活性炭素繊維による真空吸引土壌ガスの吸着処理とその再生

三宅 酉作* 熊谷 清己* 前田 武士**
迫田 章義*** 鈴木 基之†

Adsorptive Treatment of Soil Vapor Extraction Gas Using Activated Carbon Fiber and Its Regeneration

Yusaku MIYAKE*, Kiyomi KUMAGAI*, Takeshi MAEDA**,
Akiyoshi SAKODA*** and Motoyuki SUZUKI†

* Eco-Techno Corporation, 2-8, Sinsuna 1-Chome, Koto-Ku, Tokyo 136-0075, Japan

** Hirakata Works Osaka Gas Chemicals Co., Ltd., 38-1 Deyasikinishi, 1-Chome Hirakata City, 611-8555, Japan

*** Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-Ku, Tokyo 1505-8505, Japan

† The United Nation University, 5-53-70 Jingumae, Shibuya-Ku, Tokyo 150-8925, Japan

Abstract

Soil vapor extraction (SVE) is one of the effective techniques of removing volatile chlorinated hydrocarbon contaminants from soil. However, the extracted soil gas needs further treatment. In this work, adsorptive treatment of soil gas using regenerable activated carbon fiber (ACF) was investigated. The equilibrium relation of tetrachloroethylen (PCE) adsorbed on ACF was accurately expressed by the Dubinin-Radushkevitch equation, which enabled prediction of the amount of PCE adsorbed at given temperature and concentration. Then, adsorption and desorption of PCE and other volatile organic compounds (VOCs) in contaminated soil at a commercial cleaning factory were investigated using a newly developed steam-regeneration ACF adsorption apparatus installed at the field site. Due to high temperatures of the soil gas extracted and the resultant decrease in relative humidity thereof, reduction in the amount of PCE adsorbed on ACF by coadsorption of water vapor was negligibly small. The amount of PCE adsorbed on ACF to a breakthrough did not reach the amount predicted for a single gas phase of PCE. When the exhausted ACF was regenerated with steam, PCE was desorbed almost completely. In this regeneration, more than 30 species of hydrocarbons derived from petroleum-based detergents, which were not detected during a soil contamination survey at the site, were also desorbed. It is assumed that the coadsorption of these hydrocarbons led to the reduced amount of PCE adsorbed on ACF.

Key words: activated carbon fiber (ACF), tetrachloroethylen (PCE), contaminated soil, soil vapor extraction (SVE), laundry

1. はじめに

トリクロロエチレン (TCE), テトラクロロエチレン (PCE) 等揮発性有機化合物 (VOCs) が地下水から検出されて久しい¹⁾。

平成11年度環境庁 (現環境省) の報告によると過去に全国で判明した地下水汚染事例で環境基準超過事例はPCE613件, TCE440件と cis-1, 2-ジクロロエチレン (cis-1, 2-DCE) 225件が示されている²⁾。

地下水汚染は工場や事業場における排水, 廃液の不適切な取り扱い, 漏出, 地下浸透が原因でこれら VOCs が土壌に浸透し地下水にまで到達したものである。

また同年度の環境庁の土壌汚染調査報告³⁾によれば土壌環境基準項目の中で揮発性有機化合物の累積基準超過件数は TCE140件, PCE110件とこの2物質が高い値を示している。

TCEに係わる業種は機械, 電気機器, 輸送用機器, 製造業など多様化しているのに対し, PCEは110件のうちの40件が洗濯業と高い比率を占めている。またクリーニング工場は市街地に立地し, 作業しながら浄化対策を講じなければならない場合が多い。

TCE等有機塩素化合物は揮発性が高いため, 不飽和帯の土壌汚染修復に土壌ガス真空引法 (Soil Vapor Extraction: SVE法) が効果的な方法であることが米

