

公告本

第 87121743 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 89 年 11 月修正

申請日期	87 年 12 月 28 日
案 號	87121743
類 別	301D47/00, 51/34

A4
C4

修正
年 月 日
89.11.13 補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 458802

一、發明 名稱	中 文	戴奧辛類之濕式無害處理方法
	英 文	Process for the Wet Decomposition of Dioxins into Harmless Substances
二、發明人 創作	姓 名	(1) 岩崎守 (2) 川村和茂 (3) 戶河里脩
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
		(2) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人		(3) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
	姓 名 (名稱)	(1) 千代田化工建設股份有限公司 千代田化工建設株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 北川正人

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正補
年 月 日
A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 內田 稔 (5) 金井隆一 (6) 杉山秀樹
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本
	住、居所	(4) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內 (5) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內 (6) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

458802

申請日期	87 年 12 月 28 日
案 號	87121743
類 別	

A4
C4

修正 補充
年 月 日 89.11.13

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	☒ 淺岡佐知夫 ☒ 武田大
	國 籍	☒ 日本 ☒ 日本 ☒ 日本國神奈川県横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一番一號 千代田化工建設株式會社內
	住、居所	☒ 日本國神奈川県横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

446302

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權

日本 1998 年 10 月 5 日 10-282542
日本 1997 年 12 月 25 日 9-356696

☒有主張優先權
☒有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

技術分野

本發明係關於戴奧辛類的濕式無害化方法以及含有自焚化爐排出的飛灰之氣體的濕式無害化處理方法。

過去技術

自 2, 3, 7, 8 - 四氯化二苯并對戴奧辛 - p - 二噁二烯 (2, 3, 7, 8 - TCDD) 所代表的戴奧辛類，對於人體造成強烈的有害作用，因此於環境所排出之量有訂定強制的規定。於我國的厚生省，1997 年 1 月發表「關於防止垃圾處理中戴奧辛類的發生等之指導方針」，指導自新設的全連爐中所排出之廢氣中戴奧辛的濃度為 $0.1 \text{ ng-TEQ} / \text{Nm}^3$ 以下。又環境廳裡，隨 1997 年 12 月的大氣污染防治法的修正，對於產業廢棄物的燃燒所產生的戴奧辛類亦提出法規值。

對於戴奧辛類的無害化處理法，於過去有各種方法被提案。其中有燃燒法、融解法、熱分解法、光分解法、臭氧分解法、過氧化氫之氧化分解法、水分解法以及鹼性分解法等被舉出。

然而，這些過去方法皆於實施上發生問題，且伴隨著經濟上之問題。特開平 10 - 146574 號公報中，提出於含有戴奧辛類的飛灰中加入濃硫酸等氧化性酸成為泥漿狀，此泥漿狀加熱至 100°C 以上的溫度，分解戴奧辛類。

此方法中，可以比較有效率地實施戴奧辛類的無害化

五、發明說明()

，此處理溫度比水的沸點（大氣壓下，以下相同） 100°C 高，最佳為 200°C 以上，且邊將水蒸發邊處理。能源消費分配很高，而有著裝置成本高等問題。

本發明主要的目的為，對於戴奧辛類以無害化之濕式處理法中，此處理溫度比水的沸點低，提供一種低價成本之戴奧辛類的無害化方法。

本發明另一目的為，對於含戴奧辛類飛灰的焚化爐廢氣以濕式無害化處理方法進行，此處理溫度比水的沸點低，提供一種低價成本之戴奧辛類的無害化方法。

本發明的另一目的如以下所記戴應可清楚瞭解。

本發明者對於達成前述的目的，一次一次地詳細研究結果，意外發現戴奧辛類於低於 100°C 之低溫下與含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸，而發現無害化處理，完成本發明。

即，對於本發明為提供一種戴奧辛類的濕式無害化處理方法，其特徵為，於比 100°C 低之溫度下，該戴奧辛類與含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸，最少以 60% 的分解率進行該戴奧辛類分解無害化之處理方法。

又，本發明提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，其特徵為可對於自焚化爐中產生的含戴奧辛類飛灰之焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，該焚化爐廢氣於比 100°C 低之溫度下，與含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸，該廢氣中的飛灰移轉水溶液中同時至少以

五、發明說明 (3)

60% 的分解率將附著於飛灰的戴奧辛類進行分解無害化之處理方法。

進一步地，本發明提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，其特徵為自焚化爐中產生的含戴奧辛類飛灰以 100℃ 以上的高溫下進行焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，(i) 該焚化爐廢氣與冷卻用液進行氣液接觸使該廢氣溫度比 100℃ 低之冷卻步驟、(ii) 該冷卻步驟所得之廢氣與鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸之氣液接觸步驟以及 (iii) 含有該冷卻步驟所得之飛灰的冷卻用液 A 與含有該接觸步驟所得的飛灰鹽酸酸性水溶液 B，分別或共同的狀態，以氯離子濃度為 10 mmol/liter 以上，銅離子濃度為 20 mg/liter 以上以及處理溫度比 100℃ 低的處理條件下，保持飛灰中的戴奧辛類的分解，進行無害化的戴奧辛類分解步驟之處理方法。

而且，本發明提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，其特徵為自焚化爐所產生的含有戴奧辛類飛灰之焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，(i) 冷卻至低於 100℃ 的溫度下之焚化爐廢氣與鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸之氣液接觸步驟、(ii) 提高含有該氣液接觸步驟所得的飛灰之鹽酸酸性水溶液中的飛灰含有量之飛灰濃縮步驟以及 (iii) 含有該飛灰濃度步驟所得之飛灰提高濃度的鹽酸酸性水溶液於溶解狀態的反應觸媒存在下保持低於 100℃ 的溫度，分解附著於該飛灰的戴奧辛類，進行無害化戴奧辛類分解反應步驟之處理方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

本發明又提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，為自焚化爐所產生的含有戴奧辛類飛灰的焚化爐廢氣之濕式無害化處理方法，其特徵為 (i) 該廢氣與第 1 處理液進行氣液接觸之第 1 氣液接觸步驟、(i i) 該第 1 氣液接觸步驟所得之處理廢氣與第 2 處理液進行氣液接觸之第 2 氣液接觸步驟以及 (i i i) 於該第 1 氣液接觸步驟被該第 1 處理液收集的飛灰 A 以及於該氣液接觸步驟被第 2 處理液收集的飛灰 B，以分別或合一的狀態與含溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸，分解含於該飛灰的戴奧辛類之戴奧辛類分解反應步驟所成著。

本說明書中所指的戴奧辛類為，2，3，7，8 - 四氯化二苯并對戴奧辛 (2，3，7，8 - T C D D) 以及其同類化合物，包含二苯并基對戴奧辛核中取代 1 ~ 8 個氯原子之聚二苯并基對戴奧辛 (P C D D s) 以及於二苯并呋喃核取代 1 ~ 8 個氯原子之聚二苯并呋喃類 (P C D F s) 等。

戴奧辛類為包含如前述種種的氯化合物，其具體種類為以各種戴奧辛類的有害程度不同，故對於評價各種戴奧辛類的混合物全體的有害性，必須區分不同戴奧辛類的有害性再進行評價。因此，依據各種戴奧辛類的短期間之毒性評價結果，求得與含有 2，3，7，8 - T C D D 同程度毒性的量之各種戴奧辛類量的換算係數 (毒性當量係數 (T E F))，各種戴奧辛類的個別實際量乘上此毒性當量係數所得的値之總和稱為毒性等價換算値 (T E Q)，

五、發明說明(5)

以戴奧辛類的排出量或濃度作表示。

本發明的戴奧辛類之無害化處理方法的特徵為，戴奧辛類與含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液（以下僅以反應處理劑或水溶液稱之）接觸。此情況之處理溫度為低於水的沸點（ 100°C ）下，最佳為 80°C 以下之溫度。此之下限溫度為 30°C 程度。

對於作為反應處理劑而使用於本發明的前述水溶液，此氯離子（ Cl^{-} ）濃度為，當水溶液1公升時為10 mmole以上，最佳為100 mmole以上，上限值為3000 mmole程度。此pH為7以下，最佳為6以下，此下限值通常為2程度。此水溶液為其他無機鹽，例如可含有硫酸，此水溶液中的氯離子與硫酸離子的莫耳比 $[\text{Cl}]/[\text{SO}_4]$ 為5以上，最好調整至20以上。此狀況，無特別限制其上限。對於戴奧辛類與水溶液的接觸方法，可舉出戴奧辛類或含有此固體之水溶液的攪拌方法，或戴奧辛類或含有此固體之水溶液以噴霧方式之接觸方法，或與填充塔或棚段塔接觸的方法。

而且，於本說明書中所記載的鹽酸酸性水溶液為含有氯離子之酸性水溶液，為維持酸性的酸有，鹽酸、硫酸、硝酸等為佳，而使用鹽酸最佳。

又，戴奧辛類的分解則係表示戴奧辛類轉變成非戴奧辛類的意義。

對於本發明的戴奧辛類作為反應處理劑使用之鹽酸酸性水溶液，含有促進戴奧辛類分解之反應觸媒。依據本發

五、發明說明(6)

明者的研究，比 100℃ 低的溫度下，前述水溶液與戴奧辛類接觸，而得到戴奧辛類的無害化，而使用不含反應觸媒的水溶液時，戴奧辛類的無害化需要相當長的時間，故對於水溶液是否含有反應觸媒，由工業上或商業上的觀點看來係非常重要的。對於此反應觸媒，可使用金屬離子，而此時之金屬可為低原子價或高原子價之金屬，過渡金屬或其他金屬亦可。如包含鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、鈮、鎢、銀、錫等。金屬可為 1 種或 2 種以上的混合物。金屬離子除一般金屬離子之外，包含錯離子。本發明者之研究以銅離子或鐵離子為最佳。含於水溶液中的觸媒金屬離子的量雖無特定限定，以銅離子來說，金屬換算量為 20 ~ 10,000 mg/liter，最佳為 100 ~ 5,000 mg/liter。即使超過 10,000 mg/liter 其添加效果亦無增加。而其他金屬離子的量與銅離子的情況相同。

使用於本發明的反應觸媒一般有氯化物、氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽等金屬氧化物或金屬鹽類的方式供給。本發明所使用作為戴奧辛類無害化之反應處理劑的鹽酸酸性水溶液中，這些金屬氧化物或金屬鹽可以溶解狀態含於其中，且此時亦可含有反應觸媒之未溶解部分。此未溶解部分通常有轉成溶解狀態的步驟。對於含於此轉成溶解狀態步驟的未溶解部分此反應觸媒亦有效。

關於本發明所使用的反應觸媒，可利用含於飛灰或爐灰等的燃燒灰中之金屬成分。大部分的燃燒灰含有如前述之作為反應觸媒作用的金屬。此燃燒灰中所含的金屬成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

作為反應觸媒利用時，僅將此燃燒灰加入鹽酸水溶液中攪拌即可。此燃燒灰與鹽酸酸性水溶液之接觸處理為，鹽酸水溶液中燃燒灰的金屬以金屬離子方式溶解出來。於是，此金屬離子以溶解狀態含於鹽酸酸性水溶液中，可作為本發明的戴奧辛類反應處理劑而使用之。

對於本發明所謂的反應觸媒，亦包含因本身原子價數的改變而進行戴奧辛類無害化作用。因此，作為反應觸媒而被使用的前述金屬離子，不需要為同原子價數的金屬離子，可為低原子價金屬離子與高原子價金屬離子的混合物，例如可為一原子價銅離子與二原子價銅離子的混合物。又，反應中原子價數會增加或減少之金屬離子亦可。使用於本發明中最佳之反應處理劑，例如有由包含氯化第1銅與氯化第2銅之鹽酸酸性水溶液所成者。

作為本發明的反應處理劑所使用的水溶液，可包含促進水溶液與戴奧辛類接觸之物質（接觸促進劑）。此接觸促進劑包含界面活性劑或醇類。此時界面活性劑的種類並無特別限定，陰離子系、陽離子系、非離子系以及中性界面活性劑皆有使用可能。界面活性劑的添加量為

0.005 ~ 1 重量%，較佳為 0.01 ~ 0.5 重量%。
作為醇類使用低級醇較佳，具體例可舉出甲醇、乙醇、丙醇等。添加量為 0.5 ~ 10 重量%，較佳為 1 ~ 10 重量%。

又，對於本發明，為促進反應處理劑與戴奧辛類的接觸，此反應處理劑可用超音波照射。超音波可採用乳化調

五、發明說明(8)

製等用的一般超音波。

而且，因應本發明的需要，此反應處理劑可提高接觸氧氣或含有氧之氣體時於反應處理劑中所溶存的氧原子濃度。溶存氧原子的存在可促進反應觸媒的活性產生，進而促進戴奧辛類的分解效果。此時的水溶液與氧氣或含有氧氣的氣體之接觸方法，有反應處理劑中氧氣或含氧氣體的吹氣方法，或反應處理劑的微細液滴與氧氣或含氧氣體的接觸方法，或填充塔中反應處理劑與氧氣或含氧氣體以氣流接觸方式的方法等可舉出。對於含氧氣體有含有豐富之空氣或氧氣之濃縮空氣。

對於本發明的戴奧辛類的無害化處理中戴奧辛類較少以單獨狀態處理，通常以附著於固體上的狀態處理。此戴奧辛類所附著的固體，可舉出自各種焚化爐排出之燃燒灰。此時的燃燒灰包含自焚化爐中排出的廢氣所含之飛灰與堆積於爐底之爐灰。此燃燒灰含有未燃燒之碳原子（或碳物質），戴奧辛類存於此未燃燒碳原子中非常難被無害化。如此之燃燒灰以使用反應處理劑進行無害化處理時，可使用促進反應處理劑與戴奧辛類之接觸的接觸促進劑，其他為使此反應處理劑與戴奧辛類能較容易接觸，此反應處理劑以超音波照射，或粉碎燃燒灰，或燃燒燃燒灰減少未燃燒碳素等前處理的方法亦有效果。

使用燃燒灰作為被處理原料時，雖此燃燒灰通常含有未燃燒碳素或碳物質，但含於此碳物質之戴奧辛類，因碳物質會阻礙戴奧辛類與水溶液的接觸，對進行無害化造成

五、發明說明 (9)

困難，於是此無害化的困難性依碳物質量的增加而增大。因此由此觀點，含於燃燒灰中的碳物質的量最好於開始便減少，而本發明者的研究中，此碳物質的含有量為2重量%以下，1重量%為佳，最佳為0.5重量%以下。因此，焚化垃圾等廢棄物之燃燒爐的燃燒條件最好能調整成可減少所排出的燃燒灰中碳物質含有量。又，處理大量的碳物質所附著的飛灰或爐灰時，最好燃燒至減少碳物質的含有量後，再進行無害化處理。

附著於固體之戴奧辛類，於前述之飛灰或爐灰等的燃燒灰之外，有戴奧辛類污染土壤等被舉出。

對於本發明，無疑地單獨之戴奧辛類類可如前述戴奧辛類附著於固體而進行無害化處理。此時由處理溫度比水之沸點低可知，能源消費率非常低，且裝備成本亦低。雖處理時間為1~100小時的程度，但其具體的處理時間，會因包含此被處理原料之戴奧辛類的存在狀態以及反應處理劑的組成之條件，與欲求的戴奧辛類分解率等而變化，故無法鎖定時間。於本發明，對於此欲處理戴奧辛類的分解率為60%以上，較佳為80%以上，最佳為90%以上進行。換言之，於本發明中因有包含反應處理劑的組成以及處理時間之處理條件、含於反應處理劑的反應觸媒種類、與為使戴奧辛類的反應性提高之預備處理等適宜的選擇，而達到60%以上，較佳80%以上，最佳90%以上的戴奧辛類的分解率。作為反應處理劑可使用較便宜的鹽酸酸性水溶液，而較水的沸點低許多的處理溫度下，

五、發明說明(10)

戴奧辛類能以60%以上的分解率進行分解無害化方法之開發為本發明者所創新所成者。

圖面的簡單說明

圖1所示為本發明對含有戴奧辛類飛灰之處理流程圖例。

對於圖1，10所示為固液接觸裝置、2所示為固液分離裝置、3所示為金屬分離裝置、4所示為銅分離裝置。

圖2為以本發明處理之自焚化爐所排出的含飛灰廢氣流程圖例。圖中40所示為焚化爐（熔融爐）。

圖3為含有氯化氫之焚化爐廢氣，其中含於此廢氣之飛灰，於含有反應觸媒之金屬時的焚化爐廢棄處理中，與氣液接觸裝置分開設置之反應容器內進行戴奧辛類的無害化處理的流程圖例。

對於圖3，70所示為鍋爐、71所示為冷卻裝置、72所示為氣液接觸裝置、73所示為熱交換器、74所示為集塵機、75所示為反應容器、76所示為固液分離裝置、77所示為廢水處理裝置。

圖4為包含自焚化爐排出的飛灰之廢氣於本發明處理之流程圖例。

對於圖4，1為焚化爐、2為廢熱爐、3為冷卻塔、4為氣液接觸裝置、5為集塵裝置、6為貯藏槽、7為增稠劑、8為戴奧辛類分解反應裝置、9為固液分離裝置。

五、發明說明(11)

圖 5 所示為圖 4 所示之流程圖之變化例。

於圖 5 所示與圖 4 所示的相同符號表示相同意義。圖 5 之 10 所示為水溶液濃縮裝置（多重效用罐）。

圖 6 僅為全流程圖中的增稠劑 7 相關部分的流程圖，其他部分的流程圖與圖 4 的流程圖相同即省略之。

於圖 6 所示與圖 4 所示的相同符號表示相同意義。

圖 7 為增稠劑 7 之水溶液中飛灰濃度以濃縮方式進行之流程圖。

對於圖 7，60 所示為飛灰泥漿調製槽。圖 7 中與圖 6 所示的相同符號為相同意義。

圖 8 為，於增稠劑 7 水溶液中的飛灰濃度以濃縮方式的流程圖之其他例子。

對於圖 8，60 所示為飛灰泥漿調製槽。對於圖 8，與圖 6 所示的相同符號為相同意義。

圖 9 為含有自焚化爐排出之飛灰的廢氣，以含有 2 個氣液接觸步驟的本發明方法處理時之流程圖一例。

對於圖 9，1 為第 1 氣液接觸步驟、2 為第 2 氣液接觸步驟、3 為戴奧辛類分解反應步驟、4 為固液分離步驟、5 為廢水處理步驟、6 為飛灰處理步驟。

圖 10 為圖 9 的流程圖具體之流程圖狀態。

對於圖 10，31 為焚化爐、32 為廢熱爐、33 為第 1 氣液接觸裝置、34 為第 2 氣液接觸裝置、35 為濕式電集塵裝置、36 為戴奧辛類分解反應裝置、37 為固液分離裝置。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(12)

