

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7570596号
(P7570596)

(45)発行日 令和6年10月22日(2024.10.22)

(24)登録日 令和6年10月11日(2024.10.11)

(51)国際特許分類	F I	
B 0 9 B 3/70 (2022.01)	B 0 9 B 3/70	
B 0 9 B 3/80 (2022.01)	B 0 9 B 3/80	
B 0 9 B 5/00 (2006.01)	B 0 9 B 5/00	N Z A B
B 0 9 B 101/30 (2022.01)	B 0 9 B 101:30	

請求項の数 2 (全8頁)

(21)出願番号	特願2020-165151(P2020-165151)	(73)特許権者	000006264
(22)出願日	令和2年9月30日(2020.9.30)		三菱マテリアル株式会社
(65)公開番号	特開2022-57080(P2022-57080A)		東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(43)公開日	令和4年4月11日(2022.4.11)	(74)代理人	100088719
審査請求日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士 千葉 博史
		(72)発明者	▲高▼橋 憲史
			福島県いわき市小名浜字吹松15-2
			三菱マテリアル株式会社中央研究所小名
			浜支所内
		(72)発明者	村岡 弘樹
			福島県いわき市小名浜字吹松15-2
			三菱マテリアル株式会社中央研究所小名
			浜支所内
		(72)発明者	矢島 達哉
			東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩素含有灰の脱塩洗浄灰の回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素含有灰にアルカリを加え、アルカリ濃度1.0 mol/L以上の液性でアルカリ洗浄することによって脱塩すると共に該塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムにするアルカリ洗浄工程と、該アルカリ洗浄工程の後に、固液分離して該水酸化カルシウムを含む固形分を回収する固液分離工程を有する脱塩洗浄灰の回収方法において、上記塩素含有灰が難溶性塩素化合物を含むものであり、液温10 以上～40 未満において、pH13.0以上の液性でアルカリ洗浄し、液温40 以上～80 以下において、pH12.5以上の液性でアルカリ洗浄することによって、脱塩洗浄灰の塩素濃度を0.6質量%以下に低減することを特徴とする脱塩洗浄灰の回収方法。

【請求項2】

塩素含有灰または塩素含有灰の水スラリーに、密閉雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、アルカリ濃度が1.0 mol/L以上になるようにアルカリ溶液またはアルカリ粉末または粒状アルカリを加えてアルカリ洗浄する請求項1に記載する塩素含有灰の脱塩洗浄灰の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素含有灰を脱塩洗浄してカルシウムを効果的に回収する方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

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）や最終処分場に埋め立て処分された焼却灰、あるいはセメント工場から発生するクリンカダスト等をセメント原料等として再利用することが進められている。一方、これらの焼却灰等には十数％程度の塩素が含まれているので、これらの塩素を含む上記各種の焼却灰やクリンカダスト等（以下、これらを塩素含有灰と云う）を再資源化するには用途に応じた程度まで脱塩する必要がある。

【 0 0 0 3 】

また、上記塩素含有灰にはカルシウム分が酸化物換算で概ね 20％～50％程度と豊富に含まれおり、このカルシウム分を有効に回収できれば、塩素含有灰の再資源化を拡大することができる。

10

【 0 0 0 4 】

上記塩素含有灰の脱塩について、該塩素含有灰に含まれる塩素化合物の大部分は水溶性なので水洗浄して脱塩できるが、塩素化合物の一部は水に難溶性のフリーデル氏塩（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）等を形成しており、水洗浄だけでは十分に脱塩することができない。一方、フリーデル氏塩等に酸を加えて pH を低下させることで脱塩する方法が知られている。ただし、この方法では pH の低下に伴い、塩素と一緒にカルシウムも溶出するので、酸洗浄だけではカルシウムを十分に回収することができない。

【 0 0 0 5 】

また、塩素含有灰に炭酸塩を含む水を加えて洗浄する方法（特開 2006-326462 公報）、あるいは塩素含有灰の水スラリーに炭酸ガスを吹き込んで洗浄する方法が知られている（特許第 3924822 号公報）。しかし、炭酸塩や炭酸ガスを用いて洗浄すると、フリーデル氏塩は分解して脱塩されるので脱塩洗浄灰を得ることができるが、カルシウムの一部は水に難溶性の炭酸カルシウムになり、これが洗浄後の固液分離によって固形分として洗浄灰と共に回収される。この炭酸カルシウムを含む洗浄灰をセメント原料に用いると、その製造工程で多量の CO_2 が発生する問題がある。

