

「平成 23 年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査」

実証試験結果

代表機関名		技術の名称	
新日鉄エンジニアリング株式会社		ハイブリッドスパージングにおけるオゾンによる鉱油類汚染土壤の浄化	
技術の概要			
調査／対策	技術の区分	実証試験の対象物質	実証試験の場所
対策	原位置浄化	鉱油類	現場内

(技術の原理)

バイオレメディエーションの前段として、鉱油類で汚染された地下水中に、溶解オゾン水(オゾン発生機で製造したオゾンガスをエジェクタ(混気ジェット)によって溶解させた水。以下「オゾン水」という。)を注入し、鉱油類汚染土壤中の重質油(炭素数 28~44。以下同じ。)の油分(TPH)濃度を低下させる。

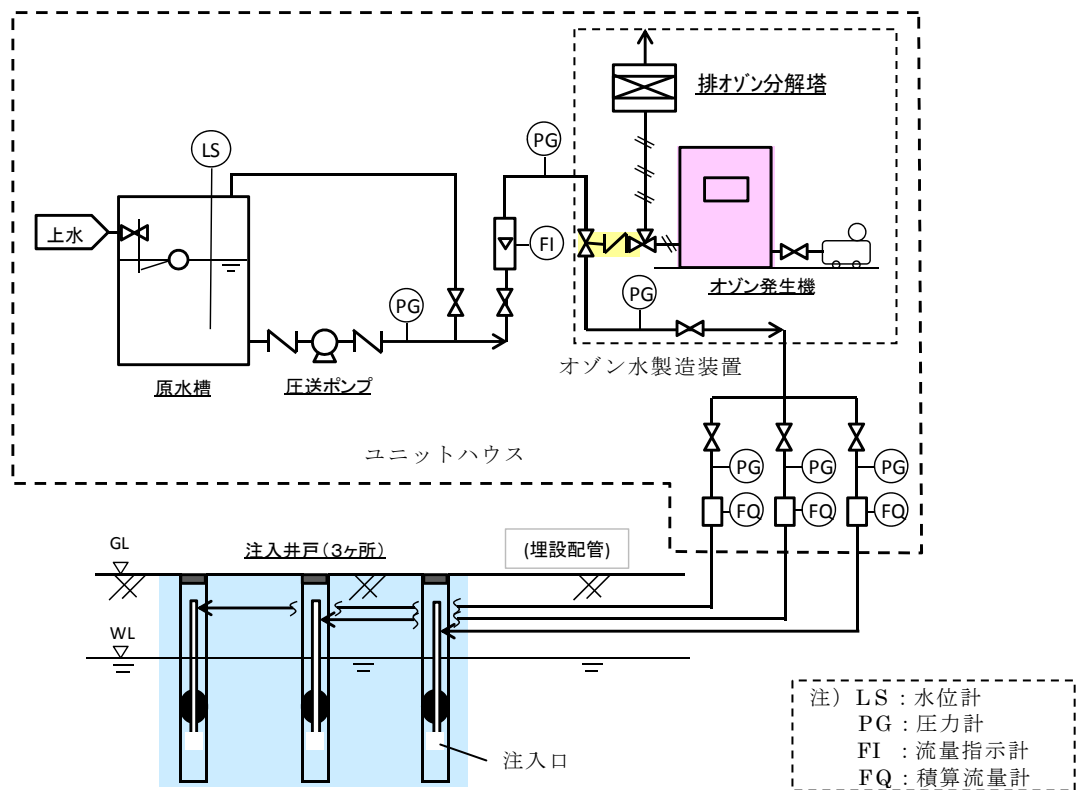


図1 オゾン注入設備のフロー図

技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方

本技術は、バイオレメディエーションの阻害要因となっている重質油にオゾン水を注入することによって重質油の油分(TPH)濃度を低下させ、後段のバイオレメディエーションを促進させる技術である。オゾン水の注入工程とバイオレメディエーションの工程を組み合わせることにより、他の酸化剤で汚染物質の全量を浄化する技術と比較して、低コスト・低負荷での浄化が可能である。また、水に溶解したオゾンは周辺環境へ逸散し難いのでより安全に浄化することができる。

