

硬質粘土塊を対象とした自然由来砒素の浄化技術

山崎 啓三・高田 尚哉・三浦 俊彦

関東地方の再開発事業や泥土圧式シールド工事では、掘削に伴い自然由来の砒素を含む硬質粘土（土丹塊）が大量に発生する。一般に砒素汚染土は処分場等へ搬出処分されているが、土量が多い場合は経済的な負担が大きくなることから安価な対策方法が求められている。そこで、筆者らは、泥水式シールド工事で発生する泥水中の砒素を除去する技術として開発した鉄粉洗浄技術を硬質粘土へ適用することを目的として、硬質粘土の粉碎・分級による泥水化処理と鉄粉洗浄技術を組み合わせた浄化システムを開発した。本稿では、開発した技術の概要と現場から採取した実汚染土を対象に実施した実証試験について報告する。

キーワード：シールド、硬質粘土、砒素、浄化、鉄粉

1. はじめに

関東平野に広く分布する上総層群の硬質粘土（土丹）は、自然由来の砒素を含む場合が多い。そのため、関東地方の再開発工事やシールド工事では、掘削に伴い自然由来の砒素を含む土砂が大量に発生するケースが多く、安価な対策が求められている。

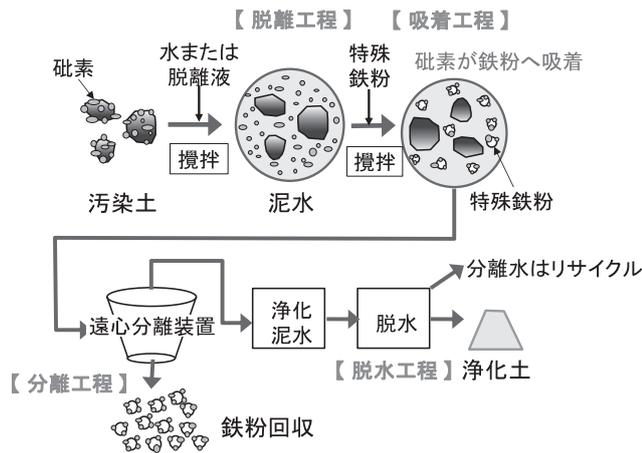
重金属等汚染土壌の浄化方法としては、分級洗浄処理が一般的であるが、硬質粘土は細粒分を主体としていることに加えて、掘削時は一定の強度を持つ土塊として存在することから、分級洗浄の適用が難しい。筆者らは、粘性土中に含まれる汚染物質を除去する手法として、鉄粉を用いた洗浄方法（以下、鉄粉洗浄）を開発しており、六価クロム汚染土の浄化に適用できることは報告済みである¹⁾。鉄粉洗浄技術はすべての汚染土に適用可能な手法ではないため、各種汚染土を対象とした室内試験により適用範囲の拡大に向けた検討を進めている。また、重金属を吸着除去した鉄粉の回収方法や処理設備の管理方法など、実施工時の効率的な処理方法を確立するための技術を開発している。更に今回、従来技術では浄化困難であった硬質粘性土塊へも対応できる技術を開発するとともに、処理効率の高い連続処理システムを構築し、その効果を確認した。実証試験では、実工事規模の処理設備を使用して、開発した鉄粉洗浄技術を硬質粘土の土塊へ適用することを試みた。鉄粉洗浄技術は、汚染土に水を加えて泥水状態とした後に、砒素吸着力の高い特殊な鉄粉を汚染泥水に投入し、泥水中の砒素を鉄粉に吸着させて回

収して、浄化土とする方法である²⁾。硬質粘土は掘削時に土塊として発生するため、水を加えても容易に泥水状態にならず、そのままでは鉄粉洗浄の適用が難しい。そこで、土塊を効率よく破碎して泥水状態にすることを目的として、破碎と磨砕、分級を組み合わせた手法について検証を行った。

