

# カラム浮選による都市ごみ焼却飛灰中有機ハロゲン化合物の分離除去に関する研究

京都大学大学院工学研究科環境工学専攻

黄 瑛

## 1. 論文の背景

日本では、都市ごみの中間処理技術として、焼却処理が約 70%以上を占める。年間排出される都市ごみ焼却灰および飛灰の量はそれぞれ 500 万トン、120 万トンと見積もられており、膨大な量の最終残さが発生している。特に、飛灰中に低沸点の有害重金属やダイオキシン、PCBs などの微量有機汚染物質が濃縮されており、適切な処理、処分が求められている。日本では飛灰は「特別管理一般廃棄物」として指定され、酸抽出、薬剤処理、セメント固化、溶融固化、焼結固化に代表される中間処理を行なわねばならない。しかし、酸抽出、薬剤処理、セメント固化技術では有機汚染物質の分解ができず、溶融固化、焼結固化技術は高コスト、エネルギー消費量が大きい、など色々問題がある。飛灰中の未燃炭素 (UC) は *denovo* 合成においてダイオキシン類等が生成される際の骨格となるとともに、比表面積が大きいことから、ダイオキシン類や PCBs などの有機ハロゲン化合物を吸着、濃縮している。したがって、飛灰中の未燃炭素を分離除去することで、同時に飛灰中の有機汚染物質を除去することができると考えられる。本研究は、飛灰の特徴を考慮して、カラム浮選技術を適用し、都市ごみ焼却飛灰中の有機ハロゲン化合物の分離除去を検討する。カラム浮選とは現在、石炭のクリーニングや、各種鉱山における目的鉱物の分離回収に使用されている低コスト、低エネルギー消費量の技術である。固液懸濁液（以下スラリー）中に空気を吹き込み、気泡が液中を上昇する間に、その表面に固体微粉を吸着させ、微粉を含む泡沫層（以下フロス）として回収する手法である。

## 2. 論文の目的と構成

本論文の目的は有機ハロゲン化合物と未燃炭素の最適な浮選除去条件を探索しながら、有機ハロゲン化合物と未燃炭素の浮選除去過程における物理化学影響要因を検討し、有機ハロゲン化合物と未燃炭素の浮選除去の物理化学メカニズムを解明することである。本論文は 6 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景、カラム浮選の概要および本研究の目的と構成を記述した。

第 2 章では、都市ごみ飛灰から有機ハロゲン化合物や重金属の浮選分離除去に関する基礎的知見を得るために、飛灰の特徴を検討した。飛灰中の無機元素、重金属濃度、未燃炭素濃度、有機ハロゲン化合物濃度を調べた。さらに飛灰を粒径別に分画し、飛灰の重量粒径別分布、飛灰中の未燃炭素、有機ハロゲン化合物 (PCBs と CBs) の粒径別分布を調査した。また、飛灰表面特徴を電子顕微鏡により観察した。

第3章では、未燃炭素と有機ハロゲン化合物の浮選除去過程における基本的な物理化学影響要因を検討した。実験室ベースでの浮選装置を作成し、浮選時間、スラリー濃度などの基本浮選条件を決定した。ガス流量、異なる粒径の飛灰、pH、浮選捕集剤濃度が未燃炭素と有機ハロゲン化合物の除去に及ぼす影響を調べ、浮選の物理化学理論との整合性について検証した。最適浮選条件下での飛灰中のCBzs、PCBsの除去率を調べた。

第4章では、捕集補助剤（界面活性剤）を使用した浮選による都市ごみ焼却飛灰中の有機ハロゲン化合物除去に関する研究を行った。採取してすぐの都市ごみ焼却飛灰の場合、未燃炭素をうまく浮選除去できるが、飛灰の保存時間が長くなると、未燃炭素の除去率が下がることを明らかにした。これは飛灰の保存時間が長くなるにつれ、飛灰中の未燃炭素の表面に酸化基が増加したことによる。未燃炭素と有機ハロゲン化合物の除去率を向上させるのため、捕集補助剤（界面活性剤Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleateとSorbitan monooleateの混合物）を添加した。捕集補助剤の親水親油バランス（HLB値）、捕集剤中の濃度、スラリー中の濃度が未燃炭素と有機ハロゲン化合物除去に及ぼす影響を検討した。その影響原理を界面化学メカニズムにより明らかにした。

第5章では、カラム浮選における物理的因子の影響を把握するため、気泡発生部を変化させて、実験を行った。多孔板界面面積が気泡粒径に影響し、未燃炭素の除去に影響を及ぼした。浮選モデル（Bubble Flow Model）を修正し、異なる多孔板浮選のガスホールドアップについて簡単なシミュレーションを行った。このモデルにより実際工場での浮選過程中観察しにくい変数、例えば、気泡粒径を求めることができる。これはまた、浮選装置のスケールアップに有用である。そのうえ、浮選過程の頻度（二回、多回浮選）の未燃炭素除去に及ぼす影響を検討した。最後に、最適な浮選条件におけるダイオキシン類、PCBs、CBzsの除去、およびその時の重金属の移行率を調査した。

第6章では、本研究のまとめを行った。

### 3. 論文の結論

実験室ベースでのカラム浮選装置を作成し、多量の有機ハロゲン化合物を吸着している未燃炭素の浮選除去により、都市ごみ焼却灰中有機ハロゲン化合物の除去技術を開発した。主な成果は以下に示す：

- 1) 飛灰中の無機元素、重金属濃度、未燃炭素濃度、有機ハロゲン化合物濃度、飛灰表面特徴を把握することができた。
- 2) 異なる浮選条件での未燃炭素と有機ハロゲン化合物の浮選の除去率を調べた。有機ハロゲン化合物と未燃炭素の浮選除去過程における物理化学影響要因を検討し、有機ハロゲン化合物と未燃炭素の浮選除去の物理化学メカニズムを明らかにした。
- 3) 飛灰スラリー濃度が13.33g/L、捕集剤kerosene用量が3.09 ml/750ml-スラリー、捕集剤中の界面活性剤Sorbitan MonooleateとPolyoxyethylene Sorbitan Monooleateの混合物（HLB=13.5）の濃度が3%、4 #多孔板を用い、ガス流量が2.0L/min、pHが5.9、

浮選時間が 30 分+40 分の二段浮選が最適条件であった。最適な浮選条件で、64.0%の UC、41.9%の PCDD/Fs、40.8%のコプラナーPCBs と 44.1%の PCBs を除去した。

### 3. 今後の検討課題

今後、更なる除去率の向上を目指すためには、化学的因子としては、異なる界面活性剤（捕集補助剤）の適用を試みることである。物理的因子としては、起泡器の種類および材質、カラムのディメンションなどを再検討することである。また、測定しがたい重要な因子については、飛灰ではなく、モデル物質（活性炭など）を用いて、実験データを蓄積することにより、様々な因子を、シミュレーションにより求めていくことも必要となってくるであろう。