圖 1 1 為圖 9 流程圖之具體流程圖之其他式樣例子。

對於圖 1 1，3 1 為焚化爐、3 2 為廢熱爐、3 3 為第 1 氣液接觸裝置、3 4 為第 2 氣液接觸裝置、3 6 為戴奧辛類分解反應裝置、3 7 為固液分離裝置。

圖 1 2 為圖 9 流程圖之具體流程圖另一其他式樣例子。

圖 1 2 與圖 1 1 所示之相同符號為相同意義。

圖 1 3 為戴奧辛類的分解實驗所使用的實驗裝置。

依照圖 1 的流程圖，處理含戴奧辛類之飛灰，以藉著管道 1 1 將含戴奧辛類之飛灰導入而保持比 1 0 0 °C 低溫之固液接觸裝置。

固液接觸裝置 1 0 為使戴奧辛類進行無害化，於此含戴奧辛類之飛灰與含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸。此固液接觸裝置 1 0 可僅視為含戴奧辛類的飛灰與液體接觸之構造物。

此固液接觸裝置 1 0 中，為使含戴奧辛類之飛灰接觸的補給用鹽酸酸性水溶液介通過管道 1 3 而導入，又，因應必須 pH 調節用之鹼性水溶液介管道 1 4 導入。此時的鹼性水溶液可使用氫氧化鈉、碳酸鈉、氫氧化鈣、碳酸鈣、氫氧化鎂等之鹼性物質以水溶解或以分散形式之水溶液或以泥漿方式使用。

使用於此固液接觸裝置 1 0 之水溶液中的氯離子濃度為 1 0 mmole/liter 以上，較佳為 1 0 0 mmole/liter 以上，此 pH 為 7 以下，較佳為 6 ~ 2。於 pH 為 2 以下時，裝

五、發明說明(13)

置材料的腐蝕性會增大，又，戴奧辛類分解處理後之水溶液過濾性會惡化等問題產生。又，此水溶液中作為反應觸媒最好含有銅離子。此銅離子源以通過管道22之溶解狀態或固體狀態方式供給，但於飛灰中含銅時，此銅以銅離子方式溶於水溶液中。因此，對於前述銅離子，可利用含於此飛灰中的銅。此時自管道22的銅離子源之供給為無特別必要，銅分離裝置4所得之銅以通過管道22於裝置10循環使用即可。對於固液接觸裝置10中與含戴奧辛類飛灰接觸的水溶液中銅離子濃度為20~10,000 mg/liter，較佳為100~5,000 mg/liter。

對於固液接觸裝置10，因進行含戴奧辛類飛灰與水溶液接觸，而使飛灰中的戴奧辛類被分解。對於本發明的戴奧辛類可60%以上、較佳為80%以上、最佳為90%以上被分解。故，為加長固液接觸裝置10中飛灰的停留時間，而採用反應時間可調整成較長等方法。為使促進戴奧辛類的分解反應，縮短分解所需時間（反應時間），如前述於水溶液中添加反應觸媒、特別為銅離子等，將水溶液中調整成分解戴奧辛類的最適狀況為必須的。含戴奧辛類飛灰可於都市垃圾等的焚化時被排出，但此為含未燃燒碳素飛灰時，含於此飛灰之戴奧辛類難以進行分解無害化，為使此飛灰中的戴奧辛類能有效地分解無害化，即如前述盡量減少附著於飛灰的未燃碳素量較為有效。對於本發明如前述飛灰中的未燃碳素量規定為2重量%以下，較佳為1重量%以下，最佳為0.5重量%以下。因此，對

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(14)

於焚化爐垃圾等的被燃燒物之燃燒必須於氧氣充分存在下完全燃燒，以減少飛灰中之碳物質量。又，飛灰中的未燃燒碳素較多時，與此飛灰接觸之水溶液中，可添加如上述之接觸促進劑促進戴奧辛類與水溶液的接觸。

固液接觸裝置10中固液接觸之後的處理飛灰介通過管道15導入固液分離裝置2，於此固體與液體分離。固液分離裝置2為僅可分離含於液體中之固體的構造，任何型皆可。對於此可舉出濾過裝置、離心分離裝置、沈澱分離裝置等。

固液分離裝置2中，含於水溶液中的飛灰等的固體物質被分離，分離固體物質之後的水溶液介通過管道16導入金屬分離裝置3。此金屬裝置3僅可分離含於水溶液中的重金屬離子之構造即可，任何一種皆可。對於此可舉出沈澱金屬離子之沈降裝置，或含有金屬離子吸著劑（離子交換樹脂或嵌合樹脂等）的裝置等。

金屬分離裝置3所分離的金屬，通過管道19導入銅分離裝置4，此金屬中所含的觸媒金屬，例如有銅被分離。此銅以水溶性銅化合物（氯化銅）之型態通過管道21導入固液接觸裝置10。銅分離裝置4僅可分離金屬銅之構造而任何一種型皆可。如此之裝置有自金屬化合物中選擇性地將銅化合物沈澱或溶解的裝置，或自金屬離子中將銅離子以選擇性地吸著分離之裝置可舉出。於本發明的情況，金屬分離裝置3與銅分離裝置4不需分別裝置，僅具有自鹽酸酸性溶液中分離金屬與，自金屬中可選擇性地將

五、發明說明(15)

銅分離之兩種功能的裝置即可，即使一台裝置亦可。

於金屬分離裝置 3 將金屬分離後的溶液（廢水），進行中和後通過管道 18 而排出，因應需求可進一步地實施淨化處理再放出於河流等中。

本發明為，將飛灰與水溶液接觸的同時因保持所定時間，而可將此飛灰中的戴奧辛類幾乎完全分解無害化。此時，為使戴奧辛類與水溶液的接觸效率能提高，可添加前述的接觸促進劑或，採用前述的超音波照射。

對於圖 2 所示的流程圖，於焚化爐（熔融爐）40 中設置自上部的破碎垃圾煤井或破碎垃圾貯煤器 41，介使用活塞的推進器或馬達等所成的給塵機 42 送來破碎垃圾之垃圾投入口 40a，另外於其底部，以 P S A 分離器自空氣分離的富含氧氣之空氣，供給因垃圾的熱分解所得的煤渣，而保持內部高溫而連接導入管 43 以及助燃劑的供給管 44。因此，於熔融爐的下流側，設置因垃圾熱分解所產生的還原環境中，為使熱分解氣體能完全燃燒的二次燃燒室 45。此二次燃燒室 45 中設置，空氣供給用的配管 51 與水（垃圾煤井之污水）供給用配管 52。此二次燃燒室 45 的出口側設有廢熱回收爐 46，此鍋爐 46 之回收熱驅動圖未示的渦輪機，與此連接之發電機將上述廢熱以電力方式回收。

於是上述鍋爐 46 的下流側中，設置廢氣冷卻用水供給用配管，與含有被冷卻的飛灰之廢氣被導入之氣液接觸裝置 1。於氣液接觸裝置 1 附設補給水供給用配管 13 與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(16)

pH調節用鹼性水供給用配管14。

於氣液裝置1介著水溶液移送配管15與固液分離裝置2連接，而且，此固液分離裝置2與金屬分離裝置3連接，此金屬分離裝置3與銅分離裝置4連接。

又，於氣液接觸裝置1的廢氣出口導管，介著圖未示的除霧器，如圖2所示，為使沿著順序廢氣流路30自裝置1排出之廢氣昇溫的熱交換器31與，為補集殘留於廢氣中的飛灰等之袋濾器（集塵機）33與為防止放出大氣前廢氣之白煙而昇溫之熱交換器34等被設置，經過此熱交換器34之廢氣於煙囪中放出於大氣中。於袋濾器33中，設置為使此收集的飛灰於裝置1中循環供給的循環供給管道36。

另一方面，依照如圖2所示的流程圖垃圾等廢棄物的燃燒處理以及進行焚化爐廢氣的處理時，垃圾自投入口40a投入垃圾熔融爐40，被投入的破碎垃圾於內部進行熱分解成為熱分解氣體與碳物質之高能量煤灰。因此上述的煤灰因自導入管43、44所供給的富含氧氣之空氣以及藉助燃劑而燃燒。故熔融爐40底部可保持1650℃的高溫。結果，垃圾熔融爐內的底部之燃燒・熔融域、中央部的熱分解域以及頂部的乾燥域之三帶保持連續的狀態，垃圾中不燃物成為底部的燃燒・熔融域為無害的熔融爐渣（金屬或玻璃熔融物），自爐底連續排出。與此並行，垃圾熔融爐（焚化爐）40的底部之反應產生之高溫氣體將爐內上昇，順序投入之垃圾於熱分解域進行熱分解，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(17)

產生還原環境的熱分解氣體，藉此熱分解氣體將自投入口 40 a 剛投入之垃圾乾燥。

前述之熱分解氣體，介著導管通過配管 51 供給空氣，通過配管 52 供給污水送至二次燃燒室 45 完全燃燒後，此廢熱於鍋爐 46 進行熱交換，所得之蒸汽驅動渦輪機以及發電機。驅動此發電機將電力回收。如此回收廢熱之廢氣，與廢氣冷卻用水供給配管 32 之導管 11 內噴霧出的水接觸，經斷熱冷卻降溫至 100℃ 以下（通常為 65℃）導入氣液接觸裝置 1。

對於氣液接觸裝置 1，溶解觸媒金屬離子（銅離子）之水溶液與廢氣接觸。因此，廢氣中的飛灰被此水溶液捕捉的同時，此飛灰中的金屬成分於此水溶液中被分離。而且，含於此廢氣的氯化氫氣體等之酸性氣體被水溶液吸收。對於氣液接觸裝置 1，因鎖定水溶液中捕捉飛灰的停留時間，此飛灰中的戴奧辛類幾乎完全分解無害化。此裝置 1 之液體成分（泥漿溶液）的一部份自裝置 1 脫出，介配管 15 導入固液分離裝置 2。另外，此液體脫出量所對應之補給水，為保持系統內之保水量藉通過配管 13 導入裝置 1 中。

而裝置 1 之廢水處理時，因必須處理之廢氣容量較大時，或氯化氫氣體的濃度高時，隨時間的改變可考慮鹽酸酸性水溶液的酸度提高將 pH 值降至比 2 低，因此依據 pH 控制裝置的探測器中的測出結果，於鹽酸酸性水溶液中為保持 pH 的所定範圍而將對應量的鹼性水通過配管 14

五、發明說明 (8)

而導入。

自氣液接觸裝置 1 排出之廢氣中的煤塵濃度通常為 $0.1 \sim 0.3 (g / Nm^3)$ 程度，但此廢氣於除霧器 (圖未示) 中霧被除去送至熱交換 3 1。此熱交換器 3 1 對於下個袋濾器 3 3，為得到因避開局部凝集的麻煩所需的高溫，即升溫至比水分飽和溫度高 $20^\circ C$ 以上後，送至袋濾器 3 3。

對於袋濾器 3 3，殘留於廢氣中的飛灰被除去，經無害化的廢氣於熱交換器 3 4 中進一步地昇溫而自煙囪中放出於大氣。

對於袋濾器 3 3 中所收集的袋中飛灰被分離除去通過回管 3 6 送至氣液接觸裝置，此飛灰中的戴奧辛類被分解無害化。

對於固液分離裝置 2 中，分離水溶液中的飛灰。於被分離的飛灰中所包含的戴奧辛類被分解無害化提高安全性，自固液分離裝置 2 通過配管 1 7 而脫出。另一方面，飛灰被分離後的水溶液，通過配管 1 6 送至金屬分離裝置 3，分離水溶液中容存之重金屬成分。被分離的金屬通過配管 2 0 送至銅分離裝置 4，於此銅被分離。被分離的銅，為因應必要轉變成水溶性銅化合物 (氯化物) 後，通過配管 2 1 於氣液接觸裝置 1 被循環。銅被分離後的金屬通過配管 2 0 而排出。

另外，於金屬分離裝置 3 中分離金屬後的水溶液，通過配管 1 8 而排出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(9)

本發明之焚化爐廢氣的無害化處理進行時，此廢氣含有氯化氫，又含於此廢氣之飛灰中銅等觸媒金屬被包含時，不需特別於自外部添加反應觸媒或，含氫離子之酸性水溶液，自外部僅添加工業用水即可處理廢氣之無害化處理。

又，為保持前述含飛灰之水溶液的步驟（戴奧辛類分解反應步驟），可於氣液接觸裝置內實施，含其飛灰之水溶液自氣液接觸裝置中脫出後，進入反應容器，可於此反應容器內實施。於反應容器內實施時，將此溫度、pH條件、氫離子濃度及反應觸媒濃度等處理條件可容易調成最適狀態，故與氣液接觸裝置分別設置之反應容器內之飛灰中的戴奧辛類進行分解無害化之最佳方法。

圖3為含有氯化氫的焚化爐氣體，以含於廢氣中的飛灰於含反應觸媒金屬時的焚化爐廢氣處理中，於與氣液接觸裝置分別設置之反應容器內進行飛灰中的戴奧辛類之無害化處理流程圖的例子。

依照圖3所示的流程圖處理廢氣時，自燃燒裝置系統的高溫（約900℃）之廢氣通過管道81導入鍋爐70，於此回收廢氣的熱量。藉此降廢氣的溫度至約250℃程度。其次送此廢氣至冷卻裝置，於此冷卻，藉此廢氣的溫度降低至65℃程度。

冷卻裝置71為，自管道83供給的冷卻用水以噴霧方式成微粒液滴，此液滴與廢氣接觸之斷熱冷卻裝置構造。此冷卻裝置71之廢氣之冷卻處理，被冷卻的廢氣與廢

五、發明說明(20)

氣接觸，得到收集廢氣中的氯化氫及飛灰等一部分污染物質之冷卻用水。此時之廢氣接觸的冷卻用水為，吸收廢氣中氯化氫的水，成為鹽酸水溶液。

自冷卻裝置 7 1 的廢氣以及鹽酸水溶液分別通過管道 8 4 以及 8 5 導入氣液接觸裝置（洗煙裝置）7 2。此時的氣液接觸裝置 7 2 為，噴霧塔、填充塔等的液體分散型，或氣泡塔、棚斷塔等氣體分散型的構造。

此裝置 7 2 之廢氣與鹽酸水溶液之接觸處理中，含於廢氣中的酸性氣體或飛灰等污染物質幾乎完全溶於鹽酸水溶液中。經此淨化後之廢氣，通過管道 8 6 進入熱交換器 7 3，於此昇溫至 20℃ 以上後，通過 8 7 導入集塵機 7 4，於此殘存於廢氣中的飛灰被除去。除去飛灰後之廢氣通過管道 8 8 被排出。於集塵機 7 4 中收集的飛灰被分離除去後通過回管 9 3 或 9 4 送至氣液接觸裝置 7 2 或反應容器 7 5。

另外，含有與氣液接觸裝置 7 2 所得之廢氣接觸後的飛灰之水溶液，通過管道 8 9 導入反應容器 7 5。於反應容器 7 5，含於飛灰中的戴奧辛類達成無害化。

即，含有飛灰的水溶液於反應容器中以所定時間攪拌處理，此中飛灰中的戴奧辛類被分解無害化。此時的水溶液吸收含於廢氣中的氯化氫氣體，且為溶解含於飛灰中的反應觸媒，對於戴奧辛類有者良好的分解無害化作用。反應時間則為使依存於含於飛灰中的碳物質的量，難以單一意義作定義，例如為達到戴奧辛類的分解率為 80%，含

五、發明說明(1)

於飛灰中的碳物質量的量為 0.5 重量% 以下，時間為 24 ~ 48 小時程度，1.5 重量% 程度時為 50 ~ 60 小時程度。另外，1.5 重量% 程度時，甲醇等接觸促進劑的存在下，約 20 ~ 30 小時程度。反應容器 75 所得之反應生成物，通過管道 90 送到固液分離裝置 76，進行固液分離處理，所得之固體物質（飛灰）通過管道 92 被排出，另外，被分離的水溶液通過管道 91，送到包含金屬分離處理等排水處理步驟。

依照圖 4 所示之流程圖進行焚化爐廢氣的無害化處理時，焚化爐 1 所生成的含有戴奧辛類飛灰的焚化爐廢氣，通過管道 11 導入廢熱鍋爐 2，於此回收熱量後，通過管道 11 導入廢熱鍋爐 2，於此此熱量被回收後，通過管道 12 導入冷卻塔 3。導入冷卻塔 3 之廢氣，與通過管道 13 以及 14 於塔內上方噴霧之冷卻用液的微細液滴接觸。廢氣因接觸而增濕冷卻，因冷卻前的焚化廢氣中的水分含量的飽和溫度被降低為 60 ~ 75℃ 程度，此被冷卻的廢氣導入氣液接觸裝置 4，於此與鹽酸酸性水溶液接觸。因為此氣液接觸，將含於廢棄中的飛灰被水溶液捕捉，從廢氣中除去。另外，廢氣通過管道 23 自裝置 4 排出。此廢氣導入熱交換器 24，於此廢氣對下流的袋濾器 5 加熱至水分不凝集之相對濕度後，導入袋濾器 5，於此除去廢氣中的殘留飛灰。通過袋濾器 5 廢氣通過管道 25 導入熱交換器 26，於此為防止白煙而加強加熱後，因應必要於施行適當處理後，放出於大氣中。前述鹽酸酸性水溶液的 p

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

策

訂

五、發明說明(2)

