

シールド工事における硫化水素対策(処理技術)

川又 養市¹

¹りんかい日産建設株式会社 広島支店 (〒730-0037広島市中区中町6番30号)



発表者

当該技術はシールド工事等において発生する高濃度の硫化水素対策として、現場で空気よりオゾンを製造し、このオゾンを用いて硫化水素を安全に除去処理する技術である。

当該技術の特徴は以下のとおりである。シールドの排土方法を排泥管による坑内密閉泥水流体輸送とし、坑内での硫化水素ガス発生を防止する。排水における硫化水素由来の白濁現象を防止する。泥水性能(材料分離抑制)を確保し、泥水を循環利用できる。泥水開放部に存在するガス化した硫化水素の除去や臭気対策を含めた安全性の確保を可能とした一連の処理システムである。

キーワード 硫化水素処理, オゾン処理, 白濁現象, 臭気処理

1. 技術開発に関わる経緯

(1) 工事, 地質概要

当社が受注した広島市発注のシールド工事は、セグメント外径 2000mm, 延長1289.4mの泥土圧式シールド工法で計画されており、¹⁾排土方法として坑内切羽で開放掘削された土砂をベルトコンベア及びズリ函にて坑外へ搬出する施工計画となっていた。

当該ルートのうち発進立坑側から約700m区間では沖積層の軟弱地盤が厚く堆積しており、既往調査資料によると沖積層中には高濃度の硫化水素が賦存していることが判明していた。但し、そのデータは地質調査時に臭気を感じ、簡易的に硫化水素ガスを測定した値(測定値500ppm)であり、当該工事を施工するにあたっては、硫化水素等の地中ガス調査を行い、その結果によっては対策を講じる必要があった。

(2) 地中ガス調査結果及び硫化水素対策の必要性

硫化水素等の地中ガスの賦存状況を把握することを目的として地中ガス調査(5測点)を実施した。原位置ガス調査及び溶存・遊離ガスの分析結果を表-1に示す。

表-1 地中ガス調査結果

測点	メタン(C%)	硫化水素(ppm)
G1	0.0	0.0
G2	14.4	35.4
G3	55.0	250.0
G4	7.9	400.0
G5	50.0	12.0
安衛法基準値	1.5%未満	10ppm以下

硫化水素が確認された沖積層Us1下層はシルト分を層状・塊状で多く混入し、有機物を多量に含んでいる。

また、Us1下層の下には、部分的に有機質土層(U_p層)が分布している。今回調査したUs1下層に賦存する硫化水素ガスおよびメタンガスの成因は、これら層中に含まれる有機物がバクテリアにより腐敗分解され生成された可能性が高い。

また、シールド施工深度付近には、いわゆる明瞭なキャップレイヤーは存在しないが、Us1下層中にはシルト薄層が不均質に介在しており、これら薄層がキャップレイヤーとして機能し、ガス化した高濃度硫化水素およびメタンガスを賦存していると推察される。

これらの調査結果から、当該ルートのうち発進立坑側から約700mの沖積層区間においては、人命に危険が及ぶほどの高濃度硫化水素が発生することが明確になったこと、さらに過去にも広島市内では硫化水素による事故の事例があったことから、本工事においては作業環境および公衆・自然環境の安全性確保を目的とした硫化水素対策(処理技術)が必要不可欠となった。

2. 泥水中の溶存硫化水素対策の検討

(1) シールド掘進排土方法の検討

当初設計の泥土圧式シールド工法による排土方式では、坑内切羽で掘削土が開放されるため、土中および地下水よりガス化した硫化水素の発生による危険性が高くなり、坑内作業環境の安全性が確保できなくなる。

そこで、排土方式を排泥管による坑内密閉型の流体輸送方式である¹⁾泥水式シールド工法に変更し、坑内作

業環境の安全性を確保することとした。

一方、流体輸送される泥水中の溶存硫化水素を除去する対策については、その選定にあたり以下に示す要点事項を満足することが課題となった。

- (a) 泥水性能の確保(材料分離の抑制)
- (b) 泥水開放部における安全性の確保(臭気対策)
- (c) 排水における白濁現象の防止

(2) 対策技術の検討

多分野の既往文献等を調査し、排水処理としての硫化水素対策に実績のある薬品（ポリ鉄、マイクロゲル、フタロシアニン他）による実験等を実施したが、泥水中に溶存する硫化水素対策としてはこれまでに事例もなく、材料分離によって泥水性能の確保ができない等、対策の要点事項である項目をすべて満足することができなかった。

