

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3675766号
(P3675766)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO4B	9/04	CO4B	9/04	ZAB
BO9B	3/00	BO9B	3/00	SOIS
CO2F	11/00	CO2F	11/00	IOIZ
CO4B	28/10	CO4B	28/10	
//(CO4B	28/10	CO4B	28/10	

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-28408 (P2002-28408)
 (22) 出願日 平成14年2月5日(2002.2.5)
 (65) 公開番号 特開2003-226562 (P2003-226562A)
 (43) 公開日 平成15年8月12日(2003.8.12)
 審査請求日 平成14年2月21日(2002.2.21)

(73) 特許権者 301035976
 独立行政法人農業工学研究所
 茨城県つくば市観音台二丁目1番地6
 (73) 特許権者 000221672
 東武化学株式会社
 埼玉県幸手市大字幸手3826番地3
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環境改善セメント組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マグネシヤ質70～155重量部、リン酸塩5～30重量部(この内リン酸塩キレート剤1～5重量部を含む)、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物。

【請求項2】

マグネシヤ質70～155重量部、炭酸化合物5～25重量部、リン酸塩キレート剤1～5重量部、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物。

【請求項3】

マグネシヤ質70～155重量部、リン酸塩5～30重量部(この内リン酸塩キレート剤1～5重量部を含む)、炭酸化合物5～10重量部、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物。

【請求項4】

環境汚染物質に対し、請求項1～3の何れか1項記載のセメント組成物3～100重量%と水40～170重量%を添加し、固化処理することを特徴する環境汚染物質の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼却灰、汚染土壌、汚泥、工場廃棄物、建設廃土を安定化処理する技術に関するもので、更に詳しくは、重金属類、有機塩素化合物を固化封止する環境改善セメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

環境汚染物質として挙げられている、重金属類、有機塩素化合物のPCB、トリクロールエチレン、パークレン、ダイオキシン及び環境ホルモン攪乱物質のビスフェノールA、フタル酸エステル類、オキシ安息香酸類、有機スズ酸エステルなどは、人類の生活環境から安全な形で排除することが好ましいが、多量に発生し続ける環境汚染物質を効率よく処理することは極めて困難である。

10

【0003】

ゴミ処理焼却に伴う焼却灰、下水道から発生する活性汚泥焼却灰なども、熔融固化により安全性が高まった様に見られたが、酸性域での重金属溶出が見いだされて、必ずしも熔融固化が安定でなく、更にセメント固化を行うことが安全であるとされている。しかし、セメント固化も6価クロム問題と、セメントの高アルカリにより鉛及びカドミウムの両者が共存する状態では同時に溶出を押さえることが困難であるという問題がある。又、一時、有機キレート化合物による安定化処理が行われていたが、長期安定性が悪く、特にセメント併用系では、有機キレートの分解が確認されている。更に、工場跡地などの土壌汚染は重金属類と有機塩素化合物の複合汚染が多く、多元的な処理が可能な方法が求められている。

20

【0004】

これらを安定的に処理する方法として、固化剤としてポルトランドセメントに代わる物質を使用する方法が試みられ、アルミナセメント、珪酸ソーダ、石灰、高炉スラグ、高炉セメントなどが用いられているが、それぞれに問題点があり、単独でなく2種類以上の組み合わせにより行われている。また、前記有機キレートとして、有機硫黄化合物及びEDTA、グルコン酸、クエン酸、キレート樹脂として、イミノ二酢酸キレート樹脂、ポリアミン樹脂、アミドキシム樹脂、グルカミン樹脂、ジチオカルバミン酸樹脂、チオ尿素樹脂などが検討されているが、長期安定性に欠ける。更に、鉄塩、フェライト、無機キレートも含めて検討されているが結果は必ずしも好ましくない。例えば、リン酸塩のポリリン酸アンモニウム、及びその他のリン酸塩、水酸化アパタイト、ボビーライトなどをセメントと混合する方法では、リンがセメントの遅延剤として働き、セメントの強度発現を阻害する問題がある。

30

【0005】

更に、これらの安定化に向けての処理方法は、単一重金属では有効であるが、複合重金属汚染では、重金属類の中で両性重金属類が混在すると処理を困難とする場合が多かった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

以上の問題を解決する方法として、一般的には、重金属類を水酸化化合物の低い溶解度にして、セメントのごとく水和により硬化し、凝結時間が大幅に調整可能で、pHが11.0以下の耐水性の高い、キレート性の水硬性セメントが要求される。この条件を満足し、更に選択的に有機塩素化合物を取り込む物質は、活性炭の類いで吸着物質の分子の大きさに対応した空孔を有する選択可能な自由度のものが好ましい。

