

## 自然由来の重金属類含有土砂の盛土

## 吸着層用重金属不溶化剤 「ウィークス-RE」

株式会社 日本海水 東京都中央区日本橋大伝馬町10-6

加藤組土建 株式会社 北海道函館市千歳町3-2

http://www.nihonkaisui.co.jp



## あらまし

- 1. 日本海水のセリウム系吸着剤について、
- 2. 吸着層用不溶化剤「ウィークス-RE」について、
- 3.「ウィークス-RE」によるヒ素負荷土壌の溶出試験
- 4.トンネルずりの吸着層工法と処理の実際
- 5. 北海道横断自動車道改良工事吸着層工法施工例



## 1.日本海水のセリム系吸着剤について、

- セリウム系吸着剤は、ヒ素、セレン、フッ素、ホウ素などの難処理性陰 イオンや鉛などの重金属を高吸着量で選択的に吸着除去します。
- (株)日本海水は、「READシリーズ」の商品名で水処理分野では25年以上の営業実績があります。(希土類のイオン交換性を世界で始めて発見し、特許化)
- 重金属等汚染土壌の浄化用途として、このセリウムの特性を応用して「READ-CX」及び「ウィークス-RE」を開発し、販売しています。
- ■「READ-CX]: 重金属汚染土壌の全土不溶化剤(吸着層工法も可)「ウィークス-RE」:盛土の吸着層工法用重金属不溶化剤



## 日本海水のセリウム系吸着剤

品名	READ-F	READ-As	READ-B	READ-CX	ウィークス-RE
	含水酸化セリウムの樹脂造粒体			塩化セリウム溶液	水酸化セリウム の無機鉱物保持体
用途	水処理用吸着剤			汚染土壌不溶化剤	盛土吸着層用
	吸着-再生利用			凝集沈殿薬剤	重金属吸着剤
使用pH	3 ~ 5	5 ~ 9	7 ~ 1 0	6 ~ 1 1	6 ~ 1 1
フッ素					
ヒ素					
ホウ素					
セレン					
クロム					
銅					
如					



### 吸着剤原料のセリウムとは、

・ 希土類元素(16種類)の1種で、希土類鉱物から分離・精製して 生産される。(塩類、水酸化物、酸化物として利用)

鉱物名: モナザイト、バストネサイト、他

原産地: 中国、ロシア、オーストラリア、他

- ・ セリウムは、希土類鉱物の中では主成分(45~50%)を占める。
- ・酸化セリウムの主な用途は、光学レンズ、研磨剤、触媒など。
- ・ セリウム水酸化物は、ヒ素、セレン、フッ素、ホウ素等の陰イオン に対する吸着性能が他の吸着剤と比較して最も優れる。
- ・ 希土類水酸化物の中では最も溶解度が低い。
- ・ 自然界には、岩石、土壌中に10~50ppmの範囲で存在している。
- ・毒性は極めて低い。

 $LD_{50}$ : 5000 ~ 10000mg/Kg-マウス

変異原性試験(ヒ素吸着剤READ-As)陰性



## 吸着体セリウム化合物とヒ素イオンの吸着反応

化合物名	水酸化セリウム	含水酸化セリウム	酸化セリウム
化学式	Ce(OH) <sub>4</sub>	CeO <sub>X</sub> (OH) <sub>4-X</sub>	CeO <sub>2</sub>
吸着性能	最大	大	少
酸に対する安定性	p H 5 以下で <b>僅かに溶解</b>	pH3以下で 僅かに溶解	全〈溶けない
吸着剤商品名	ウイークス-RE	READ-F,As,B	

