

## R D F 等固体燃料の燃焼特性と貝殻由来Caによる脱硫，脱塩特性

北口 敏弘，山越 幸康，上出 光志，岡 喜秋

Study on desulfurization and dechloridation characteristics  
of solid fuels with shell calcium

Toshihiro KITAGUCHI, Yukiyasu YAMAKOSHI, Mitsushi KAMIDE, Yoshiaki OKA

## 抄 録

コーンカロリメータを使用してプラスチック単体，プラスチック混合物，ごみ固形燃料（R D F）などの燃焼特性試験を行った。また，R D F およびバイオマスを混入した石炭成型燃料（バイオブリケット）にホタテなどの貝殻由来カルシウムを混ぜ，それらを燃焼させた場合の塩素固定率，硫黄固定率について検討した。

その結果，燃焼特性試験においてはR D F は紙と同様 2 段階の燃焼過程を有すること，紙に含まれる酸素揮発分によりポリエチレン（P E）の熱分解が促進されることなどがわかった。また，貝殻由来のカルシウム分の添加により石灰石と同等かそれ以上の塩素固定率，硫黄固定率を有することがわかった。

**キーワード：**R D F，バイオブリケット，燃焼特性，貝殻，脱塩，脱硫

## Abstract

Plastics, plastics with paper, Refuse Derived Fuel(RDF) and so on were tested by a Cone Calorie Meter to know thier characteristics in combustion. Desulfurization and dechloridation characteristics of solid fuels with shell calcium were examined using a electric furnace.

In the combustion characteristics tests we found that RDF had a two stage combustion, in the firrst stage volatile matter combusted and in the second stage fixed carbon combusted, pyrolysis of polyethylene was promoted by the paper derived oxygen. The performance of desulfurization and dechloridation of solid fuels with shell calcium were as same as lime stone or higher.

**KEY-WORDS :** RDF, biobriquette, combustion characteristics, shell, desulfurization, dechloridation

## 1. はじめに

近年，毒性の強いダイオキシン類の多くがごみ焼却施設から発生していることが明らかとなり，国は平成 9 年 1 月にダイオキシン類排出削減のため，ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドラインを策定した。ダイオキシンの排出

抑制には焼却施設の連続運転が好ましいことから，ごみ排出量の少ない地域においては焼却施設の連続運転に必要なごみを広範囲から集め処理すること，いわゆる「ごみ処理の広域化」がうたわれている。

ごみ固形燃料（Refuse Derived Fuel，以下 R D F）は水分が少ないので腐敗しにくい，一般ごみと比較して安定した性状が得られる，運搬が容易などの特徴を持つことから，広域化を図る上で R D F の果たす役割が今後大きくなると思われる。

一方，中国大陸では民生用の燃料として石炭が大量に使用

事業名：経常試験

課題名：焼却設備からの有害生成物抑制技術に関する研究

されているが、発熱量が低く硫黄分の多い低品位炭が多いため、排ガス中の硫黄酸化物が酸性雨となり、日本にも影響を与えている。これまでに石炭にバイオマスを混ぜ成型したバイオブリケットにCa(OH)<sub>2</sub>を添加し燃焼過程で脱硫することが行われてきたが、脱硫剤が高価である等の問題点があった。

本研究は以上の視点からポリエチレン、塩化ビニルなどのプラスチックやそれらから成型した模擬RDFの燃焼特性を燃焼分析システム（コーンカロリメータ）を用いて解明し、燃焼特性の評価技術を確立することと、模擬RDF、バイオブリケットにホタテ貝、ホッキ貝などの貝殻由来のカルシウムを添加し、前者については脱塩特性、後者については脱硫特性を解明することを目的とする。

## 2. 供試試料

燃焼分析システムによる燃焼特性評価試験ではプラスチック単体、それらから成型した模擬RDFおよびF市製RDFの3種類を試料とした。また、脱塩、脱硫特性試験では、前記模擬RDF、バイオブリケットに貝殻由来カルシウムを添加、成型して試料とした。以下に詳細について説明する。

### 2.1 RDF等

燃焼特性試験に使用したプラスチック類は低密度ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、軟質塩化ビニルで、粒径数ミリメートルのペレットを成型容器に成型厚さ5mm程度となるよう充填し、融点よりやや高い温度で圧力約0.4～2.7MPaにて加圧成型した。紙はコピー用紙を用い、シュレッダーで裁断したものをさらにカッターミルを用いて粉砕し、常温で圧力25MPaにて加圧成型した。紙を高温で成型する

表1 供試プラスチック類試料（燃焼特性試験）

	低密度ポリエチレン(PE)	ポリプロピレン(PP)	軟質塩化ビニル(SPVC)	硬質塩化ビニル(HPVC)	紙(PAPER)	珪砂	備考
P-1	100	-	-	-	-	-	
P-2	-	100	-	-	-	-	
P-3	-	-	100	-	-	-	
P-4	-	-	-	-	100	-	
P-5	50	-	-	50	-	-	
P-6	50	-	-	-	50	-	
模擬RDF	20	-	-	-	2	70	8 無水、Ca無し

表2 供試RDF

単位：%

		模擬RDF	F市製RDF	備考
工業分析	水分	4.2	4.0	気乾ベース
	灰分	10.3	7.5	
	揮発分	81.8	77.3	
	固定炭素	3.7	11.2	
元素分析	炭素	47.54	51.03	無水ベース
	水素	7.06	7.10	
	窒素	0.01	0.22	
	硫黄	0.08	0.06	
	酸素	36.43	32.82	
塩素		0.88	0.96	
総発熱量(MJ/kg)		20.54	21.67	

