二酸化炭素吹込みによる 生石灰混合汚染土壌処理の改良*

中 川 勇 樹¹ 橋 本 久 儀²
須 藤 孝 一³ 井 上 千 弘⁴

Improvement of Quicklime Mixing Treatment for Contaminated Soil by Carbon Dioxide Ventilation

by Yuki NAKAGAWA^{a, c}, Hisayoshi HASHIMOTO^b, Koichi SUTO^c and Chihiro INOUE^c

- a. Hitachi Construction Machinery Co., Ltd., Experiment Analysis & Evaluation Center, 650, Kandatsu-machi, Tsuchiura, 300-0013, Japan
(Corresponding author E-mail: y.nakagawa.ei@hitachi-kenki.com / FAX:029-832-7345)
- b. Hitachi Construction Machinery Co., Ltd., Business Strategy Div., 650, Kandatsu-machi, Tsuchiura, 300-0013, Japan
- c. Department of Environmental Studies, Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 6-6-20, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan

This paper describes a fundamental examination of a quicklime (calcium oxide) mixing treatment combined with carbon dioxide ventilation for the remediation process of soils contaminated with volatile organic compounds (VOCs). The quicklime mixing treatment is widely applied to remove VOCs in soils using the heat of reaction with calcium oxide and pore water.

To maintain a higher temperature and to ensure that most of the VOCs are volatilized, quicklime is usually mixed at a ratio of 10% with soils in this treatment. However, a surplus of quicklime addition results in higher (alkaline) soil pH and causes serious damage to the soil ecosystems. To solve this problem, the simultaneous ventilation of carbon dioxide during quicklime mixing with contaminated soil was examined. Under these conditions calcium hydroxide was generated by the reaction of quicklime with pore water; the calcium hydroxide then reacted with carbon dioxide to produce additional heat of reaction. It is expected that the heat from the second reaction can be used for the treatment, allowing the amount of quicklime addition for the treatment to be reduced.

Laboratory experiments showed that more than half of the calcium hydroxide was changed to calcium carbonate when the mixed soil sample was ventilated by carbon dioxide, using mixing ratios of 5% quicklime and 5% water in the soil. The maximum soil temperature reached with this treatment was the same as that for the treatment using 10% quicklime. Pilot scale and operational scale experiments confirmed the effectiveness of using carbon dioxide ventilation coupled with quicklime mixing treatment.

KEY WORDS: Soil, Contamination, Volatilization, Quicklime, Carbon Dioxide, Soil Temperature

1. は じ め に

近年、土壌汚染が顕著化してきており、法規制の強化や環境保護の気運の高まりを受けて土壌汚染の浄化に関するニーズは急速に増加する傾向にある¹⁾。土壌汚染の問題は平成15年2月に「土壌汚染対策法」が施行されたこともあり、従来のように周辺の住民だけの問題から株主・マスコミ・国・自治体等、多くの関係者を巻き込んだ複雑な問題に様相を変えつつある。さらに、平成

18年3月に「油汚染対策ガイドライン」²⁾が公表されたことにより、油汚染土壌に対する関心がますます高まっている。

平成22年4月に「改正土壌汚染対策法」が施行されたが、この法律改正の議論の中で、実際の土壌汚染浄化の大半が掘削除去であり、対策費用に高コストを要することや汚染土壌の拡散の恐れがあることが問題となっており、原位置でのリスク低減措置（オンサイト処理）の技術開発・普及を推進すべきこと、汚染土壌の搬出を抑制すべきことを明確に位置づけることが指摘され、法改正に反映されている³⁾。オンサイト処理方法の一つとして、有機塩素化合物汚染土壌やガソリン等の揮発性の高い油汚染土壌に対して生石灰を混合する処理方法（以下、生石灰混合処理）が有効である⁴⁻⁹⁾。

生石灰混合処理は汚染土壌と生石灰（酸化カルシウム：CaO）とを混合することにより土壌中の水分と生石灰とで(1)式に示すような化学反応を起こし、その際生成される水和反応熱を利用し

