

令和 2 年 10 月 3 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06559

研究課題名（和文）超音波エネルギーを用いた地中内揮発性有機溶剤の浄化手法の開発

研究課題名（英文）Evaluation to emulsion of residual oil and pore water in soil using ultrasonic wave by X-ray CT

研究代表者

椋木 俊文（Mukunoki, Toshifumi）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：30423651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：乳化は油と水が化学的・物理的变化によって混ざり合う現象である。超音波の微振動は物質を細分化することで水と油を乳化させる。研究代表者は、一般に油汚染浄化処理後にも残留する油汚染地盤を対象に新しい浄化工法を提案することを目的として、超音波による乳化現象に着目し、地盤材料内部の乳化した油の量の測定法と浄化効率の評価について検討してきた。これまでの研究で予備検討として実施した超音波振動実験中に供試体内部から赤色に染色された残留油が超音波照射後に供試体内部から水と油が乳化した様子が確認できた。これらの観察結果から超音波を用いた残留油による地盤汚染の浄化手法の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特に砂質系地盤材料中に残存し、不動化に近い状態の油を浄化するためには、汚染地盤を取り出して浄化した後に埋め戻す方法が一番確実であるが、地中深い状態では、そのような方法は様々な障害があることから、新しい手法として超音波を使った地盤浄化手法を検討した。地盤材料中にも超音波が伝達し十分な水の供給があれば、土中内部でも乳化作用を起こさせることができることは、X線CTを使った画像解析によっても定量的に確認することができた。超音波発生装置の高度化と浄化対象域の水循環システムを構築することが、実用化に向けて次のステップと考える。

研究成果の概要（英文）：The emulsification is the phenomenon that two fluids not mixing well like oil and water mix by a chemical and physical interaction. The ultrasonic wave can cause the emulsification phenomenon to water and oil by subdividing fluid materials with micro-vibration. Authors have focused the transport and remediation mechanism of oil in the ground. The residual oil still has risks to cause long-pollution problem so they should be remediated; however, some residual oil become immovable blobs. There is limitation to remove immovable oil by using physical remediation techniques. The purpose of this study is to propose new countermeasure for remediating residual oil in the ground using ultrasonic wave. The key factor to improve the remediation rate is the behavior of pore water as solvent for emulsion. This report concludes that the combined approach emulsification under flow condition would be effective to remediate the contaminated granular material with the residual oil.

研究分野：地盤環境工学

キーワード：超音波 油 乳化 X線CT 画像解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

かつての貯蔵施設から揮発性有機溶剤(Volatile Organic Compound, 以下 VOC と呼ぶ)の漏洩による地盤汚染問題が顕在化している。土壌・地下水における VOC の長期含有状態は、環境基準値を超えた濃度の有害物質が 10 年単位で公共用水域に溶出し人間の健康被害が懸念されるため、その浄化対策が不可欠である。VOC は、常温で液体かつ水より高粘性で比重が水と異なり、さらに水に難水溶性であるため、VOC の地盤内流動は多相流動となる特徴がある。このような VOC 汚染地盤を効率的に浄化する手法を開発するためには、地盤中における VOC 水理特性を把握し、ミクロスケールの現象の理解が不可欠である。申請者は、VOC 流動の構成則の背後にあるメカニズムを解明することが重要であることを主張し、これまで砂地盤を対象としてマイクロ X 線 CT スキャナを用いた画像解析によって、砂の間隙構造、間隙径 3 次元空間分布、間隙の接続性解析を実施してきた。

申請者の研究室では、熊本大学所有のマイクロ X 線 CT スキャナを用いて得られた砂材料の X 線 CT 画像に対し、3 次元空隙径分布を定量評価する画像解析手法を独自に開発し、地盤材料内に残留した油のみの間隙を抽出する方法を確立している。さらに、間隙径構造分布解析と格子ボルツマン法による二相流動解析の結果を融合させ、間隙の幾何学的構造と数値実験による流動挙動を定量評価することが可能となった。これらの研究成果により間隙構造を定量化することによって、油がどのような間隙構造にトラップされ、不動化していくのか? という現象が明らかになりつつある。最終的には、間隙内に不動化する油の残留が長期汚染をもたらすことが懸念され、これらを如何に除去することが重要である。

