Original Paper

Chlorine Behavior During Low-Temperature Pyrolysis Process
at the First Stage of the Two-Stage Fluidized-Bed Waste IncineratorHidetoshi YAMAMOTO *¹, Masamichi A SANO *², Tatsuya IKEDA *¹,
Tomomasa TAGUCHI *¹, and Takao HARA *¹

(Received April 2, 2003)

流動床二段廃棄物燃焼炉の第一段低温熱分解過程における塩素挙動

山本英寿*¹, 浅野昌道*², 池田辰也*¹, 田口智将*¹, 原 孝夫*¹

The aim of this study is to research the mechanism of dechlorination for low-temperature pyrolysis process not only by establishing the material and calorific balance at the first stage of the two-stage fluidized-bed waste incinerator but also by revealing the behavior of chlorine towards products formed in the pyrolysis. The pyrolysis experiments have been performed using wood chips containing poly (vinyl chloride) in a 5:1 weight ratio as a model refuse-feed. The feed is pyrolyzed with and without catalyst (disposable iron sulfide catalyst), as well as under the presence of low oxygen concentration (5.7vol%) at 360-420°C. The acidic and acid-free fractions separated by the treatment with an anion exchange resin from tar component are characterized by means of spectroscopic techniques (FT-i.r., ¹H-NMR and ¹³C-NMR) and ultimate analysis, comparing to those from tar components formed by the pyrolysis of six different kinds of hydrocarbons and poly (vinyl chloride).

The results show that; (1) Calorific value of char retains more than 40% of the starting feed, which exceeds the process target for calorific balance between the first and second stage of the total incineration process. (2) More than 95% of chlorine involved in the feed is removed during pyrolysis and the dechlorinated char component (Cl content: 0.4-0.8wt%) could be transferred into the second stage for the total system. (3) The presence of the catalyst in the pyrolysis plays an important role in the reduction of chlorophenols formed in the low-temperature pyrolysis process.

Key Words

Two-stage fluidized-bed incinerator, Low-temperature pyrolysis, Chlorine behavior, Dioxins-precursor, Calorific balance

1. 序 論

わが国は地球温暖化防止の観点から、都市ごみ焼却排熱の効率的な有効利用を推進中である。この状況下で、ごみ発電効率は、焼却時の燃焼ガス中に含まれる塩化水素等の腐食性ガスの問題から、約10%と低くとどまっており、その改善が求められている¹⁾。さらに、燃焼ガス中にはダイオキシン類を含み、その排出量の約80%が都市ごみの焼却設備から排出されていることから、厳しい排出規制を達成するための技術開発が重要な課題となっている²⁾。

これらの社会的要請に応えるべく、近年注目を浴びているのが廃棄物の熱分解・ガス化溶融システムである³⁾⁴⁾。この技術の一つとして、流動床二段廃棄物燃焼システムがあり³⁾、筆者らの研究室はこの構成部分である熱分解過程について要素研究を行った。このシステムの特徴は、外部エネルギーを必要とせず、ごみの自己熱で熱分解・燃焼から灰溶融までを一貫して行い、ダイオキシン類の環境対策や、高効率発電、直接灰溶融処理、排ガス量極少化等を同時に解決する高度な次世代型廃棄物焼却技術の実現を目指すものである。

* 1 Graduate School of Engineering, Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan
* 2 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
1-8-1 Sachiura, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8515, Japan

* 1 横浜国立大学大学院 工学研究科
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
* 2 三菱重工業株式会社 技術本部横浜研究所
〒236-8515 横浜市金沢区幸浦 1-8-1

本システムの基本コンセプトをFig. 1に示す³⁾⁵⁾。このシステムは第一段低温熱分解過程(以下、第一段熱分解炉)、第二段高温高速循環型流動床燃焼炉(第二段燃焼炉)、堅型旋回灰溶融炉(溶融炉)および熱回収部等から構成される。まず、都市ごみを、第一段熱分解炉で熱分解(350~450℃)し、脱塩素率が95%以上のクリーンなチャー(固形生成物)に転換する。ここでの熱源は、ごみを低酸素濃度雰囲気下(5.7vol%)で部分燃焼させて、その熱エネルギーを使用する。また、ごみは第二段燃焼炉からの循環砂(650~700℃)を燃焼用空気で流動状態にしたところで投入される³⁾。次いで、生成チャーを第二段燃焼炉で燃焼することにより(850~950℃)、9.8MPa、500℃の過熱水蒸気を発生させ、発電効率30%を達成することを目指している。一方、第一段熱分解炉からの熱分解ガスを利用して溶融炉で高温燃焼し(約1350~1400℃)、灰中のダイオキシン類を完全分解するとともに、灰を溶融スラグ化し再利用する。この際の燃焼熱は廃熱ボイラで回収する。熱分解ガス中と、溶融炉からの燃焼ガス中に高濃度のHClが存在することに対しては、耐酸性耐火材の採用(溶融炉)と、燃焼ガスを、使用条件が緩慢な飽和水蒸気回収部へ導入(廃熱ボイラ)することにより、HCl腐食を回避する³⁾。

このプロセスの中で、第一段熱分解炉では高い脱塩素率と、ダイオキシン類前駆体(クロロフェノール類)の低減除去を

1st pyrolysis furnace :

- (1) Dechlorination of refuse-feed.
- (2) Formation of pyrolyzed carbon having a desired calorific value.
- (3) Inhibition in dioxins-precursor formation.

2nd fluidized bed combustor :

- (1) Complete combustion of solid residue.
- (2) Effective energy recycling as thermal energy.

Swirling melting furnace :

- (1) Decomposition of dioxins in ash.
- (2) Resources recycling as slag from melted ash in which heavy metals have been changed to nonpoisonous forms with vitreous state.

Fig. 1 Concept of new incineration system of refuse-feed

(1) Lignin*

(2) Cellulose

Fig. 2 Structural model of skeletal substance contained in lignin and cellulose (*Phenolic phenylpropane unit)

達成しながら、チャーの保有熱量を第二段燃焼炉にバランスよく配分する必要がある。そこで本研究では、ごみモデル試料を用いて第一段熱分解炉での物質収支と熱収支を検討し、第一段熱分解炉と第二段燃焼炉の熱バランスを明らかにすることを目的とした。次いで、試料の熱分解時における塩素挙動を検討することにより、第一段熱分解炉での脱塩素とその反応機構について考察した。

本報では、熱分解を、Fig. 1に示すように低酸素下で部分燃焼させながらその熱を利用する分解を含むものと定義した^{6)~10)}。熱分解実験は、試料として木材チップとポリ塩化ビニル(PVC)との混合試料、および添加物として50%硫化鉄触媒を用いた。これらを使用した理由は、木材チップについてはその中に含まれるリグニンの構造単位¹¹⁾である、フェノール性フェニルプロパン誘導体(Fig. 2)がダイオキシン類前駆体の骨格を形成していると考えたためであり¹²⁾、PVCは塩素源としてである。50%硫化鉄触媒に関しては、これが存在することによって、熱分解生成物が改質され¹³⁾、前駆体生成の削減効果が期待できるので¹⁴⁾、このことを前提として、触媒存在下における塩素分配挙動に及ぼす影響を明らかにするためである。木材チップとPVCとの混合割合(重量比5:1)は、現在廃棄されている都市ごみの組成やそのカロリー(低位発熱量、以下LHVと略記する; 約18900kJ/kg)を考慮して決定した¹⁵⁾。また、反応物質(モデル試料)である木材中のリグニン構造は複雑であり、その反応は多くの場合不均一系反応として進行することから^{11a)}、実験データの再現性に留意して行った。