40

【0007】

又、固化物の表面硬度が6H以上と高く耐摩耗性の良好な物性は、焼却灰等を固化した場合に表面に露出することを防止し、酸性雨に耐え得る耐酸性をもたすため、好ましい。

【0008】

本発明者は、これらの要求を満足する環境改善セメント組成物について鋭意検討した結果、マグネシヤ質を主成分とし、これに特定の化合物を併用したものが極めて高い性能を有することを見出し、本発明を完成した。

50

【0009】

即ち、本発明はマグネシヤ質70～155重量部、リン酸塩5～30重量部（この内リン酸塩キレート剤1～5重量部を含む）、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物、並びにマグネシヤ質70～155重量部、炭酸化合物5～25重量部、リン酸塩キレート剤1～5重量部、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物、並びにマグネシヤ質70～155重量部、リン酸塩5～30重量部（この内リン酸塩キレート剤1～5重量部を含む）、炭酸化合物5～10重量部、活性炭5～30重量部、有機酸0.2～2.0重量部を必須成分とする環境改善セメント組成物である。

【0010】

本発明によれば、環境汚染物質に対し、本発明のセメント組成物3～100重量%と水40～170重量%を添加し、固化処理することにより、環境汚染物質を効果的に処理することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるマグネシヤ質とは、若干の鉄を含む炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、カンラン石、滑石、蛇紋岩を800近くで焼成して得られる、軽焼マグネシヤ及び軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩を200メッシュ以下に粉砕して必要により2種以上を混合したものである。

【0012】

一方、マグネシヤ質の硬化剤となり得る物質としては、リン酸塩と炭酸塩（炭酸化合物）が挙げられる。これらは単品又は混合して使用することができ、リン酸塩としては、リン酸肥料等に用いられている、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、スーパーリン酸、過リン酸石灰、重過リン酸石灰、過リン酸マグネシウム、重過リン酸マグネシウム、腐食酸、リグニンスルホン酸、クエン酸可溶の重焼リン、熔リン、トーマスリン肥などである。これらは、MgO含有量に換算して100重量部あたりP₂O₅として3～25重量部を0.1～1.0重量部の腐食酸、リグニンスルホン酸、クエン酸存在下に反応させる方法である。この時、他の水溶性ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、ポリリン酸塩、好ましくは、縮合リン酸塩、ポリリン酸塩を添加しても良く、メタリン酸ポリリン酸ソーダ、酸性ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ1～5重量部をリン酸キレート剤として添加する。更にこれらは2種以上を混合使用することができる。

【0013】

又一方、炭酸塩もマグネシヤ質の硬化剤となり利用することができ、例えば無機炭酸塩として重曹、重炭酸カリ、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモ、炭酸グアニージン、正炭酸マグネシウムをMgO含有量に換算して100重量部あたりCO₃として3～25重量部添加する、有機炭酸化合物として炭酸エチレン、炭酸プロピレン、トリアセチン、エチレングリコールジアセテート、 ϵ -ブチラクトンをMgO含有量に換算して100重量部あたりCO₃として5～25重量部添加する。これらは同時に0.1～1.0重量部の腐食酸、リグニンスルホン酸、クエン酸存在の下に反応させると凝結時間を調節する。又、2種以上を混合使用することができる。更に上記リン酸塩と混合して2種類以上の硬化剤として複合使用が可能で、重金属類をアルカリサイドで共沈させて、吸着させることができる。

【0014】

又、更に有機酸（化合物）は、凝結遅延のみならず、上記マグネシヤ質及び水不溶リン酸塩の可溶化剤と炭酸塩の凝結時間を調節する目的で用いることができ、上記腐食酸、リグニンスルホン酸、クエン酸以外にこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩を用いることができ、グルコン酸ソーダ、2-ケトグルタル酸ソーダを併用しても良く2種以上を混合使用することができる。

【0015】

本発明に使用される活性炭は、各種の活性炭中比較的空孔率の大きいものが適しており、

10

20

30

40

50

空孔の深さが100 ~ 200、空孔5 ~ 30であるものが好ましい。特に重金属類にはL/Dが4 ~ 6 : 1.0の空孔の深さが100 ~ 150、空孔5 ~ 25のものであり、PCB及びダイオキシン類ではL/Dが7 ~ 10 : 1.0の空孔深さ150 ~ 200、空孔15 ~ 30のものが適している。これらは粉末の形で添加され、重金属類又は有機塩素化合物の含有量により5 ~ 30重量部を使用する。活性炭の原料由来としては、重金属類及び低分子有機塩素化合物に対しては塩化亜鉛錫活ヤシ殻活性炭が好ましくは、PCB及びダイオキシン類に対しては塩化亜鉛錫活ピトモス活性炭が好ましい。これらは、重金属類の水酸化物を吸着させ、更に上記硬化物で固化することにより、より効果の高い安定化処理を可能にすることができる。