本稿では、鉄粉洗浄技術の概要を紹介するとともに、現場から採取した硬質粘土を対象に連続処理プラントを構築し、硬質粘土塊の粉碎、分級を組み合わせた泥水化処理および鉄粉洗浄技術による浄化効果の検証と開発した処理設備の性能評価を行った結果について報告する。

2. 鉄粉洗浄の概要

鉄粉洗浄の概要を図1に示す。鉄粉洗浄は、脱離工程と鉄粉による吸着工程、鉄粉の分離工程、脱水工程の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。鉄粉による吸着工程は、砒素吸着力の高い特殊鉄粉を添加して、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て除去する工程である。鉄粉による砒素の吸着原理は、鉄粉表面が酸化・腐食することで生じる酸化鉄および水酸化鉄と砒素が共沈して、鉄粉の表面に強く吸着する性質を利用したものである³⁾。砒素を吸着した鉄粉は、鉄粉の比重が大きいのを利用して、比重分離機等を用いて泥水から回収する。脱



図一 鉄粉洗浄の概要

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。

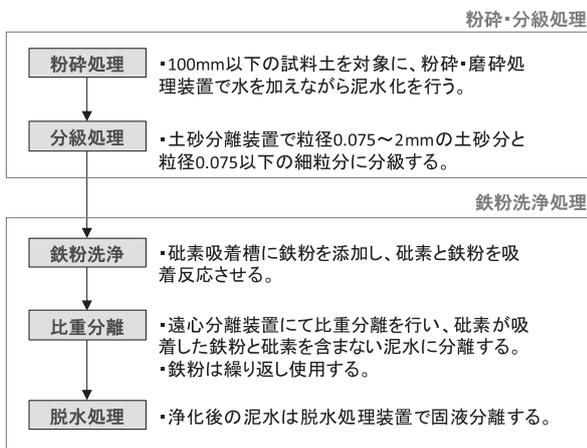
使用する鉄粉は、砒素の吸着用に加工された鉄粉で、比重は 7.5 g/cm^3 、平均粒径 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ である。泥水中の砒素を効率よく吸着・除去するためには、泥水の pH は 8 以下にすることが望ましいことから、必要に応じて鉄粉添加前の泥水の pH 調整が必要となる。また、鉄粉の砒素吸着量は mg/g と大きいため、回収した鉄粉は、飽和吸着量に達するまで複数回利用可能である。

3. 実証試験

(1) 実証試験の概要

実証試験では、開削工事現場から採取した自然由来砒素を含む硬質粘土塊を試験ヤードまで運搬し、実工事規模の処理設備を設置して、鉄粉洗浄による自然由来砒素を含む硬質粘土塊の浄化効果を確認した。

実証試験のフローを図一 2 に示す。実証試験は、粉碎・分級処理と鉄粉洗浄処理の 2 工程に大別される。



図一 2 実証試験フロー

粉碎・分級処理工程は、土塊を含む硬質粘土試料土に水を加えて、粉碎・磨砕処理装置で細粒化させた後、土砂分離機で粒径 0.075 mm 以下の泥水と、 $0.075 \sim 2 \text{ mm}$ 、 2 mm 超過の粗粒分にふるい分けする工程である。鉄粉洗浄は 0.075 mm 以下の泥水が浄化対象となるが、硬質粘土試料に含まれる 0.075 mm 以上の砂等の粗粒分を浄化できることが望ましい。汚染土中の砒素は主に細粒分に含有し、粗粒分に比較的少ないことから、土砂分離機に水を散布する装置を導入し、 0.075 mm 以上の粗粒分に細粒分を含まないように水洗浄しながら分級することで浄化を図った。

鉄粉洗浄工程は、前述した脱離工程と鉄粉による吸着工程、鉄粉の分離工程、脱水工程の 4 工程から構成される。粒径 0.075 mm 以下の泥水に鉄粉を添加し、一定時間攪拌した後に遠心分離装置により泥水中から鉄粉を除去・回収した。鉄粉回収後の泥水は、フィルタープレスにより固液分離を行って固形分を浄化土とした。本試験では、鉄粉の回収と浄化効果を検証するとともに、鉄粉反応槽と遠心分離装置を 4 セット備える連続処理システムを構築し、そのシステムの検証を行うことも目的とした。