#### ヒ素イオンに対する吸着反応

ヒ素( 価)イオン  $Ce(OH)_4 + AsO_4^{3-}$   $Ce(OH) \cdot AsO_4 + 3OH^{-}$ 

亜ヒ酸( 価)イオン  $Ce(OH)_4 + AsO_3^{3-}$   $CeAsO_4 + 4OH^{-}$ 



## READ-CXからの水酸化セリウムの吸着性能

### 水酸化セリウムの各種重金属等に対する吸着性能 (pH=9)

対象金属	READ-CX 添加量	原液濃度	吸着後 液相濃度	除去率	吸着量
	g-CeO2/L	mg/L	mg/L	%	mg/g-CeO2
A s	1.8	11.5	0.03	99.8	6.37
<b>C</b> r( )	1.8	9.7	0.05	99.5	5.37
C d	1.8	6.0	0.62	89.6	2.99
M n	1.8	9.3	4.04	56.5	2.92
Se	1.8	10.8	5.14	52.5	3.15
F	1.8	9.8	0.40	96.0	5.25
В	1.8	10.2	6.58	35.5	2.01



## 2.吸着層用不溶化剤「ウィークス - RE」について

特殊天然鉱物に、活性な水酸化セリウムの超微粒子を保持させることで、吸着層に使用する土壌との混合分散性を改善し、「READ-CX」の高い吸着性能を維持しました。

### 「ウィークス-RE」の特徴

- 1. 吸着性能が高く、少量の添加で対象物質を吸着し、不溶化
- 2. 広いpH範囲(pH5~11)で、高い吸着性能を維持。
- 3.ヒ素、クロム、カドミ、鉛、セレン、ホウ素などの汚染物質が共存する場合でも同時処理が可能。
- 4. 土壌との混和性が良く、施工性に優れる。



# 吸着層用不溶化剤「ウィークス-RE」の成分

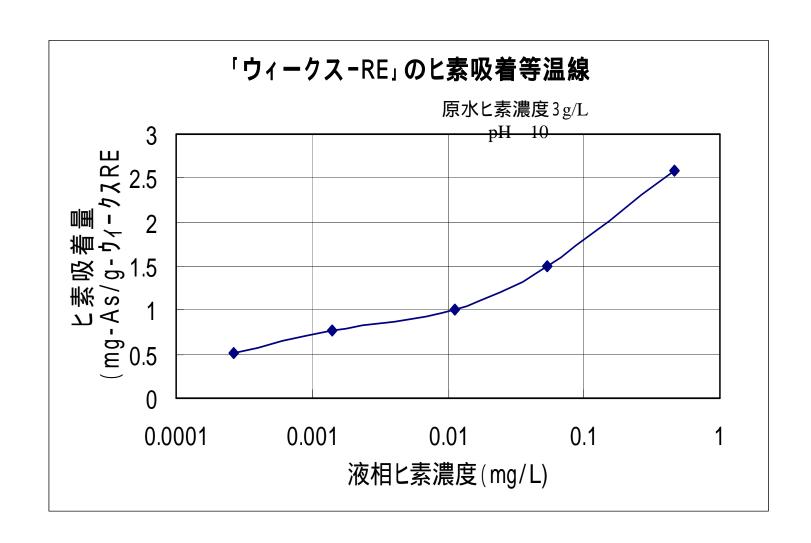
品名		ウィークス-RE	
機能		重金属イオンの吸着・不溶化	
性状		茶褐色粒状	
吸着成分		水酸化セリウム	
嵩比重		1 . 2	
436	水酸化セリウム	1 2 ~ 2 0 wt%	
標   準	天然鉱物	30~40	
組 成	塩化カルシウム	1 2 ~ 1 6	
	水分	2 4 ~ 3 4	

ウィークス-REの外観





## 「ウィークスーRE」のヒ素吸着性能





### 3.「ウィークス-RE」によるヒ素負荷土壌の溶出試験

#### 試験方法

1. 不溶化剤 「ウィークス-RE」 配合土壌の調製

2mmの篩で篩った園芸用山土を乾燥し、この山土に6g-不溶化剤/Kg-土壌で「ウィークスRE」を添加、均一に攪拌する。

2. 「ウィークス-RE」配合土壌へのヒ素吸着(負荷)試験

この土壌サンプル300gを3Lの0.3mgーAs/L(pH10)に添加し、浸とう機で6時間浸とう攪拌後、固形物をろ過分離し、ろ液のヒ素濃度を測定すると共に、土壌を乾燥して得たヒ素負荷土壌(ヒ素含有量3mg/Kg-土壌)を以下の土壌溶出試験に供する。

