

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310042

研究課題名（和文） 省エネルギー・省コスト型ごみ焼却・リサイクルシステムの開発

研究課題名（英文） Development of energy and cost saving waste incineration and recycling system

研究代表者

高岡 昌輝（TAKAOKA MASAKI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80252485

研究成果の概要（和文）：セメント産業の焼却残渣受入れ容量および受入れ基準に注目し、焼却残渣をセメント原料として用いることを想定した省エネルギー・省コストな廃棄物処理の技術的システムの開発を試みた。排ガス処理における薬剤をナトリウム系に変更することで飛灰の洗浄およびその後の焼成において塩素が容易に除去でき、飛灰量および最終残渣中の塩素量を削減できることおよびナトリウム系薬剤の使用時のダイオキシン類生成抑制メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We proposed a new recycling system for municipal solid waste incineration fly ash——“WCCB”. “W” means washing; the first “C” means calcinating; the “CB” means changing the treated fly ash with bottom ash into raw material in cement industry to cut down the amount of residue and its chlorine content as much as possible. By using sodium reagents as an additive in the flue gas treatment, the chlorine in fly ash was easily removed in both washing and calcinating processes and the amount of the final residue was significantly reduced. The inhibition mechanism of dioxin formation on fly ash by using the sodium reagent was revealed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：ごみ焼却、焼却灰、飛灰、脱塩、省エネルギー、コスト、ダイオキシン類

1. 研究開始当初の背景

廃棄物処理施設は、1990年代後半のダイオキシン類問題を契機に巨額の投資がなされ、整備された。その一つの方策は、ごみ焼却施設に溶融固化設備を設置することであり、従来環境省はこの方策を国庫補助金の要件としていた。溶融固化設備とは、高温で焼却灰や飛灰を溶融し、スラグ化する装置であり、

ダイオキシン類は高温で分解され、スラグに残留した重金属はガラス固化されるため環境安全性が高いと考えられている。しかし、溶融炉は高温プロセスを含むため高コストでエネルギー多消費型技術である。スラグ有効利用も大きくは進んでいない。構造改革の動きの中で環境省の補助金は廃止され、自治体の財源が縮小傾向にあり、また低炭素社会

が叫ばれる中、より一層省エネルギーで低コストな廃棄物処理システムが求められている。一方で日本のセメント生産量は約 7400 万トン/年であり、セメントが受入可能な廃棄物量は 400kg/トン-セメントである。ゆえにセメント産業は一般廃棄物から排出される焼却残さ(約 660 万トン)の全てを受入可能で、有望なりサイクルルートといえる。

2. 研究の目的

セメント産業の焼却灰の受入れ容量及び将来的な受入れ基準に注目し、ダイオキシン類・重金属類等の有害物質が濃縮されている飛灰を中間的に焼却システム内で処理し、最終排出物としてはゼロとして、焼却灰とともにセメント原料化することを目的として掲げた。具体的には、排ガス処理部では飛灰量削減のためナトリウム系薬剤の適用を試み、そのことによるダイオキシン類生成抑制を行い、そのメカニズムを明らかにすることとした。さらに飛灰の洗浄・焼成といった中間処理により有害物質の無害化を行い、最終的に排出される焼成飛灰を含む焼却灰の普通セメント原料利用をめざした塩素低減技術の開発を行い、トータルでコスト、エネルギー、環境安全性が高いシステムを構築することを目的とした。具体的には図 1 に示すフローを想定した。

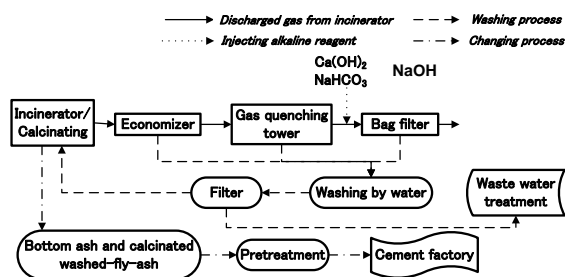


図 1 本研究での提案フロー

3. 研究の方法

(1)ナトリウム系薬剤によるダイオキシン類の生成抑制

アルカリ剤(水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、消石灰)を添加・混合した実飛灰あるいは模擬飛灰を電気炉で加熱し、加熱により発生したダイオキシン類の前駆物質であるクロロベンゼン類、ポリ塩化ビフェニル類(PCBs)の量を GC/MS で測定し、その生成量を比較することでアルカリ剤の添加効果を確認した。また、加熱後残渣については未燃炭素量、塩素イオン量の測定を行い、炭素消費量、無機塩素の挙動を調べた。アルカリ

