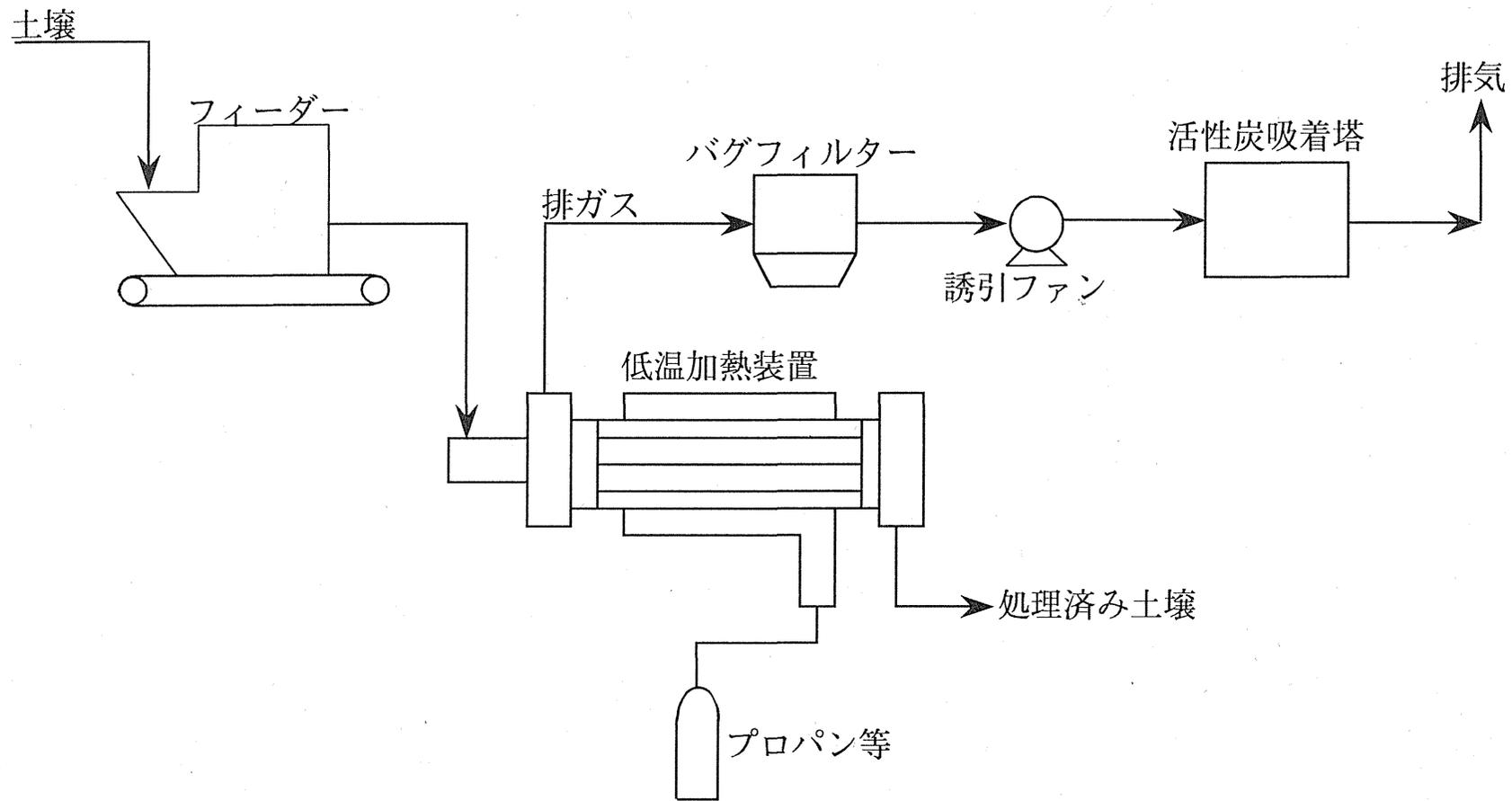


図3-2 低温加熱処理法の例

4 その他の浄化技術の開発状況と課題の調査

4.1 バイオレメディエーション法

バイオレメディエーション法は、人工的に培養した細菌や汚染現場の土壌中に生息する汚染物質分解細菌を増殖・活性化させて汚染物質を分解し、汚染土壌を浄化する技術である。汚染物質としてトリクロロエチレンを分解できる細菌には、メタン資化性菌などがある。メタン資化性菌を増殖・活性化させるためには、図4-1に示すように、揚水井戸から汲み上げた地下水にメタン、酸素および栄養塩を添加して、揚水井戸よりも地下水流の上流側に設置した注入井戸から汚染帯水層に再注入する方法などがとられる⁴⁾。