そこで、新たな対策が必要となり、さらに硫化水素等の処理に関連する技術の調査を進めていく中で、酪農糞尿処理等で実績のある²⁾オゾン処理技術に着目した。

オゾン処理技術は排水処理や脱臭対策として利用されつつある技術であるが、泥水中の溶存硫化水素を除去しなければならないという課題に適用できるかという点については、実際に試験を重ねていくしか解決できないと考え、（株）ヒューエンス他の協力を得て、泥水中の溶存硫化水素を除去する技術に関して研究開発を進めていくことにした。

3. 泥水中の溶存硫化水素オゾン処理試験

(1) オゾン処理試験結果

(a) 清水における白濁現象試験結果

硫化水素対策を実施する際の課題として、硫化水素から水素が分離し、硫黄イオンが鉄イオンなどと結合することにより、不溶性の硫黄コロイドを生成するという「白濁現象」の発生が懸念された。この白濁水を河川、海等に無処理で放流すると、魚等のえらに付着し魚介類の死活問題となるためである。

この現象を把握するために清水に硫化水素を混入させ、硫化水素濃度を5ppmから500ppmまで変化させた試験（写真-1参照）を実施し、以下に示す知見を得た。

10～500ppmの濃度で白濁現象が発生。
 (時間経過と共に白濁現象は進行傾向)
 0～5ppm濃度までは白濁現象は確認されなかった。
 白濁現象を抑制するためには、溶存硫化水素濃度を10ppm以下まで除去低減させる必要がある。
 H₂S溶存清水中にpH調整剤として苛性ソーダを注入し、その後オゾン処理を行えば白濁現象を抑制しつつ、硫化水素濃度を0ppmまでに抑制できる。



写真-1 清水オゾン処理実験

(b) 泥水中の溶存硫化水素のオゾン処理試験結果
 次ステップとして、シールド施工深度より採取した試料を用いて実泥水（¹⁾比重1.20、粘性25秒）を作泥し、硫化水素を溶存した泥水を製造したオゾン処理試験（写真-2参照）を実施した。本試験結果より以下に示す知見が得られた。

硫化水素40ppm溶存泥水を対象とした試験結果より、苛性ソーダ+オゾン処理による効果（白濁現象の発生抑制・硫化水素除去）を確認。
 凝集作用等による泥水の分離現象等が発生しないため、泥水性能（濃度・粘性）が保持できる。
 pHは中性域（8.1）であり問題はない。
 泥水15 中に溶存する40ppm濃度硫化水素を除去するための苛性ソーダ・オゾンの必要量を把握。
 (表-2 参照)

表-2 苛性ソーダ・オゾンの必要量（硫化水素濃度 40ppm）

品 名	必 要 量	備 考
苛性ソーダ	3.6m	30%NaOH
オ ズ ン	5.0g	



写真-2 泥水オゾン処理実験

4. オゾンによる泥水中溶存硫化水素の除去

(1) 硫化水素処理

硫化水素の処理に関する基本式（化学式）を以下に示す。



泥水中の硫化水素はオゾンによって速やかに酸化

される。硫化水素とオゾンの反応速度については、接触時間1秒で約50%の硫化水素が酸化され接触時間4秒でほぼ100%反応する。(図-1 参照)

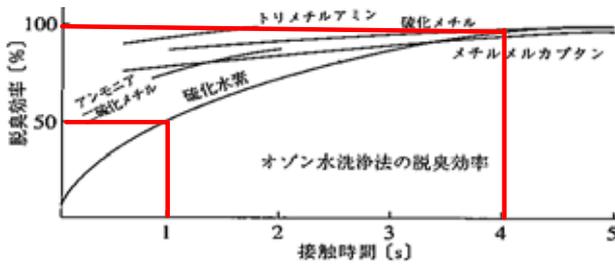


図-1 無機系ガスとオゾンの反応速度³⁾

(2) オゾン発生装置に関する検討

(a) 排泥ライン(泥水中溶存硫化水素除去)

