

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00577

研究課題名(和文)ごみ焼却排ガスの中和処理用消石灰の高効率利用に関する研究

研究課題名(英文) High efficiency utilization of slaked lime for neutralization treatment of waste incineration exhaust gas

研究代表者

黄 仁姫 (Hwang, In-Hee)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70447077

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：消石灰を用いた排ガスの乾式処理とバグフィルタによる集じんを行っている焼却施設の飛灰を分析し、HClとの反応生成物は一般的に知られているCaCl₂の無水和物や水和物ではなく、CaClOHであることを明らかにした。流通式反応装置を用いた170℃、Ca/Clモル比=0.1-5の条件での室内実験でも、Ca(OH)₂とHCl反応生成物はCaClOHであり、焼却施設の飛灰分析結果と一致していることがわかった。消石灰の効率的利用を考えるとCaCl₂まで反応を進行させることが望ましいが、現状の乾式処理ではCaClOH生成に留まっている可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Fly ashes discharged from incineration facilities which were performing dry scrubbing of acid gas using slaked lime and dust collection using a bag filter were analyzed. As a result, it was revealed that the reaction product of HCl and slaked lime was calcium chloride hydroxide (CaClOH), not generally known anhydrous or hydrous calcium chlorides (CaCl₂). In the experiment under the condition of 170°C, and Ca/Cl molar ratio=0.1-5 using a lab scale of flow-through reactor, Ca(OH)₂ and HCl reaction product was also CaClOH, which was consistent with the analysis result of fly ashes obtained from incineration facilities. Considering the efficient use of slaked lime, it was desirable to make the reaction proceed up to CaCl₂ formation, but it was suggested that CaClOH might be formed as a main product the current dry scrubbing process of flue gas treatment.

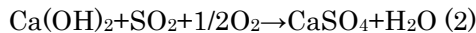
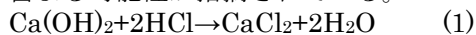
研究分野：廃棄物処理工学

キーワード：廃棄物焼却 排ガス処理 消石灰 塩化水素 塩化水酸化カルシウム 中和反応

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会、資源循環といった新たなパラダイムの実践が社会全般に強く求められている。ごみ処理の中心技術として一般廃棄物の約 80%を処理している焼却においても、適正処理に加え、ごみからのエネルギー回収率の向上や施設運転の高効率化、コストの低減が望まれている。特に排ガス処理は焼却施設に占める空間的割合が大きく、そのため施設のエネルギー消費量、コストを左右し、新たな技術の開発や改善が強く求められている。

大気汚染物質として排出濃度が規制されているのは、酸性ガス (HCl と SO₂)、ばいじん、NO_x、ダイオキシンである。このうち、酸性ガスの処理はアルカリ剤の添加による中和であり、ガス冷却後、煙道中に消石灰を吹き込むのがもっとも一般的である。また、以下は消石灰による HCl と SO₂ の中和反応式であるが、式(1)のように CaCl₂ まで進まず、CaOHCl のような中間生成物の段階で反応が留まる可能性が指摘されている。



また、HCl と消石灰の反応生成物が SO₂ と消石灰の反応を阻害するとの見解もある。これらの原因として、排ガス中の水蒸気分圧、二酸化炭素濃度、HCl と SO₂ の反応速度の違い、飛灰中のカルシウム化合物形成などが影響している可能性がある。酸性ガスの処理は単純な反応であるように思えるが、このように不明な点が多く残されたまま設計されているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、消石灰によるごみ焼却排ガス中の酸性ガス成分 (HCl と SO₂) の中和除去を対象とし、これまで不明であった反応特性を解明し、消石灰の高効率利用方法を提案することを最終目的とする。ごみ焼却排ガス施設のアンケート調査によって主要な要因を推定し、そのうちシミュレーションと室内実験によってそれらの要因の影響を明らかにする。また実機から採取した焼却飛灰の分析等により、反応経路を推定する。

