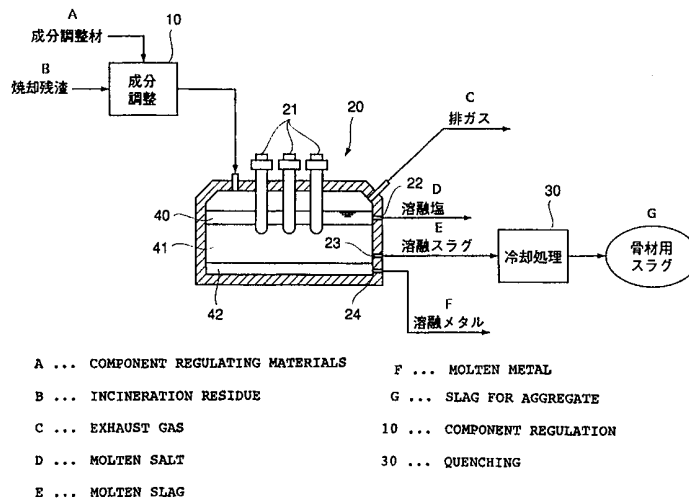


<p>(51) 国際特許分類6 F23G 5/00, F23J 1/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/16009</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日(23.03.00)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03924</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月22日(22.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/257890</td> <td>1998年9月11日(11.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/279903</td> <td>1998年10月1日(01.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/360107</td> <td>1998年12月18日(18.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社(NKK CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>中原啓介(NAKAHARA, Keisuke)[JP/JP] 松井 聡(MATSUI, Satoshi)[JP/JP] 品川拓也(SHINAGAWA, Takuya)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 高野 茂(TAKANO, Shigeru) 〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号 日本鋼管株式会社 知的財産部内 Kanagawa, (JP)</p>		特願平10/257890	1998年9月11日(11.09.98)	JP	特願平10/279903	1998年10月1日(01.10.98)	JP	特願平10/360107	1998年12月18日(18.12.98)	JP	<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/257890	1998年9月11日(11.09.98)	JP									
特願平10/279903	1998年10月1日(01.10.98)	JP									
特願平10/360107	1998年12月18日(18.12.98)	JP									

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MELT-TREATING INCINERATION RESIDUE CONTAINING SALTS

(54) 発明の名称 塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法およびそのための装置



(57) Abstract

Component regulating materials are added to incineration residue containing salts for regulation to within a component ratio range of 0.7 to 2.0 which is to be determined by  $(Ca + Mg)/(Si + Al)$ . The component-ratio-regulated incineration residue is charged into a melting furnace kept in a reducing atmosphere to form molten substances which are separated into a molten slag layer, a molten salt layer and a molten metal layer. The molten slag is classified and discharged from the melting furnace for quenching after discharged. With a vapor phase portion in the melting furnace kept at 700 to 1000 °C, non-oxidizing gas is blown into the vapor phase portion to increase an exhaust gas amount from the melting furnace.

(57)要約

塩類を含む焼却残渣に成分調整材が加えられ、(Ca+Mg) / (Si+Al) によって求められる成分比が0.7~2.0の範囲に調整される。成分比が調整された焼却残渣は還元性雰囲気中に保持された溶融炉に装入され、溶融物が形成される。溶融スラグ層と溶融塩層と溶融メタル層とに分離される。溶融スラグは分別され、溶融炉から排出される。排出された溶融スラグは急冷される。溶融炉内の気相部の温度は700℃~1000℃に維持される。溶融炉内の気相部に非酸化性のガスが吹込まれ、溶融炉から排出される排ガス量が増加される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明細書

塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法およびそのための装置

### 技術分野

本発明は、都市ごみ焼却残渣などのような塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法及びそのための装置に関する。

### 背景技術

都市ごみや産業廃棄物などを焼却した際に発生する焼却残渣の処分には、重金属類の不溶化処理が義務づけられているものがある。又、最終処分場の逼迫に伴い、焼却残渣の減容化についても要望されている。このため、焼却残渣中の重金属を不溶化すると同時に焼却残渣自体を減容化できる処理として、熔融処理が行われるようになってきた。

焼却残渣の熔融処理には、種々の熔融炉が使用されているが、これらのうち、炉内が還元性雰囲気保持される熔融炉、例えば、特開平7-225013号公報に示されているような電気抵抗式熔融炉を使用して熔融処理を行う方法がある。このような熔融炉を用いる熔融処理においては、炉内が還元性雰囲気に保持された熔融炉に焼却残渣を装入して熔融し、この熔融物を熔融炉内に一時滞留させて、主として酸化物よりなる熔融スラグと塩化物などの塩類よりなる熔融塩とに分離し、熔融スラグと熔融塩を分別して排出する。

しかし、上記のような還元性雰囲気に保持される熔融炉内で、塩類を含む焼却残渣を熔融処理した場合、熔融スラグと塩類を分別排出しているにもかかわらず、得られるスラグには多量の塩素が含まれている。このような処理条件下で生成したスラグは、その組成によっても異なるが、数%にも及ぶ塩素を含有していることもある。そして、このスラグは塩素が溶出し易い状態になっており、このスラグの溶出試験を行うと、多量の塩素が溶出する。このため、このスラグは、土

木建築用の骨材として使用した場合、金属の腐食など種々の弊害がもたらされることが予想されるので、骨材としての用途には供されていない。

なお、焼却残渣を熔融処理して得たスラグを土木建築用の骨材として使用しようとする場合、その塩素含有率については、現在のところ、定められた基準はないが、ポルトランドセメントのJIS規格(R5210)においては、塩化物イオンの含有率が0.02%以下とされており、さらに、業界では0.01%(100 mg/kg)未満の値が要求されている。そして、この業界要求値を、土壤環境基準の判定方法(環境庁告示46号)に準じた溶出試験による溶出塩素濃度に換算すると、10 mg/lに相当するので、上記ポルトランドセメント品質の業界要求値に準拠すれば、許容されるスラグの溶出塩素濃度は10 mg/lが上限であるものと考えられる。

ところで、本発明者らの試験結果によれば、図6に示すように、塩素含有率が高いスラグほど、その溶出量が多くなるので、塩素の溶出濃度を上記の値(10 mg/l)以下にとどめるためには、スラグ中の塩素含有率を1%以下にしなければならない。しかし、特に、塩類を含む焼却残渣を還元性雰囲気で熔融し、熔融物を炉内に一時滞留させる上記従来の方法で処理した場合には、スラグ中に多量の塩素が混入するので、塩素含有率を1%以下にすることは極めて困難である。

一方、熔融炉内の熔融スラグは、融点が1300℃~1500℃の酸化物を主とする高温の熔融スラグ層の上に存在しているので、熔融塩層は成り行きのままの状態加熱されて高温になる。そして、熔融塩層が高温になると、熔融塩層に含まれるものが塩化ナトリウムや塩化カリウムなどのアルカリ金属塩及び亜鉛、鉛、カドミウムなどの重金属の塩化物であり、相対的に沸点が低い物質であるので、これらの低沸点物質の気化が起こる。

この際、炉内の熔融物は未熔融の焼却残渣で覆われており、この焼却残渣が断熱層の役目をして高温の熔融物から上方への熱移動を妨げているので、炉内の気相部の温度は熔融物の温度よりも大幅に低くなる。このため、気化した低沸点物質は気相部中で冷却されて凝縮・固化し、ダストとなって排ガスと共に排出される。

このようにして、低沸点物質の気化が起こると、アルカリ金属の塩化物を主とするダストが多量に発生し、排ガス処理系統に種々の障害をもたらされる。すなわち、上記低沸点物質のうち、アルカリ金属塩は付着性を有しているため、排ガスダクトに付着して詰まりが生じたり、集塵機が目詰まりを助長して処理能力を低下させたりする問題が起こり、溶融炉の連続運転に支障をきたす。

更に、炉内に溜まる溶融塩を排出する場合、溶融スラグの混入を防止するために、溶融スラグ層上の溶融塩をすべて排出してしまうことはできない。このため、炉内には、常にある程度の厚さの溶融塩層が存在する。この結果、溶融塩層の存在に起因する種々の問題が起こる。

まず、炉内に溶融塩層が生成すると、溶融塩と接触する部位の炉壁耐火物が侵食され、炉体の補修コストが嵩む。又、上記従来技術のうち、電気抵抗式溶融炉を使用する方法においては、溶融塩の電気抵抗値が溶融スラグの値に比べて著しく小さいので、電極間に通電された電流が抵抗値の小さい溶融塩層に集中して流れる短絡現象が起こる。このため、溶融スラグ層の温度を所定値に維持することができなくなり、溶融スラグの排出が困難になる。

## 発明の開示

本発明は、塩素の溶出が抑制されると共にメタル分を含まない骨材用のスラグが得られる、塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法を提供することを目的とする。

本発明は、更に、塩類を含む焼却残渣を熔融しても、アルカリ金属塩ダストの発生を抑制することができ、排ガス処理装置の運転に支障が生ずることがない、焼却残渣の熔融処理方法及びその方法を実施するための装置を提供することを目的とする。

本発明は、また、塩類を含む焼却残渣を熔融しても、熔融炉内に熔融塩層が殆ど生成しない焼却残渣の熔融処理方法及びその方法を実施するための装置を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、第1に、本発明は以下の工程からなる塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法を提供する：

塩類を含む焼却残渣に成分調整材を加えて、下記の式によって求められる成分比を0.7～2.0の範囲に調整する工程；

$$\text{成分比 (モル比)} = (\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Si} + \text{Al})$$

成分比が調整された焼却残渣を還元性雰囲気中に保持された熔融炉に装入し、熔融させて熔融物を形成させる工程；

熔融物を熔融炉内に滞留させて熔融スラグ層と熔融塩層と熔融メタル層とに分離させる工程；

熔融スラグを分別して排出する工程；と

排出された熔融スラグを急冷する工程。

第2に、本発明は以下の工程からなる塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法を提供する：

熔融物が収容されている熔融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を熔融させる工程；と

熔融炉内の気相部の温度を700℃～1000℃に維持する工程。

第3に、本発明は以下からなる塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置を提供する：

塩類を含む焼却残渣が装入され、溶融塩、溶融スラグと溶融メタルからなる溶融物が収容される溶融炉；と

溶融炉に設けられた溶融塩を排出する溶融塩排出口、溶融スラグを排出する溶融スラグ排出口、溶融メタルを排出する溶融メタル排出口；と

溶融炉内の気相部の温度を制御する加熱器。

第4に、本発明は以下の工程からなる塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法を提供する：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部に非酸化性のガスを吹込み、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程。

第5に、本発明は以下の工程からなる塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法を提供する：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部に水を供給して気化させ、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程。

第6に、本発明は以下からなる塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置を提供する：

溶融物が収容され、塩類を含む焼却残渣を装入される溶融炉；

溶融炉内の気相部にガスを吹込むため、溶融炉上部に設けられたガス吹込み管。

第7に、本発明は以下からなる塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置を提供する：

溶融物が収容され、塩類を含む焼却残渣を装入される溶融炉；

溶融炉内の気相部に水を噴霧するために、溶融炉上部に設けられた水噴霧ノズル。

## 図面の簡単な説明

第1図は、最良の形態1に係る熔融処理装置を示す概略図である。

第2図は、最良の形態1に係る2基の水冷ドラムを備えた熔融スラグの冷却・固化装置を示す概略図である。

第3図は、最良の形態1に係る1基の水冷ドラムを備えた熔融スラグの冷却・固化装置を示す概略図である。

第4図は、最良の形態1に係る2基の水冷ロールを備えた熔融スラグの冷却・固化装置を示す概略図である。

第5図は、最良の形態1に係る1基の水冷ロールを備えた熔融スラグの冷却・固化装置を示す概略図である。

第6図は、最良の形態1に係るスラグ中の塩素含有率と塩素溶出濃度の関係を示す図である。

第7図は、最良の形態1に係る成分比とスラグ中の塩素含有率の関係を示す図である。

第8図は、最良の形態1に係る熔融スラグを徐冷した場合における成分比と塩素溶出濃度の関係を示す図である。

第9図は、最良の形態1に係る熔融スラグを急冷した場合における成分比と塩素溶出濃度の関係を示す図である。

第10図は、最良の形態2に係る熔融炉の平面図である。

第11図は、第10図におけるA-A矢視部の断面図である。

第12図は、最良の形態2に係る他の熔融炉の平面図である。

第13図は、第12図におけるB-B矢視部の断面図である。

第14図は、最良の形態2に係る他の熔融炉の平面図である。

第15図は、最良の形態3に係る熔融炉の平面図である。

第16図は、第15図におけるA-A矢視部の断面図である。

第17図は、最良の形態3に係る他の熔融炉の平面図である。

第18図は、最良の形態3に係る他の熔融炉の平面図である。

発明を実施するための最良の形態

最良の形態 1

最良の形態 1 の塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法は、以下の工程からなる：

塩類を含む焼却残渣に成分調整材を加えて、成分比を 0.7～2.0 の範囲に調整する工程；

成分比が調整された焼却残渣を還元性雰囲気保持された熔融炉に装入し、熔融させて熔融物を形成させる工程；

熔融物を熔融炉内に滞留させて熔融スラグ層と熔融塩層と熔融メタル層とに分離させる工程；

熔融スラグを分別して排出する工程；と

排出された熔融スラグを急冷する工程。

前記の成分比はモル比でもって以下のように表される：

$$\text{成分比 (モル比)} = (\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Si} + \text{Al}) \quad (1)$$

