

シールドトンネル工事における砒素汚染土浄化システムの開発

(株)大林組 正会員 ○武田 厚
正会員 三浦 俊彦
高田 尚哉
山崎 啓三

1. はじめに

建設工事より発生する砒素等の重金属汚染土壌を対象とした浄化処理は、一般に分級洗浄が行われている。分級洗浄とは、汚染土砂を加水洗浄した後、重金属等を多く含んだ細粒分を除去し、洗浄された粗粒分を回収する方法である。ただし、この処理方法は粗粒分が多い砂質土系汚染土には有効であるが、細粒分が多い粘性土系汚染土では、浄化回収できる粗粒分が少ないため、浄化効果が著しく低下する問題を有している。

一方で、近年、国内における再開発工事やシールドトンネル工事等で発生する自然由来の砒素汚染土は、細粒分を多く含む粘性土である場合が多い。このため、分級洗浄技術の適用が困難であり、大部分の砒素汚染土は、管理型処分場や中間処理施設などへ搬出して処分されているのが現状である。こうした砒素汚染土の場外処分は、多額の処分費用が必要になることに加え、処分場の処理能力にも限界があるため、搬出量に制限が加えられ、工事の進捗に重大な影響を及ぼす可能性もある。

こうした状況の中、大林組では、砒素吸着機能を有する特殊鉄粉を利用し、粘性土主体の砒素汚染土であっても砒素を分離回収して浄化できるシステムを開発した。本稿では、砒素汚染土浄化システムの原理や室内試験結果について記述するとともに、泥水式シールド工事において実施した実証試験結果について報告する。

2. 鉄粉浄化の概要

鉄粉洗浄の概要を図-1 に示す。鉄粉洗浄は、水の添加による砒素の脱離、鉄粉による砒素吸着、砒素吸着鉄粉回収、脱水の4工程から構成される。脱離工程は、水またはpH調整を兼ねた脱離液を用いて、土粒子表面に吸着している砒素を水または脱離液中に溶解させる工程である。吸着工程は、特殊な鉄粉を添加して、水または脱離液中に溶解した砒素を鉄粉表面に吸着させる工程である。砒素は、鉄粉表面が酸化・腐食により発生する酸化・水酸化鉄と共沈して、鉄粉表面に強く吸着保持される¹⁾。鉄粉回収工程は、砒素を吸着した鉄粉を遠心分離装置を用いて回収する工程である。回収された鉄粉は、吸着飽和に達するまで繰り返し使用することができる。最後の脱水工程は、鉄粉と砒素が除去された泥水を脱水し、浄化土を得る工程である。

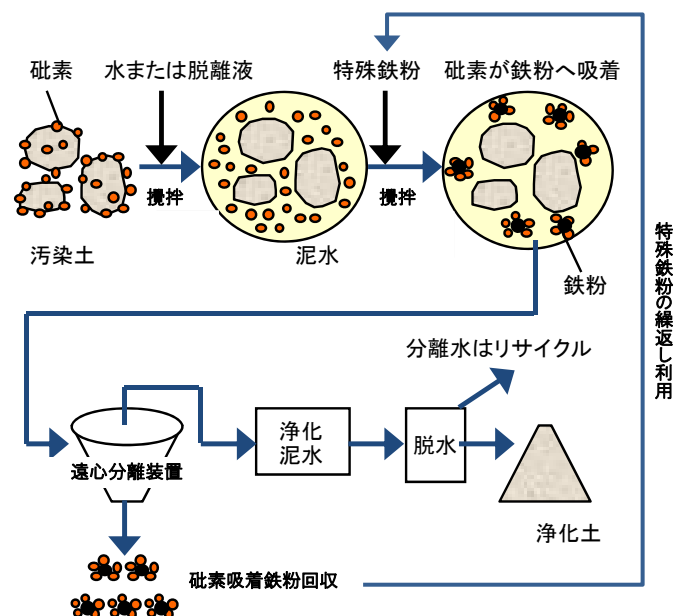


図-1 鉄粉洗浄の概要

3. 鉄粉による砒素吸着の室内試験

3. 1 鉄粉による砒素吸着特性の把握

本開発を進めるにあたり、まず、特殊鉄粉の砒素吸着性能を評価する目的で室内試験を実施した。試験には、砒素の模擬汚染水を用いて、砒素の種類・濃度、pHを変化させ、一定量の特殊鉄粉を添加した上で、反応時間経過に伴う砒素濃度の変化を測定した。

