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

特許第4144931号
(P4144931)

(45)発行日　平成20年9月3日(2008.9.3)　(24)登録日　平成20年6月27日(2008.6.27)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F23G | 5/00 | (2006.01) | F23G | 5/00 | ZABB |
| B01J | 23/745 | (2006.01) | B01J | 23/74 | 301A |
| B09B | 3/00 | (2006.01) | B09B | 3/00 | 303M |
| | | | B09B | 3/00 | ZAB |

請求項の数 2　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-96811
(22)出願日　平成10年3月24日(1998.3.24)
(65)公開番号　特開平11-267507
(43)公開日　平成11年10月5日(1999.10.5)
審査請求日　平成13年9月5日(2001.9.5)
審判番号　不服2005-10292(P2005-10292/J1)
審判請求日　平成17年6月3日(2005.6.3)

特許法第３０条第１項適用　１９９７年１２月２６日発行の岡山読売新聞に掲載

(73)特許権者　000166443
戸田工業株式会社
広島県広島市南区的場町一丁目２番２１号
(73)特許権者　598083887
内海プラント株式会社
岡山県岡山市楢原５４２
(72)発明者　今井　知之
広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹工場内
(72)発明者　松井　敏樹
広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹工場内
(72)発明者　藤井　泰彦
広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ダイオキシン抑制用鉄化合物触媒及び該鉄化合物触媒を用いたごみの焼却方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リン含有量が０．０２ｗｔ％以下、硫黄含有量が０．０５ｗｔ％以下、ナトリウム含有量が０．０９ｗｔ％以下である平均粒径０．０１～２．０μｍの酸化鉄粉末又は含水酸化鉄粉末からなる鉄化合物触媒であって、該鉄化合物触媒を空気中、８００℃で１５分間熱処理して得られた酸化鉄粉末２．８×１０$^{-4}$ｍｏｌをパルス式触媒反応装置を用いて不活性ガス雰囲気中で６．１×１０$^{-7}$ｍｏｌの一酸化炭素と２５０℃の温度において、ＳＶ＝４２４００ｈ$^{-1}$の条件で瞬時に接触させた場合に、該一酸化炭素の１５％以上を二酸化炭素に転化できる活性を有することを特徴とする間欠運転型焼却炉によるごみの焼却時に発生するダイオキシン抑制用鉄化合物触媒。

【請求項２】

ごみの焼却にあたって、間欠運転型焼却炉の燃焼室又は再燃焼室に、単位時間当たりに燃焼させる乾燥ごみに対して請求項１記載の間欠運転型焼却炉によるごみの焼却時に発生するダイオキシン抑制用鉄化合物触媒０．０１～５．０重量％を気流搬送式で噴霧添加して燃焼ガスと接触させることを特徴とするごみの焼却方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉において、燃焼温度が低い条件下においてもごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解をさせることができ、立

ち上げ及び立ち下げ時における低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を、大規模な工事や設備投資を行うことなく抑制することができるダイオキシン抑制用鉄化合物触媒及びこれを用いたごみの焼却方法を提供する。

【０００２】

【従来の技術】

ごみの処分においては様々なごみの分別及び再利用等ができる有効資源の回収がなされた後、可燃ごみは通常、焼却処分が行われている。日本は世界的にみてもごみの焼却依存率が極めて高い国である。そのために用いられる焼却炉は一日の運転時間により４種類（機械化バッチ炉、固定バッチ炉、准連続炉、全連続炉）に分けられる。日本の焼却炉の約２４％が大規模な連続運転型で行われているが、多くの自治体、企業においては機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉によってごみの焼却処分が行われている。

【０００３】

この場合、連続運転式焼却炉においては焼却雰囲気、焼却温度ともに定常状態に達しており、高温での焼却を継続して行うことができるため、ごみを完全燃焼させることができるため塩素化合物をも加熱分解させることができ、塩素ガス、塩化水素ガスにはなるものの、猛毒のダイオキシンの発生は比較的少ない。ダイオキシンは自然界で分解されにくく、水や食物を通じて人体に入り、蓄積されていくため、その発癌性の大きさが問題視されている。