前記の熔融スラグを急冷する工程は、次のような方法の一つから選択される。

- (a) 熔融スラグを水と接触させることにより急冷する方法；
- (b) 熔融スラグを水冷した金属面に接触させて急冷する方法；
- (c) 熔融スラグを金属製水冷ドラムの外周面上に供給して急冷する方法；
- (d) 熔融スラグを金属製水冷ロールの外周面上に供給して急冷する方法。

前記の成分調整材としては、Ca を含む成分調整材、Mg を含む成分調整材、Ca と Mg を含む成分調整材、Si を含む成分調整材、Al を含む成分調整材、Si と Al を含む成分調整材が使用される。

焼却残渣の成分比を調整するために添加する成分調整材は、処理する焼却残渣の組成によって異なる。都市ごみ焼却炉の排ガスを集塵処理した際に捕集される通常の飛灰（中性飛灰）などのように、Si や Al の含有量が多いものを処理する場合には、Ca や Mg を多量に含む鉄鋼スラグや石灰等を添加し、成分調整をする。又、都市ごみ焼却炉の煙道に消石灰等を吹き込んで、塩化水素を除去した際に捕集される飛灰（アルカリ飛灰）などのように、Ca や Mg 等のアルカリ金

属類を多量に含むものを処理する場合には、S i やA l を多量に含むごみ焼却灰や石炭灰のようなものを添加する。

スラグからの塩素の溶出を少なくするためには、スラグ自体の塩素含有率を下げればよいが、前述のように、塩類を含む焼却残渣を還元性雰囲気で熔融した場合、スラグ中に多量の塩素が混入することは避けられない。本発明者らの試験によれば、特に、都市ごみ焼却炉の煙道に消石灰等を吹き込んで、塩化水素を除去した際に捕集される飛灰（アルカリ飛灰）などのように、C l を含むと共にC a やM g等を多量に含有する焼却残渣を、還元性雰囲気で熔融し、熔融物を炉内に一時滞留させる上記従来の方法で処理した場合には、スラグ中に多量の塩素が混入する。

そこで、本発明者らは、上記の現象を解明するために、焼却残渣の組成とスラグの塩素含有率又はスラグからの塩素溶出量との関係を調べた。まず、焼却残渣の組成とスラグの塩素含有率との関係を調べたところ、図7に示す結果を得た。この試験においては、(1)式に示す成分比が種々の値になるように、焼却残渣の組成を調整し、この焼却残渣を熔融処理した熔融スラグを固化させ、このスラグの塩素含有率を分析した。なお、(1)式に示す成分比は焼却残渣の分析値から求めた元素の存在割合（モル比）であり、焼却残渣の性状を示す指標として使用した。

図7によれば、 $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比が大きくなるほど、スラグ中の塩素含有率が高くなることは明らかである。この試験は、熔融スラグを徐冷した場合と、急冷した場合についてそれぞれ行ったが、冷却方法による塩素含有率の差は認められなかった。このように、上記成分比が大きい組成の焼却残渣を熔融処理した熔融スラグは、塩化物などの熔融塩が溶け込みやすい状態になっており、スラグ中の塩素含有率は焼却残渣の組成によって支配されるので、スラグの塩素含有率自体を低下させることはできないことが分かった。

次いで、 $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比を種々変えた焼却残渣をそれぞれ調整した後、熔融処理した熔融スラグを放置冷却し、得られた固形スラグを粉碎して、溶出試験をしたところ、何れのスラグについても多量の塩素が

溶出した。この結果は図8に示す。この図から明らかなように、熔融スラグを放置冷却する場合、塩素溶出濃度がセメント品質の業界要求値である10 mg/lを下回るスラグを得る得るためには、焼却残渣の組成を  $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比で約0.7以下にしなければならない。このため、処理可能な焼却残渣の組成がごく狭い範囲に限定される。

この原因は、熔融スラグを冷却して固形スラグにする際に、放置冷却するなどして徐々に冷却した場合には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウムなどの塩類が析出するためであると考えられる。そして、析出した塩類は、単にスラグ塊の表面に存在するだけでなく、スラグの割れ目や内部の空隙部にも存在し、スラグを粉砕処理することによって、上記の塩類が溶出してくるものと考えられる。

このため、本発明においては、塩素の溶出を抑制することが図られている。すなわち、焼却残渣の組成を上記(1)式に従って調整してから熔融し、生成した熔融スラグを急冷し、非晶質部を含むものにすれば、塩素の溶出が抑制されたスラグが得られる。

そこで、本発明者らは、 $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比を種々の値に調整した焼却残渣を熔融した後、熔融スラグを急冷する試験を行った。この試験では、急冷したスラグを粉砕し、土壤環境基準の判定方法(環境庁告示46号)に準じた溶出試験をしたところ、図9に示すように、塩素溶出濃度は何れのスラグについてもセメント品質の業界要求値である10 mg/lを下回る値になった。又、上記のスラグをX線回折によって調べたところ、このスラグは非晶質のもの、或いは非晶質を含むものであった。又、このスラグを走査型分析電子顕微鏡で観察したところ、塩素は非晶質組織(ガラス組織)中に一様に分布しており、析出した塩化物は認められなかった。

上記の各試験結果によれば、塩素が溶解した状態で存在している熔融スラグが固化する過程において、その冷却が徐々に行われると、塩素(Cl)が熔融スラグ中を移動して、Na, K, Caなどと結合し、NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>などの化合物になり、これらの化合物が析出するものと考えられる。しかし、溶

融スラグを急冷した場合には、塩素の移動が行われない間に固化してしまうので、塩素は非晶質組織中に原子レベルで均一に固定される。このため、このスラグを粉碎し、水で浸出しても、塩素の溶出は僅かな量に抑えられる。

図9に示す結果によれば、焼却残渣を  $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比が0.3~2.3になるように調整すれば、塩素溶出濃度が10 mg/lを下回る値になることが分かった。しかし、実際の溶融炉の操業においては、炉内の溶融物の流動性を炉の操作上要求される状態にすることが必要になり、又、溶融温度をできるだけ低くすることが望まれる。このような操業上の問題を勘案すると、溶融スラグの流動性を確保するためには、 $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比の値を0.7付近より大きくする必要があり、溶融温度を通常操業時よりもあまり高くしないようにするためには、上記成分比の値を2.0以下程度する必要がある。従って、 $(Ca + Mg) / (Si + Al)$  で示す成分比の値は0.7~2.0であるのが適当である。

又、上記のようにして、溶融物が適度な流動性を有する状態で操業すると、炉内においては、溶融塩層、溶融スラグ層、溶融メタル層よりなる3層が形成されやすくなる。このようにして分離された3層の溶融物をそれぞれ別に排出するように操作すれば、溶融スラグ中にメタルが混入することはなくなる。

図1は本発明に係る実施の形態の一例を示す図である。塩類を含む焼却残渣を成分調整工程10へ送り、成分調整材として、例えば、焼却灰、石炭灰、ケイ石などのもの、又は製鉄所で発生する鉄鋼スラグ、石灰などを添加し、(1)式に示す成分比が0.7~2.0の範囲内の所定値になるように調整する。この成分調整された焼却残渣を、例えば、電気抵抗式溶融炉20へ装入する。この溶融炉20には既に溶融された焼却残渣の溶融物が滞留しており、この溶融物中に電極21が浸漬されている。そして、溶融物に通電して電気抵抗熱を発生させ、溶融物を加熱するようになっている。炉内へ装入された焼却残渣は溶融物からの伝熱によって加熱され、溶融する。この溶融物は10~20時間程度炉内に滞留した後、排出されるが、その間に、塩類、酸化物、メタルの各成分が比重差によって

分離され、炉内には、熔融塩層 4 0、熔融スラグ層 4 1、熔融メタル層 4 2 の 3 層が形成される。3 層に分離された各成分は分別排出される。なお、熔融塩は熔融塩排出口 2 2 が排出され、熔融メタルはメタル排出口 2 4 から排出され、廃棄処分されるか、或いは資源として回収される。

分別排出された成分のうち、熔融スラグは冷却処理工程 3 0 へ送られる。この工程においては、熔融スラグが非晶質化する転移温度（約 7 0 0 ~ 8 0 0 °C）まで急冷する処理が行われる。この際の処理方法として、熔融スラグを水槽中に投入したり、流水中に投入したりして、熔融スラグと水を直接接触させる方法を採用すれば、熔融スラグの急冷が効率よく行われる。又、熔融スラグを高圧空気と一緒に吹き飛ばして冷却させる方法で急冷してもよい。

又、熔融スラグを間接冷却して急冷してもよい。間接冷却による場合、水冷された金属製のモールドや金属製の樋に熔融スラグを排出し、水冷された金属面に接触させて冷却してもよい。

さらに他の方法としては、例えば、図 2 又は図 3 に示すような水冷ドラムを備えた冷却・固化装置、あるいは図 4 又は図 5 に示すような水冷ロールを備えた冷却・固化装置を使用して熔融スラグを急冷する方法を採用することができる。

図 2 は 2 基の水冷ドラムを備えた熔融スラグの冷却・固化装置である。この装置は外周面を対向させた一对の水冷ドラム 3 1 a, 3 1 b に熔融スラグを接触させて急冷するものであり、水冷ドラム 3 1 a, 3 1 b 内には冷却水の噴霧ノズル 3 2 が設けられ、その内面に吹き付けられた冷却水によって水冷ドラムが冷却されるようになっている。熔融スラグの冷却速度の調節は冷却水の流量及び水冷ドラムの回転速度を適宜調整することによって行われる。この装置により熔融スラグを急冷して固化させる場合、回転する水冷ドラム 3 1 a, 3 1 b 上に熔融スラグを供給し、2 基の水冷ドラム 3 1 a, 3 1 b の間隔を所定の寸法に調整する。固化したスラグは平たい塊状物になって落下する。

この装置を使用すると、熔融スラグをモールドに受け入れて冷却する場合に比べ、冷却時間が大幅に短縮され、装置の小型化が達成される。又、固化スラグは厚さがほぼ同じ塊状物になるので、これを破碎して所定粒度のものを得る場合、

破碎処理やその後の粒度調整処理の負荷が大幅に軽減されると共に、破碎品の粒度分布の幅が狭く、所定粒度品の歩留が高くなる。又、ドラムの表面に凹凸を設ければ、適度の大きさに形作られたスラグを得ることができ、破碎処理やその後の粒度調整処理の負荷が一層軽減されると共に、破碎される度合いが少なく、角があまりないスラグを得ることができる。

図3は1基の水冷ドラムを備えた熔融スラグの冷却・固化装置である。この装置においては、図2に示す装置のものと同じ構造の水冷ドラム31を備えており、この水冷ドラム31の外周面と対向する位置に水冷壁33が設けられている。この装置により熔融スラグを急冷して固化させる場合、回転する水冷ドラム31と水冷壁33の間に熔融スラグを供給し、両者の間隔を所定の寸法に調整する。固化したスラグは平たい塊状物になって落下する。

図4は2基の水冷ロールを備えた熔融スラグの冷却・固化装置である。この装置は外周面を対向させた一对の水冷ロール34a、34bに熔融スラグを接触させて急冷するものであり、外周面を形成する外殻部に冷却水の流路35が設けられ、水冷ロールが冷却されるようになっている。熔融スラグの冷却速度の調節は冷却水の流量及び水冷ロールの回転速度を適宜調整することによって行われる。この装置により熔融スラグを急冷して固化させる場合、回転する水冷ロール34a、34b上に熔融スラグを供給し、2基の水冷ロール34a、34bの間隔を所定の寸法に調整する。固化したスラグは平たい塊状物になって落下する。

この装置を使用した場合には、図2及び図3に示した水冷ドラムを備えた装置を使用した場合と同様の効果が得られる他に、熱回収が可能であるという利点を活用することができる。すなわち、水冷ロールに設けた流路35に通水した冷却水がそのまま外部へ排出され、冷却排水を高温の状態で取り出すことができるので、熱回収をすることができる。

図5は1基の水冷ロールを備えた熔融スラグの冷却・固化装置である。この装置においては、図4に示す装置のものと同じ構造の水冷ロール34を備えており、この水冷ロール34と対向する位置に水冷壁33が設けられている。この装置により熔融スラグを急冷して固化させる場合、回転する水冷ロール34と水冷壁

3 3 の間に熔融スラグを供給し、両者の間隔を所定の寸法に調整する。固化したスラグは平たい塊状物になって落下する。

上記のような間接冷却によれば、塊状のスラグが得られる。このため、直接冷却した際に得られる砂状のスラグとは別の用途、例えば、碎石の代替材料などに供することができる。特に、平たい塊状のスラグは破碎処理後の粒度分布の幅が狭く、吸水・吸音舗装の骨材としての用途に供することもできる。

又、上記のようにして得られたスラグは塩素の溶出量が非常に少なく、土木建築用の骨材としての用途に供することができる。

次に、塩類を含む焼却残渣を熔融処理した結果について説明する。

#### (実施例 1)

都市ごみ焼却炉の煙道に消石灰等を吹き込んで、塩化水素を除去した際に捕集された飛灰と焼却灰（分析値は表 1 に示す）を 1 : 2 の割合で混合し、(1) 式に示す成分比を約 0. 8 に調整した成分調整焼却残渣（分析値は表 2 に示す）を実験炉へ装入して熔融し、熔融スラグを分別排出した。この際、熔融スラグを水槽へ投入して急冷した。急冷させたスラグを乾燥したものの分析値は表 3 に示す通りであり、その塩素含有率は 1. 5 % であった。

