

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3677655号
(P3677655)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B09C	1/02	B09B	3/00	304K
A62D	3/00	A62D	3/00	360
B09B	3/00	A62D	3/00	662
B09C	1/06	B09B	3/00	303P
B09C	1/08	B09B	3/00	ZAB

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-139666 (P2002-139666)	(73) 特許権者	000183266
(22) 出願日	平成14年5月15日(2002.5.15)		住友大阪セメント株式会社
(65) 公開番号	特開2003-334532 (P2003-334532A)		東京都千代田区六番町6番地28
(43) 公開日	平成15年11月25日(2003.11.25)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成14年5月16日(2002.5.16)		弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100090066
			弁理士 中川 博司
		(74) 代理人	100094101
			弁理士 館 泰光
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六価クロム含有土壌の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セメントで固化した六価クロムを含有する土壌を、炭酸ガスに接触させた後、還元雰囲気下において200～600で加熱処理することを特徴とする六価クロム含有土壌の処理方法。

【請求項2】

還元雰囲気下における加熱処理が、密閉状態の容器中において酸素の供給を抑制した状態で加熱処理する方法である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

還元性ガスを供給して加熱を行う請求項2に記載の方法。

【請求項4】

(1) 円筒形のパイプ及びその外部に設置された加熱手段を備え、該円筒形パイプの内部において土壌を加熱する加熱部、(2) 空気の流入を抑制でき、且つ加熱部に土壌を供給できる構造を備えた土壌供給部、(3) 空気の流入を抑制でき、且つ加熱処理された土壌を排出できる構造を備えた土壌排出部、を含み、更に、加熱部内部の気体を抜き出して該気体中の水分を除去した後、水分除去後の気体を加熱部内部に戻すことのできる循環路を備えたことを特徴とする六価クロム含有土壌の処理装置。

【請求項5】

加熱部が、回転可能な傾斜構造の円筒形パイプ及びその外部に設置された電気ヒーターを備えたものであり、

土壤供給部が、ホッパー及びスクリーフイダーを備えたものであり、
土壤排出部が、間欠的に開閉できる蓋を備え、蓋を閉じた状態で空気の流入を遮断できる
構造を有するものである

請求項 4 に記載の六価クロム含有土壤の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、六価クロムを含有する土壤の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メッキ工場跡地の六価クロム汚染は社会問題となっており、その土地の価格を著しく低下
させる原因ともなっている。

【0003】

この様な六価クロムを含有する土壤に、通常セメント固化材を添加して固化させるだけ
では、有害重金属の溶出を環境基準以下に抑えることは困難である。このため、六価クロ
ム含有土壤の浄化方法としては、汚染土壤を完全に除去し処分場に廃棄する方法、汚染
土壤に電極を差し込んで大電流を流し、電極間の土壤をガラス固化する方法、セメント系
固化材にキレート樹脂を混合し、これを用いて汚染土壤を固化する方法等が採用されてい
る。

【0004】

しかしながら、これらの方法の中で、汚染土壤を除去する方法は、埋め立て処分場の不足
などの問題があり、好ましい方法とはいえない。

【0005】

また、電極を差し込んで大電流を流す方法は、大規模な装置が必要となり、コスト的に実
用化が困難である。

【0006】

キレート樹脂を含むセメント系固化材を用いる方法は、キレート樹脂の安定性に問題があ
り、長期的には、固定した重金属が再溶出する可能性がある。

【0007】

その他の方法として硫酸第一鉄などの還元剤を混合する方法等も考えられているが、長期
間に亘って六価クロムの溶出を防止することは困難であり、しかも還元剤自体が有毒であ
るという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、六価
クロムを含む土壤における六価クロム溶出量を低下させることができる方法、特に、土地
環境基準以上の六価クロムの溶出がある土壤について、長期間に亘って溶出量を土壤環
境基準以下に抑制できる方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、六価クロムによって汚染
された土壤、特に、土壤環境基準を上回る六価クロム溶出量を有する土壤について、還元
雰囲気下において 200 ~ 600 程度の温度範囲で加熱することによって、六価クロム
の溶出量を土壤環境基準以下に抑制することが可能となることを見出し、ここに本発明を
完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、以下の六価クロム含有土壤の処理方法、及び処理装置を提供するもので
ある。

