

鉄粉洗浄技術の開発とそれを利用した重金属汚染土の洗浄実績

Development of Soil Washing Technique Using Iron Powder Adsorption and Its Field Application to Soil Contaminated with Heavy Metals

伊藤 圭二郎 川端 淳一

要 約

鉛や砒素に代表される重金属類の汚染土では、砂などの粗粒分を汚染された細粒分と分離し、粗粒分は洗浄して浄化する分級洗浄法が適用されてきた。しかしながら、分級洗浄法の適用対象は、細粒分含有量のかかなり低い土に限定されることが課題となっている。そのため、多くの場合、掘削した汚染土はセメント工場などの処理施設に搬出されてきた。この分級洗浄法の課題を解決するため、汚染された泥水に鉄粉を混合することで鉄粉に重金属類を吸着させるとともに、磁気分離により鉄粉を抽出し、泥水中の細粒分を浄化する新しい技術を開発した。また、この鉄粉洗浄磁気分離法を従来の分級洗浄と組み合わせて実際の工事に適用した。

目 次

- I. はじめに
- II. 鉄粉洗浄技術の開発
- III. 鉛・砒素汚染土壌の洗浄実績
- IV. おわりに

I. はじめに

工場跡地などの人為的に発生した土壌・地下水汚染の対策工事や、都市部のシールドトンネルなどの自然由来の重金属含有土を含む地盤を掘削する工事では、砒素や鉛などに代表される有害な重金属類を含む汚染土が発生する。こうした汚染土は、2003年に施行された土壌汚染対策法に基づき、適切に処理・処分される必要がある。しかしながら、工事敷地内で重金属類を浄化する技術はこれまで分級洗浄のみであり、分級洗浄の適用条件は汚染土の細粒分含有量がかかなり低い場合に限定されるため、敷地外のセメント工場などの受入れ施設や海面処分場に搬出される場合が非常に多くなっている¹⁾。セメント工場では、汚染土はセメント材料として再利用されることになるが、工場跡地では山砂などを採取して掘削場所に埋め戻しているため、土の資源循環という観点からは課題が残る。また、海面処分場は容量が逼迫しているため、将来的には受入れることができなくなる可能性があることも課題となっている。

こうした背景から、大量に発生している重金属類による汚染土を循環利用していくため、工事現場内で土と重金属類を分離する浄化技術の開発が必要と考えられる。そこで、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に吸着させ、超電導磁石を利用した大容量の磁気分離装置により、鉄粉を磁気分離する鉄粉洗浄技術を開発して実用化したので、その

結果について報告する。

II. 鉄粉洗浄技術の開発

1. 鉄粉洗浄技術の浄化概念

今回開発した鉄粉洗浄技術の処理概念を Fig.1 に示す。本技術は、土を泥水化して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などの有害な重金属類を吸着させ、磁気分離で重金属類を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 価の鉄粉が、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^{2), 3)}。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⁴⁾、水中の砒素や鉛の濃度が低下すれば、

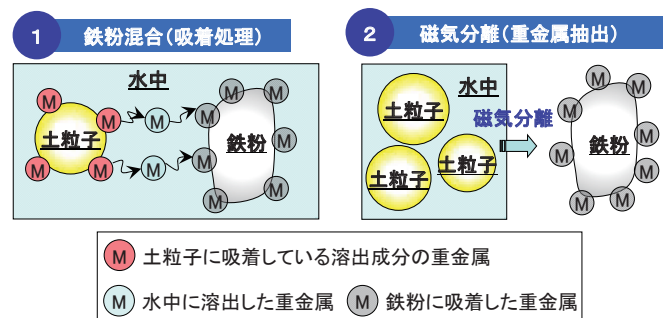


Fig.1 鉄粉吸着と磁気分離による処理原理
(Treatment Principles of Iron Powder Adsorption and Magnetic Separation)

キーワード: 鉄粉, 土壌洗浄, 磁気分離, 重金属, 浄化, 鉛, 砒素

Keywords: iron powder, soil washing, magnetic separation, heavy metal, remediation, lead, arsenic

土から水中に溶出することになる。このため、鉄粉を泥水中に混合することで、土に吸着している砒素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。さらに、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できる。

この結果、水中の砒素や鉛の濃度と土の土壤溶出試験値が環境基準値を満たすことができれば、水も土も有害物質を抽出して浄化された水や土として再利用することが可能となる。なお、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 という報告があり^{2), 3), 5)}、土への吸着量が鉛で 1.9 mg/kg、砒素で 0.39 mg/kg という報告⁴⁾と比較して大幅に大きいことから、鉄粉の吸着容量が破過するまで繰り返し再混合すれば、鉄粉の材料コストも抑えることができ、経済性も高まる方法である。

