

(7) 小型流動床式焼却炉におけるごみ中のプラスチック燃焼が
飛灰中未燃炭素およびクロロベンゼンに与える影響

The Effects of Plastic Containing Waste Combustion on
Unburned Carbon and Chlorobezene

李源埏*、武田信生*、高月 紘**

LEE Weon Joon*, TAKEDA Nobuo*, TAKATSUKI Hiroshi**

ABSTRACT ; The Effects of plastic compounds contained in municipal solids waste on unburned carbon content of fly ash were investigated using small-scale fluidized bed type incinerator. To establish the quantitative influences of plastic on combustion, synthetic waste was prepared. According to the results, the HDPE and PVC may increase the unburned carbon content of fly ash that needs high temperature over 450°C to be oxidized(carbon type II), but little increment was observed on the unburned carbon content oxidized at the temperature lower than 450°C(carbon type I). The ABS, however, may have potential to increase the both types of unburned carbon content. The carbon content oxidized at low temperature, shows higher correlation with carbon monoxide and chlorobenzene concentration of emission gas from secondary combustion chamber than that at high temperature.

Key words ; HDPE, ABS, PVC, Unburned carbon, chlorobenzene

1. はじめに

ごみ中のプラスチック含有量の変化が焼却処理に与える影響については明確でない点が多い。たとえば、HDPE(高密度ポリエチレン)やABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)などの高カロリープラスチックは、空気量が多くなると火炎の温度が上がり、焼却炉の炉壁を傷めるといわれ、さらに、PVC(ポリ塩化ビニル)などのハロゲン類を含むプラスチックは塩化水素ガスを発生し、火炎の温度を下げ、PIC(products of incomplete combustion:不完全燃焼生成物)を生成させる(1)。特に、問題になっているダイオキシン類の発生は、ごみ中のPVC含有量と関係があるか(2,3)ないか(4,5,6)意見が分れている。ダイオキシン類の生成メカニズムの一つである“De novo synthesis”は約250℃からはじまり300~400℃で一番よく進むといわれている(7,8,9)。De novo synthesis などに関係する炭素源としていろいろな炭素を使用して実験がなされた結果、飛灰中の全ての炭素がこの低温酸化反応に関係するのではなく、carbon blackなどの結晶化炭素、すなわち、酸化温度が高い炭素源はあまりダイオキシン類の生成反応と関係がないといわれている(10)。一般にプラスチックの燃焼ではすすの発生が多いといわれるが、プラスチックの燃焼実験の結果から見るとプラスチックの種類によって燃焼の特性が変化する(11)。したがって、プラスチックの燃焼によって発生するすすが飛灰中の未燃炭素として有機塩素化合物の生成にどのような影響があるかを調べることは焼却炉中の有害物質生成機構を説明するのに重要であると思われる。このためには、一次燃焼室でいろいろな条件から生成した炭素が二次燃焼室の高温酸化反応によってどのように変化するかを調べる必要があると思われる。

本研究では3種類のプラスチック(HDPE、ABS、PVC)を含有させた模擬ごみを流動床で燃焼させた場合の、流動床内部および上部の温度の変化を調べた。同時に、プラスチックの種類と含有量を変えながら、流動床上部の灰(生成段階の灰)および飛灰(酸

*京都大学 工学研究科 衛生工学専攻、**京都大学環境保全センター

化反応後の灰) 中の元素組成の変化をCHNコーダを利用して調べた。含有量はCHNコーダの酸化温度を450℃と850℃の二段階に設定し、低温で酸化される炭素成分と高温で酸化される炭素成分を分けて測定した。

2. 実験方法

本実験では小型流動床式焼却炉で、運転条件を変化させて模擬ごみを燃焼させた。

2. 1 小型流動床式焼却炉

本実験で用いた小型流動床式焼却炉は図1に示したように、3つの部分で構成されている。まず、流動床炉(φ 8.7×110 cm)は二重構造の透明電気炉である。試料は流動床上部から1軸スクリー式供給機によって供給した。スクリーのリターン数は15 rpm から定量的に供給ができたので、15 rpm での供給量を最少供給量にした。

二次燃焼室は上、中、下部3つの独立電気炉から構成されており、二次空気は、上部からの2つの管によって供給した。二次空気が供給されたすぐ後に混合を促進するため半月型の baffle を設置した。流動床の温度は炉の上部から差し込んだ熱電対の終端を厚さ約1.5 cmの流動床の砂層表面から約1 cm沈めて、この部分の温度を流動床温度として電気炉の電流を調節した。温度の測定は試料の供給をはじめて、安定した5分後からのデータを中心に平均値を算出した。一方、保温炉および二次燃焼室は、炉の壁に熱電対をつけて、温度を測定したため、炎による急激な温度変化は測定できなかった。メモリー効果を最少にするため実験ごとに装置を分解し、掃除を行った。

2. 2 模擬ごみ

プラスチック成分による飛灰中の未燃炭素を調べるため、組成の調整が容易な模擬ごみを準備した。模擬ごみは都市ごみの成分を参考にして、紙類として段ボール、木類として木材チップ、厨芥類として米、金属類としてFeCl₂、Al₂O₃、CuCl₂など、無機物として砂とNaCl、プラスチックとしてHDPEとABSとPVCを準備した。HDPEはオレフィン系プラスチックを、PVCは塩素系プラスチックを、ABSは窒素系プラスチックを代表してそれぞれを選んだ。全試料ともに米粒の大きさくらいに細かく切断して、できるだけ均

