

都市ごみ焼却炉ガス中のダイオキシン類の 生成抑制に関する研究

久保田英士*¹・茂地 徹*²・桃木 悟*³・山田たかし*²

Study on the Suppression of Dioxins Formation in the Combustion Gas of Municipal Waste Incinerator

by

Eishi KUBOTA *¹, Toru SHIGECHI *², Satoru MOMOKI *³ and Takashi YAMADA *²

Dioxins in the combustion gas of Municipal Solid Waste Incinerator(MSWI) are resynthesized during passing through the lower temperature region between the outlet exhaust boiler and the outlet gas duct. As a countermeasure, a spray water injection method is effective which prevents dioxins from resynthesizing by rapidly cooling down the gas temperature less than the temperature required for resynthesizing of dioxins. Using the evaporation rate of a water droplet calculated by Mizutani's evaporation theory and the dioxins formation rate estimated by the theory of Altwicker and Stanmore, we have developed Excel program for predicting the combustion gas cooling rate and dioxins formation rate. A dioxins suppression factor was found to be dependent on the spray water droplet diameter. Therefore, some simulations have been done using real incinerator data. As a result, gas cooling rate, dioxins formation rate and dioxins product quantity can be estimated. If incinerator waste material element analysis will be available, the Excel program will be able to estimate the incinerator dioxins product quantity easily.

1. まえがき

都市ごみ焼却炉排ガス中に発生するダイオキシン類の生成抑制法としては、排ガスを高温に加熱して、ヒドロラジカル(OH)等を多量に発生させダイオキシン類の発生速度を遅延させたり、PCBをアタックして分解させる等の高温加熱法が一般的である⁽¹⁾。

著者の一人久保田が行った長崎県下の10焼却炉プラントの6ヶ月間のダイオキシン類対策実態調査によれば、焼却炉排ガスボイラ出口ダクトにて300[°C]で1[ngTEQ/Nm³]のダイオキシン類が同出口ダクトにおいて同温度で6.6[ngTEQ/Nm³]となり、約2秒間で5.6[ngTEQ/Nm³]再合成し、増加していることが明らかとなった⁽²⁾。その対策として、ダイオキシン類が再生成を完了する時間内に、ガスをダイオキシン類生成に必要な温度以下にスプレー水滴で噴射急冷することにより、ダイオキシン類の生成自体を抑制できないかを熱工学的な観点から検討した⁽²⁾。スプレー水滴径50[μm]

の蒸発速度の計算に水谷の蒸発速度論⁽³⁾を用いれば、400[°C]のガスを200[°C]に冷却するのに必要な時間は0.03~0.06[秒]である。ダイオキシン類の生成時間は、平岡⁽⁴⁾によれば1/100~1/1000[秒]となっているので、スプレー水滴噴射によるダイオキシン類の抑制効果は十分に期待できる。さらに、ダイオキシン類の生成速度に関してアレニウスの式を基礎とした Altwicker⁽⁵⁾ および Langmuir の分子吸着理論を基礎とした Stanmore⁽⁶⁾ の論文と関連論文(約60文献)の検討を行い、その結果、ダイオキシン類は不均一ガス相中の飛灰の表面で全ダイオキシン類の約94[%]が生成されていることが判明した。さらに、上記のガス温度急冷計算により得られる温度をダイオキシン類生成速度式に代入してダイオキシン類の生成量を計算し、実焼却炉のデータを用いてシミュレーション⁽⁷⁾を行った。

本報告では、ダイオキシン類の生成抑制の理論的根拠を明らかにし、ダイオキシン類生成抑制率曲線の作成結果と焼却炉で焼却される廃棄物の元素組成による

平成17年6月24日受理

*¹ 大学院生産科学研究科博士後期課程 (Graduate Student, Graduate School of Science and Technology)

*² 機械システム工学科 (Department of Mechanical Systems Engineering)

