(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5063885号
(P5063885)

(45)発行日　平成24年10月31日(2012.10.31)　(24)登録日　平成24年8月17日(2012.8.17)

(51)Int.Cl.		F I		
C22B 13/00	(2006.01)	C22B	13/00	101
B09B 3/00	(2006.01)	B09B	3/00	304G
B01D 53/50	(2006.01)	B01D	53/34	125E
B01D 53/77	(2006.01)	C02F	11/00	ZABJ
C02F 11/00	(2006.01)	B03D	1/02	A

請求項の数 6　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2005-312613 (P2005-312613)
(22)出願日　平成17年10月27日 (2005.10.27)
(65)公開番号　特開2007-119830 (P2007-119830A)
(43)公開日　平成19年5月17日 (2007.5.17)
審査請求日　平成19年11月21日 (2007.11.21)

(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　100106563
弁理士　中井　潤
(72)発明者　齋藤　紳一郎
埼玉県熊谷市三ヶ尻５３７８　太平洋セメント株式会社技術部内
(72)発明者　佐田　益男
埼玉県熊谷市三ヶ尻５３７８　太平洋セメント株式会社技術部内

審査官　河口　展明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛回収装置及び方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストを、ＳＯｘを含む排ガスと反応させながら水に溶解させる溶解反応槽と、
該溶解反応槽の前段に、前記溶解反応槽からのスラリーと、該ＳＯｘを含む排ガスとを並流で反応させる第１の竪型スクラバーと、
前記溶解反応槽の後段に、前記溶解反応槽の脱気ガスの除塵及びミストの除去を行う第２の竪型スクラバーと、
前記溶解反応槽から排出されたスラリーから鉛を回収する浮選機とを備えることを特徴とする鉛回収装置。
【請求項２】
前記ＳＯｘを含む排ガスとして、セメントキルン、塩素バイパス、発電ボイラ又は焼却炉の排ガスからＳＯｘを濃縮したガスを、前記溶解反応槽に供給するＳＯｘ吸着塔及びＳＯｘ脱離塔を備えることを特徴とする請求項１に記載の鉛回収装置。
【請求項３】
前記第１又は／及び第２の竪型スクラバーは、ミキシング型スクラバーであることを特徴とする請求項１又は２に記載の鉛回収装置。
【請求項４】
セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストを、ＳＯｘを含む排ガスと反応させながら水に溶解させ、

溶解後得られたスラリーから浮選操作を介し、該スラリーから鉛を分離して石膏を前記スラリーに残すか、前記スラリーから石膏を分離して鉛を前記スラリーに残すかのいずれかを行うことを特徴とする鉛回収方法。

【請求項５】

前記スラリーのｐＨが３以上、７以下になるように、前記ＳＯｘを含む排ガスの量を制御することを特徴とする請求項４に記載の鉛回収方法。

【請求項６】

前記ＳＯｘを含む排ガスは、セメントキルン、塩素バイパス、発電ボイラ又は焼却炉の排ガスからＳＯｘを濃縮して得られたガスであることを特徴とする請求項４又は５に記載の鉛回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、鉛回収装置及び方法に関し、特に、セメントキルンから排出されたダスト、又は、セメントキルンに付設される塩素バイパスによって回収された塩素バイパスダストから鉛を回収する装置及び方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、セメント製造設備におけるプレヒーターの閉塞等の問題を引き起こす原因となる塩素等を除去するため、セメントキルンのキルン尻から最下段サイクロンに至るまでのキルン排ガス流路より燃焼ガスの一部を抽気して塩素の除去等を行う塩素バイパスが用いられている。この塩素バイパスでは、抽気した排ガスを冷却して生成したダストの微粉側に塩素が偏在しているため、ダストを分級機によって微粉と粗粉とに分離し、粗粉をセメントキルン系に戻すとともに、分離された塩化カリウム等を含む微粉（塩素バイパスダスト）を回収してセメント粉砕ミル系に添加していた。

【０００３】

ところが、近年、廃棄物のセメント原料化又は燃料化によるリサイクルが推進され、廃棄物の処理量が増加するに従い、セメントキルンに持ち込まれる有害な鉛の量も増加し、セメント中の鉛濃度が管理基準値を上回るおそれもある。また、塩素バイパスダストのみならず、セメントキルンから排出され、後段の集塵装置等で捕集されるダスト中の鉛濃度も高くなる傾向にあるため、これらのダストから鉛を回収する方法が求められている。

