

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4363768号
(P4363768)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.

F I

F 2 3 G 5/02 (2006.01)

B 0 9 B 3/00 (2006.01)

F 2 3 G 5/00 (2006.01)

F 2 3 G 5/02 Z A B D

B 0 9 B 3/00 Z A B

B 0 9 B 3/00 3 0 3 J

B 0 9 B 3/00 3 0 3 K

B 0 9 B 3/00 3 0 4 H

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-301555 (P2000-301555)
 (22) 出願日 平成12年10月2日(2000.10.2)
 (65) 公開番号 特開2002-106815 (P2002-106815A)
 (43) 公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)
 審査請求日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(73) 特許権者 500457807
 熊沢 登
 愛知県名古屋市北区如意3丁目70番地
 (73) 特許権者 507303491
 渡邊 優
 東京都豊島区駒込4丁目-3-20-10
 21
 (74) 代理人 100082153
 弁理士 小原 二郎
 (72) 発明者 越村 英雄
 埼玉県越谷市宮本町5丁目199-37
 (72) 発明者 渡邊 優
 東京都府中市本宿町1-7-13
 審査官 中田 誠二郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無水ホウ酸を添加するゴミ焼却・熔融の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴミを焼却、熔融してスラグ化する処理方法において、被処理ゴミに無水ホウ酸成分を含む処理材を添加し、焼却、熔融によって生じた金属の塩化物および/又は酸化物を無水ホウ酸との反応によりガラス状のホウ酸塩に転化してスラグ側に移行させることにより飛灰中への前記金属の揮化成分を減少させ、かつ前記無水ホウ酸成分ならびに無水ケイ酸およびアルミナ成分によって熔融処理過程でホウケイ酸ガラス体を形成させ、このガラス体中に前記金属のホウ酸塩を包接することにより、減容されかつ金属成分の溶出の少ない廃棄処分の容易なスラグを形成し、前記無水ケイ酸およびアルミナ成分としてホウケイ酸ガラス体の主成分の組成範囲： SiO_2 (65～80%)、 B_2O_3 (5～25%)、 Al_2O_3 (1～5%) を与えるようにケイ酸およびアルミナを添加することを特徴とするゴミの焼却処理方法。

【請求項2】

前記無水ホウ酸を少なくとも被処理ゴミ中の金属の塩化物および酸化物をホウ酸塩とする所要量と熔融処理過程で形成されるホウケイ酸ガラス体の組成比を与える量との合計量で用いる請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記ホウケイ酸ガラス体を形成するための無水ケイ酸およびアルミナ成分として被処理ゴミ中に含有される無水ケイ酸およびアルミナを利用する請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記金属のホウ酸塩を生成するための反応における無水ホウ酸成分を与えるための処理材が無水ホウ酸、ホウ酸、ホウ砂またはホウ素含有ガラス廃材のいずれかの材料から選ばれる請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴミの焼却処理方法に関し、特に一般廃棄物としてのゴミを焼却しかつ溶融してスラグ化する処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明の解決すべき課題】

一般家庭からゴミとして排出される廃棄物は多種多様の物質を含み、それらの排出割合も異なるためにゴミとしての全体をあらわす化学成分を認識することは容易でない。しかしゴミを焼却することで排出されるガス、或いは焼却灰から対象物であるゴミの概要を知ることが可能である。表 1 および表 2 に従来から使用された 600 の低温焼却炉から排出された焼却灰と飛灰の化学成分を、また表 3 および表 4 には高温溶融炉から排出される溶融飛灰とスラグの化学成分を示す。焼却灰およびスラグにはケイ酸、カルシウムが多量に含まれ、飛灰には亜鉛、鉛、塩素が多量に含まれる。

【0003】

【表 1】

表 1 低温焼却炉からの焼却灰の成分 (W t %)

N o	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Na	K	Cr	Cu	Cd	Pb	Zn	As	Hg	P	Ni	Mn	S	Cl	C	S _o	水分	灼熱減量
1	12.60	6.60	14.90	1.50	4.00	2.00	1.00	0.014	0.13	14.00	0.051	0.31	0.0002	0.03	1.50	0.0087	0.098	0.27	23.0	-	-	-	-
2	18.60	5.45	9.36	1.33	13.2	1.12	0.38	0.12	0.29	0.20	0.30	0.51	0.0001	0.40	1.10	-	-	0.17	0.47	2.40	0.0004	-	6.30
3	12.15	6.99	15.40	1.06	2.78	1.73	1.22	-	0.38	-	0.13	0.72	-	-	0.44	-	-	0.58	3.23	-	-	-	13.12
4	15.10	10.10	16.50	1.93	3.50	-	-	-	-	-	0.075	-	-	-	0.83	-	0.077	0.40	3.70	6.50	-	26.10	8.60
5	19.07	6.74	12.20	1.53	8.93	3.63	1.20	-	-	-	0.195	0.34	-	-	0.84	-	0.139	-	0.47	1.02	-	1.69	4.18
6	13.97	9.10	16.10	1.69	3.71	2.20	0.80	-	0.49	3.00	0.11	0.55	0.0001	-	0.40	-	0.13	-	1.60	-	0.0002	-	1.80

