

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3818446号  
(P3818446)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>B09C</b> 1/02 (2006.01)	B09B	3/00 304K
<b>B09C</b> 1/08 (2006.01)	B09B	3/00 304G
<b>B09B</b> 3/00 (2006.01)	C02F	1/62 Z
<b>C02F</b> 1/62 (2006.01)	C04B	7/00
<b>C04B</b> 7/00 (2006.01)	C04B	22/06 Z
請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-191833 (P2002-191833)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成14年7月1日(2002.7.1)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2004-33839 (P2004-33839A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)	(73) 特許権者	000006264
審査請求日	平成17年3月8日(2005.3.8)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町1丁目5番1号
		(74) 代理人	100085372
			弁理士 須田 正義
		(72) 発明者	田坂 行雄
			山口県宇部市大字小串字沖の山1-6 株
			式会社宇部三菱セメント研究所 宇部セン
			ター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 重金属固定化剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ca<sub>8</sub>S<sub>5</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(OH)<sub>12</sub>・20H<sub>2</sub>Oを30～85質量%含み、残部が水酸化カルシウムである重金属固定化剤。

【請求項2】

消石灰と多硫化カルシウム水溶液とを混合・攪拌することによって得られた請求項1に記載の重金属固定化剤。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の重金属固定化剤を0.5～20質量%含有するセメントまたは固化材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、汚染土壌、排水、地下水、都市ゴミ焼却灰、産業廃棄物等に含まれる重金属の不溶化あるいは固形化による封じ込めに使用する重金属固定化剤に関するものである。本発明の重金属固定化剤は、セメントや固化材に添加して重金属汚染土壌からの重金属の溶出抑制に使用される。

【0002】

【従来の技術】

無機系物質による重金属の固定化剤には、対象とする重金属の種類により、大別して酸化

剤、還元剤及び沈殿剤がある。酸化剤は、汚染土や排水中のCODやBOD低減、脱色、除鉄、除マンガン、シアン及び有機水銀の酸化分解、重金属の沈殿の前処理を目的として添加されるものであり、酸素、オゾン、金属酸化物・過酸化物、塩素酸塩、ハロゲン化物等が使用される。

還元剤は、例えば、六価クロムの難溶性三価クロムへの還元で使用され、水素化物（硫化水素）、二酸化硫黄、亜硫酸ナトリウム、硫黄（S）、硫化カルシウム（CaS）、多硫化カルシウム（CaS<sub>x</sub>）、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄のほか、金属粉（Na、K、Mg、Fe、Zn）等が使用される。また、特開2001-342461号公報には、多硫化カルシウム水溶液に固定化材（例えば、生石灰）を添加して粉状化した後、セメント系固化材に添加する方法も開示されている。

10

更に、沈殿剤は、カドミウム、鉛、砒素、水銀、等の有害重金属等を難溶性の硫化物、カルシウム塩、水酸化物として沈殿させる目的で添加されるものであり、硫化物、アルカリ、石灰等が使用されている。

#### 【0003】

しかし、汚染土壌、排水、地下水、都市ゴミ焼却灰、産業廃棄物中の可溶性重金属の固定化は、対象とする重金属の許容濃度限界をクリア出来なかつたり、複数の重金属種が共存する複合汚染の場合には性能低下が生じることがあり、上記した従来用いられてきた還元剤や沈殿剤の性能には自ずと限界があった。また、硫化物として多く使用される硫化ナトリウムは潮解性があり、また比較的毒性も高く、使用方法が制限される問題点もあった。一方、重金属等汚染土壌の恒久対策の一つとして、セメントあるいは固化材による固形化封じ込めがあるが、この方法は土壌の物理化学的固化によるものであって、その効果は土壌の性状（粒度、含水比、有機物量）の影響を大きく受けやすく、結果として、重金属の固定化にはやはり限界があった。

20

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、汚染土壌、排水、地下水、都市ゴミ焼却灰、産業廃棄物中の重金属の還元あるいは沈殿による無害化性能に優れた重金属固定化剤を提供することにある。また、該重金属固定化剤とセメント、固化材等とを併用することにより、セメント、固化材の固形化機能が更に付加されて、重金属の封じ込め性能が高められ、且つ封じ込め対象の重金属種が拡大した固化材の提供も目的とする。

