

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/041330

発行日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(43) 国際公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B09C 1/02 (2006.01)	B09B 3/00 304K	4D004
B09C 1/08 (2006.01)	C09K 3/00 ZABS	4G076
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 17/06 Z	4H026
C09K 17/06 (2006.01)	C01F 11/46 Z	
C01F 11/46 (2006.01)		

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

出願番号 特願2010-532747 (P2010-532747)	(71) 出願人 504237050
(21) 国際出願番号 PCT/JP2008/068441	独立行政法人国立高等専門学校機構
(22) 国際出願日 平成20年10月10日(2008.10.10)	東京都八王子市東浅川町701番2
(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW	(71) 出願人 000199245 チヨダウーテ株式会社 三重県四日市市住吉町15番2号
	(74) 代理人 100081798 弁理士 入山 宏正
	(72) 発明者 袋布 昌幹 富山県富山市本郷町13番地 富山工業高等専門学校内
	(72) 発明者 丁子 哲治 富山県富山市本郷町13番地 富山工業高等専門学校内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素不溶化剤、含有フッ素の溶出を低減させた石膏及びフッ素汚染土壌の処理方法

(57) 【要約】

簡単な作業でより経済的に且つ効率的にフッ素を含有する石膏やフッ素で汚染された土壌等からのフッ素の溶出量を一応の目安として土壌環境基準の0.8mg/L以下にまで低減させることができるフッ素不溶化剤、これを用いて含有フッ素の溶出量を低減させた石膏、及びこれを用いるフッ素汚染土壌の処理方法を提供する。

フッ素不溶化剤として、リン酸水素カルシウム二水合物を、水/リン酸水素カルシウム二水合物の質量比が2.5以上となる40以上の水中で0.5分以上活性化したものをを用いた。

[図2]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 2.5 以上となる 40 以上の水中で 0.5 分以上活性化して成ることを特徴とするフッ素不溶化剤。

【請求項 2】

リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 3.5 ~ 100 となる 50 ~ 80 の水中で 1 ~ 60 分活性化した請求項 1 記載のフッ素不溶化剤。

【請求項 3】

水中で活性化したものを、更に脱水し、乾燥した請求項 1 又は 2 記載のフッ素不溶化剤。

【請求項 4】

フッ素を含有する石膏に請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの項記載のフッ素不溶化剤を添加して成ることを特徴とする含有フッ素の溶出を低減させた石膏。

【請求項 5】

石膏 100 質量部当たりフッ素不溶化剤を 0.5 ~ 5 質量部の割合で添加した請求項 4 記載の含有フッ素の溶出を低減させた石膏。

【請求項 6】

フッ素汚染土壌に請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの項記載のフッ素不溶化剤を添加することを特徴とするフッ素汚染土壌の処理方法。

【請求項 7】

フッ素汚染土壌の乾燥物 100 質量部当たりフッ素不溶化剤を 1 ~ 20 質量部の割合で添加する請求項 6 記載のフッ素汚染土壌の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフッ素不溶化剤、これを用いて含有フッ素の溶出を低減させた石膏及びこれを用いるフッ素汚染土壌の処理方法に関する。例えば建築材料として用いた石膏ボードの廃材を埋立処分する場合、環境保全の観点から、かかる廃材からのフッ素の溶出量はできるだけ低いことが求められ、一つの目安として土壤環境基準の 0.8 mg/L 以下であることが求められる。石膏ボードの主原料はいうまでもなく石膏であり、石膏には天然のものと人工的に製造又は副生したものとがあるが、程度の差はあるもののこれらの石膏中には、なかでもリン酸石膏のように人工的に副生した石膏中には、相応量のフッ素が含まれており、かかるフッ素が製品である石膏ボードに持ち込まれ、更にその廃材にも持ち込まれて、結果としてそのような廃材からのフッ素の溶出が問題となるのである。このような石膏による場合だけでなく、もともとフッ素は先端技術産業の分野で広く利用されており、それに伴って排水や土壌のフッ素汚染が深刻な問題となっている。前記した石膏ボードの廃材は我国において年間で既に 150 万トンを超える量になるといわれているが、かかる廃材を埋立処分する場合だけでなく、例えば土壤固化剤として利用する場合も、土壌のフッ素汚染が深刻な問題となる。本発明は、フッ素を効率的に不溶化することにより、フッ素を含有する石膏の廃材やフッ素で汚染された土壌等からのフッ素の溶出量を一つの目安として土壤環境基準の 0.8 mg/L 以下にまで低減させることができるフッ素不溶化剤、これを用いて含有フッ素の溶出を低減させた石膏及びこれを用いるフッ素汚染土壌の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、含有フッ素の溶出を低減させる石膏の処理方法として、フッ素を含有する石膏にアルミン酸ナトリウムのようなアルミニウム化合物を加える方法（例えば特許文献 1 参照）、フッ素を含有する石膏スラリーにアルカリを加えて pH を 9 以上に上げた後、酸を加