剤による銅や鉄、塩素の化学形態変化への影響は、SPring-8、Photon Factory にて X 線吸収微細構造(XAFS)により調査した。さらに、粉末 X 線回折分析(XRD)を利用し、加熱前後の飛灰中の化合物の同定を行った。熱力学的考察には熱力学平衡計算ソフト Fact Sage を用いた。

(2)飛灰の洗浄実験

実際の焼却施設からアルカリ添加剤の有無に応じて飛灰をサンプリング(生飛灰(アルカリ剤を含まない)、消石灰噴霧飛灰、炭酸水素ナトリウム噴霧飛灰)して、洗浄実験に供した。飛灰洗浄プロセスにおいては、飛灰中塩素量および飛灰量の削減のため、洗浄パラメータを検討した。まず、いくつかのパラメータ(水と飛灰との液固比(L/S)、洗浄回数、洗浄時間、攪拌強度)などが塩素の溶出に与える影響について、プロペラ式攪拌装置にて実験を行った。塩素の溶出傾向をイオンクロマトグラフや固形物の蛍光 X 線分析(XRF)により定量的に追跡するとともに、残留する塩素の化学形態を調べるため実験室内では XRD を利用し、非晶質のものについては Photon Factory にて各条件における飛灰洗浄前後の塩素の化学状態分析を X 線吸収微細構造分析(XAFS)により行い、飛灰中塩素の化学状態分析手法を開発した。

(3)洗浄飛灰の焼成実験

洗浄飛灰の焼成実験については、高温の管状炉を用いて、生飛灰、消石灰噴霧飛灰、炭酸水素ナトリウム噴霧飛灰を液固比 3:1、攪拌速度 150 rpm、攪拌時間 5min—液固比 3:1、攪拌速度 150 rpm、攪拌時間 10 min の条件で洗浄し終わったものについて行った。実験パラメータとして温度、雰囲気、ガス流量、加熱時間などを変化させた。塩素の測定方法については上記の洗浄実験と同じである。

4. 研究成果

(1)ナトリウム系薬剤によるダイオキシン類の生成抑制に関する成果

排ガス処理部におけるナトリウム系薬剤の適用時のダイオキシン類前駆物質の生成抑制については、水酸化カルシウム系化合物を用いる場合に比べ水酸化ナトリウムを用いた場合は極めて高い生成抑制率を達成できることがわかった。ただし、同じナトリウム系薬剤でも炭酸水素ナトリウムについては、水酸化カルシウムと同程度であった。図 2 に各種アルカリ薬剤添加時の PCBs の生成量を示す。また、飛灰上でのダイオキシン類

の生成機構およびナトリウム系薬剤添加時の生成抑制機構解明のため、大型放射光施設にて生成触媒である銅の挙動について実験的に検討した。水酸化カルシウム系化合物、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いた場合の生成抑制機構について、様々な側面から検討を行った。これまで提唱されていたアルカリと有機塩素化合物の直接反応による脱塩素化や塩化水素などの塩素源の捕捉だけでなく、触媒として作用する銅に対して、不活性化するような効果があることがわかった。大型放射光施設における XAFS においては、アルカリ添加時に酸化銅に変質することなどがわかり、その変化が飛灰種に対応した生成抑制効果を説明可能であった。これらの成果は下記に示す論文等で広く公表され、国内外から評価を得た。特に日本分析化学会に投稿した論文は 2009 年度論文賞として評価された。