1. 六価クロムを含有する土壤を、還元雰囲気下において 200 ~ 600 で加熱処理
することを特徴とする六価クロム含有土壤の処理方法。

10

20

30

40

50

2. 還元雰囲気下における加熱処理が、密閉状態の容器中において酸素の供給を抑制した状態で加熱処理する方法である上記項1に記載の方法。

3. 還元性ガスを供給して加熱を行う上記項2に記載の方法。

4. (1)円筒形のパイプ及びその外部に設置された加熱手段を備え、該円筒形パイプの内部において土壌を加熱する加熱部、(2)空気の流入を抑制でき、且つ加熱部に土壌を供給できる構造を備えた土壌供給部、(3)空気の流入を抑制でき、且つ加熱処理された土壌を排出できる構造を備えた土壌排出部、を含むことを特徴とする六価クロム含有土壌の処理装置。

5. 加熱部が、回転可能な傾斜構造の円筒形パイプ及びその外部に設置された電気ヒーターを備えたものであり、

土壌供給部が、ホッパー及びスクリーフイダーを備えたものであり、

土壌排出部が、間欠的に開閉できる蓋を備え、蓋を閉じた状態で空気の流入を遮断できる構造を有するものである

上記項4に記載の六価クロム含有土壌の処理装置。

6. 更に、加熱部内部の気体を抜き出して該気体中の水分を除去した後、水分除去後の気体を加熱部内部に戻すことのできる循環路を備えた上記項4又は5に記載の六価クロム含有土壌の処理装置。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明方法では、六価クロムを含有する土壌であれば、どのような土壌であっても処理対象とすることができる。特に、本発明方法は、土壌環境基準を上回る六価クロム溶出量(環境庁告示第46号試験による)を有する土壌を処理対象とする場合に、簡単な処理手段によって環境基準値以下の六価クロム溶出量とすることができるので、非常に有用性の高い方法となる。

【0012】

更に、本発明方法では、セメントを加えて固化させた土壌についても、処理対象の土壌とすることができる。特に、セメント固化した状態においても六価クロム溶出量が土壌環境基準を上回る場合には、本発明方法によって、溶出量を基準値以下に低減させることができる。土壌にセメントを添加して固化させる方法については、特に限定的ではないが、例えば、土壌1m³に対してセメントを50~400kg程度添加して、2~5分間程度混合すれば良い。セメントとしては、特に限定的ではなく、例えば、普通ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント等を用いることができる。セメント固化土壌を処理対象とする場合には、粒径5cm程度以下、好ましくは1cm程度以下に粉砕することが好ましい。

【0013】

本発明の六価クロム含有土壌の処理方法は、処理対象とする汚染土壌を、還元雰囲気下において、200~600で加熱処理する方法である。この様な方法で加熱処理することによって、水溶性の六価クロムが還元されて不溶性の三価クロムとなって、六価クロムの溶出量が減少するものと考えられる。

【0014】

還元雰囲気としては、特に限定的ではないが、通常、密閉状態の容器中において酸素の供給を抑制した状態で土壌を加熱処理することによって、還元雰囲気とすることができる。これは、土壌に含まれる有機物と、水蒸気との反応によって一酸化炭素が生成することによるものと考えられる。酸素の供給については、完全に遮断することが好ましいが、還元雰囲気とすることが可能な範囲であれば、少量の酸素が流入してもよい。

【0015】

土壌に有機物が含まれない場合、或いは有機物の含有量が少ない場合には、土壌に炭化物及び有機物から選ばれた少なくとも一種の成分を添加して加熱処理を行えばよい。炭化物及び有機物から選ばれた少なくとも一種の成分の添加量については、土壌の状態に応じて適宜決めればよいが、通常、土壌100重量部に対して2重量部程度以下の添加量とすれ