3. 研究の方法

(1) アンケート調査および飛灰分析

反応生成物の形態に影響を与える因子を探るために、酸性ガス処理に関するアンケート調査を行った。廃棄物研究財団による「ごみ焼却施設台帳：全連続式燃焼方式編、平成 18 年度版」を基に、全国の一般廃棄物焼却施設 624 ヶ所にアンケートを送付した。質問項目は、①施設処理能力と炉形式、②搬入ごみの種類と量、③排ガス処理：排ガス流量、排ガス減温方式、酸性ガス処理方式、集じん方式、集じん機入口温度、④酸性ガス処理の詳細：アルカリ薬剤の種類、単価、使用量、処

理後ガス濃度、⑤飛灰サンプリングの協力の有無、などとした。

アンケート調査の結果をもとに、焼却施設に飛灰のサンプリングを依頼した。同時に飛灰採取時の運転データ (上記アンケート項目 ②～④) も入手した。取得した飛灰については以下の 2 つの測定を行った。

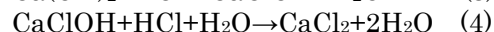
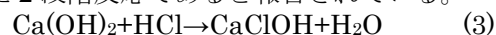
- ・XRF 分析：飛灰の元素分析のためにエネルギー分散形蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF, JSX-3100RII, 日本電子製) を用いた。
- ・XRD 分析：消石灰と HCl との反応生成物を特定するために、X 線回折装置 (XRD, RINT-2000, リガク製) より飛灰の回折パターンを得た。回折パターンは、粉末回折データ相同定ソフト Match! (Crystal Impact 社製) を用いて解析し、Ca・Cl・S を含む化合物形態を同定した。各化合物の定量には、被検成分の純物質と酸化ニッケル (NiO) を標準物質として添加する内部標準物質法により作成した検量線を用いた。

(2) シミュレーションによる消石灰と酸性ガス反応条件の検討

シミュレーションツールは、熱力学平衡計算ソフト FactSage (Thermfact Ltd./CRCT & GTT Technologies) を用いた。温度、酸性ガス濃度、水蒸気濃度、二酸化炭素濃度、消石灰量 (Ca/Cl または SO₂ 当量比として) などの条件と、その組み合わせで得られる消石灰と酸性ガス反応率と反応生成物の形態を調べた。基本条件は焼却施設における排ガスや消石灰の吹き込み量を想定し、水分:20%、CO₂:10%、O₂:10%、HCl:900ppm、SO₂:90ppm、Ca/Cl モル比=0.5 とした。

(3) 消石灰と塩化水素の反応経路の確認

式(1)の消石灰と塩化水素の反応は塩化水酸化カルシウム (CaClOH) を中間生成物とした 2 段階反応であると報告されている。



しかし、飛灰を分析した結果から排ガス中の塩化水素と消石灰の反応は、式(4)の塩化カルシウム (CaCl₂) 生成まで進まず、式(3)の中間生成物段階で留まっている可能性があった。これは同量の消石灰でも反応進行度によって塩化水素の除去率に 2 倍の差が生ずることを意味する。ここでは、BF 内のろ布堆積層を模擬したラボスケール実験より CaClOH と CaCl₂ の生成反応を検証しようとした。図 1 の室内実験装置を示す。反応器内に設置したろ布表面に Ca(OH)₂ 単独または Ca 化合物の混合物を塗布した。反応器温度が 170℃に至ると HCl ガス (水蒸気濃度 10 vol%) を 1.1L/min で一定時間流し、ろ布表面の Ca 化合物と反応させた。反応中に未反応で排出される HCl ガスは蒸留水に捕集した。反応終了後、反応器を室温まで冷却した後にろ布と固形物の反応生成物を全量回収した。