キーワード シールド、砒素汚染土、鉄粉、遠心分離、浄化システム

連絡先 〒108-8502 東京都港区港南 2-15-2 (株)大林組 土木本部生産技術本部シールド技術部 TEL 03-5769-1318

試験条件を表-1 に示す。試験に用いた汚染水は、三価砒素と五価砒素の 0.05, 0.5mg/L の溶液で、pH の影響を調べるため、少量の硫酸と水酸化ナトリウムを添加している。pH 調整値は、4.0, 5.5, 7.0, 8.5, 10.0 の 5 ケースである。各汚染水に対して特殊鉄粉を液固比で 250 となるように添加し、30, 60, 180 分の振とうを行った。その後、0.45 μ m のろ紙を用いてろ過処理し、ろ液の pH と砒素濃度を測定した。

図-2 および図-3 に、三価および五価砒素汚染水の鉄粉浄化処理後における砒素濃度の測定結果を示す。なお、鉄粉処理後の pH は、初期 pH が 7.0 以上のケースでは処理前とほぼ同じであったが、初期 pH を 4.0 と 5.5 の酸性側に調整したケースでは、鉄粉反応により上昇し、30 分後には約 pH6 で一定となった。

図-2 から、三価砒素のうち初期濃度を 0.05mg/L としたものについては、初期 pH4.0~10.0 のいずれの場合も、30 分後には環境基準値 (0.01mg/L) 以下の濃度まで低下している。一方で、初期濃度を 0.5mg/L としたものについては、いずれのケースも時間経過とともに砒素濃度が低下しており鉄粉洗浄の効果が認められるものの、初期 pH を 10.0 のアルカリ性とした場合についてのみ、180 分経過後であっても、環境基準値を上回る濃度となっている。これらの結果は、鉄粉の洗浄能力は、三価砒素に対して十分に発揮

されるものの、初期泥水の pH がアルカリ性である場合には、鉄粉浄化性能を阻害する可能性があり、注意が必要となることを示すものである。

図-3 からは、五価砒素の汚染水も三価砒素と同様に、時間とともに濃度が低減し、鉄粉による五価砒素の吸着除去が可能であることがわかった。初期濃度が 0.05mg/L の場合は、いずれのケースにおいても、30 分後には環境基準値 (0.01mg/L) 以下となっている。一方、初期濃度が 0.5mg/L の場合は、pH10 のアルカリ性のケースでは、砒素濃度はほとんど低減しなかった。また、初期 pH が 7.0, 8.5 の中性～アルカリ性のケースも、砒素濃度は比較的低減しにくい傾向にあるものの、180 分間反応させることで環境基準値以下となった。

以上の結果から、三価と五価の砒素汚染水は、鉄粉による吸着除去が可能であるが、pH が 8.5 以上のアルカリ性環境下においては、反応が進みにくいことがわかった。このため、泥水がアルカリ性である場合は、事前に塩酸等で pH を中性に調整する必要があると考えられる。

表-1 試験条件

種類	砒素汚染水の条件		鉄粉反応の条件	
	濃度 (mg/L)	pH	鉄粉添加量 (液固比)	反応 時間(分)
三価 砒素	0.05	4.0,5.5,7.0, 8.5,10.0	250	30,60,180
	0.5	4.0,5.5,7.0, 8.5,10.0	250	30,60,180
五価 砒素	0.05	4.0,5.5,7.0, 8.5,10.0	250	30,60,180
	0.5	4.0,5.5,7.0, 8.5,10.0	250	30,60,180