10

20

30

40

50

えてpHを下げ幅1以上の6以上に調整し、必要に応じて第三リン酸カルシウムのようなリン酸カルシウムを加える方法（例えば特許文献2参照）、フッ素を含有する石膏にリン酸水素カルシウム二水和物を加える方法（例えば非特許文献1参照）等が知られている。しかし、特許文献1のようにアルミン酸ナトリウムのようなアルミニウム化合物を加える従来法には、加える薬剤の性質上、その取扱いが厄介という問題があり、また特許文献2のようにpHを一定の値や幅で上下させて調整する従来法には、工数が多く、操作が煩雑という問題があつて、更に非特許文献1のように単にリン酸水素カルシウム二水和物を加えるだけの従来法には、所期の効果を発現させようとするに相応に多量のリン酸水素ナトリウム二水和物が必要となり、非経済的という問題がある。

【0003】

またフッ素で汚染された土壌からのフッ素の溶出量を低減させる方法として、リン酸水素カルシウム二水和物の粉状粒子を水に懸濁処理してその粒子表面を活性化したものをフッ素で汚染された土壌と混合する方法が知られている（例えば特許文献3参照）。この従来法には、前記した非特許文献1のようにリン酸水素カルシウム二水和物をそのまま用いるのではなく、リン酸水素カルシウム二水和物を水に懸濁処理してその表面を活性化した水懸濁物を用いるため、それだけ効率的にフッ素の溶出量を低減できるという利点がある。しかし、この従来法には、リン酸水素カルシウム二水和物の活性化の程度が不充分であるため、実際にフッ素で汚染された土壌からのフッ素の溶出量を0.8mg/L以下にまで低減させようとするに、依然として相応量のリン酸水素カルシウム二水和物が必要になり、また所要期間の養生も必要になるという問題がある。

【特許文献1】特開2001-253755号公報

【特許文献2】特開2003-206133号公報

【特許文献3】特開2007-216156号公報

【非特許文献1】ジャーナル オブ ザ ヨーロピアン セラミック ソサエティ (Journal of the European Ceramic Society) 26 (2006) 767-770

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、簡単な作業でより経済的に且つ効率的にフッ素を含有する石膏やフッ素で汚染された土壌等からのフッ素の溶出量を一つの目安として土壌環境基準の0.8mg/L以下にまで低減させることができるフッ素不溶化剤、これを用いて含有フッ素の溶出量を低減させた石膏、及びこれを用いるフッ素汚染土壌の処理方法を提供する処にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記の課題を解決する本発明は、リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40以上の水中で0.5分以上活性化して成ることを特徴とするフッ素不溶化剤に係る。また本発明は、フッ素を含有する石膏にかかるフッ素不溶化剤を添加して成ることを特徴とする含有フッ素の溶出を低減させた石膏に係る。更に本発明は、フッ素汚染土壌にかかるフッ素不溶化剤を添加することを特徴とするフッ素汚染土壌の処理方法に係る。

【0006】

先ず、本発明に係るフッ素不溶化剤について説明する。本発明に係るフッ素不溶化剤は、リン酸水素カルシウム二水和物(CaHPO₄・2H₂O)を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40以上の水中で0.5分以上活性化して成るものである。リン酸水素カルシウム二水和物がフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することは公知である。またリン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水に懸濁処理すると、例えば水中で攪拌処理すると、その粒子表面に多数のナノメーター(nm)スケールの微細結晶が均一に析出した構造のものとなって活性化し、かくして活性化したものは、活性

10

20

30

40

50

化していないものに比べれば、それだけ効率的にフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することも公知である。しかし、前記したように、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を単に水に懸濁処理するだけでは、その活性化の程度が著しく不十分である。

【0007】

本発明者らは、リン酸水素カルシウム二水和物を高度に活性化する方法について研究した結果、かかる活性化にはリン酸水素カルシウム二水和物を水中で処理するときの濃度、温度及び時間が大きな影響を及ぼし、詳しくは後述するが、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が2.5以上となる40以上の水中で0.5分以上処理すると、その粒子表面が複雑にエッチングされた構造のものとなって、活性化の程度が急激に高くなることを見出した。