理論反応モル比は、 $H_2S : O_3 = 1 : 4/3$ であるが、実泥水を用いたオゾン処理試験によれば、40ppmの硫化水素15 に対し、硫化水素0ppmまで処理するのに要したオゾン量は5gであったことから実泥水における反応モル比は、 $H_2S : O_3 = 1 : 5.9$ となった。

次にシールド掘削に伴う掘削泥水からのガス発生量の推定は、地中ガス調査より得られた試験分析値および流体輸送で計画している¹⁾排泥水計画諸数値(表-3)に基づいて推定した。(表-4参照)

表-3 排泥水計画諸数値

排泥特性	計画数値
流量 (m ³ /min)	1.500
濃度 (Vol%)	15.900
流速 (m/sec)	2.870

表-4 排泥水からのガス発生量(推定値)

名称	硫化水素ガス
溶存ガス組成	0.015%
全分離ガス量	127m /
地下水からのガス発生量	0.0191m / 水
排泥水からのガス発生量	0.024 /min

一方、既往調査および今回実施したガス調査では、400~500ppmと非常に高濃度の硫化水素が計測されており、シールド施工ヤードとなる棧橋基礎鋼管杭施工時においても、二枚貝を含む固結腐植土層掘削時に高濃度の硫化水素ガスの噴出が確認されている。したがって、シールド掘進時における固結腐植土層付近の掘削時およびキャップレイヤーによる硫化水素ガスだまりに遭遇した場合、突発的に排泥水中に高濃度硫化水素の発生が想定される。そこで、これらを勘案して不測の事態においてもオゾン処理が対応できるように最大硫化

水素ガス組成を0.050%としてガス量をベースとした処理計画値とした。(表-5参照)

表-5 排泥水からの修正ガス発生量(推定値)

名称	硫化水素ガス
溶存ガス組成	0.050%
全分離ガス量	127m /
地下水からのガス発生量	0.0635m / 水
排泥水からのガス発生量	0.080 /min

次に表-5より求めた排泥水からの修正ガス発生量に基づいてオゾン発生装置の能力検討を行った。

硫化水素ガス量の算出

ガス量単位(液体) 22.4 = 1mol (0)

0.024(/min) 0.001(mol/min)・・・20

0.001(mol/min)*0.050/0.015=0.004(mol/min)・・・20

必要オゾン量の算出

0.004(mol/min)*5.9(mol)*48=1.133(gO₃/min)

オゾン発生装置能力の算出

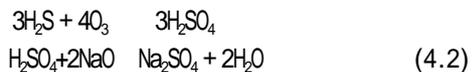
排泥管内におけるオゾンの損失率は、管内摩擦抵抗および汚染土壌物質等による損失を考慮して50%程度見込む。また余裕率を2倍とすると、オゾン発生装置の能力は、以下の算出結果となる。

1.133(gO₃/min)*1/(1-0.5)*2=4.532(gO₃/min)

5(gO₃/min)

必要苛性ソーダ量の算出

苛性ソーダは、次式により 1 molの硫化水素に対して2molの苛性ソーダである。



硫化水素ガス量は0.024(/min) 0.001mol/min (20)であるから、必要な苛性ソーダ量は以下の算出となる。

0.001(mol/min) × 2 (mol) = 0.002 (mol/min)

苛性ソーダ30%溶液とする。

0.002(mol/min) ÷ 10(mol/) = 0.2 (m /min)

ここで、30%苛性ソーダ水溶液1 = 10mol (30%苛性ソーダ水溶液の密度 = 1.33(g/cm³))

(b) 排気ライン(開放室でガス化した硫化水素除去)

シールド掘削土は切羽より排泥管を利用して、密閉状態で排泥ポンプにて泥水流体輸送され、振動脱水分級機上部に設置した排泥管出口(開放室)にて開放される。ここで開放された残留硫化水素ガスおよびメタンガスを吸引し、第2段階のオゾン処理装置で処理して、大気へ放出する。