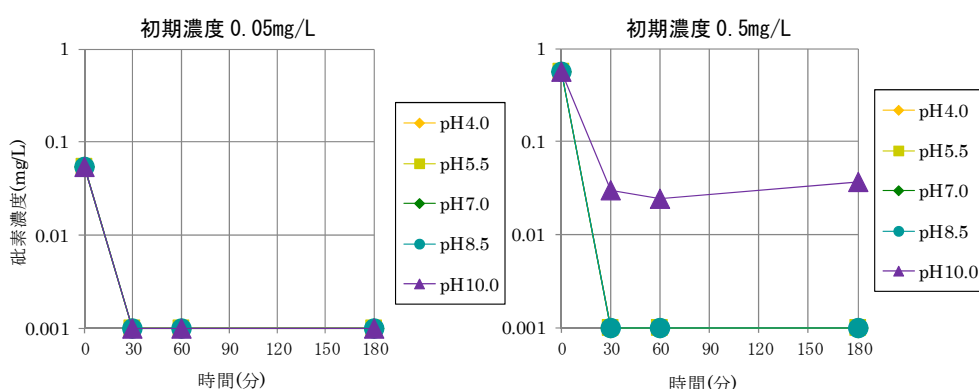


図-2 三価砒素汚染水の鉄粉処理の結果

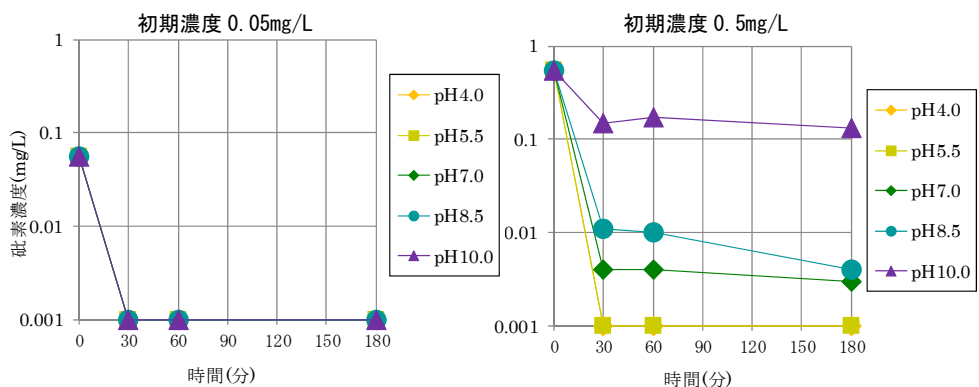


図-3 五価砒素汚染水の鉄粉処理の結果

3. 2 実現場試料による浄化効果の確認

次に、実際の自然由来砒素汚染土を対象に、鉄粉洗浄能力の評価を行う事を目的に、実現場から採取した汚染土壌を利用して室内試験を実施した。

試験に使用した自然由来砒素汚染土は4種類であり、これら汚染土の初期分析結果を表-2に示す。試料土Aは関東地方から採取した土丹で、土塊状の試料を粉砕して使用した。試料土Bは関東地方から採取した岩ずりに付着した土砂で、そのうち細粒分を洗浄対象とした。試料土Cは関東地方から採取した粘性土で、試料土Dは中国地方から採取した粘性土である。いずれの試料土も、環告18号溶出試験による砒素溶出量は土壌溶出量基準(0.01mg/L)を超過しており、環告19号の砒素含有量は基準値(150mg/kg)以下であった。試験で使用した各試料土の粒径加積曲線を図-4に示す。

試験では、まず湿潤状態の試料土に液固比5の水を加えてミキサーで攪拌し、泥水状態とした。その泥水を分級により75 μ m以上の砂分を除去した後、必要に応じて水を加えて、比重1.1~1.15程度の泥水を作製した。その後、鉄粉反応を進めるため、泥水に希硫酸を添加してpHを約6に調整し、特殊鉄粉を乾燥土重量あたり0、0.5、1、2%添加して、60分間攪拌を行った。攪拌後、泥水中の鉄粉を磁石で回収し、0.45 μ mフィルターでろ過し、固形分とろ液とに分離した。分離固形分は、風乾した後に環告18号の砒素溶出量を測定した。

