

製糖廃棄物からの高性能排煙処理剤の開発

佐藤 正大*, 浦 晴雄, 山越 幸康, 若杉 郷臣, 松嶋 景一郎, 佐々木 雄真
北口 敏弘, 内山 智幸, 上出 光志, 高橋 徹

Development of a Highly Reactive Calcium Hydroxides from Lime Sludge in Beet Sugar Industry.

Masahiro SATO*, Haruo URA, Yukiyasu YAMAKOSHI, Motoomi WAKASUGI
Keiichiro MATSUSHIMA, Takema SASAKI, Toshihiro KITAGUCHI
Tomoyuki UCHIYAMA, Mitsushi KAMIIDE, Touru TAKAHASHI

抄 録

甜菜糖産業は、北海道の食品工業や農業にとって極めて重要な基幹産業である。製糖工場において白色糖製造時に炭酸カルシウム汚泥（以下ライムケーキと称する）が年間約17万トン排出され、再利用および埋め立て処分に係る高額な費用が負担となっており、大量かつ継続的に利活用される新規用途開発が期待されている。そこで、ライムケーキを原料とした高性能な排煙処理剤の研究開発に取り組んだ。排煙処理剤の酸性ガス除去性能を定量的に評価するために、廃棄物焼却施設を模擬した試験装置を開発した。ライムケーキを原料とした開発品は、常用される特号消石灰や高反応消石灰と比較して、有害酸性ガス（HCl）との反応性・吸着性が高く、排煙処理性能が良好であることが示された。

キーワード：甜菜糖産業、炭酸カルシウム汚泥、ライムケーキ、排煙処理剤、有害酸性ガス

Abstract

Beet sugar industry is extremely essential to food industry and agriculture in Hokkaido district. The 170 thousand tons/year of calcium carbonate sludge (afterwards referred as "lime cakes") are discharged to produce white sugar in the industry which is responsible for expensive disposal fee in its reclamation and utilization although it is expected to achieve novel sustainable development. Therefore we researched a process to utilize the lime cakes as a flue gas treatment reagent and our novel apparatus was constructed to simulate waste incineration plant and to evaluate quantitative elimination of harmful acid gas (HCl). As a result, flue gas treatment reagent from lime cakes was not only brought us high reactivity and large adsorption of the acid gas but also higher flue gas treatment abilities were suggested than versatile calcium hydroxides such as special one and high reactive one.

KEY-WORDS : Beet sugar industry, calcium carbonate sludge, lime cakes, flue gas treatment, harmful acid gas

* 道総研フェロー

事業名：循環資源利用促進特定課題研究開発基金事業

課題名：石灰質未利用資源を用いた高性能排煙処理剤の開発

1. はじめに

甜菜糖産業は、北海道の食品工業や農業にとって極めて重要な基幹産業であり、国内産糖の81%の砂糖を生産し、その出荷額は875億円である。また、原料となる甜菜（ビート）は、産出額が372億円¹⁾であり、馬鈴薯・麦・豆とともに輪作体系を担っている。一方、砂糖製造工程において、炭酸カルシウム汚泥（以下、ライムケーキ）が年間約17万トン発生し、その対策に苦慮している。約16万トンは、排出者が一部費用負担し土壌酸度調整剤、セメント原料、牛舎パドック舗装資材²⁾等に再利用されているが、約1万トンは埋立処分され、その高額な費用が負担となっており、大量かつ継続的に再利用される新規用途開発が期待されている。

また、北海道には、一般ごみ焼却施設67カ所³⁾、産廃焼却施設51カ所⁴⁾があり、合わせて年間152万トン⁵⁾のごみが焼却されている。これらの施設では、排煙中の酸性成分である塩化水素（以下、HCl）、硫酸化合物（以下、SO_x）を除去するために、アルカリ性の排煙処理剤として消石灰が大量に使用されている。近年、酸性成分との反応性に優れ、煙道への吹込み量や処理後の煤じん埋立量が少量で済む「高反応消石灰」が開発されたが、製品価格が高いため、使用量は低迷している。そのため、道内で広く使用されている安価な「特号消石灰」と同等の価格で「高反応消石灰」と同等の性能を有する高性能な排煙処理剤の開発が、自治体、環境関連産業、大型発電施設を有する事業所から望まれている。

本研究では、製糖工場から排出されるライムケーキを原料とした高性能な排煙処理剤の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