2. 超電導磁石を利用した磁気分離方法と鉄粉洗浄設備

II. 1で述べた浄化概念を実用化するためには、大量の泥水中から高い回収率で鉄粉を抽出できる磁気分離技術が課題である。すなわち、IIIにて記載する実績のとおり、泥水流量が 90 m³/h 以上で、鉄粉を 10 kg/m³ 以上混合する必要があるため、900 kg/h 以上の泥水から鉄粉を回収する能力のある磁気分離装置が必要である。既往の技術として、永久（ネオジウム）磁石をディスク状にした磁気分離技術が実用化されているが、1 m³あたりの磁性体量は 0.1 kg/m³ 程度で、現実的なコストとサイズでは最大 1,600 m³/h で運転するため⁶⁾、磁性体回収量にすると最大でも 160 kg/h となって、鉄粉洗浄技術の実用化には能力的に不十分である。

したがって、鉄粉の磁気分離を実用化するには、既往の技術では対応不能であり、強い磁場で連続的に磁気分離可能な装置として、Photo 1 に示す超電導磁石の磁場を利用した鉄粉洗浄設備の有効性を検討した。



Photo 1 超電導磁気分離装置 (Superconducting Magnetic Separator)

鉄粉洗浄設備の概要を Fig.2 に示す。はじめに、砒素や鉛の汚染泥水を鉄粉混合タンクにて鉄粉と混合する。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。超電導磁石 (1~3 T) の周囲には、空間的に広く強い磁場が発生しており、磁場中で磁化する鉄製のメッシュフィルターが回転している。このフィルターは磁石に近い位置では強い磁性を持つため、泥水中の鉄粉

はほぼすべてフィルターに付着する。フィルターが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、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される。回収した鉄粉は、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、超電導磁石の周囲に磁化する鉄製メッシュフィルターを回転させ、磁場の強い場所で泥水から鉄粉をフィルターへ付着させ、弱い場所で吸引ブロウによりフィルターから鉄粉を回収することを繰り返すことで、連続的に大量の泥水を処理できると考えた。

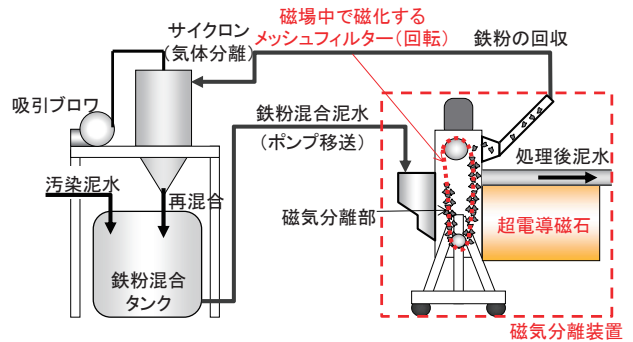


Fig.2 鉄粉と磁気分離による土壤洗浄設備の概要 (Outline of Soil Washing Plant Using Iron Powder Adsorption and Magnetic Separator)

3. 鉄粉回収能力の実証実験

(1) 実証実験条件

Fig.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。実験条件は以下のとおりであり、目標とする鉄粉回収量は 1200 kg/h (6 m³/h × 200 kg/m³) とし、想定している実用化レベルの流量 900 kg/h 以上で設定した。また、総泥水処理量 200 m³ を鉄粉混合タンク 2 m³ で繰り返し処理するので、鉄粉は 100 回 (200 m³ ÷ 2 m³/回) 循環する条件で実験を行った。

- ・ 泥水比重 : 1.02
- ・ 泥水流量 : 6 m³/h
- ・ 鉄粉混合量 : 200 kg/m³
- ・ 鉄粉混合タンク : 2 m³
- ・ 総泥水処理量 : 200 m³ (鉄粉循環回数 : 100 回)

(2) 実証結果

実験前の鉄粉の乾燥質量は 400kg であり、実験後の乾燥質量は 390 kg であった。鉄粉を n 回再混合したときの鉄粉質量は、(1) 式により求められ、(1) 式を変形した (2) 式から鉄粉回収率は 99.9 % 以上と算出された。

この結果から、本磁気分離装置は 1200 kg/h 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ことが分かった。