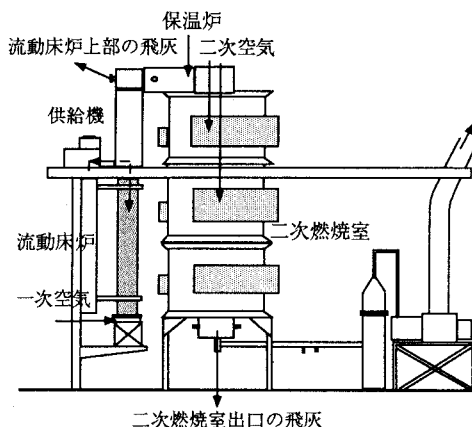


図1 小型流動床式焼却炉

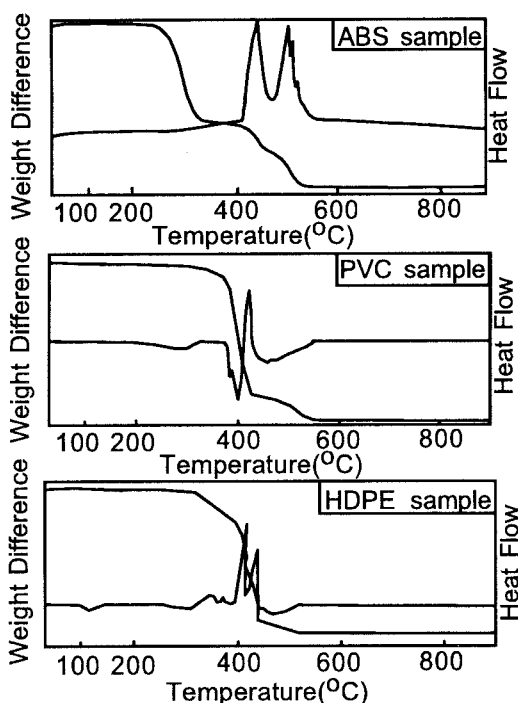


図2 熱重量と示差熱分析

一な試料を安定供給するようにした。実験に使用した模擬ごみの構成成分とポンプ熱量計で測定した高位発熱量は表1に示した。試料供給量は流動床面積基準で約70万kcal/m²・hrになるように模擬ごみの水分含有量を30%にして計算した低位発熱量を基準に算出した。空気供給量は表2に示した試料の成分から理論空気を計算した。

各プラスチックの熱特性を把握するため、空気雰囲気中の熱重量(TG)と示差熱分析(DTA)の測定結果を図2に示した。それぞれのDTA曲線から見ると、PVCの場合は450～650℃で酸化による大量の発熱反応が起き、HDPEの場合は300～450℃の発熱反応に続き、450～500℃に吸熱反応が起きた。しかし、ABSの場合は約450℃近傍に発熱反応があり、その前後に大きな吸熱反応が見られた。

表1 模擬ごみの構成成分と高位発熱量(水分含有量=30%)

構成成分		含有量(乾ベース)	高位発熱量(kcal/kg)
厨芥類	米	20%	4,281
紙類	段ボール	33%	3,671
木材類	ウッドチップ	20%	4,340
プラスチック	HDPE	15%	10,932
	PVC		5,419
	ABS		8,008
重金属	NaCl	3%	—
	FeCl ₂	1%	—
	CuCl ₂	2%	—
	Al ₂ O ₃	1%	—
無機物	砂とガラス	5%	—

表2 模擬ごみの元素分析

構成成分		炭素	水素	窒素	酸素*
米		38.8%	6.6%	1.1%	36.7%
段ボール		42.4%	6.1%	1.0%	40.5%
木		44.8%	6.0%	1.0%	41.2%
プラスチック	HDPE	84.6%	14.2%	0%	—
	PVC	41.0%	4.9%	0%	—
	ABS	85.4%	7.9%	7.4%	—

*: 酸素含有量は計算(全試料の重量-炭素と水素と窒素の重量-残った灰の重量)によるデータ。

表3 試料供給量と理論空気量

試料条件	供給量(g/min)	低位発熱量(kcal/kg)	理論空気量(Nm ³ /kg)	空塔速度(m/sec)
プラスチックなし	15.4	2,153	2.61	0.87
15%HDPE	11.7	2,828	3.39	0.86
15%PVC	14.4	2,299	2.75	0.86
15%ABS	13.0	2,555	3.25	0.89

試料供給量と理論空気量は30%の水分含有量を基準し、負荷率は低位発熱量を70万kcal/hr・m²にした。

空塔速度=(一次空気供給量/流動床断面積)×{(273+流動床温度)/273(Kelvin)} / 一次空気供給圧力(atm)

2.3 飛灰のサンプリング

飛灰のサンプリングは2つの場所から行った。一つは流動床の上部、すなわち保温炉の入口から、もう一つは二次燃焼室の後から採取した。サンプルの中には飛灰と一緒に飛散した流動砂が含まれていたため、砂はできるだけ取り除き、残った飛灰を110℃に温度設定したオーブンで3時間乾燥して水分を除いた後、未燃炭素の測定を行った。

2. 4 飛灰中炭素の測定

本研究では飛灰中の炭素成分を測るためにCHNコーダを利用した。まず、CHNコーダの酸化部温度を450℃に設定し、450℃で酸化された未燃炭素量を測定し、この部分を未燃炭素Ⅰとした。同じサンプルをCHNコーダの酸化部温度を850℃に設定し、炭素含有量を測定し、これを全未燃炭素とした。したがって、全未燃炭素から未燃炭素Ⅰを差し引いた値を450～850℃で酸化される未燃炭素Ⅱとした。

3. 結果と考察

3. 1 プラスチック燃焼による一次燃焼室の温度変化

流動床式焼却炉は熱分解および燃焼の速度が速いため、ごみ質の変化が直接に炉温の変化として現れる。本実験ではごみ質の変化による影響をより正確に把握するため表3に示した4つの試料条件によって模擬ごみを準備し、流動床上部の温度変化を調べた。一方、流動床の砂層温度として600℃と700℃の2つの条件を設定し、熱分解温度の変化による影響も調査した。この結果は図3に示した。いずれの条件でも流動床1m²当