HgとCdの単位はmg/Kg、灼熱減量の温度は600℃

【 0 0 0 4 】
【 表 2 】

10

20

30

40

表 2 低温焼却炉からの飛灰の組成 (W t %)

No	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Na	K	Cr	Cu	Cd	Pb	Zn	As	Hg	P	Ni	Mn	S	Cl	C	Se	水分	灼熱減量
1	4.22	2.23	38.70	1.06	0.48	1.39	1.49				0.176	0.76			0.21		0.023	1.74	12.67	0.67		0.87	
2	8.23	5.97	28.90	2.29	1.40						0.16				0.61			1.20	12.00	3.80		9.90	13.80
3	5.14	4.60	16.10		1.38	4.36	4.06	0.014	0.13	78	0.35	0.94	10.00	8.00					15.50			0.00	

Hg、As、Cdの単位はmg/Kg、灼熱減量の温度は600℃

【 0 0 0 5 】
【 表 3 】

10

20

30

40

表 3 高温溶融炉からの溶融飛灰組成 (W t %) (その1)

NO	Pb	Zn	Cu	Cl	Ca	Si	Na	K	Hg	P	T-S	Al	Fe	Cd	Cr	As	Mn
1	1.94	3.71	0.52	38.00	4.40	3.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	6.10	21.50	0.20	32.90	-	-	12.90	12.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.58	3.05	0.22	44.60	3.38	-	14.80	14.70	0.0001	0.64	1.98	-	-	-	-	-	-
4	1.45	1.36	0.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.90	9.90	0.48	38.10	1.20	2.20	13.60	4.50	0.0000	0.83	3.14	0.15	0.28	0.043	0.012	0.0002	0.009
6	7.13	17.90	0.87	14.70	0.26	4.60	9.11	7.11	0.0001	3.14	2.40	1.18	1.19	0.039	0.044	-	-
7	2.01	6.71	0.76	40.50	6.95	-	12.00	12.30	0.0007	0.82	1.84	0.21	1.55	0.037	0.012	-	0.097
8	2.04	6.40	-	43.80	6.11	0.50	18.30	11.10	-	0.77	1.76	0.23	0.53	-	-	-	0.015
9	1.40	0.20	0.32	34.90	9.01	19.00	1.51	3.84	0.0000	0.10	2.23	0.43	0.48	0.050	0.000	0.0004	0.021
10	-	-	-	-	21.30	9.90	2.30	1.74	-	-	-	8.89	4.27	-	-	-	-
11	0.78	10.30	0.94	-	-	-	-	-	0.0000	-	-	-	-	0.030	0.29	-	-
12	0.93	3.90	-	37.60	18.00	0.40	9.99	10.10	-	-	-	0.21	0.15	0.021	-	-	-
13	0.57	2.50	0.50	7.60	1.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	0.57	2.50	0.50	7.60	1.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	7.00	9.00	0.20	20.00	3.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	1.10	5.30	1.00	33	5.00	-	-	-	0.0000	-	-	-	-	0.013	0.014	0.0001	-
17	1.12	6.45	0.50	18.10	3.19	13.00	9.45	9.30	-	1.32	1.76	2.88	0.80	-	-	-	-

【 0 0 0 6 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表 3 高温溶融炉からの溶融飛灰組成 (W t %) (その2)

NO	Pb	Zn	Cu	Cl	Ca	Si	Na	K	T-Hg	P	T-S	Al	Fe	Cd	T-Cr	As	Mn
18	1.26	2.80			15.10												
19	0.57	2.71	0.20	47.10	9.10	0.30											
20	0.21		0.33	22	30												
21	0.78	2.42	0.13											0.020	0.014	0.0032	
22	0.80	2.80	0.20	13.70	29.80	5.20	5.10	4.20				2.00					
23	0.51	1.60		24	28												
24				21.30	32.80	7.30	0.26	0.10				1.48	0.28				
25	0.23	0.41	0.23	16.70	34.30												
26	1.00	2.00	1.00														
27	0.23	0.57	0.13	8.20	13	7.10	3.60	10	0.012	0.87	1.60	4.90	0.84	0.002	0.075	0.0008	
28	0.13	0.52	0.36	18.50	22.70												
29	7.68	21.70	2.70	0.62	0.53	17	0.15		0.0000			11.90	6.92	0.01		0.0008	
30	0.10	0.42	0.15	14.10	27.10												
31	0.01	0.01	0.06		30.80	11	0.27	0.40				1.43	0.51	0.01			0.02
32	0.09	0.40		10.10	23.30	9.60	3.50	3.50	0.0000		0.20	4.02	0.42	0.001		0.0011	

【 0 0 0 7 】

【 表 5 】

10

20

30

40

表 4 高温溶融炉からのスラグ組成 (Wt %)

