

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4035246号
(P4035246)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int.Cl.

F I

B 0 9 B 3/00 (2006.01)

B 0 9 B 3/00 3 O 4 H

C O 2 F 11/00 (2006.01)

C O 2 F 11/00 Z A B C

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-375339
 (22) 出願日 平成10年12月14日(1998.12.14)
 (65) 公開番号 特開2000-176413(P2000-176413A)
 (43) 公開日 平成12年6月27日(2000.6.27)
 審査請求日 平成17年11月22日(2005.11.22)

(73) 特許権者 000114318
 ミヨシ油脂株式会社
 東京都葛飾区堀切4丁目6番1号
 (74) 代理人 100077573
 弁理士 細井 勇
 (72) 発明者 川島 正毅
 東京都葛飾区堀切4丁目6番1号 ミヨ
 シ油脂株式会社内
 (72) 発明者 守屋 雅文
 東京都葛飾区堀切4丁目6番1号 ミヨ
 シ油脂株式会社内

審査官 金 公彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃棄物処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属類、有機塩素化物を含有する固体状廃棄物を、光線照射下に酸化チタンと、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類とを、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類：酸化チタン＝5～95：95～5の重量比で含む廃棄物処理剤を、廃棄物に対して固形分としての添加量が0.01～50重量％となるように添加して処理することを特徴とする廃棄物処理方法。

【請求項2】

450nm以下の波長の光線を照射する請求項1記載の廃棄物処理方法。

【請求項3】

廃棄物処理剤が、酸化チタンと、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類との混合物である請求項1記載の廃棄物処理方法。

【請求項4】

廃棄物処理剤が、酸化チタンに、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類が担持されたものである請求項1記載の廃棄物処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼却灰、煤塵、鉍滓、汚泥、土壌、シュレッターダスト等の固体状廃棄物中に存在する有害な金属、有機塩素化物等を無害化し、その後の廃棄物処理工程における取

扱いを容易にすることのできる廃棄物処理方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

工場、研究施設等から排出される廃水、ゴミ焼却場等から排出される排ガス、ゴミ焼却によって生じる煤塵、鉱山から排出される鉱滓、廃水処理の際に用いられる活性汚泥、汚染された土壌等の固体状廃棄物中には種々の金属元素が含有されており、水銀、カドミウム、鉛、亜鉛、銅、クロム等の人体に有害な重金属元素が多量に含有されている場合も多い。これら固体状廃棄物から金属が溶出すると、地下水、河川、海水等が汚染される虞れがある。また、近年、廃水、固体状廃棄物、排ガス等の廃棄物、特にゴミ焼却場等の排ガス中に、ダイオキシン等の有機塩素化物が高濃度で含有されている場合があり、大きな社会問題となっている。

10

【 0 0 0 3 】

近年、金属を含む廃棄物を処理するために、金属捕集剤が広く用いられるようになっており、廃棄物が廃水の場合、廃水に金属捕集剤を添加し、金属捕集剤と廃水中の金属とが反応して生成したフロックを沈殿除去した後、廃水を放流する等の方法が行われている。また廃棄物が固体状廃棄物の場合、固体状廃棄物に金属捕集剤を添加し、固体状廃棄物中の金属を固定化した後、固体状廃棄物をセメント等で固めて埋め立て処理する等の方法が採用されている。また、廃棄物が排ガスの場合、排ガス中に金属捕集剤の水溶液や水分散液を噴霧して、排ガス中の金属を捕集除去した後、排ガスを放出する等の方法が採用されている。

20

【 0 0 0 4 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

しかしながら金属捕集剤により固体状廃棄物を処理する場合、金属捕集剤の固体状廃棄物への浸透力が低いことに起因して、固体状廃棄物中の金属との反応性が必ずしも充分ではなく、この結果、固体状廃棄物中に含まれる金属の固定化が十分に行えない場合があった。また、金属捕集剤では固体状廃棄物中に含有されているカルシウムを固定化することは困難であり、固定化されていないカルシウムは固体状廃棄物中から水中に溶出し易いため、金属捕集剤で処理した固体状廃棄物を、更にセメント等で固めて最終処分した場合でも、雨等に晒された際に、固定化されていない固体状廃棄物中のカルシウムやセメント壁内のカルシウムが溶出し易く、カルシウムが溶出するとセメント壁が崩壊し易くなるとともに、固体状廃棄物中で金属捕集剤によって固定化されていた他の金属も遊離し易くなる虞がある。また従来は、多量のセメント等を用いて固体状廃棄物を固めて処理することが必要であり、セメント等で固めた後の容積が必要以上に大きくなり、その後の処理や移送において問題があった。