*2010年9月24日受付 2011年4月11日受理 資源・素材2010(福岡)秋季大会にて一部発表

1. 正会員 日立建機(株)実験解析評価センタ

2. 博士(工学)日立建機(株)事業戦略本部

3. 正会員 博士(工学)東北大学大学院環境科学研究科 准教授

4. 正会員 博士(農学)東北大学大学院環境科学研究科 教授

[著者連絡先] FAX: 029-832-7345

E-mail: y.nakagawa.ei@hitachi-kenki.com

キーワード: 土壌, 汚染, 揮発, 生石灰, 二酸化炭素, 土壌温度

て土壌温度を上昇させ、汚染物質のうち揮発しやすい成分の揮発を促進させることにより汚染土壌を浄化する方法である。その処理工程では、混合処理を施した土壌を養生tent内で一昼夜養生し、汚染物質の濃度を分析して環境基準値以下であることを確認した後に埋め戻すのが一般的である。また、養生tent内において土壌から揮発した汚染物質を吸引し、汚染物質が大気中に拡散しないように集塵機を通した後に活性炭に吸着させる処理が施される¹⁰⁾。

ここで、 $\Delta_f H^\circ$ は生成エンタルピー変化を表している。

生石灰混合処理は短期間での処理が可能で、かつtent内での浄化処理であることから、小規模現場でのオンサイト処理が可能であり、これまでに生石灰混合処理による汚染サイトの浄化について多くの施工例がある。また、筆者らの研究グループは、生石灰混合直後の土壌を堆積したパイルについて、パイル内部に温度センサーを設置し、各観測点の温度の経時変化を測定することで、生石灰の水和反応によって発生する反応熱がパイル内部に蓄積される様子を示している¹¹⁾。しかしながら、生石灰混合処理では通常、生石灰の添加率を10%以上として混合する¹²⁾。ここで、添加率とは、混合する石灰を含めた土壌重量に対する石灰成分の重量比である。また、生成する消石灰（水酸化カルシウム： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）は強アルカリであり^{13, 14)}土壌pHが非常に高くなってしまいうことから、土壌生態系への影響が懸念される。したがって、浄化コストの低減と浄化後の土壌生態系保全の両面から、生石灰の添加量は低減させる方が望ましい。

一方で、消石灰は二酸化炭素と反応することにより、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）と水へ変化する¹³⁻¹⁶⁾。

この反応は発熱反応であることから、生石灰混合処理と同時に、あるいはその直後に二酸化炭素を通気させることによって、さらに土壌温度を上昇させることが可能となると考えられる。実際、(1)式と(2)式より(3)式が得られ、

(3)式を(1)式と比較すると、約2.7倍の反応熱が生成されることがわかる。このことから、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気との併用処理により、生石灰の添加率を低減させても汚染物質の揮発を促進するだけの土壌温度上昇が期待でき、浄化コストを削減できる。一方、生石灰混合処理を施した後の土壌中の消石灰に二酸化炭素を接触させて炭酸カルシウムに変換させることにより、強アルカリ性の土壌を中性化させることができるので、土壌生態系や周辺土壌への影響を低減することができる。しかしながら、生石灰混合処理中あるいは処理直後の土壌に対し、二酸化炭素を吹込み、さらに反応熱を得ようという試みはなされておらず、したがって、その反応条件等は明らかになっていない。

そこで本研究では、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気との併用処理について基礎検討を行い、生石灰の水和反応で生成した消石灰を炭酸カルシウムに変換させることで生石灰単独処理の2倍以上の反応熱が得られることを示すとともに、炭酸カルシウム生成に及ぼす水分の影響を調べる。また、土壌パイルによる実施工規模での試験により、二酸化炭素通気の併用が生石灰混合処理の効率を大幅に改善することを明らかにし、その実用性を検証する。

Fig. 1 Overview of the laboratory experiments for CO_2 ventilation to the soil mixed with quicklime.

2. 実験方法

2・1 実験に供した試料

本研究で用いた試料は、乾燥珪砂（丸尾カルシウム株式会社、 $D_{50}=278.1 \mu\text{m}$ ）、砂質系土壌（表層がローム層で被われている山砂採掘場より採取、含水率（土壌全重量に対する水分重量の割合）：6.9%）、生石灰（宇部マテリアル株式会社、粒径：1mm以下、純度：94.9%）、消石灰（純正化学、純度：96.0%）、二酸化炭素（太陽日酸株式会社、純度：99.9%）である。また、現場実験で使用した生石灰（宇部マテリアル株式会社、純度：94.9%）は粒径が5mm以下のものである。

