

# Combustion analysis of waste incineration and development of high efficiency waste management system by waste combustion simulator equipment

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Furuuchi, Masami メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00049447">https://doi.org/10.24517/00049447</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



シミュレーターを用いた廃棄物ガス化燃焼特性解析と高効率廃棄物熱処理システムの構築

課題番号 17310044

平成17年度～平成19年度科学研究費補助金  
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成20年4月

研究代表者 古内 正美

(金沢大学大学院自然科学研究科教授)

金沢大学附属図書館



1300-04643-0

は し が き

本報告書は、本研究は平成17年度～平成19年度の間に、平成17年度科学研究費（基盤研究（B））で実施した「シミュレーターを用いた廃棄物ガス化燃焼特性解析と高効率廃棄物熱処理システムの構築」の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者： 古内正美（金沢大学大学院自然科学研究科教授）  
研究分担者： 大谷吉生（金沢大学大学院自然科学研究科教授）  
研究分担者： 畑 光彦（金沢大学大学院自然科学研究科助教）  
（研究協力者： 白 雲鶴（金沢大学大学院自然科学研究科研究員））  
（研究協力者： 韓 軍（Wuhan university of science and technology, Assoc. Prof.））

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合 計
平成17年度	12,100	0	12,100
平成18年度	2,300	0	2,300
平成19年度	1,500	450	1,950
総 計	15,900	450	16,350

研究発表（一部）

（1）学会誌等（発表者名，テーマ名，学会誌名，巻号，年月日）

J. Han, M.Xu, H. Yao, M. Furuuchi, T. Sakano, H. J. Kim, Simulating the Transformation of Heavy Metals During Coal or Sewage Sludge Combustion, J. Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineer, 42, pp.217 – 224, 2007

（2）口頭発表（発表者名，テーマ名，学会誌名，年月日）

J. Han, M.Furuuchi, M. Hata, G.H. Wang, The Study of Operation Parameters on Heavy and Alkali Metals Partition from Flue Gases, The 5th Asian Aerosol Conference, 26th to 29th August 2007

三輪貴史，畑光彦，古内正美，廃棄物燃焼排ガス中成分に及ぼす廃棄物組成と燃焼条件の影響，平成19年度 土木学会中部支部研究発表会，平成20年3月7日

（3）出版物（著者名，書名，出版者名，年月日）

なし

シミュレーターを用いた廃棄物ガス化燃焼特性解析と  
高効率廃棄物熱処理システムの構築

## 目次

緒論	3
1. 本研究の背景および目的	
1.1 廃棄物処理の現状と課題	4
1.1.1 廃棄物処理を取り巻く状況	4
1.2 既往の研究	7
1.2.1 廃棄物熱処理技術に関する既往の研究	7
1.2.2 廃棄物熱処理による重金属類の挙動に関する既往の研究	9
1.2.3 排ガス中重金属類の挙動メカニズムに関する既往の研究	12
1.2.4 排ガス中重金属類の捕集に関する既往の研究	14
1.3 本研究の目的	16
引用文献	17
2. 固定床燃焼下での廃棄物ガス化燃焼特性の把握	
2.1 充填層型廃棄物焼却シミュレーターの製作	20
2.1.1 燃焼シミュレーター製作の概要	20
2.1.2 排ガス希釈装置の設計・製作	24
2.2 低水分木質廃棄物と不燃物粒子の混合燃焼からの排ガス成分特性	28
2.2.1 実験方法	28
2.2.2 実験試料と実験条件	28
2.2.3 実験結果と考察	31
2.3 模擬一般廃棄物と不燃物粒子の混合燃焼からの排ガス成分特性	37
2.3.1 実験方法	37
2.3.2 実験試料と実験条件	37
2.3.3 実験結果と考察	38
引用文献	49

3. 高温排ガス中重金属類の挙動把握	
3.1 パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態	50
3.1.1 高温排ガス中重金属類粒子化過程の実験的検討	50
3.1.2 実験方法と試料分析方法	52
3.1.3 実験結果と考察	53
3.2 フィルター分離による重金属類粒子生成速度の検討	
3.2.1 実験装置と実験方法	61
3.2.2 実験結果	66
3.2.3 平衡計算との比較	67
3.2.4 粒子生成速度に関する考察	73
結論	78

## 緒論

廃棄物処理の究極的な目標はそのすべてを有価物あるいはエネルギーとして回収し、最終処分地への埋め立て量をゼロにすることである。実際には、燃焼などによる減容処理の前の分別回収、有機汚泥のような分別が困難な廃棄物では、燃焼や熔融後にスラグなどの形で回収された残渣を再利用し、それ以外を埋め立てしている。減容化とエネルギー回収が十分に達成されれば、最終処分場が危機的な状況にあることも、資源リサイクルの点でも問題は解決である、というのはある意味正しいが、「減容」の結果出て行ったものはすべて排ガス中に存在することが忘れられている。排ガス中の飛灰の回収・埋め立て、排出ガスの無害化だけでは、有用な物質を廃棄・垂れ流しにしているも同然であり、排ガス中の物質を回収してはじめて「廃棄物を有効利用した」といえるはずである。問題はどうかやって排ガス中の物質の有効利用を実現するかである。

例えば、排ガス中の重金属類の凝縮温度が物質や雰囲気によって異なるので、これを利用すれば排ガス中から希望する重金属を選択的に、あるいは可能な限り多くの重金属類を分離回収できる可能性がある。温度・雰囲気を適当に制御して固体状態に保った希望する重金属類を高温でも使用できるセラミックスフィルターで集塵し、通過したガス中の別の重金属を異なる温度、雰囲気に保って同じように分離回収することができる。これは成分が重金属類以外のものでも同様である。このような排ガス中成分のカスケード成分分離システムのアイデアは申請者らがこれまでの検討で実証しており、排ガス中の物質の「有効利用をする道具」はすでに手の中にあると言ってよい。しかし、実用上、大きな問題が解決されていない。それは、廃棄物、特に産業廃棄物の成分と燃焼炉形態が極めて種々雑多なことに対応するかである。

有用成分の回収、微量有害物質排出の最小化、エネルギーの有効利用いずれの観点でも、廃棄物に応じた適切な温度・雰囲気・滞留時間を設定できなければならないが、それを実際の炉を運転しながら試行錯誤的にしか決められないのであれば種々雑多な廃棄物処理には到底対応できない。これを解決するには、与えられた廃棄物を適切に処理するための条件を簡便に提供できる「新たな道具」が必要である。

本研究では、与えられた廃棄物を適切に処理するための条件を簡便に提供できる道具、すなわち廃棄物熱処理シミュレーターの開発とこれを運用した廃棄物処理炉の最適運転の実現を目的として以下のことを行った。

- ・ 小型の廃棄物熱処理実験装置（シミュレーター）の試作
- ・ シミュレーターによる廃棄物ガス化燃焼特性の検討
- ・ 取得データと数値シミュレーションを組み合わせた廃棄物ガス化燃焼特性および重金属挙動の検討

## 1. 本研究の背景および目的

### 1.1 廃棄物熱処理の現状と課題

#### 1.1.1 廃棄物処理を取り巻く状況

様々な環境問題を通して近年環境問題への意識が高まり、持続的発展を目指した循環型社会への取り組みが行われている。日本ではレジ袋削減やディーゼル車廃止、世界では京都議定書などが行われている。特に日本は諸外国に比べ廃棄物の焼却率が高いのが特徴であるが、最終処分場の枯渇問題に対応し平成 12 年に循環型社会形成推進基本法において 3R の考え方が導入され、(1)リデュース (2)リユース (3)リサイクル (4)熱回収 (サーマルリサイクル) (5)適正処分の優先順位で廃棄物処理およびリサイクルが行われるべきであると定め、主要国首脳会議 (G8 サミット) において、当時の内閣総理大臣・小泉純一郎は 3R を通じて循環型社会の構築を目指す「3R イニシアティブ」を提案した。最も古くからある再利用体制 Reuse、近年分別回収により定着が進んで Recycle に加え、レジ袋削減など Reduce の概念も定着しつつある。

現在の日本での産業廃棄物の排出量を Fig. 1-1-1 に示す。年間約 4 億 t で推移している。このうち、産業廃棄物の処理の内訳は Fig.1-2 のとおりである。

Fig.1-2 で示したように約 4 億 2 千万 t 排出される産業廃棄物において、直接再生利用は約 9 千万 t であり全体の 22%、中間処理は約 3 億 2 千万 t であり全体の 75%、直接最終処分は約 1 千万トンであり全体の 3% を占める。全体の割合から見て分かるように、3R が進んではいるとはいえ、中間処理である焼却、熔融、炭化といった熱処理が産業廃棄物を処理する上で中間処理が重要な役割を担っていることから、脱焼却の活動と並行して熱処理技術の一層の効率化、無害化が求められている。

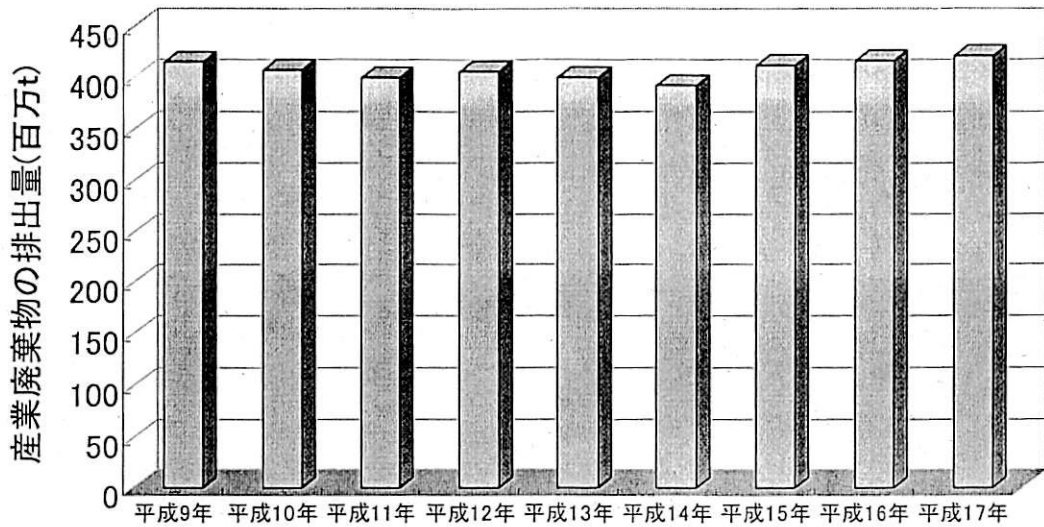


Fig. 1-1-1 平成9年から平成17年までの産業廃棄物の年間排出量<sup>1)</sup>

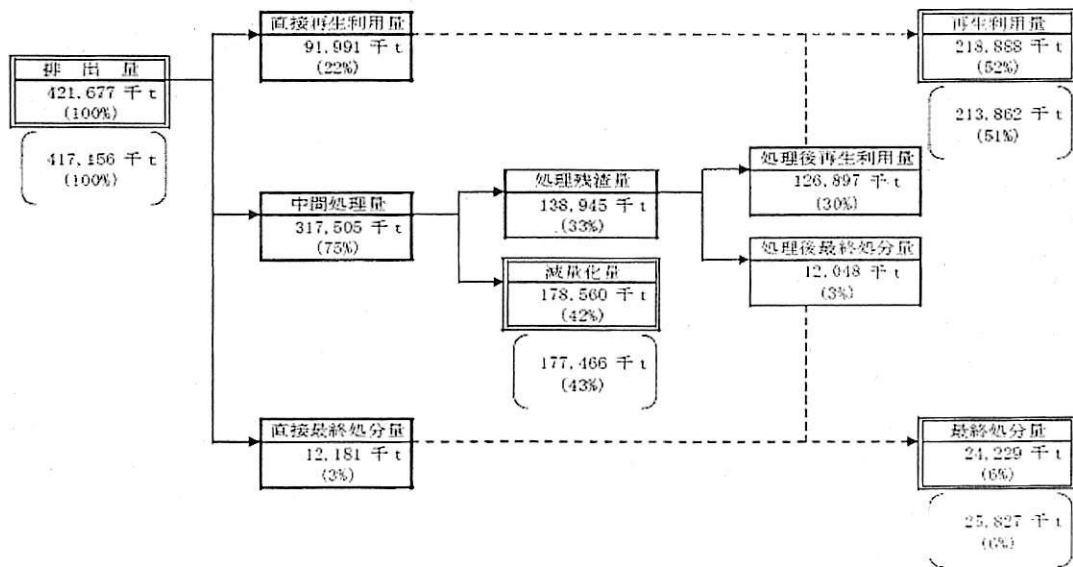


Fig.1-1-2 廃棄物処理の内訳(平成17年)<sup>1)</sup>

熱処理において腐敗性有機物、病原性細菌、有害有機化学物質の無害化、無機化でき、生じた熱を回収し発電や熱供給を行う技術や、一酸化炭素削減技術も進んでいる。しかし、これらの技術は同一燃料における発生抑制の研究を元に進んだ技術であり、Fig.1-1-3、Fig.1-1-4の産業廃棄物の種類の内訳に示したように、時間と場所により産業廃棄物は種々雑多に変化するため対応しきれない。つまり、種々雑多な産業廃棄物に含まれる成分が混合したときの燃焼状態を把握するべきであり、かつ、燃焼排ガスにおいて最適な混合状態を検討する必要がある。



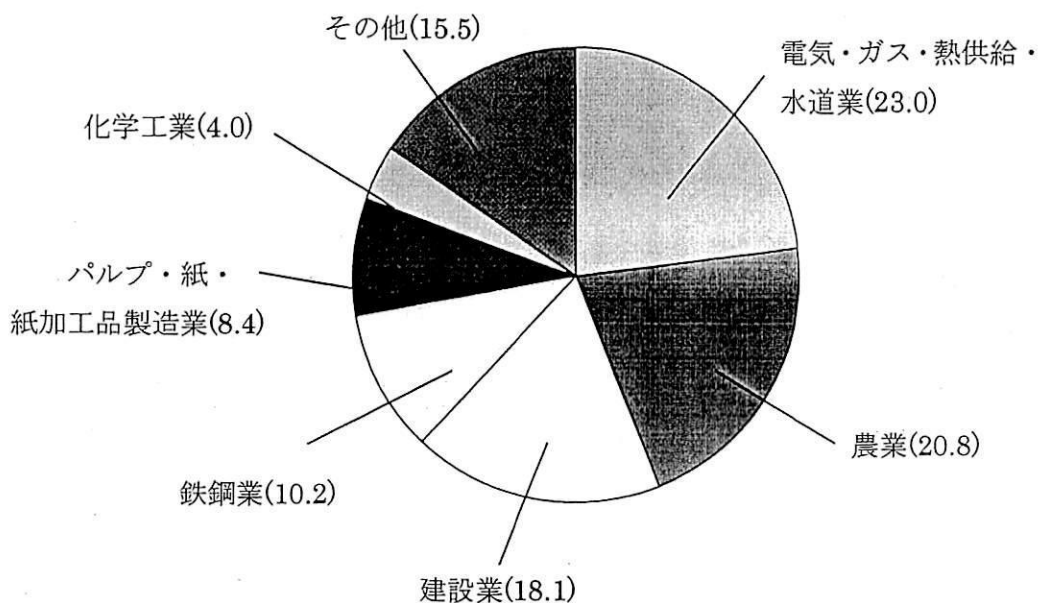


Fig.1-3 廃棄物の業種別排出割合(%)<sup>1)</sup>

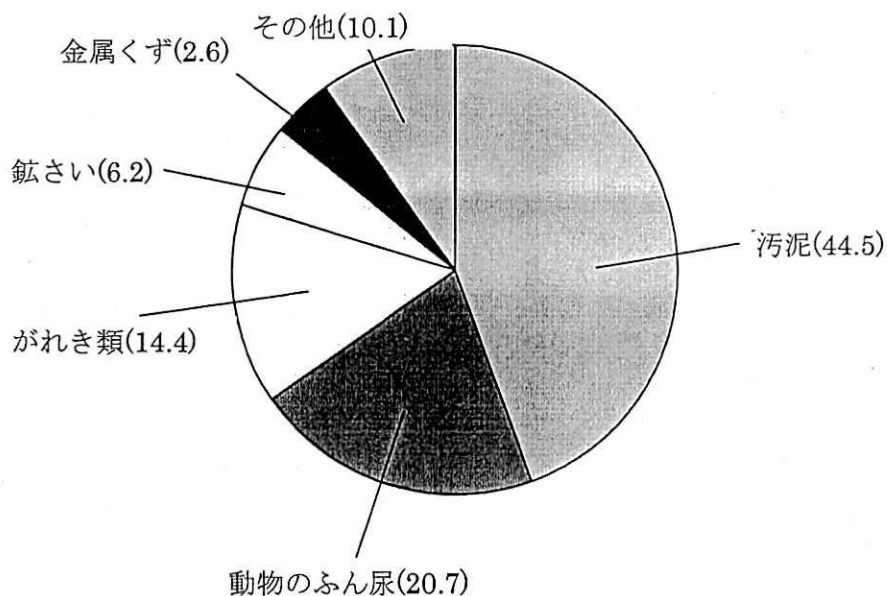


Fig.1-1-4 廃棄物の種類別排出割合<sup>1)</sup>

燃焼生成物質には一酸化炭素や二酸化窒素などのガス状物質やダイオキシン類などの粒子状物質や水分がある。中でも、廃棄物等の焼却処理過程で発生する燃焼起源ダイオキシン類の抜本的な抑制技術の確立には、燃焼現象そのものと、ダイオキシン類や前駆物質等の関連物質の生成期工との関係を詳細に解明することが不可欠である<sup>2)</sup>。特に、燃焼によって生成される芳香族物質や多環芳香族炭化水素(PAHs)は、ダイオキシン類の有力な前駆物質であるとともに、すすの生成機構を考慮するうえでも、基本となる前駆

物質として極めて重要である。

また、燃焼生成物質中粒子の人体影響は、粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の粒子は鼻咽や気管支の上部で補足されるが、粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子は肺領域での沈着率が高くなると報告されている<sup>3)</sup>。特に粒子径が $100\text{nm}$ 以下の粒子であるナノ粒子は肺領域に沈着し、体内に長く滞留し、発ガン性などで健康に大きく影響を及ぼす。したがって、燃焼生成物質中粒子を検討する上で、粒子径別で検討する必要があることは古くから言われており、特にナノ粒子の分級分析が必要だということは認識されているが、現時点でそれらの成分分析の報告は少ない。

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 廃棄物熱処理技術に関する既往の研究

世界最初のごみ焼却炉はイギリスのノッチンガムに1874年(明治7年)にフライヤーにより建設されたと言われているが、廃棄物の焼却は燃料を燃やすいわゆるボイラーとはいくつかの相違点がある。第一に廃棄物は発熱量が低く自然燃焼が困難であるため、特別に効率的な燃焼を意識する必要がある。また、前に述べたように廃棄物は様々なものの混合物であるため、これをいかに効率よく混合するかということが課題となる。

これらの要求に応えるため、ストーカー炉、バッチ炉、流動層炉、ロータリーキルン、ガス化熔融炉などが開発され、一世紀にわたる運転経験の蓄積がなされてきた。しかし、これらの経験は学術的にはそれほど有効に体系化されているわけではない。廃棄物燃焼特性および高温プロセス中の重金属類の挙動を把握することは、廃棄物処理技術を構築する上で不可欠であることから、さまざまな研究が進められている。しかし、処理する廃棄物の成分・状態が複雑であるため、理論と実際の整合性を取ることは非常に困難であり、これが廃棄物処理技術の構築の妨げとなっている。

この節では、理論および実際の研究を紹介し、特に廃棄物の混合状態と燃焼に関する現状把握を行う。

#### (1) 廃棄物1個粒子の燃焼に関する基礎研究

廃棄物1個粒子の基礎的な乾燥・熱分解・ガス化燃焼の過程を追跡するため、岡島ら<sup>4,5)</sup>は錦鯉のえさを模擬廃棄物粒子とし、平面火炎バーナで加熱しながら燃焼の様子をビデオカメラで撮影し、酸素濃度および供給ガス流量により着火時刻と燃焼速度の違いを観察し、水分は乾燥過程のみに影響し、燃焼過程には大きな影響を及ぼさないことを示した。

#### (2) 廃棄物の混合組成と燃焼状態の関係に関する研究

Yangらは、円筒型の固定層燃焼炉に模擬廃棄物としてボール紙とジャガイモの混合物、マツ木材などと充填し、様々な条件で燃焼実験を行うことにより、燃焼過程を3段

階にわけて評価し、モデル化を行った<sup>6,7)</sup>。しかし、不燃物との混合を取り扱った報告は現時点ではほとんど見つからなかった。

### (3) 理論と実機との比較に関する研究

廃棄物焼却炉内の現象は非常に複雑であるため、単純化したモデル計算と、実機に即したシミュレーションが主流である。どちらも焼却炉メーカーによる研究が進められており、ごみ層燃焼モデルの構築<sup>8)</sup>や、単一粒子燃焼モデルから焼却炉全体にわたる複雑な計算を試みたシミュレーション<sup>9)</sup>などが報告されており、体系的な知見の統合が求められる。

### (4) 廃棄物の燃焼状態と有害物質の発生に関する研究

上記の研究では、排ガス組成などから燃焼状態の解析を行うことはしているが、粒子状・ガス状環境汚染物質の発生に関しては考慮されていない。これは、微量成分の揮発・反応過程が複雑で燃焼計算に含めることが簡単ではないため、それぞれ重金属<sup>10)</sup>、ダイオキシン類、多環芳香族炭化水素などについて、実験的、または状態解析により検討が進められている。

燃焼により発生する排ガス中の粒子には有機炭素があり、有機炭素に含まれる代表的な物質として多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) がある。PAHs は、ベンゼン環を 2 個以上持つ化合物の総称をいい、その種類は非常に多く、アルキル基、ニトロ基及びアミノ基が置換されたものやハロゲン化されたものも存在する。

現在、PAHs は発がん性が疑われている。1984 年に Grimmer らによって、動物実験から自動車排ガスの発がん活性は、ガス中の 4~7 環の PAHs が主な原因であると報告されている<sup>11)</sup>。

PAHs は微量成分で、元素組成は HC に属するため、有効利用の可能性は低いですが、重金属類には人体に有害ながら工業的に有用な成分を多く含んでいる。

また、

これら有用成分の回収、微量有害物質排出の最小化、エネルギーの有効利用いずれの観点でも、廃棄物に応じた適切な温度・雰囲気・滞留時間を設定できなければならないが、これらの分野はそれぞれに特化した研究が多く、まだ縦断するような体系化はなされていない。したがってそれを実際の炉を運転しながら試行錯誤的にしか決められない現状では種々雑多な廃棄物処理には到底対応できないと言える。これを解決するには、与えられた廃棄物を適切に処理するための条件を簡便に提供できる「新たな道具」が必要である。

### 1.2.2 廃棄物熱処理による重金属類の挙動に関する既往の研究

Fig. 1-2-2 は典型的な廃棄物熱処理施設をあらわしており、重金属類が系外へと排出される可能性のある箇所を示している。Robert ら<sup>12)</sup>は、廃棄物中に存在していた重金属類が熱回収装置や集塵機等に「分配」されることを重金属類の“partitioning”と呼んでいる。次に、Table 1-2-1 では全国 52 箇所のごみ施設焼却残渣の構成元素含有量のアンケート調査結果<sup>13)</sup>を示す。焼却灰と飛灰の元素の含有濃度は施設ごとに異なり、同じ施設であっても変動するが、おおよその傾向(Pb や Zn 等の低沸点金属の飛灰への濃縮等)を見ることが出来る。排ガス中の重金属類の性状は、熱処理対象である廃棄物の組成や Fig.1-2-1 であらわされる因子が排ガス中の重金属類の挙動に主要な影響を及ぼすものであると考えられている<sup>14)</sup>。

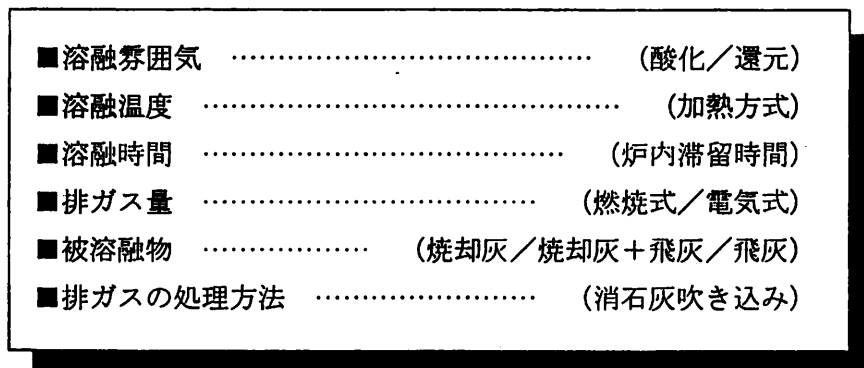


Fig. 1-2-1 Melting conditions which affect the characteristics of flyash<sup>14)</sup>

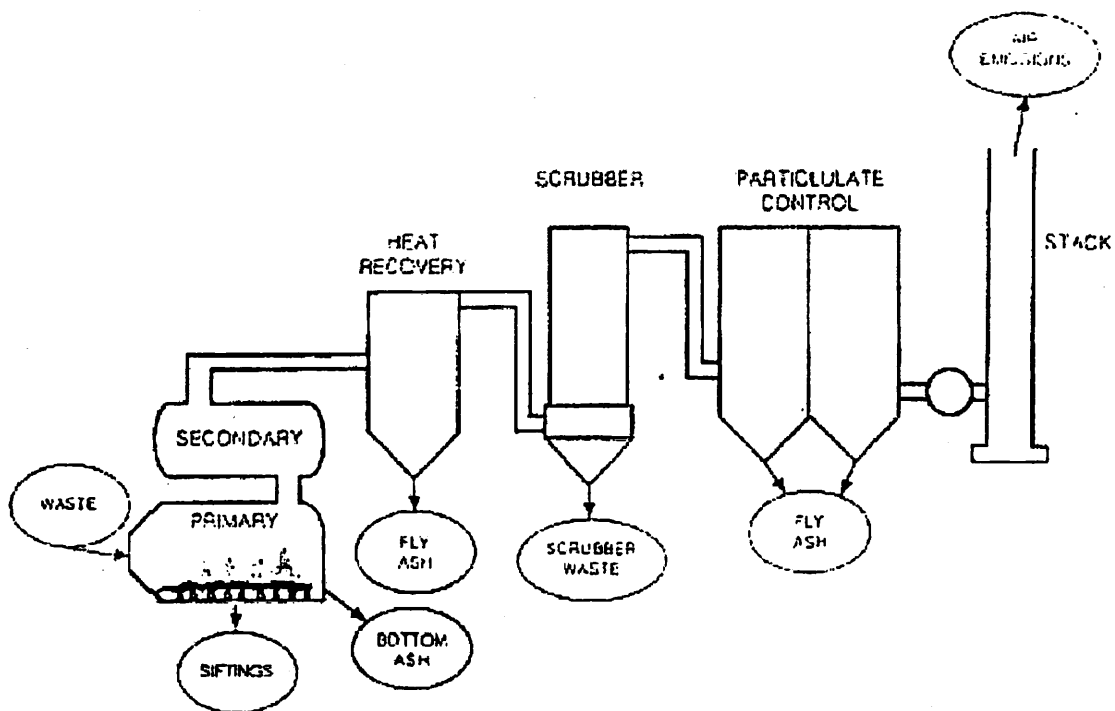


Fig. 1-2 Typical incineration effluents which may contain metals<sup>12)</sup>

Table 1-1 Content of metal element in bottom ash of municipal waste<sup>12)</sup>

焼却灰 : Si>Ca>Al>Fe>K>Na>Ti>Cl>Zn>Cu>Mn>Pb>F>Cr>Ni

飛 灰 : Ca>Si>Cl>Al>K>Na>Mg>Fe>Ti>Zn>Pb>F>Mn>Cu>Cr

焼却+飛灰 : Si>Ca>Al>Fe>K>Na>Cl>Ti>Mg>Zn>Pb>Cu>Mn>F>Cr

元素	残渣中の金属濃度		ごみ100t当たり発生焼却残渣の金属含有量				
	焼却灰 [g/t]	飛 灰 [g/t]	焼却灰 13.4t [kg/ごみ100t]	13.4t %	飛 灰 2.6t [kg/ごみ100t]	2.6t %	合 計 16.0t [kg/ごみ100t]
Si	174,000	107,000	2,330	89	278	11	2,610
Ca	140,000	115,000	1,880	86	299	14	2,180
Al	75,000	74,000	1,005	84	192	16	1,200
Fe	50,700	13,500	679	95	35.1	5	714
K	20,400	68,900	273	60	179	40	452
Na	20,400	53,500	273	66	139	34	412
Cl	5,100	77,800	68	25	202	75	270
Ti	8,700	12,100	117	79	31.5	21	148
Mg	—	23,000	—	—	59.8	—	(59.8)
Zn	1,130	12,700	15.1	31	33.0	69	48.1
Pb	500	2,790	6.7	48	7.3	52	14.0
Cu	909	477	12.2	91	1.2	9	13.4
Mn	597	610	8.0	83	1.6	17	9.6
F	140	870	1.9	45	2.3	55	4.2
Cr	128	190	1.7	77	0.49	23	2.2
Cd	3.8	140	0.051	12	0.36	88	0.41
Ni	26.9	—	0.36	—	—	—	(0.36)
As	4.6	18	0.062	57	0.047	43	0.11
Hg	0.03	2.91	0.0004	5	0.008	95	0.008

\*各元素の焼却灰と飛灰への分配率

### (1) 重金属類の挙動に及ぼす塩素の影響

金属元素の揮発性に大きな影響を及ぼすのが蒸気圧である。また、金属結晶、塩化物、酸化物などの化学形態によってその蒸気圧は大きく異なる<sup>14)</sup>。Fig. 1-3ではZn, Pb, Cdの金属、酸化物、塩化物での蒸気圧を示す。この結果より、塩化物が比較的高い蒸気圧を持つことがわかる。塩素が共存して塩化物になると、大半の元素は金属単独の場合に比べて揮発しやすくなるため、金属を排ガス側移行させる手法を塩化揮発法と呼び、すでに実用化もされている<sup>16)</sup>。重金属類の挙動を予測する熱力学平衡計算(詳細については後述)を利用し、Iddiら<sup>15)</sup>は、塩素や硫黄が排ガス中の金属元素に及ぼす影響について検討している。それによると、塩素濃度が高ければ高いほど、微量金属はガス側へ移行しやすいが、アルカリ金属の存在によりその効果は弱められることも明らかにされている。また、実験により排ガス中の硫黄の存在は金属元素の凝縮を促進することも知られている。Chrisら<sup>17)</sup>は、Cl<sub>2</sub>とCaCl<sub>2</sub>を添加した場合を検討しており、基本的にCl<sub>2</sub>の方が金属の揮発性を高めるが、Pb, Cd, Zn, Cuに関してはCaCl<sub>2</sub>を用いたほうが揮発性を高めることがわかった。G. Trouveら<sup>18)</sup>もカーシュレッダーダストを用いた燃焼実

験において、塩素が重金属類の揮発に最も影響を及ぼす因子であるとまとめている。

塩素や硫黄以外にも、Masakiら<sup>19)</sup>は下水汚泥を用いた熔融実験により、汚泥中の塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) の上昇に伴い、リンの揮発が抑えられることに伴い Cd, Pb, Zn, Cu 等の金属類の揮発が促進されることを実験的に調べている。

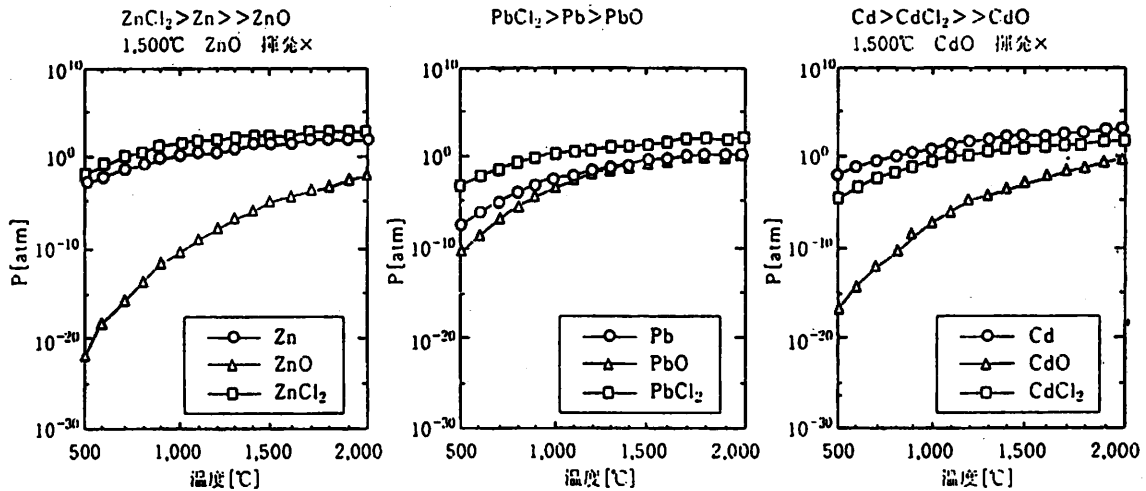


Fig. 1-3 Vapor pressure of metal, oxide, and chlorine of Zn, Pb, and Cd<sup>15)</sup>