図-5に各試料土の鉄粉添加量と固形物の砒素溶出量との関係を示す。いずれの試料土も、鉄粉の添加とともに固形分の砒素溶出量が低減している。AとCは、鉄粉0.5%以上の添加で、Bは1%以上の添加で、砒素溶出量が溶出量基準値以下となった。したがって、AとB、Cの3種類については、鉄粉洗浄による浄化が可能と判断された。Dの砒素溶出量は、鉄粉洗浄によって低減したが、溶出量基準値までは低減しなかった。これは、他の試料に比べて砒素含有量が高いことやECが高くて塩を含むこと、そしてろ液に茶色の着色があり有機物の存在が推測されたことから、鉄粉による砒素の吸着が十分に進まなかったことや、溶液中の砒素を鉄粉が吸着除去しても、土壌から一定量の砒素が継続して溶出する可能性が考えられた。この結果、鉄粉洗浄は、すべての砒素汚染土壌に対して適用できるわけではないが、事前のトリタバリティ試験により洗浄特性を把握して、洗浄可否を判定すればよいと考える。

4. 鉄粉回収方法の選定

これまでの室内試験により、水に溶解した砒素を鉄粉により吸着・除去できることが確認できた。ただし、これら浄化技術を実現場へ適用するためには、砒素吸着鉄粉を効率的に泥水から分離・回収する技術を確認する必要がある。砒素は特殊鉄粉表面に吸着・保持されるため、特殊鉄粉が泥水中に残存している場合であっても、砒素の溶出を抑制(不溶化)することができるものの、浄化処理とは言い難い。このため、確実な浄化処理を達成するためには、浄化泥水中に特殊鉄粉を残存させないことが重要となる。また、砒素吸着鉄粉は、吸

表-2 砒素汚染土壌の初期分析の結果

試料土	含水比 (%)	pH	EC (mS/m)	砒素溶出量 (mg/L)	砒素含有量 (mg/kg)
A	36.2	8.4	67	0.035	5.7
B	9.2	7.9	79	0.017	24
C	69.1	7.4	150	0.11	20
D	70.8	7.5	230	0.028	42

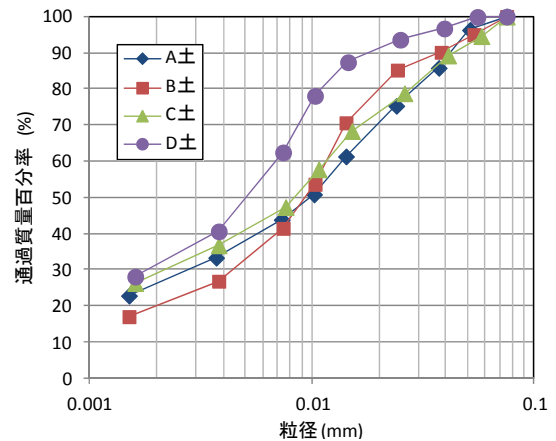


図-4 試料土の粒径加積曲線

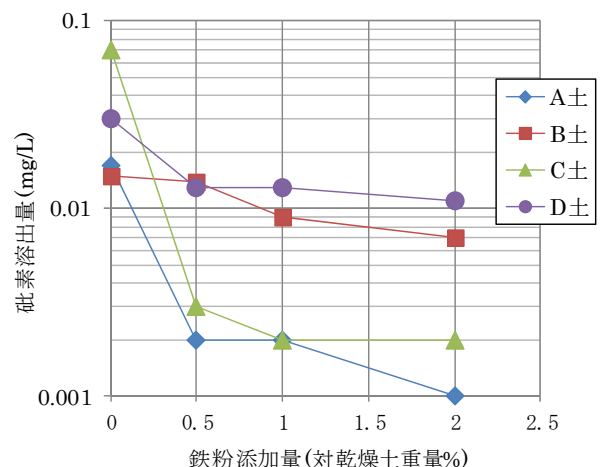


図-5 試験結果

着飽和状態に達するまで繰り返して使用することが可能と考えられるため、高い効率での鉄粉回収技術の開発は、特殊鉄粉の材料費低減にも有効である。

特殊鉄粉の回収方法としては、比重差を利用した遠心分離方式によるものと、電磁石を利用した磁力選別方式が有効であると考えられた。そこで、これら二方式による鉄粉回収効率を確認する事を目的に、室内試験を実施した。試験に使用した回収装置は、遠心分離方式としてスクリュードカンタ型の分離機を使用し、磁力選別方式としてドラム回転式の選別機を使用した。これら装置の主な仕様を表-3に示す。

