

鉄粉と超電導磁気分離による重金属汚染土の浄化事例

鹿島建設(株) 正会員 ○伊藤 圭二郎
鹿島建設(株) フェロー 川端 淳一
(株)MSエンジニアリング 仁木 丈文

1. はじめに

シールド工事で砒素や鉛に代表される自然由来の重金属類を含む地盤を掘削する場合には、汚染土が大量に発生する。こうした汚染土は、場外の受入施設に搬出されているのが現状であるが、受入コストが高いことや、受入容量が限定されるため掘進速度が抑制されて工期が延びることが課題となっている。こうした課題を解決するため筆者らは、現場内で低コストかつ掘進速度に影響を与えずに迅速に浄化できる技術の実用化検討を行った。具体的には、泥水シールドを対象に、重金属類として問題となることが多い砒素と鉛に対して、それらを吸着する性能を有する鉄粉を使用し、超電導磁石を利用した大容量の磁気分離装置を開発して、その鉄粉を回収する浄化技術を実用化した。

2. 鉄粉洗浄磁気分離技術の浄化原理

鉄粉洗浄磁気分離技術の浄化原理を図-1に示す。この技術は、泥水状態で浄化することを前提としており、泥水に鉄粉を混合して砒素と鉛などの有害な重金属類を吸着させ、磁気分離で重金属類の吸着した鉄粉を泥水から分離（抽出）する方法である。使用する0価の鉄粉は、水と反応して鉄粒子表面に水酸化鉄を生成し、土から溶出して水中に存在する砒酸イオン（ H_2AsO_4^- など）や鉛イオン（ Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ）を水酸化鉄が電気的に吸着するものである^{1), 2)}。ここで、砒酸イオンや鉛イオンは、土への吸着量と水中への溶出量に一定の平衡定数があり³⁾、水中の砒素や鉛の濃度が低下すれば、土から水中に溶出することになる。このため、鉄粉を泥水中に一定時間混合することで、土に吸着している砒酸イオンや鉛イオンも継続的に水中に溶出し、鉄粉に吸着させていくことができる。その後、磁気分離を行うことで、鉄粉とともに泥水中から砒素や鉛を抽出することが可能となる。

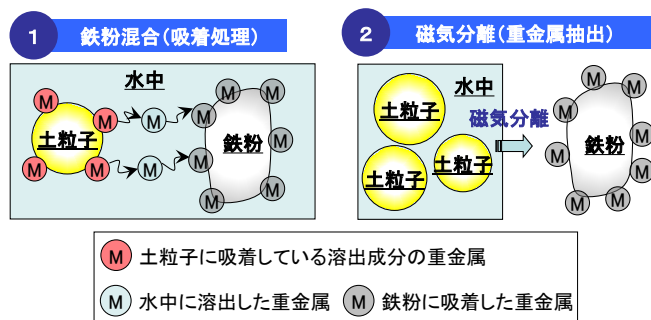


図-1 鉄粉洗浄磁気分離技術の浄化原理

この結果、水中の砒素や鉛の濃度と土の土壌溶出試験値が環境基準値を満たすことができれば、水も土も再利用することが可能となる。鉄粉の吸着容量は、使用条件によるものの既往の文献から鉛で1,900～4,000 mg/kg、砒素で1,000～8,100 mg/kgという報告がある^{1), 2), 4)}。土への重金属類の吸着量も様々であるが、一例として鉛で1.9 mg/kg、砒素で0.39 mg/kgといった報告例⁴⁾もあり、両者を比較すると鉄粉の吸着容量が1,000倍以上大きいことになる。このことから、鉄粉の使用条件や浄化対象の土からの溶出量によるものの、吸着容量が飽和するまで鉄粉を繰り返し使用すれば、鉄粉の使用量は処理対象土量に対して0.1%程度と極めて少量に抑えることができる。

3. 浄化設備と超電導磁気分離技術

図-1の浄化原理を実用化するためには、大量の泥水中から非常に高い回収率で鉄粉を抽出できる磁気分離技術が課題となる。この課題に対応するため、永久磁石にはない広い範囲で強い磁場を発生させることができる写真-1に示す超電導磁石を利用した磁気分離技術を考案して、その有効性を検討した。