30

【 0 0 0 5 】

更に、近年、廃棄物焼却の際等に有毒なダイオキシン類が発生し、排煙に含まれて排出されることが大きな社会問題となっており、また廃棄物を焼却して生成した煤塵中にもダイオキシン類が含まれている場合がある。しかしながら、従来の方法ではダイオキシン類等の有機塩素化物を含む排煙や煤塵等を無害化処理することは困難であった。更に、従来から熱媒体等として広く利用されていたが、人体に有害であることから近年は使用されなくなったＰＣＢにより汚染された土壌等の処理も、ＰＣＢが化学的に非常に安定な物質であることから、従来困難とされていた。従来、ダイオキシン類等の有機塩素化物を処理するには、６００以上の高温で処理するか、低酸素濃度雰囲気下で４００以上に加熱する方法が採用されているが、耐熱性に優れた処理装置が必要であったり、低酸素濃度に保持できる特殊な処理装置を必要とし、設備投資が高つくという問題があった。

40

【 0 0 0 6 】

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、固体状廃棄物に含まれる有害金属や、ダイオキシン類やＰＣＢ等の有機塩素化物を確実に無害化することのできる廃棄物処理方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

50

【課題を解決するための手段】

即ち本発明の廃棄物処理方法は、金属類、有機塩素化物を含有する固体状廃棄物を、光線照射下に酸化チタンと、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類とを、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類：酸化チタン＝５～９５：９５～５の重量比で含む廃棄物処理剤を、廃棄物に対して固形分としての添加量が０．０１～５０重量％となるように添加して処理することを特徴とする。本発明方法において、照射する光線としては、４５０nm以下の波長のものを用いることが好ましい。また本発明方法において使用する廃棄物処理剤は、酸化チタンと、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類との混合物であっても、酸化チタンに、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類が担持されたものであっても良い。

【０００８】

10

【発明の実施の形態】

本発明において用いる廃棄物処理剤を構成する、亜リン酸類としては、亜リン酸や亜リン酸塩が用いられる。亜リン酸塩としては、例えば亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸アンモニウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸水素カルシウム、亜リン酸マグネシウム等が挙げられる。これらのうち、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カルシウムが好ましい。上記、亜リン酸や亜リン酸塩は２種以上を混合して用いることができる。

【０００９】

また次亜リン酸類としては、次亜リン酸や次亜リン酸塩が用いられる。次亜リン酸塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられ、これらのうち、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カルシウムが好ましい。上記、次亜リン酸や次亜リン酸塩は２種以上を混合して用いることができる。また亜リン酸類と次亜リン酸類とは、どちらか一方のみを用いても、両方を混合して用いても良い。

20

【００１０】

本発明において用いる廃棄物処理剤は、上記亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類とともに、酸化チタンを含む。酸化チタンは、アナターゼ型、ルチル型、フルツカイト型等が用いられるが、中でもアナターゼ型酸化チタンが好ましい。

【００１１】

本発明方法において用いる廃棄物処理剤における、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類と、酸化チタンとの割合は、重量比で亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類：酸化チタン＝５～９５：９５～５であるが、特に、１５～８５：８５～１５が好ましい。本発明において用いる廃棄物処理剤は、上記酸化チタンと、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類とが、混合しているものであっても、酸化チタンに、亜リン酸類及び／又は次亜リン酸類が担持されているものであっても良い。

30

【００１２】

本発明方法において用いる廃棄物処理剤には、必要に応じて水ガラス、消石灰、セメント等の副成分を混合して用いることができる。副成分は廃棄物処理剤の重量の、５～１００重量％程度併用することが好ましい。副成分としては、水ガラス、消石灰、セメントの他に、無機吸着剤、中和剤、金属捕集剤、リン酸類等を用いることができる。

40

【００１３】

上記無機吸着剤としては、例えば、ゼオライト、ベントナイト、活性白土、カオリン等が挙げられる。中和剤としては、例えば硫酸、塩化鉄等が挙げられる。また金属捕集剤としては、例えばジチオカルバミン酸型の官能基やチオ尿素型の官能基を有する公知の金属捕集剤を用いることができる。リン酸類としては、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸アンモニウム等が挙げられる。

【００１４】

これらの副成分を併用すると、固体状廃棄物中の金属の固定化により固体状廃棄物の無害化処理効果が更に高められる。また中和剤はアルカリ性の廃棄物に用いると効果的である。