たりの低位発熱量が70万kcal/hになるように、1分当たりの試料供給量を計算して、燃焼実験の前に作成したスクリーンの回転速度と試料供給量を示す曲線からスクリーン回転速度を決めた。それぞれの実験に使った理論空気量と供給量を表3に示した。

図3から、同じ熱量を流動床に供給しても試料中に含まれているプラスチックの種類によって、流動床炉の垂直温度分布が変化するのがわかった。ABSを添加した場合は、HDPEを添加した場合に比べて流動床表面の温度は低いが、上部の温度は高くなる。また、HDPEの場合は流動床表面と上部5cmでは高かったが、流動床表面から離れるに従って温度が早く減少する傾向を見せた。ABSを添加した場合は図2の熱分析から見たように発熱の前に大きな吸熱反

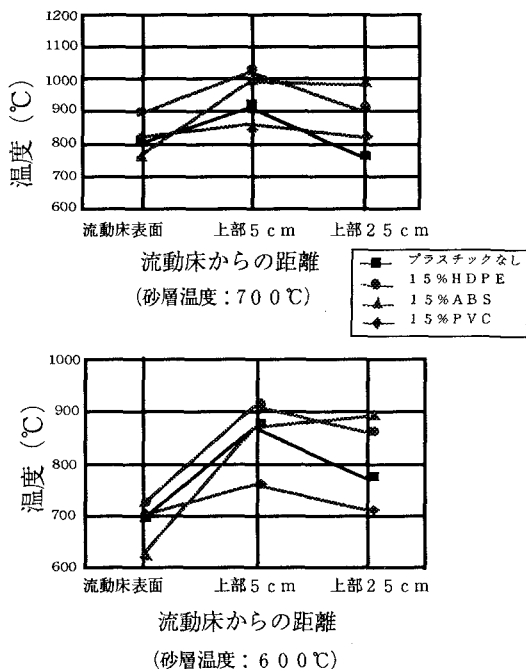


図3 模擬ごみ組性による流動床の温度変化

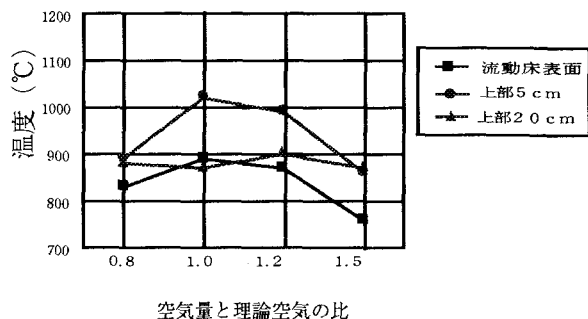


図4 空気量による流動床の温度変化

応があり、600℃で熱分解して発生するガスの大部分はスチレンなので(12)、発生ガスの燃焼速度はメタンガスのそれと比べて速くない。すなわち、導入した試料が熱分解される流動床表面では発生ガスがすぐに燃焼しないため温度は大きく上昇しなかった。一方、HDPEを600℃で熱分解したときに発生するガスは、メタン、エチレン、エタン、プロピレンが全ガス中80%を占め、残り20%の半分は水素であるため、燃焼速度が速い。したがって、HDPEを添加した場合は、熱分解と発生ガスの燃焼が速く進み、流動床表面の温度が大きく上昇した。HDPEとABSは熱分解から生成する揮発性ガスが高熱量を持ち、大量の揮発性ガスが発生する(13)。流動床上部の温度を揮発性ガスと関連させて見ると、HDPEを添加した場合は、大部分の揮発性ガスが流動床表面で燃焼するため、表面の温度が高かった。しかし、ABSを添加した場合は揮発性ガスの大部分がスチレン成分なので、燃焼速度が遅いため、流動床表面より上部の温度が高い傾向を示すようになったと考えられる。さらに、試料の供給量から見ると、HDPEの方が少なかつたため、砂から熱を受ける機会が多いので、熱分解が速く進んだのではないかと考えられる。

PVCを添加した場合は、温度の垂直分布はあまり変化せず、全体的に温度は低かった。佐々木(14)の実験では空気雰囲気中でPVCを熱分解した結果、600℃より700℃の場合が揮発性ガス、特にメタンガスの量が増えた。PVCの場合は流動床温度が低いと、揮発性ガスの量が少なくなるため、低温(400℃)で起きる脱塩素反応から生成する塩化水素ガスによる燃焼の妨害が生じ、さらに、温度の低下を招く可能性がある。

流動床の温度条件(700℃と600℃)による流動床上部の温度変化は、試料から発生する揮発性ガスとタール、チャーの割合と熱分解温度に関係があると思われる。すなわち、ボンブ熱量計で測定した熱量は揮発性炭素(volatile carbon)および固定炭素(fixed carbon)が一定の条件で完全燃焼された結果であるが、実際燃焼の場合は熱分解条件により異なる割合の揮発性ガス成分およびチャーなどが発生し、それぞれの成分による発熱量も違う。片柳(13)の実験を見ると窒素雰囲気中でHDPEを熱分解した結果、揮発性ガス量は600℃の熱分解より700℃で熱分解した方が2倍くらい多かった。また、熱分解温度の上昇によって揮発性ガスが増えた分、タールの発生量は減った。熱分解実験の報告によると熱分解温度が高いほど、また昇温速度が早いほどガスの生成量が増加する(15)。すなわち、流動床の温度によって、一次燃焼室で起きる反応が変化し、この変化によって流動床上部の温度分布が変わることがわかった。

