

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6836429号
(P6836429)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月9日(2021.2.9)

(51) Int.Cl.		F I			
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 G
C 0 4 B	7/38	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	Z A B
			C 0 4 B	7/38	

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-53589 (P2017-53589)	(73) 特許権者	000000240
(22) 出願日	平成29年3月17日 (2017.3.17)		太平洋セメント株式会社
(65) 公開番号	特開2018-153766 (P2018-153766A)		東京都文京区小石川一丁目1番1号
(43) 公開日	平成30年10月4日 (2018.10.4)	(74) 代理人	110000800
審査請求日	令和1年8月29日 (2019.8.29)		特許業務法人創成国際特許事務所
		(72) 発明者	辰巳 慶展
			千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	平前 太基
			千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		審査官	藤田 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法、及び、塩素及び水銀を含有する粉体の処理システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素及び水銀を含有する粉体に水を加えてスラリーにするスラリー化工程と、
前記スラリーの酸化還元電位を + 7 0 0 m V ~ + 1 2 0 0 m V に、p H を 1 ~ 4 に調整する ORP 及び p H の調整工程と、

調整が行われた前記スラリー中の前記粉体に含まれる塩素及び水銀を水に溶出させる溶出工程と、

前記塩素及び前記水銀を溶出させた前記スラリーを脱水してセメントの原料とする脱水工程とを備えていることを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項2】

請求項1に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法において、
前記スラリー化工程で得られた前記スラリーの酸化還元電位を測定する ORP 測定工程を備え、

前記スラリーの酸化還元電位が + 7 0 0 m V ~ + 1 2 0 0 m V 以外であった場合に、前記 ORP 及び p H の調整工程で、該スラリーに ORP 調整剤を加えて該スラリーの酸化還元電位を + 7 0 0 m V ~ + 1 2 0 0 m V に調整することを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項3】

請求項2に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法において、
前記 ORP 調整剤が、次亜塩素酸ソーダ及びオゾンのうちいずれか一方又は両方である

ことを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法において、

前記スラリー化工程で得られた前記スラリーの pH を測定する pH 測定工程を備え、

前記スラリーの pH が 1 ~ 4 以外であった場合に、前記 ORP 及び pH の調整工程で、該スラリーに pH 調整剤を加えて該スラリーの pH を 1 ~ 4 に調整することを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法において、

前記 ORP 及び pH の調整工程で、前記 pH 調整剤の一部として、セメント製造設備からの排ガスを用いることを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法において、

前記溶出工程で、前記スラリーの温度を 5 ~ 50 とすることを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法。

【請求項 7】

収容された塩素及び水銀を含有する粉体をスラリーにするための粉体溶解・反応槽と、前記スラリーの酸化還元電位を +700 mV ~ +1200 mV に、pH を 1 ~ 4 に調整するための ORP 調整装置及び pH 調整装置と、

前記粉体溶解・反応槽から排出されたスラリーを固液分離する固液分離装置とを備えていることを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理システム。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムにおいて、

前記粉体溶解・反応槽で生成されたスラリーの酸化還元電位を測定する ORP 測定装置と、

前記粉体溶解・反応槽で生成されたスラリーの pH を測定する pH 測定装置と、

前記 ORP 測定装置の測定結果に基づいて前記 ORP 調整装置を自動的に制御するとともに、前記 pH 測定装置の測定結果に基づいて前記 pH 調整装置を自動的に制御する制御装置とを備えていることを特徴とする塩素及び水銀を含有する粉体の処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素及び水銀を含有する粉体を、脱塩処理及び脱水銀処理して、セメント原料として利用するための処理方法、及び処理システムに関する。

【背景技術】

【0002】

セメント原料化による廃棄物のリサイクル処理において、塩素等の揮発成分を含有する廃棄物は、その塩素等によってセメント製造設備の閉塞等の問題を引き起こす虞がある。したがって、塩素を含有する粉体、例えば、焼却灰等をセメント原料化するには、脱塩処理により焼却灰の含有塩素量を低減してから使用することが行われている。

【0003】

また、水俣条約を踏まえた大気汚染防止法の改正により、セメントクリンカー製造施設からの水銀の大気への排出基準が、既存施設では $80 \mu\text{g} / \text{Nm}^3$ に設定された。この基準の設定に際して考慮された技術のうち、水銀の大気排出抑制に関して利用可能な最良の技術 (BAT) は、水銀含有量の少ない原燃料を選択することであった。すなわち、セメントの品質を確保するためにダストシャットリングを行わず、さらに、セメントキルンダストを系外処理せずに内部循環させるセメントクリンカー製造施設では、使用する原燃料に水銀含有量の少ないものを選択することが、水銀の大気排出抑制のための最良の方法であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 4 】

