

# 生石灰混合による揮発性有機塩素化合物 汚染地盤の浄化に関する研究

檜垣貫司<sup>1</sup>・岩崎孝夫<sup>2</sup>・末岡 徹<sup>3</sup>・長藤哲夫<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 大成建設株式会社 技術研究所 (〒245 横浜市戸塚区名瀬町344-1)

<sup>2</sup>正会員 大成建設株式会社 横浜支店土木部 (〒221 横浜市中区長者町6-96-2)

<sup>3</sup>正会員 工博 大成建設株式会社 技術研究所 (〒245 横浜市戸塚区名瀬町344-1)

<sup>4</sup>正会員 大成建設株式会社 エンジニアリング部 (〒163-06 東京都新宿区西新宿1-25-1)

揮発性有機塩素化合物で汚染された土壌の浄化技術の中で、透水性地盤に対しては真空抽出工法などが開発されているが、粘性土地盤に対する有効な対策技術はまだ適切なものがないのが現状である。そこで、筆者らは生石灰安定工法を汚染された粘性土地盤に適用し、浄化を試みた。室内実験で汚染土と生石灰の基本的反応を把握し、原位置においては、深層汚染粘性土の浄化を行った。その結果、深層汚染粘性土 $m^3$ あたり100~150kgの生石灰を使用し、DJM工法で攪拌・混合することで土中温度を80℃以上に加熱し、汚染物質を蒸気化し95%以上回収することが可能となった。対策後の粘性土地盤中の汚染濃度は環境基準以下になっており、また、回収速度は解析結果と非常によく合うが、土中温度変化は若干合わなかった。

**Key Words :** *lime stabilization, volatile organic compounds, remediation, clean-up, surface soil mixing method, deep mixing method, dry jet mixing method*

## 1. はじめに

半導体産業のようなハイテク産業が盛んになる中で、プリント基盤や機械の脱脂・洗浄に使われるトリクロロエチレンに代表される揮発性有機塩素化合物(VOCs)で土および地下水が汚染され問題となってきた<sup>1)</sup>。この分野の問題に関して、先に米国では包括的環境対処・補償・責任法およびその改正法(スーパーファンド法, 1980年)を制定し、積極的な浄化対策施工や施工技術の開発が進められている<sup>2)</sup>。

わが国においては、環境庁は土の汚染にかかわる環境基準の設定に関して、平成3年8月に「土壌の汚染に係わる環境基準」を設定した<sup>3)</sup>。この法律により、市街地の土の汚染については土壌環境基準の達成に向けた事業者などによる取組がなされている。

現在有効な浄化対策法として、土壌中のVOCsガスまたはガスと地下水を吸引し、吸引ガスおよび地下水を曝気した排ガス中のVOCsを活性炭に吸着させる方法(真空抽出工法, 英語ではVapor Extraction Systemという)が多く用いられている(APPENDIX-1)<sup>4)</sup>。しかしながら、真空抽出工法は地盤の透水係数が比較的大きな砂質地盤に適しており、水で飽和した粘性土地盤のような透水性の低い地盤に対しては有効でない。これに対して、原位置およびオフ

サイトにおいて土を加熱して汚染物質を気化させて活性炭に吸着させる方法(低温加熱法)や直接焼却する方法(焼却法)が実用化されている<sup>5)</sup>。また、米国では地中に水蒸気を噴射して気化する方法(In Situ Steam Stripping)で、砂質土では99%以上の除去率があるが、粘性土では20%程度と非常に低く真空抽出工法と同程度の効果であった<sup>6)</sup>。このように、水で飽和した汚染粘性土地盤に対する有効な浄化工法は実用化されていないのが現状である。

そこで、地盤改良工法の一つである生石灰安定処理法<sup>7)</sup>の、間隙水との反応で生じる熱エネルギーを利用して、VOCsを気化して浄化する方法を考案した。この方法を粘性土地盤の浄化に実現させるため、まず室内実験によって基本的な生石灰との攪拌・混合による水和反応を明確にし、VOCsの浄化に有効であることを確認した。次の段階で、深層汚染粘性土地盤を対象に粉体噴射攪拌工法(DJM工法)を用いた原位置実験によって、発熱温度、含水比変化、そして浄化効果を確認した。さらには、生石灰を混合した時の浄化予測モデルを作成し、実験結果との比較を行いモデルの妥当性を確認した。

本論文は、VOCsの性質、浄化原理、室内基本実験、そして原位置実験結果を示したもので、汚染粘性土地盤の浄化が可能であることが確認できた。

表-1 代表的な有機塩素化合物の物性

物質名	略称	分子量	融点	沸点	比重	蒸気圧	水溶解度	ヘンリ定数
			(°C)	(°C)	(°C)	(20°C) (mmHg)	(20°C) (mg/l)	H (l atm/mol)
ジクロロメタン	DCM	84.9	-96.7	39.8	1.326	349	16,700	2.68
四塩化炭素	CT	153.8	-22.9	76.7	1.589	90	805	30.4
1,2-ジクロロエタン	1,2-DCA	99.0	-35.4	83.5	1.257	61	8,690	9.77
1,1-ジクロロエチレン	DCE	96.9	-122.5	31.7	1.213	495	500	-
シス-1,2-ジクロロエチレン	c-DCE	96.9	-80	60.6	1.284	200(25)	3,500	3.37
1,1,2-トリクロロエタン	1,1,2-TCA	133.4	-32.6	74.1	1.35	100	1,150(23.5)	8.0
1,1,1-トリクロロエタン	MC	133.4	-37	113.5	1.442	16.7	4,420	1.2
トリクロロエチレン	TCE	131.4	-86.4	86.7	1.465	60	1,070	11.7
テトラクロロエチレン	PCE	165.8	-22.4	121.2	1.623	14	150	28.7

## 2. 生石灰の水和反応による浄化原理

### (1) VOCsの性質

表-1に、「土壌の汚染に係わる環境基準」(平成6年2月制定)のVOCsの種類と物理化学的性質を示す<sup>5)</sup>。これらほとんどの物質は、炭素が1~2個の低級の炭化水素化合物の水素の代わりに塩素が結合したもので、化学構造式としては非常に単純な物質である。塩素が4個付いたテトラクロロエチレン(PCE)から、3個付いたトリクロロエチレン(TCE)、2個付いたジクロロエチレン(DCE)があり、これらの物質は嫌気性状態では微生物による脱ハロゲン化反応で次第に分解していくが、自然には分解しにくいといわれている<sup>8)</sup>。一般的な性質として、VOCsの比重は水より大きく、揮発性が非常に高く、沸点は100°C以下のものがほとんどであり、非解離性の疎水性を示す。