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

- W₀ : 初期の鉄粉質量 [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質量 [kg]

$$X = (W_n / W_0)^{1/n} = (390 / 400)^{1/100} = 0.9997 \dots (2)$$

4. 浄化効果の実証実験

(1) 実証実験方法

砒素汚染泥水を処理する実証実験を Photo 2 のように実機で行った。汚染泥水貯留タンクの砒素汚染泥水と回収した鉄粉を混合タンクに供給し、鉄粉混合泥水をテント内に設置した磁気分離装置で鉄粉を回収し、砒素汚染泥水を浄化する実験を行った。実証実験の条件は以下のとおりである。

- ・ 泥水流量 : 6 m³/hour
- ・ 鉄粉混合量 : 75 kg
- ・ 混合タンク : 2 m³
- ・ 総泥水処理量 : 150 m³

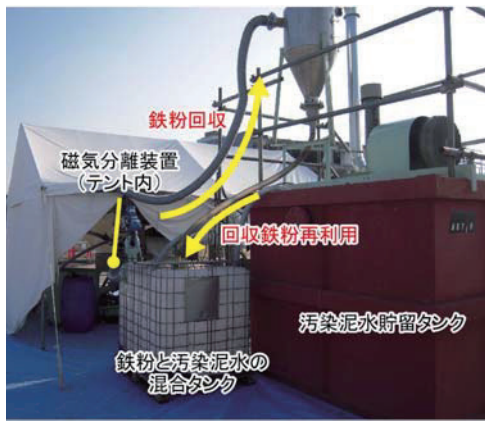


Photo 2 砒素汚染泥水の浄化実証実験設備

(Installed Plant for Remediation Demonstration Experiment of Arsenic Contaminated Slurry)

(2) 実証実験結果

実験開始時から 25 m³ ごとに処理前後の泥水を採取し、水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 Table 1 に示す。処理前は、125m³における土の結果を除いて環境基準値を超過する値であったが、処理後にはすべて環境基準値以下となり、継続して浄化できる結果が得られた。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 回であるが、鉄粉の処理能力に低下傾向はなく、再混合することで継続して浄化できることが実証できた。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よりも 10 倍前後の高い値となっているが、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る結果となっている。これは、鉄粉を大量に混合しているため、処理できたものと考えられる。このように、一時的に砒素濃度が上昇することは実際の処理でも十分に起こり得ることであり、本手法では大量に鉄粉を混合しているため濃度変動に対応でき、なおかつ回収して繰り返し使用するため、大量に混合した鉄粉が無駄にならない点が大きなメリットである。

150 m³ の処理前後での鉄粉中の砒素含有量の試験結果を Fig.3 に示す。処理前と比べて 150 m³ 処理後の砒素含有量は 300 mg/kg 程度増加しており、泥水中の砒素が鉄粉に吸着して濃縮され、砒素が抽

Table 1 処理前後での泥水中の砒素分析結果 (Arsenic Analysis Results Before and After Treatment)

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
0	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
平均	0.14		0.062	
環境基準値	0.01		0.01	

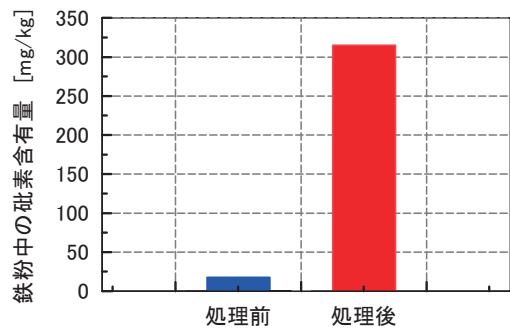


Fig.3 150 m³ 処理前後の鉄粉中の砒素含有量 (Arsenic Content of Iron Powder before and after 150 m³ Treatment)

出できている結果が得られた。

Ⅲ. 鉛・砒素汚染土壌の洗浄実績

1. 適用した工事の概要

Ⅱで述べたとおり鉄粉洗浄技術による浄化効果を実証できたので、実際に工場跡地の汚染土壌を浄化する工事に適用した。適用した工事では、主に GL -1 m まで鉛の汚染があり、それらの汚染土壌を掘削し、分級洗浄により砂分と細粒分 (75 μm 以下) を分離することで砂分を浄化する。さらに細粒分を含む泥水を鉄粉洗浄設備で浄化し、砂および細粒分を分析して浄化確認をした後、掘削箇所を埋め戻しに利用するものである。工事の敷地面積、洗浄対象汚染土壌の量、汚染物質の種類と最大濃度は Table 2 のとおりである。