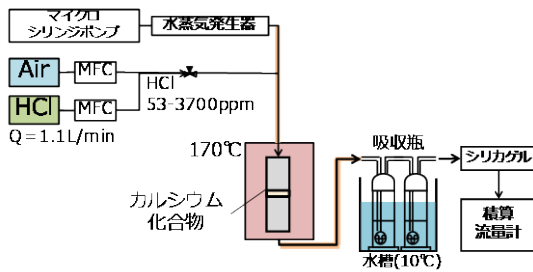


図1 ラボスケール実験装置

- ① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と HCl 反応：一定量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に対して HCl 濃度を変化させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に対する HCl モル比(以下 Cl/Ca モル比とする) = 0.2~13.4 で実験を行った。 HCl 濃度は 53~3700ppm, 実験継続時間は 60 分とした。
- ② $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaClOH} + \text{CaCl}_2$ の混合物と HCl 反応： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCl_2 をモル比で 1 : 1 に混合し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaClOH} + \text{CaCl}_2$ の混合物 (Ca モルとして $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{CaClOH} : \text{CaCl}_2 = 0.24 : 0.54 : 0.22$) を作成した。 HCl 濃度は 3700ppm, 実験継続時間は 10~130 分とした。

反応生成物の定性分析に X 線回折装置 (XRD, RINT-2000, リガク製) を用いた。得られた回折パターンは粉末回折データ相同定ソフト, Match! (Crystal Impact 社製) より分析し, Ca 化合物を同定した。さらに示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA, TG/DTA6200, SII 社製) を反応生成物の定性・定量分析に用いた。分析は窒素ガス雰囲気中で加熱速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。図 2 に示すように各化合物の特定温度での分解により生ずる重量減少率を TG 曲線から求めた。重量減少率から $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH , CaCO_3 の含有量を計算した後にマスバランスにより CaCl_2 の含有量を求めた。

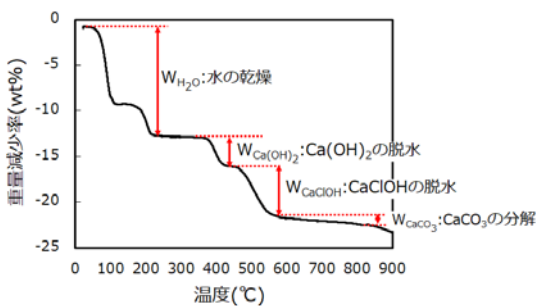


図2 TG 曲線から Ca 化合物の定性と定量

4. 研究成果

(1) ごみ焼却施設のアンケート調査結果
アンケートを送付した 624 施設のうち, 393 施設 (63.0%) から有効な回答 (返答があり, かつ質問項目の大半に回答) が得られた。集じん方式は 1 段式バグフィルタが 84% を占めた。 $\text{HCl} \cdot \text{SO}_x$ の処理方法は乾式が 79% であり, 半乾式や湿式, 乾式と湿式を組み合わせた方法は少数にとどまった。 $\text{HCl} \cdot \text{SO}_x$ の中和に用いるアルカリ薬剤は消石灰

が 84% であり, そのうち JIS 特号消石灰の割合が 32%, 高反応消石灰が 52% であった。以上のことから, 炉形式は「ストーカ炉」もしくは「流動床炉」, 集じん方式は「1 段式バグフィルタ」, 酸性ガス処理は「乾式処理のみ」の 3 条件を満たす施設 ($n=224$) を対象とし, 乾式法において消石灰と HCl の反応に影響を与える因子として, 消石灰の種類と吹込み量, 減温後の排ガス温度, 排ガス中の水蒸気量などを選び, 各運転条件をいくつかの範囲にわけて HCl 排出濃度実績値との関係を調べた。

図 3 にごみ量当たりの JIS 特号消石灰の吹込み量と HCl 排出濃度との関係を示す。消石灰量が多いほど HCl 排出濃度が 0~20ppm と低い施設割合が増えることから, 消石灰の吹込み量の増加による HCl 除去率の向上への影響が見られる。同様に, 図 4 にバグフィルタ入口温度および排ガス量当たりの冷却水噴霧量と, HCl 排出濃度との関係を示す。排ガス温度が低いほど HCl 排出濃度が低い施設割合が増えるが, 水噴霧量と HCl 排出濃度には明確な関連性が見られなかった。このような傾向は高反応消石灰を使用している施設でも確認できた。 HCl 排出濃度の相対的に低いまたは高い施設は, 消石灰と HCl の反応進行具合に差が見られる可能性があるために, 優先的に飛灰分析対象施設とした。