従来、焼却飛灰に対しては、セメント原料化の前処理として、例えば、温水で洗浄して塩素を液相に溶出させた後、固液分離によって塩素が除去された固相分のみをセメント原料として回収する方法が知られている。また、特許文献1では、焼却飛灰をスラリーとし、そのスラリーのpHを6～10に調整した後に固液分離を行うことによって、重金属の溶出を低減しつつ塩素を除去する方法が行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開平10-202226号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献1に記載の脱塩処理では、焼却飛灰中の水銀は溶出させずに、セメント原料となる灰分に水銀が残留するようにしている。すなわち、従来の脱塩処理方法では、セメントクリンカー製造施設からの水銀の大気排出の問題は考慮されていなかった。

【 0 0 0 7 】

本発明は以上の点に鑑みてなされたものであり、塩素及び水銀を含有する粉体から、かかる塩素及び水銀を効率的に溶出させて除去できる、塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法、及び、塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するために、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法は、塩素及び水銀を含有する粉体に水を加えてスラリーにするスラリー化工程と、前記スラリーの酸化還元電位を+700mV～+1200mVに調整するORP調整工程と、前記スラリーのpHを1～4に調整するpH調整工程と、調整が行われた前記スラリー中の前記粉体に含まれる塩素及び水銀を水に溶出させる溶出工程と、前記塩素及び前記水銀を溶出させた前記スラリーを脱水してセメントの原料とする脱水工程とを備えていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

このように、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法では、スラリー化した塩素及び水銀を含有する粉体から、塩素及び水銀を溶出させる際に、そのスラリーの酸化還元電位を+700mV～+1200mVに調整し、且つ、pHを1～4に調整している。これにより、塩素及び水銀を効率的に溶出させて除去することができる。

【 0 0 1 0 】

一方、スラリーの酸化還元電位が+700mV未満又は+1200mVを超える場合、又は、スラリーのpHが4を超える場合、塩素及び水銀を含有する粉体から水銀を十分に溶出させることができない。

【 0 0 1 1 】

なお、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法によって液相に溶出させた水銀、さらに重金属類は、キレート剤を添加する等の通常の排水処理方法によって容易に液相から除去することができる。そのため、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法によれば、水銀又は重金属類による水質汚染を抑制することができる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法においては、前記スラリー化工程で得られた前記スラリーの酸化還元電位を測定するORP測定工程を備え、前記スラリーの酸化還元電位が+700mV～+1200mV以外であった場合に、前記ORP調整工程で、該スラリーにORP調整剤を加えて該スラリーの酸化還元電位を+700mV～

10

20

30

40

50

+ 1 2 0 0 m V に調整するようにしてもよい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法においては、O R P 調整剤を用いてスラリーの酸化還元電位を調整する構成の場合には、前記O R P 調整剤が、次亜塩素酸ソーダ及びオゾンのうちいずれか一方又は両方であってもよい。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法においては、前記スラリー化工程で得られた前記スラリーのp Hを測定するp H測定工程を備え、前記スラリーのp Hが1 ~ 4以外であった場合に、前記p H調整工程で、該スラリーにp H調整剤を加えて該スラリーのp Hを1 ~ 4に調整するようにしてもよい。p H調整剤としては、希硫酸又は塩酸等が使用できる。

10

【 0 0 1 5 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法においては、p H調整剤を用いてスラリーのp Hを調整する構成の場合には、前記p H調整工程で、前記p H調整剤の一部として、炭酸ガス（例えば、セメント製造設備からの排ガス）を用いるようにしてもよい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法においては、前記溶出工程で、前記スラリーの温度を5 ~ 5 0 とすることが好ましい。溶出を行う際のスラリーの温度を上記の範囲とすると、効率的に塩素及び水銀を溶出させることができる。

20

【 0 0 1 7 】

また、上記目的を達成するために、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムは、收容された塩素及び水銀を含有する粉体をスラリーにするための粉体溶解・反応槽と、前記スラリーの酸化還元電位を+ 7 0 0 m V ~ + 1 2 0 0 m V に調整するO R P 調整装置と、前記スラリーのp Hを1 ~ 4に調整するp H調整装置と、前記粉体溶解・反応槽から排出されたスラリーを固液分離する固液分離装置とを備えていることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