【０００４】

そこで、例えば、特許文献１には、廃棄物中の塩素分及び鉛分を効果的に分離除去するため、廃棄物の水洗工程と、ろ別した固形分のアルカリ溶出工程と、このろ液から鉛を沈殿させて分離する脱鉛工程と、脱鉛したろ液からカルシウムを沈殿させて分離する脱カルシウム工程と、このろ液を加熱して塩化物を析出させて分離回収する塩分回収工程とを有する廃棄物の処理方法が記載されている。

【０００５】

また、特許文献２には、セメントキルン抽気ダストの脱塩素水洗液に含まれるセレン及び重金属を水質汚濁防止法にかかる排水基準値以下の０．１ｍｇ／ｌ以下に処理するため、セメントキルン抽気ダストに水を加えてスラリー化した後、固液分離し、ｐＨ調整、重金属除去用キレート剤、高分子凝集剤等を添加するセメントキルン抽気ダストの処理方法が記載されている。

【０００６】

さらに、特許文献３には、廃棄物に含まれる鉛等の回収効果に優れた処理方法を提供するため、重金属を含む廃棄物を水洗処理したろ液に、硫酸、塩酸、硝酸又は炭酸ガスを加えてろ液中の重金属を水酸化物、硫酸塩又は炭酸塩として沈殿させ、沈殿スラッジをアルカリ浸出して重金属を溶出させ、そのろ液を中和乃至硫化処理し、ろ液中の鉛等の重金属を沈殿させて回収する方法が開示されている。

【０００７】

【特許文献１】特開２００３－１２１８号公報
【特許文献２】特開２００５－１０３４７６号公報
【特許文献３】特開２００２－１１４２９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかし、上記特許文献１に記載の廃棄物処理方法では、塩素バイパスダスト等の廃棄物の水洗工程を経て、硫化鉛を析出させてろ過するため、ろ過設備、及び硫化鉛の沈殿設備を必要とし、設備コスト及び運転コストが高くなるという問題があった。
【０００９】
また、上記特許文献２及び３に記載の重金属を沈殿させて回収する方法では、高価なキレート剤、薬剤を添加するため、運転コストが高騰するという問題があった。
【００１０】
そこで、本発明は、上記従来の技術における問題点に鑑みてなされたものであって、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストから鉛を回収するにあたって、設備コスト及び運転コストを低く抑えることのできる装置及び方法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】
【００１１】
上記目的を達成するため、本発明は、鉛回収装置であって、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストを、ＳＯｘを含む排ガスと反応させながら水に溶解させる溶解反応槽と、該溶解反応槽の前段に、前記溶解反応槽からのスラリーと、該ＳＯｘを含む排ガスとを並流で反応させる第１の竪型スクラバーと、前記溶解反応槽の後段に、前記溶解反応槽の脱気ガスの除塵及びミストの除去を行う第２の竪型スクラバーと、前記溶解反応槽から排出されたスラリーから鉛を回収する浮選機とを備えることを特徴とする。
【００１２】
そして、本発明によれば、溶解反応槽において、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストに含まれるカルシウム分を、ガスに含まれるＳＯｘと反応させて石膏として回収することによって除去することができるため、浮選機において鉛を回収する際に高濃度の鉛ケークを得ることができる。これによって、カルシウム分の除去に硫酸等の高価な薬剤を用いる必要がなく、設備コスト及び運転コストを低く抑えながら、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストから効率よく鉛を回収することができる。
【００１３】
前記鉛回収装置において、前記ＳＯｘを含む排ガスとして、セメントキルン、塩素バイパス、発電ボイラ又は焼却炉の排ガスからＳＯｘを濃縮したガスを、前記溶解反応槽に供給するＳＯｘ吸着塔及びＳＯｘ脱離塔を備えることができる。これによって、セメントキルンダスト等からの鉛の回収と、セメントキルン等の排ガスの脱硫を同時に行うことができる。
【００１５】
また、前記第１又は／及び第２の竪型スクラバーを、ミキシング型スクラバーとすることができる。ミキシング型スクラバー等の高効率のスクラバーを用いることにより、セメントキルンダスト等と、ＳＯｘを含む排ガスとの反応を促進し、カルシウム分の除去効率を高め、ひいては硫化鉛回収効率を高めることができる。
【００１６】
さらに、本発明は、鉛回収方法であって、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストを、ＳＯｘを含む排ガスと反応させながら水に溶解させ、溶解後得られたスラリーから浮選操作を介し、該スラリーから鉛を分離して石膏を前記スラリーに残すか、前記スラリーから石膏を分離して鉛を前記スラリーに残すかのいずれかを行うことを特徴とする。これによって、上述のように、カルシウム分の除去に硫酸等の高価な薬剤を用いる必要がなく、運転コストを低く抑えながら、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストから鉛を効率よく回収することができる。

