

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101
 研究種目：基盤研究(C)（一般）
 研究期間：2018～2021
 課題番号：18K11689
 研究課題名（和文） 縦型ストーカ式焼却炉内での窒素酸化物の低減メカニズムの解明と脱硝技術への応用
 研究課題名（英文） Elucidation of NOx reduction mechanism in vertical stoker type incinerator and its application for NOx removal from solid waste incineration flue gas
 研究代表者
 黄 仁姫（Hwang, In-Hee）
 北海道大学・工学研究院・准教授
 研究者番号：70447077
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）： 縦型ストーカ式焼却炉は、従来のストーカ式炉に比べごみ層の横方向に燃えむらがなく、より均質で高発熱量の可燃ガスを発生させ、効率の良い燃焼が実現できる。今後のごみ焼却において活用が期待される新たな燃焼装置であるが、まだ運転実績が少なく、その特徴が知られていない。本研究では、排ガス中のNOx低減の観点からごみ層の還元雰囲気下でNOxの自己脱硝反応に着目し、縦型ストーカ式炉焼却炉におけるごみ層でのNOx、HCN、NH₃の発生特性と燃焼室での酸素濃度、温度、共存可燃ガス類等がHCN、NH₃の酸化・還元挙動に及ぼす影響等について実炉での排ガス濃度測定、室内実験、燃焼シミュレーションを通じて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ごみ層内に燃焼・ガス化・熱分解の特有な垂直的反応ゾーンを持つ縦型ストーカ式焼却炉についてNOx生成・低減への影響因子とそのメカニズムを明らかにし、燃焼制御による低コストのNOx低減技術に応用できる知見が得られた。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、今後の施設運転の高効率化、コストの低減につながる研究成果として意義がある。

研究成果の概要（英文）： Vertical stoker type incinerator is a novel incinerator which performs efficient incineration with forming drying, pyrolysis, and combustion zones vertically in the waste layer. However, the operation experience of vertical stoker type incinerator is not long so its characteristics are not well-known. In this study, we focused on the self-denitrification reaction of NOx in the reducing atmosphere of the waste layer from the viewpoint of NOx removal in the exhaust gas in the vertical stoker type incinerator. The generation characteristics of NOx, HCN, and NH₃ in the waste layer and the effects of oxygen concentration, temperature, coexisting combustible gases, etc. on the oxidation or reduction of HCN and NH₃ in combustion chamber were clarified by the gas concentration measurement in an operating vertical stoker type incinerator, lab-scale experiments, and combustion simulation.

研究分野： 廃棄物の熱処理および排ガス処理

キーワード： ごみ焼却排ガス処理 縦型ストーカ式炉 窒素酸化物 シアン化水素 アンモニア 自己脱硝

1. 研究開始当初の背景

ごみ焼却過程で発生する窒素酸化物(以下 NO_x)は、光化学スモッグや酸性雨の原因物質であり、大気汚染防止法によって 250ppm 以下の排出基準値が定められている。ごみ焼却排ガス中の NO_x は、ごみ中の窒素分が HCN と NH_3 の中間生成物に分解し、燃焼反応に組み込まれることで発生するフューエル NO_x が主体であると報告されている。ごみ焼却施設 ($n=458$) の NO_x 低減策は、尿素、アンモニアの薬剤や触媒塔を用いた脱硝技術が主流であり 60% 以上を占めている。しかし、排ガス処理にかかるコストを考えると、別途の薬剤や反応装置を設けず、炉内の酸素濃度や温度を適切に制御することで NO_x を N_2 に還元する方法がより望ましい。

