RDF(廃棄物燃料)の循環流動層燃焼特性*

豊田 隆治^{*1}, 荒川 善久^{*1}, 藤間 幸久^{*2}
本田 竹彦^{*3}, 小泉 信愛^{*3}, 田頭 健二^{*2}Combustion Characteristics of Refuse-Derived Fuel by means
of Circulating Fluidized Bed Test FurnaceTakaharu TOYODA, Yoshihisa ARAKAWA, Yukihiisa FUJIMA,
Takehiko HONDA, Nobutika KOIZUMI and Kenji TAGASHIRA

Municipal waste is incinerated at the rate of 35 million tons a year in Japan. However, the generation of electricity from the combustion heat is quite limited because of the irregular supply of the waste, fuel caused by (1) the difficulty in handling, (2) difficulty in steady collection of an adequate quantity and (3) fluctuation in the properties and quantity. Recently, a technique was developed to mix municipal waste with calcium oxide and to pelletize the material into dry, hard RDF, which can be stored biologically stably for a long period of time. This paper reports that the RDF can be burned completely without any difficulty, in a circulating fluidized bed combustor, and the emission of air pollutants such as NO, N₂O, SO₂, HCl and dioxines is quite low.

Key Words: Municipal Waste, RDF, Circulating Fluidized Bed, NO, N₂O, SO₂, HCl, Dioxins

1. 緒 言

排出量と発熱量が増加しつづける都市ごみの熱量を有効に回収するには、これの大量集中収集が必要であり、都市ごみを10mm大のペレットとすることが実用されるようになってきた。本報はその特徴をボイラ用燃料として生かす燃焼方式として、粗粒の高負荷燃焼に適した循環流動層を取り上げ、燃焼の安定性、炉内温度分布、大気汚染物質排出を実験的に調べた結果を報告する。

2. RDFについて

あらかじめ、今回使用した固形化ごみ燃料(RDF: Refuse Derived Fuel)について簡単に触れておく。

従来、可燃性ごみの有効な熱回収の要請はありながら、取扱い、大量の集中収集の困難さや、ごみ発生量の変動とエネルギー需要との不適合が原因で、特に電力としての回収が困難であった。すでに、ごみに前処理を施し、10mm大のペレットとする実用的試みは

わが国でも行われているが、今回、実験に供したものは、スイスで実用化されたもので、ペレット成形の過程において、CaOを加えたものである。CaOはごみ中の水分と反応し、高いpHを示し、悪臭、腐敗を抑止する効果を有している。したがって、ペレットの取扱いやすさに加えて、貯蔵、運搬がいつそう容易になり、環境保全に細心の配慮を要する都市ごみ焼却設備のみならず、発電設備での利用も期待できるものである。参考として、図1に固形化燃料の製造過程を示す。破碎、資源材の分別、CaO混入、成形の手数を踏んでい

図1 CaOを含むRDFの製造プロセス

* 原稿受付 平成5年4月1日。

*¹ 正員、三菱重工業(株) (〒108 東京都港区芝5-34-6)。*² 正員、三菱重工業(株)長崎研究所 (〒851-03 長崎市深堀町5-717-1)。*³ 三菱重工業(株)。

る。表1は3種のRDFの狙いと効用を示したものであり、CaOを添加することが貯蔵および燃焼時の大気汚染物質の排出抑制を容易にすることであろうと期待される。

3. 循環流動層燃焼試験炉

3.1 試験炉 図2に装置の系統を、図3に装置の外観を示す。この試験炉は粒子循環に関し実際の循環流動層ボイラに対応する構成要素をすべて含んでいる。

炉本体は全面耐火材張りでコンバスタ部分は断面260 mmの角形、高さ6 125 mmである。

燃焼量は発熱量約25 MJ/kgの石炭で45 kg/hであり、今回試験したRDF(約17 MJ/kg)では最大68 kg/h程度になる。燃焼用空気はコンバスタ底部の分散板(多孔板)から供給する一次空気と壁面から吹き込まれる二次空気とに分けられている。

