

高反応性消石灰によるダイオキシン類デノボ合成の予防的抑制法を開発

—Ca:Cu \geq 10、ダムケラー数 \geq 3の設計基準を確立し、廃棄物発電の高効率化に道—

1. 発表者：

布施 泰朗（京都工芸繊維大学分子化学系 准教授）

2. 発表のポイント：

- ◆廃棄物焼却施設のダイオキシン類（注1）が最も生成しやすい焼却排ガスの冷却過程における200～400℃の温度領域において、ダイオキシン類の生成を95%以上抑制することに成功しました。
- ◆反応阻害剤と反応促進剤の質量比、および化学反応速度と流体移動速度の比により、ダイオキシン生成を効率よく抑制する設計基準を世界で初めて確立しました。これらの基準は、規模に依存しない実機焼却施設への適用を可能にする定量的な工学指針を提供します。
- ◆本技術により、従来はダイオキシン類生成回避のために利用できなかった200～400℃の廃熱エネルギーの回収が可能となり、廃棄物焼却排熱発電の発電効率を約36%向上させる道を拓きます。脱炭素社会の実現と環境保全の両立に貢献する成果です。

3. 発表概要：

京都工芸繊維大学分子化学系 布施泰朗 准教授らの研究グループは、廃棄物焼却処理施設から排出されるダイオキシン類の生成を予防的に抑制するため、排ガス冷却過程の200～400℃温度領域（デノボ合成温度窓）において高反応性消石灰（HR-Ca(OH)₂）（注2）を用いた、化学反応設計基準を確立しました。上層部GC-MS/MS法（注3）と層流管型反応器を用いた交差検証により、高反応性消石灰を銅触媒の上流に配置する「ライムファースト」構成が最も効果的であることを実証し、Ca:Cu質量比 \geq 10かつダムケラー数（注4）Da \geq 3の条件下で95%以上のダイオキシン類生成抑制を達成しました。加えて、塩化カルシウムがダイオキシン類生成を193%助長するという重要な知見を得て、カルシウムの化学形態制御の必要性を明らかにしました。本成果は、2026年1月17日付で学術雑誌『Chemosphere』にオンライン掲載されました。

4. 発表内容：

研究の背景

廃棄物焼却処理は世界で年間約 2 億 7 千万トンの廃棄物を処理し、90～95%の減容化と 3～4 GJ/トンのエネルギー回収を実現しています。しかし、焼却排ガスが冷却される 200～400°Cの温度領域では、飛灰中の銅などの金属触媒の存在下で、ダイオキシン類のデノボ合成（注 5）が最も活発に進行します。このため、現行の制御技術では排ガスを急冷してこの温度領域を迅速に通過させる方法が採られています。同温度領域に含まれる廃熱エネルギーを回収できないという課題がありました。EU 産業排出指令では 0.05～0.1 ng-TEQ/m³、日本のダイオキシン類対策特別措置法では 0.1 ng-TEQ/m³という厳しい排出基準が設けられており、環境保全と高効率エネルギー回収の両立は長年の技術的課題でした。本研究グループは、酸性ガス中和用に開発された高反応性消石灰が 450°C以下で化学的に安定であり、従来品の 4～8 倍の比表面積（35～40 m²/g）を持つことに着目し、この温度領域でのダイオキシン類抑制への適用を検討しました。

研究内容

本研究では、2つの実験系（上層部 GC-MS/MS 法と層流管型反応器法）を用いて、300°Cの温度条件下で p-クロロフェノールと塩化銅(II)触媒を共存させたデノボ合成再現実験を行い、以下の主要な知見を得ました。

(1) 交差検証と抑制効果：2つの実験系で得られた TeCDD（四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン）濃度は統計的に一致し（ $19.2 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vs $18.7 \pm 3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $p=0.76$ ）、実験の妥当性を確認しました。高反応性消石灰の添加により、両系で 94～97%のダイオキシン類生成の抑制を達成しました。

(2) 閾値挙動の発見：Ca:Cu 質量比を変化させた実験から、Ca:Cu < 5 では不十分（ $23 \pm 12\%$ ）、 $5 \leq \text{Ca:Cu} < 10$ では中間的（ $67 \pm 18\%$ ）、Ca:Cu ≥ 10 では完全抑制（99.5%以上）という明確な 3 段階の閾値挙動を発見しました。この閾値は p-クロロフェノール濃度の 3 オーダーにわたる変化に対して不変でした。