竪型ストーカ式焼却炉は、従来のストーカ式焼却炉に比べてまだ実績の少ない新しい炉である。外観は流動床炉やシャフト炉とも似ているが、竪型ストーカ式焼却炉ではごみ燃焼に加熱した砂やコークス、ガスなどの補助燃料を必要としない点が大きく異なる。図 1 に示すように、従来のストーカ式炉では投入されたごみが火格子の動きに従って横方向に移動するが、竪型ストーカ式炉では炉内に一定高さの層が維持できるようにごみが投入される。焼却に必要な一次空気は炉底から供給されるが、その量は従来のストーカ式炉と違ってごみの完全燃焼に要する理論空気量より極端に少ない。その結果、ごみ層の底部は比較的酸素濃度が高い反面、上部は酸素濃度が低く、ごみ層内に反応特性の異なる熱分解・ガス化・燃焼ゾーンが縦的に形成される。酸素濃度の低い上部ではごみの乾燥と熱分解により可燃ガスと炭化物が生成される。炭化物は下部に移動するにつれて炉底から供給される空気によってガス化・燃焼される。ここで発生した反応熱は層上部でのごみ乾燥と熱分解の熱源となる。最後に炭化物は炉底で灰となって排出される。

排ガス中 NO_x 低減の観点からみると、ごみ層上部に存在する還元雰囲気での熱分解は NO_x の自己脱硝反応に最適な条件となる。ごみ層内に燃焼・ガス化・熱分解の特有な垂直的反応ゾーンを形成する竪型ストーカ式焼却炉の運転方式から、 NO_x 低減技術に展開可能な新たな知見を得ることが期待できる。

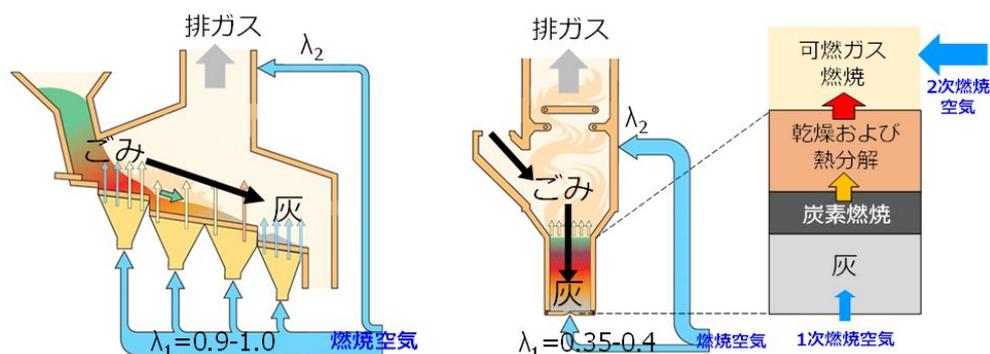


図 1 従来ストーカ炉と竪型ストーカ炉の比較

2. 研究の目的

竪型ストーカ式焼却炉は、従来のストーカ式炉に比べてごみ層の横方向に燃えむらがなく、より均質で高発熱量の可燃ガスを発生させることができるため、効率の良い燃焼が実現できる。今後のごみ焼却において活用が期待される新たな燃焼装置であるが、まだ運転実績が少なく、その特徴を学術的に評価する必要がある。本研究では竪型ストーカ式焼却炉を対象とし、実炉での NO_x とその中間生成物 (HCN , NH_3 など) の発生実態を把握するとともに、室内実験と数値計算ツールを用い、ごみ層と燃焼室での NO_x およびその中間生成物の酸化・還元メカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 竪型ストーカ式焼却炉内の実測による NO_x およびその中間生成物の発生実態調査

稼働中の竪型ストーカ式焼却炉を対象に、ごみ層、ごみ層上部の燃焼室、再燃焼室での温度、ガス濃度 (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO , O_2 , N_2), NO_x (NO , NO_2 , N_2O) およびその中間生成物 (NH_3 , HCN) 濃度を調べる。ごみ組成の変動による測定値への影響を勘案し、複数の測定データを確報する。また、炉内のモニタリングデータ (温度、圧力、排ガス流量) 等も入手し、運転条件と各ガス濃度との関係を解析する。

(2) 室内実験によるごみ層での NO_x および中間生成物の発生特性の把握

RDF を 5mm 以下に破碎したものを模擬ごみとして用いた。その 1g を 600~900℃、酸素比 ($\lambda = \text{供給酸素量} / \text{理論酸素量} = 0 \sim 1.5$) になるように O_2 および Ar ガス流量を調整した反応器内で一定時間加熱した(図 2)。完全燃焼に必要な理論酸素量は試料の三成分と元素組成から求めた。発生ガス中の HCN と NH_3 濃度は 0.5mol/L の NaOH 溶液と 5g/L のホウ酸溶液に吸収し、イオンクロマトグラフィーより分析した。ガスパックで捕集したガス中の NO_x 濃度は排ガス分析計 TESTO350 を用いて測定した。