このスラグを 2 mm 以下の大きさに破碎し、この試料について、土壤環境基準の判定方法（環境庁告示 4 6 号）に準じた溶出試験を行なった。この溶出試験に際しては、スラグを 2 mm 未満の大きさになるように破碎し、このスラグにその 10 倍量の精製水を加えて 6 時間振盪し、次いで、濾過分離し、溶出液中の塩素濃度を分析した。この溶出試験結果は表 4 に示す。この表のように、スラグからの塩素溶出濃度は 2 mg/l であり、極めて良好な値であった。

又、このスラグは磁力選別処理をしたものではないが、粒鉄は認められず、熔融スラグを排出する際に、熔融メタルが十分に分離されていたことを示している。

#### (実施例 2)

実施例 1 で使用した飛灰と焼却灰を 1 : 1 の割合で混合して (1) 式に示す成分比を約 1. 1 に調整した成分調整焼却残渣（分析値は表 2 に示す）を熔融し、

生成した熔融スラグを、実施例1の場合と同様に、水槽へ投入して急冷した。得られたスラグは、表3に示すように、2.3%の塩素を含有していたが、その塩素溶出濃度は、表4に示すように、3 mg/lであり、極めて良好な値であった。

(実施例3)

実施例2で調整したのと同じ成分調整焼却残渣を熔融し、生成した熔融スラグを、水冷構造の銅板製の樋へ流し込んで急冷し、厚さ2 cm程度のスラグの板を得た。得られたスラグは、表3に示すように、2.4%の塩素を含有していたが、その塩素溶出濃度は、表4に示すように、4 mg/lであり、実施例1及び実施例2の場合と同様に、極めて良好な値であった。

(実施例4)

実施例1で使用した飛灰と焼却灰を1:1の割合で混合して(1)式に示す成分比を約1.0に調整した成分調整焼却残渣(分析値は表2に示す)を熔融し、生成した熔融スラグを、図2と同様の構成による水冷ドラムを使用して急冷した。この場合、ドラム間隔を2 cmに調整した水冷ドラム上に熔融スラグを流し込み、冷却・固化したスラグを掻き取った。掻き取られたスラグは厚さが約2 cmの平たい塊状物であった。次いで、このスラグをジョークラッシャーで破碎し、主として2 cm程度の粒度のスラグを得た。このスラグの分析値を表3に示し、塩素溶出濃度を表4に示す。表3及び表4によれば、このスラグは1.8%の塩素を含有していたが、塩素溶出濃度が3 mg/lであり、実施例1～実施例3の場合と同様に、極めて良好な値であった。

(比較例1)

実施例2で調整したのと同じ成分調整焼却残渣を熔融し、生成した熔融スラグを鋳鉄製のモールドへ流し込んで放置し、自然冷却させた。このスラグの分析値は表3に示す通りであり、その塩素含有率は2.4%であった。

このスラグを、実施例1と同じ方法で溶出試験を行なった。この結果は表4に示す。この表のように、スラグからの塩素溶出濃度は510 mg/lであり、セメント品質の業界要求値である10 mg/lには遙かに及ばない値であった。

表1 ( wt.%)

	飛灰	焼却灰
Ca	44.7	14.9
Mg	0.98	1.5
Si	5.1	22.4
Al	2.4	9.0
Cl	19.0	0.78
(Ca+Mg) / (Si+Al) (モル比)	4.26	0.38

表2 ( wt.%)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
Ca	24.8	29.8	29.8	27.5	29.8
Mg	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2
Si	16.6	13.8	13.8	14.9	13.8
Al	6.8	5.7	5.7	6.2	5.7
Cl	6.9	9.9	9.9	10.7	9.9
(Ca+Mg) / (Si+Al) (モル比)	0.80	1.13	1.13	0.97	1.13

表 3

( wt. % )

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
Ca	21.4	26.2	25.8	23.7	26.0
Mg	1.4	1.3	1.2	1.3	1.4
Si	16.8	14.0	14.1	15.1	14.0
Al	6.9	5.8	5.6	6.3	5.7
Cl	1.5	2.3	2.4	1.8	2.4
(Ca+Mg) /(Si+Al) (モル比)	0.70	0.99	0.98	0.84	1.00

表 4

	Cl
実施例 1	2 mg/l
実施例 2	3 mg/l
実施例 3	4 mg/l
実施例 4	3 mg/l
比較例	510 mg/l

## 最良の形態 2

最良の形態 2 に係わる塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法は以下の工程からなる：

熔融物が収容されている熔融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；  
該焼却残渣を熔融させる工程；と

熔融炉内の気相部の温度を 700℃～1000℃に維持する工程。

前記の気相部の温度を維持する工程は、熔融炉内の気相部を加熱し、気相部の温度を 700℃～1000℃に維持することからなるのが好ましい。

最良の形態 2 に係わる塩類を含む焼却残渣の熔融処理装置は以下からなる：

塩類を含む焼却残渣が装入され、熔融塩、熔融スラグと熔融メタルからなる熔融物が収容される熔融炉；と

熔融炉に設けられた熔融塩を排出する熔融塩排出口、熔融スラグを排出する熔融スラグ排出口、熔融メタルを排出する熔融メタル排出口；と

熔融炉内の気相部の温度を制御する加熱器。

前記の熔融炉が、気相部が共通する熔融処理部と熔融塩排出部からなり、熔融処理部は焼却残渣が装入され熔融されると共にその熔融物を滞留させて成分別に分離し、熔融塩排出部は熔融処理部から溢流した熔融塩を受け入れて排出させるのが望ましい。

前記の熔融処理装置は、熔融塩排出口が設けられている側の上部に、その下端が熔融塩層が形成される際の湯面レベルに対応する高さより下に位置し、その上部が開口した形状に形成された熔融塩排出用の潜り堰を有するのが好ましい。

炉内に熔融物を滞留させながら焼却残渣を装入して熔融する熔融炉の操作においては、高温の熔融スラグの上に熔融塩が存在しているので、アルカリ金属塩や重金属などの低沸点物質が気化する現象自体を阻止することはできない。しかし、本発明者らは、アルカリ金属塩の気化によってもたらされるダストの発生を抑制する方法について、種々の検討を行なった。その結果、一旦、気化したアルカリ金属塩と重金属塩を炉内で分離し、アルカリ金属塩を炉内に残留させ、主とし

て、重金属塩を排ガスと共に炉外へ排出させることができる方法を見出した。

この検討は、アルカリ金属塩と重金属塩の蒸気圧特性に差があることに着目し、上記両者の蒸気圧を調べることから始めた。まず、化学便覧に記載されている表によれば、上記両者の蒸気圧は概ね次のごとくに示されている。アルカリ金属塩であるNaClとKClはほぼ同様な蒸気圧特性を有し、約1000℃を超える辺りから蒸気圧が大きくなる。一方、亜鉛、鉛、カドミウムなどの重金属は、主としてZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>の形態で存在しており、これらの化合物は1000℃以下の温度領域で760 mmHgを超える蒸気を発生する。このため、上記重金属塩はアルカリ金属塩の気化温度よりもかなり低い温度領域で気化する。特に、排ガスと共に排出されるダスト中の重金属塩のうち、その含有量が最も多いZnCl<sub>2</sub>は700℃付近で760 mmHgの蒸気圧を有し、アルカリ金属塩の気化開始温度よりもはるかに低い温度領域で気化する。

このように、アルカリ金属塩と重金属塩の蒸気圧特性に上記のような差があるので、仮に、アルカリ金属塩と重金属塩の混合物を徐々に加熱した場合の状態が、如何になっているかについて考えてみると、最初に重金属塩が気化し、アルカリ金属塩は固体又は液体の状態のまま残ることになる。次いで、逆に、アルカリ金属塩と重金属塩の混合蒸気を徐々に冷却した場合の状態を想定してみると、まず、アルカリ金属塩が凝縮し、その際、重金属塩はガス体のまま存在する。

従って、熔融炉内の気相部の温度を、重金属塩が気化する温度以上で、アルカリ金属塩の気化が起こらない温度領域内に維持すれば、熔融塩が気化したもののうち、重金属塩の蒸気は排ガスと共に排出され、炉外で凝縮・固化してダストとなる。一方、アルカリ金属塩の蒸気は炉内で凝縮して熔融塩の粒子となる。そして、この粒子は炉内に滞っている間に凝集して成長し、落下する。落下した熔融塩は抜き出される。

上記のようにして、アルカリ金属塩を凝縮させながら、重金属塩を排ガスと共に排出させるためには、炉内の気相部の温度を700℃～1000℃の範囲に維持することを要する。この温度範囲の下限700℃は、重金属塩、特にダスト中の含有量が最も多いZnCl<sub>2</sub>をガス体の状態に保たれ、かつアルカリ金属塩（

NaCl, KClなど複数塩類の混合物)が固化しない温度である。又、上限1000℃は、アルカリ金属塩が熔融状態で存在する温度である。

なお、炉内気相部の温度の下限を700℃としたが、この温度は焼却残渣中のアルカリ金属塩(NaCl, KCl)が熔融状態で存在する温度領域内である。本来、NaCl, KClの融点は750℃~800℃の範囲であるが、これらの混合物の融点は700℃以下の範囲まで下がるので、複数の塩が含まれている焼却残渣を熔融した際に生成する熔融塩は700℃では固化しない。

炉内気相部の温度を700℃~1000℃に維持する場合、炉内の気相部に加熱器を備えて加熱することにより、気相部の温度を適宜の範囲に維持することができる。又、前述のように、炉内に熔融物を滞留させながら焼却残渣を装入して熔融する熔融炉の操業においては、炉内の熔融物は未熔融の焼却残渣で覆われており、この焼却残渣が断熱層の役目をして高温の熔融物から気相部への熱移動を妨げているので、この焼却残渣の厚さを変えれば、気相部を適宜の温度にすることができる。

図10は本発明の熔融炉に係る実施の形態の一例を示す平面図、図11は図10におけるA-A矢視部の断面図である。図10、図11に示す熔融炉は電気抵抗式のものであって、110は熔融炉本体、141は熔融塩層、142は熔融スラグ層、143は熔融メタル層、140は投入されて熔融物を覆っている焼却残渣を示す。図10、図11において、111は焼却残渣の装入管、112は熔融物中に浸漬して電気抵抗熱を発生させる電極、113はガス排出管、114は炉内の気相部を加熱するための加熱器、115は熔融塩排出用の潜り堰である。又、130は熔融塩の排出口、131は熔融スラグの排出口、132は熔融メタルの排出口である。なお、潜り堰115は熔融塩の排出時に焼却残渣の混入を阻止するためのものであり、熔融塩排出口130の内側を囲うように、炉本体の熔融塩排出口130が設けられている側の上部に設けられている。そして、その下端は熔融塩層が形成される際の湯面レベルに対応する高さよりも下で且つ熔融スラグ層が形成される際の上面レベルよりも上に位置している。又、潜り堰115の上部は開口しており、炉本体1

10内の気相部が仕切られないようになっている。

上記の構成による溶融炉によって塩類を含む焼却残渣を溶融する場合の操業は、次のように行われる。

電極112間の通電によって加熱された溶融物が滞留している炉内へ焼却残渣が装入され、溶融処理される。焼却残渣は焼却残渣装入管111から炉内へ投入され、溶融物を覆った状態になる。溶融物を覆っている焼却残渣140は、溶融物からの伝熱によって予熱されながら、その下部から順次溶融される。焼却残渣が溶融すると、その成分が比重差によって、溶融塩、溶融スラグ、及び溶融メタルに分かれ、炉内には、溶融塩層141、溶融スラグ層142、溶融メタル層143の3層が形成される。そして、溶融塩、溶融スラグ、溶融メタルはそれぞれ溶融塩排出口130、溶融スラグ排出口131、溶融メタル排出口132から連続的又は間欠的に抜き出される。又、排ガスはガス排出管113から抜き出され、排ガス処理装置へ送られる。

焼却残渣の溶融処理中には、溶融スラグ層142の上に存在する溶融塩が高温の溶融スラグによって加熱され、その多くが気化して気相部へ移行する。しかし、溶融時に発生するガスは、焼却残渣中に含まれている僅かの未燃物が分解したり、水分が蒸発したりすることによって生成したものであるため、その量は非常に少なく、廃棄物を焼却した際に乾式方式で取り出された焼却残渣を溶融処理した場合には、通常、焼却残渣1t当り50~100Nm<sup>3</sup>程度しか発生しない。このため、発生ガスは非常に緩やかな速度でガス排出管113の方向へ向かう。

このような状態において、気相部が加熱器114によって加熱され、700℃~1000℃の間の設定温度に維持されているので、気化した溶融塩のうち、重金属塩はガス体のまま排ガスと共に炉外へ抜き出される。しかし、アルカリ金属塩は凝縮して溶融塩の粒子となり、炉内に滞っている間に新たに凝縮する塩類と凝集しながら成長し、落下する。落下したアルカリ金属塩は溶融塩層141に戻り、溶融塩排出口130から抜き出される。

図12は本発明の溶融炉に係る実施の形態の他の例を示す平面図、図13は図12におけるB-B矢視部の断面図である。図12及び図13において、図10及び

図11と同じ部分については、同一の符号を付し説明を省略する。この実施の形態においては、炉本体110に気相部が同通している張出し部分が設けられている。そして、この炉本体110は、その上端が滞留させる熔融物の上面レベルの高さに位置する溢流堰120によって仕切られており、焼却残渣を装入して熔融すると共にその熔融物を滞留させて成分別に分離させ、熔融塩層141、熔融スラグ層142、及び熔融メタル層143の3層に分ける熔融処理部110aと、この熔融処理部110aから溢流した熔融塩を受け入れて排出させる熔融塩排出部110bの2区画に区分されている。又、熔融塩排出部110bにガス排出管113が設けられている。上記の構成による熔融炉においては、熔融処理部110aの熔融塩は溢流して熔融排出部110bに集められ、熔融塩排出口130から排出されるようになっている。

