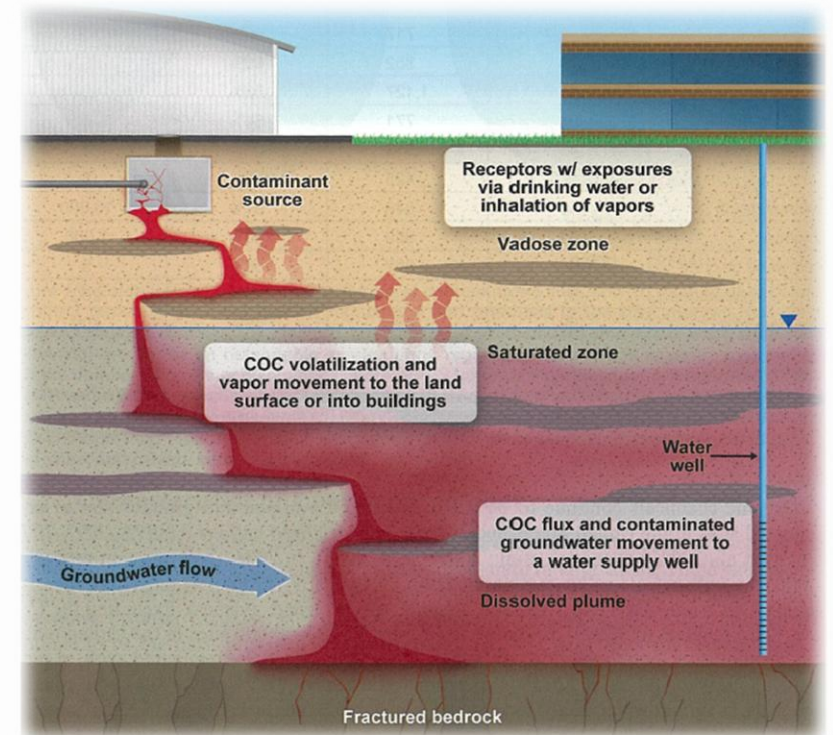
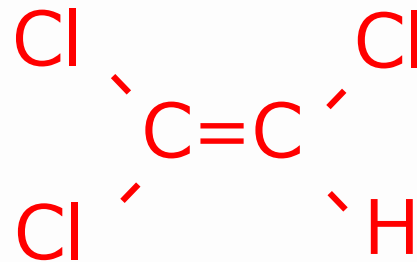


中性フェントン薬剤を使用した狭隘部の井戸注入による トリクロロエチレン汚染土壌・地下水の原位置浄化

in 鹿島建設

技術研究所 地球環境・バイオGr.

鈴木 祐麻

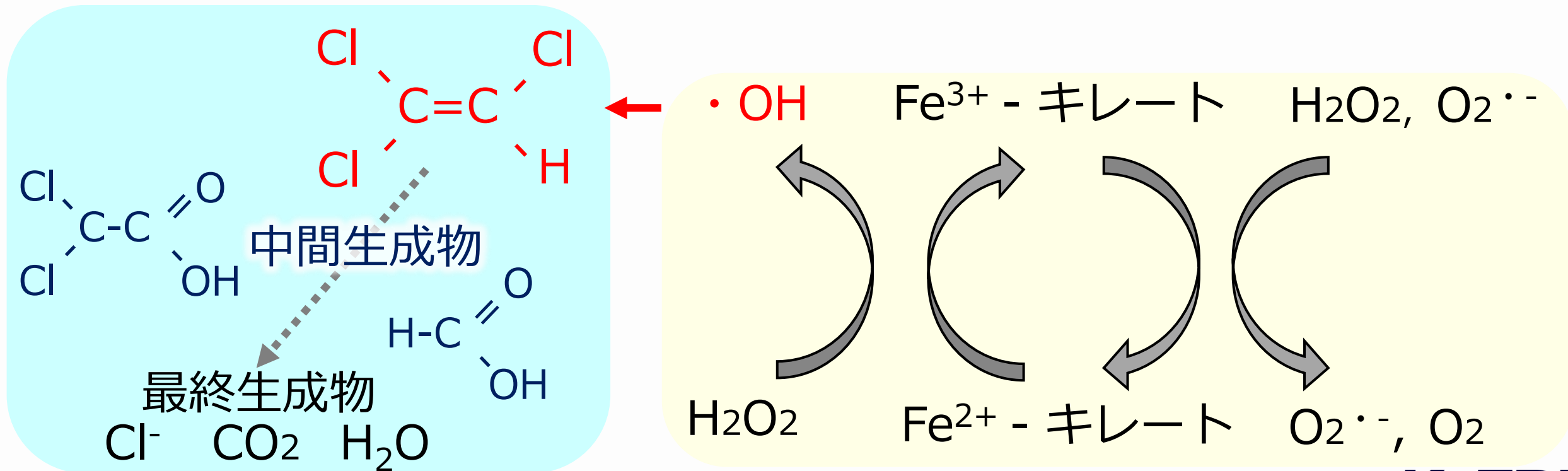


- ◆ 中性フェントンの概要
- ◆ 汚染深度の把握
 - 注入管と観測井の設置
 - 柱状図、化学組成、TCE汚染深度
- ◆ ラボバイアル試験
 - 薬剤配合と注入深度を決定
- ◆ 薬剤注入試験
 - 薬剤の注入状況
 - 地下水質モニタリング
 - ボーリングして土壌中含有量を測定
- ◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算



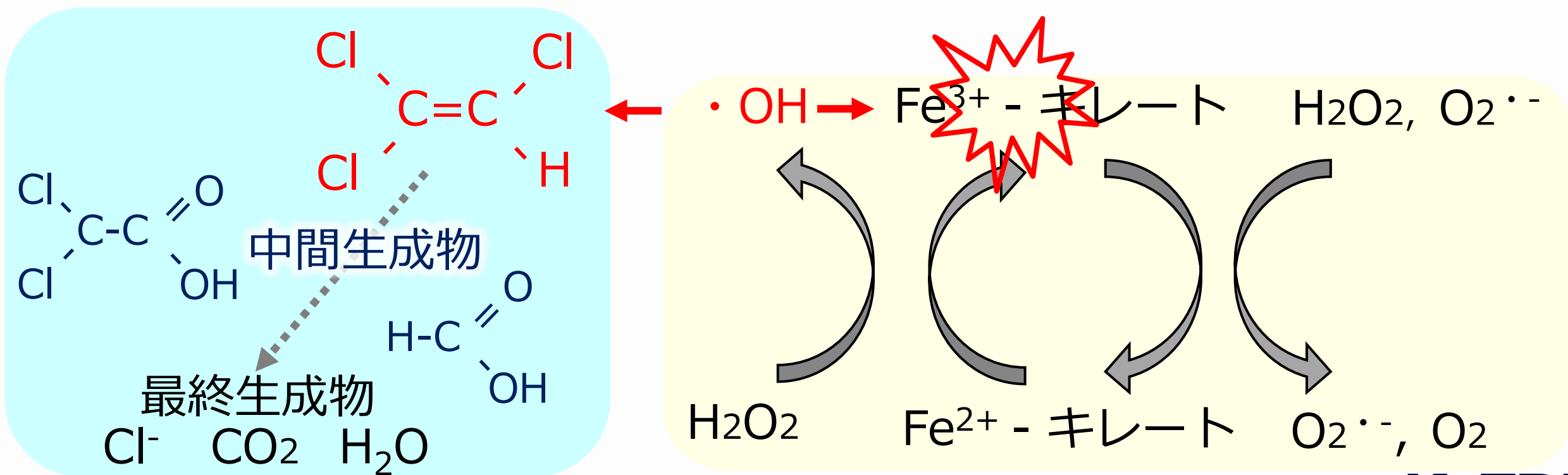
中性フェントン反応の原理

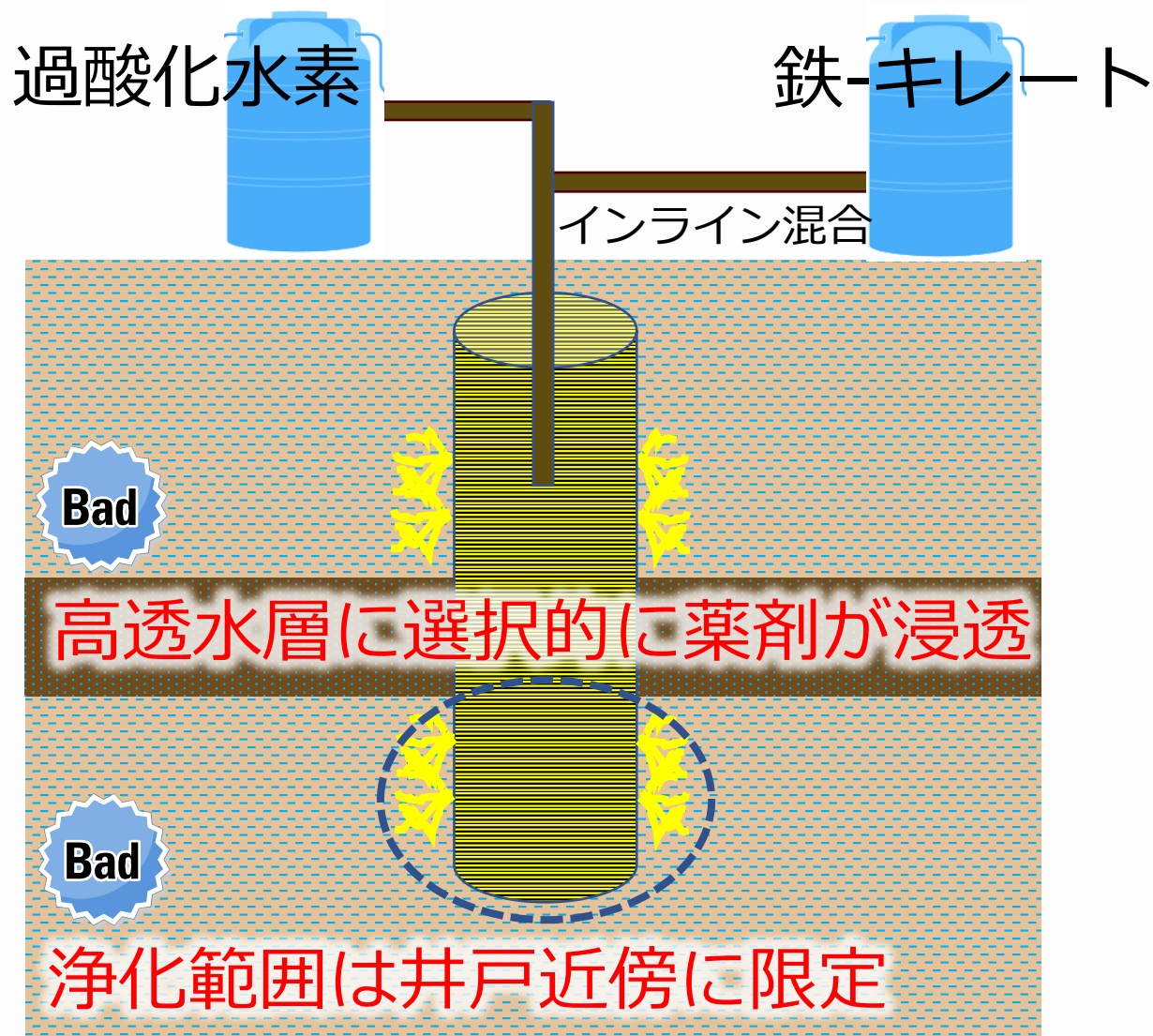
- 中性フェントン反応はキレート剤により Fe^{3+} の沈殿を抑制して、中性領域でのOHラジカルの継続的生成を可能とする。



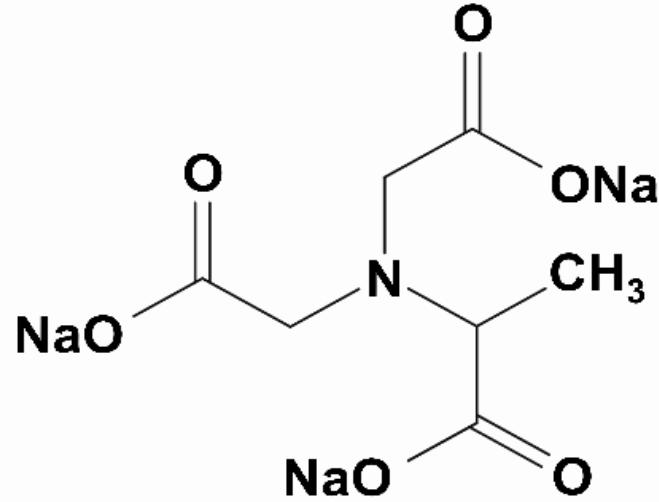
中性フェントン反応に用いる薬剤に関する課題

- 中性フェントン反応はキレート剤により Fe^{3+} の沈殿を抑制して、中性領域でのOHラジカルの継続的生成を可能とする。
- キレート剤も有機物でありVOCと同様にOHラジカルで分解される。
⇒ キレートが分解されたらOHラジカルは生成しない。

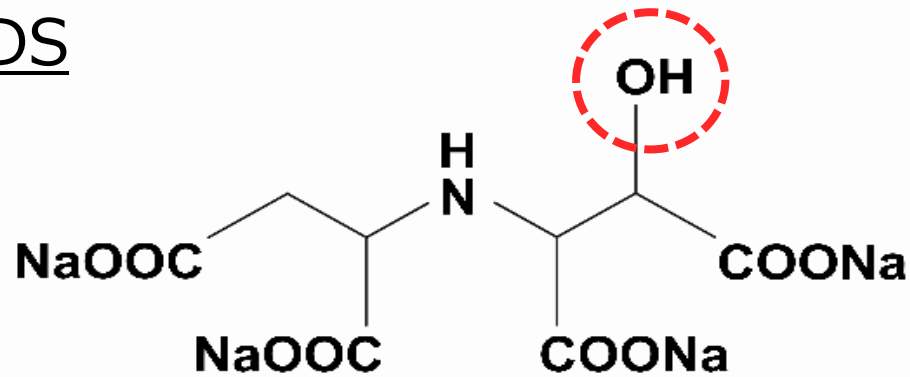




MGDA



HIDS



- 配位点が多く Fe^{3+} との錯体形成能が高い
- モル比 1 : 1 以上の Fe^{3+} を水中に保持する
- 生分解性は良分解、魚毒性 LC_{50} 2000mg/L以上
- MGDAは1時間以内に水酸化鉄が沈殿して分解停止
- HIDSは4時間後も分解が継続。水酸化鉄は沈殿しない。

