

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-148770

(P2017-148770A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 3 L	4 D 0 0 4
	B 0 9 B 3/00 3 0 4 G	
	B 0 9 B 3/00 Z A B	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-35516 (P2016-35516)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成28年2月26日 (2016. 2. 26)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目3番2号
		(74) 代理人	100096862
			弁理士 清水 千春
		(72) 発明者	原口 大輔
			福島県いわき市小名浜吹松15-2 三菱
			マテリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	林 浩志
			福島県いわき市小名浜吹松15-2 三菱
			マテリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	矢島 達哉
			東京都千代田区大手町一丁目3番2号 三
			菱マテリアル株式会社 資源・リサイクル
			事業本部環境リサイクル事業部内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素含有焼却灰の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 塩素およびダイオキシン類を含む焼却灰を、大気雰囲気下において従来よりも低い温度で容易に無害処理してセメント原料等として再利用することが可能になる塩素含有焼却灰の処理方法を提供する。

【解決手段】 塩素を含有する廃棄物を焼却処理することによって発生した焼却灰を水洗処理し、固液分離して得られた洗浄灰を400℃以上であって600℃以下の温度で加熱処理する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素を含有する廃棄物を焼却処理することによって発生した焼却灰を水洗処理し、固液分離して得られた洗浄灰を 400℃以上であって 600℃以下の温度で加熱処理すること

を特徴とする塩素含有焼却灰の処理方法。

【請求項 2】

上記焼却灰は、上記焼却処理されて埋め立て処分された後に、掘り起こしされた焼却灰を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の塩素含有焼却灰の処理方法。

【請求項 3】

上記洗浄灰は、含水率が 25wt%以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の塩素含有焼却灰の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種廃棄物の焼却によって発生した塩素およびダイオキシンを含む焼却灰の処理方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、資源や環境保護の観点から、一般廃棄物や産業廃棄物の焼却によって発生した焼却灰（主灰、飛灰、燃え殻、煤塵）をセメント原料等として再利用する技術が開発されつつある。ところが、上記焼却灰には、灰の種類にもよるものの、概ね 10%～25% といった高い濃度で NaCl、KCl、CaCl(OH)、CaCl₂ 等の形態で塩素が含まれているとともに、数～数十 ng-TEQ/g のダイオキシン類が含まれている。

【0003】

このため、上記焼却灰を、そのまま加熱炉等に投入して、当該焼却灰を加熱処理することにより上記ダイオキシン類を分解させて無害化処理しようとする、高い濃度の塩素によって上記加熱炉等の設備が早期に腐食されたり、あるいはダイオキシン類の再合成を招いたりする問題点が生じる。

【0004】

そこで、例えば下記特許文献 1 においては、上記焼却灰に対して、水洗による塩素の除去処理等を行った後に固液分離して、得られた固形分を焼却飛灰の発生源である焼却炉等に返送して 800℃以上に加熱し、ダイオキシン類を分解した後に、上記焼却炉等から焼却主灰として排出して、必要に応じた処理を行うことによりセメントとの混練用材料を得る飛灰の処理方法が提案されている。

【0005】

しかしながら、上記飛灰の処理方法によれば、焼却灰を処理して最終的に焼却炉等から排出された焼却主灰のみを再利用することになるため、上記焼却灰の原料化としては効率が非常に悪いという問題点があった。

【0006】

加えて、水洗後の固形分を、再び焼却炉等に返送して 800℃以上に加熱処理しているために、原料化に要する燃料コストも嵩むという問題点があった。

【0007】

これに対して、下記特許文献 2 においては、ダイオキシン類を加熱分解するに際して、酸素を制限した状態で加熱することにより、より低い温度で分解し得るとの公知技術に基づき、焼却灰を、酸素を制限しつつ、かつ 200～300kg/cm² の加圧下で 400～450℃に加熱する焼却灰中のハロゲン化ダイオキシン類の分解方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2006-15190 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特許第3084731号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記ダイオキシン類の分解方法にあっては、加熱時の酸素濃度を制限するために、大気中に含まれる酸素を不活性ガスや窒素ガスと置換する等の処理を別途行わなければならない上に、 $200\sim 300\text{kg/cm}^2$ に加圧するための設備も必要になり、同様に処理コストの高騰化を招来するという問題点があった。

【0010】

そこで、本発明者等は、一般廃棄物や産業廃棄物の焼却によって発生する塩素およびダイオキシン類を含む焼却灰（主灰、飛灰、燃え殻、煤塵）をセメント原料等として再利用するために、先ず上記焼却灰を洗浄して塩素分を洗浄した後に、得られた洗浄灰の成分を確認したところ、当該洗浄灰には、CaがCaO換算で30wt%以上含まれていることが判明した。