(2) 試験試料土の性状

試験に使用した硬質粘土塊は、関東地方の開削工事現場から採取した土丹で、掘削直後の試料には大きな土塊が含まれていたため、バックホウ等で粒径 100 mm 以下になるまで一次破碎をしてから使用した。対象土壌の pH は 8 程度の弱アルカリ性で、環告 18 号溶出試験による砒素溶出量は、土壤溶出量基準 (0.01 mg/L 以下) 不適合であった。なお、土塊の一軸圧縮強度は $3,000 \sim 4,000 \text{ kN/m}^2$ 程度であった。試料土の性状を表一に、硬質粘土試料の外観を写真一に示す。

(3) 粉碎・分級処理試験

(a) 試験方法

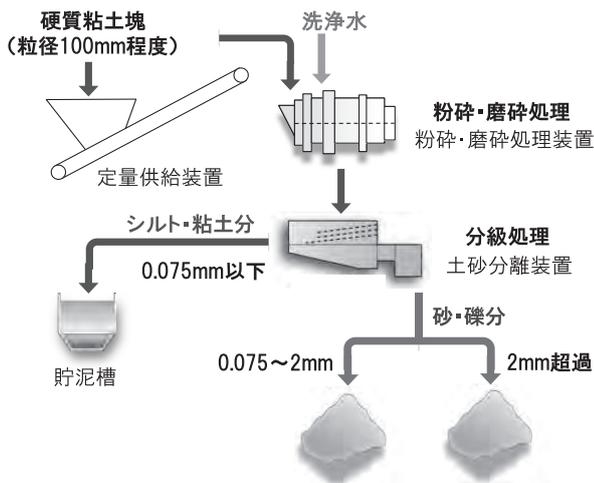
粉碎・分級処理フローを図一 3 に、試験設備の外観を写真一 2 に示す。硬質粘土塊を破碎する装置には、回転連続式粉碎・磨砕処理装置を使用した。主に砂利や碎石の洗浄・磨砕に用いる装置であるが、粘土塊の

表一 1 試験土壌の性状

項目	単位	測定結果	試験方法
一軸圧縮強さ	kN/m^2	3,300	JIS A 1216
砒素溶出量	mg/L	0.022 ~ 0.07	環告 18 号
pH		8.2	



写真一 試験で用いた硬質粘土試料



図三 粉碎・分級処理フロー



写真二 粉碎分級設備

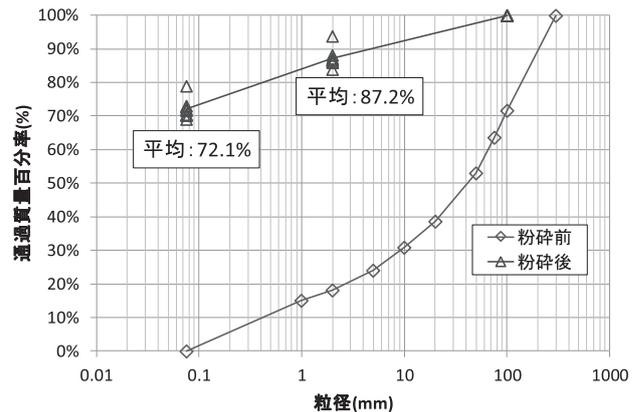
粉碎にも使用実績があることから選定した。円筒型で本体シェルとその内部を貫通するロータで構成され、シェルとロータをそれぞれ反対方向に回転させて、粘土塊を破碎・磨砕して泥水化する。表一に粉碎・磨砕処理装置の仕様を示す。本試験では、粒径100mm以下の試料土を定量供給装置により4~12t/hで投入し、水を加えて泥水化しながら粉碎を行った。処理後の泥水は土砂分離装置で0.075mm以下の泥水と0.075mm~2mm、2mm超過の土砂に分級し、粒径ごとの重量と環告18号溶出試験による砒素溶出量を測定した。