Table 2 汚染状況 (Outline of Contaminated Soil)

	単位	工事データ	
敷地面積	[m ²]	約50,000	
洗浄対象汚染土壌量	[m ³]	約7,000	
汚染物質種類	[-]	鉛	砒素
最大濃度(土壌溶出試験)	[mg/L]	0.056	0.041

工事中の現場の全景を Photo 3 に示す。敷地内に分級および鉄粉

洗浄設備を設置（写真の下方）し、掘削した土の仮置き場所（写真の右上）、洗浄した土の仮置き場所（写真の左上）を区分し、掘削・土壌洗浄・埋め戻しを行った。



Photo 3 工事中の現場全景
(Panoramic View under Construction)

2. 分級・鉄粉洗浄プラントでの全体処理フロー

分級・鉄粉洗浄プラント全体の主要な処理フローを Photo 4 に示す。分級洗浄については従来の技術と同様であり、①2 軸の攪拌機で汚染土を泥水化、②スクリーンにより 2 mm で分級、③サイクロンにより約 75 μm で分級、④砂分を洗浄しつつ再分級、を行った。これに、⑤鉄粉洗浄磁気分離により細粒分の泥水を洗浄する工程を加え、その後、⑥スクリーブレスにより脱水処理を行った。プラントでは、約 25 m³/h の汚染土の処理能力があり、泥水流量は最大 150 m³/h で運転した。

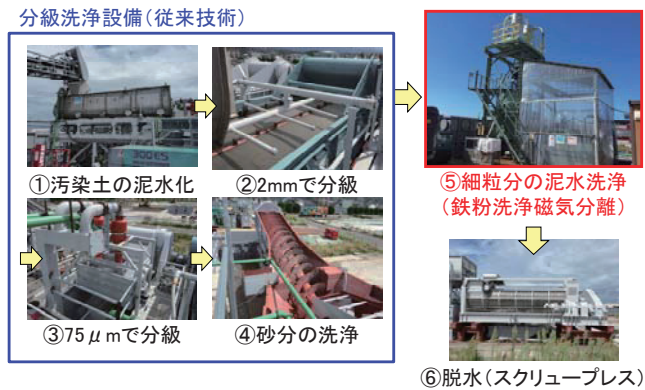


Photo 4 プラントでの主要な処理フロー
(Main Treatment Flow of Plant)

3. 分級洗浄後の砂の分析結果

分級洗浄後の砂については、100 m³弱ごとに試料採取して土壌溶出試験により鉛と砒素の分析を行った。その結果をそれぞれ Fig.4 と Fig.5 に示す。プラントの初期稼働である最初の 100 m³において鉛の基準不適合 (0.011 mg/L) があったので、再洗浄により基準値 (0.01 mg/L) 以下まで洗浄した。それ以外については、すべて 1 回

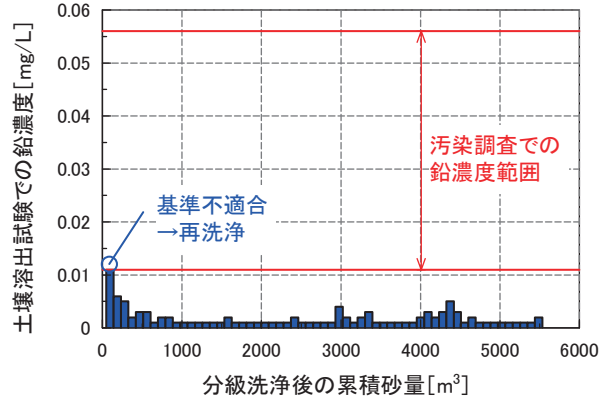


Fig.4 分級洗浄後の砂の鉛溶出量
(Lead Concentration Leached from Sand after Treatment)

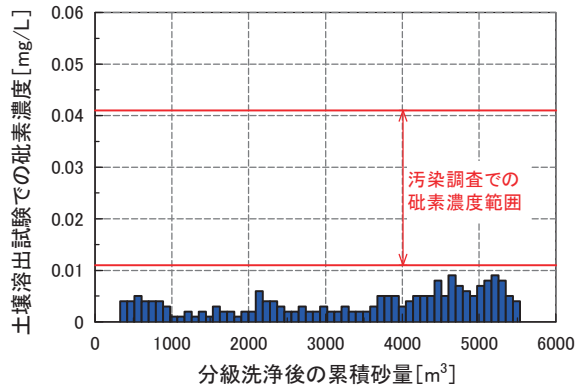


Fig.5 分級洗浄後の砂の砒素分析結果
(Arsenic Concentration Leached from Sand after Treatment)