調査結果の概要

(1) 実証試験方法

①実証試験条件

オゾン水注入速度、注入量、対象土壌量の異なる3つの条件を設定して実証試験を行った(RUN1～RUN3)。

表1 実証試験条件

RUN	注入オゾン濃度 (mg/L)	注入速度 (L/min)	注入時間*2 (hr)	注入量 (L)	注入オゾン総量 (g)	対象土壌量 (m ³)	土壌あたりのオゾン量 (g/m ³)
1	6	5～10*1	359	169,798	1,018.8	0.49*3	2,079
2	6	9.6	361	208,954	1,253.7	1.96*4	640
3	6	12.3	363	268,110	1,608.7	0.49*3	3,283

*1: 段階的に注入速度を上げた。 *2: 各RUNとも15日間連続稼働

*3: 注入位置からの距離0.5m範囲(地下水下流方向の中心角90°扇型の範囲)。深度-6.5m～-9.0m範囲。

*4: 注入位置からの距離1.0m範囲(地下水下流方向の中心角90°扇型の範囲)。深度-6.5m～-9.0m範囲。

②モニタリング方法

本技術による鉱油類汚染土壌の浄化状況、及び本技術の施工に伴う排ガス等、周辺環境への影響を評価するため、表2に示す項目について、図2に示す地点でモニタリングを実施した。浄化の指標としては、本技術で対象とする重質油を画分して把握する必要があるため、油臭・油膜の把握を補完する指標として「油汚染対策ガイドライン」で示されている油分(TPH)濃度を使用し、土壌の重質油、中質油(炭素数12～28。以下同じ。)、軽質油(炭素数8～12。以下同じ。)の変化を見た。

表2 モニタリング項目一覧

目的	項目		地点	記号(図2)	頻度	方法
環境管理	オゾンガス濃度		敷地境界	(敷地境界)	4回/RUN (1回/週)	ガス検知管
	騒音		敷地境界	(敷地境界)	試験前及び 1回/RUN	騒音計
	振動		敷地境界	(敷地境界)	試験前及び 1回/RUN	振動計
効果評価	TPH	土壌	ボーリング井戸	K-2,8,10、B-1～3	処理前、処理後	GC-FID
		地下水	地下水モニタリング井戸	T-1～3、K-1～15	処理前、処理後	
	ベンゼン	土壌	ボーリング井戸	K-2,8,10、B-1～3	処理前、処理後	溶出試験、地下水試験
		地下水	地下水モニタリング井戸	T-1～3、K-1～15	処理前、処理後	
	TOC	地下水	地下水モニタリング井戸	T-1～3、K-1～15	処理前、処理後	JIS K 102 22.2
一般細菌数	土壌	ボーリング井戸	K-2,8,10、B-1～3	処理前、処理後	標準寒天培地法	