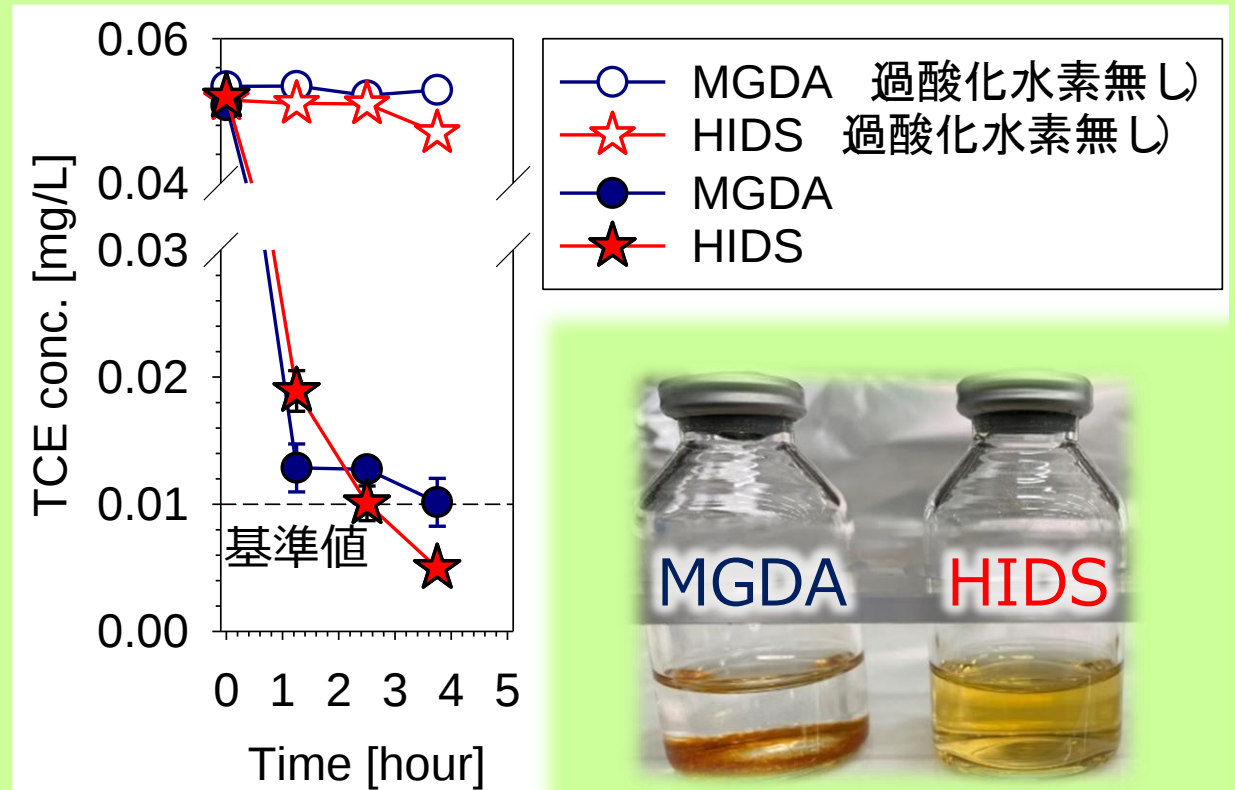
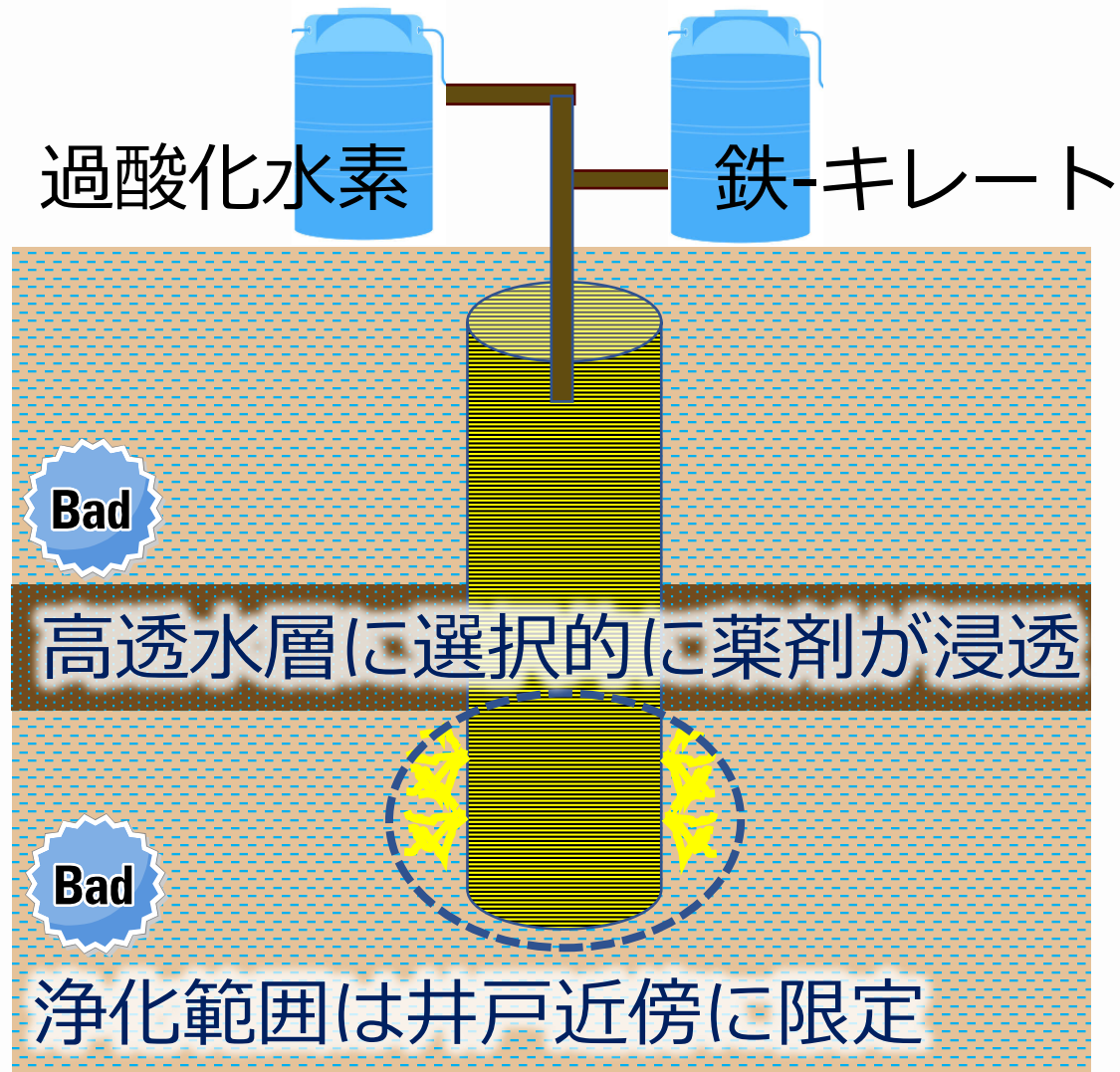


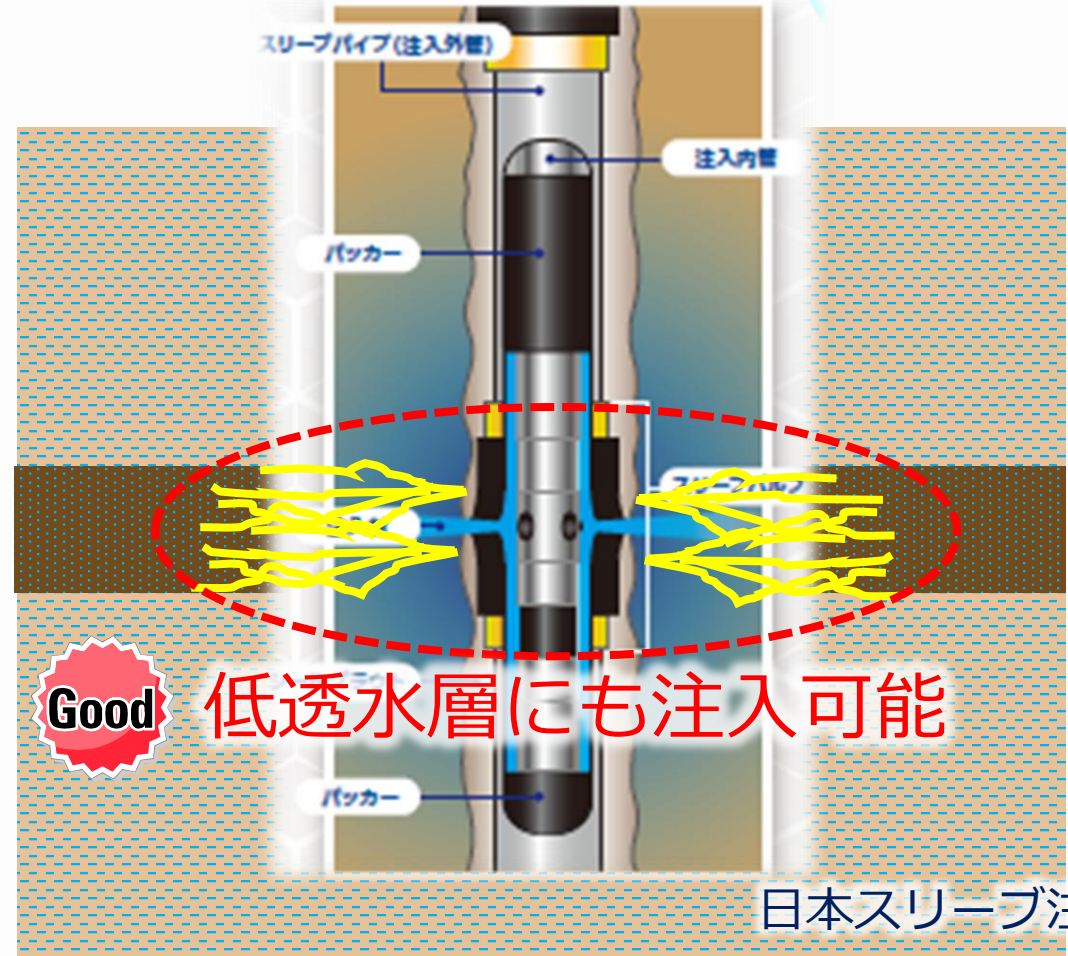
図 現場地下水を対象とした適用可能性試験の結果

工法に関する課題解決：ダブルパッカーで狙った深度に薬剤注入

7



本技術



容易に分解しないキレート剤＋ダブルパッカーの併用により、
低透水性の地盤に対しても効率よく所定の薬剤量を注入することが可能

- ◆ 中性フェントンの概要
- ◆ 汚染深度の把握
 - 注入管と観測井の設置
 - 柱状図、化学組成、TCE汚染深度
- ◆ ラボバイアル試験
 - 薬剤配合と注入深度を決定
- ◆ 薬剤注入試験
 - 薬剤の注入状況
 - 地下水質モニタリング
 - ボーリングして土壌中含有量を測定
- ◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算



