

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967131号
(P4967131)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.	F I
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00 301M
A62D 3/33 (2007.01)	B09B 3/00 ZABZ
A62D 101/08 (2007.01)	B09B 3/00 303L
A62D 101/43 (2007.01)	B09B 3/00 304G
	A62D 3/33

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-71294 (P2007-71294)	(73) 特許権者	504147243
(22) 出願日	平成19年3月19日 (2007.3.19)		国立大学法人 岡山大学
(65) 公開番号	特開2008-272598 (P2008-272598A)		岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年11月13日 (2008.11.13)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成22年2月16日 (2010.2.16)		弁理士 杉村 憲司
(出願人による申告) 平成17年度、文部科学省リーディングプロジェクト「固体・ガス状試料の安全性評価システムの開発」に係る委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100134005
			弁理士 澤田 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃棄物の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

廃棄物の焼却灰に、高炉スラグおよび石炭灰のいずれか一方または両方を混合し、Al 2.0mol/kg、Ca 3.0mol/kgおよびSi/Al 1を満足する成分組成に調整し、その後、水を加えてから80以上および6時間以上の熱処理を施して固化し、該固化体を粉砕してから接合剤を添加して再度固化することを特徴とする廃棄物の処理方法。

【請求項2】

前記接合剤がセメントである請求項1に記載の廃棄物の処理方法。

【請求項3】

前記熱処理は、水蒸気雰囲気下で行う請求項1または2に記載の廃棄物の処理方法。

10

【請求項4】

前記熱処理は12時間以上で行う請求項1、2または3に記載の廃棄物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、都市廃棄物や産業廃棄物などの廃棄物、特に有害な重金属などを含有する廃棄物について、その有害物質の溶出をまねくことのない安全な処理方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

20

例えば、都市ごみと呼ばれる都市廃棄物は、焼却して減量化をはかった上で該焼却灰を最終処分場に廃棄するのが一般的であり、産業廃棄物についても最終処分場に廃棄するのは同様である。

【0003】

しかしながら、近年は廃棄物も多様化し、プラスチックや乾電池類の増加に伴って、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、クロム(Cr)、水銀(Hg)、銅(Cu)などの重金属の含有比率が高まってきている。これらの重金属は廃棄物焼却後の焼却灰の中に残存し、最終処分場に廃棄した焼却灰から溶出あるいは飛散する重金属による環境汚染が問題になってきた。

【0004】

重金属類は、発癌性を有し、また臓器に障害を与えるなど、生体に対して毒性を持つものが多い。例えば、鉛は、カドミウム、水銀およびクロムなどと同様、腎臓や神経系統に悪影響を及ぼし、また血液成分のヘム合成を阻害することが知られている。

【0005】

従って、かような有害成分を含む廃棄物焼却灰は、有害廃棄物と見做され、現在、都市ごみは、特別管理一般廃棄物として、十分な重金属の溶出量の抑制が求められるに到っている。

【0006】

この重金属類の溶出抑制の観点から、セメント類または薬剤による固化処理や、高温で溶融化してスラグとする溶融処理など、様々な処理が行われている。

上記の薬剤による処理には、ポリエチレンイミンにジチオカルボキシル基の結合したポリマーや、ジブチルジチオカルバミン酸塩などの低分子の液体有機薬剤が多用されている。この液体有機薬剤は、鉛の安定化に優れているが、セメントと比較して価格が極めて高いことから、処理費用が嵩む上、溶出の安定した抑制が長期間にわたって保証されていないところに問題を残していた。

【0007】

すなわち、廃棄物の処理は、有害な重金属が長期間にわたって再溶出しないことが求められている。なぜなら、廃棄物を処理した当初は重金属が処理物中で安定化されていても、長期の保管で処理物中から重金属が洩れ出した場合、最終処分場において防水シートが破れる事態が重なると、地下に重金属類が洩れだし、地下水を通して人体に影響を与える危険があるからである。従って、有害重金属の溶出を長期間にわたって可能な限り抑制することが重要になる。

【0008】

一方、高温で溶融化してスラグにして処理する手法は、有害重金属の溶出抑制に有効であるが、処理費用が嵩むことが大きな問題になる。

また、セメントによる固化処理は、他の溶融固化や薬剤処理と比較して、重金属の溶出抑制効果が小さいことが問題であった。

【0009】

かような背景から、特許文献1では、鉄粉、非晶質水酸化アルミニウム、二酸化珪素、珪酸塩および燐酸塩の少なくとも1種からなる廃棄物処理材を使用することが提案されている。