NO	Si	Ca	Al	Fe	Mg	Na	K	Mn	Cu	Zn	Pb	P	S	Cr	Cl	Cd
1	22.46	13.66	9.82	0.73	2.15	4.50	2.32									
2	16.50	21.90	12.40	0.69	2.64	0.63	0.15	0.10	0.012	0.008	0.000	0.32	1.87		0.01	
3	17.50	18.20	11.60	2.40	2.40	2.30	0.66	0.14	0.067	0.034	0.003	0.92	0.26	0.045	0.14	
4	19.10	9.79	10.80	4.48	1.19	2.89	0.89		0.08	0.18	0.014	0.09	0.004	0.04	0.07	
5	23.30	11.30	8.63	6.44	1.63	3.26	0.91		0.18	0.048	0.028	0.35		0.055	0.02	
6	17.10	17.80	9.21	3.78	1.93	2.80	0.89	0.15	0.81	0.29	0.04	2.70			0.26	
7	15.80	21.40	12.10	5.04	1.87	0.74	0.17									
8	15.69	19.13	13.61	7.15	1.78	2.29	0.70			0.13	0.04				0.27	0.0008
9	16.90	17.10	11.00	4.68	2.68					0.08	0.003	0.73	0.52			
10	15.30	17.70	11.30	1.21	1.02	1.12	0.28		0.02	0.01	0.01	0.03	0.35		0.07	
11	16.80	26.20	8.20	0.13	2.65	0.69	0.16			0.001	0.001					
12	18.70	25.00	12.80								0.002					
13	20.70	17.40	7.99	3.22	1.99	2.60	0.94		0.084	0.27	0.014				0.14	0.0005
14	19.40	12.50	8.56	5.56	1.82	2.64	0.60	0.19	0.48	0.000	0.009	0.09	0.004	0.053	0.04	0.00003
15	28.56	8.93	8.93	2.76	1.69	1.16	1.06	0.19	0.128	0.008	0.074				0.01	0.0067
16	16.30	24.40	12.20	0.42	1.45						0.001				0.001	

【0008】

従来からの焼却炉は燃焼温度が低いために、石油製品であるプラスチックの不完全燃焼によりダイオキシン類を多量に排出し社会問題となっている。このダイオキシン類の排出を抑えるために高温溶融炉が導入されている。焼却灰からは有害とされるダイオキシン類以外にも有害金属としての鉛、ヒ素、六価クロムなどの重金属の溶出量が高く、焼却灰の高温溶融炉による再処理が検討されている。一方、溶融飛灰には有害なダイオキシン類、鉛が含まれるためにコンクリート固化による管理型処分が義務付けられている。

【0009】

高温溶融炉から排出される溶融飛灰は表3(その1)、(その2)に示すように鉛等の含有量が高く、管理型処分を必要とする。焼却灰は高温で融解されてスラグとして排出されるため、重金属の溶出量は著しく小さく路盤材としての再利用が可能である。高温燃焼

によりダイオキシン類の発生量も著しく低下し、従来の焼却炉に比べると改善されたといえる。しかし高温を維持するためのエネルギー消費は免れない。また溶融飛灰を含む排ガスは乾式および湿式により処理されるが、冷却装置、バグフィルター、ガス洗浄塔などの幾つかの処理装置を経て大気に放出される。しかし溶融飛灰に含まれる重金属の除去或いはダイオキシン類の除去に多くの問題が残る。例えば乾式では活性炭を投入してダイオキシン類を吸着しバグフィルターで捕集するが、捕集した活性炭の処分をどのように行うかが問題であり、また湿式では水に溶解したアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属および塩素を捕集して水を循環使用することがはたして可能なのか疑問視されている。特にアルカリ金属および塩素の除去は困難をきわめる。

【 0 0 1 0 】

10

さらに、高温溶融炉では低温焼却炉の場合には生じることのなかった酸化鉛、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの揮化が生じ、溶融飛灰量が増加する方向にある。また、空気中の窒素の酸化に伴って NO_x が発生し、また高温を保持する燃料が生ずる CO_2 の排出量が増加して排ガス処理を困難にしている。

【 0 0 1 1 】

本発明の課題はゴミの焼却処理に際して飛灰あるいは溶融飛灰に含まれる重金属成分の含有分を減少させかつ焼却灰の溶融によって生じるスラグから金属成分の溶出を減少させることにより処理容易なスラグとするゴミの焼却処理方法を提案することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

20

前記本発明の課題はゴミを焼却、溶融してスラグ化する処理方法において、被処理ゴミに無水ホウ酸成分を含む処理材を添加し、焼却、溶融によって生じた金属の塩化物および/又は酸化物を無水ホウ酸との反応によりガラス状のホウ酸塩に転化してスラグ側に移行させることにより飛灰中への前記金属の揮化成分を減少させ、かつ前記無水ホウ酸成分ならびに無水ケイ酸およびアルミナ成分によって溶融処理過程でホウケイ酸ガラス体を形成させ、前記無水ケイ酸およびアルミナ成分としてホウケイ酸ガラス体の主成分の組成範囲： SiO_2 (6 5 ~ 8 0 %)、 B_2O_3 (5 ~ 2 5 %)、 Al_2O_3 (1 ~ 5 %) を与えるようにケイ酸およびアルミナを添加することを特徴とするゴミの焼却処理方法によって達成される。

