

## 学位論文の内容の要約

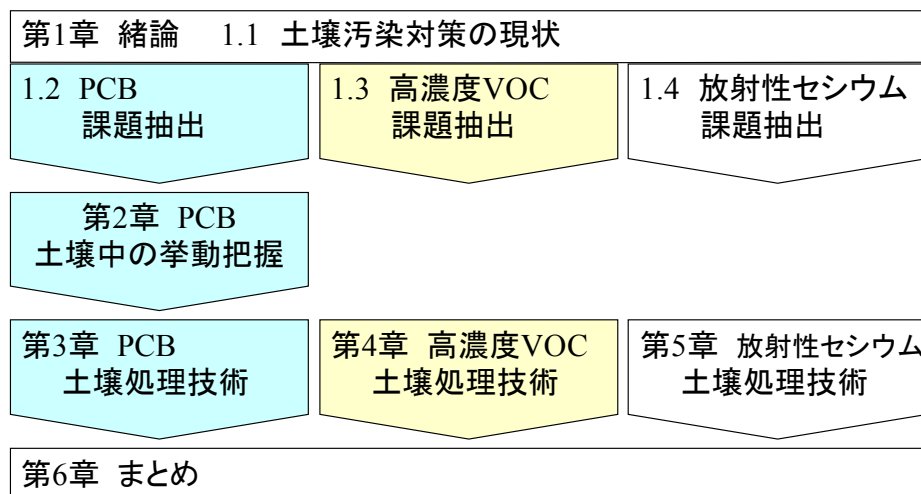
氏名	奥田 信康
学位の種類	博士（工学）
学府又は研究科・専攻	工学府 応用化学専攻
指導を受けた大学	東京農工大学
学位論文題目	処理困難物質による汚染土壌の処理技術の開発研究

## 【論文の内容の要約】

## 論文要旨

処理が困難な有害物質による土壌・地下水汚染への適切な対策方法の確立が喫緊の課題となっている。本研究では、処理困難物質として PCB、高濃度 VOC、放射性セシウムに注目し、各々に適した処理技術を開発することを目的とした。

本論文の構成を以下に示す。



第1章では、処理困難物質として PCB、高濃度 VOC、放射性セシウムの現状の問題点と必要な対策の方向性を抽出した。

PCB は、PCB 処理特別措置法により早期の全廃完了が求められる処理困難物質である。

しかし、PCB は長期間、使用禁止であったため土壌汚染対策のエンジニアリングに必要な土壌中の挙動に関する技術情報および汚染土壌処理の経験が十分ではない。特に PCB 原液の土壌中の挙動に関する研究事例は殆どない状態であった。

そこで、本研究では、PCB 原液が砂地盤へ浸透した状況を把握するための室内実験を実施し、PCB 原液の土壌中の挙動の基礎的なデータの取得を目指すこととした。さらに、PCB

汚染土壌の処理方法として「間接加熱分離・熱分解方式」を選定し、室内実験および実証実験を行い、PCB 汚染土壌を安全かつ効率的な処理技術の開発を目標とした。

高濃度 VOC による土壌汚染は、地下水汚染の原因にもなるため根本的な対策が必要である。処理の困難な深部の高濃度 VOC 汚染に対して掘削除去と同等の浄化確実性を有し、かつより安価な原位置浄化方法として、一般的な地盤改良混合処理機を使用し、浄化剤を直接汚染土と混合する浄化工法の実用化を検討し、高濃度 VOC の原位置分解浄化と地盤強度の回復を両立させる工法を開発すること目標とした。

放射性セシウムは、2011 年の東京電力福島第一原子力発電所での放射能漏えい事故により、福島県および東日本広域の地表面に拡散された。除染作業では大量の放射性セシウム汚染土壌が発生し、その減容化技術が求められている。そこで本研究では、有効な処理技術の一つとして、放射性セシウム汚染土壌の土壌洗浄処理試験を実施し、除去および減容化効果を確認し、その適用性を評価することを目標とした。

第 2 章では、PCB 原液の土壌中の挙動の基礎的なデータを得るために、PCB 原液が砂地盤へ浸透した状況を把握するカラム試験・土槽実験の結果を示し、考察を行った。