HDPEを15%入れた試料を用いて、流動床温度が700℃の時、流動空気量を理論空気量に対して80~150%で変化させたときの流動床上部の温度変化を調べた。結果を図4に示す。流動空気を予熱しなかったため、増えた空気による冷却効果があるはずだが、冷却効果を流動床の温度変化に考慮することはできなかった。流動床の表面から20cmの温度にはあまり変化が見られない。火炎が発生している流動床表面から上部5cmまでの温度は、理論空気量の100%と120%ではほぼ変化がないが、70%と150%の場合は温度が低くなることわかる。このように、導入空気量が理論空気量より過剰あるいは不足な状態になると燃焼温度が低くなると考えられる。

プラスチックは無機性炭素が少ないため、熱分解および燃焼の時に揮発性ガスの発生が多く、揮発性ガスの発熱量も高い。すなわち、プラスチックの含有量が増えると炉の温度分布がごみ質の影響を受けながら高温側へと変化する。ごみ中にHDPEが多い場合は、流動床表面での温度が上がるので、温度をコントロールするためには、ごみの供給量を減らす必要がある。しかし、ごみ中にABSが多い場合は、温度の変化パターンがプラスチックなしやHDPEを入れた場合と違い、表面での温度の上がり方は小さいので、二次空気の導入場所を変更することも一つの方策であると考えられる。

3. 2 プラスチックによる飛灰中未燃炭素含有量の影響

飛灰中未燃炭素含有量の変化を 1) PVC、ABS、HDPEの添加量、2) 流動床の

温度、3) 二次燃焼室の温度によって未燃炭素Ⅰと未燃炭素Ⅱの含有量に分けて調べた。未燃炭素Ⅰは未燃炭素Ⅱより酸化温度が低いので、排ガス中の塩素と反応して有機塩素化合物を生成する可能性が高い。

3. 2. 1 流動床上部の飛灰中含量の影響

流動床温度を600℃と700℃にし、プラスチックを20%添加した場合の流動床上部から取った飛灰中未燃炭素含有量の変化を調べた。結果を表4に示す。プラスチックなしの条件では、流動床温度を600℃から700℃に高くしたことによって、飛灰中の未燃炭素Ⅰは減ったが、未燃炭素Ⅱの含有量があまり変わらなかった。しかし、プラスチックを添加した全ての場合、流動床の温度が600℃から700℃になると未燃炭素Ⅰは減少するが、未燃炭素Ⅱは温度の上昇とともに明確に増加した。特に、PVCを添加した場合の未燃炭素Ⅱは一番大きく増加した。流動床温度が未燃炭素Ⅰに与える影響は、プラスチックの種類によってその差が見られず、含有量の変化は未燃炭素Ⅱの方が大きかった。流動床の温度が未燃炭素Ⅰより未燃炭素Ⅱに大きく影響するのは、流動床上部の飛灰中の未燃炭素含有量は飛灰の発生段階になる熱分解過程と関係があり、熱分解温度は揮発性ガス生成の重要な要素であると考えられる。

未燃炭素Ⅱの含有量はプラスチックなしの条件が一番低く、ABSを添加した場合が一番高かった。しかし、未燃炭素Ⅰの含有量はHDPEを添加した場合が一番低くて、ABSを20%添加した場合が一番高かった。

(ABS20% > プラスチックなし > PVC20% > HDPE20%)。HDPEを添加した場合は流動床表面の温度が高く、熱分解温度も高いので、未燃炭素Ⅰの生成量が少ない。しかし、ABSを添加した場合は、熱分解温度が低く、発生したガスもスチレンなので、未燃炭素ⅠとⅡの生成量が多いと考えられた。ごみが燃焼し発生する未燃炭素には揮発性ガスの燃焼から生成されるすすと揮発性ガスになれなかった部分の残留炭素となるチャーがある。片柳(13)の熱分解実験によると、紙と木の主成分であるセルロースの熱分解ガス発生量はPVCやHDPEなどのプラスチックより少なく、チャーの生成量が多い。一方、セルロースの熱分解ガスを構成成分で見ると、一酸化炭素の濃度がPVCとHDPEに比べて高い(15, 16)。一酸化炭素がすすに与える影響に関して調べた文献では(17)、一酸化炭素は水素と反応によってOHラジカルを発生し、生成したすすを再燃焼する作用を持つと報告されている。したがって、プラスチックの添加による未燃炭素Ⅱの変化は揮発性ガスの燃焼に伴うすすの生成と関係があると推測される。

次に流動床温度を700℃にし、PVC、ABS、HDPEの量を5、10、15、20%まで増加し、プラスチックの量による未燃炭素含有量の影響を調べた。結果を表5に示す。プラスチックの量が5、10%の場合は紙の量を増やし、20%の場合は米の量を減らして、供給量を調節することで流動床の熱負荷を流動床面積基準の約70万 kcal/m²・hrになるようにした。

流動床の温度700℃では、HDPEを5%添加した場合の未燃炭素Ⅱ含有量は、プラスチックなしの条件より低くなった。HDPEを10%添加した場合とHDPEを15%添加した場合を比べると未燃炭素Ⅱの含有量は3.9%から6.1%まで急に増えた。しかし、未燃炭素Ⅰの含有量はHDPEの添加量が増えるとともに減った。

表4 流動床上部飛灰中の未燃炭素含有量

		流動床の温度 700℃	流動床の温度 600℃
プラスチック	未燃炭素Ⅰ	15.3%	18.6%
	未燃炭素Ⅱ	3.7%	3.4%
20%の HDPE添加	未燃炭素Ⅰ	7.6%	9.8%
	未燃炭素Ⅱ	6.9%	5.7%
20%の ABS添加	未燃炭素Ⅰ	18.1%	22.7%
	未燃炭素Ⅱ	10.7%	9.5%
20%の PVC添加	未燃炭素Ⅰ	13.7%	17.2%
	未燃炭素Ⅱ	8.4%	5.6%

ABSを添加した場合は、添加量が5%から20%に増えるとともに未燃炭素Ⅰは13.3%から18.1%に、未燃炭素Ⅱは5.1%から10.7%とともに大きくなった。ABSはベンゼン構造を持つことによって、熱分解で大きな吸熱があるため、熱分解速度が遅く、また、熱分解ガスも