3. L素負荷土壌の溶出試験

水溶出試験(環境省告示46号)

酸 溶出試験(100年耐久性酸試験)

酸 溶出試験(500年耐久性酸試験)

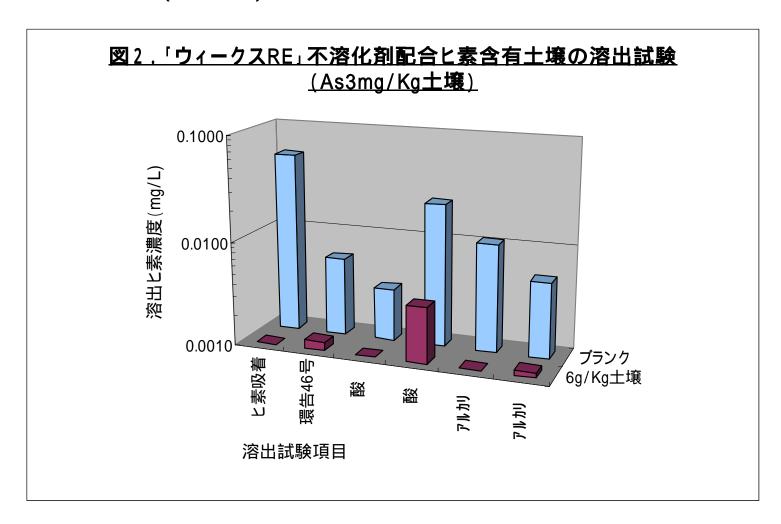
アルカリ 溶出試験(100年耐久性アルカリ試験)

アルカリ 溶出試験(500年耐久性アルカリ試験)