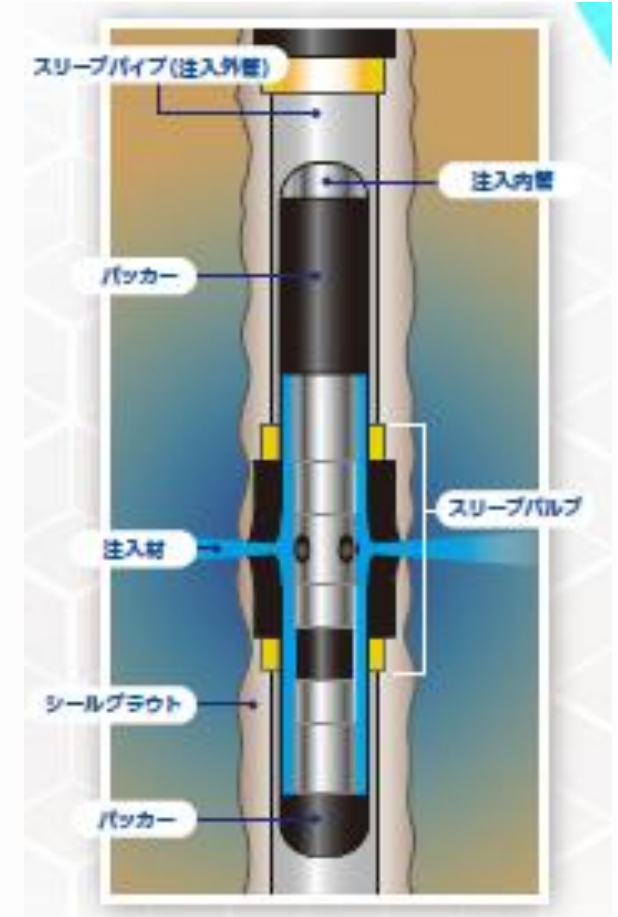
注入管と観測井の設置

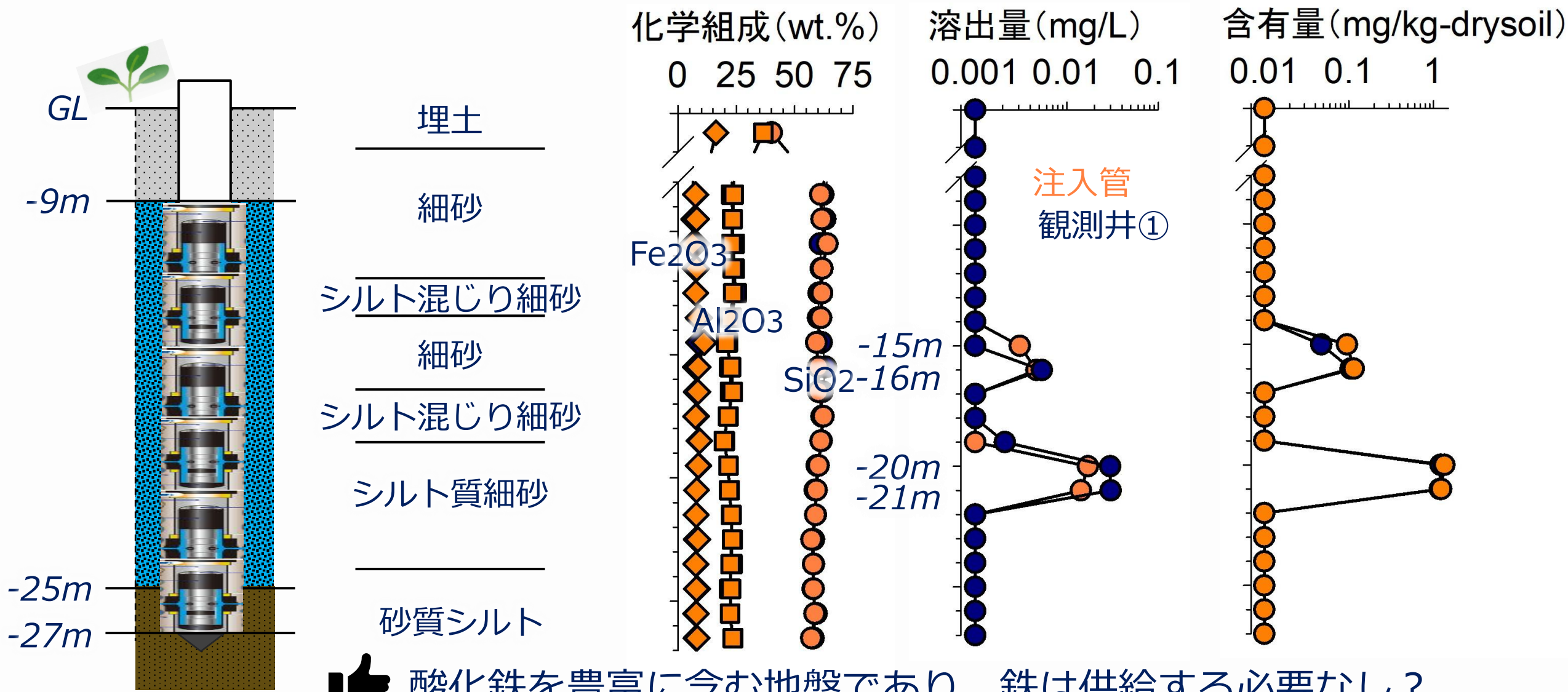
新設観測井
スリットは-9m ~ -25m

新設注入管

新設観測井

新設観測井





- ◆ 中性フェントンの概要
- ◆ 汚染深度の把握
 - 注入管と観測井の設置
 - 柱状図、化学組成、TCE汚染深度
- ◆ ラボバイアル試験
 - 薬剤配合と注入深度を決定
- ◆ 薬剤注入試験
 - 薬剤の注入状況
 - 地下水質モニタリング
 - ボーリングして土壌中含有量を測定
- ◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算



酸化薬剤濃度決定フロー

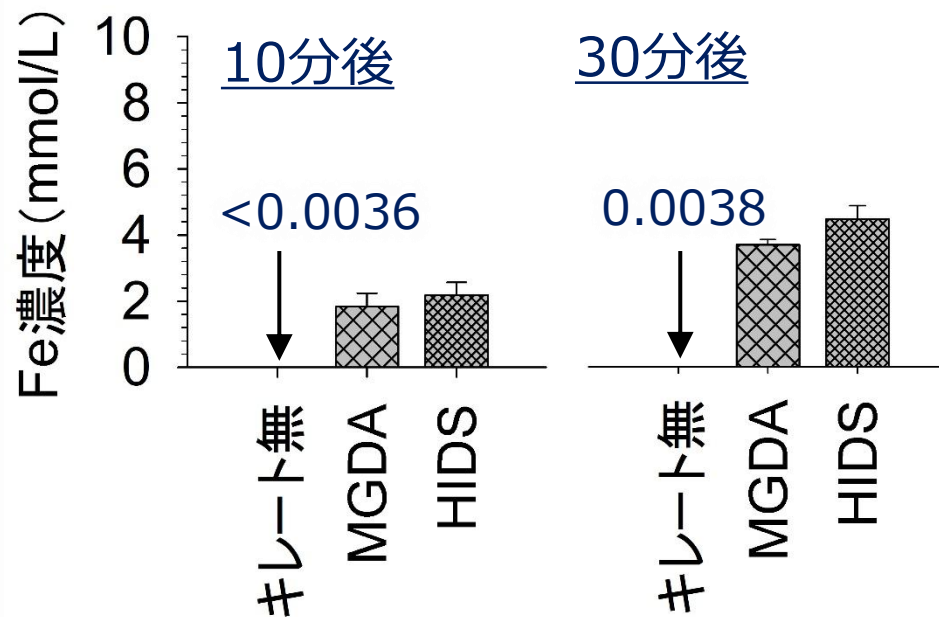
1. 酸化薬剤濃度を決定する土壌は？ ⇒ GL-20.5mの土壌
2. 鉄を地上から注入するか地盤に含まれる鉄を利用するか？
⇒ キレートにより数mmolFe/L溶出すれば注入不要
3. MGDAとHIDSでキレート剤と過酸化水素の濃度がTCE分解率に与える影響を評価

		キレート (mmol/L)		
		2.0	5.0	10
過酸化水素 (mmol/L)	500			
	750		目標分解率 90%	
	1000			

- ※ 土壌：地下水 = 5g : 2.5mL
- ※ 1.3mg/kg-drysoilとなるようにTCEを注入
- ※ キレート剤0.5mLを注入
- ※ 過酸化水素0.5mLを注入
- ※ 左図の薬剤濃度はキレート剤と過酸化水素が混合した後の濃度
- ※ pHは6.2~6.5になるように調整

4. GL-15.5mの細砂でTCE分解効果確認。重金属類の溶出確認

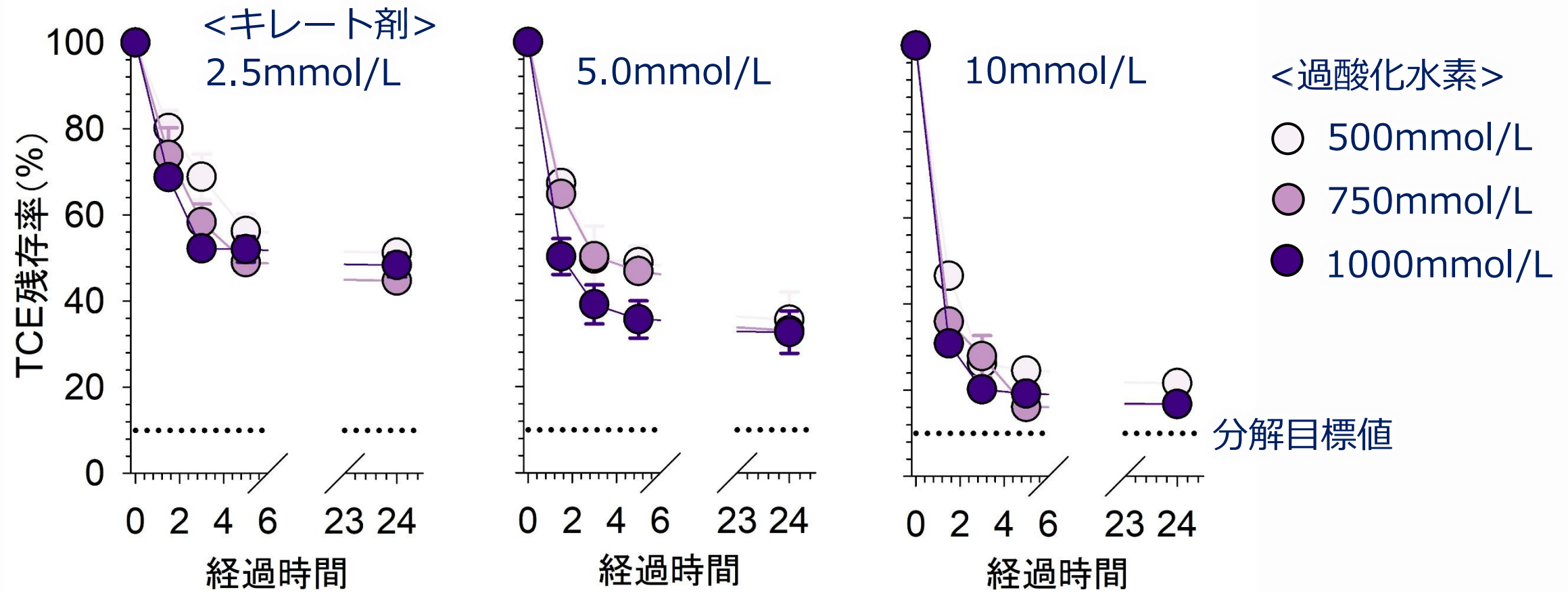
- ① GL-20.5mの乾燥土壌5g+地下水5mL
- ② MGDAあるいはHIDSを10mmol/Lとなるようにスパイク
- ③ 10分後あるいは30分後に0.45 μ mのシリンジフィルターでろ過
- ④ 比色分析（パックテスト）で溶存総Feを測定



➡ 10mmol/Lのキレート剤を入れれば、30分で3.7~4.5mmol/LのFeを溶解可能

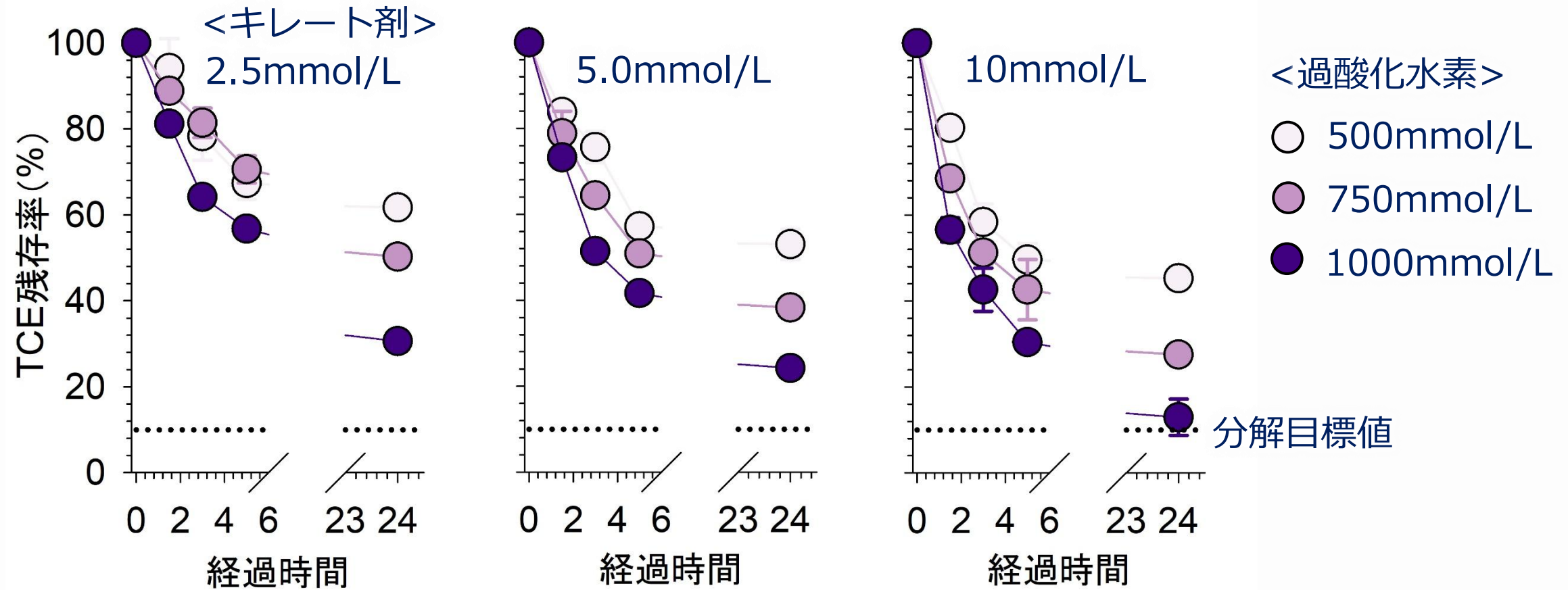
👍 地盤中の鉄を利用すれば急激な過酸化水素の分解（酸素発生）が抑制可能。ダブルパッカー内で酸素が大量発生する心配も無し

➡ 鉄は外部から供給しないことを決定



👉 MGDAは過酸化水素濃度の影響は小、キレート剤濃度の影響が大
3時間でほぼ反応終了する

👍 キレート剤濃度10mmol/L では1.5時間で70%分解する



➡ **MGDA HIDSは過酸化水素濃度の影響は小 大、キレート剤濃度の影響が大 小**
~~3時間でほぼ反応終了する~~ 5時間後も反応が持続

➡ キレート濃度10mmol/L では1.5時間で~~70%分解する~~ 40%しか分解しない

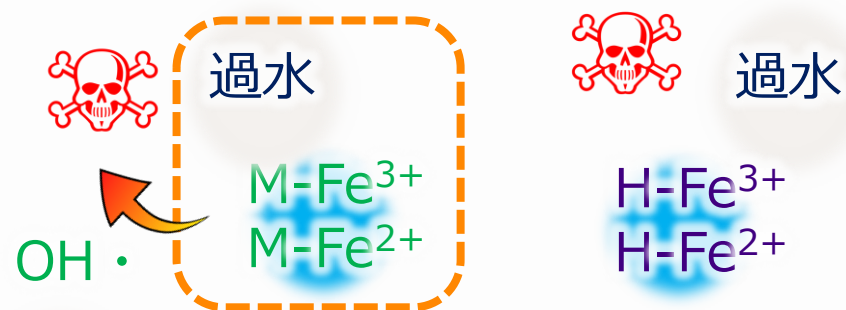
3. 分解率を改善するため各キレート剤の特徴を考察

16

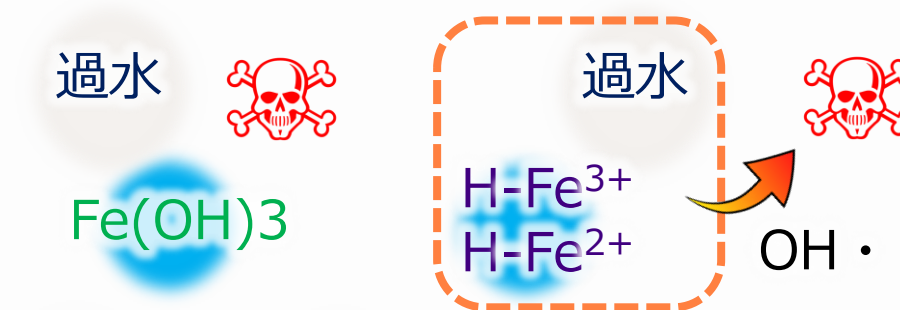
	キレート濃度の影響	効果持続性	TCE1.5h分解	24h後TCE残存
MGDA	大きい	× 3h以内	○ 70%	× 17%
HIDS	小さい	○ 5h以上	× 40%	× 13%