燃料はRDFホッパーからコンベアで切り出し、2組のバルブを用いて気密を保ちながらコンバスタに投入する。

表1 各種RDFの比較

	RDF with CaO	Low Density RDF	High Density RDF
Storage	Biologically and chemically stable	Easy to decompose	Easy to decompose
Physical Composition	Porous	Large surface	High density
Environmental Effect	Chlorine and Sulphur are captured during CFB Firing by CaO	SOx and HCl emission are depend on the chlorine and sulphur content of the raw material.	Same as low density RDF

ポリ塩化ビニル(PVC)などを添加する場合にはコンベア上で混合して投入する。

コンバスタを出たガスは後部煙道で冷却されてバグフィルタ、IDFを経て大気に放出する。排ガスの一部はダイオキシン類分析のため、特に設けたバグフィルタに通気する。

サイクロンで分離された高温の循環粒子は圧力シール機構(シールポット)を経て直接コンバスタに戻るものと、外部熱交換器を通るものに分離燃焼温度を維持する。

3.2 試験方法 燃焼炉は500℃程度までLPGだきの助燃バーナを用いて昇温し、そのあと石炭を投入して、試験燃焼温度までたきあげた。外部熱交換器内の粒子を含めて系統内の粒子温度の上昇後RDFを供給し、徐々に石炭の供給量を減らしながらRDFの供給量を増やしていき専焼とした。石炭(チャー)が燃え切るには数十minを要するので、RDF専焼となるまでには約1h、その後排ガス性状が安定するにはさらに1h程度をおいた。今回使用したRDFはCaの添加量が多いため系内のCa濃度は比較的短い時間で定常に達した。一般的な燃焼試験では、この状態から条件を変化させると1~2hで定常状態に達するが、ダイオキシン分析の場合にはガスサンプルを同一条件で4h、関連分析を含めると5~6hを必要とした。

排ガス分析はコンバスタの出口およびバグフィルタの出口で行った。コンバスタの出口については一般的な分析項目に加えてN₂O、HClを分析し、バグフィルタ出口ではこれらに加えてダイオキシン類も分析し

図2 循環流動層燃焼試験装置系統

た。バグフィルタはダイオキシン類の分析を主目的として新たに設置し、除じん装置におけるダイオキシン類の生成を防ぐためと結露防止のため 150°C に維持した。

N₂O については非分散形赤外線分析計(島津 IRA-107)で連続分析を行った。連続計で分析した値は ECD ガスクロマトグラフにより校正した。

ダイオキシン類は厚生省の定めた分析指針に基づいて 4 時間法サンプリングを行い、バグフィルタ出口のガス中およびバグフィルタ灰についてガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)で分析した。

HCl についてはイオン電極法による連続分析(京都電子 HL-22)および JIS 法(チオシアン酸第 2 水銀法)により分析を行った。

4. 燃焼試験結果

4.1 供試燃料 試験に用いた RDF の外観を図 4 に示す。長さ約 30 mm, 径約 10 mm の円柱状であり、中には輸送等の取扱い中に発生した数 mm 程度の破片および 1 mm の大きさの粉をわずかに含んでいる。色は全体的に灰色であり、指圧程度では崩れおよび折

図 3 試験装置外観

図 4 供試 RDF の外観

損が起こらない固さである。

表 2 は燃料の分析値を示す。可燃分 20.2%, 灰分 26.2%, 発熱量は高位で 16.97 MJ/kg である。可燃分の中には窒素 0.79%, 塩素 0.51%, 硫黄 0.16% が含まれている。この燃料は生石灰(CaO)を混入しており、元の廃棄物についていえば、塩素を 0.7%, 硫黄を 0.22% 含んでいることになる。塩素のうち 37% が水溶性であり、これは NaCl などの形で存在すると考えられ、残りが塩素を含むプラスチックからと考えることができる。