このように、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムでは、塩素及び水銀を含有する粉体を粉体溶解・反応槽に收容してスラリーとし、そのスラリーから塩素及び水銀を溶出させる際に、O R P 調整装置によってスラリーの酸化還元電位を+ 7 0 0 m V ~ + 1 2 0 0 m V に調整し、且つ、p H調整装置によって、p Hを1 ~ 4に調整するようにしている。これにより、塩素及び水銀を効率的に溶出させて除去することができる。一方、スラリーの酸化還元電位が+ 7 0 0 m V 未満又は+ 1 2 0 0 m V を超える場合、又は、スラリーのp Hが4を超える場合、塩素及び水銀を含有する粉体から水銀を十分に溶出させることができない。

30

【 0 0 1 9 】

また、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムにおいては、前記粉体溶解・反応槽で生成されたスラリーの酸化還元電位を測定するO R P 測定装置と、前記粉体溶解・反応槽で生成されたスラリーのp Hを測定するp H測定装置と、前記O R P 測定装置の測定結果に基づいて前記O R P 調整装置を自動的に制御するとともに、前記p H測定装置の測定結果に基づいて前記p H調整装置を自動的に制御する制御装置とを備えていることが好ましい。このように、酸化還元電位及びp Hの測定及び管理を自動的に行うようにすると、塩素及び水銀を含有する粉体の処理を、より安定して行うことができるようになる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本発明に係る塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムの一実施形態を示す概略構成説明図である。

【 図 2 】 図 1 に示す処理システムにおいて行われる処理を説明するフローチャートである。

50

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、図面を参照して、本発明に係る塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムについて説明する。

【0022】

図1には、本発明に係る塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムの一実施形態が示される。この実施形態の塩素及び水銀を含有する粉体の処理システム（以下、「処理システム1」という。）は、スラリーSを生成する粉体溶解・反応槽2と、粉体溶解・反応槽2に薬剤を供給する薬剤添加装置3と、粉体溶解・反応槽2から排出されたスラリーSを固液分離する固液分離装置4と、固液分離装置4から排出された液相（排水）を処理する排水処理槽5と、固液分離装置4から排出された固相（脱水ケーキ）をセメント製造設備Kに運搬する脱水ケーキ運搬装置6と、粉体溶解・反応槽2に付設された各種装置及び薬剤添加装置3を制御するための制御装置7とを備えている。なお、本発明に係る塩素及び水銀を含有する粉体の処理システムでは、強酸性のスラリーSを用いるため、以下に説明する設備において、少なくともスラリーSと接触する部位は、フッ素樹脂コーティング等の耐酸性処理を施すことが好ましい。

10

【0023】

粉体溶解・反応槽2では、その内部で、塩素及び水銀を含有する粉体P、水W1、ORP調整剤A1、及び、pH調整剤A2を混合してスラリーSを生成する処理、並びに、そのスラリーS中の塩素及び水銀を含有する粉体から塩素及び水銀を液相に溶出させる処理が行われる。

20

【0024】

また、粉体溶解・反応槽2は、その内部に、塩素及び水銀を含有する粉体P、水W1、ORP調整剤A1、及び、pH調整剤A2の混合、並びに、その混合によって生成されたスラリーSの攪拌をするためのスラリー攪拌装置として、攪拌翼21が付設されている。攪拌翼21としては、例えば、一般的な、スクリー型のもの等を用いればよい。

【0025】

また、粉体溶解・反応槽2には、その内部で生成されたスラリーSの温度を測定するための温度計22、スラリーSのpHを連続的に測定するpH計23（pH測定装置）、及び、スラリーSの酸化還元電位を連続的に測定するORP計24（ORP測定装置）が付設されている。そして、温度計22、pH計23及びORP計24の測定結果が、制御装置7に随時送信されるようになっている。

30

【0026】

温度計22としては、例えば、公知の温度計を用いればよい。pH計23及びORP計24としては、公知の測定機器を用いればよく、特に、高濃度懸濁液用の測定機器を用いることが好ましい。なお、pH計23及びORP計24としては、それらが一体となった複合機器を用いてもよい。