👉 混ぜたらお互いの長所を生かしあって分解率が向上するのでは？
濃度の影響が大きいMGDAが7.5mmol/L、影響が小さいHIDSは2.5mmol/L

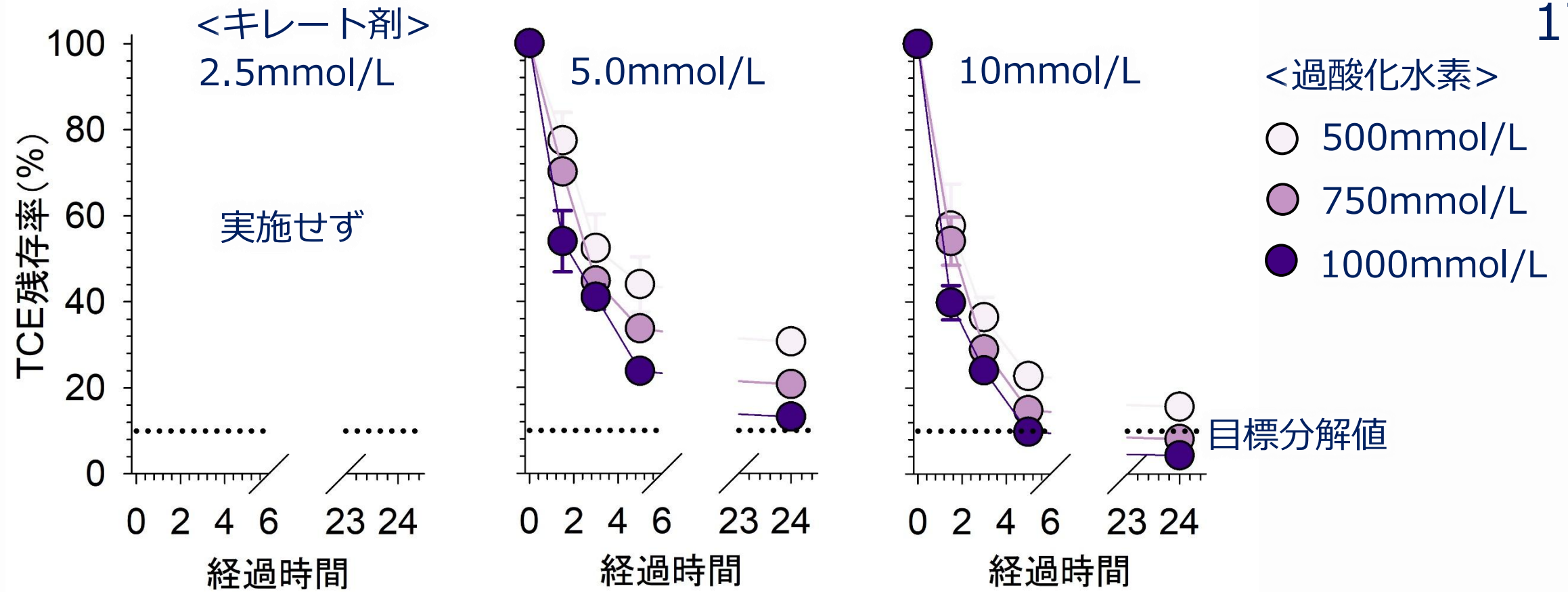
👉 0~3hはMGDAが活躍



👉 3h以降はHIDSが活躍



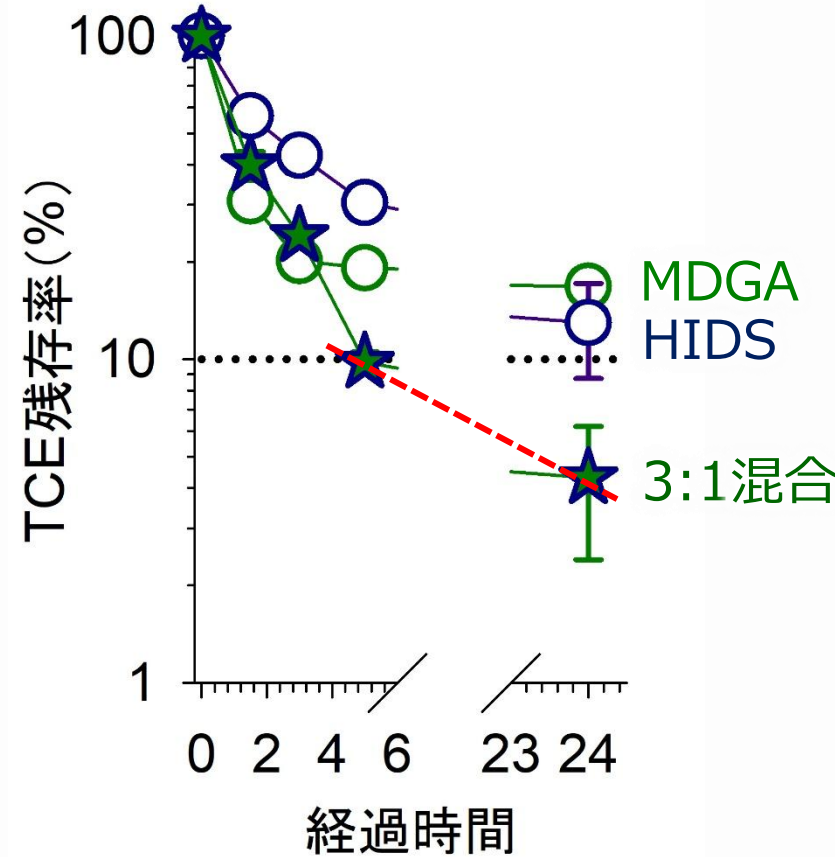
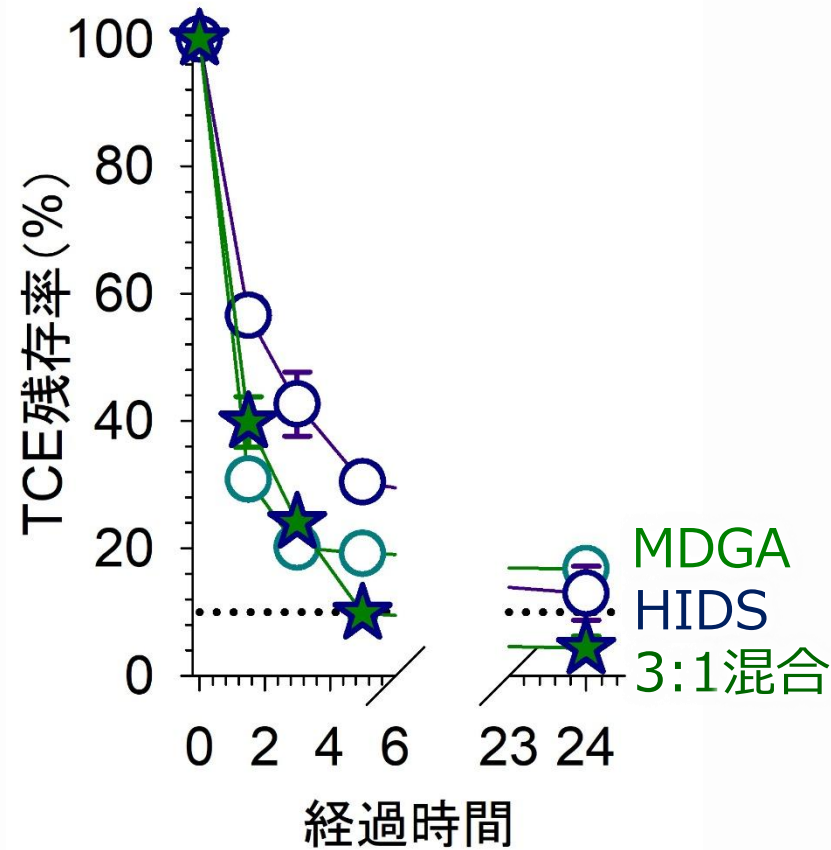
3. キレート剤濃度と過酸化水素濃度の影響 : MGDA:HIDS=3:1



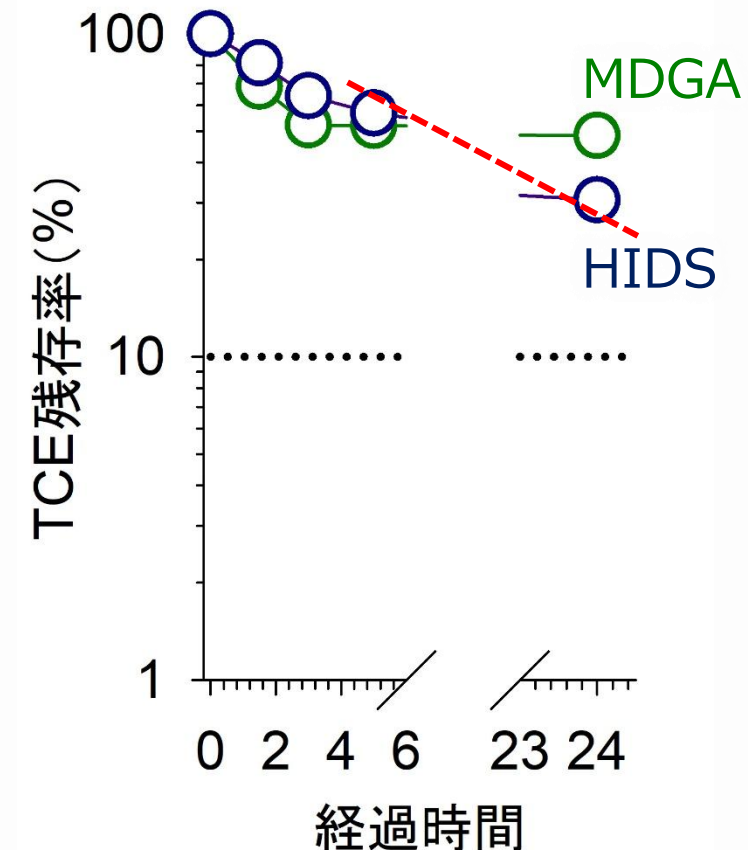
👍 混合キレート剤を用いることで、MGDAの欠点（反応時間3h以下）もHIDSの欠点（初期TCE分解速度が遅い）を改善することができた

👍 目標分解値90%を満たすことができた

<キレート剤 10mmol/L>



<キレート剤 2.5mmol/L>



過酸化水素や鉄の挙動などを無視した単純な分析だが、期待したメカニズムでTCE分解率の改善効果が得られていることが確認できた

酸化薬剤濃度決定フロー

1. 酸化薬剤濃度を決定する土壌は？ ⇒ GL-20.5mの土壌
2. 鉄を地上から注入するか地盤に含まれる鉄を利用するか？
⇒ キレートにより数mmolFe/L溶出すれば注入不要
3. MGDAとHIDSでキレート剤と過酸化水素の濃度がTCE分解率に与える影響を評価

		キレート (mmol/L)		
		2.0	5.0	10
過酸化水素 (mmol/L)	500			
	750		目標分解率 90%	
	1000			

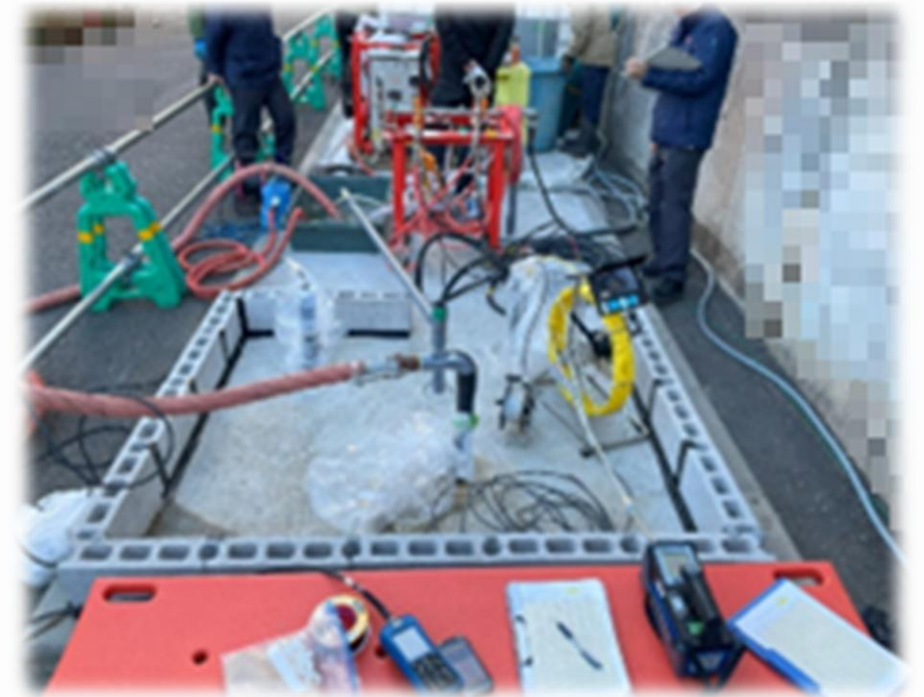
- ※ 土壌：地下水 = 5g : 2.5mL
- ※ 1.3mg/kg-drysoilとなるようにTCEを注入
- ※ キレート剤0.5mLを注入
- ※ 過酸化水素0.5mLを注入
- ※ 左図の薬剤濃度はキレート剤と過酸化水素が混合した後の濃度
- ※ pHは6.2~6.4になるように調整