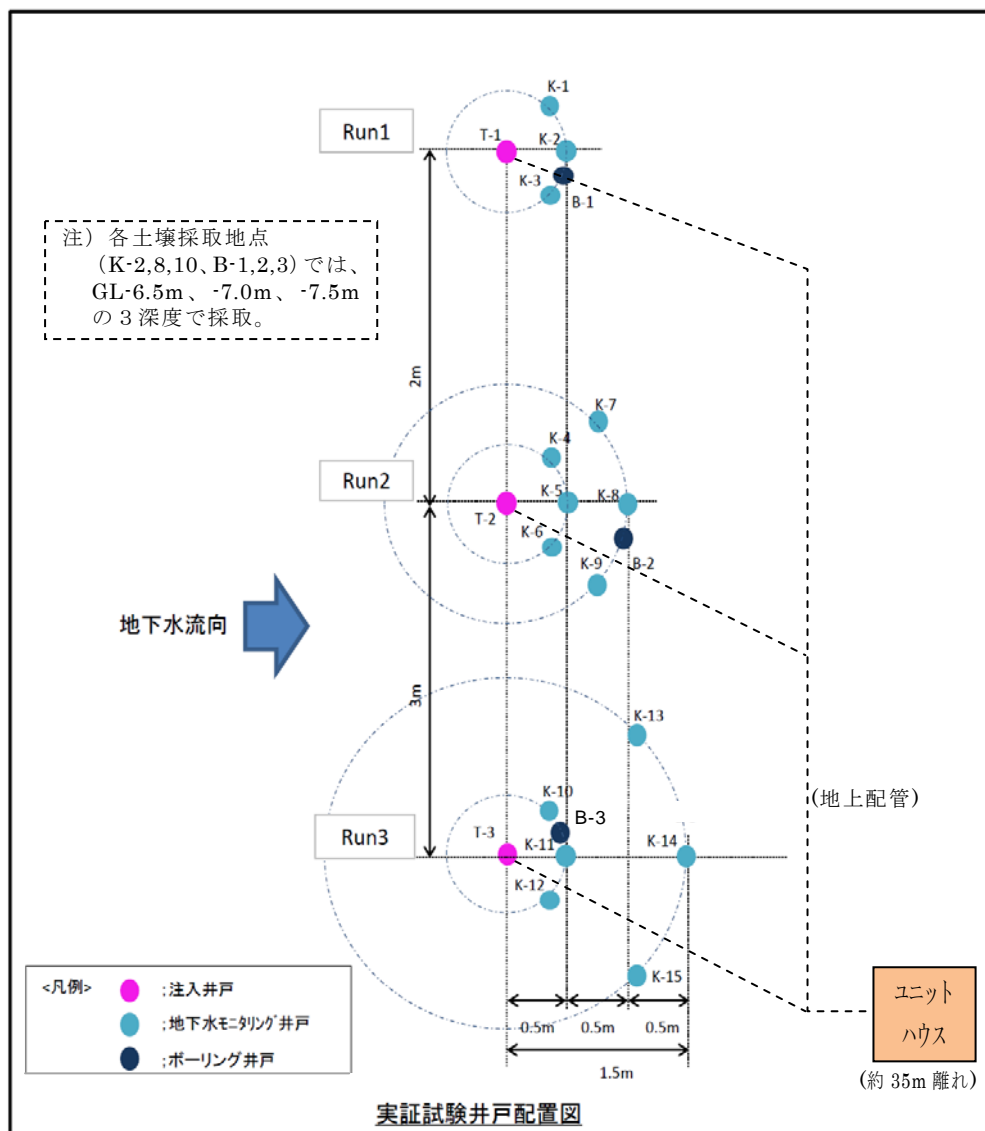


図2 モニタリングポイント

(2) 土壌の処理量及び性状等

- ①土質： 礫混じり細粒分土～礫質土の互層
- ②性状等： 油分 (TPH) 濃度 17,000～73,000mg/kg
- ③処理量： 3ケース合計 2.94 m³

(3) 結果

1) 有効性について

①重質油の油分 (TPH) 濃度の変化

各 RUN の土壌油分 (TPH) 濃度について、重質油、中質油、軽質油毎のオゾン水注入前後での変化を見たところ、RUN 1 の GL-7.0m 及び -7.5m の地点で、重質油の油分 (TPH) 濃度が減少し、軽質油の油分 (TPH) 濃度が増加した。*

※ RUN 1 GL-7.0m において重質油の油分 (TPH) 濃度が 15,000mg/kg が 8,800mg/kg へ減少し、軽質油の油分 (TPH) 濃度が 5,900mg/kg が 17,000mg/kg へ増加。

※ RUN 1 GL-7.5m において重質油の油分 (TPH) 濃度が 22,000mg/kg が 12,000mg/kg へ減少し、軽質油の油分 (TPH) 濃度が 3,500mg/kg が 13,000mg/kg へ増加。

しかし、RUN 1 の -6.5m 地点及び RUN 2、RUN 3 の全ての地点においては、重質油の油分 (TPH)

濃度が減少し軽質油の油分（TPH）濃度が増加したと判断できるデータは得られなかった。また、目標としていた重質油の油分（TPH）濃度 3,000mg/kg 以下*は、全ての地点で達成できなかった。（表 5 参照）