10

20

30

40

50

ばよい。炭化物としては、例えば、石炭、木炭、活性炭等を用いることができ、有機物としては、例えば、古紙、木くず、下水汚泥、ヘドロなどを用いることができる。これらの成分は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの成分の形状については特に限定的ではなく、粉末状、顆粒状等の各種の形状のものを用いることができる。

【0016】

加熱温度は、200～600とする。加熱温度が低すぎると、有機物と水蒸気との反応によって生成すると考えられる一酸化炭素の生成が少なく、一酸化炭素濃度が高くないために十分な還元状態とはならず、十分な処理効果を得ることができない。一方、加熱温度が高すぎると、還元雰囲気であっても、六価クロムに再転化する反応が生じて、六価クロムの溶出量を十分に低減させることができない。

10

【0017】

加熱時間については、処理対象とする土壌の量、土壌中の六価クロム量等によって異なるので一概に決めることはできないが、通常、5分～60分程度とすることが好ましい。

【0018】

本発明方法では、酸素の供給を抑制した状態で加熱することによって、還元雰囲気下での加熱処理を行うことができるが、更に、必要に応じて、水素、一酸化炭素等の還元性ガスを供給しながら加熱処理を行うことによって、より強い還元状態となって、六価クロムの溶出量をより低減することができる。

【0019】

処理対象の土壌としてセメントで固化した土壌を用いる場合には、本発明方法による加熱処理に先立って、炭酸ガスに接触させることが好ましい。炭酸ガスに接触させた後、還元雰囲気下で加熱処理を行うことによって、セメント固化した土壌における六価クロムの溶出量をより低減することができる。

20

【0020】

セメント固化土壌を炭酸ガスと接触させる方法については、特に限定的ではなく、例えば、処理対象土壌を大気中に暴露しておいても空気中に含まれる炭酸ガスにより非常にゆっくりと炭酸化されるが、実用的な時間内で処理を終了させるためには、処理対象土壌を直接炭酸ガスと接触させることが好ましい。例えば、適当な容器の中に処理対象土壌を入れ、この容器中に炭酸ガスを充填すればよい。炭酸ガスとしては、燃焼排ガスなどの炭酸ガスを多量に含むガスを用いても良い。この場合、炭酸化処理に要する時間を短縮するには、炭酸ガスの圧力を高くすればよい。更により短時間で処理を終了させるには、炭酸ガスを超臨界状態にした容器に処理対象土壌を入れればよい。

30

【0021】

セメント固化土壌の形状については、特に限定的ではないが、炭酸ガスとの接触による炭酸化の処理時間を短縮するためや、その後の炭化物及び有機物から選ばれた少なくとも一種の成分との混合を容易にするためには、粒径5cm程度以下、好ましくは1cm程度以下に粉砕することが好ましい。

【0022】

炭酸化処理の終了時期は、例えば、処理対象土壌に水固形分比10対1となるように水を加えて10分間以上攪拌し、その溶液のpHによって判断することができる。この方法において、溶液のpHが9程度以下になれば、炭酸化処理終了とすることができる。

40

【0023】

次に、本発明の処理方法の一実施態様について、処理装置の一例の概略を示す図1に基づいて説明する。

【0024】

図1に示した処理装置では、土壌供給部は、空気の流入を抑制でき、且つ加熱部に土壌を供給できる構造を備えたものである。具体的には、ホッパー3と、スクリューフイダー1及びスクリューフイダー2を含む構造である。この様な構造とすることによって、スクリューフイダー1, 2を用いて、ホッパー3に土壌が十分に存在する状態において、スクリューフで土壌を供給することにより、加熱部である傾斜回転炉本体4の内部は、外部と遮断

50

され、空気の流入がほとんど遮断された状態で加熱を行うことができる。図1の処理装置では、土壤供給部にスクリュウフィーダーを二段階に設置することによって、空気の流入を遮断する効果が非常に優れたものとなっている。