H 為 7 以下，較佳為 2 ~ 6。

此氣液接觸裝置 4 僅有著可捕捉廢氣中的飛灰於液中之機能，任何形式皆有使用之可能性。對於此裝置，例如可使用填充水溶液的槽。使用此槽為使廢氣與水溶液接觸時，於此槽內填充之水溶液中將廢氣藉著噴嘴吹出即可。

對於氣液接觸裝置 4，進行溶解觸媒金屬離子（銅離子等）之鹽酸酸性水溶液與廢氣的接觸。藉此，廢氣中的飛灰被此水溶液中收集同時，此飛灰中的金屬成分自此水溶液中分離。而且含於此廢氣的氯化氫氣體等酸性氣體被水溶液吸收。此裝置 4 之液體成分（泥漿溶液）於裝置 4 中脫出，介管道 2 8 導入增稠劑。

對於前述冷卻塔 3，為使補給用冷卻用水能於系統內保有一定之液體量，介管道 1 5 以及管道 1 4 導入。又，使用冷卻塔 3 之冷卻用液體的一部份，通過管道 1 6 導入氣液接觸裝置 4。

而且，對於氣液接觸裝置 4 的廢氣處理同時，可考慮必須處理的廢氣之容量大時或氯化氫氣體的濃度高時，隨時間地將鹽酸酸性水溶液的酸性度升高將 pH 降至比 2 低，此時依據 pH 控制裝置的檢測器所測出之信號，於鹽酸酸性水溶液，為保持 pH 所定的範圍導入相對量的鹼性水。

增稠劑 7 的作用為氣液接觸裝置 4 所得的含飛灰水溶液中的飛灰濃度增高之濃縮裝置。即，此增稠劑 7 將水溶液中的飛灰因重力而沈澱，降低此表面部的水溶液中的飛

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

家

訂

五、發明說明(3)

灰濃度，一方提高底部的水溶液中的飛灰濃度。此提高飛灰濃度的水溶液（飛灰濃縮液）介管道 29 以及幫浦，導入戴奧辛類分解反應裝置 8。另一方面，增稠劑表面飛灰濃度的小飛灰稀薄水溶液通過貯槽 6，通過幫浦以及管道 21 再通過管道 20 作為冷卻用液於冷卻塔 3 循環之。且，通過管道 21 之飛灰稀薄水溶液，其一部份可通過管道 19 導入氣液接觸裝置 4。而且其一部份導入冷卻塔 3，其殘餘部分可導入氣液接觸裝置 4。

此增稠劑 7 的飛灰濃縮率為 2 ~ 60 倍，較佳為 3 ~ 50 倍。又，自增稠劑 7 排出的飛灰濃縮液中的飛灰濃度以 1 重量% 以上為佳。特別無限制其上限，通常為 30 重量% 程度。另一方面，自增稠劑 7 所排出的飛灰濃度，即被降低濃度的稀薄飛灰水溶液之飛灰濃度為 0.5 重量% 以下，較佳為 0.1 重量% 以下。

如前述含飛灰水溶液以增稠劑 7 濃縮同時，此飛灰濃縮液導入戴奧辛類分解反應裝置 8，將此反應裝置 8 小型化，可提高裝置效率。於此反應裝置 8 之戴奧辛類之分解無害化時，為使此分解率提高，此裝置 8 之飛灰停留時間（反應時間）不需盡量延長，此時，若含飛灰水溶液中的飛灰濃度低時，因延長停留時間而對應的裝置容積必須增加。

於本發明時，導入此反應裝置 8 之含飛灰水溶液，因飛灰保持高濃度，對於此反應裝置之容積中飛灰量的增多，故分裝置可小型化。

五、發明說明(4)

又，增稠劑 7 所得飛灰濃度之被降低的飛灰稀薄水溶液，可適當作為前述冷卻塔 3 所使用之冷卻用液，以及於前述氣液接觸裝置 4 使用的處理液。即，此飛灰稀薄水溶液之飛灰濃度低，且此飛灰的粒徑極為細微，故可流通幫浦或、配管、噴嘴，此摩擦或閉塞等問題不會發生，可與一般工業用水幾乎以相同方式使用之。

於戴奧辛類分解反應裝置 8，達成含於飛灰中的戴奧辛類的無害化。

即，含飛灰的水溶液於此反應槽中所定時間攪拌處理，此時飛灰中的戴奧辛類被分解無害化。此時的水溶液為含反應觸媒之鹽酸酸性水溶液，對於戴奧辛類顯示良好的分解無害化作用。對於反應裝置 8 內的飛灰停留時間，自戴奧辛類的分解率點來看，雖越長越好，一般為調整成 1 ~ 100 小時程度的處理條件。對於此戴奧辛類分解反應裝置 8，戴奧辛類的分解率通常操作成 60% 以上，較佳為 80% 以上，最佳為 90% 以上。

反應裝置 8 所得之反應生成物，通過幫浦以及管道 31 送至固液分離裝置 9，於此進行固液分離處理，所得的固體物質（飛灰等）通過管道 32 被排出，另外被分離的水溶液通過管道 33，送至包含金屬分離處理等排水處理步驟。金屬分離處理所回收的銅等觸媒金屬的一部份可送返至戴奧辛類分解反應裝置 8。此時之戴奧辛類分解反應裝置之反應觸媒的濃度被提高，而更具效果。

戴奧辛類分解反應裝置 8 可由一個反應槽所成，或由

五、發明說明(5)

複數個反應槽所成。於本發明中，因反應槽與完全混合槽相近，故複數的反應槽成直列連接而得到反應效率好的反應裝置。又，使用複數反應槽時，對於各槽的反應觸媒濃度、氯離子濃度、pH等反應條件可適宜地變化，因此可進行有效率的戴奧辛類分解反應。

對於本發明進行焚化爐的無害化處理時，此含氯化氫的廢氣，又此廢氣中飛灰裡含有銅等觸媒金屬時，無特別必要自外部添加的反應觸媒或含氯離子之酸性水溶液的添加，可僅添加自外部的工業用水進行廢氣的無害化處理。

而對於本發明，作為使用於冷卻步驟冷卻用液以及氣液接觸步驟使用的水溶液，使用含溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液時，其冷卻其間與氣液接觸期間皆可將戴奧辛類分解除去。

因此，此時戴奧辛類分解反應裝置內的含飛灰水溶液的停留時間可縮短，故有反應槽可以為小型之優點。

對於本發明，前述的增稠劑可使用液體環銅作替代。使用液體環銅時，與增稠劑時相同，可得增高飛灰濃度之水溶液與較低飛灰濃度之水溶液，此高飛灰濃度的水溶液導入戴奧辛類分解反應裝置，此低飛灰濃度的稀薄水溶液導入冷卻塔以及／或氣液接觸裝置。

圖5所示之流程圖中，固液分離裝置9裡所得之飛灰分離後通過管道33脫出之水溶液，導入濃縮裝置10，將濃縮液的一部份反送至戴奧辛類分解反應裝置8，此與圖4所示的方法不同。

五、發明說明 (6)

濃縮裝置 10 為多重效用罐所成，此裝置裡加熱水蒸氣通過管道 43 而導入，又，分離飛灰後之水溶液通過管道 33 而導入。導入裝置 10 的這些加熱水蒸氣與水溶液與，第 1 蒸發罐 a 間接接觸，水溶液以此加熱水蒸氣而間接加熱，此因應加熱量的水蒸氣自此水溶液中蒸發，因此，水溶液便被濃縮，生成濃縮水。此濃縮水自蒸發罐 a 的底部通過管道 34 而脫出。

於蒸發罐 a 受蒸發濃縮化處理的水溶液，導入下個蒸發罐 b 內同時，於蒸發罐 a 蒸發之水蒸氣亦導入蒸發罐 b 中，在此兩者間接地接觸，水溶液被此水蒸氣而間接加熱，因應此加熱量水蒸氣自此水溶液中蒸發，因此此濃縮此水溶液。

此水蒸氣與水溶液的間接接觸所產生的濃縮水通過管道 35 而脫出。

蒸發罐 b 內的濃縮液以及蒸發水蒸氣，如上述導入蒸發罐 c，如前述間接接觸。此蒸發罐 c 所生成之濃縮水通過管道 36 而脫出。另一方面，蒸發罐 c 內的蒸發水蒸氣通過管道 37，於冷卻器 38 中凝聚後，通過管道 39 以及管道 42 導入冷卻塔 3。又，蒸發罐 a、b、c 中所脫出之各濃縮水通過管道 39 以及、管道 42 導入冷卻塔 3。

自蒸發罐 c 通入管道 40 脫出之濃縮液，通過管道 41 後導入後續之廢水處理裝置，施行適當之廢水處理後流放出。此時，此濃縮液的一部份通過管道 40 以及 44

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(27)

反送至戴奧辛類分解反應裝置 8。因將濃縮液反送至戴奧辛類分解反應裝置 8，於裝置 8 內的反應觸媒以及氯離子濃度可提高，有著分解反應裝置容積的減低化或提高分解率之貢獻。

對於前述濃縮裝置 10，於不析出濃縮液中的氯化化合物的範圍內，濃縮自固液分離裝置 9 的水溶液亦可。

對於圖 4 以及圖 5，為使焚化爐廢氣冷卻至低於 100℃ 的溫度，揭示使用冷卻用液的冷卻塔的使用例，但廢氣的冷卻不限於此冷卻塔的使用，其他方法的例子，有使用熱交換器的方法。

如前記，供給戴奧辛類分解反應裝置 8 的含飛灰水溶液中飛灰濃度較高的一方，其反應裝置 8 的裝置得到較高功效。例如，含飛灰水溶液的裝置內停留時間相同時，水溶液中的飛灰濃度為 2 倍時，此反應裝置 8 的內容積約 $1/2$ 即可。於是，為使供給反應裝置 8 的水溶液中飛灰濃度成為高濃度時，必須提高增稠劑 7 之濃縮率。然而，因水溶液的廢氣中酸性氣體所生成之鹽類或飛灰所抽出之鹽類的存在，而必須排出於系統內。為使濃縮飛灰成高濃度時，因所排出之水溶液量少引起系統內鹽類濃度的增加。此鹽類濃度與飽和溶解度相近時，有時因系統部分被冷卻的地方等會析出鹽類，或自飛灰的鹽類之抽出會不完全等問題產生。因此，飛灰濃縮成高濃度時必須邊調整系統內的鹽類濃度邊進行。

於圖 6 中僅示出，全流程圖中有關增稠劑 7 的部分流

五、發明說明 (28)

程圖，其他部分的流程圖與圖 4 的流程圖同，即省略之。

依據圖 6 所示之流程圖，圖 4 所示氣液接觸裝置 4 所脫出之含飛灰水溶液，通過管道 2 8 導入增稠劑 7，於此被濃縮。飛灰濃度被提高之濃縮液通過管道 2 9 以及幫浦導入戴奧辛類分解反應裝置 8，於此進行戴奧辛類的分解無害化。自此反應裝置 8 所排出之水溶液，通過幫浦以及管道 3 1 導入固液分離裝置 9，於此水溶液中的飛灰等通過管道 3 2 被分離。飛灰等被分離後的水溶液通過管道 3 3，送到下一個廢液處理裝置，施行適當處理後流放出。

另一方面，增稠劑 7 所得之低飛灰濃度水溶液，通過管道 2 7 脫出，通過貯槽 6 以及管道 5 1 導入固液分離裝置 5 2，於此水溶液的飛灰等被分離，通過管道 5 3 導入貯槽 5 6。於固液分離裝置 5 2 所得的飛灰等被分離後的水溶液，通過 5 4 被脫出，此一部份通過管道 5 5 導入貯槽 5 6，此剩餘部分通過管道 5 7 導入管道 3 3。貯槽 5 6 內的含飛灰水溶液通過管道 5 8 至冷卻塔 3 以及／或氣液接觸裝置 4 被循環。

圖 6 的方法，自系統內的廢水由管道 2 9 脫出的水溶液之外，為使亦由管道 5 7 排出，可調整系統內鹽類濃度而濃縮飛灰。

關於圖 7 所示之流程圖，代替圖 4 所示自氣液接觸裝置 4 脫出之含飛灰水溶液，使用飛灰泥漿調整槽中所調製之飛灰泥漿液。此圖 7 所示的流程圖為，因含飛灰泥漿調

五、發明說明(29)

製槽而與實際之處理焚化爐廢氣的流程圖不同，然而圖7的流程圖係，為使增稠劑7之含有飛灰水溶液的濃縮實驗容易實施而採用。

而對於圖7，60所示為飛灰泥漿調製槽，與圖6所示符號的相同符號與圖6的符號為相同意義。

關於圖7所示的流程圖，對於飛灰泥漿調製槽60，模擬自管道21的增稠劑上清液，由管道61之工業用水以及管道62之廢氣中所除去之酸性氣體，添加鹽酸及硫酸，而且飛灰以管道63添加後，邊攪拌而以管道64加pH調節劑調製成泥漿液。此泥漿液通過管道28供給增稠劑7。

對於圖8所示之流程圖，圖4所示為代替由氣液接觸裝置4脫出之含飛灰水溶液，使用於飛灰泥漿調製槽所調製出的飛灰泥漿。此圖8所示之流程圖為，使增稠劑7之含飛灰水溶液的濃縮實驗容易實施而採取的。

而對於圖8，60所示為飛灰泥漿調製槽，10所式為蒸發之濃縮裝置。與圖7所示符號相同之符號為，與圖7的符號為相同意義。

對於圖8所示的流程圖，由固液分離裝置9通過管道33脫出之飛灰等分離後的水溶液，送到濃縮裝置10，於此加熱，此水溶液中水的一部份被蒸發、濃縮。此濃縮液通過管道40脫出，此一部份通過管道44於反應裝置8被循環，剩餘部分通過管道41被排出。濃縮裝置10所產生的水蒸氣被冷卻器38冷卻凝聚，通過管道39被

五、發明說明(60)

排出。

依據圖9所示流程圖對焚化爐排氣的無害化處理，焚化爐廢氣自管道11導入第1氣液接觸步驟1，與第1處理液接觸，含於廢氣中的酸性氣體以及飛灰被第1處理液收集，由廢氣中分離。

使用於第1處理步驟之第1處理液，主要為使液體中能收集含於廢氣中氯化氫(HCl)以及為使飛灰被收集的液體。此第1處理液，有工業用水或酸性水溶液、含戴奧辛類分解反應觸媒之鹽酸酸性水溶液等被使用。使用酸性水溶液或含反應觸媒之鹽酸酸性水溶液時，此pH調整成2~4的範圍較佳。作為第1處理液如此之pH2~4的酸性水溶液使用時，必須為此處理液有效率地吸收廢氣中的HCl，可由廢氣中除去。

焚化爐廢氣與前述第1處理液接觸時，此第1處理液的溫度以及使用量雖依存此廢氣的溫度以及量，但一般氣液接觸處理時的處理液之溫度為比100℃低，較佳為如80℃以下之溫度以及使用量。若廢氣的溫度為100℃以上時，例如110~300℃時，第1處理液有作為廢氣冷卻用液的機能成為必須的，而且必須使用溫度低用量多的處理液或裝配多個噴霧嘴等，使廢氣的氣液接觸能更好。

使用此第1處理液之氣液接觸步驟，廢氣中的飛灰為30~95%，較佳為80~95%的處理液中收集分離。對於此飛灰的分離，粒徑大的飛灰優先被第1處理液收

五、發明說明(1)

集。又，廢氣中的 HCl 幾乎被第 1 處理液所吸收。

實施第 1 氣液接觸步驟 1 之裝置為，廢氣中的飛灰能於處理液中被收集分離的構造即可。關於此裝置，有著液體噴霧嘴，自此噴霧嘴所噴出的微細液滴粒子與氣體接觸的構造之裝置或，使用有著吹氣管嘴，噴出液體中的氣體的構造之裝置等。

於前述第 1 氣液接觸步驟 1 與第 1 處理液的接觸處理的處理廢氣，通過管道 12 導入第 2 氣液接觸步驟 2，於此廢氣中所剩下的酸性氣體以及飛灰被除去。第 2 氣液接觸步驟主要目的為，分離廢氣中剩下的 SO_2 以及飛灰自廢氣中分離。

為實施的第 1 方法為，將廢氣與第 2 處理液接觸除去廢氣中剩餘的 SO_2 以及飛灰。同時，於第 2 氣液接觸步驟中廢氣冷卻至比第 2 氣液接觸步驟入口的廢氣溫度低，將廢氣中的水分凝結，水分凝結霧氣與廢氣中剩餘飛灰以設置於第 2 氣液接觸步驟上面的霧氣分離器除去。此時，通過第 1 氣液接觸工程，為使產生廢氣中的剩餘飛灰微粒子為核心的水分霧氣，微粒子的重量或粒徑會變大，故霧氣分離器較易收集。作為霧氣分離器，可使用衝撞除去式的空氣淨化器或濕式電集塵機等，以濕式電集塵機較佳。此濕式電集塵機的清潔液，可使用工業用水或第 2 處理液，使用與通過濕式電集塵機之廢氣同溫度或比較低的溫度為佳。於第 2 氣液接觸步驟將廢氣冷卻至比第 2 氣液接觸步驟入口廢氣低的溫度之方法，有將第 2 處理液冷卻至比第

五、發明說明(32)

2 氣液接觸步驟入口廢氣低的溫度，再與廢氣接觸之直接冷卻方法，或於第 2 氣液接觸步驟設置熱交換器間接冷卻廢氣的方法等可被使用。此時的第 2 處理液可直接使用自廢氣的凝結水，且可使用酸性水溶液或含有戴奧辛類分解反應的反應觸媒之鹽酸酸性水溶液等。

將第 2 處理液的 pH 值調節成 4 ~ 6 的範圍為佳，因此廢氣中所剩餘的 SO_2 自廢氣中可有效地除去。又，與第 2 處理液接觸亦能除去廢氣中剩餘的飛灰，與上述之水分霧氣的除去同時，飛灰幾乎完全被除去。

