

# 多孔質粒子流動媒体による気泡流動層焼却炉 からのダイオキシン類の排出低減

— 2001.6.11 受理 —

新潟大学 清水 忠明, Hans-Jürgen FRANKE, 堀 彩統子,  
高野 康夫, 山際 和明, 田中 真人

## 1. 緒言

最近では、廃棄物焼却炉からのダイオキシン類(PCDDs + PCDFs)の排出が問題になっている。ダイオキシン類の生成メカニズムは、大きく分けて前駆物質(ダイオキシン類と近い構造をもつクロロフェノール、クロロベンゼン等)からの生成と、未燃炭素から生成するものがある<sup>1)2)</sup>。燃焼が不完全であると前駆物質、未燃炭素の両方が増加し、ダイオキシン類の発生源となる。従って、未燃分の排出低減(完全燃焼)がダイオキシン排出低減のひとつの方法である。

気泡流動層廃棄物焼却炉からの未燃分低減方法のひとつとして、著者らは、従来の流動媒体である砂のかわりに多孔質粒子を燃焼装置の流動媒体として用い、多孔質粒子の容量効果(細孔内揮発分保持効果)によって未燃ガスの低減ならびに炉内水平方向の燃焼の均一化を図る方法を提案し、小型気泡流動層燃焼装置を用いた実験でその効果を実証した<sup>3)4)</sup>。また、多孔質粒子を用いることで炉内に投入された廃棄物と層の間の伝熱を砂層の場合に比べて遅くすることができ、揮発分放出速度を低減する効果があることを既に報告した<sup>5)</sup>。

以上の多孔質流動媒体の効果はいずれも、揮発分の完全燃焼を通じてダイオキシン類排出を低減できる可能性につながる。しかし、実際にダイオキシン類排出を低減できるかどうかはまだ明らかではない。本研究は、実際に含塩素プラスチックである塩化ビニルペレットを燃焼して、流動媒体がダイオキシン類の排出に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験装置および方法

実験に用いた小型流動層燃焼装置(水平断面4cm×16cm, 全高1 m)については前報<sup>4)</sup>に詳細を示してある。流動媒体を緻密な砂から多孔質粒子に替えることで、ダイオキシン排出低減効果およびフリーボードでの揮発分燃焼抑制効果が得られるかどうかを検討した。多孔質粒子としては、アルミナを主成分とするMS-1B(水沢化学製)を用いた(Table 1)。対照として従来の流動層焼却で用いられている緻密な砂(QS)を用いた。流動層燃焼装置内の静止層高を10cmとした。燃焼用空気を底部分散板を通じて最小流動化速度 $U_{mf}$ の5倍の速度で供給した。フリーボードへの二次空気は供給しなかった。模擬廃棄物投入前の濃厚層内温度を $958 \pm 15K$ に、フリーボード部分散板上30cmの温度を約 $1,073 \pm 20K$ とした。

模擬廃棄物として直径1cm, 長さ1 cmの灰色塩化

Table 1 Properties of bed materials and their minimum fluidizing velocity  $U_{mf}$

Composition [wt%]	Quartz sand (QS, 273 $\mu\text{m}$ )	MS-1B (MS-1B, 388 $\mu\text{m}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		84.7
SiO <sub>2</sub>	100	2.2
MgO		0.0
CaO		0.8
TiO <sub>2</sub>		1.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.8
SO <sub>3</sub>		3.8
Others		1.6
Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Non-porous	195
Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Non-porous	0.32
Particle density [kg/m <sup>3</sup> ]	2,600	1,500
$U_{mf}$ at 943 K [m/s]	2.84	2.65

ビニルペレットを毎分1個ずつ装置上部から投入し、各Run毎に13個のペレットを供給した。分析値をTable 2に示す。ペレットの平均重量は1.06g、標準偏差は0.04gであった。排ガスを全てダイオキシン類採取用のフィルターおよびガス採取装置に導いてダイオキシン類を採取して分析した。

また、フリーボードでの火災発生状況を、流動層頂部からビデオカメラで撮影した。

### 3. 結果と考察

生成したダイオキシン類の量をTable 3に示す。流動媒体を砂から多孔質アルミナに替えることで、同一量の塩化ビニルペレットを燃焼した際に生成したダイオキシン量をほぼ1/10の量に低減することができた。なお、煙道、排ガスフィルターの目視観察を行ったところ、砂層の場合では多量の煤が付着して黒色となったが、多孔質粒子の場合ではほとんど未燃分が見られなかった。多孔質粒子を用いることで燃焼が促進されて、未燃ガス、未燃炭素排出が減少することは、ポリエチレンペレット燃焼時でも同様の結果が得られている<sup>4)</sup>。