超電導磁石を利用した鉄粉洗浄磁気分離設備の概要を図-2に示す。はじめに、砒素や鉛の汚染泥水を鉄粉

キーワード 土壌浄化, 鉄粉, 超電導磁石, 磁気分離, 重金属

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 鹿島建設(株) 技術研究所 岩盤・地下水グループ TEL 042-489-6580

混合タンクにて鉄粉と混合して泥水中の重金属類を鉄粉に吸着させる。次に、磁気分離装置へポンプで移送して、超電導磁石による磁気分離を行う。本研究で使用した超電導磁石は最大3テスラの磁場を作ることができ、磁石の周囲でも0.5～1テスラ程度の強い磁場となっている。一般の永久磁石では、磁石端部のごく限られた部分が最大0.5テスラであることに比べて、超電導磁石では空間的に広い範囲に強い磁場を発生させられることが、大きなメリットである。この空間的に広く強い磁場中で、鋼製のメッシュフィルターを回転させることで、フィルターを構成する鋼線に磁力線が集中して高い磁力を持ち、泥水中の鉄粉はほぼすべてフィルターに付着させることができる。フィルターは回転して超電導磁石から離れた磁場の弱い場所に移動すると、フィルターの磁力も弱くなり、鉄粉は吸引ブロウのエアブローによりフィルターから回収することができる。回収した鉄粉は、サイクロンにて気体と分離して、再び鉄粉混合タンクにて汚染泥水と混合する。

このように本設備の特徴は、超電導磁石の周囲の空間的に広く強い磁場中で、磁化する鋼製メッシュフィルターを回転させ、磁場の強い場所で鉄粉がフィルターに付着し、磁場の弱い場所でエアブローによりフィルターから鉄粉を回収することにある。また、超電導磁石の周囲の磁場を利用している特徴から、図-2に示したフィルターを超電導磁石の反対側にも設置することで、一つの磁石の両側で処理することも可能である。



写真-1 超電導磁気分離装置

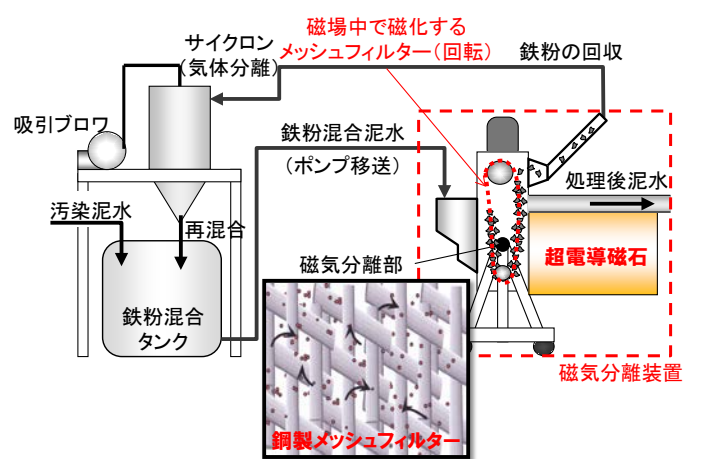


図-2 鉄粉洗浄磁気分離設備の概要

4. 鉄粉回収能力の実証実験

(1) 実証実験条件

図-2に示した設備で鉄粉回収能力を検討する実験を行った。鉄粉回収実験の条件を表-1に示す。鉄粉回収量の想定は実用化レベルとして、1,200 kg/hと目標設定し、鉄粉混合量を200 kg/m³で泥水流量6 m³/hとした。また、総泥水処理量200 m³を鉄粉混合タンク2 m³で処理することとし、鉄粉は100回(200 m³÷2 m³/回)循環する条件で実験を行った。鉄粉の平均粒径は約70 μmで、金属鉄を90%以上含有するものを使用した。