此第 2 氣液接觸步驟 2 之廢氣冷卻溫度，較第 2 氣液接觸步驟入口廢氣溫度低的溫度，而可凝結水分的溫度即可，通常第 2 氣液接觸步驟入口廢氣溫度為 5 ~ 40 °C 程度，較佳為使用 5 ~ 30 °C 程度的低溫。

實施此第 2 氣液接觸步驟的裝置，為使氣體與液體接觸通常使用的裝置，例如有噴霧塔、填充塔等可使用。上述之熱交換器進行間接冷卻時，噴霧塔、填充塔等塔內的適當位置設置熱交換器即可。

又，濕式電集塵機欲設置塔內上部，或設置於塔外亦可。

對於第 2 方法，使用於第 2 氣液接觸步驟填充活性碳的填充塔，加上廢氣中的 SO_2 與殘留飛灰，將氣狀的戴奧辛類以吸附方式除去。而且，以含有溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液所成的第 2 處理液與活性碳填充層接觸，分解吸附於活性碳的戴奧辛類。又，廢氣中所殘留的 SO_2

五、發明說明(3)

被活性碳吸附之後，觸媒氧化作用後成硫酸而被除去。所生成的硫酸被廢氣中的水分吸收成稀硫酸，於活性碳內部溢出而流出活性碳填充層。而與第2處理液接觸，廢氣中的殘留飛灰亦被除去。此時的第2氣液接觸步驟2之接觸溫度為，第2氣液接觸步驟入口廢氣溫度即可，通常為30～80℃，較佳為50～70℃。第2氣液接觸步驟2中的第2處理液的pH，不必因SO₂被活性碳吸附與觸媒氧化作用除去而使用高pH值，僅調節pH為活性碳所吸附的戴奧辛類能有效地分解的pH2～3範圍即可。

所使用的活性碳為粒狀、蜂窩狀等，為使廢氣的壓力損失的小形狀較佳。作為粒狀活性碳的平均粒徑為2mm以上較佳，可使用通常使用於氣體處理用或水處理用的活性碳。這些活性碳為以疏水化處理的為佳，加熱處理或氟化處理或聚丙烯、氯化乙烯樹脂、特氟隆等疏水性的載體等可使用。疏水性粒子的載體量為1～15%、較佳為3～10%。又，作為蜂窩狀的活性碳，混合活性碳粉末與特氟隆分散體等的疏水性粒子分散劑形成蜂窩狀等可使用。疏水性粒子的含有量為3～20%，較佳為5～15%。使用此活性碳時，戴奧辛類被疏水性表面有效地吸附，再與含有反應觸媒之鹽酸酸性水溶液接觸，而達成自廢氣中的除去以及分解無害化。

第2氣液接觸步驟所得之處理廢氣，通過管道13被排出，因應必須、白煙防止等的實施處理而將放出大氣中。

五、發明說明 (34)

第 2 氣液接觸步驟中使廢氣冷卻的方法中，因處理廢氣中的水分濃度能降低，故為使白煙防止的一般措施的廢氣加熱處理所需的熱負荷便可減輕。

由第 2 氣液接觸步驟 2 所排出的第 2 處理液（第 2 處理廢液），通過管道 2 3 循環至第 1 氣液接觸步驟，至少使用到第 1 處理液的一部份為佳。又，此循環液的一部份可導入直接分解反應工程 3。

前述第 1 氣液接觸步驟 1 所得之第 1 處理液（第 1 處理廢液）所收集的飛灰以及前述第 2 氣液接觸步驟 2 所得之第 2 處理液（第 2 處理廢液）所收集的飛灰為，分別或合為一的狀態，對於戴奧辛類分解反應步驟 3，可與溶解狀態下含有鹽酸酸性水溶液（處理液）之反應觸媒接觸。對於此目的之方法，含此飛灰處理液添加於處理液中，所定時間攪拌的方法，或其他第 1 處理液以及第 2 處理液中，至少作為此第 1 處理液，使用含有反應觸媒的鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸處理，將含有氣液接觸處理後的飛灰之處理液，於分解反應步驟 3 所用反應容器內以所定時間攪拌的方法等可舉出。對於最少以第 1 處理液使用之此含反應觸媒之鹽酸酸性水溶液中，作為此反應觸媒的金屬離子，可自外部添加或其他可利用飛灰與此鹽酸酸性水溶液接觸時自飛灰溶出之金屬離子，又，鹽酸酸性水溶液的形成所必須的氯化氫（ HCl ）可由外部添加，或可使用含於廢氣中之氯化氫。廢氣含有氯化氫與含觸媒金屬之飛灰時，於含反應觸媒的鹽酸酸性水溶液於第 1 氣液接觸步驟

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

五、發明說明 (5)

中，此廢氣與工業用水接觸而可調製出來。

對於前述戴奧辛類分解反應步驟 3，附著於飛灰的戴奧辛類的分解率通常為 60% 以上，較佳為 80% 以上最佳為操作成 90% 以上。

對於使用分解反應步驟 3 的分解反應容器，通常可使用攪拌型反應容器。又，此分解反應步驟，可實施一階段的處理步驟，或直列多段的處理步驟可實施。

分解反應步驟 3 所得之分解處理液中，分離此固液分離步驟 4 的液體中所包含的飛灰，所得的飛灰通過管道 16 導入飛灰處理步驟 6 處理。

對於固液分離步驟 4，處理液中的飛灰雖被分離，為此裝置有使用濾過裝置或離心分離裝置等。此固液分離步驟 4 所得的固體狀（固結狀）的分離飛灰，被飛灰處理步驟 6 乾燥處理。此所得之乾燥飛灰通過管道 18 脫出，成為安定化飛灰而回收。

固液分離步驟 4 所得之分離液（廢水）通過管道 17 脫出，因應必要於廢水處理步驟 5 裡實施必要之處理後放出。

又，於固液分離步驟 4 被分離的分離液的一部份，通過管道 19 於前述第 1 氣液接觸步驟 1 以及／或第 2 氣液接觸步驟 2 循環，第 1 處理液以及／或第 2 處理液至少作為一部份而被使用。因此第 1 處理液中所積蓄的反應觸媒於第 2 氣液接觸步驟使用。

而，與第 2 氣液分離步驟 2 關連之管道 22，為第 2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(6)

處理的一部份提供給第2氣液接觸步驟所附設的濕式集塵裝置之管道。

如前述焚化爐氣體作無害化處理時，第1氣液接觸步驟1所得之含飛灰處理液，於濃縮步驟中將此處理液中飛灰濃度提高後，可導入分解反應步驟3。

此時濃縮步驟所使用濃縮裝置，使用增稠劑或環酮等。此濃縮步驟中，雖通常高濃度飛灰為含1~20重量%，較佳為4~20重量%之泥漿液，與飛灰濃度為0.5重量%以下，實際上較佳為0%的稀薄液可獲得，但此泥漿液如前述導入分解反應步驟3，此稀釋液送到前述第1氣液接觸步驟1以及/或第2氣液接觸步驟2，作為第1處理液以及/或第2處理液的一部份使用。

依據圖10所示之流程圖所示的焚化爐廢氣的無害化處理，焚化爐31所生成的含戴奧辛類飛灰之焚化爐廢氣，通過管道41導入廢熱爐32，於此回收熱量後，通過管道42導入第1氣液接觸裝置33。導入第1氣液接觸裝置33的廢氣通過管道45於塔內噴霧出與第1處理液的微細水滴粒子接觸而冷卻的同時，廢氣中的一部份飛灰以及HCl的大部分被此第1處理液收集，自廢氣中被分離。廢氣於此第1氣液接觸處理而將溫度降低為45~75℃較佳為50~70℃。此被冷卻的一部份飛灰及大部分HCl被除去之處理廢氣，介管道43導入第2氣液接觸裝置34，於此與第2處理液接觸。因此氣液接觸，含於廢氣中的殘存飛灰與SO₂被第2處理液收集，自廢氣

五、發明說明(7)

中除去。

圖 10 表示的第 1 氣液接觸裝置 33 為，塔內上部含有液體噴霧嘴，塔內底部所貯存的第 1 處理液介著管道 45 自噴霧嘴噴射出與氣體接觸的構造，但此裝置並無有必要之限制，例如可為收集液體桶內之液體中氣體介吹氣噴嘴將氣體噴出而進行氣液接觸的構造。

又，圖 10 所示的第 2 氣液接觸裝置 34，為內部形成填充塔之構造者，此填充塔 F 的上方具有液體噴嘴 57 者。作為填充塔的填充材有煤岩等公知物可使用。而此裝置的填充塔 F 的上方，附設濕式電集塵裝置 35。此時的濕式電集塵裝置 35，不需於附設於填充塔 F 的上方，可自第 2 氣液接觸裝置 34 獨立設置。

對於第 1 氣液接觸裝置 33，作為第 1 處理液，含反應觸媒的鹽酸酸性水溶液存留於此裝置內底部，此水溶液通過幫浦以及管道 45 由裝置內上部噴出，於裝置內充滿此水溶液的微細水滴粒子。通過廢熱爐 32 以及管道 42 所導入之焚化爐廢氣（此溫度通常為 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度）與此水溶液的微細水滴粒子接觸，此氣體中所含的大部分飛灰與 HCl 被此水滴粒子收集，自廢氣中分離。收集飛灰等之水滴粒子於裝置內下降，與裝置底部的貯藏液合一化。對於此第 1 氣液接觸處理，使用於第 1 氣液接觸裝置的第 1 處理液之 pH 調節成 $2 \sim 4$ 範圍，進而有效率地將含於廢氣中的 HCl 收集於處理液中。

如前述進行的廢氣第 1 氣液接觸處理，廢氣中所含飛

五、發明說明(8)

灰之 30 ~ 95 %、較佳為 80 ~ 95 % 被第 1 處理液收集除去。又，廢氣中所含的 HCl 之 90 % 以上、較佳為 95 % 以上被第 1 處理液收集除去。

對於前述第 2 氣液接觸裝置 34，固液分離裝置 37 所得的一部份廢水作為第 2 處理液通過管道 51 循環。此循環液被導入裝置 34 下面部分，與此裝置的底部之貯藏液合一化。於此裝置底部的貯藏液通過管道 52、幫浦而導入冷卻器 55，於此溫度降低為 30 ~ 50 °C 後，其一部份通過管道 56，自液體噴嘴 57 被噴出，其剩餘部分通過管道 58 自液體噴嘴 59 噴出。

對於第 2 氣液接觸步驟 34，填充層 F 內第 2 處理液由上方向下方流，此期間與自下方上升的廢氣接觸。藉此接觸，廢氣中的殘留飛灰以及 SO₂ 被流下的處理液收集，此收集飛灰的處理液自填充層 F 下降至裝置底部的貯藏液並合一化。

於第 2 氣液接觸裝置 34 的填充層 F 上方空間，被冷卻的第 2 處理液被噴出，由此空間溫度比通過管道 43 導入裝置 34 內的廢氣溫度低得知，存在於此空間下方廢氣中的水分被凝聚重霧化。此時，為產生廢氣中的水分以殘留飛灰微粒子作為核心之水分重霧，生成較易收集的重量或粒徑較大的重霧。

含通過第 2 氣液接觸裝置 34 之前述凝結重霧之廢氣，被導入濕式電集塵裝置 35，於此水分凝聚重霧以及含飛灰的水分凝聚重霧被除去。被除去的重霧，藉自此上方

五、發明說明(9)

的噴嘴 5 9 噴出而形成使裝置內下降之被冷卻第 2 處理液 (重霧除去用處理液)，而自電極表面洗下，通過下部的填充層下降於第 2 氣液接觸裝置 2 底部的貯藏液，並合一化。

通過濕式電集塵裝置 3 5 的廢氣，通過管道 4 4，因應需要為防止白煙等處理後，於大氣中放出。

前述第 2 處理液其 pH 調節成 4~6 為佳，藉此廢氣中所含 SO₂ 能有效率地收集除去。

第 2 氣液接觸裝置 3 4 的底部之貯藏液的一部份，通過管道 5 2、幫浦以及管道 5 3 於第 1 氣液接觸裝置 3 3 被循環，作為第 1 處理液使用。

貯存於第 1 氣液接觸裝置 3 3 所得裝置底部之含飛灰第 1 處理液的一部份，通過管道 4 6 導入戴奧辛類分解反應裝置 3 6，於此保持所定時間攪拌，附著於飛灰的戴奧辛類被分解除去。

此戴奧辛類分解反應裝置 3 6 所得之處理液，通過管道 4 7 以及幫浦導入固液分離裝置 3 7，於此液中的飛灰被分離，此分離飛灰通過管道 4 8 被排出。另一方面，分離水 (廢水) 通過管道 4 9、幫浦，其一部份通過管道 5 1 以及管道 6 1 於第 1 氣液接觸裝置 3 3 以及 / 或第 2 氣液接觸裝置 3 4 被循環。

補充用處理液，因應需要自管道 6 0 導入管道 5 1。

依據圖 1 1 所示的流程圖進行焚化爐廢氣的無害化處理時，焚化爐 3 1 所產生的含戴奧辛類飛灰的焚化爐廢氣

五、發明說明(40)

，通過管道41導入廢熱爐32，於此回收熱量後，通過管道42導入第1氣液接觸裝置33，導入第1氣液接觸裝置33的廢氣，與通過管道45於塔內被噴出第1處理液微細水滴粒子接觸而急冷卻同時，廢氣中的一部份飛灰以及HCl的大部分被此第1處理液收集，自廢氣中分離。廢氣於此第1氣液接觸處理液可下降其溫度為45～75℃，較佳為50～70℃。此被冷卻且此一部份飛灰以及HCl的大部分被除去之廢氣，藉管道43，導入第2氣液接觸裝置34，於此與第2處理液接觸。藉此氣液接觸，含於廢氣中的殘留飛灰以及SO₂被第2處理液收集，自廢氣中除去。

於圖11所示第1氣液接觸裝置33，為具有塔內上部液體噴嘴，且塔內底部所貯藏的第1處理液介著管道45自此噴嘴噴出而與氣體接觸的構造，但其裝置並無限定，例如，可為於收集液體的筒內液體中藉著噴器嘴而將氣體噴出進行氣液接觸的構造。

又，圖11所示之第2氣液接觸裝置34，為內部中形成活性碳層F之構造，此活性碳層F的上方具有液體噴嘴57。

於第1氣液接觸裝置33，作為此第1處理液，含反應觸媒之鹽酸酸性水溶液被貯藏於裝置內底部，此水溶液通過幫浦以及管道45自裝置內上部被噴出，於裝置內充滿此水溶液的微細水滴粒子。通過廢熱爐32以及管道42被導入的焚化爐廢氣（通常此溫度為150～300

五、發明說明(41)

℃程度)，與此水溶液的微細水滴粒子接觸，含於此氣體中的飛灰以及HCl的大部分被此水滴粒子收集，自廢氣中分離。收集飛灰等之水滴粒子將於裝置內下降，與裝置底部的貯藏液合一化。對於此第1氣液接觸處理，使用於第1氣液接觸裝置的第1處理液之pH調節成2~4的範圍，而使含於廢氣中的氯化氫可被此處理液高效率地收集分離。

如前述進行廢氣的第1氣液接觸處理時，廢氣中所含飛灰的30~95%，較

佳為80~95%被第1處理液收集除去。又廢氣中所含的HCl之90%以上，較佳為95%以上被第1處理液收集除去。

對於前述第2氣液接觸裝置34，固液分離裝置37所得的一部份廢水作為第2處理液通過管道51而循環。此循環液被導入裝置34的下部，與此裝置底部的貯藏液合一化。此裝置底部的貯藏液通過管道52、幫浦以及管道54自液體噴嘴57噴出。

關於第2氣液接觸步驟34，於活性碳層F內第2處理液由上方向下方流，於其間自上方下降的廢氣接觸。藉此接觸，廢氣中的殘留飛灰被此流下之處理液收集，收集此飛灰的處理液自活性碳層F下降至裝置底部的貯藏液，並被合一化。另一方面，廢氣中的SO₂被活性碳吸附後，藉觸媒氧化作用轉變成硫酸除去。生成之硫酸吸收廢氣中的水分成稀硫酸，於活性碳內部溢出而於活性碳層流下，

五、發明說明(42)

於裝置底部的貯藏液合一化。

通過氣液接觸裝置34之廢氣，通過管道44，實施因應必要處理後，放出於大氣中。

前述第2處理液為含有溶解狀態的反應觸媒之鹽酸酸性水溶液，其pH調節為2~6為佳，藉此被活性碳吸附的戴奧辛類可高效率地分解。

第2氣液接觸裝置34底部的貯藏液一部份通過管道52、幫浦以及管道53於第1氣液接觸裝置33被循環，作為第1處理液使用。

此戴奧辛類分解反應裝置36所得處理液，通過管道47以及幫浦導入固液分離裝置37，此液中的飛灰被分離，此分離飛灰通過管道48排出。另一方面，分離水（廢水）通過管道49、幫浦，其一部份通過管道51於第2氣液接觸裝置34被循環，其剩餘部分通過管道70，因應必要，實施適宜的排水處理後放流。補充用的處理液為因應必要自管道60導入管道51。

依據圖12所示流程圖進行焚化爐廢氣的無害化處理時，焚化爐31所產生的含戴奧辛類飛灰之焚化爐廢氣，通過管道41導入廢熱爐32，於此回收此熱量後，通過管道42導入第1氣液接觸裝置33。第1氣液接觸裝置33所導入之廢氣，通過管道45於塔內被噴出與第1處理液的微細液滴粒子接觸急冷卻後同時，廢氣中的飛灰一部份以及HCl的大部分被此第1處理液所收集，自廢氣中分離。廢氣於此第1氣液接觸處理後降低其溫度為45

五、發明說明(43)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

~ 75℃，較佳為 50 ~ 70℃。此被冷卻且其飛灰的一部份以及 HCl 的大部分被除去的廢氣，介管道 43 導入第 2 氣液接觸裝置 34，於此與第 2 處理液接觸。藉此氣液接觸，含於廢氣中的殘留飛灰以及 SO₂ 被此處理液收集，自廢氣中除去。