【０００４】

しかし、多くの間欠運転型焼却炉による焼却処分においては、一定量のごみが集積した場合、あるいは一定時間ごとに焼却炉の運転を行わざるを得ない場合がほとんどであって、このような場合には、焼却炉の立ち上げから安定な運転までに数時間かかり、ダイオキシンの発生しやすい低温燃焼が立ち上げごとに生じる場合がある。また、焼却炉の立ち下げにおいてもごみの一部は不完全燃焼を起こしてくすぶり続けるため、再立ち上げの際には、前日停止時と当日立ち上げ時の不完全燃焼による未燃焼物質が、炉の煙道や集塵機内部に残留しており、排ガス温度が２００℃以下でもダイオキシンが再合成され排ガス中に放出される、メモリーエフェクトが生じて、立ち上げ後、数時間にわたって起こっていることが指摘されている（河上，松沢，田中，第５回廃棄物学会研究会講演論文集，２６４（１９９４））。

【０００５】

現在、全国的に間欠運転型焼却炉によるダイオキシンの発生が社会問題化しており、厚生省においては今後、連続運転式施設に移行させる方針が出されている。さらに、’９７年（平成９年）１２月から施行された「大気汚染防止法」（’９７年１２月１日施行）により焼却炉からのダイオキシン発生規制値が制定され、今後５年間で規制値（焼却施設の規模に応じて、新設炉で０．１～５ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$、既設炉で１～１０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$）以下に達しない場合には廃棄処分とされることとなった。しかし、各自治体等も財政上の問題から既存の焼却炉の廃止をすると共に新たな焼却炉を建設することは困難であり、既存の焼却炉を生かして規制に対応するための方法が模索されている。

【０００６】

このため、機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉において、出来るだけ大がかりな炉の改造工事や設備投資をしないで、ごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解をさせることができ、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制することができるダイオキシン抑制用触媒及びこれを用いたごみの焼却方法が強く要求されている。

【０００７】

従来、猛毒のダイオキシンの吸収、分解についての先行技術としては、様々な報告がされているが、例えば、ごみ焼却炉から発生する排ガスを冷却後、ダイオキシン等の有害成分をセメントを含む吸着剤で吸着させ、集塵によりダストを吸着剤とともに分離回収、混練固化して処理する方法（特開平４－３７１７１４号公報）、酸化鉄等の触媒の存在下２００～５５０℃で加熱することにより少なくとも炭素原子５個以上を有するポリハロゲン化

芳香族化合物を分解する方法（特公平６－３８８６３号公報）、酸化鉄を含む触媒の存在下で３００～７００℃の温度で熱処理して排ガスからハロゲン化芳香族化合物等を除去又は減少させる方法（特開平２－２８０８１６号公報）が知られている。

【０００８】

また、あらかじめ廃棄物に酸化鉄等を混合しておき、焼却を行う焼却方法としては、可燃廃棄物をカルシウム化合物と酸化鉄粒子等との共存下で８５０℃以上の温度で燃焼させる可燃廃棄物の燃焼方法（特開平８－２７０９２４号公報）が知られている。

【０００９】

また、硫黄及びナトリウム含有量が所定量以下である含水酸化第二鉄粒子又は酸化鉄粒子と被焼却物とを燃焼炉内で共存させて燃焼させることを特徴とする焼却方法（特開平９－８９２２８号公報）が知られている。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉において、ごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解をさせることができ、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制することができる焼却用酸化鉄触媒及びごみの焼却方法が要求されているが、前出各公報記載の方法は未だ十分なものではなかった。

【００１１】

即ち、前出特開平４－３７１７１４号公報記載の方法は、バグフィルター部分で多孔質であるセメントの表面に発生したダイオキシン等を吸着させる方法であって、ダイオキシンが排ガス中からセメントに移っただけで、根本的な抑制ではなく、さらにダイオキシンを吸着したセメントの無害化処理が必要となる。

【００１２】

前出特公平６－３８８６３号公報記載の方法は、焼却炉で発生したフライアッシュを固定床中の酸化鉄、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム等の触媒によりポリハロゲン化シクロアルキル化合物、ポリハロゲン化芳香族化合物を分解するものであって、間欠運転型焼却炉の後段にこのようなフライアッシュの無害化設備を建設することは莫大な設備投資が必要となり実際上不可能に近い。

【００１３】

前出特開平８－２７０９２４号公報記載の方法は焼却物中に、あらかじめ酸化鉄を廃棄物に十分に混合しておくことが必要であるから簡易には行い難い。

【００１４】

前出特開平９－８９２２８号公報記載の方法における含水酸化鉄粒子又は酸化鉄粒子は、焼却炉の定常運転がされる高温下では十分な触媒活性を示すが、間欠運転型焼却炉における立ち上げ時の低温燃焼時には、後出比較例１に示す通り、２５０℃における一酸化炭素の二酸化炭素への転化率が低く、低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシン発生を抑制するには不十分なものであった。