米国においては、バイオレメディエーション法を用いて実際に浄化が行われているが、日本においては、1994年から1995年にかけて実際の汚染現場で実証試験が行われたのみである。その結果によると、地下水中の汚染物質については細菌によって分解が起こり、技術的に効果が認められた。ただし、土壌中の汚染物質については、微生物によって分解がされているか否かは不明である。

また、栄養塩として硝酸塩を地下水中に添加するが、硝酸性窒素は飲料水基準にあり、水質環境基準の要監視項目にも指定されているため、地下水汚染を引き起こさないように、もともとの硝酸性窒素濃度の高い汚染現場では硝酸塩添加量に十分注意する必要がある。また、人工的に培養した細菌を土壌中に注入する方法は、細菌が地下水中に流出し、飲料水に混入することが心配されるため、実用には周辺住民の理解を得る必要がある。

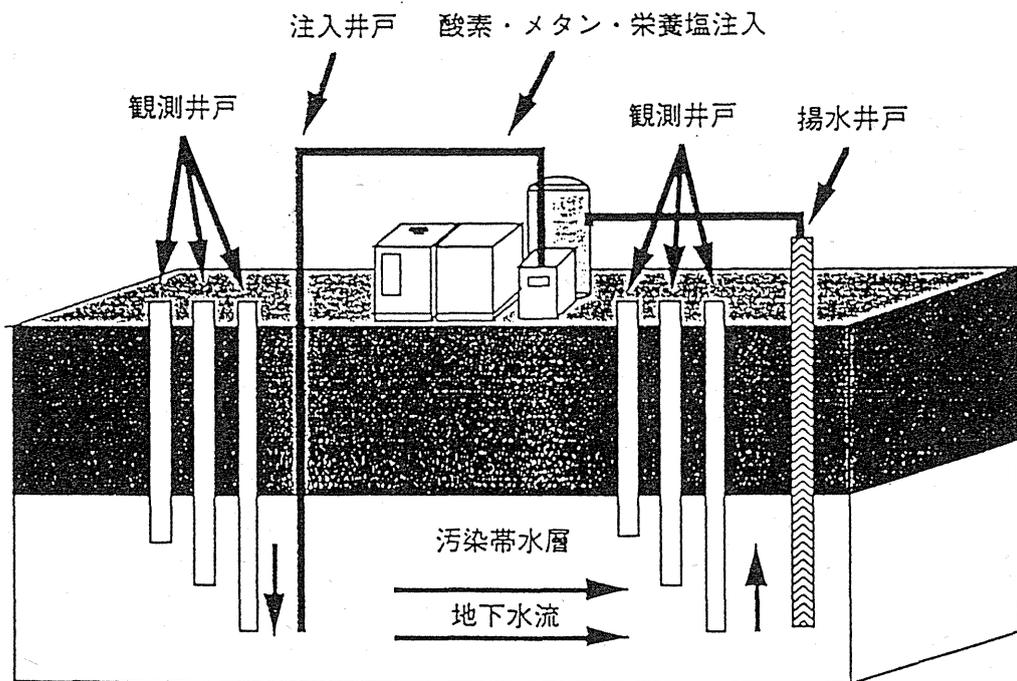


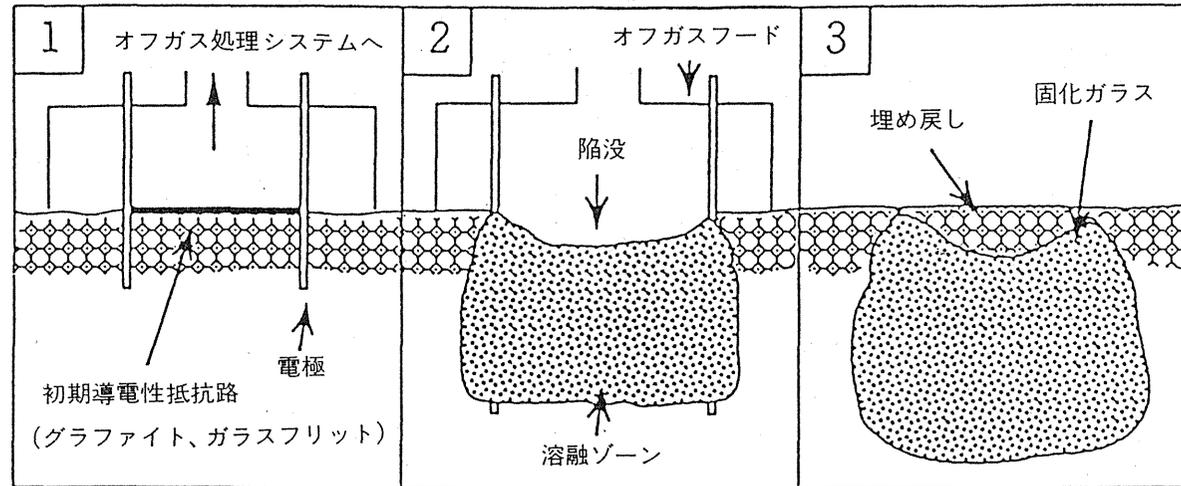
図4-1 バイオレメディエーションのプロセスの原理

4.2 原位置ガラス固化法

原位置ガラス固化法は、地中に電極を挿入して通電することによって発生するジュール熱を利用して汚染土壌を熔融ガラス固化する技術である。原理は、図4-2に示すように、土壌中に4本のグラファイト電極を挿入し、グラファイトとガラスフリットの混合粉を用いて初期導電性抵抗路を設置し、抵抗路への通電により発生するジュール熱によって抵抗路およびその隣接土壌が熔融され、熔融ガラスは導電性を持つために通電を維持することで熔融を進行させる。また、熔融の進行に応じて電極を下降させ、深さ方向の熔融を進行させる⁵⁾。利点として土壌を掘削する必要がないことが挙げられる。

この技術では、重金属等の汚染物質については、ガラス固化体に封じ込められ、有害有機物については、1600℃以上になる熔融過程で酸素濃度が非常に低い条件で熱分解されて無害物質に変化するか、気化してオフガスとして回収されるとしているが、有機塩素化合物では加熱時に、他のさらに有害な物質が生成する可能性があるため十分に注意する必要がある。

