

砒素の溶出防止効果のあるシールド工事に用いる起泡剤の開発

木村 志 照 千野 裕 之 三浦 俊 彦

木村 勉 足立 邦 靖 中村 哲
(東京本店) (本社PJチーム) (名古屋支店)

Development of Foaming Agent to Prevent Elution of Arsenic in Shield Tunnel

Yukinobu Kimura Hiroyuki Chino Toshihiko Miura

Tsutomu Kimura Kuniyasu Adachi Satoshi Nakamura

Abstract

The hard clay of diluvium in coastal regions of Kanto is widely distributed and sometimes contains arsenic of natural origins. There is a need to insolubilize discharged soil from shield tunnel excavation. We developed a frothing agent that can insolubilize arsenic from such excavation. There was an issue with iron ion debases foaming because the agent interfered with the ability to reduce surface tension, and the liquidity of soil was reduced because of coagulation with the low pH solution. We added an auxiliary agent to improve foaming and added alkali to raise the pH, but the alkali caused ferric hydroxide to precipitate. Finally, we added chelate to prevent precipitation. In the field test, we verified that the new foaming agent did not disturb tunneling and could insolubilize arsenic at the same time.

概 要

関東の臨海地域に広く分布する洪積層の硬質粘土には、自然由来の砒素が含まれている場合があり、シールド工事で発生する排土の不溶化処理が必要となる。一般的には、地上部に処理プラントを設置する必要があり、コスト増や発生土の運搬により汚染を拡散させるリスクが懸念される。起泡剤に不溶化剤を加えると成分中の鉄塩が表面張力低下能を阻害し、起泡力(発泡性)が低下することに加え、起泡剤のpHが鉄塩の影響で低下し、凝集により流動性が低下する。特に流動性の低下は、シールド工事に用いる起泡剤として最も重要な性能である。このような事象に対し、助剤を添加して発泡性の向上、アルカリを添加してpHを上げ流動性を向上、さらに水酸化鉄生成による沈殿を抑制するためキレート剤を添加して溶液での安定性を向上させた、新たな起泡剤を開発した。現場試験により、この起泡剤が、掘進に影響を与えることなく、同時にシールドチャンバー内で砒素の不溶化ができることが実証された。

1. はじめに

気泡シールド工法は、泥土圧シールド工法のひとつであり、加泥材として気泡を使用する。シェービングクリーム状の気泡を注入することで、掘削土の流動性と止水性を向上させ、かつ、チャンバー内の掘削土の付着を防止できるため、切羽の安定を保持しつつ、スムーズな掘進が可能となり、砂礫層から粘性土層までの広い範囲の地質に適用可能である。起泡剤としては、陰イオン系界面活性剤等を主成分とした特殊起泡剤を使用している。また、排出された気泡混合土は、時間とともに消泡し、自然に消泡しにくい場合でも、特殊消泡材を散布することで消泡し、元の土砂の性状近くへ戻するため、後処理が容易な工法である¹⁾。

関東地方の臨海部で広く分布している洪積層の硬質粘土層には、自然由来の砒素を含んでいることがあり、その一部からは、土壤環境基準を超過した溶出量がみられる地層もある²⁾。シールドトンネル工事等の地下掘削を伴う工事の場合、掘削に伴う発生土に対し、不溶化等の

処理の必要が生じることがある。また、自然由来の砒素は、低濃度ではあるが、広く分布しているため、大量に発生する特徴がある。処理としては、発生土を地上に設けた処理プラントで、(鉄塩などの)不溶化剤を添加混合して不溶化する等の処理が考えられる。この場合、掘進に必要な設備以外に別途処理プラントが必要であり、都市部など施工ヤードを広く確保できない場所などでは、別な場所に処理プラントを設置し、発生土を運搬する必要がでてくる。また、プラント処理にかかるコストや、運搬を伴う場合のさらなるコスト、運搬することでの飛散等による汚染の拡散が懸念される。

