

砒素等汚染シールド泥水の浄化技術の開発

Development of Purification Method for the Slurry of Muddy Water Shield tunneling Contaminated with Heavymetals, such as Arsenic

浅井 靖史 *

Yasufumi Asai

小林 正典 **

Masanori Kobayashi

山崎 将義 *

Masayoshi Yamazaki

石渡 寛之 *

Hiroyuki Ishiwata

佐藤 靖彦 **

Yasuhiko Satoh

要 約

自然由来の砒素を含む地質は、日本全域に広く分布している。そのような地質の地盤においてシールド工事を行う場合、掘進に伴い大量の砒素汚染土が発生するため、処分費用の増大や処分先の確保が懸念されている。そこで筆者らは、金属イオン類と速やかに反応し、土壤中に吸着している砒素等の金属イオンの溶解を促進することで効率的な抽出除去（洗浄）効果が期待でき、かつ土壤中に残留する懸念がなく、環境負荷の小さい水溶性の生分解性キレート剤に着目し、これを泥水式シールド工事の泥水処理プラントに組み込んだ浄化技術を開発した。キレート剤については、その抽出除去効果について詳細な検討を行うとともに、泥水式シールド工事の泥水処理プラントに適用した実証実験を実施した。その結果、2次処理土（脱水ケーキ）の砒素溶出量は定量下限値未満となり、浄化された脱水ケーキとして回収できることを確認した。

目 次

- §1. はじめに
- §2. キレート剤による砒素等の抽出除去条件の検討
- §3. 実証実験
- §4. まとめ

§1. はじめに

自然由来の砒素を含む地質は、日本全域に広く分布しており、そのような地質の地盤においてシールド工事を行う場合、掘進に伴い大量の砒素汚染土が発生することになる。一般的に、このような砒素汚染土は、汚染土壌処理施設や処分場等へ搬出し処理・処分されているが大規模なシールド工事では発生土量が多いことから、処分費用の増大や処分先の確保が懸念されている¹⁾。この課題を解決するために、例えばオンサイトで鉄粉をシールド泥水に添加することで砒素を除去し、土壤環境基準に適合する浄化土を得られるような処理技術が開発されている。この手法は、除去剤として砒素を良く吸着する鉄粉を用いることで、効率良く除去を行いつつ、磁気分離²⁾

または比重分離³⁾を行う設備を設置して、鉄粉の回収と再利用を行うことが可能である。筆者らは、上記のような除去剤の回収を行う必要がなく、容易に泥水処理プラントに組込むことが可能なキレート剤による化学的抽出処理を主体とした浄化技術を開発した。キレート剤と呼ばれる化学薬剤は、鉱物表面に吸着している金属イオンの溶解を促し、砒素を土壤から水へ移行する働きが期待される。またアスパラギン酸などのアミノ酸から合成される生分解性のキレート剤は、土壤中で微生物による代謝を受けて分解するため、土壤の二次汚染が起こらないという利点を有する。そこで筆者らは、低コスト・低環境負荷のもとで活用できる砒素等の汚染シールド泥水の処理技術として、水溶性の生分解性キレート剤を用いた抽出除去に注目した。本報告では、砒素や鉛等の重金属等を含む泥水の浄化処理に有効なキレート剤による抽出除去条件の検討を行うとともに、有効性が確認された上記生分解性キレート剤を用いた泥水処理に関する実証実験の結果について述べる。

§2. キレート剤による砒素等の抽出除去条件の検討

2-1 実験概要

実験には、キレート剤に関する1次スクリーニングを

* 技術研究所地域環境グループ

** 技術研究所

実施の上、2種類のキレート剤（薬剤1、薬剤2）を選定した。薬剤1、または薬剤2を、砒素および鉛を含有する実汚染土壌に投入し、一定時間混合後に固液分離した上澄みの砒素および鉛濃度の分析結果からキレート洗浄効果を確かめることで、キレート剤による抽出除去条件について検討した。