圖 12 所示第 1 氣液接觸裝置 33 為，於塔內上部具有液體噴嘴，塔內底部所貯藏之第 1 處理液介管道 45 自噴嘴噴出而與氣體接觸之構造，但其裝置並無必定之限制，例如，可為收容液體之筒內的液體中藉吹氣噴嘴將氣噴出而進行氣液接觸珠構造。

又，圖 12 所示之第 2 氣液接觸裝置 34，於內部形成活性碳層 F 之構造，此活性碳層 F 的上方具有液體噴嘴 57 者。

對於第 1 氣液接觸裝置 33，作為此第 1 處理液，含反應觸媒之鹽酸酸性水溶液被貯藏於裝置內底部，此水溶液通過幫浦以及管道 45 自裝置內上部被噴出，於裝置內充滿此水溶液的微細液滴粒子。通過廢熱爐 32 以及管道 42 導入之焚化爐廢氣（此溫度通常為 150 ~ 300℃ 程度），與水溶液的微細液滴粒子接觸，此含此氣體中之飛灰以及 HCl 的大部分被液滴粒子收集，自廢氣中被分離。收集飛灰等水滴粒子於裝置內下降，與裝置底部的貯藏液合一化。對於此第 1 氣液接觸處理，使用於氣液接觸裝置之第 1 處理液的 pH 調整為 2 ~ 4 的範圍，而使此處理液能更有效率地收集分離含於廢氣中氯化氫。

五、發明說明 (44)

進行如前述廢氣的第1氣液接觸處理，含於廢氣中的飛灰之30~95%，較佳為80~95%被第1處理液收集除去。又廢氣中所含之HCl的90%以上，較佳為95%以上被第1處理液收集除去。

對於前述第2氣液接觸裝置34，於增稠劑61所得之飛灰稀薄水溶液藉貯槽63、管道64、以及管道6作為第2處理液而循環。此循環液導入裝置34下部，與此裝置底部的貯藏液合一化。此裝置底部的貯藏液通過管道52、幫浦以及管道54自液體噴嘴57噴出。

對於第2氣液接觸步驟34，活性碳層F內第2處理液由上方流向下方，此其間與上方下降的廢氣接觸。藉此接觸，廢氣中的殘留飛灰被此留下之處理液收集，此收集飛灰的處理液，自活性碳層下降至裝置底部的貯藏液，並被合一化。另一方面，廢氣中的SO₂被活性碳吸附之後，藉此觸媒氧化作用轉變成硫酸而被除去。所生成的硫酸被廢氣中的水分吸收成稀硫酸，於活性碳內部溢出活性碳層中流下，與裝置底部的貯藏液合一化。

通過第2氣液接觸裝置34之廢氣，通過管道44，因應必要實施進一步處理後，放出於大氣中。

前述第2處理液為，含有溶解狀態的反應觸媒之鹽酸酸性水溶液，此pH調節為2~6為佳，藉此被活性碳吸附的戴奧辛類可有效率地分解。

第2氣液接觸裝置34的底部之一部份貯藏液，通過管道52、幫浦以及管道53於第1氣液接觸裝置33被

五、發明說明(45)

循環，作為第1處理液使用。

第1氣液接觸裝置33所得之貯藏於裝置底部含飛灰的第1處理液之一部份，通過管道45以及管道46導入濃縮裝置（增稠劑）61。

增稠劑61為，提高第1氣液接觸裝置33所得之含飛灰之水溶液中飛灰濃度作為濃縮裝置作用。即，此增稠劑61中，水溶液中的飛灰因重力而沈澱，降低此表面部分的水溶液中飛灰濃度，另一方面，提高底部水溶液中的飛灰濃度。此飛灰濃度上升之水溶液（飛灰濃縮液），介管道67以及幫浦，導入戴奧辛類分解反應裝置36。另一方面，增稠劑的表面部分的飛灰濃度低之飛灰稀薄水溶液，通過此貯槽63、幫浦以及管道64與管道66作為第2處理液於氣液接觸裝置34被循環。又，通過管道64之飛灰稀釋水溶液，其一部份可通過管道65導入第1氣液接觸裝置33。

對此增稠劑61之飛灰濃度率為，2～60倍、較佳為3～50倍。又，自增稠劑61排出之飛灰濃縮液中的飛灰濃度為，1重量%以上較佳。此上限值雖無特別限定，通常為30重量%程度。另一方面，自增稠劑61所排出的降低飛灰濃度之稀薄飛灰水溶液中飛灰濃度為0.5重量%以下，較佳為0.1重量%以下。

如前述含飛灰水溶液以增稠劑61濃縮的同時，此飛灰濃縮液導入戴奧辛類分解反應裝置36，使得反應裝置36的縮小化，可提高裝置效率。於此反應裝置36進行

五、發明說明(46)

戴奧辛類的分解無害化時，為提高此分解率，此於裝置36之飛灰停留時間（反應時間）必須盡可能的延長，此時若含飛灰水溶液中的飛灰濃度降低，為因應此延長之停留時間此裝置容積必須增加。

關於本發明導入此反應裝置36之含飛灰水溶液，因保持此飛灰之高濃度，此反應裝置之飛灰量容積便會增多，此分裝置可縮小型化。

又，增稠劑36所得的降低飛灰濃度之飛灰稀薄水溶液作為前述第1氣液接觸裝置33使用的冷卻液以及使用於前述第2氣液接觸裝置34之處理液係為恰當之物質。即，此飛灰稀薄水溶液因飛灰濃度的稀薄，與此飛灰的粒徑亦極為細微之事得知，流通於幫浦、配管、管嘴時，不會產生摩擦或堵塞問題，可以與一般工業用水幾乎一樣的使用方法。

對於戴奧辛類分解反應裝置36，含於飛灰的戴奧辛類被分解去除。

此戴奧辛類分解反應裝置36所得之處理液，通過管道47導入固液分離裝置37，此液中的飛灰被分離，此被分離的飛灰通過管道48而被排出。另一方面分離水（廢水）通過管道49，因應必要，適宜的排水處理後被流放出來。

補充用的工業用水因應必要，由管道60導入第2氣液接觸裝置34。

五、發明說明(47)

實施例

下面為對於本發明的參考例以及實施例的詳細說明。

實施例 1

自焚化爐廢氣中分離回收的含下述性狀之飛灰中戴奧辛類的無害化處理，如以下進行。

(飛灰的性質)

(i) 碳物質的含有量：0.1 重量%

(ii) 銅含有量：0.35 重量%

(iii) 戴奧辛類含有量：3.6 ng-TEQ/g

(實驗方法)

前述之飛灰 400 g 加入 2 公升的純水中，邊加熱攪拌邊添加鹽酸並維持 65℃、pH 3.5 下 48 小時。此時水溶液中的 Cl 濃度為 1900 mmole/liter，[Cl]/[SO₄] 為 113，Cu 濃度為 500 mg/liter。48 小時攪拌後，分析泥漿吸附過濾處理後含於飛灰中的戴奧辛類。戴奧辛類分解率由以下的式子換算出。得到 92% 的分解率的結果。

數 1

$$R = (a_0 \times c_0 - a \times c) / a_0 c_0 \times 100 \quad (1)$$

R 戴奧辛類的分解率 (%)

a₀：未處理飛灰重量 (g (Dry))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(48)

a : 處理飛灰重量 (g (D r y))

c_o : 未處理飛灰中的 D X N 濃度 (n g - T E Q / g)

c : 處理飛灰中的 D X N 濃度 (n g - T E Q / g)

實施例 2

除以硫酸調整 p H 以外其他與實施例 1 進行相同實驗。
此時的 C l / S O₄ 莫耳比為 1 9 。此時的戴奧辛類分解率為 6 1 % 。

實施例 3

除反應時間有所變化之外其他與實施例 1 進行相同實驗。
得到反應時間 2 0 小時分解率 6 5 % 、反應時間 4 8 小時分解率 9 2 % 之結果。

實施例 4

自焚化爐廢氣中分離回收之下記性質的飛灰中戴奧辛類，如以下進行無害化處理。

(飛灰的性質)

(i) 碳物質的含有量 : 3 . 0 重量 %

(ii) 銅含有量 : 0 . 1 7 重量 %

(iii) 戴奧辛類含有量 : 1 7 . 4 n g - T E Q / g

(實驗方法)

五、發明說明(49)

前述飛灰 400 g，加於純水中添加作為接觸促進劑的甲醇 10 wt% 所成之 4 公升溶液，邊加熱攪拌邊添加鹽酸，維持 65℃、pH 3.5 下 48 小時。此時水溶液中的 C1 濃度為 480 mmole/liter， $[C1] / [SO_4]$ 為 2.9，Cu 濃度為 100 mg/liter。48 小時攪拌後，分析泥漿吸附過濾處理後含於飛灰中的戴奧辛類。換算出戴奧辛類分解率。得到 70% 的分解率的結果。

實施例 5

除水溶液以超音波照射以外其他與實施例 4 進行相同實驗。此時得到 83% 的分解率。

又，對於前述超音波，使用由久保田商事社製的超音波處理裝置 UP-50H 所產生的超音波。

實施例 6

除添加代替作為接觸促進劑甲醇而使用硫代琥珀酸型陰離子界面活性劑 8 g，以及特殊醚類系非離子界面活性劑 4 g 之外，其他與實施例 4 進行相同實驗。此時可得 67% 的分解率。

實施例 7

使用圖 13 所示之實驗裝置，依照以下操作以及條件進行含於飛灰中戴奧辛類的分解實驗。

五、發明說明 (50)

(處理操作以及條件)

1. 於圖 1 3 所示錐形瓶中，加入 Fe、Mn、Mo、Cu、Zn、Cr 以及 V 分別以 100 mg / L 含於 (以氧化物溶解) 純水 2.0 L，於此再加入少量的鹽酸加熱攪拌，維持 pH 3.5、65℃ 條件。

2. 再放入以參考例所示的飛灰 400 g，加入鹽酸維持 pH 3.5，於 50 NL / 小時的空氣流通與 65℃ 下繼續攪拌 48 小時。

3. 48 小時攪拌後，泥漿以吸附過濾後取得處理液與處理飛灰。

4. 分析原飛灰、處理液、處理飛灰以及廢氣中的戴奧辛類 (處理結果)

(1) 飛灰的上述濕式處理前後之重量變化為如表 1 所示，處理前的 400 g 比處理後減少為 150 g (處理前的 37.5%)。此被認為因溶解 NaCl 溶解性鹽類之故。

表 1 (飛灰的濕式處理前後之重量變化)

(單位: g-乾物量)

	處理前	處理後
飛灰重量	400	150

(2) 上述濕式處理前後的飛灰中戴奧辛類的濃度如表 2 所示，全體的處理後飛灰中濃度與處理前飛灰中濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(51)

相比較下相當低。

而且表 2 以及表 3 中的略詞為以下的意義。

T 4 C D D s : 四氯化二苯并對戴奧辛

P 5 C D D s : 五氯化二苯并對戴奧辛

H 6 C D D s : 六氯化二苯并對戴奧辛

H 7 C D D s : 七氯化二苯并對戴奧辛

O 8 C D D s : 八氯化二苯并對戴奧辛

T o t a l P C D D S : 全聚氯化二苯并對戴奧辛

T 4 C D F s : 四氯化二苯并呋喃

P 5 C D F s : 五氯化二苯并呋喃

H 6 C D F s : 六氯化二苯并呋喃

H 7 C D F s : 七氯化二苯并呋喃

O 8 C D F s : 八氯化二苯并呋喃

T o t a l P C D F S : 全聚氯化二苯并呋喃

T o t a l 全戴奧辛類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

表 2 (飛灰濕式處理前後的戴奧辛類濃度)

(單位 : ng-TEQ/g)

		處理前 (原飛灰)	處理後 (處理飛灰)
戴 奧 辛	T4CDDs	0.064	0.013
	P5CDDs	0.27	0.041
	H6CDDs	0.35	0.098
	H7CDDs	0.13	0.054
	O8CDD	0.033	0.019
	TotalPCDDs	0.85	0.23
二 苯 并 呋 喃	T4CDFs	0.04	0.0089
	P5CDFs	0.90	0.25
	H6CDFs	1.0	0.42
	H7CDFs	0.22	0.15
	O8CDFs	0.0082	0.0076
	TotalPCDFs	2.2	0.83
	Total	3.1	1.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

(3) 表 3 所示為戴奧辛類的除去率 (分解率)。除去率以考慮處理後的飛灰重量為原重量的 37.5%，而以前述的算式 1 換算。且由質量平衡上可忽視廢氣以及處理液中的戴奧辛類的觀點中，除去率僅由飛灰中戴奧辛類濃度的分析值算出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

表 3 (戴奧辛類除去率)

(單位：%)

		除去率
戴 奧 辛	T4CDDs	92
	P5CDDs	94
	H6CDDs	89
	H7CDDs	84
	O8CDD	78
	TotalPCDDs	90
二 苯 并 呋 喃	T4CDFs	92
	P5CDFs	90
	H6CDFs	84
	H7CDFs	75
	O8CDFs	65
	TotalPCDFs	86
	Total	87

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(5)

實施例 8

依照圖 3 所示的流程圖，敘述有關焚化爐廢氣的無害化處理。以下所示為此情況與圖 3 相關的主要操作條件。且本發明的數據係以個別的小規模實驗取得的結果為基礎。

(1) 管道 8 2

(i) 溫度： 250°C

(ii) 氣體量： $15,000\text{ Nm}^3/\text{h}$

(iii) 氣體中的飛灰量： $19,000\text{ g/h}$

(iv) 氣體中的飛灰濃度： 1.27 g/Nm^3

(v) 飛灰中的戴奧辛類（以下、以 D X N 略記）濃度： 1.0 ng-TEQ/g

(2) 冷卻裝置 7 1

(i) 冷卻液：工業用水

(ii) 冷卻溫度： 65°C

(3) 管道 8 4

(i) 溫度： 65°C

(ii) 氣體中的飛灰量： $12,000\text{ g/h}$

(4) 管道 8 5

(i) 溫度： 65°C

(ii) 液體中的飛灰量： $7,000\text{ g/h}$

(5) 氣液接觸裝置 7 2

(i) 溫度： 65°C

(ii) 處理液的性質

五、發明說明(56)

Cl 離子濃度：845 mmole / l

Cu 離子濃度：100 mg / l

Cl / SO₄ 莫耳比：100

pH：3.5

(6) 管道 88

(i) 溫度：95 °C

(ii) 氣體中的飛灰量：152 g / h

(7) 管道 89

(i) 溫度：65 °C

(ii) 液體中的飛灰濃度：1.1 wt %

(iii) 飛灰中的 DXN 濃度：2.1 ng -
TEQ / g

(8) 反應容器 75

Cl 離子濃度：845 mmole / l

Cu 離子濃度：100 mg / l

Cl / SO₄ 莫耳比：100

pH：3.5

停留時間：48 小時

(9) 管道 90

(i) 溫度：65 °C

(ii) 液體中的飛灰濃度：1.1 wt %

(iii) 飛灰中的 DXN 濃度：0.4 ng -
TEQ / g

(iv) DXN 分解率：85 %

五、發明說明(67)

(10) 管道 9 2

(i) 溫度：65℃

(ii) 飛灰量：7.07 kg/h

(iii) 飛灰中的 DXN 濃度：0.4 ng -
TEQ/g

實施例 9

使用自焚化爐廢氣中分離回收的分飛灰，以圖 7 所示的流程圖進行如以下的無害化處理。敘述此情況與圖 7 相關之主要操作條件。

(實驗方法)

於圖 7 的飛灰泥漿調製槽 60 中，模擬自管道 21 的增稠劑澄清液，與工業用水由管道 61 以及廢氣中被除去的酸性氣體，以鹽酸以及硫酸的莫耳比 7:1 藉管道 62 添加，再以管道 63 添加 50 g/h 之飛灰後，邊攪拌邊藉管道 64 添加氫氧化鎂調製成 pH 3.5 之泥漿液。於飛灰泥漿調製 60 的液體停留時間以模擬圖 4 的冷卻塔 3 以及氣液接觸裝置 4 的模擬時間而進行。

(1) 管道 6 3

• 飛灰量：50 g/h

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.0 ng -
TEQ/g

(2) 管道 2 8

五、發明說明(68)

- 溫度：65℃

- 脫出液的性質

Cl 離子濃度：36,200 ppm-w (ppm
-w：重量基準濃度)

Cu 離子濃度：120 ppm-w

Cl / SO₄ 莫耳比：100

pH：3.5

飛灰濃度：0.5 wt%

- 脫出量：4,900 g/h

(3) 管道 27

- 溫度：65℃

- 飛灰濃度：0.1 wt%

- 溢流量：3,500 g/h

(4) 管道 29

- 溫度：65℃

- 飛灰濃度：1.5 wt%

- 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.8 ng-TEQ/g

- 脫出量：1,400 g/h

(5) 戴奧辛類分解反應槽 8

- 溫度：65℃

- 處理液的性質

Cl 離子濃度：36,200 ppm-w

Cu 離子濃度：120 ppm-w

Cl / SO₄ 莫耳比：100

五、發明說明(59)

p H : 3 . 5

飛灰濃度 : 1 . 5 w t %

• 停留時間 : 4 8 小時

(6) 管道 3 1

• 溫度 : 6 5 °C

• 飛灰濃度 : 1 . 5 w t %

• 飛灰中的戴奧辛類濃度 : 0 . 2 6 n g -

T E Q / g

• 戴奧辛類分解率 : 8 9 %

(7) 管道 3 2

• 飛灰量 : 2 l g / h

• 飛灰中的戴奧辛類濃度 : 0 . 2 6 n g -

T E Q / g

• 戴奧辛類分解率 : 8 9 %

實施例 1 0

使用自焚化爐廢氣分離回收的飛灰，進行圖 8 所示的流程圖如以下的無害化處理。敘述此情況與圖 8 相關的主要操作條件。

(實驗方法)

圖 8 的飛灰泥漿調製槽 6 0 中，自管道 2 1 的增稠劑澄清液，與工業用水由管道 6 1 以及廢氣中被除去的酸性氣體，以鹽酸以及硫酸的莫耳比 7 : 1 藉管道 6 2 添加，

五、發明說明(60)