筆者らは、気泡シールド工法において、従来使用している起泡剤に不溶化剤を添加し、その溶液と一緒に発泡させた気泡を用いることで、シールド掘進と同時に、チャンバー内の閉鎖された環境下で不溶化処理を行うことができる起泡剤の開発を行った。

2. 砒素を不溶化できる起泡剤の予備検討

2.1 予備検討

気泡シールド工事では、起泡力の大きい陰イオン界面活性剤であるアルファオレフィンスルホン酸ナトリウム(以下、AOSとする)がよく使用されている。一方、砒素の不溶化剤としては、鉄塩が用いられることが多い。

塩が多く共存する環境では、AOSの起泡力(発泡性)の低下や消泡の促進がおこる。不溶化剤として用いる鉄塩も高濃度の塩であるため、起泡剤の起泡力の低下、消泡の促進を引き起こすと予想される³⁾。

まず、予備検討として、AOS溶液と溶液状の鉄塩(ここでは、硫酸鉄)を混合した起泡剤を作製し、発泡性と気泡を土砂に混合した場合の気泡混合土の流動性を確認した。その結果の一例をFig. 1 に示す。単純にAOS溶液に鉄塩を添加した場合、発泡性が悪く、消泡が早いので流動性が確保できず、シールド工用起泡剤としては使用できない。また、溶液状の鉄塩ではなく、吸着材等の粉末状材料を砒素の吸着材として使用することも考えられるが、チャンバー内に投入する配管を別途設ける必要があること、粉末状材料は気泡の消泡を早めるため、気泡混合土の流動性を確保する観点から好ましくない。

一般的に、陰イオン界面活性剤に助剤(泡ブースター)を添加することで、起泡力等が向上することが知られている³⁾。起泡剤は、界面活性剤分子が気体と液体の表面に吸着し、膜を形成し表面張力を低下させることで、泡を形成する。鉄塩が存在すると界面活性剤が気液界面に吸着することを阻害し、起泡力が低下する。助剤は、水へ溶解し、表面張力を低下させることで起泡力を向上し、泡膜の強度を上げることで、消泡しにくくする効果があると考えられる。なお、Fig. 2 に起泡剤における助剤の効果の例を示す。