【0016】

以上にあげた、マグネシヤ質の硬化剤として、リン酸塩(リン酸肥料)、各種の炭酸塩及びリン酸塩キレート剤と可溶化剤と凝結遅延剤を含む有機酸類及び活性炭を含む組成物を、重金属及び有機塩素化合物の封止目的に応じて配合する。基本配合は、MgO含有量で換算すると軽焼マグネシヤを使用する場合70 ~ 80重量部に対し、リン酸塩5 ~ 30重量部、有機酸0.2 ~ 2.0重量部にリン酸塩キレート剤1 ~ 5重量部、活性炭5 ~ 30重量部を添加する。軽焼ホルステライトでは103 ~ 118重量部に対し、リン酸塩5 ~ 30重量部、有機酸0.2 ~ 2.0重量部にリン酸塩キレート剤1 ~ 5重量部、活性炭5 ~ 30重量部を添加する。軽焼滑石、軽焼蛇紋岩では、114 ~ 155重量部に対し、リン酸塩5 ~ 30重量部、有機酸0.2 ~ 2.0重量部にリン酸塩キレート剤1 ~ 5重量部、活性炭5 ~ 30重量部を添加する。この組成物の特徴はリン酸塩の選択により凝結時間が設定できることである。ただし、軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩を使用する場合、それらの反応活性が低い場合は、30重量部 ~ 50重量部の軽焼マグネシヤをこれらに追加して使用することができる。

【0017】

又、軽焼マグネシヤ100重量部に炭酸化合物を使用する場合は5 ~ 25重量部を、軽焼ホルステライトでは103 ~ 118重量部に対し炭酸化合物3 ~ 23量部、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩では、114 ~ 155重量部に対し炭酸化合物3 ~ 20量部、好ましくは7 ~ 15重量部を添加する。この組成物の特徴は、凝結時間が始発を瞬結から4時間に腐食酸、リグニンスルホン酸、クエン酸、グルコン酸ソーダ、2-ケトグルタル酸ソーダの添加量で設定できる利点がある。ただし軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩の反応活性が低い場合は、上記と同様に30重量部 ~ 50重量部の軽焼マグネシヤをこれらに追加して使用することができる。

【0018】

更に、リン酸塩と炭酸化合物を併用する場合において、軽焼マグネシヤ100重量部にリン酸塩5 ~ 30重量部(この内リン酸塩キレート剤1 ~ 5重量部を含む)、炭酸化合物5 ~ 10重量部を混合添加して、リン酸塩の長時間凝結と炭酸化合物の初期凝結の利点を活用でき様々な現場条件に対応できる物性を発現できる。ただし軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩の反応活性が低い場合は、上記と同様に30重量部 ~ 50重量部の軽焼マグネシヤをこれらに追加して使用することができる。

【0019】

本発明の組成物は、マグネシヤ質粉末、リン酸塩粉末(この内リン酸塩キレート剤粉末)、炭酸化合物粉末、活性炭粉末、有機酸粉末を任意に混合して、水分により反応させることを特徴とする組成物である、好ましくは、これらの粉末度が200メッシュ以下であり、特にマグネシヤ質粉末及び水不溶リン酸塩粉末は好ましくは300メッシュ以下が適している。

【0020】

この組成物は、マグネシヤ質粉末に対するリン酸塩粉末及び炭酸化合物粉末の添加量が非化学量論的配合で、理論化学当量より、極めて少なく、ポビーライトとは大きく異なる。化学組成で一般式は、 $Mg_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ であるとされている。又、炭酸化合物における反応では34%以下の理論量になり、反応生成物は塩基性炭酸マグネシウムで

10

20

30

40

50

、リン酸塩と炭酸塩の併用系では、非化学量論リン酸マグネシウムと非化学量論塩基性炭酸マグネシウムの混合物である。未反応のマグネシア質は水酸化マグネシウムとして存在し、最終的には空気中の炭酸ガスと反応して、塩基性炭酸マグネシウムを与える。

【0021】

本発明の組成物は、マグネシア質粉末、リン酸塩粉末（この内リン酸塩キレート剤粉末）、炭酸化合物粉末、有機酸粉末が水により反応する過程では重金属類がリン酸塩と反応してリン酸塩キレートを形成するが、この状態における錯塩の安定度が低く、pHに左右され易く不安定な外因が多い。金属イオン[M]とキレート剤[mZ]が反応した場合、 $[M] + [mZ] \rightarrow MZ_m$ が好ましく、この反応を右に移行させるにはリン酸塩キレート重金属をマグネシウム塩として不溶化させることでキレート効果を高めることができる。10