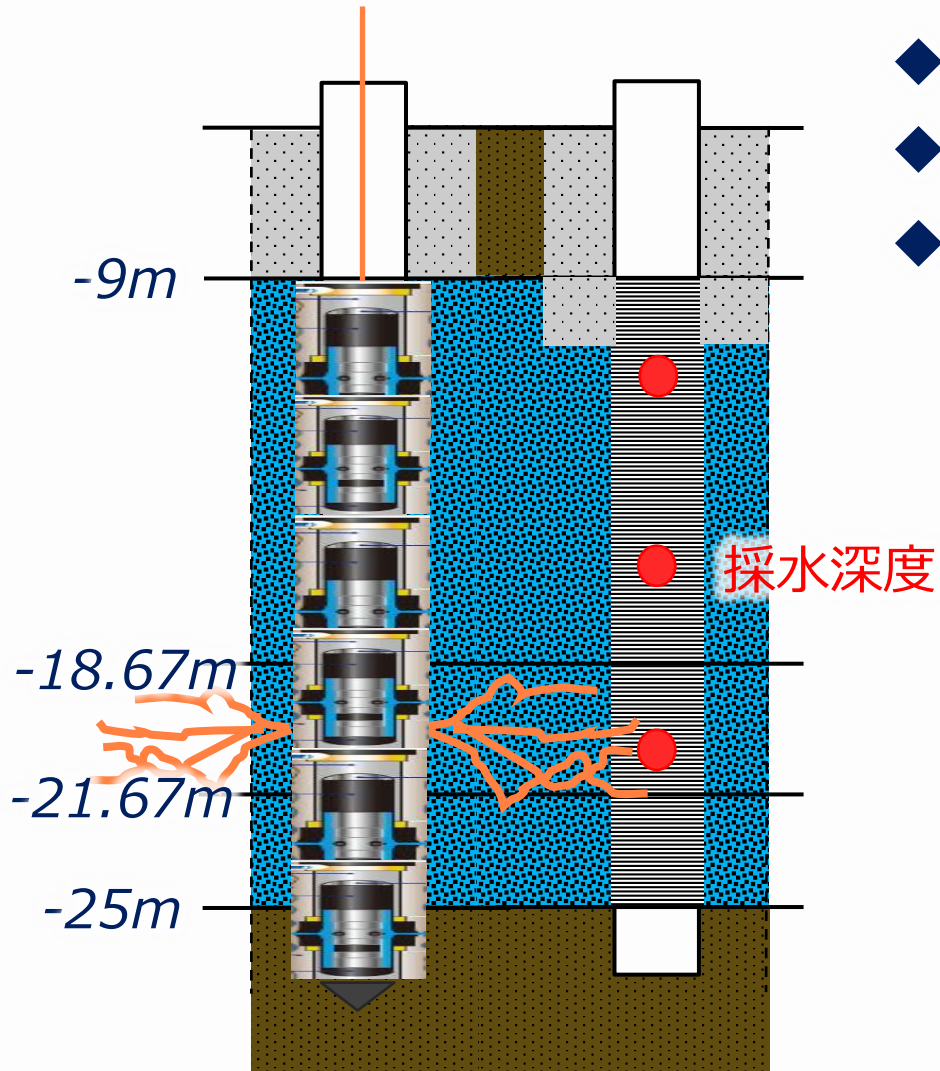
4. GL-15.5mの細砂でTCE分解効果確認。重金属類の溶出確認



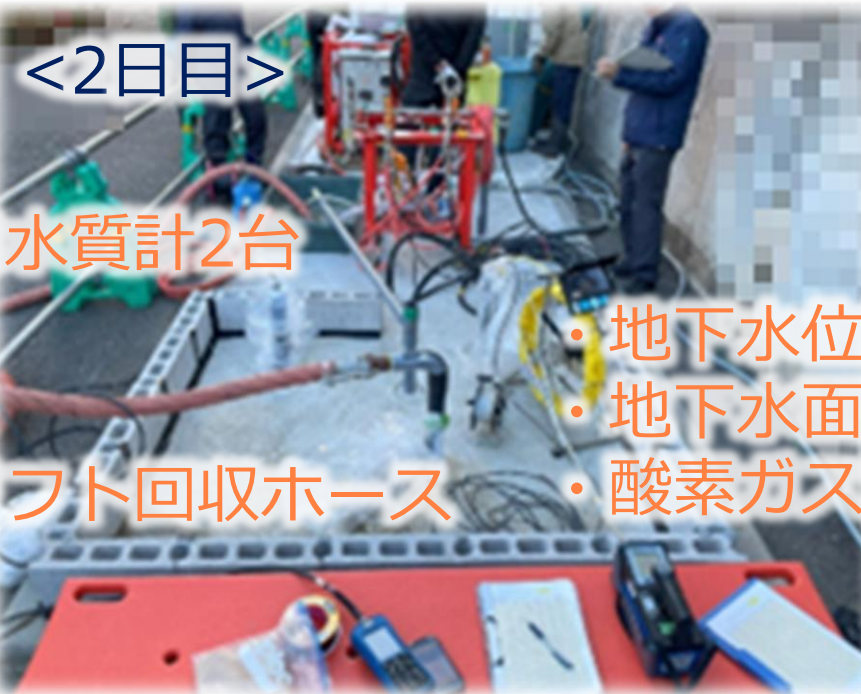
GL-15.5mの土壌でCdの溶出が基準超過したため、注入はGL-18~21mに限定

- ◆ 中性フェントンの概要
- ◆ 汚染深度の把握
 - 注入管と観測井の設置
 - 柱状図、化学組成、TCE汚染深度
- ◆ ラボバイアル試験
 - 薬剤配合と注入深度を決定
- ◆ 薬剤注入試験
 - 薬剤の注入状況
 - 地下水質モニタリング
 - ボーリングして土壌中含有量を測定
- ◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算





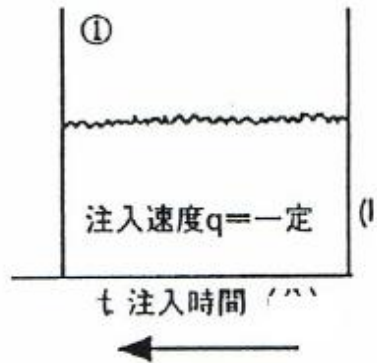
- ◆ 注入を3mに限定して酸素発生量とCd溶出量を低減
- ◆ -18.67m～-21.67mまで33cm間隔・4L/分で注入
- ◆ 1日目は-18.67m～-20.33mまで120Lずつ注入
- ◆ 2日目は-20.33m～-21.67mまで120Lずつ注入し、その後40Lずつ全ての深度に追注入



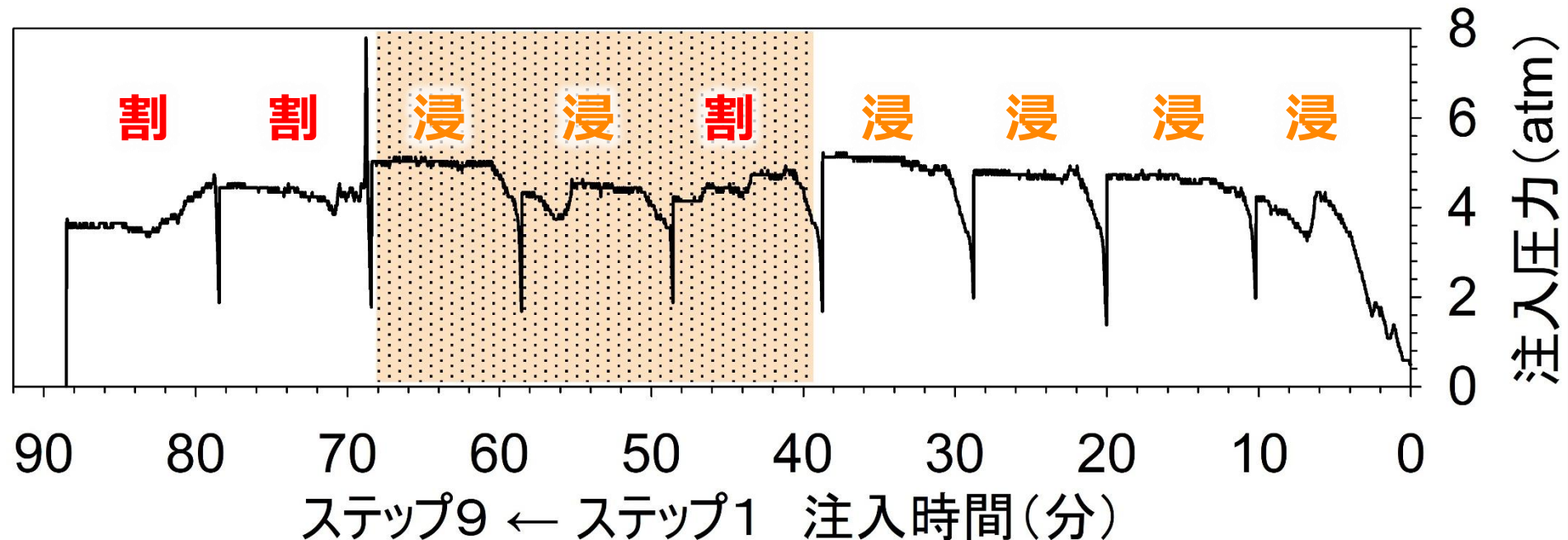
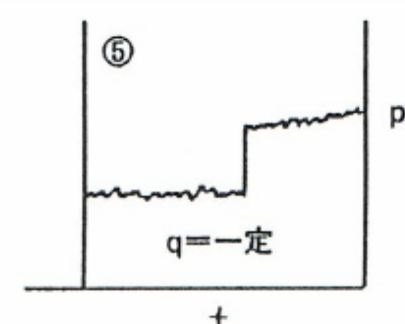
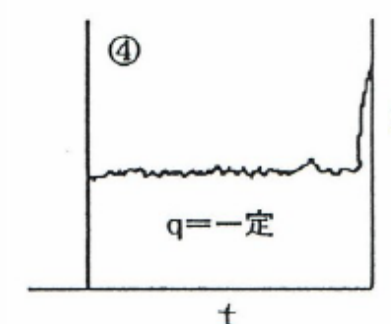
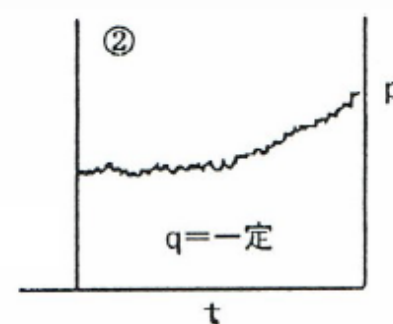
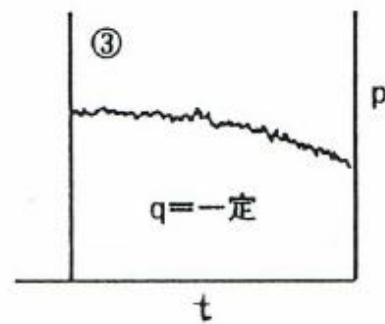
- <2日目>
- ・多項目水質計2台
 - ・地下水位計
 - ・地下水面観察カメラ
 - ・エアリフト回収ホース
 - ・酸素ガス濃度 (GL-4m)



