

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3986397号

(P3986397)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B09B 3/00 (2006.01)

B09B 3/00 304G

B09C 1/02 (2006.01)

B09B 3/00 304K

B09C 1/08 (2006.01)

B09B 3/00 303L

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-257220 (P2002-257220)
 (22) 出願日 平成14年9月3日(2002. 9. 3)
 (65) 公開番号 特開2004-89926 (P2004-89926A)
 (43) 公開日 平成16年3月25日(2004. 3. 25)
 審査請求日 平成17年3月16日(2005. 3. 16)

(73) 特許権者 000001052
 株式会社クボタ
 大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号
 (74) 代理人 100068087
 弁理士 森本 義弘
 (72) 発明者 小出 典宏
 大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号 株式会社クボタ内
 (72) 発明者 野邑 尚史
 東京都中央区日本橋室町3丁目1番3号
 株式会社クボタ 東京本社内

審査官 金 公彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属類含有灰の不溶化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重金属類含有灰に2価鉄化合物として硫酸第一鉄の溶液を添加して混練した後に第1加熱処理し、その後、重金属類含有灰にチオ硫酸化合物としてチオ硫酸ナトリウムの溶液を添加して混練した後に第2加熱処理するものであって、

重金属類含有灰に対する硫酸第一鉄の添加率を硫酸第一無水物として0.5～5.0重量%とし、第1加熱処理として200～400℃に加熱し、

重金属類含有灰に対するチオ硫酸ナトリウムの添加率をチオ硫酸ナトリウム無水物として硫酸第一無水物の添加率の1/10～等倍とし、第2加熱処理として55～200℃に加熱することを特徴とする重金属類含有灰の不溶化方法。

10

【請求項2】

重金属類含有灰に含まれる重金属類がヒ素、セレン、カドミウムであることを特徴とする請求項1に記載の重金属類含有灰の不溶化方法。

【請求項3】

重金属類含有灰を加熱処理した後にアルカリ土類金属化合物として消石灰を3重量%以下の添加率で添加することを特徴とする請求項1または2に記載の重金属類含有灰の不溶化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は重金属類含有灰の不溶化方法に関し、ヒ素、セレンを含む重金属類を含有する汚染土壌、下水汚泥焼却灰、都市ゴミ焼却灰等から溶出する重金属類を土壌環境基準値以下に抑える技術に係るものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、土壌環境基準を満たすように下水汚泥焼却灰における重金属類（特にヒ素、セレン）の溶出を防止する技術として、溶融、焼成、消石灰の添加等があり、鉄化合物の溶液を添加して混練した後、所定期間放置し、その後加熱処理する方法もある。また、都市ゴミや各種産業廃棄物及び下水し尿処理汚泥の焼却灰に含有されたヒ素を不溶化する方法として、灰に2価鉄化合物を添加し、混練処理することでヒ素を固定化し、不溶化化するものがある（例えば特許文献1参照）。また、灰に第一鉄塩を添加し、混練することにより、あるいは重金属固定剤を添加、混練することにより、セレン含有灰からのセレンおよび他の重金属類の溶出を防止するものがある（例えば特許文献2参照）。 10

【0003】

【特許文献1】

特開平10-128275号公報

【0004】

【特許文献2】

特開2001-246348

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、溶融や焼成では焼却灰を1000℃以上に加熱するため、燃料費が高くなる。消石灰を添加する方法は、ヒ素とセレンのアルカリ土類金属との塩（ヒ酸カルシウムやセレン酸カルシウム等）がアルカリ性側で溶解度が低くなる特性を利用してヒ素とセレンの溶出を抑制するものである。この方法では現行の環告46号法による溶出試験では溶出基準を満足するが、酸性条件下や酸性溶液による溶出試験（例、炭酸飽和法、炭酸連続法）ではヒ素とセレンの溶出を抑えられない。鉄化合物の溶液を添加して混練した後、所定期間放置し、その後加熱処理する方法では、環告46号法や酸性溶液による溶出試験でもヒ素とセレンの溶出を抑えられるが、性状の悪い焼却灰ではこの処理により新たにカドミウムが溶出してきてしまう。 30