しかしながら、廃棄物処理材の添加成分が多いために、廃棄物処理材自体にコストがかかり、廃棄物の処理を低コストで行うことが難しいところに問題を残していた。

【特許文献1】特開平9-239339号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記の都市廃棄物や産業廃棄物の焼却灰から、そこに含まれる有害な重金属などが長期間にわたって再溶出しない、廃棄物焼却灰の安定化処理を低コストで実現するための方途について、提案することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】**【0011】**

発明者らは、上記の従来の廃棄物処理における問題点を解決するための手段について鋭意検討した結果、焼却灰を固化して処理する際に、まず特定3成分の含有量を調整すること、そして適正な養生を行ってから一度破碎して再度固めること、が廃棄物の安定した処理の実現に有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 廃棄物の焼却灰に、高炉スラグおよび石炭灰のいずれか一方または両方を混合し、 $Al\ 2.0mol/kg$ 、 $Ca\ 3.0mol/kg$ および $Si/Al\ 1$ を満足する成分組成に調整し、その後、水を加えてから80以上および6時間以上の熱処理を施して固化し、該固化体を粉碎してから接合剤を添加して再度固化することを特徴とする廃棄物の処理方法。

10

【0013】

(2) 前記接合剤がセメントである前記(1)に記載の廃棄物の処理方法。

【0014】

(3) 前記熱処理は、水蒸気雰囲気下で行う前記(1)または(2)に記載の廃棄物の処理方法。

【0015】

(4) 前記熱処理は12時間以上で行う前記(1)、(2)または(3)に記載の廃棄物の処理方法。

20

【発明の効果】**【0016】**

本発明によれば、上記の都市廃棄物や産業廃棄物の焼却灰を、そこに含まれる有害な重金属などが長期間にわたって再溶出ししない形で、安定して処理することができる。また、焼却灰に含まれている成分を利用して焼却灰の安定化をはかるため、特に低コストでの安定化処理が実現する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

次に、本発明の廃棄物の処理方法について図面を参照して具体的に説明する。

本発明の廃棄物の処理方法は、廃棄物の焼却灰を固化(以下、一次固化という)し、この一次固化体を破碎し、この破碎物にセメントを加えて再度固化(以下、二次固化という)する工程からなる。

30

【0018】

具体的には、図1にフローチャートを示すように、処理対象である廃棄物の焼却灰を一次固化するに先立ち、まず、一次固化に供する焼却灰の成分を $Al\ 2.0mol/kg$ 、 $Ca\ 3.0mol/kg$ および $Si/Al\ 1$ を満足する組成に調整する。

【0019】

すなわち、焼却灰の成分組成は、主に重金属類の吸着効率の観点から規定するものであり、Pbの吸着について種々の実験を行った結果、組成範囲を限定するに至った。

【0020】

まず、Siの含有量を種々に変化させた焼却灰に関して、Pbの吸着量を調査した。なお、Si以外の成分は、 $Al:2.25mol/kg$ と共通にした。その調査結果を、図2に示す。

40

【0021】

ここで、図2において、横軸の平衡濃度は、 Pb^{+2} 濃度が $50mg/l$ の溶液に試料を入れ、平衡状態に達した後の溶液中の Pb^{+2} の濃度であり、一方縦軸のPb吸着量は、溶液中から試料が吸着したPbの量を試料の質量で除した値である。

【0022】

同図から、焼却灰中のSiの含有量を $2.0mol/kg$ 以上とすることによって、Pb吸着量が格段に上昇することがわかる。なお、上限は、焼却灰を安全に処理する観点からは特に規定する必要はないが、Siの量が増えると焼却灰の処理量が減ることを考慮して使用量を決定

50

すればよい。

【0023】

さらに、Alの含有量を種々に変化させた上でSiの含有量も変化させた焼却灰に関して、Pbの吸着量を調査した。なお、AlおよびSi以外の成分は廃棄物の焼却灰由来のままで特に成分調整はしていない。その調査結果を、図3に示す。なお、図3における平衡濃度およびPb吸着量は、図2の場合と同様である。

【0024】

図3から、Pbの吸着効果は、Al量の影響が大きいことがわかる。すなわち、Alと同量のSiを超えるSiは、焼却灰の安定に寄与していないものと推定されるため、焼却灰中の比Al/Siを1とした。