燃料中の金属について分析したものを表 3 に、RDF を 550°C の電気炉で焼いた灰の分析結果を表 4 に示す。表 4 によると灰の中の 40% はカルシウムの化合物であり、次に多いのはシリコン酸化物の 36.5% である。つづいて、酸化アルミニウム 8% が多く、3~4% のナトリウムおよびカリウム酸化物、1.6% の鉄の酸化物が含まれている。

カルシウムと塩素および硫黄のモル比は次の値である。

$$\frac{\text{Ca}}{\text{S} + \frac{1}{2}\text{Cl}} = 13.2 \dots\dots\dots (1)$$

この定義は CaSO₄ と CaCl₂ の生成を想定している。

この試験では塩素を増量する目的でポリ塩化ビニルを重量にして 1% 添加した燃焼も実施した。

ポリ塩化ビニルの元素組成は炭素 38.4%, 水素 4.8%, 塩素 56.8% であり、この添加により、混合燃料の塩素含有量は 1.07% となり、式(1)の定義によるカルシウムと塩素・硫黄のモル比は 7.8 である。

SEM(Scanning Electron Microscope)による観察

表 2 供試 RDF の分析結果

Moisture	%	3.6
Ash	%	26.2 (550°C)
Combustible	%	70.2
HHV	MJ/kg	16.97 (Dry)
LHV	MJ/kg	15.67 (Dry)
C	%	38.7 (Dry)
H	%	4.8 (Dry)
O	%	27.8 (Dry)
N	%	0.79 (Dry)
Total-Cl	%	0.51 1.1(PVC added)
Total-S	%	0.16
Cl	%	0.188
NO _x	%	<0.001
SO _x	%	<0.001
Total-F	%	0.025

によればほぼ RDF 内に均一にカルシウム、塩素、硫黄が分布していることが認められた。なお、混入したポリ塩化ビニルには生石灰粉が配分されていないことになる。

4・2 循環流動層燃焼の安定性 供試燃料の RDF は次の二点の性状に照らして循環流動層としての円滑な燃焼の可否を見定めておく必要がある。

- (1) 燃料は生石灰を含む固い円柱状ペレットである。
- (2) 燃料中の樹脂が揮発燃焼しやすく、また溶融

表 3 RDF およびフライアッシュ中の金属類濃度

Mineral Elements	Unit	RDF	RDF Fly Ash (850℃)
Al	g/kg	6.92	52.4
Ag	g/kg	<0.001	<0.001
As	g/kg	<0.001	0.008
Ba	g/kg	0.22	0.41
B	g/kg	<0.001	0.17
Cd	g/kg	0.016	0.03
Ca	g/kg	64.6	218.7
Cr	g/kg	0.152	0.49
Co	g/kg	0.041	0.10
Cu	g/kg	0.164	2.99
Sn	g/kg	0.091	0.05
Fe	g/kg	2.22	25.9
Mg	g/kg	3.57	13.3
Mn	g/kg	0.340	0.84
Hg	g/kg	<0.001	0.006
Mo	g/kg	0.158	0.77
Ni	g/kg	0.134	0.26
P	g/kg	1.79	4.40
Pb	g/kg	0.626	2.70
K	g/kg	3.79	23.1
Si	g/kg	36.3	255.3
Na	g/kg	2.16	11.1
Ti	g/kg	1.32	6.6
V	g/kg	0.03	0.08
Zn	g/kg	0.60	3.20
Sb	g/kg	0.18	1.00
Se	g/kg	<0.001	<0.001
Te	g/kg	<0.001	<0.001
Tl	g/kg	<0.001	<0.001