## (2)酸化・還元雰囲気における重金属類の挙動への影響

熱処理雰囲気は重金属類の揮発量に影響を及ぼすといわれている。Ryoら<sup>20)</sup>は RDF (Refused derived fuel) と SD (car shredder dust) の二種類の焼却灰に関して、酸化・還元雰囲気下での熔融実験を行った。その結果、SD 焼却灰に関しては雰囲気による影響はあまり見られなかったが、RDF 焼却灰に関して、還元雰囲気下において重金属類の揮発量が増加することが確認された (Fig. 1-2-4, Fig. 1-2-5 参照)。その後、廃棄物中のリンが重金属類と結びつくことにより、重金属類が揮発しないという現象が起きていることについても調べた。長田ら<sup>23)</sup>も、熱力学平衡計算により、還元雰囲気下における Pb の揮発量の増加を確認している。また、Yi-chin ら<sup>21)</sup>は  $\text{CO}/\text{CO}_2$  比を用いて酸化・還元雰囲気を定義した上で、下水汚泥の熔融により、還元雰囲気での熔融残渣中重金属類の存在割合が低くなるという結果を導いている。

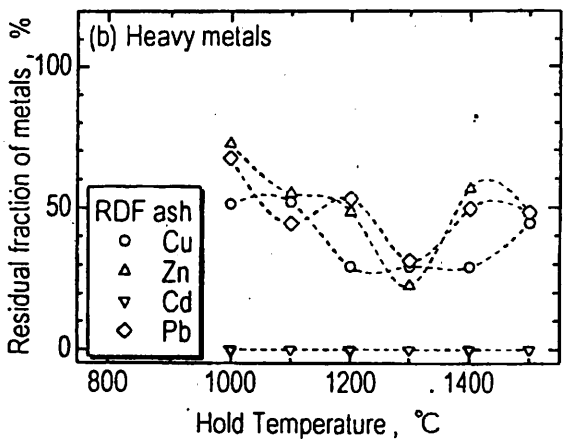
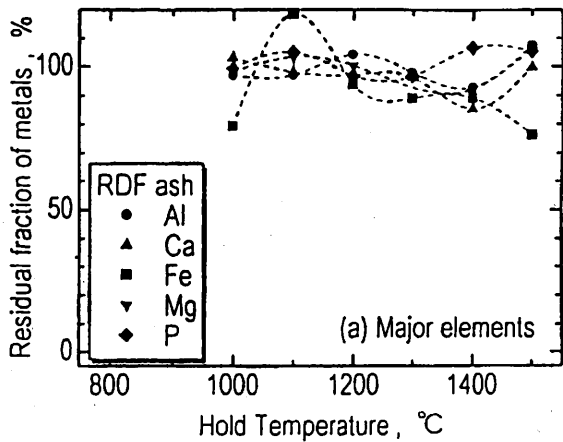


Fig. 1-4 Residual fraction of (a) major elements and (b) heavy metals in RDF ash under oxidizing conditions<sup>8)</sup>

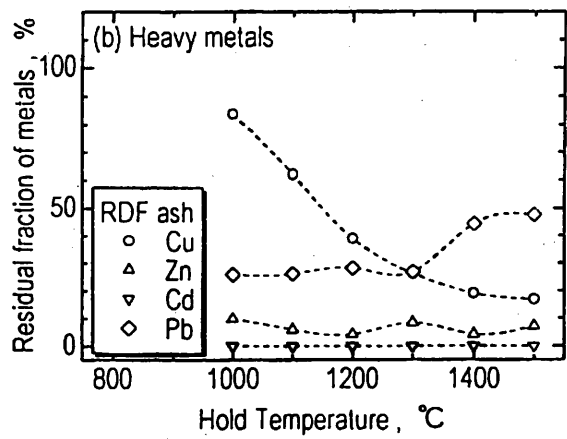
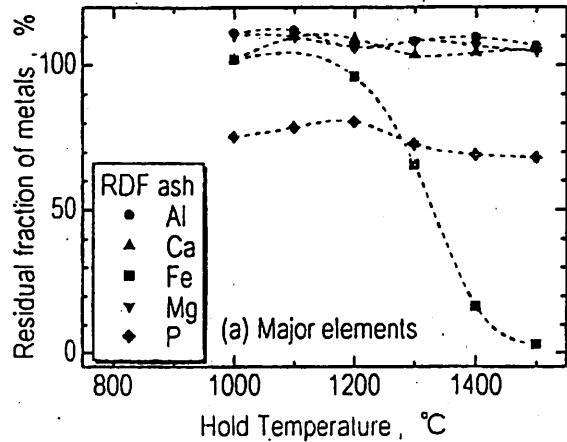


Fig. 1-5 Residual fraction of (a) major elements and (b) heavy metals in RDF ash under reducing conditions<sup>8)</sup>

### 1.2.3 排ガス中重金属類の挙動メカニズムに関する既往の研究

排ガス中重金属類の挙動メカニズムは Fig.1-6 で表せる<sup>22)</sup>。熱処理前の廃棄物は様々な形態（液体・固体）をとっており、熱処理操作中は炉内雰囲気（温度、滞留時間、雰囲気）の影響を受けながら、廃棄物は揮発成分と灰分に分かれることになる。この時、様々な化学反応がおこっているものと予測される。また、炉内気流によって粒子が飛散する巻き込み現象によって発生する固体成分と排ガスへ移行した揮発成分は、化学反応によって生じた反応性のガス（HCl, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>）、煙道中の雰囲気（温度およびその勾配、滞留時間等）の影響を受けながら煙道を通れる。揮発成分は最終的に、無核凝縮や核を伴う有核凝縮によって気相から固相へ移行する。また、凝集などによって粒子の成長も起こる。

挙動に影響を及ぼす因子は多いため、細かいメカニズムの定量的な評価のために、排ガス中重金属類の挙動は熱力学平衡計算を用いた予測、反応速度論を導入した計算、エ

アロゾル力学等の知識が導入されている。長田ら<sup>22)</sup>は熱力学モデルに基づくシミュレーションにより、低沸点重金属類の挙動を解析し、その妥当性をコークスベッド式焼却残渣熔融炉の実証試験結果と比較し、検討を行っている。その結果、酸素分圧などの熔融処理条件が低沸点重金属類の挙動に影響が大きいことを明らかにし、熱力学シミュレーションを用いて Pb の挙動に着目しながら詳細な検討を行っている。O. E. Kashirenov<sup>15)</sup>は巨視的な金属蒸気の化学反応は“macro kinetics”，つまり「工業反応速度論」によって解明できると述べ、反応の初期段階での動力的挙動、拡散および気相-気相と気相-表面間での熱輸送を考慮に入れた計算により、反応域の機構や凝集粒子の粒径分布はおおよそ“kinetics of product vapor formation”により決定されると結論付けた。

このように平衡計算では反応に必要な時間は無限大とされるため、反応速度論を考慮した検討、核生成や凝縮等物理的な現象に必要とされる速度の検討が必要とされている。反応速度論においては、反応装置の設計や制御においても重要なことであり、各反応機構において反応モデルを組み立て、これを実験的に確認することが望ましいとされている。Arthur Fontijnら<sup>28)</sup>はCrのHCl, N<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>との反応において、高温高速反応装置 HTFFR(High-Temperature Fast-Flow Reactor)と金属高温場光学技術 Metals-HTP (Metals High-Temperature Photochemistry)を用いて、高温場でのCrに対する反応速度定数データの構築に寄与している。また、Arthur Fontijnら<sup>29)</sup>はAlについても同様の検討を行っている。

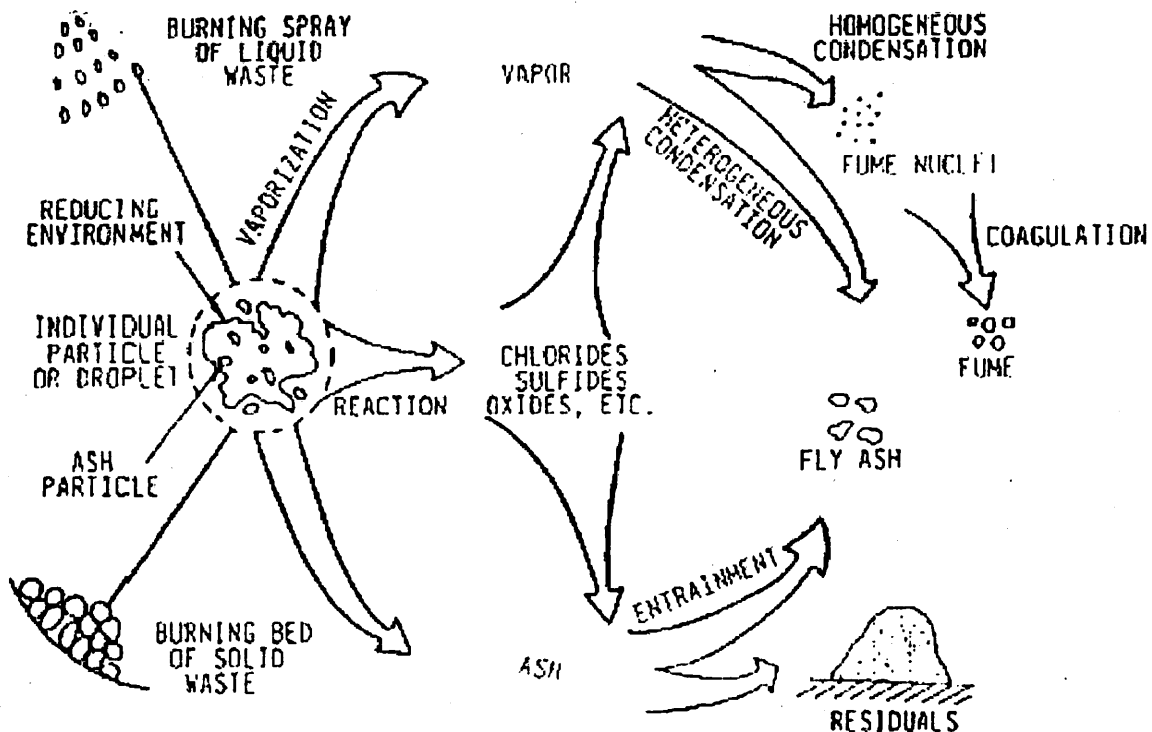


Fig.1-2-6 The behavior of metals in combustion devices<sup>22)</sup>



### 1.2.4 排ガス中重金属類の捕集に関する既往の研究

重金属類を多く含有した廃棄物を熱処理することにより、低沸点重金属類は排ガス側へ移行する<sup>23)</sup>。そのため、排ガス中重金属類がダイオキシン発生の触媒となる可能性や重金属自身の有毒性により、大気への放出を防ぐ必要があるため、吸着剤等を用いた重金属類の捕集性に関する研究が多くなされている。Fig. 1-7に揮発した金属が吸着剤に捕捉されるメカニズムを示す。エアロゾルの生成と成長には様々な因子が複雑に絡み合っていることがわかる。化学反応、凝縮(有核凝縮と無核凝縮)、凝集などが代表的な因子といわれている<sup>23)</sup>。吸着剤を用いた捕集には化学反応および吸着剤への凝縮効果が期待されており、金属粒子の粒径がサブミクロンオーダーである<sup>24)</sup>ことから集塵装置等への導入も考えた場合に、吸着剤を用いた粒径分布のコントロールは有効であると考えられる。吸着剤として注目されているのはアルミノ珪酸塩、ボーキサイト、高陵石や消石灰等である。Markら<sup>25)</sup>はPbとCdに関して、高陵石とボーキサイトを吸着剤として利用した場合の効果について調べた。その結果、両吸着剤ともにPbへの効果は高かったが、Cdに関しては高陵石の効果は低いことがわかった。

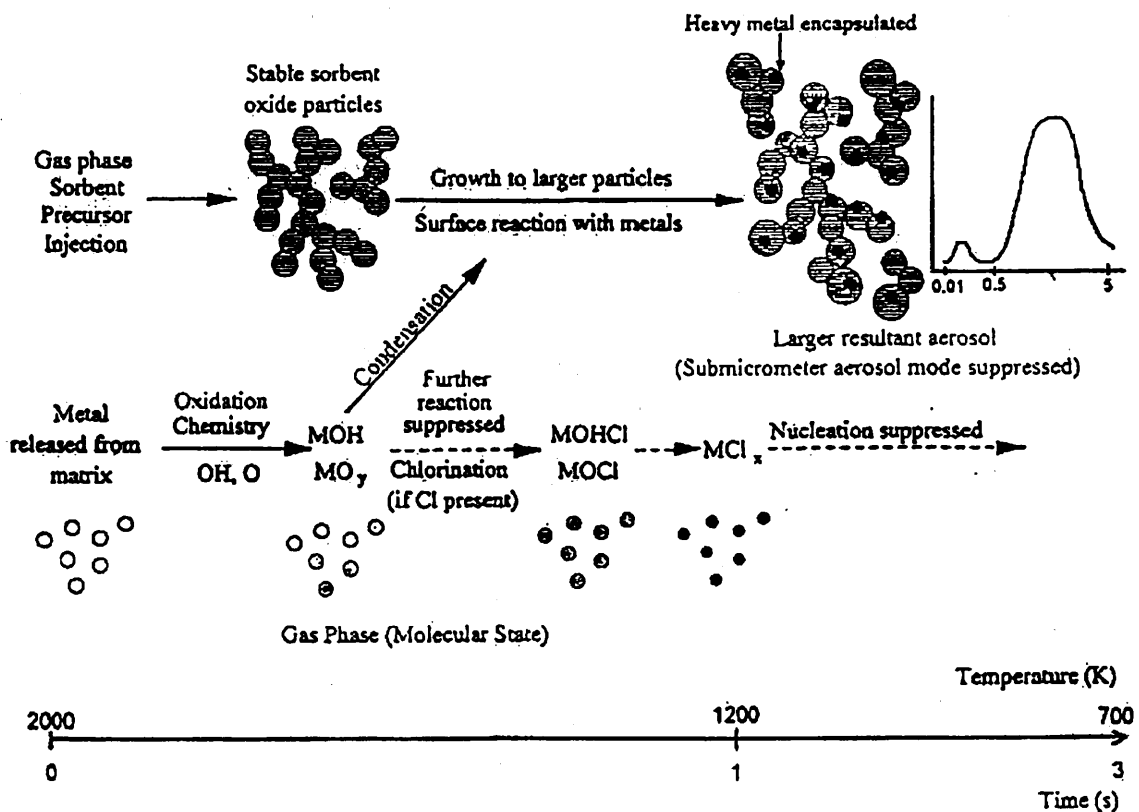


Fig. 1-7 Mechanistic description of sorbent-metal interactions in the combustor<sup>23)</sup>

また Mark ら<sup>25)</sup>は、吸着された Pb および Cd 成分の水溶性、非水溶性の割合を調べた上で、水溶性成分の吸着は（金属の）塩化物が吸着剤の空隙に物理的凝縮（Kelvin 効果）によって捕捉されたものであると述べている (Fig. 1-2-8 参照)。

William ら<sup>15)</sup>は高陵石、ボーキサイトだけでなく消石灰にも着目し、Pb, Cd, Ni の 3 種類の金属に対する吸着剤としての効果を Cl が存在する場合としない場合の雰囲気下での実験を行った。その結果、ボーキサイトは Cd に対して非常に高い効果を示すが、Cl の存在下では高陵石においても、金属の吸着効果が低下することがわかった。しかしながら、Cl の存在により消石灰への Cd の吸着率が多少促進される現象や、Ni の揮発率を高め、結果的に吸着効果も高める等の効果も明らかにされている。M. Uberoi ら<sup>26)</sup>は金属だけでなくアルカリ成分に対しても、高陵石、ボーキサイト等の吸着除去が有効であることわかっている。

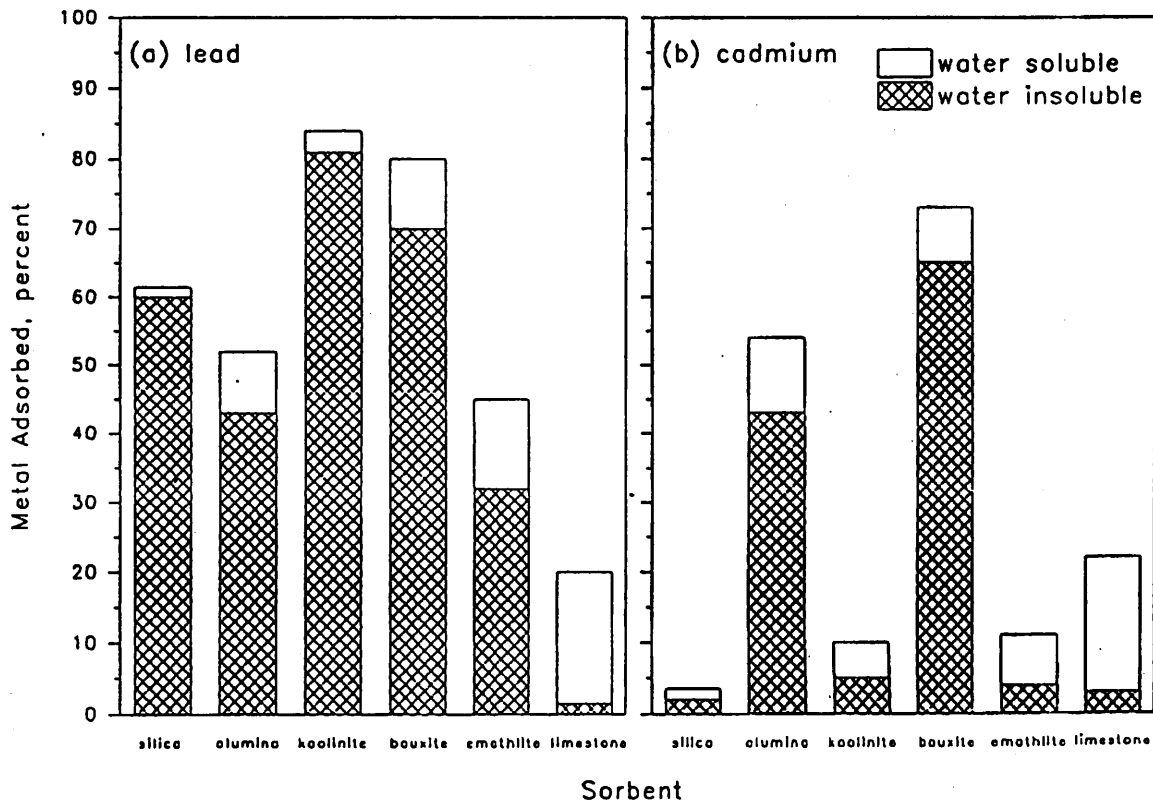


Fig. 1-8 Thermo-gravimetric reactor results: capture of (a) lead and (b) cadmium by sorbents<sup>25)</sup>

### 1.3 本研究の目的

廃棄物処理の究極の目標は、廃棄物のすべてを3Rで回収し再利用することである。余計なエネルギーを使わず、有害なものも出さなければ人にも環境にも悪影響を及ぼす心配がなくなる。現状ではまだ先の目標であるため、燃焼による人及び環境により少ない悪影響ですむよう燃焼条件を検討する必要がある。

先に述べたように産業廃棄物は種々雑多であり、汚泥や廃プラや木くずなどの可燃物とがれき類や建設混合廃棄物などの不燃物が混合している。中間処理である熱処理では可燃物と不燃物が適当に混合されたまま燃焼されている。これらの混合状態と排ガスの関係を把握することにより、排ガス組成及び排ガス中の粒子の改善につながると予想される。そのため、本研究の目的は可燃物と不燃物の混合比を変化させ、混合比と燃焼排ガスの関係を把握することである。燃焼排ガスとして検討する項目は排ガス量(CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)およびナノ粒子を含めた粒子径別の粒子濃度および、粒子中のPAHs濃度である。

廃棄物の充填・混合状態を操作し、乾燥・揮発・分解・燃焼および汚染物質の発生データを一度に検討できる装置はまだないため、ここでは燃焼過程と汚染物質の発生を検討できる固体燃焼シミュレーター実験装置の開発が必要である。

また、排ガス中重金属類の挙動は成分、温度、濃度、圧力等の様々な条件によって左右されるため複雑な系をなしており、既往の研究においても、排ガス温度や滞留時間の厳密な制御下での状態把握には至っていない。また、反応速度論、核生成や凝縮等の物理的現象を考慮した解析もさらに必要とされている。排ガス側へ移行した重金属類は、除去と資源化を目的に、捕集に関する研究も既にいくつかなされているが、吸着剤を用いた捕集方法が主であり、この方法ではダスト濃度の増加に伴う、集塵機等の圧力損失の増加などが懸念される。

本研究では、与えられた廃棄物を適切に処理するための条件を簡便に提供できる道具、すなわち廃棄物熱処理シミュレーターの開発とこれを運用した廃棄物処理炉の最適運転の実現を目的として以下のことを行った。

1. 固定床燃焼下での廃棄物ガス化燃焼特性の把握
2. 管壁付着物解析による排ガス中重金属類の存在状態の検討
3. パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態
4. 熱処理排ガス中重金属類の成分分離の基礎的検討
5. 多段フィルター分離装置を用いた重金属類の成分分離可能性の検討

## 引用文献

- 1) 環境省HP : [http://www.env.go.jp/press/file\\_view.php?serial=10772&hou\\_id=9273](http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=10772&hou_id=9273)
- 2) Addink,R.,and Olie,K.,*Environ.Sci.Technol.* 29,1425-1435(1995)
- 3) 橋本 隆史:天然ゴムスモークシート製造時に発生する大気汚染物質の特性と周辺環境への影響, 金沢大学学士学位論文(2005)
- 4) 細川英明, 佐久間久徳, 岡島敏, 高温燃焼ガス気流中での固体廃棄物燃料の燃焼特性の解明に関する研究, 日本機械学会北陸信越支部第40期総会・講演会論文集, pp.63-64(2003)
- 5) 田中竜哉, 高山靖宏, 岡島明子, 風丘邦英, 岡島敏, 高温空気中における固体廃棄物燃料の燃焼特性に及ぼす燃料水分の影響, 日本機械学会北陸信越支部第40期総会・講演会論文集, pp.67-68(2003)
- 6) Y.B. Yang, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds, *Fuel*, 83, pp.1553-1562(2004)
- 7) Y.B. Yang, H. Yamauchi, V. Nasserzadeh, J. Swithenbank, Effects of fuel devolatilisation on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in a packed bed, *Fuel*, 82, pp.2205-2221 (2003)
- 8) 山口明浩, 劉大偉, ごみ層燃焼モデルを用いたごみ焼却炉内燃焼解析, 日本機械学会第12回環境工学総合シンポジウム2002講演論文集, pp.300-302(2002)
- 9) 須鎗護, 西村真, 秋山勝哉, 燃焼シミュレーション技術で環境保全に貢献する, R&D 神戸製鋼技報, 51, 3, pp.64-68(2001)
- 10) Jun Han et al., Partition of Heavy and Alkali Metals during Sewage Sludge Incineration, *Energy & Fuels* 20, pp.583-590 (2006)
- 11) G. Grimmer et al., Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-derivatives to the carcinogenic impact of diesel engine exhaust condensate evaluated by implantation into the lungs of rats, *Cancer Letters*, 37, 2, pp. 173-180(1987)
- 12) Robert G. Barton, W. D. Clark, and W. R. Seeker, Fate of Metals in Waste Combustion Systems, *Combustion Science and Technology*, 74, pp. 328-342, 1990
- 13) 中原啓介(第8講), 「飛灰対策」, NTS(1998)
- 14) 泉川千秋(第9講), 「飛灰対策」, NTS(1998)
- 15) Iddi S. N. Mkilaha, Hong Yao, Ichiro Naruse, Thermodynamic analysis of the role of the chlorine and sulfur environments during combustion, *J Mater Cycles Waste Management*, 4, pp. 143-149, 2002
- 16) Chris C. Y. Chan, Donald W. Kirk, Behaviour of metals under the conditions of

- MSW incineration fly ash with chlorinating agents, *Journal of Hazardous Materials*, B64, pp. 75-89, 1999
- 17) G. Trouve, A. Kauffmann, L. Delfosse, Comparative thermodynamic and experimental study of some heavy metal behaviours during, *Waste Management*, 18, pp. 301-307, 1998
  - 18) Masaki Takaoka, Nobuo Takeda, and Satoshi Miura, THE BEHAVIOUR OF HEAVY METALS AND PHOSPHOROUS IN AN ASH MELTING PROCESS, *Water Science Technology*, 36, pp. 275-282, 1997
  - 19) Ryo Yoshiie, Makoto Nishimura, Hiroshi Moritomi, Influence of ash composition on the heavy metal emissions in ash melting process, *Fuel*, 81, pp. 1335-1340, 2002
  - 20) Yi-chin Huang, Kung-cheh Li, Effect of reducing conditions on sludge melting process, *Chemosphere*, 50, pp. 1063-1068, 2003
  - 21) C. C. Lee, A Model Analysis of Metal Partitioning, *JAPCA*, 38, pp. 941-945, 1988
  - 22) 長田昭一, 長田守弘, 古角雅行, 徳田昌則, 熔融熱処理過程における低沸点重金属類の挙動に関する熱力学的考察, *廃棄物学会論文誌*, 15, pp. 353-362, 2004
  - 23) Pratim Biswas, Chang Yu Wu, Control of Toxic Metal Emissions from Combustors Using Sorbents: A Review, *Journal of Air. & Waste Management Association*, 48, pp. 121, 1997
  - 24) Esko I. Kauppinen and Tuomo A. Pakkanen, Coal Combustion Aerosols: A Field Study, *Environmental Science & Technology*, 1990, 24, pp. 1811-1818
  - 25) Mark V. Scotto, Mohit Uberoi, Thomas W. Peterson, Farhang Shadman, Jost O.L. Wendt, Metal capture by sorbents in combustion processes, *Fuel Processing Technology*, 1994, 39, pp. 357-372
  - 26) M. Uberoi, W.A. Punjak and F. Shadman, THE KINETICS AND MECHANISM OF ALKALI REMOVAL FROM FLUE GASES BY SOLID, *Progress in Energy Combustion Science*, 1990, 16, pp. 205-211
  - 27) O. E. Kashireninov, Competition Between Homogeneous and Heterogeneous Reactions, *Gas-Phase Metal Reactions*, pp. 621-642, 1992
  - 28) Arthur Fontijn, Alan S. Blue, A.S. Narayan, and P. N. Bajaj, Gas-Phase Oxidation Kinetics of Toxic Metals at Incineration Temperatures. The Reactions of Chromium Atoms with HCl, N<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>, *Combustion Science and Technology*, 101, pp. 59-73, 1994
  - 29) Arthur Fontijn, Spectrometric measurements of the kinetics of individual atom and radical reactions in the 300-1900 K temperature range, *Spectrochimica Acta.*, 43B, pp. 1075-1085, 1988
  - 30) P. T. Williams and J. Evans, Interaction of Cadmium and Flyash Sorbents in an

Experimental Waste Incineration Furnace—Flue Gas System, 79, B6, pp.  
357-364(2001)

## 2. 固定床燃焼下での廃棄物ガス化燃焼特性の把握

### 2.1 充填層型廃棄物焼却シミュレーターの製作

#### 2.1.1 シミュレーター製作の概要

実験装置全体の概略図を Fig.2-1-1 に、燃焼炉の概略図を Fig.2-1-2 に、希釈トンネルの設計図を Fig.2-1-3 にそれぞれ示す。燃焼状態を把握するために熱電対及び流量計、ガス組成を測定するために前処理ユニット及びガス分析計、排ガスに含まれる粒子を分級捕集するためのナノ粒子サンプラー、Fig.2-1-3 で示す希釈トンネルで構成されている。

石英管ガラスを垂直に電気炉に設置し、実験試料は適当な高さでステンレスメッシュを用いて支持する。燃焼状態を把握するため、熱電対を実験試料中央の下方から 5, 15mm の位置に挿し、コンピューターにより温度の時間変化を測定する。熱電対は CHINO の K 熱電対(SUS310S)であり、シース材質で外形は 4mm である。前処理ユニットとは、ツインポンプ構造となっており、2L/min 吸引し、ガス分析計が正確に測定できる流量の 0.5L/min を供給する。前処理ユニットでは、ガス分析計保護と測定のために 40℃で湿度 100%以下になるように水分を除去している。ガス分析計では NO, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> の 5 成分を 5 秒間隔で連続測定する。測定可能な範囲は、NO が 1000ppm, SO<sub>2</sub> が 1000ppm, CO が 5000ppm までであり、CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> は百分率(%)で表される。乾式流量計では希釈後の排ガスの流量を測定する。

排ガス中の水分の多い模擬廃棄物では、水分の影響を最小限に抑えるため、排ガスを希釈トンネルを用いて窒素(N<sub>2</sub>)で希釈し、ナノ粒子サンプラー、ガス分析計および乾式流量計に分岐させる。ナノ粒子サンプラーに流す流量は吸引ポンプを用いて 40L/min とする。ナノ粒子サンプラーは、Otani らが開発した慣性フィルター<sup>1)</sup>を 4 段のカスケードインパクトに組み込み、ナノ粒子を分離捕集することを可能にした粒子分級捕集装置である。上段から 3 段のインパクトステージ (PM10, PM10-2.5, PM2.5-1.0), ナノ粒子分級用慣性フィルタステージ (PM1.0-0.05), 及びバックアップフィルタステージ (PM0.05) の合計 5 段で構成されている。直径 4 mm, 長さ 8 mm の円形ノズル中に平均径約 8 μm の SUS 繊維を充填したフィルタ (充填率 0.0065) を慣性フィルターとして用いた (50%分離径 50 nm)。

- ①ポンプ HIBLOW AIR PUMP SPP-60GJ-L
- ②ニードルバルブ
- ③マスフローコントローラ KOFLOC CR-300
- ④希釈トンネル 装置図 Fig.2-1-3
- ⑤流量計 KOFLOC 最大測定可能流量 50L/min
- ⑥ナノ粒子サンプラー KANOMAX
- ⑦ポンプ K4822FCD3718
- ⑧フィルター PALLFLEX 直径 47mm
- ⑨前処理ユニット 堀場 PS-200
- ⑩ガス分析計 堀場 PG-250
- ⑪乾式流量計 シナガワ DC-2