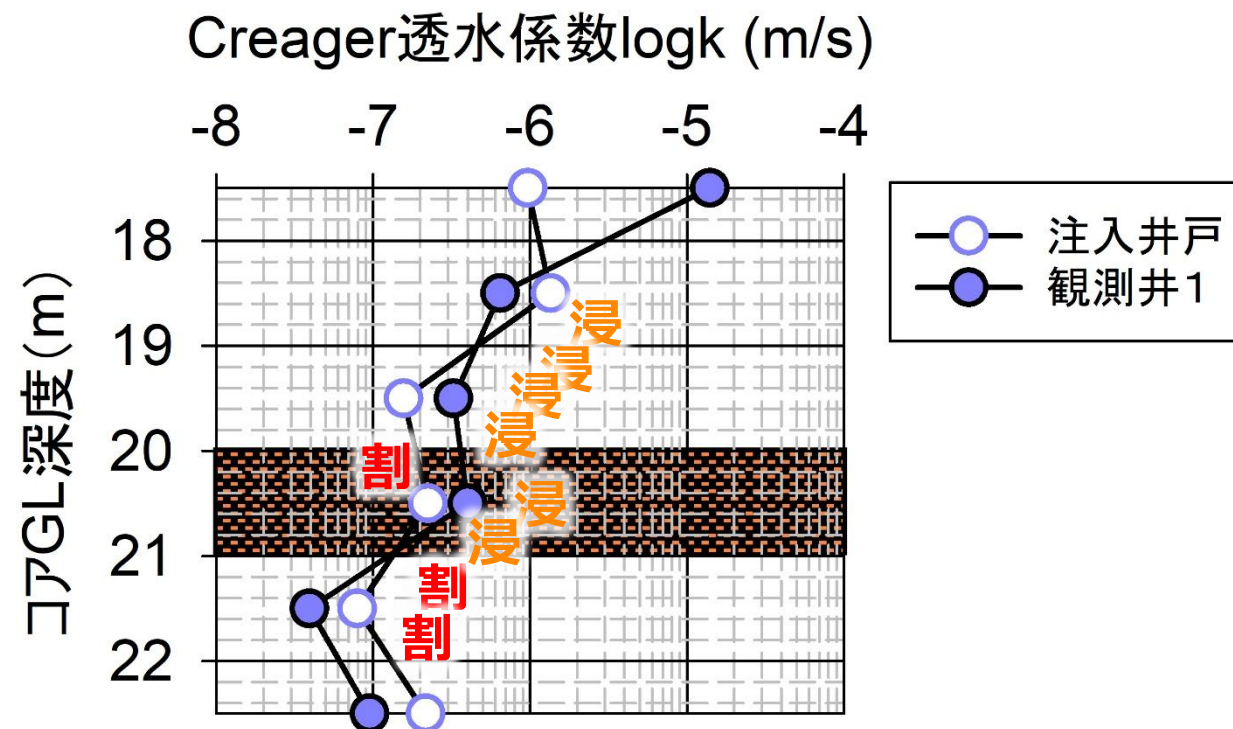
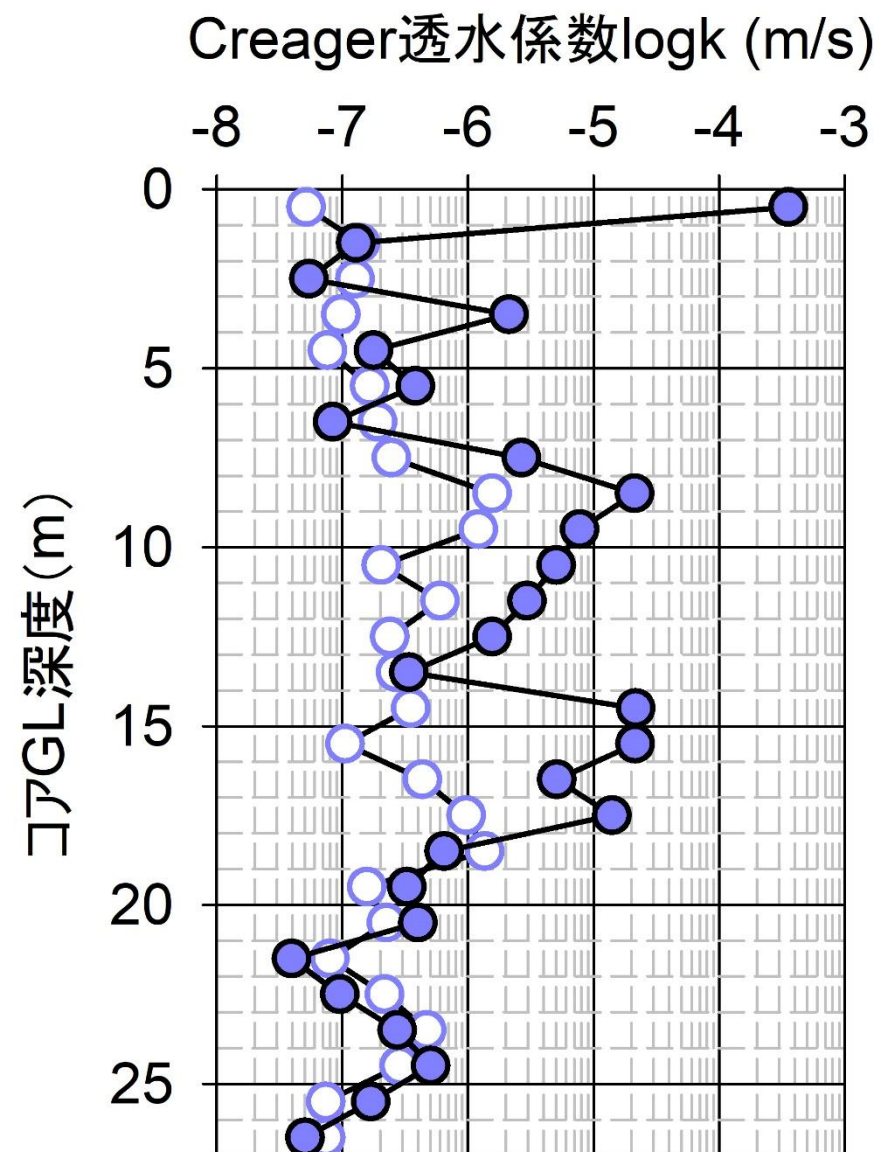
◆ 浸透注入



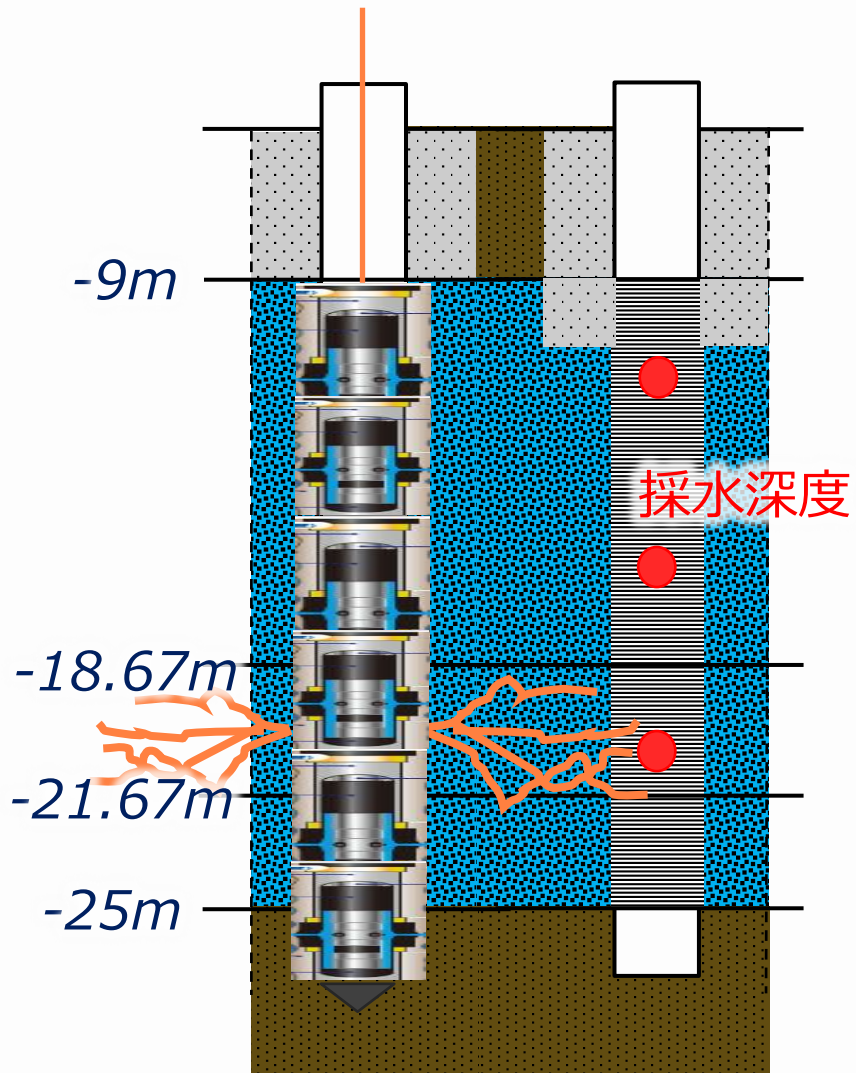
◆ 割裂注入



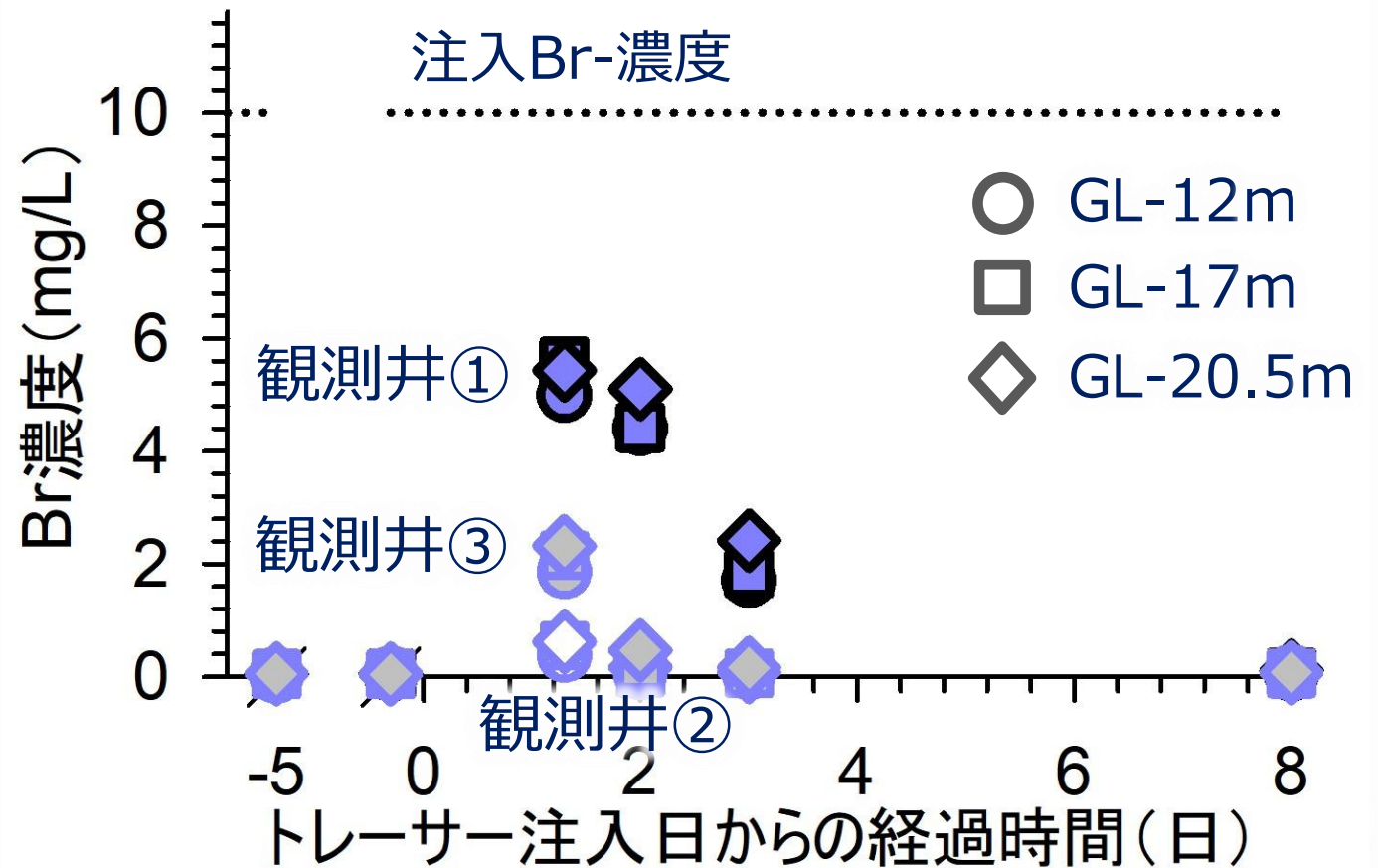
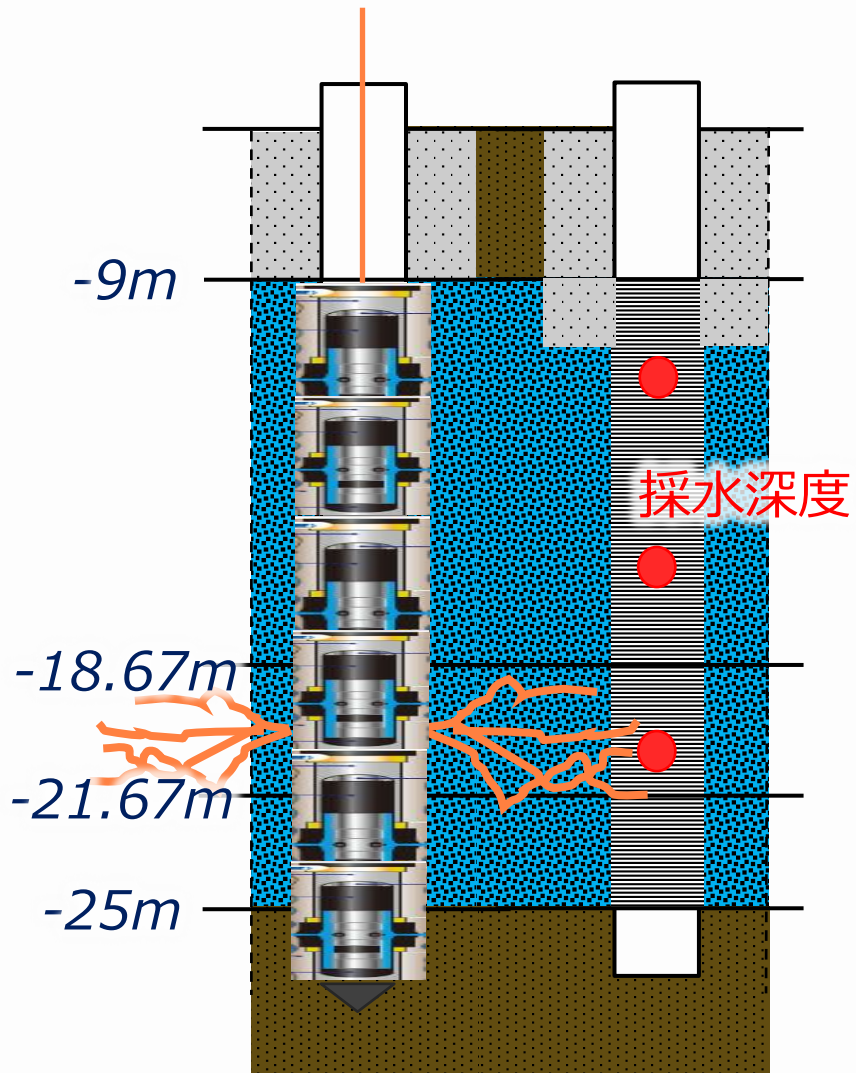
薬剤注入試験：浸透注入が可能な土壌透水係数の範囲



- ☞ 透水係数 $>5 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ の地盤では浸透注入を示唆
- ☞ 透水係数 $<5 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ では割裂注入
→注入速度を4L/分より下げる必要がある