スチレンが大部分である。表5 プラスチック添加量による流動床上部飛灰中の

そのため、すすとチャーの生成量が多く、それが未燃炭素ⅠとⅡが多く増加した原因ではないかと思われる。ABSのTGA分析を参考にすると約450℃近傍に発熱反応があるが、その前後に大きな吸熱が見られた。

PVCを添加した場合、未燃炭素Ⅰより未燃炭素Ⅱの生成に影響があり、それはPVC中の塩素によって、気相折出型すすの生成が促進された結果ではないかと考えられる。PVC中の塩

素は450℃以下で脱塩素され、水素と反応して塩化水素を生成することによって水素を消費するので、発生ガスの酸化反応にもっとも関係があるOHラジカルを減少させる。すなわち、試料中塩素は酸化反応に関係するラジカルの濃度を下げて酸化反応を抑制するため、燃焼温度が低下するとともに、発生したすすを再び酸化するのが難しくなる(18)。しかし、初期段階の基本燃焼過程では塩素による影響が少ないため(18)、未燃炭素Ⅰ含有量より未燃炭素Ⅱ含有量の方に塩素による影響が見られた。プラスチックなしの場合は、木と紙などに十分な酸素が含まれており、水素もあるので、ガス中に一酸化炭素とOHラジカルの濃度が比較的高い。したがって、気相折出型すすが生成しにくく、生成されたすすもすぐ酸化されると思われる。発生したすすが一酸化炭素とOHラジカルによって、初期段階に急速酸化されると報告されている(17)。

3. 2. 2 二次燃焼室出口の飛灰中未燃炭素含有量の影響

プラスチックによる二次燃焼室出口飛灰中炭素含有量の影響は表6と表7に示した。二次燃焼室出口からの排ガス中の酸素濃度は約10~14%を維持した。全体的に、二次燃焼室の温度が950℃と十分に高いと未燃炭素Ⅰの含有量が低かった。二次燃焼室の温度が800℃になるとプラスチックなし試料を燃やした場合の飛灰中未燃炭素Ⅰ含有量は2.0%から4.2%まで増えた。しかし、未燃炭素Ⅱの含有量は二次燃焼室の温度による影響が少なかった。

HDPEを10、15、20%入れた場合の二次燃焼室飛灰中の未燃炭素Ⅰの含有量は低く、HDPE添加量の増加による影響は見られなかった。プラスチックなしの条件とHDPEを5%添加した場合をHDPEを10

未燃炭素の含有量の影響 (流動床温度=700℃)

プラスチック 含有量		5%	10%	15%	20%
HDPE	未燃炭素Ⅰ	10.9%	9.7%	8.7%	7.6%
	未燃炭素Ⅱ	2.9%	3.9%	6.1%	6.9%
ABS	未燃炭素Ⅰ	13.3%	16.7%	18.9%	18.1%
	未燃炭素Ⅱ	5.1%	7.9%	9.2%	10.7%
PVC	未燃炭素Ⅰ	11.2%	10.9%	12.9%	13.7%
	未燃炭素Ⅱ	3.9%	6.2%	7.6%	8.4%
プラスチック なし	未燃炭素Ⅰ	15.3%			
	未燃炭素Ⅱ	3.7%			

表6 プラスチック添加量による二次燃焼室出口飛灰中の未燃炭素含有量の影響 (二次燃焼室の温度=950℃、流動床の温度=700℃)

プラスチック 含有量		5%	10%	15%	20%
HDPE	未燃炭素Ⅰ	1.2%	1.0%以下	1.0%以下	1.0%以下
	未燃炭素Ⅱ	2.1%	3.1%	3.4%	3.7%
ABS	未燃炭素Ⅰ	2.4%	2.9%	3.4%	3.1%
	未燃炭素Ⅱ	4.1%	4.9%	5.4%	6.2%
PVC	未燃炭素Ⅰ	1.9%	2.0%	2.3%	2.4%
	未燃炭素Ⅱ	3.3%	3.9%	4.9%	5.0%
プラスチック なし	未燃炭素Ⅰ	2.0%			
	未燃炭素Ⅱ	2.3%			

～20%添加した場合と比較するとHDPEの添加量が多い方が未燃炭素Ⅰの含有量は低かった。しかし、未燃炭素Ⅱの含有量はHDPEの添加量とともに増加した。二次燃焼室の温度による影響は未燃炭素Ⅱの含有量に対しては小さかったが、未燃炭素Ⅰの含有量は燃焼温度が800℃まで低くなると約2倍に増えた。

ABSを添加した場合の二次燃焼室飛灰中の未燃炭素Ⅰおよび未燃炭素Ⅱは、HDPEやPVCを添加した場合と比べてその含有量が高い。二次燃焼室の温度を950℃にした場合はABSの添加量を5%から20%まで増加させても未燃炭素Ⅰ含有量は2.4%から3.1%までしか増えていないが、温度が800℃になると未燃炭素Ⅰの含有量はABSの添加量が5%から20%に増えるとともに5.9%から9.4%まで増加した。二次燃焼室温度の未燃炭素Ⅱ含有量に与える影響は、小さかった。したがって、二次燃焼室の温度は未燃炭素Ⅰの酸化に重要な要素であると考えられる。二次燃焼に供給した空気によって進む酸化雰囲気温度が充分高くなると大部分の未燃炭素Ⅰを酸化することができた。しかし、未燃炭素Ⅱの酸化率は低かった。したがって、未燃炭素Ⅱの場合は温度の他に酸化速度に影響を与える要素があると考えられた。

PVCを添加した場合、PVCの添加量が未燃炭素Ⅰと未燃炭素Ⅱの含有量に与える影響はABSを添加した場合と似ているが、二次燃焼室の温度による影響は未燃炭素Ⅰには大きく、未燃炭素Ⅱにはほとんど見られなかった。