20

【 0 0 0 6 】

このように、塩素含有灰をセメント原料として再利用するには、十分に脱塩すると共にセメント成分になるカルシウムを有効に回収することが求められる。さらに、セメント製造時の低炭素化（ CO_2 排出量削減）の要求に従うには、カルシウムは炭酸塩（ CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ など）以外の形態であることが望まれる。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 文献 】特開 2006-326462 号公報

【 文献 】特許第 3924822 号公報

【 文献 】特許第 5561326 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題を解決したものであり、塩素含有灰を十分に脱塩すると共に灰に含まれるカルシウムを効果的に回収することができる処理方法を提供する。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明の方法は、以下の構成によって上記問題を解決した処理方法であり、塩素含有灰を脱塩して水酸化カルシウムを含む洗浄灰を回収する方法である。

〔 1 〕 塩素含有灰にアルカリを加え、アルカリ濃度 1.0 mol/L 以上の液性でアルカリ洗浄することによって脱塩すると共に該塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムにするアルカリ洗浄工程と、該アルカリ洗浄工程の後に、固液分離して該水酸化カルシウムを含む固形分を回収する固液分離工程を有する脱塩洗浄灰の回収方法において、上記塩

50

素含有灰が難溶性塩素化合物を含むものであり、液温 10 以上～40 未満において、 pH 13.0 以上の液性でアルカリ洗浄し、液温 40 以上～80 以下において、 pH 12.5 以上の液性でアルカリ洗浄することによって、脱塩洗浄灰の塩素濃度を 0.6 質量% 以下に低減することを特徴とする脱塩洗浄灰の回収方法。

〔2〕塩素含有灰または塩素含有灰の水スラリーに、密閉雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、アルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上になるようにアルカリ溶液またはアルカリ粉末または粒状アルカリを加えてアルカリ洗浄する上記〔1〕に記載する塩素含有灰の脱塩洗浄灰の回収方法。

【0010】

〔具体的な説明〕

本発明の処理方法は、塩素含有灰にアルカリを加え、アルカリ濃度 1.0 mol/L 以上の液性でアルカリ洗浄することによって脱塩すると共に該塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムにするアルカリ洗浄工程と、該アルカリ洗浄工程の後に、固液分離して該水酸化カルシウムを含む固形分を回収する固液分離工程を有する脱塩洗浄灰の回収方法において、上記塩素含有灰が難溶性塩素化合物を含むものであり、液温 10 以上～40 未満において、 pH 13.0 以上の液性でアルカリ洗浄し、液温 40 以上～80 以下において、 pH 12.5 以上の液性でアルカリ洗浄することによって、脱塩洗浄灰の塩素濃度を 0.6 質量% 以下に低減することを特徴とする脱塩洗浄灰の回収方法である。

本発明の処理方法の概略を図 1 の工程図に示す。

【0011】

本発明の処理方法は塩素含有灰の脱塩と共にカルシウムを固定化して有効に回収する処理方法である。本発明の処理方法において、塩素含有灰は一般廃棄物や産業廃棄物の焼却灰や最終処分場に埋め立て処分された焼却灰あるいはセメント工場から発生するダストなどの塩素を含む灰類を広く含む。

【0012】

<アルカリ洗浄工程>

本発明の処理方法は、塩素含有灰に、アルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上になるようにアルカリを加えて洗浄することによって、脱塩すると共に該塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムの状態で固形化するアルカリ洗浄工程を有する。

【0013】

塩素含有灰に加えるアルカリは溶液でもよく粉末状ないし粒状でもよい。アルカリの種類は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの一般的なアルカリ金属の水酸化物を用いることができる。塩素含有灰に洗浄水を加えてスラリー化した後に、アルカリ溶液あるいはアルカリ粉末、粒状アルカリを加えてもいいし、塩素含有灰にアルカリ溶液を直接加えても良い。

【0014】

アルカリを加えた塩素含有灰スラリーの液固比は 2～20 (液体：固体 = 2：1～20：1) が好ましく、3～10 (液体：固体 = 3：1～10：1) がより好ましい。液固比が 20 を超えるとアルカリの添加量が過剰となる。一方、液固比が 2 未満では液量が少な過ぎて洗浄が不十分になる。液固比が 3～10 程度であれば、十分に洗浄して脱塩効果を高めることができ、またフリーデル氏塩などの溶出も進むので、水酸化カルシウムを十分に回収することができる。