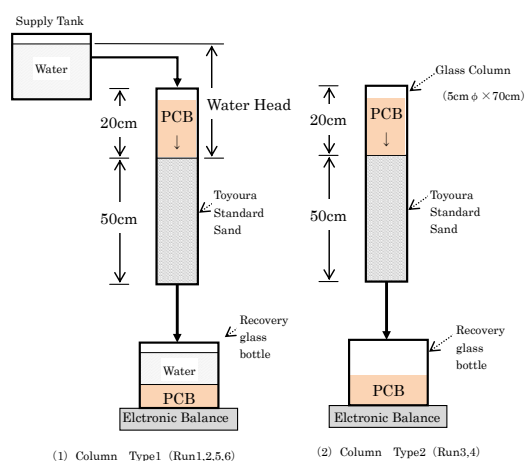
カラム実験の実験方法を表 2.1、表 2.2 および図 2.1 に示す。砂を充てんしたカラムを用い、2 種類の PCB 原液 (KC300, KC1000) を通過させることで PCB 原液の挙動の把握を行った。実験条件の PCB 添加量と水分条件を表 2.3 に示す。Run1,2 は水で飽和した砂層に大量の PCB が漏えいした場合、Run3,4 は乾燥した砂層に大量の PCB が漏えいした場合、Run5,6 は水で飽和した砂層に少量の PCB が漏えいした場合を想定した実験である。

表 2.1 使用材料

対象	PCB (KC300)	PCB (KC1000)	豊浦標準砂
PCB含有量 (%)	97	65	$2.3 \times 10^{-8}$
TCB含有量 (%)	ND	31	$<1.0 \times 10^{-8}$
ダイオキシン類含有量 [pg-TEQ/g]	$2.0 \times 10^6$	$12 \times 10^6$	0.001
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.32	1.46	2.651
粘度 [mPa·s, 20°C]	43	20	-

表 2.2 砂層カラムの条件

対象	豊浦標準砂
相対密度[%]	80
間隙率[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	0.406
乾燥密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.574
透水係数[m/s]	$1.91 \times 10^{-4}$



(1) Column Type1 (Run1,2,5,6)

(2) Column Type2 (Run3,4)

**TYPE1:**  
PCB-水の2相系  
砂間隙を水で飽和し一定の水頭圧を維持して通水 (RUN1,2,5,6)

**TYPE2:**  
PCB-空気の2相系  
乾燥した砂間隙を通過させた (RUN3,4)

図 2.1 振とう試験に使用した砂層カラム

表 2.3 カラム実験条件

Run	PCB	PCB添加量	水分条件	水頭圧	カラムタイプ
1	KC300	400 g × 3times	飽和	50 cmAq	Type 1
2	KC1000	400 g × 3times	飽和	50 cmAq	Type 1
3	KC300	500 g × 3times	乾燥 <sup>a</sup>	大気圧解放 <sup>b</sup>	Type 2
4	KC1000	500 g × 3times	乾燥 <sup>a</sup>	大気圧解放 <sup>b</sup>	Type 2
5	KC300	2 g	飽和	30 cmAq	Type 1
6	KC1000	2 g	飽和	30 cmAq	Type 1

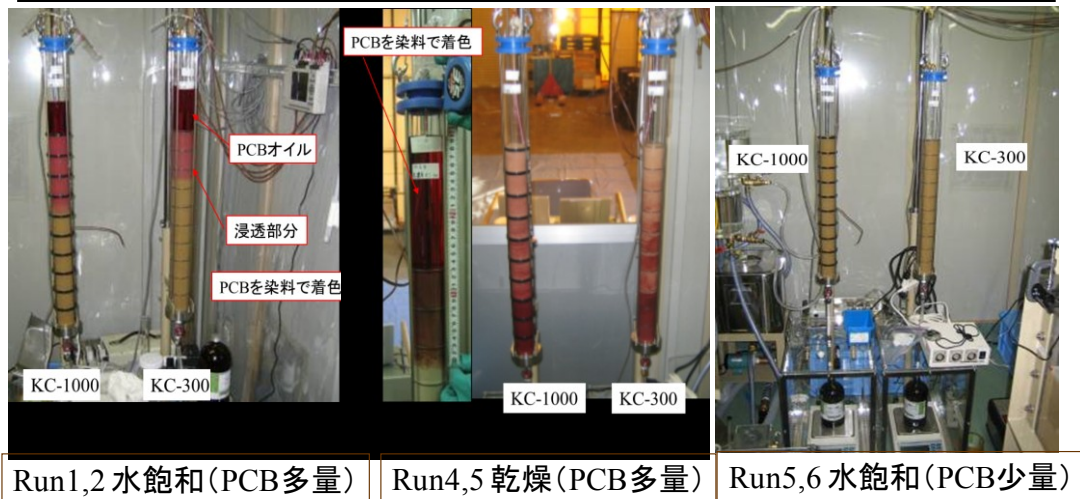


図 2.2 カラム実験実施状況

実験結果として、PCB 原液は、少量の場合には砂地盤中に残留し、通水では原液は移動せずに低塩素 PCB から優先して水中に徐々に溶解した。しかし、多量の場合には、粘性の高い油として挙動し 50cm の砂層を容易に通過した。その後多量の水を通水したところ砂層中には KC300 では 3wt%、KC1000 では 2.4wt% の PCB が強固に残留したという結果を得た。PCB 原液の砂層中挙動のまとめとして図 2.3 にカラム内に残留した PCB 濃度分布を示す。