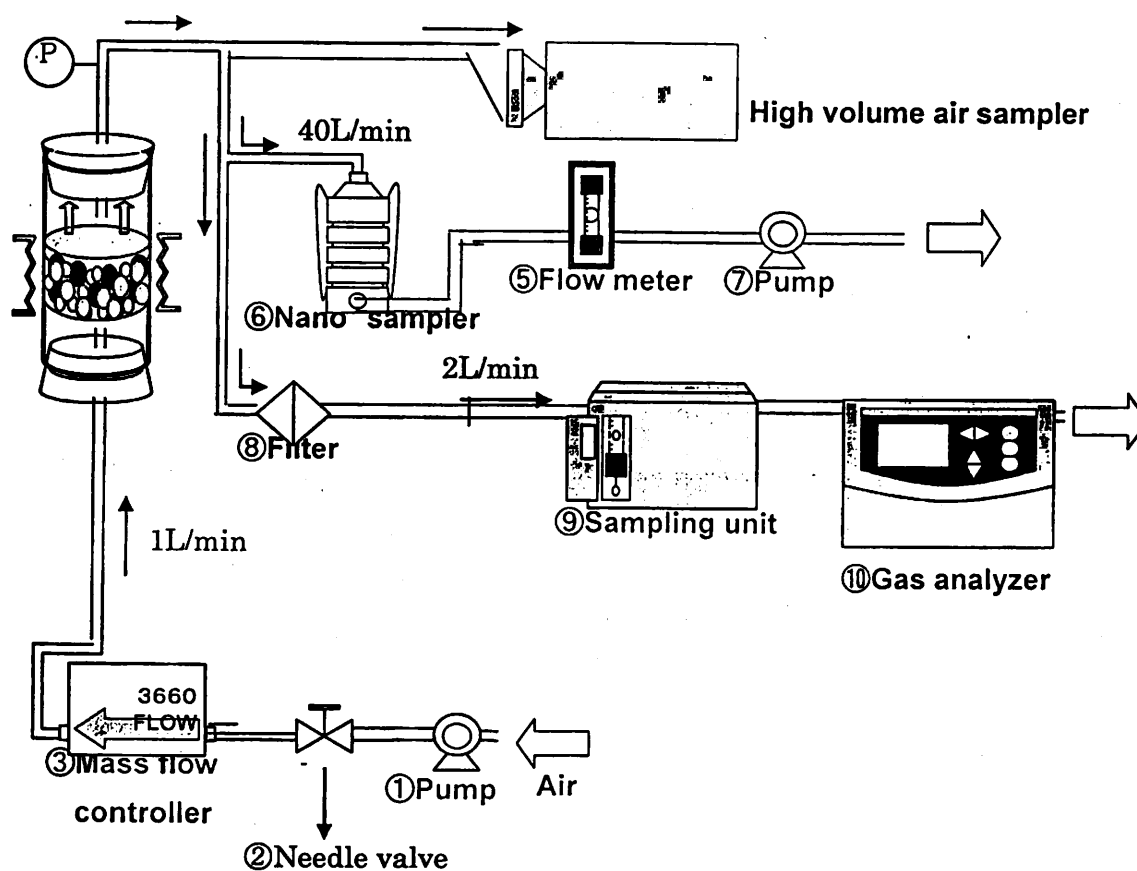


Fig.2-1-1(b) 実験装置全体の概略図 (低水分廃棄物熱処理実験用)



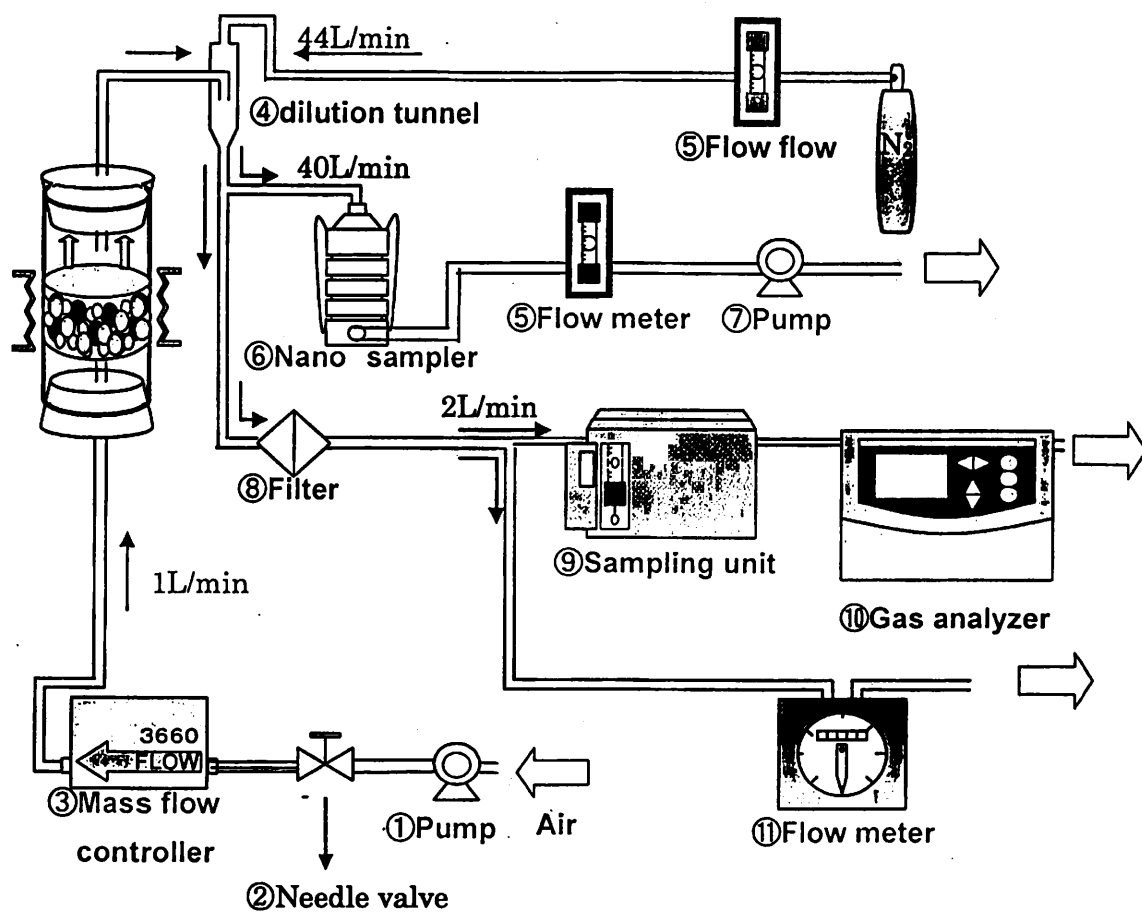


Fig.2-1-1(a) 実験装置全体の概略図 (高水分排ガス測定用)

- ⑬シリコン栓 17号 上径φ49(下径φ43)×高さ42mm
- ⑭石英ガラス管 外形50×内径40×長さ500mm
- ⑮ステンレス網 直径45mm
- ⑯管状炉 いすゞ EPKR-17K 内径50×長さ300mm
- ⑰熱電対 CHINO SUS310S

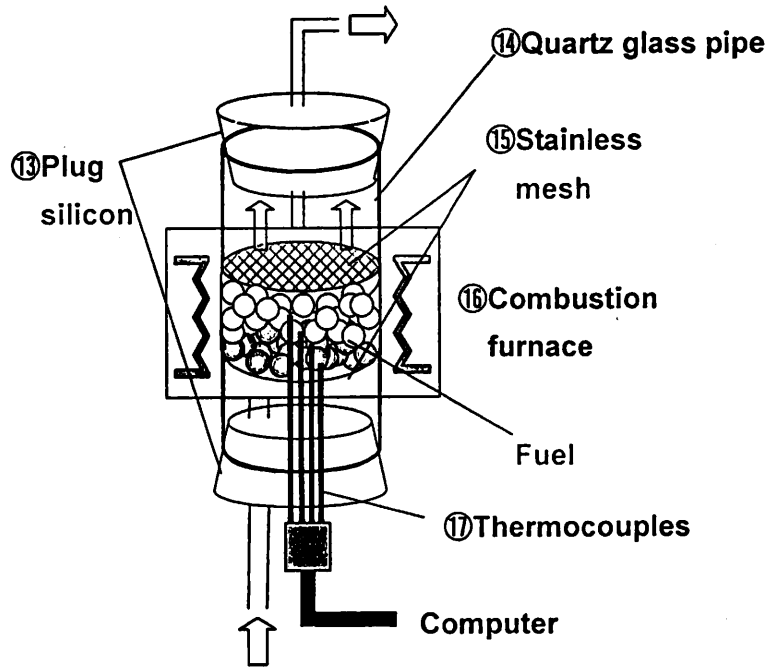


Fig.2-1-2 燃烧炉の概略図

### 2.1.2 排ガス希釈装置の設計・製作

廃棄物燃焼排ガス中の成分を正確に把握するためには、粒子状・ガス状成分を正しく分離し、捕集する必要がある。廃棄物燃焼排ガス中には粒子のみならず、大量の水分を含むため、そのままでは安定した測定が困難であったため、廃棄物燃焼炉に接続して使用するための希釈装置を設計・製作した。希釈装置はディーゼル排ガス粒子の測定では必須の部品であり、エジェクタ、拡散チューブ、希釈トンネルなど様々な形態のものが利用されているが、体系的な設計技術はほとんど明らかにされていない。また、大倍率の希釈には希釈装置を直列に接続する必要があるが、希釈装置の種類により粒子の状態が必ずしも維持できるとは限らないため、慎重に設計する必要がある。

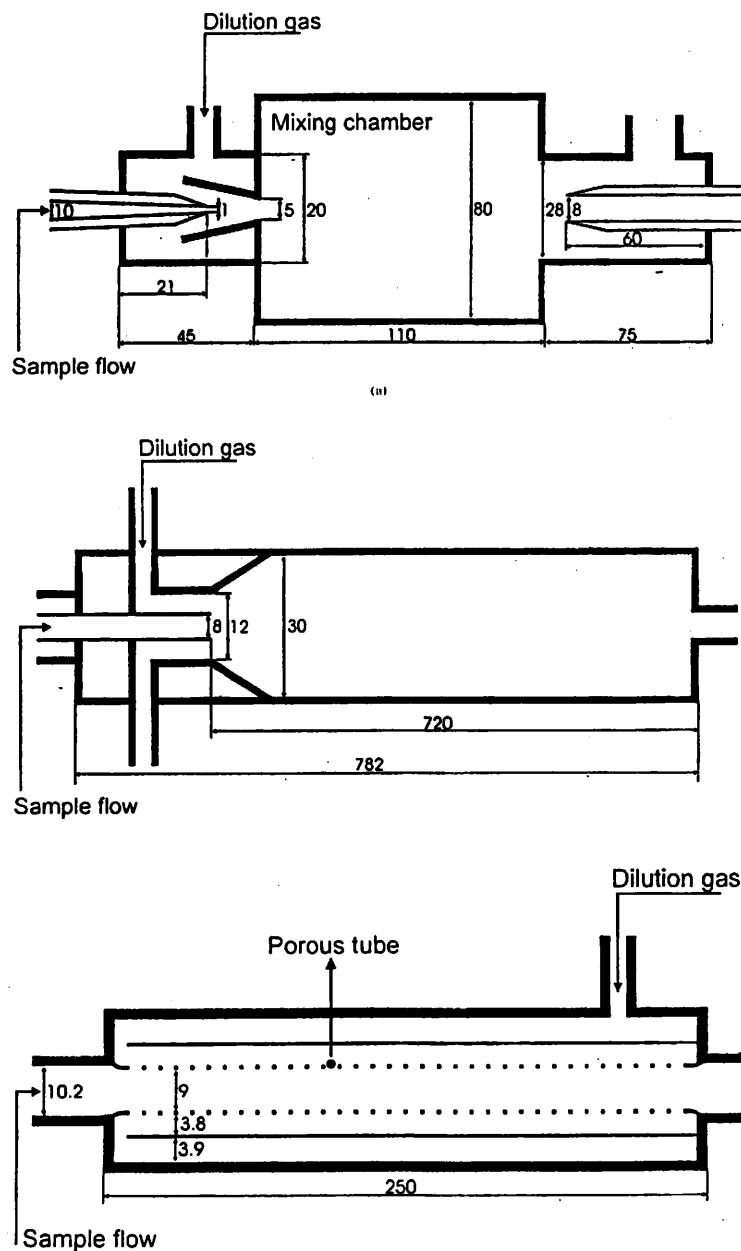


Fig.2-1-3 Lyyränen らが検討した 3 種類のガス希釈装置<sup>3)</sup>

Lyyranen ら<sup>3)</sup>は3種類の希釈装置でディーゼル排ガス粒子の粒子濃度および粒子径分布を測定し、希釈形態が粒子の性状変化におよぼす影響を検討した。希釈方法により粒子性状は変化するが、実際の排気ダクトおよび大気放出後の反応によっても粒子の性状は変化するため、目的によって使い分けることが適切との指針を示している。本研究では、後の拡張性も考慮しつつも汎用的に使える希釈トンネルを採用し、Lyyranen らの報告を参考に以下の指針で設計を行った。

1. 現在使用しているナノ粒子サンプラー40L/min, ガス分析計 2L/min を確保し、余剰流量の測定が可能な流量を確保する。排ガス流量は燃焼状態によって変化するため、余剰流量の測定から希釈前濃度を推算する。
2. 排ガス中の水分が飽和水蒸気圧未満となり、ナノ粒子サンプラー内部で凝縮しない水分濃度まで希釈する。
3. ガス分析計の測定可能な各種ガス分析計の測定可能範囲の濃度になる。とりわけ、一酸化炭素濃度は希釈なしでは測定可能上限の 5000ppm 以上となることがあるため、必ず 5000ppm 以下になるように希釈する。
4. ナノ粒子サンプラーの各捕集段の捕集粒子量が、分析可能量を保持するように流量を分配できるよう試料量を設定する。
5. 十分な希釈が行われるよう、既往の文献を参考に必要な Re 数を確保する。また、滞留時間も既往の文献から概算し、必要な長さを計算する。

必要な希釈倍率を求めるため、予備燃焼実験を行い、粒子捕集部にシリカゲルを充填したガス洗浄びんで置換し、捕集された水分の全量を排ガス中水分量として測定した。結果から必要な希釈条件を供給空気量を基準とした排ガス希釈倍率を 45 倍（排ガスを 1 L/min : 希釈窒素ガス 44L/min）とし、設計を行った。材料はオリフィス部分はアクリル製、残りはステンレス鋼 (SUS304) であり、ステンとアクリルの間には空気が漏れないようにゴムパッキンを挿入した。

設計のため、文献から必要なレイノルズ数として 3000 以上になるように設計した(本実験でのレイノルズ数は 3850 以上になる。) また、オリフィスの傾斜角度は希釈トンネルに関する論文<sup>9)</sup>より 37 度とした。十分な混合距離を確保するため、乱流の助走距離に関する論文<sup>2)</sup>の Richman et al. による乱流になるための必要助走距離 50D(D:直径)より 800mm 以上とした。結果として設計された希釈装置の図を Fig. 2-1-4 に示す。

$$\text{レイノルズ数} : \text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu}$$

$$\mu = 1.228 \times 10^{-15} T^3 - 8.961 \times 10^{-12} T^2 + 4.174 \times 10^{-8} T + 7.110 \times 10^{-6}$$

Re:レイノルズ数  $v$ :流速  $D$ :管径  $\mu$ :粘性係数  $T$ :絶対温度  
本実験でのレイノルズ数 3850

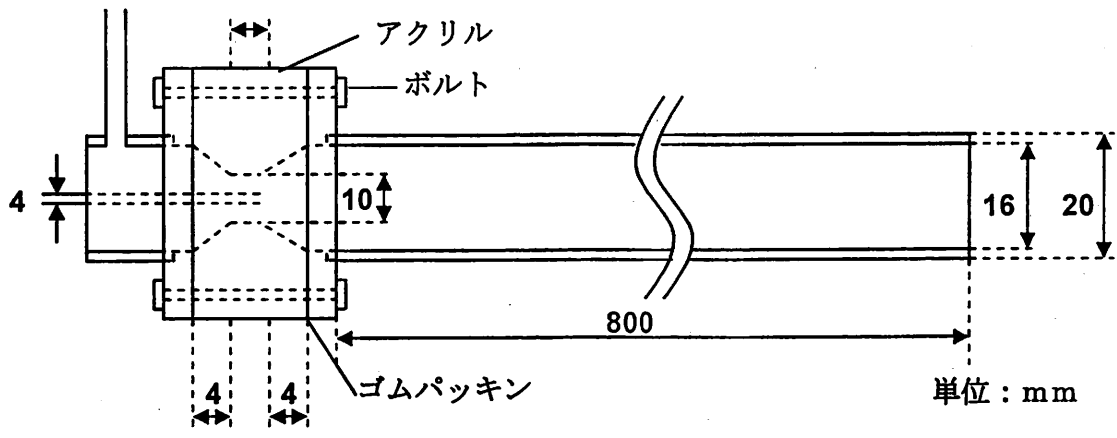


Fig.2-1-4 希釈トンネルの概略図

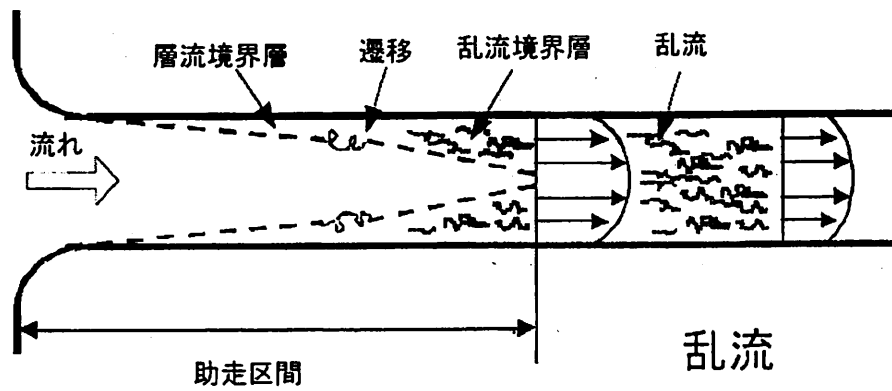


Fig.2-1-5 助走区間の概念<sup>2)</sup>

Table 2-1-1. 管内流れの助走区間の距離<sup>2)</sup>

層流	
Boussinesq (理論, 1891)	$0.065\text{Re} \cdot D$
Shiller (理論, 1922)	$0.029\text{Re} \cdot D$
McComas (理論, 1967)	$0.0260\text{Re} \cdot D$
Bender (理論, 1969)	$0.0566\text{Re} \cdot D$
乱流	
Nikurads (実験)	$(25-40) D$
Kristen (実験, 1927)	$(50-100) D$
Latzko (理論, 1921)	$0.693\text{Re}^{1/4} \cdot D$
Boutus, Brighton (理論, 1968)	$(14.25 \log_{10}\text{Re} - 46.0) D$
Richman, Azad (理論, 実験, 1973)	$50D$

## 2.2 低水分木質廃棄物と不燃物粒子の混合燃焼からの排ガス成分特性

### 2.2.1 実験方法

石英ガラス管が垂直になるように電気炉を設置する。フィルター付きのポンプから空気を送り込み、流量計で空気流量を調整して不燃栓に通した管から石英ガラス管に注入する。石英ガラス管内には底部にステンレスメッシュがあり、層状に充填した廃棄物を支持している。石英ガラス管の上部にはステンレス製のフィルタホルダを設置し、流入させたときと同じ流量をろ過吸引する。燃焼後に発生するガスをハイボリュームエアサンプラーとナノ粒子サンプラーで捕集し PAHs 等の分析を行う。また、同時にガスの水分を除去し、ガス分析装置に導入して5成分のガスを連続測定する。

実験方法は以下のとおりである。石英ガラス管が洗浄されているかどうかを確認し重さを測定する。次にステンレスメッシュを適当な大きさに切って形を整え、石英ガラス管内に端から 15cm ほどのところに固定する。固定する際は 1000℃まで耐えられる接着剤を使うか、ステンレスメッシュを多少大きめに切り、それ自体で支えられるようにする。ステンレスメッシュを石英ガラス管に固定し重さを測定する。次に燃焼させる試料を石英ガラス管内に入れ、ステンレスメッシュがはずれないように試料を充填する。試料を詰めたら再び重さを測定し、また、試料の水分も測定しておく。ポンプと流量計の電源を入れ、適当な流量に設定する。電気炉内に試料を詰めた石英ガラス管を入れ、下部に不燃栓を入れ、試料が炉内に入るように石英ガラス管を固定する。ガス分析計の電源を入れ暖気をする。暖気が終わり次第、石英ガラス管上部からガス分析計にガスを導くための管を設置する。その際、管の途中にフィルターを入れる。石英ガラス管上部付近にハイボリュームエアサンプラーとナノ粒子サンプラーを設置する。圧力計の電源を入れ、圧力が測定できているか確認する。電気炉の電源を入れ、目標とする温度、時間等を設定し電気炉の温度を上げていく。実験開始から終了までの温度変化を測定し記録する。圧力計やガスの量を見て燃焼が終わったと判断できたら、電気炉、ポンプ、流量計、圧力計、ガス分析計、ハイボリュームエアサンプラー、ナノ粒子サンプラーを止める。石英ガラス管の温度が下がったら不燃栓をはずし、電気炉から取り出し、重さを測定する。最後に石英ガラス管を洗浄する。

### 2.2.2 実験試料と実験条件

本研究では、燃焼させる試料としてバイオマス廃棄物であるベイマツとタイの天然ゴムの古木を使用した。ベイマツは建材や橋梁などの土木、家具など木材としてよく利用されている木であり、天然ゴムの古木は、この木の切削屑をさらに細かく粉砕したものをを用いた。ゴムの木も同様に細かくして実験に用いた。これら 2 種類の木の組成は Table. 2-2-1 に示す。水分量はベイマツが 10.73%、ゴムの木が 9.72%である。

Table. 2-2-1 実験に使用した試料の組成 (wt%)

	N	C	H	S
ベイマツ	0.2	46.6	0.16	4.8
ゴムの木	1.4	43.4	0.15	4.7

実験条件を Table. 2-2-2 に示す。乾燥状態、粉碎状態、試料充填量、木の種類の影響を検討するため、以下の6回の実験を行った。

Table. 2-2-2 実験条件

番号	①	③	④	⑤	⑥
実験日	11/27 午前	12月5日	12月12日	1月17日	1月22日
廃棄物	ベイマツ切削屑	ベイマツ切削屑	ベイマツ切削屑	ベイマツ切削屑	天然ゴム古木
粉碎処理	なし	あり	あり	あり	あり
乾燥処理	なし	なし	120°C, 3h	120°C, 24h	120°C, 24h
試料重量(g)	29.48	31.8	17.27	14.72	9.39
充填高さ(mm)	155	120	75	60	30
見かけ密度(kg/m <sup>3</sup> )	119.5861466	166.6214713	144.7825313	154.2558527	196.8019642
見かけ密度(kg-dry)	132.4177402	184.4999552	156.8429161	159.8090634	215.9311151
ガス種類	空気	空気	空気	空気	空気
ガス流量(L/min)	2.03	2.11	2.08	2.05	2.05
実験時間(min)	62	58	55	39	48
総流通ガス量(L)	125.86	122.38	114.4	79.95	98.4
昇温速度(°C/s)	最大0.5	最大0.5	0.4	0.4	0.4
設定温度(°C)	900	900	600	600	600
保持時間(s)	0	0	600	500	700

### 2.2.3 粒子試料の分析方法

実験開始前に、ガス分析計及び前処理ユニットの電源を入れ、1時間暖気を行う。ナノ粒子サンプラーの準備として、あらかじめフィルターをデシケーター(湿度 45%)に入れ、48 時間恒量し、ナノ粒子サンプラーに設置する。

すべて設置した後、管状炉のスイッチを入れ実験を開始させる。実験終了後、ナノ粒子サンプラーのフィルターを取り出し、実験前と同じデシケーターに入れ、48 時間恒量した。その後、2-4-2 の前処理方法により、前処理を行い、2-4-3 の高速液体クロマトグラフィー(High performance liquid chromatograph:HPLC)(HITACHI)により分析を行う。

本研究では、粒子状物質の中の成分として、以下の15種類の多環芳香族炭化水素を分析対象とした：Naphthalene(Nap)，Acenaphthene(Ace)，Fluorene(Flu)，Phenanthrene(Phe)，Anthracene(Ant)，Fluoranthene(Flu)，Pyrene(Pyr)，Benz[a]anthracene(BaA)，Chrysene(Chr)，Berazo[b]fluoranthene(BbF)，Benzo[k]fluoranthene(BkF)，Benzo[a]pyrene(BaP)，Dibenz[a, h]anthracene(DBA)，



Benzo[ghi]perylene (BghiPe) および Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene (IDP)。これらのうち BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBA, IDP は発がん物質, Flu, Pyr, BghiPe は発がん促進物質とされる。HPLC 装置で PAHs 成分を分析するためには試料を溶媒に溶解させる必要があるため、本研究ではエタノール-ベンゼンを用いて粉じん試料を抽出する前処理を行った。以下にその手順を示す。

- ①分析に必要な粉じん量 (2~3mg) が含まれる様にフィルターを切る。
- ②①のフィルターを 5mm×5mm に細かく切り 100ml フラスコ内に入れ, エタノール, ベンゼンを入れる (エタノール 10ml : ベンゼン 30ml = 1:3)。
- ③15 分間超音波抽出を行う。
- ④0.45  $\mu$ m のシリンジフィルタでろ過を行い, 抽出液を 100ml のなす型フラスコに移す。
- ⑤②から④を再度行う。
- ⑥抽出液にジメチルスルホキシド 50  $\mu$ l を注入し, エバポレーターで減圧乾固する。
- ⑦減圧乾固後の残液に 450  $\mu$ l のアセトニトリルを加えたものを 0.45  $\mu$ m のシリンジフィルタでろ過を行い測定試料とする。

HPLC は, 溶離液を送液するポンプ, 試料を注入する試料導入部 (オートサンプラー), 資料の分離を行うカラム, カラムの温度を一定に保つカラムオーブン, 分離された試料を信号として検出する検出部から構成される。試料注入部 (オートサンプラー) により標準液は 10  $\mu$ l, 試料は 20  $\mu$ l 注入し測定したとした。連続的に移動相の組成を変える勾配溶離方法を用いて, 溶離液であるアセトニトリル (関東化学, HPLC 用) と超純水の混合比をプログラムで制御し, 流量を 1.2ml/min (or 0.4 ml/min) とした。分離カラムとして GL Sciences Inc. (ODS-P 5  $\mu$ m 内径 4.6mm×長さ 250mm) を用いた。

### 2.2.3 実験結果と考察

#### (1) 発生粒子量および粒子径分布

ハイボリュームエアサンプラー (HV) およびナノ粒子サンプラーによって捕集された粒子の量を Table2-2-3 および Table 2-2-4 に示す。これもガス量と同様廃棄物充填量に従って増加する傾向が見られるが、廃棄物量あたりの量を計算すると、かなりの差異が見られ、廃棄物量に比例しているわけではなく、燃焼状態も合わせて考慮する必要があることがわかる。

Table.2-2-3 ハイボリューム捕集量

HV	①	④	⑤	⑥
粒子量(mg)	100.31	32.12	2.34	14.89
吸引量(m <sup>3</sup> )	18.3	27.6	3.8	16.8
吸引量基準濃度(mg/m <sup>3</sup> )	5.481420765	1.163768116	0.615789474	0.886309524
流通量基準濃度(mg/m <sup>3</sup> )	796.996663	280.7692308	29.26829268	151.3211382
粒子量/廃棄物量(mg/g-dry)	3.767749763	2.0148	0.164690217	1.739862407

Table.2-2-4 ナノ粒子サンプラー捕集量

ナノサンプリャ捕集量	③	⑤	⑥
PM10(mg)	0.36	測定不能	測定不能
PM2.5(mg)	1.04	測定不能	0.05
PM0.044(mg)	3.53	0.26	測定不能
Backup(mg)	5.71	0.1	0.01
吸引量(m <sup>3</sup> )	1.96	1.48	1.36

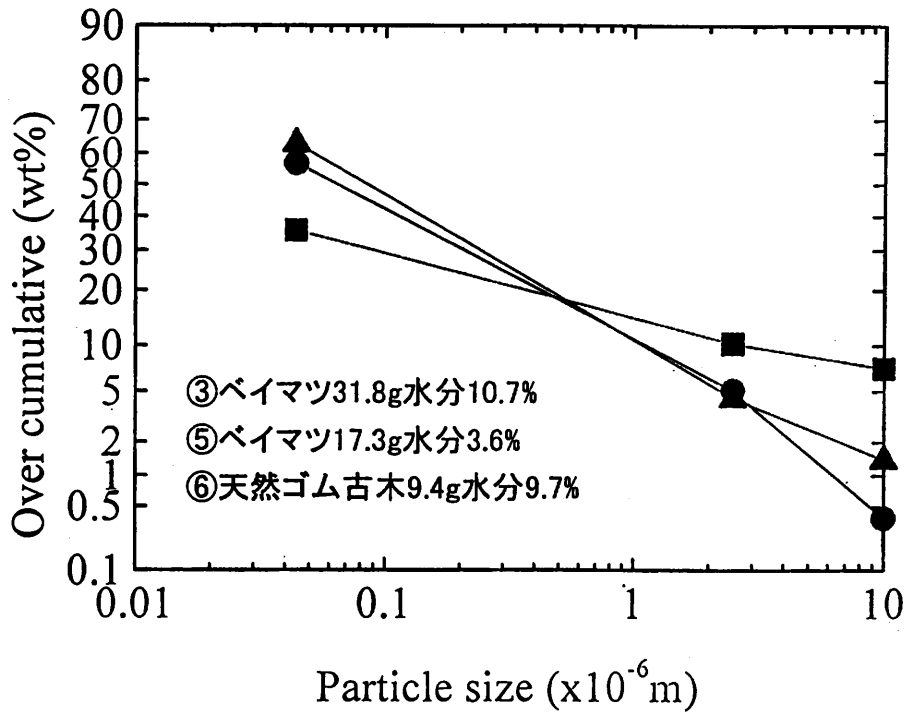


Fig.2-2-1 粒子径分布

(2) 発生粒子中 PAHs 濃度

ハイボリュームエアサンプラーおよびナノ粒子サンプラーで捕集された粒子中の 14 種類の PAHs 成分を高速液体クロマトグラフィーで測定した結果を、Table 2-2-5 から Table 2-2-7 に示す。また、天然ゴム古木燃焼の試料の PAHs 成分比率と、実際に天然ゴム古木を燃焼している実機燃焼炉で測定された PAHs 成分比率をそれぞれ Fig.2-2-2 および Fig.2-2-3 に示した。

Table.2-2-5 ペイマツ (粉砕), 水分 10.73%の PAHs 成分 (吸引量基準濃度)

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044< (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	57401.74	175403.2	844880.7	787455.2
Ace	679.7878	8575.45	76460190	83311.55
Fle	5996.841	74647.31	14199409	684825.2
Phe	22825.12	789722.2	1331123	7133749
Ant	749.7424	791.6052	20096652	119545.5
Flu	659.4048	8900.045	27271595	163767.3
Pyr	681.3847	5140.936	14551742	258064.7
BaA	836.4089	18677.63	52973852	153721.9
Chr	1015.769	28306.92	9387747	660894.4
BbF	623.7993	13201.11	41028007	193004.5
BkF	76.96151	1267.618	2.15E+08	15850.32
BaP	240.9099	2946.858	52311471	108489.7
DBA	12.32156	206.6351	1.21E+08	51766.55
BghiPe	491.8174	4897.763	1.41E+08	8088.681
IDP	44.22087	80.03728	4.56E+08	8445.405
Total	92336.23	1132765	1.24E+09	10430979

Table.2-2-6 ペイマツ (粉砕), 水分 3.6%の PAHs 成分 (吸引量基準濃度)

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044< (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	18788.92	2620.597	933116.6	409647.9
Ace	6674.402	3413.39	33699.92	81267.3
Fle	7605.612	10742.68	146186.3	205756.4
Phe	22543.3	149041.5	2033495	1391688
Ant	999.7703	402.6071	28183.54	3648.656
Flu	5451.044	2180.501	21538.12	13459.37
Pyr	4543.663	5856.814	35489.89	8396.727
BaA	344.2741	2859.278	67345.86	58492.66
Chr	971.1886	2102.131	95641.06	58907.16
BbF	1241.344	8.627511	1056.313	12754.95
BkF	76.04357	74.43256	5397.371	2103.941
BaP	98.24953	538.8044	31716.33	25069.82
DBA	54.57992	29.07947	6196.983	6153.301
BghiPe	62.06645	194.819	124892.8	546.1319
IDP	16574.71	8802.323	26576.4	22.59453
Total	86029.17	188867.6	3590533	2277915

Table.2-2-7 天然ゴム古木（粉砕），水分 9.72%の PAHs 成分（吸引量基準濃度）

成分	>10 (ng/m <sup>3</sup> )	2.5-10 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044-2.5 (ng/m <sup>3</sup> )	0.044> (ng/m <sup>3</sup> )	総捕集 (ng/m <sup>3</sup> )
Nap	0	5873.839	67445.53	65590.95	2249764
Ace	1659.726	1585.21	6534.971	8259.295	274726.1
Fle	7745.772	8875.252	43445.59	51437.73	201908.3
Phe	3109.857	847.7637	16354.71	759.5912	6592.988
Ant	268.8575	191.3809	397.6194	649.6729	3922.645
Flu	1477.921	1696.181	5077.855	4309.618	24317.68
Pyr	4191.683	5929.224	25912.39	434506	44488.44
BaA	202.2146	402.4041	3645.324	2173.513	12330.47
Chr	1010.38	1051.153	7196.954	7423.134	22988.23
BbF	46341.5	407.8068	7434.836	3435.145	22608.73
BkF	26.63903	45.53944	4263.397	1744.902	12221.5
BaP	635.0886	1853.273	47609.23	22870.68	58070.15
DBA	46.19687	40.68491	552.76	191.9439	6878.755
BghiPe	260.0884	180.9852	937.5093	94.77116	8989.668
IDP	201.7546	29.20504	88.57676	115.0918	28917.21
Total	67177.68	29009.9	236897.3	603562.1	2978725

