

都市ごみ焼却炉の排ガス急冷法による
ダイオキシン類の生成抑制に関する研究

2007年12月

長崎大学大学院
生産科学研究科
久保田英士

目次

記号	
第1章 序章	1
1.1 まえがき	1
1.2 現在までの研究の経緯	1
1.3 本研究の目的及び構成	7
第2章 排ガス中のダイオキシン類の生成速度に関する調査と解析	10
2.1 Dickson の実験	10
2.2 Altwicker の4段階生成説と実焼却炉	12
2.2.1 Altwicker 以前の研究要約	12
2.2.2 PCDD/F 生成モデル	12
2.2.3 生成反応式の検討	13
2.2.4 Altwicker の研究をベースとしたダイオキシン類生成速度の 計算式と計算例	18
2.3 Stanmore と Clunies-Ross の研究	21
2.3.1 Stanmore 等の研究の要約	21
2.3.2 PCDD/生成モデル	22
2.3.3 Stanmore 等の不均一モデルについて	24
2.4 ダイオキシン類生成論の比較検討のまとめ	27
3章 排ガス冷却に関する調査と解析	29
3.1 スpray水の蒸発と伝熱機構	29
3.2 水滴の蒸発温度と冷却速度の計算法	32
3.2.1 小林の理論	32
3.2.2 甲籐の理論	34
3.2.3 水谷の理論	36
3.3 Spray水滴噴射による高温ガス冷却速度の検討	38
3.3.1 計算式と計算の手順	38
3.3.2 各式の蒸発定数の比較検討とまとめ	42
3.4 Joule-Thomson 理論および断熱膨張による排ガス冷却	43
3.4.1 まえがき	43
3.4.2 Joule-Thomson 膨張効果を応用したガス(空気)の冷却について	43
3.4.3 Joule-Thomson 効果と逆転温度	44
3.4.4 Van der Waals の式とノズル空気比容積の計算	44
3.4.5 Van der Waals の状態式にガス(空気)温度の計算	46

3.5 可逆断熱膨張によるガス(空気)温度降下の検討	47
3.5.1 可逆断熱膨張後のガス(空気)温度の検討	47
3.5.2 可逆断熱膨張時の圧力変化によるガス(空気)温度降下計算	47
3.5.3 可逆断熱膨張時の比容積 v の変化によるガス温度降下の計算	47
3.5.4 可逆断熱膨張時の圧力微小変化によるガス温度降下の計算	48
3.5.5 可逆断熱膨張変化によるガス(空気)温度降下の纏め	49
3.6 各冷却法のまとめ	50
3.6.1 Joule-Thomson 効果の検討	50
3.6.2 可逆断熱膨張によるガス温度の効果	50
3.6.3 各冷却法の比較	50
第4章 排ガス冷却によるダイオキシン類生成抑制論に関する理論の提案	51
4.1 排ガス中のフライアッシュの温度	51
4.2 石炭粒子の高温ガスによる加熱と石炭粒子内の温度の上昇	52
4.3 フライアッシュの化学的特性	52
4.4 燃焼ガスの化学的特性	53
4.5 まとめ	53
第5章 プログラム作成前の手計算による予備検討	54
5.1 計算モデルの設定	54
5.2 計算条件	54
5.3 スpray水注入後のSpray水滴平衡温度	55
5.4 蒸発開始までの時間の計算	57
5.5 蒸発開始後Spray水量の経時変化の計算例	60
5.6 ガス冷却速度の計算結果のまとめ	65
第6章 排ガス冷却法によるダイオキシン類生成抑制計算	66
6.1 プログラムに関する計算式一覧及び入力データ	66
6.1.1 計算式一覧	66
6.1.2 Spray水量の計算条件	66
6.1.3 Spray水温の上昇	67
6.1.4 Spray水飽和温度到達後における水滴径 変化と蒸発量の計算	67
6.2 プログラムチャート	70
6.3 計算プログラムの入力値の設定	76
6.3.1 計算モデル	76
6.3.2 計算条件	76
6.3.3 シミュレーションの入力値	77

第7章 ダイオキシン類生成抑制プログラムによるシミュレーション結果	80
7.1 シミュレーション結果のまとめ	80
7.1.1 Altwicker の場合	80
7.1.2 Stanmore の場合	81
7.2 シミュレーション結果とその有効性	82
7.2.1 シミュレーションによるダイオキシン類の生成の検討	82
7.2.2 実焼却炉の公開ダイオキシン類計測値	83
7.3 都市ごみ焼却炉運転指標(スプレイ水量、空気量、熱伝達率)	83
第8章 結言	86
参考文献	87
謝辞	89

記号

第2章

ダイオキシン類生成速度関係(固定値)

Surface Coverage	θ (有効反応サイト率)	0.00004
灰1グラム当たりダイオキシン量	P_s (ngDXN/g-ash)	420000
ガス定数	R (J/kgK)	287.03
排ガス中の灰濃度	C_{ash} (g-ash/m ³)	1.0
灰の密度	ρ (kg/m ³)	2000
灰の直径	d_a (m)	0.00000008
Stricking factor	α	5×10^{-8}
HClの部分圧	P (Pa)	24.6
ダイオキシン類飛灰表面の濃度	X_p (mol/m ²)	1.3×10^{-9}

ダイオキシン類生成速度(変数値)

ガス温度	T (K)	$273 + T(^{\circ}\text{C})$
クーリングファクタ	β (K/sec)	シミュレーション結果より算出する
ダイオキシン類抑制率	η (%)	ダイオキシン類抑制率カーブによる値

第3章

小林の計算式(変数値)

伝熱量	Q (J/h)	
ガス温度	θ_g (K)	
水滴初期温度	θ_o (K)	
水滴表面温度	θ_w (K)	
水滴表面の熱伝達率	α (W/m ² K)	
水滴直径	d (m)	
水滴蒸気の濃度	C_{aw} (kg/m ³)	
ガス中の水蒸気濃度	C_{ag} (kg/m ³)	
水蒸気の拡散係数	D (m ² /h)	

甲藤の計算(蒸発量と蒸発速度) (変数値)

水蒸気ガス混合熱伝導率	λ (W/mK)	
水滴の半径	r_0 (m)	
蒸発量	w (kg/h)	
蒸気の比熱	C_{pl} (J/kgK)	
蒸気の拡散係数	D (m ² /h)	
液滴の表面温度	θ_w (K)	
液滴より遠い所の温度	θ_∞ (K)	
水滴の密度	ρ_l (kg/m ³)	

水谷の計算式(蒸発開始までの時間及び蒸発量と蒸発速度)(変数値)

熱伝達率	α (W/m ² K)	
水滴直径	d (m)	
ガス温度	t_g (K)	
水滴温度	t_0 (K)	
水滴の比熱	C_{pl} (J/KgK)	
水滴密度	ρ_l (kg/m ³)	
水蒸気の平均比熱	C_{pv} (J/KgK)	
水滴温度境界層の平均熱伝導率	λ_g (W/mK)	
水滴表面のガス熱伝導率	λ_s (W/mK)	
水の蒸発熱	L (J/kg)	

第 1 章 序章

1. 1 まえがき

日本は昭和 58 年愛媛大学が焼却炉の排ガス中にダイオキシン類が大量に生成していることを計測発表したのを契機として、その抑制対策を始めた。その後、当時の厚生省は平成 2 年「ダイオキシン類発生防止ガイドライン」を定めて規制をはじめ、平成 9 年「大気汚染防止施行令」を改訂し、更に平成 11 年「ダイオキシン類特別措置法」が成立し、正式にダイオキシン類の法律による規制を開始し、現在にいたっている。

著者は平成 7 年から、技術士として、ロータリ式産業廃棄物焼却炉の計画、設計、製作を行い、平成 10 年に完成したが、工事契約がダイオキシン類規制の法律施行前に行ったので、その法律の適用は受けなかった。その後、平成 13 年、同じく技術士として、ガス化炉式産業廃棄物焼却炉の計画、設計、製作、性能テスト及びダイオキシン類の抑制対策を行った。この焼却炉はダイオキシン類抑制の法規制を受けたので法規制に従って、計画、設計を実施したが、ダイオキシン類は規制値に達しなかったので、種々の対策を平成 19 年 2 月まで行い規制値以下となった。その理由は排ガスボイラ出口から煙突出口までに再合成するダイオキシン類抑制対策が充分でなかった事による。

本論文はこの焼却炉の低温部における、ダイオキシン類再合成抑制に関する研究であり、社会的に貢献する有用な研究と考えている。

1.2 現在までの研究の経緯

1.2.1 長崎県下のごみ焼却炉の実態調査

著者は平成 9 年のダイオキシン類生成規制の法律制定を受け、今後の技術士業務を行うためにはダイオキシン類の抑制について研究する必要を痛感し、平成 10 年には長崎県下の焼却炉 10 プラントの実地調査研究を行った。その結果、図 1-1 に示すような実焼却炉のダイオキシン類の分布状態が判明し、これを基本として、現在まで、約 9 年間に亘り、ダイオキシン類生成抑制の研究を行っている。図 1-1 に於いて節炭器出口ガス中でダイオキシン類 $1.0(\text{ngTEQ}/\text{m}^3\text{N})$ が同温度 300°C で約 2 秒後に再合成し $6.6(\text{ngTEQ}/\text{m}^3\text{N})$ に増加している。この再合成を抑制するためには 180°C 以下に冷却する必要がある。

マルチン式格子 焼却炉
 連続式 150 T/D 1988 完成
 附設 2000kw 発電所

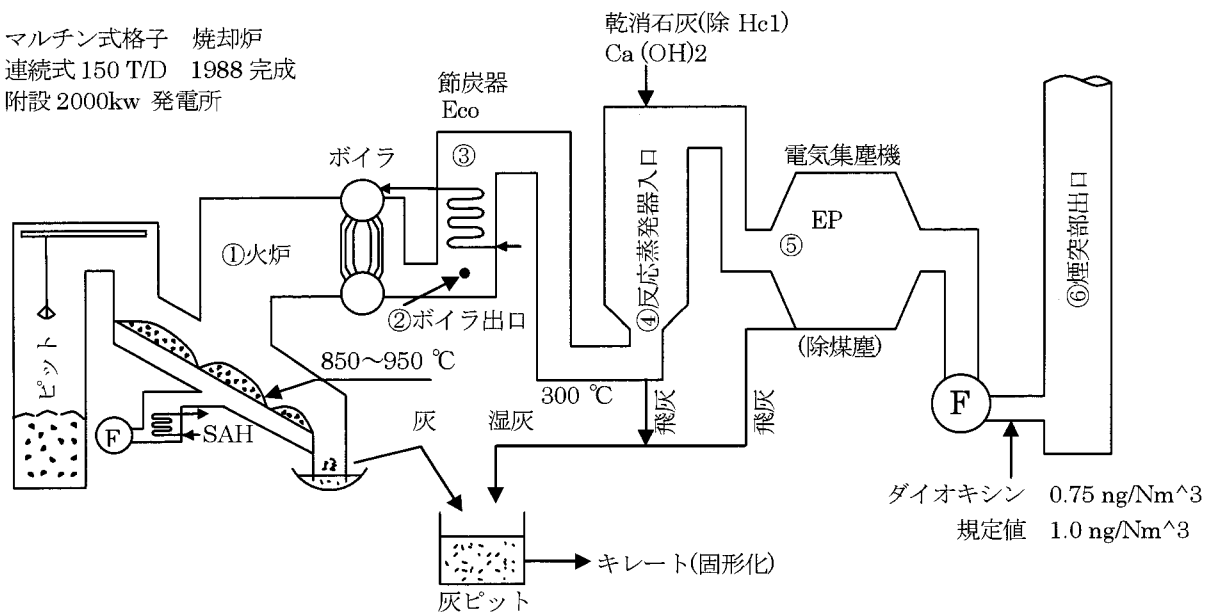


図 1.1. 150t/D 都市ごみ焼却炉とダイオキシン類「実測値」

① 火炉出口	5.5 (ngTEQ/m ³ N)	800-900°C
② ボイラ出口	2.0 (ngTEQ/m ³ N)	300-500°C
③ 節炭器出口	1.0 (ngTEQ/m ³ N)	300°C
④ 反応蒸発器	6.6 (ngTEQ/m ³ N)	300°C
⑤ 電気集塵機	0.43 (ngTEQ/m ³ N)	200°C
⑥ 煙突部出口	0.75 (ngTEQ/m ³ N)	180°C

1.2.2 ガス冷却によるダイオキシン類の生成抑制

スプレー水噴霧により焼却炉排ガスを急冷しダイオキシン類の生成抑制を研究した論文を調査した。

○B.R.Stanmore and Clunies-Ross[1]等は医療廃棄物焼却炉の高温ガス部に熱交換器を設置し、空気などを使用して、1100℃の排ガスを 400-225℃に急冷して、ダイオキシン類量の減少量を計測し、cooling factor β を定義し導入した。

$$\beta = \frac{T_{g_1} - T_{g_2}}{t} \text{ (K/sec)}$$

この β の値は130-350 (K/sec)とした。又スプレー水滴径 dsp=350 μ m でガス冷却したが、ダイオキシン類の抑制効果については記載されていない。

○ガス加熱冷却によるダイオキシン類の生成抑制

B.k.Gullett and P.M.Lemieux :Role of Combustion and Sorbent Parameter in prevention of Polychlorinated Dibenzop-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion[2]

B.K.Gullett 等は特殊焼却炉のモデルを製作し、ダイオキシン類を表面に持っているフライアッシュをテスト管に入れ、窒素ガスをバーナーで加熱したり、テスト管を焼却炉の中に設けた冷却された炉壁にテスト管を配置したりして、テスト管中のガスの加熱冷却を行い、ガス冷却速度(K/s)を任意に設定し、ダイオキシン類量の増減を調査し、温度効果を計測した。例えば 40.3K/s 滞留時間 $t_r=1.7$ sec で 8000ng/m³N が、 $t_r=3.5$ sec で 7000ng/m³N と下がっている。また滞留時間 $t_r=2$ (s)場合、冷却速度 18.1K/s で 16000(ng/m³N)は 40.3K/s で 7000(ng/m³N)となる。しかしスプレー水噴射による、ダイオキシン類の生成量抑制の実験は行っていない。

以上の 2 つの論文がスプレー水噴射または熱交換器によるガス冷却とダイオキシン類の生成量の変化及びクーリングファクターの影響を調査した論文である。

1.2.3 焼却炉排ガス中のダイオキシン類生成速度論

本研究はダイオキシン類の生成速度論が基本となっているので、関係する約 60 論文を基本事項から詳細に検討した。それらの論文の中で本研究の目的である、シミュレーション計算プログラムに組こんでいる文献について以下述べる。

○Shaub and Tsang: Dioxin Formation in Incinerator[3] ダイオキシン類生成の前駆体を仮定し、あわせてそれ等の生成速度を仮定して、シミュレーションを行い、ダイオキシン類の生成量の計算を行ったのが、ダイオキシン類生成速度に関する最初の研究であると言はれている。

○Shaub and Tsang:Physical and Chemical Property of Dioxins in Relation of their Disposal[4] 焼却炉における PCDD 生成分解又物理化学的性質について、考えられる事柄について記述している。平衡関係や化学的運動論について、説明して今後の研究の指針を書いている。

○L.C.Dickson(博士論文):Mechanizm of Formation of Polychlorinated Dibenzo Dioxins During Municipal Refuse Incinerator[5] Dickson は日本及びカナダの焼却炉から採取したフライアッシュとペンタクロロフェノールをテスト装置に入れ N_2 ガスを通過させ、加熱して生成するダイオキシン量を計測して、ダイオキシン量の生成速度を厳格に求めた。

○M.S.Milligan and E.R.Altwicker: Chlorophenol Reaction on Fly Ash 2.Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetick[6] クロロフェノールの吸着性について温度と濃度を関数として、フライアッシュについて計測した。低温部吸着サイト数は フライアッシュ1グラム当たり 6×10^{18} サイトであることが初めて計測された。

○E.R.Altwicker,R.Kumar,N.V.Kondori and M.S.Milligan:Spouted Bed for the Study of Heterogenous :Spouted Bed Combuster for the Study of

Heterogeneous Hazardous Waste Incinerator[7]

噴流式燃焼テスト炉で、ガス、液体、固体の廃棄物の燃焼テストを行った。今回のレポートではトルエン(toluen)を燃焼した場合の物理化学的研究結果について述べている。この研究の目的はトルエン分解の効率とダイオキシンの生成率を測定することである。

○ E.R.Altwicker,R.Kumar,N.V.Konduri and M.S.Milligan: The Role of Precursors in Formation of Polychloro-Dibenzo-Dioxins and Polychloro-Dobenzofurans During Heterogeneous Combustion[8]

ダイオキシン類は C.H.O と Cl が存在すれば、適当な条件下で PCDD/F が生成される。都市ごみ焼却炉に於いて PCDD/F が生成される場合、ダイオキシン類の生成速度及び生成温度は今尚不明の点があるので、実験炉 (Spouted Bed Combustor) を作成して、トルエンを燃料として PCDD/F の生成実験を行った。更に前駆体の持つエネルギーの測定も行った。クロロベンゼンの燃焼からヘキサクロロベンゼンやペンタクロロフェノールの生成は 0.1sec 以下であることが判明した。フライアッシュ上で生成される PCDD 等はもっと長い時間で合成される。

○B.R.Stanmore、[9] Modeling the formation of PCDD/PCDF in Solid Waste Incinerators 都市ごみと医療ごみの焼却において、塩素と触媒の金属の存在により大量のダイオキシン類(PCDD/F)を生成している。PCDD/F は 600°C以上のガスや 400-225°Cのフライアッシュ上で生成されている。これらのベースとなる前駆体は既にガス中に存在している塩化物と炭素をベースとして新しく生成される塩化(DeNovo 反応)等を包含して PCDD が生成される。この論文では、都市ごみ焼却におけるフライアッシュ上の De Novo 反応と前駆体によるダイオキシン類の生成モデルとを併せた、経験的生成モデルを更に一般的に発展させている。この経験的生成モデルでは、PCDD 生成速度式と PCDF 生成速度式とは分離している。均一相における PCDD の生成はクロロフェノールの濃度によって制御される。又 PCDF の生成はクロロフェノールとクロロベンゼンによって制御される。これにより、ガスとフライアッシュより生成されるダイオキシン量が区別される事になった。更にガスダクト

のガス冷却により飛灰が冷却され、飛灰上の吸着を最小にして PCDD/F の生成を抑制で来る事になる。そして飛灰の物性値と焼却炉全体の温度とガス滞留時間が判明すればダイオキシン類の生成量を知ることが出来る。

○B.R.Stanmore and Clunies-Ross, An Empirical Model for the De Novo Formation of PCDD/F in Medical Waste Incinerator[1]

10kg/h 容量のテスト炉で医療廃棄物の燃焼テストを行い、PCDD/F の生成について、900°Cから 400-200°Cの範囲で急冷の効果について研究した。この研究結果は寧ろ活性エネルギー(kinetic energy)によるダイオキシンの生成効果より、ガス相の吸着作用の方が大きいことを示している。一般に PCDD/F の生成はガス相の HCl 分子がフライアッシュの表面に拡散する事をベースとして、検討研究されている。其の HCl がフライアッシュに衝突する量(HCl 分子の衝突の回数として示される)を Stricking Factor α として示されている。この論文の生成速度係数及び分解速度係数は 400-200°Cで有効である。また α の値は後流(wet scrubber)では $(4-5) \times 10^{-8}$ でありガス相の活性炭などでは $(1-3) \times 10^{-9}$ と減少した。

○Clunies-Ross (博士論文):Minimising Dioxins Emission From Biomedical Waste Incinerators[10]

排ガス中の SO₂ ガスのインヒビターとしての効果を調査のためテスト装置を作成して、低温部においては大きな効果があることを確認した。

又焼却炉出口の高温部に熱交換きを設置して、ガス急冷テストを行いダイオキシン類を大幅に抑制した。またスプレー水滴 dsp=40 μ m でガスの急冷テストを行った。更に HCl による Sticking factor α を使用して、ダイオキシン類生成式を誘導した。

○水谷幸夫 燃焼工学(3版)[11] スプレー水滴の加熱蒸発について記述している。蒸発理論には Longwell の蒸発係数が使用されている。この方法により、スプレー水滴のガス冷却のシミュレーションを行った。

○KaiTupparainen,I.Halonen,P.Ruokojrarvi,JuhaniTarhanen andJ,Ruuskanen :
Formation ofPCDD_s and PCDF_s in Municipal Waste Incineration and its
Inhibition Mecanizm: A Review Chemoapher,Vol.36.No.7pp1483-1511,
1998 [12]

Kai 等は現在までの PCDD/F の生成に関する研究論文(105 論文)を検討して、これらの生成及び生成速度論を纏めている。

○「現在までの研究の経緯」のまとめ

平成 10 年長崎県下の 10 焼却炉プラントの現地調査を行い、其の調査結果(図 1-1)を基本として、平成 19 年迄ダイオキシン類生成速度論とガス急冷法について研究し、ダイオキシン類抑制プログラムを作成し、焼却炉の運転データを使用してシミュレーションを行い、公開されたダイオキシン類計測値に対し、有意な結果を得る事が出来た。

1.3 本研究の目的及び全文の構成

1.3.1 研究の目的

著者は平成 9 年ダイオキシン類規制の法律制定をうけ、ダイオキシン類抑制方法として、排ガス中にスプレイ水滴噴射により、ダイオキシン類の生成温度以下まで急冷し、ダイオキシン類生成の抑制の研究を平成 10 年より現在まで行っている。現在までは、焼却炉排ガス出口に熱交換器を設置し高温ガスを空気などで冷却して、排ガスの急冷でダイオキシン類が抑制される実験がオーストラリアで実施され、ダイオキシン類の抑制の効果を計測している。しかしスプレイ水噴射による計測レポートはない。

著者は実焼却炉の運転実績やスプレイ水噴射ノズルの調査などを行い、更にダイオキシン類の生成速度論の調査を基本から行った。

更にスプレイ水の噴射及び伝熱論の調査研究を行い、これらのダイオキシン類の生成速度論と伝熱論を統合してダイオキシン類抑制計算プログラムを作成し、実焼却炉のシミュレーション解析を行い、ダイオキシン類生成抑制に貢献することを目的としている。

1.3.2 研究全文の構成

本論文第 2 章以下の内容について説明する。

2 章:本章はダイオキシン生成速度に関する文献調査を基本から詳細に行った。

○Dickson はペンタクロロフェノールとフライアッシュの表面を 150-400°C に加熱しダイオキシン類の生成量を実験により求めた。そして 250°C で最大のダイオキシン生成量を得た。

○Altwicker 等は Dickson などの研究を基として、ダイオキシン類の 4 段階生成説を実焼却炉の運転データを検討して、修正を行った。著者の論文のダイオキシン類生成に関する部分は主として、この研究結果によっている。

○Stanmore 等は実焼却炉を観察し排ガス中の塩酸分子がフライアッシュの表面に存在する有機物質と反応しダイオキシン類が生成される De Novo 反応によるとしてダイオキシン類生成速度式を誘導した。又焼却炉の出口に熱交換器を設置してガスの急冷を行いダイオキシン類の生成抑制テストを実施した。又スプレイ水噴射によりガス温度を 150°C まで冷却した。(然しスプレイ水噴射によるダイオキシン類の抑制などに対する研究はおこなっていない。従ってスプレイ水噴射によるダイオキシン類抑制研究は著者の研究が初めてとなる。)

第 3 章:排ガス冷却に関する文献(小林、甲籐、水谷)調査および Joule-Thomson の理論及び断熱膨張によるガス冷却について研究を行った。

○小林は油滴の加熱蒸発の研究において、蒸発開始直前までは油滴は固体として扱っている。蒸発後は蒸発定数 C_e を定義して、実験によりその定義が正しいことを証明し、水の場合も適用できることを証明している。

○甲籐は水滴が静止空中における加熱蒸発について理論的に解明研究している。然し実験による確認は行っていないが、小林の実験を用いて証明できるとしている。

○水谷は油滴の蒸発開始までは、油滴は直径、密度液温は一定とし、放射伝熱はないとし、熱伝達(率)により加熱される。蒸発開始後は油滴直径の自乗は蒸発定数 C_e に比例して減少するとしている。此処に用いられている C_e は Longwell の

理論式である。著者は上記 3 論文を検討したが、シミュレーションでは蒸発時間は水谷の場合が短い、蒸発定数がもっとも理論的に求められている、水谷の式を使用した。

○Joule-Thomson 効果を Van der Waals の式に適用するとき、そのとき誘導される式を代数的に解法し、入口圧力 0.147MPa 温度 473K を与えて出口温度を計算すると十分に低い温度 188K が得られた。実用には特殊設計のコンプレッサーが必要である。

○断熱膨張の場合、入り口圧力を与えただちに大気圧迄冷却する場合、圧力変化の場合分轄して大気圧に降下する場合、ガス比容積変化させる場合に対して、検討したが出口温度はダイオキシン類の抑制に必要な温度まで降下している。この場合も特殊設計のコンプレッサーが必要である。