50

【0015】

本発明処理方法の対象とする固体状廃棄物としては、例えばゴミ焼却場において生成する焼却灰や煤塵、鉍滓、汚泥、土壌、シュレッターダスト等が挙げられる。

【0016】

本発明方法は、廃棄物を光線照射下で、上記廃棄物処理剤により処理して無害化する方法であり、有害金属を含む固体状廃棄物の場合、光線照射下で固体状廃棄物に廃棄物処理剤を例えば噴霧する等の方法により添加し、そのまま静置するか、添加後混練したり、混練後更に静置すること、固体状廃棄物中の金属が廃棄物処理剤により固定化され、固体状廃棄物中から有害金属が溶出し難くして無害化される。また煤塵等に含まれるダイオキシン類等の有機塩素化合物や、ダイオキシン類やPCB等の有機塩素化合物で汚染された土壌も、上記のごとく光線照射下で廃棄物処理剤によって処理することにより、有機塩素化合物が分解されて無害化される。本発明方法では、必要に応じて廃棄物処理剤を水に分散又は溶解させた状態で廃棄物に添加するか、廃棄物処理剤を水とともに廃棄物に添加することができる。廃棄物処理剤を水に溶解させたり分散させて使用する場合や、破棄物処理剤を水とともに添加する場合、水の使用量は、廃棄物処理剤の重量に対し、1～500重量%程度が好ましい。

10

【0017】

また本発明方法において、光線照射下で廃棄物に上記廃棄物処理剤を添加して処理する際の温度は、室温から600、特に室温～400とすると、処理に特別な耐熱性の設備を必要とせず、通常の処理設備で確実な処理行えるため好ましい。尚、600以上の高温に耐え得る設備を備えている場合、特に固体状廃棄物を処理する際の温度を、600～1000、特に600～900とすると、更に確実に固体状廃棄物中の有害な金属をメタル化して溶出し難くでき、ダイオキシン類等の有機塩素化合物の分解も更に促進されて無害化効果が向上するため好ましい。本発明において廃棄物処理剤の廃棄物に対する添加量は、廃棄物中に含有される重金属の量、有機塩素化合物の量によっても異なるが、殆どの場合、廃棄物処理剤の固形分としての添加量が、廃棄物に対して0.01～50重量%となるように添加する。

20

【0018】

本発明方法は、廃棄物に、酸化チタンと、亜リン酸類及び/又は次亜リン酸類を含む廃棄物処理剤により、光線照射下に処理するようにしたため、光線を照射しない状態で処理する場合に比べ、低温で処理することができる効果がある。照射する光線は紫外線を含む光線が好ましく、自然光紫外線、人工紫外線のいずれでもよく、紫外線を含む太陽光を用いることもできるが、特に450nm以下の波長の光線を含む光線が好ましい。

30

【0019】

本発明方法によって処理した固体状廃棄物は、有害な金属の溶出防止及び有機塩素化合物の無害化が十分施されているので、処理後の廃棄物をそのまま埋め立てて最終処分し、あるいは必要に応じてセメントで固めて最終処分することができる。さらに処理後の廃棄物に、公知の金属捕集剤を添加したり、あるいは更にセメントで固化してから埋め立てる等の最終処分を行っても良い。金属捕集剤を添加したり更にセメントで固化してから最終処分すると、廃棄物中からの金属溶出防止の効果が更に向上する。固体状廃棄物をセメント等で固めて最終処分する場合、本発明方法で処理した固体状廃棄物は従来法に比べ、セメントの使用量が少ない場合でも、固体状廃棄物中の金属が再溶出して二次汚染を生じる等の虞れが少ない。

40

【0020】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1～10、比較例1

鉛2200mg/kg、水銀0.1mg/kg、カドミウム50mg/kg、ダイオキシン3.7ng/gを含む煤塵100g当たりに対し、表1に示す組成の処理剤を、10gの水とともに、処理剤の添加量(無水物重量)が10gとなるように添加し、450nm

50

以下の波長の光線を照射できる設備を備えたロータリーキルン中で150℃にて2時間養生して処理した。各処理剤で処理済の煤塵と未処理の煤塵各50gを、純水500ml中で常温にて6時間浸とうして金属の溶出試験を行った。純水中に溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表1に示す。また、処理後の煤塵及び未処理の煤塵中のダイオキシン類の濃度を測定した結果をあわせて表1に示した。尚、実施例1～6で用いた処理剤は酸化チタンと、亜リン酸類、次亜リン酸類との混合物、実施例7～10で用いた処理剤は、酸化チタンに、亜リン酸類や次亜リン酸類が担持されているものである。

