

(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2005-199221

(P2005-199221A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C02F 11/00	C02F 11/00 Z A B G	2 E 1 9 1
A62D 3/00	C02F 11/00 H	4 D 0 0 4
B09C 1/02	C02F 11/00 J	4 D 0 5 9
B09C 1/04	A62D 3/00 3 2 0	
B09C 1/08	A62D 3/00 6 6 2	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-10253 (P2004-10253)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成16年1月19日(2004.1.19)	(71) 出願人	000004400 オルガノ株式会社 東京都江東区新砂1丁目2番8号
		(74) 代理人	100067541 弁理士 岸田 正行
		(74) 代理人	100108361 弁理士 小花 弘路
		(74) 代理人	100087398 弁理士 水野 勝文
		(74) 代理人	100103506 弁理士 高野 弘晋
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 スラッジまたは土壌の無害化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 温泉や地熱発電所等で発生する水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌をより効果的に無害化処理する方法を提供する。

【解決の手段】 水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌を水洗し、水溶性の硫黄化合物を除去した後に重金属処理剤を添加することにより無害化処理を行なう。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌を水洗した後、重金属処理剤を添加することを特徴とするスラッジまたは土壌の無害化処理方法。

【請求項 2】

前記水銀化合物が水銀硫化物である請求項 1 記載のスラッジまたは土壌の無害化処理方法。

【請求項 3】

前記スラッジまたは土壌が、水銀化合物以外に鉛、カドミウム、6 価クロム、ヒ素およびセレンからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の重金属類を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のスラッジまたは土壌の無害化処理方法。

10

【請求項 4】

前記重金属処理剤が有機キレート系重金属類処理剤であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のスラッジまたは土壌の無害化処理方法。

【請求項 5】

前記有機キレート系重金属処理剤がジチオカルバミン酸ナトリウムおよび/またはジチオカルバミン酸カリウムを主成分とする重金属処理剤であることを特徴とする請求項 4 に記載のスラッジまたは土壌の無害化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、地熱発電所や温泉等で発生する水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌の無害化処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水銀化合物は毒性が強いため、これらが廃棄物中に含まれている場合は、何らかの処理が必要である。例えば排水中に含まれる水銀の量は、水質汚濁防止法により一定値以下となるように定められている。そのため、水銀化合物を含んだ排水に対しては、硫化物生成-凝集沈澱法や吸着剤法等の無害化処理方法が行なわれている。(例えば非特許文献 1 参照)。

30

【0003】

また、ごみを焼却したときに生成する飛灰中には、ごみの中に含まれていた有害な金属が濃縮されている。飛灰を埋め立て処分する場合には、溶出する有害な重金属(水銀、鉛、カドミウム、6 価クロム、ヒ素、セレン)の量が一定値以下となるように定められている。飛灰中に含まれる重金属類を不溶化処理するために、有機キレート系重金属処理剤と水を飛灰に加え混練処理を行ない無害化処理が行なう方法や、セメントと水を飛灰に加え固化処理を行なう方法が行なわれている。(例えば、非特許文献 2 参照。)

【0004】

地熱発電所や温泉等の地下からの高温の水蒸気や温水を利用する施設においては、地域によっては水蒸気や温水中に、極微量の水銀やヒ素、セレン等の有害な重金属類が含まれている場合がある。これらの施設においては、長期間の間に、水銀やヒ素、セレン等が濃縮されたスラッジや土壌が生成しその処分を行なう必要が生じる。このようなスラッジまたは土壌は、水銀の溶出が規制値を超えることがあり、そのままでは埋め立て地での最終処分ができないために、有機キレート系重金属処理剤による処理やセメント等を用いた固化処理等が行なわれてきた。しかし、処理を行なっても十分な処理効果が得られない場合があり、このようなスラッジまたは土壌の有効な処理方法が望まれていた。