### (2) VOCsの土中での存在形態

土は、土粒子と水(間隙水)と空気(空隙)から成っている。VOCsはこれら3つの形態の中に存在するために、①単体②土粒子に吸着③間隙水に溶解④空隙に気化状態、の4種類の存在形態がある<sup>9)</sup>。

#### a) 単体

VOCsの比重は水より大きいため、地下水面より上の不飽和土に浸透したVOCsは、重力に従って深部へ浸透し、地下水に接しても一部は水と置き換わりながらさらに深部に浸透し、土の間隙を満たす。粘性土地盤は空隙径が小さく透水性が悪いが、VOCsは間隙水と置換しながら間隙に浸透すると考えられている。したがって、VOCsは浸透過程で水

に溶解し、土に吸着し、さらには空隙では気化し、その残分が空隙中で単体として存在する。

#### b) 土粒子への吸着

VOCsの土への吸着に関する研究は多く<sup>10)</sup>、一般に、有機物含有量が多い土は吸着量が多い傾向にある。また、塩素の数が多いVOCsは分配係数が大きくなる傾向にあるので、吸着量も多くなる。

#### c) 水への溶解

VOCsの水への溶解度は、大きくても16,700mg/lと比較的低いが、前述したように、温度が高くなると溶解度は高くなり、蒸気圧も高くなる。

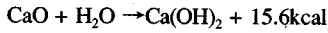
#### d) 気体

土の中で気体状のVOCsは、真空抽出工法などにより透気することで除去される。比較的大きな空隙を有する砂質土は、大きな透気係数を有しているのでVOCsは除去しやすい。しかし、粘性土は透気係数が小さいこと、そして日本の粘性土は一般的に飽和状態にあることなので、真空抽出工法では除去しにくい。しかし、米国の粘性土は飽和度が低いケースが多いので、粘性土中のVOCsも真空抽出工法で除去できる場合があるが、米国の報告でも浄化効率は悪いことをいっている<sup>11)</sup>。

### (3) 生石灰の水和反応

生石灰を用いた土質改良において、その物理・化学的效果は、①イオン交換②ポゾラン反応③石灰の炭酸化④吸水・膨張・発熱作用の4つの効果であるといわれている<sup>12)</sup>。

生石灰の水和反応は次式のように、生石灰1molは水1molと反応して消石灰を生成し、15.6kcalの熱を出す。その反応式は、



生石灰1molは56g, 水1molは18gであるから, 18/56=0.32となり, 消化吸水量は生石灰添加重量の32%になる. また, この発熱反応による蒸発水量は水の蒸発潜熱から求めると, 生石灰添加重量の45%になる<sup>13)</sup>. 全体で77%の間隙水が減ることになる.

#### (4) 具体的な浄化促進モデルの提案

VOCsの土中での存在形態と, 土と生石灰の混合による発熱・脱水作用の組み合わせから, 簡単な熱力学的平衡モデルを作成し浄化効果を評価する.

モデル作成上の仮定条件として, 閉鎖土塊中のガス, VOCs原液, 間隙水, そして土粒子の間にはすべて熱力学的平衡が成立するものとする. また, 熱伝達および熱平衡は系内において瞬時に成立するものとする. 対象とする土塊は, 温度上昇にともなって化学種, 水, および熱量が排出される量と, 土塊中に存在するそれらの量が時間の関数として次式が導かれる (各記号および予測式の誘導はAPPENDIX-2を参照)<sup>14)</sup>.

(a)物質

$$\frac{dM_i}{dt} = -QC_i - C_i(\beta - 1)\epsilon V \quad (1)$$

(b)水

$$\frac{dM^{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -QC_{\text{H}_2\text{O}} - C_{\text{H}_2\text{O}}(\beta - 1)\epsilon V - M^{\text{CO}} \quad (2)$$

(c)熱量

$$\frac{dW}{dt} = \left\{ 15600M^{\text{CO}} - \frac{Q}{22400} c_p M_{w,\text{gas}}(T - T_0) - U_v - U_w \right\} I \quad (3)$$

ここに,  $M_i$ : 土壌中に存在する  $i$  種の物質のモル数 (mol),  $Q$ : 系外に排出されるガス量 (排気量) ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ ),  $C_i$ : 気相における  $i$  種の物質のモル濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $\beta$ : 気相における気体膨張係数 ( $1/\text{sec}$ ),  $\epsilon$ : 気相における間隙率,  $V$ : 汚染土の体積 ( $\text{cm}^3$ ),  $M^{\text{H}_2\text{O}}$ : 土中に存在する水の総モル数 (mole),  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ : 気相における水蒸気濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $M^{\text{CO}}$ : 単位時間に反応する生石灰モル数 ( $\text{mol}/\text{sec}$ ),  $W$ : 土中に与えられた熱量 (cal),  $c_p$ : 気相部分の気体の比熱 ( $\text{cal}/\text{g K}$ ),  $M_{w,\text{gas}}$ : 気相部分の平均モル重量 ( $\text{g}/\text{mol}$ ),  $T_0$ : 初期の土中温度 (K),  $T$ : 土中温度 (K),  $U_v$ : 気相部分の気体膨張とともに系外に放出された熱量 ( $\approx 0\text{cal}$ ),  $U_w$ : 気相部分の気体膨張仕事量 ( $\approx 0\text{cal}$ ),  $r$ : 系外放射熱量係数.

熱量に関する (3) 式は, 生石灰の添加 ( $M^{\text{CO}}$ ) にもなう発熱 (第1項) から, 気相の温度上昇に

使われる熱量 (第2項) や系外に放出する熱量 ( $U_v$ ), そして気相の膨張仕事量 ( $U_w$ ) などが吸熱として作用することを示す. さらに式 (1) と式 (2) とは, 土中の水 ( $M^{\text{H}_2\text{O}}$ ) と汚染物質 ( $M_i$ ) とが発熱作用と圧縮空気量 ( $Q$ ) とによって系内の濃度が低下することによる平衡を示している.