第 4 章：排ガス中のフライアッシュの温度はガス温度と等しいとしているのでその根拠となる計算法と、排ガスの化学的特性について記し低空気率運転法を提案した。

第 5 章：プログラム作成前の手計算による予備検討

プログラム作成前に計算モデル、計算条件、スプレイ水量の計算、排ガス中のスプレイ水中の平衡温度野計算、蒸発開始までの時間、蒸発開始後のスプレイ水の蒸発時間を計算し、それらの妥当性を確認した。

第 6 章スプレイ水滴による排ガス中のダイオキシン類の生成抑制に関するプログラム

○ダイオキシン類生成については Altwicker、Stanmore の式を使用した。又スプレイ水滴の加熱蒸発については水谷の式を採用し、Excel を用いて計算プログラムを作成した。

○計算の対象となる冷却ダクトの長さは 10m であるが出口ガス温度計算時に繰返し計算を行わずダクト長さを 100 分割してシリーズに計算を行った。

第 7 章プログラム入力値は都市ごみ焼却炉 150t/d の運転データを検討して用い、シミュレーション行い、その結果をまとめている。

○Altwicker の場合:ガス温度とスプレイ水滴径を変化させて、シミュレーションを行った結果、図 7.1 に示す通りダイオキシン類の生成量は中高の釣鐘状となり約 350℃で最大となる。スプレイ水径が小さくなるほど、ダイオキシン類生成量が小さくなっている。又ダイオキシン類抑制率を導いている。

○Stanmore の場合:温度効果をクーリングファクターとして表現している。

○シミュレーションによって得たダイオキシン類を公開ダイオキシン値と比較のため換算法を記した。

○シミュレーションにより、焼却炉の運転法の指針を示している。

第 2 章 排ガス中のダイオキシン類の生成速度に関する調査と解析

2.1 Dickson の実験 [5]

Dickson は実験に使用した飛灰の表面に付着する有機物を化学的に除去した後、実験装置に挿入し純粋な N_2 ガスと ^{13}C -Pentachlorophenol を飛灰表面を通過させ、温度を 150-400℃と変化させて、ダイオキシン類の生成量を計測した。

Dickson の実験装置(図 2.2)と実測結果(図 2.3)に示す。

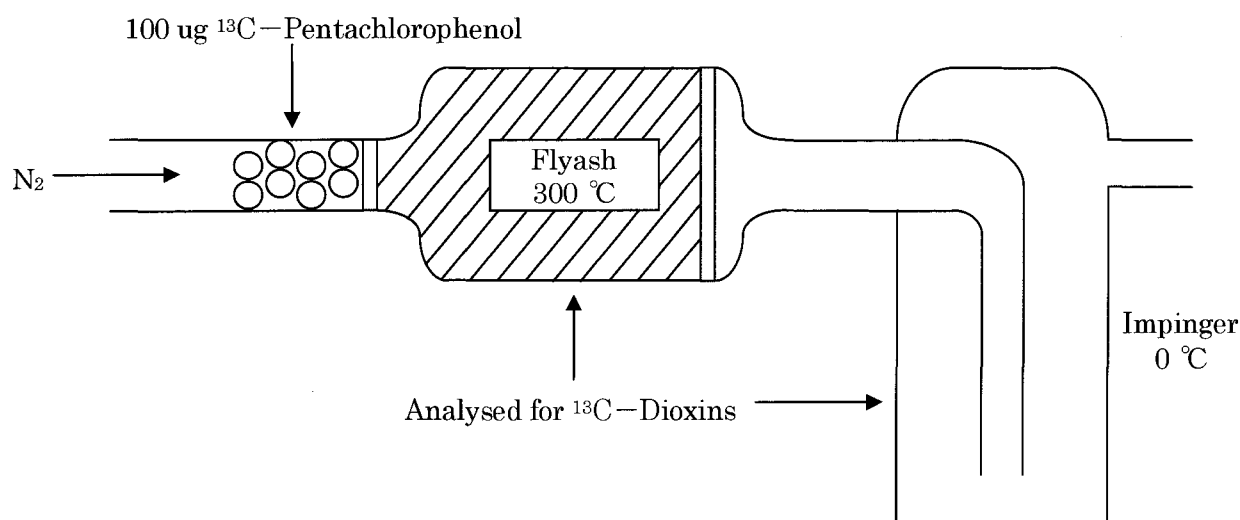


図 2-2 Dickson の実験装置

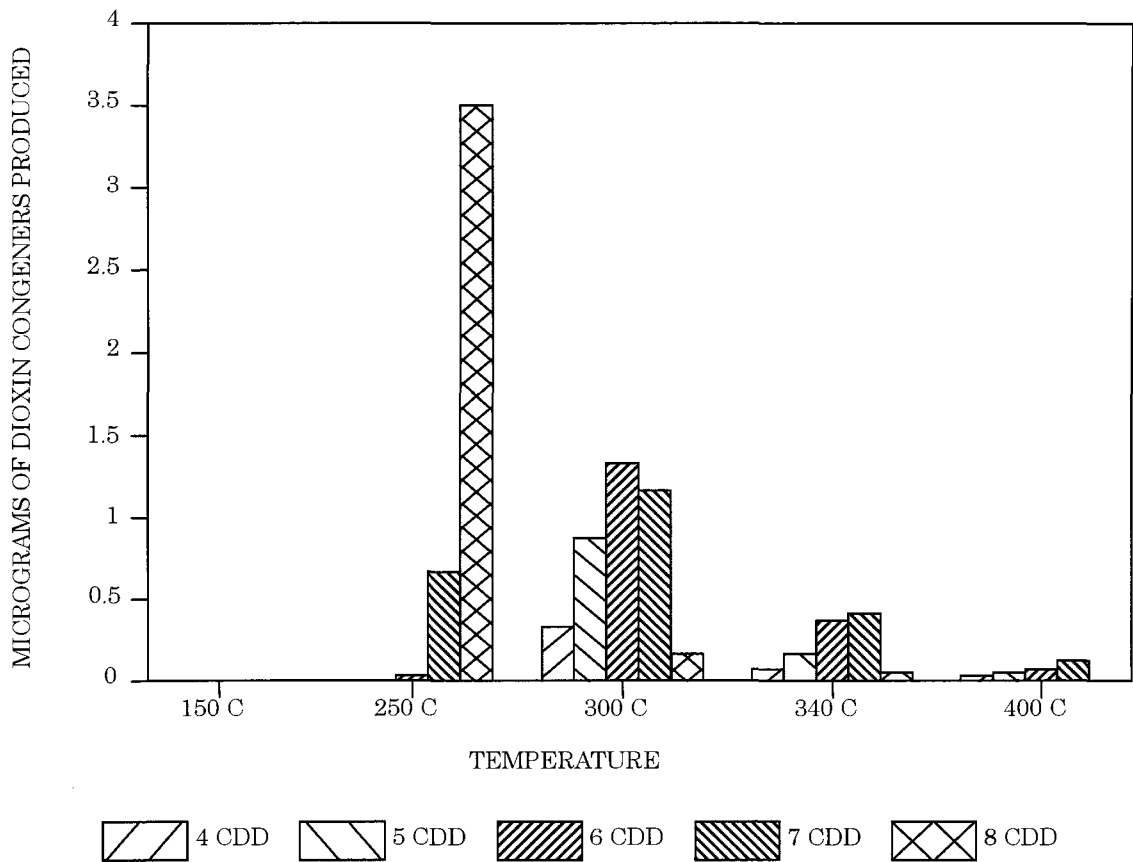


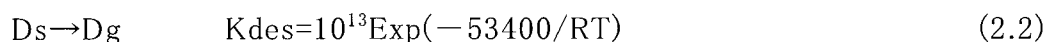
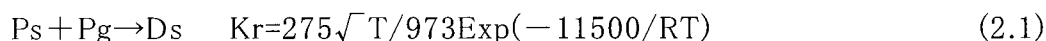
図 2.3 Dickson 実験結果

図中の各縦軸は温度毎に生成するダイオキシンの種類別に記されている。最高量は250℃で4.1%であった。其の値は400℃で0.1%に減少した。150℃ではオクタダイオキシンのみ生成した。200-300℃では塩化作用と脱塩化作用が平衡していると考えられる。高温部ではダイオキシンの吸着と蒸気状態が平衡し、ダイオキシンの生成は減少すると考えられる。

2.2 Altwicker の 4 段階生成説と実焼却炉 [7][8]

2.2.1 Altwicker 以前の研究の要約

○1988年 Shaub and Tsang はダイオキシン類の生成は不均一ガス相において行はれるとして、次の反応式を提案した。



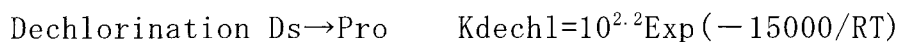
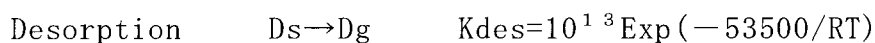
その提案はフライアッシュ上の前駆体とガス相中の前駆体が反応(reaction)しダイオキシン類が生成し、その一部が脱着(desorption)するとした。

但し P=前駆体 D=ダイオキシン類 (s=灰の表面、g=ガス相)

r は生成反応、 des は脱着減少を示す

Dickson と Karasek (1987) は実験で、ペンタクロロフェノールを 6~60 分間フライアッシュ中で反応させ、ダイオキシン類の生成は 4% という高い反応率を得た。これはフライアッシュの触媒作用によると考え、更に生成ダイオキシン類が脱塩分解している事も見出した。

この理由から、脱塩分解反応の式が Shaub と Tsang の式 (2.1) (2.2) に加えられる事になった。アレニウス式 $K=A \cdot \text{Exp}(-E/RT)$ の物質による定数 A の大きさと活性化エネルギー E に関する知識がこの論文の基本となっている。この反応式と常数は下記の通りである。



但し Pro=Dechlorination の生成物、Dpro=Decomposition の生成物

図 2-4 は Dickson の 60 分間実験データのグラフであり、上記の 4 段階式と良く一致している。

以上が Altwicker の論文が発表される前までの研究の要約である。その後 Altwicker 等は Dickson と Karasek の式を実焼却炉の

データを用いて修正している。Altwicker などの研究のモデルや計算式は次項で述べる。

2.2.2 PCDD/F の生成モデルについて(Altwicker 等の研究)

此処で予想している焼却炉モデルは下記の通りである。モデルはガス温度 250°Cにおいて反応経路を 1 秒間で通過し、その時焼却炉出口に於けるダイオキシン類は 70 (ng/m³)であった。入口と出口の平均前駆体濃度は 7.56×10¹⁰ 分子/cm³である。固相の前駆体濃度は報告が無いのでコンスタント.サーフェイス.カバレッジθを 0.01 と仮定した。

供給された粒子(solid)は入口で 530(粒子/cm³), 出口では 45(粒子/cm³)である。いろいろのモデルにより計算されたダイオキシン量は第 2-1 表の通りである。

表 2-1 モデルによる計算をベースとしたダイオキシン生成量

モデル	温度(°C)	D _s (ng/g)	D _g (μg/m ³)	D _{total} (ng/m ³)
Shsub, Tsang	200	0.55	4.0×10 ⁻¹⁶	0.032
	250	1.85	3.1×10 ⁻¹³	0.11
	300	5.1	7.5×10 ⁻¹¹	0.295
Dickson 6min	200	2.5×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻¹⁴	1.4×10 ⁻⁶
	250	1.2×10 ⁻⁴	6.7×10 ⁻¹²	2.3×10 ⁻⁵
	300	1.3×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁹	7.8×10 ⁻⁵
Altwicker 4-Sstep	200	4.6×10 ⁻⁶	3.3×10 ⁻²¹	3.7×10 ⁻⁷
	250	4.8×10 ⁻⁵	8.0×10 ⁻¹⁸	1.8×10 ⁻⁸
	300	3.4×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻¹⁵	2.0×10 ⁻⁷

表 2-1 の 3 列(Ds ng/g)はフライアッシュの表面に付着したダイオキシン量を示している。4 列(Dg μg/m³)はガス相に吸収されたダイオキシン量であり、最後の列は焼却炉サンプル採取部における全ダイオキシン量を示している。全ダイオキシン量の濃度は次式で計算できる事が判明した。

$$D_{total}(\text{ng/m}^3) = 0.058 \times D_s(\text{ng/g}) + D_g(\mu\text{g/m}^3) \times 10^3$$

温度はテストからテスト迄の間で計測され、200℃、250℃、300℃で実験は行われた。表 2.1 から分かるように D_g の値は低温と強い脱着作用 (Desorption) により微量である。又 Dickson の式は実際のダイオキシン類の実測値に良くあっている。

Altwicker 等(1989)により、これ等の式の平衡関係 (Equilibrium) と感度 (Sensitivity) について、再検討されたが変更されることは無かった。

2.2.3 生成反応式の検討

前節(2.1.2)で検討した通り、生成反応式はその平衡関係と感度について検討されたが、粒子表面の吸着率 (surface coverage) は $\theta = 0.01$ と仮定して生成反応式が検討された。

此処でこの反応断面積 θ に就いて検討する。

Shaub と Tsang(1985)は $\theta = 0.01$ 、粒子直径は $10 \mu\text{m}$ として検討した。然しこの $10 \mu\text{m}$ の値は実焼却炉の煤塵計測テストで得られる粒子の直径よりも遥かに大きいと考えられる。従って Dickson は表面積を $2.3 \sim 3.6 (\text{m}^2/\text{gram})$ とすることを勧めた。この表面積の平均値は $3.0 (\text{m}^2/\text{gram})$ であり、粒子直径は $0.8 (\mu\text{m})$ に相当する。粒子の表面濃度は実焼却炉のフライアッシュの実測値から $300 \sim 1200 (\text{ng}/\text{gram})$ とした。この表面濃度は相当反応断面積 (surface coverage) 0 オーダー ($0.001 \sim 0.0001$) に相当する。

此処で例をあげて計算により θ を求めると次の通りである。

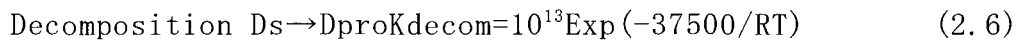
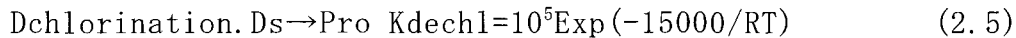
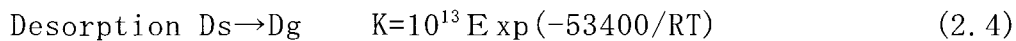
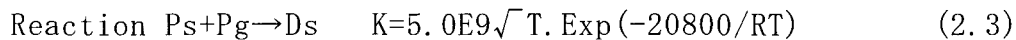
フライアッシュの表面濃度が $1200 (\text{ng}/\text{gram})$ のとき、 θ の値は次の通りである。

$$\begin{aligned} C_s &= 1200 (\text{ng}/\text{gram}) = 1200 / \text{トリクロロフェノールの分子量} \\ &= 1200 / 197.35 = 6.08 (\text{nmol}/\text{gram}) \\ &= 3.66 \times 10^{15} (\text{mol}/\text{cc}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1\text{gr のフライアッシュ} &= 3 \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{gram}) \times 3 \times 10^{14} (\text{site}/\text{cm}^2) \\ &= 9 \times 10^{18} (\text{site}) \end{aligned}$$

$\theta = 3.66 \times 10^{15} / 9.8 \times 10^{18} = 0.0004$ (Dimensionless 無次元とされている)

以上の検討により Altwicker 等は次の式を導いている。



この反応式による結果は図 2-5 に示すように Oswago(1988)Pittsfield(1987)の焼却炉のデータとよく一致している。

他方、Shaub と Tsang のモデルの値はこの結果より低くなっている。この理由から(2-1)式の preexponential である A の値を 8 桁ぐらい大きくする必要がある。このパラメータの変更には推定衝突率 (estimated. impingement rate) を用いる事が合理的である。

通常ガス相の濃度はは 300°C において、 $10^{10} \sim 10^{11}$ (molecules/cc) であり、この衝突率は $10^{17} \sim 10^{18}$ (molecules/cm².sec) である。preexponential A の値を考えて、衝突回数は $10^{15} \sim 10^{16}$ (molecules/cm².sec) であり、この値であれば、アレニウスの運動エネルギー以内にあると思われる。

Desorption、Decomposition、Dechlorination の常数は Dickson の実験結果に合わせるため少し変更する必要がある。この変更を行うために焼却炉のガス分析値を調べて更に温度に関する基本的なデータが必要な事が分かった。例えば、高温においては、分解による放出は期待出来ないし、Dickson によれば 200~400°C ではダイオキシンの脱着

(Desorption) は 20% 減少している。Vogg と Stieglitz は 200~400°C では脱着は無いとしている。この事は更に良く調査する必要がある。また図 2-4 は Dickson の実験によるガス温度とダイオキシン類の生成量の関係であり、Altwicker はこのデータを基本として解析した。

Altwicker のまとめ [7]

- (1) 1987 Dickson により、彼の実験データにより、4段階方式が提案された。
- (2) 反応速度式の常数は実焼却炉のデータを用いてアジャストしている。実焼却炉のデータは常に実験室のデータより遥かに速い。その理由は新しいフライアッシュと反応する事が多く、適当なサイズに接する事が多いからと考えられる。

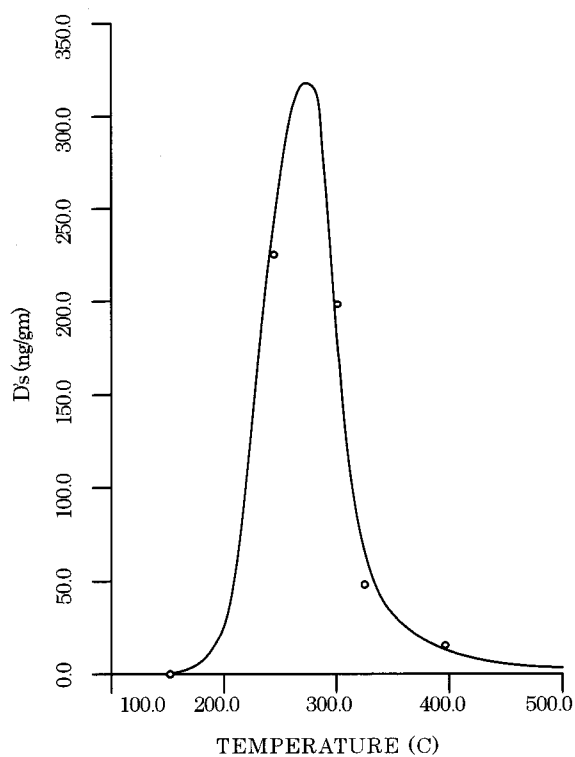
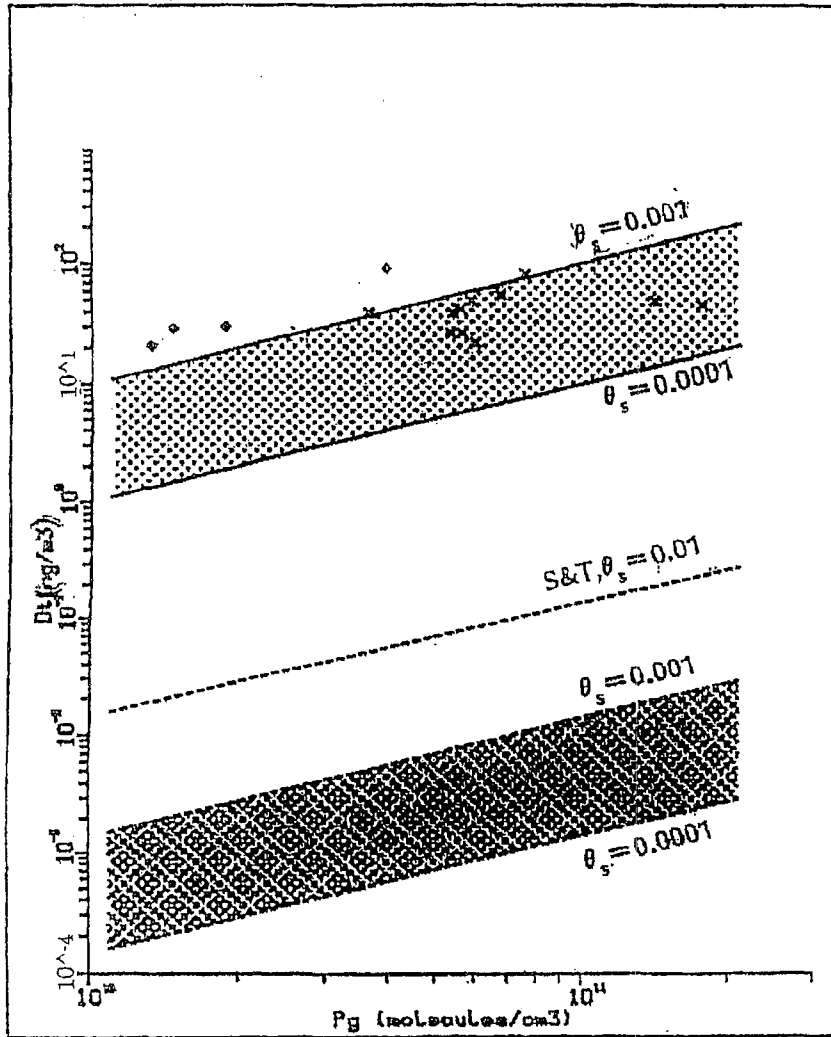


図 2-4 Dickson の実験によるガス温度と
ダイオキシン類生成量



Comparison of Four Step Incinerator Kinetics with Incinerator Data. \square Proposed Model, \boxtimes Shaub and Tsang (8), \times Incinerator (Oswego) (25) Data, \circ Incinerator (Pittsfield) (24) Data. The incinerator results represent the net increase in D_p between the ESP-inlet and the boiler outlet, respectively, and the stack.