熔融塩排出部110bを設けることによって、気相部の容積が大きくなると共に、更にガス排出管113が熔融塩排出部110bに設けられているので、発生ガスが熔融処理部110aからガス排出管113に到達するまでの時間が長くなり、炉内における熔融塩粒子の滞留時間が長くなる。このため、アルカリ金属塩の凝集が更に進行するようになって、その熔融粒子が一層大きくなり、沈降しやすくなる。この結果、排ガスに同伴して炉外へ排出されるアルカリ金属塩の量が一層減少する。

なお、熔融処理部110aで生成した熔融塩中の重金属塩は、そのすべてが気化して消失する訳ではなく、一部は熔融塩中に残留し、溢流して熔融塩排出部110bに入る。このため、熔融塩排出部110bには、側壁を貫通させて加熱器122が設けられており、熔融塩排出部110b内に溜まった熔融塩44を加熱できるようになっている。この加熱によって、熔融塩144の温度を700℃～1000℃に維持して熔融塩を固化しない状態に保つと共に、熔融塩中の重金属塩を気化させ、抜き出される熔融塩中の重金属の含有量を更に減少させることができる。

図14は本発明の熔融炉に係る実施の形態のさらに他の例を示す断面図である。図14において、図12及び図13と同じ部分については、同一の符号を付し説明を省略する。この実施の形態において、炉本体110は、その上端が滞留させる熔融物の上面レベルよりも高い位置にある仕切壁121によって仕切られ、熔融処理

部 1 1 0 a と溶融塩排出部 1 1 0 b の 2 区画に区分されている。

上記の構成による溶融炉においては、溶融処理部 1 1 0 a に形成された溶融塩層 1 4 1 の溶融塩は、そのすべてが気化した後に凝縮して溶融塩排出部 1 1 0 b に集められ、溶融塩排出口 1 3 0 から排出されるようになっている。このため、この溶融炉の操業においては、溶融物のレベル管理が容易になる。すなわち、溶融塩の分別排出が溢流方式による場合には、溶融塩は炉の上部から溢流し、溶融スラグは炉の下部から抜き出されるので、溶融スラグの抜き出しに際しては、溶融塩層と溶融スラグ層の界面のレベルが溢流堰の上端から適度に下がった高さになるように、溶融スラグの抜き出し量を調節し、溶融塩と一緒に溶融スラグが排出しないようにしなければならない。しかし、図 1 4 の溶融炉においては、溶融処理部 1 1 0 a から溢流させて排出させるものはないので、溶融物のレベルについては厳密な管理をすることを要しない。なお、仕切壁 1 2 1 は溶融塩排出部 1 1 0 b の溶融塩への焼却残渣の混入を阻止する役割もなす。

次に、塩類を含む焼却残渣を溶融処理した場合の操業結果について説明する。まず、本発明の溶融炉を示す図 1 2、図 1 3 と同様の構成による炉を使用した場合の結果は次の通りであった。処理能力 2 0 0 kg/h の電気抵抗式溶融炉にごみ焼却灰と飛灰（組成は表 5 に示す）を 7 : 3 の比率で混ぜた焼却残渣を 2 0 0 kg/h の供給速度で連続的に装入して溶融した。この際、炭化珪素発熱体を備えた加熱器で気相部を加熱し、その温度を約 8 0 0 °C に維持した。又、溶融塩排出部に集められた溶融塩は加熱器で加熱し、約 8 5 0 °C に維持した。

この操業中のガス排出量は約 3 0 Nm<sup>3</sup> / h（水分 3 0 %、温度 8 0 0 °C）であった。又、排ガスのダスト濃度は約 4 0 g / Nm<sup>3</sup>（乾ベース）であった。そして、排ガス処理装置で捕集されたダストの組成を表 6 に、抜き出された溶融塩の組成を表 3 に示す。

上記のような操業を継続したところ、1 2 0 時間経過後においても、排ガスダクトの閉塞などによるトラブルは発生しなかった。又、溶融塩排出部に集められた溶融塩は粘性が低く、円滑に排出することができた。

これに対し、気相部に加熱器が設けられていない従来の溶融炉を使用した場合の結果は次の通りであった。

60時間経過後には排ガスダクトが詰まり始め、排ガスの吸引状態が悪くなった。この作業中に抜き出された溶融塩の組成は表7に示すごとくであった。

上記2条件の作業結果によれば、炉内の気相部を加熱して所定温度範囲に維持すれば、排ガス処理系統にトラブルが発生しなくなることが明らかになった。

又、表7に示す2種類の溶融塩の組成を比較してみると、本発明による溶融塩は従来技術によるものに対して、ZnやPbの重金属含有量が非常に少ない。これは、溶融塩中の重金属塩の気化量が増加したこと、及び気化したアルカリ金属塩が溶融塩として回収される割合が多くなったことによるものである。

溶融塩の重金属含有量が上記のように減少すると、溶融塩を処分する際の重金属不溶化処理において、液体キレート剤などの高価な薬剤の添加量が大幅に減少し、処理コストの低減が達成される。

表5

(w t. %)

	S i	A l	C a	F e	N a	K	C l	Z n	P b
焼却灰	17.6	8.3	15.6	5.5	1.7	1.0	1.2	0.36	0.07
飛灰	15.0	7.9	14.5	1.4	7.7	6.2	12.0	1.0	0.26

表6

(w t. %)

	N a	K	C a	C l	Z n	P b	C d
ダスト	11.5	9.2	0.41	26.1	35.6	7.3	0.4

表7

(w t. %)

		N a	K	C a	C l	Z n	P b	C d
熔融塩	本発明	18.7	12.3	7.8	53.9	0.45	0.05	0.01 未満
	従来技術	16.6	12.5	7.1	54.3	4.2	1.0	0.01 未満

### 最良の形態 3

最良の形態 3 の塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法は以下の工程からなる：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部に非酸化性のガスを吹込み、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程。

上記の溶融炉内の気相部に非酸化性のガスを吹込み、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程の代わりに、溶融炉内の気相部に水を供給して気化させ、溶融炉から排出される排ガス量を増加させてもよい。

最良の形態 3 の塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置は以下からなる：

溶融物が収容され、塩類を含む焼却残渣を装入される溶融炉；

溶融炉内の気相部にガスを吹込むため、溶融炉上部に設けられたガス吹込み管。

上記の溶融炉内の気相部にガスを吹込むため、溶融炉上部に設けられたガス吹込み管の代わりに、溶融炉内の気相部に水を噴霧するために、溶融炉上部に設けられた水噴霧ノズルを設けても良い。

本発明者らは、溶融塩に係わる問題の発生を回避するために、塩類を含む焼却残渣を溶融しても、溶融炉内に溶融塩層が生成しない方法について種々の検討を行なった。

まず、溶融処理中に溶融塩の気化が行われるのに、炉内には、依然として、溶融塩層が存在すると言う事実があるので、炉内における塩類の挙動について調べた。都市ごみ焼却残渣のような塩類を含む焼却残渣は、主として、融点が $1300^{\circ}\text{C}$ ～ $1500^{\circ}\text{C}$ の酸化物や、融点が $700^{\circ}\text{C}$ ～ $800^{\circ}\text{C}$ の塩化ナトリウムや塩化カリウムなどの塩類よりなる混合物であり、焼却残渣の溶融処理は焼却残渣中のすべての成分を溶融してしまう処理であるので、その溶融炉の操業においては、すべての成分が溶融する高温域、すなわち酸化物の融点以上の温度になるまで加熱される。このため、融点が低い塩類は成り行きのままの状態に加熱されて高

温になり、気化する。しかし、熔融塩層の上は未熔融の焼却残渣で覆われており、この焼却残渣によって高温の熔融物からの熱移動が妨げられるので、炉内の気相部の温度は熔融物の温度よりも大幅に低くなり、少なくとも、塩類の沸点以下になる。このため、炉内の気相部においては、熔融塩層から気化した塩類が冷却されて凝縮・固化し、微細な粒子となる。

しかし、排ガスの集塵機で捕集されたダスト中の塩類の量を調べてみると、その量は意外に少なく、気化した塩類のうち、多量のものが排出されずに炉内に留まっている。この微細な塩類粒子は排出されずに炉内の気相部を浮遊している間に凝集して大きくなり、落下するものと考えられる。そして、落下した塩類粒子は未熔融の焼却残渣と共に熔融されて熔融塩になり、再び気化するものと考えられる。

このように、気化した熔融塩のうち、多量のものが凝縮・固化、落下、熔融、気化の変化を繰り返しながら、熔融炉内に留まってしまい、炉外へ排出されない。このため、炉内においては、熔融塩層が形成されたままの状態での熔融処理が行なわれる。

ところで、熔融塩層から気化した塩類の粒子が炉外へ排出されないのは、焼却残渣を熔融した際に発生するガス量が少なく、その流れが非常に緩やかであるので、淀みができたり、あるいはガス発生箇所からガス排出口へ向かうガスの流れが塩類の粒子を気流搬送することができるだけの流速には達しないためである。すなわち、熔融時に発生するガスは、焼却残渣中の有機物が分解したり、水分が蒸発したりすることによって生成したものであるため、その量は非常に少なく、通常、焼却残渣 1 t 当り 150～200 Nm<sup>3</sup>/時程度しか発生しない。

そこで、本発明においては、熔融炉から排出されるガス量を増加させ、熔融塩層から気化した塩類の粒子をそのまま炉外へ排出させてしまうことを図っている。

熔融炉から排出されるガス量を増加させる場合、炉内へ非酸化性ガスを吹込んでもよいし、高温の炉内でガス化して非酸化性ガスが生成するもの、例えば、水を供給してもよい。

なお、本発明において、非酸化性ガスとは、実質的に酸素を含まないガスであるものとし、窒素ガス、可燃性ガス、水蒸気、及び還元雰囲気等で操業されている溶融炉からの発生ガスなどを指す。燃焼排ガスを使用してもよい。上記可燃性ガスとしては、石油ガス、天然ガス、都市ガスなどを挙げることができる。

水を供給する場合、直接炉内へ水を噴霧してもよいし、装入する焼却残渣に加えてもよい。

図15は本発明の溶融炉に係る実施の形態の一例を示す平面図、図16は図15におけるA-A部の断面図である。図15、図16に示す溶融炉は電気抵抗式のものであって、210は溶融炉本体、231は溶融スラグ層、232は溶融メタル層、230は投入されて溶融スラグ層を覆っている焼却残渣を示す。図15、図16において、211は溶融スラグ中に浸漬して電気抵抗熱を発生させる電極、212は焼却残渣の装入管、213は気相部に非酸化性ガスを吹込むために炉上部に設けられたガス吹込み管、214は排ガスの排出管である。又、215は溶融スラグの排出口、216は溶融メタルの排出口である。

上記の構成による溶融炉によって塩類を含む焼却残渣を溶融する場合の操業は、次のように行われる。

電極211間の通電によって加熱されて1300℃～1400℃に維持されている溶融スラグ231が滞留している炉内に焼却残渣が装入され、溶融処理される。焼却残渣は焼却残渣装入管212から炉内へ投入され、溶融スラグ231を覆った状態になる。溶融スラグを覆っている焼却残渣230は、溶融スラグからの伝熱によって予熱されながら、その下部から順次溶融される。焼却残渣が溶融すると、その成分が比重差によって、溶融塩、溶融スラグ、及び溶融メタルに分かれるが、前述のように、焼却残渣が溶融した際に生成した溶融塩は高温に加熱されて順次気化してしまふので、溶融スラグ層231の上には少量の溶融塩が存在するだけである。このため、炉内には、実質的に、溶融スラグ層231と溶融メタル層232が形成される。そして、溶融スラグはスラグ排出口215から連続的又は間欠的に抜き出される。また、溶融メタルはメタル排出口216から間欠的に抜き出される。

このような熔融処理中、ガス吹込み管 2 1 3 から窒素ガスや可燃性ガスなどの非酸化性ガスを吹込み、排ガス排出管 2 1 4 から排出するガス量を増やす。このガス吹込みによって、炉内気相部の各所にガス排出口 2 1 4 へ向かう気流が形成される。そして、気化した塩類の粒子はこの気流に乗って搬送され、ガス排出口 2 1 4 から炉外へ排出される。

なお、熔融物を滞留させながら熔融する電気抵抗式や誘導加熱式熔融炉の操業においては、炉内が還元性雰囲気保持されるので、炉内へ吹込むガスは、非酸化性ガスに限られる。非酸化性ガスとしては、窒素ガスや可燃性ガスの他に水蒸気が挙げられる。

図 1 7 は本発明に係る実施の形態の他の例を示す図である。図 1 7 において、2 1 0 は電気抵抗式の熔融炉本体、2 3 1 は熔融スラグ層、2 3 2 は熔融メタル層、2 3 0 は熔融スラグ層を覆っている焼却残渣を示す。2 1 1 は熔融スラグ中に浸漬されている電極、2 1 2 は焼却残渣の装入管、2 1 3 はガス吹込み管、2 1 4 は排ガスの排出管、2 1 5 は熔融スラグの排出口、2 1 6 は熔融メタルの排出口である。

この実施の形態においては、排ガスラインに設けられている集塵機 2 2 2 の出口側に接続されている排ガス配管が分岐されて、排ガス戻し配管 2 2 3 が設けられ、この配管 2 2 3 は非酸化性ガス配管 2 2 0 に接続されている。このため、熔融炉から排出する還元性の排ガスを非酸化性ガスとして炉内へ吹込むことが可能になっている。なお、排ガスの吹込みに際しては、窒素ガスや可燃性ガスなどの非酸化性ガスの一部として使用するのがよい。