生石灰を添加・混合することによって生じる熱量は, 土の温度上昇, 水の温度上昇と気化, 汚染物質の温度上昇と気化に費やされるから, 土中の熱平衡状態は次式で与えられる.

$$\Delta W = \left\{ M_{\text{soil}} c_{\text{soil}} + M_j^{\text{H}_2\text{O}} M_{w,\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \sum (x_i M^{\text{HC}} M_{w,i} c_i) \right\} \Delta T + H_{\text{H}_2\text{O}} \left[ \frac{18\epsilon V}{22400} \frac{P \{ P_{\text{H}_2\text{O}}^V(T + \Delta T) - P_{\text{H}_2\text{O}}^V(T) \}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}^V(T + \Delta T)} \{ P - P_{\text{H}_2\text{O}}^V(T) \} \right] + \sum H_j \left[ \frac{M_{w,i} \epsilon V}{22400} \frac{P \{ P_i^V(T + \Delta T) - P_i^V(T) \}}{P - P_i^V(T + \Delta T)} \{ P - P_i^V(T) \} \right] \quad (4)$$

ここに,  $C_{\text{soil}}$ : 土粒子の比熱 ( $\approx 0.2\text{cal}/\text{g K}$ ),  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ : 水の比熱 ( $\approx 1.0\text{cal}/\text{g K}$ ),  $C_j$ :  $i$  種の物質の比熱 ( $\text{cal}/\text{g K}$ ),  $\Delta T$ : 単位時間当りの上昇温度 (K/sec),  $H_{\text{H}_2\text{O}}$ : 水の気化熱 ( $\text{cal}/\text{g}$ ),  $P_{\text{H}_2\text{O}}^V$ : 水の蒸気圧 (atm),  $H_j$ :  $i$  種の物質の気化熱 ( $\text{cal}/\text{g}$ ),  $P_i^V$ :  $i$  種の物質の蒸気圧 (atm).

この式 (4) に平衡状態方程式を代入して, 発熱量による土の温度, 系外に放出する熱量と温度変化, それに伴う各物質の放出量を算出し, 残留する水分量から含水比の経時変化を, そして残留汚染物質濃度の経時変化を求めることができる.

### 3. 室内実験

#### (1) 実験目的

砂質土と粘性土の2種類の模擬汚染土を作製し, 両模擬土の生石灰との反応性の相違をみるために, これらの土に生石灰を添加・攪拌して, その時の含水比の変化と発熱温度の変化を測定した. そして, 浄化予測モデルの適合性を調べる上での基礎資料とした.

#### (2) 実験装置と材料

土と生石灰の攪拌・混合容器は, 内容積が10ℓのステンレス製の断熱容器を用い, 水蒸気および熱が

表-2 室内試験配合と試験結果

土の種類	土	水	初期含水比	生石灰	最高温度	温度上昇	含水比(計算)	含水比(測)
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	kg/m <sup>3</sup>	℃	℃	%	%
砂質土	1645	376.4	22.9	100	35.9	12.4	18.5	19.6
	1645	376.4	22.9	150	42.4	19.1	16.6	17.2
	1645	301.1	18.3	100	38.0	16.5	14.7	14.5
	1645	301.1	18.3	150	55.0	33.4	14.2	13.2
	1645	188.3	11.5	100	42.9	22.4	8.9	8.7
	1645	188.3	11.5	150	61.1	40.9	8.6	7.0
粘性土	1281	513	40	150	52.1	32.5	31.7	32.4
	1021	612	60	150	55.8	35.3	46.8	49.8
	848.1	678	80	150	48.8	26.3	58.7	59.8

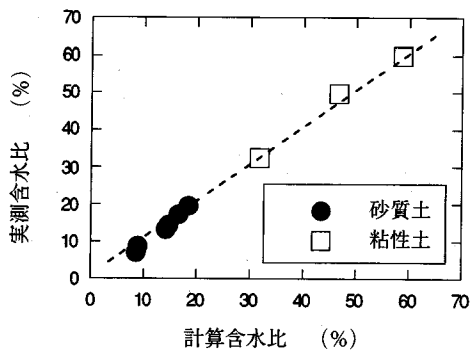


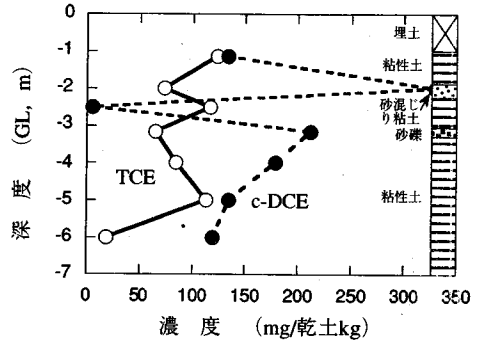
図-1 生石灰攪拌混合室内試験による土の実測含水比と計算による含水比の比較

逃げないようにコルクで蓋をした。攪拌機は、攪拌軸棒に6本の丸棒状攪拌羽を直角方向に付け、それをモータの先に付けて回転数を120rpmにして、生石灰を混合してから1分間攪拌した。発熱温度は、銅-コンスタンタン熱電対で自動測定した。使用した砂質土は豊浦砂で、粘性土はカオリン粘土を用いた。生石灰は、有効成分が95%以上の特号級で、粉末状のものを用いた。

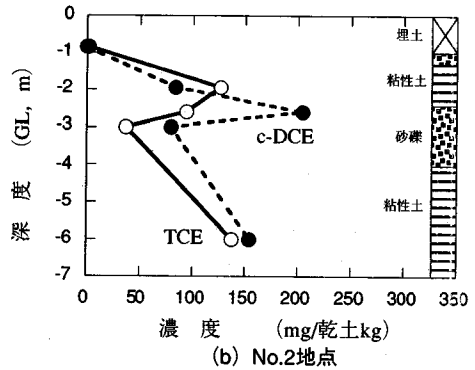
### (3) 実験結果

2章(3)の式(4)の効果により、土は発熱して温度が上がる。そして、それに伴って含水比が低下する。その効果として、透気係数の上昇、団粒化、固結が生じる。しかし、VOCsの除去に関しては、発熱と含水比低下が一番大きく影響すると考えられる。団粒化と透気係数の変化も浄化効率に寄与すると考えられるが、室内試験での定量的計測が非常に難しいために、含水比と温度変化のみを考察した。

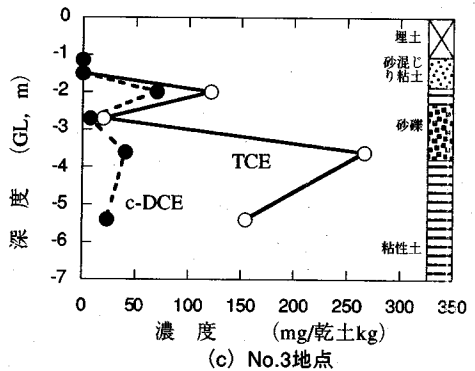
表-2に、砂質土の6配合と粘性土の3配合の組み合わせとその結果を示した。砂質土では、生石灰の添