【0006】

本発明は上記した課題を解決するものであり、環告46号法による溶出試験および酸性条件下において土壌環境基準値を満たすように、簡易に効率よく安いコストで重金属類含有灰中の重金属類を不溶化処理してその溶出を防止する重金属類含有灰の不溶化方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の重金属類含有灰の不溶化方法は、重金属類含有灰に2価鉄化合物として硫酸第一鉄の溶液を添加して混練した後に第1加熱処理し、その後、重金属類含有灰にチオ硫酸化合物としてチオ硫酸ナトリウムの溶液を添加して混練した後に第2加熱処理するものであって、重金属類含有灰に対する硫酸第一鉄の添加率を硫酸第一無水物として0.5～5.0重量%とし、第1加熱処理として200～400℃に加熱し、重金属類含有灰に対するチオ硫酸ナトリウムの添加率をチオ硫酸ナトリウム無水物として硫酸第一無水物の添加率の1/10～等倍とし、第2加熱処理として55～200℃に加熱するものである。 40

【0008】

上記した構成において、2価鉄化合物、3価鉄化合物は重金属類含有灰中の重金属類と難溶性化合物を形成する不溶化剤として作用し、チオ硫酸化合物は重金属類の溶出形態の化合物を難溶性形態にまで還元する還元剤として作用する。

【0009】

本発明の重金属類含有灰の不溶化方法は、重金属類含有灰に含まれる重金属類がヒ素、セレン、カドミウムである場合に特に有効である。例えば２価鉄化合物である硫酸第一鉄は加熱処理により３価の水酸化鉄に変わり、ヒ素やセレンの溶出形態であるヒ酸イオン、亜ヒ酸イオン、セレン酸イオン、亜セレン酸イオンを吸着して不溶化する。加熱処理により水分が除去されることで、水酸化鉄とそこに吸着された上記イオンとの結合が強固になり、特にセレンは加熱処理することによる不溶化効果が大きい。第１加熱処理の加熱温度は２００～４００℃が有効である。

【００１０】

硫酸第一鉄を添加して加熱処理することで重金属類含有灰中のカドミウムは易溶性の硫酸カドミウムに変化するが、チオ硫酸化合物の溶液を添加してその後に加熱処理することで、硫酸カドミウムが難溶性の亜硫酸カドミウムや硫化カドミウムに還元され、カドミウムの溶出を抑えることができる。第２加熱処理の加熱温度は５５～２００℃が有効である。

10

【００１１】

この処理ではヒ素、セレン等の重金属類を酸性～中性の範囲で溶出抑制できるが、アルカリ条件下ではヒ素とセレンの溶出が起こる場合がある。この場合、本処理後にアルカリ土類金属化合物を添加することにより、酸性からアルカリ性の幅広いｐＨ範囲でヒ素とセレンを不溶化できる。

【００１２】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の適用対象はヒ素、セレンを含む重金属類を含有する汚染土壌、下水汚泥焼却灰、都市ゴミ焼却灰であるが、本実施の形態においては下水汚泥焼却灰を例に説明する。

20

【００１３】

下水汚泥焼却灰に不溶化剤として２価鉄化合物、３価鉄化合物の溶液を添加して混練した後に２００～４００℃で第１加熱処理する。たとえば、硫酸第一鉄は加熱処理により３価の水酸化鉄に変わり、ヒ素やセレンの溶出形態であるヒ酸イオン、亜ヒ酸イオン、セレン酸イオン、亜セレン酸イオンを吸着して不溶化する。

【００１４】

加熱処理により水分が除去されることで、水酸化鉄とそこに吸着された上記イオンとの結合が強固になり、特にセレンは加熱処理することによる不溶化効果が大きい。

30

【００１５】

硫酸第一鉄の溶液の添加率は焼却灰に対して３０％程度が適当である。溶液の添加率が少なすぎると均一な混練が難しくなり、多すぎるとその後の加熱・乾燥処理にコストがかかる。硫酸第一鉄の添加率は、焼却灰の性状にもよるが、無水物試薬として０．５重量％以上が効果的で、より効果の高い範囲は１．０～５．０重量％の範囲が好ましい。添加率が低すぎるとヒ素、セレンが十分に不溶化されず、添加率が多すぎるとコスト的に不利となる。加熱処理は２００～４００℃の範囲が効果的である。

【００１６】

次に、焼却灰に還元剤としてチオ硫酸化合物の溶液を添加して混練した後に５５～２００℃で第２加熱処理する。

40

硫酸第一鉄を添加して加熱処理することで焼却灰中のカドミウムは易溶性の硫酸カドミウムに変化するが、チオ硫酸化合物の溶液を添加してその後に加熱処理することで、硫酸カドミウムが難溶性の亜硫酸カドミウムや硫化カドミウムに変化し、カドミウムの溶出を抑えることができる。