10

【0025】

また、Caの含有量を種々に変化させた焼却灰に関して、後述する二次固化後の最終形態における圧縮強度を調査した。なお、Ca以外の成分は、廃棄物の焼却灰由来のままで特に成分調整はしていない。また、焼却灰の一次固化条件は、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混合した焼却灰と水を質量比で1:0.6になるように混合した。ただし、焼却灰の質量は絶乾状態である。二次固化条件は、一次固化灰とポルトランドセメントと水を質量比で2:1:1となるよう混合した。ただし、一次固化灰の質量は絶乾状態である。その調査結果を、図4に示す。

【0026】

ここで、図4において、縦軸の二次固化体の圧縮強度は、JIS A 1108に従って測定した。

20

【0027】

図4から、焼却灰中のCaの含有量を3.0mol/kg以上とすることによって、一般的なコンクリート構造物の脱型可能な時期の目安となる、二次固化体の圧縮強度5N/mm²が得られることがわかる。従って、焼却灰中のCaの含有量は3.0mol/kg以上とする。なお、上限は特に設けないが、Caの含有量が増えると焼却灰の処理量が減ることを考慮して使用量を決定すればよい。

【0028】

かような焼却灰における特定成分の調整は、種々の由来の廃棄物による焼却灰を用いて、さらに高炉スラグの粉末や石炭灰を適宜の量で添加することによって行う。例えば、様々な廃棄物に由来した焼却灰の成分組成を、表1に示すように、焼却灰の由来廃棄物種によって成分組成は異なるため、本発明に従う特定成分の規定を実現するには、高炉スラグの粉末や石炭灰の添加が必要になる。特に、Siは焼却灰中に含まれない場合が多く、またその測定が難しいことから、予めSi含有量が明確である高炉スラグの粉末や石炭灰によって、Si量の調整を行うことが好ましい。

30

具体的には、図5に示す要領で行うことができる。

【0029】

【 表 1 】

	木材チップ	下水汚泥	一般廃棄物	廃プラRDF*	木材チップ	一般RDF*	パレット破砕物	廃プラRDF*
Ca	1.03	2.75	4.91	7.21	3.10*	3.13	3.16	3.18
Al	3.44	1.03	1.45	3.31	1.90	1.74	2.06	1.48
Mg	0.38	0.18	0.69	1.12	0.38	0.31	0.24	0.33
Sr	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.17	0.36	0.25	0.25	0.20	0.14	0.16	0.12
Cu	0.00	0.01	0.02	0.03	0.13	0.32	0.07	0.18
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Si	5.14	0.00	0.00	3.22	0.00	0.00	0.00	0.00
B	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.08	0.03
Sn	0.06	ND	0.00	0.01	0.06	0.03	0.04	0.03
N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02
Zn	0.01	0.02	0.17	0.02	0.08	0.09	0.06	0.05
Cr	0.00	ND	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
K	3.27	0.07	1.00	0.91	0.87	0.50	0.28	0.53
Na	1.18	0.06	1.24	0.26	0.37	0.42	0.22	0.25
Sb	-	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	-	ND	ND	ND	-	-	-	-
As	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* RDF:ごみ固形燃料

【 0 0 3 0 】

次いで、焼却灰に、高炉スラグ粉末および石炭灰を混合して、Al 2.0mol / kg、Ca 3.0mol / kgおよびAl / Si 1に成分調整したならば、これに、練り混ぜ可能な範囲でできる限り少量の水を、加えて混練を行う。ここに、多量の水を加えると軟弱な一次固化体となり、水が少ないと、十分な化学反応を期待できない。好ましくは、焼却灰に高炉スラグ微

10

20

30

40

50

粉末およびフライアッシュを混合した粉体の絶乾質量に対して全水量が0.6程度である。

【0031】

かくして得られた混練物は、図1に示すように、一次固化に供する。この一次固化では、80以上の温度で6時間以上保持する熱処理を行うことが肝要である。

【0032】

高炉スラグ微粉末および石炭灰を加えて、Si : 1.76 ~ 2.46mol / kg、Al / Si = 1.0となるように調整した焼却灰を、種々の温度で熱処理した際のPbの吸着量を調査した。なお、熱処理における保持時間は12時間と共通にした。その調査結果を、図6に示す。なお、図6における平衡濃度およびPb吸着量は、図2の場合と同様である。

【0033】

図6(b)および(c)から、熱処理温度を80以上にするによって、Pb吸着量が格段に上昇することがわかる。従って、熱処理温度を80以上とする。熱処理温度を上げると水和反応に使われる水が蒸発するおそれがある。従って上限は、水が沸騰しない程度とすることが好ましい。