再以管道 6 3 添加 5 0 g / h 之飛灰後，邊攪拌邊藉管道 6 4 添加氫氧化鎂調製成 p H 3 . 5 之泥漿液。飛灰泥漿調製槽 6 0 中液體的停留時間為模擬進行圖 5 的冷卻塔 3 以及氣液接觸裝置中的停留時間。又，以濃縮裝置 1 0 的電熱器加熱。

(1) 管道 6 3

- 飛灰量：5 0 g / h
- 飛灰中的戴奧辛類濃度：1 . 0 n g / T E Q / g

(2) 管道 2 8

- 溫度：6 5 °C
- 脫出液的性質
 - C l 離子濃度：3 6 , 2 0 0 p p m - w
 - C u 離子濃度：1 2 0 p p m - w
 - C l / S O ₄ 莫耳比：1 0 0
 - p H：3 . 5
 - 飛灰濃度：0 . 5 w t %
- 脫出量：4 , 9 0 0 g / h

(3) 管道 2 7

- 溫度：6 5 °C
- 飛灰濃度：0 . 1 w t %
- 溢流量：3 , 5 0 0 g / h

(4) 管道 2 9

- 溫度：6 5 °C
- 飛灰濃度：1 . 5 w t %

五、發明說明(61)

• 飛灰中的戴奧辛類濃度： $1.8 \text{ ng} - \text{TEQ} / \text{g}$

• 脫出量： $1,400 \text{ g} / \text{h}$

(5) 戴奧辛類分解反應槽 8

• 溫度： 65°C

• 處理液的性質

C l 離子濃度： $60,000 \text{ ppm} - \text{w}$

C u 離子濃度： $200 \text{ ppm} - \text{w}$

C l / S O₄ 莫耳比： 160

p H： 3.5

飛灰濃度： $1.1 \text{ wt} \%$

• 停留時間： 35 小時

(6) 管道 3 1

• 溫度： 65°C

• 飛灰濃度： $1.1 \text{ wt} \%$

• 飛灰中的戴奧辛類濃度： $0.21 \text{ ng} - \text{TEQ} / \text{g}$

• 戴奧辛類分解率： 91%

• 處理液量： $1,945 \text{ g} / \text{h}$

(7) 管道 3 2

• 飛灰量： $21 \text{ g} / \text{h}$

• 飛灰中的戴奧辛類濃度： $0.21 \text{ ng} - \text{TEQ} / \text{g}$

• 戴奧辛類分解率： 91%

五、發明說明 (62)

(8) 管道 40

• 濃縮液性質

C l 離子濃度：120,000 ppm - w

C u 離子濃度：400 ppm - w

• 濃縮液量：960 g / h

(9) 管道 39

• 凝聚水量：964 g / h

(10) 管道 44

• 循環液量：545 g / h

(11) 管道 41

• 排出液量：415 g / h

實施例 11

依據圖 7 所示之流程圖進行飛灰的無害化處理。此方法中，藉增稠劑濃縮飛灰濃度至 4 wt %，戴奧辛類的分解反應槽縮小為實施例 8 的 1 / 2.5，停留時間與實施例 8 相同而進行。

(1) 管道 63

• 飛灰量：50 g / h

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.0 ng / TEQ / g

(2) 管道 28

• 溫度：65 °C

• 脫出液的性質

C l 離子濃度：99,000 ppm - w (重量基

五、發明說明 (63)

準的濃度)

C u 離子濃度 : 3 3 0 p p m - w

C l / S O₄ 莫耳比 : 2 5 0

p H : 3 . 5

飛灰濃度 : 0 . 5 w t %

• 脫出量 : 5 , 1 2 0 g / h

(3) 管道 2 7

• 溫度 : 6 5 °C

• 飛灰濃度 : 0 . 1 w t %

• 溢流量 : 4 , 5 9 5 g / h

(4) 管道 2 9

• 溫度 : 6 5 °C

• 飛灰濃度 : 4 . 0 w t %

• 飛灰中的戴奧辛類濃度 : 1 . 7 n g -

T E Q / g

• 脫出量 : 5 2 5 g / h

(5) 戴奧辛類分解反應裝置 8

• 溫度 : 6 5 °C

• 處理液的性質

C l 離子濃度 : 9 9 , 0 0 0 p p m - w

C u 離子濃度 : 3 0 0 p p m - w

C l / S O₄ 莫耳比 : 2 5 0

p H : 3 . 5

飛灰濃度 : 4 . 0 w t %

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (64)

- 停留時間：48 小時

(6) 管道 31

- 溫度：65 °C
- 飛灰濃度：4.0 wt %
- 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.13 ng -
TEQ / g
- 戴奧辛類分解率：95 %

(7) 管道 32

- 飛灰量：21 g / h
- 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.13 ng -
TEQ / g
- 戴奧辛類分解率：95 %

實施例 12

依據圖 6 所示的流程圖進行飛灰的無害化處理。以下所示為此狀況與圖 6 的相關主要操作條件。於此因飛灰泥漿的調製與實施例 8 相同故省略。於此方法中，藉增稠劑濃縮飛灰濃度至 10 wt %，戴奧辛類的分解反應裝置內容積縮小為實施例 8 的 1 / 6，停留時間與實施例 8 相同而進行。

(1) 管道 28

- 溫度：65 °C
- 脫出液的性質
- C1 離子濃度：50,000 ppm - w

五、發明說明(5)

Cu 離子濃度：170 ppm - w

Cl / SO₄ 莫耳比：140

pH：3.5

飛灰濃度：0.5 wt %

• 脫出量：5,195 g / h

(2) 管道 27

• 溫度：65 °C

• 飛灰濃度：0.1 wt %

• 溢流量：4,985 g / h

(3) 管道 29

• 溫度：65 °C

• 飛灰濃度：10 wt %

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.8 ng -
TEQ / g

• 脫出量：210 g / h

(4) 戴奧辛類分解反應裝置 8

• 溫度：65 °C

• 處理液的性質

Cl 離子濃度：50,000 ppm - w

Cu 離子濃度：170 ppm - w

Cl / SO₄ 莫耳比：140

pH：3.5

飛灰濃度：10 wt %

• 停留時間：48 小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明⁶⁶)

(5) 管道 3 1

- 溫度：65℃
- 飛灰濃度：10 wt %
- 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.22 ng -
TEQ / g
- 戴奧辛類分解率：91 %

(6) 管道 3 2

- 飛灰量：21 g / h
- 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.22 ng -
TEQ / g
- 戴奧辛類分解率：91 %

(7) 管道 5 7

- 廢水的性質
- Cl 離子濃度：50,000 ppm - w
- Cu 離子濃度：170 ppm - w
- 廢水量：810 g / h

(8) 管道 5 8

- 溫度：65℃
- 飛灰濃度：0.1 wt %

比較例

以下所示為不使用實施例 8 中的增稠劑，飛灰濃度 0.5 wt % 提供給戴奧辛類分解反應裝置 8 之結果。

(1) 戴奧辛類分解反應裝置供給液 (管道 2 9)

五、發明說明(67)

- 溫度：65℃

- 供給液的性質

Cl 離子濃度：11,900 ppm-w

Cu 離子濃度：40 ppm-w

Cl / SO₄ 莫耳比：33

pH：3.5

飛灰濃度：0.5 wt %

飛灰中的戴奧辛類濃度：2.1 ng / TEQ / g

- 供給液量：4,200 g / h

(2) 戴奧辛類分解反應槽裝置8

- 溫度：65℃

- 處理液的性質

Cl 離子濃度：11,900 ppm-w

Cu 離子濃度：40 ppm-w

Cl / SO₄ 莫耳比：33

pH：3.5

飛灰濃度：0.5 wt %

- 停留時間：16 小時

(3) 戴奧辛類分解反應裝置出口液(管道31)

- 溫度：65℃

- 飛灰濃度：0.5 wt %

- 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.4 ng - TEQ / g

- 戴奧辛類分解率：41 %

(4) 管道32

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

- 飛灰量： 21 g/h
- 飛灰中的戴奧辛類濃度： 1.4 ng-TEQ/g
- 戴奧辛類分解率： 41%

實施例 13

依據圖 12 所示之流程圖，敘述焚化爐廢氣的無害化處理。第 2 氣液接觸裝置內於石碳系的活性碳粉中混合特氟隆分散劑至特氟隆的含有量為 $10\text{ wt}\%$ ，設置形成蜂窩狀活性碳的填充層。此時的主要操作條件與圖 12 相關。而且本實施例的數據分別為小規模實驗所得的結果為準。

(1) 管道 42

- 溫度： 250°C
- 氣體量： $15,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ (乾物量)
- 氣體中的鹽酸濃度： 580 ppm
- 氣體中的 SO_2 濃度： 100 ppm
- 氣體中的飛灰量： $19,000\text{ g/h}$
- 氣體中的飛灰濃度： 1.27 g/Nm^3
- 飛灰中的戴奧辛類濃度： 1.0 ng-TEQ/g
- 氣體中的全戴奧辛類濃度： 1.33 ng-TEQ/Nm^3

(2) 第 1 氣液接觸裝置 33

- 冷卻溫度： 70°C

(3) 管道 43

五、發明說明(9)

- 溫度：70℃
- 氣體中的鹽酸濃度：10ppm
- 氣體中的SO₂濃度：80ppm
- 氣體中的飛灰量：1,900g/h

(4) 管道44

- 溫度：70℃
- 氣體中的鹽酸濃度：0ppm
- 氣體中的SO₂濃度：7ppm
- 氣體中的飛灰量：200g/h
- 氣體中的全戴奧辛類濃度：0.023ng -

TEQ / Nm³

- 氣體中的全戴奧辛類除去率：98.3%

(5) 管道54

- 第2處理液溫度：70℃

(6) 管道46

- 溫度：70℃
- 飛灰濃度：0.5wt%

(7) 管道62

- 溫度70℃
- 飛灰濃度：0.1wt%

(8) 管道67

- 溫度：70℃
- 脫出液的性質

Cl離子濃度：99,000ppm-w (重量基

五、發明說明(10)

準的濃度)

C u 離子濃度：330 p p m - w

C l / S O₂ 莫耳比：250

p H：3.5

飛灰濃度：4 w t %

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：1.8 n g - T E Q / g

(9) 戴奧辛類分解反應槽 36

• 溫度：70℃

• 處理液的性質

C l 離子濃度：99,000 p p m - w

C u 離子濃度：330 p p m - w

C l / S O₂ 莫耳比：250

p H：3.5

飛灰濃度：4 w t %

• 停留時間：48 小時

(10) 管道 47

• 溫度：70℃

• 飛灰濃度：4 w t %

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.14 n g -
T E Q / g

(11) 管道 48

• 飛灰量：8.0 k g / h

• 飛灰中的戴奧辛類濃度：0.14 n g -
T E Q / g

五、發明說明 (1)

• 飛灰中的戴奧辛類分解率：94%

(12) 管道 49

• 廢水中的戴奧辛類濃度：0.001 ng -
TEQ / kg

• 被除去的全戴奧辛類的分解率：94%

對於本發明可進行含於焚化爐廢氣的飛灰的戴奧辛類之低成本高效率的分解無害化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 戴奧辛類之濕式無害處理方法)

本發明為有關戴奧辛類的無害化處理方法，其中戴奧辛類於低於100℃溫度下與反應處理劑進行反應之無害化方法，以及自焚化爐所排出的含有戴奧辛類飛灰之氣體的無害化處理方法。

前述反應處理劑，由含有銅離子等的溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液所成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

Process for the Wet Decomposition of Dioxins
into Harmless Substances

A process for the wet decomposition of a dioxin-containing material into harmless substances, wherein the material is contacted with an aqueous solution, acidified with hydrochloric acid and containing a catalyst dissolved therein, at a temperature lower than 100°C to decompose the dioxins into harmless substances with a decomposition rate of at least 60 %.

訂

線

六、申請專利範圍

第 87121743 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 11 月修正

1 . 一種戴奧辛類之濕式無害化處理方法，其特徵為於低於 100℃ 溫度下，使該此戴奧辛類與溶融狀態下含金屬換算量為 20 ~ 10,000 g / 公升濃度的至少一種選自鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、釩、鎢、銀、錫的金屬離子所成反應觸媒，其 pH 為 2 至 6，其氯離子濃度為對每 1 公升水溶液而言為 10 毫莫爾以上的鹽酸酸性水溶液相接觸，以至少 60 % 的分解率使該戴奧辛類進行分解無害化者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該水溶液含有接觸促進劑。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其中以超音波照射該水溶液。

4 . 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該反應觸媒係由銅離子或鐵離子所成者。

5 . 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該反應觸媒含有未溶解部分，該未溶解部分存在於移至溶解狀態的過程中。

6 . 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中於該水溶液中與氧氣或含氧氣體接觸。

7 . 一種焚化爐廢氣的濕式無害處理方法，其特徵為對焚化爐所產生含有 2 重量 % 以下未燃碳量之戴奧辛類飛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

灰在內的焚化爐廢氣予以濕式無害處理之方法於低於

100℃溫度下，使該焚化爐廢氣與含熔融狀態下金屬換算為20～10,000mg／公升濃度的至少一種選自於鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、釩、鎢、銀、錫的金屬離子所成之反應觸媒，其pH為2至6，其氯離子濃度為對每1公升水溶液而言為10毫莫爾以上的鹽酸酸性水溶液相接觸，以至少60%的分解率使附著於該飛灰的戴奧辛類進行分解無害化者。

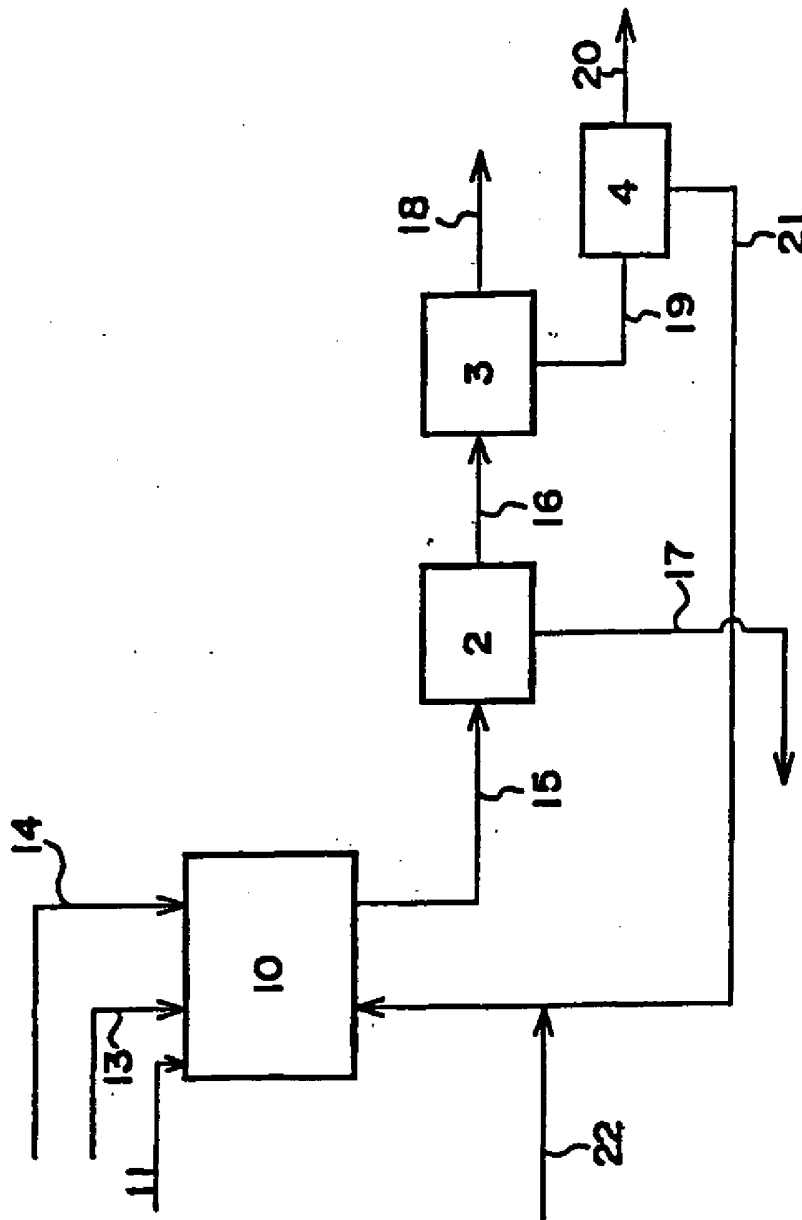
8．一種焚化爐廢氣的濕式無害處理方法，其特徵為對焚化爐所產生含有2重量%以下未燃碳量之戴奧辛類飛灰在內的焚化爐廢氣予以濕式無害處理之方法，其步驟為由(i)使被冷卻至低於100℃溫度的焚化爐廢氣與鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸的氣液接觸步驟、(ii)提高該氣液接觸步驟後所得含飛灰鹽酸酸性水溶液中的飛灰含量之飛灰濃縮步驟，以及(iii)使含有高濃度該飛灰濃縮步驟所得的飛灰，其pH為2至6，其氯離子濃度為對每1公升水溶液而言為10毫莫爾以上的鹽酸酸性水溶液，熔融狀態下金屬換算量為20～10,000mg／公升濃度的至少一種選自於鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、釩、鎢、銀、錫的金屬離子所成反應觸媒存在下，保持低於100℃的溫度，分解含於該飛灰的戴奧辛類之戴奧辛類分解反應步驟所成者。