2・2 炭酸化反応により生成される石灰成分の確認

乾燥珪砂に含水率が20%となるように蒸留水を混合した試料に対して生石灰を添加率が10%となるように添加・混合し、その50gを密閉可能なポリエチレン製の袋に入れて密閉し、さらに、注射針を用いて袋の側面から袋の中に二酸化炭素を注入後、注射針により袋に開いた穴の部分をシールすることで袋を完全に密閉状態とし、5分間振とうさせた後、24時間静置したときの試料中の石灰成分についてX線回折装置を用いて確認した。用いた袋の大きさは、縦46.5cm、横32.0cmで、二酸化炭素の注入量に応じて内部の容積が増大する。二酸化炭素の注入量は0, 1, 6 dm^3 とし、それぞれ二酸化炭素が存在しない場合、存在するが十分な量でない場合、十分な量が存在する場合を想定した。

2・3 炭酸化反応の水分依存性

前節と同様の袋、及び乾燥珪砂を用いて、試料中の含水率の違いによる消石灰と二酸化炭素との反応について確認した。乾燥珪砂に蒸留水を混合することにより様々な含水率の試料（0.5, 2.5, 5, 10, 20, 30%）を作製し、それらに消石灰を添加率が10%となるように混合したもの50gを袋に入れて密閉し、前節で示した方法と同様に二酸化炭素を6 dm^3 注入後、5分間振とうさせた後、24時間静置した試料中の消石灰及び炭酸カルシウムの含有量について示差熱分析装置を用いて確認した。

2・4 生石灰混合と二酸化炭素通気の併用処理に関する基礎実験

Fig. 1に示すような、200 cm^3 のガラス瓶の底にガラスビーズを充填し、その上に土壌試料を充填し、底部に通じたガラス管から二酸化炭素を通気させる装置を作製した。この装置に生石灰混合直後の砂質系土壌試料100gを投入し、二酸化炭素を通気することにより、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気処理を併用することによる土壌温度の上昇について確認した。このときの投入試料は、500 cm^3 のビーカーに砂質系土壌と生石灰を生石灰添加率が5%となるように加え、葉さじを用いて1分間混合した直後にFig. 1の装置に投入しており、ビーカー内での生石灰混合開始から2分後に二酸化炭素の通気を開始した。二酸化炭素の通気流

Fig.2 Overview of the pilot scale equipment for CO₂ ventilation to the soil mixed with quicklime.

量は 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 dm³/min とし、土壌温度測定点はガラス瓶に投入した試料の中央部とした。

また、二酸化炭素の通気流量を 0.4 dm³/min としたときの、試料中の消石灰及び炭酸カルシウムの含有量について示差熱分析装置を用いて確認した。さらに、同様の通気流量で 5 分ごとに薬さじを用いて試料を攪拌した場合と、二酸化炭素通気開始 5 分後に、試料に対し重量比で 5 % の蒸留水を添加・混合した後、二酸化炭素の通気を継続した場合についても消石灰及び炭酸カルシウムの含有量を確認した。

2・5 大型装置での二酸化炭素吹き込み効果の検討

実施に近い規模で消石灰と二酸化炭素との反応について確認するために、Fig. 2 に示すような上部が開いている容器を作製した。この容器の中に、生石灰を添加率 5 % となるように混合した後、一晩養生した砂質系土壌を投入した。土壌の重量は 330 kg で、容器へ投入後の嵩密度は 1250 kg/m³ であった。装置の底面から通気流量 20 dm³/min で二酸化炭素を上方へ通気し始めることで実験開始とした。一定時間ごとに鉛直方向 4 点（底面から 0.15, 0.5, 0.85, 1.0 m）における土壌温度、土壌 pH、二酸化炭素濃度の経時変化を確認した。土壌温度の測定については、各測定点に熱電対を設置することで測定し、また、土壌 pH の測定については、Fig. 2 の容器側面から土壌を採取し、後述する方法で測定した。また、二酸化炭素濃度については、アルミパイプの片端を測定箇所を設置し、もう一方の先端から検知管 (GASTEC) を用いて測定した。

2・6 実施現場での確認実験

生石灰混合処理と二酸化炭素の通気との併用処理の有効性について確認するために、汚染土壌を生石灰混合処理で浄化している実施現場において実験を実施した。現場の土壌は表層から GL-0.8 m はローム層、GL-0.8 m ~ -2.1 m はシルト混じりローム層、GL-2.1 m ~ -3.8 m は細砂層、GL-3.8 m ~ -4.6 m は礫混じり細砂層、GL-4.6 m ~ 5.9 m は細礫層、GL-5.9 m 以下は岩盤層であり、地下水位は GL-4.8 m であった。