表一 粉碎・磨砕処理装置の仕様

種類	処理能力 (t/h)	電動機 (kW)	寸法 (m)
回転連続式粉碎・磨砕処理装置	25~40 (砂利)	15 (シェル) 37~45 (ロータ)	6.0×2.1×2.1

(b) 試験結果

粉碎・分級処理前と処理後試料土の粒径加積曲線を図一に、粉碎・分級処理後の0.075~2mmおよび2mm超過の土砂を写真一に示す。本処理により、粒径の大きい硬質粘土が効率よく細粒分となり泥水状態にできることが確認できた。分級除去された0.075~2mmは主に砂分であったが、その一部と2mm超過の大部分は硬質粘土の小さい塊であった。2mm超過の砂分は、再度粉碎工程に投入することで処理を行った。本試験では確認のため0.075~2mmの砂分の砒素溶出量を測定した。その結果は、0.002~0.008mg/Lで土壌溶出量基準適合であった。



図四 粉碎・分級処理前後の粒径加積曲線



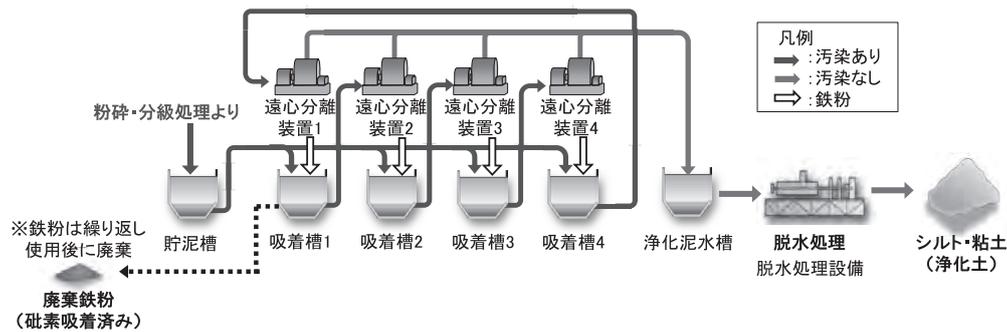
(2mm 超過) (0.075 ~ 2mm)

写真三 粉碎・分級処理後の土砂

(4) 鉄粉洗浄処理試験

(a) 試験方法

鉄粉洗浄処理のフローを図一に示す。本試験は、粉碎・分級処理により作製した0.075mm以下の砒素



図一五 鉄粉洗浄処理のフロー

を含む泥水を対象とした。鉄粉洗浄設備は、初期泥水を貯めるための貯泥槽、泥水の pH を調整した後に鉄粉を添加して所定時間攪拌するための吸着槽、鉄粉回収のための遠心分離装置、鉄粉回収後の浄化泥水を貯蔵する浄化泥水槽、脱水して固液分離し浄化土を得るための脱水処理装置（フィルタープレス）から構成される。吸着槽と遠心分離装置が4セットあるが、これは、本システムは吸着反応時間が律速となっており、並行して複数の吸着槽を使用することで、処理量の増加を図る検証を行ったためである。鉄粉は少量の泥水とともに回収されるが、吸着力が強いことから複数回利用する。そのため、回収鉄粉は次の吸着槽へと移行し、連続的に使用するシステムとなっている。吸着力がなくなった鉄粉は最終的に廃棄する。