図 2-5 4 段階生成速度式と実焼却炉データ

2.2.4 Altwicker の研究論文をベースとしたダイオキシン類の

生成速度の計算式と計算例(適用範囲ガス温度 400°C~200°C)

$$\text{Reaction } P_s + P_g \rightarrow D_s \quad K = 5.09E\sqrt{T} \text{Exp}(-20800/RT) \quad (2.7)$$

$$\text{Desorption } D_s \rightarrow D_g \quad K_{des} = 10^{13} \text{Exp}(-53400/RT) \quad (2.8)$$

$$\text{Dechlorination } D_s \rightarrow \text{Pro} \quad K_{dech1} = 10^5 \text{Exp}(-15000/RT) \quad (2.9)$$

$$\text{Decomposition } D_s \rightarrow D_{pro} \quad K_{deco} = 10^{13} \text{Exp}(-37500/RT) \quad (2.10)$$

上記の係数式を反応速度式に代入すると次式が得られる。

$$d(D_s)/dt = K_r \cdot \theta \cdot (P_g) \quad \text{この計算結果を } (D_s)_1 \text{ で表す} \quad (2.11)$$

$$d(D_g)/dt = d(D_s/dt) = K_{des} \cdot (D_s)_1$$

この計算結果を $(D_s)_2$ で表す (2.12)

$$d(D_s)/dt = K_{dech1} \cdot (D_s)_1 \quad \text{この計算結果を } (D_s)_3 \text{ で表す} \quad (2.13)$$

$$d(D_s)/dt = K_{decom} \cdot (D_s)_1 \quad \text{この計算結果を } (D_s)_4 \text{ で表す} \quad (2.14)$$

従って実際のダイオキシン類の濃度は次式で与えられる。

$$(D_s) = (D_s)_1 - (D_s)_2 - (D_s)_3 - (D_s)_4 \quad (2-15)$$

これ等の計算式を用いて、次頁以降に計算例を記している。

(2.11)式による(Ds)1の計算(Reaction)

$$d(Ds)/dt=Kr \cdot \theta \cdot (Pg) \quad (\text{mg/g})/\text{sec}$$

但し $R=1.987(\text{cal/mol}\cdot\text{k})$ $T=\text{温度(反応)}(\text{k})=200+273=473(\text{k})$

$$\theta=0.0004(\text{surface coverage})(\text{dimensionless})$$

$Ds=Ds(\text{ng-Dix/g-ash}) \times 0.058(\text{g-ash/m}^3)$ の元は (ng-Dix/m^3) で表される。

$$Pg=7.56 \times 10^{10}(\text{mol/cm}^3)/6.22 \times 10^{23}(\text{molecule/mol})$$

$$=1.256 \times 10^{-13}(\text{mol/m}^3)$$

$$=1.256 \times 10^{-13} \times 197.4(\text{g-trichlorophenol/cc})(197.4 \text{ は trichl})$$

$$=2.48 \times 10^{-11}(\text{g-trichlorophenol/cc})$$

$$=(2.48 \times 10^{-2})(\text{ng-trichlorophenol/cc})/0.058(\text{g-ash/m}^3)$$

$$=2.48 \times 10^4(\text{ng-trichlorophenol/m}^3)/0.058(\text{g-ash/m}^3)$$

$$=4.20 \times 10^5(\text{ng-Dix/g-ash})$$

(注、此処では 1-trichlorophenol が 1 PCDD に相当するとしている。
参考文献(27)によると、2,4,5-Trichlorophenol-Sodium-Salt 2 分子で、PCDD を 1 分子生成できると報告されている。)

$$Kr=5.0 \times 10^9 \sqrt{473} \text{Exp}(-20800/1.987 \times 473)=27.177(1/\text{sec})$$

$$d(Ds)/dt=27.177 \times 0.0004 \times 4.20 \times 10^5 \times (0.058)$$

$$=2.6448 \times 10^2(\text{ng/m}^3)(1/\text{sec}) \quad (\text{Ds})1 \text{ と表す}$$

(6)式による(Ds)2の計算(Desorption)

$$(Dg)/dt=d(Ds)/dt=Kdes(Ds)1 \quad \text{この計算結果は(Ds)2と表す}$$

$$\text{但し } Kdes=10^{13} \text{Exp}(-53400/RT)$$

$$=10^{13} \text{Exp}(-53400/1.978 \times 473)$$

$$=0.212 \times 10^{-11}(1/\text{sec})$$

$$d(Dg)/dt=d(Ds)/dt=(0.212 \times 10^{-11}) \times (2.6448 \times 10^2)$$

$$=0.56 \times 10^{-9}(\text{ng/m}^3)(1/\text{sec}) \quad (\text{Ds})2 \text{ と表す}$$

(7)式による(Ds)3の計算 (Dechlorination)

$$d(Ds)/dt = K_{dechl}(Ds)1 \quad \text{結果は(Ds)3と表す}$$

但し

$$\begin{aligned} K_{dechl} &= 10^5 \text{Exp}(-15000/RT) \\ &= 10^5 \text{Exp}(-15000/1.978 \times 473) \\ &= 0.0117 (1/\text{sec}) \end{aligned}$$

$$d(Ds)/dt = 0.117 \times 2.6448 \times 10^2 = 0.0309 \times 10^2 (\text{ng}/\text{m}^3) (1/\text{sec})$$

(Ds)3となる

(8)式による(Ds)4の計算 (Decomposition)

$$d(Ds)/dt = K_{decom}(Ds)1 \quad \text{結果は(Ds)4と表す}$$

但し

$$\begin{aligned} K_{decom} &= 10^{13} \text{Exp}(-37500/RT) \\ &= 10^{13} \text{Exp}(-37500/1.978 \times 473) = 0.472 \times 10^{-4} (1/\text{sec}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d(Ds)/dt &= (0.472 \times 10^{-4}) \times 2.644 \times 10^4 \\ &= 1.248 \times 10^{-2} (\text{ng}/\text{m}^3) (1/\text{sec}) \end{aligned}$$

(Ds)4となる

全生成ダイオキシシン量(Ds)下記の通りである。

$$\begin{aligned} (Ds) &= (Ds)1 - (Ds)2 - (Ds)3 - (Ds)4 \\ &= 2.6488 \times 10^2 - (0.56 \times 10^{-4}) - (0.0309 \times 10^2) \\ &\quad - (1.248 \times 10^{-2}) \\ &= 2.6148 \times 10^2 (\text{ng}/\text{m}^3) (1/\text{sec}) \end{aligned}$$

2.3 Stanmore and Clunies-Ross [9] [10] の研究

2.3.1 研究の要約

ある種のフライアッシュはダイオキシン類を生成しない。例えば石炭燃焼灰はこれに相当する。その理由は前駆体と塩素との反応に於いて触媒作用をする金属がないからだと言われている。銅は特にダイオキシン類の生成及び分子状の塩素の生成にも有効と言われている。又酸素が 2% 以下になるとデノーボ反応ではダイオキシン類の生成速度は減少した。このことは実焼却炉でも同様の傾向が見られるが、熱力学平衡計算では決定する事は出来なかった。PCDD と PCCF との生成比は 0.3 以下である (PCDD/PCDF<0.3)。ダイオキシン類生成における塩素 (Cl_2) の役目は依然として論争中である。無機塩素が存在してもフライアッシュ上にはダイオキシン類は生成しない (Addik1998)。土中に吸収された塩 ($NaCl$) はダイオキシン類を生成している (Takasuga 等 2000)。固相状の有機塩素があればガス状の塩素が無くてもダイオキシン類を多量に生成できる (Gullet1994)。また都市ごみ焼却炉の運転ではドロマイト (Dolomite) 投入してダイオキシン類の生成を塩酸 (HCl) の濃度によりコントロールする事が出来た (Takesita1989)。Milligan と Altwicker (1996) は古典的方法でダイオキシン類の生成を説明に於いて、前駆体の生成反応 (Reaction)、吸着 (Adsorption)、脱着 (Desorption)、の変化の経路では吸着エネルギーと灰の表面能力が重要であるとした。Ray と Altwicker (2000) はデノーボ反応においては、炭素表面にはダイオキシン類は生成しないとしている。灰の外部表面積は吸着 (Adsorption) と生成反応 (Reaction) を慎重に考えるとき、特別の性質を持っていると考えられる (Stanmore, 2002)。

Altwicker (1996) は吸着 (Adsorption)、生成反応 (Reaction)、脱着 (Desorption) を基礎として、前駆体生成のモデルを作成している。活性

サイトとして、1つは短時間(sec)の超活性サイト(Superactive site)であり、他の1つはPCDD/Fを生成する長時間反応サイトである。そのモデルは(1)焼却炉における超活性反応サイトであり、(2)実験室の通常サイトであり、適正な生成速度を求める事が出来て成功している。

2.3.2 PCDD/F(ダイオキシン類)の生成モデルについて

現時点では熱力学と活性化反応(kinetic reaction)を基本とした基礎式作成は不可能である。Shsub と Tsang(1983)はこれ等の方法で反応速度式を決めようとしたが出来なかった。現在用いられている反応速度の式は経験的実積値による修正が行はれている。

生成モデルには不均一モデルと均一モデルの2つがあるが、均一モデルでは生成ダイオキシン量が実焼却炉に較べて極めて小さいといわれている。此処では主として不均一モデルについて述べる。

2.3.3 Stanmore などの不均一モデルについて

Altwickler(1996)により灰1gあたりの活性サイト(activated site)の数は計算されていて、約 2×10^{18} (ヶ/g, ash)であり、これは 10^{-5} (mol/g, ash)に等しい。Gullet(1994)によればPCDD/Fの付着生成量は 10^{-9} (mol/g, ash)であり、活性サイトは飽和していないとされる。

不均一反応におけるダイオキシン類の生成は前駆体によるものか、デノーボ反応によるものか、分からなかったが、Stieglitz(1997)は両方ともsingle ring compoundを通過するが、single ring compoundはPCBの前駆体でないことを発見した。これにより不均一反応はデノーボ反応とされた。ガスと灰の表面の反応は活性化エネルギー(kinetic energy)により活性化したガス分子が灰の表面に衝突して行われるとして、取り扱われている。

$$r_{\text{ads}} = P / (\sqrt{2\pi MRT}) \quad (\text{mol/m}^2\text{sec}) \quad (2.16)$$

但し P=吸着剤(Adsorbent)の部分圧力 M=吸着(Adsorbent)の分子量 R=ガス定数 T=絶対温度

吸着分子の衝突回数を sticking factor α とすると (1) 式は次の通とる。

$$dm_{(p_{\text{odd}}/f)}/dt = (\alpha P) / (\sqrt{2\pi} MRT) \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{sec}) \quad (2.17)$$

(2.17) 式は Stanmore 等が提案した式である。 α の値は実験用焼却炉のデータによった。この Sticking Factor の採用は焼却炉の観察によって提案されたものである。400~225°Cの間では、ダイオキシン類の生成量は炉中に灰が存在する時間に比例すると言っている。ガス流速に比例していると言える。ダイオキシンの生成速度が運動力学論に従うとすれば温度の変化によりもっと急激に変化するはずである。

短時間における生成速度は飛行中のガス分子が活性サイトに衝突し、そこで反応しダイオキシン類を生成していると考ええる。又、デノーボ反応は塩酸(HCl)の濃度に比例している。Gullet(1990)と Wikstrom(1996)は都市ごみ焼却炉において、塩素(Cl)が 0.6~0.8%(HCl220ppm に相当)増加したらダイオキシン類が増加したと報告している。これ以後焼却炉の研究では塩酸(HCl)濃度のみ記録された。

さらに De 反応の条件は次ぎのとおりである。

- 1 ダイオキシン類は球面をした灰の表面で生成される。灰の表面積は $As=3/d$ (m^2/g)、 d は灰の直径(μm)、灰の密度は 2000 (kg/m^3) と仮定している。
- 2 DeNovo 反応にはガス状の塩酸(HCl)が必要である。塩酸が直接作用するか、又は金属塩として作用する。この塩酸の衝突回数によりダイオキシン類の生成量が決まる。
- 3 ダイオキシン類の生成と分解は互いに競争関係にある。
- 4 灰の密度はダイオキシン類の生成量と互いに独立している。
- 5 ある与えられた灰について、反応の場としての密度は灰の種類や大きさに無関係である。
- 6 平均値として、1 モルのダイオキシンを生成するには、6 モルの HCl が必要である。

Stanmore 等のデノーボ反応によるダイオキシン類の生成速度は下記の通りである。[9]

$$dm_{\text{PCDD/F}}/dt = ((0.38 \times 10^9 C_{\text{ash}}) / \rho d_a) [(0.72 \alpha P / \sqrt{T}) - 3.78 \times 10^{13} \text{Exp}(-20000/T) X_p] \quad (\text{ng. pcdd/f}) / (\text{Nm}^3 \cdot \text{sec}) \quad (2.18)$$

但し $P = \text{HCl}$ の部分圧力 (Pa) $T = \text{温度 (K)}$

$X_p = \text{灰表面におけるダイオキシン類濃度 (mol/m}^2\text{)}$

$C_{\text{ash}} = \text{灰の濃度 } 0.6 \text{ (g/m}^3\text{)} \quad \rho = \text{灰の密度 } 2000 \text{ (kg/m}^3\text{)}$

$d_a = \text{灰 } d_{32} \text{ の平均直径 (m)}$

(2.18)式は HCl の入力値を指定する(2.17)式 $0.72 \alpha P / \sqrt{T}$ で表す事が出来る。又熱分解項は X_p の量に比例する $3.78 \times 10^{13} \times \text{Exp}(-20000/T) X_p$ で表すことが出来る。ダイオキシンとフランは炭素から異なる課程を経て生成されるが(2.18)式は集団として計算している事になる。これらの生成反応は飛灰の表面で行われている。 α の値は実焼却炉では 2×10^{-9} である。重油燃焼のデータを整理して α の値は次式であらわされる。

$$\alpha = 13.6 \times 10^{-9} \text{Exp}(0.11 \text{SO}_2) \quad (2.19)$$

SO_2 はガス中の濃度 (ppm)

(2.18)式は流速をベースとしたダイオキシン類の生成式であり、高温度 $400 \sim 225^\circ\text{C}$ に対応できる。また他方で低温における生成反応式が必要である。低温生成反応式は灰の表面の金属触媒作用によるものである。

Stieglitz は DeNovo 反応によるダイオキシン類の生成速度は CO_2 生成速の度に比例するとしている。銅 Cu は DeNovo 反応によるダイオキシン類

生成に効果があると報告した。低温度における CO₂ 生成に対する銅 Cu の触媒効果は McKee、Baker、Soete 等により、活性化エネルギーは 79~94 kJ/mol と報告されている。preexponential factor $A [K=A\exp(-E/RT)$ の $A]$ は計測されていない。なぜなら普通の焼却炉の数時間単位のテストより大幅に短いテスト時間が原因である (Stieglitz)。

Stieglitz 等の報告では、300°C 以上では、CO₂ 濃度と関係なくダイオキシン類の生成速度は一定になった。300°C で 15min 間の生成速度は 15 (ng/g-ash sec) であった。

有機物を生成する反応は炭素の表面において行われるが炭素の表面積は関係はないといわれるが、実際は粒子の表面積は関係する (Stanmore, 2000)。活性化エネルギーは 87kJ/mol であり、粒子の表面積は 0.025 (m²/g) である。DeNovo 反応による生成式は Stieglitz のデータから次式を得る。

$$(dm_{\text{PCDD/F}}/dt) = 0.3 \text{ Exp}(-10500/T) \quad (\text{mol/m}^2\text{sec}) \quad (2.20)$$

流速コントロール域のダイオキシン類生成過程の吸着、生成反応は (2.18) 式で示される。

(2.18) 式の計算には適当な前駆体の物性値と濃度を使用した。吸着速度については少し経験をもっている (Stanmore, 2000)。Rghei と Eicemann は加熱した飛灰の上にガス相の TeCDD を流し、吸収量を計測した。吸収量は 100~300°C で増加し、2.5 分で完了した。固体モデルの場合は Sticking factor は $\alpha = 6 \times 10^{-6}$ であった。Miligan と Altwicker の経験によれば $\alpha = 3 \times 10^{-6}$ である。この値は実焼却炉の $\alpha = 2 \times 10^{-9}$ に比較して 1000 倍の値を示している。又 HCL による DeNovo 反応に比較しても 1000 倍大きい値といえる。活性的サイトは単純な吸着であり、反応を伴う吸着ではないといえる。

○Stanmore の (2, 18) 式によるダイオキシン類生成量の計算例

デノーボ反応によるダイオキシン類の生成量は下記のとおりである。

$$\begin{aligned} (dm_{\text{PCDD/F}})/dt &= (0.38 \times 10^{-9} \times \text{Cash}) / (\rho \cdot d_{32}) [(0.72 \alpha P / \sqrt{T}) \\ &\quad - 3.78 \times 10^{-13} \text{Exp}(-20000/T) X_p] \\ &= [(0.38 \times 10^{-9} \times 0.6) / (2000) (10^{-6})] \\ &\quad \times [(0.72 \times 1.5 \times 10^{-8}) \times 24.6] / \sqrt{473} \\ &\quad - 3.78 \times 10^{13} \text{Exp}(-20000/473) \times 1 \times 10^{-10} \\ &= 134 (\text{ng. pcdd/f/Nm}^3 \text{sec}) \end{aligned}$$

但し $P=24.6$ (Pa)、 $\rho=2000$ (kg/m³)、Cash=0.6
 $X_p=1 \times 10^{-10}$ (mol/m²)、 $d_{32}=1 \times 10^{-6}$ (m) (飛灰の直径 1 μm)
 $T=200+273$ (K)

ガスの急速冷却の場合、クーリングファクタ β 及びダイオキシン類生成抑制率 η を考慮すると下記のとおりとなる。

$$\begin{aligned} \eta &= 0.5 (\text{スプレー水噴射のとき})、\beta = 130 \text{ とすると} \\ [(\eta) dm_{\text{PCDD/F}}/dt] / \beta &= 0.5 \times 134 / 130 = 0.51 \text{ (ng/Nm}^3 \text{) (1/K)} \end{aligned}$$

2.4 各ダイオキシン類生成論の比較検討のまとめ

2.4.1 ダイオキシン類生成量計算結果

計算結果は表 2-2 に記す通りである。

表 2-2 ダイオキシン類生成量計算結果

計算条件	Altwicker	Stanmore
D(Ds)/dt	261 (ng/m ³) (1/s)	
(dm. pcdd/f) dt		134 (ng/m ³) (1/s)
スプレイ水滴 急冷時		0.51 (ng/m ³) (1/k)
問題点	θ 及び P_g の算定 例が少ない。	X_p の算定が明らかでない

2.4.2 各ダイオキシン類生成速度論の比較検討

次頁、表 2-3「ダイオキシン類生成速度論の比較とまとめ」参照のこと

Altwicker と Stanmore の生成速度論の比較は次のとおりである。

表 2-3 ダイオキシン類生成速度論の比較とまとめ

	Altwicker の場合	Stanmore の場合
生成論の基本 的概念	アレニウスの化学反応式 の速度係数を実焼却炉の運転 データにより修正	ラングミュールの吸着論とアレニウ ス式の速度係数の併用
反応の形態	前駆体より DXN 生成	De-Novo による DXN 生成
生成抑制の計算式	4 段階説(生成、脱着、脱塩 分解)	2 段階説(生成、熱分解)
基礎実験	Dickson の実験 フライアッシュ、実験器具を 洗浄し、 ¹³ C ラベル法を用い厳格 に DXN の生成率を計測し、150～ 400℃でダイオキシン類が生成す ることを証明した。	特になし
応用実験	実焼却炉の実測データを解析し、 モデル炉を作成して解析を行っ た。筆者もこのモデル炉を用い て、研究論文を作成した。	実焼却炉により、次の 2 つの 実験を行なった。 ① 排ガス中に SO ₂ を注入し DXN の生成抑制量を調査した。②排ガス ダクトに熱交換器を設置して、ガス 急冷法による DXN の生成抑制率 β を 算出した。
特色	先ず基礎理論の検討、基礎実験を 行い、実焼却炉の運転状況を検討 し、優れた抑制論を提案してい る。	SO ₂ の DXN 生成抑制効果、温度 効果について、実験装置を作成して 実測した。

第3章 排ガスの冷却に関する調査と解析

3.1 スpray水滴の蒸発と伝熱機構の検討

Spray水滴の常温から飽和温度(蒸発開始温度)迄の対流伝熱、蒸発機構、水滴表面からの物質(水分)の拡散等の検討を行い、更に、最適な伝熱、蒸発計算法、排ガス急冷時間計算法等の検討を行う。

○概要 高温排ガス中にSpray水ノズルによって噴射された水滴はガスからの対流伝熱と水滴からの水分の拡散のバランスにより水滴は飽和温度(水滴の周囲の部分圧力に相当する温度)に達し、その後は定常的な蒸発を行う事になり、同時にガス温度も降下する。このガス温度降下速度によって、ガス中のダイオキシンの抑制されると考えられる。Altwickerなどの研究〔7〕によるとダイオキシン類の生成時間は $t \ll 0.1 \text{sec}$ とはれている。

○排ガス中のSpray水の挙動

此処で検討する焼却炉ガスダクトの排ガス速度は $5 \sim 6 \text{ (m/s)}$ であり、Spray水噴出速度は 30 (m/s) であり、ガスとの相対速度は 25 (m/s) となる。水滴直径は約 $100 \text{ (}\mu\text{m)}$ である。水滴はガス分子を追い越して進んでいる事になる。ガス分子自身は熱運動しているので、分子近傍の短い距離では高速度で動いていると言われている。その運動エネルギーは温度として表れていることになる。

以上のことから Nu 数はガスと水滴の相対速度を用い、水滴の直径に対して求める事になる。ここでは水滴直径は $100 \text{ (}\mu\text{m)}$ について検討しているので $\text{Nu}=2$ としているが、この値は実測値ではないし実測は今のところ困難である。将来の研究事項であるといえる。

○対流伝熱と水分の拡散

水滴の昇温を考える時、先ず水滴面への伝熱は対流伝熱が主であり、放射伝熱はガス温度が $400 \sim 300^\circ\text{C}$ と低いので、考慮する必要は無いと考えている。対流伝熱により水滴が加熱されると同時に、水滴表面から水分子の拡散が起こると共に熱エネルギー放散も起こる事になる。更に水滴の加熱が進むと、水滴外表面の部分圧力と等しい飽和圧力となり、その飽和温度となる。実計算に於いて、水滴外表面の部分圧力を計算することは困難であるから、飽和温度

は100°Cと仮定し、それ以後は定常状態の蒸発が続くとして解析している。又水滴直径が1(μm)以下となると、蒸発速度が極めて遅くなる。従って、スプレイ水滴はダクト出口においても、水分(蒸気ではない)として存在している事になり、ガス分子約 $10^{-10}(\text{m})$ の1万倍位の直径をもつ水滴が煙突から排出される事になると思はれる。

○水滴中の温度分布

水滴表面が飽和温度に達しても中心部は飽和温度にならない。(実際の伝熱速度は有限であるから)然し此处では水滴の温度は常に一定に保たれるとして計算している。

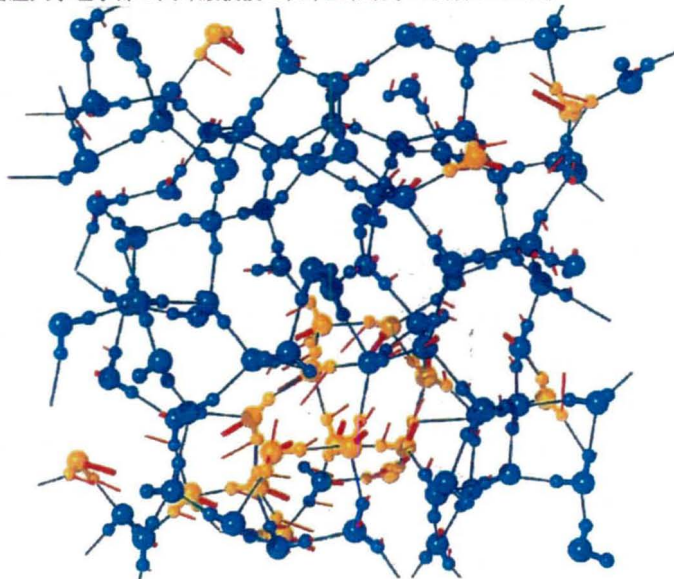
以上の検討事項に基づき、本研究は行っている。

○スプレイ水滴(50 μm)の構造の場合について以下水分子の構造、個数など検討した。水分子の構造はH-O-Hであらはされる。その長さは、 $(1.76 \times 10^{-8}) \times 3 = 5.28 \times 10^{-8}(\text{cm})$ である。水滴50(μm)の中の水分子の個数を概算すると次の通りである。 $(50 \times 10^{-6}) / 5.28 \times 10^{-10} = 9.4 \times 10^4$ (H₂O/1辺)

従ってこの水分子群が直径部に於いて1列に並んでいるとして、一辺が50(μm)の立方体の中には $(9.4 \times 10^4)^3 = 830 \times 10^{12}$ (ヶ)となる。球体の場合は 430×10^{12} (ヶ)なる。この水分子の配列は次の通である。[13]

〈口絵：理論計算で求められた20°C液体中の水分子の動き〉(第14章参照)

赤棒は約2 psの間に起こった各原子の変位の大きさと方向を示す。数十個の水分子が水素結合(直線)で結ばれた集団となって動いている様子が見られる。(名古屋大学理学部の大峰巖教授と松本正和助手の計算による。)



○ガスダクト中のスプレイ水滴、フライアッシュ、ガス分子の個数概算

50(μm)のスプレイ水滴の粒子数 N1

1 水滴の重さ

$$[(4/3) \pi (25 \times 10^{-6})^3] \times 960 = 6.283 \times 10^{-11} \text{ (kg/ヶ)}$$

スプレイ水滴の個数

$$N1 = 5666 \text{ (kg/h)} / 6.282 \times 10^{-11} \text{ (ヶ)} / \text{h} = 2.5402 \times 10^{10} \text{ (ヶ/s)}$$
$$2500 \text{ (万個/s)}$$

10(μm)のフライアッシュの個数 N2

Altwickler によれば 0.058 (g. ash/Nm³) である。又都市ごみ焼却炉

150(T/day)のガス量は 34500 (Nm³/h) であるから、灰の量は

$$0.058 \times 34500 = 2001 \text{ (g/h)} \text{ となる。}$$

1 個の灰の重さは、 $(4/3) \pi (5 \times 10^{-6})^3 \times 2000 = 1 \times 10^{-12} \text{ (g/ヶ)}$

フライアッシュの個数 N2 は

$$N2 = 2001 \text{ (g. ash)} / 1 \times 10^{-12} = 2001 \times 10^{12} \text{ (ヶ/h)}$$
$$= 5.55 \times 10^{12} \text{ (ヶ/s)}$$
$$= 5.55 \text{ (兆ヶ/s)}$$

ガス分子の個数 N3

0°C、1 (kg/cm²)、22.4 (l) の理想気体の分子数 $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ (ヶ)}$

ダクトの体積 = $3.3 \times 1.2 \times 5 = 19.8 \text{ (m}^3/\text{sec)} = 19800 \text{ (l/sec)}$

ガスの分子個数 = $(19800/22.4) \times 6.022 \times 10^{23}$

$$= 5323 \times 10^{23} \text{ (ヶ/sec)}$$

$$= 53230 \times (\text{兆}) \times (\text{兆}) \text{ (ヶ/sec)} \text{ (天文学的数量である)}$$

○スプレイ水噴射(50-100 μm)により焼却炉排ガスと其のガス中に含まれる 1~10 μm のフライアッシュ上の有機物分子と塩酸塩酸分子の反応により生成するダイオキシン類の生成抑制が行われている世界は、分子の大きさと数から推定すれば、別世界である事が理解されると考えている。