土壌と粉体とを混合することが可能な混合機によって生石灰添加率を 5 % として混合処理を施した土壌を混合処理直後に Fig. 3 (a) に示すような円錐形に堆積させ、その底面から二酸化炭素を 90 dm³/min の流量で通気したときの土壌温度の経時変化を確認した。二酸化炭素の通気穴の配置については Fig. 3 (b) に示すとおりであり、土壌温度の計測点は Fig. 3 (a) 中の①~⑤とした。

2・7 分析方法

本研究において、試料中に存在する石灰成分を確認する方法として、試料を真空乾燥させた後、振動ミル（平工製作所、TI100）

Fig.3 Overview of the soil pile treated with quicklime. (a) Cross section of the pile and thermometric points. (b) Section of the pile and CO₂ ventilation points.

を用いて粉砕し、粉末試料を X 線回折用アルミニウムホルダーに充填し、X 線回折装置（リガク、MultiFlex）を用いて測定した。

試料中の消石灰及び炭酸カルシウムの含有量の定量方法については、示差熱分析（リガク、TG8110D）を用いて測定した。昇温速度を 10℃/min、測定温度を室温 ~ 1000℃ とし、消石灰については 450℃ 付近の重量の減少が消石灰の脱水によるものであることから、

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ 含有率 (\%)} = \frac{(450^\circ\text{C 付近の重量減少割合})}{(\text{水の分子量} / \text{消石灰の分子量})} \quad \cdots \cdots (4)$$

から算出し、炭酸カルシウムについては、600 ~ 800℃ 付近の重量の減少が炭酸カルシウムの脱炭酸によるものであることから、

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3 \text{ 含有率 (\%)} \\ = \frac{(600 \sim 800^\circ\text{C 付近の重量減少割合})}{(\text{二酸化炭素の分子量} / \text{炭酸カルシウムの分子量})} \quad \cdots \cdots (5) \end{aligned}$$

から算出した。

土壌温度については、モバイル型温度センサー（KEYENCE、NR-1000）、及び T 熱電対を用いて、T 熱電対の先端を温度測定点に設置することで測定した。また、土壌 pH については、採取した土壌をビーカーに入れ、土壌の乾燥重量に対して 5 倍の蒸留水を投入して攪拌し¹⁷⁾、静置後の上澄み水をハンディタイプ pH メータ（堀場製作所、D-51）を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3・1 水と二酸化炭素との接触による生石灰の変化

含水率を 20 % とした珪砂に生石灰を添加率が 10 % となるように添加・混合した試料に二酸化炭素を 0, 1, 6 dm³ (0, 40.9,

Fig.4 XRD patterns of calcium hydroxide and calcium carbonate in 50 g of the silica sand mixed with quicklime with 0, 1 and 6 dm³ of CO₂.

245.2 mmol) 注入した試料の X 線回折パターンを Fig. 4 に示す。本試料の主成分である二酸化ケイ素 (SiO₂), 及び正長石 (KAlSi₃O₈) が多く検出されており, また, いずれの場合においても石灰成分として消石灰と炭酸カルシウムのみが検出され, 生石灰は検出されなかった。これは, 本実験で添加した生石灰は 85 mmol, 蒸留水は 556 mmol であり, 生石灰が全て消石灰へ変化するのに十分な水分が存在したためと考えられる。また, 消石灰と炭酸カルシウム以外の石灰成分は検出されなかった。

また, 二酸化炭素を注入しない場合 (0 mmol) 炭酸カルシウムは検出されず, 二酸化炭素注入量が 1 dm³ (40.9 mmol) の場合は, 消石灰が若干減少し, 炭酸カルシウムが検出されている。さらに, 二酸化炭素注入量が 6 dm³ (245.2 mmol) の場合は, 消石灰の存在が若干認められるものの, その量は少なく, 炭酸カルシウムが大幅に増加していることが読みとれる。生石灰が全て消石灰へ変化していることから, (1) 式より生成した消石灰量は 85 mmol であり, (2) 式よりこれらの消石灰が全て炭酸カルシウムへ変化するのに必要な二酸化炭素は 2.1 dm³ (85 mmol) である。二酸化炭素が 0 dm³ (0 mmol) の場合は消石灰と反応する物質が存在しないために, 消石灰がそのまま残存しており, 二酸化炭素が 1 dm³ (40.9 mmol) の場合は全ての消石灰が反応するのに十分な二酸化炭素が存在しないことから, 炭酸カルシウムへ変化した消石灰はあるものの, まだ, 多くの消石灰が残存したままとなり, さらに, 二酸化炭素が 6 dm³ (245.2 mmol) の場合に炭酸カルシウムが大幅に増加しているのは, 消石灰が反応するのに十分な二酸化炭素が存在しているためである。しかしながら, 少量の消石灰が残存したままとなっており, 本実験で用いた生石灰は粒径が 1 mm と大きい