【 0 0 1 3 】

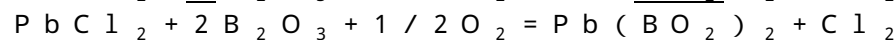
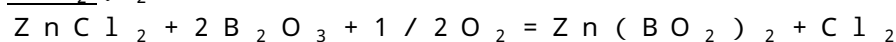
30

前記表から明らかなように、ゴミの焼却飛灰には塩素が多く含まれており、この塩素が重金属類と反応して金属塩化物を生成すると推定される。高温溶融炉等の実際の溶融飛灰において亜鉛、鉛および塩素の含有量が高いのは塩化亜鉛、塩化鉛、塩素が揮化性で有ることに起因している。本発明においては無水ホウ酸金属の塩化物等と反応して揮化性の低いホウ酸塩を生成することに着目し、ゴミの焼却過程でこれらと無水ホウ酸を反応させることによりこれら金属をスラグに移行させる。

【 0 0 1 4 】

実際の結果によれば、たとえば重金属の塩化物としての塩化亜鉛、塩化鉛の当量比の2倍量の無水ホウ酸を添加し、900 で加熱すると、たとえば下記に示すように金属塩化物の塩素は Cl_2 ガスとして排出し、亜鉛および鉛はホウ酸塩 $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$ としてガラス状のホウ酸塩を生成することを見出した。

40



【 0 0 1 5 】

これらの反応は金属塩化物の融点とも大きく関わり合いを持つので、下記表5に金属塩化物の組成と融点を示した。

【 0 0 1 6 】

【表6】

表5 金属塩化物の融点と性質

50

塩化物	融点	沸点	備 考
NaCl	800	1413	赤熱以上で揮化
KCl	790	----	赤熱以上で揮化
MgCl ₂		加水分解 $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$	
CaCl ₂	772	----	
CuCl ₂	498	----	
AlCl ₃	192.6(1700mmHg)		183℃で揮化
FeCl ₃	282	加水分解 $2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$	
PbCl ₂	501	954	
ZnCl ₂	318		
MnCl ₂	650		赤熱以上で揮化
NiCl ₂		加熱すると NiO	
CdCl ₂	568	960	

10

20

【 0 0 1 7 】

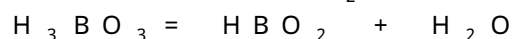
金属塩化物以外の金属は炉中で、空気中の酸素によって酸化されて金属酸化物として存在する。或いは塩化ニッケル、塩化鉄（塩化第一鉄、塩化第二鉄）、塩化マグネシウムの如く、加熱によって容易に金属酸化物を生成する金属塩化物も存在する。これら金属酸化物は無水ホウ酸と反応してガラス状に固化しやすいが、金属塩化物はホウ酸との配位子交換を行わせる必要がある。その条件として金属塩化物が溶融状態となることが望ましい。融点の高い塩化ナトリウムおよび塩化カリウムは塩素との親和力が強いので強熱すると揮化して溶融飛灰として移行する。酸化鉛は融点 897 付近から揮化するので、スラグ生成時に無水ホウ酸と結合させて $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$ として揮化を抑制することが可能である。酸化鉛は鉛ガラスとして用いられるようにガラスの組成成分として使用されている。

30

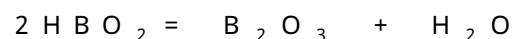
【 0 0 1 8 】

本発明においてゴミの焼却処理時に金属の塩化物等と反応させてホウ酸塩を生成させる無水ホウ酸の成分を与える処理材料としては無水ホウ酸自体の他に種々のものを使用できる。

たとえば市販のホウ酸 (H_3BO_3) を 80 ~ 100 で長く熱すると一分子の水を失って、メタホウ酸 (HBO_2) となる。

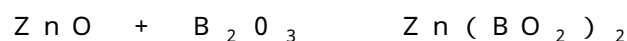


さらに強く熱するとメタホウ酸は無水ホウ酸（酸化ホウ素）となる。



【 0 0 1 9 】

無水ホウ酸は金属酸化物と反応してホウ酸塩を生成する。例えば 2 価の酸化亜鉛とは



の化合物を生成する。

【 0 0 2 0 】

ホウ酸のナトリウム塩はホウ砂と称し、10 水塩である $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の化合物である。ホウ砂を 350 ~ 400 で加熱すると結晶水が除去され無水物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ となる。この無水物は 878 で融解してガラス状の塊となる。ホウ砂の融解物は多くの金属の酸化物を溶かし込む性質を持っている。従って本発明におけるゴミの焼却溶融過程における反応で金属のホウ酸塩を生成するための処理材としてホウ砂を用いることも可能であるが、スラグに移行するナトリウムは極めて溶出性の高いアルカリ金属であるの