【0027】

また、粉体溶解・反応槽2は、その底部に、スラリー排出口2aの周辺を避けるようにして、第1散気装置25が付設されている。この第1散気装置25を介して、粉体溶解・反応槽2に、必要に応じて、pH調整剤の一部として炭酸ガスG1が供給されるようにしている。なお、炭酸ガスG1としては、スラリーSの昇温を補助するために、例えば、セメント製造設備Kのセメントクリンカー焼成装置（不図示）等からの高温排ガス等を用いてもよい。

40

【0028】

第1散気装置25は、スラリーSに供給する炭酸ガスG1の気泡径を調整することができるようになっている。第1散気装置25としては、スラリーSへの炭酸ガスG1の供給状態を一様にするために、盤状のものが好ましい。

【0029】

第1散気装置25に接続されたガス配管には、電磁弁である第1流量調整弁26が設置

50

されている。そして、制御装置 7 が第 1 流量調整弁 2 6 を制御することによって、炭酸ガス G 1 の供給量の制御が行われるようにしている。

【 0 0 3 0 】

また、粉体溶解・反応槽 2 は、その底部に、スラリー排出口 2 a の周辺を避けるようにして、第 2 散気装置 2 7 が付設されている。この第 2 散気装置 2 7 を介して、粉体溶解・反応槽 2 に、必要に応じて、ORP 調整剤としてオゾン G 2 が供給されるようにしている。

【 0 0 3 1 】

第 2 散気装置 2 7 は、スラリー S に供給するオゾン G 2 の気泡径を調整することができるようになっていて、第 2 散気装置 2 7 としては、スラリー S へのオゾン G 2 の供給状態を一様にするために、盤状のものが好ましい。

【 0 0 3 2 】

第 2 散気装置 2 7 と後述するオゾン発生装置 2 9 とを接続するガス配管には、電磁弁である第 2 流量調整弁 2 8 が設置されている。そして、オゾン G 2 の供給量の制御を、制御装置 7 により第 2 流量調整弁 2 8 を制御することによって行われるようにしている。

【 0 0 3 3 】

なお、処理システム 1 では、第 1 散気装置 2 5 を介して炭酸ガス G 1 を供給し、第 2 散気装置 2 7 を介してオゾン G 2 を供給する構成としているが、1 つの散気装置を介して炭酸ガス G 1 及びオゾン G 2 を供給するようにしてもよい。

【 0 0 3 4 】

オゾン発生装置 2 9 としては、例えば、JIS B 9946「排水・用水用オゾン処理装置 - 仕様項目及びオゾン濃度測定方法」に記載されている仕様を備えたオゾン発生装置を用いればよい。具体的には、例えば、原料ガスである空気から酸素濃縮器によって酸素を分離して純度 90% 以上の酸素ガスを生成した後、この酸素ガスをオゾナイザでオゾンに変換するものを用いればよい。

【 0 0 3 5 】

さらに、粉体溶解・反応槽 2 には、加熱設備を付設して、温度計 2 2 で測定されるスラリー S の温度に基づく制御を行うことができるようにしてもよい。加熱設備としては、例えば、上述したように、第 1 散気装置 2 5 を介して、炭酸ガス G 1 として、例えば、セメント製造設備 K のセメントクリンカー焼成装置（不図示）等からの高温排ガス等をスラリー S 中に供給するようにしてもよく、あるいは、一般的な低周波誘導加熱装置等を、その加熱設備として使用してもよい。

【 0 0 3 6 】

薬剤添加装置 3 は、制御装置 7 からの信号に基づいて、粉体溶解・反応槽 2 に ORP 調整剤 A 1 及び pH 調整剤 A 2 を供給する。

【 0 0 3 7 】

処理システム 1 では、薬剤添加装置 3 から供給される ORP 調整剤 A 1 と第 2 散気装置 2 7 から供給されるオゾン G 2 とによって、粉体溶解・反応槽 2 で生成されるスラリー S の酸化還元電位を調整している。すなわち、薬剤添加装置 3 と第 2 散気装置 2 7 とによって、ORP 調整装置が構成されている。なお、ORP 調整装置は、ORP 調整剤 A 1 を供給する薬剤添加装置 3 や、オゾン G 2 を供給する第 2 散気装置 2 7 のいずれか一方のみによって構成されていてもよい。