2. 研究の目的

乳化は油と水が化学的・物理的变化によって混ざり合う現象である¹⁾。超音波の微振動は物質を細分化することで水と油を乳化させる。著者らは、一般に油汚染浄化処理後にも残留する油汚染地盤を対象に新しい浄化工法を提案することを目的として、超音波による乳化現象に着目し、地盤材料内部の乳化した油の量の測定法と浄化効率の評価について検討してきた²⁾。写真 1 は、予備検討として実施した超音波振動実験中の供試体の写真である。赤色に染色された油をガラスビーズ供試体中に残留させ、超音波照射後に供試体内部から水と油が乳化した様子が確認できた写真である。この写真は、球体の油の塊も観察できるが、小さな Blob が超音波振動によって移動し、より大きな Blob になり最終的に一部が乳化し、また一部が Blob のまま排出した様子も示している。これらの観察結果から超音波を用いた残留油による地盤汚染の浄化手法の可能性を見出した。本報告では、独自に開発した超音波振動浄化実験装置とマイクロ X 線 CT を用いて対象試料の内部構造を可視化し、浄化状況を定性的に評価したので報告する。

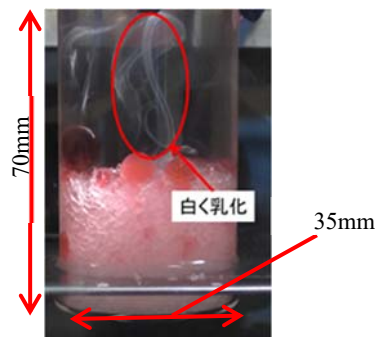


写真 1 超音波振動による乳化の様子

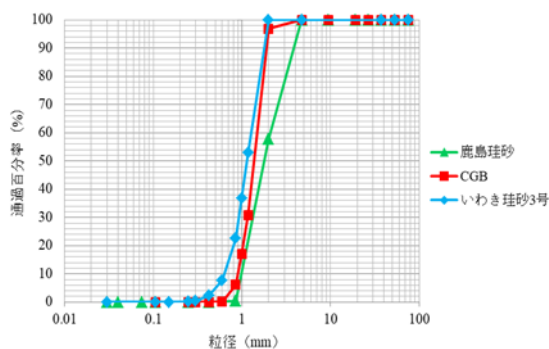


図 1 各試料の累計加積曲線

3. 研究の方法

3.1 試料

試料には、のちにマイクロ X 線 CT 撮影を行うことを考慮して、平均粒径が 1 mm 以上の鹿島珪砂、破碎ガラスビーズ (以下 CGB とする)、いわき珪砂 3 号を使用した。鹿島珪砂 3 号は比較的丸みを帯びており、破碎ガラスビーズは、角ばっている。またいわき珪砂 3 号は鹿島珪砂と破碎ガラスビーズの両方の形状の特徴を持っているように見えるが、図 1 に示すように細粒分含有率がやや高い試料である。本報では、CT 撮影を行ったいわき珪砂 3 号の結果についてのみ報告する。

3.2 超音波照射実験

本研究室では、これまでに実施してきた超音波による浄化実験は、超音波を一定時間照射した後に超音波照射を止めて流体を注入する方法であった²⁾。ここで限界乳化量を考慮し、乳化溶媒を供給し続ける場合とそうでない場合を比較することを検討することにした。本報告では超音波照射中に乳化溶媒を供給せず、照射終了後に蒸留水を注入する実験を実験 A と呼び、超音波照射中に乳化溶媒を供給する実験を実験 B と称することにする。なお、超音波発生装置には、QUAVA mini (株式会社 カイジョー) を使用した。

(1) 超音波照射実験の予備検討

超音波を照射することで供試体が締め固まることを確認した。また超音波が直接当たってい

る範囲は供試体の下端から 1/3 であるのに対し、超音波が直接当たっていない上部も振動作用を受けて再配列が起きていたのを確認した。さらに、超音波が間接的に上部の土粒子まで伝搬していることを確認した。超音波照射前後で供試体の間隙率が大きく変化することを避ける方法を検討し、後述の実験手順に反映させた。

(2) 実験 A (超音波照射中に乳化溶媒の供給無)

写真 2(a)は実験装置システムである。この実験は、シリンジポンプから一定の速度で乳化溶媒を供試体に注入し、振動子から発振された超音波を外槽の水を通して供試体に伝搬させる仕組みとなっている。本実験では油流体として MORESCO ホワイト P-40(比重 0.839)を使用しており、肉眼でも観察できるように赤く染色した。また、CT撮影において油と水の密度差が明確に検出できるように乳化溶媒として比重を 1.25, 粘性を水と同じ $0.93\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整したヨウ化カリウム水溶液を用いた。なお、ヨウ化カリウム水溶液 (以下, KI) でも乳化が生じることは確認できた。以下に、実験手順を示す。