一般的に重金属類の溶解度の最も低下するpH領域は10～11で水酸化マグネシウムのpHに近く、リン酸塩キレートの生成領域に一致するため重金属類の封止に適している。

【0022】

本発明のマグネシア質粉末、リン酸塩粉末（この内リン酸塩キレート剤粉末）、炭酸化合物粉末、有機酸粉末に活性炭を添加する組成物では重金属類のリン酸キレートを良く吸着し、水不溶の有機塩素溶剤及びPCB、ダイオキシン類を選択的に吸着できる。重金属類のリン酸塩キレート固化物は、長期間に酸性雨などにより抽出を受ける場合が考えられ、化学的安定性のみならず活性炭吸着により物理的安定性を固化と併用する系でより高い安定性を獲得し、酸性抽出を受けにくくなる。又、有機塩素溶剤及びPCB、ダイオキシン類は極性が低く親水性が小さいため、これらを水系で除去することが困難で様々な物理20

的方法が組み合わされているが、活性炭を含む固化が最も効率が良く約2/100.000にPCB、ダイオキシン類を低減することができる。

【0023】

マグネシア質粉末として軽焼マグネシアを80重量部に対し、重過リン酸石灰10重量部、ポリリン酸ソーダ1重量部、無水クエン酸粉末0.2重量部からなる粉体組成物を、関東ローム100重量部に10重量部添加して水65重量部で混練りするとセメント系固化剤に比較して約3倍の 3.5 N/mm^2 の一軸圧縮強度が得られる。この硬化物のpHは10.0で植生及び魚貝類に悪影響を与えずセメント系の様な白化現象がなく、耐水性が良好である。本組成物は、無水クエン酸を使用して凝結時間を調節し、20のニートセメントの凝結時間を始発1時間45分～4時間35分に調節が可能であり、本発明の市30

販リン酸塩の種類を水溶性リン酸含有量で比較すると、リン酸アンモニウム74～85%、ポリリン酸アンモニウム50～70%、過リン酸石灰16～20%、重過リン酸石灰30～48%、重過リン酸マグネシウム30～48%、重焼リン35%、熔リン30%、メタリン酸マグネシウム70%でこの数値によりリン酸塩の配合量を調節する。ただし、完全可溶性リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウムは非常にマグネシア質との反応が早く、重過リン酸石灰の水溶性リン酸量より低い値で使用することが好ましく、遅延剤として酸性リン酸ソーダ等をあらかじめ反応させた物を使用する。熔リンは凝結時間の長い用途に適し、7日間凝結を遅延させることが可能である。

【0024】

本発明の組成物における炭酸化合物の用法について説明すると、マグネシア質粉末として軽焼マグネシアを80重量部に対し、重曹15重量部、ポリリン酸ソーダ1重量部、無水クエン酸粉末0.4重量部からなる粉体組成物のニートセメントの凝結時間は20で1時間10分であり、無水クエン酸を無添加では、始発3分15秒終結6分25秒と急結性で粉末塩化第一鉄を2重量部添加すると瞬結するようになる。これに比較して、軽焼マグネシアを80重量部に対し、重炭酸アンモ15重量部、ポリリン酸ソーダ1重量部、無水クエン酸粉末0.4重量部からなる粉体組成物は、ニートセメントの凝結時間が2030

で45分で無水クエン酸無添加では、始発2分15秒で瞬結する。軽焼マグネシアを80重量部に対し、エチレンカーボネート20重量部、ポリリン酸ソーダ1重量部、無水クエン酸粉末なしの粉体組成物は、ニートセメントの凝結時間は20で1時間45分であり、粉末塩化第一鉄を2重量部添加すると6分25秒で硬化する。同一添加量、同一組成、40

同一条件の各炭酸化合物、炭酸プロピレンで凝結時間が1時間45分、トリアセチン凝結時間が15分、エチレングリコールジアセテート凝結時間が1時間34分、 γ -ブチルラクトン凝結時間が1時間52分と炭酸化合物の反応性により凝結時間に違いが認められる。

【0025】

本発明の組成物中、リン酸塩硬化と炭酸化合物併用系の用法は、リン酸塩の影響により特に酸性塩では炭酸化合物の遅延剤として作用し凝結時間が長くなる傾向がある。例えば軽焼マグネシヤを80重量部に対し、重過リン酸石灰10重量部、重曹5重量部、ポリリン酸ソーダ1重量部、無水クエン酸粉末0.4重量部からなる粉体組成物のニートセメントの凝結時間は20分で2時間7分であり、始発のみが遅延し終結は2時間34分で1日強さは、重過リン酸石灰のみより35%向上した。以上のようにマグネシヤ質に対する3種類の硬化剤の選択と有機酸の添加量で凝結時間を自由に調節できる利点がある。