* 環境テクノ株式会社 〒136-0075 東京都江東区新砂 1-2-8

** 大阪ガスケミカル株式会社 〒573-0003 大阪府枚方市出屋敷西町 1-38-1

*** 東京大学生産技術研究所 〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1

† 国際連合大学 〒150-8925 東京都渋谷区神宮前 5-53-70

国⁴⁾ならびに国内⁵⁻⁷⁾においても報告されている。

SVE法で吸引した土壌ガスの処理は活性炭に吸着させる吸着法と分解法が提案されている。分解法には熱分解法、酸化触媒分解法、還元触媒分解法などの熱による分解法と、近年紫外線、酸化チタンによる光触媒を活用した方法が実用化しつつある。

しかし、これらの方法は副生成物としてハロ酢酸やハロゲンなど有害物質の生成が確認されており、新たに除去装置が必要になり⁸⁻¹⁰⁾、システムが複雑化すると同時に装置の維持管理、副生成物の確認など事業者への負担が増大する。

また吸着剤として粒状活性炭を使用する場合、少量の使用済み活性炭の再生処理は難しく、廃棄物として処分される場合が多いため、その行方や資源の循環の観点から問題がある。

活性炭素繊維 (Activated Carbon Fiber: ACF) は吸着特性にすぐれており、溶媒回収装置や汚染地下水の処理法であるエアーストリッピング法において排ガス処理装置^{11,12)}として実用化されている。

ACFを土壌ガスの処理に適用する場合は次の課題の解決が必要となる。①不飽和層から吸引した土壌ガスのVOCsの濃度は溶媒回収装置の適用濃度¹³⁾数百から数万 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ に比べて数 $100 \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ から数 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ と希薄であり ACF に対する飽和吸着量が少なく、実用的であるか。②土壌ガスは地下水の影響を受け一般に湿度が高く、水分との競合吸着が起こる可能性¹⁴⁾がある。プロワの吸引 (断熱圧縮) による温度上昇が吸着特性にどう影響するか。③飽和 ACF の水蒸気による脱着が有効に行えるか。

以上の課題解明のため、本研究ではピッチ系 ACF を使用して基礎実験による吸着特性の把握と、PCE による土壌汚染が確認されているクリーニング工場において SVE 法による土壌浄化の実証試験を実施した。用いたピッチ系 ACF は、他の PAN 系、フェノール系、レーヨン系等 ACF に比べ酸素原子、窒素原子の含有量が非常に少なく、理論炭素含有量が高いこと¹⁵⁾、表面官能基の量が少なく¹⁶⁾疎水的であり、ガス中の吸着質との親和性が高いと判断した。

2. 実験

2.1 材料

活性炭素繊維：本研究で使用したピッチ系繊維活性炭 A-10 (㈱アドール製) の特性を Table 1¹⁷⁾ に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 平衡吸着試験

ACF に対する被吸着物質の平衡吸着量を Dubinin

Table 1 Properties of activated carbon fiber sample

Sample	A-10
Specific surface area ^a	(m^2/g) 1000
BET surface area ^b	(m^2/g) 1461
Micro pore volume ^b	(ml/g) 0.66
Adsorption amount for acetone ^a	(g/g) 0.20
Adsorption amount for iodide	(g/g) 1.3

a Given by the manufacturer

b measured¹⁷⁾

Radushkevich 式により推算する場合に必要な、ACF のマイクロ細孔容積、平均マイクロ細孔半径、吸着特性エネルギーの解析には窒素吸着を基にした BET 解析よりもアルゴンを用いた α_s 解析値を用いた方が、D-R 式推算値と実験式の整合性が高いため¹⁸⁾、この方法によって ACF の吸着特性試験ならびに解析を行った。試験方法は吸着剤を入れたガス採集バックに濃度既知の吸着質を導入し、24時間後のガス濃度を測定し平衡吸着量を求めた。

吸着質は先の地下水・土壌の環境基準超過物質の中から工業的に生産されてきた TCE, PCE, 1, 1, 1-トリクロロエタン (1, 1, 1-TCE), 塩化メチレン (MC) について常温 (293K) において実施した。