実証試験では、本洗浄システムが連続的に稼働するかを検証するために、砒素を含む泥水を用いて40回の繰り返し洗浄試験を実施した。具体的には、pH7.0、比重1.2に調整した泥水を吸着槽1へと移送し、鉄粉を乾土量当たり4%添加して30分攪拌した。その後、泥水を遠心分離装置へ移送して回収鉄粉が含まれる泥水と浄化泥水に分離した。回収した鉄粉は、吸着槽2へと移送した後、貯泥槽から新たな汚染泥水を供給して再度洗浄に利用した。これらの過程を吸着槽1～4で繰り返すことにより、鉄粉を40回繰り返し利用して浄化効果の持続性を検証した。初期泥水は1回/日の頻度で採取して固液分離し、ろ液の砒素濃度と固形分の砒素溶出量を測定した。鉄粉洗浄処理後の浄化泥水は、洗浄1回ごとに採取して固液分離し、ろ液の砒素濃度と固形分の砒素溶出量を測定して、浄化効果を検証した。また、鉄粉洗浄処理後の浄化泥水は、10回分をまとめて脱水処理設備へと移送し、発生した脱水ケーキの環告18号砒素溶出量と、地盤工学会のA-c法突固めによるコーン指数（JIS A 1228）を測定した。

(b) 試験結果

① 砒素浄化効果

本洗浄システムを用いた40回繰り返し洗浄試験について、処理回数ごとの汚染泥水（処理前）と浄化泥水（処理後）のろ液の砒素濃度および固形分の砒素溶出量の結果を図一6に示す。処理前泥水のろ液の砒素濃度と固形分の砒素溶出量は作製した日によって異なっており、ろ液の砒素濃度は0.003～0.05 mg/L、固形分の砒素溶出量は0.003～0.09 mg/Lの範囲で変動した。これは、試料の保管状態に差があり、比較的乾燥しやすい状態で保管していた試料については、pHが低下して砒素溶出量が低減したこと等が原因と考えられた⁴⁾。処理後泥水のろ液の砒素濃度と固形分の砒素溶出量は、処理前に比べて大きく低減し、土壤溶出量基準適合であった。したがって、本試験の範囲では、砒素の吸着効果が維持されており、鉄粉を40回繰り返し使用しても、浄化が可能であることが検証できた。

② 洗浄システムの適用性評価

繰り返し洗浄試験時の遠心分離による浄化泥水と回収鉄粉の分離体積比および鉄粉の回収率を図一7に示す。遠心分離装置で回収した鉄粉の回収比率は、投入量の95%以上に達しており、泥水比重が1.2と比較的粘性の高い汚染泥水に対しても、遠心分離装置で安定的に鉄粉が回収できることがわかった。本システムで使用する鉄粉は、飽和吸着量に達するまで繰り返し利用するが、泥水中に投入した鉄粉は液架橋力等の影響により、乾燥した状態の鉄粉のようにスクリュウフィーダ等の供給設備で再投入することが困難となる。そこで、本システムでは、遠心分離後の回収鉄粉を少量の泥水とともに回収することで、流動性を有する状態で吸着槽間を移行させている。その結果、鉄粉を再投入する設備等が不要となりコストを削減できるとともに、鉄粉の沈降による閉塞等の機械設備のトラブルを削減することができる。実証試験終了後に吸着槽やポンプ周辺の配管等の点検を行ったが、鉄粉の沈降は確認されず、機械設備が良好な状態で運用可能であることが確認できた。