タイ実機炉燃焼試料（Fig.3-7-1 参照）と実験室のサンプル（Fig.3-7-2 参照）を比較すると、PAHs 各成分比率の傾向が異なっているのがわかる。温度や水分量等の実験条件が異なると排出される PAHs 成分の構成は変わることが報告されており、そのような結果になっているが、各成分を環の数のまとまりで考えると両サンプルとも 2～4 環の成分が占める割合が 80～90%を占めている。バイオマス燃焼源には 5, 6 環成分よりも 2～4 環成分が多いという報告がなされていることから、両サンプルの値は妥当であると考えられ環数の視点からデータをまとめると、タイのサンプルと実験室のサンプルにおける共通点を確認することができる。

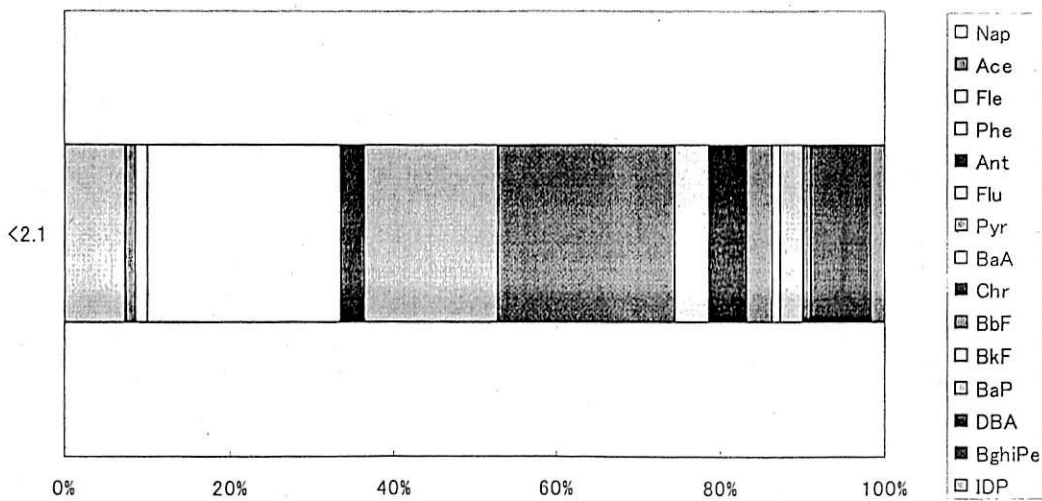


Fig.2-2-2 タイでの天然ゴム燃焼によって発生した PAHs 成分

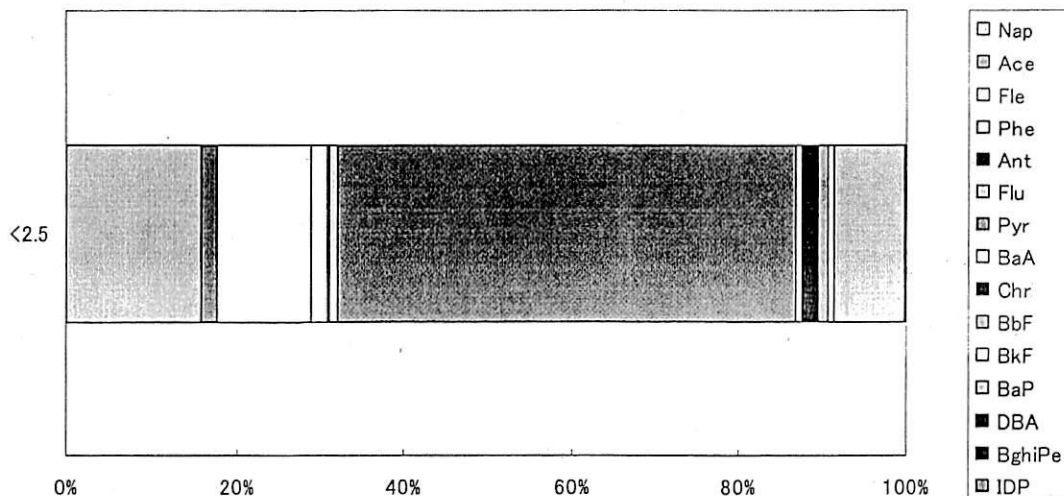


Fig.2-2-3 実験で得られたゴムの木燃焼による PAHs 成分

また、粒子中 PAHs 成分の総捕集量を Table3-3-6 に示す。測定されたどの条件においても、mg オーダーに迫る非常に多量の PAHs が発生していることがわかる。とりわけ、ナノ粒子サンプラーで捕集された粒子からは、 $0.044\ \mu\text{m}$ ・ $2.5\ \mu\text{m}$  および  $0.044\ \mu\text{m}$  以下の粒子径の粒子が、より大きな粒子よりも多量に捕集されていることがわかり、これらの微小粒子は派生時点においては個数基準のみならず、質量基準で比較しても多量に発生していることがわかった。

Table.2-2-8 粒子中の PAHs 成分総捕集量

総PAHs量(ng)	①	③	④	⑤	⑥
PM10		180979.0171		127323.1648	91361.64279
PM2.5		2220220.003		279523.9857	39453.46734
PM0.044		2438192093		5313988.132	322180.2629
Backup		20444719.49		3371313.477	820844.4223
HV	1207403278		563391304.7	19470990.72	50042574.14

さらに、燃焼状態と発生粒子量の関係を検討するため、 $R_{O_2}$  と廃棄物量あたりの粒子発生量の関係を検討した。廃棄物量あたりの粒子量と  $R_{O_2}$  値の関係を Fig.3-3-3 に、廃棄物量あたりの総 PAHs 量と  $R_{O_2}$  値の関係を Fig.3-3-4 に示す。 $R_{O_2}$  値の増加に従って発生粒子量と PAHs 量はともに劇的な増加を示すことから、廃棄物量によって燃焼状態が変化し、多量の PAHs 成分を含んだ粒子状物質が生成されることが明らかになった。

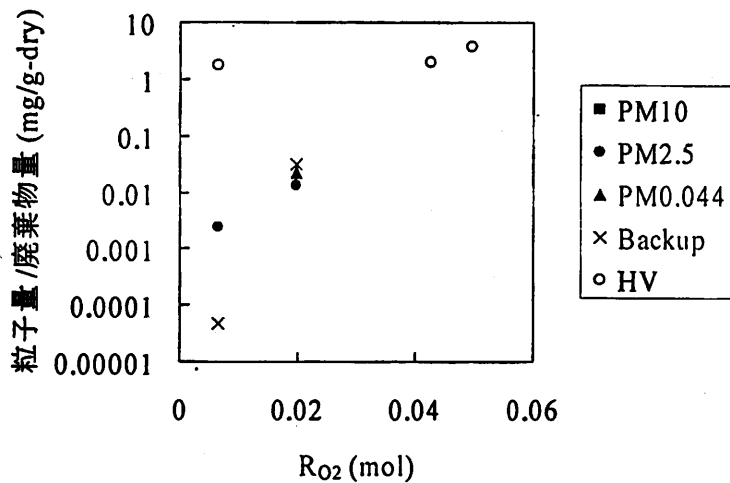


Fig. 2-2-4 廃棄物量あたりの粒子量と R<sub>02</sub> 値の関係

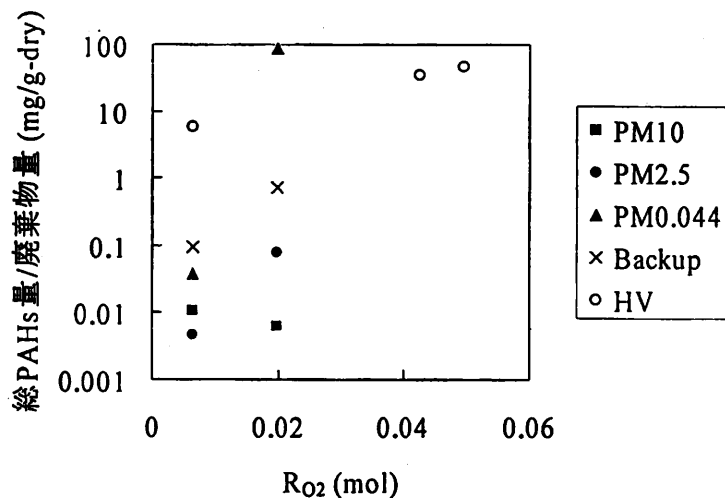


Fig.2-2-5 廃棄物量あたりの総 PAHs 量と R<sub>02</sub> 値の関係

#### 2.2.4 まとめ

第1段階として、燃焼状態が燃焼排ガス雰囲気を与える影響について、水分の影響の少ない木質廃棄物を使用して実験を行った。この中で、排ガス中に非常に高濃度で含まれるガス、粒子、水分が測定上重大な問題となることも判明した。このままでは、燃焼を伴う測定が困難なため、次節で報告する排ガス中の水分がより高くなる模擬一般廃棄物の実験では、希釈部等実験に必要な部分を改良した。

## 2.3 模擬一般廃棄物と不燃物粒子の混合燃焼からの排ガス成分特性

### 2.3.1 実験方法

この実験方法は、2.2 とほぼ同じであるが、水分等を調整するために希釈トンネルを追加し、また排ガス発生量を把握するため装置各部の流量収支を取れるように流量計を設置した。

### 2.3.2 実験試料と実験条件

本実験に用いる試料は、燃焼状態を解析しやすくするため球体とする。模擬廃棄物として、一般廃棄物に組成が近いとされる<sup>4)</sup>ドッグフード(スマック, SM1070)を、未燃物として猫の室内トイレ用砂(ユニチャーム)を用いる。模擬廃棄物の成分は CHNSO 全自動元素分析装置(エレメンタル社)とハロゲン水分計(メトラー・トレド HB43)により測定し、不燃物の成分はユニチャームによる表示とハロゲン水分計により測定した。模擬廃棄物の成分を Table.2-1 に、未燃物の成分を Table.2-2 に示す。

Table.2-1 模擬廃棄物の組成(wt%)

	炭素(C)	水素(H)	窒素(N)	硫黄(S)	水分	灰分
模擬廃棄物	44.0	6.8	4.4	1.6	4.1	7.1

Table.2-2 未燃物の組成(wt%)

	二酸化珪素(SiO <sub>2</sub> )	水分
未燃物	94.2	5.8

加熱温度、加熱速度は 600℃、20℃/min に設定する。スイッチを入れると 30 分かけて 600℃に達し、その後 90 分間 600℃で固定し、自動的にスイッチが切れるプログラムを設定する。

供給する燃焼用ガスは空気であり、その量は空気比に関する論文<sup>6)</sup>より 1.3 となるように、燃料組成、燃焼時間、燃料量から逆算し 1L/min とする。希釈率は排ガスに含まれる水分量、粒子量から 45 倍とし、希釈用の窒素(N<sub>2</sub>)の量は窒素ボンベからレギュレーターを用いて 44L/min とする。

投入する燃料は、不燃物の量が燃焼に及ぼす影響を検討するために、可燃物の量を内径 45mm の石英ガラス管で高さが 2cm となるような質量 9.7g と一定にし、未燃物の量を変化させる。変化させる未燃物の量は可燃物の量(体積)に対して 3 分の 1, 1, 3 とする。本実験で行う実験回数は可燃物と未燃物の混合比(体積比)が 4 : 0, 3 : 1, 2 : 2, 1 : 3 となる 4 回であり、以下混合比は可燃物に対する比率(1, 0.75, 0.50, 0.25)とする。なお、混合状態は可能な限り完全に混合した。



### 2.3.3 実験結果と考察

#### (1) ガス分析の実験結果

焼排ガス中のCOの濃度変化を Fig.2-3-1 に示す。図中に示す数字は混合比である。混合比 1, 0.75 のCOに関しては、ガス分析計の測定限界を超えたため  $150 \times 10^3 \text{ppm}$  以上は測定できなかった。しかし、COの最大濃度比較はこの結果から予想ができ、混合比 1, 0.75, 0.5, 0.25 の順に低くなっている。

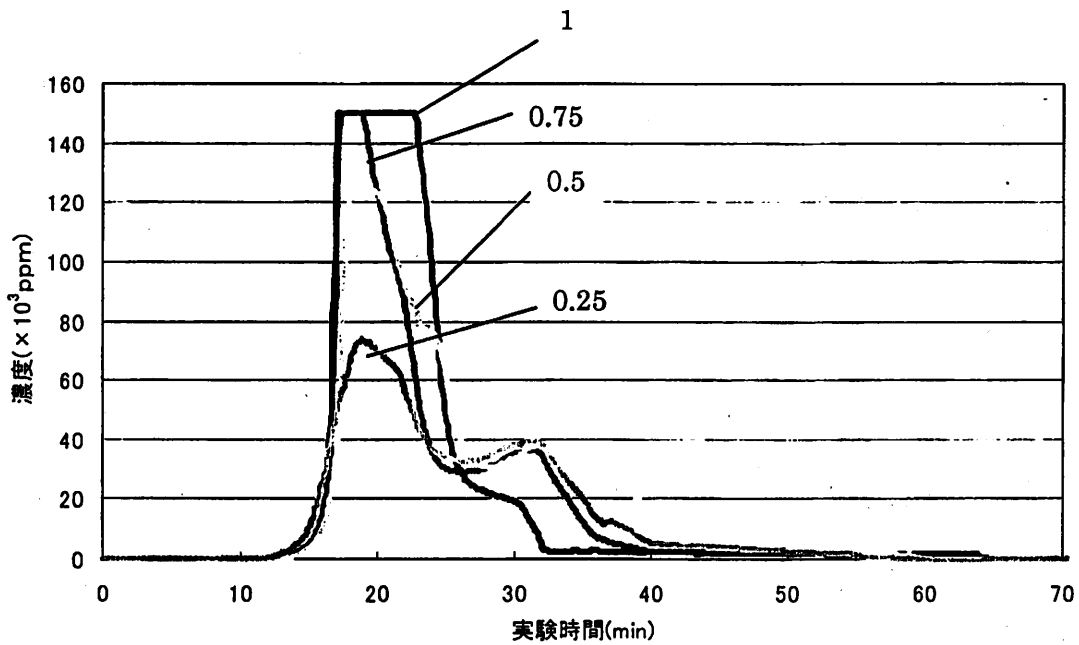


Fig.2-3-1 COの濃度変化

燃焼排ガス中のCO<sub>2</sub>の濃度変化を Fig.2-3-2 に示す。CO<sub>2</sub>濃度のピークが低い混合比 1 に対しては、燃焼状態が悪く、Fig.2-3-1 に示したように CO の濃度が高かったことによるものである。

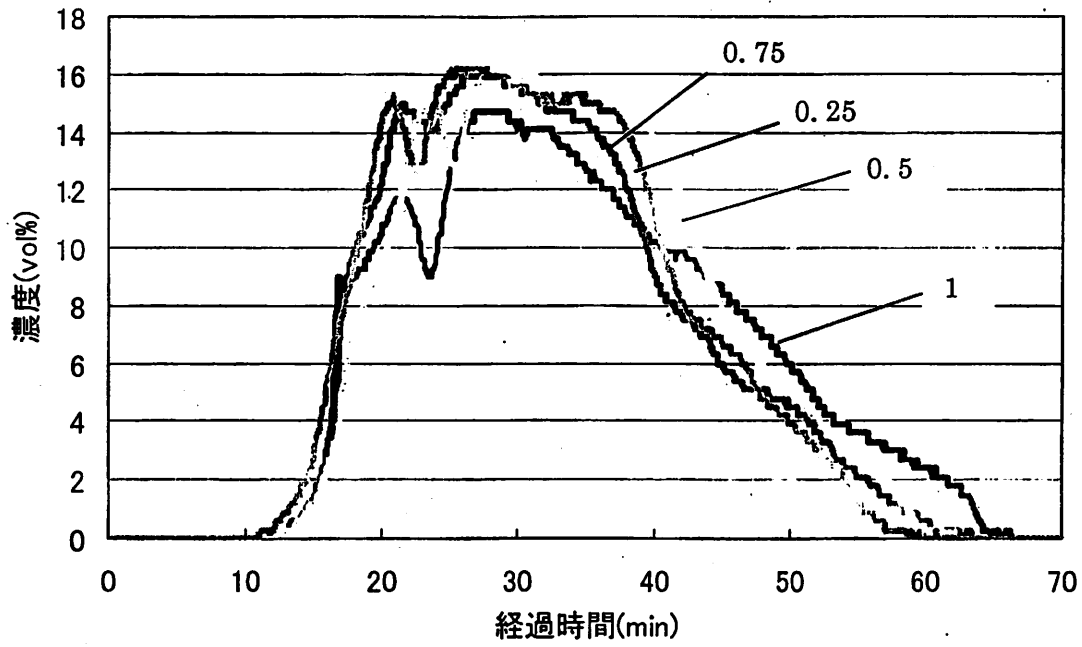


Fig.2-3-2 CO<sub>2</sub>の濃度変化

燃焼排ガス中のSO<sub>2</sub>の濃度変化を Fig.2-3-3 に示す。混合比の変化により最大濃度が変化していることがわかる。

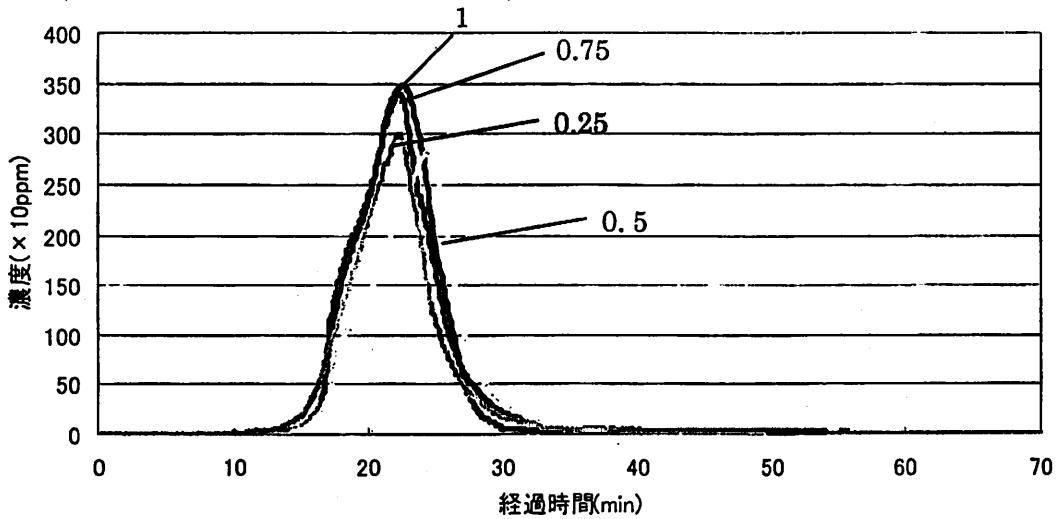


Fig.2-3-3 SO<sub>2</sub>の濃度変化

ガス分析計より得られた CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> の濃度からそれぞれの総発生量を計算した結果を Table 2-3-1 に示す。混合比 1, 0.75 に関しては CO が測定限界を超えたため測定不能と表記してある。第 2 章の 2-2 で示した Table.2-1 から炭素(C)と硫黄(S)がすべて単独で酸素と結合し, CO+CO<sub>2</sub> 及び SO<sub>2</sub> となる場合の理論発生量を Table 2-3-2 に示す。また, Table 2-3-1 と Table 2-3-1-2 から各成分の理論発生量に対する総発生量を計算し, Table 2-3-3 に示す。

Table 2-3-1 各成分の総発生量

混合比	1	0.75	0.5	0.25	
CO	測定不能	測定不能	1.388	0.971	L
CO <sub>2</sub>	4.194	4.150	4.381	4.298	L
CO+CO <sub>2</sub>	測定不能	測定不能	5.769	5.269	L
SO <sub>2</sub>	0.024	0.024	0.021	0.020	L

Table 2-3-2 各成分の理論発生量

	理論発生量	
CO+CO <sub>2</sub>	8.619	L
SO <sub>2</sub>	0.120	L

Table 2-3-3 各成分の理論発生量に対する総発生量

混合比	1	0.75	0.5	0.25
CO+CO <sub>2</sub>	測定不能	測定不能	0.669	0.611
SO <sub>2</sub>	0.198	0.198	0.175	0.169

## (2) CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> の濃度を用いた活性化エネルギーの計算

燃焼速度は燃焼状態を検討する上で必要不可欠な項目の 1 つである。燃焼速度には温度と濃度からアレニウスプロットを用いて活性化エネルギーから検討する方法<sup>7)</sup>や, 燃料の層の減少速度を燃焼速度とする方法<sup>8)</sup>などがある。本研究では前者であるアレニウスプロットとガス濃度を用いて, 燃焼速度の比較を行う。

アレニウスプロットとはアレニウスの式である下式(2-3-2)の  $\ln(k)$  を y 軸に  $1/T$  を x 軸に点をプロットさせた図である。この図から回帰直線を測定し, 傾きを求めることで活性化エネルギーを測定することができる。燃焼速度は活性化エネルギーが低いほど大きくなるという関係にあるため, 実験結果から活性化エネルギーを求め, これを比較することにより, 燃焼速度の比較が可能となる。

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (3-1)$$

$k$ :速度定数(1/s)  $A$ :頻度因子  $E$ :活性化エネルギー(cal)  
 $R$ :気体定数(J/(K×mol))  $T$ :絶対温度(k)

$$\ln(k) = \frac{-E}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (3-2)$$

アレニウスプロットで表現するために必要な温度を測定するため、熱電対で測定した燃料内の温度変化を Fig.2-3-4 に示す。混合比1 以外は同様な形をしている。混合比1 において、50 分経過したところで急に温度が落ちたのは、燃焼して減容した模擬廃棄物が落下したことによるものと考えられる。

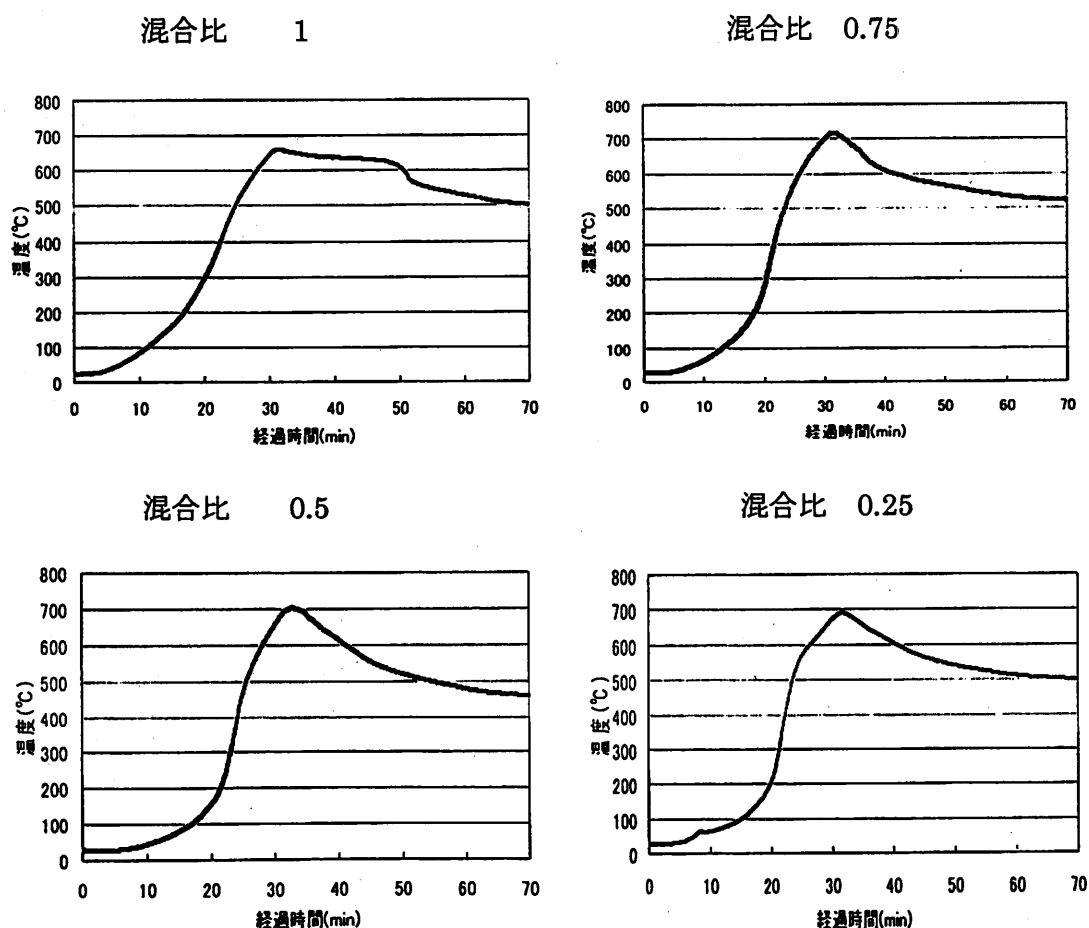


Fig.2-3-4 層内温度の経時変化

Fig.2-3-2 の CO<sub>2</sub> の濃度及び Fig.2-3-4 の温度分布によるアレニウスプロット及び回帰直線を Fig.2-3-5 に示す。また、回帰直線の傾き及び活性化エネルギーを Table 2-3-4 に示す。

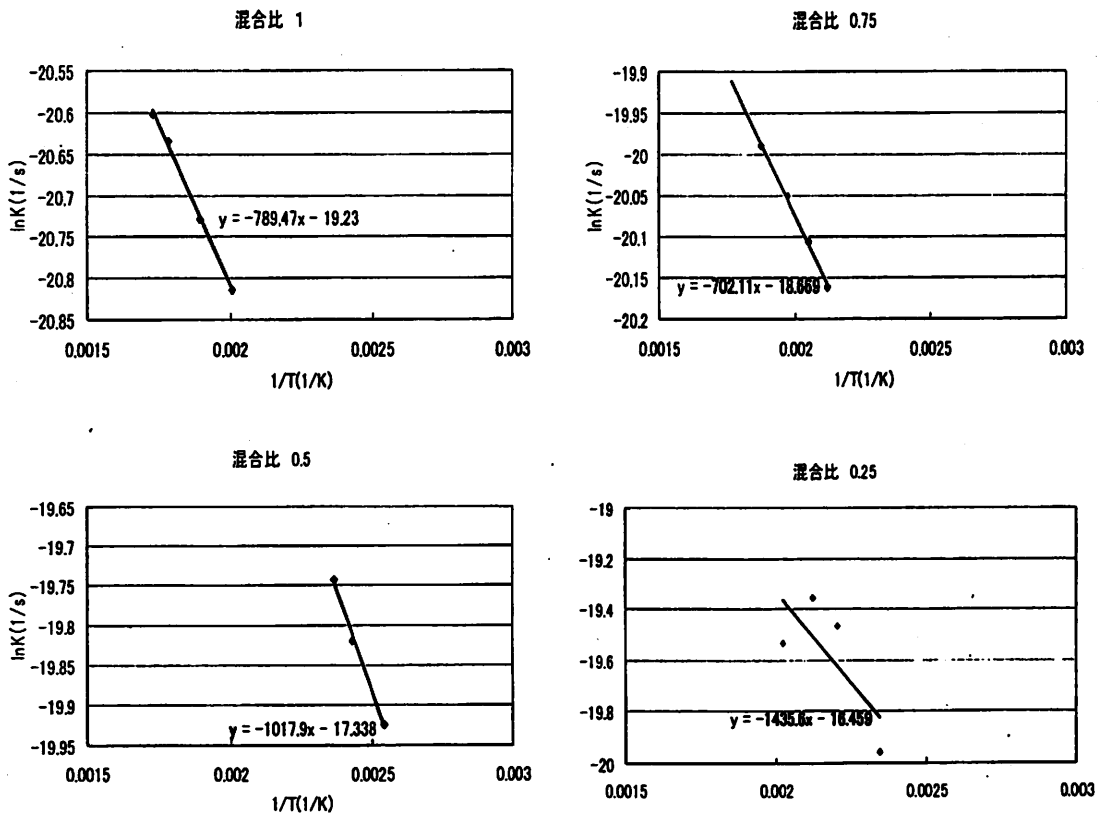


Fig.2-3-5 CO<sub>2</sub> の濃度を用いたアレニウスプロット

Table 2-3-4 CO<sub>2</sub> の濃度を用いた活性化エネルギー

混合比	1	0.75	0.5	0.25	
回帰直線の傾き	-789.5	-702.1	-1017.9	-1435.6	
活性化エネルギー	6.48	5.76	8.36	11.79	kcal/mol
	27.09	24.09	34.93	49.27	kJ/mol

Table 2-3-4 より混合比 0.75, 1, 0.5, 0.25 の順に活性化エネルギーが高くなっていることが分かる。これより、CO<sub>2</sub> が生成する燃焼速度は混合比 0.25, 0.5, 1, 0.75 の順に大きいことが分かる。

次に Fig.2-3-3 の SO<sub>2</sub> の濃度及び Fig.2-3-4 の温度分布によるアレニウスプロット及び回帰直線を Fig.2-3-6 に示す。また、回帰直線の傾き及び活性化エネルギーを Table 2-3-5 に示す。

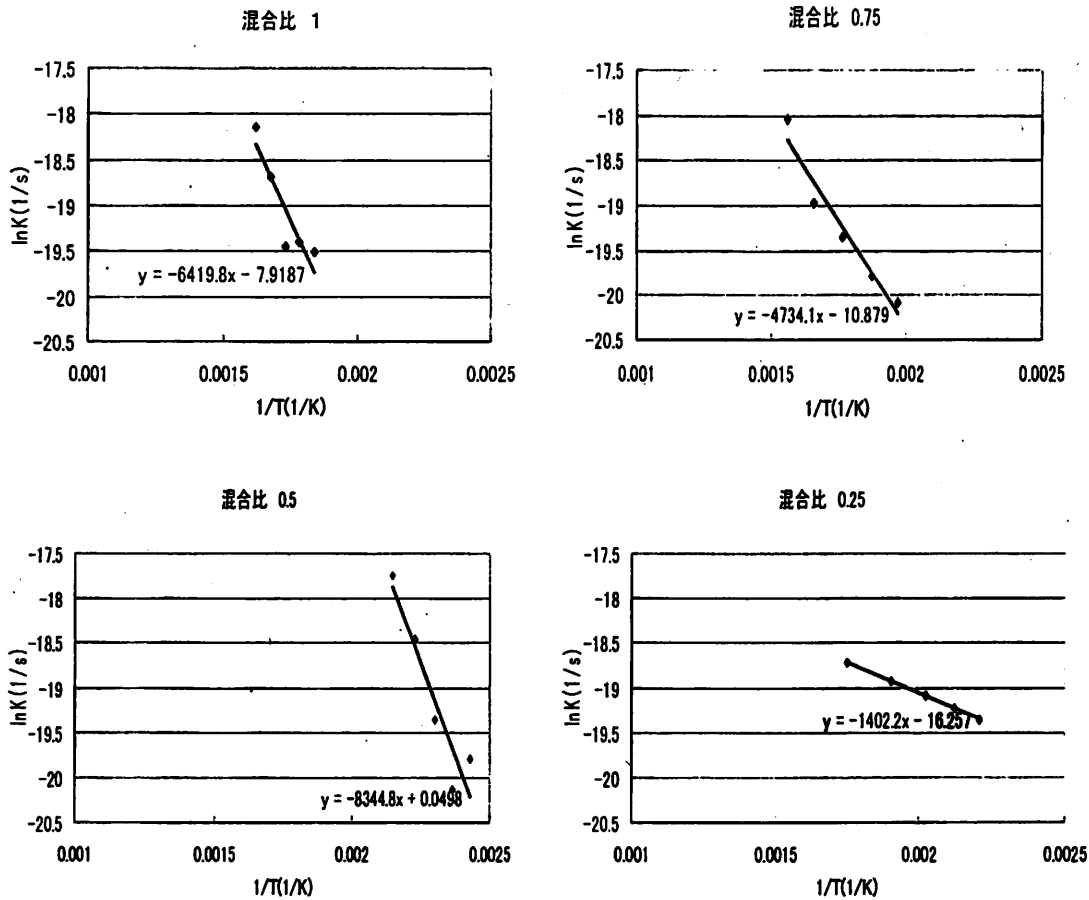


Fig.2-3-6 SO<sub>2</sub>の濃度を用いたアレニウスプロット

Table 2-3-5 SO<sub>2</sub>の濃度を用いた活性化エネルギー

混合比	1	0.75	0.5	0.25	
回帰直線の傾き	-6419.8	-4934.1	-8344.8	-1402.2	
活性化エネルギー	52.71	40.51	68.51	11.51	kcal/mol
	220.31	169.33	286.38	48.12	kJ/mol