アルゴンを用いた容量式自動ガス吸着量測定 (QUANTACHROME 製 AUTOSORB-1 使用) により極限吸着量 W_0 をまたアルゴン吸着等温線から平均細孔半径 r_0 を求めた。試薬は和光純薬特級、ガスクロマトグラフは (株) 島津製作所製 ECD 型ガスクロマトグラフ GC-14A を使用した。

2.2.2 現場土壌ガス吸引 (SVE) 試験^{19,20)}

実験装置：従来の溶媒回収装置は 2 塔の吸着塔を設け、交互に吸着脱着工程を行う連続処理方式をとってきたが、コスト削減のため吸着塔を 1 塔とし、ACF の吸着工程が終了した時点で SVE を停止し、水蒸気による再生を行い吸着した溶媒を脱着した後に吸着工程に戻る方式とした。

本試験に用いた吸着体の形状は幅 0.5m のシート状であり、0.15m の内筒に外径 0.45m の円筒状に巻きつけ、外側を多孔ケーシングで締め付け、吸着塔内に設置した。吸着体諸元は、厚み 0.175m、充填量は 3.5kg、充填密度は $0.20 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、通気断面は外周 0.707m^2 で内周 0.235m^2 である。

本装置の構成は吸着塔のほか、気液分離器 (400 $\text{mm} \phi \times 1,000 \text{mmH} \times 1$ 基)、インバーター回転制御吸引プロワ ($\text{Max} 3 \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \times 3.1 \text{kW} \times 12 \text{kPa} \times 1$ 台) よりなり、運転は日タイマー、週間プログラミングタイマーにより自動運転が可能である。

再生用水蒸気はクリーニング工場で使用中のボイラー (最大蒸発量 $500 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、最大圧力 1 MPa) から分岐した。また水蒸気により脱着された溶媒は熱交換器にて冷却され、凝縮した排液は液液分離器で比重差により分離した。

Fig. 1 に現場実験システムのフローシートを示す。

3. 汚染現場の特性と予備吸引試験

3.1 サイトキャラクターゼーション

PCE による土壌・地下水汚染が明らかとなった兵庫県 A 町 A クリーニング工場は敷地面積 200m^2 の中規模工場である、過去 15 年程度洗浄用に溶剤として PCE を使用していたが、最近 PCE による洗浄を中止し、現在は石油系溶剤に切り替えている。

汚染調査は兵庫県²¹⁾によって行われ土壌ガス調査の結果、PCE 濃度 $2.9 \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ の範囲が工場の汚染の中心から北西に下流 100m 程度、北から東にかけて $10 \sim 15 \text{m}$ 程度に広がっている。地下水の PCE による環境基準を超える範囲が半径 100m におよんでいる事が判明した。

工場の敷地は以前水田を埋め立てたもので、地表下 0.5

Fig. 1 Schematic diagram of soil gas extraction apparatus

Fig. 2 Vertical stratum profile polluted by PCE

mまでは埋め立て土、0.5~1.6mに粘土混じり砂礫層があり、それ以降は2.5mまでは砂礫層で帯水層を形成し、さらに2.5m以深は粘土層であった。

県が調査した汚染中心付近の地質柱状図とPCEの土壌汚染の状況²²⁾をFig. 2に示す。PCEの土壌汚染は土壌溶出試験の結果地表下1mより浅い部分で顕著であることを示している。

土壌ガス調査の絞り込みにより真空吸引井戸(径50mm、深さ1m)を汚染中心付近に4本設置した。各井戸間の距離は約2mとした。観測井(径50mm×深さ1m)を吸引井戸の外側に4本配置した。Fig. 3に各井戸の配置を示す。