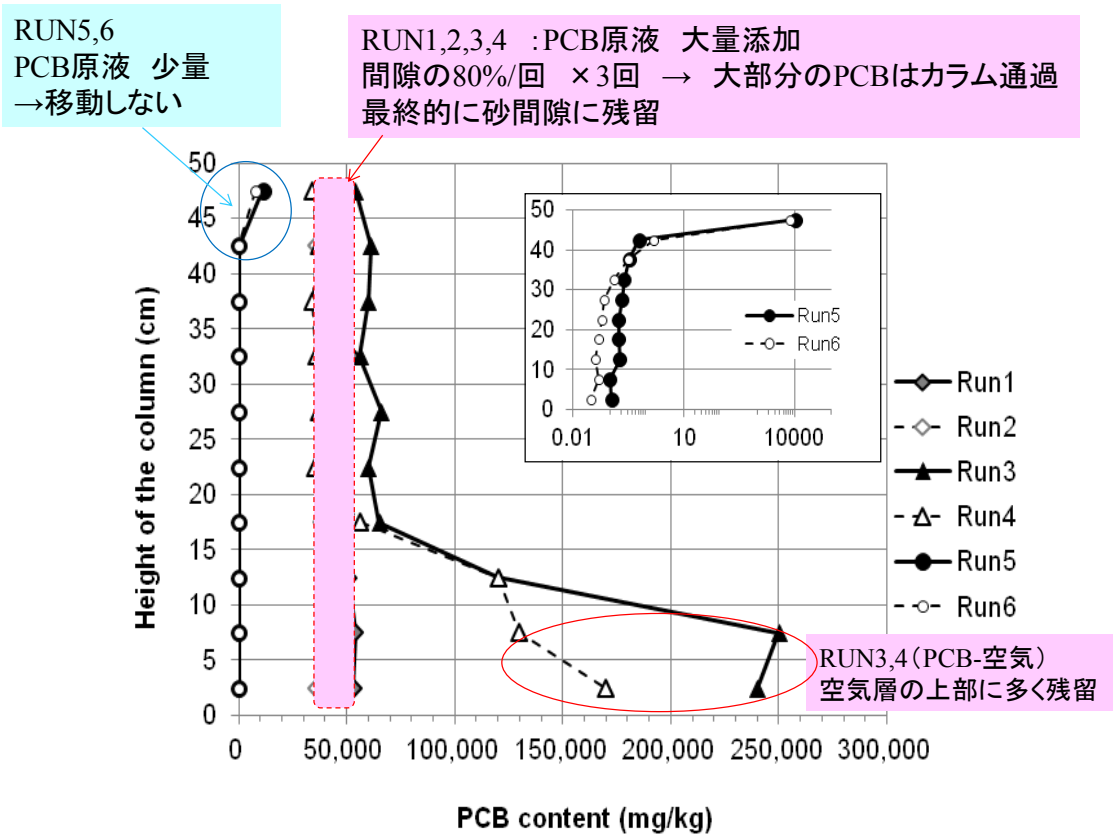


図 2.3 カラム内に残留した PCB 濃度分布

モデル土槽試験ではPCB初期濃度を12000mg/kgとして、降雨を模擬し水を浸透させたが、高濃度部分は殆ど移動せず、溶解および揮発により移動した量は極めて少なかった。カラム実験結果から PCB-水、PCB-空気の2相不飽和パラメーターを同定し、3相不飽和パラメーターを stone 第1手法およびparker法で推定し、モデル土層のシミュレーションを行った結果、PCB原液の挙動について実験結果と計算結果が精度良く一致した。

以上より、2種類のPCB原液(KC300, KC1000)を用いたカラム試験・土層実験を実施し、PCBの土壌中の挙動に関する基礎データを収集した。

第3章では、間接加熱分離・熱分解法による PCB 汚染土壌の処理技術開発のための室内試験および実証試験を行った。図 3.1 に間接加熱分離・熱分解法の概要を示す。