図 1 8 は本発明に係る実施の形態のさらに他の例を示す図である。図 1 8 において、図 1 7 と同じ部分については同一の符号を付し、説明を省略する。この実施の形態においては、炉上部に水噴霧ノズル 2 1 7 が設けられている。2 2 1 は水噴霧ノズル 2 1 7 に接続した水配管である。このため、高温の炉内へ水を噴霧して気化させ、ガス発生量を増加させることが可能になっている。

このように、高温の炉内へ水を供給すれば、排ガス量を増加させることができるが、この水の供給は炉内へ噴霧する手段だけに限定されるものではなく、所要量の水を焼却残渣に加えて供給してもよい。

次に、塩類を含む焼却残渣を溶融する処理を実施中の溶融炉内にガス吹込みを行なった場合の結果を説明する。

図15、図16と同様の構成による溶融炉で、ガス吹込み管を備えた電気抵抗式の炉（内径2.8m×高さ2.0m、処理能力1t/時、）に、ごみ焼却灰と飛灰（それぞれの組成は表8示す）を7：3の比率で混ぜた焼却残渣を1t/時の供給速度で連続的に装入して溶融しながら、ガス吹込み管から窒素ガスの吹込みを行なった。窒素ガスの吹込み流量は100 Nm<sup>3</sup>/時であった。このとき、溶融炉からの排出ガス流量は760 m<sup>3</sup>/時（水分20%、温度400℃、乾ベース換算流量250 Nm<sup>3</sup>/時）であった。又、排ガス中のダスト濃度は129 g/Nm<sup>3</sup>（乾ベース）であり、捕集したダストの組成は表9に示す通りであった。従って、溶融炉から排出されたダスト量は32 kg/時であった。そして、窒素ガスを吹込みながら操業を継続したが、24時間経過後においても、電流上昇などによる操業異常は発生しなかった。

これに対し、ガス吹込みをしない場合（従来の操業）の排ガス流量は520 m<sup>3</sup>/時（水分29%、温度400℃、乾ベース換算流量150 Nm<sup>3</sup>/時）で、ガス中のダスト含有量は82 g/Nm<sup>3</sup>（乾ベース）であった。従って、溶融炉から排出されたダスト量は12 kg/時であった。そして、6時間経過後には電流の上昇が始まり、18時間経過後には電力供給が不能になった。このとき、溶融炉内には溶融塩層が生成していた。

このように、溶融炉内へガスを吹込めば、気化した塩類が排出されてしまうので、炉内に溶融塩層が形成されなくなり、電流上昇などによる操業異常が発生しなくなることが確認された。

表 8

(w t. %)

	S i	A l	C a	F e	N a	K	C l	Z n	P b
焼却灰	17.6	8.3	15.6	5.5	1.7	1.0	1.2	0.36	0.07
飛灰	15.0	7.9	14.5	1.4	7.7	6.2	12.0	1.0	0.26

表 9

(w t. %)

	S i	A l	C a	F e	N a	K	C l	Z n	P b
ダスト	0.76	0.16	0.54	0.09	19.7	12.4	41.6	17.9	4.1

## 請求の範囲

1. 塩類を含む焼却残渣の熔融処理方法は以下の工程からなる：

塩類を含む焼却残渣に成分調整材を加えて、下記の式によって求められる成分比を0.7～2.0の範囲に調整する工程；

$$\text{成分比 (モル比)} = (\text{Ca} + \text{Mg}) / (\text{Si} + \text{Al})$$

成分比が調整された焼却残渣を還元性雰囲気中に保持された熔融炉に装入し、熔融させて熔融物を形成させる工程；

熔融物を熔融炉内に滞留させて熔融スラグ層と熔融塩層と熔融メタル層とに分離させる工程；

熔融スラグを分別して排出する工程；と

排出された熔融スラグを急冷する工程。

2. 該成分調整材がCaを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の熔融処理方法。

3. 該成分調整材がMgを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の熔融処理方法。

4. 該成分調整材がCaとMgを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の熔融処理方法。

5. 該成分調整材がSiを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の熔融処理方法。

6. 該成分調整材がAlを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の熔融処理方法。

7. 該成分調整材がSiとAlを含む成分調整材である請求の範囲1記載の焼却残渣の溶融処理方法。

8. 溶融スラグを急冷する工程が、溶融スラグを水と接触させることにより急冷することからなる請求の範囲1記載の焼却残渣の溶融処理方法。

9. 溶融スラグを急冷する工程が、溶融スラグを水冷した金属面に接触させて急冷することからなる請求の範囲1記載の焼却残渣の溶融処理方法。

10. 溶融スラグを急冷する工程が、溶融スラグを金属製水冷ドラムの外周面上に供給して急冷することからなる請求の範囲1記載の焼却残渣の溶融処理方法。

11. 溶融スラグを急冷する工程が、溶融スラグを金属製水冷ロールの外周面上に供給して急冷することからなる請求の範囲1記載の焼却残渣の溶融処理方法。

12. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法は以下の工程からなる：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部の温度を700℃～1000℃に維持する工程。

13. 気相部の温度を維持する工程は、溶融炉内の気相部を加熱し、気相部の温度を700℃～1000℃に維持することからなる。

14. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置は以下からなる：

塩類を含む焼却残渣が装入され、溶融塩、溶融スラグと溶融メタルからなる溶融物が収容される溶融炉；と

溶融炉に設けられた溶融塩を排出する溶融塩排出口、溶融スラグを排出する

溶融スラグ排出口、溶融メタルを排出する溶融メタル排出口；と

溶融炉内の気相部の温度を制御する加熱器。

15. 溶融炉が、気相部が共通する溶融処理部と溶融塩排出部からなり、溶融処理部は焼却残渣が装入され溶融されると共にその溶融物を滞留させて成分別に分離し、溶融塩排出部は溶融処理部から溢流した溶融塩を受け入れて排出させる請求の範囲

14記載の溶融処理装置。

16. 溶融塩排出口が設けられている側の上部に、その下端が溶融塩層が形成される際の湯面レベルに対応する高さより下に位置し、その上部が開口した形状に形成された溶融塩排出用の潜り堰を有する請求の範囲14記載の溶融処理装置。

17. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法は以下の工程からなる：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部に非酸化性のガスを吹込み、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程。

18. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理方法は以下の工程からなる：

溶融物が収容されている溶融炉内に塩類を含む焼却残渣を装入する工程；

該焼却残渣を溶融させる工程；と

溶融炉内の気相部に水を供給して気化させ、溶融炉から排出される排ガス量を増加させる工程。

19. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置は以下からなる：

溶融物が収容され、塩類を含む焼却残渣を装入される溶融炉；

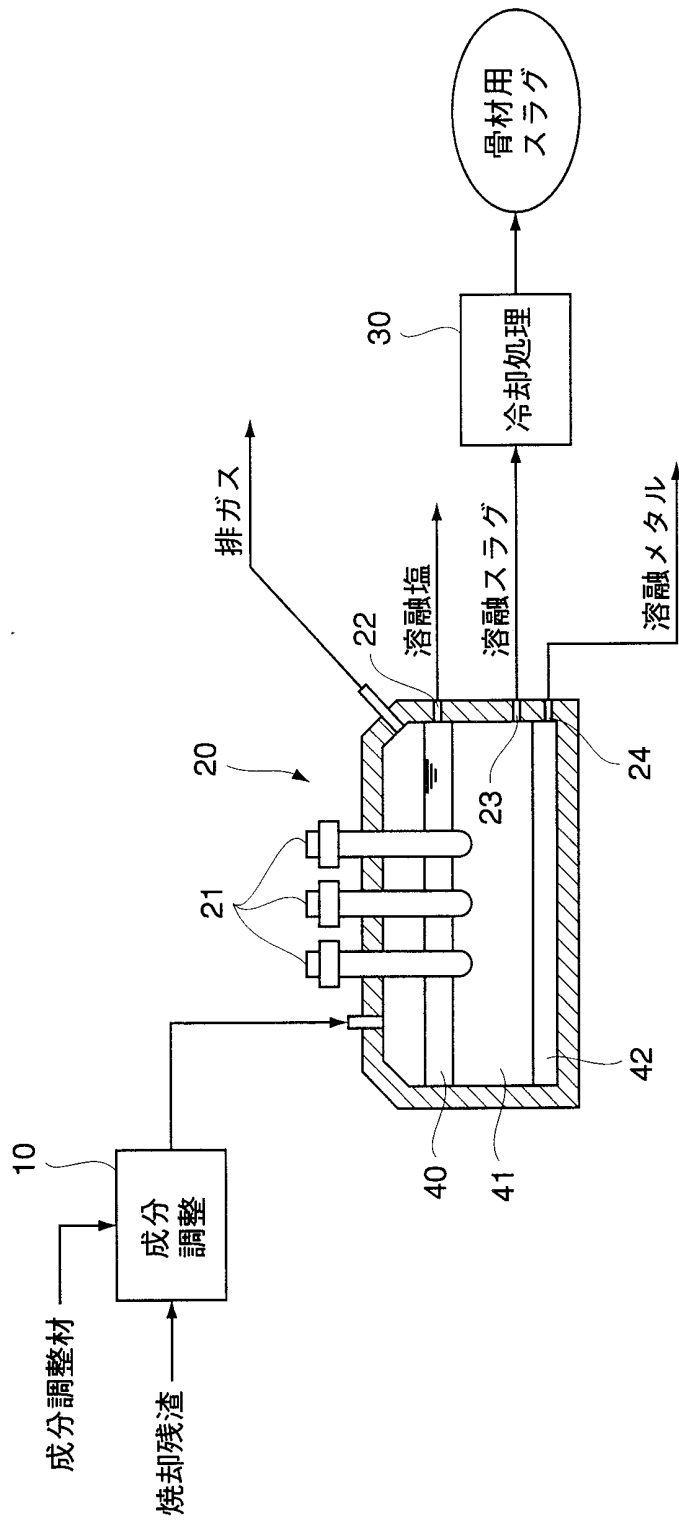
溶融炉内の気相部にガスを吹込むため、溶融炉上部に設けられたガス吹込み管。

20. 塩類を含む焼却残渣の溶融処理装置は以下からなる：

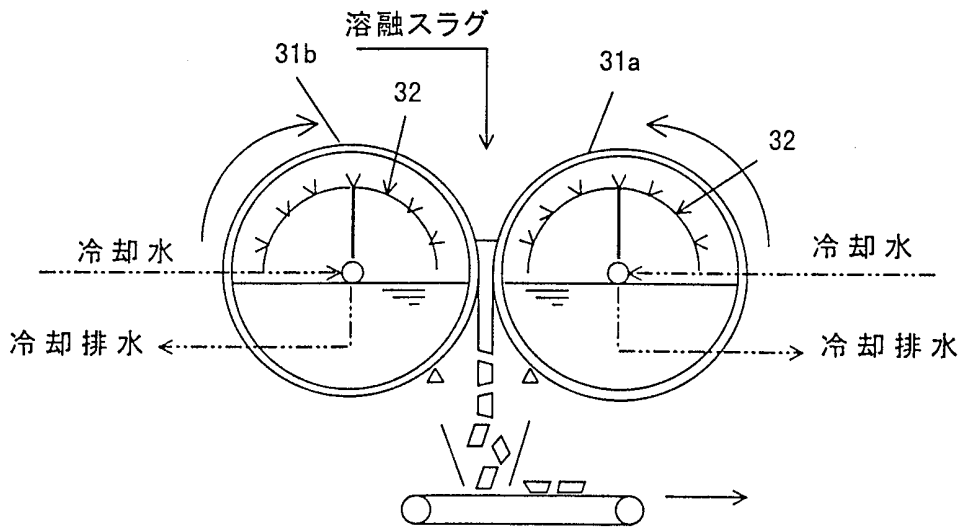
溶融物が収容され、塩類を含む焼却残渣を装入される溶融炉；

溶融炉内の気相部に水を噴霧するために、溶融炉上部に設けられた水噴霧ノズル。

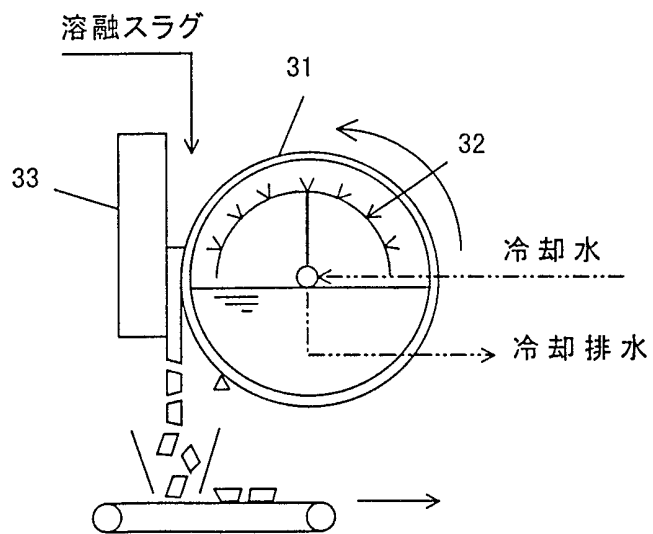
第1図



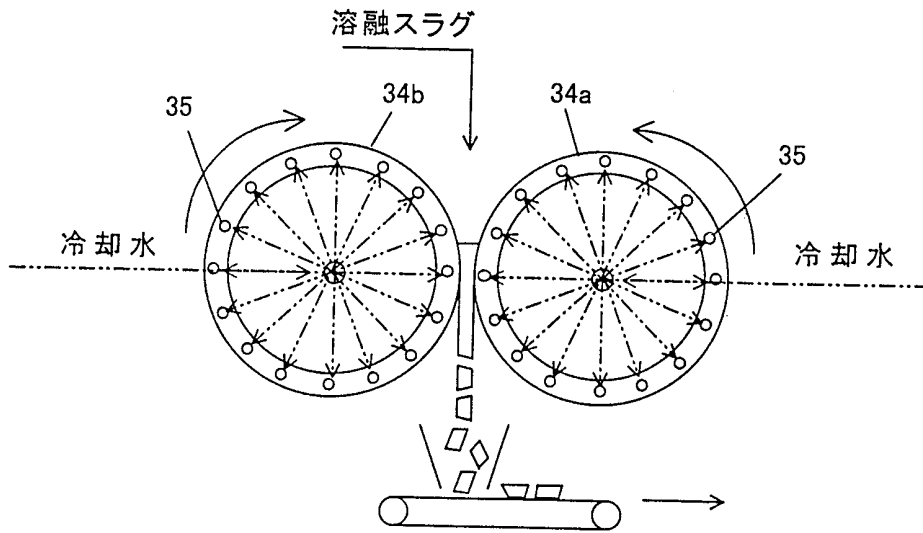
第2図



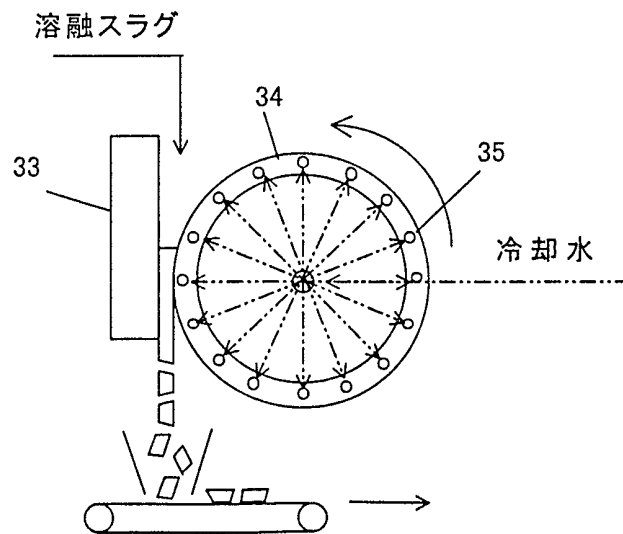
第3図



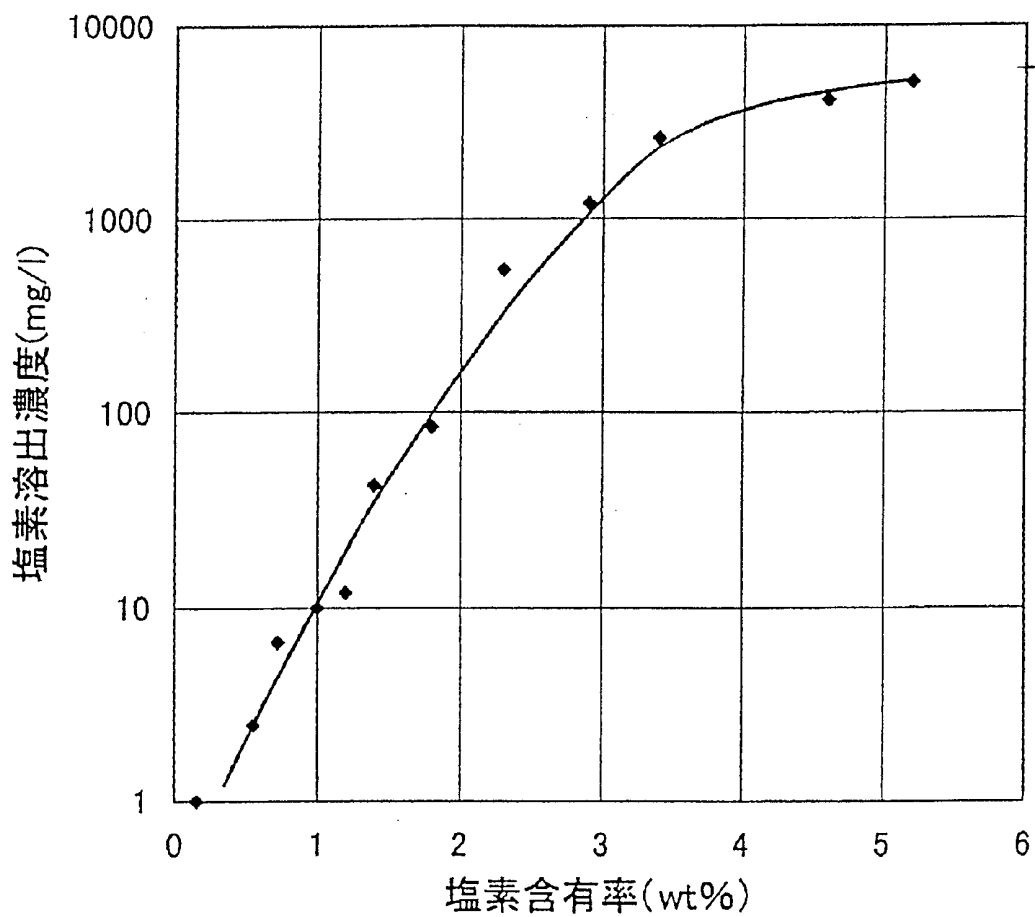
第4図



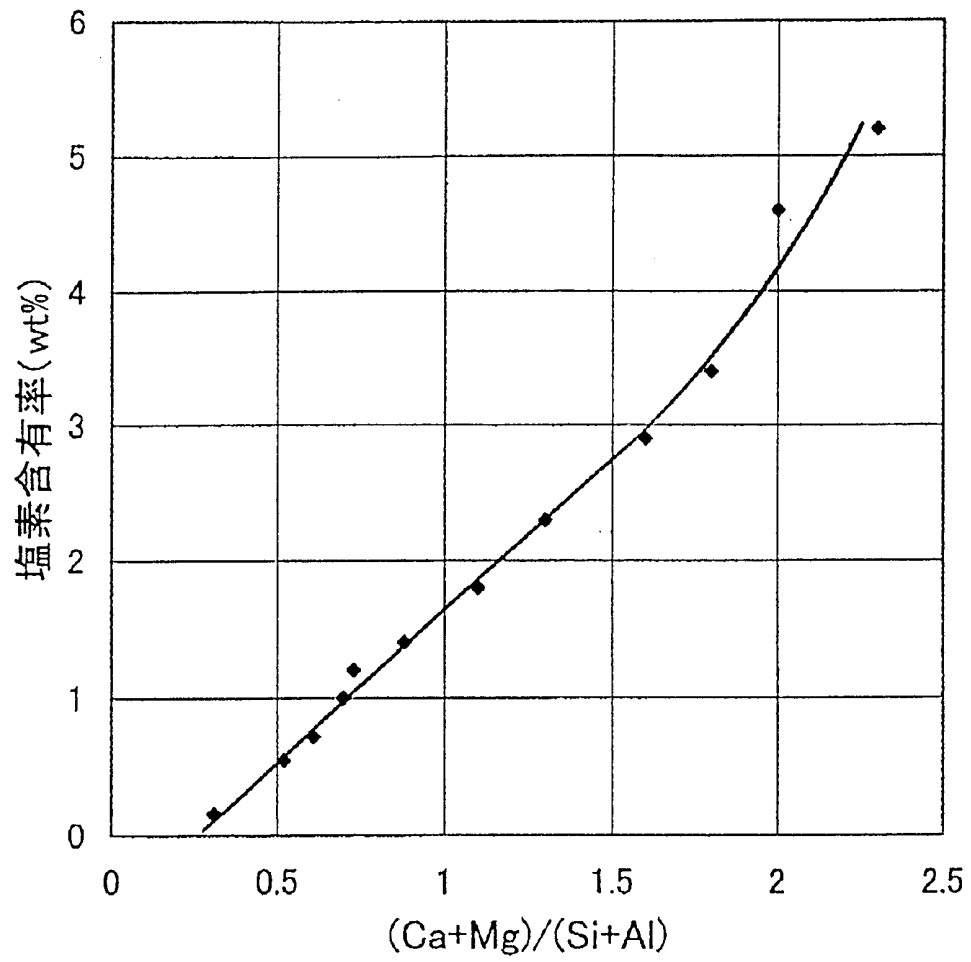
第5図



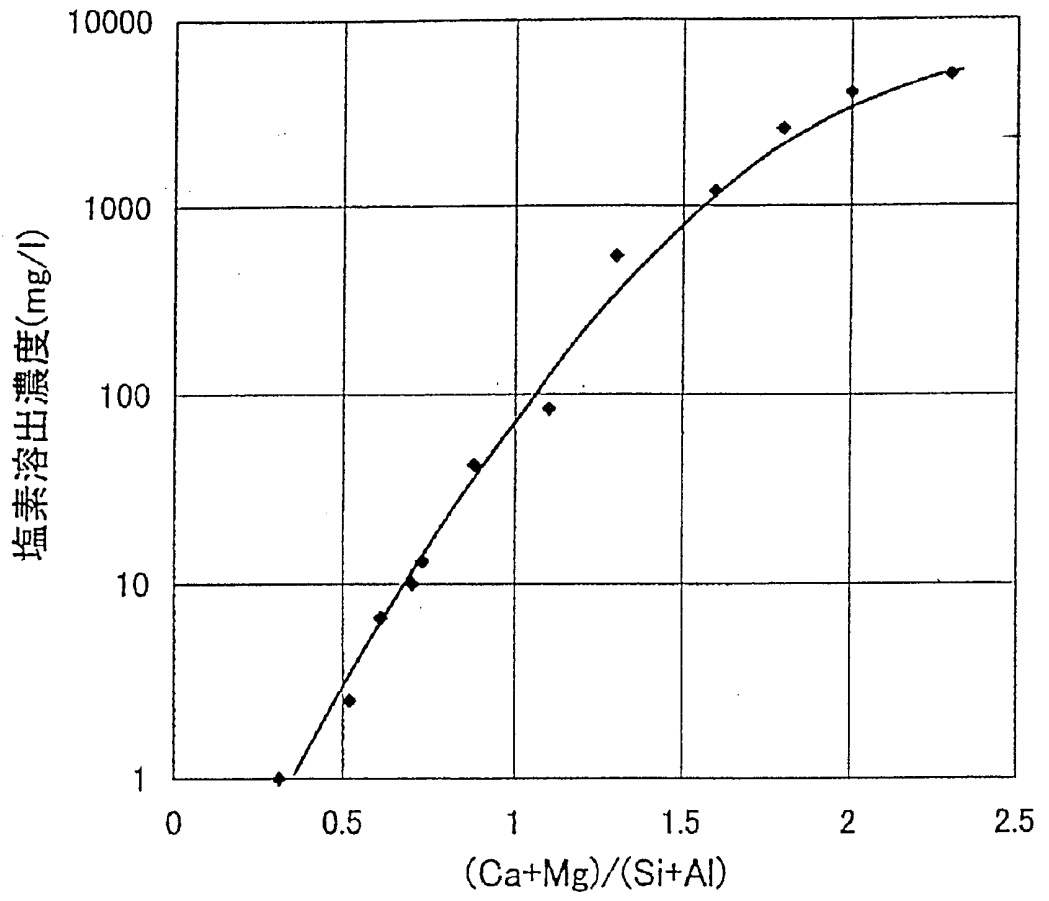
第6図



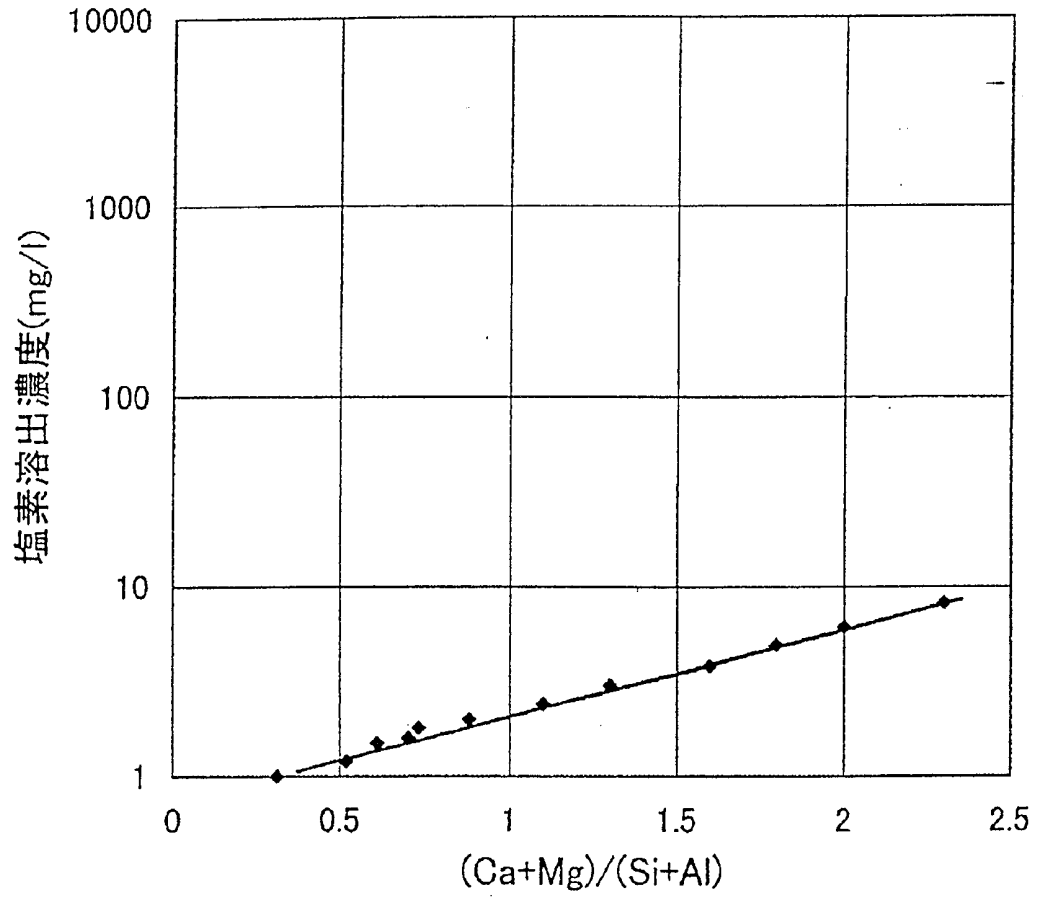
第7図



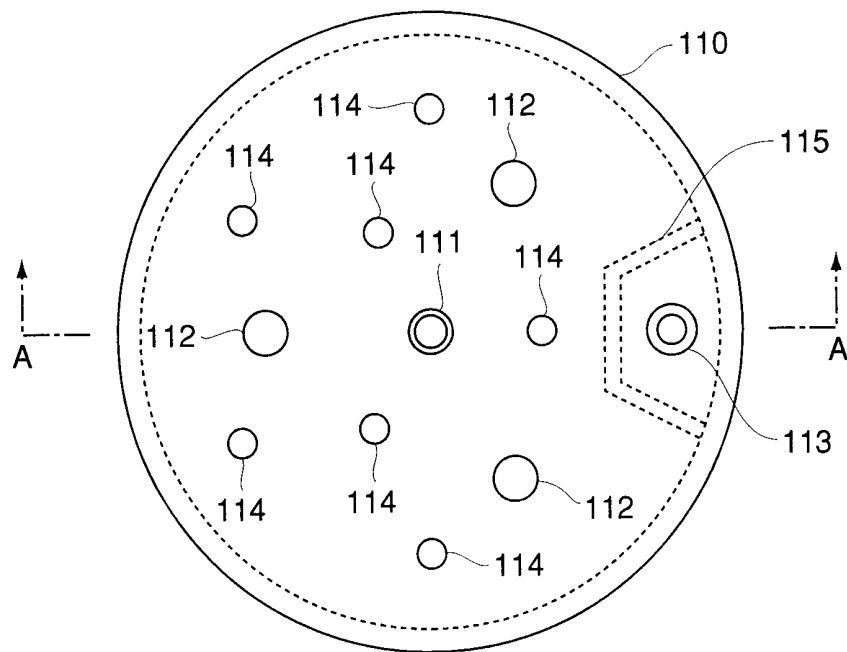
第8図



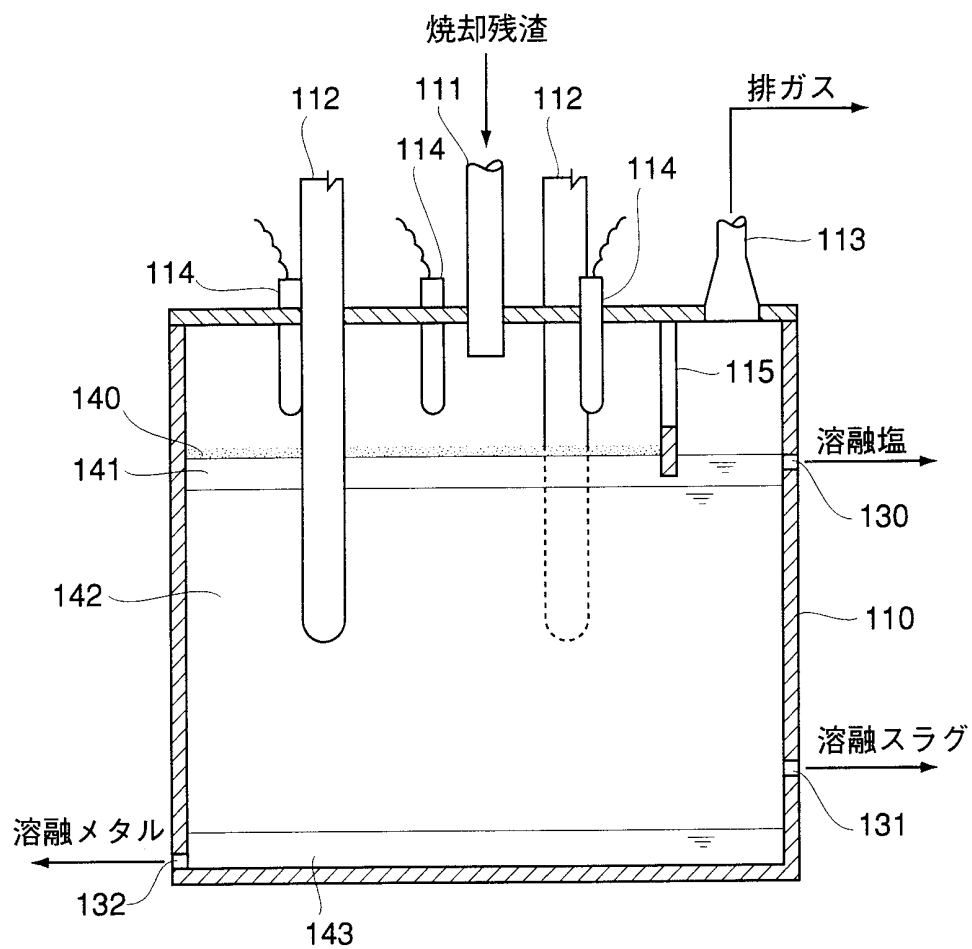
第9図



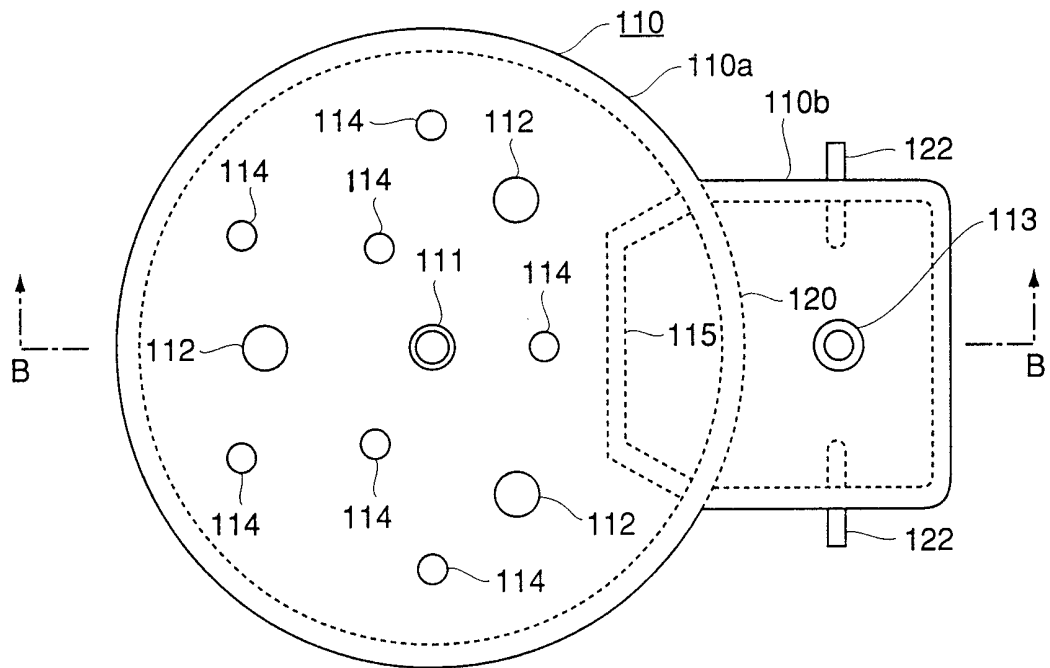
第10図



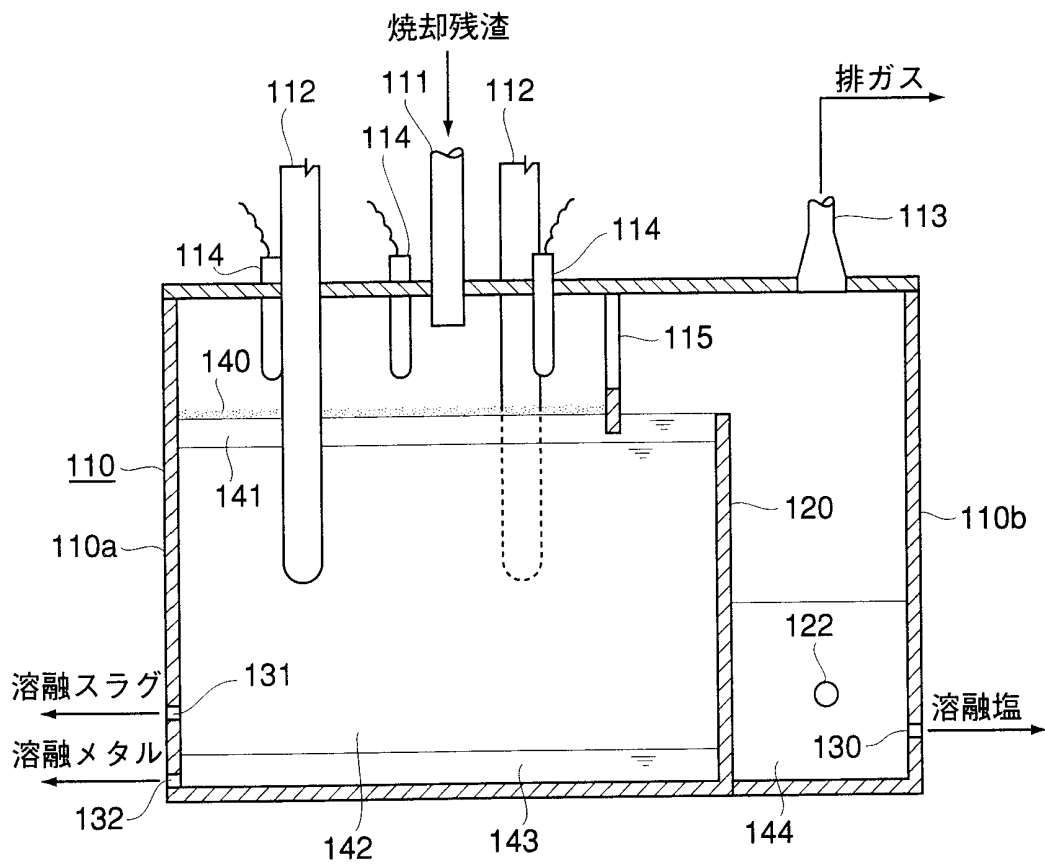
第11図

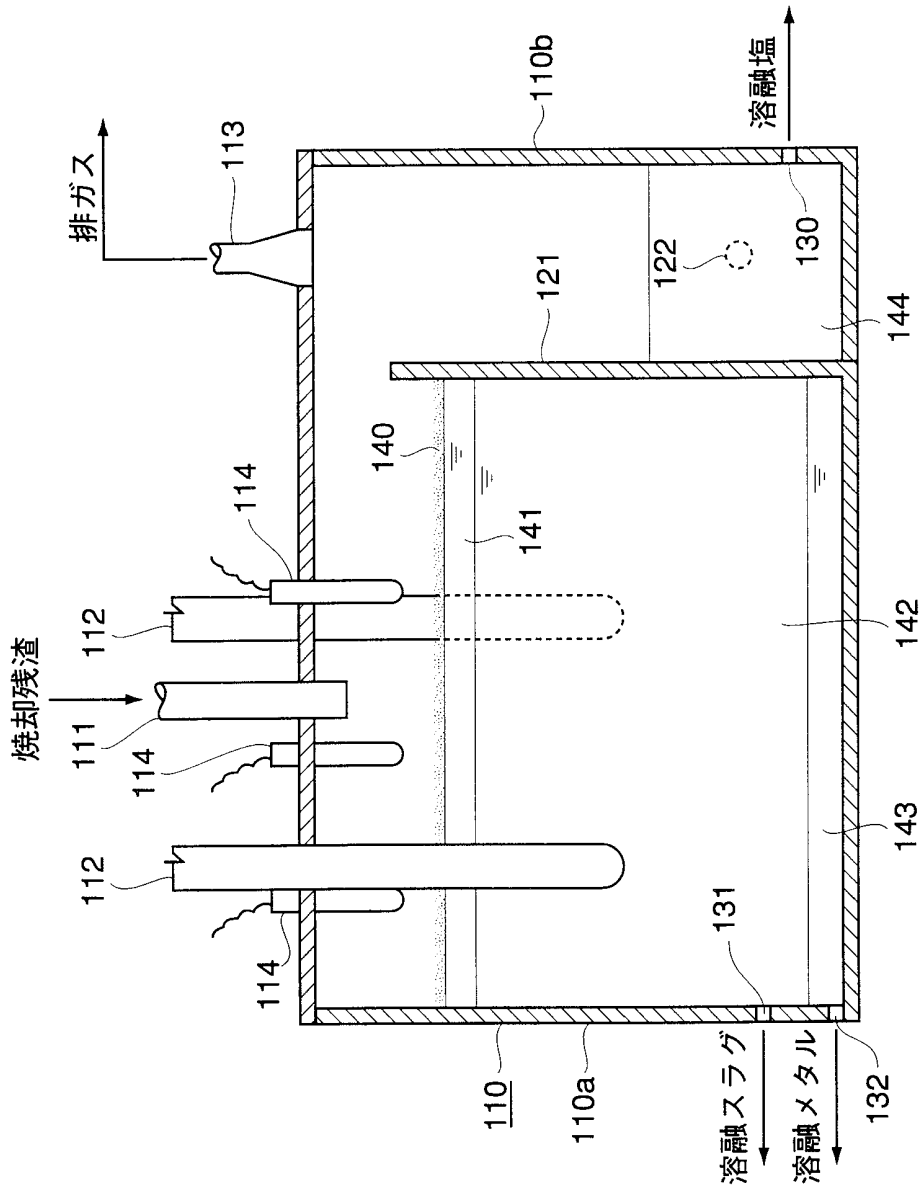


第12図



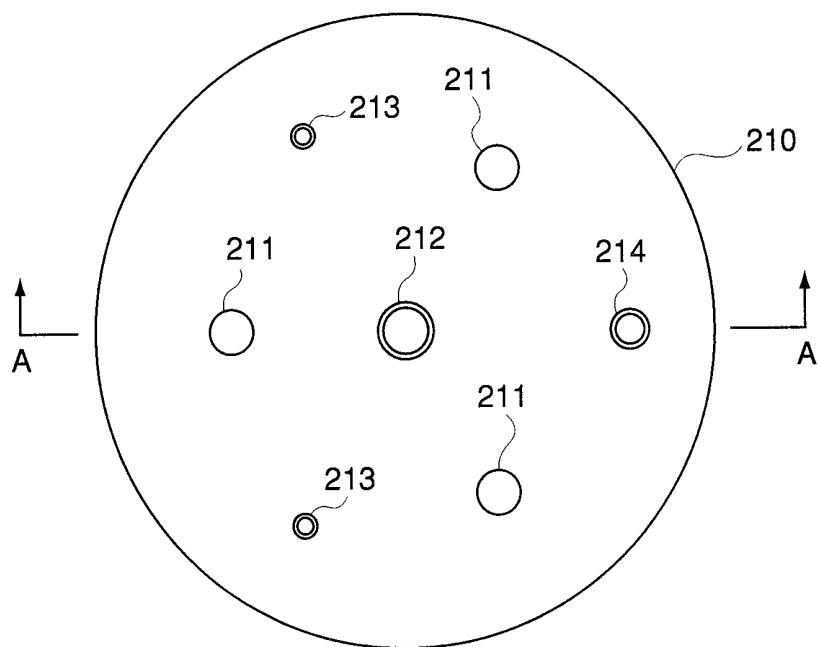
第13図



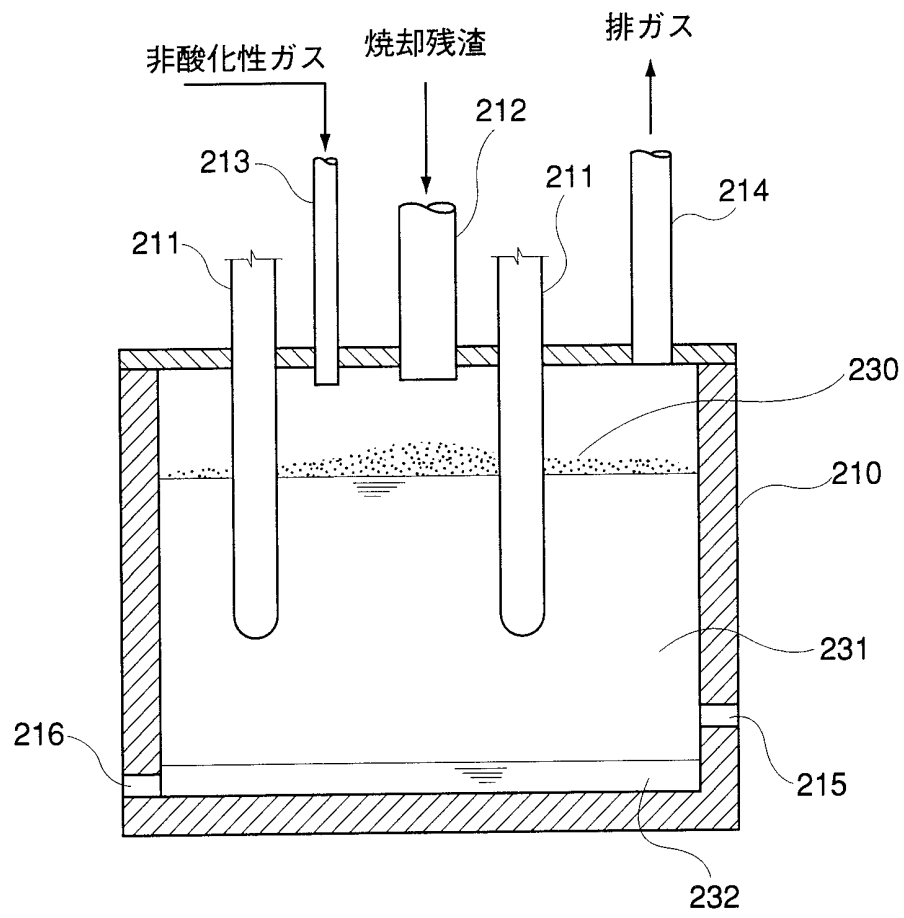


第14図

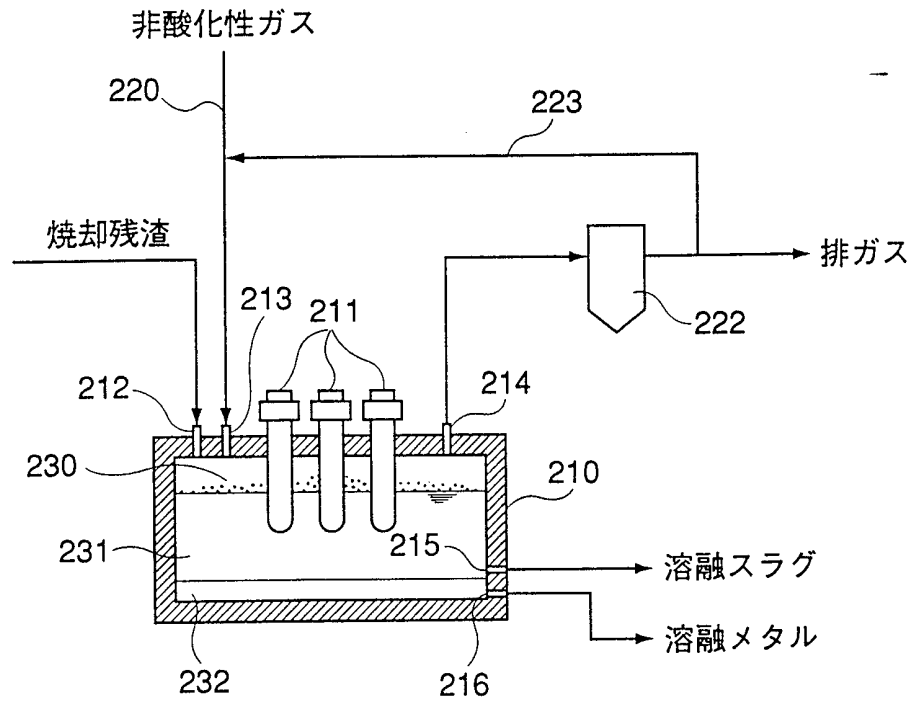
第15図



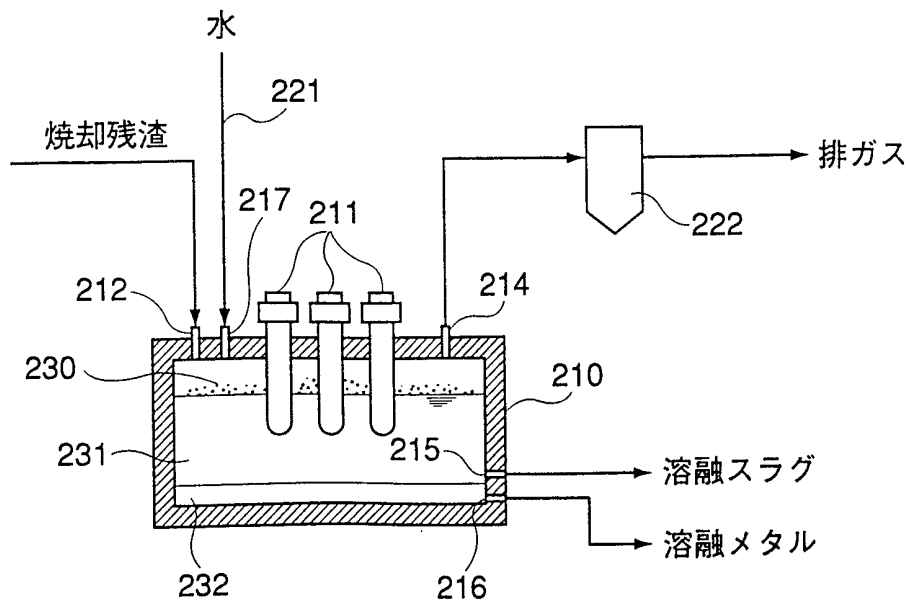
第16図



第17図



第18図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> F23G5/00, F23J1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> F23G5/00, F23G5/24, F23J1/08, F23J1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-155728, A (Hitachi, Ltd.), 20 June, 1995 (20. 06. 95), Column 4, lines 13 to 20 (Family: none)	12-20