*³ 大学院生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

発生ダイオキシン量の推定方法について報告する。

2. 排ガス中のダイオキシン類の生成と分解に関するこれまでの研究

2.1 Altwicker らの研究⁽⁵⁾

Altwicker や Shaub and Tsang^{(1), (8)}等により提案されたダイオキシン類の生成反応速度定数 K_r は、アレニウスの式によれば、飛灰を含む不均一ガス相に対してガス温度 T と反応物質間の活性化エネルギー E により、次式のように記述される。

$$K_r = A \exp(-E/TR) \quad (1)$$

ここに、 A は頻度因数で単位時間の反応の回数を表し、 R はガス定数である。

ダイオキシン類の生成反応は Eley-Reagal モデルを採用し、次のように記述される。



ここに、 P_s は飛灰の表面上に存在する前駆体 (precursor)、 P_g は燃焼ガス中の前駆体 (precursor)、 D_s は生成したダイオキシン類 (ここでは、ダイオキシン類は PCDD と PCDF を意味し、PCB は対象外である) であり、 K_r は前述の反応速度定数である。

この反応式には、均一ガス相におけるフェノールなどによるダイオキシン類の生成量は、検討の結果、微小であるとされ含まれていない。したがって、ダイオキシン類生成量 D_s は次式のように記述される⁽¹¹⁾。

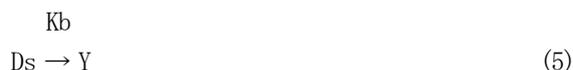
$$D_s = K_r \theta P_g \quad (3)$$

ここに、 θ はサーフェスカバレッジ (surface coverage) と呼ばれ、飛灰の表面積に存在すると想定されたダイオキシン生成の反応の場 (site) の数を意味している。1 グラムの飛灰表面には 6×10^{18} (サイト) があることを Altwicker がクロロフェノールの灰の吸着テスト⁽¹¹⁾ から確認しているが、この 6×10^{18} [site/gram-ash] は全てのサイトであり、そのうち有効なサイト数がいくらかは示されていないので、実際の計算では問題となる。 P_g は燃焼ガス中に存在する前駆体の数量である。これは今回の研究ではテスト炉で計測した出入口の平均数量を用いる。実際の計算ではこの大きさを推定する必要がある。式(1)の生成反応速度定数 K_r と式(3)のダイオキシン類生成反応量 D_s により、生成反応速度は次のように記述される。

$$d(D_s)/dt = K_r \theta P_g \quad (4)$$

ここに、 dt は時間の変化量を示す。

式(3)に従い、生成したダイオキシン類はガス温度の大きさに依存して、放散 (Desorption または Evaporation)、脱塩反応 (Dechlorination) あるいは分解 (Decomposition) を行う。この三つのダイオキシン類の消滅現象は一般に次式で表すことが出来る。



ここに、 D_s は式(3)のダイオキシン生成量、 Y は分解等によるダイオキシン量、 K_b は分解等の反応速度定数である。ダイオキシン類の分解等の速度は次のとおりである。

$$d(D_s)/dt = -K_b(D_s) \quad (6)$$

以上より、分解等の消滅現象を経過した後のダイオキシン類の量 D は次式で示すことができる。

$$D = D_s - Y \quad (7)$$

2.2 Stanmore らの研究⁽⁶⁾

Stanmore らは Altwicker らと異なり、Langmuir の分子吸着理論^{(9), (10)}を基礎としてダイオキシンの生成反応を研究した。

Langmuir は結晶粒子の表面原子には外部に向かって残留原子価が存在し、これにガス分子が捕捉されるとした。この残留原子の数は表面で一定であり、このような点 (Altwicker のサイト数に相当) はただ 1 個の原子又は分子だけを収容できる。したがって、吸着層は 1 層のみである。この単分子吸着理論と気体運動論から、表面に衝突するガス分子の総衝突重量 m [g/(cm² sec)] は次式で求められる。

$$m = (\sqrt{M/2\pi RT})P \quad (8)$$

ここに、 M は分子量、 R はガス定数、 T はガス温度、 P は分圧である。したがって、表面に衝突する分子のモル数 μ [mole-number/(cm²sec)] は次式で計算される。

$$\mu = m/M = P/(\sqrt{2\pi MRT}) \quad (9)$$

Stanmore らは熱力学的な解決は現在まだ成功していないとして、実焼却炉の観察結果から、ダイオキシン類の生成速度は塩酸 (HCl) 等の反応物質が灰の表面に衝突する回数 α と、飛灰が適当なガス温度の中に存在する時間 dt に比例するとして、前述の Langmuir の式 (9) を用いて、反応速度を次式で提示した。

$$dm_{PCDD/F}/dt = C_1 \alpha P/(\sqrt{2\pi MRT}) \quad (10)$$

ここに、 C_1 は定数、 α は分子の衝突回数 (sticking factor) である。式(10)で α を取り入れた理由は、Stanmore らによれば、ガス中の塩酸(HCl)分子が灰の表面に衝突し、ダイオキシン類を生成するためである。