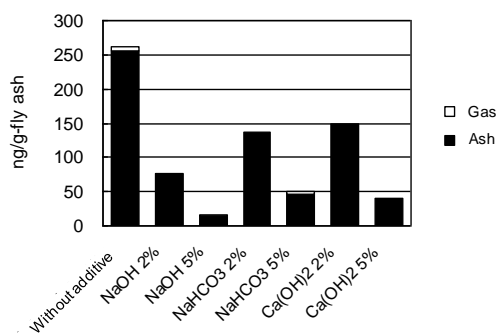


図 2 各種アルカリ薬剤添加時の PCBs の生成量

(2) 飛灰の洗浄実験に関する成果

飛灰中塩素除去のため、様々なパラメータを検討した結果、飛灰の洗浄回数が飛灰と水との液固比 (L/S) や洗浄時間、攪拌強度などに比べて重要であることを明らかにした。二回洗浄条件 (L/S=3、洗浄時間 5 分、攪拌強度 150rpm + L/S=3、洗浄時間 10 分、攪拌強度 150rpm) では飛灰中の塩素を最大 95.6% 除去できることを示した。また飛灰の種類については、図 3 に示すように、排ガス処理での薬剤として炭酸水素ナトリウムを使用した方が塩素をより削減できることを明らかにした。同様に飛灰量は、炭酸水素ナトリウムを使用した場合が水酸化カルシウムを使用した場合より 1/3 程度になることを明らかにし、本システムを採用する場合には酸性ガス中和剤として、炭酸水素ナトリウムの使用が望ましいことを示した。

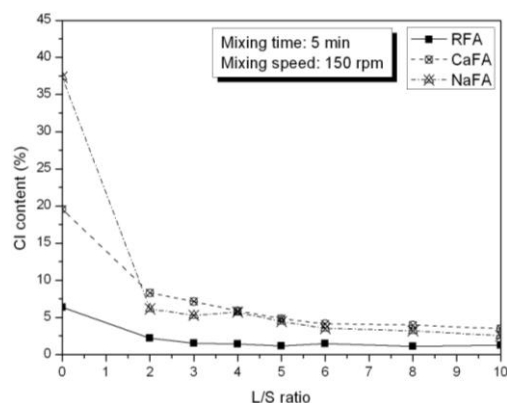


図 3 各種飛灰の洗浄時の液固比と塩素含有量の関係

飛灰洗浄時の塩素の低減機構をより詳細に解明することを目的に、飛灰中塩素の存在形態に関する分析方法を開発した。本手法は放射光施設を用いた XAFS と XRD を組み合わせたものである。X 線回折により結晶性物質を同定し、定性的に含まれることを前提に、塩素の K 吸収端 XAFS スペクトルの線形重ね合わせ解析により、各種塩化物の存在割合を同定するというものである。一例として図 4 に炭酸水素ナトリウム噴霧飛灰の洗浄液固形物 (NaFAT1) と洗浄後残渣 (NaFA-3#) により洗浄前飛灰中塩素 (NaFA-0#) の形態を再現した結果を示す。

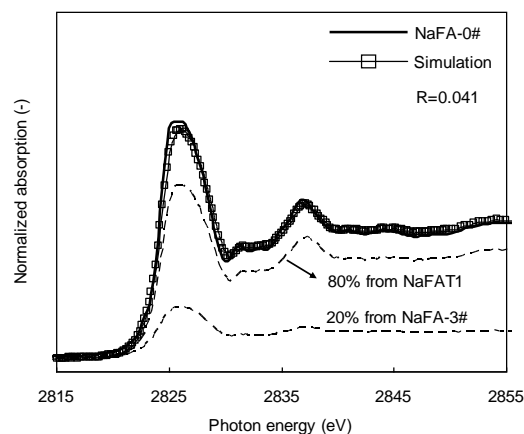


図 4 飛灰中塩素の XANES スペクトルおよび塩素化学状態同定の一例

他の研究により飛灰中塩素はその溶出挙動が異なることをわかっていたが、形態と合わせて定量的に論じる手法がなかったところ、本手法により形態同定およびその定量化が可能となったため、洗浄過程における塩素の挙動がより詳細に解明された。この手法を用いて代表的な実験のサンプルを分析したところ、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、フリーデル氏塩などの割合を

把握することができ、それらの割合および量の増減により、洗浄過程における現象を説明することができ、飛灰洗浄時の難溶性塩素含有物の存在およびその割合と塩素の溶出挙動の対応を明らかにすることができた。