と揮発分が揮発する恐れがあるので常温で行った。また、これらのうち2成分を組み合わせ、重量比1：1の割合で混合した試料を製作した。

RDFはF市製のRDFの性状を参考とし、概数で紙70%、ポリエチレン20%、硬質塩化ビニル2%、珪砂（灰分として）8%に貝殻などのカルシウム分を塩素に対しモル比で1～3、水を数十グラム加えたものを圧力17.6MPa、温度373Kで加圧成型した。F市製RDFは粗砕後同条件で加圧成型した。表1に供試プラスチック類と模擬RDFの構成要素を、表2に模擬RDFおよびF市製RDFの工業分析値、元素分析値を示す。

使用した成型器の大きさはプラスチック単体および2成分混合物の場合が200mm×200mm、紙単体およびRDFの場合は100mm×100mmである。

燃焼特性試験ではこれらを50mm×50mmの大きさに切断したものを、脱塩特性試験ではこれらをさらに粗砕したものを試料とした。

### 2.2 バイオブリケット

バイオブリケットは硫黄分約5%の粗砕されたパキスタン産石炭78%、バガス20%、バインダーとして糖蜜2%を加え、さらに貝殻などのカルシウム分を硫黄に対しモル比で1～3、水を数十グラム加えて圧力17.6MPa、温度393Kで加圧成型した。成型物の大きさは100mm×100mm角、厚さ約5mmで脱硫特性試験では模擬RDFの脱塩試験と同様にそれをさらに粗砕したものを試料とした。表3に石炭、バガスおよび代表的なバイオブリケットの性状を示す。

表3 石炭、バガス、バイオブリケットの性状

単位：%

		石炭	バガス	バイオブリケット	備考
工業分析	水分	11.3	18.1	12.7	気乾ベース
	灰分	28.2	2.5	23.0	
	揮発分	32.0	69.5	39.7	
	固定炭素	28.5	9.9	24.7	
元素分析	炭素	45.6	49.7	46.4	無水ベース
	水素	3.7	5.3	4.0	
	窒素	0.8	0.2	0.7	
	硫黄	4.8	0.1	3.8	
	酸素	13.7	41.6	19.4	
塩素		-	-	-	
総発熱量(MJ/kg)		19.57	19.86	19.63	

### 2.3 カルシウム分

カルシウム分としてホタテ、ホッキ、エゾワスレ、トウダイブ、ケツブの5種類の貝殻と石灰石を用いた。貝殻、石灰石の主成分はCaCO<sub>3</sub>であるが、それらを粉砕してそのまま、あるいは1173K、2時間前後で焼成した後、水を加えCa(OH)<sub>2</sub>としてRDF、バイオブリケットに添加した。主に用いたカルシウム分は粒径を75～250μmに調整したが、比較のため、ホタテについては75μm以下と250～500μmのカルシウム分も用意した。

### 3. RDF等の燃焼分析システムによる燃焼特性評価

ATLAS社製燃焼分析システム（コーンカロリメータ）CONE2を用いてプラスチックや紙などを燃焼させ、重量減少速度、対象物の温度などから単体とそれらの混合物の燃焼特性を比較した。

#### 3.1 試験装置

コーンカロリメータの概念図を図1に示す。コーンカロ

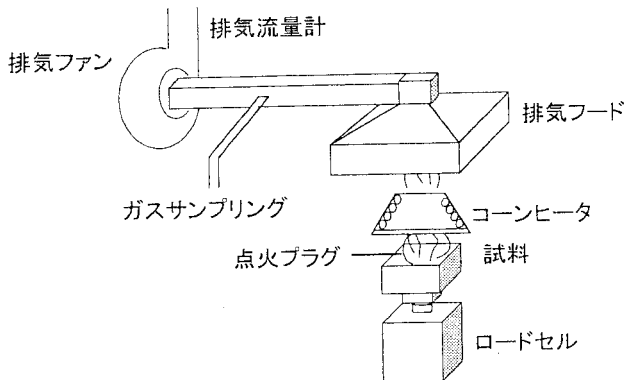


図1 燃焼分析システム概要図

リメータはロードセル上に試料を載せ円錐形のコーンヒータにより試料表面を均一に加熱し、同時に点火プラグを使用して試料に着火させる。着火後燃焼ガスはファンによって排気される途中でサンプリングされ、酸素消費量から発熱量が算出される。Huggettはほとんどの有機材料の燃焼において単位酸素消費量あたりの発熱量が13.1kJ/gであり、その誤差は5%であることを明らかにしている<sup>1)</sup>。試料はロードセル上に載せられているので燃焼継続中の重量減少が計測でき、それらのデータは時間データとともにコンピュータによって計測される。

50mm×50mmの試料の角から縦、横約5mm内側にφ1mmの穴を開け、その穴にφ0.1mmのKタイプの熱電対を底面側から挿入し、熱電対の先端が試料の上面から出ない位置に固定して着火前後の試料の温度を計測できるようにした。熱電対の位置を試料の中央部ではなく端部にしたのは試料から発生した熱分解ガスと空気の混合によって着火する最初の部分が試料の端部であるからである。温度データは別途データログおよびコンピュータによって計測している。

プラスチック類は加熱すると膨張、融解するので試料の下面と側面を一枚のアルミ箔で包み、試料上面から5mmの高さまで側壁を形成した。これによって、試験途中で試料が流出し表面積が変化することなく一定の受熱面積を保つことができる。試料は50mm×50mm×厚さ約5mmで、重量は材料により異なるが約10～14gである。

#### 3.2 試験方法

コーンヒータの熱出力を熱流束計によって予め20kW/m<sup>2</sup>に設定しておき、試料の温度計測を開始した後、試料をコーンカロリメータのロードセル上に載せ試験を開始する。試料はヒータにより加熱され発生する熱分解ガスに空気が混ざり着火する。その間の重量減少、試料温度を計測した。