3.2 水滴の蒸発温度、冷却速度の計算法

3.2.1 小林 [14] の計算法

直径 d_0 初期温度 θ_0 の水滴が温度 θ_g の高温の気体中に入って加熱され、表面温度が或る定常の温度 θ_w になるまでの期間が、加熱期間とみなされる。この間の蒸発による直径の減少は小さいので、それを無視して考えれば固体の加熱と同様になる。平衡状態に達して蒸発しつつある液面の表面温度 θ_w は、乾湿球湿度計に相当するものであるが、次のようにもとめられる。即ち、外部から dt 時間に伝達される熱量 dQ が全部蒸発に使われるとし、 dt 時間に蒸発量を $d\Omega$ とすれば

$$dQ = \alpha (\theta_g - \theta_w) \pi d_0^2 dt \quad (3.1)$$

$$d\Omega = h (C_{aw} - C_{ag}) \pi d_0^2 dt \quad (3.2)$$

$$dQ = L d\Omega$$

$$\therefore (\alpha/h) (\theta_g - \theta_w) / L = C_{aw} - C_{ag} \quad (3.3)$$

となる。但し、 α : 熱伝達率、 C_a : 水滴の蒸気の濃度、 L : 蒸発潜熱、 h : 物質移動係数、添え字 w 、 g はそれぞれ液面及び遠方の気体を示す。

この場合、伝熱と物質移動の間に相似則がほぼ成立すると考えてよいからヌッセルト数 $N_u = \alpha d_0 / \lambda_g = h d_0 / D = Sh =$ シャーウツド数とすれ(3.3)式は

$$(\theta_g - \theta_w) / L = (C_{aw} - C_{ag}) D / \lambda_g \quad (3.4)$$

となる。但し、 λ_g : 気体の熱伝導率、 D : 水滴蒸気の拡散係数である。

液面に於いて飽和蒸気になっているものとすれば、液面に於ける水滴蒸気濃度 C_{aw} は表面温度 θ_w の関数である。従って、 C_{aw} と温度の関係がわかっているならば、式(3.4)から表面温度 θ_w (飽和温度) が求められる。

水滴は非常に小さいので、簡単のため一様に加熱されると考えると水滴の温度が θ_0 から θ_w まで昇温するに要する熱量 Q_1 は水の密度を ρ_1 、比熱 C_{p1} とすれば $Q_1 = (\pi d_0^3 / 6) \rho_1 C_{p1} (\theta_w - \theta_0)$ である。表面温度は θ_0 から θ_w まで変化するが、簡単のため、 $(\theta_0 + \theta_w) / 2$ を取ると、外部から伝わる熱量は t_1 時間に

$$\alpha (\theta_g - (\theta_0 + \theta_w) / 2) \pi d_0^2 t_1$$

である。

これを Q_1 と等しいとおくと、加熱時間 t_1 は次式で与えられる。

$$t_1 = \frac{d_0 \rho_l C_{pl} (\theta_w - \theta_0)}{3\alpha (2\theta_g - \theta_w - \theta_0)} \quad (3.5)$$

更にこの場合、 d_0 は非常に小さいので、 $N_u = \alpha d_0 / \lambda_g = 2$ としてよいから
(3.5)式は

$$t_1 = \frac{d_0^2 \rho_l C_{pl} (\theta_w - \theta_0)}{6\lambda_g (2\theta_g - \theta_w - \theta_0)} \quad (3.6)$$

水滴粒の蒸発時間

この期間は水滴は θ_w が一様になり、外部から伝わる熱量は全部蒸発に使はれるとして dt 時間に d (d) だけ減少するとすれば

$$dQ = \alpha (\theta_g - \theta_w) \pi d^2 dt = -L \rho_l \pi d^2 [d(d/2)]$$

故に $d(d)/dt = -2\alpha(\theta_g - \theta_w)/L\rho_l$

となる。前述のように $\alpha d/\lambda_g$ であるから

$$d(d(d)/dt) = -4\lambda_g(\theta_g - \theta_w)/L\rho_l$$

故に $d(d^2)/dt = -[8\lambda_g(\theta_g - \theta_w)/L\rho_l] = C_e$ (3.7)

となる。直径の二乗を時間で微分したものは、一定の常数となる法則が得られる。(3.7)式の括弧 $[\]$ 内は蒸発定数と呼ばれる。

3.2.2 甲藤 [15] の計算法

甲藤は小林より更に詳細に水滴表面の物質移動について検討している。

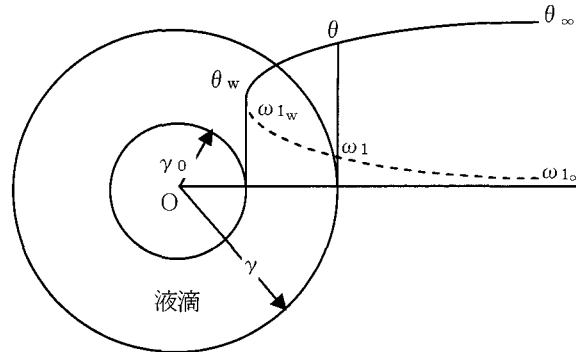


図 3.1 液滴まわりの温度, 濃度分布

上図に於いて、半径 r_0 の球面よりの単位時間の蒸発量を W とする。液滴を囲む任意半径 r の球面を考えると、この球面を単位時間に流出する正味質量は明らかに W である。今これを対流によるもの、及びそれに相対的な拡散によるものに、分離して書けば

$$W = w_1 W - 4\pi r^2 \rho D (dw_1/dr)$$

此処に、 w_1 は蒸気の質量濃度、そして右辺第一項は質量流量 W の混合気流によって運ばれる蒸気量、第二項は混合気流に相対的な拡散によって移動する蒸気量である。

上式を整理して

$$4\pi r^2 \rho D (dw_1/dr) = -W(1-w_1) \quad (3.8)$$

次に上記の球面を外部から内部へ単位時間に流入する正味エネルギーは、液体の蒸発潜熱が L のとき明らかに WL である。今これを混合気の熱伝導及び質量移動に伴う保有エネルギーの輸送に分解すれば

$$WL = 4\pi r^2 \lambda (d\theta/dr) - Wc_{p1}(\theta - \theta_w)$$

右辺第一項は熱伝導 (λ は混合気の熱伝導率) による流入熱量、第二項は球面を流出する蒸気 W (今空気は静止とする) が持ち出すエンタルピ (液滴温度 θ_w を基準に測る) であって c_{p1} は蒸気の定圧比熱 (厳密には温度 $\theta \sim \theta_w$ 間の平均比熱) である。上式を整理して

$$4\pi r^2 \lambda (d\theta/dr) = W [L + C_{p1}(\theta - \theta_w)] \quad (3.9)$$

液滴温度 θ_w 及び単位時間の蒸発量 W

(3.8)式を(3.9)式で割れば

$$(\rho D/\lambda) [dw_1/(1-w)] = -d\theta / [L + C_{p1}(\theta - \theta_w)]$$

此処で D, C_{p1} は温度の関数、 ρ, λ は温度及び蒸気濃度の関数である。

この式で夫々適当な平均値を使い一定と考えれば、この式は容易に積分される。そして液滴表面で $\theta = \theta_w, w_1 = w_1, w$ 、遠方で $\theta = \theta_\infty$ とすれば

$$[(1-w_{1,\infty})/(1-w_1, w)]^{1/Le'} = 1 + [C_{p1}(\theta_\infty - \theta_w)] / L \quad (3.10)$$

ここで $Le' = D/(\lambda C_{p1} \rho)$ で定義されるルイス数である。液滴表面の蒸気濃度 w_1, w は液滴温度 θ_w に相当する飽和蒸気圧によって一義的に決まる。

然しながら、(3.10)式で具体的に液滴温度 θ_w を具体的に求めることは困難であるから、此処では日本機械学会、伝熱工学資料第4版に記載されている方法を用いる。

[22]

計算の詳細は 5.3.(2)に記している。水滴周囲の飽和温度は 80°C である。又(3.9)式を積分し、 $r=r_0$ で $\theta = \theta_w, r=\infty$ で $\theta = \theta_\infty$ の条件より

$$W = (4\pi r_0 \lambda / C_{p1}) \ln [1 + C_{p1}(\theta_\infty - \theta_w) / L] \quad (3.11)$$

蒸発速度

実際の液滴では半径 r_0 が減少する。実験の結果によると液滴直系の乗の減少速度は次式の通りである。

$$X = -d(2r_0)^2 / dt \quad (3.12)$$

は液滴挿入後の短時間(液滴がほぼ平衡温度 θ_w に達するまで)を除き一定で、蒸発定数と名付けられている。この定義により蒸発定数 X と単位時間の蒸発量 W の間に次の関係が導かれる。

$$X = 2W / \pi \cdot r_0 \cdot \rho_1 \quad (3.13)$$

此処に ρ_1 は液体の密度である。

そして蒸発により液体が蒸気になるとき、一般に比容積が大きくなる。従って蒸発しつつある液体に対し、各瞬間ごとに前記の定常状態が成立する。

(準定常状態)と近似する事が出来る。故に(3.12)式を(3.14)式に代入して

$$X=(8\lambda/Cp_1 \cdot \rho_1) \ln [1+Cp_1(\theta_\infty-\theta_w)/L] \quad (3.14)$$

またある瞬間の液滴半径を r_0 とし、蒸発が終わるまでの時間を t_0 とすれば(3.13)、(3.15)式より容易に次の無次元関係が得られる。

$$(\kappa' t_0/r_0^2)=4\kappa'/X=1/2 \ln [1+Cp_1(\theta_\infty-\theta_w)/L] \quad (3.15)$$

但し、 $\kappa'=\lambda/(Cp_1 \cdot \rho_1)$ で定義される一種の温度伝導率であり、 λ は混合気の熱伝導率、 Cp_1 は蒸気の定圧比熱、 ρ_1 は液体密度である。なお空気温度 θ_∞ が低く液面温度 θ_w との差が小さいときは $Cp_1(\theta_\infty-\theta_w)/L \ll 1$ となる。このとき(3.16)式は次のように近似できる。

$$(\kappa' t_0/r_0^2)=1/[2Cp_1(\theta_\infty-\theta_w)/L] \quad (3.16)$$

この関係は、混合気熱伝導のみを考え、移動蒸気によるエンタルピ輸送を無視した場合に得られる結果と同じである。

3.2.3 水谷[11]の計算法

水滴の加熱蒸発計算式の誘導

時刻 $t=0$ に於いて高温度の雰囲気に入れられた水滴は暫くの間殆ど蒸発せず周囲から熱を受けて昇温する。この時期対して(1)蒸発は全く起こらない。(2)放射は無視できる。(3)水滴の内部温度は一定である。(4)水滴の密度 ρ_1 は一定に保たれると仮定すると、ヒートバランスから次式が得られる。

$$\alpha \pi d^2(t_g-t_0)=(\pi/6) d^3 \rho_1 Cp_1 (dT_1/dt) \quad (3.17)$$

但し、 α =熱伝達率、 Cp_1 =水滴の比熱、 t_g =周囲の温度、 t_0 =水滴温度

d =水滴直径

ヌッセルト数 $Nu=\alpha d/\lambda$ 導入して式を書き換えると

$$(dT_1/dt)-(6\lambda gNu/Cp_1 \cdot \rho_1 \cdot d^2)(T_g-T_1)=0 \quad (3.18)$$

λg =水滴周囲の温度境界層の平均熱伝導率

$$Nu=2(1+0.276Pr^{0.333} Re^{0.5}) \quad (3.19)$$

但し、 Pr =ガスのプラントル数 Re =水滴径 d を基準とするレイノズル数

T_g =ガス温度を一定とすると、 C_{p1} 、 λ_g 、 Nu の平均値を $C_{p1, mean}$ 、 $\lambda_{g, mean}$ 、 $Nu, mean$ とすると(3.18)式は次の通となる。

$$T_1 = T_g - (T_g - T_{10}) \text{Exp} \left[- \left(6 \lambda_{g, mean} \cdot Nu_{mean} \cdot t / C_{p1, mean} \cdot \rho_1 \cdot d^2 \right) t \right] \quad (3.20)$$

定常蒸発の開始

水滴の温度が 100°C になると蒸発を開始する。この場合次式が成立する。

$$d(d^2)/dt = - C_e \quad (3.21)$$

$$\therefore d^2 = d_0^2 - C_e (t - \tau) \quad (3.22)$$

d_0 : $t=0$ のときの直径

蒸発速度定数 C_e は理論的に次ぎの Longwell の式で与えられる。

$$C_e = (4 \lambda_g Nu / C_{p v} \rho_1) \ln \left[\frac{[1 + \lambda_s C_{p v} (T_g - T_1)]}{\lambda_g \cdot L} \right] \quad (3.23)$$

但し $C_{p v}$: 水滴の蒸気の平均比熱

λ_g : 水滴の温度境界層の平均熱伝導率

λ_s : 水滴表面のガスの熱伝導率

L : 水滴の蒸発熱

T_1 : 水滴温度 (ケルビン K)

τ : 時間遅れ 0 (sec)

これ等の計算式を用いて 400°C のガス温度が 100°C になるまでの時間を推定できる。

3.3 スpray水滴噴射による高温ガス冷却速度の検討

3.3.1 計算式と計算の手順

○高温ガス中にスプレイ水滴を噴射して、ガスを急冷する方法を理論的に解明した論文に水谷、小林及び甲藤がある。これらは水滴(油滴)が高温ガス中で熱伝達により加熱され、まず蒸発可能な飽和温度まで上昇するに必要な時間を求めている。(甲藤はこの飽和温度に達する時間については述べていない)次に蒸発が開始後は、蒸発量は一定の蒸発速度定数(C_e または χ)に比例し、またその水滴直径の減少の二乗に比例して減少すると言う事実を用いて、数式化し、この数式が水に対しても成立することを証明している。

これらの蒸発速度定数を高温ガス中のスプレイ水滴の蒸発について、検討し求め、蒸発が完了するまでの時間を計算した。

○手計算の手順

最初に水滴が飽和温度に達した時点のガス温度を計算し、所要時間も求める。

次にスプレイ水量が 50%蒸発する時点のガス温度、とスプレイ水滴直径をもと蒸発速度定数を求めて、所要時間を計算する。最後に 99.9%蒸発する時点のガス温度とスプレイ水直径を求め、蒸発速度定数をもとめて、所要時間を計算する。これらの和がスプレイ水滴による冷却速度を与えることになる。実際の計算は物性値が充分にないので困難が生ずることになる。又ガス温度の算出は、熱量、比熱、温度の3要素で温度を算出する必要があるので Try and Error を繰り返して近似的にもめることになる、大変な作業を行う必要がある。

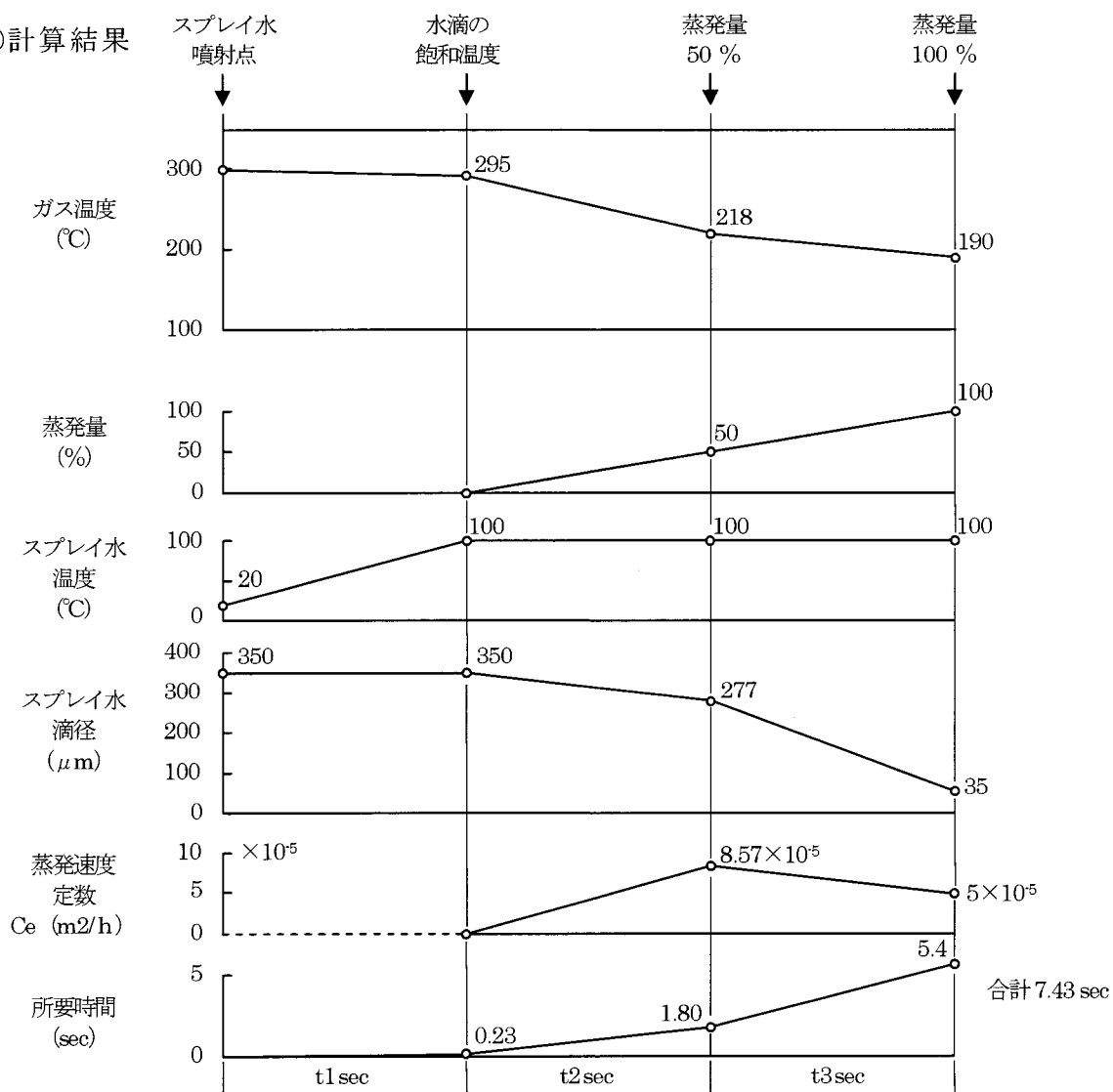
これらの検討結果をまとめて、次頁以下に記す。

[1] 水谷の式 蒸発速度定数、蒸発時間、ガス温度等

① 計算条件のまとめ

- ① 減温塔入り口ガス温度 300℃
- ② 減温塔出口ガス温度 190℃
- ③ 燃焼ガス量 49611 kg/h (40008 Nm³/h)
- ④ スpray水温度 20℃
- ⑤ スpray水量 2254kg/h
- ⑥ スpray水滴直径 350(μm)
- ⑦ スprayノズル配置 減温塔の中心に1本

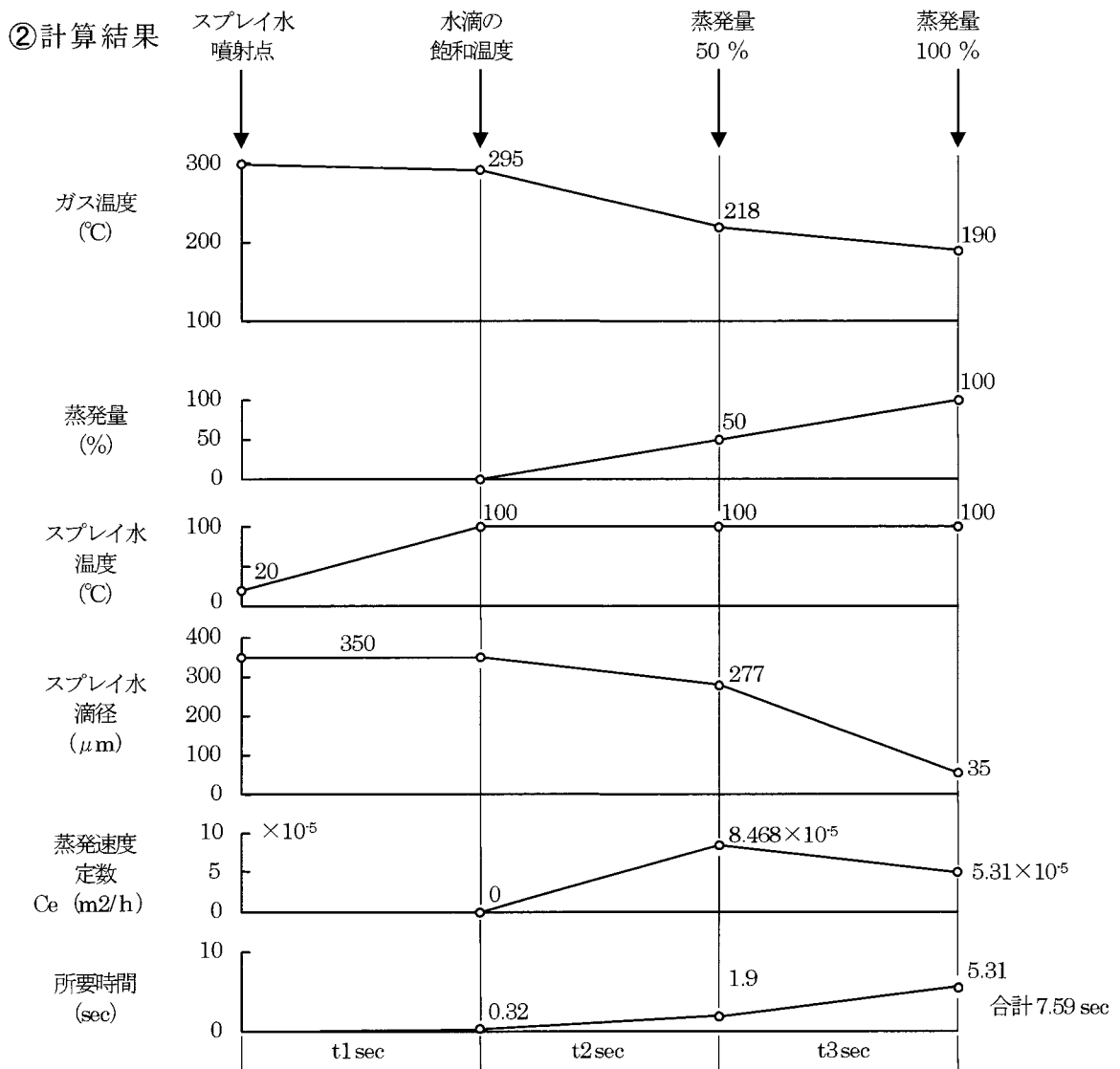
② 計算結果



[2] 小林の式 蒸発速度定数、蒸発時間、ガス温度等

① 計算条件のまとめ

- ㊸ 減温塔入り口ガス温度 300℃
- ㊹ 減温塔出口ガス温度 190℃
- ㊺ 燃焼ガス量 49611kg/h (40008Nm³/h)
- ㊻ スpray水温度 20℃
- ㊼ スpray水量 2254 kg/h
- ㊽ スpray水滴直径 350 μm
- ㊾ スpray水ノズルの配置 減温塔の中心に1本