【 0 0 3 8 】

また、処理システム 1 では、薬剤添加装置 3 から供給される pH 調整剤 A 2 と第 1 散気装置 2 5 から供給される炭酸ガス G 1 とによって、粉体溶解・反応槽 2 で生成されるスラリー S の pH を調整している。すなわち、薬剤添加装置 3 と第 1 散気装置 2 5 とによって、pH 調整装置が構成されている。なお、pH 調整装置は、pH 調整剤 A 2 を供給する薬剤添加装置 3 や、炭酸ガス G 1 を供給する第 1 散気装置 2 5 のいずれか一方のみによって構成されていてもよい。ただし、より正確に pH 調整する観点からは、pH 調整装置の構成は、pH 調整剤を供給する装置を少なくとも含むものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

固液分離装置 4 には、スラリー用渦巻きポンプ、ピストンポンプ、及び、モノポンプ等の通常のスラリー液用輸送装置（不図示）によって、粉体溶解・反応槽 2 から排出されたスラリー S が搬送される。固液分離装置 4 としては、フィルタープレス、加圧葉状ろ過装置、スクリーブレス、ベルトプレス等の通常のろ過装置等を用いればよい。

【 0 0 4 0 】

固液分離装置 4 は、搬送されたスラリー S を、粉体 P から溶出した塩素及び水銀を含む排水 W 2（液相）と、塩素及び水銀を溶出させた該粉体からなる脱水ケーキ C（固相）とに分離する。なお、処理システム 1 では、溶出成分の回収を確実にするために、固液分離装置 4 に脱水ケーキの水洗浄装置 4 a を設けている。しかし、この水洗浄装置 4 a は、省略してもよい。

10

【 0 0 4 1 】

排水処理槽 5 には、固液分離装置 4 によってスラリー S から分離された排水 W 2 が移送される。排水処理槽 5 では、キレート剤（例えば、クボタ化水株式会社製の F K キレートシリーズ（商品名）等）や水硫化ナトリウムによって、排水 W 2 に溶存している水銀やその他の重金属類を沈殿させた後、固液分離によってそれら水銀又は重金属類を除去する。これにより、排水 W 2 は、一般環境に放流可能な程度まで浄化されるので、pH 調整後に放流すればよい。

【 0 0 4 2 】

脱水ケーキ運搬装置 6 は、固液分離装置 4 によってスラリー S から分離された脱水ケーキ C を、セメント製造設備 K に搬送する。脱水ケーキ運搬装置 6 としては、例えば、ベルトコンベア、スクリーブコンベア、パイプコンベア等の一般的なケーキ輸送装置を用いればよい。

20

【 0 0 4 3 】

この実施形態に示す処理システム 1 では、制御装置 7 が、温度計 2 2、pH 計 2 3 及び ORP 計 2 4 の測定結果に基づいて、粉体溶解・反応槽 2 の温度、ORP 調整剤 A 1 及び pH 調整剤 A 2 の供給量、並びに、炭酸ガス G 1 及びオゾン G 2 の供給量を自動的に制御するようにしている。これにより、塩素及び水銀を含有する粉体 P の種類によらず、より安定した処理を行うことができる。

【 0 0 4 4 】

次に、図 1 と共に図 2 を参照して、処理システム 1 において行われる処理について説明する。

30

【 0 0 4 5 】

まず、粉体溶解・反応槽 2 の内部で、攪拌翼 2 1 が、塩素及び水銀を含有する粉体 P と水 W 1 と攪拌してスラリー S をつくる（図 2 の STEP 0 1）（スラリー化工程）。かかるスラリー S における塩素及び水銀を含有する粉体 P と水 W 1 との混合割合は、塩素及び水銀を含有する粉体 P の種類によって適宜設定してよい。ただし、塩素及び水銀を含有する粉体 P : 水 W 1 = 1 : 4 ~ 1 : 2 0、好ましくは、塩素及び水銀を含有する粉体 P : 水 W 1 = 1 : 5 ~ 1 : 1 0 とすると、後述する分離工程において、固液分離装置 4 から排出される排水 W 2 の発生量を抑えることができる。

40

【 0 0 4 6 】

次に、ORP 計 2 4 が、スラリー S の酸化還元電位（ORP）を測定し（図 2 の STEP 0 2）（ORP 測定工程）、その測定結果を制御装置 7 に送信し、その測定結果を受信した制御装置 7 は、スラリー S の酸化還元電位（ORP）が + 7 0 0 mV ~ + 1 2 0 0 mV の範囲内にあるか否かを判定する（図 2 の STEP 0 3）。