(2) 実証結果

実験前の鉄粉の乾燥質量は400 kg(鉄粉混合量200 kg/m³×2 m³)であり、実験後の鉄粉の乾燥質量は390 kgであった。鉄粉をn回再混合したときの鉄粉質量は式(1)により求められ、式(1)を変形した式(2)から、鉄粉回収率は99.9%以上である結果となった。また、本実験では鉄粉と共に泥水中の土も鉄粉と同時に若干量回収されるが、実験後の土も含めた回収物の乾燥質量は410 kgであり、蛍光X線分析により鉄粉の成分が約95%(残りの約5%は土)であったことから、鉄粉の乾燥質量は390 kgと計算している。

この結果から、本磁気分離装置は鉄粉回収率99.9%以上で1,200 kg/h以上の鉄粉回収能力を有しており、100回またはそれ以上鉄粉の回収と再混合を繰り返しても、鉄粉量はほとんど減少しない結果が得られた。

表-1 鉄粉回収実験の条件

	単位	実験条件値
泥水比重	[-]	1.02
泥水流量	[m ³ /h]	6
鉄粉混合量	[kg/m ³]	200
鉄粉混合タンク	[m ³]	2
総泥水処理量	[m ³]	200
鉄粉循環回数	[回]	100

$$W_n = W_0 \times X^n \quad (1)$$

W_0 : 初期の鉄粉乾燥質量 [kg]
 X : 鉄粉回収率
 n : 鉄粉の再混合回数 [回]
 W_n : n 回再混合した後の鉄粉乾燥質量 [kg]

$$X = (W_n / W_0)^{1/n} \quad (2)$$

$$= (390 / 400)^{1/100} = 0.9997 \geq 99.9\%$$



写真-2 浄化実証実験状況

5. 浄化効果の実証実験

(1) 実証実験方法

砒素汚染泥水を浄化する実証実験を写真-2のように実機で行った。砒素汚染泥水をタンクに貯留して、砒素汚染泥水と回収した鉄粉をタンクにて混合し、その鉄粉混合泥水をテント内に設置した超電導磁気分離装置で鉄粉を回収した。実験では、処理前の砒素濃度と処理後の砒素濃度を比較した。実証実験の条件は表-2のとおりである。

(2) 実証実験結果

実験開始時から処理量 25 m³ごとに、汚染泥水貯留タンクから処理前の泥水を採取し、磁気分離後の泥水から処理後の泥水を採取した。それぞれの泥水に対して、遠心分離後の水中の砒素濃度および土に対して土壌溶出試験を行って砒素濃度を分析した結果を表-3に示す。処理前は、環境基準値以上であったが、処理後にはすべて環境基準値未満でほぼ検出されない結果となった。鉄粉の再混合回数は、合計 150 m³の泥水処理を 2 m³タンクで行ったので 75 回であり、継続して浄化できていることから、鉄粉の再混合による連続処理効果を実証された。また、砒素濃度は 50 m³のときに水で 0.51 mg/L、土で 0.18 mg/L と一時的にそれ以外の値よりも 10 倍前後高くなっているが、処理後には基準値以下になっており、一時的な砒素濃度の上昇にも対応できている結果となっている。これは、100 回以上繰り返し使用することを見込んで、大量の鉄粉を混合しているためであると考えられる。例えば、鉄粉を 10 回繰り返し使用することを見込んだ場合と比較すると、本処理で浄化処理に使用している鉄粉量は 10 倍以上の量であり、鉄粉量に比例して浄化効果も高まるためである。このように本手法は、一時的に砒素濃度が上昇するような濃度変動に対応できる実用的な方法であることが確認できた。

150 m³の処理前後での鉄粉中の砒素含有量の試験結果を図-3に示す。実験前と比べて 150 m³処理後の砒素含有量は 300 mg/kg 程度増加しており、泥水中の

表-2 浄化実証実験の条件

	単位	実験条件値
泥水比重	[-]	1.02
泥水流量	[m ³ /h]	6
鉄粉混合量	[kg/m ³]	37.5
鉄粉混合タンク	[m ³]	2
総泥水処理量	[m ³]	150
鉄粉循環回数	[回]	75