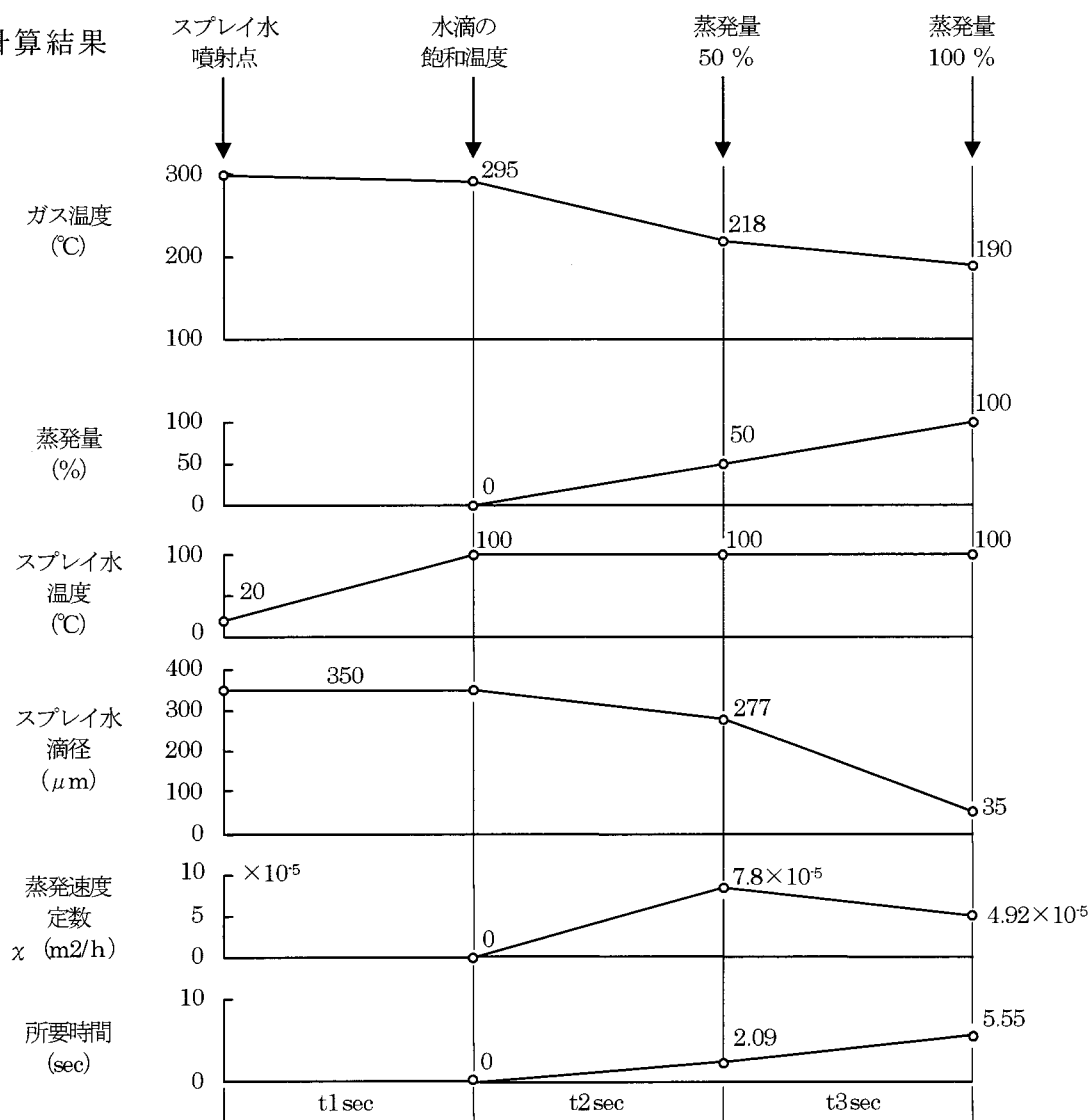


[3] 甲藤の式 蒸発速度定数、蒸発時間、ガス温度等

① 計算条件のまとめ

- ㉑ 減温塔入り口のガス温度 300℃
- ㉒ 減温塔出口のガス温度 190℃
- ㉓ 燃焼ガス量 49611kg/h (40008Nm³/h)
- ㉔ スpray水温度 20℃
- ㉕ Spray水量 2254 kg/h
- ㉖ Spray水滴直径 350 μm
- ㉗ Spray水ノズルの配置 減温塔の中心に1本

② 計算結果



3.3.2.各式の蒸発速度定数の比較検討とまとめ

○前述の通り、最初の計算条件である、全ガス量、最初と最後のガス温度、全ス水量、最初のスプレイ水滴径、は同じとして、スプレイ水が飽和温度になる点、蒸発量が 50%、100%になる点について、計算した結果排ガス温度、スプレイ水滴径、などは 3 者とも皆同じであり、異なるのは、蒸発速度定数、所要時間のみである。

○所要時間($t_1+t_2+t_3$)は水谷の式では、7.43sec, 小林の式で 7.59sec であり、甲藤の式では t_1 (検討されていない)を除き(t_2+t_3) 7.64sec である。

○蒸発速度定数(C_e 又は χ)の値は水谷の式では C_e は $8.87 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ (m^2/h) 小林の式では C_e は $8.46 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-5}$ (m^2/h) であり、甲藤の式では χ は $7.8 \times 10^{-5} \sim 4.9 \times 10^{-5}$ (m^2/h) である。水谷の C_e が最も大きく、冷却時間も短い。

○所要時間を検討すると、水谷と小林の差は 2%であり、水谷のほうが小さいが僅少といえる。水谷の理論式は, Longwell [17] が熱力学の理論を応用して誘導した蒸発速度定数 C_e を使用しているのも、ここでは水谷計算式で計算した。また後述のシミュレーションも水谷の計算式を使用している。

3.4 Joule Thomson 理論および断熱膨張による排ガス冷却

3.4.1 まえがき

都市ごみ焼却炉排ガス中のダイオキシン類再合成抑制に応用するため、Joule-Thomson 膨張および可逆断熱膨張によるガス(空気)温度の降下について検討し、詳細な計算を行うと共に熱力学上の計算法の確立を目的とした解析を実施し解析的解法を確立した。

主要記号

Joule-Thomson 係数 μ (k/atm)	ガス(空気)圧力 P (MPa)
温度 T (K)	ガス(空気)比容積 v (kg/m ³)
van der Waals 式の定数 a (m ⁴ /Kg)	van der Waals 式の定数 b (m ⁴ /kg)
ガス(空気)比熱 c_p (kJ/kgK)	ガス(空気)エンタルピー h (J/kg)
ガス(空気)流速 w (m/s)	ガス(空気)定数 R (kJ/kgK)

3.4.2 Joule-Thomson 膨張効果を応用したガス(空気)の冷却について [16] 気体の定常流れにおける絞り流れの場合、絞りが起こる前の点 1 のエンタルピー h_1 、流速 w_1 と絞りが起こった点 2 のエンタルピー h_2 、流速 w_2 との間に次式が成立する。

$$h_1 + w_1^2 = h_2 + w_2^2 \quad (3.24)$$

速度 w_1 及び w_2 が 40m/sec 以下であればそのエンタルピーは 0.799kJ/kg と微小であるから省略してよいと考えると、(3-24)式は次のように書かれる。

$$h_1 = h_2 \quad (3.25)$$

一般にこの式は定常流の絞りに対して成り立つ Joule-Thomson 係数は下記の(3)式で表すことができる。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{T^2}{c_p} \left[\frac{\partial (P/T)}{\partial T} \right]_p \quad (3.26)$$

この μ は次の(3-27)式が成立するとき(3-26)式により 0 となる。

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v/T \quad (3.27)$$

理想気体は $Pv=RT$ で表はされ(3.27)式が成立するので、 $\mu=0$ となり J-T 効果は 0 となる。この温度を逆転温度(inversion temperature)と言う。この逆転温度は圧力により若干変化するが、空気に対しては 487°C であり、

水素に対しては -72°C である。この逆点温度以下では絞りによって、逆に温度が上がる。気体の絞りが起こる前後の状態を p_1 、 v_1 及び p_2 、 v_2 とすると気体圧力 p_1 から p_2 までにする外部仕事は $p_2 v_2 - p_1 v_1$ であり 0 とはならず不可逆となる。

3.4.3 Joule-Thomson 効果と逆転温度

前述の通り Joule-Thomson 係数 μ は(3-26)式により 次の通りかけられる。

$$\mu = \left\{ \frac{\partial T}{\partial P} \right\}_h = \frac{1}{c_p} \left\{ T \left\{ \frac{\partial v}{\partial T} \right\}_p - v \right\}$$

van der Waals の式を用いた場合、van der Waals の式を

$T = \frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)$ と書きなおして $(\partial T / \partial v)_p$ を求めると

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{(\partial T / \partial v)_p} = \frac{1}{T} \frac{RT}{P - a/v^2 + 2ab/v^3}$$

この式を(3.26)式に代入して μ の値を得る。

$$\mu c_p = \frac{RT}{P - a/v^2 + 2ab/v^3} - v \quad (3.28)$$

理論的には(3.26)式を用いて、van der Waals の状態式の定数 a 、 b は臨界温度の関数であり μ 値は比容積 v が別途計算できれば算出できる。

実際には Joule-Thomson 係数 μ は実測値が用いられる。空気の場合は $\mu = 0.26 \text{K/atm} = 2.56 \text{(K/MPa)}$ である [18]。逆転温度 T は(3.28)式の $\mu = 0$ とおけば求める事が出来る。

$$T = (1/R)(Pv - a/v + 2ab/v^2) \quad (3.29)$$

3.4.4 van der Waals の式とノズル入り口空気比容積 v_1 (m^3/kg) の計算

van der Waals の式を用いて、ノズル入口の条件、圧力 $P_1 = 0.147 \text{(MPa)}$ 、温度 $T_1 = 200 + 273 \text{(K)}$ の場合の空気比容積 $v_1 (\text{m}^3/\text{kg})$ は次式(3.30)でもとめる事が出来る。

$$v_1^3 - v_1^2 \left[\frac{RT_1}{P_1} + b \right] + \frac{av_1}{P_1} - \frac{ab}{P_1} = 0 \quad (3.30)$$

此処、 $R=0.2858$ (kJ/kgK)、 $a=3KP_k^3=11.75$ (m⁴/kg)、 $b=v_k/3=1.06 \times 10^{-3}$ (m³/kg)とし、 $v_1=0.920$ (m³/kg)を得る。

3.4.5 Joule-Thomson 効果によるノズル出口温度 T_2 の求め方 van der Waals 状態式の場合

表 3.1 ノズル入口、出口の条件

P_1 入口圧力 0.147MPa	P_2 出口圧力 0.107MPa
T_1 入口温度 473K	T_2 (計算で求める値)
v_1 入口比容積 (m ³ /kg) (計算で求める値)	v_2 (計算で求める値)

van der Waals 状態式において、ノズル入口の圧力 P_1 (MPa) 温度 T_1 (K)、比容積 v_1 (m³/kg) とすれば (3.31) 式が成立する。

$$(P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b) = RT_1 v_1^2 \quad (3.31)$$

ノズル出口についても、圧力 P_2 温度 T_2 比容積 v_2 とすれば (3.32) 式が成立する。

$$(P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b) = RT_2 v_2^2 \quad (3.32)$$

ガス定数 R は定数であるから、 R について (3-31)、(3-32) は等しいと置き T_2 を求めることができる。

$$T_2 = T_1 \left[\frac{v_1^2 (P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b)}{v_2^2 (P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b)} \right] \quad (3.33)$$

また、Joule-Thomson 係数 μ は (3.34) 式で与えられる。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) = \frac{1}{c_p} \left[\frac{RT_2}{P_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3}} - v_2 \right] \quad (3.34)$$

(3.34) 式から T_2 は次のごとく求められる。

$$T_2 = \frac{1}{R} (c_p \mu + v_2) \left(P_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3} \right) \quad (3.35)$$

(3.33) と (3.35) 式は T_2 に関しては等しいから (3.36) 式を得る。

$$\frac{1}{R}(c_p\mu + v_2) \left(p_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3} \right) = T_1 \left(\frac{v_1^2(P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b)}{v_2^2(P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b)} \right) \quad (3.36)$$

この(3.36)式から v_2 (m^3/kg)を求めることが出来る。

先に求めた v_2 値を(3.33)式又は(3.35)式に代入して、ノズル出口のガス温度 T_2 を求める事が出来る。求めた $T_2=188(\text{K})$ (-85°C)である。

この $T_2=-85^\circ\text{C}$ は Joule-Thomson 係数 $\mu=0.26(\text{K}/\text{atm})$ [18] を適用しているが、これは $280(\text{K})$ ($+7^\circ\text{C}$)における実測値であり、 473K (200°C)に対する値ではない。

3.4.5 van der Waals の状態式によるガス(空気)温度 T_2 の計算結果

(a) 計算の条件 ノズル入口条件として空気温度は、最初に T_1 , 空気圧力 $P_1=0.147\text{MPa}$, $P_2=0.103\text{MPa}$ を与える。

(b) 出口空気温度 T_2 の計算

ノズル入口空気比容積 $v_1(\text{m}^3/\text{kg})$ は van der Waals 状態式 (3-29)式で求め、ノズル出口空気比容 $v_2(\text{m}^3/\text{kg})$ は(3.35)式で求める。更に v_2 値を(3-33)又は(3-35)式に代入して、ノズル出口の空気温度 T_2 (K) を求める。

Joule-Thomson 係数は実測値 $\mu=0.26\text{K}/\text{atm}=2.56(\text{K}/\text{MPa})$ at $280(\text{K})$ を用いた。計算結果は表 3-2 に示す。

表 3-2 Joule-Thomson 効果による空気温度の計算

入口空気温度 T_1	K	473	573	673
入口空気比容積 v_1	m^3/kg	0.920	1.114	1.308
出口空気比容積 v_2	m^3/kg	0.523	0.535	0.596
比熱 C_p	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	1.025	1.047	1.071
出口空気温度 T_2	K	188	194	215

以上で Joule-Thomson 効果に関する van der Waals 状態式を用いて、ノズル出口空気温度 T_2 の計算値を求める事が出来た。然し乍ら、van der Waals の状態式によるノズル出口温度は 0°C 以下となったので詳細な再検討を行ったが、同様な結果となった。然し、更に研究を進

めればガス冷却によるごみ焼却炉のダイオキシン類生成抑制を行う事が出来ると予想している。

3.5 可逆断熱膨張によるガス(空気)温度降下の検討

3.5.1 可逆断熱膨張後のガス(空気)温度の検討

可逆断熱変化(Reversible adiabatic change)又は等エントロピー変化〔Isentropic change〕はガス(空気)と其の周囲との間に熱交換がなく、また摩擦などによる内部熱発生のない時の変化である。

理想気体の準静的変化に於いては熱力学第1法則により下記の(3.37)、(3.38)および(3.39)式を導く事が出来る。

$$Pv^k = C(\text{cons.}) \quad (3.37)$$

$$Tv^{k-1} = T_1v_1^{k-1} = T_2v_2^{k-1} \quad (3.38)$$

$$\frac{T}{P^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1}{P_1^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_2}{P_2^{\frac{k-1}{k}}} \quad (3.39)$$

(3.37)、(3.38)および(3.39)式を用いて、可逆断熱膨張による温度降下を検討する。

3.5.2 可逆断熱膨張時の圧力 P 変化によるガス(空気)温度降下計算

計算条件：ノズル圧力 入口 $P_1=0.558\text{MPa}$ 、出口 $P_2=0.103\text{MPa}$ 、入口温度 $T_1=373, 473, 573, 673, 773\text{(k)}$ とする。出口温度 $T_2\text{K}$ は 3-(39)式を用いて計算した。

表 3-3 断熱膨張時の圧力 P 変化によるノズル空気温度の変化

空気温度の降下 T_2

入口温 $T_1\text{(K)}$	373	473	573	673	773
出口温 $T_2\text{(K)}$	226	287	348	408	470

3.5.3 可逆断熱膨張時の比容積 v 変化によるガス(空気)温度降下計算

○ 計算条件：ノズル圧力 入口 $P_1=0.558\text{MPa}$ 、出口 $P_2=0.103\text{MPa}$ 、入口温度 $T_1=373, 473, 573, 673, 773\text{K}$ とする。

○ 計算法：最初に計算条件のガス(空気)圧力をベースとしてノズルの入口、出口ガス(空気)比容積

v_1, v_2 m³/kg を各温度について求める。次に (3.37) 式を用いて、断熱膨張後の空気温度 T_2 K を求める。

○ 計算例：

ノズル入口の比容積 v_1 ：断熱膨張前の比容積は 1 気圧、温度 293K の場合 0.844 m³/kg と与えられるから、ゆっくりと圧力 0.558MPa、温度 373K に変化するとき、 $Pv=RT$ を用いて、比容積 v_1 は 0.1885m³/kg と計算される。断熱膨張後の比容積 v_2 は次式によって求める事が出来る。

$$v_2 = \sqrt[k]{\frac{P_1}{P_2}} \times v_1 = \sqrt[1.4]{\frac{0.558}{10.103}} \times 0.1818 = 0.6533 \text{ (m}^3/\text{kg)}$$

断熱膨張後の空気温度は次ぎの通りである。

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}$$

$$(100+273)(0.1885)^{0.4} = T_2(0.6553)^{0.4}$$

$$\therefore T_2=226\text{K} = -47^\circ\text{C}$$

計算結果を纏めると表 3-4 の通りである。

表 3-4 断熱膨張時の比容積 v の変化による空気温度の降下

入口空気 T_1 K	373	473	573	673	773
入口空気比容積 v_1 m ³ /kg	0.188	0.238	0.289	0.342	0.390
出口空気比容積 v_2 m ³ /kg	0.653	0.820	1.00	1.17	1.35
出口空気温度 T_2 K	226	287	348	408	470

注：圧力分割は行はないで、1回の断熱膨張で温度降下を計算した。

3.5.4 可逆断熱膨張時圧力微小変化によるガス(空気)温度の降下計算

○ ノズル圧力：入口 $P_1=0.558\text{Mpa}$ 、出口 $P_2=0.103\text{MPa}$ 、入口温度 $T_2=573、673、773\text{K}$

但し 373、473K については、6.2 項、6.3 項の計算結果、ダイオキシンの生成抑制温度以下となっているので、其の温度を使用する事とし、此処では計算を行はなかつた。

○圧力分割の方法

2分割法：入口 0.558MPa、途中：0.294Mpa、出口 0.103MPa、5分割法：入口 0.588Mpa、途中：0.539、0.490、0.392、0.294 MPa、出口 0.103MPa、10分割法：入口 0.588MP、途中 0.539、0.490、0.441、0.392、0.342、0.294、0.245、0.196 MPa、出口 0.103 MPa

計算式 $T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$ 此処に k=1.4 (空気)

○計算例：2分割の場合

① $P_1=0.588\text{MPa}$ 、 $P_2=0.294\text{MPa}$ 、 $T_1=573\text{K}$

$$T_2 = (573) \left(\frac{0.294}{0.558} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 573 \times 0.5^{0.287} = 470 \text{ K}$$

②圧力と温度 $P_2=0.294\text{MPa}$ 温度 $T_2=470 \text{ K}$

$$T_2 = (470) \left(\frac{0.103}{0.284} \right)^{0.287} = 348 \text{ K}$$

以上の計算結果を表 3-5 に纏めている。

表 3-5 断熱膨張時の圧力 P の微小変化による空気温度の降下

圧力分割数(回) i	1	2	5	10
最初の入口温度 K	573	573	573	573
最後の出口温度 K	348	348	348	348

注 圧力の分割回数に関係なく、最後の出口の温度は等しい。

3.5.5 可逆断熱膨張変化によるガス(空気)温度降下のまとめ

① ガス(空気)圧力 0.588MPa より大気圧へ噴出する場合、1回で噴出

降温する場合、圧力の式 $T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$ を用いて計算した場合と

$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1}$ を用いて計算した結果は等しい。

② 更に圧力分割計算を行った場合、分割数に関係なく、出口空気温度

は等しい。

③従って、1回だけで圧力噴射し、降温する方が良いと判断される。

④以上の検討結果ガス(空気)状態式を用いた熱力学の計算値は最初と最後の状態値によって決定されると言う熱力学の原則を立証する事になった。

3.6 各冷却法のまとめ

3.6.1 Joule-Thomson 効果の検討

van der Waals の状態式を熱力学的に得られる Joule-Thomson 係数 μ 式を用いて検討した。

結果ノズル出口のガス(空気)温度は 0°C 以下となった。この μ の値は空気温度 $280\text{K}(7^{\circ}\text{C})$ における実測値であり、今回の検討温度 $473\sim 573\text{K}$ に対応する値ではない。又更にガス圧力などを適当に選び、出口ガス温度を上げれば、ごみ焼却炉の排ガス冷却に適用すればダイオキシン類の抑制効果も期待可能と考えている。然しながら、 573K 以上の高温ガスを $1.5\sim 6$ 気圧まで昇圧させるには特殊設計のコンプレッサーが必要である。

3.6.2 可逆的断熱膨張によるガス温度の降下

入口温度 $473\text{K}(200^{\circ}\text{C})\sim 573\text{K}(300^{\circ}\text{C})$ で出口温度は $287\text{K}(15^{\circ}\text{C})\sim 408\text{K}(199^{\circ}\text{C})$ となり、前述のダイオキシン類抑制は可能であるが、先述の通り、高温ガスコンプレッサーの特殊設計が必要である。

3.6.3 各冷却法の比較

スプレー水滴による焼却炉排ガス冷却は冷却用ガスダクトと水ポンプ、空気圧縮機、スプレー水ノズル装置が必要であるが、何れの機械装置も市販品を入手可能である。

然しながら、Joule-Thomson 効果又は断熱膨張による場合は、ガス温度約 500°C のガス圧縮機が必要である。このような圧縮機は特殊設計が必要となる。

第4章 排ガス冷却によるダイオキシン類生成論に対する理論の提案

4.1 排ガス中のフライアッシュ(飛灰)の温度

○排ガス中のダイオキシン類の生成 94-99%はフライアッシュの表面で行はわれている [24] と言はれているが、フライアッシュの温度はスプレイ水によって冷却されるガス温度と等しいとした。排ガス中従って此処で其の仮定が妥当か否かを検討する。

○フライアッシュの Nu 数 2 [16] [17]

この論文で検討の対象サイズは直径 $0.8-1.0 \mu\text{m}$ である。このような微小粒径に対する $Nu=2$ と経験則から通常言はれている。其の条件は粒子に対する $Re=0$ と言はれているが、現在まで $0.8 \mu\text{m}$ の粒子の Nu を実験によって確認したと言うレポートはない。然しながら、本研究の基本事項であるから、今回は $0.8-1.0 \mu\text{m}$ のフライアッシュも $Nu=2$ が成立するとして、下記のように表面温度を求めた。

○フライアッシュの熱伝達係数 α

$$\begin{aligned} \text{ガス温度} & t_g=300+273=573(\text{K}) \\ \text{ガス熱伝導率} & \lambda=0.0443(\text{W/mK}) \\ \text{フライアッシュ粒径} & d_i=0.8 \times 10^{-6}(\text{m}) \\ \alpha & =\lambda N_u/d_i=0.0443 \times 2/0.8 \times 10^{-6}=110755(\text{w/m}^2\text{K}) \\ & =95250(\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

○フライアッシュの表面温度の計算

(The Lumped Capacitance Method による計算) [19]

温度 T_{ai} のフライアッシュを其の温度より低いガス温度 T_g の中に突然投入したとき、時間 t 後の温度 T_{ai-1} は次式で与えられる。

$$T_{ai-1}=T_g+(T_{ai}-T_g)\exp\left[-\left(\frac{6\alpha}{d\rho_{ash}C_{ash}}\right)t\right] \quad (4.1)$$

但し T_g =冷却時のガス温度 (300°C)

T_{ai} =最初のフライアッシュ全体の温度 (400°C)

T_{ai-1} =冷却後のフライアッシュの表面温度 ($^\circ\text{C}$)

$$\alpha = \text{フライアッシュの熱伝達率 } 95250 (\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}) \\ = 110775 (\text{w}/\text{m}^2\text{K})$$

$$\rho = \text{フライアッシュの密度 } 2000 (\text{kg}/\text{m}^3)$$

$$C_{\text{ash}} = \text{フライアッシュ (SiO}_2 \text{とした)の比熱} \\ = 0.249 (\text{kcal}/\text{kg}^\circ\text{C}) = 1.0425 (\text{kJ}/\text{kgK})$$

$$\frac{6\alpha}{d\rho_{\text{ash}}C_{\text{ash}}} = \frac{6 \times 110775}{0.8 \times 10^{-6} \times 2000 \times 1.0425} = 296 \times 10^6 \left(\frac{1}{\text{sec}} \right)$$

$$T_{\text{ai-1}} = T_g + (T_{\text{ai}} - T_g) \text{Exp} \left[(-296 \times 10^6) \times \frac{1}{1000000} \right] \\ = 300 + (400 - 300) \text{Exp}(-296) = 300 + 100 \times \text{Exp}(-296) \\ = 300 + 100 \times \frac{1}{\infty} = 300$$

計算結果： t=冷却時間が 0.0000001(sec)の場合のフライアッシュの表面温度 $T_{\text{ai-1}}$ ($^\circ\text{C}$)を計算した。 $T_{\text{ai-1}}$ は 300°C となった。

4.2 石炭粒子の高温ガスによる加熱と石炭粒子内部の温度上昇 [21]
Shuab and Tsang によると、ガス圧力 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2_g$ 温度 600°C のとき、直径 $1000 \mu\text{m}$ (1mm)の石炭の中心温度は 1sec 後に 600°C に達する。同じ条件で $100 \mu\text{m}$ の石の中心温度は 0.01sec で 600°C となる。サブミクロン ($1 \mu\text{m}$ 以下)では $1/1000\text{sec}$ 以下である。石炭の熱伝導率 λ_c は 600°C で $0.7 (\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C})$ 、フライアッシュはシャモットレンガと元素組成が近似しているので、其の熱伝導率 λ_a は 600°C で $0.3 (\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C})$ とすると $1 \mu\text{m}$ 灰の中心温度が 600°C に達する時間は $1/1000\text{sec}$ 以下と言える。

4.3 フライアッシュの化学的特性 [21]

Shaub and Tsang によると、焼却炉のサブミクロンのフライアッシュは SiO_2 が多くアルカリ性と言われている。アルカリ性であればフライアッシュの周辺には OH ラジカルが多く存在して、其の作用によりダイオキシン類を分解に寄与すると述べている。例えば一例を上げる

と、日本における飛灰分析では $\text{SiO}_2=21.23\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=11.39\%$ となっている。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2=1.86$ である。

4.4 燃焼ガスの化学的特性 [21]