Step 1 : 油残留供試体の作製

シリンジとチューブを KI で満たし、カラムと接続する。カラムに油を 20 ml 入れ、試料を 5 cm の高さまで自由落下させる。その際、投入した試料の重さを量る。この際、土粒子がチューブに侵入しないようにクリップで接続部分を抑える。供試体を油と試料で満たしたところで 3 秒程度超音波を作用させて供試体を締固める (写真 2(b))。これは、浄化の際に超音波を照射する前後で振動作用による土粒子の移動を極限まで抑えるためである。その後、供試体上部を抑えながら供試体上部に油が上澄みに出なくなるまで KI を 300ml/h の速度で注入する。最後に上澄みの油と KI をピペットで測り取りながら回収する。

Step 2 : 1 回目の X 線 CT 撮影

Step 1 で作製した供試体をマイクロ X 線 CT で撮影する(写真 2(c)). 撮影条件は表 1 に示すとおりである。

Step 3 : 超音波照射

供試体全体に周波数 26kHz の超音波を 1 時間照射し、間隙内の KI と油を乳化させる。1 時間照射した後、超音波を止め、乳化液と乳化しなかった油が上澄みに出なくなるまで KI を注入する。注入が終了したら上澄みの乳化液のみを回収する。

Step 4 : 2 回目の X 線 CT 撮影

超音波を 1 時間照射させた後の供試体を Step 2 と同様の条件で X 線 CT 撮影する。

(3) 実験 B (超音波照射中に乳化溶媒の供給有)

実験 A と比較するため、Step1, 2, 4 は実験 A と全く同じ方法を用いた。以下、Step3 について述べる。

Step 3 : 超音波照射

超音波を供試体に照射させると同時に KI を 300 ml/h の速度で注入する。カラムとシリンジの容積の許容量の問題上、一度に 300 ml 注入することが出来ないため、KI を 50 ml ずつ計 6 回に分けて注入を行った。50 ml 注入する度に乳化液をピペットで測り取りながら回収し、シリンジに KI を補充する。超音波の照射時間は実験 A と同じ条件にするため、1 時間とした。

3.3 乳化量測定実験

乳化液中の水 (密度 $1\text{g}/\text{cm}^3$) と油 ($0.839\text{g}/\text{cm}^3$) の割合を調べることで浄化率を評価することを考える。この実験では、限界溶解濃度状態より得られた 100ml の乳化液サンプルを 3 本準備し、

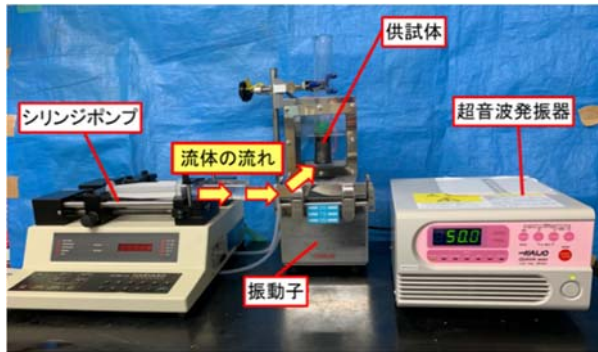


写真 2(a) 超音波振動実験装置



写真 2(b) 供試

表 1 CT 撮影

1画素寸法 (μm)	71.4
FCD (mm)	183.2
FDD (mm)	1000
積分時間 (ms)	249
ゲイン数 (pf)	1
積算枚数 (枚)	7
ビュー数 (枚)	1176
管電圧 (kV)	160
管電流 (μA)	450
画像サイズ (voxel)	1024×1024×1024