3.2 土壌ガス予備吸引試験

本研究の目的であるACFによる土壌ガス吸引特性ならびに連続試験の条件設定のために予備吸引試験を実施した。

(1) 土壌ガス吸引試験の概要

1) 設置した4本の真空吸引井戸を用いて各井戸の吸引風量、土壌ガス濃度、真空圧を測定した。各井戸にはばらつきが見られたが、安定的な濃度の確保に重点をおいて、吸引風量 $1\text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ が最適と判断した。

2) 吸引ガスのガス成分ならびに濃度はPIDポータブルガスクロHNU社GC311により分析した。PCE濃度は一時的に $400\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ から $1000\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ を超える場合もあったが概ね $400\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 程度であった。

Fig. 3 Location of extraction wells and monitoring wells

3) 吸引圧力は1 kPa から3 kPa の範囲であった。

4) 吸引ガスの湿度は温度295K から300K の範囲で90%から65%と高湿度であった。

5) 本試験で設置した4本の吸引井戸の土壌ガス吸引半径は0.6~1.7m程度であり、おおむね高濃度範囲をカバーしていた。浅い井戸の影響半径は、ほぼ吸引井戸の深さに相当した。

6) 土壌ガス成分は、PCE濃度がほぼ $500\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ の実験例10におけるガス成分は平均では、PCE $514\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 、TCE $4.4\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 、cis-1,2-DCE $6.5\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 、1,1-ジクロロエチレン $0.26\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 、trans-1,2-ジクロロエチレン $0.01\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}$ とPCEが支配的成分であった。

4. 結果と考察

4.1 ACFの基本吸着特性

4.1.1 活性炭の理論吸着量^{23,24)}

活性炭の吸着等温線は(1)式に示すDubinin-Astakhov式の n を2とした(2)Dubinin-Radushkevitch式(D-R式)に良く適合するとされている。

$$W = W_0 \cdot \exp[-(A/\beta \cdot E_0)^n] \quad (1)$$

$$W = W_0 \cdot \exp[-(A/\beta \cdot E_0)^2] \quad (2)$$

ここで W は吸着される成分の体積、 W_0 は極限吸着量で活性炭によって決まる値、 A は吸着ポテンシャルを示す。 E_0 は活性炭細孔の形状によって決まる定数で吸着特性エネルギー、 β は吸着される成分によって決まる定数

で親和定数と呼ばれる。親和係数 β は吸着質とベンゼンのパラコール比で求められる。

吸着ポテンシャル A は次式で表される。

$$A = RT \ln(P_s/P) \quad (3)$$

ここで R は気体定数, T は気相の絶対温度, P_s は吸着される成分の飽和蒸気圧, P は吸着される成分の分圧を示す。

吸着特性エネルギー E_0 は Dubinin-Stoeckli (D-S) 式より求めることができる。

$$E_0 = (13.028 - 1.53 \times 10^{-5} \times E_0^{3.5}) / r_0 \quad (4)$$

ここで r_0 は平均マイクロ細孔半径である。

D-R 式に吸着質のガス吸着が適合すれば, W_0 , E_0 , β から, 同一の吸着質活性炭の組み合わせについて, 任意の温度における吸着平衡を推算できる。

4.1.2 単成分系の吸着

活性炭素繊維 A-10 を用いて TCE, PCE, 1, 1, 1-TCE, MC 各単成分の吸着平衡を測定した。

SVE 法で浄化時間の経過に伴いガス濃度が低下することを想定し, 設定濃度範囲を $10,000 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-3}$ から $0.01 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。

(1) 吸着等温線と D-R プロット

吸着質 4 成分の吸着等温線を Fig. 4 に示す。4 成分中の PCE の吸着量が大きく, 次いで TCE と 1, 1, 1-TCE が同程度であるのに対し, MC は濃度が低下するにたがって吸着容量が大幅に低下することがわかった。

