気泡流動層 RDF 燃焼における排ガス特性と脱塩酸特性[†]

朴 桂林^{1††}・近藤元博²・山口正隆²・板谷義紀¹・山崎量平¹・森 滋勝¹

¹名古屋大学大学院工学研究科 分子化学工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町 1

²トヨタ自動車(株) プラントエンジニアリング部, 471-8571 豊田市トヨタ町 1

本研究では原料性状と配合比を調整した3種類の模擬 RDF, 産業廃棄物から製造した原料成分の異なる2種類の RDF および一般廃棄物から製造した2種類の RDF を小型気泡型流動層燃焼装置を使用して燃焼試験を行い, 排ガス中の一酸化炭素, 窒素酸化物, および, 塩化水素濃度と操作条件との関係についての実験データを示す。

密度が小さく強度の低い RDF を燃焼した時に CO 濃度が他の RDF と比較して極めて高い値となったが, 二次空気を投入することにより CO 排出濃度を抑制できる。金属分が多く直径が大きい RDF の燃焼時には NO_x 排出濃度が他の RDF より高くなった。一方, CaO 分の触媒作用によって, NO 生成反応を促進するため, カルシウム分の増加とともに NO_x 転換率が增大する傾向がある。排ガス中の HCl 濃度は Ca/(S+0.5Cl) モル比の増加とともに顕著に減少し, カルシウム分による脱塩酸率は燃焼温度の上昇とともに減少する。

緒 言

近年, 廃棄物の RDF 化技術が実用化されるに伴い, 一般廃棄物や産業廃棄物の広域処理に適した RDF 燃焼発電プロセスが注目されている。前報 (Piao *et al.*, 2000) では, 小型流動層燃焼試験装置を使用して RDF を燃焼した時の塩素分の物質収支に基づきその挙動を検討した結果, RDF に添加した Ca 分による脱塩酸反応の大部分が炉内で進行することを明らかにした。

本研究では前報 (Piao *et al.*, 2000) と同一の小型気泡型流動層を使用して, 原料性状と配合比を調整した3種類の模擬 RDF と, 代表的な2種類の産業廃棄物から製造した RDF, および, 二箇所の異なる実プラントで製造した一般廃棄物を原料とした RDF を使用して燃焼試験を行い, 排ガス中の一酸化炭素, 窒素酸化物, および, 塩化水素濃度と操作条件との関係についてのデータを示すとともに, RDF の性状がこれらの排ガス中の濃度に与える影響を検討する。

1. 実験装置と燃料性状

試験装置は前報 (Piao *et al.*, 2000) と同一の 300×300 mm² 角型気泡流動層である。燃焼試験用の試料としては, 原料の性状と配合比を調整した3種類の模擬 RDF (S・RDF) と産廃から製造した2種類の RDF (RDF of Industry Solid Waste, I・RDF), および, 実操業プラントで厨芥を含む都市ごみにカルシウム分 (Ca(OH)₂) を添加して製造された2種類の一般 RDF (RDF of Municipal Solid Waste, M・RDF) を使用した。模擬 RDF と産廃 RDF の原料配合比を Table 1 に示すとともに, 試験に使用した全 RDF の性状と分析値を Table 2, Table 3 に示す。

S・RDF は塩素の挙動に対する添加されたカルシウム分の影響を検討するために, 一般 RDF の組成に近く性状が均一になるように, 廃プラスチック(ポリプロピレン樹脂), 塗料粕, 木屑, 塩

化ビニル樹脂, および, Ca(OH)₂ を配合して製造した RDF であり, 塩素源は PVC のみであり, その配合比を 2% で一定とし, Ca(OH)₂ の添加量を 0, 5, 12% と変化させ, その分を廃プラスチック配合比で調整したため, S・RDF-A, B, C の Ca 含有量は, それぞれ, 0.24, 2.90, 7.00% となり, Ca/(S+0.5Cl) モル比は, 0.30, 4.85, 9.56, 発熱量は 26.7, 25.9, 23.9 MJ/kg となっている。

