

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-170420

(P2017-170420A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 0 1 J 20/04 (2006.01) B 0 1 J 20/04 C 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2016-131305 (P2016-131305)	(71) 出願人	592037907
(22) 出願日	平成28年7月1日 (2016.7.1)		株式会社デイ・シイ
(31) 優先権主張番号	特願2016-54685 (P2016-54685)		神奈川県川崎市川崎区浅野町1番1号
(32) 優先日	平成28年3月18日 (2016.3.18)	(74) 代理人	100087491
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 久門 享
		(74) 代理人	100104271
			弁理士 久門 保子
		(72) 発明者	藤原 了
			神奈川県川崎市川崎区浅野町1番1号 株
			式会社デイ・シイ内
		(72) 発明者	須崎 一定
			神奈川県川崎市川崎区浅野町1番1号 株
			式会社デイ・シイ内
		Fターム(参考)	4G066 AA17B AA76B BA09 BA20 BA26
			BA36 CA32 CA33 CA46 CA50
			CA51 DA07 DA20 FA37

(54) 【発明の名称】 汚染物浄化用吸着材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 重金属と揮発性有機塩素化合物を汎用的に処理できる汚染物浄化用吸着材を提供する。

【解決手段】 高炉スラグ微粉末と消石灰とを含む吸着材を用いる汚染物浄化用吸着材。汚染物浄化用吸着材全体に対する高炉スラグ微粉末と消石灰の割合は、高炉スラグ微粉末50～90質量%、より好ましくは60～90質量%、消石灰5～50質量%、より好ましくは5～40質量%であり、かつ高炉スラグ微粉末と消石灰の合計量が全体の90質量%以上となるようにすることで、重金属および揮発性有機塩素化合物に対する高い吸着効果が得られる汚染物浄化用吸着材。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高炉スラグ微粉末と消石灰とを含むことを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

【請求項 2】

請求項 1 記載の汚染物浄化用吸着材において、高炉スラグ微粉末 50～90 質量%と消石灰 5～50 質量%とを含み、かつ前記高炉スラグ微粉末と消石灰の合計量が全体の 90 質量%以上であることを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の汚染物浄化用吸着材において、前記高炉スラグ微粉末の BET 比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

10

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 記載の汚染物浄化用吸着材において、前記消石灰は $150 \mu\text{m}$ 以下の残分が 1.0% 以下の消石灰であることを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

【請求項 5】

ブレン比表面積が $8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上、かつ BET 比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末を 50～100 質量%含むことを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

【請求項 6】

請求項 5 記載の汚染物浄化用吸着材において、高炉スラグ微粉末を 50～90 質量%含み、消石灰 5～50 質量%含むことを特徴とする汚染物浄化用吸着材。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、高炉スラグ微粉末を用いた汚染物浄化用吸着材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

重金属または揮発性有機塩素化合物（VOC）などの特定有害物質に汚染された汚染物は浄化する必要がある、例えば土壌に対しては土壌汚染対策法が制定され、改正土壌汚染対策法は平成 22 年 4 月 1 日より施行されている。

【0003】

対象となる特定有害物質としては、六価クロム、水銀、砒素、鉛、カドミウム、シアン化合物、セレン、フッ素、ホウ素、重金属等の他、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエタン等の揮発性有機塩素化合物（VOC）、特定の農薬、PCB 等がある。

30

【0004】

このような汚染土壌を処理する方法の一つに薬剤を混合することにより、特定有害物質が水に溶出することを抑制する不溶化処理がある。この不溶化処理には、従来、セメント、高炉スラグ微粉末などが用いられている。

セメントや高炉スラグ微粉末を用いた重金属不溶化に関しては、例えば以下の技術がある。

【0005】

40

特許文献 1 には、六価クロム、砒素、セレン、カドミウム、総水銀および鉛の少なくとも 1 種または複数の重金属で汚染された土壌の重金属の溶出を抑制する抑制剤であって、高炉スラグ微粉末、石膏およびカルシウムを含有するアルカリ材料からなる重金属汚染土壌の重金属溶出抑制剤が開示されている。