#### 3.3 試験結果および考察

##### 3.3.1 時間経過に対する重量減少

図2.1～図2.4に経過時間に対する重量減少の様子を示す。横軸は着火後の経過時間、縦軸は無次元化した重量である。図2.1はPE、PP、紙、軟質塩ビ単体、図2.2はPE単体、軟質塩ビ単体、PE+軟質塩ビ、図2.3はPE単体、紙単体、PE+紙、図2.4は紙、模擬RDF、F市製

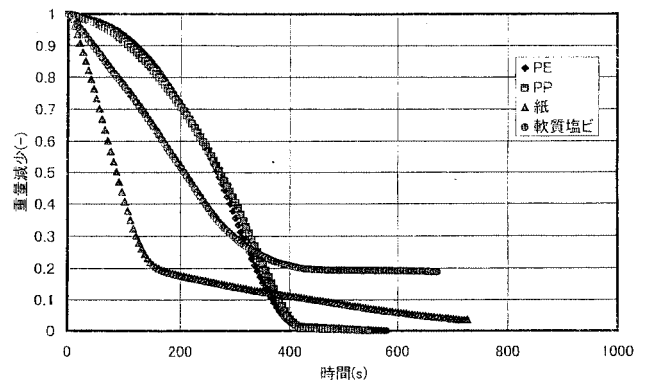


図2.1 重量減少（PE、PP紙、軟質塩ビ）

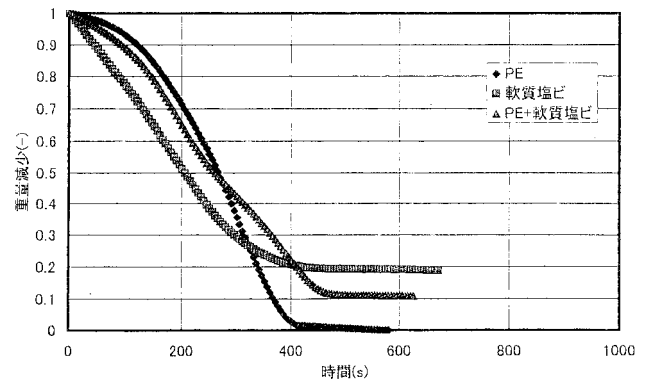


図2.2 重量減少（PE、軟質塩ビ）

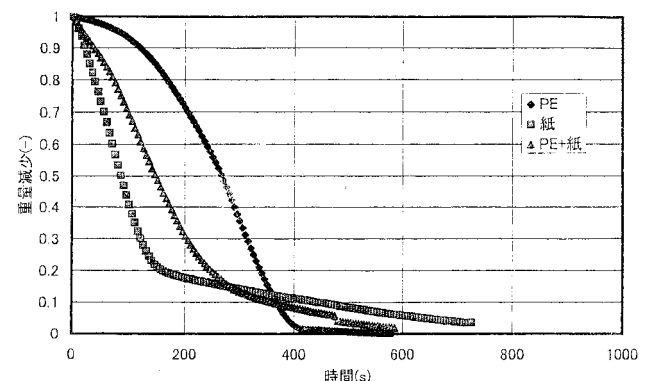


図2.3 重量減少（PE、紙）

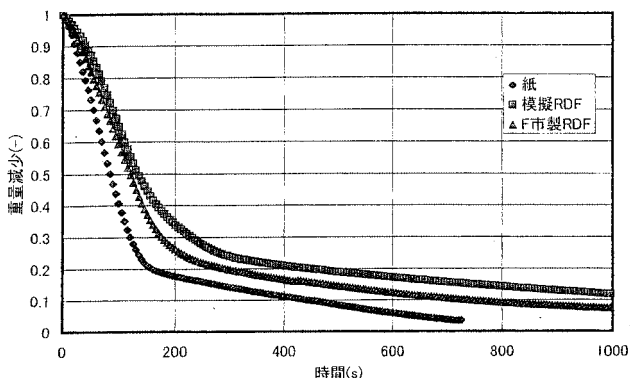


図 2.4 重量減少 (紙, 模擬RDF, F市製RDF)

RDFの重量減少の様子をそれぞれ示している。

PE, PP, 紙, 軟質塩ビ単体の重量減少を比較するとPEとPPは他と比べて緩やかに重量が減少し始め、徐々にその傾きが増し、重量0.3付近で最大となっている。重量が0となる直前まで重量減少が速く、最終的に重量は0となっていることから、ほとんどすべてが可燃分であることがわかる(図2.1)。一方、軟質塩ビは着火直後からほぼ一定の割合で重量が減少し、燃焼後は20%弱の黒色残差があった。また、紙は着火直後から重量減少量が速く、ある時点から傾きが緩やかになりその後一定割合で重量が減少して行く。これは、紙の燃焼が2段階で進行することを示しており、傾きが急な部分は揮発分の燃焼過程、緩やかな部分は固定炭素の燃焼過程であると思われる。なお、硬質塩ビ単体の燃焼試験も試みたが、硬質塩ビは加熱直後からセル上での変形量が大きく、点火プラグに接触したため計測不能であった。

図2.2, 2.3に示したPEと軟質塩ビ1:1の混合物およびPEと紙1:1の混合物はともにそれぞれ単体の重量減少カーブの中間の傾向を示している。

図2.4で紙, 模擬RDFおよびF市製RDFの重量減少を比較するとF市製RDFは紙あるいは模擬RDFと全体的に同様の重量減少パターンを有しているといえ、燃焼過程が二段階であることがわかる。

### 3.3.2 時間経過に対する重量減少速度

図3.1~3.4に時間経過に対する重量減少速度を示す。横軸に時間、縦軸に重量減少速度を取り、時間軸の0は試験開始時を示す。図中の燃焼対象物の種類は図2.1~2.4と同様である。また、図4に着火前後の各試料の表面温度を示す。この図も時間軸0は試験開始時を示す。