### 「ウィークス-RE」によるヒ素負荷土壌の溶出試験結果

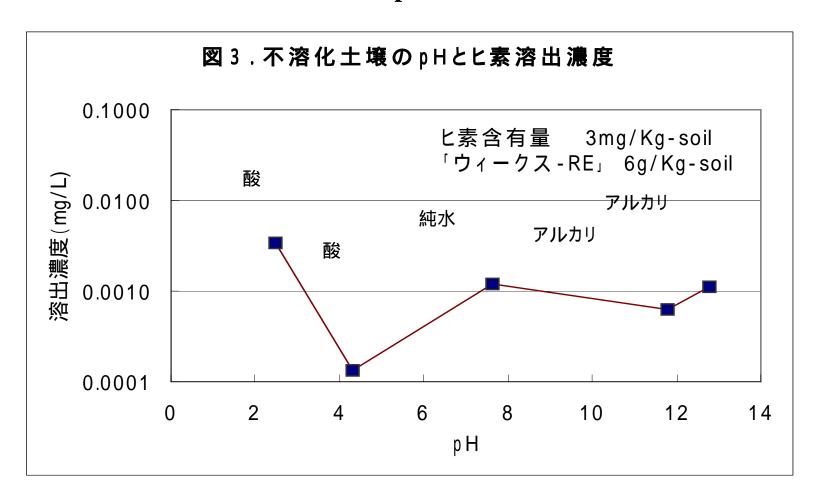
### 未配合土壌(ブランク)と配合土壌の各種溶出試験でのヒ素溶出濃度





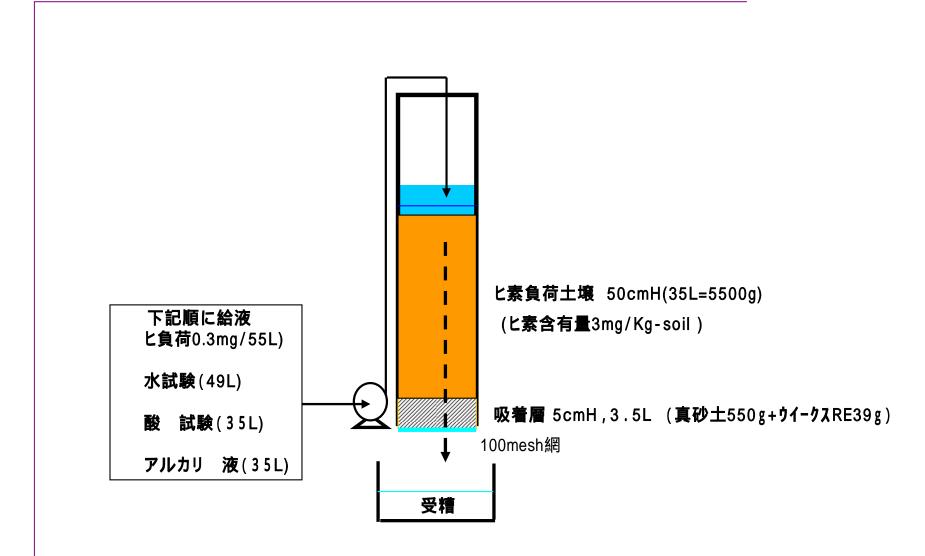
### 「ウィークス-RE」によるヒ素負荷土壌の溶出液pHと溶出濃度

### 各種溶出試験からの溶出液の pHとヒ素溶出濃度の関係





## 吸着層カラム試験の概要





### 試験結果

土壌ヒ素含有量:3mg/Kg

	浸出液ヒ素濃度	浸出液Ce濃度	漫出液pH
	(mg/L)	(mg/L)	<b>УЗШ/Х</b> РП
ヒ素負荷試験	0.0018	0.09	8.60
水溶出試験	0.0003	0.05	7.56
酸 溶出試験	0.0012	40.65	2.44
アルカリ 溶出試験	0.0005	0.01以下	11.94

#### 通水試験手順

ヒ素負荷試験

ヒ素濃度 0.3 mg/L、pH10に調製した水溶液 55L(上部土壌の10倍容量)を通水し、3 mg/Kg-土壌に相当するヒ素を負荷。

水溶出試験(環告46号)

続いて、pH6.8の純水40L(充填土の容積相当)を通水。

酸 溶出試験(100年耐久性酸試験)

硫酸0.754g/Lを水道水に添加した酸性水40Lを通水。

アルカリ 溶出試験(100年耐久性アルカリ試験)

消石灰0.285g/Lを水道水に溶解したアルカリ水40Lを通水。

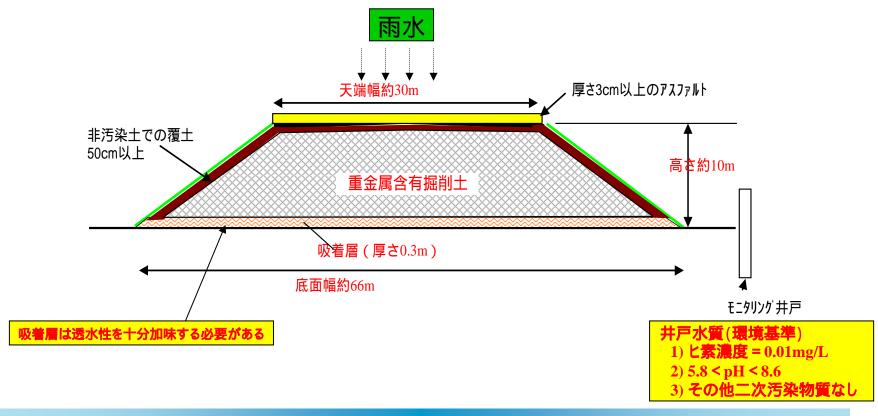
それぞれの通水速度は、土壌層からの自然流下による為、流速は2~1L/Hr程度となった。