30

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

発明者は、先ず、 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 及び水酸化カルシウムからなる重金属固定化剤が優れた封じ込め作用を有することを見出し、 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ を30～85質量%含有する重金属固定化剤を見出した。また、この重金属固定化剤は、消石灰と多硫化カルシウム水溶液とを混合・攪拌することによって得られたものであることが好ましく、さらに当該重金属固定化剤を0.5～20質量%含有するセメントまたは固化材が極めて優れた封じ込め材料と成ることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0006】

40

##### 【発明の実施の形態】

本発明の重金属固定化剤は、 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 及び水酸化カルシウムを主成分とするものである。 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ で示される水和物は、図1に示したように粉末X線回折によって同定される。これらの構成成分の定量は、化学分析（硫黄分、遊離水酸化カルシウム等）からノルムにより行うことができる。すなわち、X線回折で同定される上記の水和物中の硫黄含有量は化学量論的には約20質量%であり、換言すれば硫黄含有量に5を乗じた値が水和物量となる。しかし、本発明の重金属固定化剤中には上記の水和物以外の硫黄化合物も共存していることが推定され、単に硫黄含有量に5を乗じることによって水和物量を計算すると過大評価される。このため、本明細書では、定量された全硫黄分を3.5倍した値で水和物量を推定して記

50

述した。

【0007】

重金属固定化剤中の  $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (以下、水和物と称す)の含有量は30～85質量%とするのが好ましい。

水和物含有量が30質量%未満では、重金属の還元あるいは沈殿による無害化効果が小さくなり好ましくない。一方、85質量%を超えると、水酸化カルシウムの適正量が確保できなくなり、重金属の難溶性水酸化物形成、あるいはカルシウム塩の生成等、消石灰に因ってもたらされる沈殿形成の複合効果の発現が不十分となるだけでなく、粉体流動性も低下し好ましくない結果を招く。本発明の重金属固定化剤は、5～55質量%の水酸化カルシウムを含有することが望ましいのである。

10

【0008】

$\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  水和物は市場には流通しておらず、消石灰と出来合いの水和物の単純混合で本発明の重金属固定化剤を調製することは困難である。したがって、本発明の重金属固定化剤は、多硫化カルシウム水溶液と消石灰との反応によって製造するのが好ましい実施形態である。

多硫化カルシウム水溶液は、固形分基準で約30～55質量%のものが使用でき、消石灰は一般の工業製品が使用できる。尚、生石灰やセメント仮焼原料も、水を加えて予め消和したものを冷却した後、多硫化カルシウム水溶液と混合することにより原料として使用することができる。予め消和した原料を使用した場合には、生石灰を使用した場合とは異なり、消和に起因する発熱を伴わないことから、 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  水和物の生成・存在が可能となり、この点において特開2001-342461号公報記載の、多硫化カルシウム水溶液に固定化材(例えば、生石灰を添加して粉状化)を添加する方法で得られるものとは、生成する化合物種及び重金属固定化能が大きく相違する。

20

【0009】

重金属固定化剤中において前記した水和物含有量を確保するためには、多硫化カルシウム水溶液/消石灰 質量比(固形分基準)は、多硫化カルシウム水溶液中の固形分濃度に応じて変化するが、入手容易性等、実用的面を考慮すると0.2～1.0の範囲から選択するのが好ましい。

【0010】

多硫化カルシウム水溶液と消石灰の混合方法は一般に使用されているミキサー類を使用することができる。この場合、 $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  水和物が比較的簡単に分解・脱水されることから、混合・攪拌操作及び必要に応じて加える乾燥操作は50以下で行うのが好ましく、窒素ガスパージによって重金属固定化剤の空気酸化を抑制するのは更に好ましい結果をもたらす。

30

【0011】

本発明の重金属固定化剤は、処理対象物に単独で添加する重金属固定化剤としても使用できるが、セメントあるいは固化材と併用することがより効果的である。セメントは、各種ポルトランドセメント、混合セメント(高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント、シリカフェームセメント等)が使用可能であり、固化材は、セメント系(一般軟弱土用、高含水土用、高有機質土用、六価クロム対策用、発塵抑制型等)、石灰系(生石灰系、消石灰系)、マグネシア系(マグネシア、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム)、せっこう系(半水、無水、二水)、高炉スラグ系の1種または2種以上を使用することができる。