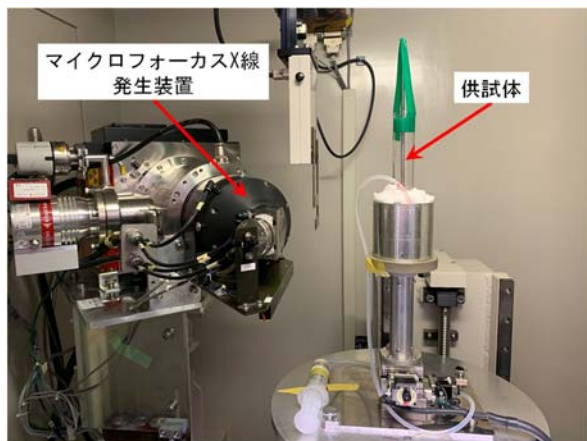


写真 2(c) CT 撮影室にセットされた

各質量を測定する。ここで水の体積と乳化した油の体積の和が乳化液の体積に等しいと仮定し、水と乳化した油の体積をそれぞれ求める。表 2 は、計算から得られた乳化液中の水と油の質量と体積を示している。水に対する油の体積比がほぼ一定の値を示していることから、乳化液の測定方法などにも誤差が少ない方法をとっていると評価できる。本研究では、この方法を用いて実験 A と実験 B における油の回収量の違いを相対的に評価することにする。

表 2 各実験ケースにおける回収乳化量の比較

	実験A	実験B
回収した乳化液体積(ml)	32.100	322.200
回収した乳化液質量(g)	39.894	401.429
乳化液中の水の体積(ml)	31.692	320.546
乳化液中の油の体積(ml)	0.408	1.654
乳化液中の水の質量(g)	39.552	400.041
乳化液中の油の質量(g)	0.342	1.388
乳化溶媒に対する油の体積比	1.3%	0.5%

4. 研究成果

4.1 超音波照射実験結果および画像解析

(1) 乳化溶媒の供給有無の違いによる浄化効果の比較

表 2 は、超音波照射後に回収した乳化液の体積と質量を測定し、3.3 節で示した乳化量測定実験で乳化液中の KI と油を求めた結果である。乳化溶媒 KI に対する油の体積比が実験 B の方が実験 A よりも小さい値を示している。これは、300ml/h の注入しているため、実験 B では乳化液が限界溶解濃度に達する前に回収された為、乳化溶媒の単位体積当たりの回収量が小さい値を示したと考えられる。表 2 に示す乳化液中の油の質量は、実験 B を実施している間、連続して回収された油の質量を示しており、実験 A 比較すると乳化溶媒の供給した実験 B は、供給しなかった実験 A よりも約 4.1 倍の回収量が期待されることがわかる。

表 3 実験値と解析値における間隙率の比較

	実験での間隙率(%)	解析での間隙率(%)
before_A	42.629	42.625
after_A	42.629	42.620
before_B	41.810	41.847
after_B	41.810	41.889

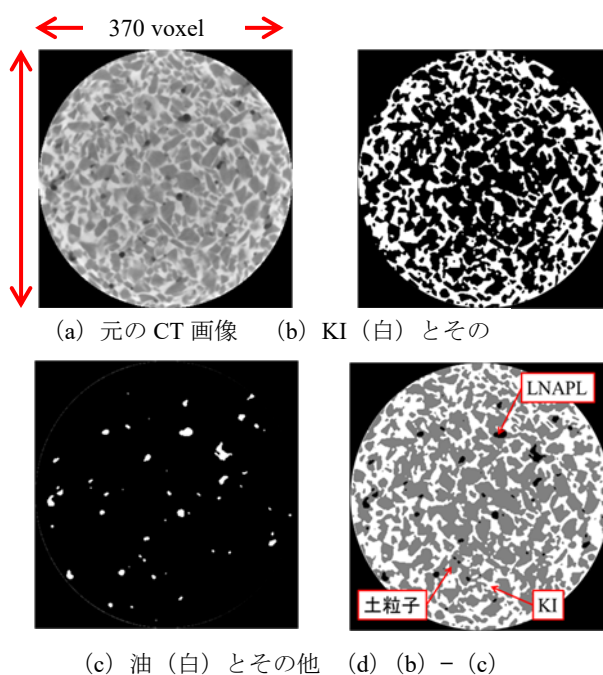


図 2 画像の三値化処理

4.2 画像処理・画像解析

(1) 画像処理の精度確認

図 2 は実験 A の超音波作用前の三値化処理終了後の画像を示している。CT 画像は CT 値と呼ばれる材料の密度に比例するパラメータ化構成されるデジタル画像である。KI が白、その他が黒で示されており、また図 2(c)では油が白、その他の材料が黒示されている。そして図 2(d)は、図 2(b)の CT 値から図 2(c)の CT 値を差分した結果である。図中の灰色で示された部分は各区分の CT 値の大きさから土粒子であることが確認でき、三値化画像として(図 2d)を示すことができる。図 2(d)と元画像と比較すると、LNAPL と KI が精度よく再現されていることが分かる。表 3 を見ると、実験値と解析値の最大誤差は 0.079%とほぼ等しいことから、画像解析結果の信頼性や精度は高いといえる。