10

【0026】

本発明の組成物の主成分であるマグネシヤ質は、軽焼マグネシヤ及び軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩粉末であり、前述の通り軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩はMgOとしての含有量が低い嫌いがある。しかし、これらに軽焼マグネシヤを10~30重量部追加混合すると、軽焼マグネシヤの反応活性と同等な配合が行える。軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩粉末を用いると珪酸を含有するため耐酸性を向上させることができるばかりか、軽焼マグネシヤ資源が地域により偏在しているのに対し、軽焼ホルステライト、軽焼滑石、軽焼蛇紋岩資源は、比較的広範囲に分布するため、軽焼マグネシヤより安価に大量供給が可能であるとされている。このため、セメントより焼成温度が低く生産性が良い利点は、軽焼マグネシヤを多少混合する組成物配合では用途により非常にコスト面で有利である。軽焼ホルステライトは、焼成方法により不活性になり易いが、塩焼き又は塩化マグネシウム焼きにより、この問題を解決することができる。原鉱石産地により鉄分5~10%を含有するため焼成粉末は茶褐色になる傾向があり、軽焼マグネシヤの白色又は淡黄色と異なるが、用途により使い分けると色調は問題がない。

20

【0027】

本発明の組成物を使用するにあたり、セメントに使用される減水剤及び流動化剤を使用すると、スラリーの性質を改善することができる。上記に上げた有機酸類の添加は、減水作用もあり、ニトロフミン酸塩、リグニンスルホン酸塩、クエン酸はマグネシヤ質の良好な減水作用を有する。ナフタリン系、メラミン系、ポリカルボン酸系も併用して利用可能であり、起泡剤、増粘剤、消泡剤、各種の高分子エマルジョンを使用することができる。

30

【0028】

【作用】

1) 本発明の環境改善セメント組成物は、主成分にマグネシヤ質を用いるものでリン酸塩を硬化剤とする場合は、従来のリン酸マグネシヤセメントの反応モルと異なり、リン酸塩量が極めて少ない非化学量論的配合である。一方の炭酸化合物を使用する場合においても炭酸化合物量が極めて少ない非化学量論的配合であり、両者の併用系でも同様な非化学量論的配合である。これらの原料組成は安全性が極めて高い、肥料成分又は食品添加物がこれに準ずる原料を使用するため、万一自然界に拡散しても安全性が高くpHも低く、主原料のマグネシヤ質の溶解度は0.0009で石灰の0.16に比較して1/177であり、凝結時間が自由に調節できる利点とセメント系に匹敵する物理的強度を有する。

40

2) セメント系固化剤の欠点であるCr⁶⁺の問題がなく、ローム系土壌では少量で固化が可能であり、有機土壌及びセメント系で固化不能な産業廃棄物、汚泥、廃石灰、海底堆積物、温泉汚泥、硫黄含有物などを固化し、重金属類、有機溶剤、PCB、ダイオキシンなどを安定化することができる。特に複合土壌汚染防止や河川汚泥などの複雑な含有物に有効で、アンモニヤ、メルカプタン、硫化水素、などの臭気を固定できる消臭作用がある。

3) 有害物質含有がなくpHが低いため、生物環境適合し環境負荷がないため、成型物は土に直接循環させることができ、農業用途や魚礁、護岸コンクリートなどの従来のセメントにない広範囲な再資源的用途がある。

50

【 0 0 2 9 】

【 実施例 】

以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの例によって、限定されるものではない。

参考例 1

〇市下水道活性汚泥焼却灰の環境省 4 6 号試験による原灰 1 0 0 重量部と、本発明の環境改善セメント組成物（以下本発明組成物という）である軽焼マグネシヤ（2 0 0 メッシュ以下）8 5 重量部、重焼リン粉末（2 0 0 メッシュ以下）1 5 重量部、無水石膏 5 重量部、無水クエン酸 0 . 1 重量部の粉体混合物 3 0 重量部を混合して、これに水 7 0 重量部を添加して 5 分間ポバートミキサーで混合し、5 0 × 1 0 0 の土質試験型枠に充填して硬化させた。2 8 日間室温気中養生した成型物を J I S A 1 2 1 6 に従い、圧縮試験を行った。この結果は、3 6 . 4 N / m m ²であった。この破砕供試体を 5 m m 以下に粉砕して、篩分し環境省 4 6 号試験を行い重金属類の検出を行った。重金属等の溶出試験の結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 3 0 】