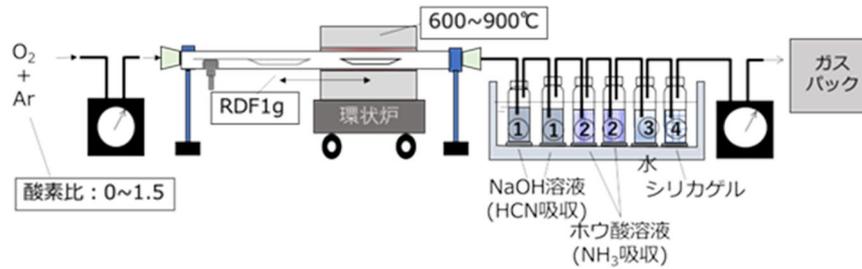


図2 ラボスケール実験装置

(3) 数値計算シミュレーションによる NO_x および中間生成物の酸化・還元メカニズム解明
 ごみ層より発生した HCN と NH₃ の燃焼室における酸化・還元挙動を調べるために、温度、酸素濃度、可燃ガス類 (H₂, CO, CH₄)、水蒸気などの影響因子とし燃焼シミュレーションを行った。そのため気相反応解析プログラムの Chemked と素反応モデルの GRI-Mech ver.3.0 53 の化学種と 325 本の素反応式を含む) を用いた。温度 (900~1100) および可燃ガス濃度は先行研究の実測データを参考とし燃焼室でのシミュレーションを行った。

4. 研究成果

(1) 堅型ストーカ式焼却炉内の NO_x およびその中間生成物の発生実態

図3に堅型ストーカ式焼却炉のごみ層内のガス濃度分布を示す。ガス濃度の測定ポイントはごみ層の底から25cm間隔でa, b, c, d地点、燃焼室(二次燃焼空気吹込みの前)である。可燃ガスおよびNO_x濃度分布は3回、中間生成物であるHCNとNH₃濃度分布は各々2回、1回の測定データが得られているが、可燃ガス濃度分布は代表値として第1回目の測定結果のみ示す。

a地点では炉底から吹き込んだ一次空気より酸素濃度が約20%と高いが、b地点では酸素濃度はほぼゼロに近くなっている。a~bの間では、酸素濃度の減少に連れ、ガス中の二酸化炭素が急激に増加した。また、一酸化炭素と水素濃度の増加も見られる。燃焼に伴う温度上昇と酸素濃度低下によってガス化が進行していると思われる。b~dの間ではごみの乾燥と熱分解が進むためにガス中の水分と炭化水素類の濃度増加が見られる。ここで生成した炭化物はa~bの間で燃焼し、最後に焼却灰として排出される。NO_x濃度は100ppm以下を保ち、層全体を通して低いレベルとなっていた。中間生成物であるHCNは、測定日によって多少の濃度変動があるが、NH₃については測定データが一つしか得られず濃度変動範囲を知ることができなかった。以上の結果からごみ層内の乾燥・熱分解ゾーンと燃焼ゾーンでのガス組成の垂直的分布が確認できた。