2. 実験

2.1 試料、触媒および試薬等

2.1.1 試料

木材チップ(南洋材; 三菱重工業横浜研究所より入手)は、破碎後、1~2mmのサイズにふるい分けしたものを用いた。PVCは、半硬質ポリ塩化ビニル(直径5mm×厚さ2mmペレット状; Cl含有率, 45.4wt%; 三菱化成MKV)を、同様の方法で1~2mmのサイズにふるい分けして使用した。またPVCの共存試料種として、次の炭化水素化合物をそのまま使用した: 低密度ポリエチレン(LDPE: 直径4mm×厚さ2mm; 旭化成)、高密度ポリエチレン(HDPE: TX-101A33S1; 直径3mm×厚さ2~3mm; ユニオンポリマー)、一般用ポリスチレン(GPPS: HT-55; 縦2mm×横3mm×長さ3.5mm; 三菱化成)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS: HT-58; 縦1.5mm×

横3mm×長さ3.5mm;三菱化成), セルロース ($(C_6H_{10}O_5)_n$: 微結晶, クロマトグラフィー用; Merck), リグニン (化学用試薬, 粉体; 関東化学)。

2.1.2 触媒

50%FeS触媒 (和光純薬・化学用試薬, 灰黒色の固塊; min. 50% 残りは酸化鉄・単体硫黄等の不純物である; 以下触媒と略記する) は, 乳鉢で粉碎して用いた。

2.1.3 試薬等

次の試薬は, 特級品を購入してそのまま, または溶解・希釈して使用した: 0.2M NaOH 水溶液は, 熱分解ガス中の HCl の吸収・捕集液として用い, 0.1M AgNO₃ 溶液 (容量分析用) は, HCl の定量に使用した。CCl₄ (min.99.5%) は, 塩素の吸収に用いた。15%KI溶液, 0.01M Na₂S₂O₃標準液 (容量分析用) および 1%デンプンは, 塩素の定量 (ヨウ素還元滴定法) に使用した。その他の試薬については市販の特級品をそのまま用いた。

また空気は, 濃硫酸で脱水・乾燥した圧縮空気を用い, 窒素ガスは, 大陽東洋酸素社製の純度99.9995%以上の圧縮窒素を使用した。供給ガスは, 上述の圧縮空気と窒素ガスを, それぞれ 0.05MPa の 2 次圧力に調整・保持した後, それぞれに設置した精密ニードルバルブ付流量計 (小島製作所製 RK-1250; 誤差±0.5%以内) により, 酸素濃度が 5.7vol% (容積比: 窒素/空気=2.68) となるように混合した。石英ガラスウールは, 日本石英硝子社製の純 SiO₂, 無アルカリのものをを用いた。二酸化炭素 (純度 99.9%以上) は, (株)川崎総合ガスセンターから購入した。

2.2 試料調製

ナスフラスコにメタノールを取り, 試料 (木材チップ 5.0g, PVC 1.0g) に対して 0.094 ~ 1.0wt% (金属重量) の触媒を溶解・懸濁させた後, 試料を加え一昼夜浸せし, 試料を均質化した。次いで, メタノールを留去し真空乾燥 (35℃, 1 h) した後, 乾燥後の試料重量から, 添加触媒量を差し引いたものを試料の正味重量とした。

2.3 熱分解条件

実験での熱分解条件を Table 1 に示す。物質収支および熱収支に影響を与えられと考えられる, 熱分解温度 (360 ~ 420℃) と添加物 (触媒の有無) の 2 因子を主として検討した。実験は, 熱分解温度を設定温度±5℃に制御しながら大気圧下で行い (1 h), 供給ガス (O₂ 5.7vol%) は 7 ml/min (線速度 7×10^{-2} cm/s) の一定流量とした。なお, 熱分解温度と酸素濃度は, 第一段熱分解炉と第二段燃焼炉における物質収支と熱収支の予備実験結果をふまえ, 第一段熱分解炉の炉床が所定の温度を保持するように設定した。また, 熱分解時間は試料中の固体有機物間の脱塩素化および塩素化を, 十分に促進させるために必要な反応時間を考慮して決定した¹⁶⁾。

Table 1 Reaction conditions for pyrolysis of model refuse-feed

Model refuse-feed	(a) Wood chips + (b) PVC (polyvinyl chloride) (Ratio a/b = 5.0 by weight)
Temperature	360, 380, 400, 420℃
Pressure	Atmospheric
Reaction period	1 hour
Gas stream	N ₂ + Air (O ₂ 5.7vol%)
Gas flow rate	7 ml/min (Linear velocity: 7×10^{-2} cm/s)
Catalyst species added	Iron (II) sulfide (disposable iron sulfide) (Assay: min. 50%)
Catalyst quantity added	0.094~1.0 wt% of iron content relative to amount of model refuse-feed

Fig. 3 Experimental apparatus for pyrolysis experiments

2.4 熱分解実験装置と操作

2.4.1 実験装置

熱分解実験装置を Fig. 3 に示す。この装置は, 電気管状炉および流通式反応管 (石英ガラス; 内径 15mm×長さ 700mm) の内部中央部に保護管付きの熱電対 (SUS316; 外径 1.6mm×長さ 500mm) を備えたものから構成される。熱分解温度の計測および制御は, アナログ温度計測制御器 (SHIMADEN 製) を用いた。雰囲気ガスは, 電気炉内の反応管内を通過しサンプル充填層に到達する間に, 設定熱分解温度まで到達することができた。

2.4.2 実験操作

実験は縦型および横型の 2 方式で行った。木材チップとの熱分解は縦型装置を用いて行った (Fig. 3)。まず反応管内を窒素ガスで置換した後, 乾燥試料 (6 g を正確に秤量したもの) を反応管の中央部に充填した。充填の際に石英ガラスウール (約 0.2g) で試料を上下から挟んで固定した。試料充填後, 供給ガスで管内を置換した。次に, 炉内中央部に試料を充填し

た反応管を挿入し、急速に所定の温度にまで加熱した（反応管挿入開始約7～8分以内）。設定温度（360～420℃）に達した後、60分間熱分解を行った。一方、炭化水素化合物試料との熱分解は横型装置を用いて行った。この場合は、まず試料（炭化水素化合物2.5g, PVC 0.5g:それぞれ正確に秤量したもの）を封入管（石英ガラス;内径9.5mm×長さ140mm）に充填した後、石英ガラスウール（約0.1g）で試料を左右から挟んで固定した。次いでこの試料封入管を反応管の内部中央部に設置し、そのあと熱電対を試料封入管の前流側先端に備えた。その他の操作については木材チップの場合と同様にして行った。

2.5 熱分解生成物の回収方法

実験で得られた熱分解生成物の各成分は、Fig. 4に従って回収した：

①液状生成物は、反応管（充填層の下部）付着成分中の液状成分と、各トラップにおける回収成分の総和とした。

②チャー成分は、反応管中に残った熱分解残渣から触媒量を差し引いたものに、上述反応管付着成分中の熱分解残渣を加えたものとした。

③タール成分は、液状生成物をテトラヒドロフラン（THF）に溶解しMgSO₄無水物を加えて脱水した後、THFを完全留去し残ったものとした。したがって、タール成分は、熱分解反応によって生成したTHF可溶性有機成分を意味するが、THF留去過程で低沸点成分は散逸している。

