

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4589544号  
(P4589544)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 3/00 (2006.01)

C09K 3/00 Z A B S

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-37393 (P2001-37393)  
 (22) 出願日 平成13年2月14日(2001.2.14)  
 (65) 公開番号 特開2002-239378 (P2002-239378A)  
 (43) 公開日 平成14年8月27日(2002.8.27)  
 審査請求日 平成19年3月29日(2007.3.29)

(73) 特許権者 000000240  
 太平洋セメント株式会社  
 東京都港区台場二丁目3番5号  
 (74) 代理人 100110423  
 弁理士 曾我 道治  
 (74) 代理人 100084010  
 弁理士 古川 秀利  
 (74) 代理人 100094695  
 弁理士 鈴木 憲七  
 (74) 代理人 100111648  
 弁理士 梶並 順  
 (74) 代理人 100122437  
 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属溶出低減材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1000 以上の還元雰囲気下で製造され、化学成分としてCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>O（アルカリ金属酸化物）及び還元性物質を合計で85重量%以上含有する重金属溶出低減材であって、

CaO量が30.4～46.1重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が39.4～50.8重量%、R<sub>2</sub>O量が6.5～10.1重量%であり、

還元性物質がFeOであることを特徴とする重金属溶出低減材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有害な重金属を含有する廃棄物、污泥、土壌等からの重金属の溶出を低減することのできる重金属溶出低減材に関する。

【0002】

【従来の技術】

有害物質を含んだ廃棄物、污泥、土壌等の処理の際には、何らかの手段による無害化が必要であり、該無害化の方法は、従来より多数提案されている。例えば、重金属を含む廃棄物の処理方法として、特開2000-37676号公報には、「カルシウムアルミネートおよび/またはカルシウムシリケートを含む製綱工程での生成物の粉末を、固定剤として用い、重金属を含む廃棄物の安定化処理を行うことを特徴とする重金属を含む廃棄物の安定化処理法」が開示されている。

## 【 0 0 0 3 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

一般に、有害な重金属を含有する廃棄物には、種々の重金属が含まれていることが多い。例えば、ゴミ焼却灰や下水汚泥焼却灰には、Pb、Cd、Zn、 $\text{Cr}^{6+}$ 等の重金属が含まれている。

このような $\text{Cr}^{6+}$ を含む種々の重金属を含有する廃棄物に対しては、前記した特開2000-37676号公報に開示される「カルシウムアルミネートおよび／またはカルシウムシリケートを含む製綱工程での生成物の粉末」では、 $\text{Cr}^{6+}$ の溶出の低減は困難であった。

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、その目的は、  
 $\text{Cr}^{6+}$ を含む種々の重金属を含有する廃棄物等であっても、 $\text{Cr}^{6+}$ 等の重金属の溶出を低減できる重金属溶出低減材を提供することにある。

10

## 【 0 0 0 5 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の条件で製造された特定の化学成分を有する材料であれば、上記課題が解決されることを見だし、本発明を完成させたものである。

## 【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は、1000 以上の還元雰囲気下で製造され、化学成分として $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{R}_2\text{O}$ （アルカリ金属酸化物）及び還元性物質を合計で85重量％以上含有する重金属溶出低減材であって、 $\text{CaO}$ 量が30.4～46.1重量％、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量が39.4～50.8重量％、 $\text{R}_2\text{O}$ 量が6.5～10.1重量％であり、還元性物質が $\text{FeO}$ であることを特徴とする重金属溶出低減材である。

20

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明について詳しく説明する。本発明の重金属溶出低減材は、1000 以上の還元雰囲気下で製造され、化学成分として $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{R}_2\text{O}$ （アルカリ金属酸化物）を主成分とし、かつ、還元性物質を含有するものである。ここで、 $\text{R}_2\text{O}$ はアルカリ金属酸化物であり、具体的には、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ が挙げられる。前記本発明の重金属溶出低減材では、 $\text{Cr}^{6+}$ を含む種々の重金属を含有する廃棄物等であっても、 $\text{Cr}^{6+}$ 等の重金属の溶出を低減することができる。なお、本発明の重金属溶出低減材は、該重金属溶出低減材の製造の容易さや生産効率等から、化学成分が、 $\text{CaO}$ 量が30.4～46.1重量％、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量が39.4～50.8重量％、 $\text{R}_2\text{O}$ 量が6.5～10.1重量％であることが好ましい。