ライムケーキを原料とした新たな排煙処理剤の性能評価を行うために、ラボスケールにおける排煙処理試験方法の検討と評価装置の開発を行った。

研究課題として、①廃棄物焼却施設を模擬した排煙処理性能評価装置の開発、②模擬排ガスをを用いた酸性ガス成分の反応除去性能評価に関して取り組んだ。また、③廃棄物焼却施設での実証化試験に向けた基礎試験を実施した。

2.1 焼却施設を模擬した排煙処理性能評価装置の開発

2.1.1 廃棄物焼却施設の概要

図1に、廃棄物焼却施設（ストーカ炉）の概要を示す。ゴミ焼却時に発生した燃焼排ガスは減温塔にて150～200℃まで冷却され、排ガス中に含まれる酸性ガス成分（HCl, SO_x）は、消石灰粉体と反応し、塩化カルシウムや石膏となり、集塵機のバグフィルターに捕集され、その結果酸性ガス成分が基準値以下に除去された排ガスが大気中に排出される。

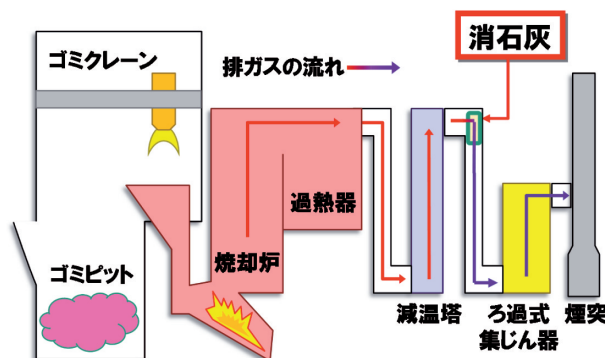


図1 廃棄物焼却施設の概要

2.1.2 装置概要

実際の焼却施設を模擬し、製作した性能評価装置を図2に示す。本装置の特徴は、以下である。

- ① 回分型（バッチ型）装置
- ② 煙道ガスの代わりに酸性標準ガス（窒素希釈）を使用
- ③ バグフィルターは実際の焼却施設同等品を使用
- ④ HClレーザ分析計による連続分析が可能
- ⑤ 可視化反応管による粉体の流動化状態を把握

なお、本装置による試験により破過曲線が求められ、破過時間を与えるだけでなく、破過曲線より得られる面積から酸性ガス吸着量、破過曲線形状から吸着・反応メカニズムが推定される。排煙処理試験は、プロアによって連続的に供給され電気加熱炉によって加熱された空気、標準酸性ガス、過熱水蒸気が所定量注入された混合ガスに対し、反応管に封入された排煙処理剤を流動化させながら固気反応を行った。

また、反応吸収された酸性ガスの濃度はHClレーザガス分析計（京都電子工業㈱製、KEMレーザガス分析計KLA-1-HCl/H₂O、測定レンジ0～1000ppm）によって測定した。

2.2 排煙処理剤の仕様

表1 排煙処理剤の平均粒子径と比表面積

	平均粒子径 比表面積	
	d_p μm	S_v m ² /g
特号	6.2	13.0
高反応A	15.1	290.8
高反応B	17.2	45.0
開発品	9.4	20.1

本試験では、ごみ焼却施設で常用される特号消石灰（以下、特号）、活性炭を含有する高反応消石灰A（以下、高反応A）、高反応消石灰B（以下、高反応B）、ライムケーキを原料とした消石灰（以下、開発品）の4種類を対象とし性能評価を行った。表1に排煙処理剤の平均粒子径と比表面積を示した。