Fig. 5 に D-R プロットを示す。ACF 単位重量あたりの液体体積換算吸着容積の対数値と吸着ポテンシャル A の 2 乗との間には良好な直線関係が認められる。その負の傾きは $\text{PCE} < \text{TCE} < 1, 1, 1\text{-TCE} < \text{MC}$ であっ

Fig. 4 Adsorption isotherms of VOCs on A-10 at 298K

Fig. 5 D-R plots of VOC adsorption on A-10

た。

(2) 実験に使用した吸着質の親和係数 β の値ならびに飽和蒸気圧 P_0 , 液比重 ρ の値を Table 2 に示す。

(3) 本試験で使用した A-10 の極限吸着量 W_0 は $0.480 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均マイクロ細孔半径 r_0 は 0.73 nm であった。

(4) 任意の温度と濃度の飽和吸着量は吸着試験により

Table 2 The affinity constant of (β) and physical properties of VOC's, and adsorption volume (W_0) and mean pore radius (r_0) of A-10

		β	P_0	ρ
PCE	C_2Cl_4	1.21	14.02	1.623
TCE	C_2HCl_3	1.03	58.57	1.465
MC	CH_2Cl_2	0.71	355.57	1.317
1,1,1-TAC	CH_3CCl_3	1.08	99.36	1.325

		W_0	r_0
ACF	A-10	0.480	0.73

Fig. 6 Breakthrough curve of VOCs in SVE gas on A-10

a) Changes in temperature and relative Humidity

b) Changes in influent and effluent total VOC concentration

c) Breakthrough curve of total VOCs

得られた定数を用いて、算出し装置のエンジニアリングに活用することができる。

4.2 土壌ガス吸着試験結果

吸引井戸 VE-2 から $1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 吸引した場合の吸着サイクルにおける ACF 入口のガス温度、湿度の関係、吸着破過曲線曲線等を Fig. 6 にしめす。

4.2.1 土壌ガスの温度と湿度の関係

Fig. 6a) に吸引井戸のガス温度、ブロウ出口の温度と相対湿度の経時変化を示す。吸引井戸の温度は 296K でほぼ一定であったが、吸引井戸からの土壌ガスはブロウによる断熱圧縮により、活性炭素吸着時には 320K まで上昇し、それに伴い相対湿度が 60% から 20% まで低下した。

活性炭素繊維の水分吸着特性に関する研究によれば¹⁷⁾、相対湿度が 50% より低い場合には水分吸着による影響は少ない。

4.2.2 吸着破過曲線

Fig. 6b) は浄化装置入口、出口の有機塩素化合物濃度の経時変化を示したものである。入口濃度は変動しているがおおむね $600 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-3}$ に対し出口濃度は 25min まではベースライン値で推移し、35min 過ぎから急激に濃度が増加し約 50min 付近で入口、出口濃度が同一となり吸着が飽和に達したことをしめした。

Fig. 6c) は入口、出口濃度比の経時変化を示した。25min 過ぎから破過曲線が立ち上がり 50min で飽和点を示した後、減衰した。

4.2.3 詳細な吸着破過曲線

Fig. 7 は、Fig. 6 で検出された 3 成分 PCE, TCE, cis-1, 2-Dichloroetylen (cis-1, 2-DCE) について濃度軸を対数目盛りにして図示した。その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 土壌ガス中の濃度は $\text{PCE} > \text{cis-1, 2-DCE} > \text{TCE}$ であった。
- 2) 最も濃度の高い PCE が飽和に達したのが吸着開始 50 分後であるのに対し、cis-1, 2-DCE は 30 分で飽和に達し、そののち PCE の吸着に伴い追い出し現象が生じていると推測される。