なお、日本においては、重金属の封じ込めについての屋外での実証試験は行われているが、揮発性有機塩素化合物については実験室以外では行われていない。また、水銀などの揮発しやすい重金属についてもオフガスの処理性能や除去された重金属の適切な処理処分方法を確立する必要がある。



電極及び初期導電性抵抗路を設置する。

通電し、対象土壌を溶融する。溶融の進行に応じて、電極を下降させる。

冷却後、ガラス固化体が得られる。

図4-2 原位置ガラス固化法の原理

4.3 排ガス原位置分解法

真空抽出法、低温加熱法、常温曝気法では、排ガス処理に活性炭吸着法が多く用いられている。活性炭吸着法は、これまでの実績が多く、装置が比較的簡単であるという利点を持つ。しかし、使用済みの活性炭や再生を行った場合に発生する高濃度廃液を適正に処分する必要があり、そのために費用や手間がかかる。そこで、排ガス中の汚染物質を直接分解して無害化する技術が研究されている。汚染物質を分解する方式としては、焼却法^{6)~9)}、触媒酸化分解法¹⁰⁾、¹¹⁾、触媒還元分解法¹²⁾、紫外線分解法^{13)~16)}などが挙げられる。

焼却法では、高温の電気炉または火炎中で有機塩素化合物を酸化して二酸化炭素と塩化水素に分解する。研究例は多く、焼却温度^{6)~9)}や酸素濃度^{6), 9)}や水素源の量⁹⁾などが分解率や分解生成物に与える影響について調べられている。微量有害有機物の生成を防ぐためには、十分な酸素と水素源の存在下で800℃~1000℃の高温で分解させる必要があることが分かった。現状での問題点としては、塩化水素ガスの処理に従来のようにアルカリ水溶液などを用いた湿式吸収処理を用いると、排ガス処理設備だけでなく、排水処理設備も必要となり、全体として大規模になってしまうこと、排ガスの安全性や装置の耐久性が明確でないことなどが挙げられる。したがって、焼却法による排ガスの原位置分解法の実用化のためには、塩化水素ガスを乾式処理する方法の開発や排ガスの安全性および装置の耐久性を考慮した最適な分解条件を確立することが必要である。