【００１５】

そこで、本発明は、機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉において、ごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解をさせることができ、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制することができるダイオキシン抑制用鉄化合物触媒及びごみの焼却方法を提供することを技術的課題とする。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

前記技術的課題は以下の通りの本発明により達成できる。

【００１７】

即ち、本発明は、リン含有量が０．０２ｗｔ％以下、硫黄含有量が０．０５ｗｔ％以下、ナトリウム含有量が０．０９ｗｔ％以下である平均粒径０．０１～２．０μｍの酸化鉄粉

末又は含水酸化鉄粉末からなる鉄化合物触媒であって、該鉄化合物触媒を空気中、８００℃で１５分間熱処理を行って得られた酸化鉄粉末２．８×１０$^{-4}$ｍｏｌをパルス式触媒反応装置を用いて不活性ガス雰囲気中で６．１×１０$^{-7}$ｍｏｌの一酸化炭素と２５０℃の温度において、ＳＶ＝４２４００ｈ$^{-1}$の条件で瞬時に接触させた場合に、該一酸化炭素の１５％以上を二酸化炭素に転化させる活性を有することを特徴とする間欠運転型焼却炉によるごみの焼却時に発生するダイオキシン抑制用鉄化合物触媒である。

【００１８】

また、本発明は、ごみの焼却にあたって、間欠運転型焼却炉の燃焼室又は再燃焼室に、単位時間当たりに燃焼させる乾燥ごみに対して前記間欠運転型焼却炉によるごみの焼却時に発生するダイオキシン抑制用鉄化合物触媒０．０１～５．０重量％を気流搬送式で噴霧添加して燃焼ガスと接触させることを特徴とするごみの焼却方法である。

【００１９】

本発明の構成を詳しく説明すれば、次の通りである。

まず、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒について述べる。

【００２０】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、平均粒径が０．０１～２．０μｍ、好ましくは、０．０２～２．０μｍ、より好ましくは０．０２～１．０μｍである。０．０１μｍ未満の場合には、焼却炉への噴霧添加によって急激に焼結等が生じてかえって粒径が大きくなるため燃焼ガスとともに煙道へ移動せず、焼却炉の後段におけるダイオキシン発生の抑制が困難となる。２．０μｍを越える場合には、十分に焼却炉後段への移動が行われないためダイオキシン発生の抑制が困難となる。

【００２１】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、ＢＥＴ比表面積が０．２～２００ｍ$^2$／ｇ、好ましくは０．５～２００ｍ$^2$／ｇ、より好ましくは０．５～１００ｍ$^2$／ｇである。

【００２２】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、ゲータイト、アカゲナイト、レピドクロサイト等の含水酸化鉄粉末、ヘマタイト、マグヘマイト、マグネタイト等の酸化鉄粉末の１種又は２種以上からなる。

【００２３】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒を構成する酸化鉄粉末又は含水酸化鉄粉末の粉体形状は、粒状、球状、紡錘状、針状等のいずれであってもよい。

【００２４】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、リン含有量が０．０２重量％以下、好ましくは０．０１重量％以下、より好ましくは０．００５重量％以下である。０．０２重量％を越える場合には、このリンが触媒毒として働くため、一酸化炭素を二酸化炭素に転化する酸化活性が低下し、十分にダイオキシン発生を抑制することができない。

【００２５】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、硫黄含有量が０．０５重量％以下である。０．０５重量％を越える場合には、この硫黄が触媒毒として働くため、一酸化炭素を二酸化炭素に転化する酸化活性が低下し、十分にダイオキシン発生を抑制することができない。

【００２６】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、ナトリウム含有量が０．０９重量％以下である。０．０９重量％を越える場合には、このナトリウムが触媒毒として働くため、一酸化炭素を二酸化炭素に転化する酸化活性が低下し、十分にダイオキシン発生を抑制することができない。

【００２７】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、該鉄化合物触媒を空気中、８００℃で１５分間、熱処理して得られた酸化鉄粉末２．８×１０$^{-4}$ｍｏｌをパルス式触媒反応装置

を用いて不活性ガス雰囲気中で６．１×１０$^{-7}$ｍｏｌの一酸化炭素と２５０℃の温度において、ＳＶ＝４２４００ｈ$^{-1}$の条件で瞬時に接触させた場合に、該一酸化炭素を二酸化炭素に１５％以上、好ましくは１８％以上、より好ましくは２０％以上を転化させる活性を有する。