(a) No.1地点



(b) No.2地点



(c) No.3地点

図-2 原位置浄化実験対象地盤の土質柱状図と汚染濃度分布

加量が2種類 (m<sup>3</sup>当り100kgと150kg)であり、初期含水比が小さい(飽和度が小さい)ほど温度上昇量が大きく、生石灰添加量が大きいほど温度上昇量が大きい。粘性土では3配合とも生石灰添加量がm<sup>3</sup>当り150kgで、初期含水比が小さくなると、温度上昇量は砂質土ほど明瞭ではないが上昇する傾向を示す。しかし、両土質の初期含水比の違いがあるが、同じ生石灰添加量 (m<sup>3</sup>当り150kg)では粘性土の方が脱水量が大きい。

そこで、2種類の土質に対する生石灰混合後の含水比を予測するために、発熱温度上昇を測定した。

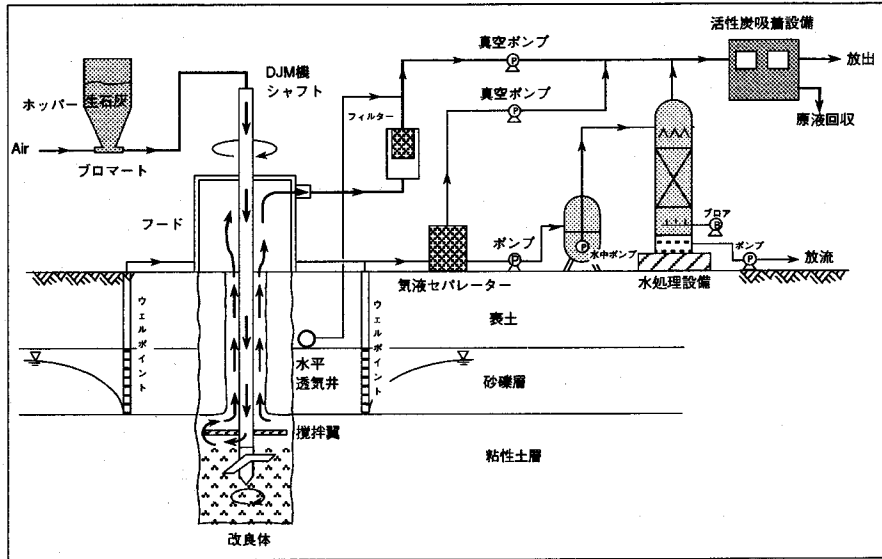


図-3 粉体噴射攪拌 (DJM) 工法を用いた浄化システム全体図

まず消化反応による含水低下は、上でも述べたように添加生石灰重量の0.32が水和に使われる。次に、反応で発生するエネルギー (15,600 cal/mol) は土の温度上昇と、間隙水の温度上昇と蒸発に使われる。

最終的な温度上昇は土の温度上昇 (土の比熱を  $0.7 \text{ cal/deg-g}$  とする) と、水の気化熱 (クラジウス-クラペイロン式で求められる<sup>15)</sup>、おおよそ  $539 \text{ cal/g}$ ) による降下温度の合計であるので、最高温度を測定して温度上昇分を求め、それから蒸発した水の量を求めて最終的な含水比を求めた。これが、表-2に示す計算による含水比である。

この上昇温度分から計算した含水比と実測含水比とは、図-1に示すように、非常によい一致を示した。すなわち、粘性土と砂質土の違いによらず、発熱による温度上昇分が気化熱で奪われるとして計算で求めた水量と、生石灰の水和反応で脱水した水量とを加えた値が全脱水量としてもよいことがわかった。しかし、この予測法は発熱量を求めなければならない欠点があるので、今後土質の違いによる発熱量の違いを明確にする必要がある。

#### 4. DJM工法による原位置浄化実験

##### (1) 土質構成と汚染状況

処理実験対象地 (10.6m×4m) 内で実験前に3本のボーリングを行い、そのときの地層断面図と汚染状況を図-2に示す。地表面から約1mは埋土層で、2~3mが砂および砂礫層で、その下が洪積の粘性土

層となっている。地下水位は概ね埋土層の下部にある。汚染物質は、テトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE)、1,1,1-トリクロロエタン (MC)、シス-ジクロロエチレン (c-DCE)、トランス-ジクロロエチレン (t-DCE)、1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA)、そして1,1-ジクロロエチレン (DCE) の7種類が検知されているが、主としてTCEとc-DCEの2種類が卓越している。汚染濃度は、不攪乱試料を採取して、各層に該当する土試料をヘッドスペース法 (APPENDIX-3) でガスを採取して、PID-GC (APPENDIX-4) で濃度を測定した。

汚染状況は、埋土層の下から始まり、粘性土層の下部まで達している。高濃度の汚染が粘性土にまで及んでいることが判明した。No.3地点のGL-5~6mの粘性土中では、TCEがc-DCEよりも卓越しているが、No.1, 2地点の各地層ではほぼ拮抗しているか逆にc-DCEの方が卓越している。VOCsが微生物などにより自然分解したとすると、塩素原子が高配位から低配位の分子になるため、No.3地点付近から汚染が始まったと想定することが出来る。実験範囲はGL-1m~5.5mで、その区間で検出された汚染物質の最高濃度は、TCEが  $265.5 \text{ mg/乾土kg}$ 、c-DCEが  $329.7 \text{ mg/乾土kg}$  であった。

##### (2) 処理方法

汚染状況からもわかるように、地表面から3m以深にある粘性土にまで汚染が進展していることから、生石灰を用いた粉体噴射攪拌 (DJM) 工法<sup>16)</sup> を採用