触媒酸化分解法では、焼却法よりも低い温度の300℃~500℃で有機塩素化合物を酸化して二酸化炭素と塩化水素に分解する^{10), 11)}。その分だけエネルギー消費量は少なくすむが、排ガス処理のコストは、その分が少なくなるためはなく、触媒の単価と寿命に大きく影響される。空間速度は通常2000h⁻¹~5000h⁻¹で運転される。触媒酸化分解法での分解率は、焼却法よりも低く、触媒が新しい時でも99.9%までで、その後、積算分解量の増加とともに分解率は低くなっていくのが一般的である。真空抽出法等では、数千ppmの排ガスを処理しなければならない場合もあり、分解率が99.9%でも出口濃度は数ppmである。この値は、環境庁が定めた敷地境界での大気環境指針値である0.047ppm(トリクロロエチレン)、0.034ppm(テトラクロロエチレン)よりもオーダーが2桁大きい。大気環境指針値は、使用事業所の敷地境界での年間平均値に対して設定された値であるため、排ガス処理装置の出口濃度が数ppm程度でも問題にならない場合もあると考えられるが、敷地境界付近で処理を行わなければならない場合や浄化事業が長期にわたって分解率が低下してきた場合などには注意する必要があるため、長期間安定してさらに高い分解率が得られる装置の開発が望まれる。また、焼却処理法と同様に、塩化

水素ガスの乾式処理方法の開発も課題として挙げられる。さらに、ダイオキシン等の微量有害有機物の生成の有無についても十分に検討する必要がある。

触媒還元分解法では、有機塩素化合物を含む排ガスに水素ガスを注入してから $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ に加温して触媒充填層に通して、有機塩素化合物を還元反応によって脱塩素化して炭化水素と塩化水素に分解する¹³⁾。炭化水素は、酸化反応で二酸化炭素にされて大気へ放出され、塩化水素は中和されてから中和排水として放流される。なお、水素ガスを使用することにより爆発などの危険性が懸念されるが、これに対しては、安全機構が装備されている水の電気分解を利用した水素ガス発生装置を利用したり、さらに水素ガス検知警報装置を設置することによって十分な安全の確保が可能であるとされている。この技術の一番の利点は、還元反応であるためダイオキシン等の微量有害有機物の生成が原理的にないことである。しかし、焼却法や触媒酸化分解法よりも分解率は低く空間速度が $3000\sim 4800\text{h}^{-1}$ の時、数百ppmの排ガスでも90%~98%であり、数~数十ppmの汚染物質が分解せずに排出される。したがって、さらに高い分解率が得られる装置の開発が望まれる。また、触媒の寿命や処理コストも不明であり、検討が必要である。

紫外線分解法では、低圧水銀ランプ^{13)、14)}やキセノンフラッシュランプ¹⁵⁾を用いて紫外線を有機塩素化合物に照射して分解する。紫外線分解法は、他と比較して分解率が低い。分解率は、入口濃度が低いほど、また、滞留時間が短いほど低下する。例えば、空間速度が 5000h^{-1} の時、入口濃度が5000ppmのトリクロロエチレンでは、除去率はほぼ100%に近いが、入口濃度が50ppmの時の除去率は75%、入口濃度が5ppmでは除去率は50%程度となった例がある¹³⁾。同じ装置で空間速度を 1200h^{-1} にすれば、入口濃度が50ppmの時の除去率は95%、入口濃度が5ppmの時の除去率は80%まで上がったという¹³⁾。また、他の微量有害有機物が生成した例も報告されており、トリクロロエチレンを分解した時にジクロロ酢酸^{14)、16)}、トリクロロ酢酸¹⁴⁾、ホスゲン^{15)、16)}、ジクロロアセチルクロライド^{15)、16)}、トリクロロアセトアルデヒド¹⁶⁾等の有機塩素化合物が検出されている。したがって、この技術の実用化のためには、分解率を向上させることと、微量有害有機物の生成を制御することが必要である。また、処理コストも検討する必要がある。