(2) CT 画像による土中内乳化液回収状況の評価

図 3 は、実験 A と実験 B に関する超音波照射前後における供試体内部の油の残留状態を示した 3 次元 CT 画像である。実験 A の画像を観察すると、照射前には円柱ボトルのふちに沿って分布したと推測される比較的大きな油の塊が層状に観察できる。しかし、超音波照射後にはそれらなくなっていることがわかる。次に実験 B については、供試体上部に残留していた油は回収されているが、中央部に大きい間隙径の油が超音波照射後に形成されていることがわかる。これは、超音波の振動あるいは KI の注入に伴い、間隙中に分布する小さな油同士が接触し、その結果大きな塊となったと考えられる。得られた CT 画像に対し汎用の画像解析ソフトを用いて、残留油の特徴抽出結果を示している、実験 A の画像から、油の Blob 数をカウントし 8.33%の減少率を確認した。一方、実験 B では実験 A の 3 倍の減少率 (30.35%) を確認した。

(3) 各間隙サイズの回収状況の評価

図 4 は、著者らの研究グループが提案している球体要素充填法³⁾を用いて評価した残留油を占

める間隙の大きさを球体の直径で評価したグラフである。この直径を間隙径と呼ぶ。縦軸は、各間隙の球体体積を超音波照射前の全油の体積で除した割合を頻度と称して示している。油が回収されていれば、赤い棒グラフは青い棒グラフよりも小さく示されなければならない。実験 A の結果は間隙径が 0.497 より大きい範囲では回収されていない結果が示されている。一方実験 B の結果は、間隙径が 0.781 以外では油が回収されていることを示唆する結果となっている。

(4) 土中に残留する油の乳化量の評価と課題

CT 撮影では供試体全体を撮影しているため、油の予測回収量との比較が可能である。図 3 の超音波照射後の残留油に関する 3 次元 CT 画像から、それぞれ油の残留体積が 0.047ml と 0.208ml という結果が得られた。これらの値は CT 画像によって測定された残留油の体積であり、表 2 に示した乳化液中の油の体積と比較できる。しかし、これらの値は一致していない。画像解析の精度の視点から CT 画像より得られた残留油の体積の誤差が大きいとは考えにくい。一般に有機溶剤の水に対する限界溶解パーセント濃度は 1%程度であることから、乳化液中の残留油の質量を求めることは容易ではない。加えて、3.3 節の考え方には、乳化液の体積は、乳化溶媒の体積と乳化した油の体積の和に等しいという仮定がある。この仮定の是非については今後の課題である。表 2 で得られた乳化液中の油の体積も画像解析から得られた油の体積も実験 B の方が実験 A よりも 4 倍程度大きい値が得られていることから、乳化溶媒を供給しながら超音波を照射することは、不動化した油の回収には有効な方法の一つと考える。

表 2 に示したように、実験 B では乳化溶媒の単位体積当たりの油の乳化量が小さいことが示唆された。この結果は、乳化溶媒の注入速度を 300ml/h よりも遅く、残留油と乳化溶媒が十分に乳化する環境を与えることで実験 B の結果はさらに改善されると推測される。今後は、乳化溶媒の注入速度を変化させ、乳化を促進し、油の回収率の向上を目指す。

参考文献

- 1) 加藤覚, 川崎順二郎: 乳化型液膜によるナフサ中の芳香族分離, pp.404-411, Vol.29, No.5, 石油学会誌, 1986.
- 2) 村田宗一郎: 透過地盤による空気注入および超音波作用を利用した地盤内残留油の浄化機構の解明, 熊本大学大学院自然科学研究科, 修士論文, 2019.
- 3) Mukunoki, T., Miyata, Y., Mikami, K., and Shiota, E. (2016): X-ray CT analysis of pore structure in sand, Solid Earth, Vol.7(3), 929-942.