## 4.トンネルずりの吸着層工法による処理の実際

北海道開発局では、全国に先駆けて、トンネル掘削土を下図に示す吸着層工法により道路用盛り土に利用

ヒ素溶出可能濃度 0.1~3mg/Kg-soilに適用

道路用盛土の下層に有害物質を不溶化する吸着層を設置



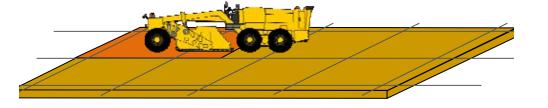


## 「ウイークス-RE」による吸着層工法の施工方法

1.吸着層用土(t=30cm)上 に割り付け、敷き置き 600 K g袋/1区画

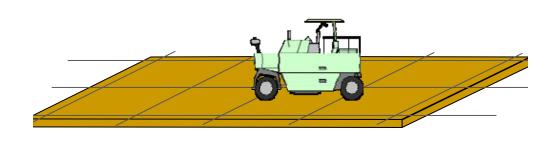


2. スタビラーザーにより 吸着層用土と攪拌





3.不陸修正.転圧





## 吸着層工法によるトンネルずりの盛土試算例

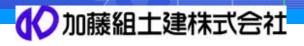
	項目	試算值	単位
	「ウィークス-RE」の吸着量	0.75	As-g/Kg- <b>「</b> ウィークス-RE」
	溶出可能ヒ素量	1.0	As- <b>m</b> g/Kgーずり
<b>並担タ</b>	トンネルずりの比重	1.9	Kg/m³-ス゚リ
前提条件	ずり盛土の高さ	10	m
	吸着層の高さ	30	cm
	吸着層用土壌の比重	1.5	Kg/m <sup>3</sup>
	「ウィークス-RE」の計算量	2.5	Kg <b>-「ウィ-クス-</b> RE」/ <b>m ³ ず</b> り
	吸着剤必要量(安全率120%)	3.0	Kg <b>-「ウィ-クス</b> -RE」/ <b>m</b> ³ <b>ず</b> り
試算結果	盛土1m <sup>2</sup> 当りの必要量	30.4	Kg- <b>「ウィークス</b> -RE」/ m <sup>2</sup> 盛土
	吸着層への吸着剤配合量	128.4	Kg <b>-「ウィ-クス</b> -RE」/m³ <b>吸着層土</b>
	吸着層1m <sup>2</sup> 当りの配合量	38.5	Kg-「ウィークス-RE」/m <sup>2</sup> 吸着層土

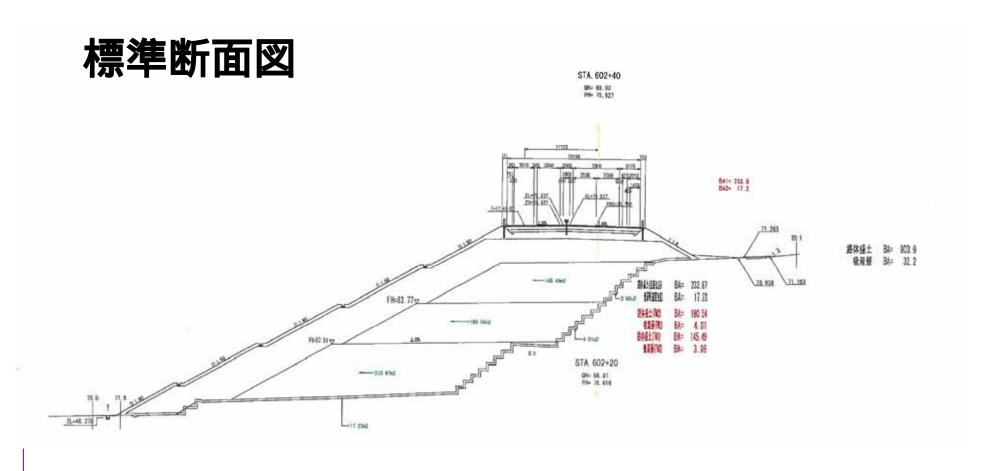


# 吸着層工法による施工実績

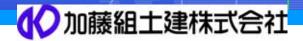
物件名	施工時期	処理対象 土壌容積 (m3)	ズリのヒ素 溶出濃度 (mg/Kg)	ウイークス - RE の使用量 (トン)
北海道横断自動車道	2008年 6月~2月	15,300	0.18	277
北海道横断自動車道	2009年 6月		0.069	40
北海道横断自動車道	2009年 9月			288