【 0 0 4 7 】

スラリー S の酸化還元電位（ORP）が + 7 0 0 mV ~ + 1 2 0 0 mV の範囲外であった場合（図 2 の STEP 0 3 で NO の場合）には、制御装置 7 が、薬剤添加装置 3 を介して ORP 調整剤 A 1 を添加することによって、若しくは、第 2 散気装置 2 7 を介してオゾン G 2 を供給することによって、又は、それらを組み合わせた方法によって、スラリー S

50

の酸化還元電位 (ORP) を調整した後、STEP 02 に戻る (図 2 の STEP 04) (ORP 調整工程)。ORP 調整工程において用いられる ORP 調整剤 A1 としては、例えば、次亜塩素酸ソーダ等を用いればよい。

【0048】

塩素及び水銀を含有する粉体 P として、一般的な焼却灰等を用いてスラリー S を生成した場合、その酸化還元電位 (ORP) は -20 mV 程度となる。酸化還元電位 (ORP) がこのように ±0 mV 未満の場合には、塩素及び水銀を含有する粉体から水銀を十分に溶出させることができないので、通常、ORP 調整剤 A1 の添加が必要となる。

【0049】

スラリー S の酸化還元電位 (ORP) が +700 mV ~ +1200 mV の範囲内であった場合 (図 2 の STEP 03 で YES の場合) には、pH 計 23 が、スラリー S の pH を測定し (図 2 の STEP 05) (pH 測定工程)、その測定結果を制御装置 7 に送信し、その測定結果を受信した制御装置 7 は、スラリー S の pH が 1 ~ 4 の範囲内にあるか否かを判定する (図 2 の STEP 06)。

10

【0050】

スラリー S の pH が 1 ~ 4 の範囲外であった場合 (図 2 の STEP 06 で NO の場合) には、制御装置 7 が、薬剤添加装置 3 を介して pH 調整剤 A2 を添加することによって、さらには、必要に応じて、第 1 散気装置 25 を介して炭酸ガス G1 を供給することによって、スラリー S の pH を調整した後、STEP 05 に戻る (図 2 の STEP 07) (pH 調整工程)。pH 調整工程において用いられる pH 調整剤 A2 としては、例えば、希硫酸又は塩酸等の通常の pH 調整剤を用いればよい。

20

【0051】

塩素及び水銀を含有する粉体 P として、一般的な焼却灰等を用いて生成したスラリー S は、通常、pH が 12 程度であるので、スラリー S の pH の調整が必要となる。かかるスラリー S の pH が 4 を超える場合、塩素及び水銀を含有する粉体 P から水銀を十分に溶出させることができない。

【0052】

スラリー S の酸化還元電位 (ORP) 及び pH のそれぞれを上記適正範囲に維持するように、スラリー S の酸化還元電位 (ORP) の測定と調整 (図 2 の STEP 02 ~ STEP 04)、及びスラリー S の pH の測定と調整 (図 2 の STEP 05 ~ STEP 07) を、スラリー S の所定の攪拌時間に到達するまで連続的に繰返して行いながら、スラリー S の攪拌を継続して塩素及び水銀を液相に溶出させる (図 2 の STEP 08) (溶出工程)。なお、スラリー S の酸化還元電位 (ORP) の測定と調整 (図 2 の STEP 02 ~ STEP 04) と、スラリー S の pH の測定と調整 (図 2 の STEP 05 ~ STEP 07) とは、図 2 に示す順で行うことができるが、あるいは、他の態様においては、スラリー S の pH の測定と調整のステップを、スラリー S の酸化還元電位 (ORP) の測定と調整のステップより先に行ってもよく、これらのステップを同時進行的に行ってもよい。

30

【0053】

塩素及び水銀の溶出に要する攪拌時間は、塩素及び水銀の溶出を促進するためには、25 分以上とすることが好ましく、40 分以上であると特に好ましい。

40

【0054】

また、上記の塩素及び水銀の溶出工程において、制御装置 7 は温度計 22 からの信号に基づいて、ヒータ (不図示) を制御することによって、若しくは、炭酸ガス G1 が高温ガスである場合にはその炭酸ガス G1 の供給量を制御することによって、又は、それらを組み合わせる方法によって、スラリー S の温度を所定の温度に維持する。これは、塩素及び水銀の溶出をさらに促進するためである。その温度は、5 ~ 50 とすることが好ましく、25 ~ 50 であると特に好ましい。