この排泥水開放室から大気放出までの区間が排気処理ラインとなる。

排泥管出口(開放室)での必要換気量の算出

必要換気(吸引)量は、表-5の排泥水からの修正

ガス発生量の想定結果より得られた排泥水からの硫化水素ガス発生量0.080(/min)より求める。

また、硫化水素の管理目標濃度は、安衛法基準値10ppmでなく、安全側となるように考慮して、当作業現場の作業規制基準値として2.5ppmを採用した。

4)所要換気量は、以下の計算式より求める。

$$Q = q / E_m \times 100$$

Q：ガス拡散の所要換気量 (m³/min)

q：ガス湧出量 (m³/min)

E_m：管理目標濃度 (%)

$$Q = (0.000080 / 0.00025) \times 100$$

$$= 32.0(m^3/min) \quad 40(m^3/min)$$

算定結果より、40m³/min以上の性能を有し、防爆仕様の換気プロアを選定する。

必要オゾン量の算出

理論反応モル比は、H₂S：O₃=1：4/3であるので、必要オゾン量は以下の算出となる。

$$50 \times 273 / (273 + 20) \times 2.5 \times 10^{-3} \times 48 \times (4/3) / 22.4$$

$$0.33(gO_3/min)$$

$$\text{送気量} : 50(m^3/min) \cdots 20$$

(選定した防爆仕様プロア最大送気量)

硫化水素管理目標濃度：2.5ppm

絶対温度Tと摂氏温度の関係：T = 273 + t

摂氏温度：20

硫化水素ガス量単位(気体)：22.4 = 1mol \cdot 0

オゾン発生装置能力の算出

排泥ラインと同様に余裕率を2倍とすると、オゾンの発生装置能力は以下の算出となる。

$$0.33(gO_3/min) \times 2 = 0.66(gO_3/min) \quad 0.7(gO_3/min)$$

5. オゾン処理システム

(1) システムフロー及び概要

以下にオゾン処理システムの概要を示す。また、図-2に処理システムのフローを示す。

(a) アルカリ剤注入設備

泥水シールド排泥水中にアルカリ剤として苛性ソーダを注入する。これにより、後段のオゾンと泥水中の硫化水素との反応によって生じる硫酸を硫酸ナトリウムに変え、無害化を図るとともに、白濁現象を防止する。

(b) オゾン注入設備

酸素濃縮機から送られる高濃度酸素に高電圧を付加することにより製造したオゾン排泥管内に注入する。注入されたオゾンは排泥管内の乱流により攪拌混合され、泥水中の溶解硫化水素と速やかに反応し、硫化水素が除去される。

このように、凝集剤を使用しないシステムとすることにより、凝集剤に含まれる金属イオン等による放流

先への影響を考慮したシステムとしている。

また、排泥ポンプの稼働状況と連動させ、オゾンの注入を制御し、排泥管内における余剰なオゾンガスの滞留を防ぎ、排泥ポンプの正常な稼働を確保するとともに、さらに24時間常時遠隔監視によるフェイルド対策を講じる等、安定・安全性重視のシステムとしている。