2-2 実験方法

(1) 試料・試薬

試料には表-1で示した砒素、鉛の指定基準を超過する実汚染土壌を用いた。土壌は2mm以下の粒径にふるい分けし、105℃、3hr乾燥させた。キレート剤には、水溶性の合成アミノカルボン酸系（薬剤1）および生分解性アスパラギン酸系（薬剤2）を用いた。キレート洗浄後の土壌処理には、ポリ塩化アルミニウム（PAC）およびアニオン性高分子凝集剤を用いた。

(2) 土壌のキレート洗浄

土壌試料1gに10mmol/Lのキレート剤の水溶液10mLを添加し、ポリプロピレン製試験管内で混合した。25℃で試験管を毎分200回で振とうさせて抽出処理を行い、その後1820×g、30分間の遠心分離操作で固液分離した。固液分離した抽出液の上澄みからメンブレンフィルター（混合セルロースエステル製）を用いた吸引ろ過によって径0.45μm以上の粒子を除き、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）によって上澄みに含まれる砒素濃度を測定した。

(3) 逐次的化学抽出法による土壌中砒素の形態分析

土壌試料1gに対してTessierら⁴⁾の方法を適用し、化学的逐次抽出法に基づいて土壌中砒素および鉛を以下の①~⑤の化学形態に分画した。

- ①交換態（pH 7, 1M MgCl₂ 抽出態）
- ②炭酸態（pH 5, 1M CH₃COONa 抽出態）
- ③鉄-マンガン酸化物態（0.04M NH₂OH・HCl in 25% CH₃COOH 抽出態）
- ④有機物態（30% H₂O₂, HNO₃ 抽出態）
- ⑤残渣態（HCl/HNO₃/HF 抽出態）

(4) キレート洗浄後試料の砒素溶出抑制処理と指定基準の評価

キレート洗浄後の土壌に対して超純水4.5mL；PAC 600mg/L；アニオン性高分子凝集剤60mg/Lを添加し、振とうによりフロックを形成させた。1820×g、30分間の遠心分離によって固液分離を行い、得られた沈殿物に対しては、平成15年環境省告示18号（以下環告18号）および同19号に従って砒素の溶出量、含有量を評価した。

2-3 実験結果と考察

(1) キレート剤（薬剤1、薬剤2）による洗浄効果

キレート洗浄による土壌中の砒素除去は、弱酸（pH 3）および弱アルカリ性（pH 11）でともに促進されたが、鉛除去は特に薬剤1において弱酸（pH 3）で促進さ

表-1 本実験で用いた土壌試料（砂質土）

分析項目		濃度	指定基準
砒素	溶出量(mg/L)	0.010	0.01
	含有量(mg/kg)	180±30	150
鉛	溶出量(mg/L)	0.02±0.02	0.01
	含有量(mg/kg)	510±90	150