TCE は PCE と同様の破過曲線を描いて 50 分以降 PCE の吸着に伴い ACF から追い出されている。

- 3) Fig. 6 ならびに Fig. 7 に示すように物質間の競合吸着が確認されたが、吸着・脱着の工程は主成分であ

る PCE に着目して操作条件を決定すればよい。

以上は有機塩素化合物に注目した場合であり、以下に述べるように汚染主成分に着目すれば良いという現場ばかりではないことが明らかになった。

4.3 ACF の脱着特性

4.3.1 脱着成分

吸着試験終了後、水蒸気による再生を試みた。再生条件は水蒸気流量 $40 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、水蒸気温度 393K で再生時間を 5 min とした。再生工程で発生した廃液は液液分離器で 2 相の凝縮液として得られた。下部は比重の重い非水系溶媒相であり、上層部は比重の軽い水相と推定された。

下部分離液を GC-MS (HP 社 HP5890 型, HP5972 型) を使用し成分の同定を SCAN モードにより行い、ライブラリーにより成分の検索を行った結果を Fig. 8 の GC-MS チャートと同定された成分名を Table 3 に示す。GC-MS 分析は気液分離器の上層、下層、液液分離器の上層、下層の 4 サンプルを用いて成分の同定を行ったが、いずれにおいても 24 成分以上が検出され、有機塩素化合物以外にヘキサン、オクタン、ノナン、デカンなどの飽和炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの環状炭化水素、ベンゼン、トルエンなど

Fig. 7 Changes in influent and effluent concentration of VOC component

Fig. 8 GC-MS chromatogram of condensate obtained from steam regeneration of A-10 used to SVE treatment

Table 3 Desorbed chemicals

1	1,1-dichloroethene	16	1,2,4-trimethylcyclohexane
2	trans-1,2-dichloroethene	17	3-methyloctane
3	hexane	18	1,2,4-trimethylcyclohexane
4	cis-1,2-dichloroethene	19	nonane
5	benzene	20	cis-1-ethyl-3-methylcyclohexane
6	trichloroethene	21	3,4,4-trimethyl-2-hexane
7	methylcyclohexane	22	2,6-dimethyloctane
8	1,3-dimethylcyclohexane	23	prorylcyclohexane
9	toluene	24	4-methylnonane
10	octane	25	decane
11	1,4-dimethylcyclohexane	26	1,2,4-trimethylbenzene
12	tetrachloroethene	27	butylcyclohexane
13	1,3,5-trimethylcyclohexane	28	3-methyldecane
14	ethylcyclohexane	29	undecane
15	1,1,3-trimethylcyclohexane	30	decahydro-2-methylnaphthalene

の芳香族炭化水素が確認された。

4.3.2 脱着特性試験の結果

以上のように再生廃液から、多種類の石油成分が検出されたが個々の量を把握することは困難であり、そこで ACF の再生中の再生廃液を採取し非水相を油分とし石油成分の再生時の流出状況を確認した。この試験は先の吸着特性試験に引き続き行ったので、吸着脱着条件はケース 1 (PCE 濃度 $603\text{ml}\cdot\text{m}^{-3}$)、ケース 2 (PCE 濃度 $265\text{ml}\cdot\text{m}^{-3}$)、再生時の水蒸気量 $40\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、水蒸気温度 393K 、再生時間 5min と同様条件である。

1) ケース 1 の場合、流入ガス濃度から算出した PCE 吸着量は 120.9g であり、水蒸気再生により脱着した PCE 積算量は 98.1g であった。そのうち 43% にあたる 42.2g が再生開始 30s 後で脱着し、98% にあたる 96.1g が 4.5min 後までに脱着した。油分に関しては、再生廃液中の全油分 229ml の 59% にあたる 135ml が 0.5min 後に、4.5min 後には全量が脱着した。

2) ケース 2 の場合 PCE 吸着量は 52.2g 、PCE 積算脱着量は 63.8g であった。そのうち 43% にあたる 27.3g が再生工程開始 30s で脱着し、全量が 4.5min 後までに脱着した。油分に関しては、再生廃液中の油分 210ml の 95% にあたる 200ml が 0.5min 後に脱着し、2.5min 後には全量が脱着し、その後の再生廃液には非水層は見られなかった。