10

【0008】

したがって本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が2.5以上となる40以上の水中で0.5分以上活性化したものをフッ素不溶化剤とする。リン酸水素カルシウム二水和物を水中で活性化するときの水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比、温度及び時間のなかでも温度が最も大きな影響を及ぼすので、ここでは温度から説明する。本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を40以上の水中で活性化するが、実際の操作面及び活性化面から、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を通常は40～水の沸点までの温度の水中で活性化し、好ましくは40～80の水中で活性化し、特に好ましくは50～80の水中で活性化する。

20

【0009】

リン酸水素カルシウム二水和物の水中での活性化には、前記したように温度が最も大きな影響を及ぼすが、時間や濃度も相応に影響を及ぼす。本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物を水中で活性化するときの時間を0.5分以上とするが、実際の操作面及び活性化面から、0.5～100分とするのが好ましく、1～60分とするのが特に好ましい。また濃度に関連する水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比を2.5以上とするが、実際の操作面及び活性化面から、2.5～500とするのが好ましく、3.5～100とするのが特に好ましい。具体的に水中での活性化は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水に浸した状態で保持するだけでもよいが、間欠的に又は連続して攪拌するのが好ましい。

【0010】

本発明では、以上のようにリン酸水素カルシウム二水和物を所定の条件下の水中で活性化したものをフッ素不溶化剤とするが、これを更に脱水し、乾燥したものをフッ素不溶化剤とするのが好ましい。この場合の脱水は、デカンテーション、濾過、遠心分離等、それ自体は公知の方法によることができ、また乾燥には、天日乾燥の他に、加熱源を用いた通風乾燥、減圧乾燥等、それ自体は公知の方法によることができる。所定の条件下の水中で活性化したものを、更に脱水し、乾燥したものは、活性化の程度に実質的な影響がなく、保管、運搬及び使用等の取扱いに便利なものとなる。

30

【0011】

次に、本発明に係る含有フッ素の溶出を低減させた石膏（以下、単に本発明の石膏ともいう）について説明する。本発明の石膏は、フッ素を含有する石膏に以上説明したような本発明に係るフッ素不溶化剤を添加して成るものである。ここで用いるフッ素を含有する石膏は、それがフッ素を含有するものであれば、その種類を特に制限されず、これには例えば、リン鉱石から湿式リン酸法によりリン酸を生成させる際の副産物として得られる石膏、石灰法により排煙脱硫する際の副産物として得られる石膏、これらの石膏を用いて製造した石膏ボードの廃材から得られる石膏等が挙げられる。

40

【0012】

フッ素を含有する石膏に本発明に係るフッ素不溶化剤を添加する方法それ自体は特に制限されない。双方を単にそのまま混合することもできるが、混合前に双方を粉粒状としておくことが好ましい。また双方の混合前、混合中又は混合後に必要に応じて適宜加水することができ、更には双方の混合後に必要に応じて適宜養生することもできる。フッ素を

50

有する石膏に対する本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量は、フッ素を含有する石膏100質量部当たり、本発明に係るフッ素不溶化剤が通常0.5質量部以上の割合となるようにするが、0.5～5質量部の割合となるようにするのが好ましい。フッ素を含有する石膏100質量部当たり、本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量を0.5質量部未満の割合となる量にすると、そのような条件下ではかかる石膏からのフッ素の溶出量を土壤環境基準の0.8mg/L以下にするのが実用上難しくなる傾向を示し、逆に本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量を5質量部超の割合となる量にしても、効果の発現はそれ程には変わらない。本発明の石膏は、フッ素の溶出量を土壤環境基準の0.8mg/L以下にまで低減させた石膏であるため、そのまま埋立処分することもできるが、石膏ボード、プaster、土壤固化材等の原料として再使用することができる。

10

【0013】

最後に、本発明に係るフッ素汚染土壤の処理方法（以下、単に本発明の処理方法という）について説明する。本発明の処理方法は、フッ素汚染土壤に前記したような本発明に係るフッ素不溶化剤を添加する方法である。フッ素汚染土壤に本発明に係るフッ素不溶化剤を添加する方法それ自体は特に制限されない。双方を単にそのまま混合することもできるが、双方の混合前、混合中又は混合後に必要に応じて適宜脱水又は加水して水分調整することができ、また双方の混合後に必要に応じて適宜養生することもできる。水分調整する場合には、双方の混合後の水分が5～20質量%となるようにするのが好ましい。