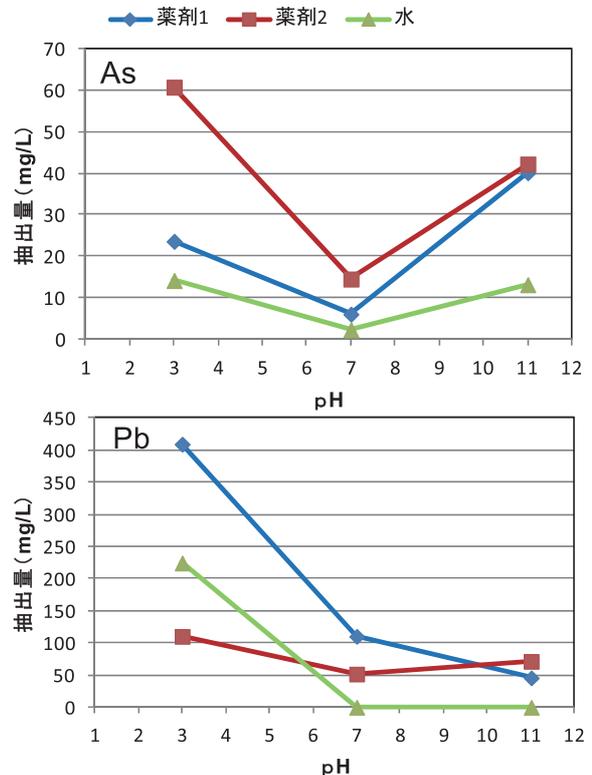


図-1 各種薬剤毎のAsおよびPb抽出量のpH依存性

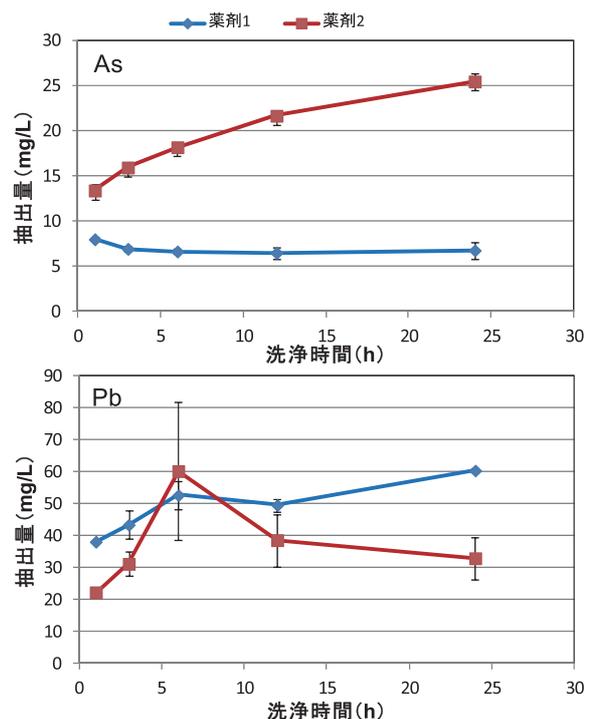


図-2 薬剤による砒素/鉛の洗浄効果

れるが中性 (pH 7), または弱アルカリ (pH 11) 側では, 阻害される傾向が認められた (図-1). キレート洗浄 24 hr 後における砒素の除去率は, 薬剤 2 (25 mg/kg) > 薬剤 1 (8 mg/kg) であったが, 一方で鉛に対しては薬剤 1 (60 mg/kg) > 薬剤 2 (40 mg/kg) であった (図-2). このことから, 鉛のようなカチオンとキレート剤が直接錯形成する場合は, 薬剤 1 が鉛の除去に有利であることが示された. 一方, 砒素の除去では, 薬剤 2 が有利であることが示された. これは, 砒素は水中ではオキソ酸として存在するため, 薬剤 1 とは直接錯形成ができないが, 薬剤 2 は直接錯形成するのではなく土壌中で砒素の保持体として働く Fe-Mn 酸化物態などの溶解を促進させ, 砒素が亜ヒ酸イオン AsO_3^- 等の形態で溶液中に溶出することで進行したと考えられる (図-3). そこで, 薬剤 1 および 2 における砒素, 鉛の化学形態毎の除去率について調べた結果を示す (図-4). 鉛に対しては, 薬剤 1 では交換態, 炭酸塩態, Fe-Mn 酸化物態が 1 hr 以内に迅速に溶解したが, 一方で薬剤 2 では緩やかに Fe-Mn 酸化物態が除去された. 砒素に対しては 2 種のキレート剤は, 1 hr 以内では交換態や炭酸塩態に分画される比較的弱い吸着形態の砒素の除去が先行するが, その後は薬剤 2 については, 更に Fe-Mn 酸化物態砒素の除去をもたらした (図-4). このことから, 薬剤 2 は直接錯形成をするカチオンの存在に関係なく, Fe-Mn 酸化物態のような鉱物表面を溶解させる性質を持つことが確認され, 特に砒素の除去においては, この特性が薬剤 1 よりも有利に働いたと考えられる. 以上から, 鉱物表面と薬剤の迅速な反応が砒素の抽出除去にとって重要なプロセスであると考えられる.