目の洗浄で基準適合している結果が得られた。砒素についてもすべて基準 (0.01 mg/L) 適合する結果が得られた。

以上より、一般的に細粒分と比べて鉛や砒素の吸着量の少ない砂分については、当サイトでも分級洗浄により浄化できていることが確認できた。

4. 鉄粉洗浄による浄化結果

(1) 鉛と砒素の抽出量

鉄粉洗浄に使用中の鉄粉は、サンプリングして鉛と砒素の吸着能力を現場で試験確認し、どちらか一方でも吸着能力が低下したら入れ替えることとし、実際に現場では 22 回の鉄粉の入れ替えを行った。また、入れ替え後の使用済みの鉄粉については鉛や砒素の含有量分析を行い、鉛や砒素がどれだけ泥水から抽出できているかを評価した。

鉛の抽出結果を Fig.6 に示す。最大で 2,500 mg/kg、多くの場合は 300~700 mg/kg 吸着した段階で鉄粉の入れ替えを行っている結果となった。10~12 回等の入れ替え時のように吸着量が多いケースは、洗浄した鉛汚染土が高濃度であった影響と推定しており、それ以外は時間経過により泥水中の酸化作用のある物質や空気中の酸素と接触して鉄粉が劣化した影響があったと考えられる。また、累積では 1,800 g 程度の鉛を抽出した結果が得られた。処理した土量は乾燥質量で約 1,000 t であることから、平均的には土 1t から 1.8g の鉛を回

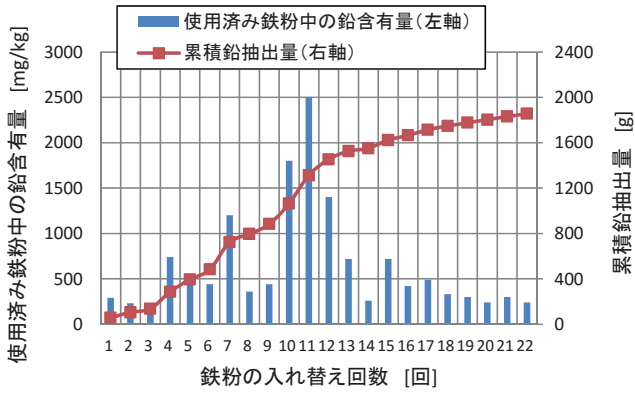


Fig.6 鉄粉中の鉛含有量
(Lead Content of Iron Powder)

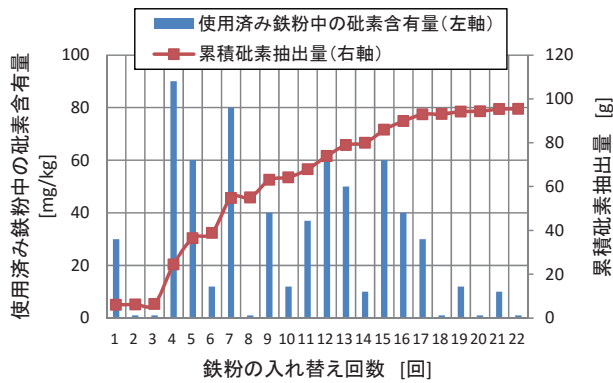


Fig.7 鉄粉中の砒素含有量
(Arsenic Content of Iron Powder)

取した結果となっている。

砒素の抽出結果を Fig.7 に示す。砒素については最大で 90 mg/kg の吸着量、累積で 100 g 程度の抽出量であり、相対的には鉛が高濃度に吸着されて鉄粉の入れ替えをしており、そのため砒素の吸着量は少なくなったと考えられる。

(2) 鉄粉洗浄後の細粒土の分析結果

鉄粉洗浄後の細粒土についても、100 m³弱ごとに試料採取して土壌溶出試験により鉛と砒素の分析を行った。その結果をそれぞれ Fig.8 と Fig.9 に示す。鉛も砒素もすべて 1 回目の洗浄で基準適合している結果が得られた。

鉛と砒素の抽出量の結果と細粒土の分析結果から、鉄粉に鉛や砒素を吸着させて磁気分離により抽出することによって、細粒土も環境基準値以下に浄化できたと考えられる。

IV. おわりに

重金属類の有害物質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と、超電導磁石を利用した大容量の磁気分離装置により、泥水から重金属類を抽出して浄化する技術を開発し、実工事に適用した。