【0015】

アルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上になるようにアルカリを加えて洗浄を行う。アルカリ濃度 1.0 mol/L 以上でアルカリ洗浄することによって塩素含有灰の脱塩が進む。これは、 OH^- イオンとフリーデル氏塩などの難溶性塩素化合物に含まれる Cl^- イオンとのイオン交換反応が起き、塩素の溶出が促進されることによると推察される。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオン (アルミン酸イオン) が存在すれば同様に脱塩が進む。また強アルカリによって塩素を含むケイ酸化合物が溶解して脱塩が進むことも考えられる。

【0016】

10

20

30

40

50

また、アルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上になるようにアルカリを加えて洗浄することによって、塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムの状態で固形化することができる。焼却灰や焼却飛灰などの塩素含有灰に含まれるカルシウムは水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムなどの形態で存在しているが、アルカリ濃度 1.0 mol/L 以上のアルカリ洗浄することによって大部分が水酸化カルシウムになる。

【0017】

洗浄時のアルカリ濃度が 1.0 mol/L 未満では脱塩が不十分になる。さらに $\text{pH} 7$ 前後では塩素含有灰に含まれる水酸化カルシウムや炭酸カルシウムは pH の低下によって溶解して液中に含まれるので、カルシウムを固形化して回収するのが難しくなり、カルシウムの回収率が大幅に低下する。

【0018】

アルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上の液性下において、液温が 10 以上 ~ 40 未満においては $\text{pH} 13.0$ 以上でアルカリ洗浄を行い、液温が 40 以上 ~ 80 以下においては $\text{pH} 12.5$ 以上でアルカリ洗浄を行うことによって、洗浄灰の塩素濃度を概ね 0.6 質量%以下に脱塩することができ、また塩素含有灰に含まれるカルシウムを水酸化カルシウムにして固形化することができる。水酸化カルシウムの溶解度は液温の上昇に伴って低下するので、上記液温にすることによって水酸化カルシウムの回収量を増やすことができる。また、 CO_2 ガスの溶解度も温度の上昇に伴い低下するので、上記液温にすることによってカルシウムの炭酸化を抑制することができる。なお、液温を 80 より高くする必要はない。

【0019】

アルカリ洗浄工程は大気中の二酸化炭素の混入によるカルシウムの炭酸化を防ぐために、密閉雰囲気にし、あるいは窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。

【0020】

< 固液分離工程 >

アルカリ洗浄したスラリーを固液分離して固形分を回収する。この固形分には脱塩洗浄灰と共に水酸化カルシウムが含まれている。塩素含有灰に含まれるカルシウム分を水酸化カルシウムにして固定化することによって、概ね 85 質量%以上のカルシウム分を回収することができる。

【0021】

固液分離装置として、フィルタープレス、真空ベルトフィルター、遠心脱水機などを用いることができる。フィルタープレスが使用しやすい。例えば、フィルタープレスで固液分離して得た洗浄灰ケーキを洗浄水で貫通洗浄することによって、脱塩効果をさらに高めることができる。なお、フィルタープレスによって得られる洗浄灰ケーキの含水率は $25 \sim 40\%$ 程度と低く、余剰な水分が付着していないため、重量が軽減されてハンドリング性も向上する。発生した洗浄排水は塩素を含むので排水処理して放流するが、フィルタープレスを貫通洗浄して発生した洗浄排水は塩素濃度が低いため、アルカリ洗浄時の洗浄水として循環利用してもよい。

【0022】

本発明の処理方法において、アルカリ洗浄する前に、塩素含有灰を粉砕することによって効率よく脱塩することができる。粉砕装置としては、例えば、振動ミル、ハンマーミルなどがある。粉砕とアルカリ洗浄を同時に行っても良い。また、洗浄処理は多段洗浄でもよく、例えば、まず水洗浄して水に可溶な塩素化合物 (NaCl 、 KCl 、 $\text{CaCl}(\text{OH})$ 、 CaCl_2 等) を除去した後に、アルカリ洗浄を行っても良い。

【0023】

〔処理設備〕

本発明の方法を実施する処理設備の一例を図2に示す。図示する処理設備では、塩素含有灰と洗浄水を受け入れる振動ミル1が設けられている。該振動ミル1において塩素含有灰が適度に粉砕される。該振動ミル1から排出された塩素含有灰スラリーは攪拌洗浄槽2に送られる。該攪拌洗浄槽2にはアルカリ濃度が 1.0 mol/L 以上になるようにアルカリ溶