Table 2-3-5 より、活性化エネルギーは混合比 0.75, 1, 0.5 の順に大きくなり、混合比 0.25 では他の燃焼状態に比べ、非常に低い値となっている。これより、CO<sub>2</sub> が生成する燃焼速度は混合比 0.25 のときが最大であり、他は混合比 0.75, 1, 0.5 の順に小さくなっていることが分かる。

Table 2-3-1 で示した CO<sub>2</sub> の総発生量と Table 2-3-4 で示した CO<sub>2</sub> の活性化エネルギーの関係を Fig.2-3-7 に示す。また、回帰直線の式及び決定係数の二乗である R<sup>2</sup> を同図中に示す。Fig.2-3-7 における決定係数 R<sup>2</sup> = 0.635 であった。活性化エネルギーが大きければ CO<sub>2</sub> の総発生量も多くなることがわかったが、単純な増加ではなく、混合比 0.75 のときに最小になった。

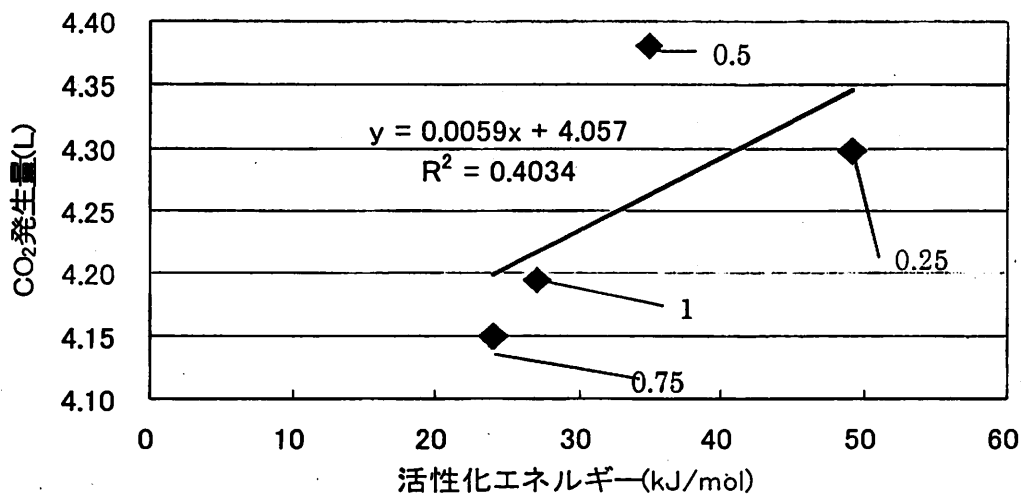


Fig.2-3-7 活性化エネルギーとCO<sub>2</sub>の発生量との関係

Table 2-3-1 で示した SO<sub>2</sub> の総発生量と Table 2-3-5 で示した SO<sub>2</sub> の活性化エネルギーの関係を図 2-3-8 に示す。また、回帰直線の式及び決定係数の二乗である R<sup>2</sup> を同図中に示す。Fig.2-3-8 における決定係数 R<sup>2</sup> = 0.301 であり、弱い相関を示している。つまり、SO<sub>2</sub> においては活性化エネルギーと総発生量の関係が少ないことがわかった。

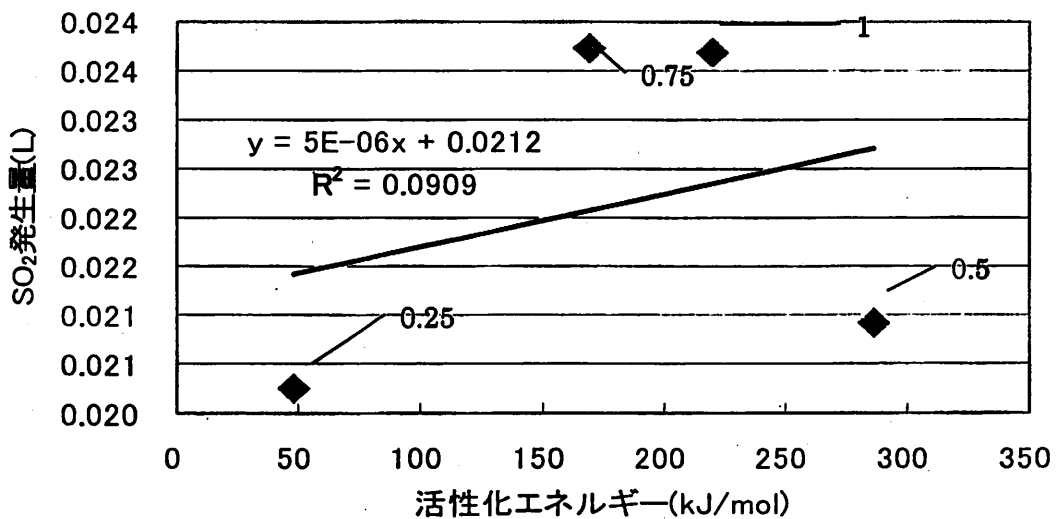


Fig.2-3-8 活性化エネルギーとSO<sub>2</sub>の発生量との関係

### (3) 粒子量と粒子径分布

Fig.2-3-9 に浮遊状粒子物質(PM)濃度を示す。粒子量の捕集は第 2 章でのべたナノ粒

子サンプラーにより測定を行い、実験回数は再現性をとるために2回行った。また浮遊状粒子物質(TSP)はナノ粒子サンプラーの各階級の捕集量を合計した値である。

グラフの傾向としては1回目の実験、2回目の実験共に混合比0.75のPM濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )が一番大きく、残りは混合比1, 0.5, 0.25の順にPM濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )が小さくなっていることが分かる。

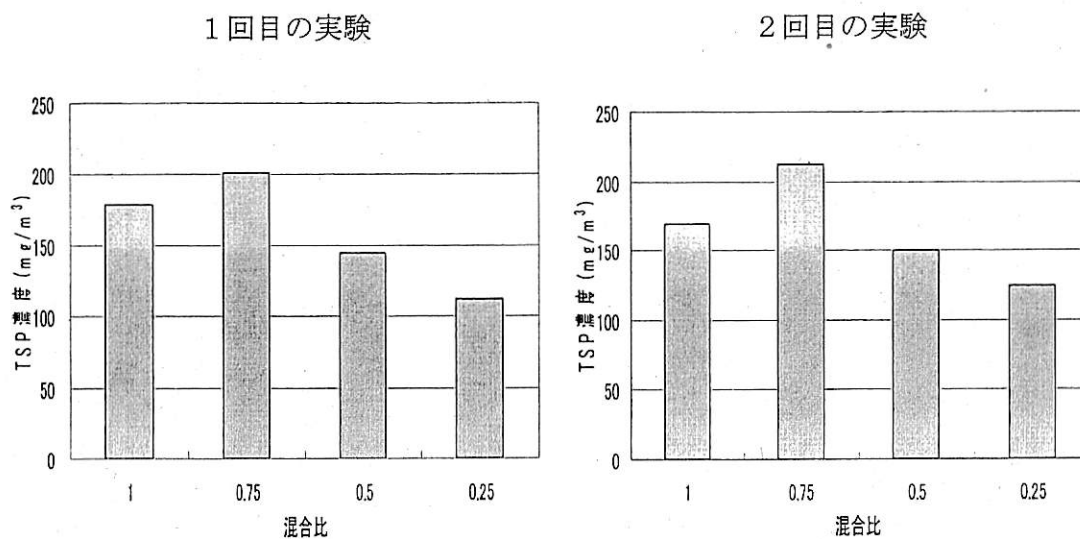


Fig.2-3-9 混合比別のPM濃度

Fig.2-3-10に各階級の濃度を示す。Fig.2-3-10において $1-2.5\mu\text{m}$ の粒子濃度は他の粒子径に比べ濃度が非常に高く、傾向もPM濃度の傾向と一致していることから、PM濃度に大きく寄与していることが分かる。 $2.5-10\mu\text{m}$ の粒子濃度の傾向としては、混合比1, 0.75の濃度が同じような値となり、混合比0.5, 0.25では約半分になっている。 $<0.1\mu\text{m}$ つまりナノ粒子の濃度の傾向としてはすべての混合状態でほぼ同じ値となっている。



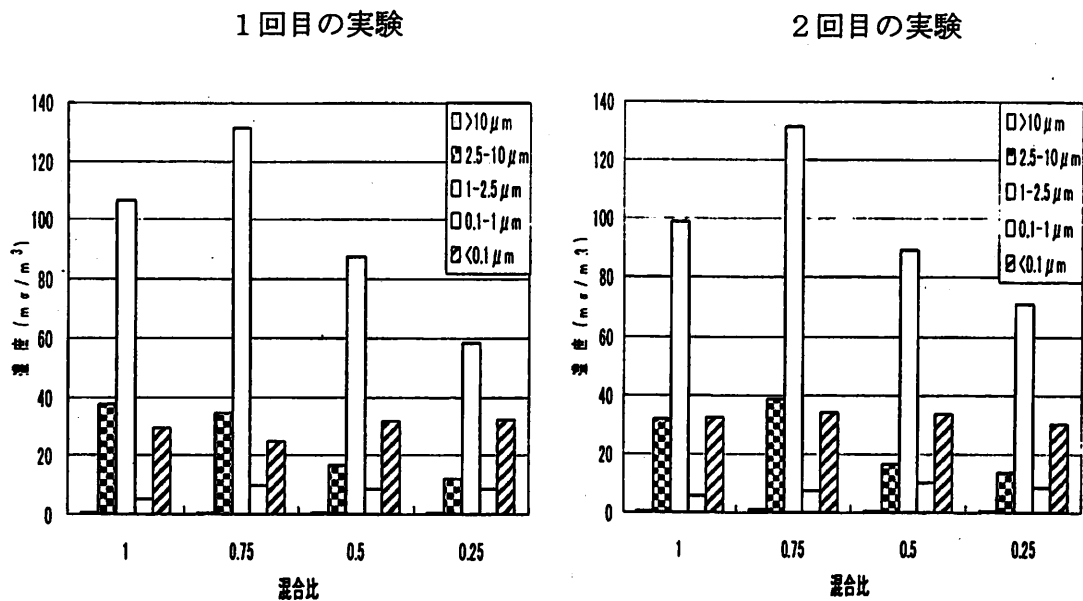


Fig.2-3-10 粒子径別の粒子濃度

(3) 活性化エネルギーと PM 濃度の関係

活性化エネルギーとは、反応物質が活性化状態に遷移するのに要するエネルギーであり、燃焼速度は活性化エネルギーが低いときに大きく、活性化エネルギーが高いときに小さくなる。つまり、燃焼速度と活性化エネルギーは相反する関係である。そこで、燃焼速度と PM 濃度の関係を検討するため 3-1-2 で求めた活性化エネルギーの逆数を取り、PM 濃度が最も大きかった混合比 0.75 の活性化エネルギーの逆数に対する比率を求める。PM 濃度も混合比 0.75 の PM 濃度に対する比率を求める。その後これらの比率を比較する。

(4) CO<sub>2</sub> の活性化エネルギーと PM 濃度の関係

CO<sub>2</sub> の活性化エネルギーの逆数と混合比 0.75 の活性化エネルギーの逆数に対する比率を Table 2-3-6 に示す。

Table 2-3-6 CO<sub>2</sub> の活性化エネルギーの逆数と比率

混合比	1	0.75	0.5	0.25
活性化エネルギー(kJ/mol)	6.48	5.76	8.36	11.79
逆数	0.037	0.042	0.029	0.020
比率	0.889	1	0.690	0.489

各混合比における混合比0.75のPM濃度に対する比率をTable 2-3-7に示す。ただし、PM濃度は2回測定しているため、2回の平均値を使用した。

Table.2-3-7 2回の平均のPM濃度と比率

混合比	1	0.75	0.5	0.25
TSP濃度(mg/m3)	174.3	206.7	147.6	118.0
比率	0.844	1	0.714	0.571

Fig.2-3-11にCO<sub>2</sub>の活性化エネルギーの逆数の比率とPM濃度の比率を混合比別に示す。CO<sub>2</sub>の活性化エネルギーの逆数の比率とPM濃度の比率には同様の傾向があることが分かる。つまり、CO<sub>2</sub>に関して、活性化エネルギーと相反する燃焼速度とPM濃度には強い相関があることが分かった。

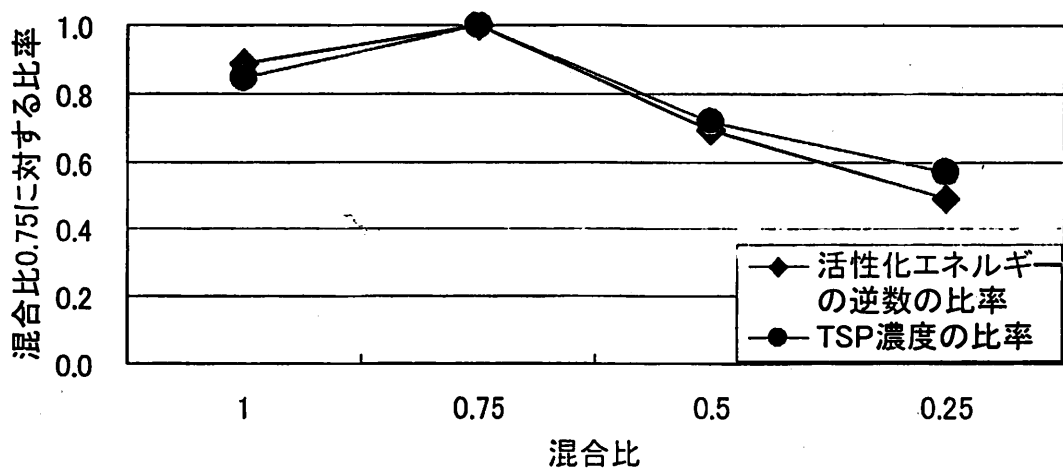


Fig.2-3-11 CO<sub>2</sub>の活性化エネルギーの逆数の比率とPM濃度の比率

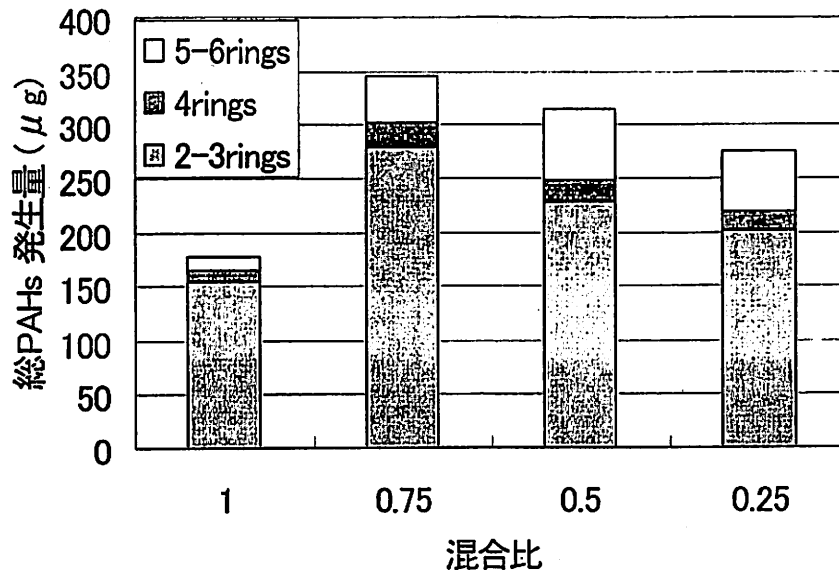


Fig. 2-3-12 混合比が総 PAHs 発生量に及ぼす影響

ここで特徴的なことは、PM 濃度が最大となるのが混合比 0.75 のときであることである。活性化エネルギーも低くなっており、このとき燃焼速度が著しく低くなっていることがわかる。一般的に還元雰囲気ほど燃焼状態は悪く、燃焼状態が悪いと排ガス粒子が多く排出されるという結果を予測していたが、その通りにはならなかった。原因としては、混合比 1 のときには極端に強い還元雰囲気になり、燃焼反応そのものが遅れ、結果として強還元雰囲気の時はずすの前駆物質である PAHs、またそれを含んだ PM 全体の量が減少したということが考えられ、混合の影響は単純ではなく、実際の廃棄物処理においても混合比の影響が汚染物質の排出に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

### 2.3.5 まとめ

本節では廃棄物燃焼シミュレーターの装置を開発し、可燃物と未燃物の混合比を変化させ燃焼したときの燃焼状態 燃焼排ガス量 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) および粒子径別の粒子濃度を測定する実験を行い、以下の結論を得た。

1. 実験装置の設計を行い、燃料内の温度及び排ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄の濃度を測定することにより、燃焼速度が求まり、燃焼状態を評価することができた。
2. 混合比を 1, 0.75, 0.5, 0.25 と変化させたときの  $\text{CO}_2$  の活性化エネルギーは、混合比 0.25, 0.5, 1, 0.75 の順に低くなる。活性化エネルギーの逆数と TSP 濃度の傾向には強い相関があることがわかった。また、 $\text{SO}_2$  の活性化エネルギーの逆数の

傾向はCO<sub>2</sub>と異なることがわかった。

3. 混合比を1, 0.75, 0.5, 0.25と変化させたときのTSP濃度は、混合比0.75のときが最大で、残りは混合比1, 0.5, 0.25の順に小さくなっていることが分かった。
4. 発生粒子量の変化には燃焼時の雰囲気が大きく寄与していると考えられ、強還元雰囲気でのPAHs及び発生粒子量は他と異なった傾向となった。

#### 引用文献

- 1) Yoshio Otani, Kazunobu Eryu, Masami Furuuchi, Naoko Tajima, Inertial Classification of Nanoparticles with Fibrous Filters, Aerosol and Air Quality Research, 7, 3, pp.343-352(2007)
- 2) 上運天昭司:「マイクロフローセンサ」を用いた流量計測, Savemation Review 「マイクロフローセンサ」特集号 pp 1-28
- 3) Lyyränen et al. : Aerosol Science and Technology, 38, pp.12-23, 2004
- 4) 細川英明, 佐久間久徳, 岡島敏, 高温燃焼ガス気流中での固体廃棄物燃料の燃焼特性の解明に関する研究, 日本機械学会北陸信越支部第40期総会・講演会論文集, pp.63-64(2003)
- 5) 田中竜哉, 高山靖宏, 岡島明子, 風丘邦英, 岡島敏, 高温空気中における固体廃棄物燃料の燃焼特性に及ぼす燃料水分の影響, 日本機械学会北陸信越支部第40期総会・講演会論文集, pp.67-68(2003)
- 6) 板谷勉ら: バイオ技術による廃棄物の再資源化に関する調査研究, 岡山県環境保健センター年報 30, 31-37 (2006)
- 7) 宮越靖宏ら: ストーカー式廃棄物燃焼炉における低空気比燃焼特性, 日本機械学会第14回環境工学総合シンポジウム 2004 講演論文集 No.04-10, pp165-167(2004)
- 8) 吉國忠亜ら: セリウム触媒を用いる二置換ベンジルアルコールの酸素酸化反応, 群馬大学教育学部紀要自然科学編第53巻 65-71頁(2005)

### 3. 高温排ガス中重金属類の挙動に関する実験的・理論的検討

#### 3.1 パイロットプラント運転時の排ガス中重金属類の存在状態

本章では、排ガス中重金属類の粒子化過程について、廃棄物中重金属含有濃度が1%近く含まれている廃棄物を用いて、廃棄物熱処理基礎実験と厳密な温度制御が可能な多段フィルターを用いた粒子化過程検討実験を行った。基礎実験としては、重金属含有廃棄物をロータリーキルンにて焼成し、重金属含有排ガスを発生させた。重金属含有排ガスは小型のマントルヒーターを用いて個別に温度を制御したフィルターへ導入し、実験を行った。また、基礎実験の結果を参考に、多段フィルターの開発を行い、ラボスケールヒーター（ベンチスケール）を用いて焼成を行い、発生させた重金属含有排ガスを対象に、排ガス滞留時間の重金属類の挙動への影響や反応速度論による検討をした。

##### 3.1.1 熱処理排ガス中重金属類の粒子化過程の基礎的検討

温度ごとの蒸気状、固体成分を把握するためにフィルターを用いた実験を行う。そのため、フィルターを直列に接続し、各フィルターを個別に温度制御し、実験を行った。

##### (1) 重金属含有廃棄物の焼成処理

使用した重金属含有廃棄物（以下、廃棄物）の組成を Table 1-1-1 に示す。特に濃度が高いのは Na, Cl, K, Fe 等であり、微量成分として Pb, Zn, Mn, Cu, As 等の重金属類が存在する。本実験では、向流型ロータリーキルン（高さ約 1.5m×幅約 1.5m×奥行き約 5m）(Fig. 3-1-1 参照)を用いて、焼成温度約 1000℃で、廃棄物投入量 10 (kg/hr)の条件で行った。Table 1-1-2 に実験条件を示す。

Table 3-1-1 Waste composition

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
C	9700	P	19567
Ca	38214	S	2100
Al	17089	Zn	4948
Na	679919	Pb	1867
Cl	61555	Cu	2719
K	83043	Cr	508
Fe	76793	As	528
Mg	953	Cd	0

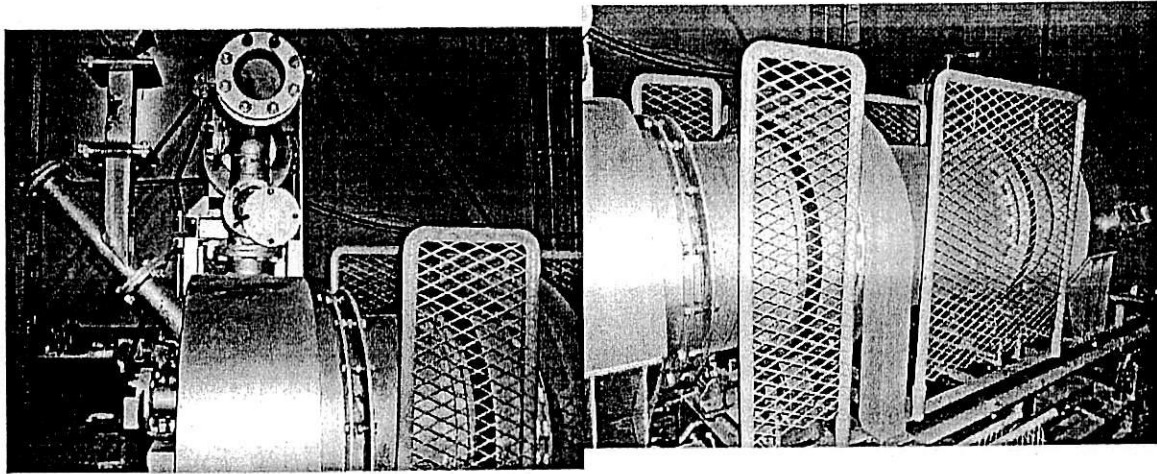


Fig. 3-1-1 Pictures of Rotary kiln

Table 3-1-2 Experimental condition

Combustion temperature (°C)		1000
Fuel		Kerosene
Waste input rate (kg/hr)		10
Exhaust gas flow rate (Nm <sup>3</sup> /hr)		100
Exhaust gas composition	NOx (ppm)	74
	SOx (ppm)	0
	CO (ppm)	66
	CO <sub>2</sub> (vol%)	12
	O <sub>2</sub> (vol%)	4~5

### 3.1.2 実験方法と試料分析方法

ロータリーキルンより発生させた重金属含有排ガスを排ガスサンプリング装置(Fig. 3-1-2)へ導入した。本装置は円筒濾紙フィルターを直列に3段設置し、マントルヒーターを用いて600°C, 5.00°C, 300°Cと個別に温度制御した。以下、600°C, 5.00°C, 300°Cに制御されたフィルターをそれぞれA, B, Cと呼称する。フィルターCを通過した蒸気状成分は後段のガス吸収液(7%硝酸と蒸留水)に吸収させた。吸引ガス流量を10ℓ/min, 吸引時間を30分間と設定し、乾式ガスメータにより吸引ガスを測定した。

実験後、円筒濾紙表面に捕集された固体成分の形状および成分を調べるため、SEM-EDX(HITACHI)を用いて観察を行なった。また、円筒濾紙に捕集された固体成分およびガス吸収びん液に吸収された物質の成分については重金属類成分を、ICP-AES(P-5.010, HITACHI), Na, K成分に関しては原子吸光光度計(AA-65.00, SHIMADZU), 炭素, 硫黄成分はCHNS Corder (Elementar, vario EL III)を用いた。

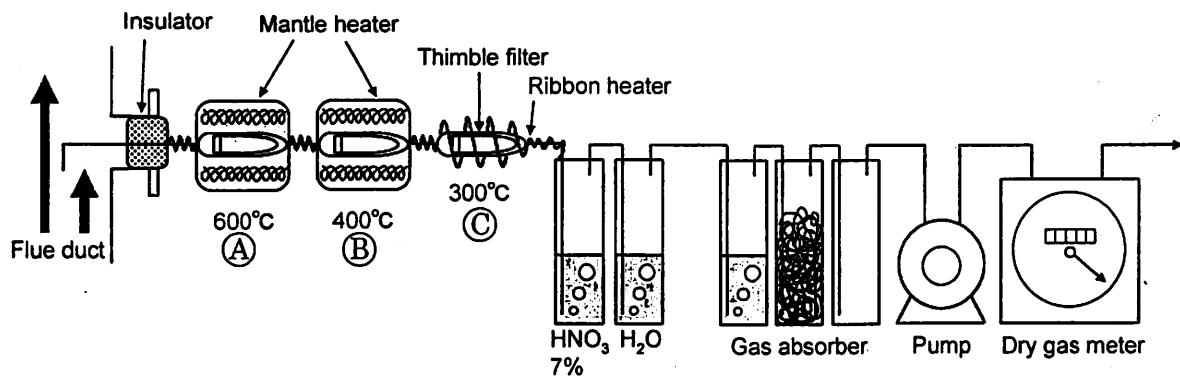


Fig. 3-1-2 Flue gas sampling unit

### 3.1.3 実験結果と考察

#### (1) SEM-EDX による捕集状態観察および成分分析結果

##### ① フィルターA (600°C域)

Fig. 3-1-3-1 にフィルタ表面の SEM 写真を示す。このフィルターでは大きさ 5 ミクロン程度の無数の固体粒子が捕集されていた。また、SEM 写真の点線で囲んだ部分をエネルギー分散型 X 線分析 (以後 EDX) にて分析を行った (Fig. 3-1-3-2)。結果には、SEM 観察の際に生じるチャージアップを防ぐために金蒸着処理を施してあるため Au のピークが出ている。また、Si 成分は主にフィルター繊維からのものと考えられる。以上の点を踏まえれば、捕集成分は Na, Cl, K 成分から主に構成されていると考えられる。ダスト濃度は約  $1.7 \text{ (g/Nm}^3\text{)}$  であり、フィルター B, C に比べて非常に高い値を示した。

##### ② フィルターB (400°C域)

フィルター B の SEM 写真を Fig. 3-1-3-3 に示す。SEM 写真より、固体成分の大きさは最大で 2, 3 ミクロン程度であった。また、点線で囲んだ点を EDX で分析を行った結果を Fig. 3-1-3-5 に示す。捕集された成分からのピークとして Pb, Cl が確認され、600°C 域のフィルターとは異なった成分が捕集されていることがわかる。また、EDX のピーク強度の結果から、検出された元素の合計を 100 として、半定量的に各元素の原子数濃度を求めたところ、Pb と Cl の原子数濃度が約 1:2 になったため、 $\text{PbCl}_2$  である可能性が高いことが示唆された。

##### ③ フィルターC (300°C域)

フィルター C の SEM 写真を Fig. 3-1-3-5 に示す。2000 倍の倍率下においても捕集成分と思われる物質は見当たらなかった。また、倍率 2000 の SEM 写真にて、EDX により面分析を行った結果を Fig. 3-1-3-6 に示すが、フィルター繊維自身の Si 成分と蒸着処理による Au 成分以外は検出されなかった。