【0034】

また、高炉スラグ微粉末および石灰灰を加えて、Al : 2.6mol / kg、Si : 3.00mol / kg、Ca : 2.4mol / kgに調整した焼却灰に水を混合したものを、80の温度で熱処理する際の保持時間を種々に変化して、Pbの吸着量を調査した。その調査結果を、図7に示す。なお、図7における平衡濃度およびPb吸着量は、図2の場合と同様である。

【0035】

同図から、熱処理時の保持時間は、長いほどPb吸着量は上昇するが、6時間以上であれば十分な特性が得られることがわかる。従って、熱処理時の保持時間を6時間以上とする。

【0036】

次いで、一次固化体を破碎する。

その後、破碎した一次固化体に接合剤、例えばポルトランドセメントを主成分とするセメントと水を加えて、室温で好ましくは24時間以上または、蒸気養生で少なくとも6時間以上養生すれば、一連の処理が終了する。

【0037】

ここで、セメントは、一次固化灰とセメントの質量比が2 : 1となるようにし、水はできる限り少ない量で混合することが好ましい。

【実施例】

【0038】

表1に示した種々の焼却灰に、表2に示す条件に従って、高炉スラグ粉末および石炭灰を混合し、この混合物に、質量比で混合物5に対して3の量の水を加えてモルタルミキサーで2分間混練したのち、表2に示す条件に従って一次固化を行い、ついで、0.15 ~ 5mmの条件で一次固化体を破碎し、その後、この破碎物に、質量比で破碎物2に対して1の量のセメントおよび同1 ~ 1.53の量の水を加えて、モルタルミキサーで2分間混練し、室温で24時間の養生を行って二次固化させた。なお、混合物の組成は、表2に示す通りである。

【0039】

上記した一次固化体についてはPb吸着量を調査し、さらに二次固化体については圧縮強度を調査した。なお、Pb吸着量は、100mlポリ容器に、鉛濃度50mg / l、pH12.5に調整した試料溶液100mlと一次固化体(0.005 ~ 5.0g)を添加して、25、100rpmで24時間振とうを行った。振とう後の溶液は、ガラス繊維ろ紙GC-50を用いてろ過し、ICP発光分析装置を用いて、銅濃度の定量を行った。これを平衡濃度とし、さらに、下記の式から鉛吸着量を算出した。

吸着量(mg / g) = (50(mg / l) - 平衡濃度(mg / l)) × 0.1(l) / 試料量(g)
にて測定した。

また、圧縮強度は、図4に示した実験の場合と同様である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

Pb吸着量および圧縮強度の調査結果を表2に併記するように、本発明の条件を満足して処理された焼却灰は、Pbの溶出が（環境庁告示13号法による鉛溶出量を超えない範囲に）確実に抑制され、しかも必要強度は十分に満足されるものであった。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

No.	焼却灰 (質量比)	高炉スラグ 微粉末 (質量比)	石炭灰 (質量比)	Si (mol/kg)	Al (mol/kg)	Ca (mol/kg)	一次固化体 の養生温度 (°C)	一次固化体 の養生時間 (h)	一次固化体 の養生時の 雰囲気湿度 (%)	一次固化体 のPb吸着量 (mg/g)	二次固化体 の圧縮強度 (N/mm ²)
1	0.83	—	0.17	1.76	2.25	2.71	20	12	100	1.65	—
2	0.61	0.34	0.04	2.29	2.25	4.54	20	12	100	2.39	—
3	0.54	0.46	—	2.48	2.25	5.19	20	12	100	2.74	—
4	0.83	—	0.17	1.76	2.25	2.71	40	12	100	2.35	—
5	0.61	0.34	0.04	2.29	2.25	4.54	40	12	100	2.87	—
6	0.54	0.46	—	2.48	2.25	5.19	40	12	100	4.79	—
7	0.83	—	0.17	1.76	2.25	2.71	80	12	100	2.11	2.53
8	0.61	0.34	0.04	2.29	2.25	4.54	80	12	100	3.37	—
9	0.54	0.46	—	2.48	2.25	5.19	80	12	100	3.57	8.04
10	0.75	0.01	0.24	2.55	2.48	2.55	80	12	100	3.57	—
11	0.73	0.12	0.15	2.19	2.32	3.29	80	12	100	2.85	—
12	0.72	0.20	0.08	1.92	2.20	3.64	80	12	100	2.93	—
13	0.71	—	0.29	2.96	2.60	2.42	80	6	100	3.56	—
14	0.71	—	0.29	2.96	2.60	2.42	80	16	100	3.28	—
15	0.71	—	0.29	2.96	2.60	2.42	80	24	100	5.94	—
16	0.76	0.09	0.15	2.00	2.40	3.15	80	12	100	3.69	—
17	0.73	0.08	0.19	2.40	2.40	3.01	60	12	100	3.34	—
18	0.66	0.26	0.07	2.17	2.25	4.12	80	12	100	—	8.63
19	0.75	—	0.25	2.62	2.50	2.50	80	12	100	—	6.86
20	0.63	0.19	0.18	2.91	2.50	3.50	80	12	100	—	6.89
21	0.41	0.53	0.06	3.44	2.50	5.33	80	12	100	—	6.67
22	0.66	—	0.34	3.48	2.75	2.29	80	12	100	—	4.97
23	0.57	0.14	0.28	3.71	2.75	3.01	60	12	100	—	5.39
24	0.16	0.79	0.05	4.71	2.75	6.54	80	12	100	—	8.24