【0011】

これは、上記廃棄物を焼却処理する際に、排出された焼却灰を含む排ガスを中和処理するために、一般的に消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を吹き込んでいる結果、バグフィルタ等において捕集された上記焼却灰に、上記 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含有されているためであると考えられた。

【0012】

そして、ダイオキシン類を分解させるために洗浄灰を加熱処理した際に、 400°C 以上で脱水反応により生成するCaOがダイオキシン類に含まれる結合塩素の脱塩素化による分解反応を促進させるために効果的に機能し、この結果、一般的に行われている 800°C までの加熱や、あるいは加熱温度を低く抑えるための酸素濃度の低下等の操作を行うことなく、低温でダイオキシン類の無害化処理を達成し得るとの知見を得るに至った。

【0013】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、塩素およびダイオキシン類を含む焼却灰を、大気雰囲気下において従来よりも低い温度で容易に無害処理してセメント原料等として再利用することが可能になる塩素含有焼却灰の処理方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、塩素を含有する廃棄物を焼却処理することによって発生した焼却灰を水洗処理し、固液分離して得られた洗浄灰を 400°C 以上であって 600°C 以下の温度で加熱処理することを特徴とするものである。

【0015】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、上記焼却灰が、上記焼却処理されて埋め立て処分された後に、掘り起こされた焼却灰を含むことを特徴とするものである。

【0016】

さらに、請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、上記洗浄灰は、含水率が25wt%以上であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

請求項1～3のいずれかに記載の発明によれば、塩素およびダイオキシン類を含む焼却灰を水洗処理して固液分離することにより、当該焼却灰に含まれていた NaCl 、 KCl 、 $\text{CaCl}(\text{OH})$ 、 CaCl_2 等の形態の塩素が洗浄水に溶解して除去され、焼却灰における塩素濃度が数%程度まで低減される。この結果、次工程の加熱処理において、上記塩素に起因する加熱炉等の設備の腐食やダイオキシン類の再合成等の弊害を生じるおそれがない。

【0018】

図1に焼却飛灰の原灰と、水洗処理後の洗浄灰のXRDパターンをそれぞれ示す。原灰中

10

20

30

40

50

には強いNaCl、KCl、CaCl(OH)のピークが認められるが、水洗処理によってこれらの化合物は溶解して失われ、洗浄灰中にはCa(OH)₂、CaCO₃、SiO₂のみが残留している、ということが確認できる。なお、CaCO₃はCa(OH)₂が空気中の二酸化炭素で炭酸化したもの、SiO₂はCa(OH)₂原料中の不純物として元々混入していたものである。

【0019】

そして、上記固液分離された洗浄灰を400℃以上であって600℃以下の温度で加熱処理することによりダイオキシン類を脱塩素分解させて、再利用に全く支障がない濃度まで低減化させることができる。これにより、大気雰囲気下において、容易に従来よりも低い温度でダイオキシン類を無害処理してセメント原料等として再利用することが可能になる。

10

【0020】

ここで、加熱処理において、ダイオキシン類の分解を促進させるためには、CaOが有効に機能することが知られている。そして、洗浄灰に含まれるCa(OH)₂は、400℃を超えると、徐々に脱水反応が生じて、Ca(OH)₂→CaO+H₂Oで示すように、CaOが生成する。このため、請求項1において、洗浄灰の加熱処理の温度を400℃以上に特定したのである。

【0021】

また、上記加熱処理温度をより高く設定しても、同様にダイオキシン類を分解させて無害化処理することは可能である。

一方、焼却灰には、元々Ca(OH)₂が炭酸化することにより、多少なりともCaCO₃が含まれている。そして、CaCO₃は、600℃から脱炭酸が発生し、温度が上昇するに従ってCaCO₃→CaO+CO₂で示すように反応が進行して、800℃以上で上記脱炭酸が完了する。

20

【0022】

しかしながら、後述する実施例から明らかなように、400℃以上の温度でダイオキシン類を分解して再利用可能な程度まで無害化処理するためには、洗浄灰に含まれるCa(OH)₂を脱水させて得られたCaOのみで十分な効果が得られることに加えて、CaCO₃まで分解してCaOを生成させると、加熱処理後の焼却灰に必要以上にCaOが存在することになり、よって処理後の焼却灰の保管時や輸送時における吸湿発熱リスクが必要以上に増大する。