【 表 1 】

計量項目	試料名	活性汚泥焼却灰 mg/l	活性汚泥焼却灰固化 mg/l	判定基準 mg/l
水銀		0.050	0.004	0.005以下
カドミウム		0.200	0.020	0.1以下
鉛		0.400	0.020	0.1以下
六価クロム		0.150	0.020	0.5以下
ヒ素		0.230	0.020	0.1以下
シアン化合物		0.030	0.010	1.0以下
アルキル水銀		ND	ND	検出されないこと
有機リン		ND	ND	1.0以下
PCB		ND	ND	0.003以下
銅		0.100	0.100	3.0以下
亜鉛		0.100	0.100	5.0以下
弗化物		0.100	0.100	15.0以下
トリクロロエチレン		ND	ND	0.3以下
テトラクロロエチレン		ND	ND	0.1以下
ベリリウム		ND	ND	2.5以下
クロム		0.100	0.100	2.0以下
ニッケル		0.100	0.100	1.2以下
バナジウム		0.100	0.100	1.5以下
ジクロロエタン		ND	ND	0.2以下
四塩化炭素		ND	ND	0.02以下
1,2-ジクロロエタン		ND	ND	0.04以下
1,1-ジクロロエチレン		ND	ND	0.2以下
シス-1,2-クロロエチレン		ND	ND	0.4以下
1,1,1-トリクロロエタン		ND	ND	3.0以下
1,1,2-トリクロロエタン		ND	ND	0.06以下
1,3-ジクロロプロパン		ND	ND	0.02以下
チウラム		ND	ND	0.06以下
シマジン		ND	ND	0.03以下
チオベンカルブ		ND	ND	0.2以下
ベンゼン		ND	ND	0.1以下
セレン		ND	ND	0.1以下
有機塩素化合物		ND	ND	40.0以下
含水量		1%以下	1%以下	

NDは、検出限界以下。判定基準は環境省埋め立て基準値を示す。

【0031】

実施例 1

K市焼却炉飛灰を環境省46号試験により分析し、本発明の組成物として軽焼マグネシヤ(200メッシュ以下)85重量部、重焼リン粉末(200メッシュ以下)15重量部、無水石膏5重量部、無水クエン酸0.1重量部にポリリン酸ソーダ2.0重量部、ビート活性炭3.0重量部の粉体混合物35重量部を上記焼却炉飛灰100重量部と混合して、これに水60重量部を添加して5分間ポバートミキサーで混合し、50×100の土質試験型枠に充填して硬化させた。28日間室温気中養生した成型物をJIS A 1216に従い、圧縮試験を行った。この結果は、23.2N/mm²であった。この破砕供試体を5mm以下に粉碎して、篩分し環境省46号試験を行い重金属類の検出を行った。結果を表2に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

計量項目	試料名	飛灰 mg/l	飛灰固化 mg/l	判定基準 mg/l
水銀		0.050	0.002	0.005以下
カドミウム		0.200	0.020	0.1以下
鉛		0.500	0.020	0.1以下
六価クロム		0.050	0.020	0.5以下
ヒ素		0.040	0.020	0.1以下
シアン化合物		0.010	0.010	1.0以下
アルキル水銀		ND	ND	検出されないこと
有機リン		ND	ND	1.0以下
PCB		ND	ND	0.003以下
銅		0.400	0.100	3.0以下
亜鉛		0.300	0.100	5.0以下
弗化物		0.300	0.100	15.0以下
トリクロロエチレン		ND	ND	0.3以下
テトラクロロエチレン		ND	ND	0.1以下
ベリリウム		ND	ND	2.5以下
クロム		0.600	0.100	2.0以下
ニッケル		0.300	0.100	1.2以下
バナジウム		0.200	0.100	1.5以下
ジクロロエタン		ND	ND	0.2以下
四塩化炭素		ND	ND	0.02以下
1,2-ジクロロエタン		ND	ND	0.04以下
1,1-ジクロロエチレン		ND	ND	0.2以下
シス-1,2-クロロエチレン		ND	ND	0.4以下
1,1,1-トリクロロエタン		ND	ND	3.0以下
1,1,2-トリクロロエタン		ND	ND	0.06以下
1,3-ジクロロプロパン		ND	ND	0.02以下
チウラム		ND	ND	0.06以下
シマジン		ND	ND	0.03以下
チオベンカルブ		ND	ND	0.2以下
ベンゼン		ND	ND	0.1以下
セレン		0.200	0.100	0.1以下
ダイオキシン		140ng/l	0.27ng/l	0.001ng/l
含水量		1%以下	1%以下	

NDは、検出限界以下。判定基準は環境省埋め立て基準値を示す。

【 0 0 3 3 】

* ダイオキシン含有飛灰固化処理物 0.27 ng/l は、180 / 10 kg のオートクレーブ 6 時間処理により 0.01 ng/l 以下にすることができた。

実施例 2

関東ロームに環境省 46 号試験基準値の 10 倍、100 倍量の重金属類（塩化水銀、塩化カドミウム、硝酸鉛、重クロム酸カリ、3 塩化ヒ素、塩化銅）を添加した。本発明組成物として軽焼マグネシヤ（200 メッシュ以下）85 重量部、重過リン酸石灰粉末（200 メッシュ以下）15 重量部、無水石膏 5 重量部、無水クエン酸 0.1 重量部にポリリン酸ソーダ 2.0 重量部、ビート活性炭 3.0 重量部の粉体混合物 35 重量部を上記関東ローム 100 重量部と混合して、これに水 65 重量部を添加して 5 分間ポパートミキサーで