3) ケース 1, 2 では流入 PCE 濃度が異なるため、PCE 吸着量が異なるが、再生開始後 4.5min 後と 5 min 後の PCE 積算脱着量は大きく変わらなかった。濃度、流量から計算される PCE の吸着量と脱着量はほぼ等しいと考えられ、脱着再生は 5 min 間で十分に行われたと考えられる。石油成分に関しても少なくとも再生開始 4.5 min 後には非水相の流出が確認されないため、実用的な脱着は行われた。

Fig. 9 にケース 1 とケース 2 における PCE と油分の脱着量を示す。

4.4 連続サイクル運転

(1) 運転条件の設定

本試験は長期性能を確認するため、吸引井戸 VE-2 から吸引流量を $1\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ とし、吸着時間 30min、再生時

Fig. 9 Time Course of desorbed amount in steam regeneration

Fig. 10 Changes in influent PCE concentration and of VOC and cumulative removal of PCE

間 5 min の 35min サイクルとし、再生水蒸気流量は $40\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、水蒸気温度 393K とした。運転は 1 日 5 ～ 6 サイクルとし全 27.7 時間の長期運転を行った。

連続運転を含む全試験期間中の PCE 濃度と PCE 積算処理量の経時変化を Fig. 10 (a) に示した。一部の飛びぬけた値を除き、試験開始当初 $500\text{ml}\cdot\text{m}^{-3}$ から $600\text{ml}\cdot\text{m}^{-3}$ あった、PCE 濃度は $300\text{ml}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下にまで低下した。この間実動時間が 28 時間にもかかわらず PCE の除去量は 5 kg を上回った。データは示していないが連続サイクル運転期間中の PCE 除去率は最低でも 95%、平均 98% と良好な結果であった。

(2) 長期運転結果

一連の試験結果終了後、本装置はクリーニング事業所に貸与され500時間の浄化運転を行った。Fig. 10 (b)にPCEの吸引ガス濃度と累積PCE回収量を示す。当初600 $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ あったPCE濃度は200時間までは低減したがその後100 $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ を下回る濃度で推移し、運転500時間で吸引除去したPCEの量は30kgに達した。

5. 結 論

ピッチ系ACFを用いたPCE吸着基礎実験およびPCE等に汚染された実際の土壌からの真空吸引土壌ガスの吸着と水蒸気再生を行ったところ、以下の事が明らかとなった。

1) PCEのACFへの吸着平衡関係はDubinin-Radushkevitch式で記述でき、これを用いて任意の温度、濃度における吸着量が推算可能である。

2) PCE汚染土壌ガスは吸引工程で昇温されることからACF吸着塔入口では相対湿度が50%以下に低下するため、水分吸着による吸着量低下は無視できる程度である。

3) 水蒸気によるACFの再生では、PCEのほぼ全吸着量が脱着すると共に、汚染調査では検出されなかった30種類もの石油系洗浄剤由来の炭化水素も吸着・脱着することが確認された。

4) PCEの破過までの吸着量は、単成分吸着実験から予測される吸着量には満たなかった。これは、共存水蒸気よりも上述の炭化水素との共吸着によりPCEの吸着容量が少なくなったためと思われる。

謝 辞

本報は環境庁平成7年度環境庁委託「土壌汚染浄化新技術確立・実証調査」で実施した「土壌ガス吸引と繊維活性炭を組み合わせた簡易土壌浄化」の一部をまとめたものである。ご指導、ご協力いただいた関係各位に感謝の意を表す。

(原稿受付 2002年1月15日)

(原稿受理 2002年4月26日)