9．一種焚化爐廢氣的濕式無害處理方法，其特徵為對焚化爐所產生含有2重量%以下未燃碳量之戴奧辛類飛

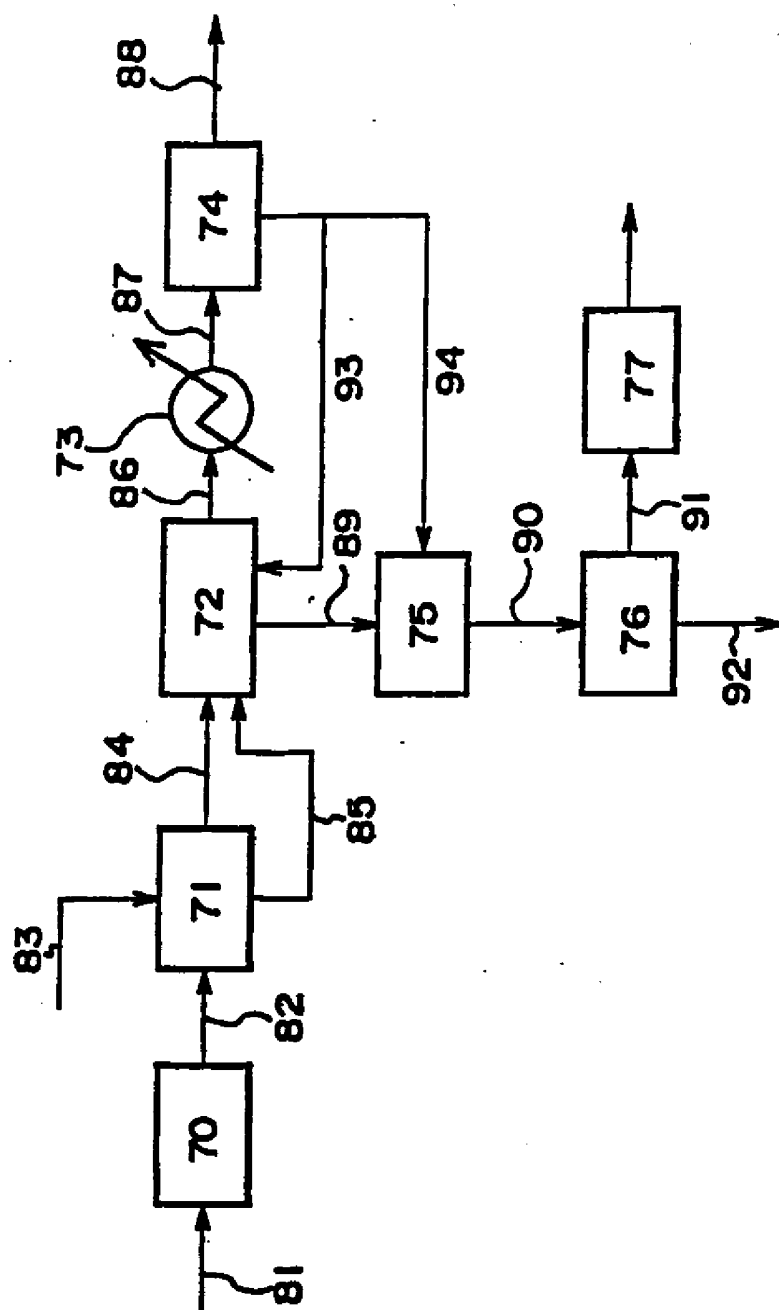
六、申請專利範圍

灰在內的焚化爐廢氣予以濕式無害處理之方法，其步驟為由 (i) 該廢氣與第 1 處理液進行氣液接觸之第 1 氣液接觸步驟、 (i i) 使該第 1 氣液接觸步驟所得之處理廢氣與第 2 處理液進行氣液接觸之第 2 氣液接觸步驟以及 (i i i) 使該第 1 氣液接觸步驟中被該第 1 處理液收集的飛灰 A，與該氣液接觸步驟中被第 2 處理液收集的飛灰 B，以分別或合一的狀態下與含有溶融狀態下金屬換算量為 20 ~ 10,000 mg / 公升濃度的至少一種選自於鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、釩、鎢、銀、錫的金屬離子所成反應觸媒，其 pH 為 2 至 6，其氯離子濃度為對每 1 公升水溶液而言為 10 毫莫爾以上的鹽酸酸性水溶液接觸，分解含於該飛灰的戴奧辛類之戴奧辛類分解反應步驟所成者。

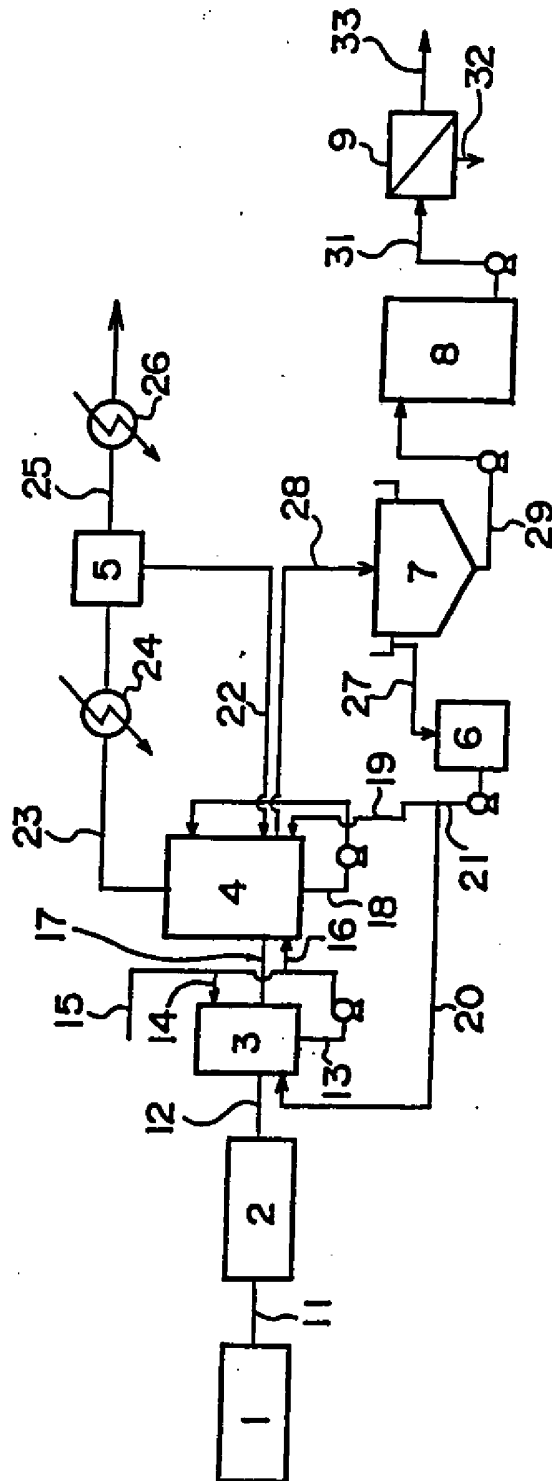
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中該第 2 氣液接觸步驟係於活性碳的存在下進行。