ダイオキシン類 1モルの生成には6モルの塩酸(HCl)が必要である。生成するダイオキシン類の分解速度は、Stanmore らによれば、次のようになる。

$$C_2 \times \text{Exp}(-20000/T) X_p \quad (11)$$

ここに、 C_2 は定数、 X_p はダイオキシン類の灰表面濃度 (灰表面のダイオキシン量は実際の焼却炉で計測して決定する) である。したがって、ダイオキシン類の生成速度は最終的に次式で記述される。

$$dm_{\text{PCDD/F}}/dt = C_1 \alpha P / (\sqrt{2\pi MRT}) - C_2 \text{Exp}(-20000/T) X_p \quad (12)$$

2.3 熱力学的解決の可能性について

現在はダイオキシン類の生成速度の熱力学的予測はできないといわれているが、その生成理論は前述の式(1)~(7)で基本的に示されている。ダイオキシン類の生成に関係する物質の物性値、反応速度定数等の大きさが不明であることが熱力学的に解決できない理由といわれている⁽¹⁾。例えば、メタン(CH_4)でさえ必要な物性値は利用できない。これらの物性値や更に詳細な反応式が整備されれば、将来、大型計算機にダイオキシン生成プログラムを組み込み、熱力学的に解決できる時がくると考えられる。

3. 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

3.1 Altwicker らの研究⁽⁵⁾

(1) 研究の要約

ダイオキシン類の生成に関し、1985年にShubとTsangはアレニウスの式を応用して生成速度式を誘導した。灰上の前駆体とガス相中の前駆体の反応(Eley Readell Reaction)からダイオキシン類が生成し、それが部分的に放散(Desorption)減少するとして次式を示した。

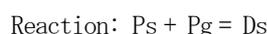
$$Ps + Pg = Ds \quad Kr = 275\sqrt{T}/973 \text{ Exp}(-11500/RT)$$

$$Ds \rightarrow Dg \quad Kdes = 10^{13} \text{ Exp}(-53400/RT)$$

ここに、Pは前駆体、Dはダイオキシン類(sは灰の表面、gはガス相)、rは生成反応、desは放散減少を示す。この二つの式がダイオキシン類生成速度定数決定

の基本となっている。

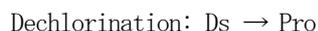
DicksonとKarasikは実験で、ペンタクロロフェノールを6~60分間、灰の中で反応させ、ダイオキシン類の生成は4[%]という高い反応率を得た。これは灰の触媒作用と考えた。さらに、脱塩、分解していることも発見した。このことから、脱塩、分解の反応式がShaubとTsangの式に加えられることになった。この研究ではアレニウスの式のpreexponent Aと活性化エネルギーEの値が検討された。この反応式と定数は次の通りである。



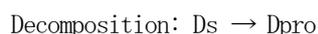
$$Kr = 275(T/973)\text{Exp}(-22150/RT)$$



$$Kdes = 10^{13} \text{ Exp}(-53500/RT)$$



$$Kdech1 = 10^{2.2}(-15000/RT)$$



$$Kdecom = 10^{12.8} \text{ Exp}(-40000/RT)$$

ここに、ProはDechlorinationの生成物、DproはDecompositionの生成物である。

以上がAltwickerの論文が発表される前の研究の概要である。その後、AltwickerはDickson、Karasikの式を実焼却炉のデータを用いて次のように修正した。

(2) AltwickerのPCDD/F生成モデル

ここで予想しているモデルは下記の通りである。モデル焼却炉は、ガス温度250[°C]において、反応経路を1秒間で通過した時、焼却炉出口のダイオキシン類は70[ng/m³]であった。入口と出口の平均前駆体濃度は7.56[ng/m³]であった。固相の前駆体濃度は報告がないので、 $\theta = 0.01$ と仮定した。供給された粒子(solid)は入口で530[粒子/cm³]、出口で45[粒子/cm³]である。