【0014】

フッ素汚染土壤に対する本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量は、フッ素汚染土壤の乾燥物100質量部当たり、本発明に係るフッ素不溶化剤が通常1質量部以上の割合となるようにするが、1～20質量部の割合となるようにするのが好ましい。フッ素汚染土壤の乾燥物100質量部当たり、本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量を1質量部未満の割合となる量にすると、そのような条件下ではかかるフッ素汚染土壤からのフッ素の溶出量を土壤環境基準の0.8mg/L以下にするのが実用上難しくなる傾向を示し、逆に本発明に係るフッ素不溶化剤の添加量を5質量部超の割合となる量にしても、効果の発現はそれ程には変わらない。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によると、簡単な作業でより経済的に且つ効率的に、フッ素を含有する石膏やフッ素で汚染された土壤等からのフッ素の溶出量を一応の目安として土壤環境基準の0.8mg/L以下にまで低減させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係るフッ素不溶化剤を得るために原料として用いたリン酸水素カルシウム二水和物の粒子表面を例示する5000倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図2】本発明に係るフッ素不溶化剤の粒子表面を例示する5000倍の走査型電子顕微鏡写真。

【図3】本発明に係るフッ素不溶化剤を得るための活性化試験における温度がフッ素溶出量に与える影響を例示するグラフ。

40

【図4】本発明に係るフッ素不溶化剤を得るための活性化試験における時間がフッ素溶出量に与える影響を例示するグラフ。

【図5】本発明に係るフッ素不溶化剤を得るための活性化試験における水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比がフッ素溶出量に与える影響を例示するグラフ。

【図6】本発明の石膏において石膏100質量部当たりの本発明に係るフッ素不溶化剤の添加質量部が石膏からのフッ素溶出量に与える影響を例示するグラフ。

【図7】本発明の処理方法においてフッ素汚染土壤の乾燥物100質量部当たりの本発明に係るフッ素不溶化剤の添加質量部がフッ素汚染土壤からのフッ素溶出量に与える影響を例示するグラフ。

【実施例】

50

【 0 0 1 7 】

試験区分 1

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 100 となる温度 25、30、35、40、45、50、60、70 又は 80 の水中で 1 時間攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、60 の温風により通風乾燥して、合計 9 区分の活性化した粒子すなわちフッ素不溶化剤を得た。図 1 は原料として用いたリン酸水素カルシウム二水和物の粒子表面を例示する 5000 倍の走査型電子顕微鏡写真、図 2 は 50 の水中で活性化したリン酸水素カルシウム二水和物の粒子表面を例示する 5000 倍の走査型電子顕微鏡写真である。前者の粒子表面が滑らかであるのに対し、後者の粒子表面は複雑にエッチングされている。

10

【 0 0 1 8 】

フッ素を含有する石膏として、火力発電所から石灰法により排煙脱硫する際の副産物として排出される石膏を用い、この石膏 50 g に前記した合計 9 区分のフッ素不溶化剤 0.25 g 及び純水 500 ml を加え、毎分 200 回で 6 時間振盪し、10 分間静置した後、上澄液を 0.45 nm のメンブレンフィルターで濾過して溶出液を得、この溶出液中のフッ素濃度をイオン選択性電極で測定し、フッ素溶出量を求めた（定量下限は 0.02 mg/L）。結果を表 1 及び図 3 に示した。表 1 中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記の石膏について求めたフッ素の溶出量である。表 1 及び図 3 から明らかなように、フッ素の溶出量は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水中で活性化するときの温度が 40 まで急激に低くなり、50 以上で殆ど変わらなくなっている。本発明において、実際の操作面及び活性化面から、かかる温度を、通常は 40 以上～水の沸点までとし、好ましくは 40～80 とし、特に好ましくは 50～80 とする所以である。

20

【 0 0 1 9 】

【表 1】

区 分	活性化時の 水中温度 (°C)	フッ素溶出量 (mg/L)
ブランク	—	6.66
比較例 1	25	2.20
2	30	1.60
3	35	1.15
実施例 1	40	0.79
2	45	0.55
3	50	0.41
4	60	0.37
5	70	0.36
6	80	0.36

30

【 0 0 2 0 】

試験区分 2

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 100 となる温度 60 の水中で 0.25 分、0.5 分、1 分、2.5 分、5 分、7.5 分、10 分又は 60 分攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、60 の温風により通風乾燥して、合計 7 区分の活性化した粒子すなわちフッ素不溶化剤を得た。

40

【 0 0 2 1 】

フッ素を含有する石膏として、火力発電所から石灰法により排煙脱硫する際の副産物として排出される石膏を用い、この石膏 50 g に前記した合計 7 区分のフッ素不溶化剤 0.25 g 及び純水 500 ml を加え、以下試験区分 1 の場合と同様にして、フッ素溶出量を求