【００１７】

チオ硫酸化合物の添加は、硫酸第一鉄と同様に、焼却灰に対し３０％程度の添加率が適当である。チオ硫酸化合物としてチオ硫酸ナトリウムを添加する場合、その添加率はチオ硫酸ナトリウム無水物として硫酸第一鉄無水物添加率の１／１０～等倍が効果的で、より効果の高い範囲は硫酸第一鉄無水物添加率の１／５～３／４倍である。添加率が多すぎても少なすぎても新たなカドミウムの溶出を抑えられない場合がある。

50

【0018】

加熱処理は55～200℃の範囲が効果的であり、温度が低いと加熱処理に時間がかかって非効率となり、温度が高すぎるとチオ硫酸化合物によるカドミウムの溶出効果がなくなる。

【0019】

加熱処理後にアルカリ土類金属化合物を添加する。アルカリ土類金属としては消石灰、生石灰、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムなどが使用できるが、価格や汎用性から消石灰が好ましい。

【0020】

【表1】

実施例 No.	焼却灰	硫酸第一鉄 添加率 %	加熱 温度 ℃	チオ硫酸Na 添加率 %	加熱 温度 ℃	溶出試験結果（報告46号）		
						A s mg/L	S e mg/L	C d mg/L
原灰	A	—	—	—	—	0.27	0.45	<0.01
1		0.6	400	200	<0.01	<0.01	<0.01	
2					<0.01	<0.01	<0.01	
3					<0.01	<0.01	<0.01	
4		1.9	400	非加熱	<0.01	<0.01	<0.01	
5					55	<0.01	<0.01	
6					100	0.05	<0.01	
7		1.0	400	400	<0.01	0.01	0.04	
8				<0.01	<0.01	<0.01		
9				<0.01	<0.01	<0.01		
10		0.6	200	200	<0.01	<0.01	<0.01	
11	<0.01				<0.01	<0.01		
原灰	0.01				<0.01	<0.01		
12	B	—	—	—	0.52	0.92	<0.01	
		1.9	400	0.6	200	<0.01	<0.01	<0.01
原灰	C	—	—	—	0.30	0.03	<0.01	
13		1.1	400	0.4	200	<0.01	<0.01	<0.01
原灰	D	—	—	—	0.14	0.21	<0.01	
		1.1	400	0.4	200	<0.01	<0.01	<0.01
14								

表1は本処理により焼却灰からのヒ素、セレン、カドミウムの溶出を土壤環境基準値以下に抑えることができることを示もので、ヒ素、セレン、カドミウム溶出抑制効果を示し、4種類の下水汚泥焼却灰（高分子系流動焼却灰）を対象に、硫酸第一鉄添加＋加熱処理＋チオ硫酸ナトリウム添加＋加熱処理を行った効果を示す。

10

20

30

40

50

【0021】

表1の硫酸第一鉄およびチオ硫酸ナトリウム添加率は夫々無水物としての添加率を示しており、加熱処理は55℃以外は全て1時間で加熱処理し、加熱温度55℃の場合は、十分に水分が蒸発するために18時間かけて加熱処理を行った。

【0022】

実施例1～10では、硫酸第一鉄添加率2.8%に固定して、硫酸第一鉄添加後の第1加熱処理の加熱温度、チオ硫酸ナトリウム添加率、チオ硫酸ナトリウム添加後の第2加熱処理の加熱温度を変えて影響を調べた。

【0023】

硫酸第一鉄添加後の第1加熱処理の加熱温度は200～400℃、チオ硫酸ナトリウム添加率は0.6～1.9%（硫酸第一鉄添加率の約1/5～3/4の割合）、チオ硫酸ナトリウム添加後の第2加熱処理の加熱温度は55～200℃の条件で、ヒ素、セレン、カドミウムの溶出量を0.01mg/L以下に抑えることができた。なお、チオ硫酸ナトリウム添加後の加熱を行わない場合、あるいは400℃で加熱処理を行う場合は、カドミウムの溶出が抑制できなかった。

【0024】

実施例11では、硫酸第一鉄とチオ硫酸ナトリウム添加の添加率をさらに下げて処理したが、この場合もヒ素、セレン、カドミウムの溶出を抑えることができた。実施例12では、実施例1～11で用いたA焼却灰よりもさらに性状の悪いB焼却灰を対象に処理を行ったが、硫酸第一鉄1.9%添加+400℃加熱+チオ硫酸ナトリウム0.6%添加+200℃加熱処理により、ヒ素、セレン、カドミウムの溶出を抑えることができた。