Altwickerのモデルにより予想されるダイオキシン量は表1のように計算される。また、表1から全ダイオキシン量の濃度は次式で計算できる。

$$D_{\text{total}} = 0.058 \times Ds + Dg \times 10^3 \quad [\text{ng/m}^3]$$

○サーフェスカバレッジ θ の検討

Dicksonは灰の表面積を2.3~3.6[m²/g-ash]としているが、この表面積の平均値は3.0[m²/g-ash]であり、

表1 Altwicker の4段階モデルによるダイオキシン類生成量

温度[°C]	Ds[ng/g]	Dg[μg/m ³]	Dtotal[ng/m ³]
200	4.6×10 ⁻⁶	3.3×10 ⁻²¹	2.7×10 ⁻⁷
250	4.8×10 ⁻⁵	8.0×10 ⁻¹⁸	2.8×10 ⁻⁹
300	3.4×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻¹⁵	2.0×10 ⁻⁵

粒子直径は0.8[μm]に相当する。粒子の前躯体表面濃度は実焼却炉の飛灰の実測値から300～1200[ng/g-ash]とした。この表面濃度はサーフェスカバレッジでは零のオーダー(0.001～0.0001)である。ここで、飛灰の表面濃度が1200[ng/g-ash]のときのθの値を計算により求める。

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

$$1[\text{g}] \text{の飛灰} = 3 \times 10^4 \text{ [cm}^2/\text{g-ash]} \\ \times 3 \times 10^{14} \text{ [site/cm}^2\text{]} = 9 \times 10^{18} \text{ (site)}$$

$$\theta = (3.66 \times 10^{15}) / (9 \times 10^{18}) = 0.0004 \text{ (無次元)}$$

以上の検討により、Altwickerらは次式を導いた。

Reaction: $P_s + P_g \rightarrow D_s$

$$K_r = 5.0E9 \sqrt{T} \text{ Exp}(-20800/RT) \quad (13)$$

Desorption: $D_s \rightarrow D_g$

$$K_{des} = 10^{13} \text{ Exp}(-53400/RT) \quad (14)$$

Dechlorination:

$$K_{dech1} = 10^5 \text{ Exp}(-15000/RT) \quad (15)$$

Decomposition:

$$K_{decom} = 10^{13} \text{ Exp}(-37500) \quad (16)$$

上記の反応速度定数を用いて反応速度を書くと次式が得られる。

$$d(D_s)/dt = K_r \theta P_g \quad (17)$$

この計算結果を(Ds)1で表す。

$$d(D_g)/dt = d(D_s)/dt = K_{des}(D_s)1 \quad (18)$$

この計算結果を(Ds)2で表す。

$$d(D_s)/dt = K_{dech1}(D_s)1 \quad (19)$$

この計算結果を(Ds)3で表す。

$$d(D_s)/dt = K_{decom}(D_s)1 \quad (20)$$

この計算結果を(Ds)4で表す。

したがって、実際のダイオキシン類の濃度は次式で与えられる。

$$D_s = (D_s)1 - (D_s)2 - (D_s)3 - (D_s)4 \quad (21)$$

式(13)～(21)を用いて計算した結果を次に記す。

・式(17)による(Ds)1の計算(Reaction)

$$d(D_s)/dt = K_r \theta P_g \text{ [ng/g-ash] [1/sec]}$$

ただし、 $R = 1.987 \text{ [cal/(molK)]}$ 、 $T = 200 + 273 = 493 \text{ [K]}$ 、 $\theta = 0.0004$ である。

$D(\text{total}) = (\text{ng-Dix/g-ash}) \times 0.058 \text{ (g-ash/m}^3\text{)}$ の元は[ng-Dix/m³]で表現される。

$$P_g = 4.20 \times 10^5 \text{ [ng-chlorophenol/g-ash]}$$

$$K_r = 5.0 \times 10^9 \sqrt{473} \text{ Exp}(-20800/1.98 \times 473) \\ = 27.177 \text{ [1/sec]}$$

$$d(D_s)/dt = 27.177 \times 0.0004 \times 4.20 \times 10^5 \times 0.058 \\ = 2.64 \times 10^2 \text{ [ng-Dix/m}^3\text{] [1/sec]} \quad (D_s)1$$