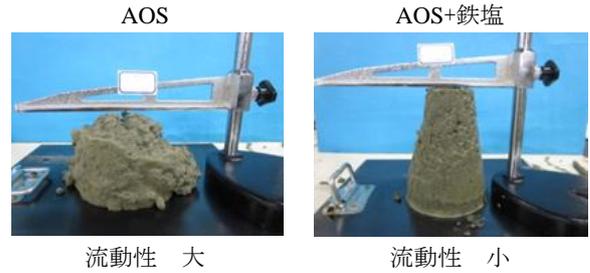


Fig. 1 不溶化剤の添加有無によるミニスランプ Mini-Slump Test with or without Insoluble Agent

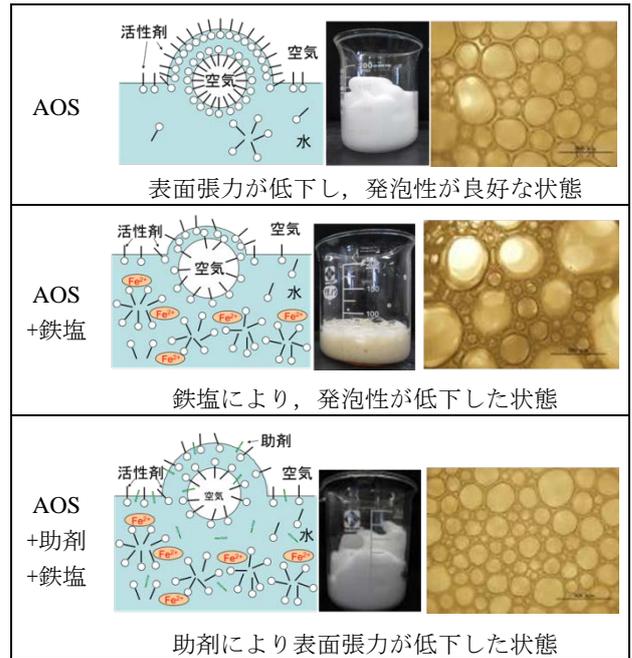


Fig. 2 助剤の効果 Effect of Foaming Booster

2.2 起泡力及び流動性維持力低下の原因

2.2.1 起泡力低下原因

前述の起泡力の低下の原因の検討を行った。各種起泡剤について、最大泡圧法にて動的表面張力の測定を行った(装置は動的表面張力計SITA160)。Fig. 3 に各組成の結果を示す。なお、最大泡圧法は、気体を吐出し、気泡を作製する時の気体の最大吐出圧を測定し、表面張力に換算する方法であり、横軸は気泡生成時間、縦軸はその時の表面張力を表しており、微差圧力を計測しているため、吐出時間が長くなるとともにその差が生じにくくなり表面張力は平衡に達する。界面活性剤の場合、気泡生成時間が約1,000msecより短い時間において、表面張力が低くなるほど発泡性がよいことを表している。

AOSに鉄塩(硫酸鉄)を併用すると、AOS単体の時に比べ、表面張力低下能が阻害され、発泡性が悪くなることが示された。一方、助剤を併用した組成の場合、AOS単体の場合と比べても、同等以上の発泡性を示した。また、表面張力低下を阻害する要因が、硫酸鉄中の鉄イオンに起因するものか、硫酸イオン(またはpH)に起因するものかを確認するため、硫酸のみを併用した組成も測定し、

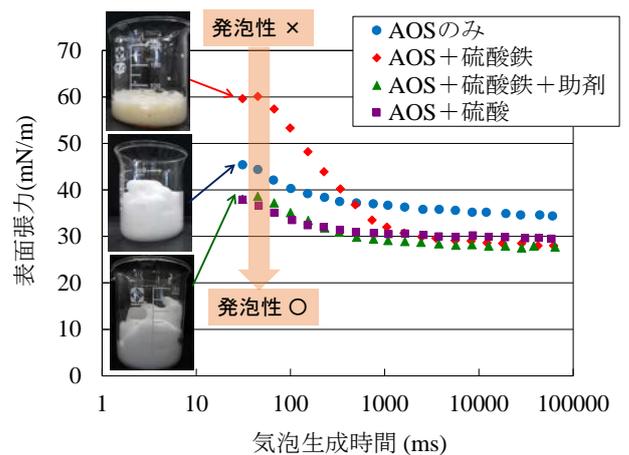


Fig. 3 気泡の様子と動的表面張力 State of Foam and Dynamic Surface Tension

硫酸のみの場合、表面張力低下能が阻害されていないことがわかった。このことから、起泡力を阻害する要因は、鉄イオンであることが明らかになった。

2.2.2 流動性維持力低下原因 流動性維持力の低下の原因の検討を行った。硬質粘土粒子を、各種起泡剤溶液中に2%分散させて、ゼータ電位(装置は、ゼータサイザーナノZS)を測定した。その結果をFig. 4 に示す。鉄塩を添加しない場合は、pHがアルカリ側で、-40mV程度のゼータ電位を示すが、硫酸鉄や硫酸を添加し、低いpHとなる組成では、ゼータ電位の絶対値が小さくなり、等電点(0mV)へ近づいている。ゼータ電位は、粒子界面の電位差を計測しており、等電点に近くなることで土粒子間の静電的反発がなくなり、凝集しやすくなる。つまり、酸の存在により、硬質粘土粒子の凝集が促進される可能性が示唆され、流動性低下の要因に、pHの低下が関与していると推察された。