30

## 【 0 0 0 8 】

本発明の重金属溶出低減材は、1000 以上、重金属溶出低減材の製造コストや生産効率等から好ましくは1200～1800 の還元雰囲気下で製造されるものである。

製造温度が1000 未満では、重金属溶出低減材の製造に時間がかかり生産効率が低下するので好ましくない。製造時の雰囲気が酸化雰囲気では、後述する還元性物質を含有することが困難であり、重金属（特に、 $\text{Cr}^{6+}$ ）の溶出低減効果が低下するので好ましくない。

本発明の重金属溶出低減材の製造に使用する製造装置は、1000 以上での加熱が可能で、かつ、還元雰囲気にすることができる製造装置（加熱装置）であれば、特に限定するものではなく、例えば、キルン、電気炉、反射炉、キューボラ等が挙げられる。還元雰囲気にする方法としては、例えば、コークス等の可燃物を後述する原料とともに製造装置（加熱装置）に投入する、鉄やアルミニウム等の金属成分を後述する原料とともに製造装置（加熱装置）に投入する、 $\text{CO}$ や $\text{H}_2$ 等の還元性のガスを流す等の方法が挙げられる。

40

## 【 0 0 0 9 】

本発明の重金属溶出低減材は、還元性物質を含有するものである。該還元性物質としては、例えば、 $\text{Fe}$ 、 $\text{FeO}$ や硫黄等が挙げられる。重金属溶出低減材中に還元性物質が含まれていないと、重金属（特に、 $\text{Cr}^{6+}$ ）の溶出低減効果が低下するので好ましくない。

## 【 0 0 1 0 】

重金属溶出低減材中に還元性物質が含まれているかどうかは、例えば、以下に示す方法に

50

よって確認することができる。

(1) 重金属溶出低減材中の全鉄量に対する還元状態の鉄 (Fe、FeO) の割合を求める方法

1 試料1gをビーカーに入れ、少量の蒸留水と10mlのHClと10mlのHClO<sub>4</sub>を加えて、時計皿をかぶせて加熱し、白煙を生じてから約10分間加熱を続けたあと、室温まで冷却する。

2 温水50mlと6規定のHClを5mlを加えて再度加熱し可溶性塩類を溶解させた後に濾過して沈殿物を取り除く。濾液を25%酢酸アンモニウム緩衝液とアンモニア水(1+1)によりpH=3に調整した後、2%サリチル酸水溶液を2ml添加し、0.01mol/lのEDTA標準溶液で滴定しFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を求め、試料中の全鉄量 (F 1) を求める。

3 窒素雰囲気中で、試料1gに臭素 - メチルアルコール50mlを加えて10分間攪拌した後、濾過し、残さをメチルアルコールで洗浄する。続いて、残さを濾紙ごと三角フラスコに入れ、窒素と置換した状態で6規定のHClを20ml加えて加熱溶解し、室温まで冷却したものに、更に水100mlと、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HPO<sub>4</sub>:水 = 3:3:14(重量比)の混酸水溶液30ml、及び、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム0.5mlを加えて、1/40規定の重クロム酸カリウムで滴定し、FeOの含有量を求め、FeOとして含有されるFe量 (F 2) を算出する。また、濾液と洗浄液を300mlのビーカーに入れ、6規定のHClを20ml加えて、約1時間濃縮し、さらに10mlのHClO<sub>4</sub>を加えて乾固し、6規定のHClを10mlと温水50mlを加えて、濾過し、200mlのメスフラスコで定容し、2.483 で原子吸光分析で測定し、Fe量 (F 3) を求める。