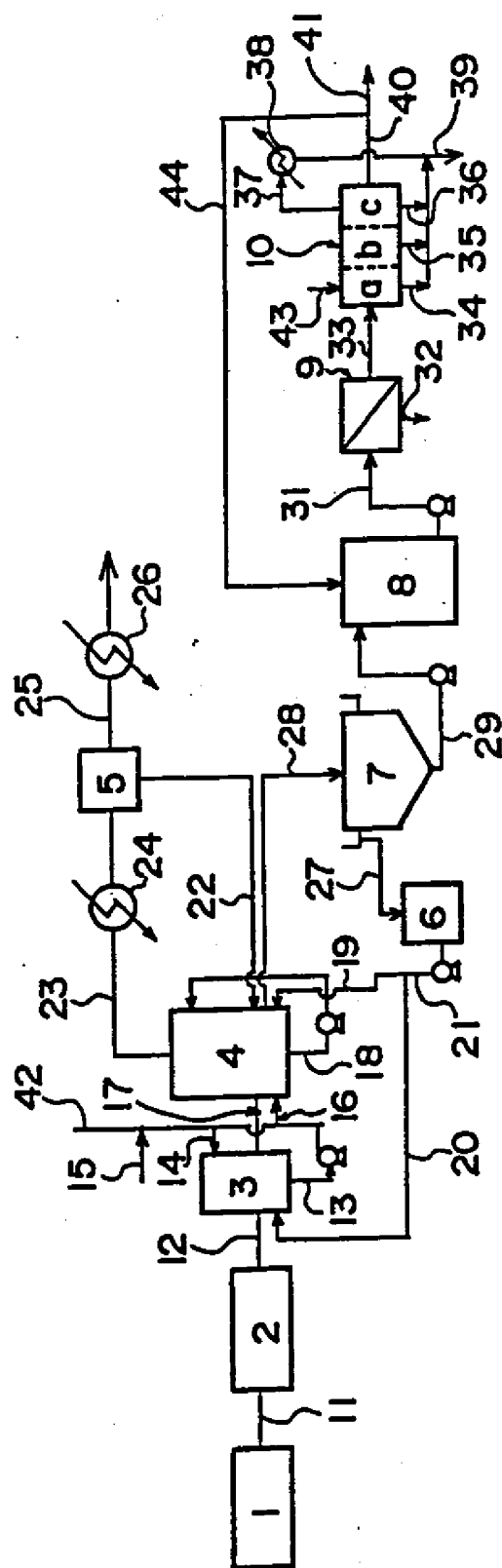
第 1 圖



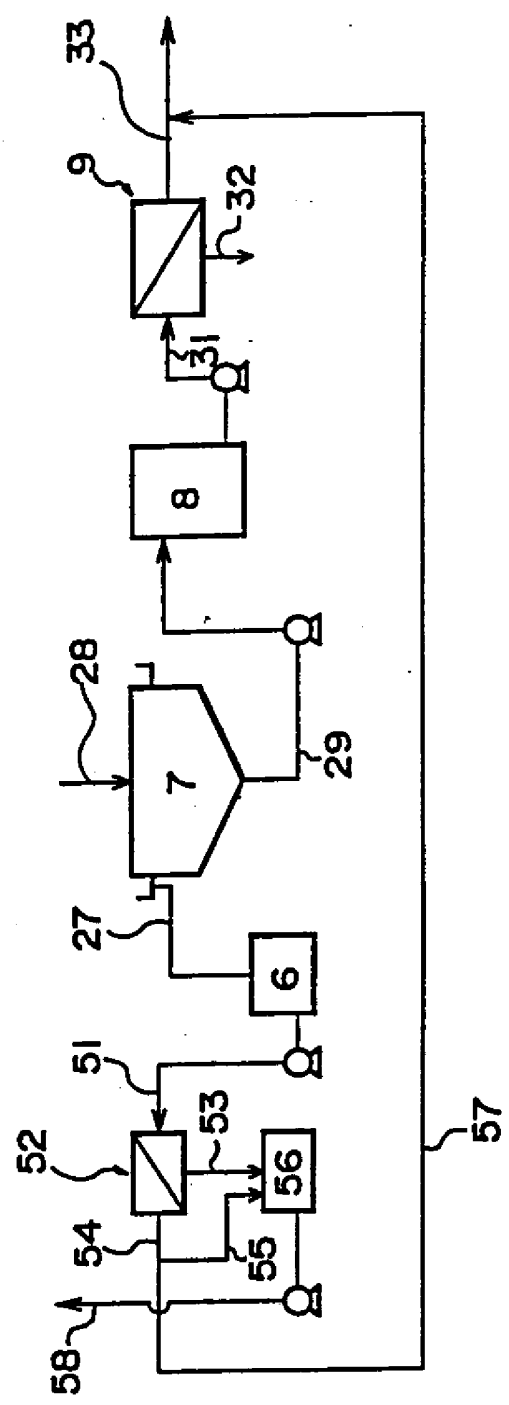
第 3 圖



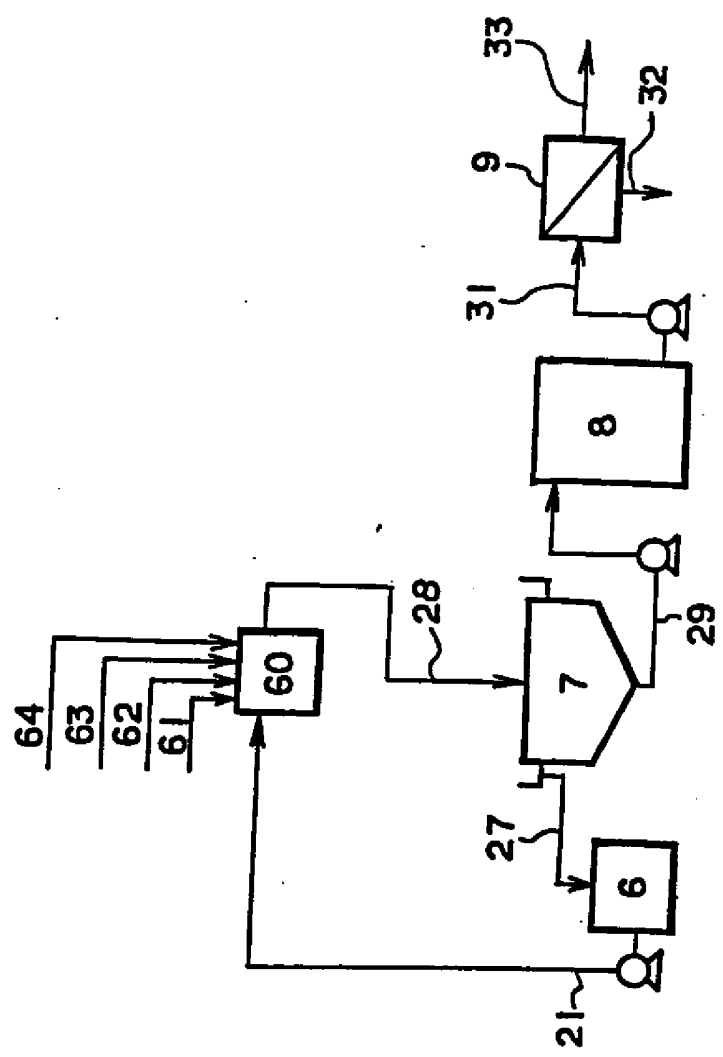
第 4 圖



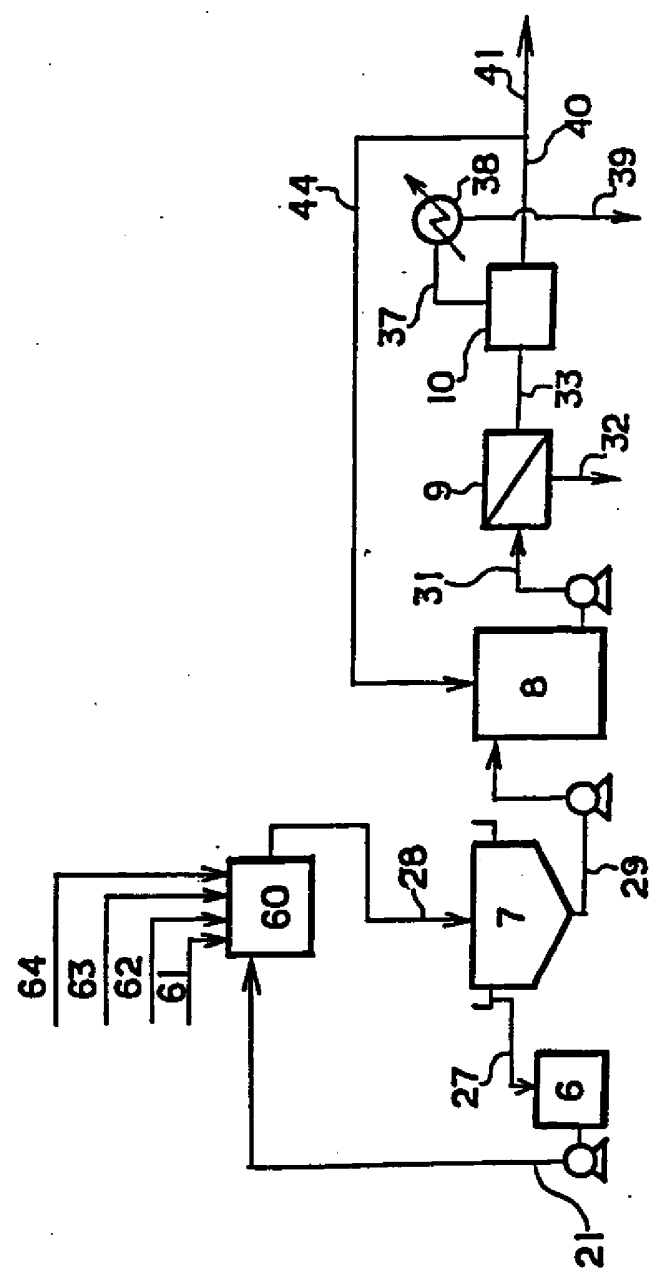
第 5 圖



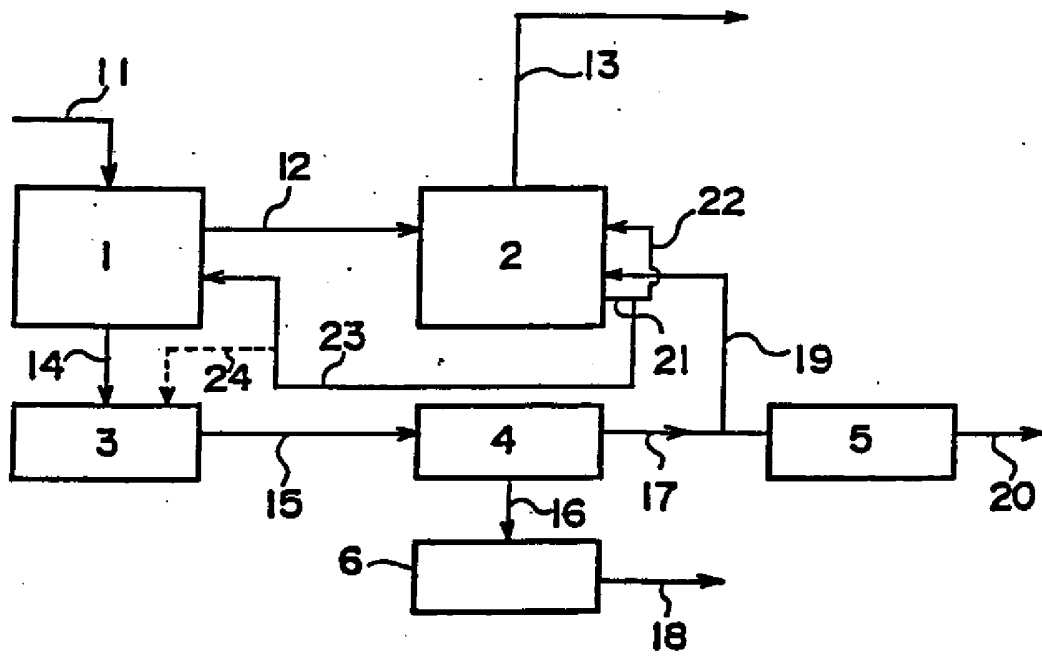
第 6 圖



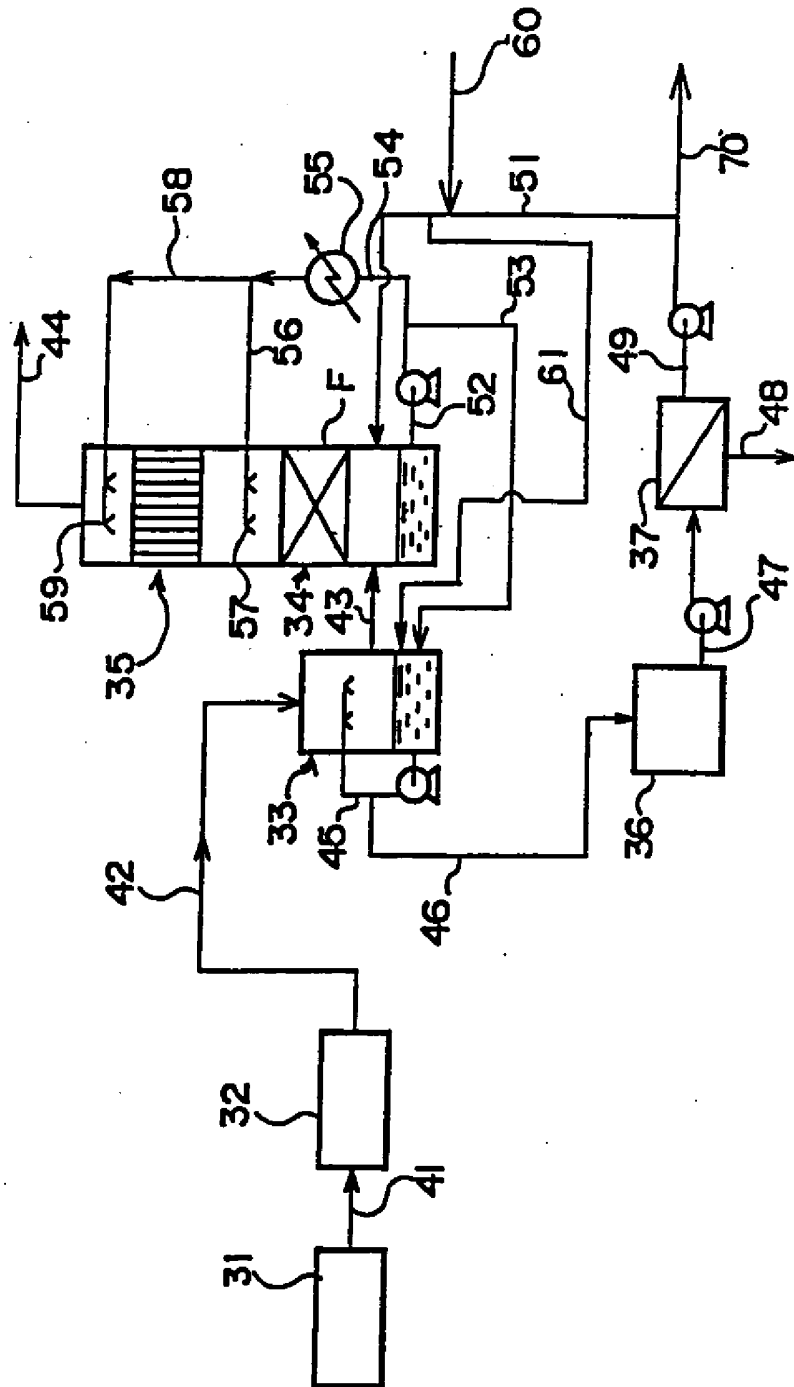
第 7 圖



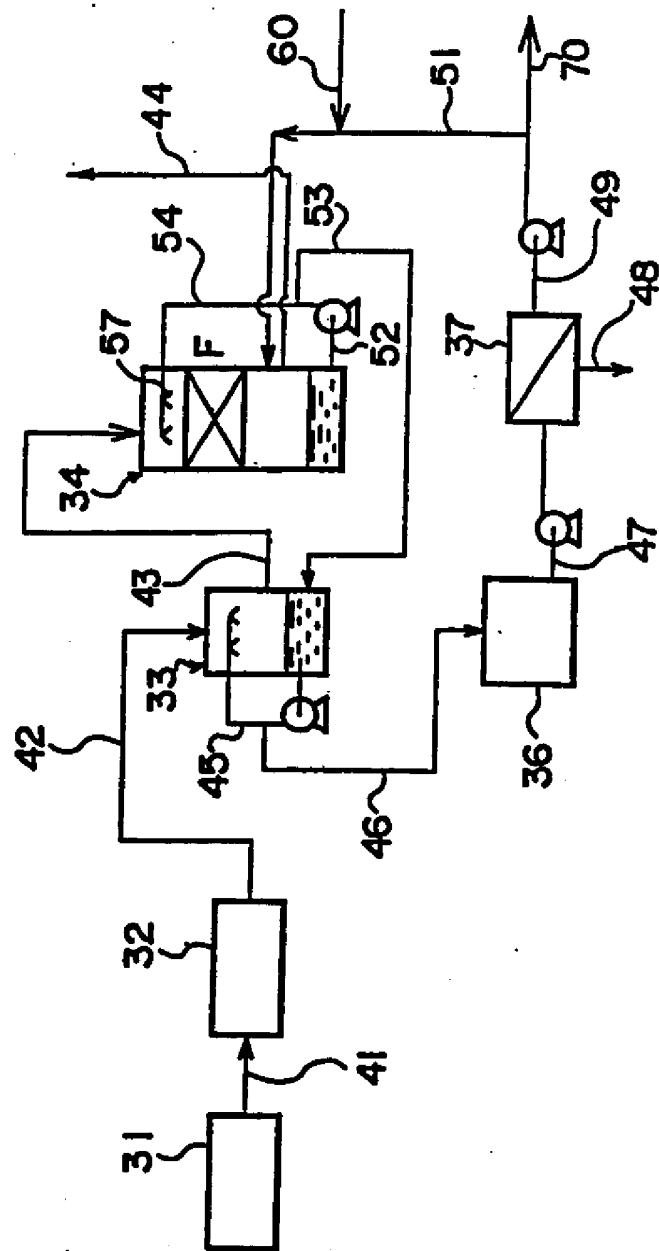
第 8 圖



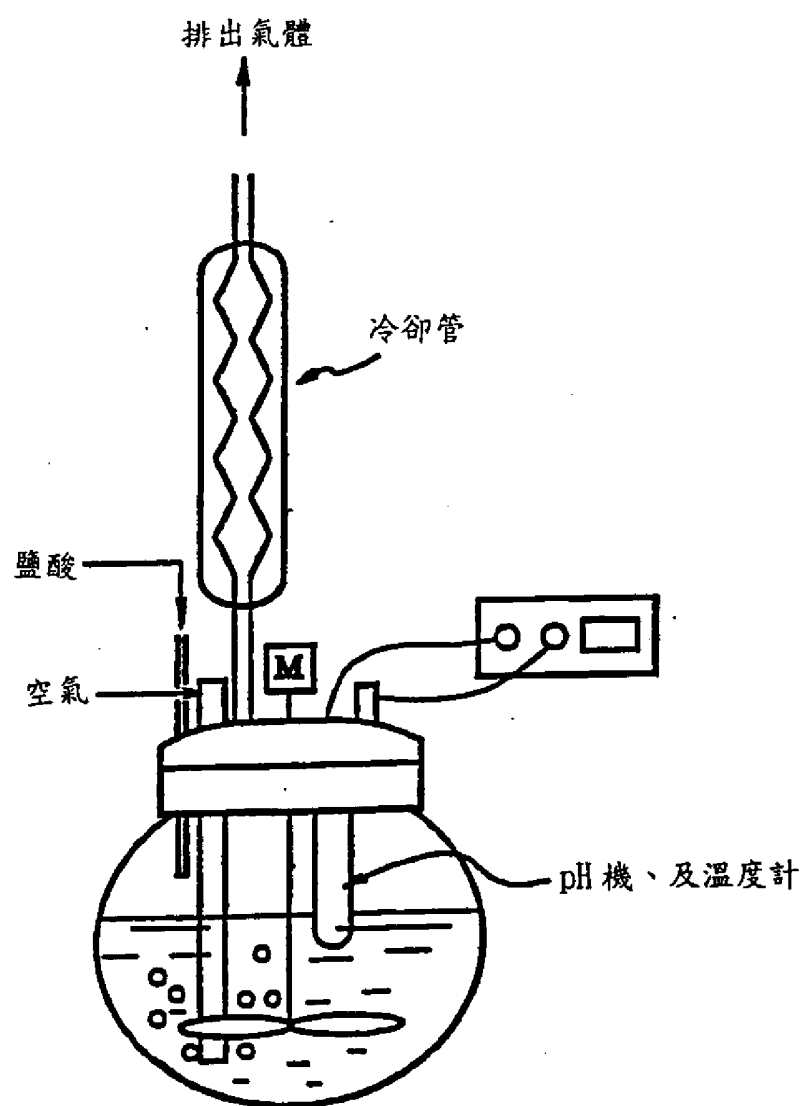
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 13 圖

公告本

第 87121743 號專利申請案

中文說明書修正頁

民國 89 年 11 月修正

申請日期	87 年 12 月 28 日
案 號	87121743
類 別	301D47/00, 51/34

A4
C4

修正
年 月 日
89.11.13 補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 458802

一、發明 名稱	中 文	戴奧辛類之濕式無害處理方法
	英 文	Process for the Wet Decomposition of Dioxins into Harmless Substances
二、發明人 創作	姓 名	(1) 岩崎守 (2) 川村和茂 (3) 戶河里脩
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
		(2) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人		(3) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
	姓 名 (名稱)	(1) 千代田化工建設股份有限公司 千代田化工建設株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 北川正人

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正
補充

年 月 日

02.11.15

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 內田 稔 (5) 金井隆一 (6) 杉山秀樹
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
	住、居所	(5) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內 (6) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一二番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝——訂——線

458802

申請日期	87 年 12 月 28 日
案 號	87121743
類 別	

A4
C4

修正 補充
年 月 日 89.11.13

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	☒ 淺岡佐知夫 ☒ 武田大
	國 籍	☒ 日本 ☒ 日本 ☒ 日本國神奈川県横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一番一號 千代田化工建設株式會社內
	住、居所	☒ 日本國神奈川県横浜市鶴見區鶴見中央二丁目 一番一號 千代田化工建設株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

五、發明說明(3)

60%的分解率將附著於飛灰的戴奧辛類進行分解無害化之處理方法。

進一步地，本發明提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，其特徵為自焚化爐中產生的含戴奧辛類飛灰以100℃以上的高溫下進行焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，(i)該焚化爐廢氣與冷卻用液進行氣液接觸使該廢氣溫度比100℃低之冷卻步驟、(ii)該冷卻步驟所得之廢氣與鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸之氣液接觸步驟以及(iii)含有該冷卻步驟所得之飛灰的冷卻用液A與含有該接觸步驟所得的飛灰鹽酸酸性水溶液B，分別或共同的狀態，以氯離子濃度為10mmol/liter以上，銅離子濃度為20mg/liter以上以及處理溫度比100℃低的處理條件下，保持飛灰中的戴奧辛類的分解，進行無害化的戴奧辛類分解步驟之處理方法。

而且，本發明提供一種焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，其特徵為自焚化爐所產生的含有戴奧辛類飛灰之焚化爐廢氣的濕式無害化處理方法，(i)冷卻至低於100℃的溫度下之焚化爐廢氣與鹽酸酸性水溶液進行氣液接觸之氣液接觸步驟、(ii)提高含有該氣液接觸步驟所得的飛灰之鹽酸酸性水溶液中的飛灰含有量之飛灰濃縮步驟以及(iii)含有該飛灰濃度步驟所得之飛灰提高濃度的鹽酸酸性水溶液於溶解狀態的反應觸媒存在下保持低於100℃的溫度，分解附著於該飛灰的戴奧辛類，進行無害化戴奧辛類分解反應步驟之處理方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

明者的研究，比 100℃ 低的溫度下，前述水溶液與戴奧辛類接觸，而得到戴奧辛類的無害化，而使用不含反應觸媒的水溶液時，戴奧辛類的無害化需要相當長的時間，故對於水溶液是否含有反應觸媒，由工業上或商業上的觀點看來係非常重要的。對於此反應觸媒，可使用金屬離子，而此時之金屬可為低原子價或高原子價之金屬，過渡金屬或其他金屬亦可。如包含鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、鈮、鎢、銀、錫等。金屬可為 1 種或 2 種以上的混合物。金屬離子除一般金屬離子之外，包含錯離子。本發明者之研究以銅離子或鐵離子為最佳。含於水溶液中的觸媒金屬離子的量雖無特定限定，以銅離子來說，金屬換算量為 20 ~ 10,000 mg/liter，最佳為 100 ~ 5,000 mg/liter。即使超過 10,000 mg/liter 其添加效果亦無增加。而其他金屬離子的量與銅離子的情況相同。

使用於本發明的反應觸媒一般有氯化物、氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽等金屬氧化物或金屬鹽類的方式供給。本發明所使用作為戴奧辛類無害化之反應處理劑的鹽酸酸性水溶液中，這些金屬氧化物或金屬鹽可以溶解狀態含於其中，且此時亦可含有反應觸媒之未溶解部分。此未溶解部分通常有轉成溶解狀態的步驟。對於含於此轉成溶解狀態步驟的未溶解部分此反應觸媒亦有效。

關於本發明所使用的反應觸媒，可利用含於飛灰或爐灰等的燃燒灰中之金屬成分。大部分的燃燒灰含有如前述之作為反應觸媒作用的金屬。此燃燒灰中所含的金屬成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (50)

(處理操作以及條件)

1. 於圖 13 所示錐形瓶中，加入 Fe、Mn、Mo、Cu、Zn、Cr 以及 V 分別以 100 mg / L 含於 (以氧化物溶解) 純水 2.0 L，於此再加入少量的鹽酸加熱攪拌，維持 pH 3.5、65℃ 條件。

2. 再放入以參考例所示的飛灰 400 g，加入鹽酸維持 pH 3.5，於 50 NL / 小時的空氣流通與 65℃ 下繼續攪拌 48 小時。

3. 48 小時攪拌後，泥漿以吸附過濾後取得處理液與處理飛灰。

4. 分析原飛灰、處理液、處理飛灰以及廢氣中的戴奧辛類 (處理結果)

(1) 飛灰的上述濕式處理前後之重量變化為如表 1 所示，處理前的 400 g 比處理後減少為 150 g (處理前的 37.5%)。此被認為因溶解 NaCl 溶解性鹽類之故。

表 1 (飛灰的濕式處理前後之重量變化)

(單位: g-乾物量)

	處理前	處理後
飛灰重量	400	150

(2) 上述濕式處理前後的飛灰中戴奧辛類的濃度如表 2 所示，全體的處理後飛灰中濃度與處理前飛灰中濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (52)

表 2 (飛灰濕式處理前後的戴奧辛類濃度)

(單位 : ng-TEQ/g)

		處理前 (原飛灰)	處理後 (處理飛灰)
戴 奧 辛	T4CDDs	0.064	0.013
	P5CDDs	0.27	0.041
	H6CDDs	0.35	0.098
	H7CDDs	0.13	0.054
	O8CDD	0.033	0.019
	TotalPCDDs	0.85	0.23
二 苯 并 呋 喃	T4CDFs	0.04	0.0089
	P5CDFs	0.90	0.25
	H6CDFs	1.0	0.42
	H7CDFs	0.22	0.15
	O8CDFs	0.0082	0.0076
	TotalPCDFs	2.2	0.83
	Total	3.1	1.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 戴奧辛類之濕式無害處理方法)

本發明為有關戴奧辛類的無害化處理方法，其中戴奧辛類於低於100℃溫度下與反應處理劑進行反應之無害化方法，以及自焚化爐所排出的含有戴奧辛類飛灰之氣體的無害化處理方法。

前述反應處理劑，由含有銅離子等的溶解狀態反應觸媒之鹽酸酸性水溶液所成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

Process for the Wet Decomposition of Dioxins
into Harmless Substances

A process for the wet decomposition of a dioxin-containing material into harmless substances, wherein the material is contacted with an aqueous solution, acidified with hydrochloric acid and containing a catalyst dissolved therein, at a temperature lower than 100°C to decompose the dioxins into harmless substances with a decomposition rate of at least 60 %.

訂

線

六、申請專利範圍

第 87121743 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 11 月修正

1. 一種戴奧辛類之濕式無害化處理方法，其特徵為於低於 100℃ 溫度下，使該此戴奧辛類與溶融狀態下含金屬換算量為 20 ~ 10,000 g / 公升濃度的至少一種選自鐵、錳、銅、鎳、鈷、鉬、鉻、釩、鎢、銀、錫的金屬離子所成反應觸媒，其 pH 為 2 至 6，其氯離子濃度為對每 1 公升水溶液而言為 10 毫莫爾以上的鹽酸酸性水溶液相接觸，以至少 60 % 的分解率使該戴奧辛類進行分解無害化者。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該水溶液含有接觸促進劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法，其中以超音波照射該水溶液。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該反應觸媒係由銅離子或鐵離子所成者。

5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該反應觸媒含有未溶解部分，該未溶解部分存在於移至溶解狀態的過程中。

6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中於該水溶液中與氧氣或含氧氣體接觸。

7. 一種焚化爐廢氣的濕式無害處理方法，其特徵為對焚化爐所產生含有 2 重量 % 以下未燃碳量之戴奧辛類飛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線