【0006】

特許文献 2 には、六価クロムの溶出を抑制し得る地盤改良材として、高炉スラグ微粉末：50～80 質量%、石膏：5～25 質量%、ポルトランドセメントまたは／および石灰：10～30 質量%を含有する地盤改良材が開示されている。

【0007】

特許文献 3 には、重金属で汚染された土壌等からの重金属の溶出、特に六価クロムまた

50

は水銀の溶出を抑制するセメント系処理材として、高炉スラグを30～70質量%および石膏をSO₃基準で2～8質量%含み、残余がポルトランドセメントである重金属汚染土壌用セメント系処理材が開示されている。

【0008】

また、揮発性有機塩素化合物（VOC）に汚染された土壌の処理方法として、生石灰を用いる方法がある。

【0009】

生石灰を用いる方法以外では、特許文献4に揮発性有機塩素化合物と反応させてフリーデル氏塩を生成する添加剤を加える土壌浄化方法が開示されている。

【0010】

また、特許文献5に揮発性有機塩素化合物を含む汚染土壌の浄化方法として、高炉スラグを有機塩素化合物の還元分解反応を促進させるための触媒として用いる方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2002-320954号公報

【特許文献2】特開2009-079161号公報

【特許文献3】特開2007-222694号公報

【特許文献4】特開平10-296228号公報

【特許文献5】特開2005-349266号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従来のセメントや高炉スラグ微粉末を用いた土壌浄化方法では、土壌の種類により六価クロムなどが固定できない場合がある。石膏を含有するときにエトリンサイトが生成されるため、十分な不溶化が困難となる。

また、揮発性有機塩素化合物は揮発性が高く水和物が生成される前に揮発され固定化できない可能性がある。

【0013】

そのため、汚染土壌の処理において、重金属と揮発性有機塩素化合物を汎用的に処理できることが求められている。

【0014】

本発明は上述のような背景において、重金属と揮発性有機塩素化合物を汎用的に処理できる汚染土壌浄化用吸着材を提供することを目的として開発されたものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の汚染物浄化用吸着材は、高炉スラグ微粉末と消石灰とを含むことを特徴とする。

【0016】

本発明でいう汚染物には、汚染土壌の他、例えばコンクリート殻、がれき類、焼却灰などの燃え殻、汚泥、煤塵、鉱さいなど産業廃棄物、都市ごみ焼却主灰およびその飛灰など重金属と揮発性有機塩素化合物の溶出する可能性があるものが含まれる。

【0017】

高炉スラグ微粉末を用いた土壌浄化技術は、例えば前述の特許文献1～3等にも見られるが、本発明は高炉スラグ微粉末を消石灰と混合して用いることで、高炉スラグ微粉末のみの場合より、より効果的に重金属等の溶出が抑制され、かつVOCの溶出も抑制されることを試験結果から見出したものである。

【0018】

高炉スラグ微粉末と石こうの組み合わせでは、水和物にエトリンサイトなどのAFt相

10

20

30

40

50

の水和物が生成するため、重金属等の固定化がしづらい。石こうを含有せずに高炉スラグ微粉末と消石灰を組み合わせることにより、重金属等が固定しやすいA F mの水和物が生成されるため、より効果的に重金属等の溶出が抑制されると推測される。

【0019】

V O Cの溶出を抑制するメカニズムの詳細は不明だが、比表面積の大きい水和物に吸着等で溶出が抑制されると推測される。

【0020】

また、本発明の汚染物浄化用吸着材を産業廃棄物または一般廃棄物に用いることで、土壌と同様の効果が期待できる。特に、産業廃棄物の中にも有害な特性を持ち、管理に注意を要する特定有害産業廃棄物に対して使用するとより効果を発揮できる。

10

【0021】

特定有害産業廃棄物に規定されている有害物質は、六価クロム、水銀、砒素、鉛、カドミウム、セレン及びこれらの化合物である重金属等の他、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエタン等の揮発性有機塩素化合物（V O C）、特定の農薬、ダイオキシン等がある。

【0022】

本発明の汚染物浄化用吸着材全体に対する高炉スラグ微粉末と消石灰の割合は、高炉スラグ微粉末50～90質量%、より好ましくは60～90質量%、消石灰5～50質量%、より好ましくは5～40質量%であり、かつ高炉スラグ微粉末と消石灰の合計量が全体の90質量%以上となるようにすることで、高い吸着効果が得られる。