Table 2 Analyses of poly vinyl chloride (PVC) pellet

Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis (wt%, daf)					
Volatile matter	Fixed carbon	Ash	Moisture	C	H	N	O	Cl
89.0	8.4	2.6	<0.1	39.6	5.1	0.1	5.1	50.0

Table 3 Formation of PCDDs and PCDFs per unit mass of burnt PVC pellets

PCDDs	Sand bed	MS-1B bed	
	[ng-TEQ/g-pellet]	[ng-TEQ/g-pellet]	
2378-T4CDD	0.05	0.01	
12378-P5CDD	0.49	0.07	
123478-H6CDD	0.16	0.03	
123678-H6CDD	0.16	0.02	
123789-H6CDD	0.17	0.02	
1234678-H7CDD	0.22	0.03	
O8CDD	0.01	0.00	
Total PCDDs	1.28	0.19	
PCDFs	2378-T4CDF	0.20	0.01
	12378-P5CDF	0.66	0.05
	23478-P5CDF	3.16	0.32
	123478-H6CDF	3.92	0.35
	123678-H6CDF	4.14	0.30
	123789-H6CDF	2.79	0.03
	234678-H6CDF	0.41	0.30
	1234678-H7CDF	2.11	0.14
	1234789-H7CDF	0.75	0.05
	O8CDF	0.03	0.00
Total PCDFs	18.08	1.51	
Total (PCDDs + PCDFs)	19.59	1.73	

る<sup>4)</sup>。

今後は、実験を繰り返して再現性をチェックする必要はあるが、以下に示すダイオキシン類定量再現精度と実験条件のコントロール精度から考えて、上で述べた流動媒体変更によるダイオキシン生成量の1桁の低減は、十分有意な結果であると考えられる。まず、定量再現精度についてであるが、今回濃度測定を依頼した機関が同一の焼却灰(本研究のサンプルとは別のサンプル)を4回繰り返して測定したときの濃度(TEQ値)のばらつき(標準偏差/平均)は10%程度であり、定量再現精度は高かった。また、燃焼実験のコントロール精度であるが、これまでポリエチレンペレットを模擬廃棄物として今回と同様の燃焼実験を繰り返し行い、良好な再現性を得た。例えば、石英砂流動媒体で4回の実験を行って排ガス中CO、CH<sub>4</sub>、NO<sub>x</sub>(Thermal-NO<sub>x</sub>)の排出濃度を測定した結果では、標準偏差/平均値はそれぞれ、0.11、0.21、0.08であった。

Fig. 1に模擬廃棄物を層上部より投下した後のフリーボードにおける火災発生状況の写真を示す。砂層では揮発分の放出に伴ってフリーボードでの火災燃焼が顕著に起き明らなくなった部分が見えたが、多孔質粒子層では火災がほとんど見られなかった。砂流動媒体の場合では、火災は燃料投入位置の直上のみ形成され、そこから離れた所では火災が見られず、揮発分による火災発生が局所的に起きたことがわかった。砂層で火災が局所的に生成したことで、多孔質粒子では火災形成がほとんど見られなかったことについては、既にポリエチレン燃焼時でも同様の結果が得られている<sup>4)</sup>。

以上の砂層と多孔質粒子層でのダイオキシン類発生とフリーボードでの火災燃焼の違いをもたらした原因については、次のものが考えられる。

- 1) 容量効果：多孔質粒子には揮発分を捕集する効果があるので、発生した揮発分が炉内に滞留する時間が長くなり、そのために燃焼割合が高くなるとともに、フリーボードでの揮発分燃焼割合が減少したと考えられる<sup>3) 4)</sup>。
- 2) 流動媒体粒子の密度：多孔質固体は密度が小さいので、投下された燃料ペレットが層内に沈み込みやすくなり、滞留時間増加によって燃焼率が増加したとともにフリーボードでの揮発分燃焼割合が減少したと考えられる<sup>3)</sup>。
- 3) 多孔質粒子の触媒効果：多孔質粒子に揮発分燃焼促進の触媒効果があることも考えられる。
- 4) 伝熱係数の低減による揮発分発生速度の低下に