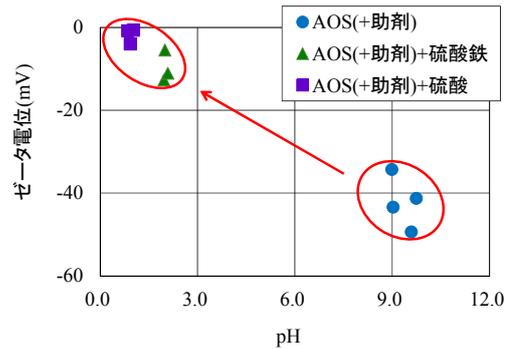


Fig. 4 起泡剤pHと粘土粒子のゼータ電位
PH of Foaming Agent and Zeta Potential of Clay Particle

3. 砒素を不溶化できる起泡剤の開発

3.1 選定試験方法

シールドトンネル工用起泡剤は、発泡性、気泡混合土の塑性流動性、止水性、トンネル掘削内壁面への付着防止等様々な機能を有することが必要である。Table 1 に今回検討したシールド工用起泡剤としての性能の評価項目を示す⁴⁾。また、不溶化剤としての性能を評価するため、環境庁公示第46号(以下、環告46号)に準拠した砒素の溶出試験を実施した。以降では、主に流動性試験及び不溶化効果の確認試験結果について述べる。

3.2 流動性試験

3.2.1 試験方法 本検討時に施工中であった現場から採取した硬質粘土を9.5mm以下に粉碎し、含水比を45%に調整した試料土を使用した。Table 2 に硬質粘土試料の性状を示す。用いた起泡剤をTable 3 に示す。

試料土に、ハンドポンプを用いて、起泡剤を発泡倍率約8倍で発泡させ、気泡混合率50v/v%で気泡を添加して、気泡混合土を作製した。この気泡混合土の流動性を、混合直後、15分、30分放置後に、ミニスランプ(上端内径50±0.5mm、下端内径100±0.5mm、高さ150±0.5mm)を用いてミニスランプ値を測定し評価した。

3.2.2 試験結果 試験結果をTable 4 に示す。2章から、流動性の低下の要因は、低いpHであることが推察された。アルカリを添加し、pHを上げることで、流動性は、pHが低い実験No.1と比べ、30分後でも5.4cmと大きく改善された(実験No.2)。しかし、起泡溶液作製時に、すぐに沈殿が生じた。これは、pHを上げることにより、鉄とアルカリが反応して、不溶性の水酸化鉄が生成しているためと考えられる。沈殿が生じる場合、発泡器の目詰まりなど、故障の原因となるため、現実的に使用はできない。そこで、水酸化鉄の沈殿を抑制するために、キレート剤を併用した。用いたキレート剤は3種類で、それぞれ種類の異なるA、B、Cを使用した。キレート剤の添加により、鉄イオンと錯体を形成することで、pHを上げてても沈殿が生じにくい安定的な起泡剤溶液を作製することが

Table 1 起泡剤と気泡混合土の必要性能
Required Property of Foaming Agents and Foam Mixed Soil

性能		評価方法	評価基準
起泡剤	発泡性	目視	細かい発泡をすること
	消泡性	目視	徐々に消泡すること
気泡混合土	塑性流動性	スランプ試験 ペーンせん断	スランプ5~15cm(ミニスランプ2.5~7.5cm) ペーンせん断1~3kN/m ³
	低付着性	手触り等	付着性がないこと
	混合性	目視	細粒分と砂が分離しないこと、まとまりがあること

Table 2 硬質粘土試料の性状
Properties of the Hard Clay Sample

項目	単位	値	
自然含水比	%	45.9	
土粒子密度	g/cm ³	2.619	
粒度	礫分2~75mm	%	0.5
	砂分0.075~2mm	%	20.2
	シルト分0.005~0.0075mm	%	54.5
	粘土分0.005mm未満	%	24.8
液性限界	%	48.8	
塑性限界	%	32.8	
塑性指数	—	16.0	
pH	—	7.6	
砒素溶出量(環告46号)	mg/L	0.011	