④発生したHClの回収は別途実施した¹⁷⁾。これは、発生HClガスの一部が、液状生成物中に塩酸として存在しており、発生HClと液状生成物の物質収支を同時に検討できないためである。発生したHClは、0.2M NaOH水溶液で吸収・捕集した後、30% H₂O₂水（1 ml）によりアルデヒドなどの還元性有機物の酸化を行った。次いで2M HNO₃による酸処理（pH 2）とジエチルエーテル抽出による有機不純物の除去を行った後、0.1M AgNO₃溶液を加え塩化銀として定量した。

⑤塩素ガスは、CCl₄（80ml×2）で吸収した後、ヨウ素還

元滴定法にて定量した¹⁸⁾。

⑥ガス成分は、試料重量からチャー成分と液状生成物を差し引いたものであり、HClを含むものとした。

2.6 タール成分の分離方法と測定方法

2.6.1 ソックスレー抽出

熱分解で生成したタール成分をベンゼンでソックスレー抽出した後、ベンゼンを留去し減圧乾燥した。

2.6.2 陰イオン交換樹脂による分離

ベンゼン抽出成分中に含まれる酸性成分を、陰イオン交換樹脂（Rohm & Hars社製 Amberlite IRA-904）を用いて分離した^{19) 20)}。樹脂上に吸着した成分（酸性成分）は、CO₂飽和メタノール溶液およびギ酸（5 wt%）/THF溶液をこの順で溶離液として用いることにより回収した。ベンゼン溶出成分（非酸性成分）にフェノール性水酸基が残存する場合には、再度この操作を繰り返した。

2.6.3 測定方法

希薄溶液IRスペクトル（以下IRと略記する）測定は、JASCO FT/IR-5300 赤外分光光度計を用いて行った（0.5～1.0g/dm³, CS₂溶媒, 2 cm KBr液体セル²⁰⁾）。¹H-NMRスペクトルおよび¹³C-NMRは日本電子製JEOL JNM-EX-270 {観測周波数:¹H (270 MHz);¹³C (67.8MHz)}を用いて測定した。測定溶媒はTMS入りCDCl₃を用いた。

2.7 熱分解生成物の性状分析

チャーおよび、タール成分とその分離成分の元素の定量は、“石炭類及びコークス類の元素分析方法”（JIS M 8813-1988）によった。

3. 結果と考察

3.1 熱分解状況観察結果

実験中の主な観察結果は次のとおりであった：

Fig. 4 Separation flow of products formed by pyrolysis of model refuse-feed

①試料（木材チップ+PVC）の熱分解で発生した分解ガスを、前述のヨウ素還元滴定法で確認した結果、本実験では塩素ガスの発生は認められなかった。このことから、本熱分解実験で発生したガスは、主としてHClガスであり、Cl₂ガスの発生はなかったことを確認した。また、この発生HClガスは上述液状生成物中に塩酸として約10wt%の濃度で存在しており、このことは、PVC中の塩素の44～55%分が液状生成物中に塩酸の形態で分配されていることを意味している。

②タール成分の物性は、触媒存在の場合は、単純な熱分解と比較して粘性が低かった。これは、触媒作用によりタール成分の一部が軽質化したためであると考えられる。

3.2 物質収支

本節では、熱分解システムを検討する上で必要となる構成要素を、熱分解生成物における各成分の収率（重量%）の形で表した²¹⁾。ここで得た物質収支は、熱収支と、熱分解生成物への塩素分配挙動の検討における基礎データとした。

3.2.1 実験結果

実験に先立ち、試料（木材チップ+PVC）を使用した一連の熱分解実験の中で、同一条件における5回のデータの再現性を確認した（Table 2）。この結果、各収率における分散度の変動係数（相対標準偏差）は2.4～6.5%であり、本実験で再現性を論じる各成分については、変動係数が小さく満足すべきものと判断した。

そこで、本実験では（Table 1）、360℃および420℃における触媒有の実験については2回以上の実験値の平均値を使用し、それ以外については1回の実験値を用いて検討した。物質収支は触媒添加有無の2条件について検討し、この実験結果をFig. 5に示す。これは、試料重量に対するチャー成分、液状生成物、ガス（HClを含む）およびタール成分の分解温度に対する収率である。タール成分は液状生成物を脱水し低沸点

成分を留去したものであるので、タールを除いた他の3成分で100%とした。

3.2.2 考察

各成分の収率と分解温度との関連の深さを評価するため、2条件について相関係数（R）を求めたところ、線形モデルの場合が最も強い相関が見られた。この結果を回帰式とともにFig. 5に示す。

これより、見いだされた特徴点は次のとおりである：触媒が存在すると、全体的に試料の分解反応が促進され、とくに高温領域になるにつれてチャー収率の減少に伴う液状生成物の増大が見られた。またタール成分の収率は、無触媒では分解温度によらず変化がなかったのに対し（R=0.3）、触媒存在下ではやや増大した（R=0.6）。このように触媒が存在すると、触媒活性の発現による物質収支への影響が10%程度見られた²²⁾。この結果は、触媒存在下での熱分解実験の観察結果（タール成分の一部軽質化）とも一致しており（3.1節）、また、

Table 2 Reproducibility of material balances in the pyrolysis of model refuse-feed

Run*	Yields (wt%)			
	Tar	Char	Liquid	Gas
1	20.6	33.4	48.2	18.4
2	24.3	31.6	50.3	18.1
3	22.5	32.7	49.2	18.1
4	23.8	31.5	51.3	17.2
5	23.8	30.8	50.3	18.9
Means (wt%)	23.0	32.0	49.9	18.1
Standard deviations (wt%)	1.5	1.0	1.2	0.6
Coefficients of variation (wt%)	6.5	3.1	2.4	3.3

*Experiments were carried out with a model refuse-feed, which is composed of wood chips and PVC in a 5:1 weight ratio. The feed was pyrolyzed for 1 h with FeS catalyst and in the presence of oxygen (5.7vol%) at 360℃.

(1) Without catalyst

(2) With catalyst*

Fig. 5 Product yields from pyrolysis experiments of model refuse-feed (*Disposable iron sulfide (1.0 wt%))

同様な温度領域における石炭質の熱分解反応における種々の金属塩の添加効果に関して得られた結果と一致している²³⁾。

3.3 熱収支

上述の物質収支を基にチャー成分の保有熱量を求めることにより、第一段熱分解炉と第二段燃焼炉の熱収支を検討した。ここでは、Fig. 1に示したプロセスにおいて、第一段熱分解炉でゴミを熱分解することにより、ゴミの発熱量のうちその40%以上の熱量はチャー成分に分配させて第二段燃焼炉に供給することを目標とした^{3) 5)}。

3.3.1 チャー成分の保有エネルギー

(1) 元素分析値

チャー成分の元素分析値をTable 3に示す。表中には、同一の反応条件で生成したタール成分の元素分析値も併せて示した。また、両成分中の窒素含有量は0~0.3wt%程度と小さく、本研究では解析対象とはしなかった。

(2) 発熱量の算出

本論文では、一般に熱分解炉の設計で使用されるLHVを用いて考察した。また都市ゴミの適用に最も近いとされ、LHVで示される Steuer の式についても併せて検討した。発熱量の算出は、次の計算式によった。

・低位発熱量²⁴⁾

$$\text{LHV} = 33900 \cdot c + 120000 \cdot h - 17800 \cdot o + 10500 \cdot s - 2500 \cdot w \quad [\text{kJ/kg}] \quad (1)$$