経過時間に対する重量減少速度の図において、試験開始後重量減少速度が上昇し始める点が着火遅れ時間となる。したがって、図3.1ではPE, PP, 紙, 軟質塩ビの着火遅れ時間はそれぞれおよそ320, 180, 160, 50sであり、その時の着火温度はおよそ540, 480, 570, 440Kであった。

PEがPPよりも着火遅れ時間が長くなった理由を考える。

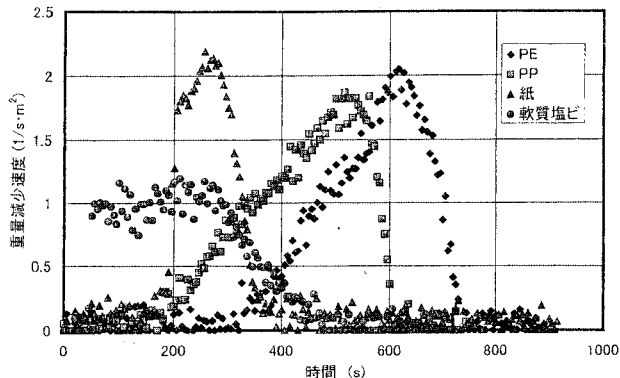


図 3.1 重量減少速度 (PE, PP, 紙, 軟質塩ビ)

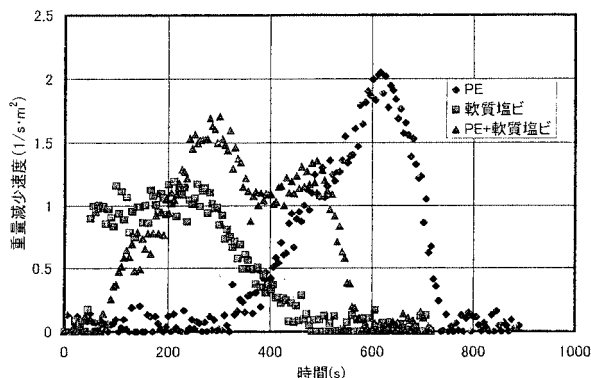


図 3.2 重量減少速度 (PE, 軟質塩ビ)

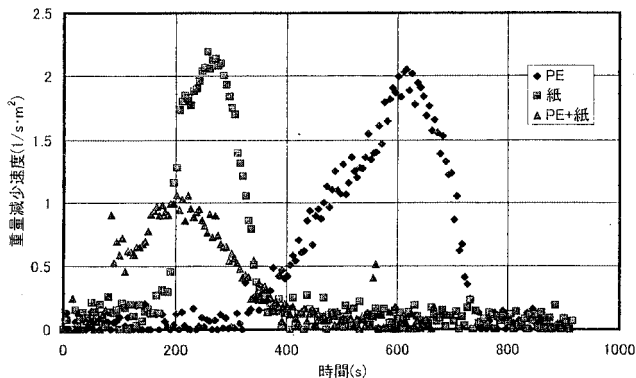


図 3.3 重量減少速度 (PE, 紙)

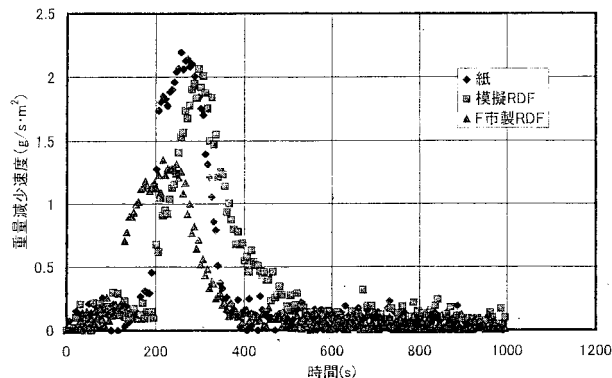


図 3.4 重量変化速度 (紙, 模擬RDF, F市製RDF)

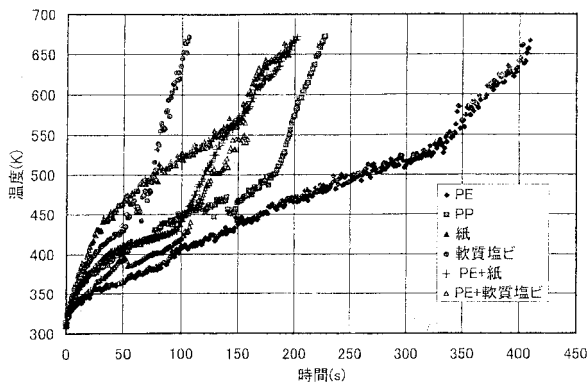


図4 着火前後の各試料の表面温度

これらのプラスチック類に供給された熱はまずそれら自身の昇温と融解のために消費され、次にプラスチック内に存在するモノマーや炭素50原子毎に存在するといわれる分岐、あるいは酸素を含んだ部位など結合の弱い部分<sup>2)</sup>の熱分解に消費される。PPはそれ自身炭素の分岐を有しており、結合の弱い部分がPEよりも多数存在するため、熱分解がPEよりも促進されたものと考えられる。

軟質塩ビの着火遅れ時間は約50 sでもっとも短い値を示した。そのときの着火温度は約440Kであった。軟質塩ビには塩化ビニルのほかにジオクチルフタレート (DOP) などの可塑剤や有機スズ系などの安定剤等が数十%の割合で添加されている。図5に塩化ビニル (PVC) の熱分解曲線<sup>3)</sup>を示す。DOPは473K (190°C) 付近で熱分解されていることから、軟質塩ビの着火遅れ時間が短かったのはDOPなどの添加物の熱分解によるものと考えられる。