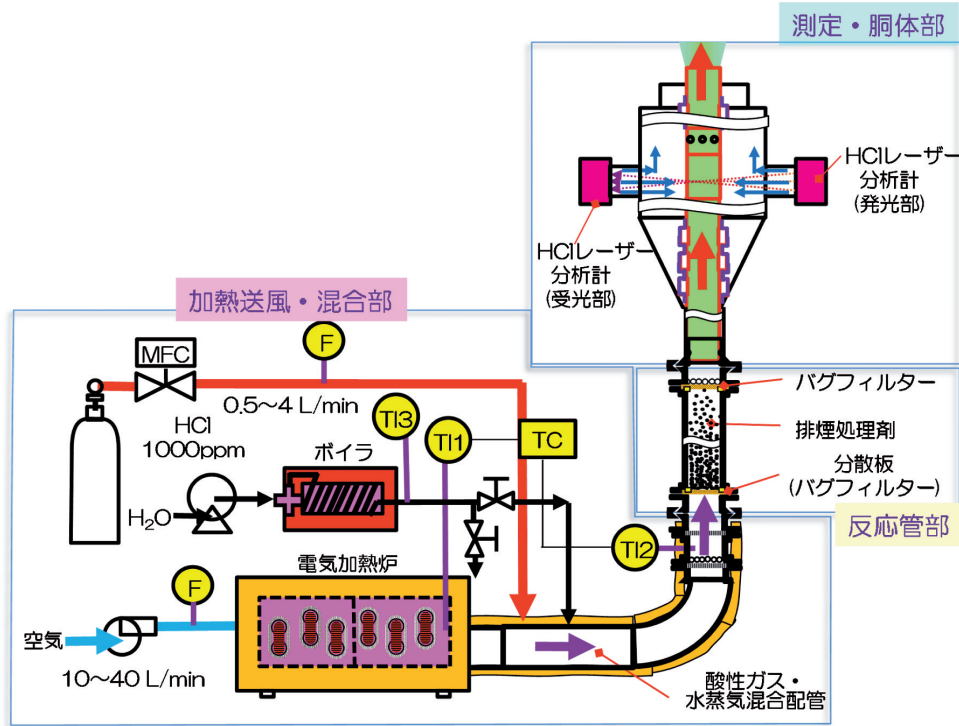


図2 ラボスケール排煙処理性能評価装置

3. 実験結果と考察

3.1 排煙処理剤の性能評価

3.1.1 流動化状態の特定

流動層における固気反応において、流動化状態は吸着・反応性や伝熱に密接に関係している。廃棄物焼却施設の排煙処理では、排ガス中において消石灰が流動化し、酸性ガス成分と反応する。ラボスケール装置において実際の産業廃棄物焼却施設、一般廃棄物焼却施設と同等な流動化状態を実現することにより、吸着・反応性の比較、工学的推測が可能となる。

図3のような各種流動化状態があるが、特定するための状態図としてはいくつかが提案されている⁶⁾。そのうちGraceの状態図を一部改良した図4から推定すると、ラボスケール装置では乱流流動化状態であり、産業廃棄物焼却施設、一般廃棄物焼却施設では気泡流動化状態であると考えられる。ラボスケール装置と焼却施設では流動化状態に相違があるが、乱流流動化状態では物質移動が大きく、十分な固気反応が進行するならば、排煙処理剤の最大性能を示す状態であると考えられる。

3.1.2 各種排煙処理剤の破過曲線

乱流流動化状態に属する条件下で、各種排煙処理剤の比較試験を行った。試験条件は、排煙処理剤10gに反応助剤（昭和化学工業㈱製、珪藻土）1gを混合し、HClのガス濃度1000ppmでガス流量40L/min、反応温度200℃とした。図5に破過曲線を示した。

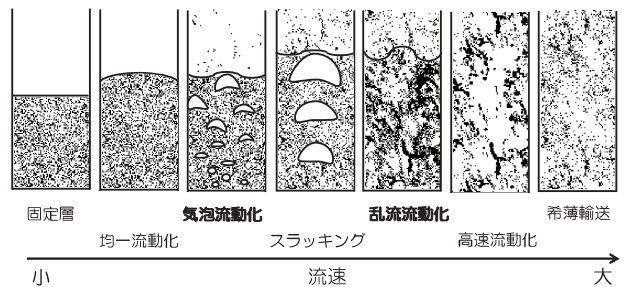


図3 各種流動化状態

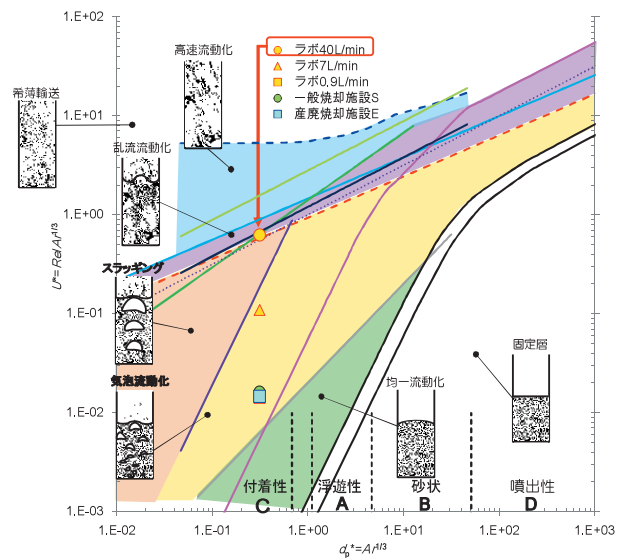


図4 Graceの流動化状態図
(横軸：換算粒径，縦軸：換算流速)