この試験で使用した泥水試料は、泥水シールド工事現場から採取した余剰泥水（含有土粒子径：75 μ m以下）である。この泥水に乾燥土重量あたり2%の特殊鉄粉を添加し、30分の攪拌時間を確保した後、各鉄粉分離装置へ投入した。スクリュードカンタ型遠心分離機を用いる試験は、泥水比重を1.12と1.16に設定し、処理速度を1, 1.5, 2m³/hの3段階として、泥水比重と処理速度が鉄粉回収率に与える影響を調べた。遠心力は、事前の予備試験から、最も効率的に鉄粉の分離回収が可能な値として100Gを選定した。一方、ドラム回転式磁力選別機を用いる試験は、泥水比重を1.11, 1.15, 1.22の3段階とし、処理速度を1~3m³/hの数段階に設定して、泥水比重と処理速度が鉄粉回収率に与える影響を調べた。何れの試験においても、1ケースあたり3回の試験を実施し、処理後の泥水中に残存する鉄粉の量を調べて、その平均値から鉄粉回収率を算定した。

図-6に各鉄粉分離機の処理速度と鉄粉残存率の関係を示す。この図から、遠心分離装置においては、処理速度が大きいほど、また、泥水比重が大きいほど、泥水中の鉄粉残存率が大きくなる傾向を認められる。ただし、何れのケースにおいても、鉄粉残存率は1%程度であり、投入した鉄粉の約99%が回収できている。一方、磁力式選別装置については、遠心分離装置と同様に処理速度が速いほど泥水中の鉄粉残存率は大きくなる傾向にある。ただし、泥水比重が大きくなると鉄粉残存率は大きくなり、その影響は処理速度よりも大きくなる。加えて、鉄粉残存率は遠心分離装置に比べて大きく、1~3%程度の鉄粉が泥水中に残存される。

これらの結果に加え、機械装置の製作費などを考慮して、泥水からの鉄粉分離方法は、比重差を利用した遠心分離方式の採用が効果的であると判断した。

5. 泥水シールド工事現場での実証試験

上述の試験結果を受けて、新たに、特殊鉄粉の回収装置として最大処理能力60m³/hの遠心分離装置を開発した。この遠心分離装置の性能確認を主目的に、関東地方の泥岩を掘削する泥水式シールド工事現場において、砒素含有の汚染泥水を対象に実証試験を実施した。

試験で使用する鉄粉洗浄システムの概要を図-7に、鉄粉洗浄装置の設置状況を図-8に示す。試験では、初期泥水約1m³を砒素吸着槽に移し

表-3 鉄粉回収に使用した装置の仕様

種類	処理能力 (m ³ /h)	設置動力 (kW)	寸法 (m)	他
スクリュードカンタ型遠心分離機	1.5~2.5	3.7	1.6×1.1×0.6	標準遠心効果 2000G
ドラム回転式磁力選別機	1.5~2	0.75	1.0×0.8×1.2	ドラム表面で 6000 ガウスの磁力