都市ごみ焼却炉の燃焼はガス化炉等をのぞけば、通常空気過剰率 $\lambda = 1.7$ 位で行はれている。このような燃焼方法による燃焼ガスは酸性と言はれているので、フライアッシュの周辺には H ラジカルが多く存在するが、H ラジカル量は OH ラジカル量より少ないと言はれている。また OH ラジカルと H ラジカルの分解力（反応速度）は等しい。過剰空気過剰率 λ を 1 以上に減少し、Fuel Rich 燃焼を行えば OH ラジカルが多量に発生し、ダイオキシン類分解量が多くなる。

実際の焼却炉では空気過剰率 λ を出来るだけ 1 に近ける方が、ダイオキシン類分解上有利であり、熱効率も上昇する。

4.5 まとめ

以上 4 項目について述べた中で 4.1 項および 4.2 項はフライアッシュ表面温度の計算法関係の提案であり、4.3 項および 4.4 項は燃焼ガスの化学的特性を考慮した実焼却炉の運転法の提案である。

第5章プログラム作成前の手計算による予備検討

5.1 計算モデルの設定

a) ごみの種類、元素組成 c 19.3、 h 2.90、 n 0.4、 o 15.5、 s 0.02、
cl 0.2、水分 w 53.48、 灰分 8.2 計 100%

b) ガス量等 (計算値) 乾きガス量 5.2716 (kg dry gas /kg wet fuel)
水分 0.8411 (kgH₂O/kg wet fuel)
湿ガス量 6.1127 (kg wet gas/kg wet fuel)
ガスの分子量 27.383
ガス密度 $\gamma = 1.24$ (kg/Nm³)

c) 計算モデル

長崎市設置 焼却炉

都市ごみ焼却量 150 トン/日 (6160 kg/h)

連続式焼却炉型 マルチン式火格子、排ガスボイラ、ガス冷却塔、
EP(現在はバグフィルタに変更されている) 附属発電設備 蒸気タービン
発電方式(2000kw)

本論文はこの焼却炉のガス冷却塔におけるダイオキシン量の生成抑制
について研究している。

5.2 計算条件

a) ガスダクト、入口ガス温度 $T_g = 400^\circ\text{C}$

b) ガスダクト、出口ガス温度 $T_o = 100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ を目標とする。

c) ガス量の計算より 4.923 (Nm³/kg. wet. fuel)
 $\times 6160$ (kg/h) = 30326 (m³/h)

ここでは実測値は $G_t = 34500$ (Nm³/h) を採用する。

d) T_{i0} = スプレー水温 $T_{i0} = 20^\circ\text{C}$

e) スプレー水滴 50 (μm)

いけうち空円錐ノズル KB シリーズ、20atg、15(l/min) 10 本を使用した
場合を想定して検討を行った。

f) スプレー水量の算出

出口ガス温度はダイオキシン類の生成を抑制する為、約 100℃まで下げる
 スpray水量はこの温度に下げるに必要な熱量を用いて算出する。

400℃から 100℃まで下がる場合のガス全エンタルピ igt(kcal/h)

$$\begin{aligned}igt &= 42780(400C_{p, \text{mean}} - 100C_{p, \text{mean}}) \\ &= 42780(400 \times 0.275 - 100 \times 0.266) = 3507960 \text{ (kcal/h)}\end{aligned}$$

必要 Spray 水量 W_1 (kg/h)

20℃の水を 100℃まで上昇させるエンタルピ iwt

$$iwt = W_1 C_{p, \text{mean}} (100 - 20)$$

$$\begin{aligned}C_{p, \text{mean}} &= (100^\circ\text{C 眞比熱} + 20^\circ\text{C 眞比熱}) / 2 = (1.007 + 1.000) / 2 \\ &= 1.0035 \text{ (kcal/kg}^\circ\text{C)}\end{aligned}$$

$$\therefore iwt = W_1 \times 1.00358(100 - 20) = W_1 \times 80.28 \text{ (kcal/h)}$$

$$100^\circ\text{C の水の蒸発潜熱 } iw = W_1 (539) \text{ (kcal/h)}$$

$$\therefore igt = iwt + iw$$

$$3507960 = (80.28 + 539)W_1 \text{、 Spray 水量 } W_1 = 5665 \text{ (kgH}_2\text{O/h)}$$

g) ガス温度、水滴温度の変化

ガス温度 400℃で冷却塔に流入し、20℃の Spray 水で 100℃まで冷却される。水滴はガスによって飽和温度 (θ_w) まで加熱され、その後蒸発を開始し、次第に水滴は $d(d^2)/dt$ の速度で減少する。 θ_w の値は 5.3 ころの方法で計算する。

5.3 Spray 水注入後の Spray 水滴平衡温度の計算

(1) Spray 水滴平衡温度 (θ_w) に達するときのガス温度低下の計算

Spray 水注入後、冷却塔全ガス平均温度 t_{gm} (℃)

仮定 $\theta_w = 80^\circ\text{C}$ とする。

$$\text{燃焼ガスの熱量} = G_c \cdot t_{gm} \cdot C_{p, \text{m}} = 42780(400)0.271 = 4637350 \text{ (kcal/h)}$$

$$\text{Spray 水全熱量} = W_1 \cdot t_w \cdot C_{p, \text{w}} = 5665 \times (75 - 20) \times 1 = 311575 \text{ (kcal/h)}$$

Spray 水注入後のガス平均温度 t_{gm} は下記の通り

$$G_c \cdot t_{gm} \cdot c_{p, \text{m}} = 4325775$$

$$42780 \times t_{gm} \times C_{p, \text{m}} = 4325775$$

$$\therefore t_{gm} \cdot C_{p, \text{m}} = 91.49 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

try and error method により最終的に次ぎの通りになる

$$t_{gm}=345^{\circ}\text{C} \quad C_{pm}=0.2690\text{kcal/kg}\cdot^{\circ}\text{C} \text{ とすると}$$

$$t_{gm}\cdot C_{pm}=91.49(^{\circ}\text{C})$$

$$\therefore t_{gm}=345(^{\circ}\text{C}) \quad \text{を得る。}\therefore \theta_{\infty}=345^{\circ}\text{C} \text{ である。}$$

(2) スpray 水滴平衡温度 (θ_w) [15] [22] (参考計算)

先ず最初に平衡温度 θ_{w_1} を仮定し、その後 θ_{w_2} を再計算し仮定値と等しければ $\theta_{w_1}=\theta_{w_2}$ となれば良いが、一致しない時は再度 θ_{w_1} を変更して、再計算して、新しい値の θ_{w_1} の値を見つける迄繰り返し計算する。

Spray 水滴平衡温度 (θ_w) の計算式

$$\left[\frac{(1-w_{1\infty})}{(1-w_{1\cdot w})} \right]^{1/Le'} = 1 + \left[C_{p_1} (\theta_{\infty} - \theta_w) \right] / L$$

[15] (p233、11.27 式) 参照

$$Le' = (\lambda / C_{p_1} \cdot \rho) / D \quad (\text{水滴表面のルイス数})$$

$$\text{但し } D=0.0792 \text{ (m}^2\text{/h)} = 0.0792 \left[\frac{(273+220)}{273} \right]^{1.75} = 0.228 \text{ (m}^2\text{/h)}$$

[15] (p222 拡散係数) 参照

$$\lambda = 0.033 \text{ (kcal/mh}^{\circ}\text{C)} \quad (\text{蒸気 } 220^{\circ}\text{C)}$$

$$C_{p_1} = 0.460 \text{ (kcal/kg}^{\circ}\text{C)} \quad (\text{蒸気 } 220^{\circ}\text{C)}$$

$$\rho = 0.440 \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad (\text{蒸気 } 220^{\circ}\text{C)}$$

$$\therefore Le' = [0.033 / (0.460 \times 0.440)] / D = 0.1630 / 0.228 = 0.7151$$

$$L = \text{潜熱} = 540 \text{ (kcal/kg)}$$

$\theta_{\infty}=345(^{\circ}\text{C})$ は水滴周辺の温度であり一定する。

$w_{1\cdot w}$ の値は次式で与えられる。

$$w_{1\cdot w} = (p_1 / P) \left[\frac{(M_1 / M_2)}{[1 - (1 - M_1 / M_2) (p_1 / P)]} \right]$$

$$= (0.4 / 1) \left[\frac{(18 / 27.3)}{[1 - (1 - 18 / 27.3) (0.4 / 1)]} \right] = 0.260$$

[22] (p114、2 式) 参照

但し $P = \text{全混合気圧力 (Pa)} = 101.3 \text{ (kPa)} = 1 \text{ (ata)}$

$p_1 = \text{水滴周囲の部分圧力は水温を } 75^{\circ}\text{C} \text{ とすると、蒸気表より}$

$p_1 = 0.4 \text{ (ata)}$ となる。

$M_1 = 18$ (水の分子量)、 $M_2 = 27.38$ (ガスの分子量)

$$w_{\infty} = \text{水蒸気量} / \text{ガス量} = 5665(\text{kg.steam/h}) / 42780(\text{kg.gas/h}) \\ = 0.132 \text{ (水滴より遠方の濃度)}$$

$$\therefore [(1-0.132)/(1-w_1.w)]^{1/L_e} = 1 + [0.46(360 - \theta_w)] / 540$$

上式に $w_1.w = 0.260$ 、 $\theta_w = 75(^{\circ}\text{C})$ を代入する。

左辺の値と右辺の値が同じであれば、 $\theta_w = 75(^{\circ}\text{C})$ となる

$$\text{左辺 } [(1-0.132)/(1-0.260)]^{1/0.7151} = 1.250$$

$$\text{右辺 } 1 + [0.46(345-75)] / 540 = 1 + 0.240 = 1.240$$

\therefore 左辺と右辺は殆ど等しいので 水滴周囲の飽和温度は $\theta_w = 75$ ($^{\circ}\text{C}$) となる。(実際の Excel プログラムでは $\theta_w = 100^{\circ}\text{C}$ としている)

5.4 蒸発開始までの時間(t_0)の計算

(1) 蒸発開始時のスプレー水滴のヌッセルと数(N_u)

R_e 数はガス速度とスプレー水滴速度の相対速度、水滴直径を用いて計算する。

ガス流速 $u_g = \text{ガス流量} (\text{Nm}^3) / \text{ガスダクト面積} (\text{m}^2)$

$$= (42780 / 1.24) / (1.24 \times 3.3) = 8431 (\text{m/h}) (\text{at } 0^{\circ}\text{C}, 1\text{atm})$$

$$= 8431 \times (400 + 273) / 273 \times 3600 = 5.77 (\text{m/s})$$

スプレー水水滴の噴出速度 $v_1 (\text{m/s})$ は下記のとおりである。

スプレー水滴の噴出速度 $v_1 (\text{m/sec})$ 、噴霧圧力 20 (kg/cm^2)、粒径 50 μm
噴出口径 1.8 (mm)、スプレインズル数 10 本 をダクトに配置する。

\therefore 1 本のスプレインズルの容量

$$= 5665 (\text{kg/h}) / 10 = 565 (\text{kg.H}_2\text{O} / \text{h})$$

$$= 9.43 (\text{liter/min. 1本})$$

$$v_1 = Q/A = 9.43 \times 10^{-3} / [0.785 \times (0.0018)^2]$$

$$= 3700 (\text{m/min}) = 61 (\text{m/sec})$$

又は $v_1 = \sqrt{2gh} = (2 \times 9.8 \times 200)^{0.5} = 62 (\text{m/s})$ となるが、流速はノズルを出てからは広がりを見せ急速に減速すると考えられる。従って、ノズルメーカーの意見を入れて、 $(1/2)v_1$ を R_e 数計算に採用する。

$$(1/2) \times 62 = 31 (\text{m/s}) \text{ とする。}$$

$$\begin{aligned} \text{Nu} &= 2 [1 + 0.27 \times (\text{Pr}^{0.333}) \times (\text{Re}^{0.5})] \\ &= 2 [1 + 0.27 \times (0.69^{0.333}) \times (46^{0.5})] = 5.304 \end{aligned}$$

但し $d = 50 (\mu\text{m})$ $u_g = v_l - u_g = 31 - 6 = 25 (\text{m/s})$

$$\rho_g = 1.24 \times 273 / (273 + 210) = 0.7 (\text{kg/m}^3) \quad (\text{at } 210^\circ\text{C})$$

$$\mu_g = 0.086 (\text{kg/mh}) \quad (400 + 20) / 2 = 210^\circ\text{C}$$

$$\text{Pr} = 0.69 \quad (\text{at } 200^\circ\text{C})$$

故に $\alpha = \text{Nu} \cdot \lambda_g / d = (5.034 \times 0.032) / 50 \times 10^{-6} = 3395 (\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$

但し $\text{Nu} = 5.034$ $\lambda_g = 0.032 (\text{kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$

(at $(400 + 20) / 2 = 210^\circ\text{C}$)

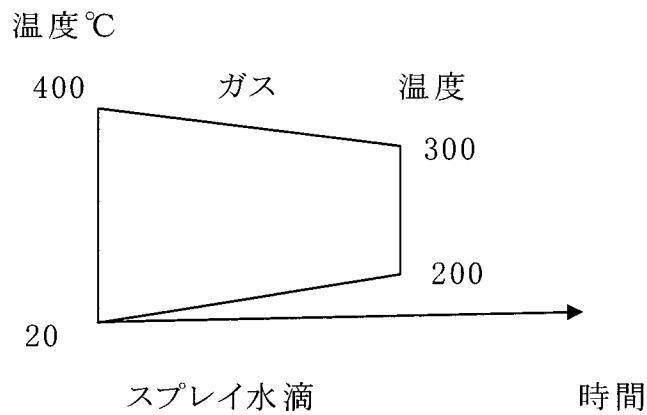
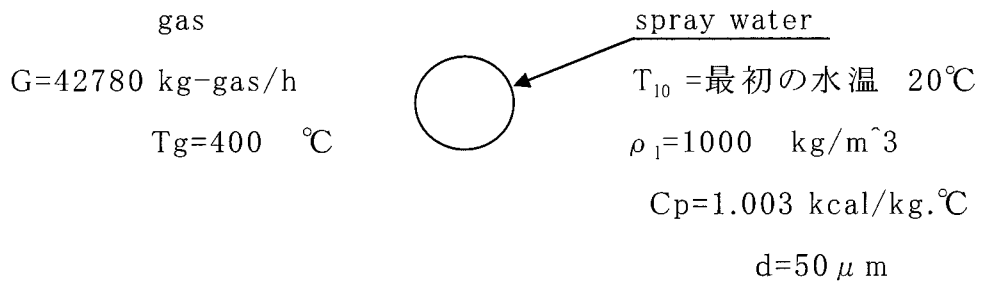


図 5-1 蒸発開始時の水滴径ガス水温の変化

(2) 蒸発開始迄の時間(t_0)の計算

次式により t_0 (sec)を計算する。

$$T_1 = T_g - (T_g - T_1) \text{Exp} \left[- (6 \lambda_g \text{Nu} / C_{pl} \rho_l d^2) \times t_0 \right]$$

但し $T_l = \theta_w = 80(^{\circ}\text{C})$ 、 $T_{l0} = 20(^{\circ}\text{C})$ (スプレー水温度)

$$T_g = 400(^{\circ}\text{C})、\lambda_g = 0.0325(\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C}) [\text{at}(400+20)/2 = 210^{\circ}\text{C}]$$

$$\rho_l = 1000(\text{kg}/\text{m}^3)(\text{at } 20^{\circ}\text{C})、C_{pl} = 1.0035(\text{kcal}/\text{kg}^{\circ}\text{C})$$

$$\text{Nu} = 5.034、d = 50 \times 10^{-6}(\text{m})$$

これ等の数値を上式 T_1 に代入すると

$$T_1 = 400 - 380 \text{Exp}(-0.4128 \times 10^{-6} \times t_0) \text{ を得る。}$$

蒸発開始温度 $T_1 = \theta_w = 75(^{\circ}\text{C})$ であるから t_0 (sec)は次の通である。

$$80 = 400 - 380 \text{Exp}(-0.4128 \times 10^{-6} \times t_0)$$

$$320 = 380 / e^{(0.4128 \times 10^{-6}) t_0}$$

$$e^{(0.4128 \times 10^{-6})} = 380 / 320 = 1.1875$$

$$0.4128 \times 10^{-6} \times t_0 \times \log(e) = \log(1.1875)$$

(注 :ここでは $\log(e)$ は e の常用対数を表す)

$$\therefore t_0 = 0.41 \times 10^{-6} (\text{h}) = 0.0015 (\text{sec})$$

$$\text{蒸発距離 } l_e = t_0 \times u_g = 0.0015(\text{sec}) \times 6(\text{m}/\text{sec}) = 0.009(\text{m})$$

計算結果

スプレー水は 400°C のガス中にノズルより噴射されると、 0.0015sec で 9mm 移動して、水滴は 75°C に達する事になる。

5.5 蒸発開始後スプレイ水量の経時変化計算例

スプレイ水温、ガス温度変化

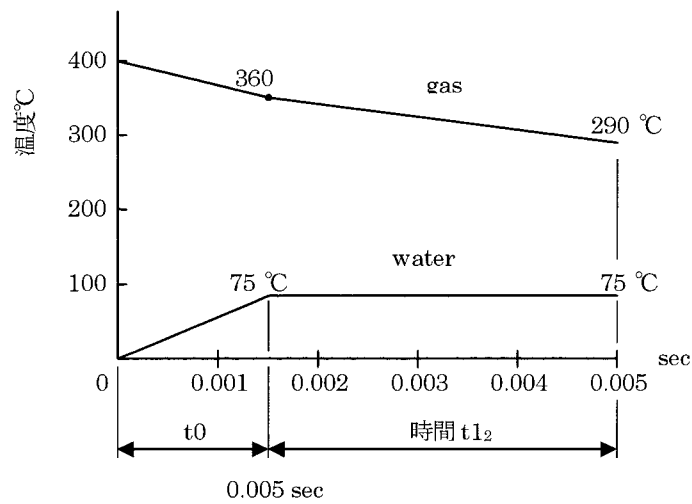


図 5-2 スプレイ水滴, ガス温度の変化

a) 20%蒸発が完了するまでのガスの状態値(熱量、水滴水径、ガス温度の変化)

水滴径 d (μm) は蒸発量の変化により次の通り変化する。

$$(d_0^3 - d_1^3) / d_0^3 = 0.2 \quad \therefore d_1 = 0.928d_0$$

$$\therefore d_1 = 0.928 \times 50 \times 10^{-6} = 46.4 \times 10^{-6}$$

$$\text{蒸発量} = 5665 \times 0.2 = 1133 \text{ (kg. steam/h)}$$

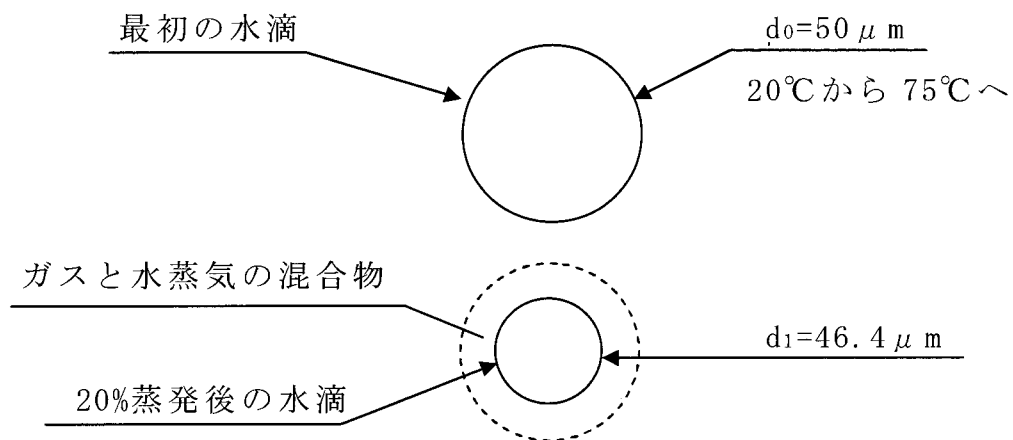


図 5-3 水滴の直径変化と蒸発量状の変化

(注) ガス温度 t_{g0} の計算について

この t_{g0} の計算上の注意点は次の通である。

水蒸気分子とガス分子は混合物として扱われるが、水は $d=48.4 \times 10^{-6}m$ 、であり、ガスや水蒸気分子の径 $d=1 \times 10^{-8}m$ とに比して大きく、液体として取り扱う必要がある。

スプレー水噴射前のガスの総エンタルピ(ガス温度 $360^{\circ}C$)

$$\begin{aligned} &= \text{純ガスの総エンタルピ} = G(\text{kg/h}) \times C_p(\text{kcal/kg}^{\circ}C) \times t_g(^{\circ}C) \\ &= 42780 \times 0.2692 \times 360 = 4145890(\text{kcal/h}) \end{aligned}$$

モル数およびモル分率の計算 (1) 水を含まない場合

	モル数	モル分率
純ガス	$42780/27.38=1561.4$	$\times (1/1623.3)=0.961$
水蒸気	$1133/18 = 62.9$	$\times (1/1623.3)=0.039$
小計	$=1623.3$	$=1.000$

モル数およびモル分率の計算 (2) 水を含む場合

	モル数	モル分率
純ガス	$42780/27.38=1562.4$	$\times (1/1877.1)=0.832$
水蒸気	$1133/18 = 62.4$	$\times (1/1877.1)=0.034$
水	$4532/18 = 251.7$	$\times (1/1877.1)=0.134$
小計	$=1877.1$	$=1.000$

混合ガス C_p の計算

$$\begin{aligned} &= \text{純ガス } C_p \times \text{モル分率} + \text{水蒸気 } C_p \times \text{モル分率} + \text{水 } C_p \times \text{モル分率} \\ &= 0.2675 \times 0.832 + 0.47 \times 0.034 + 1 \times 0.134 \\ &= 0.3724(\text{kcal/kg}^{\circ}C) \end{aligned}$$

混合ガスの温度 t_{g20} の計算

$$\begin{aligned} &\text{全ガスエンタルピ} = \text{混合ガスエンタルピ} \\ &4145890 = (\text{混合ガス重量}) \times C_p \times t_{g20} \\ &t_{g20} = 290(^{\circ}C) \end{aligned}$$

純ガス温度 t_{g20} (°C) の計算

純ガスの保有熱

$$\begin{aligned} & \text{ガス熱量} \quad \text{水の加熱} \quad \text{水蒸発潜熱} \\ & = 42780 \times 400 \times 0.270 - 5665(80-20) - (5665 \times 0.2 \times 540) \\ & = 2444880 \text{ (kcal/h)} \end{aligned}$$

$$\therefore 3993000 = 42780 \times t_{g2} \times C_{p2}$$

$$93.33 = t_{g2} \times C_{p2}$$

try and error 法により t_{g2} (°C) を求める。

t_{g2}	C_{p2}	左辺の値 (93.33)
300	0.2675	81
350	0.2678	93.90

$$\therefore t_{g2} = 350^\circ\text{C} \text{ となる}$$

b) 蒸発量 20%完了までの時間 t_{20} (sec)

(此処では水滴周辺はガスと水蒸気だけが存在し、水分は存しないと仮定している。従ってモル分率の値が変わっている)

$$d_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ (m)}$$

$$d_1 = 46.4 \times 10^{-6} \text{ (m) (20\%蒸発後の水滴径)}$$

$$\therefore d_m = [(50 + 46.4) / 2] \times 10^{-6} = 48.2 \times 10^{-6} \text{ (m)}$$

$$d(d^2) / dt = -C_e$$

$$\therefore \int d(d^2) = -C_e \int dt$$

左辺は $0 \sim m$ 迄、右辺は $0 \sim t$ まで定積分する

$$dm^2 = do^2 - C_e t$$

$$t = 176.76 \times 10^{-12} / C_e \text{ (h)}$$

$$d_1 = do^2 - C_e t$$

$$t = 96.4 \times 3.6 \times 10^{-12} / C_e \text{ (h)}$$

蒸発定数 C_e は次式で求められる。

$$C_e = (4 \lambda_{gm} \cdot Nu / C_{pv} \rho_1) \ln \left[1 + (\lambda_s / \lambda_g) (C_{pv} / L) (T_g - T_1) \right] \text{ (m}^2/\text{h)}$$

但し $\rho_1 = 960 \text{ (Kg/m}^3\text{) (水 } 80^\circ\text{C)}$

λ_{gm} = 水滴表面の温度境界層における平均熱伝導率 (303°C)

純ガス熱伝導率 = モル分率 × 熱伝導率

$$= 0.961 \times 0.0385 = 0.0370 \text{ (kcal/mh}^\circ\text{C)}$$

水蒸気熱伝導率 = モル分率 × 熱伝導率

$$= 0.039 \times 0.0380 = 0.0014 \text{ (kcal/mh}^\circ\text{C)}$$

C_{pv} = 水蒸気比熱 = 0.51 (kcal/kg°C)

λ_s = 水滴表面の純ガス熱伝導率 = 0.042 (kcal/kmh°C) (350°C)

L = 水滴蒸発熱 = 539 (kcal/kg)