・式(18)による(Ds)2の計算(Desorption)

$$d(D_g)/dt = d(D_s)/dt = K_{des}(D_s)1 \text{ [ng/g-ash/sec]}$$

ただし、

$$K_{des} = 10^{13} \text{ Exp}(-53400/1.9781 \times 473) \\ = 0.212 \times 10^{11} \text{ [1/sec]}$$

$$d(D_s)/dt = (0.212 \times 10^{11}) \times 2.6488 \times 10^2 \\ = 0.56 \times 19^9 \text{ [ng/m}^3\text{] [1/sec]} \quad (D_s)2$$

・式(19)による(Ds)3の計算

$$d(D_s)/dt = K_{dech1}(D_s)1 \text{ [ng/m}^3\text{] [1/sec]}$$

ただし、

$$K_{dech1} = 10^5 \text{ Exp}(-15000/1.9781 \times 473) \\ = 0.0117 \text{ [1/sec]}$$

$$d(D_s)/dt = 0.0117 \times 2.6488 \times 10^2$$

$$= 0.0309 \times 10^2 \text{ [ng/m}^3\text{] [1/sec]} \quad (\text{Ds})3$$

・式(20)による(Ds)4の計算(Decomposition)

$$d(\text{Ds})/dt = K_{\text{decom}}(\text{Ds})1 \text{ [ng/g-ash] [1/sec]}$$

ただし、

$$\begin{aligned} K_{\text{decom}} &= 10^{13} \text{ Exp}(-37500/1.9781 \times 473) \\ &= 0.472 \times 10^{-4} \text{ [1/sec]} \\ d(\text{Ds})/dt &= 0.472 \times 10^{-4} \times 2.6488 \times 10^2 \\ &= 1.248 \times 10^{-2} \text{ [ng/m}^3\text{] [1/sec]} \quad (\text{Ds})4 \end{aligned}$$

全生成ダイオキシン量 Ds は式(21)より次の通りとなる。

$$\begin{aligned} Ds &= (\text{Ds})1 - (\text{Ds})2 - (\text{Ds})3 - (\text{Ds})4 \\ &= 2.6418 \times 10^2 \text{ [ng/m}^3\text{] [1/sec]} \end{aligned}$$

3.2 Stanmor らの研究

Stanmore は式(12)を用いてダイオキシン類の生成速度式を誘導し、さらに実焼却炉の出口ダクトにおいて、燃焼排ガスの急冷テストを実施して、ダイオキシン類の生成が大幅に減少することを知った。そのダイオキシン類の減少率を cooling factor と名づけて、 β [K/sec] で表している。したがって、Stanmore らのダイオキシン類生成速度は次のデノーボ反応式で記述される。

$$\begin{aligned} dmt/dt &= (0.38 \times 10^9 \text{ Cash}) / (\rho d_{32} \beta \phi) \\ &= [0.724 \alpha P / \sqrt{T} \\ &\quad - 3.78 \times 10^{13} \text{ Exp}(-20000/T) X_p] \text{ [ng/Nm}^3\text{K]} \quad (22) \end{aligned}$$

ここに、 β は $-dT/dt$ [K/sec]、T は温度 500 [K] 以上に適用、 ϕ は PCDD/PCDF であり、ここでは $\phi=1$ とする。なお、P は HCl の部分圧力 24.6 [Pa]、 X_p は飛灰表面におけるダイオキシン類濃度 1×10^{11} [mol/m²]、Cash は飛灰の濃度 0.6 [g/m³]、 ρ は飛灰の密度 2000 [kg/m³]、 d_{32} は飛灰の平均直径 1×10^{-6} [m] である。

デノーボ反応による PCDD/F の生成量は上記データを代入するとダイオキシン類量は下記の通りとなる。

$$dm(\text{PCDD/F})/dt = 134 \text{ [(ngPCDD/F)/m}^3\text{] [1/sec]} \quad (23)$$

ガス急冷の場合、ダイオキシン抑制率 $\eta=0.5$ 、冷却速

度 $\beta=130$ を用いて生成ダイオキシン量は次の通りとなる。

$$\begin{aligned} [\eta dm(\text{PCDD/F})/dt] / \beta &= 0.5 \times 134 / 130 \\ &= 0.51 \text{ [ng/m}^3\text{] [1/K]} \end{aligned}$$