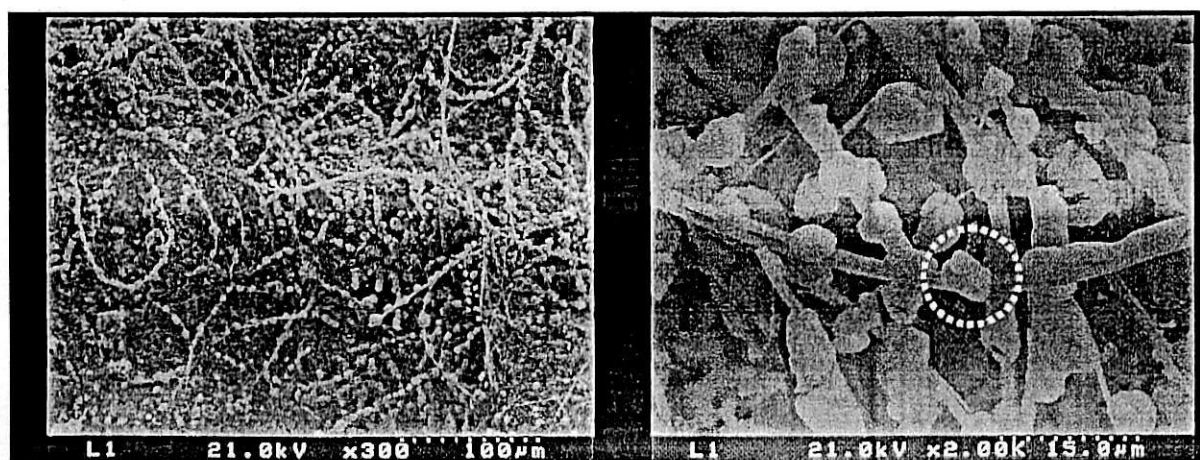


Fig. 3-1-3-1 SEM image for filter A



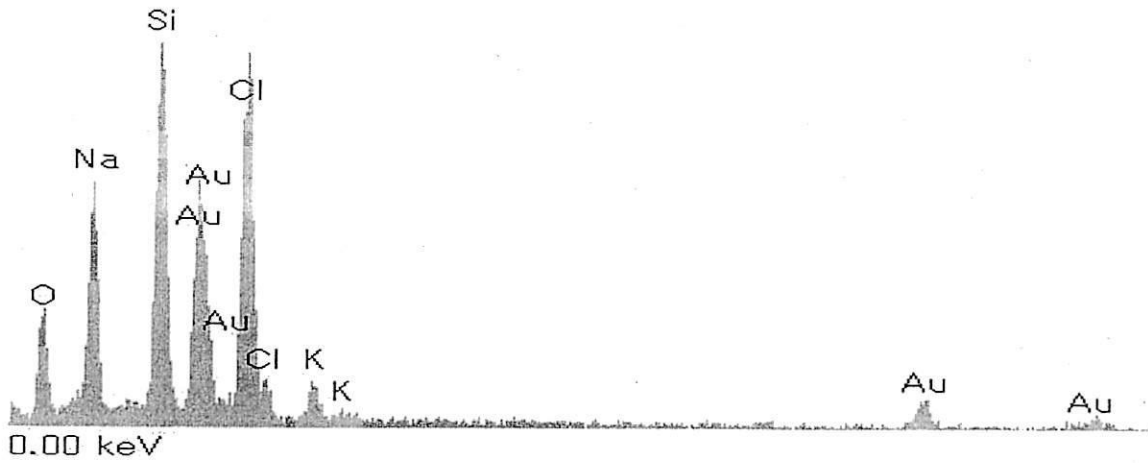


Fig. 3-1-3-2 SEM-EDX result for filter A

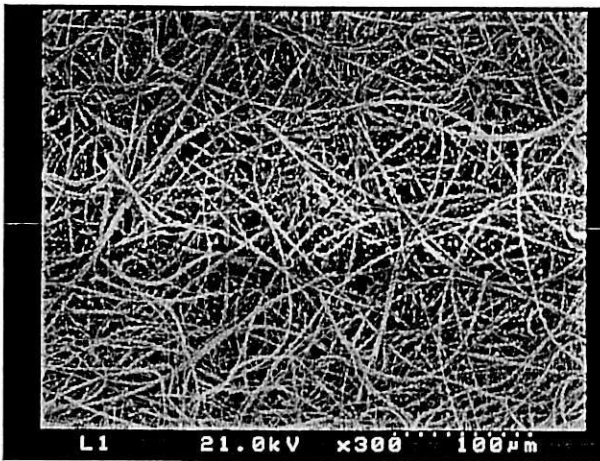


Fig. 3-1-3-3 SEM image for filter B

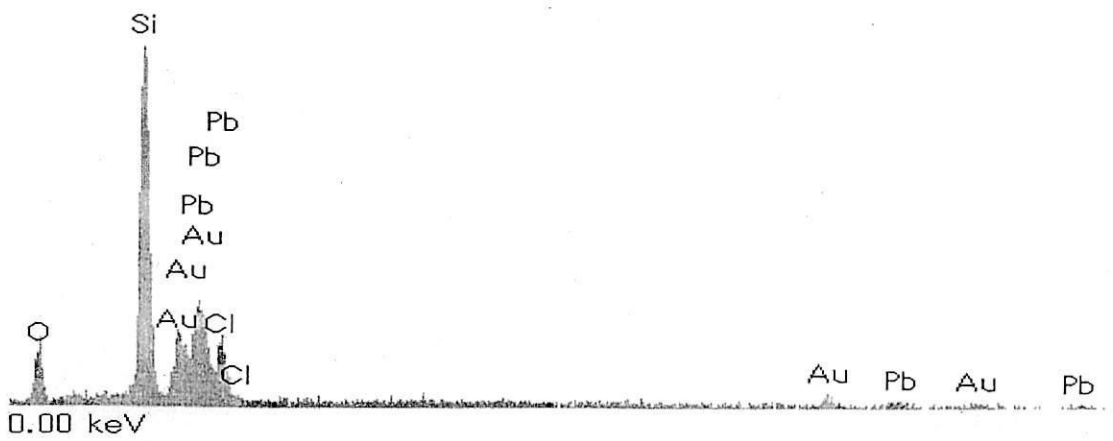


Fig. 3-1-3-5. SEM-EDX result for filter B

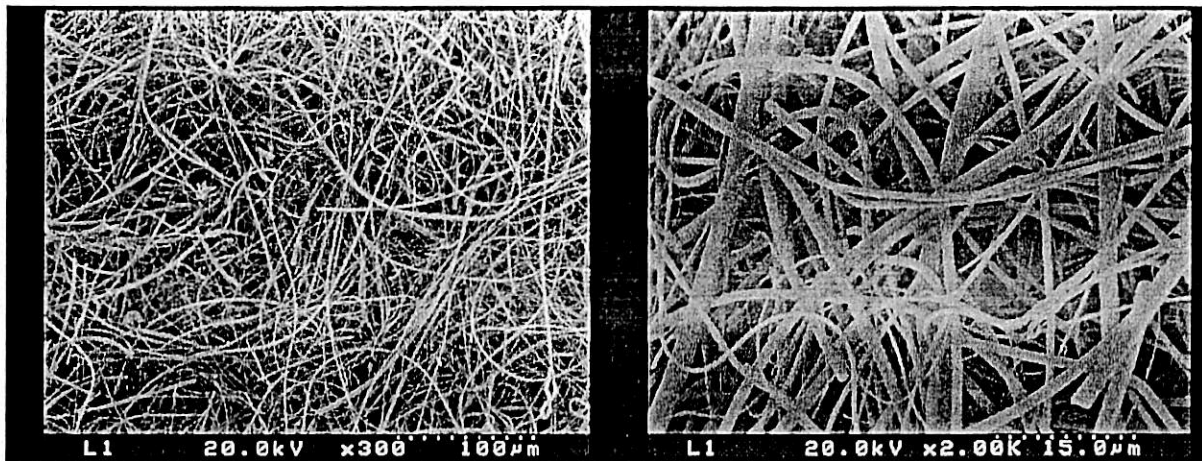


Fig. 3-1-3-5 SEM image for filter C



Fig. 3-1-3-6 SEM-EDX result for filter C

## (2) ICP および原子吸光光度計 (AAS) による成分分析

Fig. 3-1-3-7 にそれぞれの温度域で捕集された成分の濃度を示す。Na, K 成分が主要成分であり、P と Pb がその他の成分に比べて濃度が高かった。

次に、フィルターに捕集された成分を固体成分、フィルターを通過した成分は蒸気状成分と定義した。さらに、全てのフィルターおよびガス吸収びんに捕集された成分の合計が、サンプリング装置に導入される前の排ガス組成を表すと考えた。Fig. 3-1-3-8, Fig. 3-1-3-9, Fig. 3-1-3-10 では各温度域でそれぞれの成分の固体および蒸気状の割合がわかるように示した。その結果、各成分によって固層へ移行する温度域が異なることが確認された。これらの結果をもとに固相へ移行する温度域ごとに、各成分をグループ分けした結果を Table 3-1-3-2 に載せる。P, Fe, Zn, Cd はフィルターA で大部分捕集されているため、600°C以上の温度で気相から固相へ移行するものと考えた。Pb, Cu はフィルターB までで大部分が固体成分として捕集されていたため、5.00°C以上で固相へ移行す

るグループに分類した。一方, Na, K, Cr, Ca, Mn, Mg はすべての温度域で固体成分が検出されているが, 成分が気相から固相へすべて移行する温度は 300°C以上であったことから, 300°C以上で固相へ移行するグループとして分類した。As は 300°C域のフィルターでのみ検出されたことから, 5.00°C~300°Cの間で固相へ移行した成分として分類した。

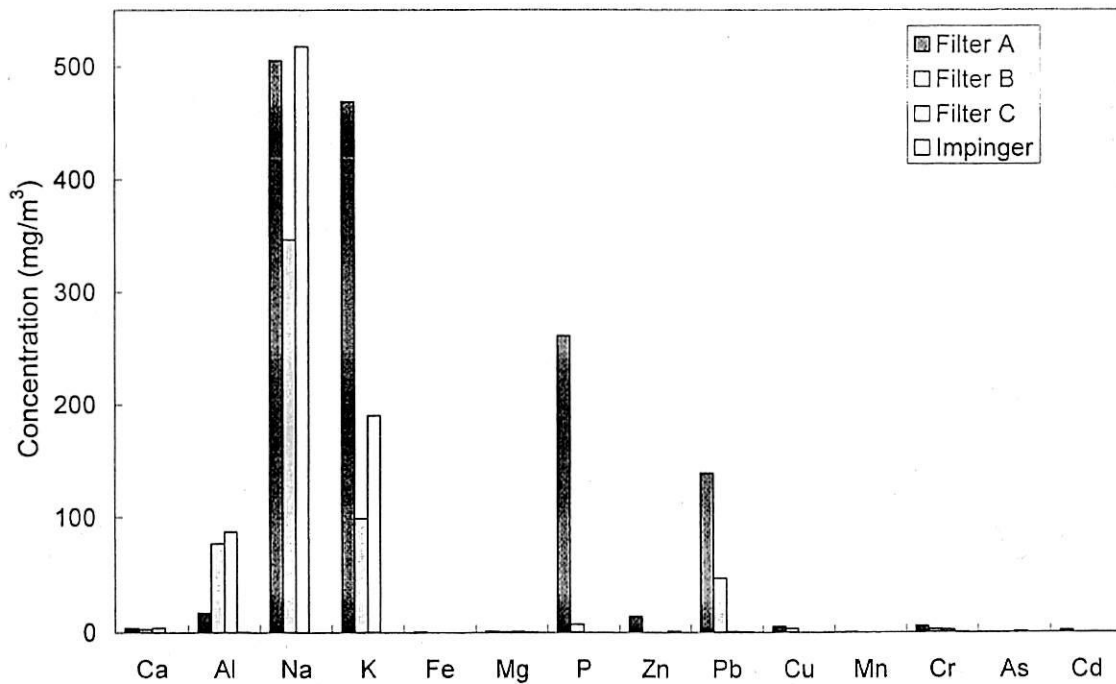


Fig. 3-1-3-7 Concentration elements at each filter

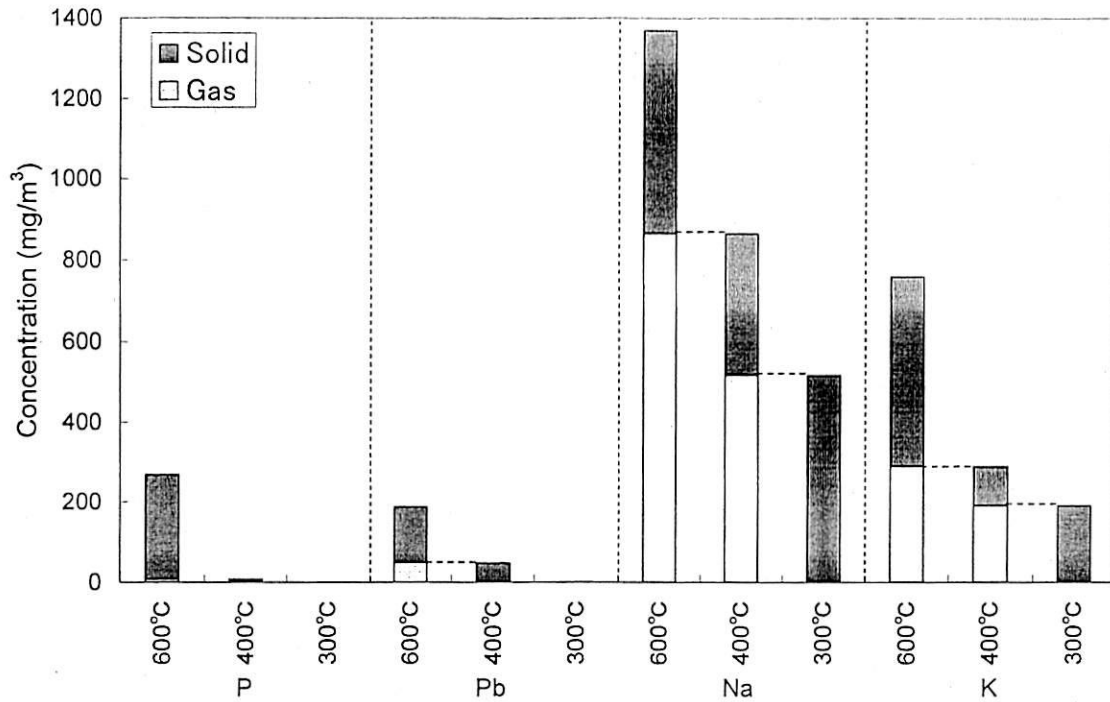


Fig. 3-1-3-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K

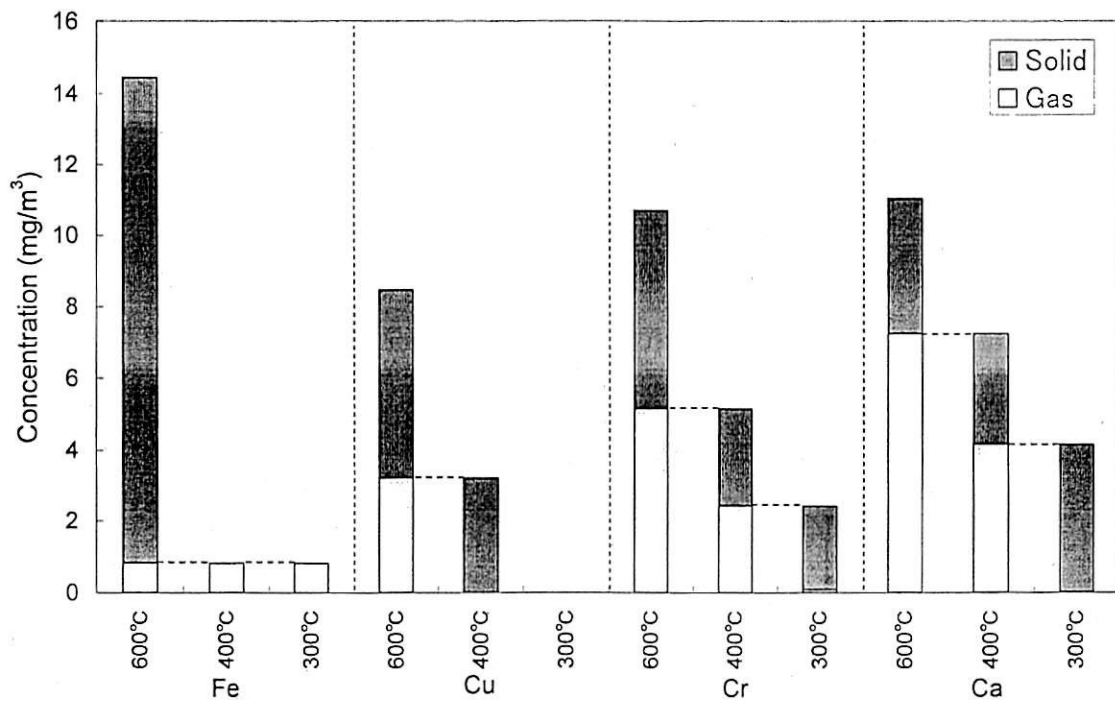


Fig. 3-1-3-9 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca

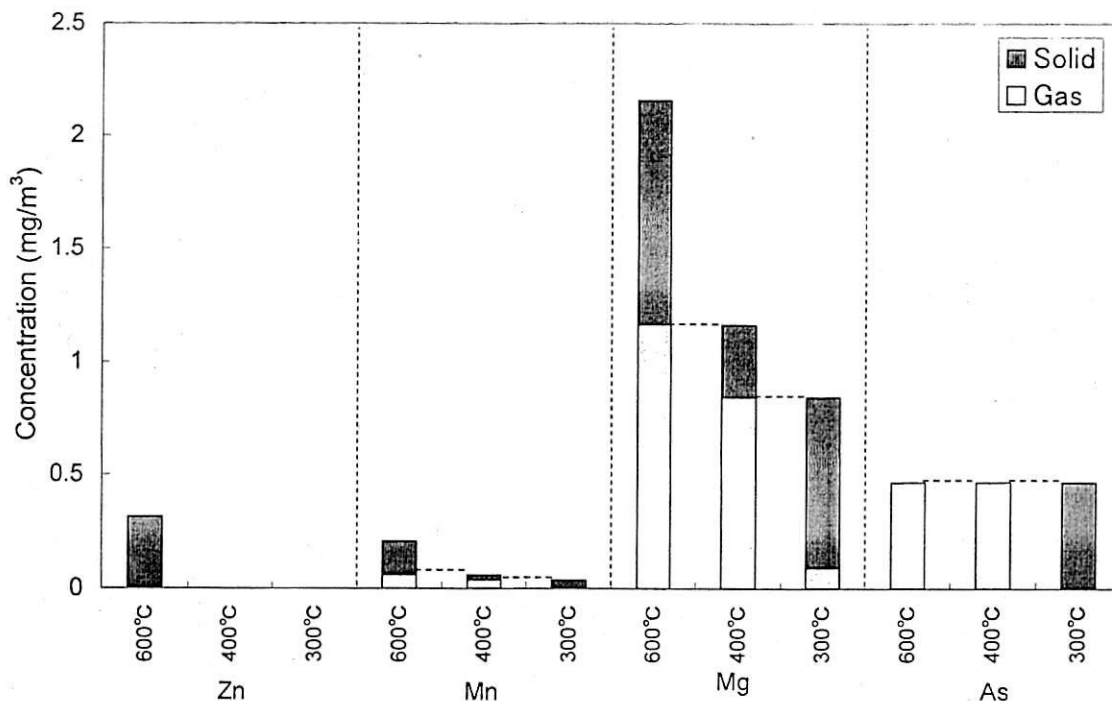


Fig.3-1-3-10 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As

Table 3-1-3-2 Temperature region of solid phase change for each element

>600°C	>400°C	>300°C	400°C~300°C
P, Fe, Zn, Cd	Pb, Cu	Na, K, Ca, Cr, Mn, Mg	As

電子顕微鏡(以後 SEM)による各フィルターの捕集状態の観察を通じて、フィルターBで捕集された粒子の表面は滑らかであり、かつフィルター繊維を軸として球状の形状をしており、凝縮作用による捕集の可能性を示している。実際、今回の実験において各フィルターの周囲のみマントルヒーターによる温度制御が行われており、フィルター間の接続部で急激な温度低下が生じた可能性を否定できない。また、排ガス温度の測定は行っていないため、実際の排ガス温度はヒーターとフィルターの間を測定した熱電対の値とは異なった可能性もある。

次に、SEM-EDXの結果より、フィルターAではNa, K成分、フィルターBではPb成分がそれぞれ検出された。また、Na, KはNaCl, KCl化合物であり、PbはPbCl<sub>2</sub>である可能性が高いことも示唆できる。しかし、ICPおよびAASの成分分析結果では、フィルターBのPb濃度は、Na, Kに比べて低く、SEM-EDXの結果とは異なっていた。この理由のひとつとして、5.00°C域で捕集された粒子はNa, K成分を核として、PbCl<sub>2</sub>粒子の有核凝縮がおこったため、粒子の表面付近を分析するSEM-EDXではNa, K成分が検出されなかったからではないかと考えられるが、さらに検証が必要である。

今回の実験結果(各フィルターおよびガス吸収びんで捕集された成分)を合計したものがサンプリング装置導入前の排ガス中重金属類の成分であるとして、実験と同じ温度での排ガス中重金属類の存在状態を、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算した。また、そのときの排ガス組成は、ガス分析計を用いて測定した NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> 等の平均値を入れた。Fig. 3-1-3-8, Fig. 3-1-3-9, Fig. 3-1-3-10 で示したグラフと同じ形式でそれぞれ Fig. 3-1-5-1, Fig. 3-1-5-2, Fig. 3-1-5-3 に示す。FACT による計算では、化合物形態の情報も得られるため、それらも同時に載せた。

結果から、Na, K, Pb 成分の化合物はそれぞれ NaCl, KCl, PbCl<sub>2</sub> であり、実験と一致するが、固相へ移行する温度は異なった。Na, K 成分は平衡計算では 600°C 以上ですべて固体となっており、実験において低い温度域でも Na, K 成分が検出されるということは、反応速度もしくは凝縮速度による影響が考えられる。しかし、Pb, Cu, Zn 等においては逆に実験結果のほうが平衡計算よりも高い温度域で固相へ移行しており、違った傾向を示した。この理由として、平衡計算結果とは異なる化合物形態として存在した可能性があげられる。また、フィルターへ堆積した成分との反応や、粒子が多く存在する場合に、その粒子が核となって蒸気状成分の粒子表面への凝縮が起こった可能性も考えられる。

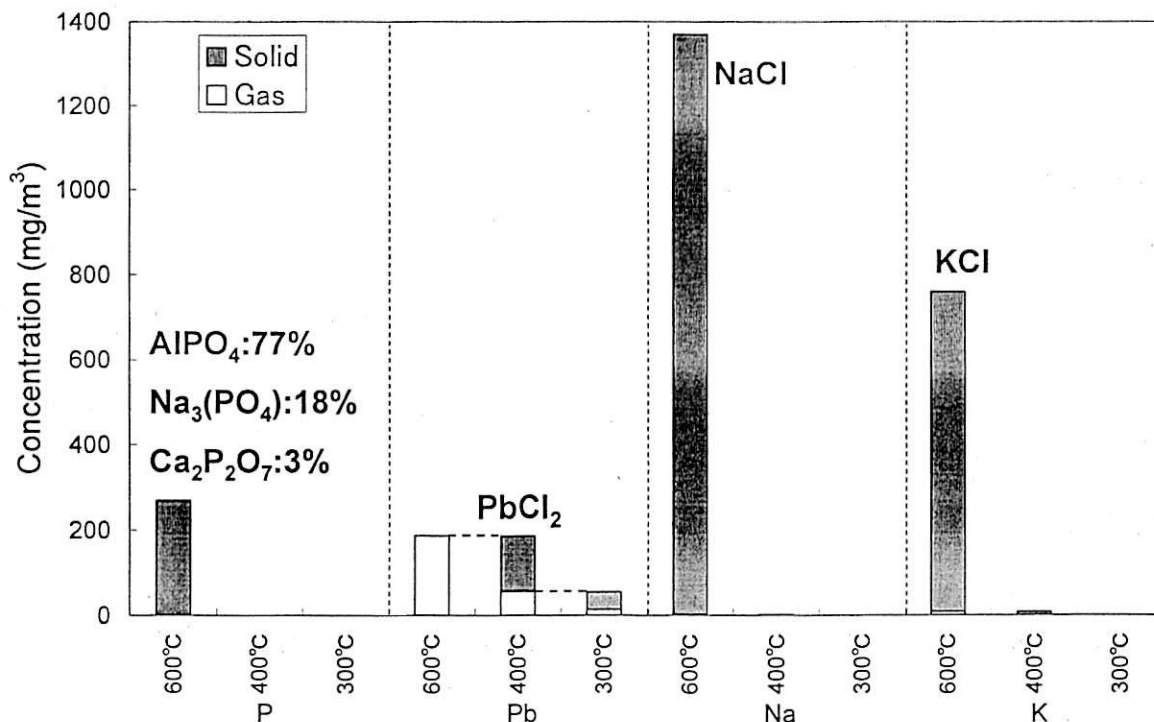


Fig. 3-1-5-1 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

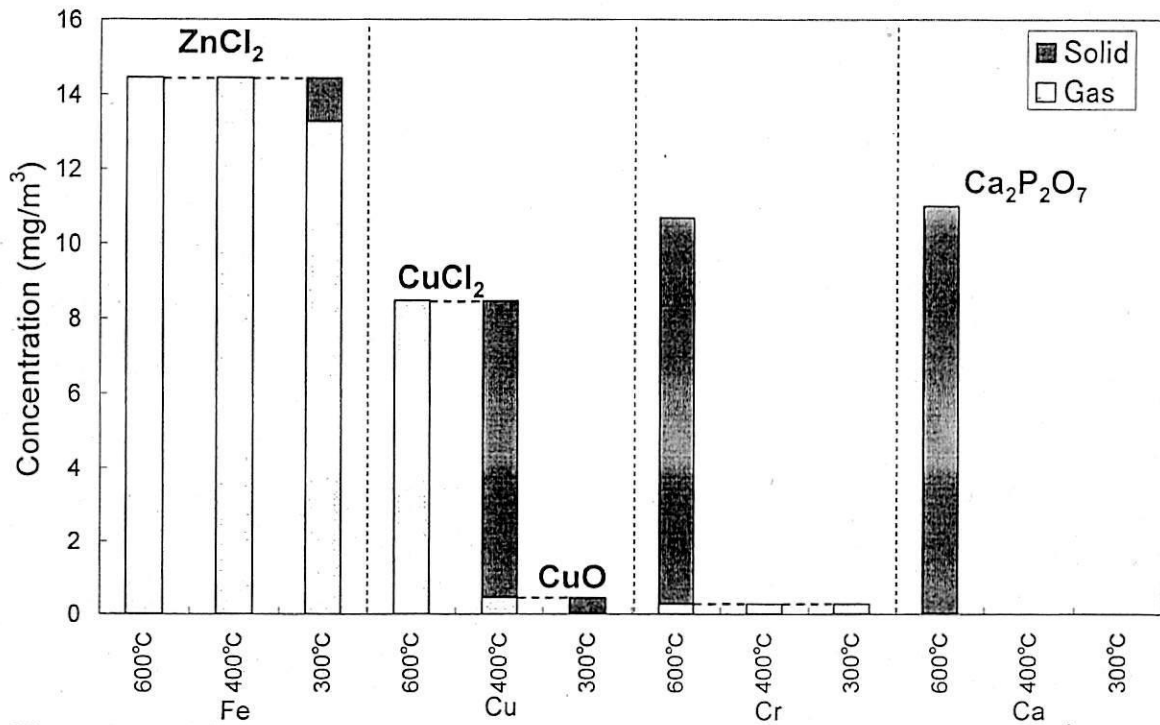


Fig. 3-1-5-2 Phase partition at each temperature for Fe, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

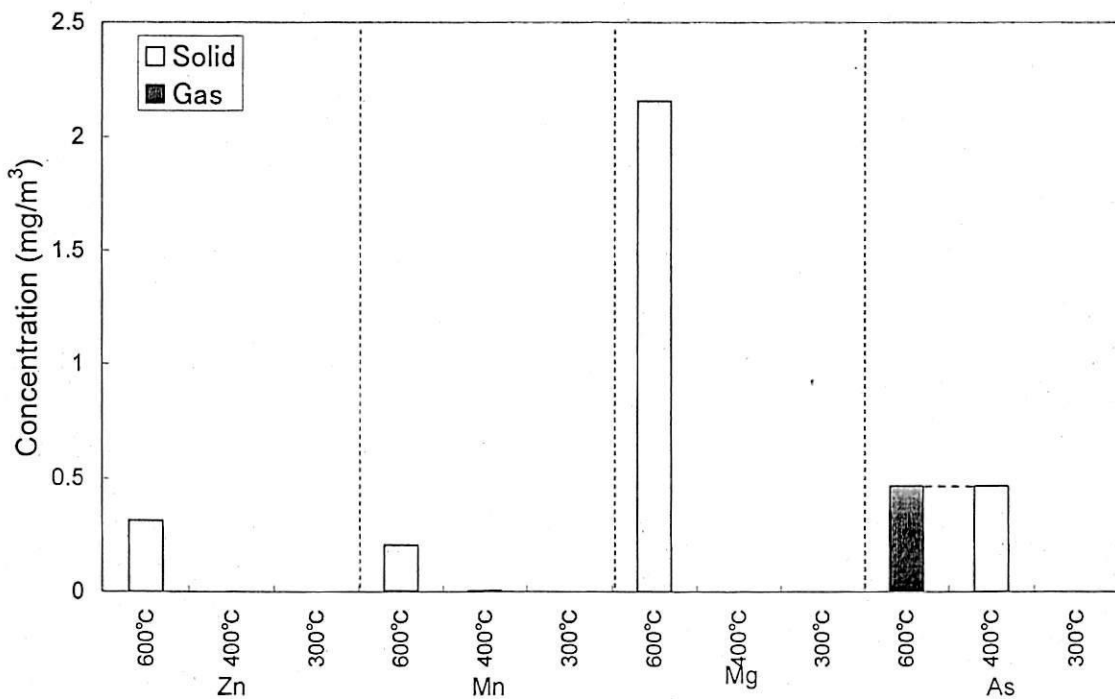


Fig. 3-1-5-3 Phase partition at each temperature for Zn, Mn, Mg, and As (FACT result)

### 3.2 フィルター分離による重金属類粒子生成速度の検討

排ガス中重金属類は気相から固相へ移行する際に粒子化するが、その速度は成分により異なっていると考えられる。また固体成分はフィルターだけでなく管壁にも沈着するため、実験を行う際はフィルターと壁の両方を分析する必要がある。この粒子化過程を明らかにするため、実験では前節までに用いたモデル廃棄物を使用し、ラボスケールのヒーターを用いて 1000°C で熱処理して発生させた重金属含有排ガスをモデル排ガスとした。

#### 3.2.1 実験装置と実験方法

本装置の材質は 1000°C の高温場においても材質自身から発生する汚染成分がなく、高温に耐え、壁に付着した成分を回収するときに用いる酸にも耐えられるように石英を用いることにした。また、フィルターは短時間での実験、高い捕集効率、高温での仕様を考慮してシリカ製とし、ろ過面積を多くとることできる円筒状の濾紙 (88R, ADVANTEC) (捕集効率  $0.3 \mu\text{mDOP}\% > 99.9$ ) を用いることとした。

Fig. 3-2-1 に多段フィルタの概要を示す。円筒濾紙(90×φ25)を最大 5 つ、管内に設置することが可能である。円筒濾紙フィルター直前の排ガス温度は熱電対で測定できるようにになっている。この温度を、フィルターを通過する排ガス温度と定義し、異なる長さのドーナツ型マントルヒーターを 6 個用いて温度を制御することにした。Fig. 3-2-1 に同時に示した、温度勾配グラフは、実験において目指す理想的な温度制御であり、No.1, 3, 5 のマントルヒーターは各フィルタを通過する目標排ガス温度まで徐々に下げた役割を持ち、No. 2, 5., 6 のマントルヒーターは、各フィルタを通過する目標排ガス温度にて滞留時間を持たせるための温度維持の役割を持たせている。

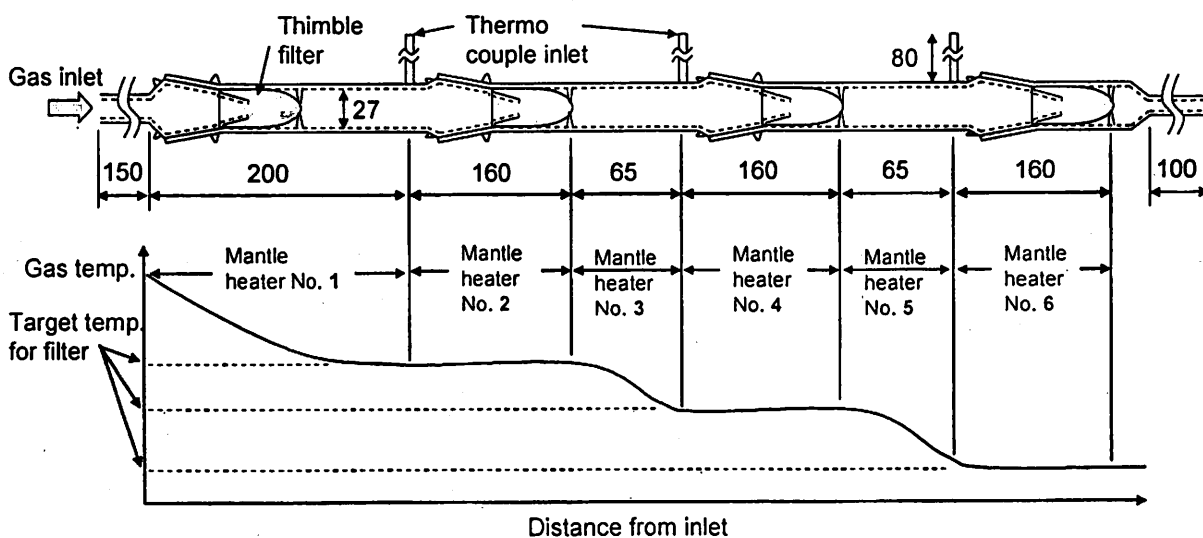


Fig. 3-2-1 Schematic diagram of heavy metal multistage filter separation unit and an example of an ideal control of gas temperature control



Fig. 3-2-2 に、モデル排ガスを発生させるベンチスケール装置の概要を示す。ベンチスケール装置は、上部より廃棄物の投入を行い、二重開閉式扉によって装置の気密性を保つことができる構造となっている。投入された廃棄物は装置内部に設置された、黒鉛のつぼ内に溜まり、周囲のヒーターによって加熱される。また、2本のアルミナチューブ(i. d.  $\phi 6$ )を上から装置内部へ差し込み、内部へキャリアガス（空気）を送り、発生した排ガス中の  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  をガス分析装置で分析するために用いた。ベンチスケール側面には流量制御用のバイパス出口と多段フィルターへ排ガスを導入するための出口を設けた。

次に、多段フィルターの実験時の状態を Fig. 3-2-3 に示す。管内に円筒濾紙フィルター一挿入し、フィルター直前の排ガス温度を熱電対によって測定する。また、管の外周に設置した、六つのマントルヒーターの出力を制御することによって、各フィルターへ導入される排ガス温度を制御し、目標温度での排ガス中の固体成分のフィルターへの捕集を可能にする。

今回の実験では、多段フィルターへ導入する排ガスの全蒸気、全固体成分を把握するための予備実験を行った。また、その結果をもとに熱力学平衡計算による排ガス中重金属類の存在状態の予測を行った。さらに、実験では滞留時間による排ガス中重金属類の挙動への影響も調べた。以下に各実験の詳細を述べる。