(3) 洗浄飛灰の焼成実験の成果

飛灰洗浄後の灰の焼成においては、飛灰種の違いによる塩素減少の違いが表れた。1000℃、1時間の加熱により、酸性ガス除去のために消石灰噴霧をした飛灰の洗浄残渣からは52%しか塩素が除去されなかったが、炭酸水素ナトリウム噴霧をした飛灰の洗浄残渣からは96%が除去された。このことから、飛灰洗浄だけでなく洗浄後の焼成においても炭酸水素ナトリウムの適用が効果的であることがわかった。飛灰種により雰囲気による違いは大きくないことがわかった。また、焼成時間については30分と1時間で検討されたが、長い方が塩素除去率は大きいことがわかった。焼成条件のパラメータ間の検討では、塩素除去に関しては、焼成時間に比べて焼成温度が重要であった。焼成温度は800℃を境に、塩素量および飛灰量の減少が著しくなった。焼成温度1000℃、ガス窒素90%+酸素10%、加熱時間2時間で飛灰中の塩素は最大96%除去された。

これらの結果から、洗浄プロセスおよび焼成プロセスにおけるマスバランスをまとめ、両プロセスにより飛灰量を最大72.1%削減し、塩素を最大99.8%除去できることを明らかにした。提案しているプロセスである洗浄、焼成システムを導入した場合の熔融炉を用いない代わりに必要な追加的な薬剤量、光熱費は大きくない(ごみ1トンあたり200円程度)こと、また消石灰と炭酸水素ナトリウムの現在の価格差を考慮しても炭酸水素ナトリウムを用いる方がよいことがわかった。熔融を附帯したシステムと比べるとトータルコストは約60%となることがわかった。ただし、洗浄を2回行う本システムでは使用水量が大きいため、下水処理場などとの融合により、より効果が発揮されると考えられた。

残念ながらセメント産業の生産量が研究開始当初と比べ大幅に低下していることからセメント産業での焼却灰・焼却飛灰の受け入れの伸びは大幅には増加しないかもしれないが、塩素制限によるものであれば本システムは有効であるといえる。さらに既存の産業の生産設備や他の静脈系処理施設との連携が今後の廃棄物処理施設の省エネルギー・省コスト化につながると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

- (1) Zhu F., Takaoka M., Shiota K., Kitajima Y.: Chloride Chemical Form in Various Types of Fly Ash., *Environmental Science and Technology*, Vol.42, No.11, pp.3932-3937 (2008) 査読有
- (2) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Takeda N.: Comparison of Two Kinds of Fly Ashes with Different Alkaline Reagent in Washing Experiments, *Waste Management*, Vol.29, pp.259-264 (2009) 査読有
- (3) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Morisawa S., Tsuno H., Kitajima Y.: Chloride Behavior in Washing Experiments of Two Kinds of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash with Different Alkaline Reagents, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol.59, pp.139-147 (2009) 査読有
- (4) Fujimori T., Takaoka M.: Direct Chlorination of Carbon by Copper Chloride in a Thermal Process., *Environmental Science & Technology*, Vol.43, pp.2241-2246 (2009) 査読有
- (5) 藤森 崇, 谷野佑太, 高岡昌輝, 森澤眞輔: 塩素の X 線吸収端近傍構造を用いるダイオキシン類生成時における炭素の塩素化機構, *分析化学*, Vol.58, pp.221-229 (2009) 査読有
- (6) Fujimori T., Takaoka M., Takeda N.: Influence of Cu, Fe, Pb, and Zn Chlorides and Oxides on Formation of Chlorinated Aromatic Compounds in MSWI Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, Vol.43, No.21, pp.8053-8059 (2009) 査読有
- (7) Fujimori T., Takaoka M., Tanino Y., Oshita K., Morisawa S.: A Metal Mixture Lowers the Reaction Temperature of Copper Chloride as Shown using *in situ* quick XAFS, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol.190, 012183 (2009) 査読有
- (8) Fujimori T., Takaoka M., Morisawa S.: Chlorinated Aromatic Compounds in a Thermal Process Promoted by Oxychlorination of Ferric Chloride, *Environmental Science and Technology*, Vol.44, No.6, pp.1974-1979 (2010) 査読有
- (9) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Kitajima Y., Inada Y., Morisawa S., Tsuno H.: Chlorides Behavior in Raw Fly Ash Washing Experiments, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.178, No.1-3, pp.547-552