表 4 フライアッシュ分析結果

Component	Unit	RDF Ash (550℃)	RDF Fly Ash (850℃)
SiO ₂	%	36.5 (42.5)	40.6 (45.7)
Al ₂ O ₃	%	8.0 (9.3)	11.3 (12.7)
Fe ₂ O ₃	%	1.6 (1.9)	2.2 (2.5)
CaO	%	9.8 (30.5)	14.5 (29.5)
CaSO ₄	%	3.1 (-)	4.9 (-)
CaC ₂	%	1.7 (-)	5.8 (-)
CaCO ₃	%	25.4 (-)	12.1 (-)
CaSO ₃	%	0.1 (-)	0.1 (-)
TiO ₂	%	1.1 (1.3)	0.9 (1.0)
MgO	%	2.6 (3.0)	2.0 (2.3)
P ₂ O ₅	%	1.1 (1.3)	1.0 (1.1)
Na ₂ O	%	3.9 (4.5)	1.2 (1.4)
K ₂ O	%	2.9 (3.4)	2.4 (2.7)
ZnO	%	0.3 (0.3)	0.2 (0.2)
Carbon	%	- (-)	0.7 (0.8)

すること。

図 5 は試験炉の縦方向の温度分布を示す。参考にれき青炭燃焼時の温度分布も併記してある。

この試験炉は高さが石炭の揮発分の燃焼に対してもやや短く、かつ、空気を炉底と二次に分けて投入していることが原因で、上部で温度が上昇する傾向にあるが、30℃程度の差で、ほぼ均一とみなすことができる。

今回の RDF の燃焼温度分布は石炭のそれと大差なく、また 1%程度のポリ塩化ビニルの燃焼においても特に炉上部燃焼の偏りが大きくはなっていない。

また、炉出口のサイクロンを通して排出される燃焼ガスの温度もサイクロン入口より高くはなく、炉上部の燃焼の偏りに大きい変化は認められない。

図 6 はサイクロン下部に設けた流動層熱交換器の温度トレンドを示す。図 6 は 2 h の様子を示しているが、1 回 10 h 程度の燃焼試験にわたって温度はほぼ一定であった。

RDF に含まれるカルシウムは燃焼に際して粗大な塊として残ることなく、粉化し、サイクロンを通り抜けて後部のバグフィルタに捕集されている。

炉底と炉上部の差圧は炉内に保有される固体量に比例しこの差圧が大きく増加するときは炉底より固体を抜き取る必要があるが、RDF の燃焼においてはその必要はなかった。

表 4 にバグフィルタで捕集した灰の組成を示す。ここで示した 550℃の灰は電気炉を用い酸化雰囲気中で灰化したものである。これは RDF 中に含まれる低融

図 5 コンバスタ高さ方向の温度分布

図 6 流動層熱交換器内温度の経時変化

点金属の飛散および流動材の混入による灰組成の変化を知るために作製したサンプルである。550℃灰化灰と比較すると次の二点に変化が認められるが、燃料の灰分として持ち込まれた不燃分は炉内に蓄積することなく、炉後部に流出しているとみなすことができる。相違点の一つはSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃がやや多くなっている点で、これは流動材(砂)、炉耐火材、一部の煙道鉄さびが混入したものである。もう一つの違いはCaCO₃の減少とCaO, CaSO₄, CaCl₂の増加である。CaCO₃の減少とCaOの増加は850℃の高温で炭酸カルシウムが分解したものである。CaSO₄, CaCl₂の増加は燃焼で気化したCl, Sを吸収したものである。

表5には表4の灰およびポリ塩化ビニルを1%添加したときの燃焼灰中のカルシウム各成分のモル分率を示した。

塩素および硫黄とカルシウムのモル比は表2および表3より、ポリ塩化ビニルがない場合

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Ca}} = 0.0445 \quad \frac{\text{S}}{\text{Ca}} = 0.0310 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ポリ塩化ビニル混焼時は

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Ca}} = 0.0959 \quad \frac{\text{S}}{\text{Ca}} = 0.0310 \quad \dots\dots\dots (3)$$