#### 北海道横断自動車道改良工事 吸着層工法施工例

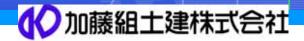


吸着層割り付け ライン引き 208.3kg/m3 1区画に3袋(600kg/袋)散布する



薬剤配置(1区画3袋) 端部は小袋で調整







端部の薬剤計量 監督員の検査



薬剤散布(バックホー クレーン仕様)





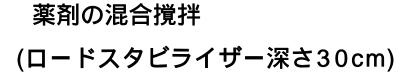






薬剤散布 半断面完了

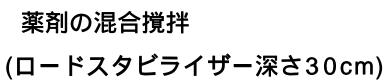






薬剤の混合撹拌 (ロードスタビライザー深さ30cm)







薬剤混合撹拌、ブル敷き均し タイヤローラによる一次締固め

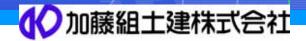


薬剤混合撹拌、ブル敷き均し、 タイヤローラによる一次締固め



薬剤混合撹拌、ブル敷き均し、 タイヤローラによる一次締固め



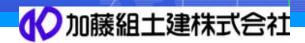




薬剤混合撹拌完了及び シート養生

トンネルズリ受入れ







トンネルズリ受入れ



トンネルズリ受入れ 法面整形



トンネルズリ受入れ及び 段切り部分吸着材混合撹拌



段切り部分の吸着層 吸着材投入状況



段切り部分の吸着層 吸着材締固め状況



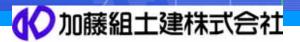
切り部分の吸着層 吸着混合材出来高 7層目 W=0.90m, H=0.30m





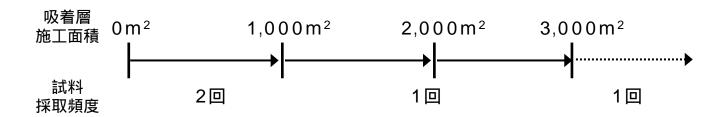


21 完了



#### 吸着層品質管理試験

### 試験用試料採取頻度

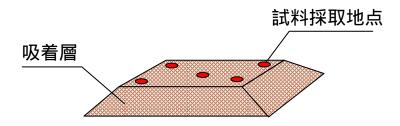


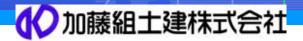
吸着層施工面積が0~1,000m2の場合、2回採取する。

1,000m<sup>2</sup>を超える場合、1,000m<sup>2</sup>に1回採取する(例えば、施工面積が1500m<sup>2</sup>の場合、3回採取となる)。

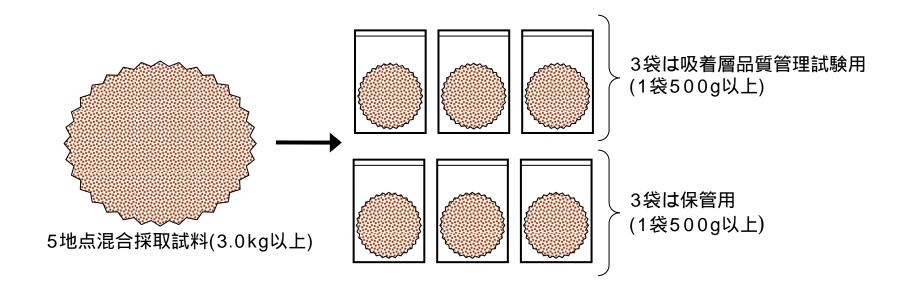
施工範囲が複数のエリアにまたがる場合、面積に関係なく1つのエリアで最低2回採取する(ただし1,000 $m^2$ を越える場合、 に準拠する)。

敷き均された吸着層について、5地点で採取し、混合した試料を1回分の試料とする (5地点混合法)。





### 試験用試料採取量



1回の採取(5地点混合法)は、最低3.0kg以上とする。 採取した試料は、ジップロック等に1袋500g以上、計6袋に小分けし、3袋は 吸着層品質管理試験用、残り3袋は試験結果が出るまでJV等で保管しておく。