4 前記F 1 ~ F 3 から、全鉄量に対する還元状態の鉄 (Fe、FeO) の割合を求める。

【0011】

(2) 重金属溶出低減材中の硫化物イオンの状態を測定する方法

1 蛍光X線分析又は硫黄分析計により、試料中の全硫黄量 (S 1) を測定する。

2 「JIS R 9101(せっこうの化学分析法)」等の公知の方法で、三酸化硫黄及び二酸化硫黄として含有される硫黄量 (S 2) を測定する。

3 (S 1 - S 2) より、還元状態の硫黄量を算出する。

【0012】

次に、本発明の重金属溶出低減材の製造方法について説明する。本発明の重金属溶出低減材の製造方法としては、CaO原料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料、R<sub>2</sub>O原料等を、CaO量が30.4~46.1重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が39.4~50.8重量%、R<sub>2</sub>O量が6.5~10.1重量%となるように製造装置(加熱装置)に投入し、1000 以上の還元雰囲気下で加熱(焼成、熔融等)して製造する方法が挙げられる。前記CaO原料としては、生石灰、消石灰、石灰石等の工業原料が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料としては、ボーキサイト、ばん土頁岩、水酸化アルミニウム、アルミナ等の工業原料が、R<sub>2</sub>O原料としては、ソーダ灰、アルミン酸ソーダ、炭酸カリウム、アルミン酸カリウム、炭酸リチウム等の工業原料が挙げられる。前記各原料は、製造装置(加熱装置)に投入する前に混合しておいても良いし、個別に製造装置(加熱装置)に投入しても良い。また、原料は、粉体状のものを使用しても良いし、粒状/又は塊状のものを使用しても良い。なお、前記した各種原料には、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO等の不純物が含まれている。本発明の重金属溶出低減材は、これらの不純物を合計で15重量%以下含有することは差し支えない。また、本発明の重金属溶出低減材は、結晶質、非晶質のいずれであってもよい。

【0013】

本発明の重金属溶出低減材は、ブレン比表面積で、2000cm<sup>2</sup>/g以上に粉碎して使用することが好ましい。より好ましいブレン比表面積は3000~10000cm<sup>2</sup>/gである。粉碎は、慣用の粉碎装置で行えば良い。

【0014】

本発明の重金属溶出低減材の使用にあたっては、有害な重金属を含有する廃棄物、汚泥、土壌等に、本発明の重金属溶出低減材を水とともに加えて混練(混合)すればよい。また、セメント等の水硬性材料を併用することは差し支えない。

本発明の重金属溶出低減材は、有害な重金属を含有する廃棄物、汚泥、土壌等からの重金属の溶出を低減する効果を有するものである。また、本発明の重金属溶出低減材は、水硬性材料からの重金属の溶出を低減する効果も有するものである。

【0015】

10

20

30

40

50

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

## (1)重金属溶出低減材の調製

CaO原料として生石灰、 $Al_2O_3$ 原料としてばん土頁岩、 $R_2O$ 原料としてソーダ灰又は炭酸カリウムを使用し、該原料とコークスを加熱装置に投入し、1600 の還元雰囲気下で溶融し、重金属溶出低減材（試料1～3）を調製した。

該重金属溶出低減材は、ボールミルでプレーン比表面積 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ に粉碎した。

調製した重金属溶出低減材の化学分析値を表1に示す。なお、試料4は、1600 の酸化雰囲気下で溶融したものである。

【0016】

10

【表1】

	CaO	$Al_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	MgO	FeO
試料1	46.1	39.4	—	6.5	1.6	1.3	1.6	0.5	0.6
試料2	30.6	50.8	—	10.1	2.9	1.1	1.8	0.7	0.8
試料3	30.4	50.7	10.0	—	2.6	1.2	1.7	0.7	0.6
試料4	46.1	39.4	—	10.1	1.6	1.3	1.6	0.5	0

20

【0017】

実施例1～3、比較例1

(2)溶出試験1；重金属に汚染された土壌（砂質土、特性は表2に示す）に対する

重金属溶出低減効果の測定

表3に示す配合で、表2の重金属に汚染された土壌、重金属溶出低減材、水を混合し、該混合物を $3\text{cm} \times 6\text{cm}$ に成形し、該成形体を20 で24時間養生して、供試体を調製した。