可能となった。AOS 1.8%、助剤1.8%、鉄塩0.9%(または、0.8%)とキレート剤A(1.0%)、B(5.0%)、C(1.0%)を混合したケース(実験No.3, 6, 7)において、いずれも30分放置後でもミニスランプ値は3.0cm以上と良好な流動性を保っていた。AOSと助剤の濃度を半分にし、キレート剤Aを用いたケース(実験No.4)でも、30分放置後で5.0cmと良好な流動性を保っており、起泡剤の濃度を低くしても、添加している鉄塩に対して、十分なキレート剤を添加している場合は、良好な流動性を保持することがわかった。ただし、助剤を添加していないケース(実験No.5)では、

30分放置後で2.2cmと、やや流動性の低下が確認された。助剤を添加していないことから、気泡の泡膜の強度が弱いことが、原因であると推察される。

以上から、起泡剤のpHを上げることで、流動性は改善されるが、沈殿が生じる。その沈殿を抑制するために、キレート剤を用いることで抑制ができる。その場合でも、キレート剤が流動性に対して、阻害をおよぼすことはないことがわかった。

3.3 不溶化効果の確認試験

3.3.1 試験方法 流動性試験で用いた硬質粘土試料を用いた。この硬質粘土自体の砒素溶出量は、環告46号溶出試験で、0.011mg/Lと溶出基準値(0.01mg/L)をわずかに超える程度であったため、試験直前に3個の砒素溶液を添加して、砒素の溶出量を増やした試料土を作製した。その試料土の溶出量は、溶出基準量の3~6倍程度であった。その試料土に、流動性試験で用いた混合溶液を発泡倍率約8倍、気泡混合率50 v/v %で気泡を添加して気泡混合土を作製した。24時間養生後、環告46号溶出試験を行った。

3.3.2 結果 結果をFig. 5 に示す。横軸は、混合溶液中のキレート剤に対する鉄余剰量を示す。縦軸は、砒素の溶出量を示す。なお、鉄余剰量とは、溶液中の鉄モル濃度からキレート剤モル濃度を差し引いた値のことを示す。鉄はキレート剤と錯体を形成するため、キレート剤モル濃度が鉄モル濃度よりも多い場合、容易には鉄を遊離せず、不溶化効果を得ることができない。そのため、キレート剤モル濃度よりも鉄モル濃度が上回るように添加する必要がある。しかし、鉄が過剰に添加されると、沈殿を生じる恐れがあるため、沈殿が生じない余剰鉄モル濃度の範囲で試験を行った。また、キレート剤を添加していない2ケース (Table 3 の実験No.1, 2) に関しては、pHが低く、流動性を保てず(実験No.1), pHを上げると流動性は改善されるものの溶液中に沈殿が生じ(実験No.2), 実際の使用に適さないため、不溶化試験は行わないこととした。

砒素の溶出量は、余剰鉄の増加とともに、減少する傾向にあった。キレート剤Cは、キレート剤Aとキレート剤Bに比べ、不溶化効果が小さい傾向にあった。一方、キレート剤AとBでは、余剰鉄濃度が0.1mol/L以上で、砒素の溶出量基準以下に低減することができることが確認された。以上の結果から、AOS, 助剤, キレート剤AまたはB及び鉄塩をキレート剤の物質質量に対し0.1mol/L以上添加した混合溶液が妥当であると判断された。

4. 現場施工試験

4.1 施工試験概要

室内試験で検討したAOS, 助剤, 鉄塩及びキレート剤を混合した起泡剤溶液を現場に適用し、シールド掘進、排土(気泡混合土)への流動性影響及び砒素の不溶化効果

Table 3 起泡剤
Foaming Agent

実験 No.	AOS %	助剤 %	鉄塩 %	キレート剤		pH	沈殿
				種類	濃度 %		
1	1.8	1.8	6.35	—	—	2.1	無
2	0.9	0.9	0.9	—	—	6.2	有
3	1.8	1.8	0.9	A	1.0	5.8	無
4	0.9	0.9	0.9	A	1.0	5.8	無
5	1.8	—	0.9	A	1.0	6.1	無
6	1.8	1.8	0.8	B	5.0	6.5	無
7	1.8	1.8	0.9	C	1.0	4.3	無