Fig.5 Effect of water content on the formation of calcium carbonate in 50 g the silica sand mixed with quicklime with 6 dm³ of CO₂.

Fig.6 Changes in temperature of the soil mixed with 5 % of quicklime as a function of CO₂ ventilation rate.

ことから, 水分との反応後に生成される消石灰も湿潤状態では粒状体として存在していると考えられ, 24 時間の静置時間では, その粒状体内部へ二酸化炭素が浸透していくのに十分ではなかったと考えられる。

3・2 消石灰と二酸化炭素の反応に及ぼす水分の影響

様々な含水率の珪砂に消石灰を添加率 10 % (1.3 mmol/g) となるように添加・混合した試料 50 g に二酸化炭素を 6 dm³ 注入した試料中の消石灰及び炭酸カルシウムの含有量を測定した結果を Fig. 5 に示す。

含水率が 0.5 % (0.28 mmol/g) における消石灰の含有量は 0.72 mmol/g, 炭酸カルシウムの含有量は 0.45 mmol/g であるが, 水分量が増大するにつれて消石灰の含有量は減少して炭酸カルシウムの含有量が增大していく傾向が認められ, 含水率が 20% (11.1 mmol/g) 以上では消石灰が存在せず, 炭酸カルシウムのみが存在している。これは消石灰と二酸化炭素との反応は, その反応率に水分依存性があることを示しており, その反応を完全に進行させるためには, この実験系では少なくともモル数で消石灰量の 8.5 倍以上の水分量が必要であることを示している。

3・3 生石灰混合処理と二酸化炭素通気の併用による土壌温度の上昇, 及び石灰成分の変化

Fig. 1 に示す容器を用いて, 生石灰混合処理と二酸化炭素通気の併用を行った砂質系土壌試料 (含水率 6.9 %) の温度上昇について確認した。生石灰添加率を 5% とし, 下方からの二酸化炭素の通気流量を 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 dm³/min とした。結果を Fig. 6 に示す。

二酸化炭素の通気を行わなかった場合は試料中心部の温度は 45℃程度までしか到達しないが, 二酸化炭素通気の併用を行った場合は, 通気流量によらず, 温度が 60℃以上まで上昇していることが認められる。また, 二酸化炭素の通気流量が大きくなるほどピーク温度を迎える時間が早くなるが, 反面, 温度の低下が早

Fig. 7 Formation of calcium carbonate in the soil mixed with quicklime (6.9% of initial water amount) with $0.4 \text{ dm}^3/\text{min}$ of CO_2 ventilation.

Fig. 8 Effect of water addition on the formation of calcium carbonate in the soil mixed with quicklime. 278 mmol of water was added and mixed with the soil after 5 minutes of CO_2 ventilation.

く進行している。この要因としては、二酸化炭素の通気流量が大きいほど (2) 式の反応が起こりやすくなるものの、試料からの放熱も起こりやすくなるためと考えられる。また、結果は図示していないが、生石灰添加率を変えて生石灰混合処理のみを施した場合、試料中心部の温度を 60°C まで到達させるには 10 % の生石灰を混合する必要があった。したがって二酸化炭素通気の併用により、本実験では温度を 60°C まで上昇させるための生石灰使用量を 2 分の 1 に削減できた。

Fig. 7 は二酸化炭素を $0.4 \text{ dm}^3/\text{min}$ の流量で通気した場合の試料中の消石灰と炭酸カルシウムの含有量を評価した結果である。二酸化炭素通気 3 分後までは消石灰の減少とともに炭酸カルシウムが増加していき、消石灰の 38 % (モル比) が炭酸化しているが、それ以降は消石灰及び炭酸カルシウムとも含有量は不変であり、(2) 式の反応が二酸化炭素通気 3 分後以降は生じていないことがわかる。