50

で最終生成物であるガラス固化体の処理に問題を生じるおそれがある。

【 0 0 2 1 】

尚近年のガラス製品にはホウケイ酸ガラスのように組成中に B_2O_3 を含むものが多く、その廃材の処分にはガラス製品固有の困難な問題があるが、本発明ではこのようなガラス廃材も無水ホウ酸成分を与える供給源として活用することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明においてはこれまで高温溶融炉において溶融飛灰中に揮化していた金属塩化物等を無水ホウ酸との反応によりガラス状のホウ酸塩としてスラグ側に移行させるので、溶融飛灰中の金属の含有量を著しく低下させることができるが、一方でスラグからのこれら金属の溶出を抑止することが必要となる。本発明では前記のようにこの溶融過程でホウケイ酸ガラス体を生成させその内部に金属酸化物等を包接させて封じ込めガラス体からの溶出を低減させる。

10

【 0 0 2 3 】

ホウケイ酸ガラスは基本的には SiO_2 (6 5 ~ 8 0 %)、 B_2O_3 (5 ~ 2 5 %)、 Al_2O_3 (1 ~ 5 %) を主成分として含む。本発明では無水ホウ酸をホウ酸塩の生成に必要な量 (たとえば2価金属の塩化物ではその2倍当量) よりも多量に加え、この過剰分の無水ホウ酸によって前記範囲の組成のホウケイ酸ガラス体が形成されるようにする。

【 0 0 2 4 】

尚、一般廃棄物の場合はその焼却灰およびスラグ中に通常被処理ゴミから持込まれたケイ酸 (無水ケイ酸) およびアルミナが含まれている。本発明ではこれらをガラス形成剤として利用し前記添加した処理材中のホウ酸塩の生成に関与した以外の余剰の無水ホウ酸により溶融過程でホウケイ酸ガラスを生成することもできる。また場合によっては、これらゴミ由来のケイ酸、アルミナ分を考慮して添加する SiO_2 、 Al_2O_3 および B_2O_3 の量を調整し所望の組成のホウケイ酸ガラスが得られるようにしてもよい。このようにして得られたホウケイ酸ガラス体中に前記金属ホウ酸塩を包接する。これによって、金属塩化物の揮化が抑制され、排ガスとともに排出する溶融飛灰の処理を簡素化することが可能となりかつ生成したスラグからの金属の水への溶出を抑えることによりゴミ焼却処理を容易にする。

20

【 0 0 2 5 】

実際に粉碎したゴミと共に計算量の無水ホウ酸を添加しながらロータリーキルンで700で焼成すると、脱水反応が起こり、有機物は炭化物となってホウ酸の粒子表面に広がり空気との接触面積が広がる。ロータリーキルンの内容物は順次高温溶融炉内に導かれ、有機物は高温の空気によって炭酸ガスに酸化されると同時に無機物の酸化金属類はホウ酸と反応してホウ酸塩として、また金属塩化物は配位子交換によりホウ酸塩として炉の底部に移動してスラグとして溜まる。高温での溶融スラグ溜りでは未反応の金属塩をホウ酸塩に変える。ホウケイ酸ガラスは金属ホウ酸塩を固容化してホウケイ酸ガラス体からなる強固なスラグを生成する。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の方法において用いられる無水ホウ酸は焼却、溶融の処理過程の任意の段階で添加することができるが被処理ゴミの焼却処理時に同時に添加することが好ましい。これにより焼却初期に炭化する有機物が無水ホウ酸の粒子表面に広がって表面積が大きくなり、酸素との接触面積を大きくして完全燃焼につながるのだからそれらのより完全な燃焼が可能となる。また無水ホウ酸の添加により生成するスラグの融点が低下するので溶融処理温度を低下し焼却に要するエネルギーを低減することができる。

40

【 0 0 2 7 】

無水ホウ酸の添加量が多いほど金属塩化物の脱塩素に効果があるが、添加量を多くすると減容化の目的からはずれるので金属の塩化物等の各成分に対して反応の際の所要当量比以上の適当な範囲で用いられる。また SiO_2 および Al_2O_3 のガラス形成剤の量はガラス固化体全体の15~85%とする。

【 0 0 2 8 】

50

重金属のホウ酸塩は水に対して溶解度は非常に低い、アルカリ金属のホウ酸塩の水への溶解度は大きい。本発明ではホウ酸塩をホウケイ酸ガラスに包接することでアルカリ金属についても水への溶解度を低下させることができる。また、近年衣類、傘などの撥水性を高めるためにフッ素樹脂の使用が多くなり、これと共にこれらがゴミとして焼却されるとフッ素樹脂のフッ素はフッ酸として排ガスに含まれて排出されている。フッ酸は眼球の水晶体を犯すおそれがあるが高温焼却炉においてもこの対策は採られていない。ホウ酸はフッ素と容易に反応するので、本発明ではフッ素を無害化することも可能である。