【0055】

次に、固液分離装置 4 が、粉体溶解・反応槽 2 から排出されたスラリー S を、脱水ケーキ C (固相) と塩素及び水銀を含む排水 W2 (液相) とに分離する (図 2 の STEP 09

50

) (脱水工程)。

【0056】

脱水工程で分離された脱水ケーキCの含水率は、脱水ケーキCに液相に溶出した塩素及び水銀がその液相とともに残留することを防止するために、30～70質量%とすることが好ましい。

【0057】

最後に、脱水ケーキ運搬装置6が、脱水ケーキCをセメント製造設備Kに搬送し、排水処理槽5で、排水W2から水銀及び重金属類を除去して放水し、今回の処理を終了する(図2のSTEP10)。

【0058】

以上説明したように、処理システム1では、スラリーSとした塩素及び水銀を含有する粉体Pから塩素及び水銀を溶出させる際に、そのスラリーSの酸化還元電位(ORP)を+700mV～+1200mVに調整し、且つ、pHを1～4に調整している。これにより、塩素及び水銀を効率的に溶出させて除去することができる。

【0059】

最後に、処理システム1で行われた処理に係る試験結果(すなわち、本発明の塩素及び水銀を含有する粉体の処理方法の実施例)について説明する。

【0060】

まず、試験方法について説明する。

【0061】

塩素及び水銀を含有する粉体Pとして、ごみ焼却飛灰(塩素含有量:21.2質量%、Hg含有量:16.6ppm)を用い、水W1として水道水を用いて、スラリーSを生成した。混合割合は、ごみ焼却飛灰:水道水=1:4とした。生成時のスラリーSのpHは、12であった。

【0062】

その後、生成したスラリーSに、異なる量のORP調整剤A1及びpH調整剤A2を添加して、複数種類の試料を作成し、各々を30分で1時間攪拌した。ORP調整剤A1としては、次亜塩素酸ソーダを用いた。また、pH調整剤A2としては、塩酸を用いた。

【0063】

その後、攪拌後のスラリーSを、フィルタープレスで固液分離して得られた液相について、溶存する重金属(Hg、Cr⁶⁺、Cu、Cd、Pb)の濃度を比較した。ここで、塩素の溶出に関しては、表1に示す全ての実施例及び比較例において、スラリーSを固液分離して得られた固相(灰分)の塩素含有量が0.8～1.0質量%と同程度の塩素溶出効果を有していたので、比較項目から除外した。

【0064】

なお、Hgの定量測定は、環境省告示第59号に準拠して、還元気化原子吸光法(使用装置:日本インスツルメンツ製RA-3000(商品名))を用いた。

【0065】

また、Hg以外の重金属濃度の測定は、JIS K 0102「工場排水試験方法」に準拠して行った。具体的には、Cu、Cd、及びPbの定量測定には、ICP質量分析法(使用装置:Agilent Technologies製Agilent 7900 ICP-MS(商品名))を用いた。Cr⁶⁺の定量測定には、ジフェニルカルバジド吸光光度法(使用装置:SHIMADZU製UV-2600(商品名))を用いた。

【0066】

次に、試験結果について、以下の表1に示す。

【0067】

10

20

30

40

【表 1】

	ORP (mV)	pH	液相中の重金属濃度 (ppm)				
			Hg	Cr ⁶⁺	Cu	Cd	Pb
実施例 1	700	4	0.1	<0.05	1	10	12
実施例 2	900	4	0.2	<0.05	2	11	14
実施例 3	900	2	0.3	<0.05	35	10	120
実施例 4	1100	2	0.9	2.8	47	9	180
実施例 5	1200	1	1.0	1.5	29	8	86
比較例 1	700	5	0.005	<0.05	4	12	19
比較例 2	600	4	0.001	<0.05	24	10	90
参考例 (ORP及びpH無調整)	-20	12	<0.0005	0.6	0.1	0.003	93

10

【0068】

表 1 より、酸化還元電位 (ORP) が +700 mV ~ +1200 mV の範囲内、且つ、pH が 1 ~ 4 の範囲内となっている実施例 1 ~ 5 については、水銀の溶出量が大きいことがわかる。

20

一方で、酸化還元電位が +700 mV ~ +1200 mV の範囲外、又は、pH が 1 ~ 4 の範囲外となっている比較例 1 又は 2 では、水銀が溶出せず脱水ケーキ C に残留することがわかる。