A		1-11
A	JP, 52-150784, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 14 December, 1977 (14. 12. 77) (Family: none)	1-20
A	JP, 7-174325, A (Kubota Corp.), 14 July, 1995 (14. 07. 95) (Family: none)	10
A	JP, 40-5523, B1 (Mitsubishi Zosen K.K.), 22 March, 1965 (22. 03. 65) (Family: none)	11
Y	JP, 53-129463, A (Institut National Pentru Creatie Stiintifica si Tehnica-Increst), 11 November, 1978 (11. 11. 78), Page 7, upper right column, line 17 to lower left column, line 18 & US, 4201141, A	12-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 1999 (18. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.


Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-166309, A (Nippon Steel Corp.), 24 June, 1997 (24. 06. 97), Column 2, lines 36 to 46 (Family: none)	12-16
Y	JP, 6-193853, A (Hitachi Zosen Corp.), 15 July, 1994 (15. 07. 94), Column 2, lines 23 to 30, 48 to column 3, line 1 ; Fig. 1 (Family: none)	15 _
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 62-156734 (Laid-open No. 1-61530) (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 April, 1989 (19. 04. 89), Page 9, lines 4 to 8 ; Fig. 2 (Family: none)	16
Y	JP, 8-28851, A (Hitachi Zosen Corp.), 2 February, 1996 (02. 02. 96), Column 3, lines 21 to 33 ; Fig. 1 (Family: none)	17-20
Y	JP, 10-205728, A (Nippon Glass Co., Ltd.), 4 August, 1998 (04. 08. 