【0025】

図2に2段目のスクリュウフィーダー2の縦断面図を示す。スクリュウフィーダー2と傾斜回転炉本体4との接合部分は、できるだけ空気の流入を遮断できる構造とする必要があり、たとえば、グランドパッキンなどを用いてシールを行えばよい。図2の装置では、グランドパッキン5及びパッキン固定リング6を備えることによって、空気の流入を遮断できる構造としている。

【0026】

土壤供給部は、図1に示したスクリュウフィーダーを用いる構造に限定されず、空気の流入をできるだけ抑制できる構造であれば良い。例えば、間欠的に土壤を押しむことができる構造などとすることができる。

【0027】

図1の浄化装置では、土壤の排出部については、空気の流入を抑制でき、且つ加熱処理された土壤を排出できる構造としている。図3に、土壤排出部に設置されている出口シュート7の縦断面図を示す。該出口シュート7には、間欠的に開閉できる蓋8を設けておき、一定量の処理土壤が排出部に蓄積された場合に、蓋を開けて処理土壤を排出し、直ちに蓋を閉じることによって、空気に流入をほとんど遮断できる構造としている。更に、土壤排出部には、のぞき窓9を設けて土壤排出部の内部の状態を確認できる構造としている。

【0028】

出口シュート7と傾斜回転炉本体4との接合部分については、できるだけ空気の流入を遮断できる構造とする。図3では、グランドパッキン10及びパッキン固定リング11を備えることによって、空気の流入をほとんど遮断できる構造としている。土壤排出部としては、このような構造に限定されず、ロータリーインデックスなどの決まった角度ごとに作動するアクチュエーターを用いて、処理土壤を排出できる構造としても良い。

【0029】

図1の装置では、土壤の加熱部は、円筒形のパイプ及びその外部に設置された加熱手段を備え、該円筒形パイプの内部において土壤を加熱する構造である。更に、図1の装置では、円筒形のパイプを土壤の供給部分が高い位置となるように傾斜させて設置し、該パイプを回転可能な構造としている。このような構造を有する傾斜回転炉4の内部において処理対象の土壤を加熱することによって、処理対象の土壤を均一に加熱でき、更に、処理した土壤を排出部に連続的に送ることによる連続処理が可能となる。図1の装置は、駆動用ウォームギア12及び支持ローラ13、14を備えており、図外の駆動モータによってウォームを駆動し、これによってウォームギア12を回転させて傾斜回転炉本体4を回転可能な構造としている。

【0030】

円筒形のパイプの内部を加熱する方法としては、特に限定はなく、通常は、パイプの外部から加熱する方法を適宜採用すれば良く、例えば、電気ヒーターを用いて加熱する方法、燃料を燃焼させて加熱する方法などを採用できる。図1の装置では、電気ヒーター15を用いてパイプの外部から加熱する方法を採用している。この方法は、排ガスの発生の問題がなく、しかも簡便な方法である。

【0031】

上記した構造の処理装置を用いることによって、汚染土壤の浄化処理を連続的に処理することが可能となり、大量処理が容易で、しかも低コストで六価クロム汚染土壤の浄化処理を行うことができる。

【0032】

上記した装置を用いる場合には、空気の流入がほとんど遮断された状態で土壤が加熱されるが、通常、土壤には多量の水分が含まれているので、加熱部の至るところで結露を生じて、安定した処理を行うことが難しくなる場合がある。このため、該装置内における結露

10

20

30

40

50

を防止するために、ポンプなどを用いて加熱部の気体を外部に抜き出し、熱交換器等を用いて気体中の水分を除去し、水分除去後の気体については、加熱部内部に戻すことができる気体の循環路を設けることが好ましい。この様に気体の循環路を含むことによって、加熱部が負圧になって外部から空気が流入することを防止でき、更に、還元性ガスが装置外に排出されることがなく、健康などに対する悪影響を防止できる。更に、加熱部から抜き出した気体を加熱部に循環させる前に、活性炭を用いた吸着処理、触媒を用いた分解処理などを行うことによって、揮散して気体中に含まれる有害物を除去することができる。