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】本発明の廃棄物の処理方法の手順を示すフローチャートである。

【図 2】Al含有量とPb吸着量および平衡濃度との関係を示す図である。

10

20

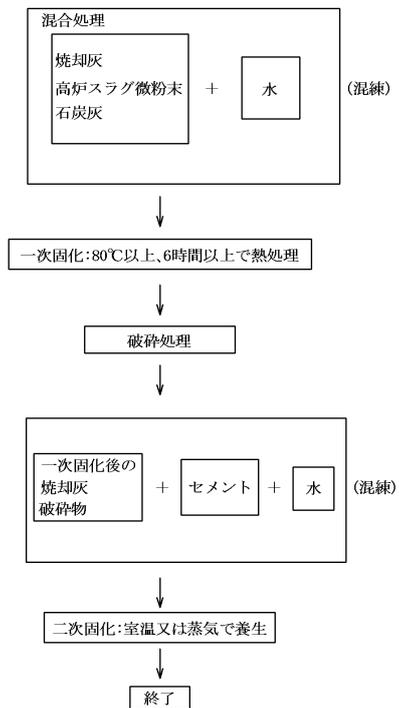
30

40

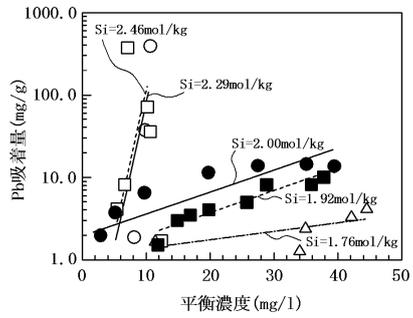
50

- 【図3】 Al / SiとPb吸着量および平衡濃度との関係を示す図である。
- 【図4】 Ca量と二次固化体における強度との関係を示す図である。
- 【図5】 焼却灰に高炉スラグ粉末および石炭灰を混合する際の手順を示す図である。
- 【図6】 熱処理温度とPb吸着量および平衡濃度との関係を示す図である。
- 【図7】 熱処理の保持時間とPb吸着量および平衡濃度との関係を示す図である。