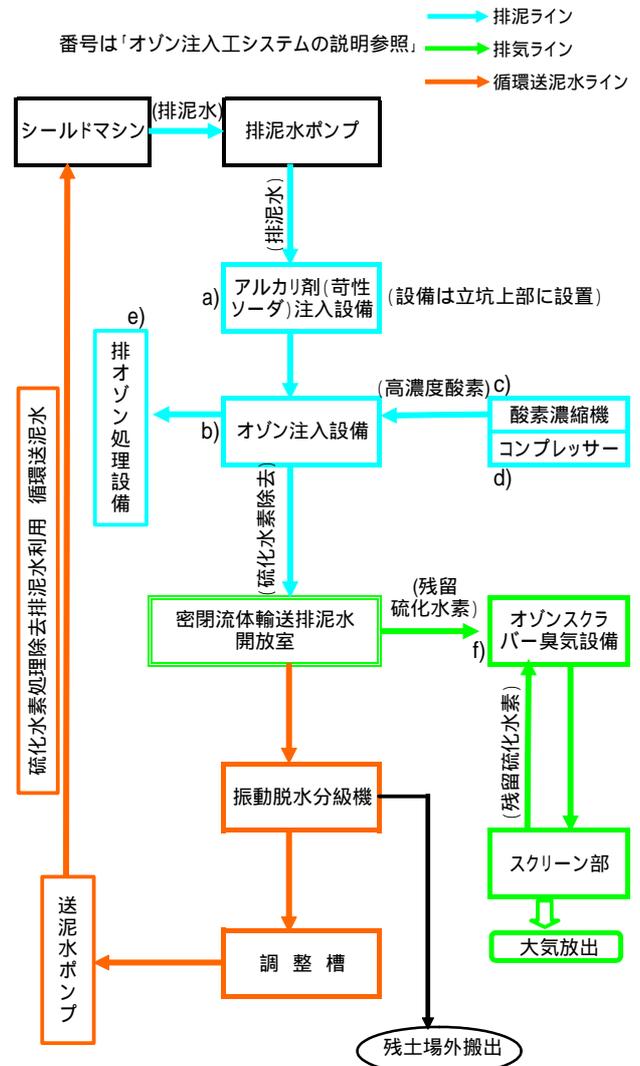


図-2 システムフロー

(c) 酸素濃縮機

空気中の約20%の酸素を、触媒吸着により濃縮、純度約90%以上の高濃度酸素を製造し、後段のオゾン発生装置に送る装置。

(d) コンプレッサー

後段の酸素濃縮機に原料空気を供給する設備。オイルフリー、ドライヤー内蔵タイプを使用。

(e) 排オゾン処理設備

反応に使われない余剰なオゾン、触媒反応により無害な酸素に戻す設備。

(f) オゾンスクラバー臭気設備

特許出願技術⁵⁾「旋回噴流式オゾン酸化法」を用いて高効率化を図ったオゾン脱臭設備であり、活性炭脱臭のような吸着能力の低下や湿気による処理機能低下がなく、活性炭交換等の手間もかからない。また、残留硫化水素対策としていることから、残留硫化水素の発生に合わせた運転を可能とし、ランニングコスト低減につなげることができるシステムとしている。



写真-3 排気ラインオゾン処理設備全景



写真-4 排泥管苛性ソーダ・オゾン注入箇所

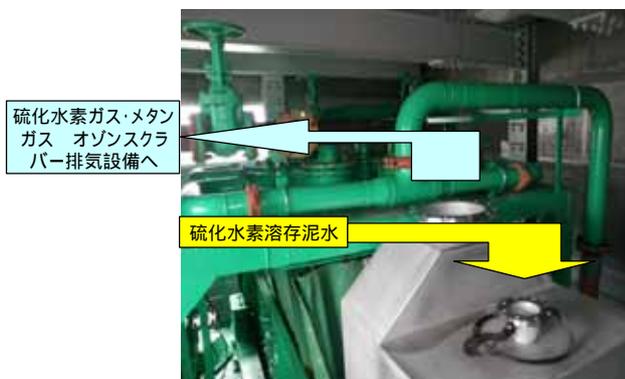


写真-5 排泥水開放室



写真-6 オゾン発生装置・管理制御盤

6. 溶存硫化水素に対するオゾン注入管理

常時のオゾン注入率（オゾン発生機出力）は、オゾン注入率を高く設定すると硫化水素が発生しない場合もしくは低濃度の場合、排オゾン（余剰オゾン）が頻繁に発生する原因となる。したがって、オゾン注入率は過去の経験数値を考慮し、常時はオゾン発生機出力を5%と設定して、硫化水素発生に合わせてオゾン注入率を変動させて管理した。またオゾン発生機出力5%における硫化水素除去可能濃度の検証について下記に述べる。

(1) 日常(常時)ベース運転（オゾン発生機出力5%）時に除去できる最大硫化水素量

(a) 有効オゾン量の算出

- ・ 排泥水におけるオゾンの硫化水素に対する反応モル比： $H_2S : O_3 = 1 : 5.9$
- ・ オゾンの排泥管内における管内摩擦抵抗および汚染土壌物質等による損失：50%

・ 余裕率： 2倍

・ オゾン発生装置性能： $300(gO_3/h)$
 $300(gO_3/h) \times 1/60 \times 1/2 = 2.5 (gO_3/min)$
 $2.5(gO_3/min) \times 0.05 \times (1-0.5)/1 = 0.0625(g/min)$
 $0.0625(g/min) \div 48 = 0.0013(mol/min)$