【００１７】
前記鉛回収方法において、前記スラリーのｐＨが３以上、７以下になるように、前記ＳＯｘを含む排ガスの量を制御することができる。スラリーのｐＨを、３以上、７以下とすることにより、スラリーの流路におけるスケールトラブルを防止するとともに、後段の浮選操作において、ｐＨが高い環境下では機能しない浮選剤も確実に機能させることができる。
【００１８】
前記鉛回収方法において、前記ＳＯｘを含む排ガスを、セメントキルン、塩素バイパス、発電ボイラ又は焼却炉の排ガスからＳＯｘを濃縮して得られたガスとすることができる。これによって、セメントキルンダスト等からの鉛の回収と、セメントキルン等の排ガスの脱硫を同時に行うことができる。
【発明の効果】
【００１９】
以上のように、本発明によれば、セメントキルンダスト又は塩素バイパスダストから鉛を回収するにあたって、設備コスト及び運転コストを低く抑えることが可能となる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２０】
図１は、本発明にかかる鉛回収装置の一実施の形態を示し、この鉛回収装置１は、大別して、セメントキルン排ガス（ 以下「排ガス」と略称する） からＳＯｘを濃縮するためのＳＯｘ吸着塔２及びＳＯｘ脱離塔３と、ダストタンク９に貯蔵されたセメントキルンダスト又は塩素バイパスダスト（ 以下「ダスト」という） を、ＳＯｘガスと反応させながら水に溶解させる溶解反応槽７と、溶解反応槽７における反応で発生した石膏の粒子を大径化するための熟成槽１２と、冷却器１４で冷却されたスラリーを硫化剤及び浮選剤と反応させる薬剤反応槽１５と、スラリーから鉛と石膏を回収するための浮選機１９と、浮選機１９のフロスから鉛ケークを回収するフィルタプレス２０と、浮選機１９のテールを石膏ケークと塩水に固液分離する固液分離器２１等で構成される。
【００２１】
ＳＯｘ吸着塔２及びＳＯｘ脱離塔３は、活性炭等の吸着剤を用いて排ガスからＳＯｘを濃縮するために備えられる。また、濃縮されたＳＯｘをスクラバー６に供給するため、ＳＯｘ脱離塔３の後段にルーツブロワ４が配置される。
【００２２】
溶解反応槽７は、円筒状の本体に撹拌羽根を備え、天井部に２基の竪型のスクラバー６、８が配置されるとともに、溶解反応槽７とスクラバー６との間でスラリーを循環させるためのポンプ５が付設される。スクラバー６は、溶解反応槽７の前段に配置され、溶解反応槽７からのスラリーと、ルーツブロワ４によって供給されたＳＯｘとを並流で反応させる。また、スクラバー８は、溶解反応槽７の後段に配置され、溶解反応槽７の脱気ガスの除塵及びミストの除去を行う。溶解反応槽７の後段には、溶解反応槽７から排出されたスラリーを熟成槽１２に送るためのポンプ１１が配置される。溶解反応槽７に供給するダストを一時的に貯蔵するため、ダストタンク９が配置され、スクラバー８からの排気を大気に放出するため、排気ファン１０が配置される。
【００２３】
上記スクラバー６、８には、例えば、ミキシング型スクラバー（株式会社ミューカンパニーリミテッド製ミュースクラバー等）を用いることができる。尚、ミキシング型スクラバーとは、筒体内に、この筒体内を気体と液体が向流又は並流で移動していく過程で、この流れに旋回を与える案内羽根を複数配置したことを特徴とし、気体と液体とを接触させ、反応及びダストの捕集等を行わせる装置である。好ましくは、気体と液体とを並流とし、この流れに右旋回を与える案内羽根と、左旋回を与える案内羽根とを交互に配置する。
【００２４】
熟成槽１２は、円筒状の本体に撹拌羽根を備え、溶解反応槽７においてダストとＳＯｘ