50

めた（定量下限は0.02 mg/L）。結果を表2及び図4に示した。表2中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記の石膏について求めたフッ素の溶出量である。表2及び図4からも明らかなように、フッ素の溶出量は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水中で活性化するときの時間が0.5分まで急激に低くなり、1分以上で殆ど変わらなくなっている。本発明において、実際の操作面及び活性化面から、かかる時間を、0.5分以上とし、好ましくは0.5～100分とし、特に好ましくは1～60分とする所以である。

【0022】

【表2】

区分	時間 (分)	フッ素溶出量 (mg/L)
ブランク	—	5.78
比較例 4	0.25	2.40
実施例 7	0.5	0.77
8	1.0	0.50
9	2.5	0.40
10	5.0	0.35
11	7.5	0.33
12	10	0.32
13	60	0.25

10

20

【0023】

試験区分3

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が5、10、15、25、35、50又は100となる温度60℃の水中で1時間攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、60℃の温風により通風乾燥して、合計7区分の活性化した粒子すなわちフッ素不溶化剤を得た。

【0024】

フッ素を含有する石膏として、火力発電所から石灰法により排煙脱硫する際の副産物として排出される石膏を用い、この石膏50gに前記した合計7区分のフッ素不溶化剤0.25g及び純水500mlを加え、以下試験区分1の場合と同様にして、フッ素溶出量を求めた（定量下限は0.02 mg/L）。結果を表3及び図5に示した。表3中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記の石膏について求めたフッ素の溶出量である。表3及び図5からも明らかなように、フッ素の溶出量は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水中で活性化するときの水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25まで急激に低くなり、35以上で殆ど変わらなくなっている。本発明において、実際の操作面及び活性化面から、かかる質量比を、25以上とし、好ましくは25～500とし、特に好ましくは35～100とする所以である。

30

【0025】

40

【表 3】

区 分	水／リン酸水素 カルシウム二水 和物の質量比	フッ素溶出量 (mg/L)
ブランク	—	6.92
比較例 5	5	1.94
6	10	1.45
7	15	1.20
実施例 14	25	0.80
15	35	0.60
16	50	0.41
17	100	0.30

10

【 0 0 2 6 】

試験区分 4

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水／リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 100 となる温度 60 の水中で 1 時間攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、60 の温風により通風乾燥して、フッ素不溶化剤を得た。

【 0 0 2 7 】

フッ素を含有する石膏として、火力発電所から石灰法により排煙脱硫する際の副産物として排出される石膏を用い、この石膏 50 g に前記したフッ素不溶化剤を 0.125 g、0.25 g、0.375 g、0.5 g、0.75 g、1.0 g、1.5 g 又は 2.0 g 加え、更に純水 500 ml を加えて、以下試験区分 1 の場合と同様にしてフッ素溶出量を求めた（定量下限は 0.02 mg/L）。結果を表 4 及び図 6 に示した。表 4 中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記の石膏について求めたフッ素の溶出量である。表 4 及び図 6 から明らかなように、フッ素を含有する石膏からのフッ素の溶出量は、石膏 100 質量部当たりの本発明に係るフッ素不溶化剤の添加質量部が 0.5 まで急激に低くなっている。本発明において、実際の操作面及び効果面から、かかるフッ素不溶化剤の添加質量部を、通常は 0.5 以上とし、好ましくは 0.5 ~ 5 とする所以である。

20

【 0 0 2 8 】

30

【表 4】

区 分	フッ素不溶化剤 の添加質量部/ 石膏 100 質量部	フッ素溶出量 (mg/L)
ブランク	—	5.14
比較例 8	0.25	1.61
実施例 18	0.50	0.75
19	0.75	0.37
20	1.00	0.19
21	1.50	0.11
22	2.00	0.09
23	3.00	0.08
24	4.00	0.07

40

【 0 0 2 9 】

試験区分 5

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水／リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 100 となる温度 60 の水中で 1 時間攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、60 の温風により通風乾燥して、フッ素不溶化剤を得た。