ここで、元素分析値より1kg中のc炭素、h水素、o (diff.) 酸素、s硫黄、w水分量(kg)とした。なお、チャー成分中の水分量wは0とし、またo (diff.) 酸素は、チャー成分の元素分析値および灰分含有量の分析値から求めた。

・ Steuer の式¹⁵⁾ (O/H₂O 結合比 k = 1/2 の場合)

$$\text{LHV} = 339(C - 3/8 \cdot O) + 239 \times 3/8 \cdot O + 1440(H - 1/16 \cdot O) + 94 \cdot S - 25(9H + W) \quad [\text{kJ/kg}] \quad (2)$$

ここで、C 炭素、H 水素、O (diff.) 酸素、S 硫黄、W 全水分(wt%)とした。

これら2式によって算出した発熱量の分散度を検定した結果、その変動係数は1~2%であり、十分許容できる変動幅内にあることを確認した (Table 4)。

(3) チャー成分の保有エネルギー算出

チャー成分の保有エネルギー (%) は、次式に示すように試料の発熱量 (式 (1) を採用) に対する各温度で得られたチャー成分の保有エネルギーの比率で求めた。

・チャー成分の保有エネルギー (%)

= 試料を各温度で熱分解して得られるチャー成分にお

Table 3 Elemental analysis of tar / char component

(wt% Dry Basis)

Component	Elemental analysis	360℃		380℃		400℃		420℃	
		Catalyst*		Catalyst		Catalyst		Catalyst	
		no	yes	no	yes	no	yes	no	yes
Tar	C	61.8	61.6	60.00	59.88	59.70	59.91	61.14	60.86
	H	6.40	6.44	6.34	6.36	6.52	6.47	6.61	6.61
	S	0.00	0.15	0.00	0.70	0.00	0.70	0.00	0.63
	Cl**	2.24	2.22	1.43	1.62	1.56	1.55	1.46	1.38
	Sum	70.44	70.41	67.77	68.56	67.78	68.63	69.21	69.48
Char	C	76.6	71.2	75.09	69.87	75.84	71.57	77.28	72.10
	H	4.21	3.94	4.17	3.97	4.12	3.57	3.60	3.32
	S	0.00	1.70	0.00	1.79	0.00	1.99	0.00	2.33
	Cl***	0.38 (0.27)	0.36 (0.21)	0.57	0.57	0.56	0.82	0.58	0.81
	Sum	81.19	77.20	79.83	76.20	80.52	77.95	81.46	78.56

* Disposable iron sulfide (1.0 wt%). ** Total chlorine; Inorganic chlorine is not detected.

*** Total chlorine; Inorganic chlorine is designated in the parentheses.

Table 4 Calorific balance for char component formed by pyrolysis

Item / Temperature			360℃		380℃		400℃		420℃	
			Catalyst		Catalyst		Catalyst		Catalyst	
			no	yes	no	yes	no	yes	no	yes
Calorific value (kJ/kg)	Model refuse-feed	LHV Steuer	19100							
	Char component	LHV Steuer	21000							
			29500	26800	28700	26200	29000	26700	29100	26700
Energy ratio (%)	(1)*	LHV	30000	27500	29300	27000	29600	27300	29500	27300
	(2)**	basis	55.8	56.0	51.5	51.9	52.8	47.9	44.9	42.0
			52.0	52.6	48.1	49.4	48.5	45.6	42.5	40.2

* Calorific balance based on heating value: ratio of heating value of char component to that of model refuse-feed, which could be transferred into second stage for total system.

** Calorific balance based on carbon content: ratio of amount of carbon in char component to that in model refuse-feed.

ける (発熱量×収率) ÷ (試料発熱量) × 100%

なお、触媒が存在する場合のチャー成分収率はここでは、添加触媒量を含んだものを使用した。

3.3.2 考察

(1) チャー成分の保有エネルギー

算出結果を Table 4 (1) と Fig. 6 に示す。これより、チャー成分の保有エネルギーは温度上昇とともに減少した。これを各温度領域で見ると、360～380℃では触媒有無による差異は殆ど見られず、400～420℃では触媒が存在する方が無触媒に比べ低下した。これらのことは、次のように説明できる：まず360～380℃の低温度領域では、触媒が存在する場合は、触媒を添加 (1.0wt%) したためにチャー成分中の灰分や金属などの、触媒由来の不燃物が増加し、その発熱量が無触媒の場合に比べ見掛け上低下 (約2500～2700kJ/kg) している (Table 4)。しかし、見掛けのチャー成分収率も触媒の添加により増大しており、これを補正すると、真のチャー成分の保有エネルギーは無触媒のそれと殆ど差異が認められなかった。

これに対して、400～420℃の高温度領域において、チャー成分の保有エネルギーが触媒の存在によって低下した理由について考察する。これを、チャー成分における発熱量と真のチャー成分収率に基づく質的、量的面から解析してみた。質的面では、触媒有無間における発熱量の比率で見ると、低温度領域 (360～380℃) におけるそれと比較して殆ど変化していない。一方、量的面では、真のチャー成分収率は触媒添加に起因して大きく減少しており、このことが、高温度領域で触媒の存在によって、チャー成分の保有エネルギーを無触媒に比べ8%程度低下させた主な原因であると考えられる。しかし、このように触媒が存在する場合においても、無触媒の場合と同様に全測定温度領域においてチャー成分の保有エネルギーとして、第二段燃焼炉に供給する目標値 (40%) が確保されていることが確認できた。

(2) 炭素比から求めたチャー成分の保有エネルギー

低温熱分解—高温燃焼から成る二段燃焼プロセスの熱収支

Fig. 6 Relationship between calorific balance* and pyrolysis temperature (*Based on heating balance)

を簡便に推定する手法について検討した。これは、上述のようにチャーとごみの発熱量を用いることなく、それらの炭素含有量からチャーの保有エネルギー (%) を求めようとするものである。この保有エネルギーは、次式で定義した。

・炭素比からのチャー成分の保有エネルギー (%)

$$= (\text{試料を各温度で熱分解して得られるチャー中の炭素重量}) \div (\text{試料中の炭素重量}) \times 100\%$$

ここで触媒が存在する場合のチャー成分収率は、チャー保有エネルギー (%) を求めるときと同様、添加触媒量を含んだものを使用した。

ここでの算出結果 (Table 4 (2)) と、発熱量からのそれ (Table 4 (1)) とを比較したところ、両者の間で次の良好な関係式が成立した。

・無触媒の場合：

チャー成分の保有エネルギー (%)

$$= 1.1 \times \text{チャー成分の炭素比} (\%) - 1.0 (\%)$$

・触媒添加の場合：

チャー成分の保有エネルギー (%)

$$= 1.1 \times \text{チャー成分の炭素比} (\%) - 3.0 (\%)$$

以上のことから、チャーの保有エネルギー (%) は触媒存在・非存在によらず、チャー成分の炭素比を用いることにより、高度に推算することが可能であると結論した。

3.4 熱分解における脱塩素反応

Fig. 1 に示すように、ごみ中の塩素は熱分解処理により熱分解ガスとチャー成分に移行する。このプロセスでは、高効率発電を目指しているためボイラの高圧化が要求される。しかし、都市ごみの燃焼ガス中に塩化水素や塩化物などの腐食性ガスが存在すると、ボイラチューブの高温腐食が問題となる²⁵⁾。そこで、第一段熱分解炉で十分な脱塩素を達成することにより、第二段燃焼炉では腐食原因となる塩素の少ないクリーンなチャー成分を燃料とすることが可能となる。