Table 4 流動性試験結果
Result of Fluidity Test

実験 No.	発泡性	ミニスランプ試験結果		
		直後 cm	15分後 cm	30分後 cm
1	○	8.5	3.0	0.0
2	○	9.4	6.8	5.4
3	○	8.8	6.9	5.2
4	○	8.6	6.5	5.0
5	○	5.2	4.2	2.2
6	○	8.5	6.5	5.4
7	○	8.8	5.1	3.4

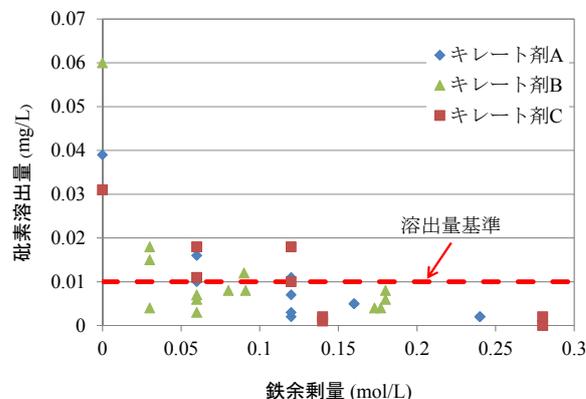


Fig.5 砒素の溶出試験結果
Result of Dissolution Test of Arsenic

を確認する目的で実施した。なお、この施工試験では、キレート剤Bを用いた。適用した現場は、関東地区で、シールド径が約3mの気泡シールド工事である。また、適用した期間の地山は、比較的均一な硬質粘土が対象であった。

4.2 施工試験事前確認試験

施工試験の前に、適用対象区間と同じ硬質粘土を用いて、流動性の確認を行った。方法としては、硬質粘土を9.5mm以下に粉砕し、含水比45%に調整した試料土に、

気泡を発泡倍率約5倍，気泡混合率50v/v%で気泡を添加して気泡混合土を作製した。この気泡混合土の流動性を，混合直後，15分，30分放置後に，スランブ(上端内径100±0.5mm，下端内径200±0.5mm，高さ300±0.5mm)を用いてスランブ値を測定した。なお，起泡剤は，Table 3で示した実験No.6の配合の起泡剤と，比較としてAOS 0.9%の従来起泡剤を用いた。

結果をTable 5 に示す。スランブ値は，従来起泡剤と同程度以上を示し，流動性が確保されること，混合性及び付着性等も従来起泡剤と同程度以上であることが確認された。

4.3 施工試験

4.3.1 試験方法 試験条件は，現地の設定条件に合わせ，気泡を発泡倍率3～4倍，気泡混合率約30v/v%で添加した。掘削により発生した気泡混合土は，ノンタックホースを介してズリ鋼車にて搬出した。適用は，一部区間を従来起泡剤から新起泡剤に置き換え実施した。

新起泡剤及びその置き換え前後の区間において，掘削時は，チャンパー内の土圧，スクリー圧力，スクリー回転数，総推力，カッタートルクへの影響を計測し，掘削後搬出された気泡混合土を，3試料ずつ採取し，気泡混合土の流動性への影響を調べるために，ハンドベーンを用いたせん断強さの計測（計測値に使用した羽の換算係数を乗し，せん断力に換算している。）と，不溶化効果の確認のため環告46号砒素の溶出試験を行った。