20

【0023】

また、高炉スラグ微粉末については、特に限定されないが、B E T比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末を用いた場合に、重金属等についてもV O Cについても溶出抑制効果が大きい。

【0024】

高炉スラグ微粉末と混合する消石灰については、特に限定されないが、例えば、 $150 \mu \text{m}$ ふるい残分が1.0%以下の粒度の細かい消石灰を用いることで重金属等についても、V O Cについても溶出抑制効果が大きい。

このような消石灰としてはJ I S特号相当の消石灰や、さらに超特選消石灰と呼ばれる微粉タイプの高品位な消石灰がある。

30

【0025】

本発明の汚染物浄化用吸着材としては、ブレーン比表面積が $8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上、かつB E T比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末のみの汚染物浄化用吸着材、または汚染物浄化用吸着材を50質量%以上含む汚染物浄化用吸着材でもよい。

【0026】

ブレーン比表面積が $8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上、かつB E T比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末としては、例えばJ I Sにおける高炉スラグ微粉末8000のうち、B E T比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが相当する。

【0027】

高炉スラグ微粉末と消石灰を混合したものに比べ、重金属等およびV O Cの溶出抑制効果が劣るものの、ブレーン比表面積が $8000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上、かつB E T比表面積が $2.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末を用いたものは、従来の高炉スラグ微粉末と石こうやセメントを混合したものに比べ、十分高い溶出抑制効果が得られる。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、高炉スラグ微粉末と消石灰を含む汚染物浄化用吸着材とすることで、従来の高炉スラグ微粉末に石こうやセメントを加えた吸着材に比べ、六価クロム等の重金属について高い溶出抑制効果が得られ、さらにV O Cについても溶出抑制効果が得られる。

【0029】

50

また、ブレン比表面積が $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、かつ B E T 比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末を用いる場合は、高炉スラグ微粉末のみの汚染物浄化用吸着材、または汚染物浄化用吸着材を 50 質量% 以上含む汚染物浄化用吸着材とすれば、従来の高炉スラグ微粉末と石こうやセメントを混合したものに比べ、十分高い溶出抑制効果が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明の実施例を比較例とともに説明する。

【0031】

(1) 試験 1

試験 1 では、ブレン比表面積と B E T 比表面積の異なる 4 種類の高炉スラグ微粉末を用い、さらに消石灰を加えた場合、比較例として無水石こう、セメントを加えた場合について、土壌浄化の効果を測定した。

【0032】

〔使用材料〕

試験 1 における使用材料は、以下のとおりである。

高炉スラグ A：ブレン比表面積 $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積 $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$

高炉スラグ B：ブレン比表面積 $8500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積 $2.55 \text{ m}^2/\text{g}$

高炉スラグ C：ブレン比表面積 $12200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積 $1.58 \text{ m}^2/\text{g}$

高炉スラグ D：ブレン比表面積 $11000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、B E T 比表面積 $3.77 \text{ m}^2/\text{g}$

消石灰：奥多摩工業株式会社製商品名タマエース U（J I S 特号相当）

普通ポルトランドセメント

無水石こう

【0033】

〔試験水準〕

表 1 に N o. 1 ～ N o. 10 の試験体における試験材料の質量%を示す。

【0034】

【表 1】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
高炉スラグA	100				80					
高炉スラグB		100				80				
高炉スラグC			100				80			
高炉スラグD				100				80	80	80
消石灰					20	20	20	20		
無水石こう									20	
セメント										20

【0035】

〔試験項目および結果〕

表 1 の試験体（混合物）と汚染物質の水溶液（六価クロム： $87.5 \text{ mg}/\text{l}$ ）を 1：10（質量比）で混合して、混合後 24 時間で環境省告示 46 号に定められる方法にて検液を作成して、環境省告示 18 号に定められる方法にて測定した。

測定結果を表 2 に示す。

【0036】

【表2】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
六価クロム	6.2	5.4	6.1	5.1	0.11	0.04	0.07	ND	2.8	3.6