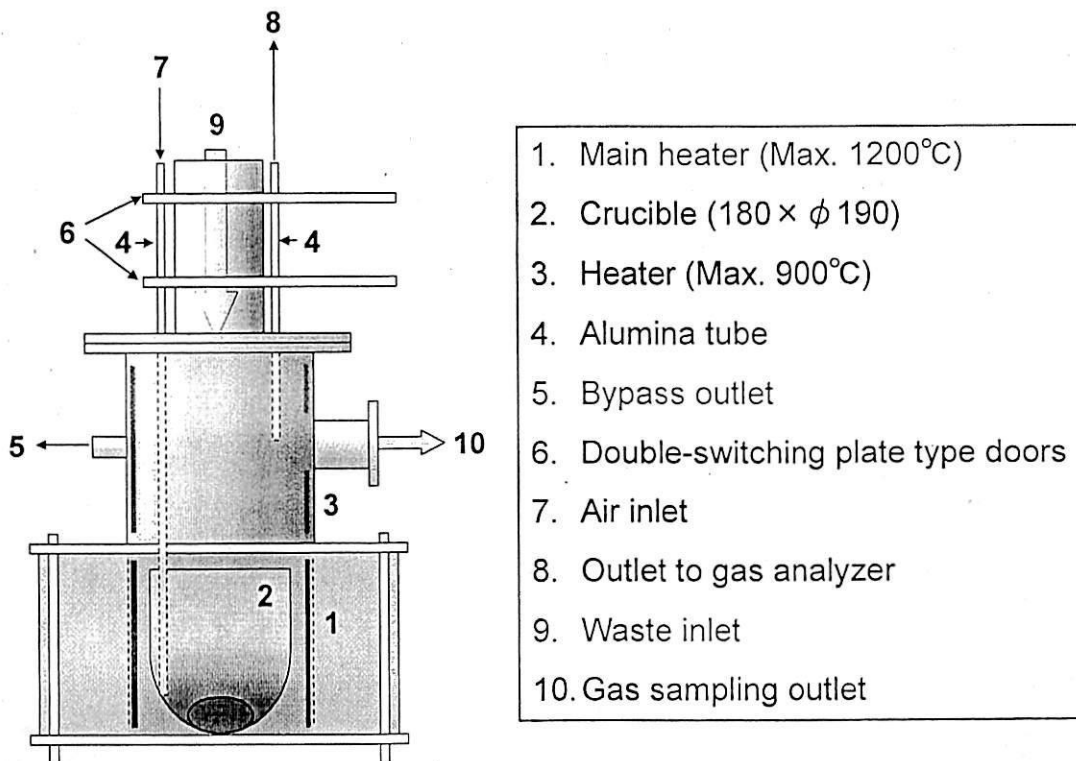


Fig. 3-2-2 Schematic diagram of bench scale

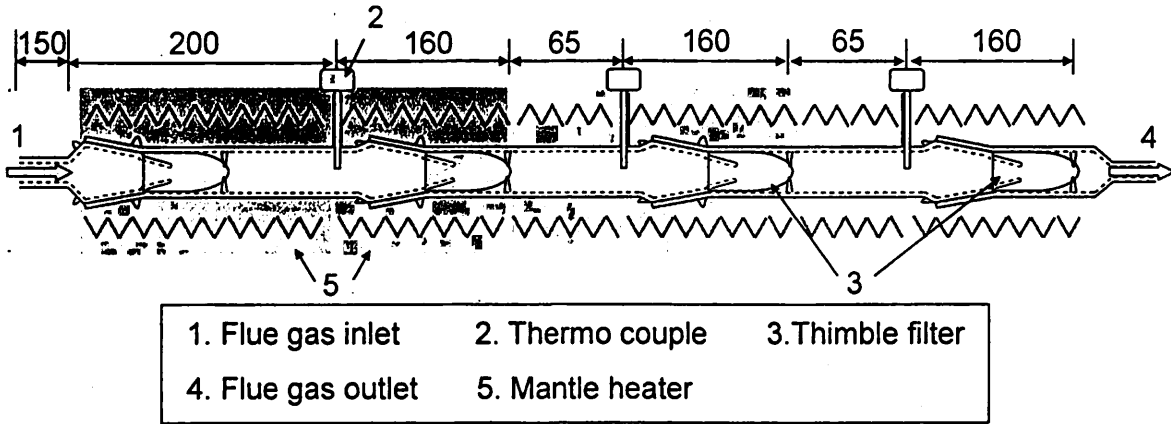


Fig. 3-2-3 Heavy metal multistage filter separation unit during experiment

1.) 排ガス中の全蒸気・全固体成分の分析および分析手法

重金属含有廃棄物の焼成を行った場合の簡単な系での排ガスサンプリングを行い、多段フィルターに導入される排ガスの組成を知るための実験を行った。Fig. 3-2-5.に実験の系を示す。また、Table 1-2-1 に示す実験条件で実験を行った。実験時間は1時間30分とした。固体成分は石英製の直円管と円筒濾紙フィルターを用いて捕集し、フィルターを通過した蒸気状成分はガス吸収びんを用いて吸収した。

実験で得た試料の  $Cl^-$ , Na, K, 重金属類成分の分析を行うには固体試料を溶液にする前処理が必要となる。以下に各試料に対する手順を示す。また、Fig. 3-2-5, Fig. 3-2-6 に同じ条件で行った2回の実験の平均値および最大値、最小値を示す。

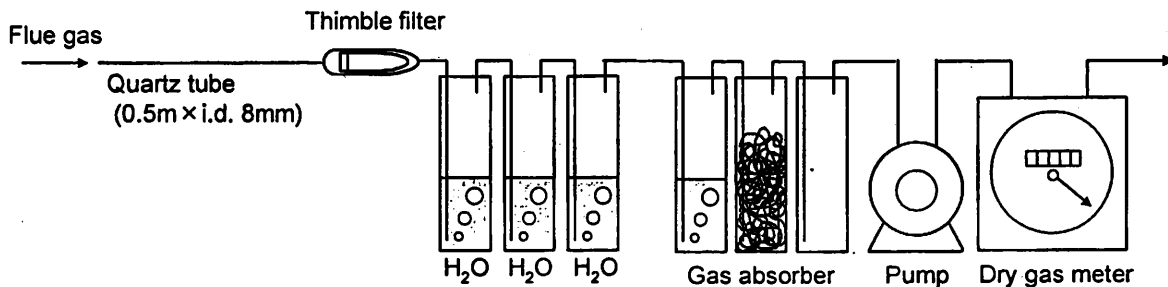


Fig. 3-2-5. Sampling unit for measuring gas and solid composition in flue gas

Table 1-2-1 Experimental condition

Waste input rate (g/hr)	Main heater temp. (°C)	Heater (°C)	Input air flow rate (ℓ/min)	Bypass outlet flow rate (ℓ/min)	Gas sampling outlet flow rate (ℓ/min)
300	ca. 1000	ca. 800	10	5	3

-フィルターの前処理および分析方法-

- ①フィルターを乾燥炉 115°C, 一昼夜乾燥する。
- ②乾燥炉から取り出した後, デシケーターで数時間保管し, 秤量する。
- ③メスフラスコにセラミックはさみで切り刻んだフィルターを入れ, 超純粋で 100ml に定量し, 15 分間超音波抽出する。
- ④アスピレータ (ポアサイズ 0.2 μm のメンブレンフィルタ使用) で吸引ろ過する。
- ⑤濾液はイオンクロマトグラフを用いて, 溶液中の Cl<sup>-</sup> の分析, ICP 発光分析装置で重金属類, 原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。
- ⑥残った円筒濾紙およびメンブレンフィルタをテフロン瓶に入れる。
- ⑦硝酸と過塩素酸を用いた酸分解法により, 試料を溶液とし, ICP 発光分析装置で重金属類, 原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-直円管の前処理および分析手法-

- ①7%硝酸溶液を直円管内に流し, 溶液をメスフラスコに入れ, 7%硝酸溶液で 100ml に定量する。
- ②固体試料が存在する場合は, 酸分解法により溶液にする。
- ③ICP 発光分析装置で重金属類, 原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

-ガス吸収瓶の分析手法-

- ①超純粋を用いて定量し, イオンクロマトグラフで Cl<sup>-</sup>, ICP 発光分析装置で重金属類, 原子吸光光度計で Na, K の分析を行う。

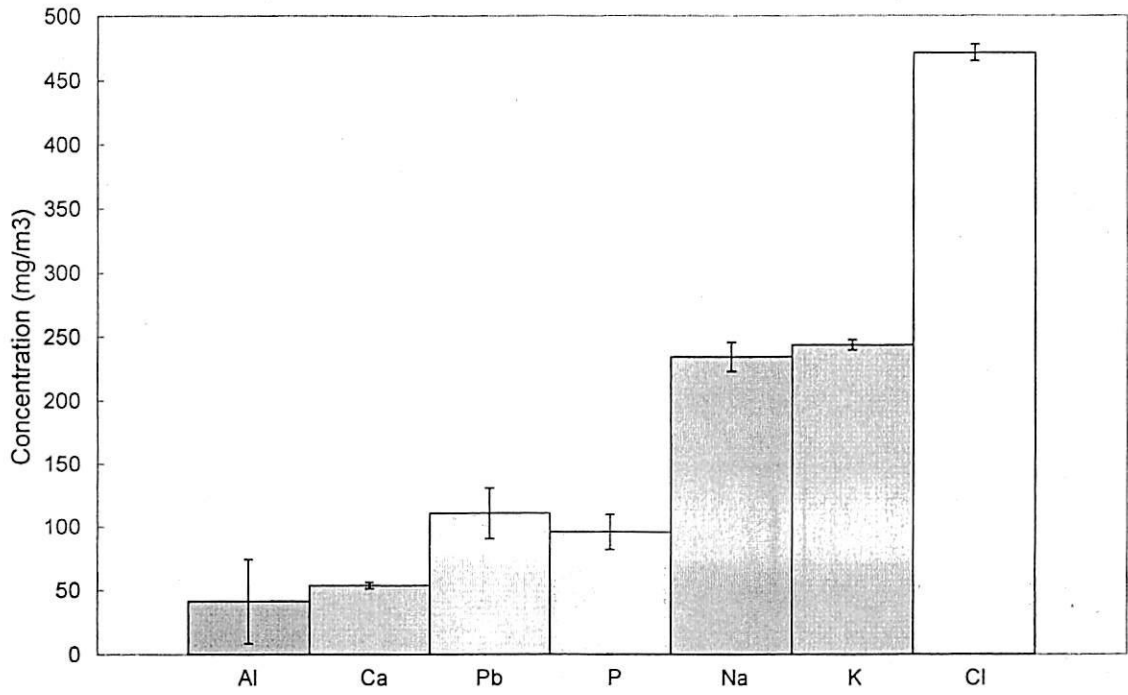


Fig. 3-2-5 Average concentration of Al, Ca, Pb, P, Na, K, and Cl in flue gas

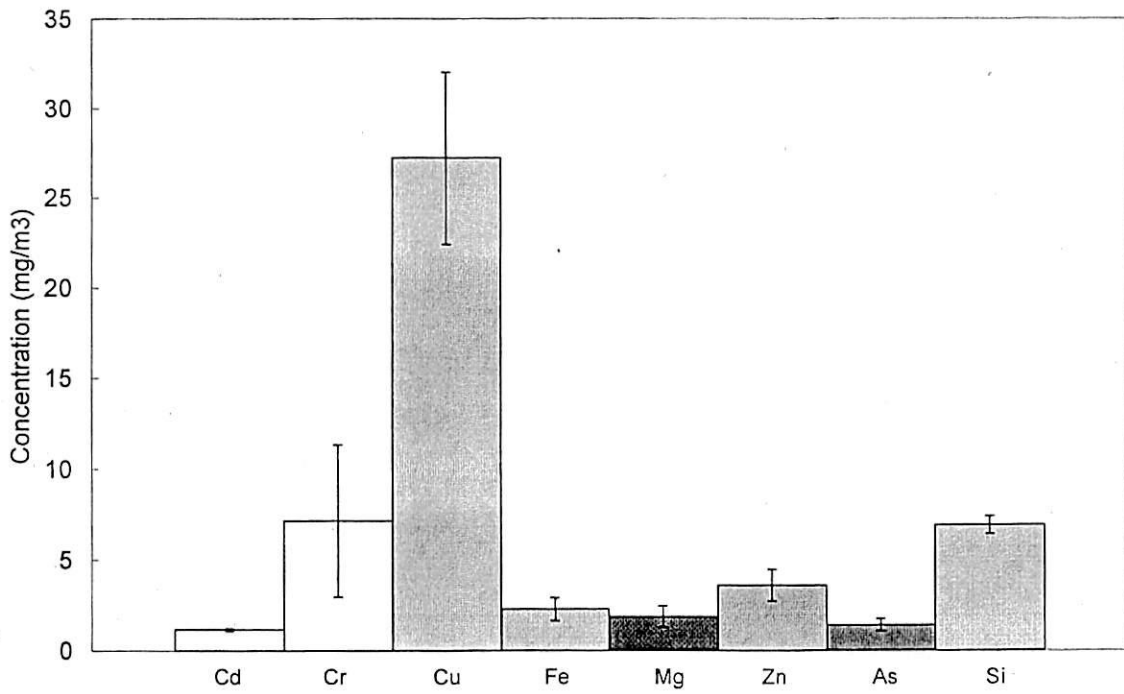


Fig. 3-2-6 Average concentration of Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Zn, As, and Si in flue gas

### 3.2.2 実験結果と考察

1.)と同じ実験条件(Table 3-2-1)で、多段フィルターを用いて実験(実験名 H)を行った。多段フィルターの上流を一段目フィルターと呼び、順に二段目、三段目と呼ぶこととする。一段目の円筒濾紙フィルターはベンチスケール内の気流による巻き込みによって発生した飛灰を除去するため、常に設けることとする。また、各段のフィルター直前に熱電対を設置することにより、フィルターへ導入される前の排ガス温度を測定することができるが、一段目フィルターの場合は、入り口の排ガス温度は常に $800^{\circ}\text{C}$ 以上であり、一段目フィルター直前の排ガス温度は約 $800^{\circ}\text{C}$ であると仮定した。残りのフィルターの排ガス捕集温度は $600^{\circ}\text{C}$ 、 $5.00^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ とした。

#### 3.) 排ガス中重金属類の排ガス滞留時間による影響

実験では、排ガス滞留時間をパラメータとし、重金属類の挙動に与える影響の有無を調べた。排ガスの滞留時間を変化させるために、吸引流量、つまり管内流速を変えた場合とフィルターの距離を変えた場合で、それぞれ実験を行った。また、フィルター的位置を変えた場合の実験系を Fig. 3-2-7 で示し、I 型、II 型とそれぞれ呼ぶことにする。Table 3-2-2 に実験条件を載せるが、この実験で滞留時間のみを変化させたときの排ガス重金属類の挙動を知るために、二段目フィルターは $600^{\circ}\text{C}$ 、三段目フィルターは $5.00^{\circ}\text{C}$ 、四段目フィルターは $200^{\circ}\text{C}$ として、設定温度を固定した条件での実験を行った。また、滞留時間は区間ごとの平均温度を用いて計算した。

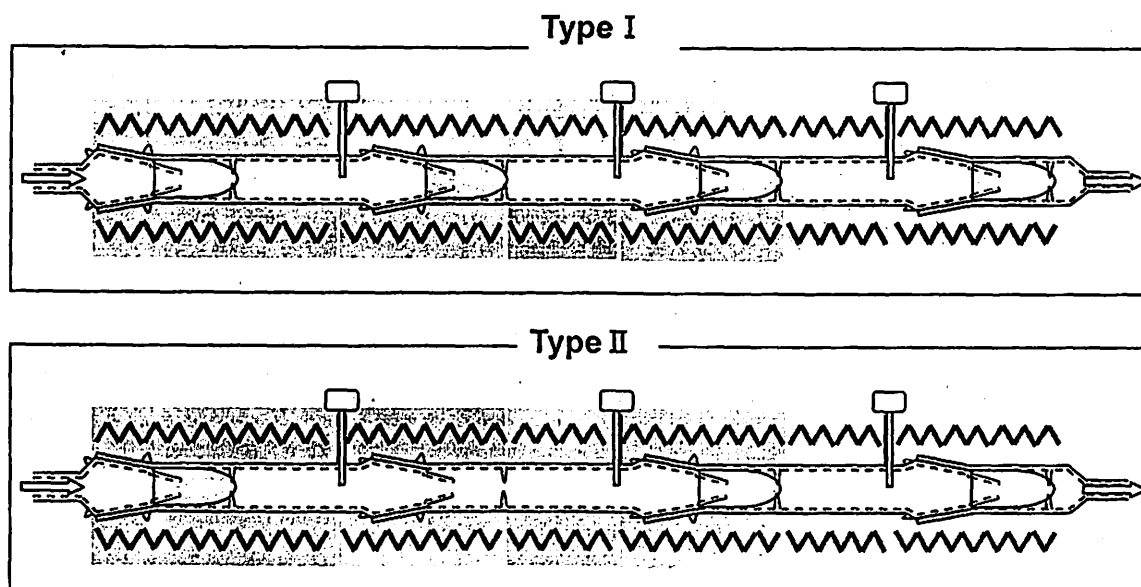


Fig. 3-2-7 Filter position for type I, II experiment

Table 3-2-2 Experimental condition

Type	Name of experiment	Flow rate (l/min)	Velocity (m/sec)	Exhaust gas of residence time (sec)		
				Residence time at 800°C~600°C (sec)	Residence time at 600°C~400°C (sec)	Residence time at 400°C~200°C (sec)
I	C	10	0.18	0.14	0.18	0.25
	G	6	0.11	0.23	0.29	0.34
	H	3	0.06	0.46	0.59	0.81
II	I	10	0.18	0.41	0.25	0.04
	F	6	0.11	0.68	0.41	0.07
	E	3	0.06	1.37	0.81	0.14
	D	1	0.02	4.14	2.45	0.41

### 3.2.3 平衡計算との比較

全蒸気・全固体成分の分析結果を用いて、熱力学平衡計算ソフト FACTsage を用いて計算を行った(Fig. 3-2-8, Fig. 3-2-9, Fig. 3-2-10)。P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800°C 以上の温度で固相へ移行している事が予測された。Na, Cu は 600°C 以上, K は 5.00°C 以上, Pb は 200°C 以上でそれぞれ固相へ移行している。また化合物が異なることによる固相変化温度への影響も見られる。Na の場合, 800°C 域に存在する固体成分は  $\text{Na}_3(\text{PO}_5)$ , 600°C 域の固体成分は  $\text{NaCl}$  であり, Pb に関しては, わずかであるが 800°C 以上で存在する固体成分は  $(\text{PbO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ , 5.00°C 以下での固体成分は  $\text{PbCl}_2$  であると予測された。

また, 2.)の実験結果を Fig. 3-2-11, Fig. 3-2-12, Fig. 3-2-13 で示す。FACT の計算結果よりも, ほとんどの元素で広い温度域にわたって固体成分がフィルターに捕集されていた。Pb は FACT と近い傾向を示しており 600°C で固体成分の割合が減り, 5.00°C ~ 200°C で再び高くなっている。Na, K, Cu 等は 800°C 域で 7 割近くが固体成分であった。Table 3-2-3 に平衡計算および実験結果による各成分の固相変化温度をまとめた。括弧されていない温度域はその元素が約 7 割以上は固相へ移行したものとし, 括弧内の温度域ではその元素の 2, 3 割が固相へ移行したことを示している。

次に, 滞留時間を変化させた実験において, Pb, Cu, Na, K の成分に着目し, それぞれの成分に対して, 600°C ~ 5.00°C 間の滞留時間を代表滞留時間パラメータとしてグラフ中に示した。横軸を温度, 縦軸を各温度域での固体成分の割合として示すことにより, その成分がどの温度で固相へ移行する割合が高いかがわかる。Pb に関しては(Fig. 3-2-15.), 滞留時間が短い, 0.25 秒以下の実験のほうが, 低い温度で固相へ移行する割合が高くなっている。逆に, 滞留時間が 2.5.5 秒と, 最も長い実験が一番高い温度で固相へ移行していた。Cu (Fig. 3-2-15), Na (Fig. 3-2-17) に関しても, 同様の傾向が見られたが, K (Fig. 3-2-16) は滞留時間の影響は見られなかった。

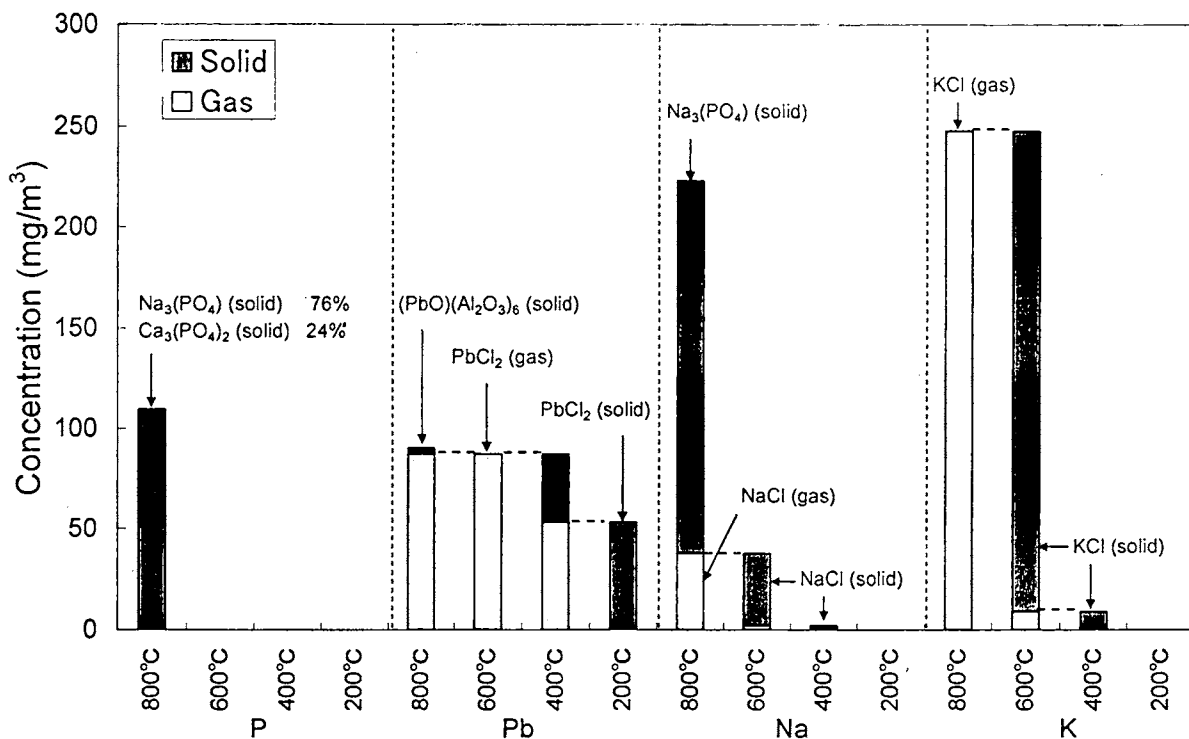


Fig. 3-2-8 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (FACT result)

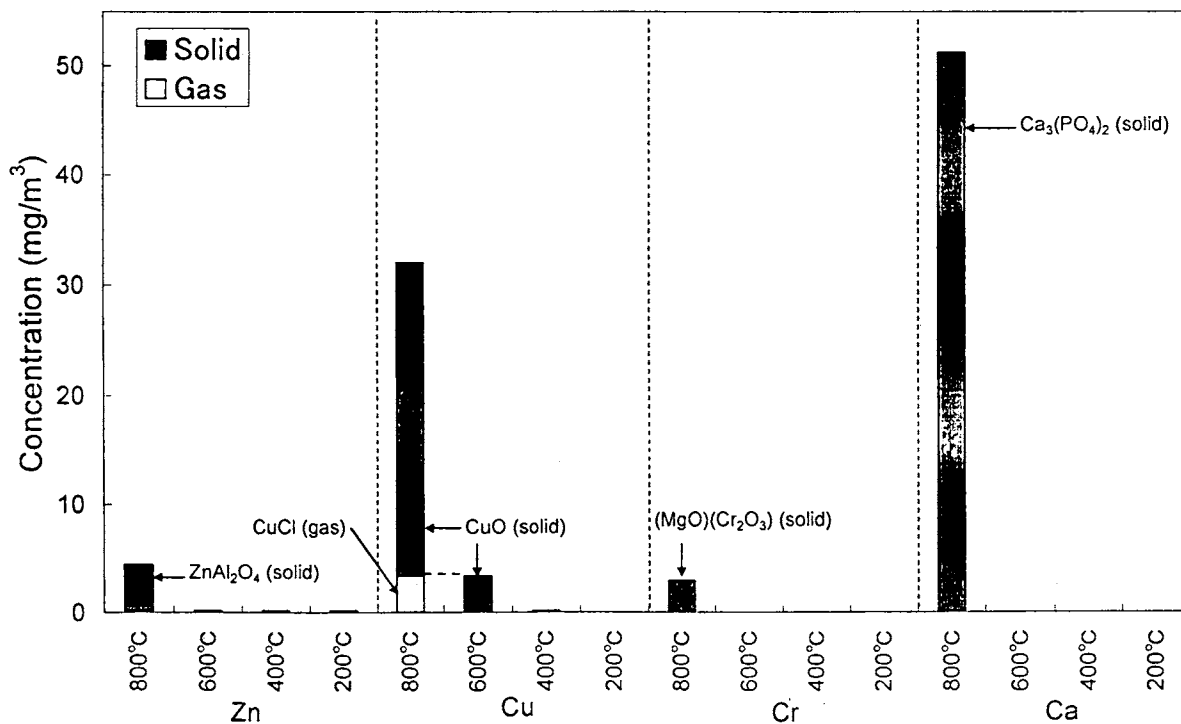


Fig. 3-2-9 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (FACT result)

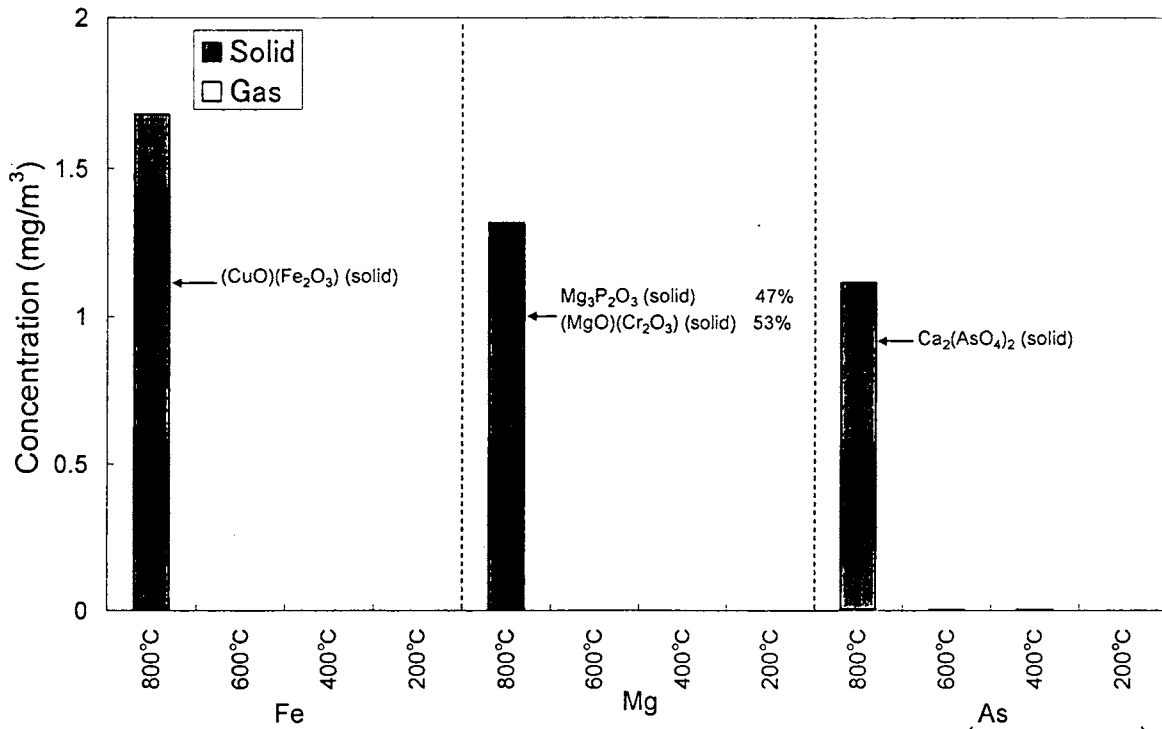


Fig. 3-2-10 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As (FACT result)

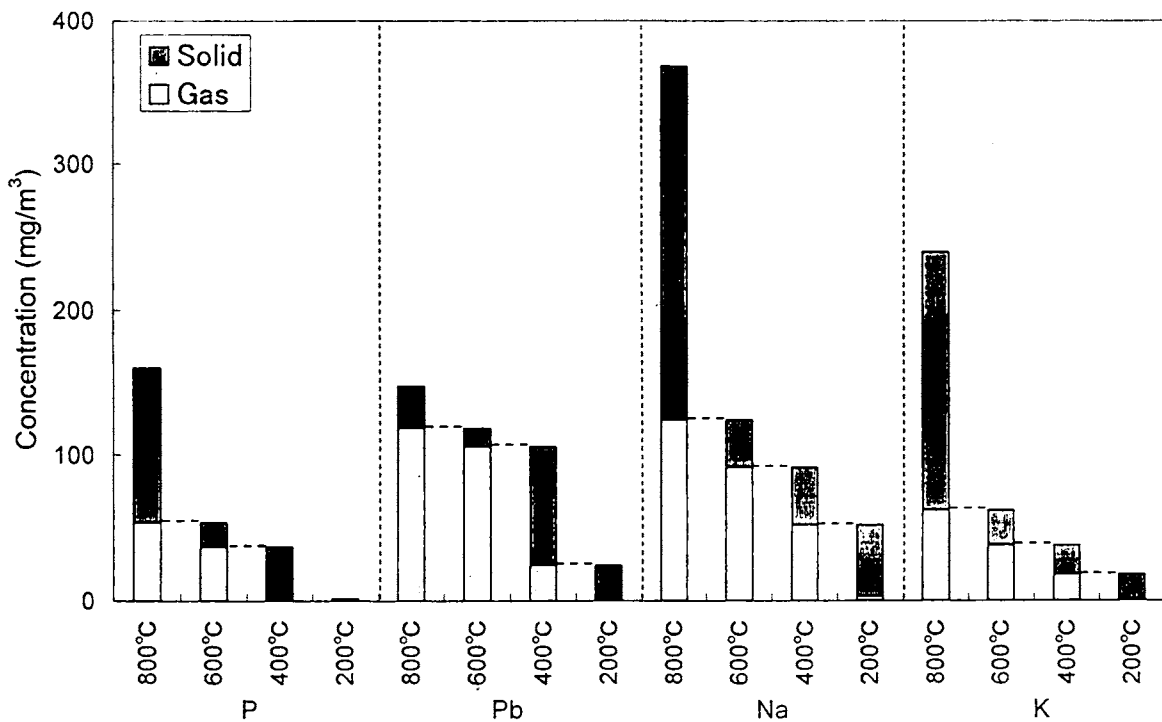


Fig. 3-2-11 Phase partition at each temperature for P, Pb, Na, and K (experiment H)