Fig. 7 のように反応時間が 3 分以降に消石灰の炭酸カルシウムへの変化が停滞する要因を検討するために、二酸化炭素を通気しながら 5 分ごとに試料を攪拌した場合、及び二酸化炭素通気開始 5 分後に試料に対して 5 wt % の蒸留水を添加、混合した後、引き続き二酸化炭素の通気を続けた場合における消石灰及び炭酸カルシウムの含有量を確認した。その結果、データは図示していないが、二酸化炭素を通気しながら 5 分ごとに試料を攪拌した場合、消石灰及び炭酸カルシウムの含有量は Fig. 7 と比較して差異は認められなかった。試料の攪拌の有無で差異が認められないことから、反応の停滞は二酸化炭素の通気道の形成による消石灰と二酸化炭素の接触効率の低下によるものではないと言える。

Fig. 8 は二酸化炭素通気開始から 5 分後に 278 mmol の蒸留水を添加・混合した場合の消石灰と炭酸カルシウムの含有量の経時

Fig. 9 Changes in (a) soil temperature, (b) soil pH and (c) CO_2 concentration of the soil gas at various sampling points of the pilot scale equipment.

変化である。二酸化炭素通気開始 5 分以降においても炭酸カルシウムが生成しており、最終的には 78 % (モル比) の消石灰が炭酸化する結果となった。Fig. 7 の場合、生石灰混合前の土壌試料中には 383 mmol の水が存在するが、消石灰の生成に伴い 85 mmol の水が消費されるので、生石灰が全て消石灰へ変化していると仮定すれば二酸化炭素通気開始時点で試料中に残存する水の量は 298 mmol となり、含水率 5.3 % 相当になる。Fig. 5 の結果によれば、この付近の含水率では 8 割程度の消石灰が二酸化炭素の通気により炭酸カルシウムに変換されている。しかしながら、Fig. 7 では炭酸カルシウムへの変換量は 4 割程度である。すなわち、二酸化炭素の通気により土壤中から水分が蒸発していき、その結果、水分量が不十分になり反応が進行しなくなったものと考えられる。したがって、生石灰混合処理に二酸化炭素通気を併用する場合、二酸化炭素通気による水分の蒸発を考慮した土壤中水分の管理が必要である。

3・4 大型装置での二酸化炭素吹き込みによる温度上昇、及び土壌 pH の変化

生石灰を添加率 5 % (0.85 mmol/g) の割合で混合した後一晩養生した砂質系土壌を、Fig. 2 に示す容器に投入し、容器の底面から二酸化炭素を $20 \text{ dm}^3/\text{min}$ 通気した。この場合の土壌温度、土壌 pH、二酸化炭素濃度の経時変化をそれぞれ Fig. 9 (a), (b), (c) に示す。

Fig. 9 (a) によると、時間の経過とともに容器底面に近い計測点

Fig. 10 Changes in temperature at various thermometric points in the soil pile.

から上方へ向かって順に土壌温度が上昇していくことが認められる。また、Fig. 9 (b) によると、Fig. 9 (a) に示されている土壌温度が上昇する時間とほぼ同時に土壌 pH が低下しているのが認められる。さらに、Fig. 9 (c) によると、当初、各計測点における二酸化炭素濃度はゼロを示しているが、Fig. 9 (a), (b) に示されている土壌温度が上昇する時間、及び土壌 pH が低下する時間とほぼ同時に二酸化炭素濃度は 100 % となっている。これらの結果は、(2) 式の反応が行われていることを示している。なお、本実験では土壌温度は 35℃ 程度までしか上昇していないが、これは、本実験では生石灰添加後の土壌を一晩放置したものを使用したため、生石灰の水和で生じた反応熱の大部分が放出されたためである。

Fig. 9 (b) によると、8 時間後の土壌 pH は 9.6 ~ 10.9 であった。本実験を行う前に、同じ土壌に対して消石灰を添加して消石灰含有量による土壌 pH の相違を確認したところ、消石灰含有量が 0.11 mmol/g のときに土壌 pH は 10.0 を示していたことから、残存している消石灰の含有量は 0.1 mmol/g 程度であると推測できる。処理前の土壌中の消石灰含有量は 0.85 mmol/g であり、それらを全て炭酸カルシウムに変化させるのに必要な二酸化炭素は 6.8 m³ (288 mmol) である。本実験では、およそ 5.7 時間の通気時間で 6.8 m³ の二酸化炭素を通気したことになるが、消石灰と二酸化炭素の反応に必要な水分量が不足したために、8 時間の通気時間を経過しても消石灰が若干残存しているものと考えられる。