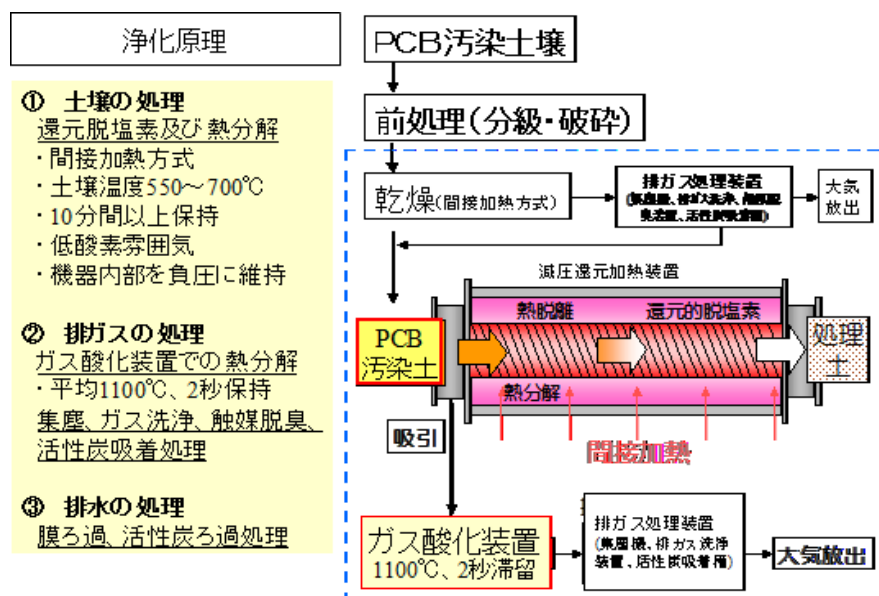


図 3.1 間接加熱分離・熱分解法の概要

室内実験では、約 700mg/kg レベルの中濃度および約 50,000mg/kg レベルの高濃度の PCB 汚染土壌サンプルで分解条件の検討を行った。実験では処理試料を石英ガラス反応管の中に入れ、反応管の外側から電気管状炉で所定の温度および加熱時間を制御し、処理中に発生するガスおよび処理後の土壌を回収して成分を分析した。

代表的な室内実験の結果として 700mg/kg の PCB 汚染土壌の処理実験結果を図 3.2 に示す。土壌を 450°C 以上に加熱すると土壌中 PCB は 70% 以上が分解し、加熱温度 700°C 以上では 90% 以上が分解した。しかし、PCB の加熱分解の過程で毒性の高い PCDF が増加することが確認された。650°C 付近では、土壌中の PCB は除去されるが、排ガス中の PCB が毒性の高い PCDF に変化し、ダイオキシン類濃度が上昇することが認められた。50,000mg/kg の PCB 汚染土壌に対する実験結果においても同様の状況が確認でき、土壌中 PCB は間接加熱分解方式で処理し、排ガス中の PCB, PCDF は高温熱分解方式で処理する組み合わせ方法を適用すべきことが分かった。

また、必要な処理条件として、排ガス発生、「乾燥時温度目標は 125°C 以下」、「加熱温度 550°C で、PCB、ダイオキシン類の 目標値達成」、「加熱温度 650-700°C では、PCB の一部が PCDF に変化し、排ガスのダイオキシン類濃度が増加する」ことを確認した。

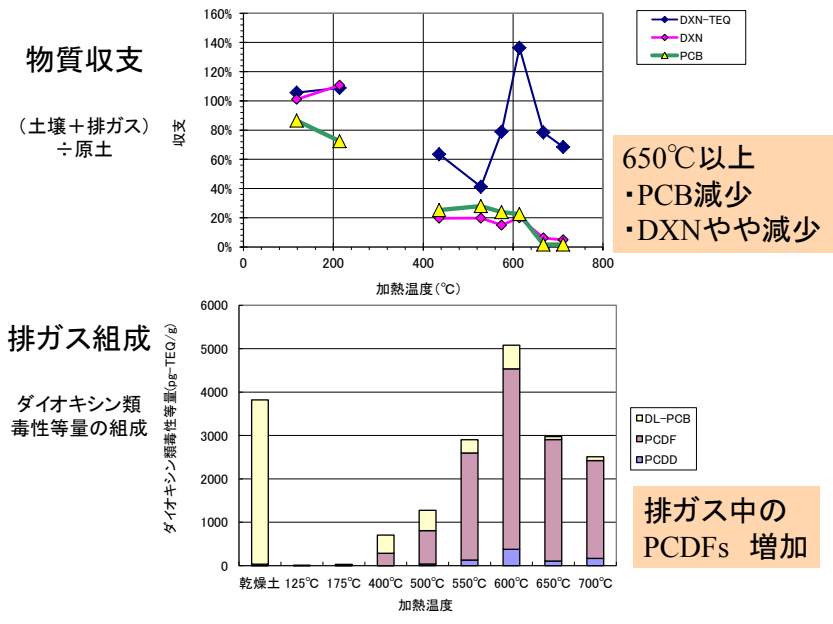


図 3.2 PCB 土壌処理室内実験結果

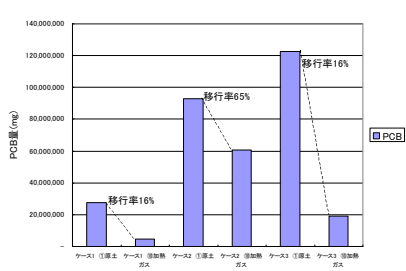
実証実験では、約 10,000mg/kg・総量 23 t の PCB 汚染土壌を処理速度 1.8t/hr で処理し、土壌中の PCB は加熱温度 700°C で熱分解および熱分離し、排ガス中の PCB、ダイオキシン類はガス酸化装置 (1100°C) で熱分解処理することで、土壌および排ガス等の処理目標値を達成し、実用に耐えうる装置であることを確認した。