*本実証試験の対象土壌の場合、この濃度域以下で油臭・油膜の発生を抑制できると判断し、設定された。

表 5 土壌油分（TPH）濃度の測定結果

RUN	測定項目・測定値			処理前 (K-2)			処理後 (B-1)		
	測定項目	単位		GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m	GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m
1	TPH	C8-12	mg/kg (%)	2,500 (6.0)	5,900 (8.4)	3,500 (5.8)	14,000 (29.2)	17,000 (31.6)	13,000 (22.0)
		C12-28	mg/kg (%)	31,000 (74.5)	49,000 (70.1)	35,000 (57.8)	23,000 (47.9)	28,000 (52.0)	34,000 (57.7)
		C28-44	mg/kg (%)	8,100 (19.5)	15,000 (21.5)	22,000 (36.4)	11,000 (22.9)	8,800 (16.4)	12,000 (20.3)
		C8-44	mg/kg	42,000	73,000	62,000	57,000	68,000	69,000

RUN	測定項目・測定値			処理前 (K-8)			処理後 (B-2)		
	測定項目	単位		GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m	GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m
2	TPH	C8-12	mg/kg (%)	5,700 (8.7)	6,200 (8.8)	6,100 (9.7)	5,200 (7.3)	7,900 (7.8)	8,700 (7.6)
		C12-28	mg/kg (%)	46,000 (70.0)	46,000 (65.6)	42,000 (66.5)	47,000 (66.0)	68,000 (66.7)	74,000 (64.5)
		C28-44	mg/kg (%)	14,000 (21.3)	18,000 (25.6)	15,000 (23.8)	19,000 (26.7)	26,000 (25.5)	32,000 (27.9)
		C8-44	mg/kg	67,000	71,000	65,000	66,000	96,000	110,000

RUN	測定項目・測定値			処理前 (K-10)			処理後 (B-3)		
	測定項目	単位		GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m	GL-6.5m	GL-7.0m	GL-7.5m
3	TPH	C8-12	mg/kg (%)	890 (5.3)	1,200 (4.4)	1,800 (4.7)	670 (4.9)	610 (3.6)	3,600 (7.3)
		C12-28	mg/kg (%)	11,000 (65.5)	21,000 (77.8)	27,000 (70.3)	8,300 (61.2)	13,000 (77.4)	35,000 (70.5)
		C28-44	mg/kg (%)	4,900 (29.2)	4,800 (17.8)	9,600 (25.0)	4,600 (33.9)	3,200 (19.0)	11,000 (22.2)
		C8-44	mg/kg	17,000	27,000	38,000	14,000	17,000	50,000

注) 各分画の定量は定量範囲に応じた検量線(低濃度用、高濃度用)を使用して算出するため、C8-44の定量値は3分画の定量値の合計値とは一致しないことがある。

②処理水、副生成物など

土壌中に注入したオゾン水については、地下水流向下流側 12~27mの3地点で、地下水のオゾン濃度を実証機関において測定したが、全ての測定地点でオゾンは検出されなかった（検出下限 1 mg/L 未満）。なお、オゾン水生成に係る工程で排水や廃棄物は発生しない。

2) 実用性について

①安定性

RUN 1 ~ 3 ごとに 15 日間の連続注入を実施し（延べ運転時間 1,080 時間）、オゾン漏洩検知器の結露と考えられる誤信号によってオゾン発生機のインターロック停止が RUN 3 で 2 回あったが、設備本体の不具合、トラブルは発生しなかった。

②安全性

注入井戸近傍の雰囲気ガス（各 RUN 地表面から 50mm 高さの雰囲気）、注入井戸近傍の土壌ガス（試験期間中に 1 回：深度 -1.0m のガス）及びオゾン水製造装置の排オゾン分解塔

の出口ガスについて測定した結果、オゾンは検出されなかった（検出下限 0.025ppm 未満）。同様に、ユニットハウス（オゾン水製造装置等の設置小屋）周りのオゾン濃度は 0.09ppm 以下で推移し、日本産業衛生学会が勧告する労働安全衛生上の許容濃度（0.1ppm）を下回った。