5 土壌浄化プロセスの選定の考え方

現在、実用化レベルにある真空抽出法および掘削処理法を用いた土壌浄化方法選定の考え方を図5-1に示した。真空抽出法と掘削処理法のどちらを採用するかを判断する際に、まず最初に掘削することが可能かどうか判断する。一般的に建築物の下の土壌であれば、掘り出し不可能であることが多く、真空抽出法が採用される。掘り出しが可能であれば、次に汚染の深さを考慮する。深さ5m程度までの汚染は、技術的にも経済的にも掘削が可能であるが、それ以上の深さでは掘削にコストがかかるため、真空抽出法を採用した方がよいことが多い。また、深さ5m程度までの汚染であっても、汚染レベルが基準値の数十倍程度までであれば、真空抽出法で比較的短時間に浄化できるため、真空抽出法を採用した方がよいことが多い。深さ5m程度までの汚染レベルが基準値の数十倍を越える場合には、次に汚染の広さを考慮する。汚染の広さが100m²程度以上にわたっている場合には、掘削にコストがかかるため、真空抽出法を採用した方がよいことが多い。汚染の広さが100m²程度以下または、工場の増改築、移転時または事故時などの処理対策の期間に制限がある場合には掘削処理法を採用した方がよいことが多い。特に汚染レベルが高い場合の掘削処理法は、高温加熱法または低温加熱法が適している。

どちらを選択するかはコスト計算により決定すればよい。図5-2に両者のコスト比較の例を示す。高温加熱法は処理量にかかわらず1m³あたり9~12万円程度の費用がかかるため、1m³あたり9万円とした場合の処理量ごとの全費用は、図5-2に実線で示したようになることが分かる。一方、低温加熱法は、処理量が増えるほど1m³あたりの費用が低くなり、おおよそ○のプロットと破線で示したようになる。したがって、全費用は●のプロットと実線で示したようになる。両者の全費用を比較すると、処理量が約50m³以下ならば、高温加熱法が有利であり、処理量が約50m³以上ならば低温加熱法が有利ということが分かる。なお、この費用は、掘削、運搬、処理、処分の全費用を含めた値であり、地域と業務によって若干の差があることが分かる。

一方、真空抽出法が採用された場合は、汚染範囲が地下水位以上かどうかを考慮し、地下水位以上であれば、土壌ガスだけを吸引し、そうでなければ、まず地下水位以上の土壌ガスを吸引して浄化した後に、地下水を汲み上げて浄化するか、土壌ガスと地下水を同時に吸引して、それぞれ適切に処理を行う方法をする事とする。