本節では第一段熱分解炉における脱塩素反応について検討し、併せて塩素の挙動、とくにどのような成分中に分配されるかについて確認した。

3.4.1 試料の脱塩素反応

まず、PVCを単独で熱分解し、2.5節で述べた定量法を用いて生成ガス中のHClとCl₂を分析した。この結果、PVCの熱分解条件 (O₂ 5.7vol%, N₂; 360～420℃) によらずPVCに含有する塩素はHClとして定量的に100%気相中に放出されていることを確認し、この結果は他の文献のそれとも一致している²⁶⁾。次いで、試料 (木材チップ+PVC) を用いて触媒 (1.0wt%) の添加有無における熱分解実験 (O₂ 5.7vol%, 360～420℃) を行い、試料におけるPVC中塩素の、熱分解生成物への分配を明らかにした (Table 5)。

Table 5より、各成分へのCl分配率 (%) は、高い順から低い順に、発生HCl 72.5～84.5%、タール成分4.3～7.1%、チャー成分1.6～3.2%であった。また、各成分の塩素分配率の合計は、本実験に用いた温度領域で79.9～91.6%にとどまってお

Table 5 Cl distribution to tar and char component besides HCl

(% distribution*)

Component	360℃		380℃		400℃		420℃	
	Catalyst		Catalyst		Catalyst		Catalyst	
	no	yes	no	yes	no	yes	no	yes
Tar**	7.1	6.3	4.3	4.9	4.7	4.3	4.7	4.5
Char**	1.7	1.6	2.5	2.5	2.4	3.2	2.1	2.7
HCl evolved	78.5	75.0	74.8	72.5	84.5	77.4	77.1	75.6
Total Cl captured	87.3	82.9	81.6	79.9	91.6	84.9	83.9	82.8

* Ratio of Cl involved in each component to that in PVC of model refuse-feed.

** Calculated from material balance and elemental analysis.

り、PVC単独の熱分解実験結果とは大きく異なった。塩素分配率の合計が低下した理由として、熱分解で得られた液状生成物から THF を留去する過程 (2.5 節の操作) で低沸点成分が散逸しているが、この低沸点成分中に塩素の一部が分配されている可能性が存在する。実際に単離されたタール成分に 4.3 ~ 7.1% の塩素が分配されている。

以上の結果より、チャーへの塩素分配率は 1.6 ~ 3.2% であり、第二段燃焼炉の材質に対する負荷を低減させるためのプロセス目標値である第一段熱分解炉での脱塩素率 95% は、本実験に用いたすべての温度領域で達成されていることがわかる。また、360℃での熱分解では、チャー成分に 1.7% (無触媒) および 1.6% (触媒有) の PVC 由来の塩素が分配されているが (Table 5)、その中で全塩素に対して有機塩素として存在している割合が、それぞれ 29% および 42% に達していることが注目される。

3.4.2 炭化水素骨格構造の違いによる脱塩素反応

上述の木材試料との有機塩素化の違いを比較検討するため、PVC の共存試料種として、次の代表的な炭化水素骨格構造を有する可燃物質 (6 種) を使用した。検討した共存試料種は、直鎖および分岐鎖状構造を持つポリエチレン (HDPE, LDPE), 側鎖に芳香環を持つポリスチレン (GPPS, HIPS), および木材の構成成分であるセルロース、リグニン (Fig. 2) である。

試料 (試料種 + PVC) を熱分解 (O_2 5.7vol%, 360℃) したときの、気相中 HCl への塩素分配率は LDPE や HDPE, GPPS, HIPS では 100% であり、セルロース、リグニンではそれぞれ、83.6%, 63.1% であった。この結果は、LDPE や HDPE, GPPS, HIPS ではタールおよびチャー中に炭素-塩素結合を伴った塩素分配が生じていないが、セルロースおよびリグニンではそれが進行している可能性があることを示唆している。LDPE 等の炭化水素化合物で有機塩素化が見られなかった理由としては、PVC とこれらの炭化水素の熱分解特性が異なるためと考えられる。すなわち、PVC では約 300℃以下で HCl ガスが発生するのに対し、HDPE, LDPE では 400 ~ 450℃, GPPS, HIPS では 360 ~ 420℃で熱分解フラグメントが生成することから^{26a)}、これらの炭化水素がまだ安定である中に、PVC の脱塩化水素反応が終了してしまうためと推察される。これに対して、セルロースやリグニンでは、その熱分解フラグメントの生成温度が PVC の脱塩化水素反応のそれと近接しているため、両

成分が熱分解過程で接触し、有機塩素化が進行したものと思われる。

次に、有機塩素化の進行が示唆されたセルロースとリグニンについて、発生 HCl への、塩素分配率の温度依存性 (O_2 5.7 vol%, 360 ~ 420℃) を検討した。この結果を木材試料の場合と比較して Fig. 7 に示す。これを見ると、セルロース、リグニンとも温度依存性は殆どなかった。しかし、発生 HCl への塩素分配率については、木材では 74.8 ~ 84.5% (全実験値の平均値 78.7%) であったのに対し、セルロースでは 81.5 ~ 84.2 (83.3%), リグニンでは 58.1 ~ 67.7% (62.3%) とリグニンにおいて最も気相への塩素分配率が低かった。また、木材での気相への塩素分配率は、本実験で用いた木材チップ中のリグニンとセルロースの構成比^{11b)} (30% : 70%) の加重平均値に相当している。

さらに、セルロースおよびリグニンを熱分解 (O_2 5.7vol%, 360 ~ 420℃) したとき得られたタール成分の芳香族性を確認した。ここでは、タール成分をベンゼン抽出し、これについて 1H -NMR 構造解析を行い、全水素数に占める芳香族性水素の割合を示す Har/Htotal を求めた (Table 6)。この結果は、リグニン由来のベンゼン抽出成分はセルロース由来のそれと比較して芳香族性が 1.5 ~ 1.8 倍高くなっており、Fig. 2 に示した両成分の単位構造中の化学構造を反映したものとなっている。

Fig. 7 Relationship between HCl evolved and pyrolysis temperature

Table 6 H_{ar}/H_{total} in benzene extract from tar component**

Sample	H_{ar}/H_{total}	
	360°C	420°C
Cellulose + PVC	0.136	0.111
Lignin + PVC	0.205	0.196

*Ratio of aromatic hydrogens to total hydrogens: 1H -NMR (270 MHz, $\delta = 6-9$ ppm), $CDCl_3$ solvent.