であるのに比し、表4においてはCaCl₂およびCaSO₄+CaSO₃の全カルシウムに占める割合は少なく、多くのカルシウムがほとんど未反応のまま燃焼炉を出てバグフィルタで回収されていることがわかる。

以上述べたようにRDF中のカルシウムは炉内に蓄積されることなく、炉外に流出し、循環流動層が円滑に作動することが認められた。

4.3 NO_x 燃料中には窒素を質量にて0.79%を

表5 フライアッシュ中のCa化合物組成

	(mol%)				
	CaO	CaSO ₄	CaCl ₂	CaCO ₃	CaSO ₃
Ash (550℃)	37.4	4.9	3.27	54.3	0.178
RDF Ash (850℃)	55.2	7.7	11.14	25.8	0.178
RDF Ash (850℃) (PVC 1wt% added)	29.3	9.2	23.30	37.9	0.193

図7 過剰酸素とNO_xとの関係

含んでいる。この値は石炭の約半分、中国の大同炭とほぼ同じ含有量である。また、一般にカルシウムは燃焼時に発生するNH₃をNOに酸化する触媒の作用をすることが知られており⁽¹⁾、含有窒素量は少ないもののNO_xが高くなることが懸念された。

図7は過剰酸素とNO_xの関係を示す。添数値は炉温を示している。800℃を超える流動層燃焼ではNO_xはほとんどNOである。縦軸は6%過剰酸素に相当する燃焼ガス量に対するNO量を示している。

本図はNOは炉温の上昇につれて、増加気味であることも示している。

図7より、NOを過剰酸素と温度について線形で表すと次式を得る。

$$\text{NO}-140 = 12.9(\text{O}_2 - 4.5) + 0.36(T - 850) + 5.2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、O₂は過剰酸素(%), Tは燃焼温度(℃), NOは過剰酸素6%相当燃焼ガス量中のNO量(ppm)である。なお、図7の実験点に対し、1ppm程度の誤差を含んでいる。なお、このNOは石炭の燃焼の約2倍である。過剰酸素に対するNOの変化は石炭の燃焼の50%以下である。ポリ塩化ビニル混焼ではNOは30%ほど高くなった。

4.4 N₂O RDFは石炭に比べて炭素が少ないうえに、カルシウムを多く含んでおり、N₂Oの発生量は低いと考えられる。

図8はN₂Oと燃焼温度の関係とを示すアレニウスプロットである。N₂Oの濃度は石炭燃焼の約50%であ

図8 燃焼温度とN₂Oとの関係

図9 過剰酸素とSO₂との関係

表 6 排ガスおよびフライアッシュ中のダイオキシン類濃度

		Flue Gas		Dust		International TEQ Factor
		Concentration 6%O ₂ ng/Nm ³	TEQ Concentration ng/Nm ³	Concentration ng/g	TEQ Concentration ng/g	
Dioxines	2,3,7,8-T ₄ CDD	< 0.01	0	0.004	0.00	1
	T ₄ CDDs	0.06	-	2.1	-	
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	< 0.01	0	0.018	0.01	0.5
	P ₅ CDDs	0.10	-	1.3	-	
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	< 0.01	0	0.013	0.00	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.01	0.00	0.018	0.00	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.01	0.00	0.017	0.00	
	H ₆ CDDs	0.13	-	0.83	-	
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.19	0.00	0.096	0.00	0.01
	H ₇ CDDs	0.36	-	0.22	-	
Dibenzofuranes	O ₈ CDD	0.50	0.00	0.075	0.00	0.001
	Total PCDDs	1.2	0.00	4.5	0.00	
	2,3,7,8-T ₄ CDF	< 0.01	0	0.038	0.00	0.1
	T ₄ CDFs	0.10	-	1.1	-	
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.01	0.00	0.048	0.00	0.05
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.01	0.00	0.035	0.02	0.5
	P ₅ CDFs	0.09	-	0.53	-	
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.01	0.00	0.028	0.00	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.01	0.00	0.025	0.00	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	< 0.01	0	0.005	0.00	
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.04	0.00	0.024	0.00	
	H ₆ CDFs	0.20	-	0.23	-	
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.10	0.00	0.042	0.00	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.03	0.00	0.015	0.00	
	H ₇ CDFs	0.24	-	0.11	-	
	O ₈ CDF	0.15	0.00	0.060	0.00	0.001
	Total PCDFs	0.78	0.00	2.0	0.02	
	Total PCDDs + Total PCDFs	2.0	0.00	6.5	0.03	