【0033】

図1の装置では、土壌供給部に内部エアポート16を設けることによって、加熱部からの気体の抜き出しを可能な構造としている。更に、図1の装置では、土壌排出部に内部ガスポート17を設けている。内部ガスポート17は、内部エアポート16から抜き出した加熱気体から水分を除去した後、該気体を処理装置に戻すために使用でき、その他、還元性ガスの供給、加熱気体の抜き出しなどにも利用できる。

10

【0034】

【発明の効果】

本発明の六価クロム含有土壌の処理方法によれば、六価クロムを含有する土壌、特に、土壌環境基準を上回る六価クロム溶出量を有する土壌について、簡単な方法によって六価クロムの溶出量を土壌環境基準以下に低下させることができる。

【0035】

特に、本発明の処理装置を用いて六価クロム汚染土壌の処理を行う場合には、連続的な処理が可能となり、大量処理が容易で、しかも低コストで六価クロム汚染土壌の処理を行うことができる。

20

【0036】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0037】

実施例1～4及び比較例1～2

関東ローム（千葉県佐倉産）に、濃度0.03mol/lのクロム酸カリウム水溶液を土壌1kg当たり40ml添加して人工的な六価クロム汚染土壌を作製した。環境庁告示第46号試験による六価クロムの溶出量は0.2ppmであった。

30

【0038】

この汚染土壌について、図1に示す装置を用いて浄化処理を行った。土壌の供給速度は3kg/時間として、下記表1に示す各加熱温度で連続して加熱処理を行った。加熱装置内の加熱部における土壌の滞留時間は20分であった。尚、加熱部内部の気体は、連続的にポンプで吸い出し、除水後、加熱部内部に循環させた。

【0039】

上記した浄化処理開始後、1時間経過して加熱装置内の雰囲気安定した後、処理された土壌を採取して、環境庁告示第46号試験に則って六価クロム溶出量を測定した。分析は、JIS K0102-65.2.4.に準じた方法で行った。結果を表1に示す。

【0040】

40

【表1】

	処理温度 (°C)	六価クロム溶出量 (ppm)
比較例 1	700	0.33
実施例 1	500	<0.002
実施例 2	400	<0.002
実施例 3	300	0.01
実施例 4	200	0.05
比較例 2	100	0.15

10

【0041】

実施例 5

関東ローム（千葉県佐倉産）1 m³に対して、地盤改良用セメント系固化材 400 kg を添加して混合した後、28日間湿空養生を行った。この様にして得られたセメント固化土壌は、セメント系固化材に由来する六価クロムを含むものであり、環境庁告示第46号試験による六価クロムの溶出量は0.32 ppmであった。

【0042】

この土壌をジョークラッシャーを用いて直径5 mm以下に粉碎し、圧力チャンバーに入れ、炭酸ガスを圧力0.2 MPaで供給して24時間炭酸化処理を行った。炭酸化処理後の土壌1重量部に対して水100重量部を添加し、30分間攪拌後に測定したpHは、8.1であった。尚、上記した炭酸化処理を行う前の土壌について、同様にして求めたpHは12.2であった。

20

【0043】

次いで、上記したセメント固化土壌について、実施例1と同様にして、図1に示す装置を用いて、供給速度3 kg/時間、加熱温度600 で加熱処理を行った。

【0044】

上記した浄化処理開始後、1時間経過して加熱装置内の雰囲気安定した後、処理された土壌を採取して、環境庁告示第46号試験に則って六価クロム溶出量を測定したところ、0.04 ppmであり、六価クロム溶出量が非常に低減していた。

30

【0045】

実施例6～11及び比較例3～5

実施例5と同様にして調製したセメント固化土壌（六価クロム溶出量0.32 ppm）について、下記表2に示す条件で浄化処理を行った。

【0046】

表中、炭酸化処理の項目は、実施例5と同様の条件による炭酸化処理の有無を示し、遮断有無の項目は、加熱処理における酸素供給の遮断の有無を示す。酸素供給の遮断有りとは、図1の装置を用いて、加熱部内の気体を循環させて加熱処理を行った場合であり、酸素供給の遮断無しとは、同様の装置を用いて加熱処理を行う際に、加熱部内部の気体を連続的にポンプで吸い出して除水後、加熱部内部に循環させることなく、外部に排出した場合である。この様にして気体を外部に排出する場合には、加熱部内部が負圧となって、外部から空気が流入し、加熱部において、還元状態が維持されないことになる。