4.3.2 試験結果 現場試験の様子をPhoto 1 に，掘進データをFig. 6 に示す。なお，図中のリングNo.は，試験期間のリング数を示し，R1～R7は従来起泡剤の区間，新起泡剤の切り替えは，R8の間に行い，R9～R15は新起泡剤の区間，それ以後は従来起泡剤に戻した区間である。土圧，総推力，カッタートルクが，従来起泡剤に比べ，新起泡剤では，徐々に高くなる傾向を示している。これは，その後，従来起泡剤に戻した時点でも，同様にやや高い数値を示していることから，起泡剤による影響ではなく，掘削区間の地山の影響であると推察される。総推力，カッタートルクに関して，新起泡剤は，従来起泡剤と同程度であり，従来起泡剤と比べても遜色なくスムーズに掘進することが可能であった。

ハンドベーンによるせん断強さ結果をFig. 7 に示す。せん断強さは，適切な範囲（目安として，1～3kN/m²）であり，排土の気泡混合土の流動性は，良好であった。また，ズリ鋼車の運搬でも，輸送途中で気泡混合土が落ち，坑内を汚染することはなかった。

不溶化効果をFig. 8 に示す。従来起泡剤の区間で採取した気泡混合土では，比較的溶出量が少ないものの，溶出量基準(0.01mg/L)を超える試料があったのに対し，新起泡剤の区間では，試験期間中の全ての試料において，砒素の溶出量基準値以下を達成し，不溶化効果を確認することができた。

Table 5 現場試験前の流動性試験結果
Result of Fluidity Test before Field Test

	AOS 0.9%(pH9.5)	新起泡剤(pH6.5)
直後	 スランブ [®] 値=21.6cm	 スランブ [®] 値=20.9cm
15分後	 スランブ [®] 値=18.8cm	 スランブ [®] 値=20.0cm
30分後	 スランブ [®] 値=15.9cm	 スランブ [®] 値=18.8cm



新起泡剤溶液の状態



ベーンせん断試験器



ズリ鋼車による搬出状況



排出土の状態

Photo 1 現場の試験状況
Situation of Field Test

5. まとめ

気泡シールドトンネル工事において，自然由来砒素を対象とした，シールド掘進と同時に砒素の不溶化が可能な新たな起泡剤の開発を行った。

- 1) 発泡性，気泡混合土の流動性，不溶化効果が良好であり，その中でもキレート剤A，Bを用いた新起泡剤がより不溶化効果が高いことを確認した。
- 2) 新起泡剤のうち，キレート剤Bを使用した新起泡剤を気泡シールド現場にて適用試験を行い，掘進への影響，気泡混合土の流動性において，従来の起泡剤と同様の性能を持つことと，砒素の不溶化効果が確認された。