4. 燃焼ガス中のスプレイ水滴の蒸発時間と飛灰の冷却時間

燃焼ガス中に飛灰が含まれている場合には、ガス中に噴射されたスプレイ水滴は高温ガスで加熱され蒸発し、ガス温度は降下するが、同時に飛灰の温度も降下することになる。それにより、ガス中および飛灰上には、冷却後の温度に対応したダイオキシン類生成速度でダイオキシン類が生成されることになる。温度が下がればダイオキシン類の生成速度が低下し、その生成量も低下する。Dickson や Altwickler などによればガス温度約 350 [°C] で生成量はピークとなっている。以下、水谷の蒸発速度論により、スプレイ水滴の蒸発とガス冷却時間を検討する。

水滴が蒸発を開始するまでのガス温度の降下 $T1$ [°C] とそれに要する時間 t [sec] は次式で与えられる。

$$T1 = Tg - (Tg - To) \text{Exp}[-\{(6 \lambda g' \text{ Nu}) / (C_1 \rho_1 d^2)\} t] \quad (24)$$

ここに、 Tg は入口ガス温度 [°C]、 To は出口ガス温度 [°C]、 $\lambda g'$ は水滴まわりに形成される温度境界層の平均熱伝導率 [kcal/(mh°C)]、 Nu はヌッセルト数、 C_1 は水滴の比熱 [kcal/(kg°C)]、 ρ_1 は水滴の密度 [kg/m³]、 d は水滴直径 [m] である。

水滴が 100 [°C] となり、蒸発が開始した後の水滴の蒸発に必要な時間 t [sec] は次式で求めることができる。

$$d^2 = (d_0^2) (-Ce) t \quad (25)$$

ここに、 d_0 は時刻 t_0 のときの直径 [m]、 Ce は蒸発係数 [m²/h] で、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} Ce &= 4 \lambda g' \text{ Nu} / (C_{pv}' \rho_1) \times \\ &\quad \ln[1 + \{(\lambda g_s C_{pv}') / (\lambda g' L)\} (Tg - T1)] \quad (26) \end{aligned}$$

ここに、 C_{pv}' は水滴の蒸気の平均比熱 [kcal/(kg°C)]、 λg_s は水滴表面のガスの熱伝導率 [kcal/(mh°C)]、 L は水滴の蒸発潜熱 [kcal/kg]、 $T1$ は水滴温度 [°C] である。

これらの計算式を用いて、400 [°C] のガスが 200 [°C] になるまでの時間を推定できるが、今回の報告では飛

灰の冷却速度はガスの冷却速度に等しいとした。

5. プログラム作成前の予備検討

○計算モデル

長崎市が設置している家庭ごみ焼却炉 150[トン/日](6169 kg ごみ/h)を想定し、排ガスボイラ出口ガスダクトにおける燃焼ガス中のダイオキシン類の生成速度、分解速度について検討した。ダクトの配置などは図1に示す。

○計算条件：

入口ダクトのガス温度 $T_g = 400[^\circ\text{C}]$ 、出口ダクトのガス温度 $T_o = 200[^\circ\text{C}]$ (目標値)、ガス流量は実測値 $G_t = 34500 [\text{Nm}^3/\text{h}]$ 、スプレー水温 $T_1 = 20[^\circ\text{C}]$ 、スプレー水滴径 $d_{sp} = 50[\mu\text{m}]$ 、スプレー水量 $W_{sp} = 5665 [\text{kg}/\text{h}]$

○ガス冷却速度計算結果(水谷の式)