実証実験の結果を図 3.3 に示す。

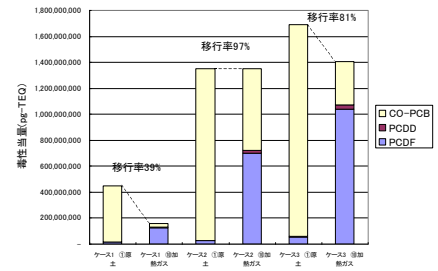
① システム全体での分解率

	PCB 分解率	PCB 残留内訳				DXN 分解率	DXN 残留内訳			
		浄化土	粉塵	排水	排ガス		浄化土	粉塵	排水	排ガス
ケース1	98%	<0.0044%	1.5%	0.000000%	0.000010%	96%	0.029%	4.4%	0.000000%	0.000000%
ケース2	99.8%	<0.0050%	0.16%	0.000000%	0.000012%	99.4%	0.0021%	0.63%	0.000000%	0.000000%
ケース3	99.89%	0.023%	0.092%	0.000022%	0.000012%	96%	0.021%	4.4%	0.000000%	0.000011%

② 還元加熱装置での分解率



PCB 分解率 : ①84%、②34%、③84%



ダイオキシン類分解率 ①58%、②1.3%、③12%

③ 排ガス酸化装置の分解率

PCB 分解率 : 99.9999~99.99999%, ダイオキシン類: 99.999~99.9999%

図 3.3 PCB 土壌処理 実証実験結果

第4章では、高濃度 VOC 汚染土壌の原位置浄化工法を考案し、室内実験および実証実験にて効果確認を行った結果を示した。図 4.1 に、VOC 汚染土壌の原位置浄化工法の開発目標と浄化工事で使用するベースとなる地盤改良技術の特長を示す。

### 開発目標

- 地盤改良機を用い汚染土と浄化剤を原位置で混合
- 汚染濃度に応じた浄化材を使用
- 浄化材に固化材を併用し、土壌混合による地盤強度低下を回復

### 地盤改良技術の特徴

- 砂質土および粘性土地盤に適用可
- 最大地下40mまで施工可能
- 低騒音・低振動で掘削土の搬出を伴わない環境に配慮した工法

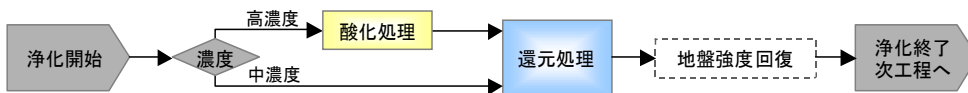


施工概念図

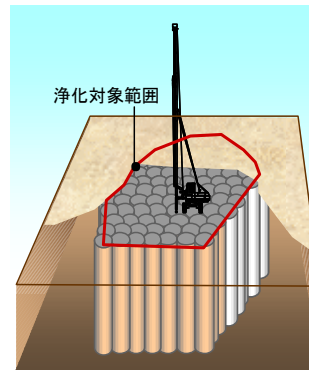
図 4.1 VOC 汚染土壌の原位置浄化工法の開発目標

考案した施工方法を図 4.2 に示す。高濃度の VOC 汚染土壌に対し初めにフェントン酸化処理により汚染濃度を中濃度まで低下させた後に、還元・固化処理により環境基準レベルまで低下させ、かつ、地盤強度を回復させる 2 回の攪拌を行う施工方法とした。汚染レベルが還元固化処理のみで目標値に到達できる場合には、1 回の攪拌で対応できる。

#### ■標準施工フロー



施工手順	高濃度汚染対応		中濃度汚染対応		浄化確認
	酸化処理		還元処理		地盤強度回復
	貫入	引抜	貫入	引抜	チェックボーリング
	酸化剤		鉄粉スラリー+固化材		溶出濃度 一軸圧縮強さ
		半日～1日程度養生			



浄化工事の施工イメージ

図 4.2 VOC 汚染土壌の原位置浄化工法の標準施工フロー

室内実験で還元剤として高活性鉄粉スラリー、固化材として汎用セメントを用い汚染の浄化と地盤強度の回復を両立する配合を実験で確認した。本処理工法で使用する浄化剤の考え方を図 4.3 に示す。高濃度と中濃度の境は、環境基準の 100 倍程度とすることが適当であると判断した。