【0025】

実施例13, 14では実施例1～11で用いたA焼却灰よりも性状の良いC焼却灰を対象に処理を行ったが、焼却灰Aと焼却灰Bの場合よりもさらに低い薬剤添加率の硫酸第一鉄1.1%添加+400℃加熱+チオ硫酸ナトリウム0.4%添加+200℃加熱処理により、ヒ素、セレン、カドミウムの溶出を抑えることができた。

【0026】

【表2】

		環告46号	炭素 飽和法	炭素 連続法	土壤環境 基準値
A s	mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
S e	mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
C d	mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
P b	mg/L	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
T-H g	mg/L	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0005
T-C r	mg/L	<0.02	<0.02	<0.02	—
C r ⁶⁺	mg/L	<0.02	<0.02	<0.02	0.05

表2は本処理により、焼却灰からのヒ素、セレン等の重金属類の溶出を環告46号法でも酸性溶液による溶出試験（炭酸飽和法、炭酸連続法）でも、土壤環境基準値以下に抑えることができることを示すもので、表1で用いたA焼却灰に対し、硫酸第一鉄2.8%添加+400℃加熱+チオ硫酸ナトリウム1.0%添加+200℃加熱処理したものについて、環告46号法、炭酸飽和法、炭酸連続法の3種類の溶出試験方法により、ヒ素、セレンおよび土壤環境基準で定められている重金属類の溶出量を測定した。

【0027】

なお、炭酸飽和法および炭酸連続法はいずれも酸性溶液による溶出試験で、炭酸飽和法はpH4程度の炭酸飽和水を溶媒に用いて溶出試験を行う（溶出試験の最中は炭酸ガス吹き込みなし）のに対し、炭酸連続法は炭酸飽和水を溶媒に用い、さらに溶出試験の最中もp

Hを酸性に保つために炭酸ガスを吹き込み続ける溶出試験である。いずれの溶出試験でも、ヒ素、セレンを含む全ての重金属類の溶出は土壤環境基準を満たし、本処理により処理した灰が酸性条件下でも重金属類の溶出が抑制されることがわかる。

【0028】

【表3】

溶出抑制処理	消石灰 添加率	溶出試験結果（環告46号）			
		A s	S e	C d	p H
	%	mg/L	mg/L	mg/L	—
硫酸第一鉄2.8%+400℃加熱処理 +チオ硫酸Na1.0%添加+200℃加熱処理	0.0	<0.01	<0.01	<0.01	4.7
	1.0	<0.01	<0.01	<0.01	7.2
	3.0	<0.01	<0.01	<0.01	9.2

10

表3は加熱処理後に消石灰添加を組み合わせることで、酸性からアルカリ性の幅広いpH範囲でヒ素、セレン、カドミウムの溶出を土壤環境基準値以下に抑えることができることを示すものであり、表1で用いたA焼却灰を、硫酸第一鉄2.8%添加+400℃加熱+チオ硫酸ナトリウム1.0%添加+200℃加熱処理したものについて、さらに消石灰を添加した場合の灰について、環告46号法による溶出試験を行った結果を示すものである。

20

【0029】

消石灰添加率が上がるに従いpHはアルカリ側に変化したが、いずれの場合もヒ素、セレン、カドミウムの溶出量は土壤環境基準値の0.01mg/L以下であった。硫酸第一鉄添加+加熱+チオ硫酸ナトリウム添加+加熱処理に消石灰添加処理を組み合わせることで酸性～アルカリ性の幅広いpH範囲でヒ素、セレン、カドミウムの溶出が抑制できることがわかる。

【0030】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、焼却灰により鉄化合物（2価鉄化合物、3価鉄化合物）の溶液を添加して混練した後に第1加熱処理し、次にチオ硫酸化合物の溶液を添加して混練した後に第2加熱処理することにより、ヒ素、セレンの溶出を抑え、新たにカドミウム等の重金属の溶出も抑えられる。第2加熱処理後にアルカリ土類金属化合物を添加することにより、酸性からアルカリ性の幅広いpH範囲でヒ素とセレンを不溶化できる。本処理は薬剤を添加して加熱するだけであり、第1加熱処理の加熱温度が200～400℃、第2加熱処理の加熱温度が55～200℃と低く、焼却炉からの余熱等を利用することで燃料費を大幅に削減できることから、安価に不溶化処理できる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭57-045380 (JP, A)
特開昭56-024083 (JP, A)
特開平06-246253 (JP, A)
特開昭59-026180 (JP, A)
特開平07-060221 (JP, A)
特開昭58-178185 (JP, A)
特開2002-239522 (JP, A)
特開2001-121131 (JP, A)
特開2000-246229 (JP, A)
特開平11-114532 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09B 1/00- 5/00

A62D 1/00- 9/00