【0023】

また、CaCO₃を過度に脱炭酸させてCO₂ガスを発生させることは、環境保護の観点からも好ましくない。

30

以上のことから、上記加熱処理の温度を600℃以下に特定したのである。

【0024】

この際に、請求項3に記載の発明のように、上記洗浄灰における含水率を25wt%以上にすれば、加熱処理の際に発生する水蒸気によって大気中の酸素と置換させることにより、酸素濃度を制限した場合と同様の、より低い温度でのダイオキシン類の効率的な分解処理を行うことが可能になる。

【0025】

特に洗浄灰に25wt%以上水分を含水させる場合、加熱処理の際に焼却灰粒子の近傍から直接水蒸気ガスが発生するため、焼却灰粒子近傍の酸素濃度が下がりやすくなり、結果的に分解処理の安定性、効率性をより高めることができる。

40

【0026】

なお、上記含水率を25wt%以上に特定したのは、汎用の脱水機（フィルタープレス）の機械的な能力を考慮すると、上記洗浄灰における含水率を25wt%以下にするためには、機械的負荷や必要とするエネルギーおよび処理時間の観点から非効率であるとともに、洗浄灰の飛散リスクが増加してしまうからである。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】焼却飛灰の原灰と水洗処理後の洗浄灰のXRDパターンを示す図である。

【実施例】

50

【 0 0 2 8 】

(第 1 の実施例)

試料として、ストーカ式都市ゴミ焼却炉から排出された焼却飛灰 A に水洗処理を施した洗浄灰を用いた。この洗浄灰の含水率は 0 %、灰固形分中のダイオキシン濃度は 7.0ng-TEQ/g であった。そして、上記試料に対して、大気雰囲気下においてそれぞれ 4 種類の加熱温度 (3 0 0 °C、3 5 0 °C、4 0 0 °C、5 0 0 °C) で 1 0 分間、加熱処理を行った。

表 1 は、その結果を示すものである。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

10

		ストーカ式 都市ゴミ 焼却炉飛灰 A	ストーカ式 都市ゴミ 焼却炉飛灰 A	ストーカ式 都市ゴミ 焼却炉飛灰 A	ストーカ式 都市ゴミ 焼却炉飛灰 A
試料	洗浄灰 DXNs濃度	7.0ng-TEQ/g	7.0ng-TEQ/g	7.0ng-TEQ/g	7.0ng-TEQ/g
	含水率	0%	0%	0%	0%
処理 条件	処理雰囲気	大気	大気	大気	大気
	処理温度	400℃	500℃	300℃	350℃
	保持時間	10min	10min	10min	10min
結果	加熱処理後 DXNs濃度	0.19ng-TEQ/g	0ng-TEQ/g	4.3ng-TEQ/g	3.2ng-TEQ/g
備考		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2

20

30

【 0 0 3 0 】

表 1 に見られるように、加熱温度を 4 0 0 °C および 5 0 0 °C とした本発明の実施例 1、2 においては、加熱処理後のダイオキシン濃度が各々 0.19ng-TEQ/g、0ng-TEQ/g になり、十分なダイオキシン類の除去が達成されていることが判る。また、加熱保持時間も 1 0 分間で十分であることが判明した。

【 0 0 3 1 】

これに対して、加熱温度をそれぞれ 3 0 0 °C および 3 5 0 °C とした比較例 1、2 においては、加熱処理後のダイオキシン濃度が各々 4.3ng-TEQ/g、3.2ng-TEQ/g であり、セメント原料としての再利用の目安となる 1ng-TEQ/g 以上となってダイオキシン類の除去が不十分であった。

40

【 0 0 3 2 】

(第 2 の実施例)

次いで、試料として、流動床式都市ゴミ焼却炉から排出された焼却飛灰 A に水洗処理を施した洗浄灰を用いた。この洗浄灰の含水率は 3 9 %、灰固形分中のダイオキシン濃度は 9.1ng-TEQ/g であった。そして、上記試料に対して、大気雰囲気下においてそれぞれ 3 種類の加熱温度 (3 5 0 °C、4 0 0 °C、5 0 0 °C) で 1 0 分間または 3 0 分間の加熱処理を行った。

表 2 は、その結果を示すものである。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

		流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰 A	流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰 A	流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰 A	流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰 A
試料	洗浄灰 DXNs濃度	9.1 ng-TEQ/g	9.1 ng-TEQ/g	9.1 ng-TEQ/g	9.1 ng-TEQ/g
	含水率	39%	39%	39%	39%
処理 条件	処理 雰囲気	大気	大気	大気	大気
	処理温度	400℃	400℃	500℃	350℃
	保持時間	10min	30min	30min	30min
結果	加熱 処理後 DXNs濃度	0.030 ng-TEQ/g	0.0016 ng-TEQ/g	0 ng-TEQ/g	4.1 ng-TEQ/g
備考		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3