### 浄化剤の適用可能範囲を室内実験で確認

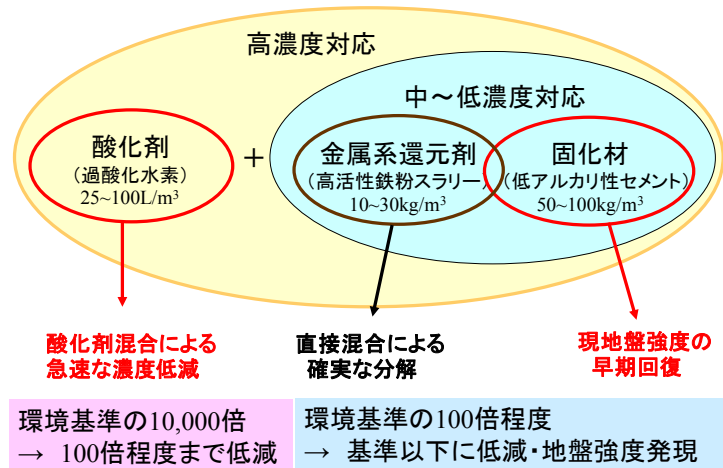


図 4.3 VOC 汚染土壌の原位置浄化工法に使用する浄化剤の考え方

実証実験結果を図 4.4 に示す。本方式を高濃度汚染（初期土壌溶出濃度 PCE 96mg/L、TCE 54mg/L）の現場に適用した結果、施工 1 週間後で VOC 濃度が基準達成、施工後 90 日後には施工前の地盤強度に回復できることを実証した。

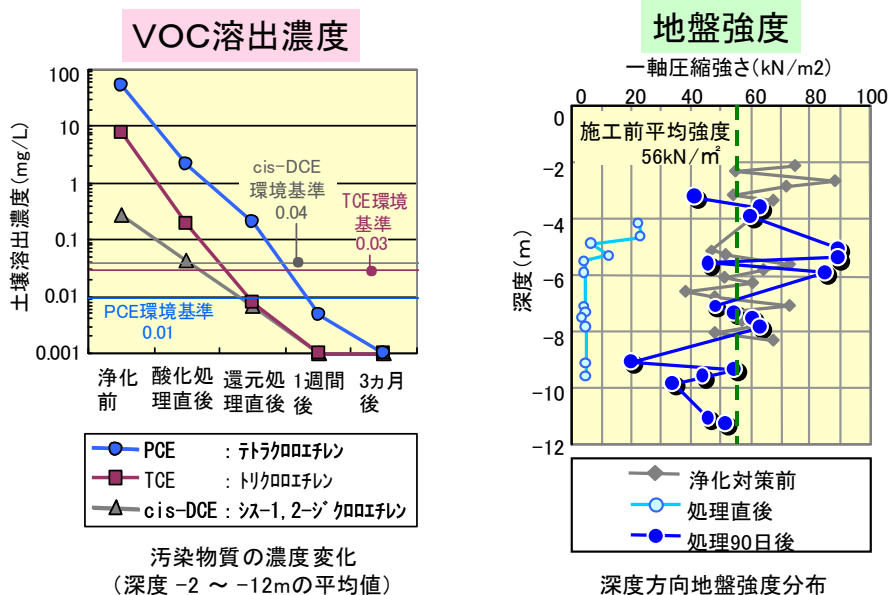


図 4.4 実証実験結果



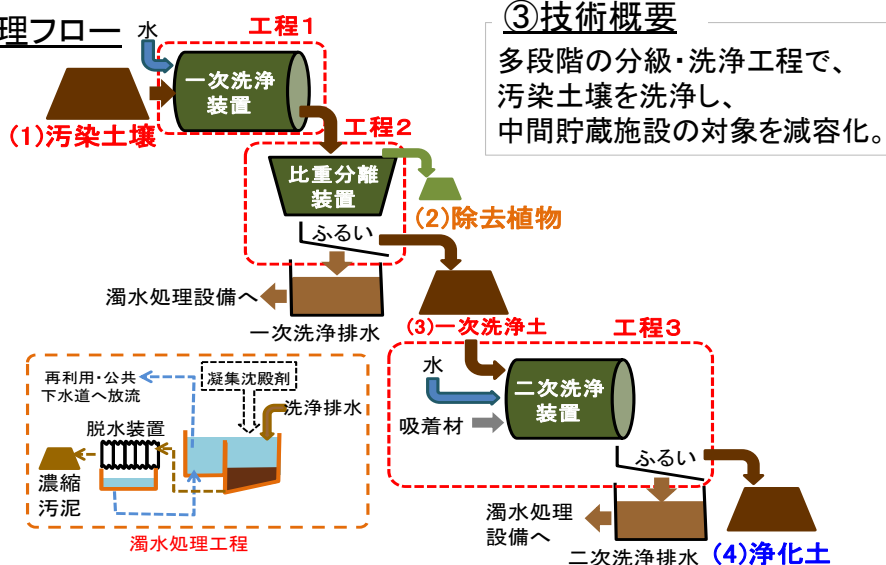
第 5 章では、福島等の放射性セシウム汚染土壌を用い、多段階土壌洗浄法による濃度低減効果と洗浄済土壌の回収率に関するデータを収集し、適用可能な範囲を明らかにした。