10

20

30

40

50

液が供給されて攪拌洗浄される。洗浄後のスラリーはフィルタープレス 3 に送られる。該フィルタープレス 3 で脱水処理され、発生した洗浄排水は排水処理設備 4 に送られる。なお、この洗浄排水をアルカリ洗浄の洗浄水として利用しても良い。一方、脱水ケーキ（脱塩洗浄灰）はセメント製造設備 5 に送られて再利用される。

【発明の効果】

【0024】

本発明の方法によれば、アルカリ濃度 1.0 mol/L 以上でアルカリ洗浄することによって、難溶性塩素化合物に含まれる塩素の溶出を促進させて脱塩効果を高めることができ、かつ塩素含有灰中のカルシウムを水酸化カルシウムの状態で固化化することによって、カルシウム分を豊富に含む脱塩洗浄灰を回収することができる。この脱塩洗浄灰はセメント原料の代替物として使用することができる。また、この脱塩洗浄灰に含まれるカルシウムは水酸化物であるため、この脱塩洗浄灰をセメント原料に用いた場合に、 CO_2 をほとんど排出しないためセメント製造時の低炭素化に大きく貢献する。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】本発明の処理方法の概略を示す工程図。

【図 2】本発明の処理方法を実施する処理設備の概略図。

【図 3】実施例および比較例の洗浄灰の XRD パターン。

【発明を実施するための形態】

【0026】

20

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。回収した洗浄灰の Cl 濃度は洗浄灰を酸溶解後に溶解液中の Cl 濃度を電量滴定装置で測定して分析した。回収した洗浄灰の Ca 濃度は蛍光 X 線分析（XRF）にて測定した。この結果を表 1 に示す。また、回収した洗浄灰の XRD パターンを図 3 に示す。

【0027】

〔実施例〕

焼却飛灰（ Cl 濃度 12.5 質量％、 Ca 濃度 25.9 質量％）を 105°C で乾燥した後、篩分けし、 1 mm 以下の灰 10 g に純水 100 mL を加えて一次洗浄した。この一次洗浄した灰 10 g に $1.0 \text{ mol/L} \sim 3.0 \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム（ NaOH ）溶液 100 mL を加えてスラリーにし、液温 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ で振とうし、アルカリ洗浄を行った。このアルカリ洗浄したスラリーを濾過し、洗浄ケーキを回収した。この洗浄ケーキに純水 50 mL を加えてケーキ洗浄を行い、脱塩洗浄灰を回収した。この脱塩洗浄灰を 105°C に乾燥して乾燥脱塩洗浄灰 $6.14 \text{ g} \sim 6.58 \text{ g}$ を回収した（No. A1～A8）。

30

【0028】

〔比較例〕

実施例の一次洗浄した灰について、 $0.1 \text{ mol/L} \sim 0.8 \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム溶液を加えて、液温 25°C でアルカリ洗浄を行った（No. B1、B2、B3）。

実施例の一次洗浄した灰について、水酸化ナトリウム溶液に代えて純水を加え、 $\text{pH} 12.3$ の液性下、液温 25°C で水洗浄を行った（No. B4）。

実施例の一次洗浄した灰について、水酸化ナトリウム溶液に代えて 0.7 mol/L 塩酸を加えて $\text{pH} 7.1$ に調整し、液温 25°C で塩酸洗浄を行った（No. B5）。

40

実施例の一次洗浄した灰について、水酸化ナトリウム溶液に代えて 0.1 mol/L 炭酸ソーダ溶液を加えて $\text{pH} 12.8$ の液性下、液温 25°C で炭酸ソーダ洗浄を行った（No. B6）。

【0029】

表 1 に示すように、アルカリ濃度 1.0 mol/L でアルカリ洗浄した本発明の試料 A1～A8 は、何れも洗浄灰の Cl 濃度は 0.6 質量％以下に脱塩されており、 Ca 濃度は 35 質量％以上であって、 Ca 回収率は 85 ％以上である。

一方、アルカリ洗浄時のアルカリ濃度が 1.0 mol/L 未満の比較試料 B1～B3 は、洗浄灰の Ca 濃度は $35.1 \sim 36.2$ 質量％であり、 Ca 回収率は $88 \sim 90$ ％であるが、

50

Cl 濃度は 0.69 ~ 0.86 質量% であり脱塩効果が大幅に低い。

さらに、アルカリ洗浄に代えて水洗浄を行った試料 B 4 は、洗浄灰の Ca 濃度は 32.1 質量% であり、Ca 回収率は 86 % であるが、Cl 濃度は 0.86 質量% であり脱塩効果が大幅に低い。