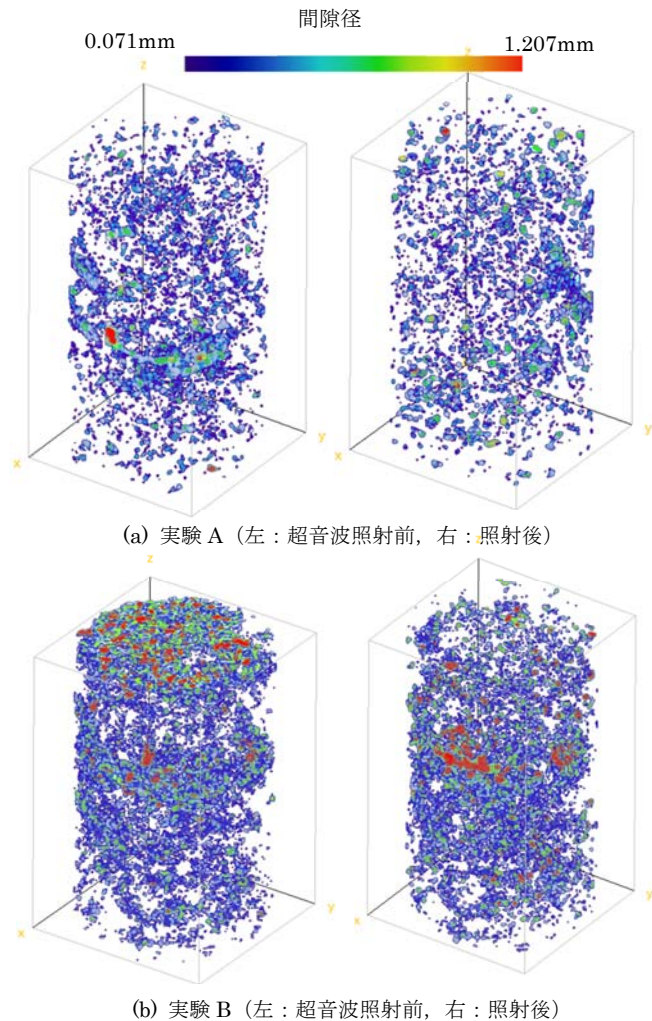
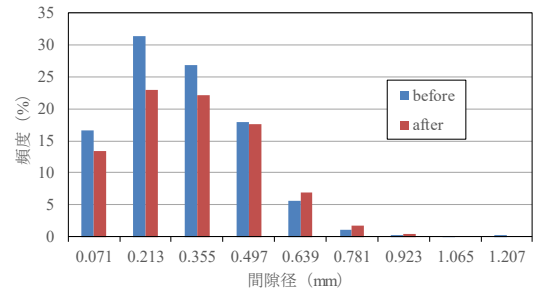
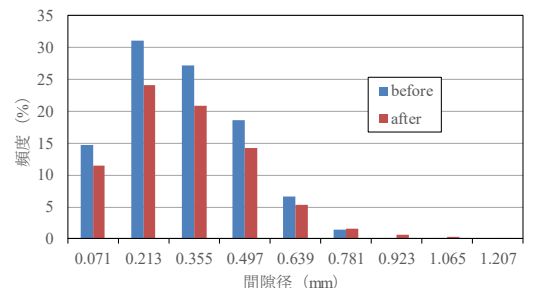


図 3 供試体内部の油の残留に関する CT 画像



(a) 実験 A 供試体中の各間隙径における油の占有率変化



(b) 実験 B 供試体中の各間隙径における油の占有率変化

図 4 油を占有する間隙径分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹中 亮
2. 発表標題 画像解析を用いた異なる温度条件下における砂中の有機溶剤の挙動の評価
3. 学会等名 平成29年度土木学会全国大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福島大介
2. 発表標題 CT画像解析による水分保持曲線の評価のための画素寸法の検討
3. 学会等名 平成29年度土木学会全国大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村田 宗一郎
2. 発表標題 屈折率の等価性を利用した粒状体の間隙内ガス挙動の可視化
3. 学会等名 平成29年度土木学会西部支部
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 敷田慎太郎
2. 発表標題 X線CTを用いた超音波による乳化作用を利用した残留油浄化の評価
3. 学会等名 第55回地盤工学会全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羊 嘉曦
2. 発表標題 CT 画像解析を用いた超微細気泡水によるLNAPL 汚染地盤浄化効果の評価
3. 学会等名 第55回地盤工学会全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日永田和真
2. 発表標題 CT画像解析を用いた温度変化に伴う間隙内LNAPLの挙動評価
3. 学会等名 第54回地盤工学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mukunoki, T.
2. 発表標題 Evaluation to emulsion of residual oil and pore water in soil using ultrasonic wave by X-ray CT
3. 学会等名 The 20th International Conference Soil mechanics and Geotechnical Engineering
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----