スプレー水滴100[%]、蒸発までの時間0.0303[sec]、蒸発定数 $C_e = 0.00023[\text{m}^2/\text{h}]$

以上より、ダイオキシン類生成量の計算結果は表2のように得られる。

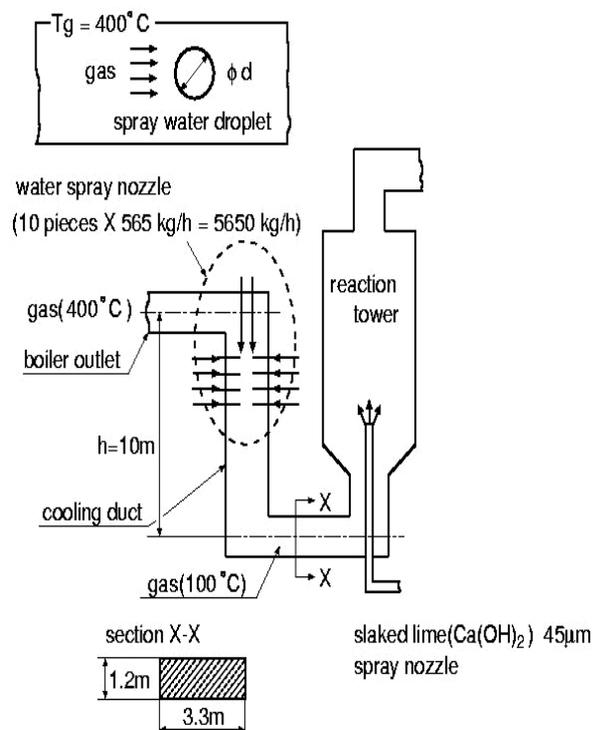


図1 スプレー水による排ガス急冷部のガスダクト及びスプレーノズルの配置

表2 ダイオキシン類生成量の計算結果

計算項目	Altwickler	Stanmore
$d(Ds)/dt$	261[ng/m ³][1/sec]	
$dm(\text{PCDD}/F)/dt$		134[ng/Nm ³][1/sec]
スプレー水滴による急冷時		0.51[ng/Nm ³][1/K]
問題点	Θ 、 P_g の算定例が少ない	X_p の算定法が明らかでない

6. スプレー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計算プログラム

6.1 プログラム計算式及び入力データ

○計算式

次の計算式を使用した。

ダイオキシン量：式(13)～(16)、式(22)～(23)

ガス急冷：式(24)～(26)

○入力データ

家庭ごみ組成(wt%)

C:19.3、H:2.9、N:0.4、O:15.5、S:0.02

Cl:0.2、付着水:53.48、灰:8.2

合計100[%]

6.2 Excel program の作成

以上の計算式、データを用いてExcelによりダイオキシン類の生成プログラムを作成した。

6.3 試算

作成したプログラムに下記条件を入力してシミュレーションを行なった。

○固定値

ダクト：長さ×断面積 = $10[\text{m}] \times 2[\text{m}^2]$

ダクト長さの分割： $n = 100$

廃棄物量(fuel) in West： $6.16[\text{ton-fuel}/\text{h}]$

燃焼ガス量：West = $4.916[\text{kg-fuel}/(\text{m}^2\text{sec})]$

過剰空気率： $m = 2$

スプレー水量： $W_{sp} = 5000[\text{kg}/\text{h}]$

○変数

スプレー水滴： $ds[\mu\text{m}] = 100, 200, 300, 400, 500$

初期ガス温度： $T_g = 100 \sim 500[^\circ\text{C}]$

○シミュレーションの結果

(1) Altwicker の場合

図2に示すように、ダイオキシン類の生成量は中高の釣鐘状となり、約350[°C]で最大になり、約400[°C]で急激に減少している。図2で、ダイオキシン類の生成量は、折れ線グラフで囲まれた面積で表され、dspに対して定めることができる。dsp = 500[μm]の場合を100[%]として、dsp = 400, 300, 100[μm]について、計算してグラフ化したのが図3に示すダイオキシン類抑制率ηである。スプレー水滴径 dsp と η の関係は図3で求められる。