10

20

【0034】

表 2 に見られるように、加熱温度を 400℃、加熱保持時間を 10 分間とした本発明の実施例 3、加熱時間を 400℃および 500℃、加熱保持時間を 30 分間とした本発明の実施例 4、5 においては、それぞれ加熱処理後のダイオキシン濃度が 0.030ng-TEQ/g、0.0016ng-TEQ/g、0ng-TEQ/g になり、十分なダイオキシン類の除去が達成された。また、実施例 3、4 の対比から、加熱温度を共に 400℃とした場合に、加熱保持時間を長くすればダイオキシン濃度が低下するものの、実用上は 10 分間で十分なダイオキシン類の除去効果が得られることも判った。

30

【0035】

他方、加熱温度を 350℃とした比較例 3 においては、加熱処理後のダイオキシン濃度が 4.1ng-TEQ/g となって、上記比較例 1、2 と同様にダイオキシン類の除去が不十分であった。

【0036】

(第 3 の実施例)

次に、試料として、流動床式都市ゴミ焼却炉から排出された焼却飛灰 B に水洗処理を施した洗浄灰を用いた。この洗浄灰の含水率は 42%、灰固形分中のダイオキシン濃度は 2.8ng-TEQ/g であった。そして、上記試料に対して、大気雰囲気下においてそれぞれ 4 種類の加熱温度 (350℃、400℃、500℃) で各々 10 分間の加熱処理を行った。

40

表 3 は、その結果を示すものである。

【0037】

【表 3】

		流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰B	流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰B	流動床式 都市ごみ 焼却炉 飛灰B
試料	洗浄灰 DXNs濃度	2.8 ng-TEQ/g	2.8 ng-TEQ/g	2.8 ng-TEQ/g
	含水率	42%	42%	42%
処理 条件	処理 雰囲気	大気	大気	大気
	処理温度	400℃	500℃	350℃
	保持時間	10min	10min	10min
結果	加熱 処理後 DXNs濃度	0.000003 ng-TEQ/g	0 ng-TEQ/g	1.1 ng-TEQ/g
備考		実施例 6	実施例 7	比較例 4

10

20

【0038】

表3に見られるように、加熱時間を400℃および500℃とした本発明の実施例6、7においては、それぞれ加熱処理後のダイオキシン濃度が0.000003ng-TEQ/g、0ng-TEQ/gになり、十分なダイオキシン類の除去が達成されているのに対して、加熱温度を350℃とした比較例4においては、加熱処理後のダイオキシン濃度がセメント原料としての再利用の目安となる1ng-TEQ/g以上である1.1ng-TEQ/gとなって、未だダイオキシン類の除去が十分ではなかった。

30

【0039】

また、上記第1～第3の実施例から、試料（洗浄灰）のダイオキシン濃度は相違するものの、洗浄灰における含水率が25wt%以上である第2の実施例および第3の実施例において、よりダイオキシンの除去効果が高い傾向にあることが判る。

【0040】

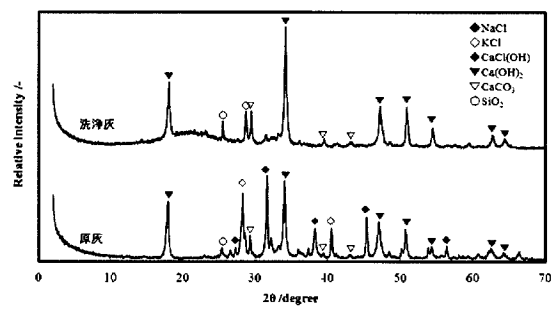
以上説明したように、本発明に係る塩素含有焼却灰の処理方法によれば、塩素およびダイオキシン類を含む焼却灰を水洗処理して固液分離することにより、当該焼却灰に含まれていたNaCl、KCl、CaCl(OH)、CaCl₂等の形態の塩素を洗浄水に溶解して除去することにより、焼却灰における塩素濃度が数%程度まで低減させることができる。この結果、次工程の加熱処理において、上記塩素に起因する加熱炉等の設備の腐食やダイオキシン類の再合成等の弊害を生じることを防止することができる。

40

【0041】

そして、上記固液分離された洗浄灰を400℃以上であって600℃以下の温度で加熱処理することにより、ダイオキシン類を分解させて、再利用に全く支障がない濃度まで低減化させることができる。これにより、大気雰囲気下において、容易に従来よりも低い温度でダイオキシン類を無害処理してセメント原料等として再利用することが可能になる。

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D004 AA36 AA37 AB06 AB07 BA02 CA13 CA22 CA40 CB31 CC03
DA03 DA06 DA09