すすとチャーを比較すると、粒子の大きさから見るとすすよりチャーの方が大きい、空隙率はすすの方が高い(19)。したがって、空隙率がすすより低いチャーは温度によって内部に揮発性ガスが生成し、収縮によって亀裂および分裂が起きて、この一部分が二次燃焼室に運ばれ、飛灰中の未燃炭素になる(20)。二次燃焼室に運ばれたチャーは、熱分解により生じた亀裂によって、酸素の拡散が容易になり、ガス発生とともに生じた構造を持つため、表面に拡散された酸素が吸収されやすい。したがって、二次燃焼室においてチャーは、すすより酸化されやすい状態になると思われる。しかし、ガス相の物質によって表面成長および表面酸化が同時に進むすすは、比表面積が変化しないので膨張や分裂は

表7 プラスチック添加量による二次燃焼室出口飛灰中の未燃炭素含有量の影響 (二次燃焼室の温度=800℃、流動床の温度=700℃)

プラスチック	含有量	5%	10%	15%	20%
HDPE	未燃炭素Ⅰ	3.6%	2.1%	1.4%	1.9%
	未燃炭素Ⅱ	2.3%	3.2%	3.5%	4.2%
ABS	未燃炭素Ⅰ	5.9%	7.9%	8.6%	9.4%
	未燃炭素Ⅱ	4.4%	5.1%	5.9%	7.0%
PVC	未燃炭素Ⅰ	5.2%	6.9%	7.2%	8.0%
	未燃炭素Ⅱ	3.2%	4.1%	4.9%	5.1%
プラスチックなし	未燃炭素Ⅰ	4.2%			
	未燃炭素Ⅱ	2.9%			

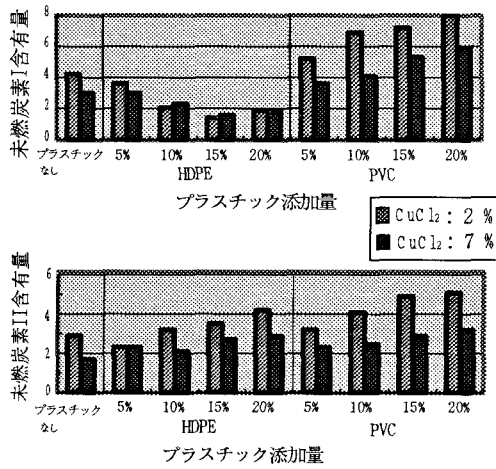


図5 重金属による二次燃焼室飛灰中の未燃炭素含有量の影響

(流動床温度: 700℃、二次燃焼温度: 800℃)

考えにくく、その表面もガス相の有機成分を吸収し成長した構造を持つため、酸素の拡散や吸収は起きにくいと思われる。すすの二次燃焼室での酸化は表面における酸化反応速度によって決まり、その反応は酸素に対して一次反応になる(21)。したがって、すすはチャーより安定な性質を持っていると思われる。重油の燃焼から発生したすすを二次燃焼室により再燃焼した結果、二次燃焼室からのすすの大部分は気相折出型すすであり、残炭型すすは再燃焼によってなくなる(21)。すなわち、揮発性ガスの発生と燃焼によって生成するすすは未燃炭素Ⅱと関係があり、ガス発生後の残留炭素によるチャーは未燃炭素Ⅰと関係があると推測される。

したがって、一次燃焼室でのすすの発生量が高い方が二次燃焼室において未燃炭素Ⅱの含有量が高くなると思われる。一次燃焼室でチャーの発生量が多いプラスチックなし試料においては一次燃焼室からの未燃炭素Ⅰの含有量が高いが、二次燃焼室の温度が充分高いと、その未燃炭素Ⅰが二次燃焼室からの飛灰中にはほとんどなくなる。一方、ABSを添加した試料の飛灰中の未燃炭素Ⅰと未燃炭素Ⅱの含有量はPVCとHDPEを添加した場合の試料より高かった。ABSは熱分解し大量の熱を吸収し、ABSの燃焼にはすすが発生しやすく(22)、チャーの生成量も多いので、二次燃焼室から飛灰中の未燃炭素Ⅰと未燃炭素Ⅱの含有量が高いと考えられた。特に、プラスチックなしの条件と比べて、PVCを添加した場合の未燃炭素Ⅰの含有量は一次燃焼室飛灰中にはプラスチックなしの試料より低かったが、二次燃焼室飛灰中にはプラスチックなしより高かった。すなわち、PVC中の塩化水素によって二次燃焼室に未燃炭素Ⅰの酸化率に影響があると考えられる。

3. 3 試料中の重金属による飛灰中含有量の影響

試料中に含まれている重金属は熱分解および燃焼にいろいろな面で影響を与える。紙とHDPEを熱分解する際にアルミニウムを添加すると、チャーの生成量が増加し、また、チャー中の炭素含有量は高くなり、一方、水素と酸素の含有量は減少したり(23)、他に、木材チャー中の重金属陽イオンは酸素の化学的吸着を促進するとの報告もある(24)。さらに、燃焼中の重金属はラジカル生成反応の触媒として、OHラジカルの生成速度を早くさせ、すすの生成を抑制する(25)。排ガス中の重金属イオンは凝縮によるすすの成長を押さえるが、すすの表面成長とは関係がないといわれている(26)。

都市ごみ中にもっとも含有量が高い重金属が燃焼に与える影響を調べるため、砂とガラスの代わりに塩化銅を入れ、塩化銅の含有量を2%から7%まで増やして燃焼実験を行った。結果は図5に示した。この結果から見ると試料中の重金属は全体的に未燃炭素含有量を減らし、特に未燃炭素Ⅱの含有量を減らすのに効果があった。すなわち、重金属によって、揮発性ガスの燃焼によるすすの発生が抑制され、同時に生成したすすの凝縮も妨害された結果ではないかと思われる。他の原因として、飛灰中の重金属によって未燃炭素の表面での酸素吸着が促進され、高温燃焼での重要な要素である未燃炭素の表面酸素濃度が高くなるものと考えられる。