3・5 実施工レベルでの効果検証

次に、実施工現場において、生石灰混合処理と二酸化炭素通気との併用処理の有効性についての確認実験を実施した。主にローム質の汚染土壌（含水率は不明であるが、主にローム質であることから、20 ~ 40 % 程度であると推測される）に生石灰を添加率 5 % となるように混合した直後の処理土壌を Fig. 3 (a) に示すような円錐形に堆積させ、土壌パイル底面に設置した通気穴 (Fig. 3 (b)) から二酸化炭素を 90 dm³/min 通気させることで、二酸化炭素通気との併用処理による土壌温度の経時変化を比較した。土壌温度の経時変化を Fig. 10 に示す。ここで、Fig. 10 の①~⑤は Fig. 3 (a) に示す測定点の温度変化である。また、Fig. 11 は、Fig. 10 の各点の温度データを元に作成した土壌パイルの温度分布の経時変化である。

なお、二酸化炭素を通気しない場合におけるパイル全体の温度分布と経時変化の傾向は以前に報告しているが¹¹⁾、それによると、土壌パイル中央部において 60℃ 近くまで上昇し、緩やかに低下していくといった傾向を示している。

二酸化炭素通気との併用処理を行った場合には、Fig. 10 及び Fig. 11 に示すようにパイル内部の最高温度は 90℃ を超えるまで到達し、5 時間後においてもパイルのほぼ全領域で 50℃ 以上の温度を保っている。二酸化炭素を通気しなかった場合と比較して大幅な温度上昇がみられ、消石灰と二酸化炭素の反応がパイル全体

Fig. 11 Temperature distribution in the soil pile after mixing with 5% of quicklime and CO₂ ventilation at (a) 0 hour, (b) 1 hour, (c) 2 hours and (d) 5 hours.

で進行していると考えられる。また、Fig. 11 に示すように、初期の最高温度は土壌パイル中央上部⑤であるが、二酸化炭素通気開始後は土壌パイル底面付近の温度が上昇し、それが時間の経過とともに上方へ移動していく様子が確認できる。これは、3・4 に示した結果と同様に、二酸化炭素通気付近から消石灰と二酸化炭素との反応が始まり、その反応が徐々に上方へと移動していくためである。

ここで、3・4 の Fig. 9 から、温度計測点高さと温度上昇開始時間は (温度上昇開始時間 (hr)) = 4 × (高さ (m)) で示され、二酸化炭素通気流量 (20 dm³/min) から、高さ方向における単位断面積当たりの二酸化炭素消費量は、(消費量 (m³)) = 18.2 × (高さ (m)) で示される。含水率、及び空隙率が 3・4 で示した実験と同等であると仮定すると、Fig. 11 に示した③、④、⑤での高さ方向における単位断面積当たりの二酸化炭素消費量は③で 2.9 m³、④で 5.8 m³、⑤で 8.7 m³ となる。パイル底面積 (2.5 m²)、及び二酸化炭素通気流量 (90 dm³/min) を考慮すると、③、④、⑤に二酸化炭素が到達する時間はそれぞれ 1.4, 2.7, 4.1 時間と推測されるが、Fig. 10 から、本実験で③、④、⑤に二酸化炭素が到達した時間はそれぞれ 0.4, 1.0, 4.6 時間と読みとれ、土壌パイル底面から上方に行くに従い、(実測値/推測値) の値が増加傾向にある。1 次元での反応を模擬できる 3・4 の実験と異なり、現場実験では消石灰と反応せずに土壌パイル外部へ拡散している二酸化炭素が存在することが考えられるため、上部へ行くほど反応開始時間が

Table 1 Cost estimation.