50

【 0 0 3 0 】

フッ素汚染土壌として、石膏工場から採取したフッ素で汚染された土壌を用いた。この土壌を温度 5 0 で真空乾燥し、1 0 mmの篩で篩分けした。篩を通過したフッ素汚染土壌の乾燥物 5 0 g に前記したフッ素不溶化剤を 0 . 2 5 g、0 . 5 g、1 . 0 g、1 . 5 g、2 . 0 g 又は 2 . 5 g 加え、更に純水 5 0 0 ml を加えて、毎分 2 0 0 回の振幅 4 ~ 5 cm で 6 時間振盪した後、No . 5 C の濾紙で濾過し、0 . 4 5 μ m のメンブレンフィルターで濾過して、溶出液を得、この溶出液中のフッ素濃度をイオン選択性電極で測定し、フッ素溶出量を求めた（定量下限は 0 . 0 2 mg / L）。結果を表 5 及び図 7 に示した。表 5 中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記のフッ素汚染土壌の乾燥物について求めたフッ素の溶出量である。表 5 及び図 7 から明らかなように、フッ素汚染土壌からのフッ素の溶出量は、フッ素汚染土壌の乾燥物 1 0 0 質量部当たりの本発明に係るフッ素不溶化剤の添加質量部が 1 まで急激に低くなっている。本発明において、実際の操作面及び効果面から、かかるフッ素不溶化剤の添加質量部を、通常は 1 以上とし、好ましくは 1 ~ 2 0 とする所以である。

10

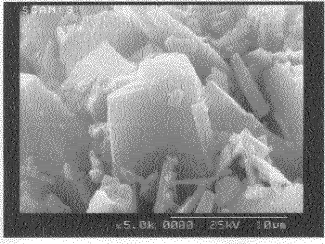
【 0 0 3 1 】

【表 5】

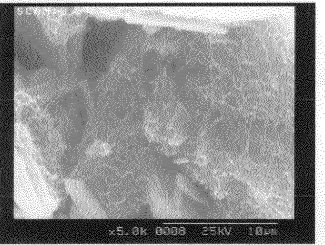
区 分	フッ素不溶化剤の 添加質量部/フッ 素汚染土壌の乾燥 物 100 質量部	フッ素溶出量 (mg/L)
ブランク	—	2.40
比較例 9	0.5	1.40
実施例 25	1.0	0.79
26	2.0	0.25
27	3.0	0.13
28	4.0	0.08
29	5.0	0.06

20

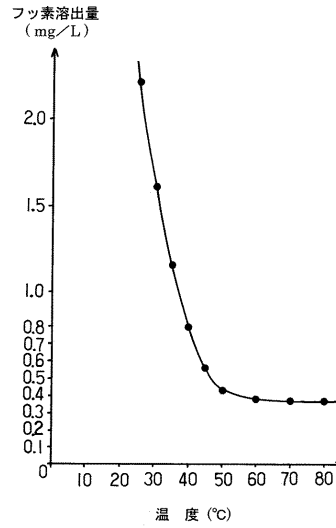
【 図 1 】



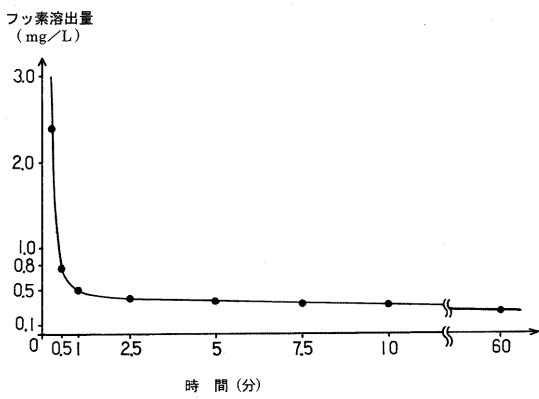
【 図 2 】



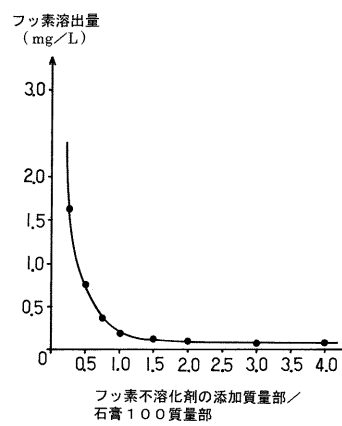
【 図 3 】



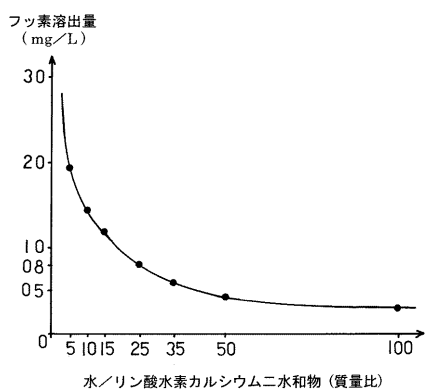
【 図 4 】



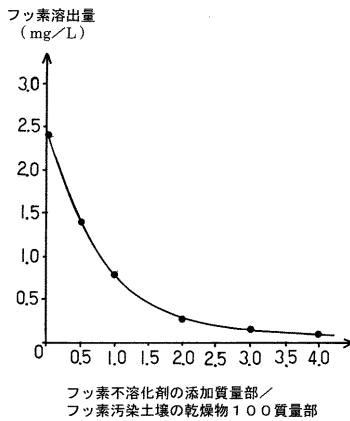
【 図 6 】



【 図 5 】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成21年5月12日(2009.5.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1】

リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 2.5 以上となる 40 ~ 80 の水中で 0.5 分以上活性化して成ることを特徴とするフッ素不溶化剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

[0004]

本発明が解決しようとする課題は、簡単な作業でより経済的に且つ効率的にフッ素を含有する石膏やフッ素で汚染された土壌等からのフッ素の溶出量を一つの目安として土壌環境基準の 0.8 mg/L 以下にまで低減させることができるフッ素不溶化剤、これを用いて含有フッ素の溶出量を低減させた石膏、及びこれを用いるフッ素汚染土壌の処理方法を提供する処にある。

課題を解決するための手段

[0005]

前記の課題を解決する本発明は、リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40～80の水中で0.5分以上活性化して成ることを特徴とするフッ素不溶化剤に係る。また本発明は、フッ素を含有する石膏にかかるフッ素不溶化剤を添加して成ることを特徴とする含有フッ素の溶出を低減させた石膏に係る。更に本発明は、フッ素汚染土壌にかかるフッ素不溶化剤を添加することを特徴とするフッ素汚染土壌の処理方法に係る。

[0006]

先ず、本発明に係るフッ素不溶化剤について説明する。本発明に係るフッ素不溶化剤は、リン酸水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40～80の水中で0.5分以上活性化して成るものである。リン酸水素カルシウム二水和物がフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することは公知である。またリン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水に懸濁処理すると、例えば水中で攪拌処理すると、その粒子表面に多数のナノメーター(nm)スケールの微細結晶が均一に析出した構造のものとなって活性化し、かくして活性化したものは、活性化していないものに比べれば、それだけ効率的にフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することも公知である。しかし、前記したように、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を単に水に懸濁処理するだけでは、その活性化の程度が著しく不十分である。

[0007]

本発明者らは、リン酸水素カルシウム二水和物を高度に活性化する手段について研究した結果、かかる活性化にはリン酸水素カルシウム二水和物を水中で処理するときの濃度、温度及び時間が大きな影響を及ぼし、詳しくは後述するが、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40～80の水中で0.5分以上処理すると、その粒子表面が複雑にエッチン

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

グされた構造のものとなって、活性化の程度が急激に高くなることを見出した。

[0008]

したがって本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が25以上となる40～80の水中で0.5分以上活性化したものをフッ素不溶化剤とする。リン酸水素カルシウム二水和物を水中で活性化するときの水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比、温度及び時間のなかでも温度が最も大きな影響を及ぼすので、ここでは温度から説明する。本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を40～80の水中で活性化するが、実際の操作面及び活性化面から、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を好ましくは50～80の水中で活性化する。

[0009]

リン酸水素カルシウム二水和物の水中での活性化には、前記したように温度が最も大きな影響を及ぼすが、時間や濃度も相応に影響を及ぼす。本発明では、リン酸水素カルシウム二水和物を水中で活性化するときの時間を0.5分以上とするが、実際の操作面及び活性化面から、0.5～100分とするのが好ましく、1～60分とするのが特に好ましい。また濃度に関連する水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比を25以上とするが、実際の操作面及び活性化面から、25～500とするのが好ましく、35～100とするのが特に好ましい。具体的に水中での活性化は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水に浸した状態で保持するだけでもよいが、間欠的に又は連続して攪拌するのが好ましい。

[0010]

本発明では、以上のようにリン酸水素カルシウム二水和物を所定の条件下の水中で活性

化したものをフッ素不溶化剤とするが、これを更に脱水し、乾燥したものをフッ素不溶化剤とするのが好ましい。この場合の脱水は、デカンテーション、濾過、遠心分離等、それ自体は公知の手段によることができ、また乾燥には、天日乾燥の他に、加熱源を用いた通風乾燥、減圧乾燥等、それ自体は公知の手段によることができる。所定の条件下の水中で活性化したものを、更に脱水し、乾燥したものは、活性化の程度に実質的な影響がなく、保管、運搬及び使用等の取扱いに便利なものとなる。

[0 0 1 1]

次に、本発明に係る含有フッ素の溶出を低減させた石膏（以下、単に本発明の石膏ともいう）について説明する。本発明の石膏は、フッ素を含有する石膏に以上説明

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 7 】

る影響を例示するグラフ。

実施例

[0 0 1 7]