3. 4 一酸化炭素(CO)の濃度と含有量の関係

飛灰中の未燃炭素の酸化反応の結果一酸化炭素が発生し、一酸化炭素はさらに酸化され二酸化炭素になる。すなわち、すすの表面酸化によって一酸化炭素が発生するので、排ガス中の一酸化炭素とすすの関係を調べる必要がある。本実験で測定した二次

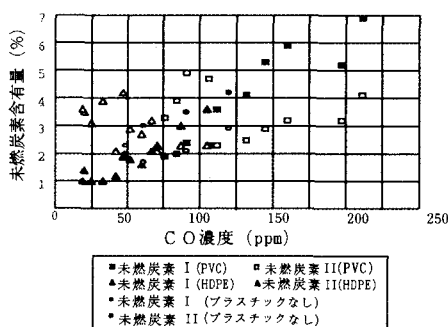


図6 二次燃焼室出口から採取した飛灰中の未燃炭素と一酸化炭素との関係

燃焼室飛灰中の未燃炭素Ⅰ、未燃炭素Ⅱと排ガス中の一酸化炭素の濃度との関係を図6に示した。未燃炭素Ⅰとの関係は見られるが、未燃炭素Ⅱとの関係は低かった。

3. 5 クロロベンゼンの濃度と未燃炭素含有量の関係

二次燃焼室からの飛灰中未燃炭素含有量と排ガス中のクロロベンゼン濃度の関係を調べた。流動床の温度を700℃、二次燃焼室の温度を950℃に設定し、プラスチックなし、PVCを10%添加、PVCを10%とABSを10%添加、PVCを10%とHDPEを10%添加、PVCを20%添加の5つを試料条件として実験を行った。クロロベンゼンのサンプリング系は円筒ろ紙を設置してまず飛灰を採り、次に Diethylene glycole (DEG) トラップを接続して液吸収によって、ガス状のクロロベンゼンを採取した。サンプリングおよび分析方法は前の文献を参考にした(27)。その結果を表8に示した。

プラスチックなしの場合はテトラクロロベンゼン(T_4CB)、ペンタクロロベンゼン(P_5CB)、ヘキサクロロベンゼン(H_6CB)の濃度がPVCを10%添加した場合より低かった。したがって、PVCによる有機塩素の存在は、クロロベンゼンの生成に影響を与えと考えられる。しかし、PVCを20%添加した場合は、PVCを10%添加した場合に比べて T_4CB 濃度は少し増加するが、 P_5CB と H_6CB の濃度には変化が見られなかった。したがって、PVCの添加量を10%から20%まで増加しても、未燃炭素Ⅰ含有量は2.0%から2.4%までしか増えないので、飛灰中の濃度がガス状の濃度より高い P_5CB と H_6CB は濃度があまり変化しなかったが、ガス状の濃度が高い T_4CB の濃度は少し増加した。すなわち、PVCの添加量を増加すると、ガス中の塩素濃度が高くなって、ガス中の塩素濃度はガスとガスの反応によって生成するクロロベンゼン濃度は高くなるが、飛灰中のクロロベンゼン濃度には影響しないと考えられた。PVCを10%とHDPEを10%添加した場合は、排ガス中の T_4CB 濃度はPVCを10%添加した場合より高いが、PVCを20%添加した場合は低かった。すなわち、HDPEを添加すると、揮発性ガスの発生量が増加し、そのガスによって、ガス状の T_4CB 生成反応に影響があったためと考えられる。しかし、 P_5CB と H_6CB の濃度はPVCを10%添加した場合と比べてあまり差がなかった。これはPVCを10%添加した場合の未燃炭素Ⅰの含有量がPVCを10%とHDPEを10%添加した場合の未燃炭素Ⅰの含有量と比べて差がないからだと考えられる。PVCを10%とABSを10%添加した場合は T_4CB 、 P_5CB 、 H_6CB の濃度がPVCを20%添加した場合より高くなった。したがって、ABSはベンゼン核を持つため、ガス状のクロロベンゼン濃度が高くなり、未燃炭素Ⅰの含有量が高いので固体状中に吸着されているクロロベンゼンの濃度が増加すると考えられる。

表8 二次燃焼室出口飛灰中の未燃炭素含有量とクロロベンゼンの関係

クロロベンゼンの濃度単位: $\mu g/m^3$

	未燃炭素Ⅰ	未燃炭素Ⅱ		T_4CB	P_5CB	H_6CB
プラスチックなし	2.0%	2.3%	円筒ろ紙	1.7	0.9	1.9
			DEG	15.1	5.2	3.8
PVC 10%	2.0%	3.9%	円筒ろ紙	9.6	28.2	33.7
			DEG	29.2	13.6	6.3
PVC 10% + HDPE 10%	1.8%	5.5%	円筒ろ紙	11.8	26.7	31.5
			DEG	36.4	15.3	4.2
PVC 10% + ABS 10%	3.7%	6.1%	円筒ろ紙	32.6	43.0	60.6
			DEG	71.1	30.5	15.8
PVC 20%	2.4%	4.9%	円筒ろ紙	11.4	26.1	30.5
			DEG	50.6	11.7	5.9

4. まとめ

ごみ中プラスチックの含有量による焼却処理に与える影響を調べた結果以下の知見が得られた。

(1) プラスチック成分は焼却処理の際、流動床から発生する揮発性ガスの成分に影響を与え、垂直温度分布を変化させる。空気量による流動床の温度変化は、理論空気比1.0が一番高く、空気比の減少および増加は温度を低下させた。