	CaO (10wt%)	CaO (5wt%)+CO ₂
CaO unit price (¥/kg)	35	35
CO ₂ unit price (¥/m ³)	—	180
CaO amount (kg/m ³ -soil)	80	40
CO ₂ amount (m ³ /m ³ -soil)	0	5.3
CaO cost (¥/m ³ -soil)	2800	1400
CO ₂ cost (¥/m ³ -soil)	0	610
Total cost (¥/m ³ -soil)	2800	2010

遅くなっているのではないかと推測される。このことから、消石灰と二酸化炭素との接触を効率良く行うために、円錐形の土壌パイルではなく、例えば、円柱形の容器に土壌を投入して、二酸化炭素を通気する方法が効率が良いと考えられる。

なお、生石灰混合処理直後に土壌パイル中央上部⑤において、80℃近くまで温度が上昇し、その後、温度が徐々に低下した後、4時間後から再度温度上昇がみられるが、なぜ初期に温度が急激に上昇したのか現時点ではその理由は不明である。

最後に、コストの試算を行った結果を Table 1 に示す。コスト試算をするにあたり、効率の良い方法であると考えられる土壌を円柱形として、その底面から二酸化炭素を通気した場合を想定した。また、Fig. 9 から、1 次元的と考えられる系では土壌高さと反応開始時間は比例関係にあることから、Fig. 10 の③の高さまでの二酸化炭素通気量と反応開始時間を考慮して、単位体積土壌あたりの二酸化炭素使用量を算出した。Table 1 は、生石灰及び二酸化炭素の消費量のコスト試算であるが、生石灰混合処理と二酸化炭素との通気処理を併用することにより、コストを低減した処理方法も可能であると言える。

以上のことから、実規模においても、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気処理を併用することにより、生石灰添加率を低減させたうえで土壌温度を上昇させることが可能であることが示された。今後、本処理方法を実規模において適用し、実汚染土壌に対する浄化効果についての検証が必要である。

4. お わ り に

本研究では、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気との併用処理について基礎検討を行った。その結果、生石灰混合後に二酸化炭素を通気することにより、生石灰の水和反応で生成した消石灰をさらに反応させることができた。この炭酸カルシウム生成反応には水分依存性があり、土壌中の水分が不足すると反応が進行しなくなった。またこの場合、処理直後の土壌 pH は 10 付近の値となり、生石灰単独処理の場合と比べて、土壌 pH の値を低くすることができた。さらに、実施工現場での試験において、生石灰混合処理と二酸化炭素の通気処理を併用することにより、生石灰添加率を 5% とした場合でも、90℃を超える土壌温度が得られることを実証した。生石灰混合処理と二酸化炭素の通気との併用処理により、生石灰単独処理の場合の半分の生石灰添加率で土壌処理が可能になり、処理コストを大幅に低減させることができる。

References

- 1) M. Muraoka: Sangyo to Kankyo, **35** (2006), 43-47.
- 2) <http://www.env.go.jp/water/dojo/oil/index.html>
- 3) <http://www.env.go.jp/water/dojo/wpcl.html>
- 4) H. Hashimoto: Construction Machinery and Equipment, **452** (2002), 45-50.
- 5) H. Hashimoto, K. Suto, C. Inoue and T. Chida: Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology, **71** (2006), 131-138.
- 6) M. Matsumoto, Y. Morita, J. Hayashi, T. Shoji and H. Kawamoto: Patent 2,589,002 (1996).
- 7) K. Higaki, T. Iwasaki, T. Sueoka and T. Nagato: Japan Society of Civil Engineers, **546** (1996), 113-123.
- 8) V. Schifano, C. MacLeod, N. Hadlow and R. Dudeney: Journal of Hazardous Materials, **141** (2007), 395-409.
- 9) K. Kawamoto, M. Ito, K. Sakurai and Y. Kato: The 15th Symposium on Soil and Groundwater Contamination and Remediation, (2009), 541-545.
- 10) *Dojo Osen Taisaku Gijutsu*, (JUSE Press, Tokyo, 2003), pp.94-97.
- 11) K. Suto, T. Hirakawa, Y. Nakagawa, S. Sekino, H. Hashimoto, C. Inoue and T. Chida: Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology, **71** (2006), 513-521.
- 12) H. Hashimoto: Japanese Journal of Multiphase Flow, **21** (2007), 13-21.
- 13) *Concrete Kogaku Handbook*, 13, (Asakura Shoten, Tokyo, 1976), pp.440-444.
- 14) M. Shimoda: *Sekkai Antei Shori Koho*, (Kashima Shuppankai, Tokyo, 1984), pp.86-91.
- 15) *Funtai Kogaku Binran*, 2, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1998), pp.565-568.
- 16) *Sekkai ni yoru Nanjaku Jiban no Anteika Shori Koho*, (Kashima Shuppankai, Tokyo, 1983), pp.14-19.
- 17) *Doshitsu Shiken no Houhou to Kaisetsu*, (The Japanese Geotechnical Society, Tokyo, 2000), pp.159-165.