40

【非特許文献 1】四訂・公害防止の技術と法規 [水質編]、社団法人産業環境管理協会、平成 6 年、P 249 ~ 255

【非特許文献 2】化学装置 1999 年 4 月号、工業調査会、P 59 ~ 64

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、上記記載の背景において、地熱発電所や温泉等で生成するスラッジまたは土壌に含まれる水銀化合物を効率的に不溶化処理する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記課題、すなわち地熱発電所や温泉等で生成するスラッジまたは土壌中の水銀を効率的に不溶化処理する方法を見出すために鋭意検討した結果、これらのスラッジまたは土壌中には、地中からの硫化水素等を源とする硫黄成分が通常の廃棄物と比較して多量に含まれていること、硫黄成分の一部は硫黄イオン (S^{2-}) あるいはチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) の形で含まれていること、さらにこれら還元性の硫黄イオン (S^{2-}) あるいはチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) のために水銀は比較的溶解度の大きい多硫化物イオン (HgS_2^{2-} 等) として存在しており、有機キレート系重金属処理剤等による不溶化処理を受け難くなっていることを見出した。さらに、これらのスラッジや土壌を水洗することにより、硫黄イオン (S^{2-}) やチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) を除去することができ、これらを除去したスラッジや土壌中に重金属処理剤を加えることにより水銀を不溶化処理することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0007】

すなわち本発明は、水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌を水洗した後、重金属処理剤を添加することを特徴とするスラッジまたは土壌の無害化処理方法に関するものである。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、従来の方法では困難であった、水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌をより効果的に無害化処理することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

本発明で対象とする水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌は、例えば地熱発電所の冷却塔等で生成するスラッジや、温泉等の温水が湧き出す付近の土壌で、地下からの水蒸気や温水中に含まれる極微量の水銀を始めとする各種有害な金属に汚染されたものである。これらのスラッジまたは土壌を埋め立て処分場に持ち込み最終処分する場合は、重金属類の溶出が法令で定められた値以下であることが必要である。本発明者等が検討を行なった結果、これらのスラッジや土壌からは水銀が非常に溶出しやすく、そのままこのスラッジや土壌に例えば有機キレート系の重金属処理剤を添加しても水銀の溶出を抑えることが極めて困難であることを見出した。

30

【0011】

さらに検討を行なった結果、これらのスラッジや土壌中には、飛灰や焼却灰と比較して数倍の硫黄が含有されていること、これらの硫黄は地下からの水蒸気や温水中に含まれる硫化水素を源とすると考えられ、その一部は硫黄イオン (S^{2-}) やチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) 等の還元性のイオンの形で含まれていること、スラッジまたは土壌中に含まれる水銀は比較的溶解度の大きい多硫化物イオン (HgS_2^{2-} 等) として含まれていることを見出した。

40

【0012】

本発明における水銀化合物とは、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令：昭和48年2月17日総理府令第五号」に基づく「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示第13号試験：環境省は当時環境庁）」に従って検液を調製したときに検液中に溶出する水溶性の水銀化合物を意味し、主として上記した多硫化物イオンの塩

50

を意味する。

【0013】

本発明では上記したスラッジまたは土壌を水洗し、硫黄イオン (S^{2-}) やチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) 等の還元性の硫黄化合物をスラッジまたは土壌より除去することが必須である。このときの水洗方法は特に限定されず、バッチ法、連続法いずれも用いることができ、方法も工業的に知られているどのような方法でも用いることができる。具体的には、スラッジに水を加え所定時間攪拌した後にデカンテーションを行ない洗浄液とスラッジを分離する方法や、工業的に知られている濾過洗浄装置（例えばベルトフィルター、フィルタープレス、ドラムフィルター）を用いる方法等が例示でき、これら全てを好適に用いることができる。また、洗浄時に、スラッジの洗浄効率を向上させるために、凝集剤を同時に用いることもでき、無機系、有機高分子系を問わずすべての凝集剤を好適に用いることができる。