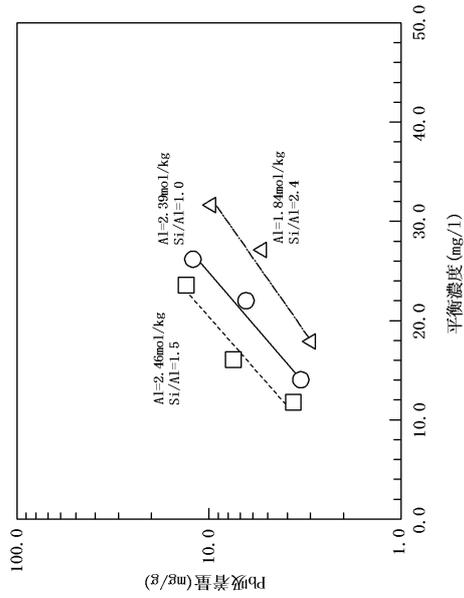
【図1】



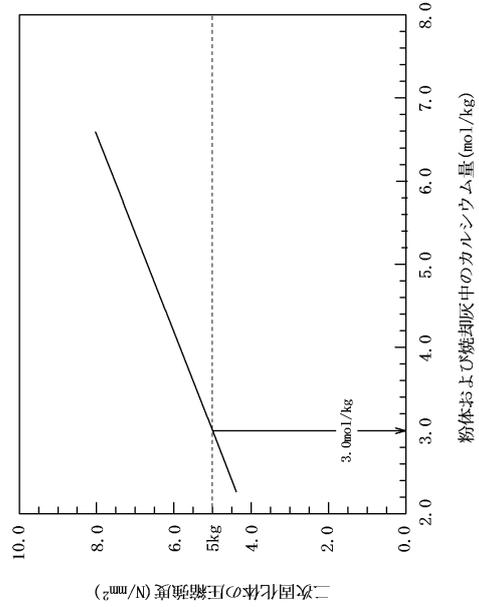
【図2】



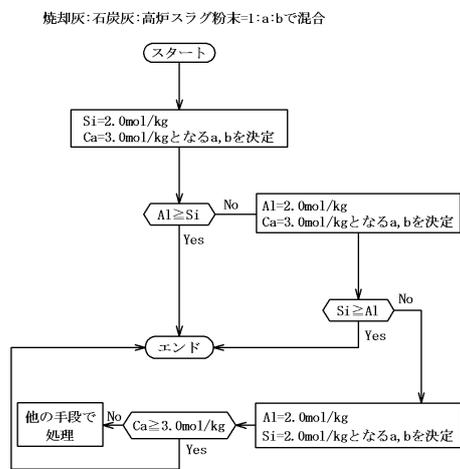
【 図 3 】



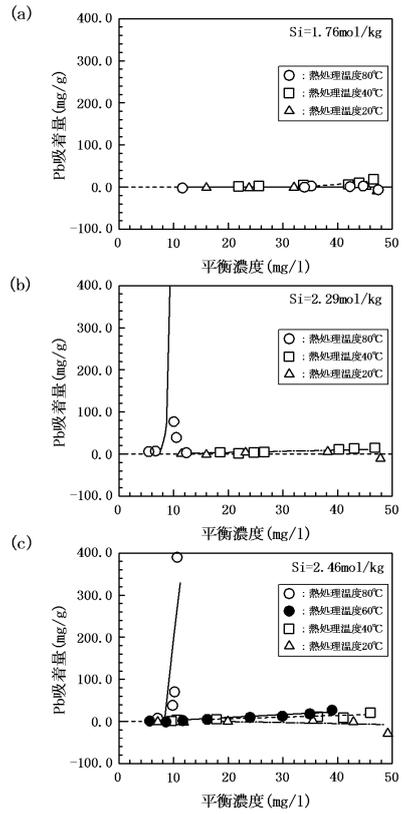
【 図 4 】



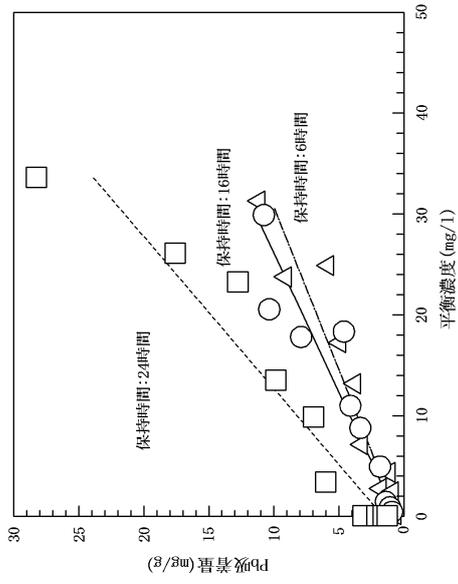
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 2 D 101:08
A 6 2 D 101:43

- (72)発明者 綾野 克紀
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 廃棄物マネジメント研究センター内
- (72)発明者 小野 芳朗
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院 環境学研究科内
- (72)発明者 鈴木 和将
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 環境理工学部内
- (72)発明者 藤井 隆史
岡山県岡山市津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院 自然科学研究科内

審査官 増田 健司

- (56)参考文献 特開2000-308866(JP,A)
特開平07-080434(JP,A)
特開平10-128272(JP,A)
特開2004-243184(JP,A)
特開2001-009413(JP,A)
特開平11-253910(JP,A)
特開平07-039845(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| B 0 9 B | 3 / 0 0 |
| A 6 2 D | 3 / 3 3 |
| A 6 2 D | 1 0 1 / 0 8 |
| A 6 2 D | 1 0 1 / 4 3 |