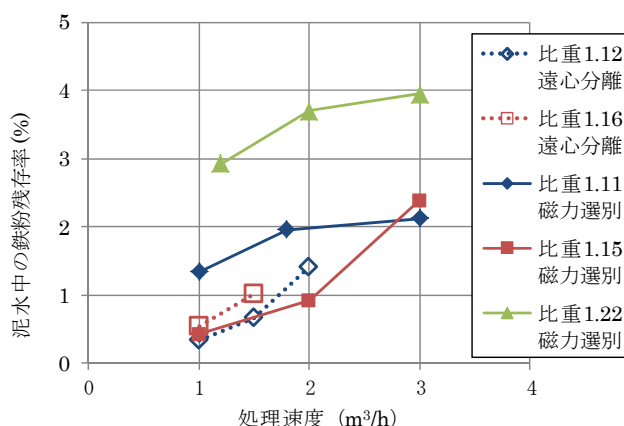


図-6 処理速度と鉄粉残存率の関係

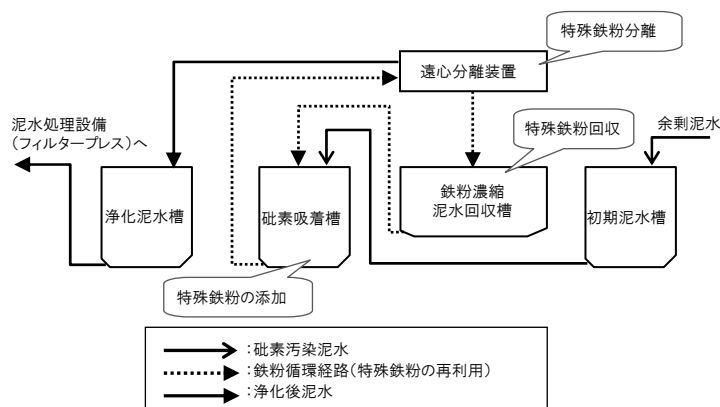


図-7 鉄粉洗浄システムの概要

た後、鉄粉を乾燥土重量あたり 4% 添加し、1 時間の攪拌を行った。なお、鉄粉添加量と攪拌時間は、事前のトリータビリティ試験によって最適値を採用した。攪拌後の泥水は、新型の遠心分離装置にて浄化泥水と鉄粉濃縮泥水に分離し、浄化泥水は浄化泥水槽へと移送した後、フィルタープレスで脱水処理した。また、鉄粉濃縮泥水は、鉄粉濃縮泥水回収槽を経た後、初期泥水とともに砒素吸着槽へと移送した。今回の試験では、回収鉄粉を繰り返し 20 回使用した。なお、測定項目は浄化泥水と鉄粉濃縮泥水の比重と体積、浄化泥水の鉄粉残存量、溶解性砒素濃度、および脱水ケーキの砒素溶出量とろ水の砒素濃度を測定した。浄化対象は工事の余剰泥水で、試験期間中の比重は 1.03~1.08 (平均 1.05)、泥水中の溶解性砒素濃度は 0.01~0.017mg/L の範囲であった。

鉄粉を繰り返し利用した計 20 回の洗浄試験について、洗浄回数ごとの初期泥水、浄化泥水、および鉄粉濃縮泥水の体積変化を図-9 に示す。各洗浄回における浄化対象初期泥水の平均体積は 1.10m³ であり、遠心分離装置で鉄粉回収を行った結果、平均体積が 1.05m³ の浄化泥水と 0.05m³ の鉄粉濃縮泥水とに分離できた。濃縮鉄粉泥水は繰り返し利用されるため、計 20 回の洗浄試験において、浄化された泥水は合計 21.04m³ であるのに対し、最終的に分離された鉄粉濃縮泥水は 0.05m³ であった。高効率かつ安定的に浄化泥水を分離できることが確認できた。

図-10 に、洗浄回数ごとの泥水比重変化を示す。浄化泥水の平均比重は 1.04 であり、初期泥水と比べると若干低下している。また、鉄粉濃縮泥水の比重は平均で 1.54 と大きい値を示している。これは、体積比で 5% 程度と少量の濃縮鉄粉泥水に、比重の大きな特殊鉄粉が多く混入した結果であり、遠心分離装置の有効性を示すものである。

さらに、より具体的に鉄粉回収程度を確認するため、浄化泥水中的鉄粉量を計測し、添加鉄粉量に対する鉄粉残存率を算定した。図-11 に各洗浄回数における浄化泥水中的鉄粉残存率を示す。浄化泥水中的鉄粉残存率は、洗浄回