有効オゾン量 = $0.0013(mol/min)$

(b) 最大溶存硫化水素除去量の算出

有効オゾン $0.0013(mol/min) \div 5.9$ 硫化水素 $0.0002(mol/min)$

表-4排泥水からのガス発生量の想定結果より硫化水素ガス $0.024(/min)$ 硫化水素ガス組成 $0.015(\%)$ $0.001(mol/min)$

したがって最大溶存硫化水素除去量は、

$0.015(\%) \times 0.0002(mol) / 0.001(mol) = 0.003(\%) = 30(ppm)$ となる。

(2) 硫化水素除去率および管理図

投入有効オゾンの全量が排泥水の硫化水素と反応した場合のオゾン発生機出力1%当りの硫化水素除去量は $30(\text{ppm}) \times 0.01/0.05 = 6(\text{ppm})$ となる。図-3にオゾン発生機出力との関係(グラフ)を示す。

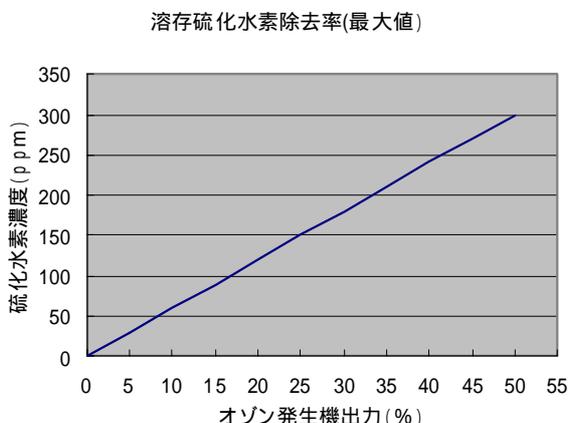


図-3 オゾン発生機出力と硫化水素濃度との関係

7. オゾン工法による硫化水素処理技術の評価

泥水中の溶存硫化水素処理および気化した硫化水素ガスは、一連の排泥ラインオゾン処理システム、排気ラインオゾン処理システムにて安全に処理され、硫化水素発生危険区域である発進立坑から約700m区間を無事故無災害でシールド掘進作業を完了することができた。

排泥ラインオゾン処理においてオゾン注入率は5%から最大10%まで注入率を変動させて処理した。

このことは、図-3より判断すると最大硫化水素処理濃度は、60ppmと推察される。また排泥水分離の分離現象も発生せず、排泥水循環利用による排土流体輸送も順調に施工することができた。

排気ラインオゾン処理においては、特に脱臭効果に優れていて、吸引サンプル口より吸引しても無臭状態を最後まで維持できた。

さらに、立坑および坑外設備付近、特に振動脱水分級機より排土されるシールド掘削土については、地下トンネル工事から発する特有の臭気がほとんど感じられず良好な作業環境で、シールド工事を施工することができたこともオゾン処理の相乗効果と考えられる。

したがって、今回、研究開発を行い、実工事にて検証してきた「シールド工事における硫化水素対策(処理技術)」は十分評価に値する技術であると言える。

8. まとめ

現在、施工中であるシールド工事は、硫化水素発生危険区域である発進立坑から約700m区間を無事終了し、

岩盤区間発進立坑から1,070m地点を掘進しているところであり、残り220mを掘進すればシールド到達の予定である。施工においては、最後まで安全作業に勤め、無事故無災害のシールド貫通を目標に今後も、鋭意努力することが責務と考えている。

最後に、今回開発したオゾン処理システムは、これから多種多様な分野への応用が考えられる。例えば、下水道汚泥の減量化および燃料化(バイオマスエネルギー)、各工場の排水および臭気処理、浚渫発生土の臭気対策、各工事の排水処理等が考えられる。

これらの新たな用途への適用に向けた本オゾン処理システムに関する研究開発をさらに進めていく所存である。

謝辞：当該技術の開発及び施工等に関し、(株)ヒューエンス、帯広畜産大学をはじめ、多くの方々のご指導・ご協力に対し、この場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) (社)地盤工学会；シールド工法の調査・設計から施工まで
- 2) (株)ヒューエンスHP；<http://www.huens.co.jp/>
- 3) (株)工業調査会；実例で見る脱臭技術
- 4) 建設業労働災害防止協会；ずい道等建設工事における換気技術指針
- 5) 特願 2002-338656，公開 2004-167436