(2) キレート洗浄による土壌中砒素の溶出挙動への影響と凝集剤による固定化

薬剤 2 を用いた洗浄後の土壌では, 含有量試験において溶出する砒素量が増加した. また溶出量試験に対して指定基準値を超える砒素溶出が認められた. 鉛においても同様の傾向が認められ, キレート洗浄によって土壌中における砒素, 鉛の化学形態が変換され, 易溶性の砒素, 鉛が土壌に残存した可能性がある. 洗浄後の土壌粒子の凝集処理において, PAC と高分子凝集剤によって, 土粒子の凝集過程を通して粒子径が増大したことにより, 砒素と鉛の溶出が減少したと考えられ, たとえば洗浄, 凝集後の土壌における砒素の含有量, 溶出量はそれぞれ指定基準以下の 23 mg/kg および 0.005 mg/kg であった (図-5). 特に溶液中で負電荷をもつオキソ酸として溶存している砒素は, 無機凝集剤の正電荷と強い相互作用を呈することから, 上述のような高い溶出抑制が発現したものと考えられる.

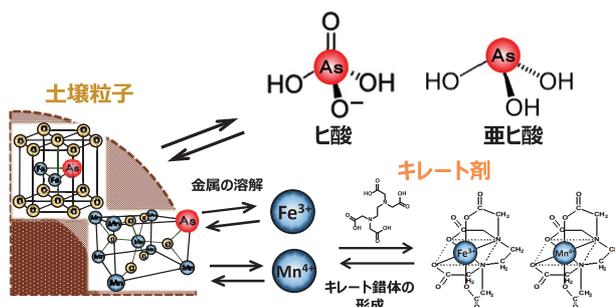


図-3 キレート洗浄による砒素の抽出除去イメージ

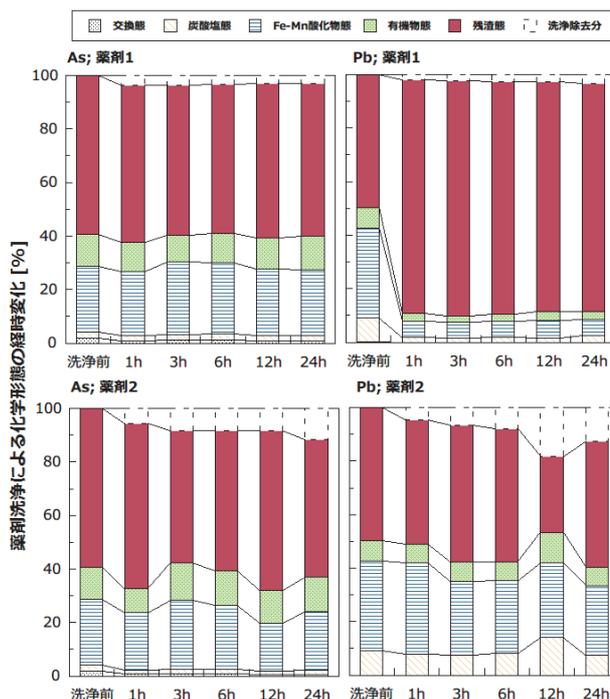


図-4 洗浄後の砒素 / 鉛の化学形態

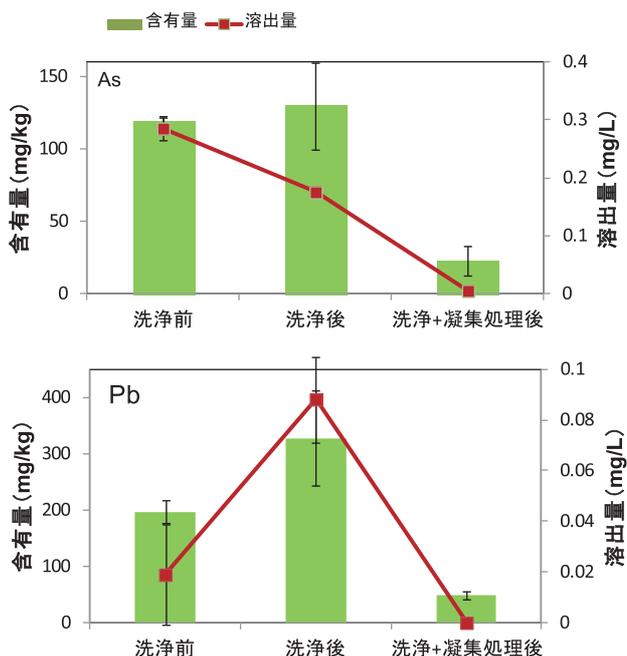


図-5 洗浄後の砒素 / 鉛の溶出量および含有量

§3. 実証実験

3-1 実証実験の概要

(1) 共試泥水

自然由来の砒素として土壌溶出量が検出された2種類の試料土(表-2)を用いて、比重1.2程度となるように模擬泥水を作泥し、実験に供した。なお、作泥後の泥水を3,000 rpm、20 minの遠心分離を行った後の沈殿物および上清の砒素濃度を表-2に併記した。