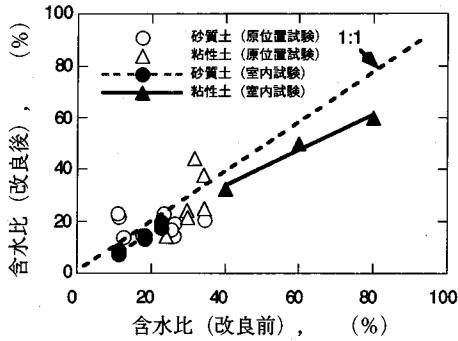


図-4 粘性土と砂質土の実験前後の含水比変化

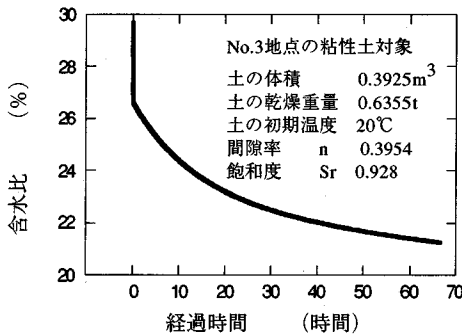


図-5 土の含水比の予測解析結果

し、砂礫層および粘性土の区別なく原位置で浄化する実験を行った。その浄化システムを図-3に示す。

改良機械は単軸で、攪拌翼径は0.8mで接円の片押しとした。攪拌・混合順序は、攪拌翼の貫入時は圧縮空気のみを噴射し、引抜時に生石灰を混入した。空気量は $1.3\text{m}^3/\text{min}$ で、貫入・引抜き速度は $0.4\text{m}/\text{min}$ とした。攪拌羽根（一段に2枚が二段の合計4枚）の回転数は $30\text{rpm}$ であるので、羽根切り回数は $300\text{回}/\text{m}$ となる。生石灰の混合量は、No.1地点のみが $\text{土m}^3$ あたり $150\text{kg}$ で、他の地点は $100\text{kg}$ であった。改良杭は、延長 $10.6\text{m}$ の敷地の中に一直線状に13本作成した。

圧縮空気は、シャフト内を通り攪拌翼の先端から噴射される。そして、攪拌された粘性土内を通過した後に水蒸気と気化したVOCsが圧縮空気とともにシャフト周りを伝わってフードの中に入る。その後、排気は回収プラントに送られ、気液セパレータで液体を除去した後に活性炭吸着設備でVOCsが吸着回収され、浄化された排気のみが大気に放出される。吸着されたVOCsは熱水で脱着されて回収される。後で検討する回収量は、排気管内のガス濃度を経時的に測定して求め、その値に配管内の通過排気量を乗じて求めた。

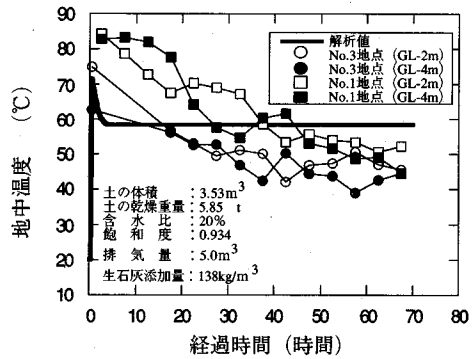


図-6 原位置実験による地中温度の経時変化と予測結果

### (3) 処理結果

#### a) 含水比変化

実験前のボーリングによる測定点は36点、実験後は全改良柱体13本から59点の試料採取し、含水比を測定した。これら全ての試料の平均値は、実験前が25.4%、実験後が22.1%で3.3%の低下であった。図-4に、No.1~3地点での粘性土と砂質土との実験前後の含水比の変化を示した。実験後の含水比が実験前より高くなる場合が数件あったが、平均含水比は、砂質土で21.0%から18.4%~2.6%の低下、粘性土では30.6%から27.8%~2.8%の低下と、両者ともわずかな低下でその差はほとんどなかった。また、同図には室内試験結果を重ねて示した。砂質土では、初期含水比が原位置と室内とでほぼ同じ含水比であり、処理後も同様に数%~10%の低下となった。粘性土では、初期含水比が30%~40%のときは原位置試験の含水比の方が大きく低下している。これは機械式攪拌の攪拌効果や改良の相乗効果が影響しているものと考えられる。

つぎに、No.3地点の初期平均含水比を用いて、浄化予測式(7) (APPENDIX-2)で計算した含水比の経時変化を図-5に示す。土の含水比は生石灰と攪拌直後に急激に低下し、その後漸次低下して30時間経過後には低下量が約8%でほぼ一定となる予測曲線が得られた。No.3地点の攪拌後一日以上経過した土の平均含水比は、29.7%から25.5%~4.2%の低下となり、予測計算結果の約半分の値であった。予測計算式は発熱エネルギーのすべてが理想的に変換することを仮定しているために、計算による含水比の低下が実測値より大きな値を示したと推測することができる。

#### b) 温度変化

図-6に地中温度変化の測定値を示した。地中温度は改良直後からの値を示し、GL-2mの地点でも攪拌

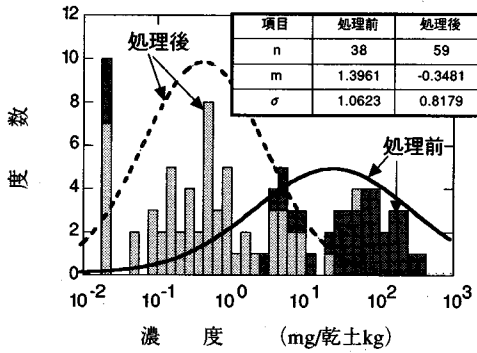


図-7 原位置実験によるc-DCE地中濃度のヒストグラム

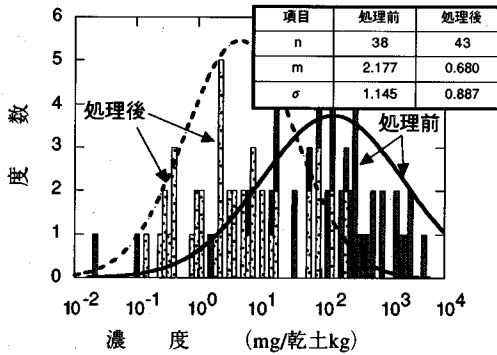


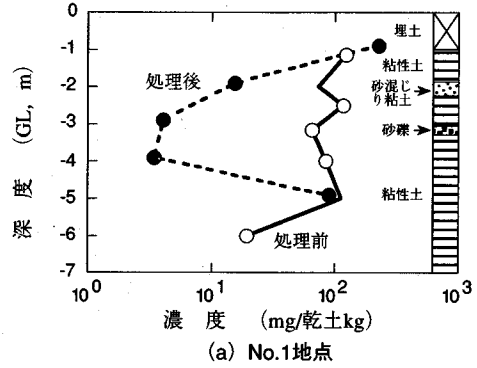
図-8 原位置実験によるTCEの地中濃度のヒストグラム

直後には80℃に達し、その後は次第に低下して約2日後には50℃程度までに低下して一定値を示した。同じ改良柱体では、深度による温度の差は大きくなかったが、改良柱体の違いによる発熱温度差があった。これは、施工条件や施工の初期条件の違いによるものであろう。