3) 経済性について

① 効率性

実証試験における土壌 1 m³当たりの投入エネルギー効率は 26,413MJ/m³、23.9 人/m³であった。

② 経済性

実証試験における土壌 1 m³当たりの処理費用は、10,630 千円/m³と試算された。実規模として 500 m³の鉱油類汚染土壌を処理すると仮定した場合の処理費用（オゾン処理とその後のバイオスパーキングの工程を含む。）は 32.3 千円/m³*と試算された（別紙参照）。

*実証試験と同等の注入オゾン量で分解効果を発揮できる対象土壌条件及び適用方法（注入方法、注入箇所等）が整えられたと仮定した場合の試算。

4) 周辺環境への負荷

① 環境大気

敷地境界における大気中オゾン濃度は検出されなかった（検出下限 0.025ppm 未満）。

② 騒音・振動

実証試験場所敷地境界の騒音は、52dB～58dB であった。

実証試験場所敷地境界の振動は、30dB 未満であった。

③ 二酸化炭素排出量

実証試験における二酸化炭素排出量は、2.548t-CO₂/m³であった。実規模として 500 m³の鉱油類汚染土壌を処理すると仮定した場合の排出量（オゾン処理とその後のバイオスパーキングの工程を含む。）は、0.043t-CO₂/m³*と試算された（別紙参照）。

*実証試験と同等の注入オゾン量で分解効果を発揮できる対象土壌条件及び適用方法（注入方法、注入箇所等）が整えられたと仮定した場合の試算。

検討会概評

本技術は、バイオレメディエーションの前段として、鉱油類で汚染された地下水中に、溶解オゾンを入力し、鉱油類汚染土壌中の重質油の油分（TPH）濃度を低下させ、後段のバイオレメディエーションの促進（期間短縮）を図る技術である。

実証試験では、オゾンによる重質油の油分（TPH）濃度の明確な低減結果は確認できなかった。実証試験の一部の測定箇所において、重質油の油分（TPH）濃度の減少と軽質油の油分（TPH）濃度の増加が見られたが（RUN1）、同じ対象土壌量（RUN3）に対するオゾン注入効果の再現性は確認できなかった。また、目標とする重質油の油分（TPH）濃度 3,000mg/kg 以下は達成できなかった。

この要因として、対象土壌の油分（TPH）濃度に対するオゾン水注入量が不足していたこと、対象土壌の透水性や地下水の流況等の条件に対するオゾン水の注入方法が適正でなかったため、対象土壌中にオゾンが到達していなかったこと等が推察される。しかし、別途実証試験と同等の注入オゾン量での通水試験を室内で行った結果において、オゾンによる重質油油分（TPH）濃度の低減が確認できなかったため、明言することはできない。

このため、本技術については、技術の有効性、適用条件、適用方法についてさらなる検証が必要である。

実証試験の目標値及び評価

	評価項目	目標値	評価
浄化効果・コスト	オゾンによる重質油（C28～C44）含有量低下の評価	3,000 mg/kg 以下（*）	全ての測定箇所において、3,000mg/kg を上回り、目標を達成できなかった。原因として、対象土壌の油分（TPH）濃度に対するオゾン水注入量が不足していたこと、対象土壌の透水性や地下水の流況等の条件に対するオゾン水の注入方法が適正でなかったため、対象土壌中にオゾンが到達させられなかったこと等が推察されるが、実証試験の結果からは判断できないため、技術の有効性、適用条件、適用方法についてさらなる検証が必要である。
	低コスト性を評価	18,000 円/m ³ 以下	実規模で 500 m ³ を処理する場合のコストは 32,300 円/m ³ と試算されたが、実証試験と同等の注入オゾン量で分解効果を発揮できる対象土壌条件及び適用方法（注入方法、注入箇所等）が整えられたと仮定した場合の試算であり、オゾンによる分解効果を発揮するためには試算以上のオゾン量の注入を必要とするなど高コストとなる可能性もあるため、今後のさらなる検証を通して技術の適用条件、適用方法を明確にする必要がある。
環境負荷	燃料・電気使用等による二酸化炭素排出量の削減を評価	8 kg-CO ₂ /m ³ 以下	実規模で 500 m ³ を処理する場合の二酸化炭素排出量は 43kg-CO ₂ /m ³ と試算されたが、実証試験と同等の注入オゾン量で分解効果を発揮できる対象土壌条