98), Column 2, lines 46 to 49 (Family: none)	18, 20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>6</sup> F 23 G 5/00 F 23 J 1/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>6</sup> F 23 G 5/00                    F 23 J 1/00 F 23 G 5/24 F 23 J 1/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報            1926-1999年 日本国公開実用新案公報      1971-1999年 日本国登録実用新案公報      1994-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-155728, A (株式会社日立製作所), 20. 6 月. 1995 (20. 06. 95), 第4欄第13行目-第20行 目 (ファミリーなし)	12-20
A		1-11
A	J P, 52-150784, A (日本板硝子株式会社), 14. 1 2月. 1977 (14. 12. 77) (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 7-174325, A (株式会社クボタ), 14. 7月. 1 995 (14. 07. 95) (ファミリーなし)	10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18. 10. 99	国際調査報告の発送日 <b>26.10.99</b>
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 久保 克彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3337	3 L 9622 

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 40-5523, B1 (三菱造船株式会社), 22. 3月. 1965 (22. 03. 65) (ファミリーなし)	11
Y	J P, 53-129463, A (インステイツツル・ナショナル・ ペントル・クレアテイエ・ステイインテイフィカ・シテニカーイン クレスト), 11. 11月. 1978 (11. 11. 78), 第7 頁右上欄第17行目-左下欄第18行目&US, 4201141, A	12-16 -
Y	J P, 9-166309, A (新日本製鐵株式会社), 24. 6 月. 1997 (24. 06. 97), 第2欄第36行目-第46行 目 (ファミリーなし)	12-16
Y	J P, 6-193853, A (日立造船株式会社), 15. 7月. 1994 (15. 07. 94), 第2欄第23行目-第30行目, 第2欄第48行目-第3欄第1行目, 及び第1図 (ファミリーな し)	15
Y	日本国実用新案登録出願62-156734号 (日本国実用新案登 録出願公開1-61530号) の願書に添付した明細書及び図面の 内容を撮影したマイクロフィルム (三菱重工業株式会社), 19. 4月. 1989 (19. 04. 89), 明細書第9頁第4行目-第 8行目, 及び第2図 (ファミリーなし)	16
Y	J P, 8-28851, A (日立造船株式会社), 2. 2月. 19 96 (02. 02. 96), 第3欄第21行目-第33行目, 及び 第1図 (ファミリーなし)	17-20
Y	J P, 10-205728, A (日本碍子株式会社), 4. 8月. 1998 (04. 08. 98), 第2欄第46行目-第49行目 (ファミリーなし)	18, 20