40

【0012】

これらセメントあるいは固化材中における重金属固定化剤の含有量は、処理の対象となる汚染土壌、都市ゴミ焼却灰あるいは産業廃棄物種によって異なり、また、固定化剤中における水和物含有量によって異なるが、0.5から20質量%とするのが好ましい。0.5質量%未満では、還元、沈殿及び固形化による無害化効果が十分発揮されない場合があり、また20質量%を超えると、セメントあるいは固化材量が少なくなりセメントあるいは

50

固化材に因ってもたらされる固形化効果の発現が不十分となり好ましくない。

【0013】

【実施例】

以下に具体例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

重金属固定化剤は次のように調製した。

S（硫黄）源としては、石灰硫黄合剤市販品（固形分濃度35質量%の多硫化カルシウム水溶液、以下「合剤」と記述）又こはこの合剤からエバポレータで水分を蒸発させ、固形分濃度49.5質量%とした濃縮液を使用した。

ホバートミキサー（容量5L）を用い、この石灰硫黄合剤またはその濃縮液を消石灰に添加する方法で、名称A～Fで示される重金属固定化剤を得た。A～Cでは合剤を使用し、D～Fでは濃縮液を使用した。混合攪拌時間は20分間、多硫化カルシウム水溶液はいずれも混合・攪拌開始から5分間かけて消石灰に添加した。また、比較対照用として、合剤と生石灰から還元性粉体Gを調製した。

10

重金属固定化剤は、単独またはセメント系固化材と併用して用いた。固化材を併用する場合、一般軟弱土用セメント系固化材（ユースタビラー10）を使用した。

【0014】

重金属の固定化処理対象物としては、次の3種を選択した。

（イ）砂質土（自然含水比18.2%） 環境庁告示第46号による鉛溶出量：82.3 mg/L

（ロ）砂質土（自然含水比21.2%） 環境庁告示第46号による砒素溶出量：16.7 mg/L

20

（ハ）都市ゴミ焼却灰 調湿前の有姿の環境庁告示第13号による溶出試験での溶出量：カドミウム20.1 mg/L、砒素0.26 mg/L、鉛0.81 mg/L、六価クロム0.98 mg/L 都市ゴミ焼却灰は、含水比が18質量%になるように予め水を噴霧、攪拌して調湿した。

【0015】

重金属固定化剤及び該固定化剤を含む固化材による、含重金属処理対象物の処理は次の様に行った。

すなわち、重金属固定化剤及び固化材を処理対象物に添加、攪拌混合し、型枠（径5cm×高さ10cm）に充填したのち締固め、20、湿度60%の恒温室で密封養生した。7日経過後、脱型して供試体を得た。

30

【0016】

脱型後の供試体については、次の評価試験を行った。

・圧縮強度：JIS A 1216により一軸圧縮強度を測定した。

・重金属の溶出量：汚染土壌については環境庁告示第46号、都市ゴミ焼却灰については環境庁告示第13号に則り、重金属の溶出量を測定した。

評価結果を、表1に示す。表1において、重金属固定化剤中の $Ca_8S_5(S_2O_3)(OH)_{12} \cdot 20H_2O$ 水和物含有量は、全硫黄量の定量値に3.5を乗じた計算値を記載した。また、重金属溶出量については、重金属濃度が検出限界以下のものは「ND」と記載した。

40

【0017】

【表1】

No.	処理対象物		固定化処理材						処理対象物への添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	評価値																				
	名称	種	多硫化カルシウム種	多硫化Ca/消石灰 [多硫化Ca/生石灰] (固形分質量比)	水和物含有量 (質量基準)	添加の有無	固化材	カドミウム		砒素	鉛	六価クロム	一軸圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )																	
1	イ	砂質土 (含水比18.2%)	濃縮液	1.0	82%	有	0.1%	60	0.07	1.62	...	38.4																		
2													0.5%	39																
3													2.5%	43.8																
4													5.0%	46.3																
5													20.0%	41.1																
6													40.0%	23.3																
7	ロ	砂質土 (含水比21.2%)	A	0.1	19%	有	4.5%	100	0.01	...	18.1																			
8												B	31%	17.7																
9												C	40%	17.4																
10												D	62%	14.8																
11												E	82%	15.1																
12												F	81% (注1)	16.9																
13												G	[0.3]	...	1.58	0.05	0.07	18.1												
14	ハ	都市ゴミ焼却灰	濃縮液	0.5	62%	無	...	0.001	ND	0.09	0.07	...																		
15													D	0.03	ND	ND	ND													
16													G	0.075	ND	ND	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND							
17																								0.075	ND	ND	ND	ND	0.21	ND
18																														