10

20

30

40

50

混合して、50 × 100の土質試験型枠に充填して硬化させる。28日間室温気中養生した成型物をJIS A 1216に従い、圧縮試験を行った。この結果、14.3 N/mm²であった。この破碎供試体を5 mm以下に粉碎して、篩分し環境省46号試験を行い重金属類の検出を行った。表3に負荷試験の結果を示す。

【0034】

【表3】

試料名	重金属10倍	重金属100倍	判定基準
計量項目	mg/l	mg/l	mg/l
水銀	0.002	0.003	0.005以下
カドミウム	0.010	0.040	0.1以下
鉛	0.040	0.070	0.1以下
六価クロム	0.040	0.070	0.5以下
ヒ素	0.060	0.080	0.1以下
銅	0.100	0.200	3.0以下

10

【0035】

参考例2

軽焼ホルステライト(360メッシュ全通)100重量部に重曹15重量部、無水クエン酸0.4重量部、キレート剤兼硬化剤としてポリリン酸アンモニウム2重量部を粉体混合して、本発明のセメント組成物を得た。20の始発時間は1時間16分、終結時間は1時間46分であり、無水クエン酸無添加の20の始発時間は4.2分、終結時間は7.4分であった。これを含水率300%河川汚泥100重量部に本発明のセメント組成物50重量部添加して、5分間ボバートミキサーで混合し、50 × 100の土質試験型枠に充填したところ、6時間後には硬化した。7日間室温気中養生した成型物をJIS A 1216に従い、圧縮試験を行うと、0.43 N/mm²の強度を示した。固化物の臭気は完全に消失して無臭であった。

20

実施例3

本発明の配合代表例を、表4に示す。

【0036】

【表4】

30

	原料名	配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7	配合8	配合9	配合10	配合11	配合12	配合13	配合14	配合15	配合16	配合17	配合18	配合19	配合20
1	軽焼マグネシヤ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	20	20	20	20	50	50	50	20
2	軽焼ホルステライト											100	100	80	80			50			50
3	軽焼蛇紋																				
4	軽焼滑石															100	80				50
5	重過リン酸石灰	10								10		10						10			30
6	重焼リン		15									15									
7	燐リン		20																		
8	ホリリン酸アンモ			7							5	10							10		
9	重過リン酸Mg				15										10	10	5				
10	重炭酸アンモ					6															10
11	重曹						15														
12	炭酸エチレン							20													
13	トリアセチン								1~5		1~5										
14	ホリリン酸Na	1~5			1~5								1~3								1~5
15	酸性ピロリン酸Na					1~3															
16	ヘキサメタリン酸Na									1~3				1~3	1~3	1~3	1~3	1~3			
17	無水クエン酸	0.1	0.4	2.0	1.0	0.5	1.0	0.4	0.1	0.2	0.4	0.4	0.1	0.4	0.2	1.0	0.2	1.0	0.4	0.1	0.4
18	リグニンスルホン酸	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
19	グルコン酸Na	0.1	0.4	2.0	1.0	0.5	1.0	0.4	0.1	0.2	0.4	0.4	0.1	0.4	0.2	1.0	0.2	1.0	0.2	0.1	0.2
20	酒精用活性炭	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20
21	ビート活性炭	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20
	発明組成物	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	W/C	0.60	0.65	0.60	0.65	0.60	0.65	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.65	0.60	0.65	0.60	0.65	0.65	0.60	0.60	0.60
	S/C	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1	3/1
	凝結始発(分)	55	48	280	34	45	32	61	120	35	186	148	75	78	80	34	58	120	67	29	75
	凝結終結(分)	75	37	353	43	64	41	79	164	55	220	183	85	97	99	47	68	141	79	64	105
	7日強さ(N/mm ²)	0.7	0.6	0.6	103	102	110	203	231	250	0.8	110	0.6	0.6	0.6	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	1.6
	28日強さ(N/mm ²)	25.1	187	265	325	337	235	412	456	433	243	328	23.1	21.8	26.5	22.5	23.5	23.3	24.2	24.6	24.3
	供試体pH	11	11	11	10	10	10	10	10	10	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	アオコ発生日数	36	34	45	28	28	36	28	21	25	23	21	23	24	34	38	28	31	28	21	24

10

20

30

40

【0037】

尚、配合2、配合3及び配合7は参考品である。

- * 活性炭量は、適宜目的に応じて5~20重量部を添加する。
- * 凝結試験及び強さ試験は、JIS R 5201に準じて試験を行った。
- * 供試体pHは、5mm以下に粉碎して10倍量の純水に7日間浸けて試験を行った。
- * アオコ発生日数は、供試体pHに用いた試験に従い室温野外放置の試験結果である。
- * ポルトランドセメント供試体を上記と比較すると、この期間内ではアオコ発生がない。

採取河川堆積（汚泥含水率200%）100重量部に、実施例3 - 配合4の本発明組成物20重量部（活性炭5重量部を含む）を混合して固化させた。固化物の7日後のコーン指数は5.0でpHは8.7であった。