【００２８】

次に、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の製造法について述べる。

【００２９】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒のうち、ゲータイト粉末の製造法としては、例えば、第一鉄塩と、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ又はアンモニアから選ばれる１種又は２種以上とを用いて反応して得られる鉄の水酸化物や炭酸鉄等の第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液中に空気等の酸素含有ガスを通気してゲータイト粒子を生成させて得ることができる。

【００３０】

前記第一鉄塩としては、硝酸第一鉄、酢酸第一鉄、しゅう酸第一鉄、硫酸第一鉄等を使用できる。好ましくは硝酸第一鉄、酢酸第一鉄、しゅう酸第一鉄等の触媒毒となるリン、硫黄等を含まないものが好ましい。硫酸第一鉄を用いた場合には、触媒毒となる硫黄の残存を抑えるため、得られたゲータイト粉末について、十分な水洗等の精製処理が必要となる。

【００３１】

前記水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等を使用することができる。

前記炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を使用することができる。

【００３２】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒のうち、ヘマタイト粉末は、例えば、前記ゲータイト粉末を空気中２００～８００℃の温度範囲で加熱脱水、加熱処理を行って得ることができ、マグネタイト粉末は、例えば、前記ヘマタイト粉末を還元性雰囲気下、３００～６００℃で加熱還元して得られる。マグヘマイト粉末は、例えば、前記マグネイト粉末を空気中２００～６００℃で加熱酸化して得ることができる。

【００３３】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の製造にあたっては、触媒毒となるリン、硫黄及びナトリウムの含有量が所定量以下となるようにすることが必要であり、具体的には、通常、加熱焼成時の焼結防止処理にもちいられるヘキサメタリン酸ナトリウムを使用せず、第一鉄原料に由来する硫酸イオンやアルカリに由来するナトリウムイオンについては十分な水洗等の精製処理を行うことによりリン、硫黄及びナトリウムの含有量の低減を図ることが必要である。

【００３４】

次に、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒を用いたごみの焼却方法について述べる。

【００３５】

本発明における焼却炉の対象は、機械化バッチ炉、准連続炉等の間欠運転型焼却炉である。

【００３６】

本発明におけるごみは通常のものであればよい。ダイオキシンの発生は一般の可燃廃棄物の燃焼焼却における不完全燃焼によって特に大量に生じうるものだからである。

【００３７】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の添加は、気流搬送式で噴霧添加することにより行う。該鉄化合物触媒をごみに直接混合しておく場合には、十分に燃焼ガスや飛灰中への鉄化合物触媒の均一接触がされないため、焼却炉後段の煙道への付着及び集塵機中への鉄化合物触媒の滞留がされないため、ダイオキシン発生を十分に抑制することができない。

前記気流搬送方法としては空気輸送、窒素輸送等をすることができる。
前記気流搬送における本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の形態は粉末、スラリーのいずれであってもよい。好ましくは粉末である。

【００３８】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の添加量は、単位時間当たりに燃焼させる乾燥ごみに対して０．０１～５．０重量％、好ましくは０．０５～３．０重量％、より好ましくは０．１～１．０重量％である。
０．０１重量％未満の場合には、十分な効果が得られない。５．０重量％を越える場合には鉄化合物触媒の添加量が多くなり残渣の量が過剰となり、また、一時的に燃焼温度が低下する場合があるため好ましくない。

【００３９】

本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒を用いたごみの焼却方法における焼却温度は定常運転においては８００～１２００℃、好ましくは９００～１０００℃の範囲である。
なお、立ち上げ、立ち下げ時においては室温から定常運転時の焼却温度の間の温度範囲において運転される。この場合において不完全燃焼が生じやすく、最もダイオキシンが発生しやすいので立ち上げの最初から、及び、立ち下げの終了時まで本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の噴霧添加を行うことが望ましい。

【００４０】

本発明に係るごみの焼却方法においては、間欠運転型焼却炉におけるごみの焼却においては、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、燃焼室又は再燃焼室に噴霧添加された後、該燃焼室又は該再燃焼室でのダイオキシン発生を抑制するとともに、燃焼ガスや飛灰とともに後段の煙道への付着及び集塵機への滞留することが焼却炉の立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトの抑制のために必要である。
即ち、後述する通り、集塵機内部に残存する未燃焼物質とともに鉄化合物触媒が存在することによりごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解が促進され、ダイオキシンの再合成が抑制されるためである。