試験区分 1

リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を、水/リン酸水素カルシウム二水和物の質量比が 1 0 0 となる温度 2 5 、 3 0 、 3 5 、 4 0 、 4 5 、 5 0 、 6 0 、 7 0 又は 8 0 の水中で 1 時間攪拌して粒子表面をエッチングした後、濾過により脱水し、6 0 の温風により通風乾燥して、合計 9 区分の活性化した粒子すなわちフッ素不溶化剤を得た。図 1 は原料として用いたリン酸水素カルシウム二水和物の粒子表面を例示する 5 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真、図 2 は 5 0 の水中で活性化したリン酸水素カルシウム二水和物の粒子表面を例示する 5 0 0 0 倍の走査型電子顕微鏡写真である。前者の粒子表面が滑らかであるのに対し、後者の粒子表面は複雑にエッチングされている。

[0 0 1 8]

フッ素を含有する石膏として、火力発電所から石灰法により排煙脱硫する際の副産物として排出される石膏を用い、この石膏 5 0 g に前記した合計 9 区分のフッ素不溶化剤 0 . 2 5 g 及び純水 5 0 0 m l を加え、毎分 2 0 0 回で 6 時間振盪し、1 0 分間静置した後、上澄液を 0 . 4 5 n m のメンブレンフィルターで濾過して溶出液を得、この溶出液中のフッ素濃度をイオン選択性電極で測定し、フッ素溶出量を求めた（定量下限は 0 . 0 2 m g / L ）。結果を表 1 及び図 3 に示した。表 1 中のブランクは、フッ素不溶化剤を加えていない前記の石膏について求めたフッ素の溶出量である。表 1 及び図 3 から明らかなように、フッ素の溶出量は、リン酸水素カルシウム二水和物の粒子を水中で活性化するときの温度が 4 0 まで急激に低くなり、5 0 以上で殆ど変わらなくなっている。本発明において、実際の操作面及び活性化面から、かかる温度を、4 0 ~ 8 0 とし、好ましくは 5 0 ~ 8 0 とする所以である。

[0 0 1 9]

[表 1]

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/068441
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B09C1/02(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, B09C1/08(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B09C1/02, B09B3/00, B09C1/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-216156 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan, Chiyoda Ute Co., Ltd.), 30 August, 2007 (30.08.07), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0001], [0006], [0007], [0012], [0017], [0018] (Family: none)	1-7
Y	JP 07-118005 A (Fuji Chemical Industry Co., Ltd.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims 1, 2; Par. Nos. [0004], [0012] & US 5486365 A & EP 644156 A1 & DE 69407706 C & CA 2127740 A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 December, 2008 (25.12.08)		Date of mailing of the international search report 13 January, 2009 (13.01.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/068441

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-106622 A (Kawasaki Plant Systems, Ltd.), 26 April, 2007 (26.04.07), Claims 3, 6; Par. Nos. [0031], [0105] (Family: none)	4, 5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2008/068441									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B09C1/02(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, B09C1/08(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B09C1/02, B09B3/00, B09C1/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2008年										
日本国実用新案登録公報	1996-2008年										
日本国登録実用新案公報	1994-2008年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	JP 2007-216156 A (独立行政法人国立高等専門学校機構、チヨダウ ーテ株式会社) 2007.08.30, 【請求項1】～【請求項5】、段落番号 【0001】、【0006】、【0007】、【0012】、【0017】、【0018】 (ファミリー なし)	1-7									
Y	JP 07-118005 A (富士化学工業株式会社) 1995.05.09, 【請求項1】、 【請求項2】、段落番号【0004】、【0012】 & US 5486365 A & EP 644156 A1 & DE 69407706 C & CA 2127740 A	1-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 25.12.2008		国際調査報告の発送日 13.01.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 三恵	4 D 3768								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3421								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2008/068441
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-106622 A (カワサキプラントシステムズ株式会社) 2007.04.26, 【請求項 3】、【請求項 6】、【0031】、【0105】 (ファミリーなし)	4、5

フロントページの続き

- (72)発明者 藤田 巧
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 中野 宏一
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 森岡 一郎
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 森 克巳
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 日和佐 雅哉
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 前田 誠
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- (72)発明者 竹中 一将
三重県三重郡川越町高松 9 2 8 番地 チヨダウーテ株式会社内
- Fターム(参考) 4D004 AA16 AA31 AA41 AB08 BA02 CA15 CA34 CB21 CC11 DA03
DA08 DA09 DA20
4G076 AA14 BF10 DA30
4H026 AA03 AB04

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。