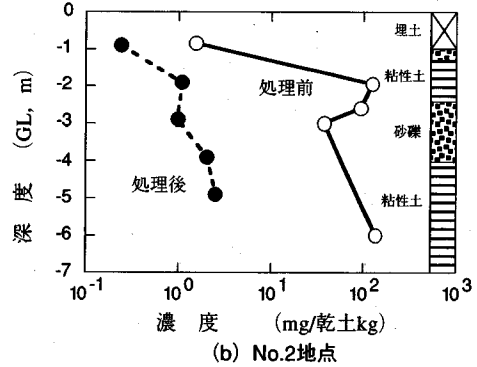
つぎに、予測計算結果を図-6に重ねて示した。計算では初期の地中温度を20℃とした。生石灰を混合・攪拌した直後から地中温度が72℃まで急激に上がり、その後次第に低下し、3時間経過後には58℃付近で一定値になった。この予測式では、改良時の圧縮空気の供給（予測式(1)～(3)のQ）が改良後はゼロになり、Qによるエネルギーの出入りがなくなる。そのために計算が中止され、地中温度は58℃近くで一定を示すことになる。実際には、熱伝導や自然対流による熱移動のため、漸次温度低下を示す。しかし、地中温度測定の結果は予測値よりも高く、VOCsの蒸発浄化法にとっては有利である。

### c) VOCsの浄化

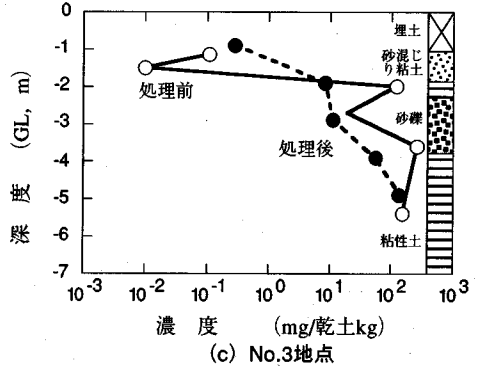
浄化効果：13本の改良柱体全てから不攪乱サンプリングにより採取した試料をヘッドスペース法により測定した処理後の濃度と、実験前に同様にして測定した処理前の濃度の、c-1,2-DCEとTCEについて



(a) No.1地点



(b) No.2地点



(c) No.3地点

図-9 原位置実験によるTCE濃度の垂直分布

のヒストグラムを、図-7と8に示す。濃度は対数表示してある。ここで、nはサンプル数、mは平均値、そして $\sigma$ は標準偏差を表す。平均値(m)で浄化効果を見ると、c-1,2-DCEは24.89mg/乾土kgから0.449mg/乾土kgと98.2%の除去率に、TCEは150.41mg/乾土kgから4.788mg/乾土kgと96.8%の除去率となっていた。また、 $\sigma$ も小さくなり、濃度のばらつきが小さく、両物質とも大きく浄化された。

次に、上記の13本の測定点から、前に述べたNo.1～3ボーリング地点に近い3箇所を選び、処理後のTCE濃度を図-9に示した。3箇所とも深度GL-5m付近は粘性土で、その地点の処理後の濃度は $10^0 \sim 10^2$ mg/

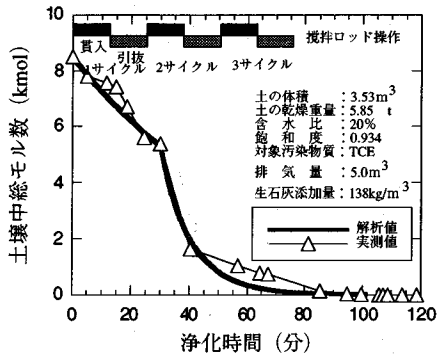
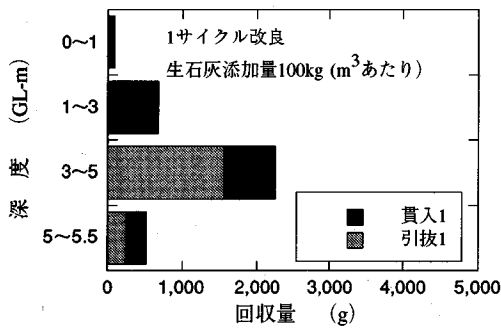
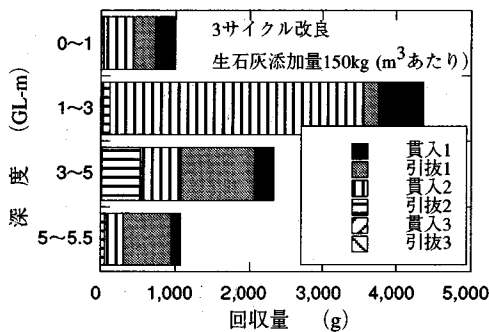


図-10 No.3地点における回収量の経時変化



(a) No.1地点



(b) No.3地点

図-11 原位置実験による改良柱体でのTCE回収量の変化 (凡例の数字はサイクル数を表す)

乾土kgの範囲にあり、 $10^0$ mg/乾土kgを下回ることにはなかった。また、処理後の鉛直方向の濃度分布は、No.1地点のみ地表面に近いほど残存濃度が高くなっている。これは、地表面近くの粘性土層が影響して、それで深から蒸発してきたVOCsが地表に出にくかったためと考える。

d) 回収率：No.3地点に近い改良柱体で、TCEの残留濃度と予測計算から求めた残留濃度の経時変化を図-10に示す。改良条件は、1サイクル目の貫入では圧縮空気のみで、引抜き時に生石灰を混入し、2サ

イクル目からは再び空気のみで3サイクル行った。図から、生石灰混入後の2サイクル目にあたる約30分後から、残留濃度が急激に低下し始め、3サイクルの開始時にはほとんどTCEが除去されており、90分後にはほとんどゼロに近づく。この傾向は、施工条件をインプットした予測計算とほぼ一致した。

図-11に、改良条件と回収量の関係を示した。No.1とNo.3とを例として示した。No.3は、図-10でも示したように貫入・引抜きを3サイクル行った。No.1は貫入・引抜きを1サイクルのみで、引抜き時に生石灰を混入した。回収量の割合は深度にかかわらず、最初の1~2サイクルでほとんどを回収し、さらに生石灰を混入した直後に大きく回収していることが特徴的である。生石灰の水和反応にともなう発熱がVOCsの気化を促進し、浄化効果を高めている。