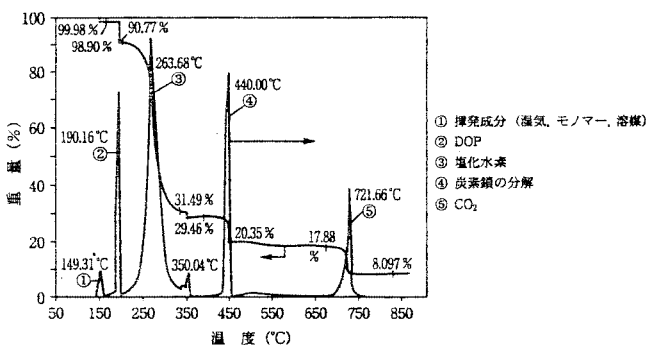


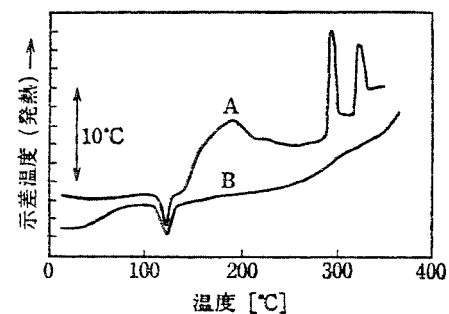
図5 PVCの熱分解曲線

紙の重量減少速度はもっとも鋭いピークを示した。この領域で揮発分の燃焼が行われ、その後に見える重量減少速度の小さい領域では固定炭素の燃焼が行われていると思われる。

図3.2に示したPE+軟質塩ビの着火遅れ時間はPE単体に比べて非常に短くなっているが、これは軟質塩ビ中のDOPなどの熱分解ガスに着火したことによると考えられる。

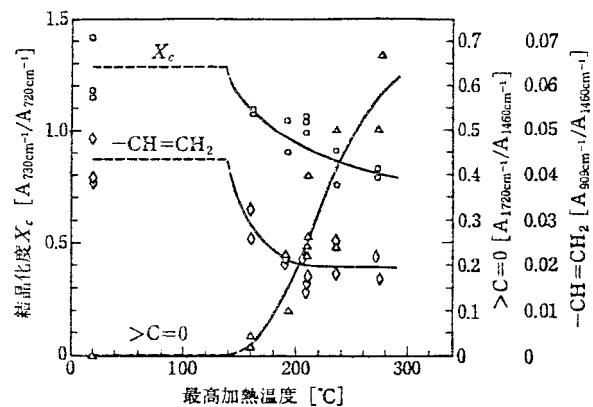
PE+軟質塩ビの重量減少速度は二つのピークを有している。最初のピークはPEの着火後の曲線とよく似ていることからPEの燃焼が主体となった軟質塩ビとの混合燃焼、次のピーク(500 s付近)は軟質塩ビの重量減少速度とほぼ同じことから軟質塩ビの燃焼と考えられる。

図3.3に示したPE+紙の着火遅れ時間は約80 sであり、PE単体、紙単体の着火遅れ時間よりも短くなっている。また、着火温度は約430Kであり、PEの540K、紙の570Kに比べ100K以上低くなっている。この傾向はPP+紙試料においてもみられた。次にこれらの原因について考察する。図6<sup>1)</sup>にポリエチレンの示差熱分析曲線、図7<sup>4)</sup>に酸素中で加熱したポリエチレンの変化の様子を示す。ポリエチレンを酸



A: 酸素中 B: 窒素中

図6 ポリエチレンの示差熱分析曲線



○: 結晶化度 ◇: ビニル型二重結合 △: カルボニル

図7 酸素中で加熱したポリエチレンの変化

素中で加熱すると融解による吸熱ピークの後に、410K (140°C) 付近から酸化による大きい発熱ピークが見られる。また、酸化によりポリエチレンのビニル基は410K (140°C) 付近から減少し、カルボニル基が増加すると結晶化度が減少する。一方、PE+紙試料の着火温度430K付近における紙単体試料、PE単体試料の重量減少速度はそれぞれ1.7 g/s・m<sup>2</sup>、0.5 g/s・m<sup>2</sup>で紙から多くの揮発成分が発生している。また、着火前のPE+紙試料の重量減少速度は2.9 g/s・m<sup>2</sup>であった。これらのことから、430K近傍では紙から揮発した酸素を含む揮発成分がポリエチレンを酸化し、ポリエチレン表面に多数の分子間結合の弱い部分を生じさせ、ポリエチレンの

熱分解を促進させることで着火遅れ時間が短くなったものと考えられる。

図3.4に示した模擬RDFとF市製RDFを比較するとF市製RDFの方が着火遅れ時間がやや短く、重量減少速度のピークがなだらかである。この理由は模擬RDFはおもに紙、PPを主成分とするが、F市製RDFは他に布やゴム類など雑多な成分が混合しているためと思われる。

### 3.3.3 温度と重量減少速度

図8に着火直後30~90秒間の温度と重量減少速度の関係を示す。試料表面に固定した熱電対の先端が燃焼の進行に伴い試料の高さが減少するため試料より突出し、試料温度の計測ができなくなるために上記の短い時間範囲となった。着火直後の重量減少速度はPE、PP、軟質塩化ビニルなど温度によらずほぼ一定のものと、紙のように温度の上昇とともに大きくなるものに分けられる。模擬RDFとF市製RDFはプラスチック類と紙の間の温度依存性が見られた。