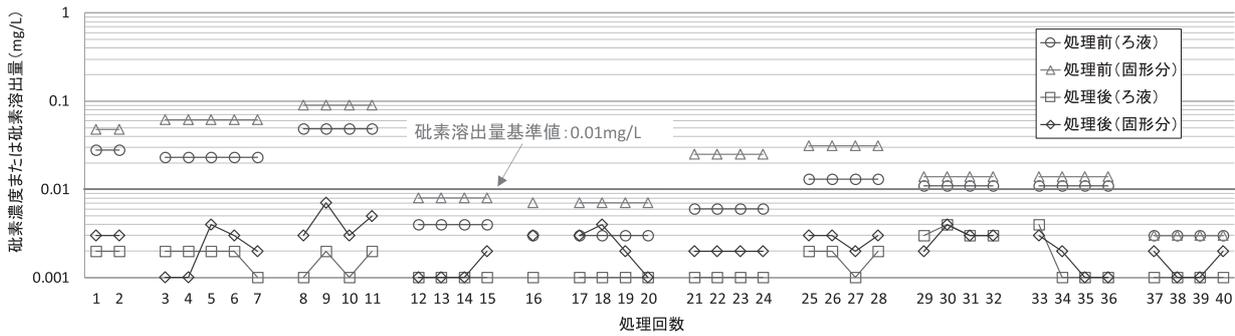


図-6 繰り返し洗浄試験における砒素の浄化結果

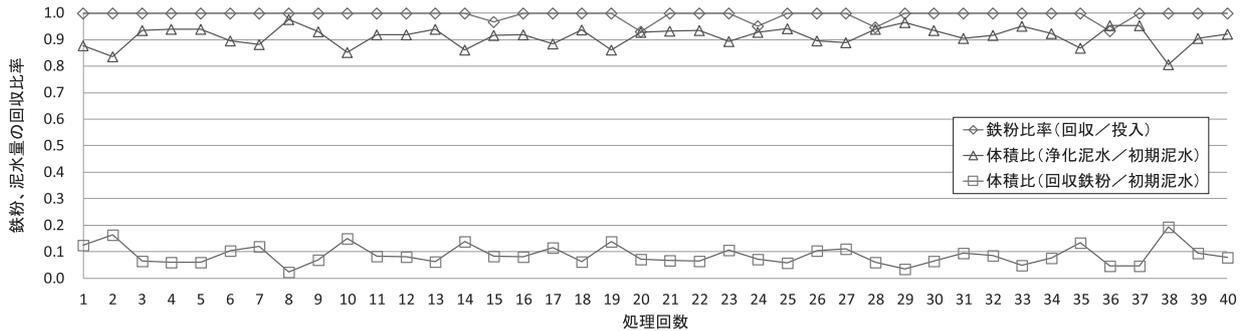


図-7 繰り返し洗浄試験における鉄粉と泥水回収量の結果

③浄化土の性状評価

JCM A

処理後の浄化土（脱水ケーキ）の性状を表-3に示す。浄化土のpHは中性で、砒素溶出量は土壌溶出量基準適合であった。コーン指数も433～608 kN/m²と第三種発生土基準（400 kN/m²）以上であり、盛土等に有効利用できる強度を有していることが確認できた。

表-3 浄化土壌（脱水ケーキ）の性状

処理回数	含水比 (%)	pH	砒素溶出量 (mg/L)	コーン指数 (kN/m ²)
1～10	48.2	7.8	0.001	608
11～20	46.9	7.8	0.001	484
21～30	46.4	7.7	0.001	470
31～40	45.7	7.7	0.001	433

4. おわりに

本稿では、自然由来砒素を含む硬質粘土を対象に、鉄粉を利用した洗浄無害化技術の開発を目的として、実汚染土を用いた実証試験を実施し、硬質粘土の泥水化方法の検証結果、鉄粉洗浄の連続処理プラントによる自然由来砒素の浄化効果について紹介した。本技術により、今後も多量に発生が予想される硬質粘土を効率的に浄化することが可能となった。今後は、現場適用を重ねて、現場で使いやすい施工方法等について検討を進めていく予定である。

【参考文献】

- 1) 三浦俊彦, 他 (2005): 鉄粉を利用した六価クロム汚染土の洗浄無害化技術の開発, 大林組技術研究所報, No.69
- 2) 三浦俊彦, 他 (2013): 鉄粉を用いた砒素汚染土壌の洗浄方法, 第19回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
- 3) Sunbeak Bang, et al. (2005): Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water, Water Res., Vo.39, No.5, pp.763-770
- 4) 海野円, 他 (2015.7): 自然由来砒素含有土の保管条件が砒素溶出特性に及ぼす影響, 第11回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, pp.425～428

【筆者紹介】



山崎 啓三 (やまさき けいぞう)
 (株)大林組
 エンジニアリング本部 環境技術第二部
 副課長



高田 尚哉 (たかだ なおや)
 (株)大林組
 エンジニアリング本部 環境技術第二部
 課長



三浦 俊彦 (みうら としひこ)
 (株)大林組
 技術研究所 自然環境技術研究部
 課長