【００４１】

本発明に係る焼却方法により、燃焼排ガス中のダイオキシンを、立ち上げ時においては１０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下、好ましくは８．０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下、より好ましくは６．０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下にすることができ、定常運転時においては８．０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下、好ましくは６．０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下、より好ましくは５．０ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$ 以下にすることができる。

【００４２】

本発明に係る焼却方法により、燃焼排ガス中の塩化水素を、立ち上げ時においては６０ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以下、より好ましくは３０ｐｐｍ以下とすることができ、定常運転時においては４０ｐｐｍ以下、好ましくは３０ｐｐｍ以下、より好ましくは２０ｐｐｍ以下にすることができる。

【００４３】

本発明に係る焼却方法により、燃焼排ガス中の一酸化炭素濃度を、立ち上げ時においては１２０ｐｐｍ以下、好ましくは１００ｐｐｍ以下、より好ましくは８０ｐｐｍ以下にすることができ、定常運転時においては５０ｐｐｍ以下、好ましくは４０ｐｐｍ以下、より好ましくは３０ｐｐｍ以下にすることができる。

【００４４】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は以下の通りである。

【００４５】

鉄化合物粉末の平均粒径は電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。また、比表面積はＢＥＴ法により測定した値で示した。

【００４６】

鉄化合物粉末を構成する粒子に含有するリン、ナトリウムの含有量は、誘導結合プラズマ原子発光分光光度計　ＳＰＳ－４０００型（セイコー電子工業（株）製）で測定した値で示した。

【００４７】

鉄化合物粉末を構成する粒子に含有する硫黄の含有量は、炭素－硫黄分析計ＥＭＩＡ－２２００型（（株）堀場製作所製）によって測定した値で示した。

【００４８】

ダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の触媒特性は、該鉄化合物触媒を空気中、８００℃で１５分間、熱処理して得られる酸化鉄粉末（α－$Fe_2O_3$）２．８×$10^{-4}$ｍｏｌをパルス式触媒反応装置を用いて不活性ガス雰囲気中で６．１×$10^{-7}$ｍｏｌの一酸化炭素と２５０℃の温度において、ＳＶ＝４２４００$h^{-1}$の条件で瞬時に接触させた場合に、生成する二酸化炭素濃度を測定し、該一酸化炭素が二酸化炭素に転化した比率でその活性を示した。

ここで、ＳＶとは、Ｓｐａｃｅ　Ｖｅｌｏｃｉｔｙといい、反応ガスの流量を触媒の体積で割った量であり、時間の逆数の単位（$h^{-1}$）で表される。

【００４９】

前記パルス式触媒反応装置としては、リアクター部とガスクロマトグラフィー部からなり、ガスクロマトグラフィー部は、ガスクロマトグラフィー　ＧＣ－１６Ａ（（株）島津製作所製）である。

なお、本評価方法は、Ｋｏｂｅｓらの文献（Ｒ．Ｊ．Ｋｏｂｅｓ，ｅｔ　ａｌＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，７７，５８６０（１９５５））や、日本化学会編「実験化学講座１１　反応と速度」（丸善、東京（１９９３））を参考にして行った。

【００５０】

燃焼排ガス中のダイオキシンの分析は廃棄物研究財団が承認した方法により測定した値で示した。

【００５１】

燃焼排ガス中の塩化水素は、燃焼排ガスをガス流量計を通して水を含有する洗浄ビンに吸引し、その洗浄ビン中で水溶液となった塩酸をクロマトグラフィー分析により測定した値で示した。

【００５２】

燃焼排ガス中の一酸化炭素濃度は燃焼排ガスを非分散型赤外線分光測定装置ＡＰＭＡ－３５００型（（株）堀場製作所製）に通じて定量した値で示した。

【００５３】

＜鉄化合物触媒の製造＞

窒素ガスを通気して非酸化性雰囲気下にある反応器中に、０．４Ｎの水酸化ナトリウム水溶液１２６ｌを入れておき、次いで、$Fe^{2+}$１．５ｍｏｌ／ｌを含む硝酸第一鉄水溶液１２ｌ（第一鉄に対してアルカリは１．４当量に該当する。）を加えて４７℃に昇温して１２０分間攪拌混合した後、温度４７℃において毎分７０ｌの空気を６．０時間通気してゲータイト粉末を生成させた。その後、濾別、水洗、乾燥、粉砕を行ってゲータイト粉末を得た。