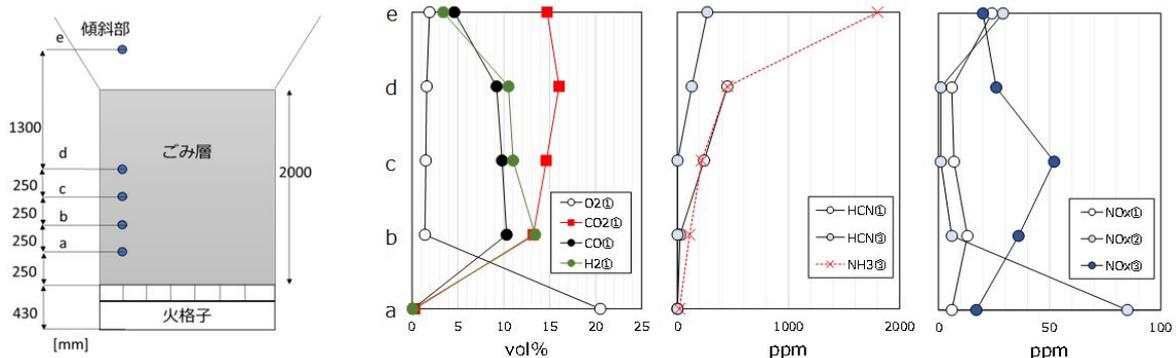


図3 堅型ストーカ式焼却炉のごみ層内とその上部のガス濃度分布

(2) 室内実験によるごみ層と燃焼室での NO_x および中間生成物の発生特徴

ごみ層温度は約800°Cのため、その前後で設定し、酸素比は堅型ストーカ式焼却炉のごみ層を模擬した熱分解条件と通常の焼却炉の燃焼条件を比較した。熱分解条件($\lambda=0$)と燃焼条件($\lambda=1.5$)での温度によるHCN, NH₃, NO_x発生量の変化を図4に示す。ごみ層を模擬した熱分解条件ではHCN:NH₃:NO_x=100:10:1程度の割合で発生した。温度上昇につれてHCNとNH₃発生量は上昇したが、NO_xの変化は小さかった。熱分解条件と燃焼条件でのNO_x発生量は差がみられ、熱分解条件でのNO_x発生量は燃焼条件の約1/3~1/4と少なかった。しかし、中間生成物の発生量は熱分解条件と燃焼条件との間に大きな相違点はなかった。

(3) 数値計算シミュレーションによる NO_x およびその中間生成物の酸化還元挙動

ごみ層上部の熱分解ゾーンから可燃ガス類とNO_xの中間生成物であるHCNとNH₃が発生する。これらは燃焼室にて二次燃焼空気の吹き込みにより反応が進む。場合によっては炉内温度コ

ントロールのために水噴霧なども行われる。ごみ層より発生した HCN と NH₃ の燃焼室での酸化・還元挙動を調べるために、温度、酸素濃度、可燃ガス類(H₂, CO, CH₄)、水蒸気などの影響因子とし燃焼シミュレーションを行った。

シミュレーションの温度および可燃ガス濃度は、先行研究の実測データを参考に 900~1100℃、~5%とし燃焼室での滞留時間 2 秒と設定した。また HCN, NH₃ の初期濃度は実際の測定データがないため目安の値として 500ppm とした。酸素濃度は、可燃ガスが完全燃焼に至らない条件から十分存在する条件までを比較できるように値を設定した。シミュレーション結果は中間生成物の N₂, NO_x への転換率として比較した。

- ・ 温度の影響：HCN + O₂系または NH₃ + O₂系（どちらも可燃ガスなし）では、全温度域で 50%以上が N₂ に還元され、残りは 900~950℃では N₂O に、1000~1100℃では NO に転換した（図 5）。しかし NH₃ は全温度域で分解しなかった。
- ・ 酸素濃度の影響：HCN + O₂系で反応温度を一定（1000℃）とした場合 HCN は酸素濃度の上昇につれて NO 濃度が上昇した（図 6）。しかし、その変化量は温度による変化より小さく、HCN の酸化には酸素濃度より温度の影響が大きいと言える。
- ・ 可燃ガス類（H₂, CO, CH₄）の影響：可燃ガスが存在すると、HCN と NH₃ 両方とも酸素濃度の増加につれて NO への転換率が増加する（図 7）。酸素濃度が可燃ガスの完全燃焼に必要な酸素濃度と同等（λ=1）になると、5 割以下が N₂ に還元し残りはほとんど NO に酸化し、NO への転換率は共存ガス順に CO > CH₄ > H₂ であった。しかし、酸素濃度が可燃ガスの完全燃焼に必要な酸素濃度より高い（λ > 1）と、9 割以上が NO に転換した。
- ・ 水蒸気の影響：上記と同様の条件で水蒸気が存在すると、HCN の NO へ転換率が減少し N₂ への還元が増加したが、NH₃ には水蒸気の影響は見られなかった（図 7）。