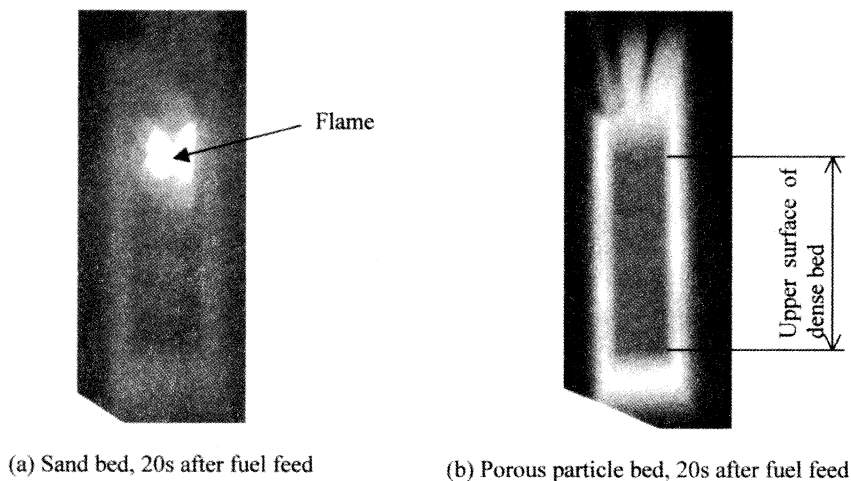


Fig. 1 Flame formation in the freeboard observed from the top of the combustor

より、揮発分の局所的・突発的発生を抑え、炉内の揮発分完全燃焼を促進する効果があると考えられる<sup>5)</sup>。

- 5) 燃焼場でのダイオキシン類の平衡濃度を計算した結果<sup>6)</sup>によると、均一燃焼を仮定すると空気不足条件でもダイオキシンはほとんど生成しないこと、塩素が局所的に極端に高濃度（例えばC:H:Cl = 1:1:1）の条件では、燃料過濃領域でダイオキシン類が生成することが報告されている。多孔質流動媒体は容量効果で揮発分を保持して水平方向に拡散させるので<sup>3)4)</sup>、燃料過濃領域、高Cl領域の生成を防止し均一燃焼に近づけることができると考えられる。

以上はいずれも多孔質流動媒体が揮発分の濃厚層内燃焼を促進し、未燃分を低減する効果があるとともに、燃焼場でのダイオキシン類発生を抑制すると考えられる。これらの内どの効果の寄与が最も大きいかについては今後の検討課題であるものの、本研究の結果からは多孔質粒子を流動媒体に用いることがダイオキシン類発生を抑制する手段であることが明らかになった。

#### 4. 結言

多孔質粒子を流動層焼却の流動媒体に利用することで、塩化ビニルペレットの燃焼時にダイオキシン類排出を低減できた。また、フリーボードでの火炎発生に

ついても多孔質流動媒体で抑制できた。

謝辞

本研究は文部省科学研究費奨励研究(A)10750564、特定領域研究(B)11218204の補助を得た。ダイオキシン類分析に際して新潟大学工学部建設学科高橋敬雄先生、新潟大学大学院自然科学研究科梶原秀夫先生ならびに同研究室の学生諸君の協力を得た。また、出光興産石炭研究所、石川島播磨重工業株式会社の協力を得た。記して感謝する。

#### 文 献

- 1) 竹内正雄, 火災, 47(6), 8 (1997)
- 2) 竹内正雄, 日本エネ誌, 80, 278 (2001)
- 3) Franke, H.-J., Shimizu, T., Nishio, A., Nishikawa, H., Inagaki, M., Ibashi, W., *Energy & Fuels*, 13, 773 (1999)
- 4) 清水忠明, Franke, H.-J., 堀彩統子, 高野康夫, 頓所勝, 稲垣眞, 田中真人, 日本エネ誌, 80, 333 (2001)
- 5) Franke, H.-J., Shimizu, T., Takano, Y., Hori, S., Strziga, M., Inagaki, M., Tanaka, M., *Chemical Engineering and Technology*, 24, 725 (2001)
- 6) 田辺希, 吉原福全, 燃焼シンポジウム講演論文集, Vol. 35, p.269 (1997)

## Reduction of Dioxins Emission from a Bubbling Fluidized Bed Waste Incinerator by Use of Porous Bed Material

Tadaaki SHIMIZU, Hans-Jürgen FRANKE, Satoko HORI,  
Yasuo TAKANO, Kazuaki YAMAGIWA, and Masato TANAKA

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University)

**SYNOPSIS** : — In order to reduce emission of dioxins from fluidized bed incinerators, porous alumina particles were used as bed material instead of conventional bed material (sand). Poly vinyl chloride pellets were burnt in a bench-scale fluidized bed combustor. The emission of dioxins was reduced by employing porous bed material instead of non-porous sand.

.....  
**Key Words**

Fluidized bed incineration, Porous particle, Capacitance effect, Dioxins

---