との反応で発生した石膏の粒子を大径化し、後段の浮選機１９での分離効率を高めるために設けられる。熟成槽１２の後段には、熟成槽１２から排出されたスラリーを冷却器１４に送るためのポンプ１３が配置される。冷却器１４は、熟成槽１２からのスラリーを冷却するために備えられ、スラリーを浮選に適した５０℃以下に冷却する。

【００２５】

薬剤反応槽１５は、複数の円筒状の本体に撹拌羽根を備え、冷却器１４からのスラリーに硫化剤と、浮選剤とを添加して反応させるために備えられる。

【００２６】

浮選機１９は、薬剤反応槽１５からのスラリーを、鉛を含むフロスと、石膏を含むテール側スラリーとに分離するために備えられ、浮選機１９の後段には、浮選機１９からの鉛を含むフロスを固液分離して硫化鉛を含むケークを得るためのフィルタプレス２０と、浮選機１９からのスラリーを固液分離して石膏ケークと塩水とを得るための固液分離器２１が設けられる。

【００２７】

次に、上記構成を有する鉛回収装置１の動作について、図１を参照しながら説明する。

【００２８】

排ガスは、ＳＯｘ吸着塔２に導入され、ＳＯｘが吸着剤に吸着された後、ＳＯｘ脱離塔３においてＳＯｘが離脱し、濃縮されたＳＯｘガスがルーツブロワ４を介してスクラバー６に導入される。

【００２９】

一方、ダストタンク９からダストが溶解反応槽７に供給され、溶解反応槽７において水に溶解し、スラリーとなってポンプ５を介してスクラバー６に導入され、スクラバー６と溶解反応槽７との間を循環する。スクラバー６において、スラリーとＳＯｘガスが反応し、SO_2は、ダスト中のＣａＯが水と反応して生じたＣａ（ＯＨ）$_2$と反応し、

$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

$SO_2+ Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3 \cdot 1/2H_2O+1/2H_2O$

$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O+1/2O_2+3/2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$

によって石膏を生ずる。

【００３０】

ここで、スクラバー６、溶解反応槽７等、循環スラリーの流路におけるスケールトラブルを防止するため、溶解反応槽７内の循環液のｐＨを３以上、７以下に制御する。

【００３１】

溶解反応槽７の排ガスは、スクラバー８で除塵されるとともに、排ガスに含まれるミストが除去された後、排気ファン１０によって大気に放出される。

【００３２】

溶解反応槽７からのスラリーは、ポンプ１１を経て熟成槽１２に供給され、上述の反応で生じた石膏粒子の大径化が行われた後、ポンプ１３を経て冷却器１４に送られ、浮選に適した５０℃以下に冷却される。

【００３３】

冷却器１４からのスラリーは、薬剤反応槽１５に供給される。また、薬剤反応槽１５には、ポンプ１６を介して水硫化ソーダ（ＮａＳＨ）が添加される。水硫化ソーダを添加するのは、スラリーに含まれる塩化鉛等を硫化して硫化物として沈殿させるためである。この硫化によって硫化鉛（ＰｂＳ）が生ずる。ここで、低ｐＨで分解しやすいＮａＳＨの分解防止と、後述する浮選剤の性能維持のためにも、上述のように、溶解反応槽７内の循環液のｐＨを３以上、７以下の範囲になるように制御する必要がある。

【００３４】

さらに、薬剤反応槽１５には、ポンプ１７を介して浮選剤を添加する。浮選剤には、ザンセート基（Ｒ－Ｏ－Ca_2Na）、ジオカルバミン酸基（Ｒ－ＮＨ－CS_2Na）、又はチオール基（－ＳＨ）等を有する有機化合物重金属捕集剤等を用いることができる。この場合、アルカリ性領域で捕集剤の処理効果が悪化するが、本発明では、上述のように、循

環液槽のｐＨを３以上、７以下に維持しているので問題はない。

【００３５】

薬剤反応槽１５からのスラリーは、浮選機１９に供給される。浮選機１９には、ポンプ１８を介して起泡剤を供給する。起泡剤には、ＭＩＢＣ（Methyl Isobutyl Carbinol)等を用いることができる。浮選機１９には、さらに、空気が供給され、スラリーは、浮選操作によって、鉛を含むフロスと、石膏を含むテール側スラリーとに分離される。