I・RDF-E は汚泥 60%, 廃プラスチック 20%, 塗料粕 20% とかなる混合産廃であり, 灰分が 27.20% と高く, Cl 含有量は 0.19% と小さいが, Ca 分も少ないため Ca モル比は 2.89 となっており, N 分が 2.40% と高い値となっている。I・RDF-F はシュレッダーダスト (Automobile Shredder Residue, ASR) であり, 廃プラスチック, ゴム, 硝子, 金属, 木屑および繊維の割合が, それぞれ, 50, 10, 10, 20, 3, 6% となっており, 灰分も I・RDF-E と同様に 32.70% と大きい, 銅を主とする金属分がきわだつて多く含まれている。さらに, 塩素分も 3.40% と大きく, Ca モル比は 1.68 と小さい。さらに他の RDF が直径約 15 mm 長さ数 10 mm であるのに対し, 成型操作の都合上, 直径が 30~35 mm と大きく, 長さも 40~60 mm となっている。

一般廃棄物から製造した RDF の配合組成は不明であるが, M・RDF-G (滋賀県愛知郡湖東リージョナルリサイクルプラザ) の揮発分は 77%, 灰分 11.20%, 固定炭素 11.80% と S・RDF と同程度であるが, 発熱量は 20.8 MJ/kg と低い値となっている。M・RDF-H (富山県南砺リサイクルセンター) の揮発分は 72.50%, 固定炭素 3.90% と I・RDF と近い値となっているが, 発熱量は 18.5 MJ/kg とさらに低い値となっている。塩素分は, それぞれ, 1.10, 1.00%, Ca/(S+0.5Cl) モル比も 3.12, 3.48 とほとんど差異はない。両者の大きな差異は M・RDF-H の密度が 1,285 kg/m³, 圧縮強さ 3.32 MPa, 曲げ強さ 1.16 MPa であるのに対して, M・RDF-G の密度は 1,100 kg/m³ と小さく, 圧縮強さと曲げ強さも, それぞれ, 1.39 および 0.39 MPa と強度が低い。RDF の供給時や流動層内における媒体粒子による破碎を受けやすい。

なお, N 分は I・RDF-E をのぞき 0.75~1.40% とほぼ一定であり, S 分は 0.05~0.33% と極めて低い値となっている。

[†] 2000 年 1 月 11 日受理

第 5 回流動層シンポジウム (筑波, 1999 年 12 月) にて発表

^{††} h 97103 d@mbox.media.nagoya-u.ac.jp

Table 1 Material composition of model RDF and RDF of ISW (wt%)

RDF sample	Model RDF (S·RDF)			RDF of ISW (I·RDF)	
	A	B	C	E	F
Plastics waste (PP)	58	53	46	20	50
Paint waste matter (dregs)	20	20	20	20	—
Sludge	—	—	—	60	—
Metal	—	—	—	—	20
Wood	20	20	20	—	3
Fiber	—	—	—	—	6
Rubber	—	—	—	—	10
Hyaline	—	—	—	—	10
Polyvinyl chloride (PVC)	2	2	2	—	—
Calcium (Ca(OH) ₂)	0	5	12	—	—
Total	100	100	100	100	99

Fig. 1 Effect of primary air ratio on CO concentration in flue gas at bed temperature 800°C

本燃焼試験では Table 3 に示すように層温度が 800°C になるように、RDF の基準投入量を設定し、空気比を最低 1.2 から最大 2.4 まで変化させた。二次空気と一次空気との比は、M・RDF については 0~0.35 と変化させてその影響を検討したが、S・RDF は 0.23~0.26 のほぼ一定値、I・RDF については二次空気の投入なしで試験を行った。

2. 試験結果と考察

2.1 CO 排出特性

Fig. 1 に I・RDF および M・RDF についての排ガス中の CO 濃度と空気比 (二次空気投入量 0) との関係を示す。いずれも空気比の増加とともに CO 濃度は減少するが、全体には高い値となっている。これは、石炭等比較して燃料比 (固定炭素/揮発分) が極めて小さく、揮発分の多くがフリーボードで燃焼するためである。さらに、M・RDF-E については、極めて高い値となっている。これは、M・RDF-E の強度が弱いため RDF 供給時の破碎や層内の流動化媒体による摩耗のためフリーボード部における燃焼量がさらに増大するためと考えられる。このような場合には Fig. 2 に示すように 2 次空気の投入が効果的であり、CO 排出濃度を抑制で