参 考 文 献

- 吉本国春(1983)昭和57年度地下水汚染実態調査結果について, *PPM*, **10**, 54-62.
- 菊地博(2001)平成11年度地下水質測定結果と地下水汚染事例に関する調査について, 用水と廃水, **43**, 396-399.
- 環境庁環境管理水環境部(2001)平成11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, pp1-24.
- Randall j. Charbeneau et al. (1992) Groundwater Remediation, pp143, Technic Publishing CO., INC.
- 鈴木喜計, 原田泰雄, 村田順一, 佐藤賢司, 楢井久(1992)地質汚染現場における地下空気吸引法の有効性, 第2回地質環境シンポジウム要旨集, 65-69.
- 石坂信也(1994)熊本市における地下水汚染とその対策について, 水環境学会誌, **17**, 91-95.
- 奥野興平, 大洞輝雄(1997)有機塩素化合物汚染に対する土壌ガス吸引法の浄化効果, 応用地質年報, **18**, pp. 1-17.
- 宮田健一(2001)TCE等土壌汚染物質のゼロエミッション技術, 月刊地球環境, **32**, 102-103.
- 船石圭介, 塩谷隆亮, 鳥居久倫, 関谷広二(2000)生物活性炭による土壌地下水汚染物質TCE, PCE等の無害化技術, 第4回日本水環境学会年会講演要旨集, 297.
- 松谷浩, 橋本光代, 橋本正憲(1999)石灰石を利用したトリクロロエチレンの紫外線分解反応生成物の除去, 水環境学会誌, **22**, 403-408.
- 三宅西作, 古謝江美子, 竹本哲也(1992)繊維活性炭によるエアーストリッピング排ガス中の有機塩素化合物除去, 第26回水環境学会講演集, 68-68.
- 神林常雄, 白土雅孝, 若林知幸三宅西作(1994)気相中有機塩素化合物除去装置「ファインエース」, 日本機械学会 環境工学総合シンポジウム講演論文集, 275-278.
- 竹恭洋, 関賢司, 村尾幸雄(1988)繊維活性炭を用いた溶剤回収装置, 化学装置, **3**, 93-97.
- Y. Miyake, A. Sakoda, H. Yamanashi, H. kaneda and M. Suzuki Adsorption of trichloroethylene (TCE) vapor stripped from TCE-contaminated water onto activated carbons, (*Water Research*, Submitted)
- 前田武士(1999)活性炭素繊維の応用特性, 表面, **37**, 642-650.
- 酒井直樹(1993)活性炭素繊維利用の最近の動向, 分離技術, **23**, 279-238.
- Y. Miyake and M. Suzuki (1993) Removal of trichloroethylene from air stripping off-gas by adsorption on activated carbon fiber, *Gas Separation & Purification*, **7**, 229-234.
- 松本充司, 片山竜男, 前田武士, 大川勝美, 澤田重明(2001)ピッチ系活性炭素繊維の気相吸着推算プログラム, 第28回炭素材料学会年会要旨集 4-5.
- 熊谷清己, 三宅西作(1997)繊維活性炭式吸着装置を用いた中規模クリーニング工場の土壌ガス真空吸引法による浄化, 地下水, 土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第5回講演集, 369-372.
- 三宅西作(1998)土壌ガス吸引と活性炭素繊維を組合せた土壌浄化法, 資源環境対策, **33**, 896-899.
- 吉岡昌徳, 山崎富雄, 奥野年秀, 平田建正, 中杉修身(1992)土壌ガスモニタリングを用いた揮発性有機塩素化合物による地下水調査, 水環境学会誌, **15**, 719-725.
- 吉岡昌徳, 山崎卓三, 平田建正, 中杉修身(1997)土壌ガス吸引・繊維活性炭吸着によるテトラクロロエチレン汚染土壌の修復-適用例について, 地下水, 土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第5回講演集, 331-334.
- M.M. Dubinin and H.F. Stoeckli (1980) Homogenous and heterogenous micropore structures in carbonaceous adsorption adsorbent, *J. colloid and interface Sci.*, **75**, 34.
- 真田雄三, 鈴木基之, 藤本薫編(1992)新版活性炭基礎と応用, pp.76-82, 講談社.