開発段階では、従来の永久磁石を使った磁気分離では達成することができなかった 1,200 kg/h の鉄粉回収能力を、超電導磁石による周辺の磁場を使った磁気分離方法によって達成した。これにより、

泥水中に鉄粉を混合して土を洗浄し、その後、鉄粉をほぼ 100%回収して汚染泥水の洗浄に鉄粉を繰り返し利用することが可能となった。また、砒素汚染泥水を使用して浄化実証実験を行い、鉄粉を循環利用して連続的に浄化できること、砒素濃度の変動に対応できること、砒素は鉄粉に濃縮されていることを確認した。実用化段階では、鉛と砒素の汚染土壌の浄化工事に適用し、細粒土を含む泥水を浄化して、乾燥質量で累積約 1,000 t の細粒土から約 1,800 g の鉛を抽出して、細粒土すべてを環境基準値以下に浄化した。また、浄化した土は、全量を埋戻しに利用され、土の資源循環に貢献した。

今後は、さらなる実績を積んでいくとともに、シールド泥水での実用化も進めていく予定である。

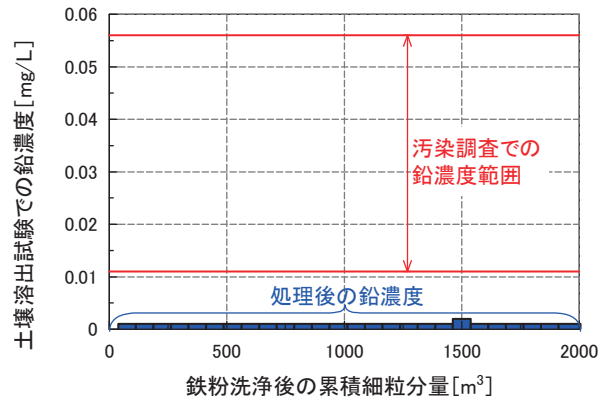


Fig.8 処理後の細粒土の鉛溶出量
(Lead Concentration Leached from Fine Soil after Treatment)

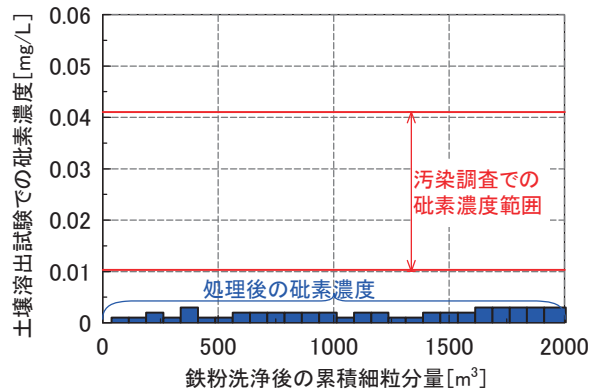


Fig.9 処理後の細粒土の砒素溶出量
(Arsenic Concentration Leached from Fine Soil after Treatment)

参考文献

- 1) 一般社団法人 土壤環境センター；平成 26 年度の土壤汚染調査・対策事業受注実績，2015。
- 2) 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・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会，2010，S2-9。
- 3) 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・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会，2014，pp.589-593。
- 4) 地盤工学会 土壤・地下水汚染の調査・予測・対策編集委員会；

- 5) 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, 2015, pp.1-6.
- 6) 武村清和, 小林茂樹, 篠村知子, 湯本聡, 大山信雄; 海洋保全に貢献するバラスト水浄化システム, 日立評論, 2009.8, pp.62-65.

Development of Soil Washing Technique Using Iron Powder Adsorption and Its Field Application to Soil Contaminated with Heavy Metals

Keijiro Ito and Junichi Kawabata

Remediation of soil contaminated with heavy metals, for example, lead and arsenic, has been undertaken by physical separation of the contaminated fine soil from the rest of the soil. However, this method is limited to soils that have a rather low content of fine soil. In most cases, therefore, soil contaminated with heavy metals has to be excavated and transported to treatment plants, notably cement factories. In order to solve this problem, the authors have developed a fine soil washing technique in which the heavy metals adsorb to iron powder that has been mixed into a slurry that contains the contaminated fine soil and are then removed from the slurry by magnetic separation of the iron powder. The authors have applied this technique to an actual contaminated field in combination with conventional physical separation.