** Formed by pyrolysis of cellulose and lignin without catalyst.

3.4.3 有機塩素化成分の特定とそのCl分配

本節では、どのような化学構造に炭素-塩素結合が生成しているかを特定し、それら成分への塩素分配率を定量化することにより、有機塩素化機構を検討した。併せて触媒添加有無による塩素化反応に及ぼす影響を確認した。

生成タールから分離された各成分へのCl分配：木材との熱分解では、上述したように気相以外にチャーやタール成分へ塩素が分配されている。しかし、チャー成分への有機塩素の分配は360°Cでは0.5～0.7%と僅かであるため(3.4.1節)、ここではタール成分(無機Clの検出は認められなかった)を酸性成分と非酸性成分に分離し、塩素分配挙動に着目して検討した。タール成分からチャー成分に至る化学構造には連続性が存在することから、チャー中の炭素-塩素結合の生成においてもタール成分の解析結果とある程度類似性があると思われる。

試料(木材チップ+PVC)の熱分解(O_2 5.7vol%, 360°C, 触媒添加有無)で生成したタール成分を使用し、陰イオン交換樹脂を用いて分離した2成分(酸性成分および非酸性成分)への塩素分配率(%)をFig. 8に示す。併せて、図中には各分離過程で得られた成分の収率の値も記載した。ここで、各分離成分の塩素分配率と収率は、熱分解試料の重量とそのCl含有量を、それぞれ100としたときの比率(%)である。また、ベンゼン溶出成分は樹脂と相互作用を持たずにそのまま溶出した成分(非酸性成分)であり、 CO_2 飽和メタノール溶出

成分は、樹脂と相互作用を持った成分を脱着させて溶出した炭酸より弱い酸性を有する成分(酸性成分)である。360°C, 無触媒での熱分解タール中には試料に含まれる塩素の7.1%が分配されていることは上述したが、ベンゼン可溶性タール成分への分配率は3.5%であった。その中で酸性成分/非酸性成分に含まれる塩素量は74:26であり、両成分の収率比(52:48)を考慮すれば、炭素-塩素結合の生成は、酸性成分に、より濃縮されていることがわかる。

そこで、この炭素-塩素結合は分離成分中の、とくに酸性成分の中にどのような化学構造で存在しているかを検討した。まず希薄溶液IR法により、遊離のフェノール性OH基の伸縮振動による特性吸収の帰属を検討した²⁰⁾。次いで、 ^{13}C -NMR(脂肪族/芳香族炭素の存在比率を決定)と、IRおよび元素分析を用いた解析により、芳香環1個あたりの塩素とフェノール性OH基の置換数を求めた。この結果、IR測定では、3550 cm^{-1} の吸収特性が酸性成分にのみ特徴的に出現し(Fig. 9)、樹脂による分離によってフェノール類が酸性成分として濃縮されたことが確認できる。また、 CO_2 飽和メタノールで樹脂の吸着成分を溶出させた後、ギ酸/THF溶液での溶出操作においては有意量の成分は回収されなかった。クレゾール類・キシレノール類の混合物の遊離フェノール性OH基の伸縮振動は3590 cm^{-1} に特性吸収を有することが確認されており^{20) 27)}, 40 cm^{-1} の低波数シフトはフェノール骨格に塩素が置換されていることを示唆している(*o*-クロロフェノールの $\nu_{OH} = 3540$ cm^{-1})。酸性成分中に存在する塩素の全てが芳香環に置換されていると仮定した場合、芳香環1個あたりの塩素置換数は無触媒熱分解の場合0.22個と計算され(Table 7)、芳香環1個あたりのフェノール性OH基数の約1.4倍に相当する(3550 cm^{-1} に現れる特性吸収の平均分子吸光係数の値を、*o*-クロロフェノールのそれ($\epsilon = 167$ $M^{-1}cm^{-1}$)と仮定した)。したがって、木材チップ/PVC系熱分解において、タール成分中に生成する炭素-塩素結合は、リグニン由来のフェノール性フェニルプロパン単位構造を保持した熱分解生成物の芳香環部位(OH基のオルト位あるいはパラ位)に核置換された構造が優先的に生成したと考えられる。

触媒添加有無が塩素化反応に及ぼす影響：次に、触媒添加有無による各分離成分への塩素分配挙動と、タール成分の溶媒溶解性に及ぼす影響について考察した。まずFig. 8のCl分配率を見ると、無触媒時に対する触媒存在下でのCl低減率は、

Stream No.	Yields ^{b)} (%)		Cl distribution ^{b)} (%)	
	Catalyst		Catalyst	
	no	yes	no	yes
1	100	100	100	100
2	25.3	23.2	7.1	6.3
3	13.6	5.1	3.5	1.1
4	6.5	2.2	0.9	0.4
5	7.1	3.0	2.6	0.7

a) Pyrolysis conditions: 360°C; O_2 5.7vol%; 1.0wt% of disposal iron sulfide catalyst. b) Throughout stream.

Fig. 8 Cl distribution to fractions from tar component formed by pyrolysis of model refuse-feed

Fig. 9 IR spectrum* of acidic fraction from tar component formed by pyrolysis of model refuse-feed in the absence of catalyst (*Recorded on a JASCO FT/IR-5300 spectrometer (optical pass distance, 2 cm; KBr liquid cell))

Table 7 Substituted numbers of Cl and OH groups per a unit aromatic ring involved in the two separated fractions from tar component*

Separated fraction**	Catalyst***	Substituted number per an aromatic ring****	
		Cl	Phenolic OH group*****
Acidic fraction	no	0.22	0.16
	yes	0.10	0.14
Acid-free fraction	no	0.10	0
	yes	0.13	0

* Formed by pyrolysis of model-feed under O₂ 5.7vol% stream at 360°C.

** Tar components are extracted with benzene and then separated by anion exchange resin (IRA-904).

*** Disposable iron sulfide (1.0 wt%).

**** Calculated by means of carbon-13 NMR and IR spectra as well as elemental analysis.

***** Average molar absorption coefficient assumed: $\epsilon = 167(\text{M}\cdot\text{cm})^{-1}$

タール成分ではさほど大きな差異が見られなかったものの(低減率: 11% in Stream No. 2), ベンゼン抽出成分と酸性成分ではいずれも顕著に低減した(69% in Stream No. 3; 73% in Stream No. 5)。すなわち触媒添加により, 塩素置換されたフェノール性骨格構造が大きく減少したことが特徴的である。さらにタール成分の溶媒溶解性を見ると, ベンゼン溶解性では53.7% (無触媒) から22.0% (触媒有) に大きく減少している(Stream No. 2 → No. 3 in Yields)。これに対し, ベンゼン抽出成分の二硫化炭素溶解性ではむしろ63.3% (無触媒) から88.5% (触媒有) に増大している。このことは, 触媒存在下における熱分解フラグメントの不均化が加速され, 重縮合による重質化と接触分解の寄与を伴う軽質化が同時に進行したためと推定できる。この中でフェノール性フェニルプロパン構造単位を有する比較的分子量の小さい成分が優先的に分解され, 酸性成分中の炭素-塩素結合の生成を大きく削減できたものと考えられる。触媒存在下においても残存している酸性成分中の塩素が芳香環1個あたりに存在する量は, 無触媒に比べて約20%減少している(Table 7)。

なお, 本熱分解実験は低酸素濃度雰囲気下で行われているため, 接触分解時に酸化反応が促進される可能性がある。そこで, この可能性を知るため, タール成分中に存在する酸素含有量に着目して考察した。Table 3より, 試料(木材チップ+PVC)の接触分解で生成したタール中の酸素(diff.)は, 用いた全温度領域で29.6~31.4wt%であり, 分解温度によらず殆ど変化していない。また, タール成分のIRスペクトル解析からも含酸素構造の発現はみられず, これらのことから, 本反応における触媒効果として炭素質の酸化反応の促進に及ぼす寄与は小さいものと考えられる。

有機塩素化機構: これまで得られた知見をふまえて, 木材試料の熱分解過程での有機塩素化機構について考察した。木材中のリグニンに含まれる骨格物質である芳香環への有機塩素化反応機構として, ①遊離塩素による芳香族求電子置換反応, ②遊離塩素による芳香族ラジカル置換反応, および③塩