10

【0014】

スラッジまたは土壌の水洗条件は、これらに含まれている還元性の硫黄化合物の量と種類および洗浄方法によって変化するため一概に規定できないが、水洗に用いる水の量が少なすぎた場合、還元性の硫黄化合物の除去が不十分となり、引き続き添加する重金属処理剤の効果が低下するため好ましくなく、また、水洗に用いる水の量が多すぎた場合は洗浄水の処分コストが上がるため好ましくない。水洗条件としては例えばスラッジまたは土壌に対して水を1～1000倍量、好ましくは5～100倍量、より好ましくは10～50倍量用いることを例示できるが、スラッジを少量サンプリングし、ラボテストによって最適な洗浄条件を求めることがさらに好ましい。ラボテストの方法としては、洗浄液中の硫黄化合物の量より洗浄条件を求める方法や、スラッジに含まれる硫黄化合物の量を測定し減少が止まったときの条件より洗浄条件を求める方法を例示できる。

20

【0015】

スラッジまたは土壌の洗浄液中には、水溶性の硫黄化合物とともに、有害な重金属類が含まれている。そのため、洗浄液は、廃水処理工程で有害な重金属類を取り除いて廃棄することが必要であるが、その方法は特に限定されず、これまで知られている廃水処理方法を用いればよく、また、地熱発電所であれば直接還元井を用いて廃棄することも可能である。

【0016】

以上の方法でスラッジまたは土壌を水洗することにより、これらの中に含まれていた硫黄イオン (S^{2-}) やチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) を除去することができ、重金属処理剤を添加することによる水銀の無害化処理が可能となる。この時に用いる重金属処理剤としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、プロピピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミンを原料とするジチオカルバミン酸のNa塩やK塩を主成分とする有機キレート系重金属処理剤等の重金属処理剤が好ましく、これらは水銀、鉛、カドミウムと不溶性のキレート化合物を形成しスラッジまたは土壌の無害化処理が行なわれる。この時に添加する重金属処理剤の量はスラッジまたは土壌の組成により変化するため一概に決められないが、通常スラッジまたは土壌に対して数%でよく、より好ましくはラボテストで必要最低量を求め、安全係数を乗じて添加することが好ましい。

30

40

【0017】

また、重金属処理剤の添加条件としては特に限定されず、これまで例えば重金属処理剤による飛灰処理に用いられてきた方法であればどのような方法でも用いることができる。具体的には、本発明における洗浄後のスラッジまたは土壌に所定量の重金属処理剤を添加した後、通常知られている混練機（ニーダー、ミックスマラー、振動混合機）等を用いて、室温で数分間の混練処理を行う方法を例示でき、この操作によりスラッジまたは土壌中の水銀は重金属処理剤と反応して無害化処理がなされる。また、無害化処理をより完全に行なうために必要に応じて混練後に養生を行なってもよい。

50

【0018】

以上の操作により、スラッジまたは土壌中の水銀は重金属処理剤により無害化処理される。無害化処理された水銀は、重金属処理剤の働きのため、溶出液のpHが弱酸性からアルカリ性までの広い範囲において溶出が抑制される。

【0019】

実施例

以下、実施例において本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例における各測定方法は以下の通りである。

【0020】

スラッジの主成分の分析：日本電子株式会社製エネルギー分散型蛍光X線（JSX-3200）を用い、元素としての含有率（wt%）を求めた。 10

【0021】

スラッジ中の微量有害重金属の分析：底質調査方法（昭和63年9月8日環水管第127号）に従い、元素としての含有量（mg/kg）を求めた。

【0022】

スラッジおよび処理後のスラッジからの溶出成分の分析：産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（昭和48年2月17日環境庁告示第13号試験）に従い、溶出液中に含まれる元素の含有量（mg/L）を求めた。

【実施例1】

【0023】

地熱発電所の冷却塔で生成したスラッジの組成分析を行なった結果、主成分はSi：18.4wt%、Ca：11.4wt%、Al：8.9wt%、であり、また硫黄元素を7.9wt%含有していることが判明した。また、スラッジ中の微量有害重金属の分析を行なったところ、水銀が52mg/kg、セレンが150mg/kg、鉛が500mg/kg含まれていることが判明した。このスラッジ50gを1000mlのポリエチレン製容器にいれ、さらに、水500gを加え、30分振盪を行ない水洗した。水洗終了後、スラッジと水洗液の分離を行なうため、高分子凝集剤（オルガノ株式会社製、商品名オルフロックAP-1）をスラッジに対し5ppm添加混合した。デカンテーションにより水洗液を分離した後、スラッジの一部をサンプリングし、組成分析を行なった。その結果、スラッジ中の硫黄元素の量は4.7wt%であった。水洗後のスラッジに、ジチオカルバミン酸ナトリウムを主成分として含有する有機キレート系重金属処理剤（東ソー株式会社製、商品名TS-500）を4%添加、混練し、無害化処理を行なった。無害化処理後のスラッジからの溶出成分の分析結果を表1に示した。 30