【００５４】

前記得られたゲータイト粉末は、平均粒径０．２４μｍ、リン含有量０．０１重量％、硫黄含有量０．０５重量％、ナトリウム含有量０．０９重量％であり、所定の評価法による２５０℃における一酸化炭素の二酸化炭素への転化率は２０％であった。

【００５５】

＜ごみの焼却試験＞

ストーカー式機械化バッチ炉（１日８時間運転でごみ焼却能力が１日６トン）において、その再燃焼室ののぞき窓から、乾燥ごみに対して０．５重量％の量で前記ゲータイト粉末を空気輸送により再燃焼室に炉の立ち上げから定常運転、及び立ち下げまでの８時間噴霧添加した。

ダイオキシン等の排ガス計測は、集塵機（バグフィルター）の出口において、炉の立ち上げ及び定常運転時の２回行って得られた値で示した。
立ち上げ時のダイオキシン発生量は３．６ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$、塩化水素の発生量は２１ｐｐｍ、一酸化炭素濃度は５０ｐｐｍであった。
定常運転時の燃焼排ガス中のダイオキシン発生量は３．８ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$、塩化水素の発生量は１７ｐｐｍ、一酸化炭素濃度は１８ｐｐｍであった。

【００５６】

なお、ブランクテストとして、燃焼触媒等を添加しない場合の焼却炉の運転を同様にして行い、その排ガス計測を行った。
立ち上げ時のダイオキシン発生量は３５ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$、塩化水素の発生量は２４０ｐｐｍ、一酸化炭素濃度は２８２ｐｐｍであった。
定常運転時の燃焼排ガス中のダイオキシン発生量は１９ｎｇＴＥＱ／Ｎｍ$^3$、塩化水素の発生量は２０９ｐｐｍ、一酸化炭素濃度は１２１ｐｐｍであった。

【００５７】

この結果から、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒を用いたごみの焼却方法により、間欠運転型焼却炉の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトによるダイオキシン発生を抑制できることが認められた。

【００５８】

【作用】

機械化バッチ炉、准連続炉等の間欠運転型焼却炉においては立ち上げ、立ち下げの過程をさけることができず、立ち上げ、立ち下げ時には低温燃焼となるため不完全燃焼が生じやすく、この場合において、前日の立ち下げ時に煙道や集塵機に付着している未燃焼物質に含まれるダイオキシン前駆体からメモリーエフェクトによってダイオキシンが発生しやすいことが知られており、従来の集塵機を経由した後に発生したダイオキシンを除去する方法（特公平６－３８８６３号公報）等では十分に除去することは困難であった。また、あらかじめ、ごみとともに酸化鉄粉末等を混合しておく焼却方法（特開平８－２７０９２４号公報、特開平９－８９２２８号公報）によっては立ち上げ、立ち下げ時に煙道や集塵機等で生じる低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制することはその構成上、困難であった。

【００５９】

また、硫黄及びナトリウムの含有量が所定量以下である含水酸化鉄粒子又は酸化鉄粒子を用いた焼却方法（特開平９－８９２２８号公報）においては、焼却炉の定常運転がされる高温下では十分な触媒活性を示すが、間欠運転型焼却炉における立ち上げ時の低温燃焼時には、後出比較例１に示す通り、２５０℃における一酸化炭素の二酸化炭素への転化率が低く、これを用いたごみの焼却試験の結果は後出比較例３に示す通り、低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシン発生を抑制するには不十分なものであった。

【００６０】

今回、発明者は、間欠運転型焼却炉の燃焼室又は再燃焼室に低温燃焼時においても優れた活性を有する特定の触媒特性を有する酸化鉄粉末又は含水酸化鉄粉末からなる鉄化合物触媒を気流搬送式で噴霧添加しておくことにより、該燃焼室又は該再燃焼室におけるダイオキシンの発生を抑制するとともに、飛灰とともに煙道及び集塵機に滞留することによって、ごみを完全燃焼させることができ、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時には煙道及び集塵機に残存する未燃焼物質に含まれるダイオキシン前駆体を分解させることができ、メモリーエフェクトによるダイオキシン発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成させた。