表-3には3地点の改良柱体の回収量を示した。各改良柱体の各層における初期含有量(賦存量)は、対象改良柱体の最高濃度(サンプリング試料をヘッドスペース法で求めた; APPENDIX-3参照)に柱体の体積を乗じて求めた。回収量は、前に述べたように図-3の活性炭吸着塔入口で改良中の濃度に排気量に乗じて求めた値である。表から、全改良柱体の回収量が初期(賦存量合計)よりも3~4倍多いことがわかる。他の工法(たとえば真空抽出工法)においても、このような現象があるといわれているが、ここで示されたような大きな相違が生じたことは、初期量を求める時の土の採取方法に主原因がある。すなわち、土を回転式ロッドで採取する時や、採取後に素早く処置してヘッドスペース法で濃度測定しても蒸散して実際よりも低い濃度が検出されるためである。

## 5. まとめ

生石灰の発熱作用と脱水作用を積極的に利用することにより、VOCsで汚染された粘性土と生石灰を混合・攪拌処理する室内試験と原位置実験を行った。以下にその結果のまとめを示す。

①生石灰との混合・攪拌室内試験では、発熱温度と含水比変化を砂質土と粘性土に関して調べた。発熱温度と含水比変化を別々に予測することは難しいため、生石灰との反応後の温度上昇から、蒸発水量を求めた結果の含水比は、砂質土および粘性土とも実測含水比に近い値を示した。

②そして、砂質土では、含水比の低い(飽和度が低い)ほど発熱量が高く、蒸発水量も多くなるが、粘性土の発熱量は、飽和度に依存せず発熱温度はほぼ同じであった。



表-3 改良柱体における回収量

深 度 (GL-m)	NO.1地点		NO.2地点		NO.3地点	
	最高濃度 (mg/乾土kg)	層別婦存量 (g)	最高濃度 (mg/乾土kg)	層別婦存量 (g)	最高濃度 (mg/乾土kg)	層別婦存量 (g)
0~GL-1.15	352.7	637.9	320.2	579.1	19.4	54.91
~GL-2.50	116.9	105.8	296.1	267.8	1055.7	1491.7
~GL-4.00	84.1	76.01	296.1	267.8	265.5	375.2
~GL-6.00	112.9	102.1	342.5	309.7	154.5	218.3
層別婦存量 合 計(g)	—	921.81	—	1424.4	—	2140.11
回収量(g)	3524.2		4225		8748	

③汚染土の原位置浄化実験を、材料に生石灰を用いたDJM工法で行った。汚染物質（VOCs）の浄化率は、全改良体を対象としたヘッドスペース法による濃度測定で、TCEとc-1,2-DCEともに96%以上の浄化率であった。

④改良柱体1本についての汚染物質の回収量を測定した結果、初期含有量（賦存量）よりも数倍もの汚染物質が回収された。正確な原因は不明だが、初期土壌濃度の測定に問題があるのではないかと判断している。

⑤1本の柱体の回収状況を測定した結果、ロッド引き上げ時に生石灰を圧縮空気とともに土中に送り、攪拌混合した時点での回収量が多く、生石灰の水和反応による発熱の効果が大きいことを示している。

⑥生石灰の水和熱と熱力学平衡を用いた浄化モデルを作成し、発熱温度、含水比、そして回収量の変化について実測値と比較検証した。

実測含水量変化は、予測モデル式からの値よりも低い結果であった。これは、粘性土も砂質土も同様であった。

生石灰混合量が $m^3$ あたり100~150kgで発熱温度が80℃以上に上昇した。この値は予測モデル式の計算結果（72℃）より若干高かった。

回収量は、施工条件を正確にインプットすれば正確な予測が可能である。

## 6. あとがき

揮発性有機塩素化合物で汚染された土壌は、厚生省の発表によると年々増加している。さらに、それに伴う地下水、河川、そして大気汚染の問題が持ち上がってきている。この研究でも示したように、透水性地盤での浄化技術の開発が先行しているが、粘

性土のような難透水性地盤の浄化技術の開発が遅れている。

本研究では、土木・建築分野に非常に関係の深い地盤改良技術を応用し、原位置での浄化が可能であることを現場実験で確認した。これにより本工法は、材料として粉体状生石灰のみを使用し、その水和反応から迅速な浄化効果が発揮されることがわかった。

しかし、本工法で改良した土壌は、消石灰を多く含有するようになり高アルカリ性を呈す。改良土による地下水あるいは海水の汚染に関しては、慎重に対処し十分な検討が必要である。

さらに、本現場実験では改良機のシャフトの周りにフードを設け、そこに戻ってきたガスを強制的に吸引して回収し、汚染物質が大気に揮散することを積極的に防いだ。今後、地表濃度の測定を綿密に行うなど、大気への揮散に関しては施工管理を厳重にする必要がある。

謝辞：本研究を行うにあたり、日本大学理工学部建築学科の榎並 昭教授からは、終始ご指導と貴重なご助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。また、生石灰の混合・攪拌について、理論的立場から小野田ケミコ（株）の下田正雄氏に貴重な意見を頂いたことに感謝します。

## APPENDIX-1 真空抽出法（VES）<sup>4)</sup>

原位置における土壌浄化法の一つ。汚染現場に井戸を設置し、汚染物質を含むガスを吸引除去する方法である。一般的には、揚水による地下水低下と併用し真空ブロワーによる吸引でガス態の汚染物質を土中から除去し、除去された汚染物質は活性炭で吸着して回収し、清澄なガスのみを大気に放出する。この方法は安価であること、操作が簡単であること

から浄化法の中では一番実施例が多いが、地下水の低下に伴う地盤沈下、あるいは地下水低下を併用しないと地下水が上昇して汚染範囲を狭めるため、十分な浄化が達成できない欠点がある。

#### APPENDIX-2 浄化予測モデル (TVX)<sup>14)</sup>

本論文で示した浄化予測プログラムは、マクロ的にガス・VOCs原液・間隙水に溶解しているVOCs・土に付着しているVOCsの間にすべて熱力学的平衡が成り立っているとして計算している。入力条件は、各物質の物性のほかに全ガス排出量、初期汚染土の体積、間隙水、そして原液量である。

そして、プログラムのアルゴリズムは、各物質のマスバランスと熱量の収支バランスから、本文の式(1)、(2)、(3)が導かれる。

さらに、生石灰を添加したことによる熱平衡は式(4)のように表わされる。

また、i種の物質が土中の4相に存在する平衡状態方程式は次式で表わされる。

$$M_i = \frac{Z_i P \epsilon V}{RT} + x_i M^{HC} + y_i M_i^{H_2O} + k_i y_i \frac{M_{soil}}{M_{w,H_2O}} \quad (5)$$