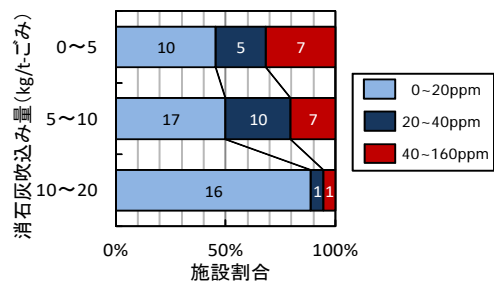


図3 消石灰吹込み量と HCl 排出濃度 (グラフ内の数値: 施設数)

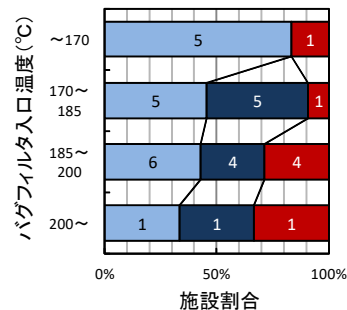


図4 排ガス温度と HCl 排出濃度 (JIS 特号消石灰の吹込み量: 5~10kg/t-ごみ, グラフ内の数値: 施設数)

(2) 飛灰の分析結果

アンケート調査結果を踏まえ, アンケート回答施設の中から HCl 排出濃度, 消石灰の吹込み量や温度などに特徴が見られる, 計 37 施設から飛灰を入手した。

図5に飛灰の元素組成を示す。Caが7.6~32%で最も高くClが5.7~19%である。以下、Na, K, Si, S等が検出され、消石灰と酸性ガスとの反応生成物や塩化物が主成分であることがわかる。図6に飛灰のXRD回折パターンの例を示す。回折パターンはどの飛灰でも類似したものであり、試料別のピーク位置もほぼ一致した。NaClやKClのほか、カルシウム化合物としてCa(OH)₂, CaClOH, CaCO₃, CaSO₄が明確に同定された。しかし、CaCl₂の無水和物や各種水和物については明確なピークを同定・定量することができず、消石灰と塩化水素の主な反応生成物は中間生成物のCaClOHであった。定性分析により同定されたCa(OH)₂, CaClOH, CaSO₄は重量ベースで各々1.6~23.3%, 3.2~18.7%, 1.7~10.1%であった。

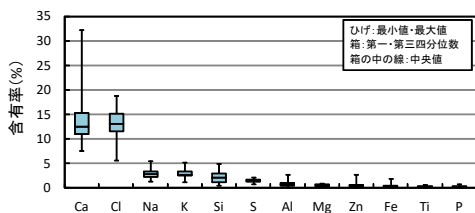


図5 飛灰の元素組成

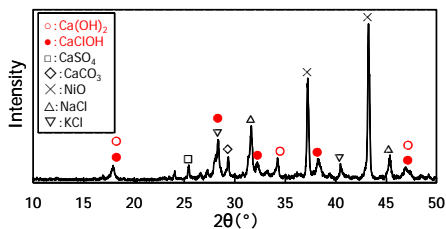


図6 飛灰のXRD回折パターンの一例

(3) 排ガス中の塩化水素濃度、消石灰噴霧量、塩化水素除去率との関係

塩化水素除去率を計算するためには、酸性ガス処理前の排ガス中塩化水素濃度データが必要であるが、ほとんどの施設では塩化水素の排出濃度のみモニタリングされている。ここでは、施設運転データと飛灰分析結果を用いて排ガス処理前の酸性ガス濃度を求めた。

図7にBFを中心とした物質フローを示す。

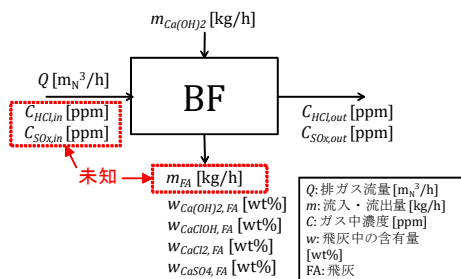


図7 BFを中心とした物質フロー

BF入口での酸性ガス濃度(C_{HCl,in}とC_{SOx,in})は、BF出口での酸性ガス濃度(C_{HCl,out}とC_{SOx,out})と飛灰中に存在する消石灰と酸性ガ