試料土の粒径加積曲線を図-6に示す。試料土-Iは上総層群の泥岩(通称:土丹)で、その粒度組成は砂質細粒土に試料土-Kは有楽町層の粘性土で、砂まじり細粒土に分類されるものであった。

(2) 実証実験プラント

実証実験に用いたプラント構成および処理フローを図-7に示す。プラントは通常の泥水処理の2次処理において「砒素抽出除去槽」、その後段に「遠心脱水機」および「すすぎ・凝集沈殿槽」を加えたのみの構成である。実証実験プラントの外観を写真-1に示す。

なお、今回の実証実験による砒素の抽出フローを図-8に示す。泥水はまず振動ふるい・サイクロンにより、礫・砂分は1次処理土として分級される。75 μm未満のシルト・粘土分に濃縮された砒素が薬剤抽出(キレート洗浄処理)され、すすぎ・凝集沈殿処理を経て2次処理土(脱水ケーキ)として排出される。キレート洗浄後の排水中には高濃度の砒素が移行するため、凝集沈殿処理によって排水処理を行い、基準適合を確認の上放流される。

(3) 実験方法

前述の室内実験において砒素の除去に効果のあった水溶性の生分解性キレート剤(薬剤2)を使用し、処理濃度(1 mM, 10 mM)および処理時間(10 min, 30 min, 60 min)を実験パラメータとした6ケースについて、供試泥水ごとに行った。キレート剤による砒素の抽出除去効果を確認するため、2次処理土(脱水ケーキ)の砒素溶出量を環告18号試験にて測定した。また、抽出除去効果を評価するため、遠心脱水機で分離される「分離水」および「固形物」の砒素濃度も測定した。

3-2 実験結果と考察

(1) 2次処理土(脱水ケーキ)の砒素溶出量

振動ふるい・サイクロンによって分級した75 μm未満をキレート洗浄し、その後段のすすぎ・凝集沈殿等の処理を行い得られた2次処理土(脱水ケーキ)の砒素溶出量を表-3に示す。2種類の供試泥水(試料土-I(泥水-I)および試料土-K(泥水-K))とも、いずれの処理条件において、脱水ケーキの砒素溶出量は、すべて定量下限値未満となった。75 μm未満の沈殿物(シルト・粘土分)の砒素溶出量は、泥水-Iで0.024 mg/L、泥水-Kで0.022 mg/Lであったことから、キレート洗浄によってシルト・粘土分の砒素が抽出除去され、脱水ケーキと

表-2 試料土および作泥後の砒素濃度

試料名		試料土-I	試料土-K
原土の砒素	溶出量(mg/L)	0.010	0.025
	含有量(mg/kg)	<5	<5
作泥後の砒素	沈殿物(mg/L)	0.021	0.021
	上清(mg/L)	0.009	0.062