			<p>件及び適用方法（注入方法、注入箇所等）が整えられたと仮定した場合の試算であり、今後のさらなる検証を通して技術の適用条件、適用方法を明確にする必要がある。</p>
	<p>周辺環境に対する低 負荷性を評価</p>	<p>オゾンガス濃度：0.03ppm 以下(周辺環境と同等) 排水濃度：排水無し 騒音：暗騒音と同等 振動：暗振動と同等</p>	<p>オゾンガス濃度は、敷地境界において検出されなかった（検出下限 0.025ppm 未満）が、オゾン水製造装置等を設置したユニットハウス周りで、最大 0.09ppm のオゾン濃度が検出された。現場での適用にあたっては、オゾン水製造装置等の設置場所に留意する必要がある。</p> <p>騒音は、52dB～58dB で推移し、暗騒音（53dB～57dB）と同等と評価された。</p> <p>振動は、全ての測定値において 30dB 未満となり、暗振動（30dB 未満）と同等と評価された。</p>

（*）本実証試験の対象土壌の場合、この濃度域以下で油臭・油膜の発生を抑制できると判断し、設定された。

別紙（ハイブリッドスパーキングにおけるオゾンによる鉱油類汚染土壌の浄化）

※以下の試算は、実証試験と同等の注入オゾン量で分解効果を発揮できる対象土壌条件及び適用方法（注入方法、注入個所等）が整えられたと仮定した場合の試算である。

1. 費用の算出

○実証技術のコストについて

コスト計算に当たっては、以下の条件を前提として試算した。

1) 試算前提の主要諸元

汚染土壌濃度（含有量）	: 油分（TPH）濃度 20,000mg/kg 程度
汚染土壌の性状	: 礫混じり細流分土～礫質土の互層
目標処理濃度（含有量）	: 重質油の油分（TPH）濃度 3,000mg/kg 以下
処理量（ m^3 ）	: 500 m^3
オゾン注入量（kg）	: 1,170kg（約 1.3g/kg-土壌）
オゾン水注入時間（h）	: オゾン処理 24h×250 日、 バイオスパーキング 3 年
その他の処理条件	: オゾン水の到達範囲：注入井から 0.5m 範囲
工費の試算範囲内	: 注入井戸、ユニットハウス設置費、オゾン 水製造注入等の装置費、揚水井戸設置費、 工事費、電力料金、井戸・プラント管理費 及びバイオスパーキング施工費

2) 処理費用の算出

上記を基に本実証試験で得られたデータから経済性を試算すると以下のように算定された。

総費用	16,155 千円
処理単価	32.3 千円/ m^3

○従来技術のコストについて

上記の汚染土壌の条件でフェントン薬剤を用いて処理した場合のコストは、以下のよう
に試算された。

総費用	23,848 千円
処理単価	47.7 千円/ m^3

2. 二酸化炭素排出量の算出

○実証技術の二酸化炭素排出量について

二酸化炭素排出量の計算にあたっては、上記 1. の条件を前提として試算した。

※地球温暖化対策の推進に関する法律施行令第三条第一項（平成 18 年 4 月 1 日一部改正）
の排出係数一覧表の数値を用いて二酸化炭素排出量を算出した。

総排出量	21.49t-CO ₂
排出原単位	0.043t-CO ₂ / m^3

○従来技術の二酸化炭素排出量について

上記 1. の汚染土壌の条件でフェントン薬剤を用いて処理した場合の二酸化炭素排出
量は、以下のよう
に試算された。

総排出量	0.40t-CO ₂
排出原単位	0.0008t-CO ₂ / m^3