表-3 処理前後での泥水中の砒素分析結果

累積処理量 [m ³]	砒素の分析結果 [mg/L]			
	泥水中の水		泥水中の土	
	処理前	処理後	処理前	処理後
運転直後	0.092	<0.005	0.023	0.008
25	0.017	<0.005	0.043	<0.005
50	0.51	0.006	0.18	<0.005
75	0.030	<0.005	0.013	<0.005
100	0.10	<0.005	0.017	<0.005
125	0.020	<0.005	0.010	<0.005
150	0.24	<0.005	0.15	<0.005
環境基準値	0.01		0.01	

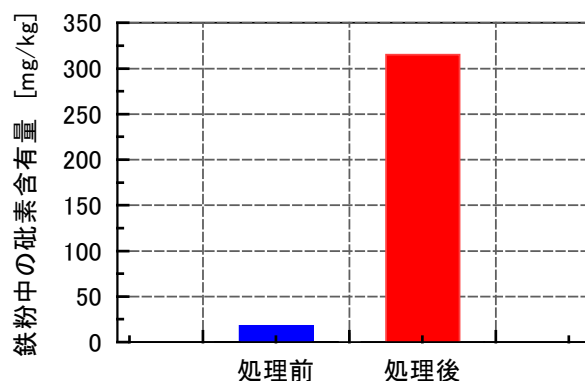


図-3 150 m³処理前後の鉄粉中の砒素含有量

砒素が鉄粉に吸着して濃縮され、砒素が抽出できている結果が得られた。ここで、処理前の鉄粉にも砒素が含まれているのは、本実験前にも別途実験を行っていたため、少量の砒素が吸着されていたためである。

以上より、本手法は一時的な濃度変化に対応可能かつ、混合した鉄粉を繰り返し再利用することで、鉄粉を効率的に浄化に使用できる実用的な技術であると考えられる。

6. 鉛・砒素汚染土壌の洗浄実績

(1) 現場実証前の室内試験検討

5章までの結果から基礎的な浄化性能は確認できたため、実際の泥水シールド工事で発生する自然由来の砒素を処理する現場実証試験を行うこととした。

現場実証する泥水シールド工事で発生している泥水サンプルを採取して分析を行った結果を表-4に示す。

表-4 シールド泥水の砒素濃度分析結果

	泥水中の水	泥水の砒素濃度 [mg/L]		
		土壌溶出試験		
		2mm未満の全ての土	砂分のみ	シルト・粘土のみ
サンプル1	0.009	0.031	0.024	0.039
サンプル2	<0.005	0.012	0.011	0.018
サンプル3	0.005	0.013	0.012	0.012

分析は、泥水を遠心分離して水中の砒素濃度を分析したもの、環境庁告示 18 号に沿った土壌溶出試験、さらに土をふるいで分級して、砂分とシルト・粘土分に分けてそれぞれを土壌溶出試験したもの、合計 4 つの分析を行った。サンプル 1～3 は採取日が異なるものである。分析結果の特徴は 2 つあり、1 つは分級後の砂のみでも基準値超過していることである。一般には分級すれば砂が基準値以下となる場合もあるが、本工事の対象土は分級しても基準値超過している結果となっている。もう 1 つは、土壌溶出試験では環境基準値を超過しているが、泥水の水中の砒素濃度は低く環境基準値以下であり、現場の泥水中では砒素が溶出し難いことである。

1 つ目の特徴から砂も含む状態の泥水を鉄粉洗浄の対象とした。また 2 つ目の特徴については、鉄粉洗浄技術は泥水中に砒素が溶出しないと鉄粉に吸着処理することができないため、砒素を溶出促進させながら鉄粉洗浄することとした。

表-5 抽出剤を添加した室内試験結果

	排泥水の砒素濃度 [mg/L]	
	泥水中の水	土壌溶出試験
抽出剤処理前	0.006	0.016
抽出剤処理後	0.044	0.042
抽出剤+鉄粉処理後	0.006	0.007