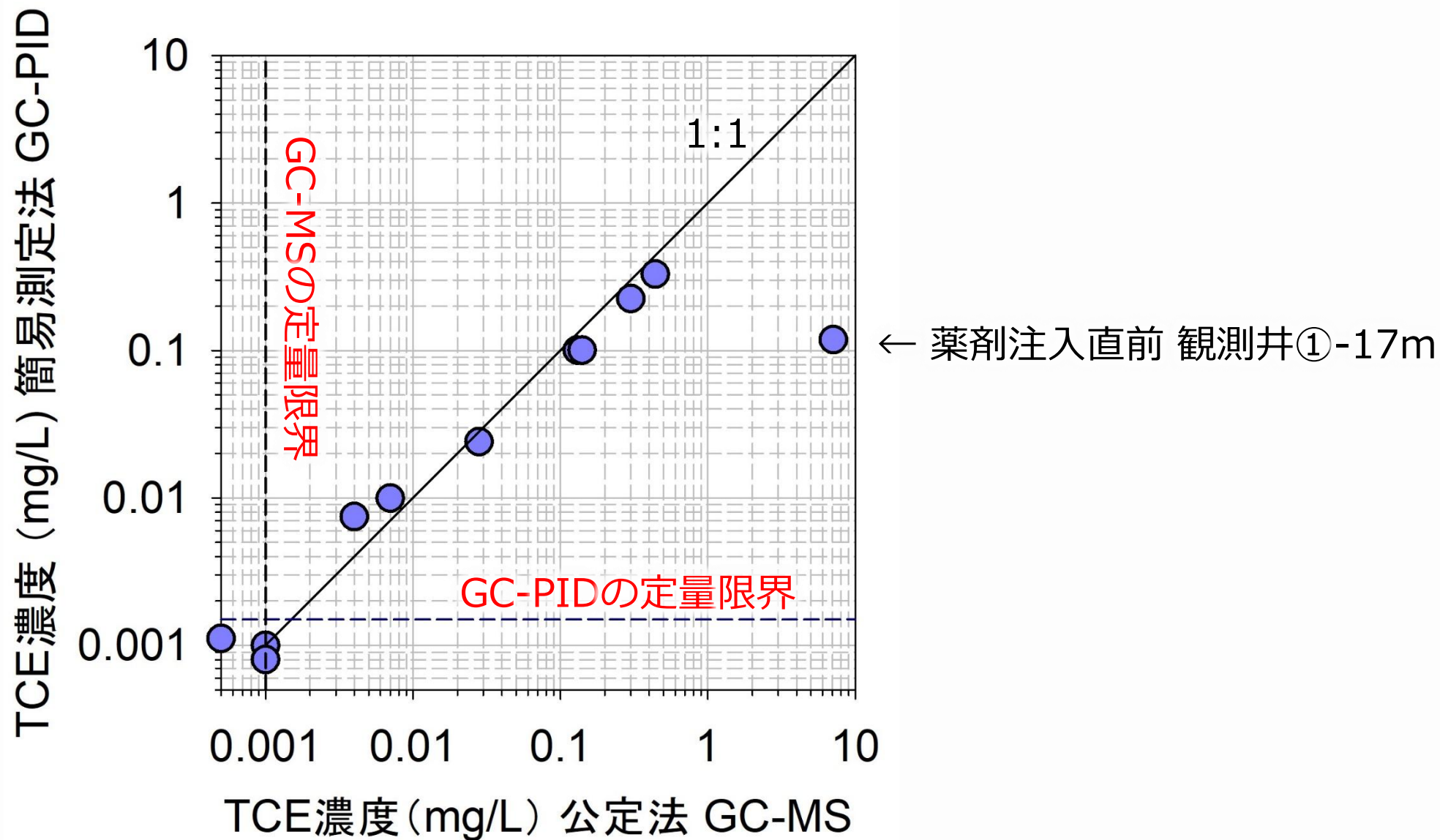


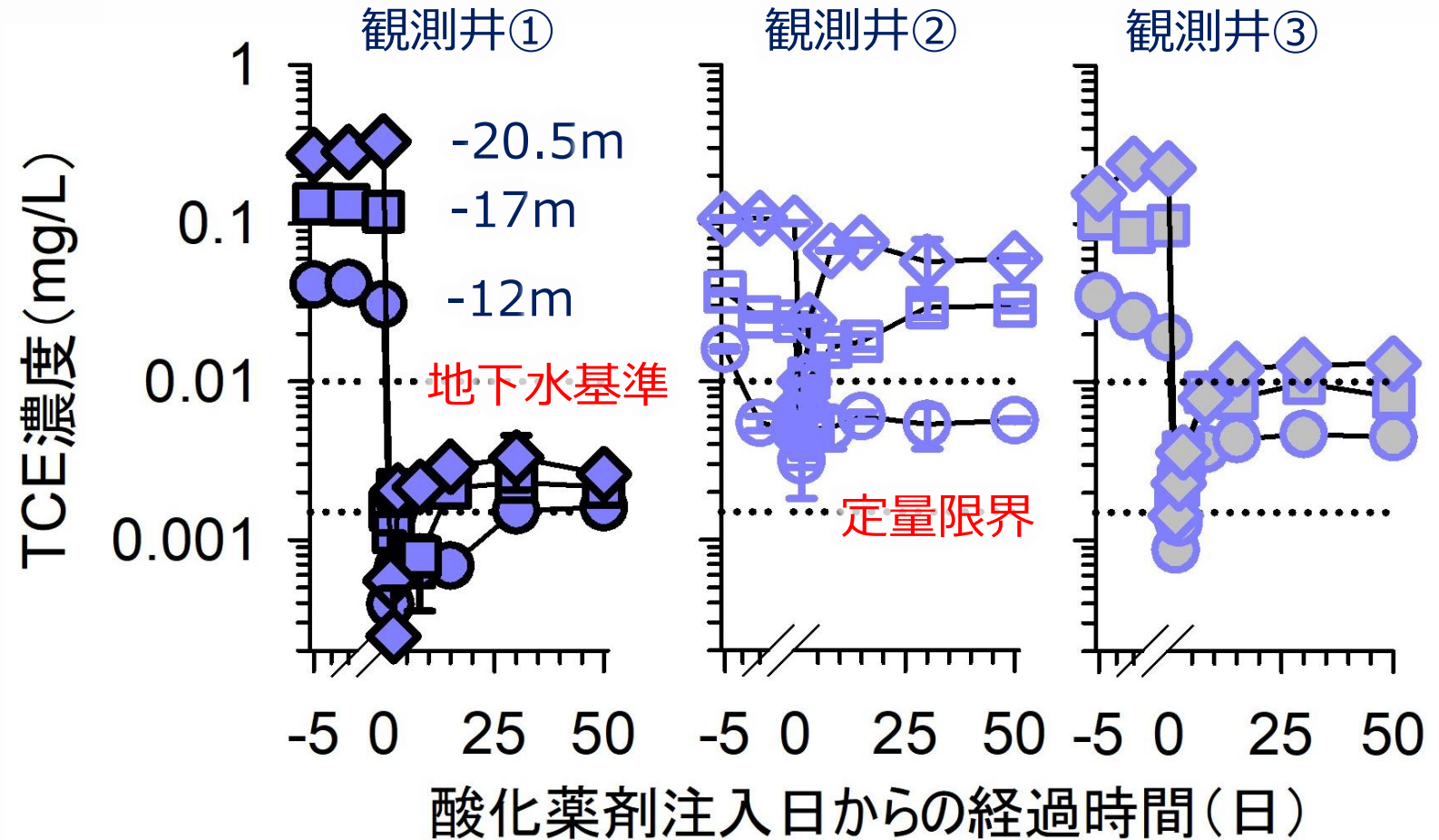
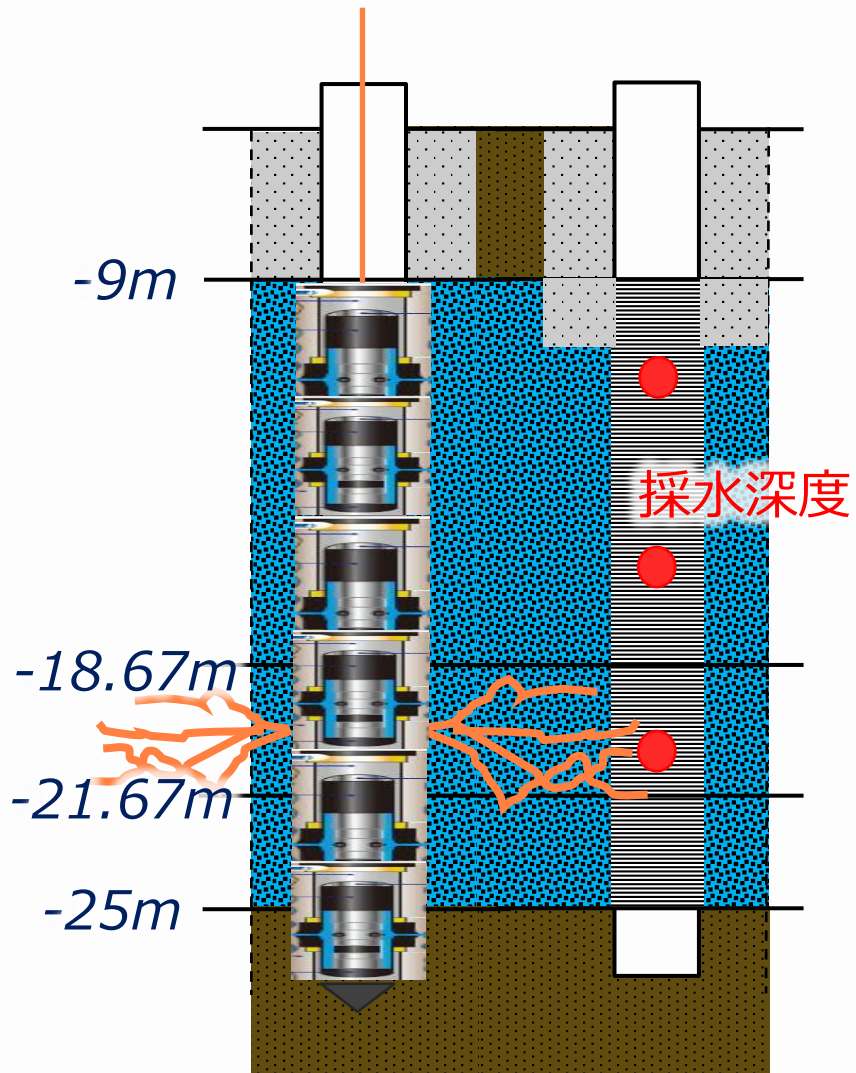
6/9ステップで浸透注入できているが酸化薬剤はどのくらい各観測井に到達しているのか？