図-8 鉄粉洗浄装置

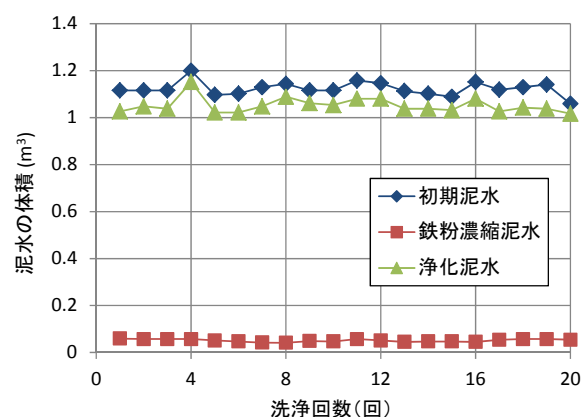


図-9 泥水試料の体積

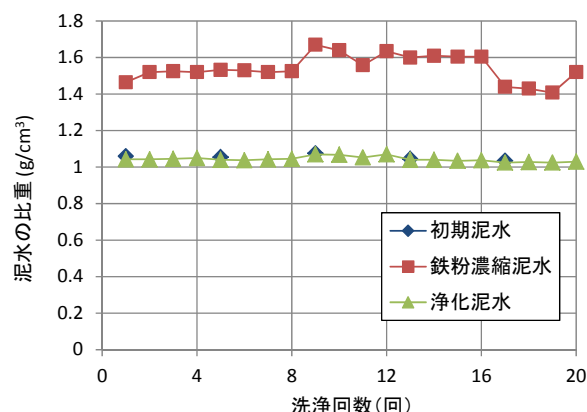


図-10 泥水試料の比重

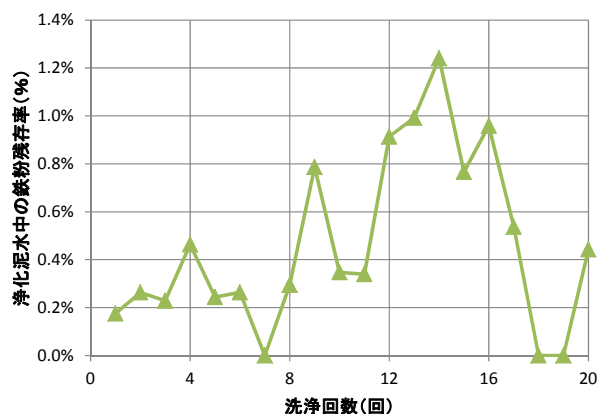


図-11 洗浄泥水中的鉄粉残存率

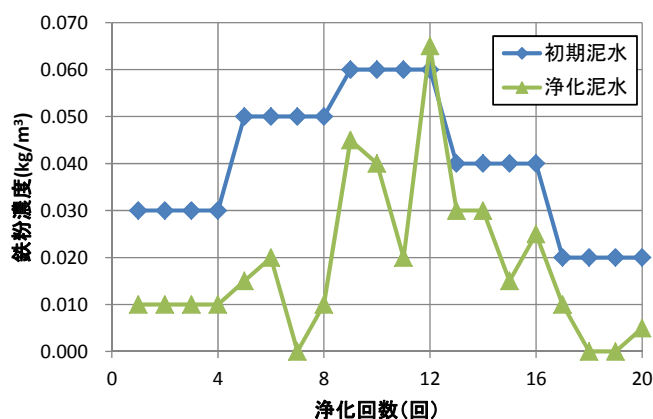


図-12 鉄粉濃度測定結果

数 20 回の平均で 0.5% であり、最大でも 1.2% である。すなわち、投入した鉄粉の 99% 以上が回収できていることを示す結果である。また、図-12 に示す、初期泥水と浄化泥水の鉄粉濃度に着目すると、初期泥水の平均が 0.04 kg/m³ であるのに対し、浄化泥水は 0.02kg/m³ である。初期泥水は鉄粉を添加する前の泥水であるため、鉄粉濃度は自然に存在する砂鉄に由来する。これは添加した特殊鉄粉だけではなく、初期泥水に存在していた砂鉄も一部回収したためであり、本遠心分離装置で鉄粉が確実に回収され、浄化泥水には残らないことが確認できた。また、浄化泥水の溶解性砒素濃度は 0.002~0.007mg/L であり、凝集剤（PAC）添加後に脱水処理を実施した脱水ケーキの砒素溶出量とろ水の砒素濃度は、いずれも定量下限値（0.001mg/L）未満を示しており、浄化効果が確認できた。

6. 実現場適用にあたって

砒素汚染土浄化システムの開発に関する一連の試験によって、当該システムの有効性が確認できた。一方で、砒素浄化の可否や洗浄効率は、汚染土中の砒素濃度や種類などに依存するとともに、塩や有機物の含有量にも影響を受けるものと考えられる。このため、実現場への適用にあたっては、トリータビリティ試験（事前確認試験）の実施が必要となる。図-13 に当該システムの適用検討にあたってのトリータビリティ試験フローを示す。この図にも示す通り、事前試験にて適正な鉄粉添加量や砒素吸着の反応時間などを決定し、経済性を考慮した上で当該システムの適用の可否を判定することが重要である。