ここに、

- $Z_i$ : 気相における i 種の物質のモル分率
- $P$ : 気相における全圧力 (atm)
- $R$ : 気体定数 (82.1 cm<sup>3</sup>/mol·K)
- $x_i$ : 原液相における i 種の物質のモル分率
- $M^{HC}$ : 原液相の全モル数 (mol)
- $y_i$ : 間隙水に溶解している相の i 種のモル分率
- $M_i^{H_2O}$ : 間隙水のモル数 (mol)
- $k_i$ : i 種の物質の吸着率平衡定数
- $M_{soil}$ : 汚染土の乾燥重量 (g)
- $M_{w,H_2O}$ : 水のモル重量 (18g/mol)

右辺第1項が、ガス中に存在する化学種の量、第2項、第3項、第4項はそれぞれ原液相中、土壤水中、土壤吸着相中の化学種の量を表している。

ガス相は理想気体、原液相が理想混合相として扱って、 $x_i$ に関する方程式(7)を導く。

$$Z_i P = x_i P_i^V = \alpha_i y_i P_i^V = C_i RT \quad (6)$$

$$x_i \left\{ \frac{P_i^V \epsilon V}{RT} + M^{HC} + \frac{M_i^{H_2O}}{\alpha_i} + \frac{K_i M_{soil}}{\alpha_i M_{w,H_2O}} \delta(M_i^{H_2O}) \right\} = M_i \quad (7)$$

$$\sum x_i = \sum M_i^{HC} / M^{HC} = 1.0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \delta(M_i^{H_2O}) &= 0 & \text{if } M_i^{H_2O} &= 0 \\ \delta(M_i^{H_2O}) &= 1 & \text{if } M_i^{H_2O} &> 0 \end{aligned}$$

ここに、

$P_i$ : i 種の物質の蒸気圧 (atm)

$\alpha_i$ : 水中における i 種の物質の活動係数

式(7)と(8)を、 $M^{HC}$ 、 $\epsilon$ を変数とするニュートン・ラプソン法を用いて解く。

#### APPENDIX-3 ヘッドスペース法<sup>17)</sup>

鈴木らによる「地層汚染濃度の簡易測定法」を用いた。その手順を以下に示す。

- ①あらかじめ水200mlの入ったテフロンライナー付きガラス容器(500ml)に地層試料20~40gを秤量しながら入れる。
- ②ガラス容器を恒温槽(25℃)にいれ1分間強振し、試料がほぐれたのを確認して2分間静置する。
- ③ヘッドスペースガスを、ガスタイトシリンジで一定量とり、PID-GCに打ち込んで測定する。

#### APPENDIX-4 PID-GC<sup>18)</sup>

Photoionization Detector - Gaschromatographの略。

物質に高エネルギーの遠紫外線を照射することで物質はその基底状態よりもエネルギーレベルが上昇する。そして、物質は電子を放出することでイオン化する。それをイオン電流として測定する方法。シールド型遠紫外線ランプが製作されるようになって、ポータブルGCが開発され、現場での計測が容易になった。不活性ガスとメタンを除く物質で、常温またはGCで用いられる温度範囲でガス態の物質を高感度で測定できる。

#### 参考文献

- 1) 環境庁編：平成5年版 環境白書(総説)、p.52、1993年6月。
- 2) 細見正明：米国における有害廃棄物対策：スーパーファンドプログラム、廃棄物学会誌、Vol.3、No.3、pp.18-22、1992。
- 3) たとえば、環境庁編：平成6年版 環境白書(各論)、p.153、1994年6月。
- 4) 鈴木喜計、佐藤賢司、楡井久：揮発性有機塩素化合物による地質汚染浄化の実践例、生活と環境、第39巻、第9号、pp.30-42、1994。
- 5) 浦野紘平：揮発性有機化合物によるマルチコンパートメント汚染、廃棄物学会誌、Vol.6、No.1、pp.13-

- 23, 1995.
- 6) Lawrence A. Smith & Robert E. Hinchee : *In Situ Thermal Technologies for Site Remediation*, p.39, Lewis Publishers, 1992.
  - 7) 千田昌平 : 軟弱地盤改良工法, p.96, 鹿島出版会, 1982.
  - 8) 八木修身, 内山裕夫 : 揮発性有機塩素化合物の微生物による分解, 除去, 水環境学会誌, Vol.15, No.8, pp. 493-498, 1992.
  - 9) 中杉修身 : (講座) 地盤環境汚染の現状とその対策 4. 汚染物質の土中・地下水における存在形態, 土と基礎, Vol.42, No.6, p.63, 1994.
  - 10) Cary T. Chiou : A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds, *Science*, Vol. 206, 16, p.831, 1979.
  - 11) EPA/540/5-89/013, p.78, Nov. 1989.
  - 12) 松尾新一郎監修 : 特許よりみた石灰安定処理工法, p. 5, 日刊工業新聞社, 1977.
  - 13) 下田政雄 : わかりやすい土木技術-石灰安定処理工法, p.5, 鹿島出版会, 1984.
  - 14) Paul C. Johnson, Marian W. Kemblowski, and James D. Colthart : Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In-Situ Soil Venting, *GROUNDWATER* Vol. 28, No. 3, p.413, 1990.
  - 15) 土壌物理研究会編 : 土の物理学—土質工学の基礎—, p.266, 森北出版, 1980.
  - 16) 千田昌平 : 軟弱地盤改良工法, p.124, 鹿島出版会, 1982.
  - 17) 鈴木喜計ほか : 公害と対策, Vol.25, pp.1509-1511, 1989.
  - 18) 三井金属開発(株)資料 : ATD/GC/PID分析による土壌ガス調査. (1995.8.14受付)

## IN SITU CLEANUP OF VOCs CONTAMINATED COHESIVE SOIL BY LIME MIXING

Kanji HIGAKI, Takao IWASAKI, Tohru SUEOKA and Tetsuo NAGATOH

This paper involves a small scale experiment in laboratory of the lime mixing process, and an in-situ cleanup execution by DJM(Dry Jet Mixing) method with lime for contaminated cohesive soil with VOCs.

Temperature of the improved subsoil rose to about 80 °C by mixing with 100 ~ 150 kg of lime per m<sup>3</sup> of cohesive soil, and the recovery rate of contaminants came to more than 95% within two cycles of penetration-withdrawing path of mixing blade, and none of residual content were able to exceed the environmental quality standard.