酸化薬剤の到達率 観測井② < ③ < ①
 観測井①への到達率は約60%

環境計量証明機関との比較

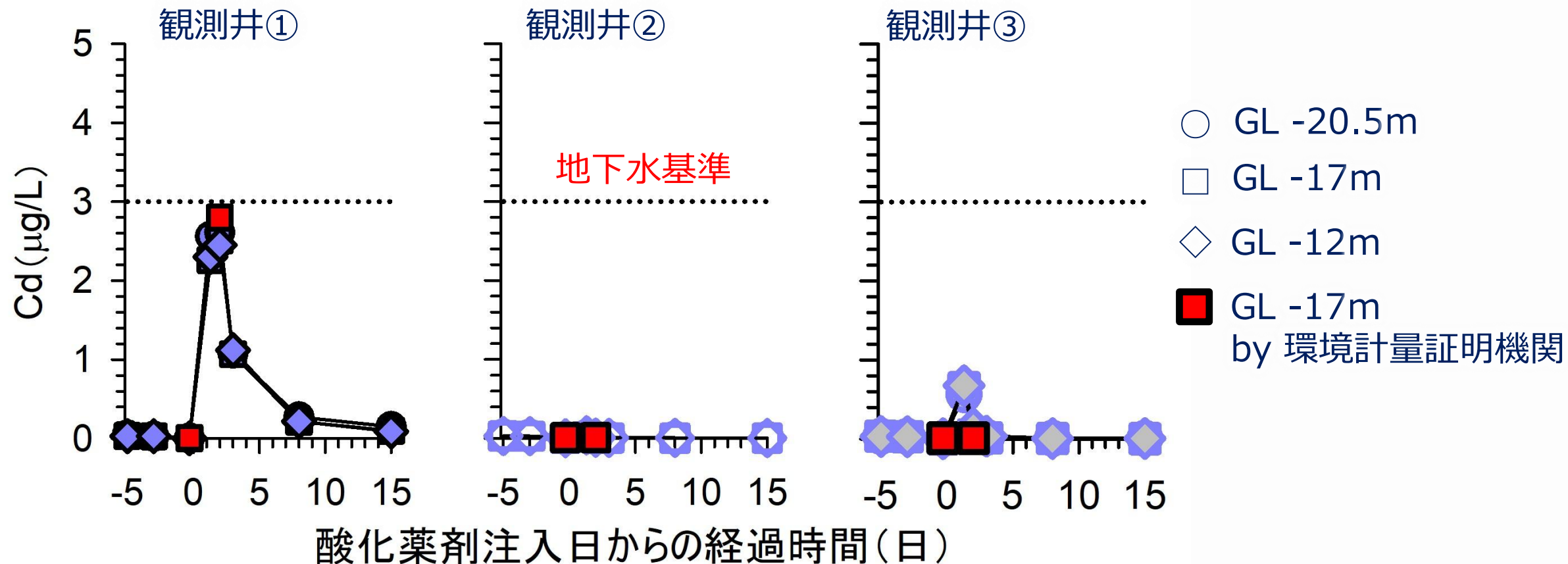




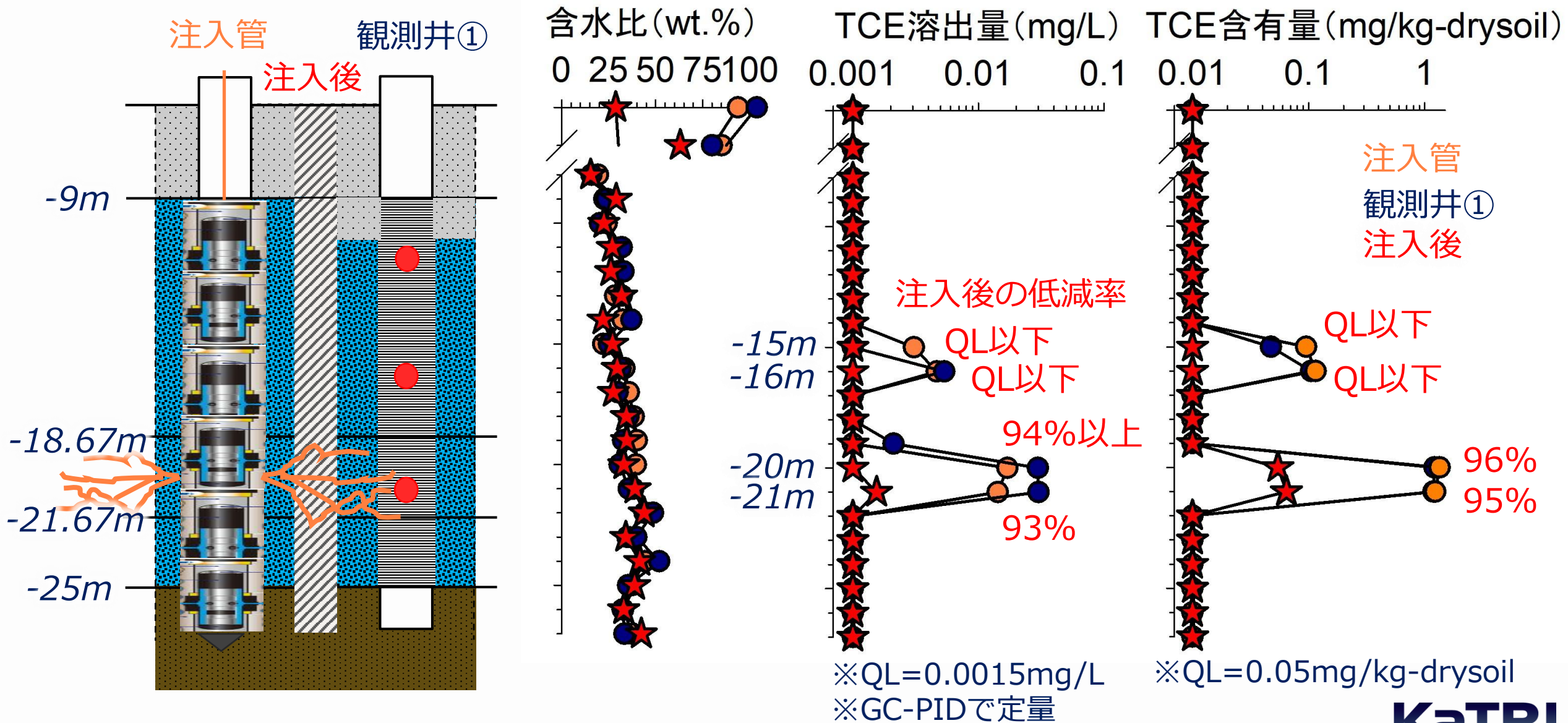
TCE濃度の低減率

観測井② (1log) < ③ (1log~2log) < ① (>2log)

薬剤注入試験：観測井の深度別Cd濃度

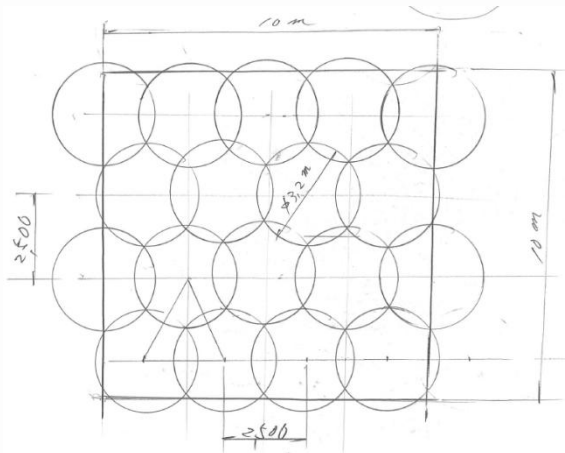
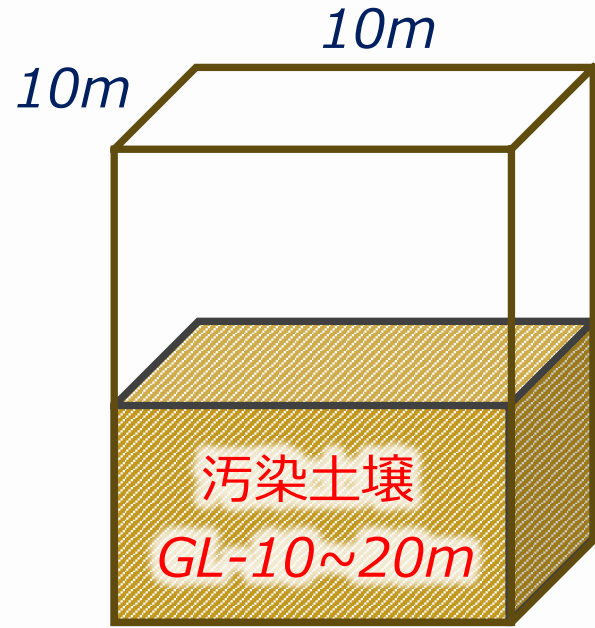


➡ Cd濃度は酸化薬剤の到達率の順番と同じ（観測井② < ③ < ①）
 生分解性キレート剤との錯体形成が要因であるために数日以内に低下
 深度を限定して注入したことが幸いして基準値0.003mg/L(3ug/L)を超過せず



- ◆ 中性フェントンの概要
- ◆ 汚染深度の把握
 - 注入管と観測井の設置
 - 柱状図、化学組成、TCE汚染深度
- ◆ ラボバイアル試験
 - 薬剤配合と注入深度を決定
- ◆ 薬剤注入試験
 - 薬剤の注入状況
 - 地下水質モニタリング
 - ボーリングして土壌中含有量を測定
- ◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算





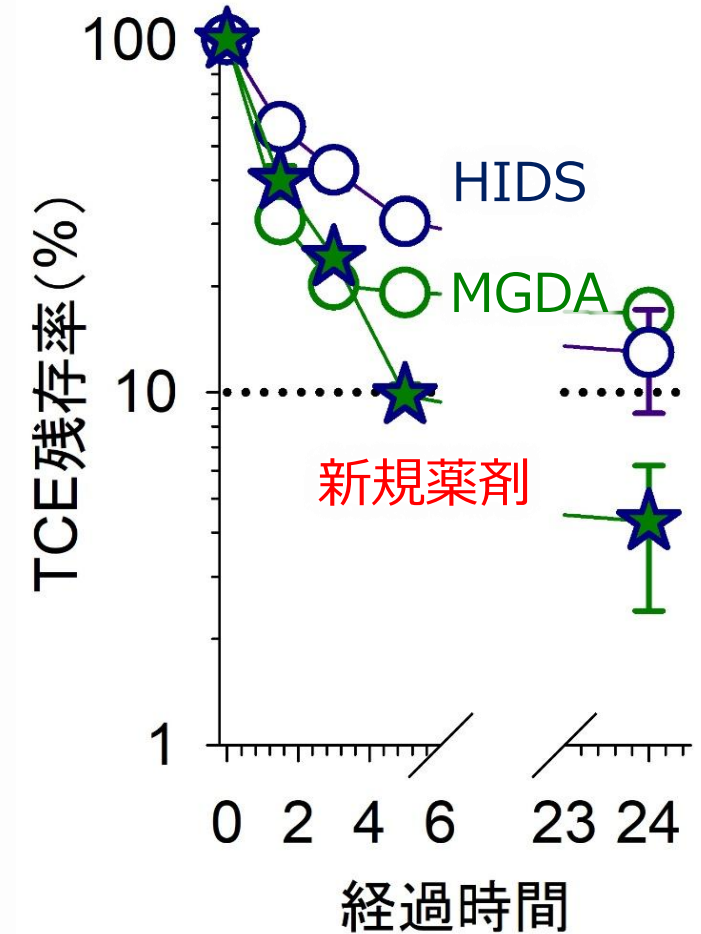
◆ 共通条件： 土壌有効間隙率20%, 注入速度(6L/分)

◆ 従来技術

- ・ 従来薬剤MGDAを使用
- ・ 注入回数2回
- ・ 影響径1.7m（=30分で薬剤到達）
- ・ 注入管ピッチ1.5m
- ・ 注入管本数56本

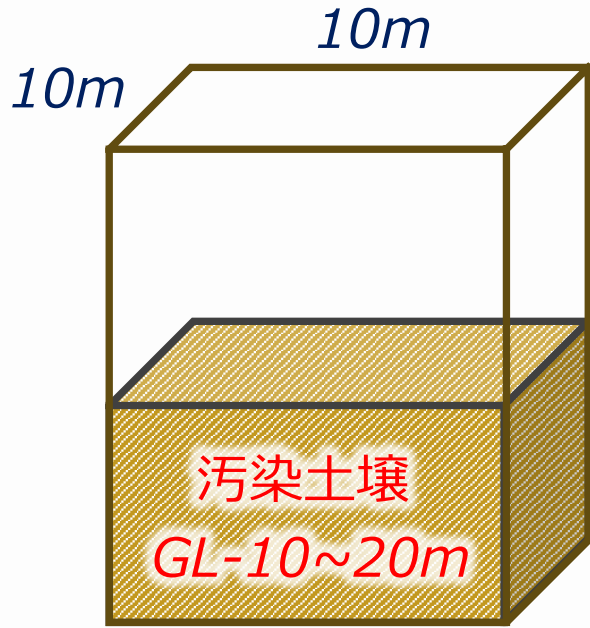
◆ 開発技術

- ・ 新規薬剤（混合キレート）を使用
- ・ 注入回数1回
- ・ 影響径3.2m（=90分で薬剤到達）
- ・ 注入管ピッチ2.5m
- ・ 注入管本数18本



単位：千円

項目	従来技術	開発技術
注入井戸設置	25,200（56本）	8,100（18本）
エア抜き井戸	12,600（28本）	4,050（9本）
薬剤費	5,031	2,974
注入機材運搬	1,000	1,000
注入作業	10,488	6,080
注入機械	13,800	8,000
バキューム車	120	120
汚泥処分	156	90
現場管理	3,450	2,000
諸経費	14,369	6,483
1,000m ³ の処理コスト	86,214	38,896
1m ³ あたり処理コスト	86,000円/m ³	39,000円/m ³



◆ 算出方法

- 土壌環境センターが提供するlife-cycle CO₂算出ソフト“COCARA”の「フェントン注入」を用いて計算
- キレート剤の製造時CO₂排出量はクエン酸と同じと仮定
- 井戸本数・薬剤濃度・注入量・注入速度は処理コスト算出時と同じ値を使用、他の設定値（例：資材・機材の運搬距離20km）は“COCARA”のデフォルト値を使用。

項目	従来技術	開発技術
1m ³ あたりCO ₂ 排出量	53 kgCO ₂ /m ³	30 kgCO ₂ /m ³

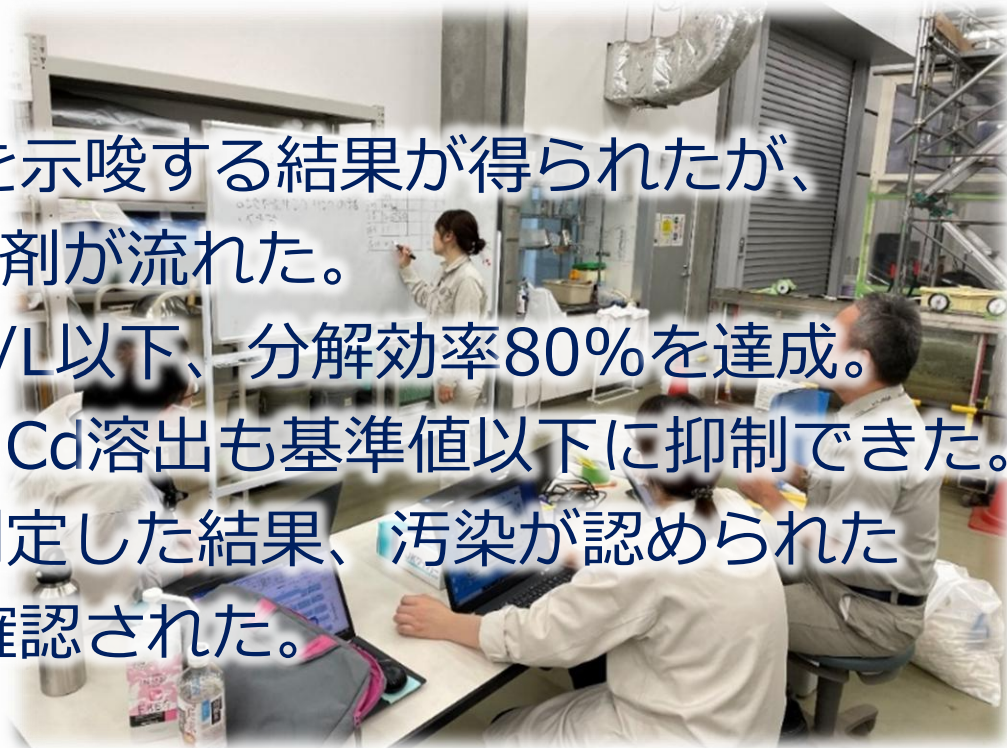
👍 従来技術では2回注入を想定しているが、TCE浄化能力が高い開発技術では1回注入で浄化が完了したために大幅な削減が可能となった。

◆ バイアル試験による酸化薬剤濃度の決定

- 鉄分は土壤中に十分にあり、注入する必要はなかった。
- MGDA : HIDS = 3 : 1 でTCEの分解率が向上して90%以上の分解率が可能。

◆ 酸化薬剤注入試験

- 透水係数 $>5 \times 10^{-7} \text{m/s}$ の地盤では浸透注入を示唆する結果が得られたが、透水係数が高い観測井①の方向に選択的に薬剤が流れた。
- 全ての観測井で注入直後はTCE濃度0.01mg/L以下、分解効率80%を達成。
- ダブルパッカーで深度限定注入することで、Cd溶出も基準値以下に抑制できた。
- オールコアボーリングを行い土壌含有量を測定した結果、汚染が認められたGL-20~21mでは95~96%の含有量低下が確認された。



◆ 処理コスト・CO₂排出量の試算

- 注入管ピッチが広がり、設置コストの低減が可能。

ご清聴ありがとうございました

本試験は、環境省より受託した令和 6 年度低コスト・低負荷型
土壌汚染調査対策技術検討調査の業務として実施しました。