Scheme 1 Proposed mechanism for chlorination of skeletal substance contained in lignin

化物イオンの芳香環への直接移行反応が知られている²⁸⁾。本研究で得られた塩素化機構に係わる知見として, 熱分解過程で生成する気相中には, Deacon反応($2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$)による遊離塩素の生成は確認されなかったこと(3.1節), および塩素は水酸基により活性化された芳香環部位に優先的に導入されたこと(本節)を考慮すると, 本研究における有機塩素化機構は, ③の塩化物イオンのオキシクロリネーション型反応による芳香環への求電子的直接移行反応である可能性が最も高い。他の多くの実験的研究でも, 有機塩素化の経路としてDeacon反応の果たす役割が小さいことが報告されている²⁹⁾。オキシクロリネーション反応は, ルイス酸性の大きな金属塩化物, とくに塩化鉄(III)の存在によって促進されることはよく知られており^{30) 31)}, 灰分中の金属塩による触媒効果によって塩素化が加速されると推定できる。有機塩素化はScheme 1に示すような反応機構が提案されており³⁰⁾, 鉄-塩素錯体の生成が塩化物イオンの芳香環への直接移行反応における触媒活性種であると推定している。ここでは, 鉄イオンは3価から2価に還元され錯体IIとなり, 錯体IIは酸素と塩化水素の存在により再酸化されて錯体Iに戻る(2電子レドックスサイクル)。Scheme 1に従えば, 本実験研究で得られた次の知見はよく説明できる: すなわち, ①触媒が存在すると, 触媒活性の発現による物質収支および熱収支への影響が見られたこと(3.2.2および3.3.2節), また②気相への塩素分配率は触媒が存在すると, 無触媒に比べて2.3~7.1%低下したものの, 有機塩素化反応自体は, むしろ促進されていると考えられること(Fig. 7), さらに③チャー中のCl含有量(0.36~0.82wt%)が分解温度上昇に伴い増大し, とくに高温領域では触媒添加の方が無添加に比べ1.4倍多く存在しており, Clが触媒中のFe分と錯体を形成し固定されていることを示唆していること(Table 3)である。このように, 触媒存在下では, タール成分での有機塩素化は促進されるものの, 接触分解によってフェノール性フェニルプロパン誘導体を持つ比較的低分子量の成分がより選択的かつ優先的な分解を受けるため, ダイオキシン類生成で大きな役割を果たすと考えられるクロロフェノール類(前駆体)の生成制御が顕著に達成されたと結論した。

3.5 第一段低温熱分解過程におけるプロセス条件の検討

以上の結果をふまえて流動床二段廃棄物燃焼炉のトータルシステムの中で, 第一段熱分解炉におけるプロセス条件を検

討した。

第一段熱分解炉でのプロセス目標値として、まず次の3点が前提となる：①チャー成分の脱塩素率を95%以上とする、②試料が持つ全熱量の40%以上をチャー成分に分配する、③触媒添加によるダイオキシン類前駆体の削減効果が認められる。これに対して、本実験研究でこれまで得られた結果はそのすべてを満足している(3.4.1, 3.3.2 および 3.4.3 節)。また、添加触媒量の効果については、ごく少量の添加量(0.094wt%, 金属含有量)によってもダイオキシン類前駆体の生成が著しく低減できることが明らかにされている¹⁴⁾。一方、触媒の添加により、触媒コストが増加し、また、第一段熱分解炉でH₂Sが発生し後段の燃焼過程でSO_xとなり環境負荷が増大する。しかし、触媒は使い捨てであるため安価である上に、その添加量や循環による劣化等の補充は極めて少量にとどめることができるかと推定され、さらに本システムは後流に排ガス処理装置を備えており、ここでのSO_x除去が可能であると思われる。

本研究での熱分解実験は流通式反応管(固定床反応器)を用いているのに対し、想定した実基での反応装置は流動床である。そこで、この条件の違いに対する考察を次のとおり試みた。考察は、固定層と流動層状態の大きな相違(層内粒子の混合・粉碎の有無、層の熱伝達率の大小)を考慮し、本研究と関連した文献を参考にしながら行った。劉ら³²⁾は、管状反応管を用いて、流動層とストーカの炉内条件を想定し、Caを含むRDF(固形化燃料)ペレットの熱分解・低酸素燃焼実験を行っている。ここでは、流動層とストーカの炉内条件の違いを、それぞれ急速昇温(4.2℃/s)および低速昇温(0.2℃/s)でモデル化し、各条件での昇温速度がRDF粒子内部での温度分布と塩化水素生成挙動に与える影響について検討している。この結果、チャー中への塩素捕捉率は、流動床条件の方(約61%)がストーカのそれ(約43%)よりも高くなることを明らかにした。その差異の理由として、低速昇温条件下(ストーカ炉)ではRDF粒子内部の温度勾配が小さく、これに対して、急速昇温(流動床)ではRDF粒子内部の温度勾配が大きくなり、比較的内部温度が低い熱分解初期段階で放出された塩素分が内部のCaと接触して吸収されるためと報告している。一方、本熱分解実験では、破碎された小粒径試料(1～2 mm)はかなり大きな急速加熱(0.7～0.8℃/s)で熱分解されていることから、粒子内部の温度分布はほぼ均一と考えられ、したがって、本実験でのHCl生成挙動は、上述文献の流動床条件下でのそれに近いと推定される。なお、チャー中への塩素捕捉率が低かった理由は、試料中にCaが存在しなかったためであると考えられる(チャー中へのCl分配率約2%; Table 5)。次に、V. Cozzaniら¹⁶⁾は、固定床反応器を用いた実験によって、反応速度論的観点から微粉碎RDFの熱分解過程の反応速度に関しモデル解析を行っている。この中で、他の文献における流動床のそれと比較検討した結果、両者の熱分解速度は、反応システムが異なっても良好に一致したとしている。以上のことを合わせて考えると、本実験研究で得られたデータは、必ずしも上述した文献の内容と一致するもので

はないが、基礎的反応条件(化学平衡、反応速度等)において全体として流動床条件と相関があり、想定した流動床を開発する際にある程度の指針になるものと判断される。

4. 結 論

都市ごみのモデル試料を用いて、流動床二段廃棄物燃焼炉の構成部分である第一段熱分解炉について要素研究を行った。この結果、次の知見が得られた。

- (1) 熱分解過程で生成するチャー成分の保有エネルギーは、触媒の有無によらず420℃以下の温度領域においては、プロセス目標値である40%以上の値を保持した。
- (2) 試料の熱分解で50%FeS触媒が存在すると、高温領域において触媒活性の発現により、物質収支および熱収支に対する影響が8～10%程度低下し、これに伴って生成ターンの一部軽質化がみられた。
- (3) チャー成分中の塩素分配率は、目標値5%以下に対して1.6～3.2%にとどまり、クリーンなチャー成分を第二段燃焼炉に供給できることがわかった。
- (4) 試料の熱分解で触媒を添加すると、ダイオキシン類前駆体の生成制御が可能であることが示された。