【実施例2】

【0024】

実施例1で用いたスラッジに対し実施例1と同様の水洗操作を2回実施した。水洗後のスラッジ中の硫黄元素の量は4.6wt%であった。水洗後のスラッジに実施例1と同様の無害化処理を行なった。無害化処理後のスラッジからの溶出成分の分析結果を表1に示した。

【比較例1】

【0025】

実施例1で用いたスラッジについて、何も処理を行わずに溶出成分の分析を行なった。その結果を表1に示した。

【比較例2】

【0026】

実施例1で用いたスラッジに加湿水10wt%と有機キレート系重金属処理剤（東ソー株式会社製、商品名TS-500）を4wt%添加、混練し、無害化処理を行なった。処理後のスラッジからの溶出成分の分析結果を表1に示した。

【比較例3】

【0027】

実施例 1 で用いたスラッジに対し実施例 1 と同様の水洗操作を 2 回実施した。水洗後のスラッジについて何も処理を行わずに溶出成分の分析を行なった。その結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

	液 p H	溶出量 (m g / L)					
		H g	C d	P b	C r ⁶⁺	A s	S e
実施例 1	12.4	0.0037	<0.01	<0.05	<0.01	0.01	0.08
実施例 2	12.4	<0.0005	<0.01	<0.05	<0.01	0.01	0.08
比較例 1	12.3	0.0069	<0.01	0.19	<0.01	0.01	0.07
比較例 2	12.2	0.029	<0.01	<0.05	<0.01	0.04	0.09
比較例 3	12.5	0.0060	<0.01	<0.05	<0.01	0.01	0.07
溶出基準値 (m g / L)		0.005 以下	0.3 以下	0.3 以下	1.5 以下	0.3 以下	0.3 以下

10

実施例 1 の結果、スラッジからの有害な重金属類の溶出量はすべて基準値以下であり、水洗を行なうことにより重金属処理剤による無害化処理が行なわれていることがわかる。また、実施例 1 と実施例 2 の比較より、水洗が良好であるほど重金属処理剤による無害化処理が行なわれやすいことがわかる。比較例 1 の結果より、無害化処理を行なわなかった場合のスラッジからは、水銀が基準値 (0 . 0 0 5 0 m g / L) 以上溶出するとともに、基準値以下であるが鉛の溶出が見られることがわかる。また、比較例 2 の結果より、硫黄元素を大量に含んだスラッジを直接重金属処理剤で処理しようとしても水銀の無害化処理が困難であることがわかる。さらに、比較例 3 の結果よりこのスラッジは、水洗を 2 回行なっても水銀の溶出量が基準値以上であり、水洗操作だけによる完全な無害化処理は困難であることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 9 】

本発明は、地熱発電所や温泉等で発生する水銀化合物を含有するスラッジまたは土壌を無害化処理することができ、極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード(参考)
	A 6 2 D	3/00	6 6 4
	B 0 9 B	3/00	3 0 4 K
	B 0 9 B	5/00	S

(72)発明者 船越 肇

山口県周南市川崎二丁目14-2

(72)発明者 長嶺 利登

山口県周南市大字下上1461番地-15

(72)発明者 松井 明男

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

(72)発明者 宮澤 元治

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

(72)発明者 池田 浩一

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

Fターム(参考) 2E191 BA02 BB01 BB02 BC05

4D004 AA41 AB03 CA34 CA40 CC03 CC06

4D059 AA11 AA12 AA13 AA14 BH00 BK30 DA70 DB09