る。温度とともに N₂O は著しく低下しており、この挙動は石炭と同等である。

図 8 から活性化エネルギーを読取ると

$$E/R = 9.428 \times 10^3 \text{ [K]} \dots\dots\dots (5)$$

4・5 SO_x RDF は可燃分中に 0.23% の硫黄分を含んでいる。これは低硫黄分炭と同じ程度である。

図 9 は SO₂ と過剰酸素の関係を示す。括弧内の数値は燃焼温度を示している。図 9 は過剰酸素とともに SO₂ が低下することを示している。また、温度によっても SO₂ が減少している。

ここでも、過剰酸素および燃焼温度と SO₂ に線形関係を想定すると次式を得る。

$$\text{SO}_2 = -2.26(\text{O}_2 - 45) - 0.071(T - 850) + 4.37 \dots\dots\dots (6)$$

この燃料の乾き可燃物 1 kg 当たりの過剰酸素 6% 相当の乾き燃焼ガス量は 7.14 Nm³ であり、脱硫しない場合の SO₂ 濃度は 224 ppm であるから、脱硫率は 95% 以上になっている。

SO₂ のレベルが低く、ポリ塩化ビニル混焼時の SO₂ の RDF 単独燃焼時の SO₂ に対する変化は確認できなかった。

4・6 HCl RDF に塩素が可燃分当たり 0.73% 含まれており、過剰酸素 6% 乾き燃焼ガス中の HCl 相

当では 640 ppm である。ここでは記録は示さないが、RDF およびポリ塩化ビニル混焼のいずれの場合も HCl はイオン電極法を用いる連続分析計のしきい値 (5 ppm) 以下であった。

4・7 ダイオキシン(PCDD および PCDF) 塩素と炭化水素を含む燃料の燃焼ではベンゼン核 2 個を 2 個の酸素で結ぶダイオキシン(PCDD)と 1 個の酸素で結ぶジベンソフラン(PCDF)が発生する。その異性体は 210 個程度存在するが、それぞれ毒性が異なっている。

本試験においては過剰酸素 4~5%、炉温 850℃ の RDF 燃焼時の PCDD および PCDF を測定した。

表 6 に排ガス中とバグフィルタ捕集ダスト中の PCDD および PCDF を示す。

表 6 では PCDD 11 種、PCDF 14 種を示している。これらの中の 12 種が NATO の「現代社会への挑戦委員会」のスキームによる等価毒性(Toxic Equivalent)係数が零でないものである。

2, 3, 7, 8-T₄CDD が最も毒性が強く、これを基準に各化合物の毒性係数が評価されており、測定濃度はこの係数を掛けて、2, 3, 7, 8-T₄CDD 等価毒性をして表すことになっている。ドイツ、オーストリア、オランダでは 1990 年より PCDD と PCDF の合計等価

表 7 バグフィルタ出口の重金属濃度

Heavy Metals			
Elements	Unit	in Dust	in Dust
Cd, Tl, As, Co, Ni, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Sn, V	mg/Nm ³	<0.01	<0.01
Hg		<0.01	0.0014
Se, Te		<0.05	<0.05

$$\frac{\text{Ca}}{\text{S} + \frac{1}{2} \text{Cl}} = 13.2$$

毒性を 0.1 ng/(Nm³) 以下とする規制が出されている⁽²⁾。

ガス中のダイオキシン類についてみると各化合物は検出されているものの等価毒性値は 0.00 であった。なお、表 6 のバグフィルタ出口のガス中および最右列の指数が等価毒性係数である。