40

【0047】

表2に示した各条件で土壌の浄化処理を行った後、実施例5と同様にして六価クロムの溶出量を測定した。結果を下記表2に示す。

【0048】

【表2】

	処理温度 (℃)	炭酸化処理	遮断有無	六価クロム溶出量 (ppm)
比較例 3	600	有り	無し	0.44
実施例 5	600	有り	有り	0.04
比較例 4	500	有り	無し	0.27
実施例 6	500	有り	有り	<0.002
実施例 7	500	無し	有り	0.01
実施例 8	400	有り	有り	<0.002
実施例 9	400	無し	有り	0.015
実施例 10	300	有り	有り	0.005
実施例 11	200	有り	有り	0.05
比較例 5	100	有り	有り	0.31

10

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】六価クロム含有土壌の浄化装置の概略図。

【図 2】図 1 の浄化装置の土壌供給部の縦断面図。

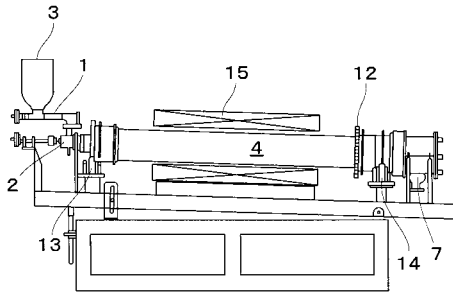
【図 3】図 1 の浄化装置の土壌排出部の縦断面図。

【符号の説明】

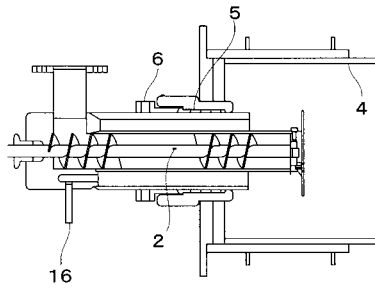
- 1, 2 スクリューフィダー、 3 ホッパー、 4 傾斜回転炉、
 5, 10 グランドパッキン、 6, 11 パッキン固定リング、
 7 出口シュート、 8 間欠開閉蓋、 9 のぞき窓、
 12 駆動用ウォームギア、 13, 14 支持ローラ、
 15 電気ヒータ、 16 内部エアポート、 17 内部ガスポート

30

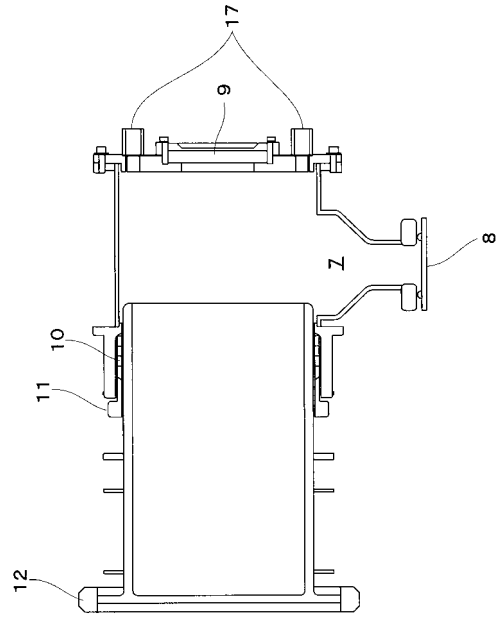
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 小西 正芳

東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内

審査官 斉藤 信人

(56)参考文献 特開昭61-209085(JP,A)

特開平11-226542(JP,A)

特開昭48-071371(JP,A)

特開昭62-193699(JP,A)

特開2000-157961(JP,A)

特開2001-259607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A62D 3/00

B09B 3/00 - 5/00

B09C 1/00 - 1/10