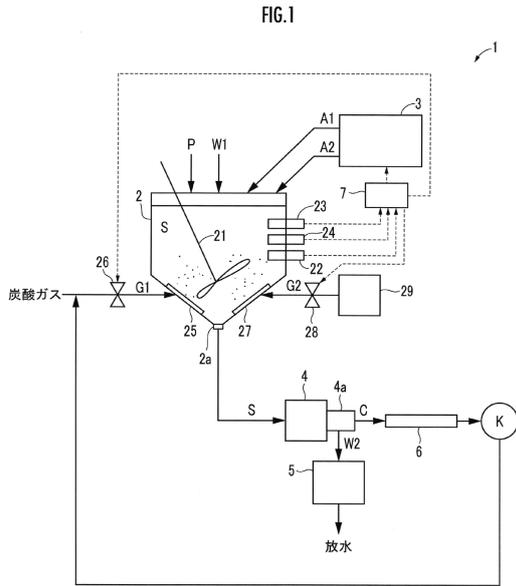
【符号の説明】

【0069】

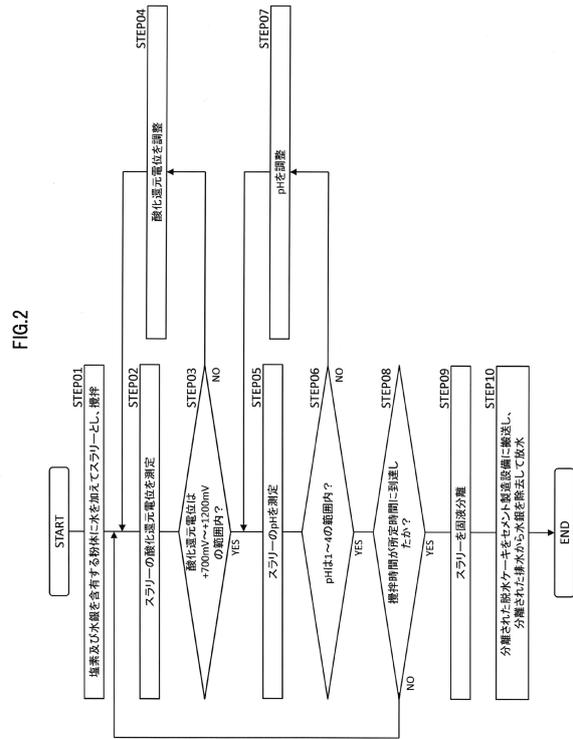
1 ... 処理システム (塩素及び水銀を含有する粉体の処理システム)、2 ... 粉体溶解・反応槽、2 a ... スラリー排出口、3 ... 薬剤添加装置、4 ... 固液分離装置、4 a ... 水洗浄装置、5 ... 排水処理槽、6 ... 脱水ケーキ運搬装置、7 ... 制御装置、2 1 ... 攪拌翼、2 2 ... 温度計、2 3 ... pH 計 (pH 測定装置)、2 4 ... ORP 計 (ORP 測定装置)、2 5 ... 第 1 散気装置、2 6 ... 第 1 流量調整弁、2 7 ... 第 2 散気装置、2 8 ... 第 2 流量調整弁、2 9 ... オゾン発生装置、A 1 ... ORP 調整剤、A 2 ... pH 調整剤、C ... 脱水ケーキ、G 1 ... 炭酸ガス、G 2 ... オゾン、K ... セメント製造設備、P ... 塩素及び水銀を含有する粉体、S ... スラリー、W 1 ... 水、W 2 ... 排水。

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08 - 041558 (JP, A)

特開2004 - 283678 (JP, A)

特開2006 - 272168 (JP, A)

特開2009 - 179841 (JP, A)

特開2016 - 169587 (JP, A)

特開2015 - 4135 (JP, A)

特開2018 - 51451 (JP, A)

特開2008 - 049340 (JP, A)

特開2007 - 211315 (JP, A)

特開2003 - 236503 (JP, A)

水谷聡, 都市ごみ焼却飛灰中の水銀のpH依存性溶出挙動, 第22回廃棄物資源環境学会研究発表会抄録, 日本, 一般社団法人廃棄物資源循環学会, 2011年11月7日, P1 - E3 - 9

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09B 1/00 - 5/00

B09C 1/00 - 1/10

C04B 2/00 - 32/02

40/00 - 40/06