表 6 のダスト中には 0.03 ng/g の 2, 3, 7, 8-T₄CDD 相当毒性物質が含まれている。

この燃焼では PCDD と PCDF はほぼ同程度発生している。PCDD がやや多い。

4・8 排ガス中の重金属類 表 7 にバグフィルタ出口での重金属類分析結果を示す。表 7 中に示すとおり国内あるいは国外を含めて規制を受ける重金属類はすべて極微量のレベルに納まっている。

5. 考 察

5・1 燃焼の安定性 この研究で試験に用いた RDF は都市ゴミを小さく碎き、これに生石灰粉を混練して固めたものであり、流動層内の流動材との激しいかくはんにより再び碎かれていくことにより、大きい固まりの蓄積がなく、安定な流動状態が得られるものと考えられる。

サイクロンでの燃焼および流動層熱交換器への可燃物の持ち込みが顕著でなかったのは生石灰により破碎されたごみの軽質分(紙、ビニル膜等)がペレット状に固められ、炉を吹き抜けるのを抑えられているものと考えられる。

5・2 NO 石炭の循環流動層燃焼では空気の大段投入や未燃炭素による窒素酸化物の還元があり、窒素酸化物は通常 100 ppm 以下である。これに比較し、RDF は 120~160 ppm であった。これはカルシウムが硫黄、塩素の合計に対してモル比で 6~10 倍混入されており、発生するアンモニアが酸化されること⁽¹⁾と炭素と水素のモル比(3:5)が石炭(5:5)に比べて小さく、遊離炭素が少ないことが窒素含有量が少ないにかかわらず NO が高い理由と考えられる。

一般に都市廃棄物の燃焼においては過剰酸素 11~12% の燃焼ガス量に対する発生量で表すことになっており、図 7 で 150 ppm の窒素酸化物濃度は 100~90 ppm (12% O₂) である。

5・3 N₂O N₂O が燃焼温度とともに減少し、両者のアレニウスプロットより読取る活性化エネルギーとガス定数の比は 9 428 K であり、ガス相における各種 N₂O の分解反応の現れと考えられる。分解反応としては例えば次式に示すようなものがある。

N₂O 濃度は生成および消滅のバランスから決まるものであるが、N₂O 発生およびその源となる NCO 発生反応の活性化エネルギーは小さくかつ生成速度が大きいことから、今回の温度に対する N₂O の挙動は式(7)などで示される N₂O の分解反応が現れたものと考えられる。また、N₂O 大量発生の一経路は炭素表面で CNO が発生し、これが酸化されることといわれている⁽³⁾、RDF は炭素が少ないことが N₂O を低くしているものと考えられる。

5・4 SO_x RDF の燃焼において SO_x が 10 ppm 以下であるのは微細な生石灰が硫黄に対して高いモル比で混入されているのが理由である。

5・5 HCl カルシウムによる塩素の吸収は低温で進行するが、燃焼場でも次の程度の脱塩が報告されている⁽⁴⁾。

脱塩率 30% (Ca/S=1)

50% (Ca/S=2.5) $\cdots \cdots (8)$

本来、Ca と Cl の当量比で表示すべきものであるが、Ca/S で示されている。今回の RDF では Ca/S=25 であり、高効率の脱塩が行われたものと思われる。