ND：定量下限以下

【0037】

10

高炉スラグ微粉末と消石灰との組み合わせであるNo. 5～No. 8では、高炉スラグ微粉末のみであるNo. 1～No. 4と比較して、六価クロムの溶出量が1/50以下となっており、溶出がほとんどなく吸着固定効果大きい。

【0038】

高炉スラグ微粉末（高炉スラグD）に無水石こう、セメントを混合したNo. 9、No. 10は、No. 4、No. 8との比較では、高炉スラグ微粉末のみであるNo. 4より六価クロムの溶出量が1/2程度と小さくなっているが、No. 8と比較すると六価クロムの固定効果が落ち溶出量が大きくなっている。

【0039】

BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である高炉スラグ微粉末（高炉スラグB、高炉スラグD）を用いたNo. 2とNo. 4は、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である高炉スラグ微粉末（高炉スラグA、高炉スラグC）を用いたNo. 1とNo. 3と比較すると、六価クロムの溶出量が小さくなっている。

20

【0040】

さらに、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である高炉スラグ微粉末（高炉スラグB、高炉スラグD）に消石灰を組み合わせたNo. 6とNo. 8は、BET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である高炉スラグ微粉末（高炉スラグA、高炉スラグC）と消石灰を組み合わせたNo. 5とNo. 7と比較して、六価クロムの溶出量が小さくなっている。

【0041】

特に、No. 8では、六価クロムの溶出量が定量下限である 0.02 mg/l 未満であった。したがって、ブレン比表面積が $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上、かつBET比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高炉スラグ微粉末を用いることにより、より六価クロムの溶出量が抑制される。

30

【0042】

(2) 試験2

〔試験水準〕

表3にNo. 11～No. 13の試験体における試験材料の質量%を示す。

【0043】

【表3】

40

	No. 11	No. 12	No. 13
高炉スラグD	90	30	50
消石灰	10	30	50

【0044】

〔試験項目および結果〕

表3の試験体（混合物）と汚染物質の水溶液（六価クロム： 87.5 mg/l ）を1：10（質量比）で混合して、混合後24時間で環境省告示46号に定められる方法にて検

50

液を作成して、環境省告示 18 号に定められる方法にて測定した。

測定結果を表 4 に示す。

【0045】

【表 4】

	No. 11	No. 12	No. 13
六価クロム	ND	ND	0.02

ND：定量下限以下

10

【0046】

高炉スラグ微粉末と消石灰との組み合わせた割合を変更した No. 11～No. 13 では、消石灰が 50 % 以下において、六価クロムの溶出量が抑制されていた。

【0047】

(3) 試験 3

〔試験項目および結果〕

試験 1 の表 1 の No. 8 の試験材料を用いて、鉛、ヒ素、フッ素および VOC の溶出の評価を行った。試験体（混合物）と汚染物質の水溶液（鉛：52.5 mg/l、ヒ素およびフッ素：35 mg/l）を 1：10（質量比）で混合して、混合後 24 時間で環境省告示 46 号に定められる方法にて検液を作成して、環境省告示 18 号に定められる方法にて測定した。

20

【0048】

VOC に関しては、試験体（混合物）と汚染物質の水溶液を 1：100（質量比）で 4 時間混合して、環境省告示 46 号に定められる方法にて検液を作成して、環境省告示 18 号に定められる方法、または JIS K 0125「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」に準拠した方法にて測定した。VOC の水溶液の濃度は、各化合物で 0.2 mg/l ずつであり、合計で 2.6 mg/l であった。

【0049】

溶液は、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、シス-1, 3-ジクロロプロペン、トランス-1, 3-ジクロロプロペン、ベンゼンの混合溶液を用いた。全有機物の吸着性能は、粉体の単位重量に対する除去量（mg/g）で評価した。

30

測定結果を表 5 に示す。

【0050】

【表 5】

	鉛	ヒ素	フッ素	VOC 除去量
No. 8	0.003	0.007	0.40	0.10

40

【0051】

BET 比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である高炉スラグ微粉末に消石灰を組み合わせた No. 8 は、六価クロムと同様に他の重金属の溶出を抑制することができた。また、VOC の除去が可能であることが示された。