図 5.1 に実験の実施内容および多段階式土壌洗浄法の処理フローを、図 5.2 に土壌洗浄試験の実施ケースと試験方法を示す。

### ①実施内容

- 多段階土壌洗浄処理方法（一次洗浄＋植物除去＋二次洗浄）
- 植物除去に着目し、多段階土壌洗浄処理の減容効果を検証。

### ②処理フロー



### ③技術概要

多段階の分級・洗浄工程で、汚染土壌を洗浄し、中間貯蔵施設の対象を減容化。

図 5.1 多段階式土壌洗浄法の処理フロー

### 土壌洗浄試験の実施ケース

Case number	Case.1	Case.2	Case.3	Case.4	Case.5	Case.6	Case.7	
対象土壌	Soil A	Soil B	Soil C	Soil D	Soil A			
放射性Cs濃度 <sup>134</sup> Cs+ <sup>137</sup> Cs	[Bq/kg]	12,600	9,200	12,500	5,400	12,100	12,500	12,000
一次土壌洗浄の条件	ドラムウォッシャーによる洗浄後、75μmで湿式分級							
植物除去と 二次洗浄 の条件	植物除去	○	○	○	○	-	○	○
	吸着剤添加	○	○	○	○	○	-	○
	磨砕処理	○	○	○	○	○	○	-



評価項目：  
土壌の放射性Cs除去率

- ① 多段階土壌洗浄処理
- ② 植物除去・吸着材添加・磨砕
- ③ 汚染土壌の有機体炭素・陽イオン交換容量、

図 5.2 土壌洗浄試験の実施ケースと試験方法

多段階土壌洗浄による試験結果を図 5.3 に示す。

本方式の特長として以下の知見が得られた。処理前濃度 9,200~12,500 Bq/kg に対し、二次洗浄土の放射性 Cs 濃度は 1,300~3,300 Bq/kg に低下し、除去率は 74~89%であった。粘土分約 30%の土壌に対する二次洗浄土の回収率は 50~60%であった。粒径 75 $\mu$ m 以下の粘土・シルト分の放射性 Cs 濃度は高かった。洗浄工程において、確実な細粒分の除去が重要。洗浄排水への放射性セシウム濃度の溶出は認められなかった。

植物片は相対的に放射性セシウム濃度が高く除去する必要があるが、量が少ないため土壌全体に対する除染効果は小さいことが分かった。また、磨砕処理を適用すると除去率が向上するが、保管が必要な脱水ケーキの発生量が増えることが確認できた。