T_1 = 水滴の温度 = 75°C

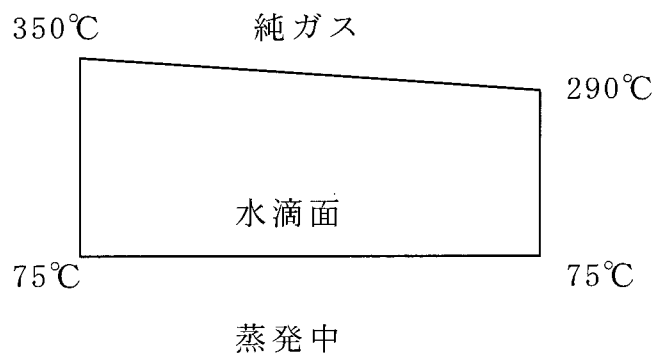
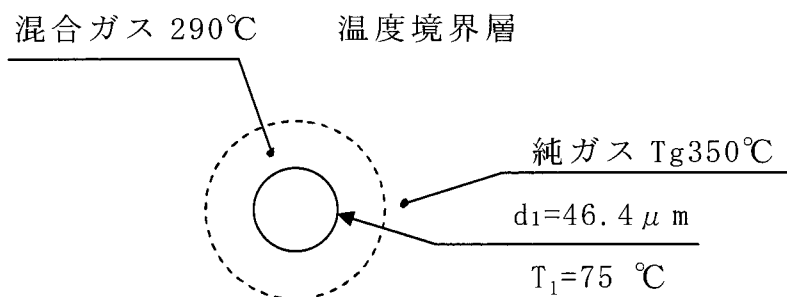


図 5-4 水滴温度境界層とガス温度の変化

$$\text{Nu}=2 \left[1+0.276(\text{Rem})^{0.5}0.5.(\text{Pr})^{0.333} \right]$$

Rem の計算

$$\text{平均ガス } \rho_g = 1.24/2.172 = 0.570 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$\text{at } (290+350)/2 = 320^\circ\text{C}$$

$$(273+320)/273 = 2.172$$

$$\text{平均水蒸気 } \rho_s = 0.58 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$\text{混合ガス } \rho_g = 0.961 \times 0.57 + 0.039 \times 0.58 = 0.56 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$\begin{aligned} \text{ガス平均速度 } u_m &= \left[\frac{42980}{0.56} + \frac{1138}{0.58} \right] / 1.2 \times 3.5 \\ &= 18786 \text{ (m/h)} = 6.0 \text{ (m/s)} \end{aligned}$$

混合ガス平均粘性係数 μ_{gm}

$$\text{純ガス } \mu_g = 0.106 \text{ (kg/mh) at } 350^\circ\text{C}$$

$$\text{水蒸気 } \mu_s = 16.1 \times 3600 \times 10^{-6} = 0.058 \text{ (kg/mh) at } 75^\circ\text{C}$$

$$\mu_{gm} = 0.106 \times 0.961 + 0.058 \times 0.039 = 0.1041 \text{ (kg/mh)}$$

$$\therefore \text{Rem} = d \cdot u_m \cdot \rho_g / \mu_{gm} = 46.4 \times 10^{-6} \times 18786 \times 0.556 / 0.1041 = 4.46$$

混合ガスプラントル数 Pr_m

$$\text{純ガス } \text{Pr}_g = 0.69 \text{ at } 350^\circ\text{C}、\text{水蒸気 } \text{Pr}_s = 1.09 \text{ at } 75^\circ\text{C}$$

$$\text{Pr}_m = 0.69 \times 0.961 + 1.09 \times 0.0389 = 0.705$$

$$\therefore \text{Nu} = 2 \left[1 + 0.276 \times (\text{Rem})^{0.5} \times (\text{Pr})^{0.333} \right]$$

$$= 2 \left[1 + 0.276 \times (4.60)^{0.5} \times (0.795)^{0.333} \right] = 3.06$$

$$\therefore \text{Ce} = (4 \times 0.0384 \times 3.06 / 0.51 \times 960)$$

$$\times \ln \left[1 + (0.042 / 0.0389) \times (0.51 / 539) \times (363 - 80) \right]$$

$$= 0.00023 \text{ (m}^2\text{/h)}$$

水滴の蒸発時間 t

$$\therefore t = 96.4 \times 3.6 \times 10^{-12} / \text{Ce} \text{ (h)} = 96.4 \times 3.6 \times 10^{-12} / 0.00023$$

$$= 1568869 \times 10^{-12} \text{ (h)} = 0.0056 \text{ (sec)}$$

(この計算は全スプレー水分の 20%蒸発の場合である)

5.6 ガス冷却速度の計算結果とまとめ

計算条件

家庭ごみ焼却炉 150 (ton/day)

ガス温度 初期 400℃ 冷却後 200℃

ガス流速 5~6 (m/sec) スpray水流速 32(m/sec)

ガス量 42780 (kg-gas/h)

Spray水滴直径 50 (μ m) Spray温度(初期温度) 200℃

Spray水量 5665 (kg/h)

表 5-1 ガス冷却速度の計算結果の纏め

	水谷の式	小林の式	甲籐の式
蒸発までの時間 t_0 (s)	0.0015(s)	0.005	なし
蒸発開始後 20%蒸発の時間 t_1 (s)	0.0056(s)	0.011(s)	0.012(s)
蒸発開始後 100%蒸発迄の 時間 t_2 (s)	0.0293(s)	0.045(s)	0.068(s)
t_0 (s)+ t_1 20%蒸発完了時間	0.0071(s)	0.016(s)	0.012(s)
T_0 (s)+ t_2 100%蒸発完了時間	0.0303(s)	0.050(s)	0.068(s)
蒸発定数計算値 C_e (s)	0.00023(m ² /h)		
蒸発定数計算値 小林の式		0.00015(m ² /h)	
蒸発定数計算値 甲籐の式			0.00010(m ² /h)

第6章 排ガス冷却法によるダイオキシン類の生成抑制計算プログラム

6.1 プログラムに関する計算式一覧及び入力データ

6.1.1 計算式一覧

○ごみの元素組成(シュミレーション条件で異なる)

炭素 c(wt%):19.3、水素 h(wt%):2.9、窒素 n(wt%):0.4
酸素 o(wt%):15.5、硫黄 s(wt%):0.02、塩素 cl(wt%):0.2
付着水分 h_2o (wt%):53.48、灰 a(wt%):8.2、合計 100%

○燃焼ガス量、ガス組成、ガスの物性値(ガス比重、ガス分子量)

重量ベース燃焼ガス量

理論空気量 $A_o=11.6c+34.8h-4.35(o)+4.34s$ (kg/kg. fuel)

燃焼ガス組成

CO_2 ガス量 $= (44/12) \cdot c$ (kg CO_2 /kg. wet. fuel)

SO_2 ガス量 $= (64/32) \cdot s$ (kg SO_2 /kg. wet. fuel)

O_2 ガス量 $= 0.23(\lambda - 1)A_o$ (kg O_2 /kg. wet. fuel)

N_2 ガス量 $= n + 0.77\lambda A_o$ (kg N_2 /kg. wet. fuel)

HCl ガス量 $= 1 \cdot cl$ (kg HCl /kg. wet. fuel)

乾きガス量 $= CO_2 + SO_2 + O_2 + N_2 + HCl$ (kg. dry. gas/kg. wet. fuel)

全水分量 $H_2O = 9h + w + (\lambda \cdot A_o \cdot w_o)$

$= 9h + 53.48 + (\lambda \cdot A_o \cdot 0.008)$ (kg. H_2O /kg. wet. fuel)

全湿ガス量 $= CO_2 + SO_2 + O_2 + N_2 + HCl + [9h + 53.48 + (\lambda \cdot A_o \cdot 0.008)]$
(kg. wet. gas/kg. wet. fuel)

燃焼ガス比重 $\gamma = 1.24$ (kg. wet. gas/kg. wet. fuel)

6.1.2 スpray水量の計算条件(シミュレーション条件によって異なる)

ガスダクト入口、ガス温度 400°C (Spray水量の算定基準)

ガスダクト出口、ガス温度 100°C (同上)

Spray水温 20°C \therefore Spray水量 5666 (kg/h)

6.1.3 スpray水滴の温度上昇

Spray水滴の温度上昇計算法は水谷の方法による。

○水滴が飽和温度に達するまでの伝熱計算式

dt(sec)時間に上昇する水滴温度の計算

$$(dT_1/dt) = [(6 \lambda g' \cdot Nu) / (C_1 \cdot \rho_1 \cdot d^2)] (T_g - T_1)$$

但し

dt: 水滴がガス中で蒸発する時間を示す (sec)

$\lambda g'$: 水滴周囲の境界温度に於けるガスの熱伝導率
(kcal/mh°C)

Nu: 水滴径が小さいので2とする

T_g : ガス初期温度(°C)

T_1 : 水滴初期温度 20(°C) とする

C_1 : 水の比熱 1.0(kcal/kg. °C)

d : Spray水滴直径(μm) (100,200,300,400,500 など)

6.1.4 Spray水飽和温度到達後の t(sec)後における水滴径 dsp(μm) の変化と蒸発量の計算

○蒸発の開始と水滴径の変化

この場合水滴径の2乗の変化は蒸発定数 C_e に比例することが
験的に知られている。

$$d(d^2)/dt = -C_e$$

$$\therefore \int d(d^2) = - \int C_e \cdot dt$$

$$d_m^2 - d_0^2 = -C_e \cdot t$$

但し d_0 は $t=0$ の時の直径

○蒸発定数 C_e の計算

蒸発定数は Longwell によって理論的に導かれている。

$$C_e = [(4 \lambda g' \cdot Nu) / (C_{pv} \cdot \rho_l)] \ln [1 + (\lambda g_s \cdot C_{pv}) / (\lambda g' \cdot L)] (T_g - T_1)$$

但し

C_{pv} : 水蒸気の平均比熱 (kcal/kg°C)

λ_g : 水滴の温度境界層の平均熱伝導率 (kcal/m. h. °C)

λ_{gs} : 表面でのガスの熱伝導率 (kcal/m. h. °C)

L : 水滴の蒸発潜熱 (kcal/kg)

T_l : 水滴の温度

○ 滞留時間 t (sec) の計算

流速 $v = V/S$ (m/s)

但し

V : ガス流量 (m³/sec)

S : ダクト断面積 (m²)

ダクト長さ l (m) とすると

滞留時間 $t = l/v$ (sec)

○ 水滴径 d (m) の変化

$$d = 10 \times ((d \times 10^{-1})^2 - C_{et})^{0.5} \quad (\text{mm})$$

○ ダクト内の水滴蒸発量 \dot{W}_{spi}

水滴の蒸発量は水滴直径 d の 3 乗の変化によって表すことができ、最初の水滴量を W_{spi} とすると、次の dt 時間後には、スプレー蒸発量 \dot{W}_{spi} は次の通りになる。

$$\dot{W}_{spi} = W_{spi} - (\text{スプレー水滴減少量})$$

スプレー水蒸発量 =

$$W_{spi} \times (\pi (d_{spi_1})^3 / 6) / ((\pi (d_{spi})^3) / 6)$$

$$= W_{spi} \times (d_{spi_1})^3 / (d_{spi})^3$$

スプレー水蒸発量

$$\dot{W}_{sp} = W_{spi} - W_{spi} (d_{spi_1} / d_{spi})^3$$

残水量

$$W_{spi} = (W_{spi_1}) - W'_{spi}$$

○ 蒸発後の混合ガス量 W_{esti}

$$W_{esti} = (\text{燃焼ガス量} + \text{スプレー水量} + \text{水蒸気量})$$

$$= 4.521 (\text{理論値}) + W'_{spi} (\text{kg/m}^2 \cdot \text{sec})$$

$$W_{esti-1} = W_{esti} \text{ の次のダクト内の混合ガス量}$$

○ 蒸発前ガス温度

水滴温度 $T_i < 100^\circ\text{C}$ の場合

水滴が 20°C から 100°C まで上昇する時のガス温度について計算する。

この場合水とガスは混合していない状態である。

スプレー水量 5665kg/h を 100°C に加熱するに必要な熱量は下記の通りである。

$$Q_w = W_{sp} (\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}) \times (T_{i100} - 20) \times C_w (\text{kcal/kg}^\circ\text{C})$$

ガス量 42780kg/h の温度低下は下記の通りである。

$$Q_g = W_{est} (\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}) \times (T_{gi} - T_{gi_1}) C_{pg} (\text{kcal/kg}^\circ\text{C})$$

$Q_w = Q_g$ として次式を得る。

$$T_{gi} = ((W_{esti_1} \cdot C_p \cdot T_{gi}) - C_w (T_{i100} - 20) \cdot W_{spi}) / W_{esti_1} \cdot C_p$$

但し

$$W_{esti_1} = \text{ガス量}$$

$$C_p = \text{ガス比熱 (kcal/kg}^\circ\text{C)}$$

$$C_w = \text{水の比熱 (kcal/kg}^\circ\text{C)}$$

○ 蒸発中の混合ガス温度

$T_1 \geq 100^\circ\text{C}$ の場合

水滴 100°C 以上、水滴蒸発中の混合ガス温度の計算

$$T_{gi} = ((W_{est} - 1) \cdot C_p \cdot T_{gi-1}) - W'_{spi} \cdot L / (W_{est} - 1 + W'_{spi})$$

但し

W_{est} = 燃焼ガス量 (kg/m² · s)

W'_{spi} = エレメント内の蒸発量 (kg/m² · s)

混合ガス ($W_{est} + W'_{sp}$) の比熱

C_p = 燃焼ガスの比熱 0.28 ~ 0.26 (kcal/kg · °C)
(at 400 ~ 100 °C)

C_{pst} = 水蒸気の比熱 0.51 ~ 0.316 (kcal/kg · °C)
(at 400 ~ 100 °C)

C_{pw} = 水の比熱 1 (kcal/kg · °C) 一定とする

○混合ガスの物性値の計算はモル数、モル分率を用いて計算る。

	モル数	モル分率
純ガス	$m_1 = \text{ガス量} / \text{純ガス分子量}(27.38)$	m_1 / M
水蒸気	$m_2 = \text{水蒸気量} / \text{水分子量}(18)$	m_2 / M
水	$m_3 = \text{水量} / \text{水分子量}(18)$	m_3 / M
合計	$m_1 + m_2 + m_3 = M$	

混合ガス C_p の計算

$$= \text{純ガス } C_p \cdot (m_1 / M) + \text{水蒸気 } C_p \cdot (m_2 / M) + \text{水 } C_p \cdot (m_3 / M)$$

混合ガス C_p の計算結果 = 0.340 (kcal/kg · °C) である。

○ガス中のダイオキシン類の生成量

page18、19、20 及び page26 の計算法を参照のこと。

6.2 プログラムチャート

ダイオキシン類生成を抑制する計算を行うプログラムを Excel で作成した、作成したフローチャートを次頁に示す。なを i はエレメント番号である。

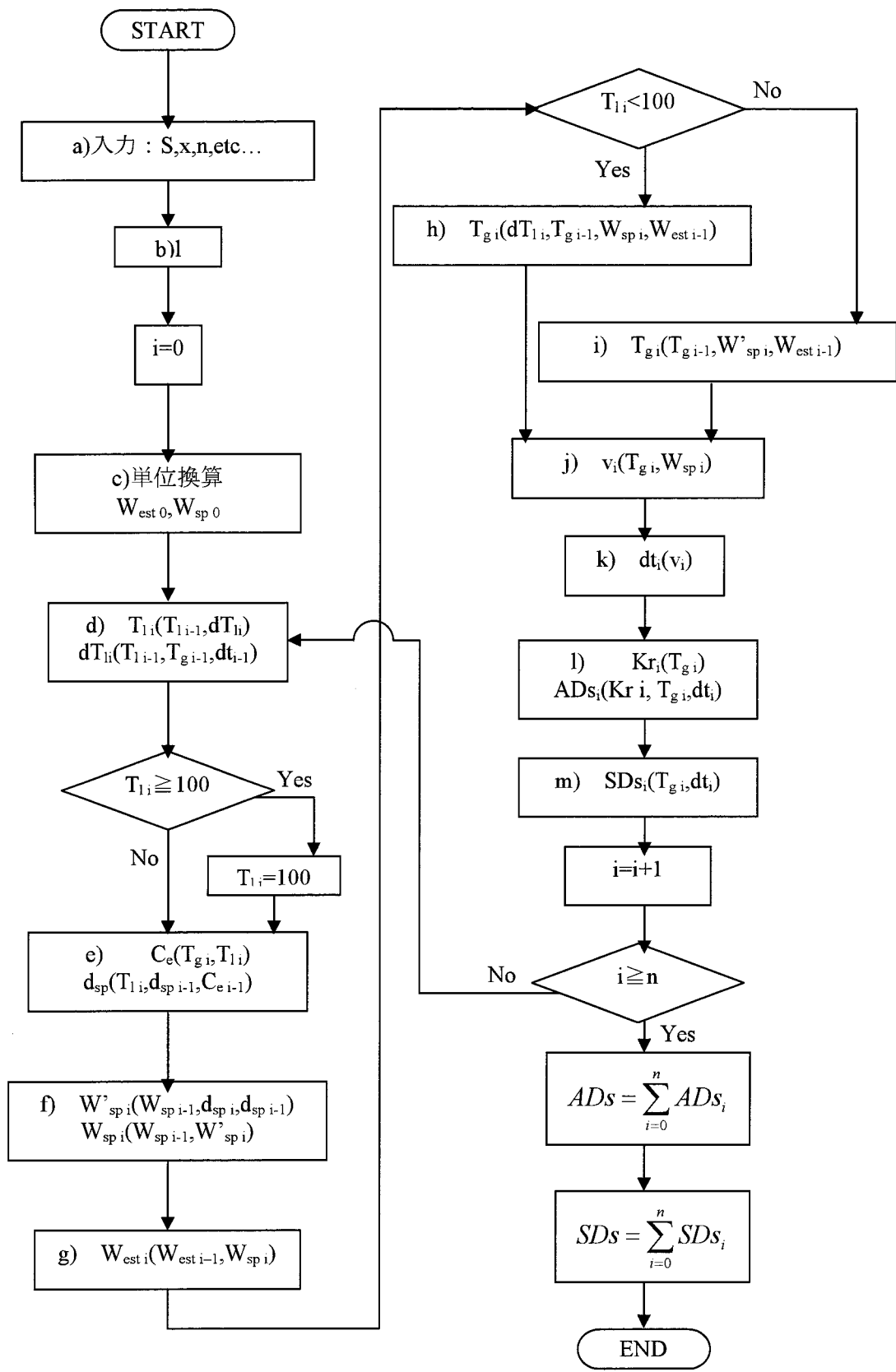


図 1. フローチャート

1. 各ブロックの計算式

a) 入力

以下の項目 b)以降に記された入力項目の全てをここで入力する.

b) ダクト

エレメント長さ $l = \frac{x}{n}$ [m]

入力:

- S : 断面積[m²]
- x : 流れ方向長さ[m]
- n : 分割数

c) 単位換算その他

燃焼処理量 $W_{est0} = \frac{inW_{est} \times 1000}{S \times 3600}$ [kg/m²·s]

スプレー量 $W_{sp0} = \frac{inW_{sp} \times 1000}{S \times 3600}$ [kg/m²·s]

$d_{sp0} = ind_{sp} \times 10^{-3}$ [mm]

$W_{sp0} = \frac{\pi}{6} d_{sp0}^3 \times 10^{-6} \times N_{sp}$ [kg/m²·s]

噴霧粒子数 $N_{sp} = \frac{W_{sp0}}{\frac{\pi}{6} d_{sp0}^3 \times 10^{-6}}$ [個]

入力:

- inW_{est} : 燃焼処理量[t/h]
- inW_{sp} : スプレー量[t/h]
- ind_{sp} : 初期水滴直径[μm]

d) スプレー水滴温度計算

水滴の上昇温度 (dt[s])における上昇)

$dT_{ii} = \frac{6\lambda_g N_u}{C_l \cdot \rho_l \cdot (d_{sp} \times 10^{-1})^2} (T_{gi-1} - T_{li-1}) \cdot dt_{i-1}$ [°C]

水滴温度 $T_{ii} = T_{li-1} + dT_{ii}$ [°C]

入力:

- λ_g : 熱伝導率[kcal/cm·s·°C]
- N_u : ヌッセルト数 (2…定数)
- C_l : 比熱[kcal/kg°C]
- ρ_l : 密度[kg/cm³] (水: 0.001)

e) 水滴蒸発計算

$$C_{ei} = \frac{4\lambda_g N_u}{C_{pv} \cdot \rho_l} \ln \left\{ 1 + \frac{\lambda_s C_{pv}}{\lambda_g L} (T_{gi} - T_{li}) \right\} \quad [\text{cm}^2/\text{s}]$$

$$(d_{spi} \times 10^{-1})^2 = (d_{spi-1} \times 10^{-1})^2 - C_{ei-1} (dt_{i-1} - \tau)$$

水滴径 $d_{spi} = 10 \times \sqrt{(d_{spi-1} \times 10^{-1})^2 - C_{ei-1} (dt_{i-1} - \tau)}$ [mm]

入力：

λ_g, N_u, ρ_l は前記

C_{pv} : 水蒸気定圧比熱[kcal/kg・°C]

L : 水蒸発潜熱 539[kcal/kg]

τ : 遅れ (定数 0)

λ_s : 水滴表面の純ガス熱伝導率[kcal/cm・s・°C]

f) 水蒸発

各エレメント内での蒸発量

$$W'_{spi} = W_{spi-1} \left\{ 1 - \left(\frac{d_{spi}}{d_{spi-1}} \right)^3 \right\} \quad [\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$$

残水滴量 $W_{spi} = W_{spi-1} - W'_{spi}$ [kg/m²・s]

g) 蒸発後ガス量

ガス量 $W_{esti} = W_{esti-1} + W'_{spi-1}$ [kg/m²・s]

h) ガス温度 (蒸発前)

$T_{li} < 100^\circ\text{C}$ の場合

水滴 100°C までのガス温度

$$T_{gi} = \frac{W_{esti-1} \cdot C_p \cdot T_{gi-1} - C_w \cdot (T_{li} - T_{li-1}) \cdot W_{spi}}{W_{esti-1} \cdot C_p} \quad [^\circ\text{C}]$$

入力：

C_p : ガス比熱[kcal/kg・°C]

C_w : 水の比熱[kcal/kg・°C]

i) ガス温度 (蒸発中)

$T_{li} \geq 100^\circ\text{C}$ の場合

水滴 100°C 以上. 水滴蒸発中のガス温度

$$T_{gi} = \frac{W_{esti-1} \cdot C_p \cdot T_{gi-1} - W'_{spi} \cdot L}{(W_{esti-1} + W'_{spi}) C_p} \quad [^\circ\text{C}]$$

j) 排ガスの計算

重量速度は下記の通りである。

理論空気量 $A_0 = 11.06c + 34.8h - 4.35(o) + 4.34s$

$N_2 = 0.8555 \times [n + 0.77 \lambda A_0]$ (kg- N_2 /m²sec)

$O_2 = 0.8555 \times 0.23(\lambda - 1)A_0$ (kg- O_2 /m²sec)

$CO_2 = 0.8555 \times (44/12)c$ (kg- CO_2 /m²sec)

$SO_2 = 0.8555 \times (64/32)s$ (kg- SO_2)/m²sec)

$HCl = 0.8555 \times 1(Cl)$ (kg-HCl/m²sec)

$H_2O = 0.8555 \times [9h + 53.4 + \lambda A_0(0.008)]$ (kg- H_2O /m²sec)

但し $inWest = 6160 \text{ (kgfuel/m}^2 \times 3600\text{sec)} = 0.8555 \text{ (kgfuel/m}^2\text{sec)}$

ガス流速の計算

N_2 ガス $N_2(22.4/28)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

O_2 ガス $O_2(22.4/32)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

CO_2 ガス $CO_2(22.4/44)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

SO_2 ガス $SO_2(22.4/64)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

HCl ガス $HCl(22.4/36.5)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

H_2O 水蒸気 $H_2[(W_{spo} - W_{sp1}) + H_2O](22.4/18)(T_{gi}+273)/273$ (m/sec)

$$\Sigma = V1 \text{ (m/sec)}$$

入力： 廃棄物組成

c : (wt%) 19.3

h : (wt%) 2.9

n : (wt%) 0.4

o : (wt%) 15.5

n : (wt%) 0.4

s : (wt%) 0.002

cl : (wt%) 0.2

ash : (wt%) 8.2

λ : 1.7

k) 滞留時間 $t = 1/V1$ (sec)

l) ダイオキシン発生量(1)

Altwicker

$$Kr_i = 5.09 \times 10^9 \times \sqrt{T_{gi} + 273} \times \exp\{-20800/R(T_{gi} + 273)\}$$

$$AD_{Si} = Kr_i \cdot \theta \cdot Pg \times 0.058 \left[\begin{array}{c} 1 - 10^{13} \exp\left(\frac{-53400}{R(T_{gi} + 273)}\right) \\ - 10^5 \exp\left(\frac{-15000}{R(T_{gi} + 273)}\right) \\ - 10^{13} \exp\left(\frac{-37500}{R(T_{gi} + 273)}\right) \end{array} \right] \times dt_i$$