以上より、燃焼室では中間生成物の酸化・還元が起こり、温度上昇につれて NO_x への酸化が進む。共存可燃ガスは過剰な燃焼空気の下で NO_x への酸化を促進するが、水分は NO_x への酸化を一部抑制する効果があることがわかった。

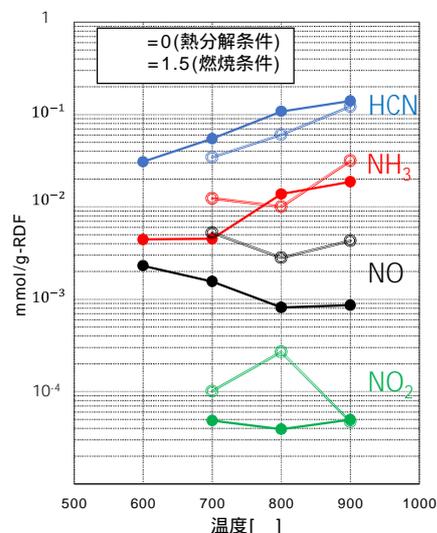


図 4 HCN, NH₃, NO_x 生成への反応雰囲気および温度の影響

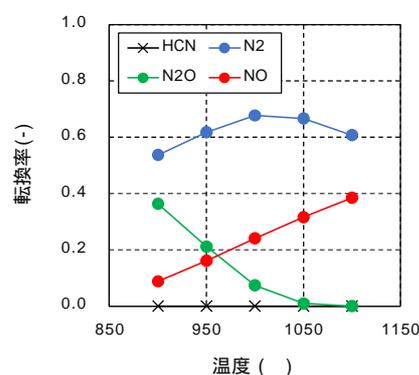


図 5 HCN + O₂系での温度の影響

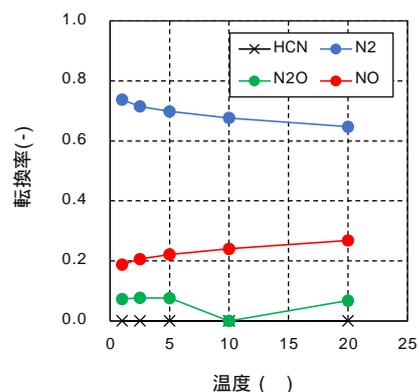


図 6 HCN + O₂系での酸素濃度の影響

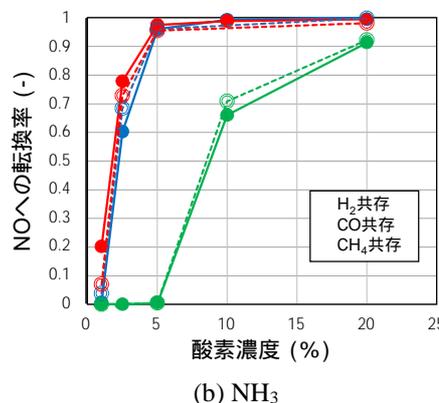
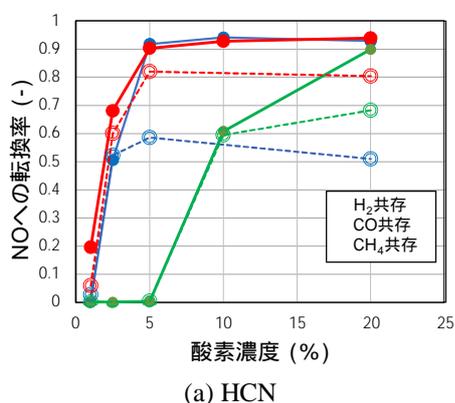


図 7 HCN または NH₃+可燃ガス+O₂系（実線：水蒸気なし、点線：水蒸気あり）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 黄仁姫
2. 発表標題 竪型ストーカ式焼却炉における窒素酸化物の生成への共存可燃ガス等の影響
3. 学会等名 化学工学会第86年会 / IChES2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野田百葉、黄仁姫、東條安匡、松尾孝之、大塚尚広
2. 発表標題 竪型ストーカ式焼却炉における窒素酸化物の生成・低減メカニズムの解明
3. 学会等名 令和3年度廃棄物資源循環学会北海道支部研究ポスター発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------