【００６１】

ダイオキシンの計測、分析は長時間を要し、その経費も多額となることから、通常、焼却施設では、完全燃焼の指標として排ガス中の一酸化炭素をモニターしながら運転管理しているが、それは、一般に排ガス中の一酸化炭素濃度とダイオキシン量は相関関係があると言われている（佐藤、渋谷、仲尾、第２回廃棄物学会研究会講演論文集，４３７（１９９

１））からである。
そこで、本発明者は、ダイオキシン抑制効果を直接評価する困難さから、それに代わる特定の触媒活性として、一酸化炭素の二酸化炭素への転化率がダイオキシン前駆体の分解反応と相関のあることを見出し、一酸化炭素の二酸化炭素への転化率によりダイオキシン発生の抑制効果を評価することができることを見出したものである。
【００６２】
本発明者は、本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒によるダイオキシン発生抑制の効果が得られる理由について、間欠運転型焼却炉の立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシン発生がおよそ２５０℃付近から顕著となるものと考えており、その２５０℃の温度において、一酸化炭素の二酸化炭素への転化率が１５％以上である場合に優れたダイオキシン発生の抑制効果を奏することができるものと考えている。
【００６３】
本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒は、触媒毒となるリン含有量が０．０２重量％以下、硫黄含有量が０．６重量％以下及びナトリウム含有量が０．５重量％以下であることにより、触媒特性に優れるものである。
【００６４】
【実施例】
次に、本発明の実施例及び比較例を挙げる。
【００６５】
実施例１～１０、比較例１～５；
＜鉄化合物触媒の製造＞
実施例１～５、比較例１～２
第一鉄塩の種類、アルカリの種類、当量比、反応温度、熱処理の有無及び熱処理温度、水洗の程度を種々変化させた以外は実施の形態と同様にして鉄化合物触媒を製造した。
得られた鉄化合物触媒の諸特性を表１に示す。
【００６６】
【表１】

| 実施例及び比較例 | ダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の製造条件 | | | | | | | ダイオキシン抑制用鉄化合物触媒の諸特性 | | | | | 触媒特性（250℃での一酸化炭素の二酸化炭素への転化率） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 第一鉄塩種類 | アルカリ種類 | 当量比 | 反応温度 ℃ | 加熱脱水温度 ℃ | 加熱還元 ℃ | 加熱酸化 ℃ | 種類 | 平均粒径 μm | リン含有量 wt％ | 硫黄含有量 wt％ | ナトリウム含有量 wt％ | % |
| 実施例1 | 硫酸第一鉄 | 水酸化ナトリウム | 1.4 | 47 | — | — | — | ゲータイト粉末 | 0.25 | 0.002 | 0.05 | 0.08 | 20 |
| 実施例2 | 硝酸第一鉄 | 炭酸ナトリウム | 2.0 | 43 | — | — | — | ゲータイト粉末 | 0.25 | 0 | 0.01 | 0.05 | 25 |
| 実施例3 | 硫酸第一鉄 | 炭酸ナトリウム | 1.1 | 48 | — | — | — | ゲータイト粉末 | 0.25 | 0.001 | 0.01 | 0.06 | 23 |
| 実施例4 | 硫酸第一鉄 | 水酸化ナトリウム | 1.4 | 43 | 500 | — | — | ヘマタイト粉末 | 0.30 | 0.002 | 0.01 | 0.07 | 22 |
| 実施例5 | 硝酸第一鉄 | 水酸化ナトリウム | 1.8 | 48 | 300 | 400 | 350 | マグヘマイト粉末 | 0.40 | 0.005 | 0.02 | 0.05 | 25 |
| 比較例1 | 硫酸第一鉄 | 炭酸ナトリウム | 2.0 | 45 | — | — | — | ゲータイト粉末 | 0.30 | 0.49 | 0.06 | 0.18 | 0.5 |
| 比較例2 | 硝酸第一鉄 | 水酸化ナトリウム | 2.1 | 49 | — | — | — | ゲータイト粉末 | 0.24 | 0.1 | 0.01 | 0.15 | 10 |

【００６７】

図１は、実施例２の鉄化合物触媒（図１中、□で表示）と比較例１の鉄化合物触媒（図１中、●で表示）の所定の評価法による一酸化炭素の二酸化炭素への転化率の温度との関係

を示したものである。

【００６８】

間欠運転型焼却炉において、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制するためには、ダイオキシンの発生が急激に増加すると言われるおよそ２５０℃付近において一酸化炭素の二酸化炭素への転化率が少なくとも１５％以上有することを必要とするが、実施例２の鉄化合物触媒を用いた場合には十分にダイオキシン抑制効果を発揮することができる。一方、比較例１の鉄化合物触媒を用いた場合には、同等程度の活性が得られるのはおよそ４５０℃付近であるので、低温燃焼時のメモリーエフェクトによるダイオキシン発生を抑制できないことが明白である。