スとの反応生成物の量から計算できる。1時間当たりの飛灰発生量(m_{FA})は、噴霧した消石灰と飛灰中に存在する未反応の消石灰および消石灰由来の反応生成物の間のカルシウム収支から計算した。

図8に排ガス中の塩化水素濃度、消石灰噴霧量、塩化水素除去率との関係を示す。Ca/Clモル比は、排ガス中の塩化水素濃度に対する消石灰噴霧量(SO_xと反応した消石灰量を除いた量)をモル比として表わしたものである。

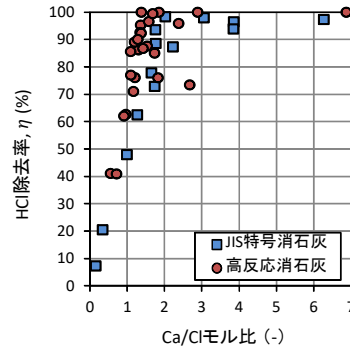


図8 排ガス中の塩化水素濃度、消石灰噴霧量、塩化水素除去率との関係

同Ca/Clモル比において高反応消石灰の噴霧時に塩化水素除去率が高い傾向を示し、ほとんどの施設でCa/Clモル比が1より大きい。この条件での塩化水素除去率は大半の施設で85%以上を示しているが、70%以下の施設も見られる。飛灰分析結果と合わせて考察すると、排ガス中の塩化水素濃度より過剰の消石灰が噴霧される条件下で、塩化水素はCaCl₂生成反応ではなくCaClOH生成反応により除去される結果となった。一方、Ca/Clモル比が1より小さい施設では塩化水素に対する消石灰噴霧量が相対的に少ないことからCaClOHとHClの反応によるCaCl₂生成可能性も期待されたが、これらの施設でサンプリングされた飛灰中にもCaClOHが主な反応生成物であり、未反応のCa(OH)₂も検出された。HCl除去率は60%以下を示す。以上の結果から排ガス中塩化水素の除去率は消石灰の種類や噴霧量によって差が見られるものの、主な中和反応生成物はいずれもCaClOHであることがわかった。

(4) シミュレーションによる消石灰と酸性ガス反応条件の検討結果

排ガス中の水分量が反応に与える影響など、既往の研究と異なる結果が得られることもあった。特に消石灰とCO₂の反応が過大評価されることがあり、排ガス中のCO₂濃度を無視して計算を行った。図9にCa/Clモル比による各温度別の消石灰とHClの反応生成物を示す。CaClOHはCa/Clモル比≧1の際に生成した。一方、SO₂は消石灰が必要最低限存在する限りは、どのような条件で計算を行っても除去率がほぼ100%となり、HClによる阻害効果など確認ができなかった。

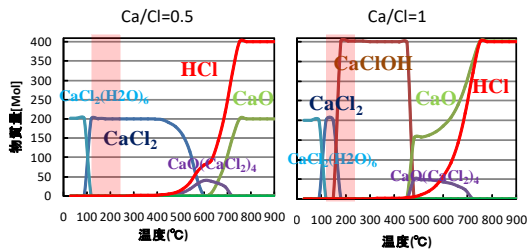


図9 Ca/Clモル比による各温度別の消石灰とHClの反応生成物

(5) 消石灰と塩化水素の反応経路の確認

図10にCa(OH)₂とHClの反応生成物のXRD分析結果を示す。Ca/Clモル比に関係なく、CaClOH, Ca(OH)₂, CaCO₃のみ同定され、CaCl₂は同定されなかった。図11にCa(OH)₂とHClの反応によるCaClOH生成率を示す。Cl/Caモル比が大きくなるにつれてCaClOH生成率も増加したが、Cl/Caモル比>5.2でCaClOH生成率は約70%と一定となり、未反応のCa(OH)₂が残存したままそれ以上増加しなかった。消石灰より過剰量のHClが供給される条件においてもCaClOHが生成し、見かけ上CaCl₂の生成は確認できなかった。