【0021】

【表1】

		処理剤の組成		溶出金属濃度 (mg/l)			ダイオキシ ン類の濃度 (ng/g)	
				P b	H g	C d		
実 施 例	1	亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	90wt% 10wt%	0.1	<0.0005	<0.05	0.05	
	2	次亜リン酸アンモニウム 酸化チタン	50wt% 50wt%	0.1	0.001	<0.05	0.03	
	3	亜リン酸カリウム 次亜リン酸カリウム 酸化チタン	30wt% 50wt% 20wt%	<0.05	0.001	<0.05	0.02	
	4	亜リン酸カルシウム 酸化チタン	30wt% 70wt%	0.2	0.004	<0.05	0.01	
	5	亜リン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	20wt% 10wt% 70wt%	0.2	0.004	<0.05	0.02	
	6	亜リン酸 亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	10wt% 40wt% 50wt%	<0.05	<0.0005	<0.05	0.008	
	7	次亜リン酸マグネシウム 次亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	20wt% 40wt% 40wt%	0.1	<0.0005	<0.05	0.03	
	8	亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	50wt% 50wt%	0.1	<0.0005	<0.05	0.02	
	9	次亜リン酸カルシウム 酸化チタン	70wt% 30wt%	<0.05	<0.0005	<0.05	0.03	
	10	亜リン酸カルシウム 酸化チタン	60wt% 40wt%	0.1	<0.0005	<0.05	0.01	
比較例1		ジメチルジチオカルバ ミン酸ナトリウム		100wt%	<0.05	0.004	<0.05	2.8
無 添 加				10	0.009	0.02	3.7	

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

実施例 1 1 ~ 2 0、比較例 2

クロム 1 . 5 m g / k g、カドミウム 0 . 1 m g / k g、鉛 1 . 7 m g / k g、及び P C B 6 5 n g / g を含有する土壌 1 0 0 g 当たりに対し、表 2 に示す処理剤 1 0 g を、ロータリーキルン中で 3 0 0 にて 4 0 分間養生後、冷却した。各処理剤で処理済の土壌と未処理の土壌各 5 0 g を用い、実施例 1 ~ 1 0 と同様にして金属溶出試験を行った。溶出した金属の濃度を原子吸光分析法によって測定した結果を表 2 に示す。また、処理後の土壌及び未処理土壌中の P C B の濃度を測定した結果を表 2 にあわせて示した。尚、実施例 1 1 ~ 1 6 で用いた処理剤は酸化チタンと、亜リン酸類、次亜リン酸類との混合物、実施例 1 7 ~ 2 0 で用いた処理剤は、酸化チタンに、亜リン酸類や次亜リン酸類が担持されてい

10

【 0 0 2 3 】

【表 2】

		処理剤の組成		溶出金属濃度 (mg/l)			P C B濃度 (ng/g)
				C r	C d	P b	
実 施 例	1 1	次亜リン酸カルシウム 酸化チタン	70wt% 30wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.008
	1 2	亜リン酸アンモニウム 酸化チタン	50wt% 50wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.01
	1 3	亜リン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 酸化チタン	10wt% 20wt% 70wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.01
	1 4	次亜リン酸カリウム 酸化チタン	60wt% 40wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.009
	1 5	亜リン酸カリウム 次亜リン酸カリウム 酸化チタン	20wt% 30wt% 50wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.02
	1 6	亜リン酸マグネシウム 次亜リン酸マグネシウム 酸化チタン	10wt% 10wt% 80wt%	<0.01	<0.005	0.1	0.03
	1 7	亜リン酸カルシウム 次亜リン酸マグネシウム 酸化チタン	30wt% 10wt% 60wt%	<0.01	<0.005	0.1	0.02
	1 8	次亜リン酸カルシウム 酸化チタン	50wt% 50wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.01
	1 9	亜リン酸カリウム 酸化チタン	50wt% 50wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.01
	2 0	亜リン酸アンモニウム 酸化チタン	70wt% 30wt%	<0.01	<0.005	<0.005	0.008
比較例 2		ジメチルジチオカルバミ ン酸ナトリウム	100wt%	0.08	<0.005	0.01	63
無		添	加	0.10	0.01	0.020	65

【 0 0 2 4 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明したように本発明の廃棄物処理方法によれば、廃棄物中の有害な金属類を捕集したり固定化し、またダイオキシン類やP C B等の有機塩素化合物を分解して確実に無害化処理することができる。また本発明方法で処理した廃棄物を最終処分するに際し、必要に応じてセメント等で固める場合、セメント等の使用量を少なくしても固体状廃棄物中の金属等が再溶出して二次汚染を生じる等の虞れがない。また本発明方法で処理した廃棄物はセメント等で固める必要がないか、セメント等で固める場合でも、その使用量を少なくすることができることにより、従来に比べて嵩が小さくて済み、その後の処理工程への移送や処理作業が非常に容易となる等の効果を有する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭60-187322(JP,A)
特開平09-276818(JP,A)
特開平08-010739(JP,A)
特開平10-137719(JP,A)
特表平02-500006(JP,A)
特開平09-299753(JP,A)
特開平10-174952(JP,A)
特開平10-180300(JP,A)
特開平08-155417(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09B 1/00- 5/00
C02F 11/00-11/20
A62D 3/00- 3/40