【0029】

実験1 金属酸化物と無水ホウ酸との反応

酸化ナトリウム、酸化カリウムの一定量を白金坩堝に採取し、これに無水ホウ酸粉末量を種々変えて添加して攪拌した試料を電気炉に挿入した石英管内に置き、室温から徐々に昇温加熱する。所定の温度に達した時30分間保持した後、取り出し、デシケータ中で室温まで冷却する。加熱前と加熱後の重量を測定して揮発による重量変化を測定した。加熱温度室温から1100 間での範囲では重量変化は認められなかった。

【0030】

またホウ酸の添加量は酸化ナトリウムおよび酸化カリウムの当量比と同じ量以上であればガラス状の固体(ホウ酸塩)の生成することを観察した。

【0031】

同様にして酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化ニッケル、酸化マンガンなどの金属酸化物についても前記ホウ酸との反応を測定した。酸化鉛の測定では白金坩堝を磁性坩堝に変えて測定した。いずれの金属酸化物もガラス状となり重量変化は認められなかった。

【0032】

実験2 金属塩化物と無水ホウ酸との反応

金属塩化物、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 、 PbCl_2 、 MnCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 に無水ホウ酸を種々の割合で添加し、上記同様に電気炉で加熱し、重量変化を測定した。その結果、最終加熱温度1100 では各金属塩化物の塩素量に対応する重量減少が確認された。

【0033】

また、無水ホウ酸を添加した場合としない場合との間で効果を比較するため、上記塩化物の内、 ZnCl_2 、 PbCl_2 に酸化亜鉛を希釈剤として無水ホウ酸を添加しない試料を調整して上記同様加熱を行い重量減少を測定した。前記塩化物 ZnCl_2 および PbCl_2 に夫々酸化亜鉛を希釈剤とした各合成試料、並びに焼却灰と飛灰との1:1(重量比)混合試料、および熔融飛灰とスラグとの1:1(重量比)混合試料について揮化残量と温度の依存性を検討した結果を図1に示す。図中、縦軸は揮化減量(wt%)を横軸は温度()を夫々示す。合成試料 ZnCl_2 は加熱温度400 付近から減少が始まり、温度の上昇と共に急激に減少する。 PbCl_2 は500 付近から減少が始まり、温度の上昇と共に急激に減少する。

【0034】

熔融飛灰とスラグとの1:1の混合試料は100 付近から減少し600 付近から急激に減少する。一方焼却灰と飛灰との1:1混合物は100 から減少が始まり、500 以上から急激に減少する。焼却灰と飛灰との混合物と熔融飛灰とスラグの混合物との相異として前者の方が後者の試料よりも塩素量が高い特徴がある。

【0035】

図1からは ZnCl_2 及び PbCl_2 の塩素の解離温度が明確に確認されないため、内容物をビーカーに移し希硝酸で溶解後、塩素イオン、亜鉛量および鉛量を測定し、温度との依存性との関係を図2に示す。図中、縦軸は亜鉛、鉛および塩素の残存量(wt%)を横軸は加熱温度()を夫々示す。塩化亜鉛の塩素は600 で解離し、塩化鉛の塩素は850 で解離する。塩化亜鉛と塩化鉛をそれぞれ単独で加熱すると図1に示すように塩化亜鉛と塩化鉛の揮化に温度の差がみとめられるが、塩化亜鉛と塩化鉛が混合した場合には

10

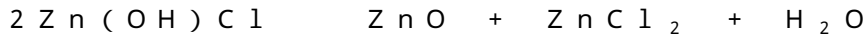
20

30

40

50

どのような挙動を示すかについてさらに検討した。また揮化性を示さないヒドロキシ亜鉛についても合わせて検討した。その結果を図3に示す。図中、縦軸は揮化減量 (wt %) を横軸は温度 () を夫々示す。図3中、曲線Aは $ZnCl_2$ 12.5 g、 $PbCl_2$ 12.5 g、 ZnO 12.5 g の試料、曲線Bは $ZnCl_2$ 3.5 g、 $PbCl_2$ 21.5 g、 ZnO 12.5 g の試料、曲線Cは $Zn(OH)Cl$ 50 g、 ZnO 100 g の試料を夫々示す。塩化鉛の含有量が高くなると高温側で、塩化亜鉛量が多い試料では低温側から揮化する。またヒドロキシ亜鉛は下記の反応によって脱塩素すると推定される。



【0036】

無水ホウ酸を添加した場合 (実質的な減量なし) との比較から、金属塩化物の金属はホウ酸と反応して金属ホウ酸塩を生成していると考えられる。そして金属塩化物の融点が高い金属ほど低温で金属と塩素との解離が起こり、ホウ酸との交換反応が起こると推定される。塩化鉄は800 付近で、塩化ナトリウム、塩化カリウムは1000 付近で解離が起こり、ホウ酸塩を生成する。

【0037】

実験3 ロータリーキルンでの焼化

ホウ酸無添加と添加した時の揮発成分を確認するため、表1および表2の各No. 1に示した焼却灰と飛灰とを1:1の割合で混合し、これに無水ホウ酸を添加した試料を用いて図4に示したロータリーキルンの装置を用いて連続焼成実験を行った。