【００３６】

鉛を含むフロスは、フィルタプレス２０に供給され、硫化鉛を含むケークと、水とに分離される。硫化鉛を含むケークは、山元に還元されるなどして再利用され、分離水は、薬剤反応槽１５に戻して浮選工程で再利用することができる。

【００３７】

一方、浮選機１９からの石膏を含むテール側スラリーは、固液分離器２１において固液分離され、分離された塩水をセメント粉砕工程に添加することができる。尚、分離された塩水は、水処理後に下水又は海洋に放流してもよく、あるいは、塩回収工程で脱塩した後、得られた水を溶解反応槽７等に戻してもよい。

【００３８】

尚、上記実施の形態においては、鉛の硫化剤として水硫化ソーダを用いた場合について説明したが、水硫化ソーダの代わりに硫化ナトリウム（Na_2S）を用いることもできる。

【００３９】

また、上記実施の形態においては、浮選操作によって、薬剤反応槽１５から排出されたスラリーを、鉛を含むフロスと、石膏を含むテール側スラリーとに分離したが、これとは逆に、浮選剤を用いて石膏をフロスとして浮かせることも可能である。しかし、その場合には、起泡剤が石膏側に入るため、より多量の起泡剤が必要になるとともに、石膏をセメントミルに添加する場合には、起泡剤がセメントの硬化に悪影響を与えることが懸念されるため、上記実施の形態で示した方法がより好ましい。

【００４０】

さらに、上記実施の形態においては、ＳＯｘを含む排ガスとしてセメントキルン排ガスからＳＯｘを濃縮したガスを用いる場合について説明したが、塩素バイパス、発電ボイラ又は焼却炉の排ガスからＳＯｘを濃縮してもよい。

【図面の簡単な説明】

【００４１】

【図１】本発明にかかる鉛回収装置の一実施の形態を示すフローチャートである。

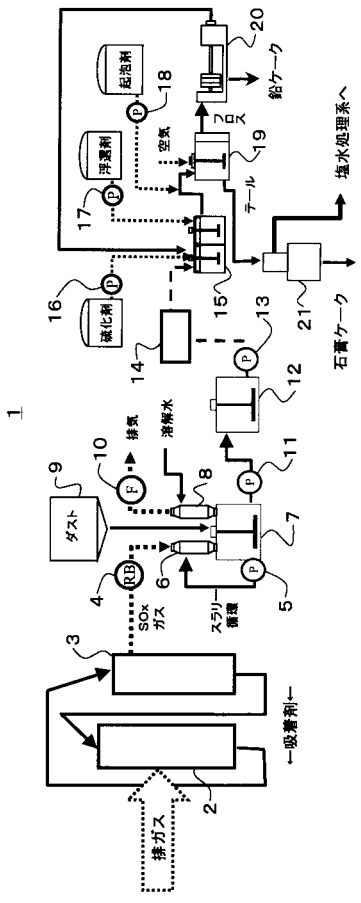
【符号の説明】

【００４２】

１　鉛回収装置
２　ＳＯｘ吸着塔
３　ＳＯｘ脱離塔
４　ルーツブロワ
５　ポンプ
６　スクラバー
７　溶解反応槽
８　スクラバー
９　ダストタンク
１０　排気ファン
１１　ポンプ
１２　熟成槽
１３　ポンプ
１４　冷却器
１５　薬剤反応槽

１６　ポンプ
１７　ポンプ
１８　ポンプ
１９　浮選機
２０　フィルタプレス
２１　固液分離器

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
B03D	*1/02*	*(2006.01)*	B03D	1/02	C
B03D	*1/001*	*(2006.01)*	B03D	1/10	
B03D	*1/10*	*(2006.01)*	C04B	7/60	
C04B	*7/60*	*(2006.01)*	C22B	7/02	B
C22B	*7/02*	*(2006.01)*	C22B	3/00	S
C22B	*3/44*	*(2006.01)*	F27D	17/00	104A
F27D	*17/00*	*(2006.01)*			

(56)参考文献 特開２００５－２７９４４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０９５８８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３３５３４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２２６２４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４７６２４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－００２１４３（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２３６５０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ２２Ｂ	１／００－６１／００
Ｂ０９Ｂ	３／００
Ｂ０３Ｄ	１／００１
Ｂ０３Ｄ	１／０２
Ｂ０３Ｄ	１／１０
Ｃ０２Ｆ	１１／００
Ｃ０４Ｂ	７／６０
Ｆ２７Ｄ	１７／００