前記供試体を粉碎し、環境庁告知13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に準じて、重金属の溶出量を測定した。

30

結果を表3に併記する。

【0018】

【表2】

土粒子の密度	$2.642(\text{g}/\text{cm}^3)$
単位容積質量	$1.80(\text{g}/\text{cm}^3)$
含水比	25.34%
強熱減量	4.02%
pH	7.82
$\text{Cr}^{6+}$ の溶出量	$0.70(\text{mg}/\text{l})$
Cdの溶出量	$0.06(\text{mg}/\text{l})$
Znの溶出量	$0.81(\text{mg}/\text{l})$

40

【0019】

50

【表 3】

	供試体の配合 (g)			重金属の溶出量 (mg/l)		
	汚染され た土壌	重金属溶出 低減材	水	Cr <sup>6+</sup>	Cd	Zn
実施例 1	500	50 (試料 1)	50	< 0.02	< 0.02	< 0.02
実施例 2	500	50 (試料 2)	50	< 0.02	< 0.02	< 0.02
実施例 3	500	50 (試料 3)	50	< 0.02	< 0.02	< 0.02
比較例 1	500	50 (試料 4)	50	0.34	0.03	0.39

## 【0020】

10

表 3 から、1000 以上の還元雰囲気下で製造され、化学成分としてCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びR<sub>2</sub>Oを主成分とし、かつ、還元性物質を含有する本発明の重金属溶出低減材では、重金属の溶出量が少なかった。

一方、酸化雰囲気下で製造された試料 4 を使用した比較例 1 では、重金属の溶出量が多かった。

## 【0021】

実施例 4 ~ 6、比較例 2 ~ 4

(3) 溶出試験 2 ; Cr<sup>6+</sup>を含有する水硬性材料に対する重金属溶出低減効果の測定

Cr<sup>6+</sup>含有量が35ppmである普通ポルトランドセメントクリンカを電気炉にて調製し、該クリンカに石膏を加えて、Cr<sup>6+</sup>を含有する水硬性材料を試製した。

20

表 4 に示す配合で、前記試製水硬性材料及び重金属溶出低減材を混合し、環境庁告知13号「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に準じて、重金属の溶出量を測定した。

また、比較として高炉スラグ（新日鐵（株）製「エスメント」）を用いた場合についても測定を行った。

結果を表 4 に併記する。

## 【0022】

【表 4】

	配合割合 (g)		Cr <sup>6+</sup> の溶出量 (mg/l)
	試製水硬性材料	重金属溶出低減材	
実施例 4	100	10 (試料 1)	0.12
実施例 5	100	10 (試料 2)	0.15
実施例 6	100	10 (試料 3)	0.14
比較例 2	100	10 (試料 4)	0.75
比較例 3	100	10 (高炉スラグ)	0.61
比較例 4	100	—	2.95

30

40

## 【0023】

表 4 から、1000 以上の還元雰囲気下で製造され、化学成分としてCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びR<sub>2</sub>Oを主成分とし、かつ、還元性物質を含有する本発明の重金属溶出低減材では、水硬性材料からの重金属 (Cr<sup>6+</sup>) の溶出を低減する効果を有することが分かる。

## 【0024】

## 【発明の効果】

以上詳記したように、本発明の重金属溶出低減材は、有害な重金属を含有する廃棄物、汚

50

泥、土壌等からの重金属の溶出を低減する効果を有するものである。また、本発明の重金属溶出低減材は、水硬性材料からの重金属の溶出を低減する効果も有するものである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 松浦 茂  
千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 高田 みのり  
千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
- (72)発明者 星野 清一  
千葉県佐倉市大作 2 - 4 - 2 太平洋セメント株式会社中央研究所内

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 3 4 5 6 5 8 ( J P , A )  
特開昭 5 2 - 0 6 3 8 8 1 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 6 5 1 4 7 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 9 7 9 3 2 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 2 6 7 9 7 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 3 2 4 5 4 7 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C09K3/00