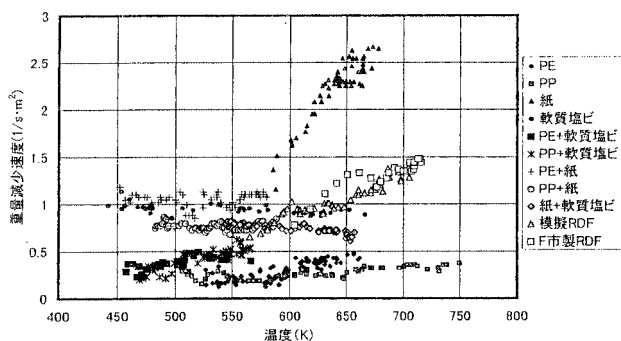


図8 温度と重量減少速度の関係

## 4. RDF, バイオブリケットの貝殻由来カルシウムによる脱塩, 脱硫効果について

### 4.1 試験装置

図9に試験装置の概要を示す。硫黄、塩素の定量装置は

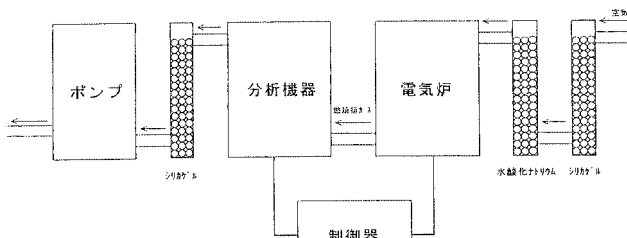


図9 試験装置概要図

もに環状電気炉、電気炉温度制御器、燃焼排ガス分析機器、吸引ポンプで構成される。燃焼に必要な酸化剤は空気を用いた。燃焼用空気はポンプにより吸引され、シリカゲル、水酸化ナトリウム充填塔を通過し電気炉へ送られる。塩素の分析は排ガスを過酸化水素を通過させ塩素を捕捉し、Volhard法

による銀滴定により定量した。また、硫黄分析は燃焼排ガスをKI, KBrを溶解させた酢酸溶液に通し、クーロン滴定によって定量した。

## 4.2 試験方法

### 4.2.1 塩素分析

2項で成型した模擬RDFを粗砕し、約20~30mg量り取ったものを環状炉の1073Kの部分に挿入し、最低6 min以上燃焼させた。試料に含まれる塩素分は微量であるため1サンプルにつきこれを5回繰り返し、最低100mg以上の試料で評価した。燃焼用空気はシリカゲルおよび水酸化ナトリウムを通過後、流量1l/minで電気炉に供給される。燃焼後の排ガスは炉出口で過酸化水素水を通過し試料に固定されなかった塩素分が塩化水素として捕捉される。過酸化水素水に捕捉された塩化水素はVolhard法による銀滴定によって定量した。

塩素固定率は以下による。  

$$\text{塩素固定率} = \frac{(\text{サンプル中塩素量} - \text{排ガス中塩素量})}{(\text{サンプル中塩素量})} \times 100$$

### 4.2.2 硫黄分析

塩素分析と同様に2項で成型したバイオブリケットを粗砕し、約20mg量り取ったものを環状炉の1073Kの部分に挿入し、約5 min間燃焼させた。燃焼用空気は1l/minで供給し、KI, KBrを溶解させた酢酸溶液に燃焼排ガスを通過させ試料に固定されなかった硫黄を二酸化硫黄として捕捉する。二酸化硫黄が捕捉された酢酸溶液をクーロン滴定によって排ガス中硫黄酸化物濃度を定量した。

硫黄固定率は以下による。  

$$\text{硫黄固定率} = \frac{(\text{サンプル中硫黄量} - \text{排ガス中硫黄量})}{(\text{サンプル中硫黄量})} \times 100$$

## 4.3 試験結果および考察

### 4.3.1 RDFの塩素固定率

図10にホタテ貝および石灰石を添加したときの模擬RDFの塩素固定率を示す。また、図11にホタテ貝の粒径の違いによる塩素固定率への影響を示す。ホタテ貝、石灰石ともに粉

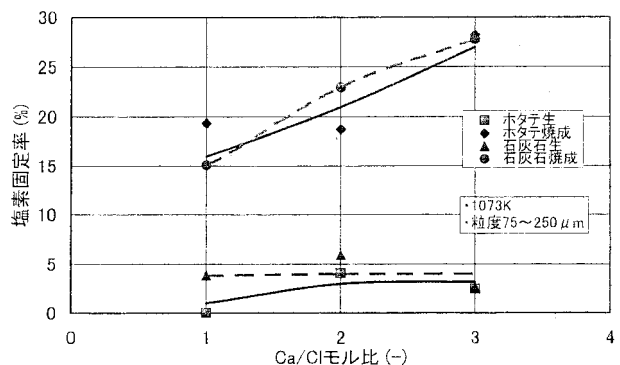


図10 RDF塩素固定率

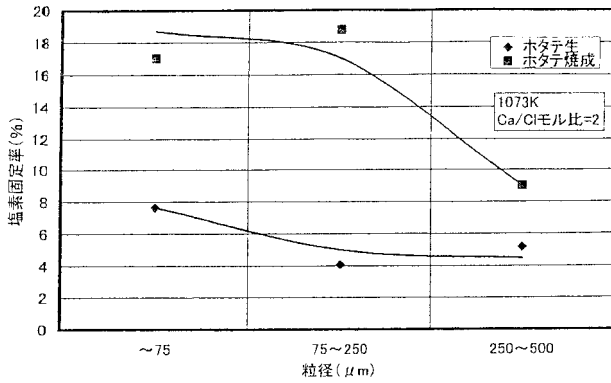
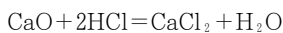
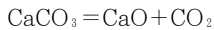


図11 粒径と塩素固定率の関係

砕して粒度調整したものをそのままCaCO<sub>3</sub>として添加した場合と1173Kで約2時間焼成後水を加えCa(OH)<sub>2</sub>として添加した場合について検討した。

CaCO<sub>3</sub>を添加した場合、ホタテ貝、石灰石ともに塩素固定率は5%以下でCa/Clモル比による明確な傾向は見受けられなかった。また、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合、ホタテ貝、石灰石ともに塩素固定率は15~28%でCa/Clモル比を大きくするに従って塩素固定率が上昇した。ホタテ貝、石灰石の両者に塩素固定率に対する明確な違いは見られなかった(図10)。粒径の違いに対する塩素固定率への影響はホタテ生、焼成ともに粒径が小さいほど塩素固定率が上昇したが、焼成物の方がその効果が大きかった(図11)。