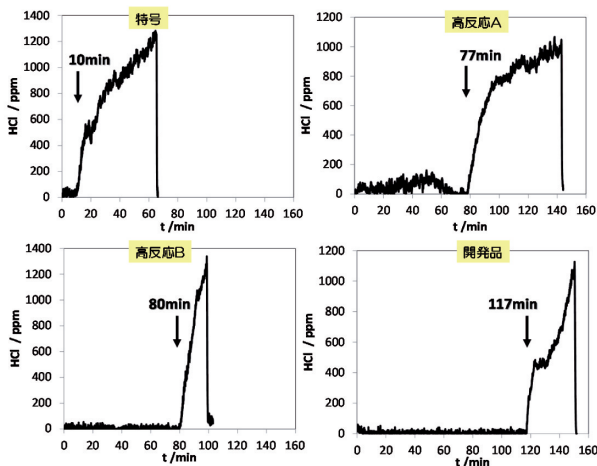


図5 各種排煙処理剤の破過曲線

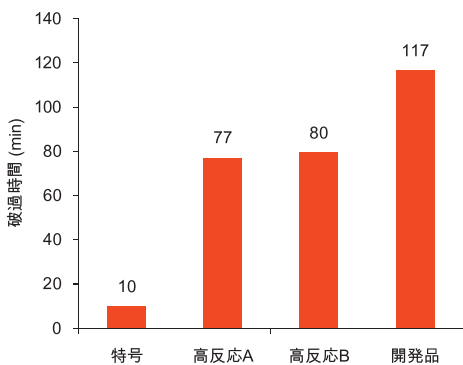


図6 各種排煙処理剤の破過時間

特号消石灰、高反応Aの破過曲線は破過後ルーズな経過を示すが、高反応B、開発品では破過後急激な立ち上がりを示した。

図6に各種排煙処理剤の破過時間を示した。破過時間は特号で10min、高反応Aで77min、高反応Bで80min、開発品では117minとなり、開発品が最も長い破過時間を示した。

3.1.3 破過試験後の排煙処理剤の組成と反応率

上記試験後の排煙処理剤を回収し、XRD Rietveld法で、化学組成を決定したところ、表2に示すとおり特号、高反応A、高反応Bでは一塩素化物CaCl(OH)のみが確認されたが、開発品ではCaCl(OH)以外に2塩素化物CaCl₂・6H₂Oが確認された。したがって、破過時間が117minと十分長い場合にはCaCl(OH)から逐次的にCaCl₂・6H₂O(消石灰1モルあたりに吸着したHClのモル数が増加する)が生成していることが示唆された。

3.1.4 Wheeler-Jonas式による解析

破過曲線からガス吸着量や反応速度を得るために各種数式が提案されている。ここでは、活性炭のガス吸着に汎用され

表2 破過試験後の排煙処理剤の化学組成¹⁾と反応率

吸着剤	HCl				破過時間	
	CaCO ₃ mol%	Ca(OH) ₂ mol%	CaCl(OH) mol%	CaCl ₂ ・6(H ₂ O) mol%		反応率 %
特号	6	85	9	-	9	10
高反応A	1	13	62	-	62	77
高反応B	15	15	70	-	70	80
開発品	-	27	58	15	88	117

1) XRD Rietveld法による

るWheeler-Jonas (W-J) 式⁷⁻⁹⁾を用いた。図7、図8にW-J式と吸着・反応性との関係を明らかにするための、①破過曲線の概念、②吸着・反応メカニズム、③解析に用いた定数を示した。

図9に各種排煙処理剤の破過曲線とW-J式による近似曲線を示した。破過曲線の全時間に対してフィッティングした場合(破線)は大幅にずれているが、一方、良好なフィッティングを得るような時間範囲ごとに分割し、それぞれをW-J式でフィッティングした場合(点線)は良く一致する。表3に、全時間(灰色で表示)範囲および分割時間範囲で解析した結果を示した。