【0038】

実験方法は混合した焼却灰と飛灰の化学当量比に対して3倍量の無水ホウ酸を添加して図4のロータリーキルン1に投入口2より投入した。投入口2の反対側からガスバーナ3で加熱し、ロータリーキルン1内の温度をバーナー側の高温部分4で800 、試料投入側の低温部分5で300 とする温度勾配となるように調整した。キルン1内で発生したガスは図4に示すようにガスクーラー6、バグフィルター7を通して水酸化ナトリウム溶液洗浄塔へ導かれる。塩素量が多いとバグフィルター7の堆積物の剥離が容易でないで、予めバグフィルター7に水酸化カルシウムの粉末を吹き付けてから使用した。

【0039】

加熱焼成後、ガスクーラー6とバグフィルター7に集積した集積物を採集し、組成の分析試料とした。無水ホウ酸を添加した試料ではガスクーラー6に集積した量は無視するに値する微量で、ナトリウムとカリウムの酸化物のみであった。またバグフィルター7に集積した集積物の大部分は塩化カルシウムであった。この場合のカルシウムは予めバグフィルター7に吹き付けた水酸化カルシウムによるものと考えられ、塩素は焼成によって排出したガスが塩化カルシウムとして捕集された。他の金属類は極めて微量に確認されたのみであった。

【0040】

比較のためホウ酸を添加しない試料を用いて行った同様の実験ではガスクーラー6に液体の物質が冷却して固化したような板状の物質が堆積し、更にバグフィルター7にも堆積物が捕集された。これら揮化塩化物の主成分は表6に示すように鉛、亜鉛、塩素であり、他に鉄、銅が確認された。ガスクーラー6に集積した揮発物の主成分である亜鉛と鉛の当量の和と塩素の当量との比は1:1であった。これは塩化鉛、塩化亜鉛が $PbCl_2$ 又は $ZnCl_2$ の組成を示すのではなく、鉛はオキシ塩化鉛 $PbCl_2$ 、 PbO として、亜鉛はヒドロキシ塩化亜鉛 $Zn(OH)Cl$ として存在するが、いずれも揮化することのない加熱温度で液体状態で存在する化学種である。バグフィルターから採集した試料では亜鉛と鉛の当量の和と塩素の当量の比は1:2.95で鉛は $PbCl_2$ として亜鉛は $ZnCl_2$ として揮化し、過剰の塩素が Cl_2 として揮化したと考えられる。

【0041】

【表7】

表 6 揮化塩化物の成分 (wt %)

10

20

30

40

50

成分	ガスクーラー	バグフィルター
Pb	23.5	34.9
Zn	31.2	10.4
Cl	23.0	33.9
Na	0.59	4.06
K	0.78	4.46
Fe	0.55	0.49
Cu	0.01	0.35
Cd	0.01	0.22
Al	<0.01	<0.01
Ca	<0.01	<0.01
Mn	<0.01	<0.01
Bi	0.01	<0.01
Mg	<0.01	<0.01
Sn	<0.01	<0.01

10

20

【 0 0 4 2 】

従って図 4 に示したロータリキルン 1 のように低温部 5 から処理対象物を投入すると揮化しないヒドロキシ亜鉛、オキシ塩化鉛の如き化学種が生じるため、加熱温度の高い高温部分 4、すなわち燃焼バーナー 3 の近くから処理対象物を投入することによってヒドロキシ亜鉛は酸化亜鉛、塩化亜鉛、水とに熱分解する。同様にオキシ塩化鉛も熱分解によって酸化鉛と塩化鉛とに分解する。

【 0 0 4 3 】

この実験からも明らかなように無水ホウ酸の添加は揮化しやすい金属塩化物の金属をホウ酸塩とし図中のスラグ溜 10 に移行させることによって排気中への排出を抑制していると考えられる。

30

【 0 0 4 4 】

実験 4 ガラス固化

上記実験 3 で得られた無水ホウ酸を添加して焼成した試料をアルミナ坩堝に充填し、電気溶融炉内で 1100 に 1 時間加熱し、急冷によりガラス化した試料を用いて有害金属の溶出試験を試みた。ガラス化された試料を粉碎して土壌環境基準の環告 13 号および環告 46 号に基づいて溶質試験を行った。鉛、カドミウム、六価クロム、ヒ素、セレン、水銀のいずれも検出限界以下であった。

40

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、ゴミの焼却および溶融によるスラグ化処理の際に無水ホウ酸を添加しているため、従来溶融飛灰中に揮化されていた重金属、たとえば Pb、Zn の塩化物が無水ホウ酸との配位子交換反応により $Pb(BO_2)_2$ 等としてガラス化されてスラグ側に移行し、排出ガス中のこれら重金属の含有分を減少させて処理を容易にする。また無水ホウ酸は被処理ゴミ中に含有され又はこれに加えて補足的に添加する SiO_2 や Al_2O_3 と共にスラグ化の際にホウケイ酸ガラス体を形成し、前記スラグ側に移行したホウ酸塩中の重金属をこのガラス体中に包接することにより管理、貯蔵中におけるこれらの成分の水中への溶出を抑制しスラグの廃棄処理の負担を軽減させることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】焼却炉飛灰および熔融炉飛灰の（１：１）混合試料および合成試料（ ZnCl_2 、 PbCl_2 ）の揮化減量と温度の関係を示すグラフである。