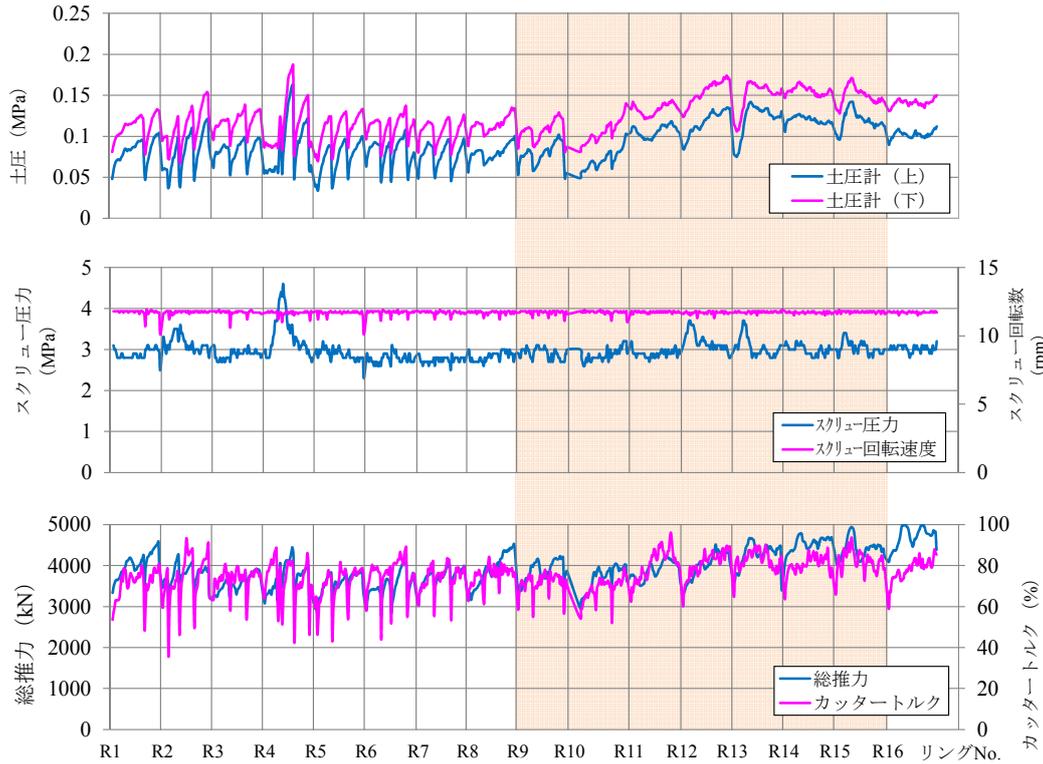


Fig.6 シールド掘進データ
Date of Shield Boring

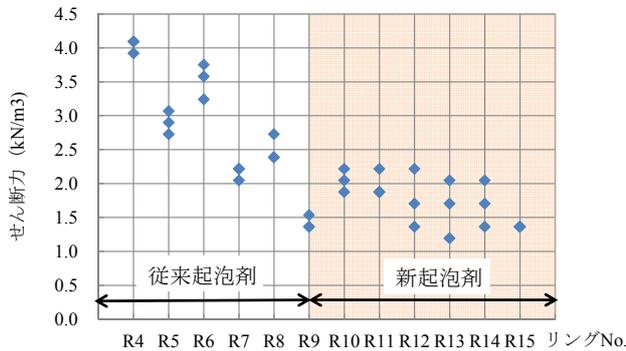


Fig. 7 せん断強さ
Strength in Shear

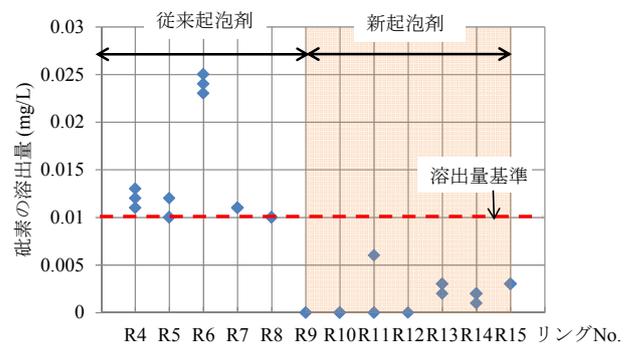


Fig. 8 砒素の不溶化効果
Effect of Insolubilization of Arsenic

3) 一液で供給し、掘進と同時に砒素を不溶化することができる新起泡剤は、現場適用が可能であることが確認された。

謝辞

共同で起泡剤の開発を進めるにあたり、界面活性剤の材料の選定、データの測定等、多大な協力をいただいたライオン株式会社の関係各位に深謝致します。

参考文献

- 1) シールド工法技術協会：気泡シールド工法—技術資料—, 2011.8
- 2) 湊秀雄監修 他, 砒素をめぐる環境問題 自然物質・人工地質の有害性と無害性, pp.47-59, 1998
- 3) 石井淑夫 他, 泡のエンジニアリング, pp.487-498, 2005
- 4) 三浦俊彦 他, 環境に配慮したシールドトンネル工用起泡剤の開発, 大林組技術研究所報, No.75, 2011