また、アルカリ洗浄に代えて塩酸洗浄を行った試料 B 5 は、洗浄灰の Cl 濃度は 0.36 質量% であり脱塩効果が高いものの、Ca 濃度は 24.4 質量% であり、Ca 回収率は 38 % と大幅に低い。

アルカリ洗浄に代えて炭酸ソーダ洗浄を行った試料 B 6 は、洗浄灰の Cl 濃度は 0.54 質量% であり脱塩効果が高い。また洗浄灰の Ca 濃度は 33.9 質量% であり、Ca 回収率は 90 % であるが、図 3 の XRD に示すように、カルシウムの大分部は炭酸カルシウムであるため、回収した洗浄灰をセメント原料に用いると、その製造工程で多量の CO₂ が発生する。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

試料 No	洗浄方法	NaOH 濃度 (mol/L)	洗浄時		洗浄灰			
			pH	液温 (°C)	回収量 (g)	Cl 濃度 (%)	Ca 濃度 (%)	Ca 回収率 (%)
A1	アルカリ洗浄	3.0	13.8	25	6.40	0.45	37.7	93
A2	アルカリ洗浄	2.0	13.7	25	6.30	0.51	37.6	91
A3	アルカリ洗浄	1.0	13.5	25	6.29	0.59	36.5	89
A4	アルカリ洗浄	1.0	13.7	10	6.14	0.59	36.7	87
A5	アルカリ洗浄	1.0	13.1	40	6.36	0.57	36.5	90
A6	アルカリ洗浄	1.0	12.9	60	6.54	0.50	36.6	92
A7	アルカリ洗浄	1.0	12.8	80	6.58	0.46	36.8	93
A8	アルカリ洗浄	3.0	13.0	60	6.21	0.32	39.1	94
B1	アルカリ洗浄	0.8	13.7	25	6.42	0.69	36.2	90
B2	アルカリ洗浄	0.5	13.5	25	6.43	0.74	35.9	89
B3	アルカリ洗浄	0.1	12.8	25	6.51	0.86	35.1	88
B4	水洗浄	—	12.3	25	6.97	0.86	32.1	86
B5	塩酸洗浄	—	7.1	25	4.09	0.36	24.2	38
B6	炭酸ソーダ洗浄	—	12.8	25	6.90	0.54	33.9	90

(注) %は質量%

10

20

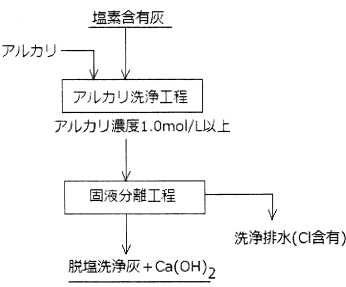
30

40

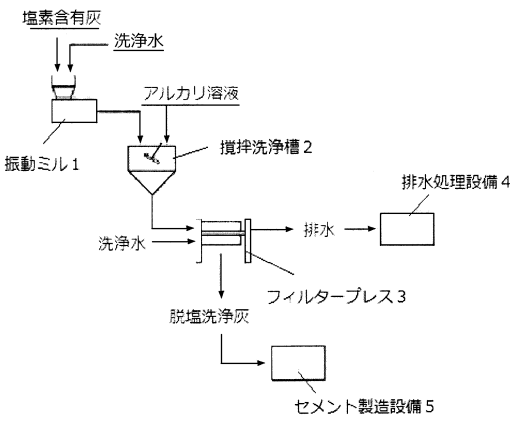
50

【図面】

【図 1】

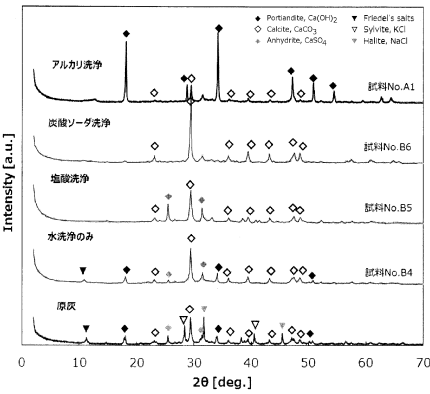


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

三菱マテリアル株式会社内

審査官 東 勝之

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 0 1 2 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 3 4 5 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 3 6 4 9 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 2 1 7 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 1 4 1 3 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 9 7 4 8 5 2 5 (C N , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 0 9 B 3 / 7 0
B 0 9 B 3 / 8 0
B 0 9 B 5 / 0 0
B 0 9 B 1 0 1 : 3 0
C 0 4 B 2 / 0 0 - 2 / 1 2