参考例3

乾燥した関東ローム100重量部に、トリクロロエタン2重量部及びテトラクロロエチレン2重量部を混合して、実施例3 - 配合7の組成物30重量部とビート活性炭10重量部及びビート活性炭15重量部を加えて、水75重量部で混練りして固化させた。この試料を5mm以下に粉碎して、6時間水で浸透抽出を行い、濾過して抽出液をJIS K 01255.2に準じて試験を行った。結果を表5に示す。

【0038】

【表5】

品名	活性炭10	活性炭15	基準値
トリクロロエチレン	0.04	0.02	0.3以下
テトラクロロエチレン	0.06	0.02	0.1以下

10

【0039】

この負荷試験では、酒精用活性炭でも同様な結果を得た。

実施例5

乾燥した関東ローム100重量部に、活性炭200重量部、実施例3 - 配合1の本発明組成物30重量部に水70重量部を加えて、混合し粒径3.5mm~5.4mmの造粒品を得た。この造粒品を直径100mm、長さ1000mmのパイプに充填して、上部より汚泥水を流下させると、精透して臭気のない水が得られた。この水にアンモニア水10mg/l及び40%リン酸10mg/lを添加して下部から流失する水をサンプリングしてアンモニア及びリン酸を定量すると、アンモニア0.0001mg/l、リン酸0.0006mg/lであった。更に、この造粒品1kgを水10lの水槽に入れ金魚を飼育すると28日間金魚の死亡率は0であった。

比較例1

アカメダカ100匹を水10l中に放流し、1分間200ccの曝気を行いつつポルトランドセメントスラリー（セメント100g/水100g）を少量ずつ添加したところ、LC50に至る急性毒性は、16.5g/lであった。一方、本発明の環境セメント組成物は、同様の試験の結果、LC50に至る急性毒性は、63.5g/lであった。

比較例2

ポルトランドセメント固化と本発明の環境セメント組成物固化の重金属類の溶出量を図1に示す。試験方法は環境庁13号試験及び環境庁46号試験に準じて行った。

【0040】

【発明の効果】

本発明は、ポルトランドセメントに代わる固化剤を目指すものであり、リン酸塩のキレート作用により重金属を捕捉し、活性炭の併用で有機塩素化合物を安定化できる複合型環境対応セメント組成物である。本発明のセメント組成物は、環境負荷が極めて低く、直接生物環境を犯すことがなく、廃棄する場合でも肥料成分として循環が可能である。

【図面の簡単な説明】

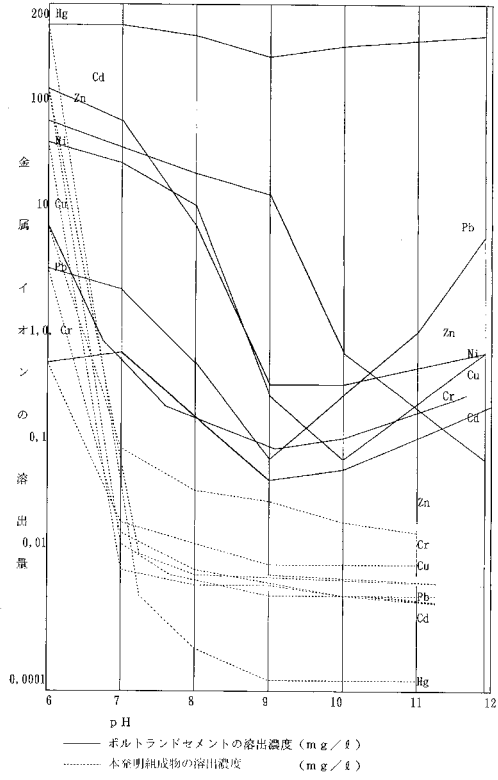
【図1】 ポルトランドセメント固化と本発明の環境セメント組成物固化の重金属類の溶出量を比較するグラフである。

20

30

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 4 B 9:04	C 0 4 B 9:04	
C 0 4 B 18:10	C 0 4 B 18:10	Z
C 0 4 B 22:16	C 0 4 B 22:16	A
C 0 4 B 22:02	C 0 4 B 22:02	
C 0 4 B 22:10	C 0 4 B 22:10	
C 0 4 B 24:04)	C 0 4 B 24:04	

(72)発明者 藤森 新作

茨城県つくば市観音台2 - 1 - 6 独立行政法人農業工学研究所内

(72)発明者 小堀 茂次

埼玉県幸手市大字幸手3 8 2 6 - 3 東武化学株式会社内

審査官 永田 史泰

(56)参考文献 特開平5 - 2 6 1 3 5 6 (J P , A)

国際公開第0 0 / 6 5 1 9 (W O , A 1)

特開2 0 0 3 - 1 9 3 4 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C04B 7/00-28/36

B09B 1/00-5/00