入力：θ, Pg, R

m) ダイオキシン発生量(2)

Stanmore

$$\alpha P = 13.6 \times 10^{-9} \times \exp(-0.011 \times CSO_2)$$

$$SD_{Si} = 0.38 \times 10^9 \times C_{ash} / (\rho \times d) \left((0.72 \times \alpha P / (T_g + 273))^{(1/2)} - 3.78 \times 10^{13} \exp(-20000 / (T_g + 273)) X_p \right) \times dt$$

入力：C_{ash}, ρ, d, α, P, X_p, CSO₂

実際のダイオキシン類の発生量はクーリングファクターβで割る事により得られる。

実際のダイオキシン類の生成量 S Duct

$$SD_{Duct} = (SD_{Si}) / \beta \quad (\text{ngTEQ/Nm}^3)$$

β = 130 ~ 500 (°C/Sec) である。[9, 10]

6.3 計算プログラムの入力値設定

6.3.1 計算モデル

都市ごみ焼却炉 150(トン/日(6410kgfuel/h))を想定し、排ガスボイラ出口の冷却塔における燃焼ガス中のダイオキシン類生成抑制量のシミュレーションを行った。

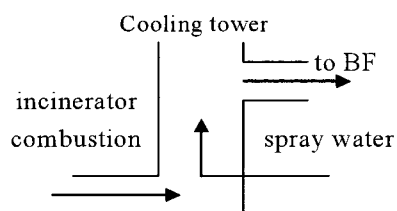


図 6.1 スpray水による排ガス急冷部
冷却塔の配置

6.3.2 計算条件

○固定値は次の通りである。

都市ごみ量 6.41(t.ごみ/h)

都市ごみ元素組成

炭素 c:30.83、水素 h:4.52、窒素 n:0.66、酸素 o:26.51、硫黄 s:0.03、塩素 cl:1.00、
水分 H_2O :31.3、灰分 ash:4.3 不燃物 0.85 合計 100%

冷却塔(図 6.1)

冷却塔の有効高さ 10m、計算上の分割 $n=100$ 、冷却塔の直径 4.2m、断面積 13.8m^2 、スプレイ水は下部より上方に向かって、噴射される。

○変数値

焼却炉の運転特性を知るために、下記の変数値を用いて、シミュレーションを行った。

スプレイ水滴径 $\text{dsp}(\mu\text{m})$ 100、200、300、400、500 及び 600~1000

過剰空気率 λ : 1.7(通常)、及び 2.0

燃焼ガス量 G :49414kg/h (λ 1.7)、及び G :57065kg/h (λ 2.0)

スプレイ水量 W_{sp} :2.245ton/h、及び 5.00ton/h

ガスのヌッセルト数 N_{u} :2 及び 4

- 物性値 比熱 C_p 、熱伝導率 λ 、密度 ρ などは別途計算により求めた。
- 物性値は計算範囲の温度の平均値を用い、ガス水蒸気の混合物の場合はガス、水蒸気のマール分率も考慮している。

6.3.3 シミュレーションの入力値

ここでは前項まで述べたデータを参照して、入力値の1例を入力する。

表 6.1 入力値表

a. 冷却塔の形状

塔の直径	[m]	4.2
塔の高さ	[m]	10
断面積	$S[m^2]$	13.8
流れ方向の長さ	$X[m]$	10
分割数(エレメント数)	n	100
エレメント長さ	$l[m]$	0.1
スプレー水噴射位置	$x_p[m]$	0.01
スプレー噴射番号	El_{sp}	0

ガス重量速度	$W_{gas}[kg/m^2s]$	0.994
--------	--------------------	-------

b. ごみ燃料と空気量

燃焼ごみ処理量	$in_{West}[t/h]$	6.41
ごみ重量速度	$West[kg/m^2s]$	0.129
ごみ元素組成 [kg 元素/kg-fuel]	c	0.3083
	h	0.0452
	n	0.0066
	o	0.2651
	s	0.0003
	cl	0.0100
	h_2o	0.3130
	ash	0.043
空気過剰率	λ	1.7
理論(乾)空気量	$A_0[kg/kgfuel]$	3.9437

c スpray水

スプレイ水量	W_{sp} [t/h]	2.245
	W_{sp} [kg/m ² s]	0.04518921
噴霧粒子系	d_{sp} [μm]	100
	d_{sp} [mm]	0.1
噴霧粒指数	N_{sp}	86305035

d 熱物性値

熱伝導率	λ_g [W/mK]	0.0309
ヌッセルト数	Nu	2
水の比熱	CI (kJ/kgK)	1
水の密度	ρ_1 (kg/cm ³)	0.001
初期水温	T_{10} [°C]	20
初期ガス温度	T_{g0} [°C]	100
水蒸気定圧比熱	C_{pv} [kJ/kgK]	0.47
水蒸気の潜熱	L [kJ/kg]	2260
遅れ時間	τ [sec]	0
水滴表面の純ガス熱伝達率	λ_s [W/mK]	0.0309
純ガスの比熱(平均温度2770°C)	C_p [kJ/kgK]	0.275
水の比熱	C_w [kJ/kgK]	1
ガス+水蒸気の混合比熱	C_{mix} [kJ/kgk]	0.283

e ダイオキシシン類量

Surface Coverage	θ (有効反応サイト率を示す)	0.00004
灰 1 グラム当たりダイオキシシン量	P_g [ng-DXN/g-ash]	420000
ガス定数	R [cal/mol.K]	1.987
排ガス中の灰濃度	C_{ash} [g-ash/m ³]	1.0
灰の密度	ρ [kg/m ³]	2000
灰の直径	d_a [m]	0.0000008
Striking Factor	α	5E-08
HCl の部分圧力	P [pascal]	24.6
ダイオキシシン類飛灰表面濃度	X_p [mol/m ²]	1.3E-0.9

第7章ダイオキシン類生成抑制プログラムによるシミュレーション結果

7.1 シミュレーション結果のまとめ

7.1.1 Altwicker の場合

先に記入した入力データを用いて、更にスプレー水直径 $dsp(\mu m)$ 入口ガス温度 $T_{g0}(\text{°C})$ を変化させて、シミュレーションを行った結果をグラフとしたものが、図 7.1 である。

ダイオキシン類の生成量は中高の釣鐘状となり、約 350 °C で最大となり、約 365 °C で 0 となっている。スプレー水直径が小さい程ガス温度は急速に降下し、ダイオキシン類の生成量は少ない。

図 7.1 からダイオキシン類の生成量は $dsp=500 \mu m$ の折れ線と横軸の温度線で囲まれた面積で表される。従って、 $dsp=400 \mu m$ 等順次求めることが出来る。 $dsp=500 \mu m$ を 100% として、 $dsp=400$ 、300、200、 $100 \mu m$ について、計算しグラフ化したのが図 7.2 であり、ダイオキシン類抑率 η [%] である。

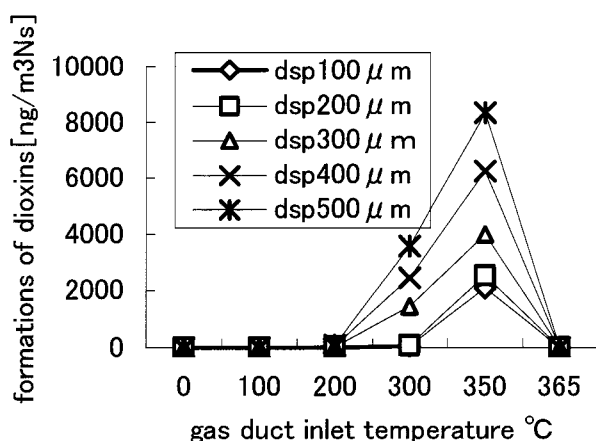


図 7.1 スプレー水径 dsp とダイオキシン類

ダイオキシン類生成量、 η 等の計算結果

入口ガス温度 350°C、dsp 100、200、400、500 μm について、同様の計算を行った結果を表 7.1 及び図 7.2 に示す。

表 7.1 ダイオキシン類生成量、 t_s 、 η 、等の計算結果

水滴径 dsp μm	ガス温 度 t_g °C	抑 制 率 η	バグフィル タ後 DXN n g/Nm ³	滞留時 間 t_s sec	最終点のダイオキ シン類 TEQng/Nm ³
500	350	1	578	5.8	39.4
400	350	0.71	433	5.8	17.1
300	350	0.40	111	5.9	5.9
200	350	0.25	42	5.9	3.4
100	350	0.19	25.5	5.9	1.7

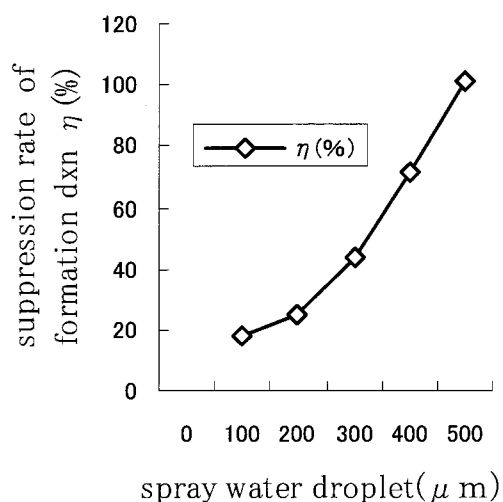


図 7.2 スプレー水滴径 dsp とダイオキシン類抑制率 η

7.1.2 Stanmore の場合

Stanmore のダイオキシン類生成式を用いて、スプレー水滴径を大きく変化させてシミュレーションを行った結果、スプレー水径が大きくなるほど、ダイオ

キシソ類の生成量が減少する事になり、Altwicker の場合と逆になった。従って、Altwicker のシミュレーション結果を採用することとした。

然しながら、Stanmore は本格的に検討されなかった温度効果について、実焼却炉の排ガス出入り口にガス冷却器を設置して、ガス出入り口に置けるダイオキシソ類の計測を行い、ダイオキシソ類抑制の温度効果を示すクーリングファクター β [K/s] を導入した。

クーリングファクター β は排ガス冷却器の入口ガス温度 t_{g1} [K]、出口ガス温度 t_{g2} [K] とし、この温度変化に必要な時間を t [sec] とすると

$$\beta = \frac{t_{g1} - t_{g2}}{t} \quad (7.1)$$

で与えられる。

7.2 シミュレーション結果と其の有効性

7.2.1 シミュレーションによるダイオキシソ類の生成量の検討

シミュレーションを行った実焼却炉にはダイオキシソ類生成抑制対策として、冷却塔、活性炭(消石灰)注入装置、バグフィルタが設置されている。今回の計算プログラムによる解析は冷却塔について行っている。公開されているダイオキシソ類計測値はバグフィルタ出口の値である。従って活性炭、消石灰、バグフィルタの性能を調査し、シミュレーション結果より活性炭、消石灰、バグフィルタで除去されるダイオキシソ類を差し引いた結果と比較検討する。以下計算順に従って記す。

①図 7.1 より、入口温度 350°C の場合、スプレイ水滴径 $d_{sp}=100 \mu m$ で 2000 (ngDXN/m³Ns) である。

②図 7.2 より、ダイオキシソ類生成抑制率 $\eta=0.19$ であるから、冷却塔出口では、 $2000 \times 0.19=380$ (ngDxn/m³Ns) である。

③活性炭と消石灰の混合物がバグフィルタの入り口に注入されている。これらのダイオキシソ類の除去率は 99% であるから [23]、 $380 \times (1-0.99)=3.8$ (ngDXN/m³Ns) である。

④排ガス中の全ダイオキシソ類 3.8 (ngDXN/m³N) の分布存在状態 [24]

1% は排ガス中に存在する。 $3.8 \times 0.01=0.038$ (ngDXN/m³Ns)

99% はフライアッシュ上に存在する。 $3.8 \times 0.99=3.762$ (ngDXN/m³N)

⑤バグフィルタのダイオキシン類除去量

1%のダイオキシン類はバグフィルタのフィルタの網目を通過し捕捉されないとすると、0.038(ngDXN/m³N)はバグフィルタより排出される。

99%のフライアッシュ 3.762(ngDXN/m³Ns)の内、99.5%はバグフィルタで捕捉されるので [25]、 $3.762 \times (1-0.995)=0.0188$ (ngDXN/m³Ns)となる。

⑥煙突入口のダイオキシン類量は $0.038+0.0188=0.0568$ (ngDXN/m³N)となる。

⑦TEQ への換算 $0.0568/100=0.000568$ (TEQng/m³Ns)である。[26]

7.2.2 実焼却炉の公開ダイオキシン類計測値

公開ダイオキシン類計測値はスプレイ水滴径 dsp=100 μ m で 0.0000027(ngTEQ/m³)ある。この値とシミュレーションによって得られた値 0.000568(ngTEQ/m³Ns)にダイオキシン類の生成時間をかけた値と比較するとよい。ダイオキシン類の生成時間 t₂(sec)は次の通り求められる。

$$t = \frac{\text{計測に必要なサンプリ}}{\text{焼却炉全ガス量}} = \frac{\text{ングガス量 } 3.125 \text{ m}^3}{11.06 \text{ m}^3 / \text{sec}} = 0.285 \text{ sec}$$

従って $0.000568 \times 0.285 \text{ sec} = 0.000161$ (ngTEQ/m³N)となる。この値は分析値より多きいが、法規制値 0.1ngTEQ/m³N に比較して、許容できる値と考えている。

7.3 都市ごみ焼却炉運転上の指標

○焼却炉の通常運転時の過剰空気率は λ =1.7 であるが、燃焼量が増加し、λ =2.0 とすると、ダイオキシン類の生成量はスプレイ水径 dsp=300 μ m、ガス温度 350℃ で 32%増加する。(表 7.2) (図 7.3)

表 7.2 空気過剰率 λ の増加によるダイオキシン類 dxn 増加率%

入口ダクトガス温度	100	200	300	350
(2.0dxn/ λ 1.7dxn) 100%	114	134	135	132

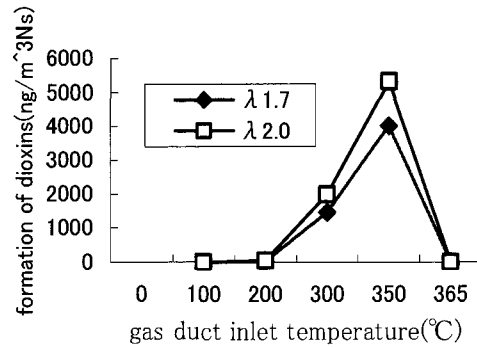


図 7.3 過剰空気率 λ ダイオキシン類生成量(ダイオキシン類抑制率 η を考慮しない場合)

○焼却炉の通常運転時のスプレイ水量は 2.245t/h であるが、他の条件は変更しないで、スプレイスイ量だけ 5.0t/h とすると、ダイオキシン類はスプレイ水径 $d_{sp}=300\mu m$ 、ガス温度 $t_g=350^\circ C$ で、ダイオキシン類は 31%に減少する。(表 7.3) (図 7.4)

表 7.3 スプレイ水量 W_{sp} 増加によるダイオキシン類 d_{xn} 減少率%

入口ダクトガス温度 $^\circ C$	100	200	300	350
$(W_{sp}5t/hd_{xn}/W_{sp}2.245d_{xn})100\%$	41	41	36	31

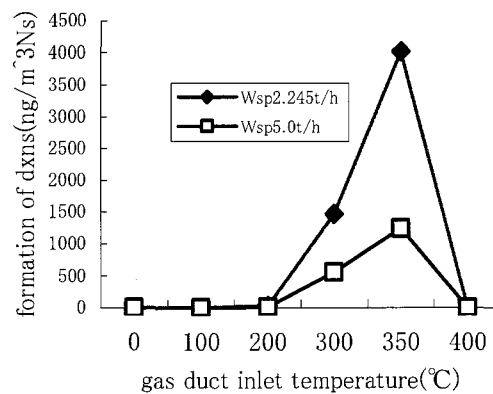


図 7.4 スプレイ水量とダイオキシン類量(ダイオキシン類抑制率 η を考慮しない場合)

○高温ガスと水滴間の伝熱係数であるヌッセルト数は現在 2 として、水滴の蒸

発は計算しているが、この値をスプレー噴出速度とガス速度の差、相対速度を考慮するときは、 $Nu=4$ とすることができる。この場合スプレー水滴 $d_{sp}300\ \mu m$ 、ガス温度 $t_g=350^\circ C$ でダイオキシン類量 70%に減少する。

(表 7.4) (図 7.5)

表 7.4 Nu 数増加によるダイオキシン類の減少率%

入り口ダクトガス温度 $^\circ C$	100	200	300	350
$(Nu_4-DXN/Nu_2-DXN)k \times 100\%$	96	53	58	70

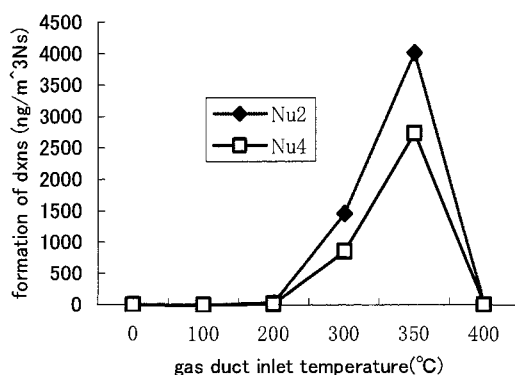


図 7.5 ヌッセルト数 Nu とダイオキシン生成量(ダイオキシン類抑制率 η を考慮しない場合)

○新設焼却炉のダイオキシン類の生成量のシミュレーション

新設焼却炉の都市ごみ等の元素組成が判明すれば、それをベースとして、燃焼空気量、燃焼ガス量、ガス温度が計算可能となり、スプレー水量を算出でき、本論文で述べたダイオキシン類の推定も可能である。従って新設時スプレー水による冷却を採用した場合は、ダイオキシン類の生成量も推定できる。このことに関しては、本研究は極めて有用な研究と考えている。

8章 結言

本報告では都市ごみ焼却炉におけるダイオキシン類の理論的生成機構を明らかにするために Shsub、Dickson、Altwicker および Stanmore、CluniesRoss 等の論文を基本から詳細に検討し、ダイオキシン類の生成に関する生成速度論と水谷、Longwell 等によるガス急冷に関するスプレー水滴蒸発冷却理論を検討し、両者を総合してダイオキシン類生成速度論を構築し、Excel で計算プログラムを作成し、ガス温度及びスプレー水径毎のシミュレーションを行った。

その結果、ダイオキシン類抑制率 η カーブを作成し、Stanmore の提案するクーリングファクタ β を併用して、下記の式で焼却炉におけるスプレー水滴噴射によるダイオキシン類の抑制効果を計算し推定ができることになった。

$$\eta (dm_{\text{PCDD/F}}/dt) / \beta \quad (8.1)$$

先述の Excel program を使用し、都市ごみ焼却炉の新計画では、ごみの元素組成が判明すれば容易に生成するダイオキシン類量が推定できることになった。更に現在運転中の焼却炉については、ダイオキシン類生成に関する運転特性を検討し、明らかにした事である。

これらの研究成果により、今後のダイオキシン類を最大抑制できる、ごみ焼却炉の計画を容易にできることになり、併せて、ごみ焼却炉建設後のダイオキシン類抑制運転の指針を示すことができ、其の成果は大きいと考えている。

参考文献

- [1] B.R.Stanmor and Clunies-Ross. An empirical model for the novo formation pcdd/f in medical incinerator. Environ.Sci..Technol. vol.34 pp 4538-4544,2000
- [2] B.K.Gullett and P.M.Lemieux. Role of Combustion and Sorbent Parameter in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin and Polychlorinated Dibenzo Furan Formation during Waste Combustion. Environ.Sci.Technol. vol.28 pp107-118.
- [3] W.M.Shaub and M.Tsang. Dioxin Formation in Incinerator. Environ.Sci. vol.17 no.12 pp721-730,1983
- [4] W.M.Shaub and W.Tsang.Physical and Chemical Property of Dioxins in Relation of Their Proposal. Plenum Press. New York. Pp731-748 1983.
- [5] L.C.Dickson. Mechnizm of Formation of Polychlorinated Dibennzo Dioxins During Municipal Refuse Incinerator.university of Waterloo Canada. A thesis for degree of Doctor Phylosophy. 1987
- [6] M.S.Milligan.and E.R.Altwicker.Chlorophenol Reaction on fly ash 2. Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetick. Environ.Sci.Technol. Vol.30. pp230-236,1996.
- [7] E.R.Altwicker,R.Kumar,N.V.Kodori,M.S.Milligan.Spouted Bed Conbuster for the Study of Heterogeneous Hazardous water Incinerator Summer National AiChe-meeting Paper No.826, 1989.
- [8] E.R.Altwicker,R.Kumar,N.V.Kondori,M.S.Milligan.The Role Precursors in inFormationof Polychloro-Dibenzo-Dioxins and Polychloro Dibenzofurans during Heterogeneous Combustions.Chemospher vol.20 Nos10-12.pp1935-1944.1990.
- [9] B.R.Stanmore.Modeling the formationo PCDD/F in solid waste Incinerator. Chemospher Vol.47,pp563-573. 2002
- [10] C.M.Clunies-Ross. Minimizing Dioxins from Biomedical Waste Incinerator.University of Queesland .Australia A thesis for degree of Doctor Phylosophy. 2000.
- [11] 水谷幸夫.燃烧工学.森北出版株式会社(第3版)pp144-146 2005

- [12] K.Tuppurainen,I.Halonen,PRuokojarvi,J.Tarhanen and J.Ruukanen. Formation of PCDDs and PCDFs in Municipal Waste Incineration and Its Inhibition Mechanizm: A Review. Chemospher,Vol. 36,No.7,pp 1493-1511,1988.
- [13]朽津耕三,浜田嘉昭.物質の科学,量子化学.放送大学,口絵,2001.
- [14]小林清,荒木信行,牧野敦.燃烧工学,理工学社,pp88-92.1988
- [15]甲藤好郎.伝熱概論.養賢堂.pp231-236.1964
- [16]谷下市松.工業熱力学(基礎編).裳華房.pp135-136 及び pp180-182.1963
- [17]J.P.Longwell.Combustion Process. Prnceton University.pp427-434.1956
- [18]渡辺啓.演習化学熱力学.サイエンス社.pp18.1999
- [19]Frank P.Incropera and David P..DeWitt, Fundamental of Heat Transfer. John Wiley and Son. Pp180-184, 1981
- [20]W.B.Russel and Dudley Saville.A Model for Short Residence Time Hydro-pyrosis of single coal particles. Aiche Journal Vol.25.no1. pp65-81.1979.
- [21]W.M.Shaub and W.Tsang.Physical and Chemical Property of Dioxins in Relation Their Disposal.Plenum Press.New York.pp741-744.1983
- [22]日本機械学会編,伝熱工学資料(第4版),日本機会学 pp114-116,1987.
- [23]平岡正勝,岡島重信.ダイオキシン類削減対策の手引き.環境新聞社 pp356-360.1998.
- [24]手島肇,芝川重博,藤田泰介,松本暁洋,武田信生,高岡昌輝,酒井伸一.ごみ焼却施設の建替と周辺環境のダイオキシン類負荷低減.廃棄物学会.Vol.17.No4.pp281-292.2006.
- [25]化学工学協会編.化学工学便覧(第5版)丸善株式会社. P285.1988.
- [26]平岡正勝,岡島重信.ダイオキシン類削減対策の手引き,環境新聞社,pp119,1998
- [27]監訳森田昌敏,訳 篠原亮太/貴戸 東,ダイオキシン入門(U.S. EPA RESEARCH REPORTING SERIES “DIOXINS”) 財団法人日本環境衛生センタ pp7-8, 1997

謝辞

最初に博士課程での研究を放送大学の修士論文を更に深く詳細に研究することを認めていただき感謝しています。私は企業の技術者、また技術士として、発電ボイラや都市ごみ焼却炉等の計画、設計及びそれらの機器の建設工事を長く指導してきました。実務とその報告書の作成は十分と言われましたが、学術論文を書くことは初めてです。この博士論文は私の生涯にとって、81才と言う年齢を考えると、学術論文としては最初にして、最後になるのではないかと考えていますが、このような学術論文とダイオキシン類の生成抑制と言う社会に貢献する論文を書くことが、目的でしたから、それが達成できることを、心から感謝している次第です。

本論文の完成にあたり、下記の方々に感謝の意を表したいと思います。

石田正弘教授には大学院への入学を勧めていただき、スプレイ水噴射に関する事項を指導していただき、茂地徹教授には伝熱理論の研究、特に排ガス中のフライアッシュの伝熱論や **Joule-Thomson** 効果と **Van der Waals** の状態変化式の連立式の解法等指導していただきました。また武政剛弘教授と熊本県立大学有菌幸司教授には学会投稿論文作成を指導していただき感謝しています。特に有園幸司先生には学術誌の投稿論文の掲載に尽力していただきました。又山田たかし助教にはワード操作法等指導していただきました。皆様方のご指導により、此処に博士論文を完成できました。ありがとうございました。