(2) Stanmore の場合

Stanmore の計算式を用いて、スプレー水滴径の大きさを変化させて、シミュレーションを行った結果、スプレー水滴径が大きくなる程ダイオキシン類が減少する

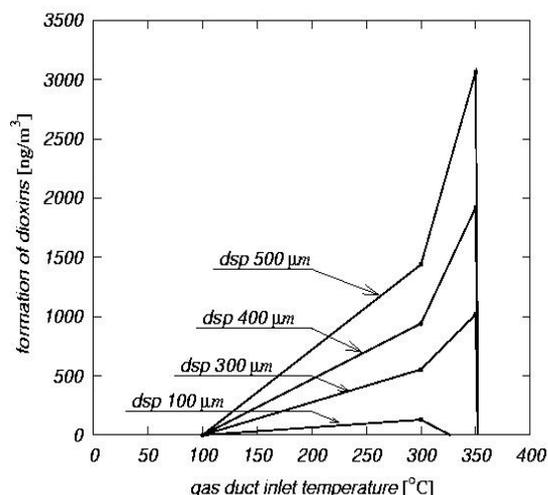


図2 スプレー水滴径 dsp とダイオキシン類

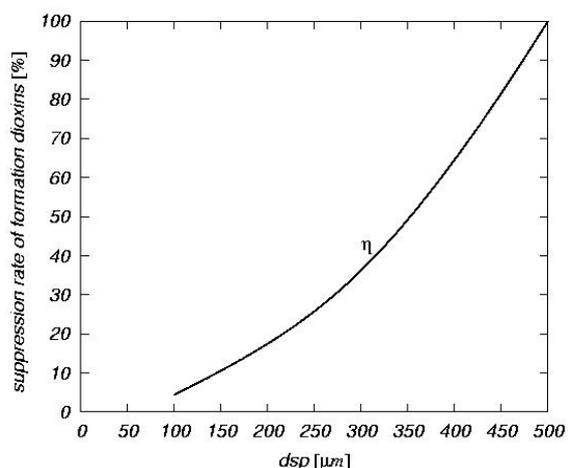


図3 スプレー水滴径とダイオキシン類抑制率

ことになり、Altwicker の場合と逆になった。したがって、Altwicker の計算結果を採用することにした。しかしながら、Stanmore は今まで検討されなかった温度効果について、実焼却炉の排ガスクーラ出入口におけるダイオキシン類の計測を行い、熱工学研究者の協力を得て、減温効果を表すクーリングファクタβを導入した。

7. 結言

本報告では家庭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、Shaub、Altwicker 及び Stanmore らの論文を詳細に検討し、ダイオキシン類の生成に関する生成速度論を用いて、スプレー水滴噴射によるガス急冷によるダイオキシン類抑制に関する Excel program を作成し、水滴径ごと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を併用することにより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推定できる。

$$dm(\text{PCDD}/\text{F})/dt = [\eta dm(\text{PCDD}/\text{F})/dt]/\beta \quad (27)$$

作成した Excel program を使用すれば、家庭ごみ焼却炉のごみの元素組成が明らかな場合には容易に発生するダイオキシン量を推定することができる。

本研究の今回の成果をまとめると、次のようになる。

- (1) ダイオキシン類の生成機構を理論的に明らかにした。
- (2) スプレー水噴射によるダイオキシン類抑制 Excel program を作成し、式(27)のダイオキシン類抑制効果の式を提案した。
- (3) 実際の焼却炉で発生するダイオキシン類を推定した。

参考文献

- (1) W. M. Shaub and W. Tsang ; Physical and Chemical Property of Dioxins in Relation to the Their Disposal, NBS, Plenum Press, New York, (1983), 731-748.
- (2) 久保田英士 ; 焼却炉排ガス中のダイオキシン類の除去法と分解実験, 放送大学 (産業と技術) 平成 12 年度卒業論文.
- (3) 水谷幸夫 ; 燃焼工学 (改 2), 森北出版社, (1999).
- (4) 平岡 正勝, 岡島 重信 ; 廃棄物処理におけるダイオキシン類削減対策の手引き, 環境新聞社, (1998).

(5) E. R. Altwicker *et al.* ; The Role of Precursor Formation of Polychloro-Dibenzo-P-Dioxins and Polychloro-Furan during Heterogeneous Combustion, *Chemospher*, Vol. 20, No. 10-12, (1990), 1935-1944.

(6) B. R. Stanmore *et al.* ; Modeling the function of PCDD/F in Solid Waste Incinerators, *Chemospher*, Vol. 47, (2002), 565-573.

(7) 久保田英士 ; 焼却炉排ガスの急冷法及び完全熱分解法によるダイオキシン類の生成抑制に関する研究, 放送大学大学院(環境システム科学群)平成16年度修士論文.

(8) W. M. Shaub and W. Tsang ; Dioxin Formation in Incinerator, *Environment Sci Technol.*, Vol. 17, (1983), 721-730.

(9) 亀井三郎編 ; 化学機械の理論と計算(第2版), 産業図書出版社, (1988), 261.

(10) I. Langmuir ; The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass Mica, and Platinum, General Electric Co, (1918), 1361-1371.

(11) M. S. Milligan and E. R. Altwicker; Chlorophenol Reactions on Fly Ash 2, Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, (1996), 230-236.