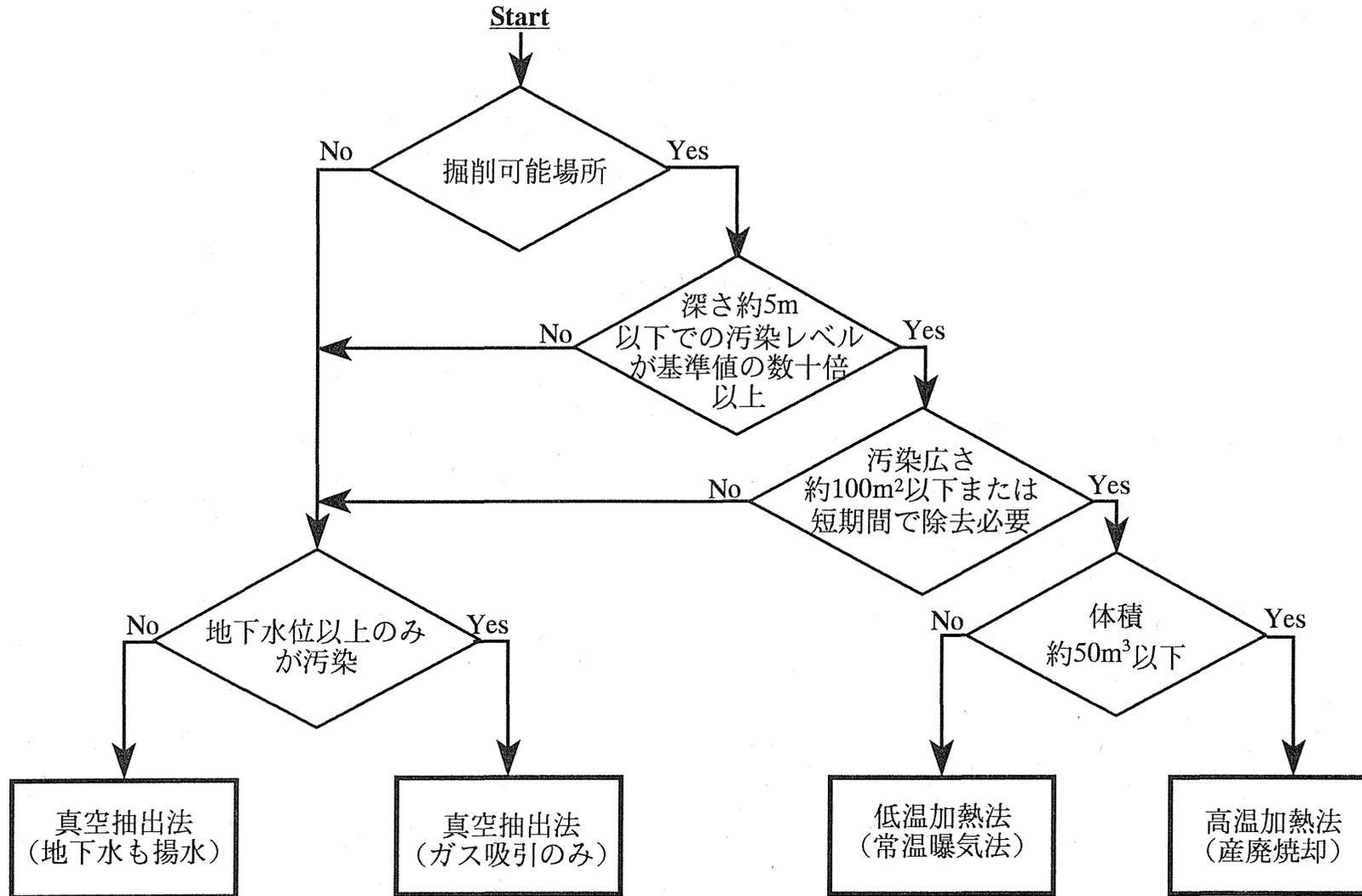


図5-1 土壤浄化方法選定の考え方の例

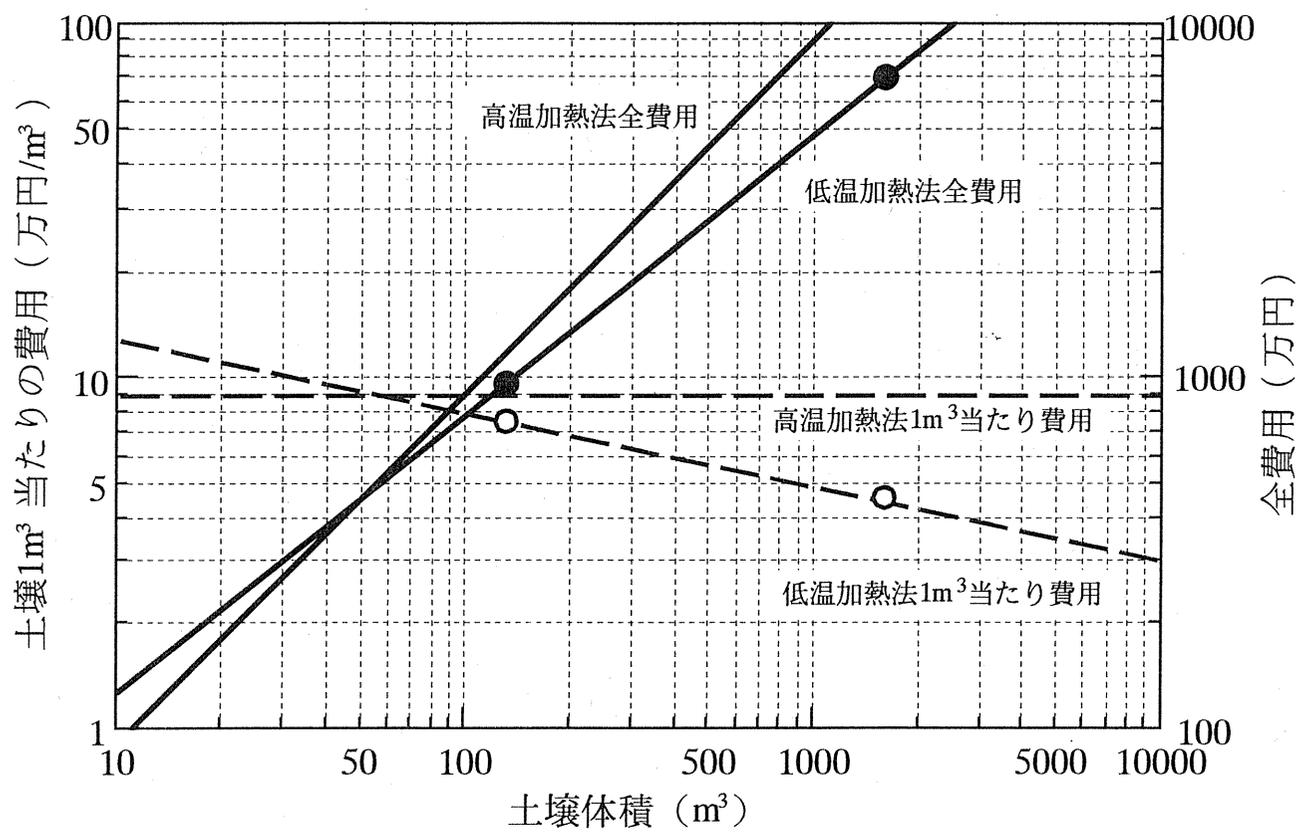


図5-2 低温加熱法と高温加熱法の処理費用の比較例

参考文献

- 1) K. Urano, S. Omori, E. Yamamoto, Prediction Method for Adsorption Capacities of Commercial Activated Carbons in Removal of Organic Vapors, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 10-14 (1982)
- 2) 山本英二、浦野紘平, 有機ハロゲン化合物蒸気の活性炭による吸着、第2回環境科学シンポジウム要旨集, 117 (1987)
- 3) 中村隆, 低温加熱処理法について, *環境管理*, **31**, 28-32 (1995)
- 4) 土壤環境浄化フォーラム, 第二分科会調査・対策技術調査研究報告書(資料編I), 233 (1994)
- 5) 土壤環境浄化フォーラム, 第二分科会調査・対策技術調査研究報告書(資料編I), 235 (1994)
- 6) Imagawa, T. and Miyazaki, A., Origin of carbon atoms of aromatic products from thermal decomposition of chloroform-hexane mixture, *Chemosphere*, **25**, 1399-1402 (1992)
- 7) 内藤正明、後藤典弘、天野耕二、細身正明, 有害廃棄物のモニタリングに関する研究, 国立環境研究所特別研究年報, 21 (1992)
- 8) Yasuhara, A. and Morita, M., Formation of compounds in pyrolysis of trichloroethylene, *Chemosphere*, **21**, 479-486 (1990)