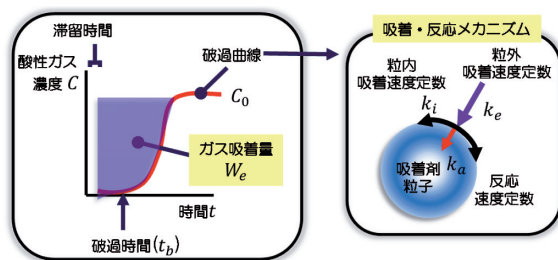


図7 破過曲線の概念および吸着・反応メカニズム

$$t = W_e \left[\frac{W}{C_0 Q} - \frac{\rho_b}{k_v C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \right] \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_e} \quad k_e = 10^3 \sqrt{\frac{v}{M d_p^3 p}} \quad (1-2)$$

$$k_a = \frac{k_v}{W_e \rho_b} \quad (1-3)$$

t: 吸着時間, W_e: 吸着係数(吸着剤単位重量あたりのガス吸着(kg/kg)), W: 吸着剤重, C₀: 入口ガス濃度(kg/m³), Q: ガス流量(L/min), ρ_b: 嵩密度(kg/m³), k_v: 総括吸着速度定数(1/s), k_i: 粒内吸着速度定数(1/s), k_e: 粒外吸着速度定数(1/s), v: 流速(m/s), M: 分子量(g/mol), d_p: 粒子径(m), p: ガス圧力(atm), k_a: 反応速度定数(m³/mol·s)

図8 Wheeler-Jonas (W-J) 式と吸着・反応性との関係

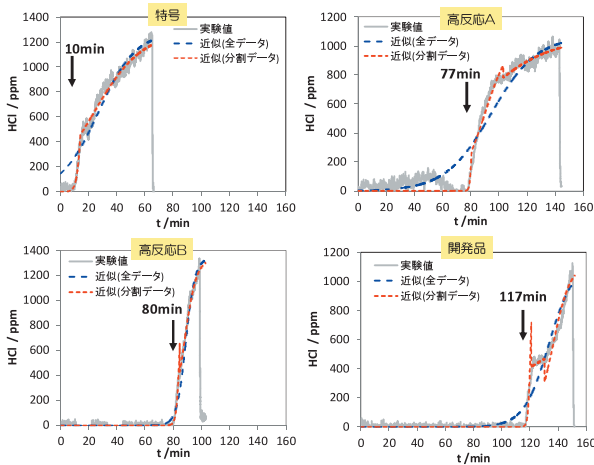


図9 各種排煙処理剤の破過曲線

実測値（灰色線）とWheeler-Jonas式による近似曲線

表3 Wheeler-Jonas式による吸着解析

吸着剤	時間 min	吸着量 I/Ve kg/kg	吸着率 y mol%	累積	吸着	破過 時間 t _b min	破過 時間 推定値 ²⁾ min
				吸着率 Σy mol%	反応率 ¹⁾ x %		
特号	10.1-50.9	0.180	37		0.4		
特号	10.1-14.3	0.104	21	21	1.9	10.1	10.0
特号	14.3-50.9	0.159	32	53	9		
高反応A	77.2-144.2	0.508	103		1.5		
高反応A	77.2-80.5	0.421	86	86	26.7	77.2	79.1
高反応A	80.5-103.0	0.475	97	182	2.5		
高反応A	103-144.2	0.414	84	266	62	0.7	
高反応B	79.3-84.7	0.525	107		6.2		
高反応B	79.3-79.4	0.510	104	104	16.4	79.3	80.9
高反応B	79.4-84.7	0.520	106	209	70	4.7	
開発品	116.7-150.3	0.573	116		0.4		
開発品	116.7-120.6	0.534	108	108	1.9	116.7	117.9
開発品	120.6-132.5	0.647	131	240	0.3		
開発品	132.5-150.3	0.571	116	356	88	0.0	