(注1): 重金屬固定化剤中の水酸化カルシウム含有量 0.5%以下

## 【0018】

重金屬固定化剤Eと一般軟弱土用セメント系固化材との併用による鉛汚染安定処理土の溶出試験結果から、セメント系固化材に対する重金屬固定化剤の所要量は、内割質量基準で0.5~20.0%が好ましいことがわかる。40質量%になると、セメント系固化材量が相対的に減少することもあるため、鉛の封じ込め効果が低減する(No.1~No.6)。

## 【0019】

No. 7 ~ 11 は、重金属固定化剤中の  $\text{Ca}_8\text{S}_5(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  水和物含有量を変えたものであるが、重金属固定化剤中の水和物含有量が 30 ~ 85 質量% の範囲では、良好な水溶性砒素封じ込め効果を示す。水和物含有量がこの範囲内に在っても、水酸化カルシウム含有量が低い場合には、水溶性砒素の封じ込め効果が大幅に小さくなる (No. 12)。また、消石灰に代え、合剤と生石灰より調製した還元性粉体 G (No. 13) においても水溶性砒素に対する封じ込め効果は低くなる。

## 【0020】

本発明の重金属固定化剤を、都市ゴミ焼却灰のように複数の重金属を含有する複合汚染物に重金属固定化剤を単独添加した場合には、種々の重金属に対して複合的、かつ十分な封じ込めが可能となる (No. 14 ~ 17)。しかし、合剤と生石灰より調製した還元性粉体 G では、固化材と併用した時と同様、砒素や鉛に対する固形化機能が劣る (No. 18)。

10

## 【0021】

## 【発明の効果】

本発明の重金属固定化剤は、重金属の還元による難溶化に、難溶性の水酸化物、カルシウム塩や硫化物形成による溶出抑制効果が加わることから、効果的な重金属溶出抑制が可能である。さらには、各種セメントや固化材と併用することにより固化効果が加わり、封じ込め効果を更に高めることができる。また、ハンドリング性に優れている。従って、本発明の重金属固定化剤は、カドミウム、水銀、鉛、砒素、六価クロム等の重金属により単独または複合汚染された土壌、排水、地下水、都市ゴミ焼却灰、下水汚泥焼却灰、その他各種産業廃棄物中の重金属の封じ込めに効果を発揮する。

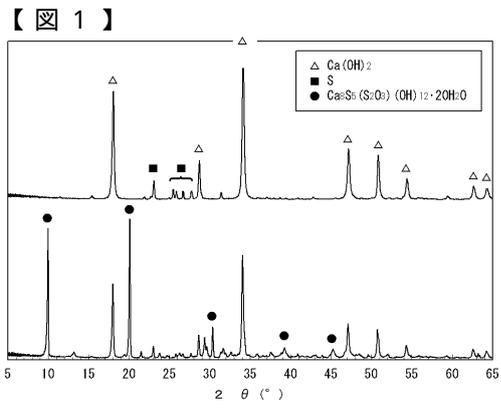
20

## 【図面の簡単な説明】

【図1】重金属固定化剤の X 線回折図である

下段：消石灰に多硫化カルシウム水溶液を添加した方法で製造され本発明の重金属固定化剤。

上段：生石灰に多硫化カルシウム水溶液を添加して製造された還元性粉体。



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 4 B 22/06 (2006.01) C 0 4 B 22/14 Z  
C 0 4 B 22/14 (2006.01)

- (72)発明者 丸屋 英二  
山口県宇部市大字小串字沖の山1 - 6 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター内
- (72)発明者 殿河内 仁  
山口県宇部市大字小串字沖の山1 - 6 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター内
- (72)発明者 岡林 茂生  
山口県宇部市大字小串字沖の山1 - 6 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター内

審査官 金 公彦

- (56)参考文献 特開平08 - 197034 (JP, A)  
特開平09 - 136072 (JP, A)  
特開平09 - 024355 (JP, A)  
特開2001 - 342461 (JP, A)  
特開2001 - 151554 (JP, A)  
特開2000 - 102776 (JP, A)  
特開2001 - 079536 (JP, A)  
特開2002 - 274907 (JP, A)  
特開2002 - 307050 (JP, A)  
特開平10 - 258263 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09C 1/00- 1/10  
B09B 1/00- 5/00  
C02F 1/62  
C04B 2/00-32/02