【００６９】

＜ごみの焼却試験＞

実施例６～１０、比較例３～５

鉄化合物触媒の種類及び添加量、添加方法、添加場所等を種々変化させた以外は実施の形態と同様にしてごみの焼却試験を行った。

その諸条件及び焼却試験の結果を表２に示す。

【００７０】

【表２】

| 実施例及び比較例 | ごみの焼却特性 | | | | | 排ガス中の含有量 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ダイオキシン抑制用触媒 | | | | | ダイオキシン発生量 | | 塩化水素発生量 | | 一酸化炭素濃度 | |
| | 種類 | 添加量（対乾燥ごみ比）<br>重量% | 添加方法 | 添加場所 | | 立ち上げ時 ngTEQ /Nm³ | 定常運転時 ngTEQ /Nm³ | 立ち上げ時 ppm | 定常運転時 ppm | 立ち上げ時 ppm | 定常運転時 ppm |
| 実施例6 | 実施例1のゲータイト粉末 | 0.30 | 空気輸送 | 再燃焼室 | | 4.3 | 4.1 | 24 | 17 | 53 | 21 |
| 実施例7 | 実施例2のゲータイト粉末 | 0.50 | 空気輸送 | 燃焼室 | | 4.2 | 2.8 | 8 | 9.2 | 23 | 9 |
| 実施例8 | 実施例3のゲータイト粉末 | 0.45 | 空気輸送 | 燃焼室 | | 2.5 | 2.0 | 10 | 7.3 | 21 | 7 |
| 実施例9 | 実施例4のヘマタイト粉末 | 1.00 | 空気輸送 | 再燃焼室 | | 3.6 | 3.5 | 24 | 16 | 52 | 12 |
| 実施例10 | 実施例5のマグヘマイト粉末 | 0.80 | 空気輸送 | 燃焼室 | | 3.2 | 2.3 | 26 | 13 | 42 | 22 |
| 比較例3 | 比較例1のゲータイト粉末 | 0.50 | 空気輸送 | 再燃焼室 | | 23 | 10 | 67 | 45 | 202 | 58 |
| 比較例4 | 比較例2のゲータイト粉末 | 0.50 | 空気輸送 | 再燃焼室 | | 18 | 12 | 70 | 58 | 110 | 52 |
| 比較例5 | 実施例1のゲータイト粉末 | 0.50 | ごみ中への混合 | ごみ投入ホッパー | | 31 | 18 | 82 | 71 | 151 | 97 |

【００７１】

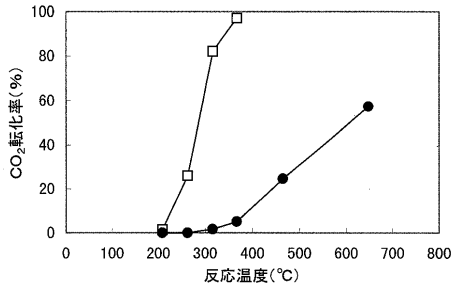
【発明の効果】

本発明は、機械化バッチ炉又は准連続炉等の間欠運転型焼却炉でのごみの焼却において、触媒活性の高いダイオキシン抑制用鉄化合物触媒を用いることにより、ごみの完全燃焼及びダイオキシン前駆体の分解をさせることができ、立ち上げ及び立ち下げ時の低温燃焼時におけるメモリーエフェクトによるダイオキシンの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明に係るダイオキシン抑制用鉄化合物触媒及び比較例の鉄化合物触媒の所定の評価法による一酸化炭素の二酸化炭素への転化率の温度との関係を示すグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　畠山　敏
広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹工場内
(72)発明者　井上　弘
岡山県岡山市楢原５４２内海プラント株式会社内
(72)発明者　馬場　達明
岡山県岡山市楢原５４２内海プラント株式会社内
(72)発明者　石原　正規
岡山県岡山市楢原５４２内海プラント株式会社内
(72)発明者　岡村　崇史
岡山県岡山市楢原５４２内海プラント株式会社内

合議体
審判長　大黒　浩之
審判官　繁田　えい子
審判官　斉藤　信人

(56)参考文献　特開平９－８９２２８（ＪＰ，Ａ）