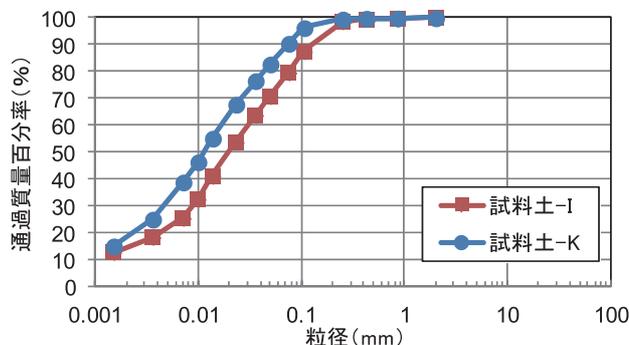


図-6 粒径加積曲線



写真-1 実証プラント外観

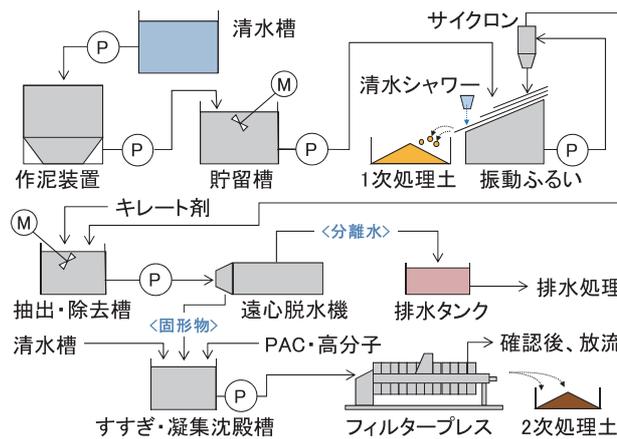


図-7 プラント構成および処理フロー(全体)

して回収できることが確認された。なお、シルト・粘土分の一部(本実験ではおおむね10 μm未満)は、遠心脱水機で分離水側に除去される。

(2) キレート洗浄による砒素抽出除去効果

遠心脱水機で分離される「分離水」および「固形物」

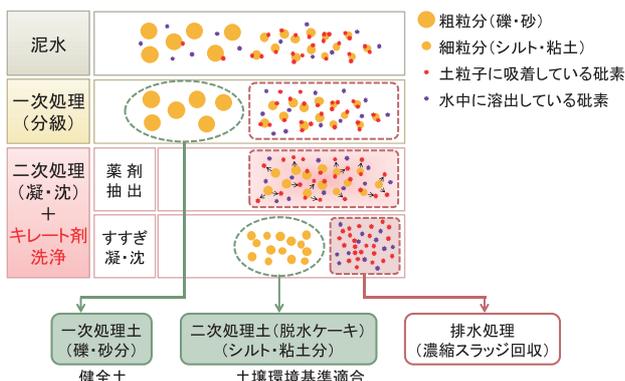


図-8 実証実験プラントによる砒素の抽出フロー

表-3 2次処理土（脱水ケーキ）等の砒素濃度

キレート剤の処理条件		脱水ケーキの砒素溶出量(mg/L)	
処理濃度	処理時間	試料土-I	試料土-K
1 mM	10 min	<0.001	<0.001
	30 min	<0.001	<0.001
	60 min	<0.001	<0.001
10 mM	10 min	<0.001	<0.001
	30 min	<0.001	<0.001
	60 min	<0.001	<0.001
< 75 μm		沈殿物(mg/L)	上清(mg/L)
泥水	試料土-I	0.024	0.007
	試料土-K	0.022	0.062

のサンプリングポイントを図-9に、砒素濃度を図-10に示す。泥水-Iでは、キレート剤10 mMの場合、分離水の砒素濃度は処理時間10 min (0.29 mg/L)の方が30 min (0.38 mg/L), 60 min (0.39 mg/L)よりも低かったが、1 mMの場合は処理時間によらず0.33 mg/L前後であった。泥水-Kでは、処理時間によらず、キレート剤10 mMで0.26 ~ 0.27 mg/L, 1 mMで0.30 ~ 0.36 mg/Lであった。以上からキレート剤1 mM, 処理時間10 minで十分な砒素抽出除去の効果があることがわかった。

固形物の砒素溶出量は、2種類の供試泥水ともキレート剤10 mM (泥水-I:0.029 ~ 0.036 mg/L, 泥水-K:0.036 ~ 0.043 mg/L)の方が1 mM (泥水-I:0.013 ~ 0.019 mg/L, 泥水-K:0.021 ~ 0.024 mg/L)よりも高い結果となった。これは、前述の室内実験結果(図-5)で述べたとおり、キレート剤濃度の増大に伴って土壤中における砒素の存在状態が変化し、易溶性の砒素の化学種が固形物中に残存したことによると考えられる。この結果からも、キレート剤1 mMが最適であることが示された。