(3) ライムファースト効果：高反応性消石灰と塩化銅の配置順序を 5 通りに変化させた実験から、排ガスが先に高反応性消石灰に接触する「ライムファースト」配置が最も効果的であることを見出しました（抑制率：均一混合 75.1% < 銅→石灰 84.9% < 石灰→銅 95.2% \approx 石灰シェル 96.8%）。この結果は、気相中の塩化水素（HCl）を銅触媒に到達する前に捕捉する「塩素スカベンジング（注 6）」が主要な抑制メカニズムであることを示しています。

(4) カルシウム化学形態の重要性：塩化カルシウムを添加した場合、ダイオキシン類の生成が+193% 助長されるという重要な知見を得ました。これは塩化カルシウムからの塩素放出により塩素化反応が加速されるためです。高反応性消石灰の中和反応で生成する塩化カルシウムの蓄積管理が運転上重要であることを明らかにしました。

(5) 設計基準の確立：層流モデルに基づき、ダムケラー数 $\text{Da} = \text{keff} \cdot \tau \geq 3$ で 95%以上の抑制が達成されることを示し、配置非依存型の設計基準を確立しました。

今後の展開

本研究成果により、今後はパイロットスケール（10～50トン/日）での6～12か月にわたる実証試験が計画されています。季節変動を含む実運転条件下での性能検証、PCDD/Fコンジェナー分析、および二次生成物のスクリーニングを実施し、商業実装に向けた知見を蓄積します。また、SO₂、NO_x、水蒸気など実排ガス中の干渉成分の影響を定量化し、ダムケラー数設計フレームワークの精緻化を進めます。さらに、FTIRやPTR-MSによる塩素種（HCl、Cl₂）のリアルタイム追跡技術の導入により、抑制メカニズムの直接的な実証を目指します。実用面では、中規模焼却施設（約10万トン/年）1基につき、エネルギー回収による年間約1,500万円～5,000万円の収入増加、活性炭使用量削減による年間約800万円～3,000万円のコスト削減が見込まれ、設備投資（約3,000万円～8,000万円）に対し1～3年での投資回収が期待されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名： *Chemosphere* (Elsevier) , 395, 144833 (2026)

論文タイトル： High-reactivity hydrated lime prevents de novo dioxin formation in the 200-400°C flue-gas window via chlorine scavenging and Damköhler-based design

著者： Yasuro Fuse, Sho Kanada, Kako Shinohara, Xue Chu, Takashi Kasamatsu, Takashi Nakai

DOI番号： <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2026.144833>

6. 用語解説：

注1) ダイオキシン類 (PCDD/Fs)

ポリ塩化ジベンゾ-バラ-ジオキシン (PCDDs) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の総称。廃棄物焼却過程で非意図的に生成される残留性有機汚染物質であり、最も毒性の強い 2,3,7,8-TeCDD は IARC により「グループ1 (ヒトに対して発がん性がある)」に分類されている。生体内での半減期は7～11年と長く、脂肪組織に蓄積しやすい。

注2) 高反応性消石灰 (HR-Ca(OH)₂)

製造過程で乳化剤を添加し、比表面積を従来品の4～8倍 (35～40 m²/g) に高めた水酸化カルシウム。もともと排ガス中の酸性ガス (HCl、SO₂等) の中和除去用に開発されたが、本研究ではダイオキシン類のデノボ合成抑制にも有効であることを実証した。450°C以下で化学的に安定である。

注3) 上層部 GC-MS/MS 法

密栓バイアル中の気相成分をガスクロマトグラフ-タンデム質量分析装置で分析する手法。本研究では、バイアル内にデノボ合成の反応条件を再現し、迅速かつ定量的にダイオキシン類前駆体および生成物を測定するワンポット分析法として活用した。

注4) ダムケラー数 (Da: Damköhler number)

化学反応速度と物質移動速度の比を表す無次元数。Da = k_{eff} · τ (k_{eff}: 有効反応速度定数、τ: 滞留時間) で定義される。Da ≥ 3 では反応が十分に進行し、95%以上の塩素スカベンジングが達成される。装置のスケールや形状に依存しない設計基準として使用できる点が工学的に重要である。

注 5) デノボ合成

ダイオキシン類とは構造的に関連の薄い有機物（炭化水素等）と無機塩素源（塩化水素等）から、飛灰中の銅触媒を介して 200~400°Cの温度領域で非意図的にダイオキシン類が合成される経路。この温度領域は廃熱エネルギー回収のポテンシャルが高い領域と重なるため、デノボ合成の抑制はエネルギー効率向上の鍵となる。

注 6) 塩素スカベンジング

高反応性消石灰が気相中の塩化水素（HCl）を中和反応により捕捉し、銅触媒上でのダイオキシン類生成に必要な塩素源を枯渇させるメカニズム。 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が主体であり、高い比表面積による迅速な反応が効果の鍵となる。

7. 添付資料：