For RDF-G, The ratio of secondary air to primary air=0.35 ;
For RDF-H, The ratio of secondary air to primary air=0.30
Fig. 2 Effect of secondary air injection on CO concentration in flue gas at bed temperature 800°C

Fig. 3 Effect of air ratio on CO concentration in flue gas for model RDF at the ratio of secondary air to primary air 0.25 and bed temperature 800°C

きる。Fig. 3 は S・RDF を 2 次空気比 0.25 で燃焼した場合の CO 濃度を示したが、S・RDF の揮発分としては分解速度の大きいプラスチック分が多く含まれているため M・RDF-H より高い CO 濃度にはなるが、十分に低い CO 濃度に保って燃焼できていることがわかる。

2.2 NO_x 排出特性

Fig. 4 には、一次空気のみで I・RDF と M・RDF を燃焼した時の NO_x 転換率と空気比との関係を示す。NO_x 濃度が空気比の増加とともに増加するのは石炭等の固体燃料の燃焼の場合と同様であるが、RDF 試料による差異が大きくなっている。これは、RDF 中の N 分含有量の差が大きいためであり、NO_x がすべてフューエル NO_x であるとして計算した NO_x への転換率は Fig. 5 に示すように、I・RDF-F をのぞき 2~7% となっている。ASR から作成した I・RDF-F の値だけがかなり高い値となっている原因の一つとしては、I・RDF-F の場合他の RDF より直径が大きく長さも長い、RDF 粒子の燃焼後半に内部の温度が雰囲気温度より

Table 2 The shape of RDFs

Shape	Model RDF			I-RDF		M-RDF	
	A	B	C	E	F	G	H
Cylindrical Diameter (mm)	15	15	15	15	30-35	15	15
Length (mm)	22-28	15-28	13-21	20-30	40-60	20-30	26-65
Weight (g)	3.4-4.8	2.4-4.7	2.1-3.4	4.4-6.6	25.2-37.8	3.9-5.8	6.7-16.8

Table 3 Analysis of RDF

RDF sample		S-RDF			I-RDF		M-RDF	
		A	B	C	E	F	G	H*
Proximate analysis (wt%)								
Moisture (arrive base)		21.80	24.90	28.30	11.30	0.90	4.77	11.10
Volatile matters (dry)		81.60	77.90	75.30	70.80	63.40	77.00	72.50
Fixed carbon (dry)		10.70	11.60	7.90	2.00	3.90	11.80	3.90
Ash (dry)		7.70	10.40	16.80	27.20	32.70	11.20	12.50
Ultimate analysis (wt%)**								
Carbon		57.30	57.90	48.10	44.60	50.50	44.30	41.70
Hydrogen		6.00	5.70	5.40	6.20	6.80	6.00	6.00
Nitrogen		1.40	1.10	1.00	2.40	1.30	1.20	0.75
Oxygen		26.40	24.20	28.10	19.20	8.20	37.30	36.30
Sulfur		0.11	0.05	0.09	0.58	0.33	0.12	0.17
Chlorin		1.20	0.95	1.10	0.19	3.40	1.10	1.00
On ash (%)	Calcium	0.24	2.90	7.00	2.30	3.90	2.50	2.70
	Sodium	—	—	0.35	—	0.21	0.93	0.39
	potassium	—	—	0.19	—	—	0.37	—
Ca/(S+0.5 Cl)		0.30	4.85	9.56	2.89	1.68	3.12	3.48
Calorific value (MJ/kg)		26.7	25.9	23.9	26.3	25.0	20.8	18.5
(kcal/kg)		(6,730)	(6,180)	(5,720)	(6,280)	(5,980)	(4,977)	(4,410)

* Proximate analysis is humid base, other are anhydrous base. ** Dry and free base