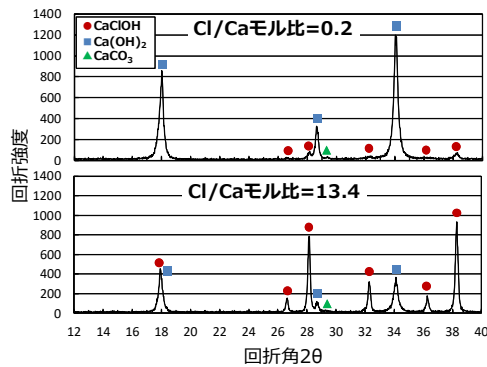


図10 Ca(OH)₂とHClの反応生成物のXRD分析結果

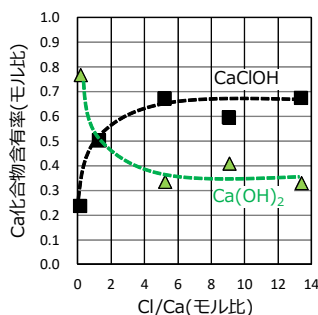


図11 Ca(OH)₂とHClの反応によるCaClOH生成率

図12にCa(OH)₂+CaClOH+CaCl₂の混合物とHCl反応によるCa化合物の組成変化を示す。ここでCl/Clモル比は混合物中の全カルシウムに対して供給されたHClのモル比である。式(4)のようにCaClOHとHClが1:1で反応し、CaCl₂が生成すれば、CaClOHの減少とともにCaCl₂の増加が観察されると予

測した。しかし、そのような現象は確認できず、代わりにCa(OH)₂の減少分と同量のCaClOHの増加が観察された。これは式(2)のCa(OH)₂とHClの反応によるCaClOHの生成を意味する。

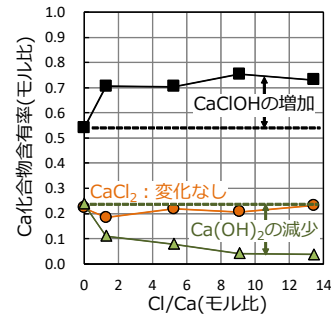


図12 混合物とHClの反応によるCa化合物の組成変化

以上の結果から、消石灰の効率的利用を考えるとCaCl₂まで反応を進行させることが望ましいが、現状の乾式処理ではそこまで至らずCaClOH生成に留まっている可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計4件)

①黄仁姫, 須藤航, 松尾孝之, 東條安匡, 松藤敏彦: ごみ焼却排ガス乾式処理での塩化水素と消石灰の反応メカニズム, 第28回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 東京工業大学, 2017. 9. 6-9.

②In-Hee Hwang, Wataru Sudo, Takayuki Matsuo, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto: Experimental study on reaction of slaked lime and hydrogen chloride in dry scrubbing of flue gas generated from waste incinerator. 21th Korea-Japan Joint International Session, The 2017 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management (Jeonju University), May 11-12, 2017.

③黄仁姫, 向山和晃, 松尾孝之, 松藤敏彦, 山田裕史: ごみ焼却排ガス中の中和処理用消石灰と塩化水素の反応機構に関する研究, 第38回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 220-222, 2017. 1. 18-19 (釧路).

④In-Hee Hwang, Kazuaki Mukaiyama, Takayuki Matsuo, Toshihiko Matsuto, Ryoji Sameshima: Reaction of Calcium Hydroxide and Hydrogen Chloride in Dry Scrubbing Process of Municipal Solid Waste Incineration Plant. 9th i-CIPEC, Kyoto, Japan, September 20-23, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黄仁姫 (HWANG, In-Hee)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 70447077

(2) 研究分担者

松藤 敏彦 (MATSUTO, Toshihiko)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号 00165838