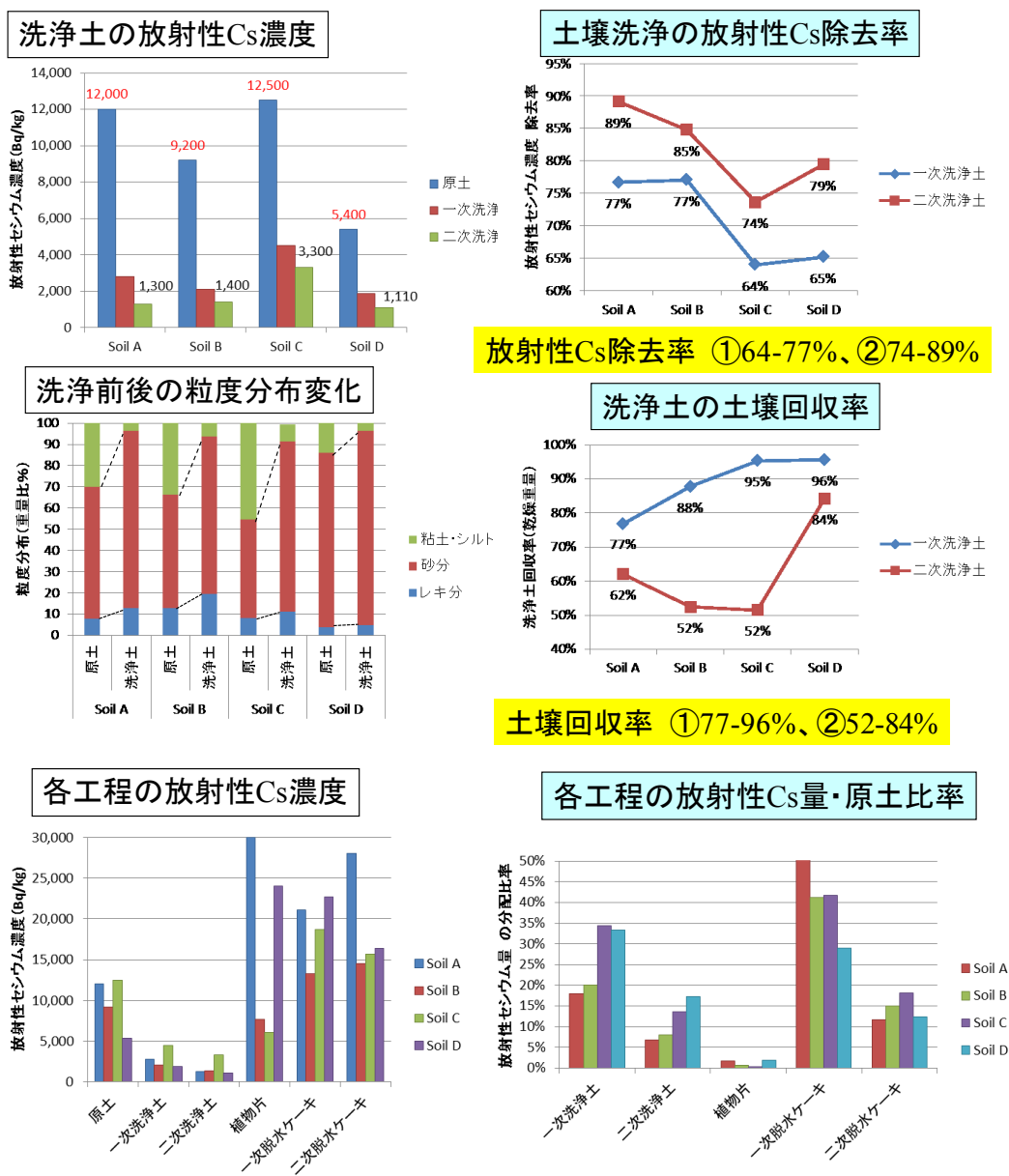


図 5.3 多段階式土壌洗浄法の試験結果

第6章では、各章での成果のまとめを行った。

本研究では、土壤汚染対策を進めるうえで、社会的に処理の必要性が高く、かつ、特に処理が困難な3種の処理困難物質（PCB、高濃度VOC、放射性セシウム）の対策技術の検討・開発・実証を行った。各章の成果を列挙する。

#### [第1章]

日本の土壤汚染対策の現状を踏まえ、処理困難物質としてPCB、高濃度VOC、放射性セシウムを選択し、開発すべき対策技術の方向性を抽出した。

①PCB：長らく保管されていたが、早期の全廃完了が求められている。

- ・PCB原液の土壤中の挙動に関する情報を入手する必要がある。
- ・PCB汚染土壤を安全かつ効率的に処理する技術の確立が必要

②VOC：深部土壤汚染・広域地下水汚染の原因であり、掘削除去の代替となりうる汚染源の原位置浄化技術の確立が必要

③放射性セシウム：除染除去物の有効な減容化工法が必要。

#### [第2章]

2種類のPCB原液(KC300,KC1000)を用いたカラム試験・土層実験を実施し、PCBの土壤中の挙動に関する基礎データを収集した。さらに、不飽和浸透パラメータを同定し、砂層不飽和地盤におけるPCB漏れ時の汚染範囲の推定を可能とした。

#### [第3章]

間接加熱分離・熱分解法によるPCB汚染土壤の処理について、室内試験で処理条件の確認を行い、実証試験にてその効果を確認した。高濃度PCB汚染土壤を、安全かつ効率的な処理技術の実規模実証を行い、処理上の特性について知見を得た。

#### [第4章]

高濃度VOC汚染土壤の原位置浄化工法として、フェントン酸化処理により汚染濃度を中濃度まで低下させた後に、還元・固化処理により環境基準レベルまで低下させ、かつ、地盤強度を回復させる工法を考案し、室内実験にて条件設定し、現地施工にて実証した。

#### [第5章]

福島等の放射性セシウム汚染土壤を用い、多段階土壤洗浄法による濃度低減効果と洗浄済土壤の回収率に関するデータを収集し、適用可能な範囲を明らかにした。本処理方法は、10,000Bq/kg程度を1,000-3,000Bq/kgに低減するには適した技術であり、現状の除染除去物の処理において、異物除去などでの活用が期待できると判断した。

今後、除染除去物の処理が活性化してゆく中で、有効に活用する機会があると思われる。そのためにさらなる技術の改良と使いどころの見極めを行ってゆきたい。

いずれも当初の目的は達成できたと思われるが、まだ改善の余地は残されている。今後の汚染土壤対策において、本研究の成果を適切に浄化設計に反映し、最大の効果を狙ってゆくとともに、各技術の更なるブラッシュアップを行ってゆきたい。以上