5・6 ダイオキシン 今回の RDF 燃焼におけるバグフィルタ出口ガス中の 2, 3, 7, 8-T₄CDD 等価値は 0.00 ng/(Nm³) であり、バグフィルタ捕集ダスト中の 2, 3, 7, 8-T₄CDD 等価値は 0.03 ng/g であった。ダスト中の等価値をガス 1 Nm³ 当たり換算すると約 0.18 ng/(Nm³) である。この値は一般の都市ゴミ焼却に比して著しく低い値である。カルシウムを含まない RDF の循環流動層燃焼ではバグ入口で 5~13 ng/(Nm³) であったとする報告がある⁽⁵⁾。PCDD および PCDF の生成は次の三つの経路があるとされている⁽⁶⁾。

(1) 前駆体

(ポリ塩化ビニル、クロロベンゼン)

(2) 炭素、水素、塩素、酸素から発生 De-novo 反応と呼ばれる。

(3) 燃焼ガス中の灰の表面でも金属酸化物、けい

酸塩等が触媒となり、炭素、塩酸、酸素、水から生成されると考えられている(300~400°C)。

このRDFの循環流動層燃焼では燃焼ガス中のPCDD, PCDFは1.5 ng/(Nm³)程度であり、前駆体は分解していると思われる。

バグフィルタ捕集のダスト中のPCDD 0.01 ng/g [0.5 ng/(Nm³)に相当], PCDF 0.02 ng/g [1.0 ng/(Nm³)相当]のほとんどは燃焼炉出口からバグフィルタに至る300~400°Cの温度領域においてたい積しているダストまたは排ガス中のダスト上で発生していると思われる。今回のRDFはカルシウムを多く含み、塩酸濃度が低かったことが、PCDD, PCDFが低かった理由であると考えられる。

なお、塩素と硫黄のモル比が0.1程度以下では硫黄が存在すると塩素イオンを塩酸に不活性化する働きがあり、ダイオキシンを抑える効果があるといわれている⁽⁷⁾。この燃料では塩素と硫黄のモル比は2.87と高い値であり、硫黄によるダイオキシンの抑制は少ないと思われる。

5・7 重金属類 ごみ等の雑多な成分を含む原料から製造された燃料にもかかわらず、いずれも非常に低いレベルであり、Caにより効果的に捕捉されていることがうかがえる。ただし、Hgのようにガス状の金属に関しては、150°C程度の温度域のバグフィルタを通過するものがあり、水銀を含む可能性があるごみについてはやはり分別処理が必要と考えられる。

6. 結 言

循環流動層は高い層内空塔速度で流動材を激しくかくはんすることにより、10 mm程度の大きさに固められたRDFを碎き、流動層内に石灰石等のたい積を発生させることなく安定に燃焼し得ることを明らかにした。また、今回のRDFに添加された石灰は高速流動層内に高濃度で浮遊することになり、SO_x, HClを吸収し、SO_xの抑制に加えてダイオキシン類排出も十分抑えることが明らかになった。この結果、循環流動層はRDFの燃焼に適していることが明らかとなった。廃棄物の燃焼熱の有効回収をすすめるには、他の廃棄物についても燃焼条件をさらに明らかにしていく必要がある。

文 献

- (1) Furusawa, T., Tsujimura, M., Yasunaga, K. and Kojima, T., *Proc. 8th Int. Conf. FBC*, (1985), 1095.
- (2) Haji Javad, M., *Brennst. Wärme Kraft*, **43**-12(1991), 557.
- (3) De Soete, G. G., *Proc. EPA/IEA European Workshop Emission Nitrous Oxides Fossil Fuel Combust.*, France, (1989).
- (4) Behr, G., Rigk, A. and Wehler, R., *Industrie Kraftwerk Wachtberg*, EVT-Register, 45/86(1986).
- (5) Hallstrom, C. and Karlsoon, R., *Proc. 3rd Int. Conf. Circulat. Fluidiz. Bed*, (1991), 417.
- (6) Williams, P. T., *J. Inst. Energy*, **65**(1992), 46, Hagenmaier, H. and Beising, R., *VGB Kraftwerkstechnik*, **69**-10(1989), 892.
- (7) Griffin, R. D., *Chemosphere*, **15**(1986), 1987.