(2) 熱分解が重要な反応になる流動床では、プラスチックの添加によって未燃炭素Ⅱが増えたが、未燃炭素ⅠはHDPEを添加した場合は減り、ABSとPVCを添加した場合は大きな変化がなかった。一方、二次燃焼室の温度による影響は未燃炭素Ⅱより未燃炭素Ⅰの方が大きかった。

(3) 試料中の重金属の量が増加すると、全体に未燃炭素の含有量が少なくなり、特に、未燃炭素Ⅱの減少に効果があった。

(4) 排ガス中の一酸化炭素の濃度は未燃炭素Ⅱより未燃炭素Ⅰと関係があった。

(5) 飛灰中のクロロベンゼンの濃度はガス中の塩化水素濃度より、未燃炭素Ⅰの含有量と関係があったが、PVCの添加量を増加すると、ガス状のTCBの濃度に影響があった。

参考文献

- 1) J.T. McKinnon and J.B. Howard : Application of soot formation model : Effects of chlorine, Combust. Sci. and Tech., vol.74, 175-197 (1990)
- 2) Olie K., M. Van den Berg and O. Hutzinger : Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion process, Chemosphere, vol12, 627-636 (1983)
- 3) W. Cristmann, D. Kasiske, K.D. Klöppel, H. Partsch, W. Rotard : Combustion of polyvinylchloride-An important source for the formation of PCDD/PCDF, Chemosphere, vol19, 387-392 (1989)
- 4) De Fre' R. : Dioxins levels in the emission of belgian municipal incinerators, Chemosphere, vol15, 1225-1260 (1986)
- 5) Hay D.Y., A. Finkelstein and R. Klicius : The national incinerator testing and evaluation program: two-stage incinerator combustion tests, Chemosphere, vol15, 1201-1212 (1986)
- 6) M. Giugliano, S. Cernuschi, and U. Ghezzi : The Emission of Dioxins and Related Compounds from the Incineration of Municipal Solid Wastes with High Contents of Organic Chlorine (PVC), Chemosphere, vol19, 407-411 (1989)
- 7) Dickson L. C., D. Lenoir, O. Hutzinger : Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions, Environ. Sci. Technol., vol26, 1822-1828, (1992)
- 8) Stieglitz L., M. Eichberger, J. Schleihauf, G. Zwick, R. Will : The oxidative degradation of carbon and its role in the de novo synthesis of organohalogen compounds in fly ash, Chemosphere, Vol27, 343-350, (1993)
- 9) Luijk R., D. M. Akkerman, P. slot, K. Olie, F. Kapteijn : Mechanisms of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalytic combustion of carbon, Environ. Sci. Technol., Vol28, 312-321, (1994)
- 10) Stieglitz L., G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogt : On the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incineration, Chemosphere, Vol18, 1219-1226, (1989)

- 11) 飯島林蔵、三品博矢、本多姫裕：廃プラスチック燃焼排ガス中の有害物質の極小化を図るための最適燃焼条件の探索研究、 第四回廃棄物学会研究発表会講演論文集、615-618, (1993)
- 12) 日本熱測定学会・応用熱測定研究グループ： 応用熱分析、 日刊工業新聞社、120-121, (1996)
- 13) 片柳健一： 都市固形廃棄物の熱分解処理に関する基礎的研究、 京都大学、 博士論文 (1975)
- 14) 佐々木 剛： P V C の脱塩化水素処理における分解特性に関する研究、 京都大学、 修士論文(1996)
- 15) D. A. Hottman and R. A. Fitz: Batch report pyrolysis of solid municipal wastes , Envir. Sci. & Tech, vol.2 1023 (1968)
- 16) D. P. C. Fung and R. Graham : The role of catalysis in wood gasification, American Chemical Society, Vol.130, 369-378 (1980)
- 17) 定方正毅、原野安士、湯浅秀子、佐藤正之、重久卓夫： 2 段燃焼における気相折出型すすの機構、 化学工学論文集、 719-725 (1989)
- 18) S. Venkatesch, K. Saito, J. M. Stencel, V. Majid and M. Owens : Role of soot in the transport of chlorine in hydrocarbon-air diffusion flames, Municipal waste combustion conference Proc., 35-54 (1991)
- 19) 永田勝也： 燃焼技術によるばいじんの抑制、公害と対策、 Vol.18、 No.9、 853-869 (1982)
- 20) D. A. Tillman : The combustion of solid fuels and wastes, Academic Press, Inc. (1991)
- 21) 柴山信三、小泉睦男、青木 功： 重油燃焼におけるすすの燃焼、 日本機械学会論文集、 3 4 卷 2 6 0 号、 769-775 (1968)
- 22) M. H. Hirschler : Heat release equipment to measure smoke, Fire and Polymers. American Chemical Society. Washington,DC, 520-541 (1990)
- 23) J.E. Helt and N.Mallya : Experiments on basic mechanisms of pyrolysis, Proc. : DOE thermochemical conversion review meeting, SERI, co. (1988)
- 24) G. N. Richards and F. Y. Hshieh : Influences of oxygen chemisorption and of metal ions in ignition and combustion of wood, Fire and Polymers. American Chemical Society. Washington,DC,361-386 (1990)
- 25) D. H. Cotton, N. J. Friswell and D. R. Jenkins : The suppression of soot emission from flames by metal additives, Combustion and flame, Vol.17, 87-98 (1971)
- 26) B. S. Haynes, H. Jander, H. Matzing, and H. G. Wagner : The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames, Nineteenth Symposium (International) on Combustion , 1370-1385 (1982)
- 27) W. J. Lee, H. Takatsuki, N. Takeda, S. Okajima : Measurement of Chlorobenzenes and Chlorophenols from a Small-Scale Fluidized Bed Type Incinerator for Municipal Solid Waste, Waste management research, under proceed in Waste Management Research in Japan.