塩化水素は炭酸カルシウムと以下のような反応が起こると考えられる。



これらをまとめると

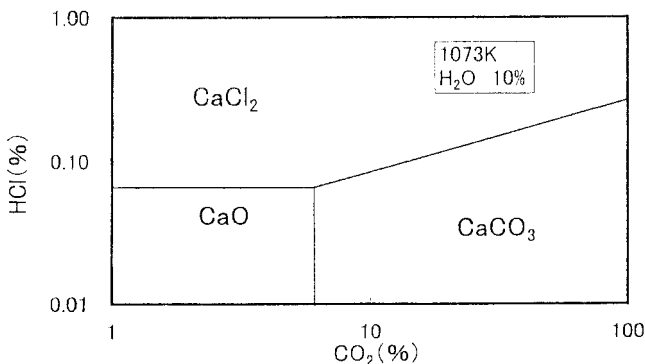
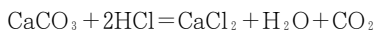


図12 CaCO<sub>3</sub>+2HCl=CaCl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>

この反応の平衡図を図12に示す。条件は温度1073K、RDFを焼却した場合の一般的な水蒸気濃度と思われる10%とした。今回の試験条件において燃焼に伴って排出された塩化水素の平均濃度は約150ppm、二酸化炭素濃度は2%以下であり、水蒸気濃度が10%であれば平衡図から上記反応は起こらないことになる。しかし、炉内に試料を投入した直後は塩化

水素濃度が一時的、局部的に高濃度となる部分が存在し、塩化水素の一部が塩化カルシウムへと変化したと考えられる。また、水蒸気濃度が下がると塩化水素の平衡濃度は水蒸気濃度の平方根に比例して下がるので今回の試験における平均水蒸気濃度約0.3%では塩化水素の平衡濃度は約140ppmとなる。初期の反応後はさらに低い水蒸気濃度であることが予想でき、一度生成した塩化カルシウムが再び酸化カルシウムとならない場合が考えられ、今回の試験はこれに該当すると思われる。流動層を用いたRDFの燃焼試験においても水酸化カルシウムによる脱塩効果が確認されており、同様の理由であるとしている。<sup>5)</sup>

図13に貝殻の種類による塩化水素固定率の影響を示す。

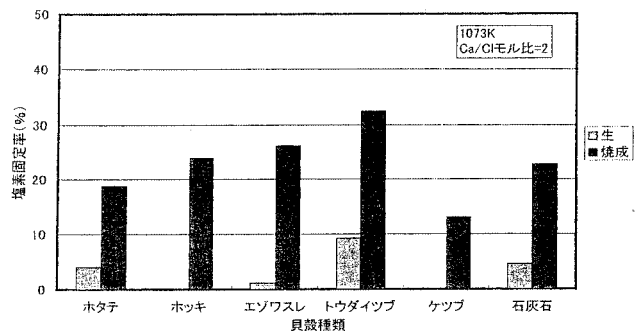


図13 貝殻による塩素固定率

CaCO<sub>3</sub>を添加した場合の塩素固定率はいずれも10%以下であった。一方、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合、最も塩素固定率が高かったものはトウダイブの33%で、最も低いものはケツブの13%であった。貝殻の塩素固定率はケツブを除くと石灰石と同等かそれよりも高い値を示した。表4に各貝殻およ

表4 貝殻、石灰石の比表面積

単位: m<sup>2</sup>/g

	ホタテ	ホッキ	エゾワスレ	トウダイブ	ケツブ	石灰石
生	1	5	4	5	2	1
焼成	2	8	11	9	14	16

び石灰石の比表面積を示す。各カルシウム分ともCaCO<sub>3</sub>に比べCa(OH)<sub>2</sub>の方が比表面積が大きいが、その絶対値は活性炭(1000m<sup>2</sup>/gオーダー)と比べると非常に小さい。また、貝殻の種類による塩素固定率の違いを比表面積からは説明できず、さらに検討が必要であると思われる。

#### 4.3.2 バイオブリケットの硫黄固定率

図14にホタテと石灰石を添加した場合のバイオブリケットの硫黄固定率を示す。図15にホタテを添加した場合の粒径の差異による硫黄固定率の影響を示す。ホタテおよび石灰石ともにCaCO<sub>3</sub>を添加したもので硫黄固定率は40%から60%、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加したもので50%から90%であり、ホタテと石灰石では明確な違いは認められなかった(図14)。粒径の