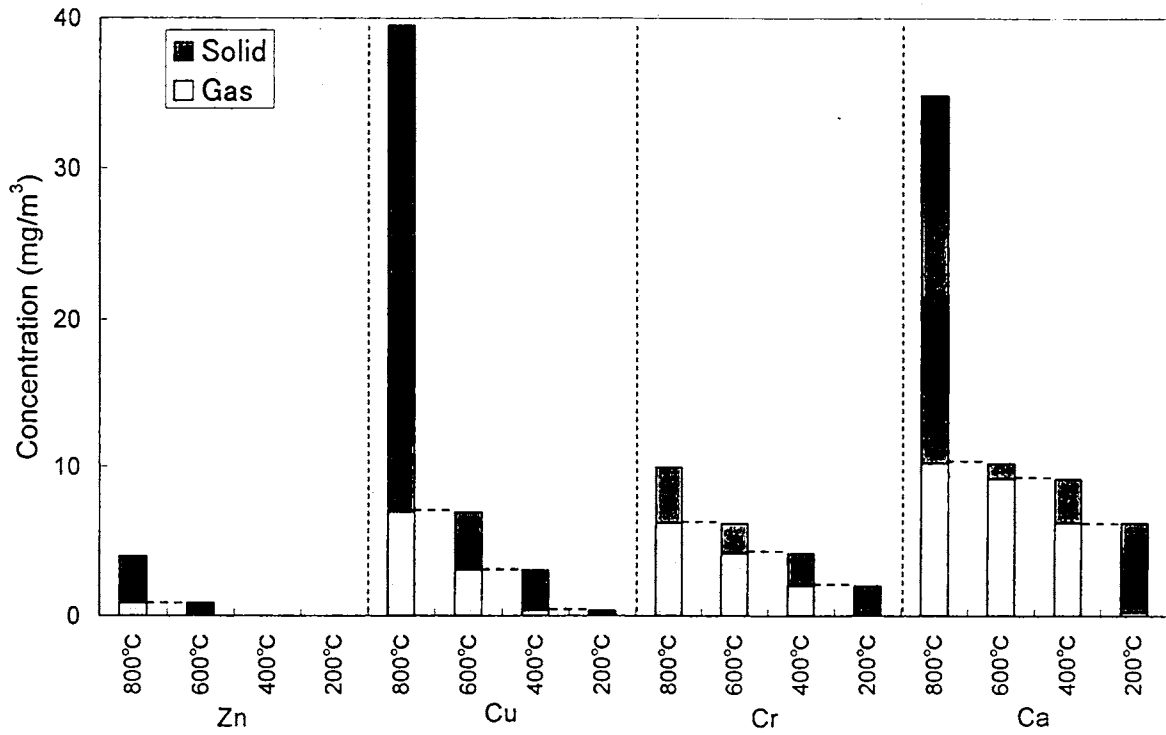


Fig. 3-2-12 Phase partition at each temperature for Zn, Cu, Cr, and Ca (experiment H)

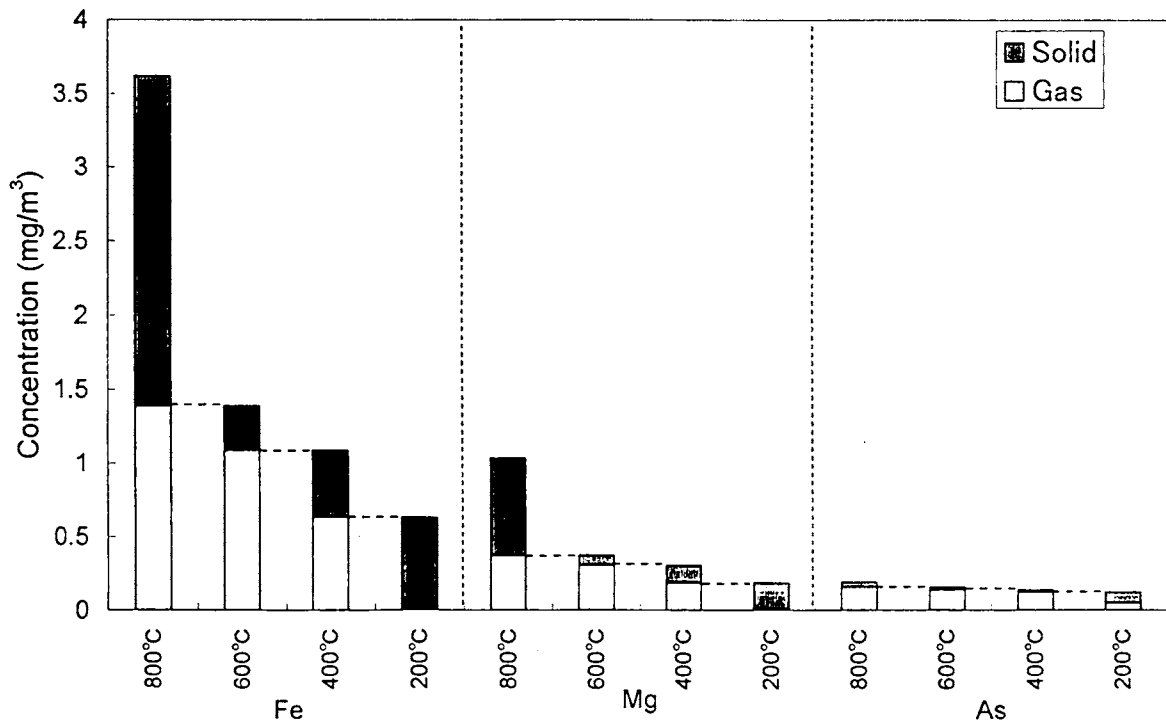


Fig. 3-2-13 Phase partition at each temperature for Fe, Mg, and As  
(experiment H)

Table 3-2-3 Summary of equilibrium calculation and experimental result

	Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment		Thermodynamic equilibrium calculation	Experiment
P	>800°C	>800°C, (800°C~200°C)	Cu	>800°C	>800°C, (800°C~200°C)
Pb	600°C~200°C	600°C~400°C, (800°C~200°C)	Cr	>800°C, (800°C~600°C)	(>800°C), 800°C~200°C
Na	>800°C, (800°C~600°C)	>800°C, (800°C~200°C)	Ca	>800°C	>800°C, (800°C~200°C)
K	800°C~600°C, (600°C~200°C)	>800°C, (800°C~200°C)	Zn	>800°C	>800°C
Fe	>800°C	>800°C, (800°C~200°C)	Mg	>800°C	>800°C, (800°C~200°C)
As	>800°C	800°C~200°C			

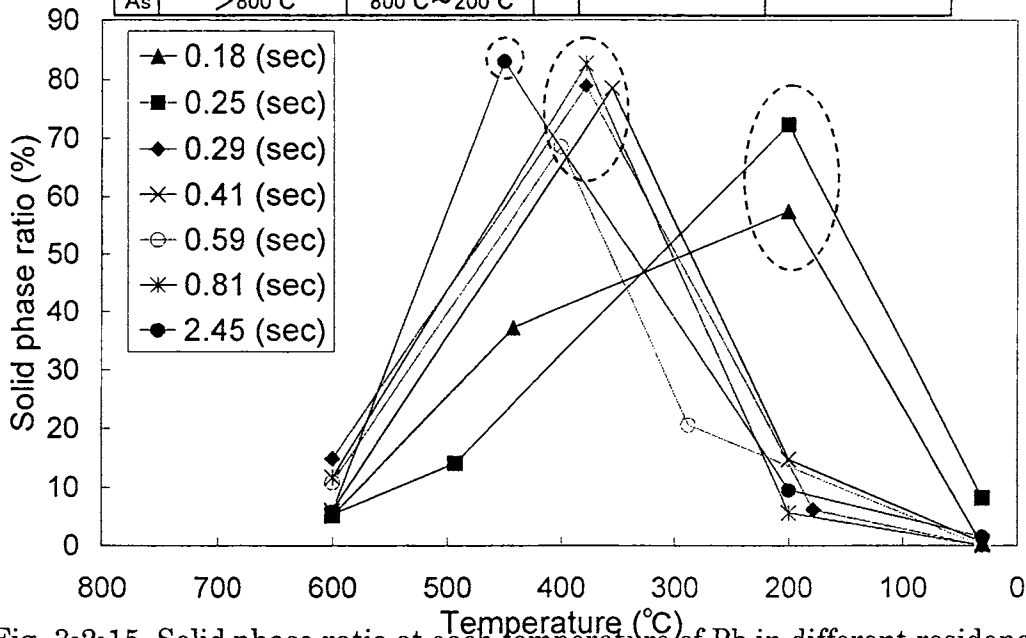


Fig. 3-2-15. Solid phase ratio at each temperature of Pb in different residence time

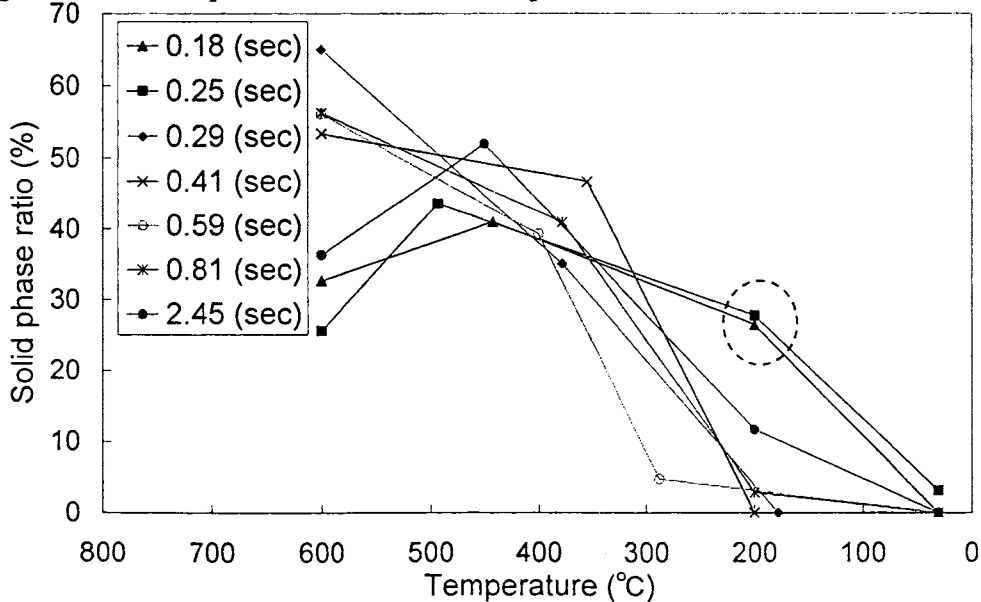


Fig. 3-2-15 Solid phase ratio at each temperature of Cu in different residence time

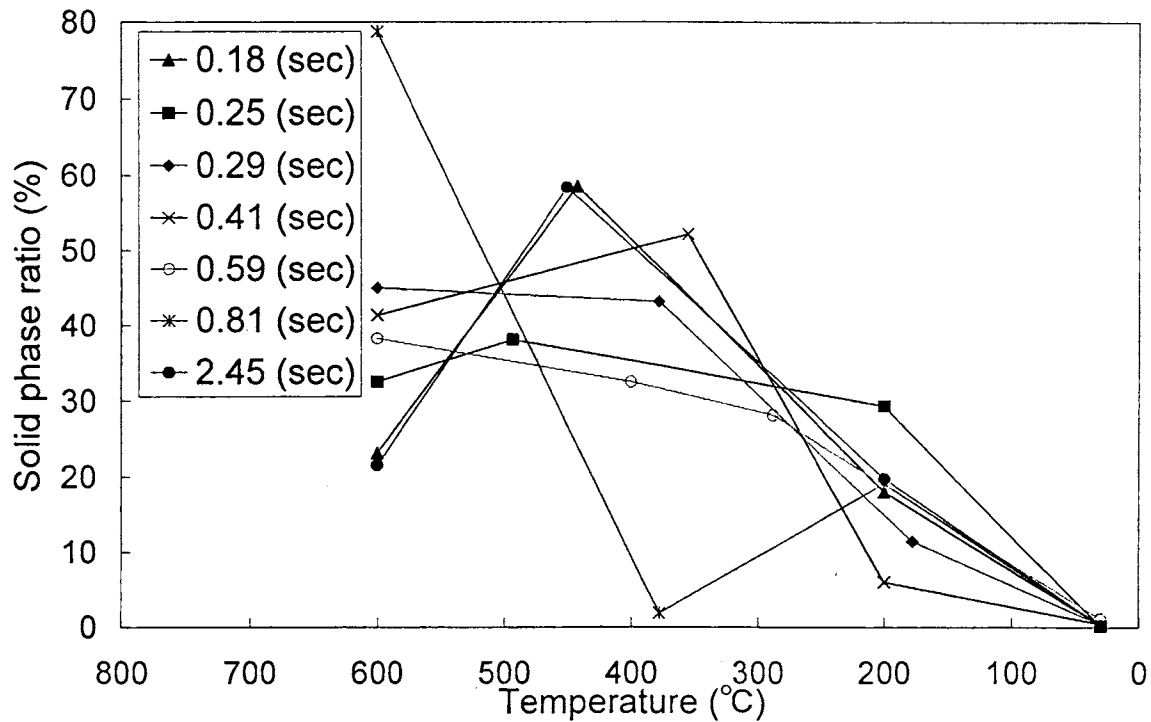


Fig. 3-2-16 Solid phase ratio at each temperature of K in different residence time

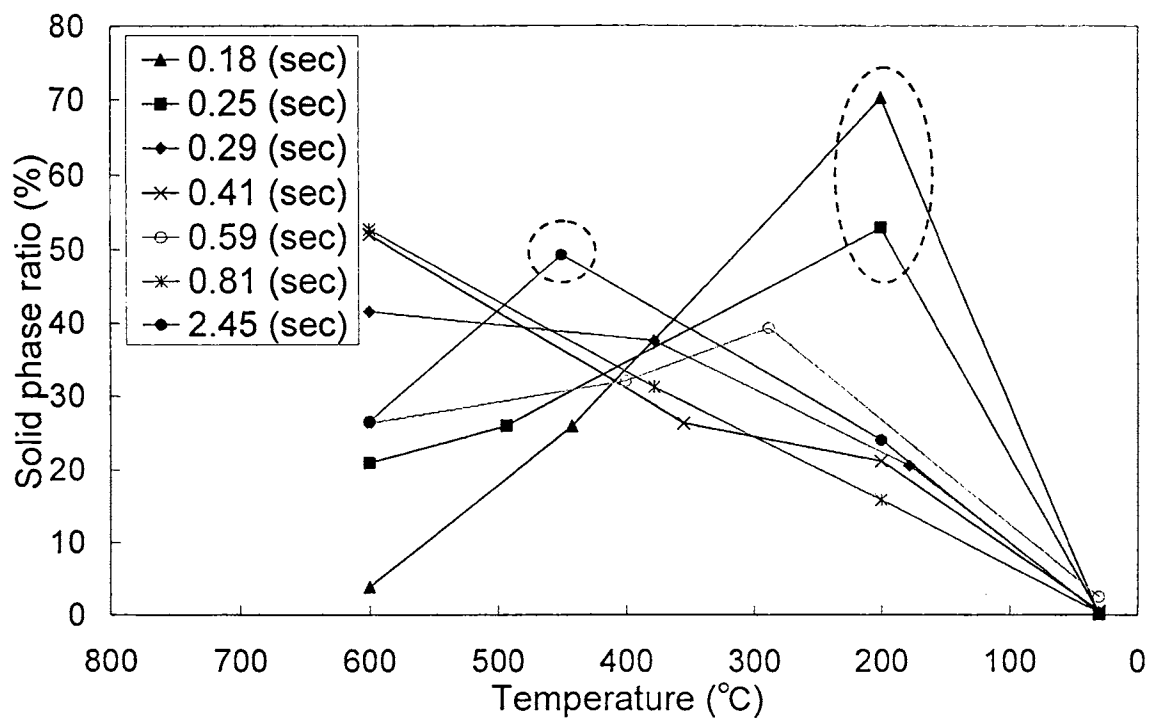


Fig. 3-2-17 Solid phase ratio at each temperature of Na in different residence time

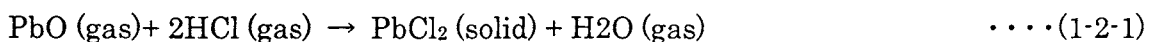
### 3.2.4 粒子生成速度に関する考察

熱力学平衡計算ソフト FACTsage による、排ガス中重金属類の存在状態の結果より、P, Cr, Zn, Ca, Fe, Mg, As は 800°C以上の温度で固相として存在すると予測されたが、実際の実験では、600°C, 5.00°C, 200°Cのフィルターにおいても捕集されており違う傾向を示した。しかしながら、第二章ですでに述べたように、平衡計算では反応速度や凝縮等に必要時間が考慮されていないことなどが原因の一つとしてあげられる。そこで、実験結果および、平衡計算結果から 800°C以下で気相から固相へ移行する重金属成分として Pb があり、Pb の反応式を考慮したうえで、反応速度による影響の有無の考察を行った。また、SEM-EDX を用いてフィルターに捕集された成分の捕集状態を観察により、凝縮による効果と思われる結果が得られたので、核生成や凝縮等の物理的現象の効果についても考察することにする。

#### <反応速度論定数の計算>

平衡計算結果、および SEM-EDX の結果からフィルターに捕集される Pb は PbCl<sub>2</sub> であった。また、平衡計算結果より 1000°Cで揮発する Pb 成分は PbO と予測されたところから、排ガス中で Pb が PbO から PbCl<sub>2</sub> への反応が起こっていると仮定した。さらに、排ガス中の Cl の濃度は高くガス吸収びんに約 300ppm~5.00ppm の高濃度で捕集されていたところから、PbO は反応性ガスである HCl との反応により PbCl<sub>2</sub> になったものと考えた。ただし、平衡計算の結果では 800°Cで PbO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の化合物が固体となっているが、反応速度の計算においては簡単のため PbO と PbCl<sub>2</sub> のみの反応が生じているものと仮定した。

以上のことから反応式を以下のように仮定した。



また、反応速度定数 k を用いて表わすと、

$$-r_{\text{PbO}} = k[\text{PbO}]^\alpha [\text{HCl}]^\beta \quad \dots\dots(1-2-2)$$

となる。α, β は速度式の指数であるが、実験においては HCl の変化量が無視できると仮定し、擬一次反応として反応速度定数の計算を行うことにする。

$$\frac{d[\text{PbO}]}{dt} = -k[\text{PbO}][\text{HCl}] \quad \dots\dots(1-2-3)$$

式(1-2-3)を用いて、実験において 800°C, 600°C, 5.00°C, 200°Cで制御されたフィルター

への Pb の捕集量の結果を代入すれば、それぞれの温度での反応速度定数  $k$  の計算ができる。この際、“Perry’s Chemical Engineers’ Handbook<sup>2)</sup>” から、PbO は非水溶性、PbCl<sub>2</sub> は水溶性と考えられることから、実験結果の非水溶性の Pb を PbO、水溶性の Pb を PbCl<sub>2</sub> と定義して計算を行った。また、Pb の壁への付着はないと仮定した。

次に、反応速度は温度によって著しく影響され、この関係は Arrhenius 式で次の様に表わされる。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \dots(1-2-5)$$

ここで、 $E$  は反応の活性化エネルギーであり、 $A$  は頻度因子である。両辺の対数をとると、

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad \dots(1-2-5)$$

となる。すなわち、 $\log k$  を  $1/T$  に対してプロットすると直線関係が得られることを表わしている。実験では 800°C, 600°C, 5.00°C, 200°C においてそれぞれフィルターを設置し実験を行ったことから、各温度での反応速度定数  $k$  を Table 3-2-2 で示したすべての実験結果について計算を行った(Fig. 3-2-18 参照)。

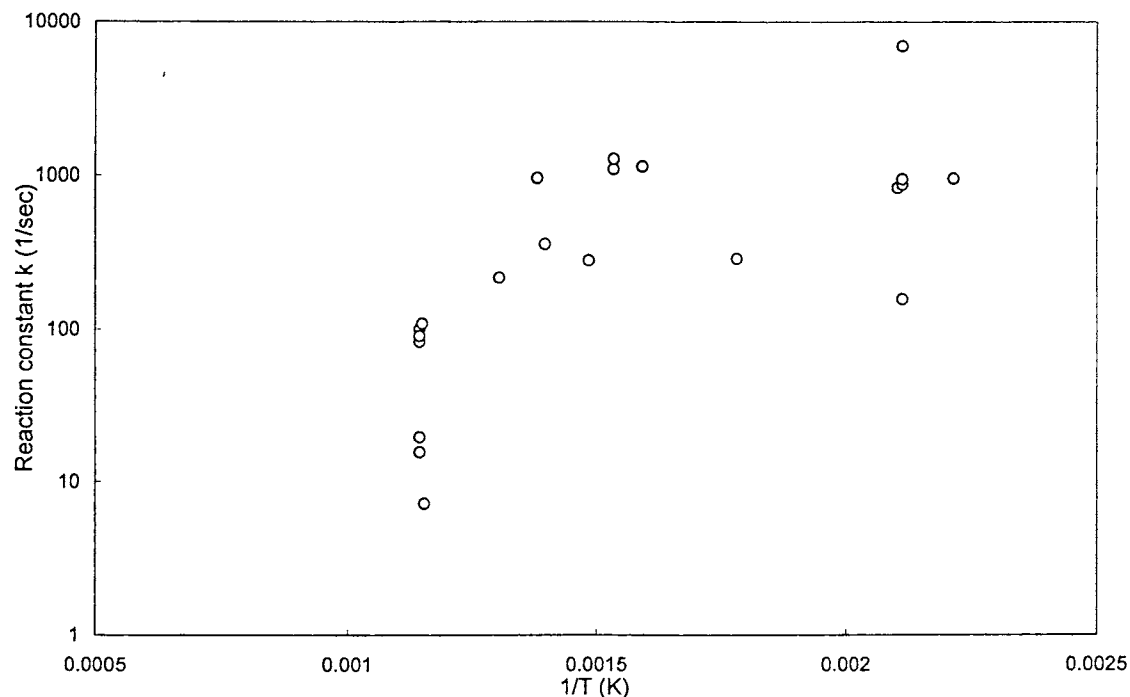


Fig. 3-2-18 Summary of the rate coefficient measurements for PbO+ HCl reaction

本来、反応速度定数は高い温度ほど高い値を示し、式(1-2-5)より $\ln k$ の勾配を持った右肩下がりのグラフを得るはずだが、実験結果より反応速度定数 $k$ を求め、温度との関係を示した Fig. 3-2-18 の結果では、左肩下がりの直線に近い結果を得ており、Arrhenius の式に従わない。

#### <核生成、凝縮等の物理的現象について>

Table 3-2-2 に示す実験のフィルター結果を、SEM を用いて観察し、EDX による成分分析を行ったところ、実験 E の三段目のフィルタ(5.00°C制御)に捕集された成分の SEM-EDX 分析において興味深い結果が得られた。Fig. 3-2-19 に示す、SEM 写真においてフィルタ繊維に捕集された粒子(点 1)と、その表面に付着している物質(点 2)をそれぞれ EDX を用いて分析を行った。Fig. 3-2-10 は粒子表面に付着している物質、Fig. 3-2-11 は粒子自体の EDX 結果である。この結果から、表面物質には、粒子自体では検出されなかった K(カリウム)のピークが得られた。他の実験におけるフィルター捕集物質においても同様な傾向を得ている。また、K 以外にも Cu 等の金属成分が粒子表面で検出されることもあった。

Neville ら<sup>5)</sup>は石炭燃焼時の排ガス中粒子を、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて分析し、Mg を核として、Si, Na, As 等の微量金属が表面をコーティングしている現象を確認し、凝縮による影響であると述べている。このことから本実験においても、凝縮等による効果が存在している事が考えられる。しかし、ある成分の表面に他の成分が凝縮する現象について、奥山ら<sup>3)</sup>は異物質粒子の核化として検討しており、現象は非常に複雑であると述べている。

今後、凝縮の効果を評価するために、STEM を用いた粒子の分析によって粒子内部の成分分布を調べたり、粒径分布の情報を得ることも必要であるが、滞留時間による影響は Pb において顕著に現れている。また、その他の成分においては、今回の実験に用いた排ガスでは 800°C以上の温度で固相へ移行していた。

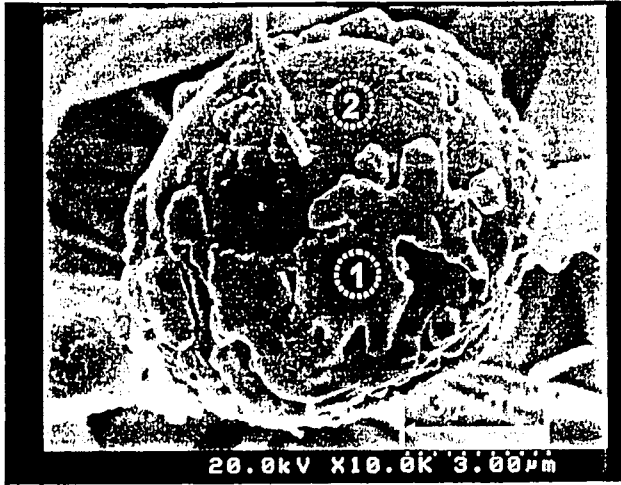


Fig. 3-2-19 SEM image of filter controlled at 5.00°C in experiment E

VFS 3.000 cps

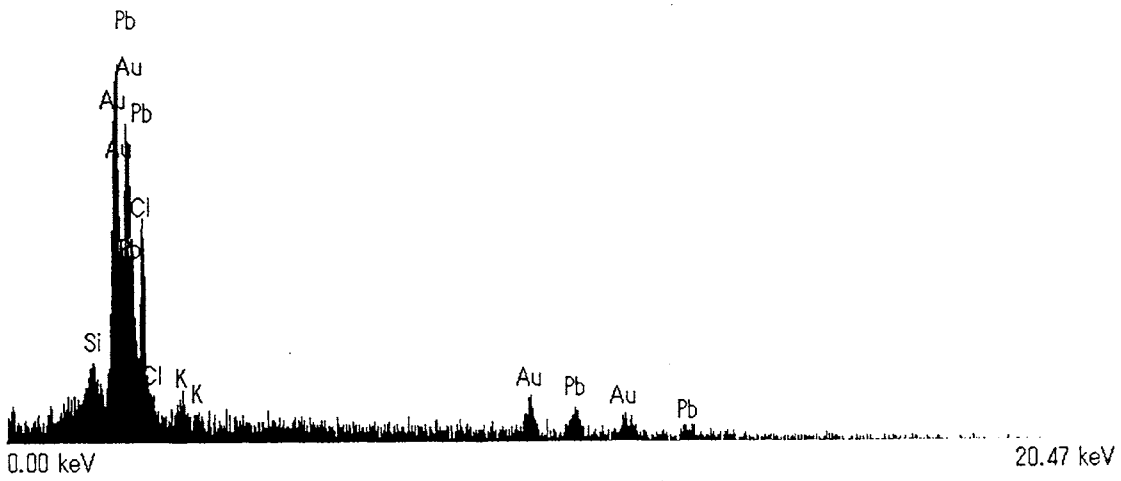


Fig. 3-2-20 SEM-EDX result for point 1

VFS 4.000 cps

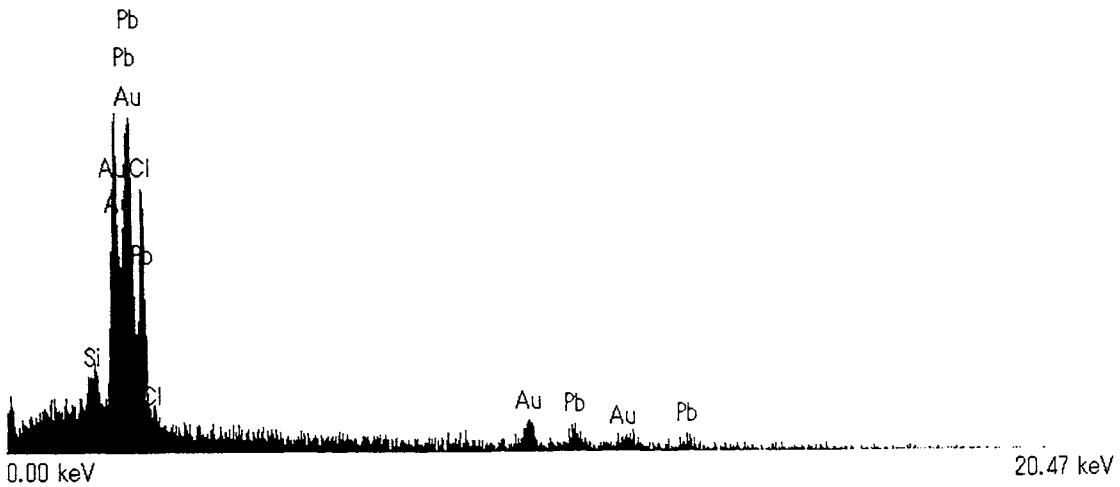


Fig. 3-2-21 SEM-EDX result for point 2

## 結論

本研究では、与えられた廃棄物を適切に処理するための条件を簡便に提供できる道具、すなわち廃棄物熱処理シミュレーターの開発とこれを運用した廃棄物処理炉の最適運転の実現を目的として以下の成果を得た。

1. 排ガス中粒子の状態を、これを厳密に制御できる小型実験装置（シミュレーター）を試作し、模擬実験を行った。昨年度は、基礎的な実験により燃焼排ガス中粒子化状態のデータ把握を行い、その結果を基にシミュレーター装置の設計・製作を行った。
2. 製作した燃焼シミュレーターの改良を行い、燃焼実験を行い、燃焼状態と粒子成分の特性を検討した。粒子成分としては、燃焼状態に強く依存し、ダイオキシン類の前駆物質となっている多環芳香族炭化水素を分析した。モデル廃棄物内内の温度及び排ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄の濃度を測定することにより、燃焼速度を推算・評価した。混合状態および混合比の影響を検討したところ、とりわけ混合比と燃焼速度と生成粒子の濃度および成分に強い相関があることが判明した。
3. 燃焼雰囲気還元雰囲気に近づくと、粒子の生成量が急激に増加する。また、生成した粒子中の PAHs 濃度は非常に高く、やはり燃焼雰囲気に依存して増加するため、粒子の生成量そのものの増加にも寄与している。粒子量、PAHs 成分は共に  $2.5\ \mu\text{m}$  以下の微小粒子に多く存在しており、とりわけ  $0.05\ \mu\text{m}$  以下のナノ粒子の発生量は、質量基準で評価しても  $10\ \mu\text{m}$  超の粗大粒子より多く存在していることがわかった。
4. タイ実機炉燃焼試料と実験室のサンプルを比較し、各成分を環の数のまとまりで考えると両サンプルとも 2~4 環の成分が占める割合が 80~90% を占めている。バイオマシミュレーター 5, 6 環成分よりも 2~4 環成分が多いという報告がなされていることから、実機の排出粒子とシミュレーターの排出粒子の組成に共通点を確認することができた。
5. 実際の産業廃棄物熱処理プラント内の排ガス中重金属類の挙動、とりわけ存在状態を知るため、脱水汚泥を  $1400^{\circ}\text{C}$  の高温下で熔融処理が行えるパイロットプラントを研究対象とし、パイロットプラント内部の管壁に見られた種々の色を呈する付着物を採取し、分析した。この結果から、排ガス温度の低下とともに化合物形態が変化することが確認された。
6. フィルタのない直円管を使用し、管壁付着物の解析および排ガス組成、ダスト濃度の詳細な分析を行った。排ガス中重金属類の存在状態が排ガス温度に依存して変化した。成分によって気相から固相へ移行する温度域は異なっており、後述する成分分離法の可能性が示された。
7. 流速、温度、フィルタ位置を変えてダストとガスの反応速度を考慮した重金属類の



挙動を詳細に検討した。実験結果から、温度と滞留時間による排ガスからの粒子化率の違いを確認することができた。この結果から、最も効率的に微量重金属分離を行う温度と反応時間等の条件設定について検討を行った。

## あ と が き

以上、本研究は平成17年度～平成19年度の間に、平成17年度科学研究費（基盤研究（B））で実施した「シミュレーターを用いた廃棄物ガス化燃焼特性解析と高効率廃棄物熱処理システムの構築」の成果をまとめた。

目標として掲げた5つのステップの内、（1）小型の廃棄物熱処理実験装置（シミュレーター）の試作、（2）シミュレーターによる廃棄物ガス化燃焼特性と重金属類の挙動を追跡（成分が既知のモデル廃棄物を使用）、（3）取得データと数値シミュレーションを組み合わせた廃棄物ガス化燃焼特性および重金属挙動のモデル化、（4）重金属挙動制御・分離回収方法の提案、（5）既設廃棄物処理プラントによる実証試験とフィードバックによるシミュレーターの改良について、それぞれ貴重な知見が得られたと自負している一方で、サブテーマとして掲げた混合状態と燃焼状態を統合した完全に新しい廃棄物熱処理システムの提案には至らなかった。これは、人的・時間的問題のため間に合わなかったもので、本研究経費で得られた知見と装置を利用し、今後も研究を続ける予定である。

また、申請段階では計画になかったが、排ガス中ナノ粒子サンプリング技術を開発し、これを適用することで、これまであまり検討されていなかった燃焼排ガス中ナノ粒子の特性について基礎的な検討を行うことができた。今後地球温暖化防止の観点から、比較的環境負荷が小さいと評価されるバイオマス燃焼や有機系廃棄物燃焼をエネルギー源として利用する流れが加速すると思われる。しかし、燃焼排ガス中のナノ粒子は健康に深刻な影響があり、またうまく分離できれば貴重な資源にもなると考えられ、今後この分野の発展が望まれる。