砒素を溶出促進する方法としては、砒素が一般に砒酸イオン (H_2AsO_4^-) などの陰イオンとして存在することから、より価数の大きい 3 価の陰イオンであるリン酸 (PO_4^{3-}) を含む抽出剤を添加することを室内試験検討した。その結果を表-5に示す。電気的に土粒子表面に吸着されていると推定される砒素は、リン酸添加により溶出が促進され、泥水中での砒素濃度は上昇する結果が得られた。また、そこに鉄粉を混合して処理すれば、環境基準値以下に浄化できることが分かった。

(2) 現場実証設備と方法

現場実証の設備写真と設備フローをそれぞれ写真-3 と図-4 に示す。工事用の泥水シールド設備から 2 mm のふるいを通した泥水を流量 $1 \text{ m}^3/\text{min}$ で取り出し、以下のとおりの手順で洗浄および浄化効果を評価した。

- ① 処理前の泥水の試料採取（砒素の分析）
- ② 砒素抽出剤をラインミキサーで混合（土に吸着した砒素を水に溶出しやすくする）
- ③ 鉄粉混合槽にて鉄粉を混合（水中に溶出した砒素を鉄粉に吸着する）
- ④ 磁気分離装置にて鉄粉を分離（鉄粉に吸着した砒素を泥水から除去する）
- ⑤ 鉄粉は再び鉄粉混合槽に戻し再利用
- ⑥ 処理後の泥水の試料採取（砒素の分析）



写真-3 鉄粉洗浄設備

(3) 現場実証結果

処理前および処理後の分析結果を表-6 に示す。処理前の砒素濃度は環境基準値（0.01 mg/L）を超過している場合がほとんどであるが、処理後には基準値以下に浄化できている結果が得られた。

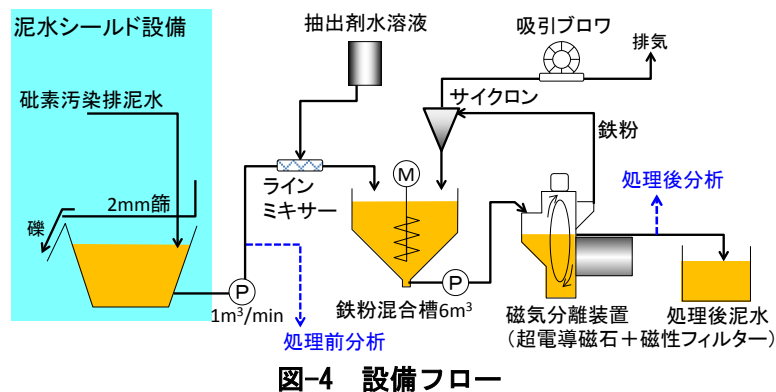


表-6 現場実証での分析結果

実験日数 [日]	泥水中の土の土壌溶出試験 砒素濃度 [mg/L]	
	処理前	処理後
1	0.021	0.001
2	0.008	0.001
3	0.045	0.001
4	0.036	0.005
5	0.033	0.007
6	0.045	0.008
7	0.027	0.006
基準値	0.01	

7. まとめ

泥水シールド工事で発生する自然由来の砒素を、現場内で低コストかつ迅速に浄化する技術の実用化検討を行った。大容量の超電導磁気分離技術を開発するとともに、その磁気分離性能、浄化性能を確認し、実際の泥水シールド工事で 1 m³/min で発生する自然由来の砒素汚染泥水を浄化できることを実証した。現在使用している鉄粉では、主に砒素と鉛が浄化可能な物質であるが、現在はフッ素も浄化できるように技術開発する予定である。

参考文献

1) 古田智之・吉川英一郎；鉄粉による重金属浄化の検討，第 16 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，pp.141-145，2010.

2) 石神大輔・押田裕之・渡辺哲哉・伊藤久裕・澤渡祥；鉄粉を用いた自然由来重金属の処理検討，第 20 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，pp.589-593，2014.

3) 地盤工学会 土壌・地下水汚染の調査・予測・対策編集委員会；土壌・地下水汚染の調査・予測・対策，地盤工学会，2003.

4) 飯島勝之・吉川英一郎・古田智之；通水式カラム評価機を用いた鉄粉によるアルカリ性ヒ素溶液の吸着・破過挙動第 21 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，pp.1-6，2015.