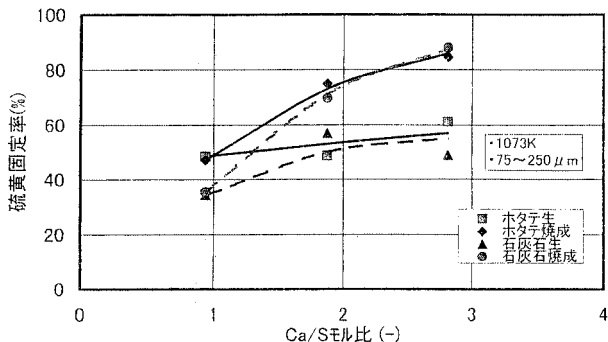


図14 バイオブリケット硫黄固定率

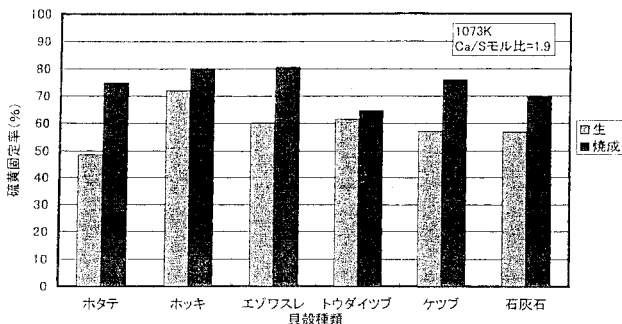


図17 貝殻による硫黄固定率

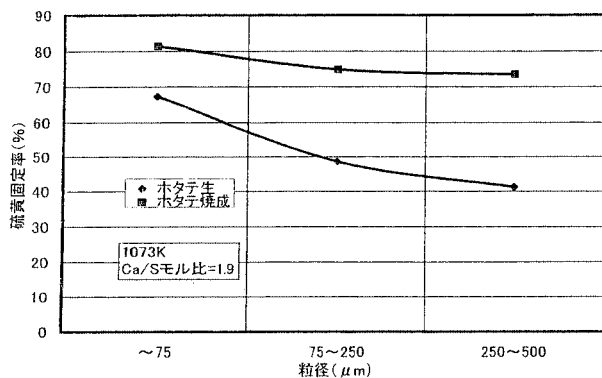
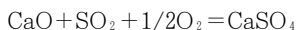
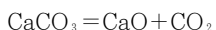


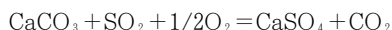
図15 粒径と硫黄固定率の関係

硫黄固定率への影響は粒径が小さくなればなるほど硫黄固定率が上昇し、その効果はCaCO<sub>3</sub>を添加したものの方が大きかった(図15)。

炭酸カルシウムと二酸化硫黄の反応は以下によると思われる。



これらをまとめると



この反応の平衡図は図16のようになる。二酸化硫黄は濃度が非常に低い範囲で硫酸カルシウム安定状態となる。このことから硫黄固定率が塩素固定率よりも高い領域にあることがわかる。

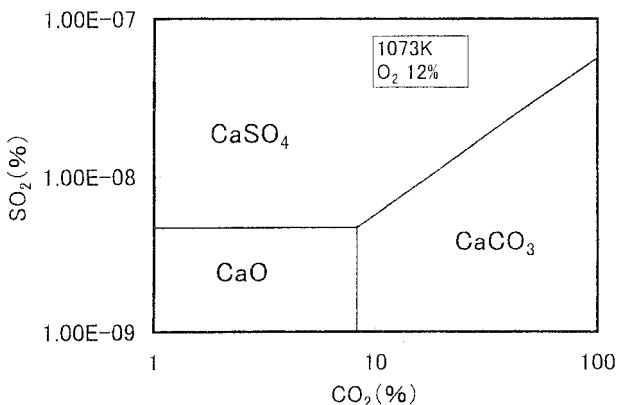


図16  $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$ の平衡

図17に貝殻の種類による硫黄固定率の違いを示す。硫黄固定率はCaCO<sub>3</sub>を添加したものの中ではホッキ貝が70%で最も高くホタテ貝が50%、他のものは60%であった。Ca(OH)<sub>2</sub>を添加したものではホッキ貝、エゾワスレ貝が80%でトウダイブ以外は70%を越えている。石灰石と比較すると硫黄固定率は相対的に同程度か貝殻の方が高い値であるということが出来る。貝殻による硫黄固定率の違いは塩素固定率と同様比表面積では説明できず、さらに検討が必要と考える。

### 5. まとめ

コーンカロリメータによる燃焼特性試験および模擬RDF、バイオブリケットの脱塩・脱硫特性試験の結果をまとめると以下の通りである。

- RDFは紙と同様、揮発分燃焼と固定炭素燃焼の二段階の燃焼過程を有する。
- 着火遅れ時間の短い試料と長い試料の混合物は着火遅れ時間の短い試料の影響で着火遅れ時間が短くなる。また、その燃焼は重量減少速度の温度依存性がなければそれぞれの燃焼パターンの重ね合わせになることがわかった。
- 紙とPEの混合試料のように単体試料の着火遅れ時間よりも混合試料のそれが短くなる場合がある。これは、紙から発生する酸素を含んだ揮発成分がPEを酸化し、熱分解を促進させる効果によるものと推測される。
- 以上の試験により燃焼分析システム(コーンカロリメータ)によって燃焼特性評価が可能となった。
- 塩素固定率はCaCO<sub>3</sub>を添加した場合で数%、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合で15~28%で、貝殻と石灰石では同等か貝殻の方が高い値を示すことがわかった。
- 硫黄固定率はCaCO<sub>3</sub>を添加した場合で40~60%、Ca(OH)<sub>2</sub>を添加した場合で50~90%で、貝殻と石灰石では同等か貝殻の方が高い値を示すことがわかった。

コーンカロリメータによる燃焼特性評価は燃焼対象物の燃焼特性を把握する上で非常に有効である。さらに本報の評価手法以外にも有効な方法があると思われるので今後の課題



としたい。また、RDF、バイオブリケットの脱塩、脱硫試験で得られた知見を基に実際の焼却炉などへ応用できるよう研究を進めていく所存である。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり砂原町水産課の三浦昌信氏および大樹漁業協同組合の伊藤参事には貝殻の収集に関して多大なご厚意をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) Hugget,C: Estimation of the rate of heat release by means of oxygen consumption, Journal of Fire and Flammability, Vol12, (1980)
- 2) W.G.Oakes・R.B.Richards:The Thermal Degradation of Ethylene Polymers, J. Chem. Soc., pp2929-2935, (1949)
- 3) 旭化成アミダス株式会社「プラスチック」編集部編：プラスチック・データブック，(株)工業調査会，1135PP，(1999)
- 4) 神戸博太郎編：高分子の耐熱性，(株)培風館，416PP，(1970)
- 5) 朴 桂林他：気泡流動層燃焼炉によるRDF燃焼時における塩素分の挙動，化学工学論文集26巻4号，pp551-556，(2000)