§4. まとめ

キレート剤は、水溶液中で鉄などの金属イオンと容易に反応し、砒素を吸着/吸蔵している鉱物表面の溶解を

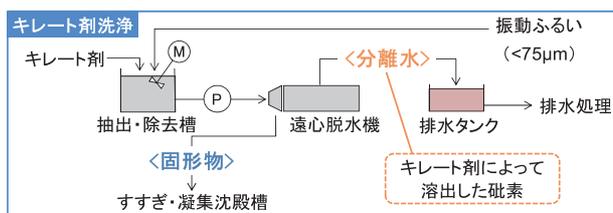


図-9 分離水および固形物サンプリングポイント

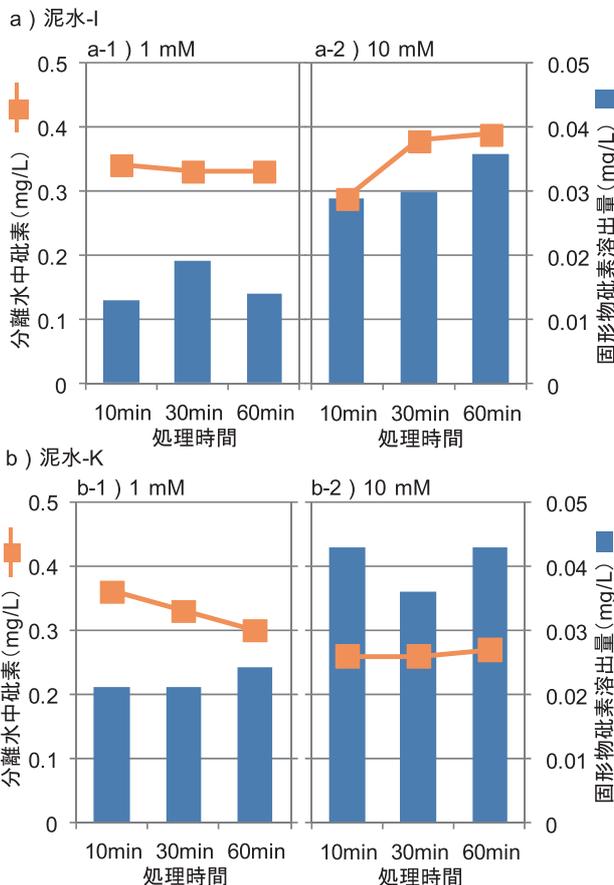


図-10 遠心脱水機で分離される分離水および固形物の砒素濃度

促すため、砒素等を含有する土壌に対し、優れた洗浄効果を示すことが期待される。今回、水溶性の合成アミノカルボン酸系および生分解性を有するアスパラギン酸系の2種類のキレート剤を使用し、砒素および鉛を含む実汚染土に対するキレート洗浄効果および砒素の溶出挙動について基礎的な検討を行った。その結果、キレート剤による砒素および鉛の溶出挙動の重要なプロセスが明らかとなり、キレート剤による抽出条件について貴重な知見を得た。特にアスパラギン酸系キレート剤(薬剤2)は、砒素の除去に効果的であり、また土壌中で微生物による分解を受けるため残留性がなく、低環境負荷であることから、これを泥水式シールド工場の泥水処理プラントの2次処理に組込んだ浄化技術を開発した。実汚染土から模擬泥水を作成し、実証プラントを使用した実験において、75 μm未満(シルト・粘土分)の砒素が抽出除去され、浄化された脱水ケーキとして回収できることを確認でき

た。また、抽出除去された砒素（遠心脱水機での分離水）は、広く適用されている重金属捕集剤を併用した凝集沈殿法で処理することができたが、10 μm 未満の微細粒子の凝集性を改善する必要性が示唆された。今後、10 μm 未満の微細粒子の凝集性に関する検討を進めるとともに、キレート洗浄における知見を蓄積していく予定である。

参考文献

- 1) 島田允堯：自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素，応用地質技術年報，No.29，pp 31-59，2009.
- 2) 佐藤毅他：鉄粉と磁気分離による砒素抽出・土壌浄化技術，土木学会第 69 回年次学術講演会，Ⅲ -379，pp 757-758，2014.
- 3) 三浦俊彦他：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，pp536-539，2013.
- 4) Tessier A., Campbell PGC.: Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Anal Chem. Vol. 51, pp. 844-851, 1979.