Table 4 Operating conditions

Operating conditions	S-RDF			I-RDF		M-RDF	
	A	B	C	E	F	G	H
Feed rate of RDF (kg/h)	4.72	4.72	4.72	5.35	5	6-10	8-12
Primary air (Nm³/h)	26, 32, 38	26, 32, 38	26, 32, 38	32, 36, 44, 50	50, 60, 72	28-74	38-74
Secondary air (Nm³/h)	6, 8, 10	6, 8, 10	6, 8, 10	0, 0, 0, 0	0, 0, 0	0-12	0-12
The ratio of secondary air to primary air	0.23-0.26			0	0	0-0.35	0-0.30
Stoichiometric air ratio (—)	1.20, 1.50, 1.80	1.20, 1.50, 1.80	1.20, 1.50, 1.80	1.34, 1.40, 1.64, 2.40	1.67, 2.00, 2.40	1.40-2. 10	1.15-1.83

かなり高い状態を長時間維持するため (Liu *et al.*, 1999) 転換率が高くなることが考えられる。さらに, RDF 中の金属分の含有量が極めて高いため, その触媒作用により NH₃ と O₂ 酸化反応が促進されることも一つの要因と考えられる。一方, I-RDF-E は N 分が 2.4% と他の RDF より高いにもかかわらず, NO_x 濃度は M-RDF-H に近い値となっている。また, M-RDF-G の NO_x 濃度が低いのは, Fig. 2 に示したようにフリーボード燃焼により CO 濃度が高くなっているためと考えられる。

一方, Kagawa ら (Kagawa *et al.*, 1997) や Weber (Weber, 1996) は, CaO 分の触媒作用によって NO 生成反応を促進するため NO_x が増加すると報告しているが, Fig. 6 に示すように, S-RDF の燃焼試験からも, Ca モル比の増加とともに緩やかではあるが NO_x 転換率が上昇する傾向が見られる。なお, 本燃焼条件下では生成した NO_x はすべてフューエル NO_x と考えられその転換率は I-RDF-F を除き 3% から 14.5% である一方, I-RDF-F

の転換率は 28%~33% であり, 他の RDF よりかなり高い。

2.3 HCl 排出特性

Fig. 7 には層温が約 800℃ で各種の RDF を燃焼させた場合の排ガス中の HCl 濃度 (バグフィルター入口濃度) と Ca/(S+0.5 Cl) モル比との関係を示す。なお, 前報 (Piao *et al.*, 2000) で示したように, 本試験装置における炉出口 (約 500℃) からバグフィルター入口 (約 250℃) までの区間では排ガス中の HCl 濃度の低下は 5% 程度であるため, バグフィルター入口における HCl 濃度の低下は主に炉内における脱塩酸反応によるものと考えられる。S-RDF については空気比を変化させた場合のデータも示したが, 空気比の HCl 濃度に与える影響はわずかであり, Ca モル比の増加とともに HCl 濃度は大きく減少している。一方, I-RDF-E と M-RDF の HCl 濃度は S-RDF の値と比較してかなり低い値となっている。I-RDF-E については, 塩素含有量が 0.19% と極めて低いためと考えられるが, M-RDF については, 塩素含有量のかなり

Fig. 4 Effect of primary air ratio on NO_x concentration on flue gas at bed temperature 800°C

Fig. 5 Effect of primary air ratio on conversion of fuel-N to NO_x at bed temperature 800°C

の部分が NaCl や KCl として含まれているためであると考えられる。

Fig. 8 には、RDF として供給される塩素分 ($M_{\text{T,HCl}}$) と排ガス中の HCl 濃度 ($M_{\text{S,HCl}}$) との差から Eq. (1) で計算したバグフィルタ一入口までの脱塩酸率 (η_{HCl}) と層内温度との関係を示す。

$$\eta_{\text{HCl}} = 1 - M_{\text{S,HCl}} / M_{\text{T,HCl}} \quad (1)$$

この図から明らかなように、I·RDF-E と M·RDF の脱塩酸率は、温度の上昇とともに低下し、Ca モル比が大きくなるほど増大する。一方、S·RDF についても脱塩酸率は Ca モル比の増加とともに増大するが、その値は HCl 排出濃度の傾向と同様に他の RDF よりかなり小さい値となっている。一方、I·RDF-F については塩素含有量が 3.40% と極めて高いため、Fig. 7 に示すように S·RDF と比較して、高い HCl 濃度を示しているにもかかわらず、Fig. 8 に示すように脱塩酸率はかなり高い値を示している。これは、RDF 中に多く含まれている金属分が塩素分と反応して塩化物となるためと考えられるが、これらの点にはさらに詳細な研究が