- (2010) 査読有
- (10) Fujimori T., Fujinaga Y., Takaoka M., Deactivation of Metal Chlorides by Alkaline Compounds Inhibits Formation of Chlorinated Aromatics, *Environmental Science and Technology*, Vol.44, No.19, pp.7678-7684 (2010) 査読有
- (11) Fujimori T., Tanino Y., Takaoka M., Morisawa S.: Chlorination Mechanism of Carbon during Dioxin Formation Using Cl-K Near-edge X-ray-absorption Fine Structure, *Analytical Sciences*, Vol.26, No.11, pp.1119-1125 (2010) 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- (1) Takaoka M., T. Fujimori, Oshita K., Shiota K., Tanida H. and Morisawa S.: Determination of Catalytic Reaction with Copper during Dioxin Formation. *Organohalogen Compounds*, Vol.70, pp.2260-2263, Birmingham, UK, Aug., 18th, 2008
- (2) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Kitajima Y., Inada Y., Morisawa S. and Tsuno H.: The study of chloride behavior in raw fly ash by X-ray absorption near edge structure and X-ray diffraction, *Proceedings of the 15th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment*, Toyohashi, Sept., 2nd, 2008
- (3) Takaoka M., T. Fujimori, Oshita K., Shiota K., Tanida H. and Morisawa S.: Determination of Catalytic Reaction with Copper during Dioxin Formation, *Proceedings of the 15th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment*, Toyohashi, Sept., 2nd, 2008
- (4) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Morisawa S., Tsuno H. and Kitajima Y.: Chloride Behavior in Washing Experiments of Two Kinds of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash with Different Alkaline Reagent, *Proc. of the 19th Annual Conf. of the Jpn. Soc. of Waste Manage. Experts*, Kyoto, Nov., 19th, 2008
- (5) 藤永泰佳, 藤森崇, 服部成真, 高岡昌輝, 森澤眞輔, 大下和徹: アルカリ剤添加による飛灰上でのダイオキシン類生成抑制, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 京都, 2008 年 11 月 20 日
- (6) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Morisawa S. and Tsuno H.: Chloride Reduction in Three Kinds of Washed Fly Ash by Calcinating Process, *Proceedings of 5th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control (i-CIPEC 2008)*, Chiang Mai, Thailand, Dec. 18th, 2008
- (7) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Kitajima Y., Inada Y., Morisawa S. and Tsuno H.: Sound Recycling System for Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator to Be Raw Material in Cement Industry-The Study of Calcinating Process of Washed Fly Ash-, *Proceeding of Sustainable Management of Waste and Recycled Materials in Construction, WASCON 2009*, Lyon, France, June 3rd, 2009
- (8) 藤森崇, 藤永泰佳, 高岡昌輝: Cl-K NEXAFS による無機系抑制剤のダイオキシン類生成抑制機構の解明, 第 27 回 PF シンポジウム要旨集, つくば, 2010 年 3 月 9 日
- (9) 藤森崇, 谷野佑太, 高岡昌輝, 森澤眞輔: 塩素の X 線吸収端近傍構造を用いるダイオキシン類生成時における炭素の塩素化機構, 第 71 回分析化学討論会, 島根, 2010 年 5 月 15 日
- (10) 高岡昌輝, 藤森崇, 藤永泰佳: 塩素挙動からみた無機系抑制剤のダイオキシン類生成抑制機構の解明, 平成 22 年度廃棄物資源循環学会研究討論会講演論文集, 川崎, 2010 年 5 月 21 日
- (11) 高岡昌輝: 焼却灰, 飛灰からの重金属の回収, 紙パルプ技術協会第 17 回環境セミナー, 東京, 2010 年 7 月 16 日
- (12) Zhu F., Takaoka M., Oshita K., Morisawa S., Kitajima Y.: Chlorides Behavior in Calcinating Process of Washed Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator, *Proceedings of the 18th JSPS-MOE Core Universities Program on Urban Environment*, Beijing, China, Oct. 21st, 2010
- (13) Takaoka M., Fujimori F., Oshita K.: Behavior of Chlorine in Fly Ash during Dioxin Formation, *Pacificchem 2010*, Hawaii USA, Dec. 18th, 2010

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高岡 昌輝 (TAKAOKA MASAKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80252485

(2) 研究分担者

① 大下 和徹 (OSHITA KAZUYUKI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 90346081

② 朱 芬芬 (ZHU FENFEN)

京都大学・大学院工学研究科・GCOE 研究
員（現 中国人民大学・准教授）
研究者番号：40534277