【図 2】揮化処理残渣中の塩素および鉛の量と温度の関係を示すグラフである。

【図 3】塩化亜鉛と塩化鉛の混合試料 A および B およびヒドロキシ塩化亜鉛試料 C の揮化減量と温度の依存性を示すグラフである（無水ホウ酸無添加）。

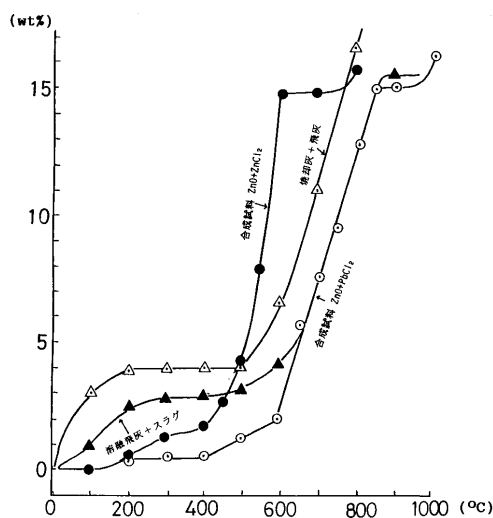
【図 4】本発明の方法の実証のために導入したロータリーキルンを用いたゴミ焼却処理装置の概要を示す図である。

【符号の説明】

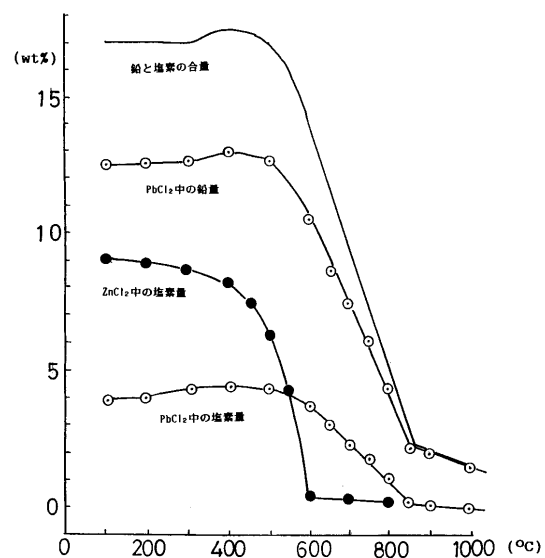
- 1 ロータリーキルン
- 3 試料投入口
- 4 バーナ側高温部
- 5 投入口側低温部
- 6 ガスクーラ
- 7 バグフィルタ
- 8 排風機
- 9 アルカリ洗浄塔
- 10 スラグ溜
- 11 ガスクーラー出口

10

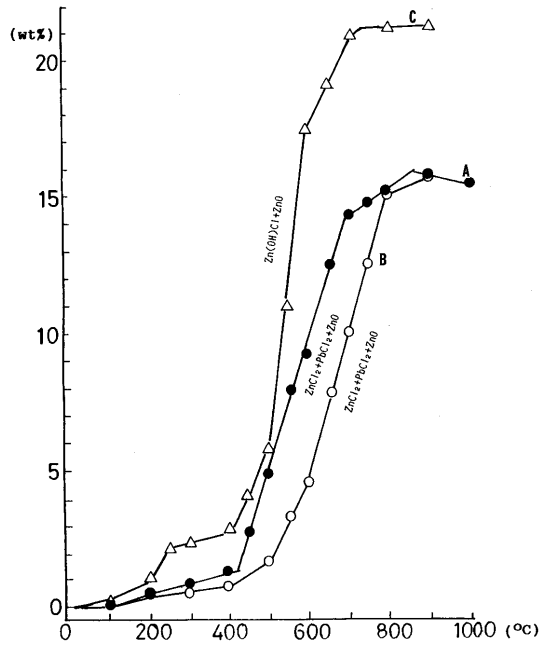
【図 1】



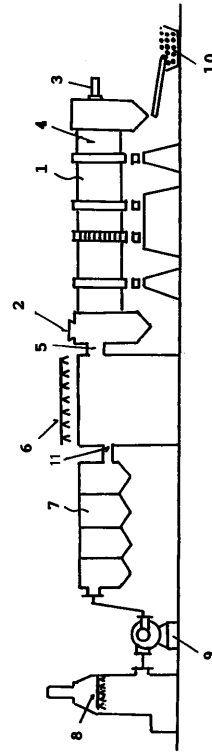
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 2 3 G 5/00 Z A B
F 2 3 G 5/00 1 1 5 Z

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 0 5 7 2 7 (J P , A)
特開平 6 - 0 1 5 2 4 8 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 9 0 0 6 6 (J P , A)
特開昭 5 2 - 0 8 4 1 7 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B09B 3/00
F23G 5/00