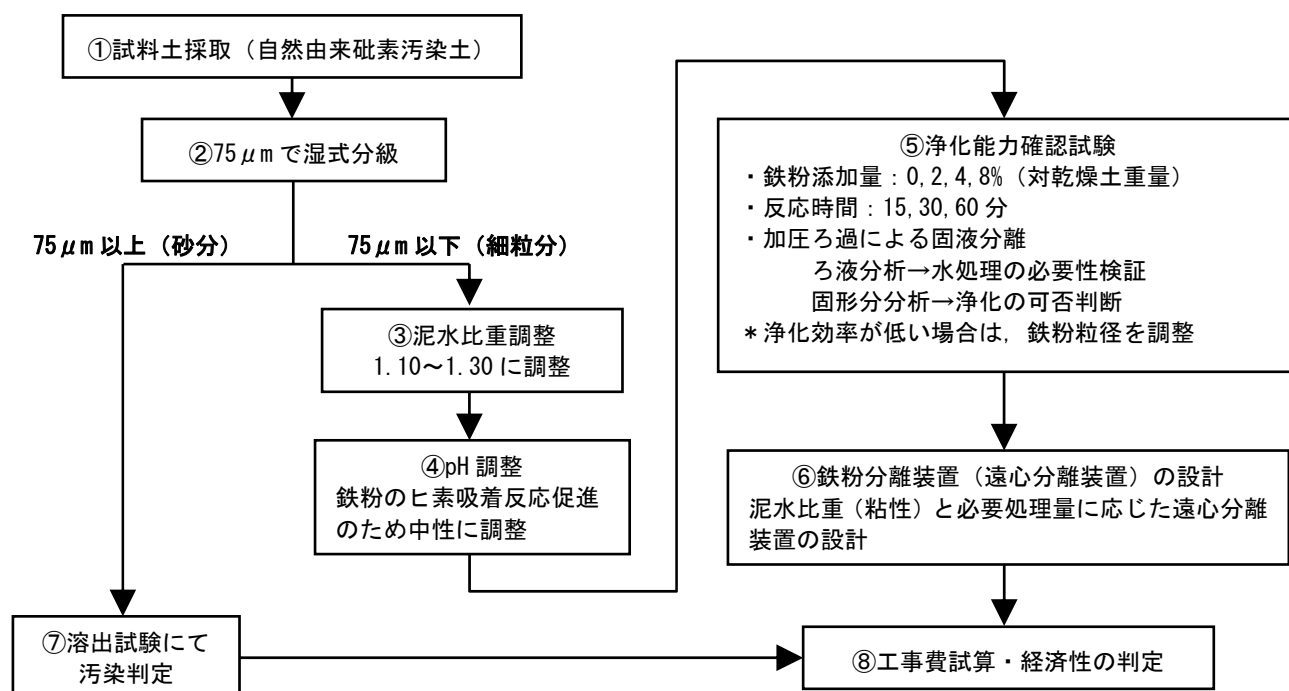


図-13 トリータビリティ試験フロー

7. まとめ

鉄粉洗浄技術を利用することにより、砒素汚染泥水を浄化できる事が確認できた。これまで、管理型処分場や中間処理施設などへ搬出処分していた粘性土系砒素汚染土壌に対し、施工現場での浄化処理技術を確立できた事は、建設工事費の縮減や環境負荷低減の観点から大きな意味を持つものとする。今後は、泥水シールド工事のみならず、泥土圧シールド工事や一般掘削工事から排出される砒素汚染土壌を対象とした洗浄装置のシステム化を進めるとともに、当該システムの適用性確認試験を実施して行く予定である。また、当該技術を応用し、砒素以外の重金属汚染土壌に対しても適用可能な技術を開発していく所存である。本技術が、建設工事に伴う汚染土の発生抑制に貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) Sunbeak Bang, et al. : Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water, Water Res., Vo. 39, No. 5, pp. 763-770, 2005