- 9) Dowdell, L. and Van Roddeselaar A., Thermal decomposition of chlorinated hydrocarbons I Chloroform, *Comust Inst Can Sect Spring Tech Meet*, **1987**, 131-133 (1987)
- 10) 市原博司、田崎真司、増田幹、北川明子、白井康雄, 触媒法による有機塩素化合物の分解, 地下水・土壤汚染とその防止に関する研究集会 第3回講演集, 279-282 (1994)
- 11) 三宅酉作、佐々木正一、熊谷清己、竹井登、鈴木基之, 触媒式接触酸化分解による吸引土壤ガス中の有機塩素化合物の処理, 第29回日本水環境学会年会講演集, 293 (1995)
- 12) 宮部寛志、中原敏次、岩崎誠、鶴丸陽佳、上甲勲, 揮発性有機塩素化合物の還元分解処理(1)気相系における反応, 第27回日本水環境学会年会講演集, 624-625 (1993)
- 13) 山口伸一郎、山下茂樹、岩泉孝司、三井康弘, ガス状の揮発性有機塩素化合物(トリクロロエチレン)の紫外線分解, 第28回日本水環境学会年会講演集, 528-529 (1994)

- 14) 岡村和雄、吉田克彦、平野浩二、井口潔、伊藤公紀、村林眞行、曝気法と気相光反応の組み合わせによる水中トリクロロエチレンの分解, 水環境学会誌, **17**, 270-275 (1994)
- 15) 関廣二、佐々木宏、今村哲夫、有機塩素化合物の紫外線による気相中酸化技術の開発, 地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会 第3回講演集, 251-256 (1994)
- 16) 原口公子、山下俊郎、東田倫子、城戸浩三、ガス状トリクロロエチレンの紫外線照射による光分解反応, 大気汚染学会誌, **26**, 72-77 (1991)