Fig. 6 Effect of $\text{Ca}/(\text{S}+0.5\text{Cl})$ molar ratio on conversion of fuel-N to NO_x at the ratio of secondary air to primary air 0.25 and bed temperature 800°C

Fig. 7 Effect of $\text{Ca}/(\text{S}+0.5\text{Cl})$ molar ratio on HCl concentration in flue gas at bed temperature 800°C

必要である。

結 論

原料性状と配合比を調整した 3 種類の模擬 RDF、産業廃棄物から製造した原料成分の異なる 2 種類の RDF および一般廃棄物から製造した 2 種類の RDF を小型気泡型流動層燃焼装置を使用して燃焼試験を行い、排ガス中の CO 、 NO_x 、および HCl 濃度と操作条件との関係についてのデータを示した。さらに、燃焼特性の差異を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1. 密度が小さく強度の低い RDF を燃焼した場合、 CO 濃度が他の RDF と比較して極めて高い値となったが、二次空気の投入によりその排出濃度を抑制できた。
2. 金属分が多く、直径が大きい RDF を燃焼した場合には NO_x 転化率が他の RDF より高くなった。さらに、RDF 中のカルシウム分の増加とともに NO_x 転化率が増大する傾向が認められ

Fig. 8 Effect of bed temperature on HCl removal

Behavior of Flue Gas and Hydrochloric Acid Removal with Combustion Test of RDF in Bubbling Fluidized Bed

GUILIN PIAO¹, MOTOHIRO KONDOH², MASATAKA YAMAGUCHI², YOSHINORI ITAYA¹, RYOHEI YAMAZAKI¹ and SHIGEKATSU MORI¹

¹Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

²Plant Engineering Department, Toyota Motor Corp. Toyota 471-8571

Key words: bubbling-type fluidized bed, combustor, concentration, low density, mechanical strength, metal, diameter, molar ratio.

To explain the combustion behavior of RDF in a fluidized bed, three kinds of model RDF, two kinds of RDF from industrial solid waste (ISW) and two kinds of RDF from municipal solid waste (MSW) were burnt in a bubbling-type fluidized bed combustor. The experimental data of CO, NO_x and HCl concentration in the flue gas from the combustor are presented. It is found that much higher CO concentration in the flue gas occurs in the combustion of low density and weak mechanical strength RDF than that of other RDFs, and it can be controlled by secondary air injection. NO_x concentration and conversion of fuel-N to NO_x from the combustion of larger RDF which contained more metal compounds is far higher than other RDFs. Conversion of fuel-N to NO_x is increased with increasing Ca/(S+0.5 Cl) molar ratio because CaO promotes catalytically production of NO. HCl concentration in the flue gas from the combustor decreases with increasing Ca/(S+0.5 Cl) molar ratio. De-hydrochlorination by CaO decreases with increasing combustion temperature.

た。

3. 排ガス中のHCl濃度はCa/(S+0.5 Cl)モル比の増加とともに顕著に減少し、カルシウム分による炉内脱塩酸は燃焼温度の上昇とともに減少する。

Literature cited

- Kagawa, S., H. Kamiya, M. Azegami and M. Horio; "NO_x Emission Behavior in Fluidized Bed Combustion of Refuse Derived Fuel," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 23, 976-982 (1997)
- Liu, G., R. Yamazaki, S. Hatano, Y. Fujima and S. Mori; "Combustion Characteristics of Single Cylindrical RDF," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 25, 79-84 (1999)
- Piao, G., K. Hakamada, M. Kondoh, M. Yamaguchi, R. Yamazaki, S. Hatano and S. Mori; "The Behavior of Chlorine Compound with Combustion of RDF in a Fluidized Bed," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, in printing (2000)
- Weber, R.; "Scaling Characteristics of Aerodynamics, Heat Transfer, and Pollutant Emissions in Industrial Flames," Twenty-Sixth Symposium (International) on combustion/The Combustion Institute, p. 3343-3354, Napoli, Italy (1996)