文 献: References

- 1) 環境省編, 循環型社会白書(平成14年版)(ぎょうせい), p. 110(2002); Ministry of the Environment, White Paper on the Recycling-based Society(Gyosei), p. 110(2002)
- 2) ダイオキシン対策関係閣僚会議, ダイオキシン対策推進基本指針, 環境庁ホームページ, <http://www.eic.or.jp/eanet/> (1999); The Ministerial Council on Dioxin Policy, Basic Guidelines of Japan for the Promotion of Measures against Dioxins(Ministry of the Environment), <http://www.env.go.jp> (1999)
- 3) 貝原裕二, 新型熱分解・ガス化溶融システムの開発事例, 廃棄物の熱分解・ガス化灰溶融システムの開発動向(エヌ・ティー・エス), p. 129(1998); Kaihara, Y., Development of MSW Gasification system(NTS, Inc.), p. 129(1998)
- 4) 森滋勝, 近藤元博, 板谷義紀, 化学工学論文集, **29**(4), 453(2003); Mori, S., Kondo, M., and Itaya, Y., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**(4), 453(2003)
- 5) 寺澤良則他, 三菱重工技報, **38**(1), 16(2001.1); Terasawa, Y., et al., *Mitsubishi Juko Giho*, **38**(1), 16(2001.1)
- 6) 茅陽一ら編, エネルギーの百科事典(丸善), p. 280(2001); Kaya, Y., et al., *Encyclopedia of Energy Science*(Maruzen), p. 280(2001)
- 7) Avenell, C. S., Sainz-Diaz, C. I., and Griffiths, A. J., *Fuel*, **75**, 1167(1996)
- 8) Weber, R., and Sakurai, T., *Chemosphere*, **45**, 1111(2001)
- 9) Li, A. M., Li, X. D., Li, S. Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J. H. and Cen, K. F., *Energy*, **24**, 209(1999)
- 10) Schaefer, W. D., *Environ. Sci. Technol.*, **9**(2), 98(1975)
- 11) a) 中野準三編, リグニンの化学(増補改訂版)(ユニ出版),

- p. 13, p. 131 (1990): Nakano, J., lignin no Kagaku (Uni Publishers), p. 13, p. 131 (1990); b) 原口隆英ら, 木材の化学 (文永堂出版), p. 4, p. 110 (1993): Haraguchi, T., Mokuzai no Kagaku (Buneido Publishing), p. 4, p. 110 (1993)
- 12) a) セルロース学会編, セルロースの事典 (朝倉書店), p. 5 (2000): The Cellulose Society of Japan, Encyclopedia of Cellulose (Asakura Publishing), p. 5 (2000); b) 平岡正勝編, 廃棄物処理とダイオキシン対策 (環境公害新聞社), p. 8 (1993): Hiraoka, M., Haikibutsu Shori to Dioxin Taisaku (Kankyoshimbunsha), p. 8 (1993); c) 清水剛夫監訳代表, ダイオキシン (エヌ・ティー・エス), p. 267 (1999): Ballschmiter, K., and Bacher, R., Dioxine (VCH Verlagsgesellschaft mbH), p. 267 (1999)
- 13) 神谷佳男, 真田雄三, 富田彰, 石炭と重質油 (講談社), p. 99 (1979): Kamiya, Y., Sanada, Y., and Tomita, A., Sekitan to Jushitsuyu (Kodansha), p. 99 (1979)
- 14) a) 原孝夫, 廃棄物の熱分解過程における有機化合物の挙動について (ダイオキシン類前駆体生成制御に関する基礎研究) (三菱重工業株式会社材料・化学研究会資料), (1997. 11): Hara, T., Report from the committee on the Behavior of Organic Compounds During the Low-Temperature Pyrolysis of MSW (Mitsubishi Heavy Industries), (1997. 11); b) Yamamoto, H., Ikeda, T., Taguchi, T., and Hara, T., Reduction of Dioxins-Precursor Formed During Pyrolysis Process in the Two-Stage Fluidized-Bed Incinerator, *J. of the Japan Inst. of Energy*, manuscript in preparation
- 15) 廃棄物学会編, 廃棄物ハンドブック (コンパクト版) (オーム社), p. 163 (1997): Japan Society of Waste Management Experts, Haikibutsu Handbook (Ohmsha), p. 163 (1997)
- 16) Cozzani, V., Nicoletta, C., Petarca, L., Rovatti, M., and Tognotti, L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2006 (1995)
- 17) a) Ruokojärvi, P. H., Halonen, I. A., Tuppurainen, K. A., Tarhanen, J., and Ruuskanen, J., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3099 (1998); b) Fangmark, I., Stromberg, B., Berge, N., and Rappe, C., *Environ. Sci. Technol.*, **28** (4), 624 (1994)
- 18) Born, J. G. P., Louw, R., and Mulder, P., *Chemosphere*, **26** (12), 2087 (1993)
- 19) Jewell, D. M., Weber, J. H., Bunger, J. W., Plancher, H., and Latham, D. R., *Anal. Chem.*, **44**, 1391 (1972)
- 20) Young, L. -J. S., Hara, T., and Li, N. C., *Fuel*, **63** (6), 816 (1984)
- 21) Heek, K. H., Strobel, B. O., and Wanzl, W., *Fuel*, **73** (7), 1135 (1994)
- 22) 雨宮登三, 石油化学 (産業図書), p. 121 (1961): Amemiya, T., Sekiyu Kagaku (Sangyotosho), p. 121 (1961)
- 23) a) 原孝夫, 炭化反応の化学的解明—副産生成物の生成機構とタール塩基の改質, 石炭の炭化反応機構 (日本鉄鋼協会), p. 119 (1989): Hara, T., Chemical Approach for Understanding of Carbonization Reaction of Coal (The Iron and Steel Institute of Japan), p. 119 (1989); b) 原孝夫, コークス化機構の基礎研究—乾留時生成物分析による解明, 石炭のコークス化特性部会報告書 (日本鉄鋼協会), p. 59 (1985): Hara, T., Report from Committee on the Basic Research on the Coking Mechanism of Coal (The Iron and Steel Institute of Japan), p. 59 (1985)
- 24) 日本熱エネルギー技術協会編, 熱管理便覧 (改訂三版) (丸善), p. 303 (1972): The Energy Conservation Center, Japan; Netsu Kanri Binran (Maruzen), p. 303 (1972)
- 25) 日本ボイラー協会編, 新版ボイラー便覧 (丸善), p. 294 (1997): Japan Boiler Association, Boiler Handbook (Maruzen), p. 294 (1997)
- 26) a) 来栖慎吾他, 三菱重工技報, **10** (5), 787 (1973. 9): Kurusu, S., et al., *Mitsubishi Juko Giho*, **10** (5), 787 (1973. 9); b) Wirts, M., Lorenz, W., and Bahadir, M., *Chemosphere*, **37**, 1489 (1998)
- 27) Hara, T., *PETROTECH*, **4** (10), 925 (1981)
- 28) Addink, R., and Olie, K., *Environ. Sci. Technol.*, **29** (6), 1425 (1995)
- 29) Addink, R., and Altwicker, E. R., *Organohalogen Compounds*, **27**, 1 (1996)
- 30) Hoffman, R. V., Eiceman, G. A., Long, Y. -T., Collins, M. C., and Lu, M. -Q., *Environ. Sci. Technol.*, **24** (11), 1635 (1990)
- 31) a) Nestrick, T. J., Lamparski, L. L., and Crummett, W. B., *Chemosphere*, **16** (4), 777 (1987); b) Kovacic, P., and Brace, N. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5491 (1954)
- 32) 劉貴慶, 板谷義紀, 山崎量平, 山口正隆, 近藤元博, 森滋勝, 化学工学論文集, **27** (1), 100 (2001): Liu, G. -Q., Itaya, Y., Yamazaki, R., Yamaguchi, M., Kondo, M., and Mori, S., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27** (1), 100 (2001)