1) XRD Rietveld法
2) Wheeler-Jonas式による、濃度50ppmでの推定値

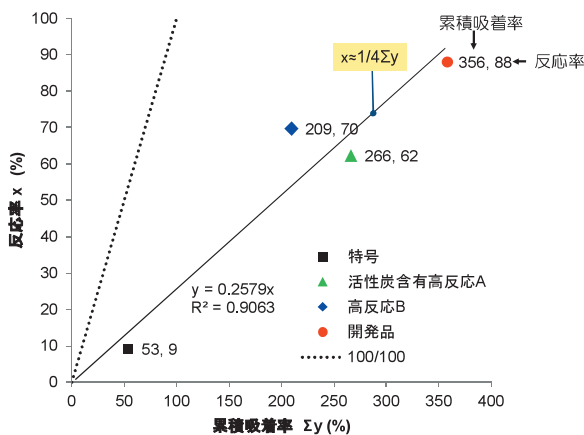


図10 吸着率と反応率の関係

時間分割によりフィッティングしたWheeler-Jonas式を用いて破過時間を推定したところ、表3の右欄の値を与え、実際の破過時間と良く一致した。

3.1.4.1 物理吸着と反応率との関係

一方、吸着量から消石灰1モルあたりに吸着したHClのモル数である吸着率（ただし、HCl初濃度に対する吸着されたHCl濃度ではない）が得られ、これから累積吸着率（消石灰100モル%に対してHClが吸着されたモル%）が求められた。累積吸着率と反応率を対比させることにより図10が得られる。この図10は、物理的に吸着されたHClモル%（累積吸着率）のうち、反応したHClモル%（反応率）を表している。ここで、図の点線のように累積吸着率と反応率は1:1に対応せず、累積吸着率の約1/4が反応に関与し、残り約3/4が反応せず脱着していることが明らかになった。また、累積吸着率が大きい場合には高い反応率を与える。

3.1.4.2 吸着速度定数と反応速度定数

他方、反応速度に関しては、総括吸着速度定数 (k_v) と粒外吸着速度定数 (k_e) から粒内吸着速度定数 (k_i) が求められ、総括吸着速度定数 (k_v) から反応速度定数 (k_a) が求められる。 k_e は特号で最も大きく、 k_i は高反応Aが、 k_a は開発品が最も大きかった。ここで、オーダー的には $k_e \sim 10^9 > k_i \sim 10^{4-5} > k_a \sim 10^{1-2}$ であり、 k_a が最も小さく、反応律速であると考えられる。さらに開発品の反応速度が最も大きく、高い反応性を与えることと一致する。以上から、開発品がHCl吸着量、HCl反応速度の双方とも最も大きいことが示された（表4）。

表4 各吸着速度定数と反応速度定数

吸着剤	総括	粒外	粒内	反応
	吸着速度定数 k_v 10 ⁴ /s	吸着速度定数 k_e 10 ⁹ /s	吸着速度定数 k_i 10 ⁴ /s	速度定数 k_a m ³ /mol s
特号	0.4	9.8	0.4	0.6
特号	1.9	9.9	1.9	2.6
特号	0.3	9.7	0.3	0.4
高反応A	1.5	1.8	1.5	0.1
高反応A	26.7	1.8	26.7	2.6
高反応A	2.5	1.8	2.5	0.3
高反応A	0.7	1.9	0.7	0.1
高反応B	6.2	1.7	6.2	2.0
高反応B	16.4	1.7	16.4	5.3
高反応B	4.7	1.7	4.7	1.5
開発品	2.3	3.6	2.3	1.6
開発品	21.9	3.6	21.9	15.4
開発品	0.5	3.6	0.5	0.3
開発品	3.3	3.5	3.3	2.3

4.1.5 構造物性相関

上記から開発品の高い反応性が示されたが、その理由について粒子構造からの検討を行った。以下では、静的な吸着量、または、動的な吸着速度・反応速度に対して①全細孔容積と平均細孔径、②有効細孔容積を説明変数とした場合についての評価を行った。なお、表5に各種排煙処理剤の比表面積、細孔容積などを示した。

表5 排煙処理剤の表面積,細孔容積,平均細孔径,細孔長

	平均粒子径 d_p μm	比表面積 S_v m ² /g	細孔容積 W_0 m ³ /g	平均細孔径 $\overline{d_{po}}$ nm	細孔長 h Gm/g
特号	6.2	13.0	0.070	21.5	0.19
高反応A	15.1	290.8	0.722	9.9	9.32
高反応B	17.2	45.0	0.220	19.6	0.73
開発品	9.4	20.1	0.130	25.9	0.25

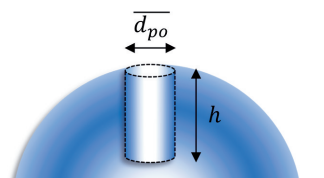
3.1.5.1 2変数構造物性相関

式(1-4)に示したDabinin-Radushkovich (R-D)式によれば吸着量 (W_e) 等の物性値は全細孔容積 (W_0) に関係する。ところが、物性値と全細孔容積は良好な単相関を与えないことから、全細孔容積以外の説明変数が必要となると考えられた(表7)。

$$W_e = W_0 d_L \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left\{ \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right) \right\}^2 \right] \quad (1-4)$$

W_0 : 細孔容積 (cm³/g), d_L : 吸着質の液体密度 (kg/m³), R : 気体定数, 8.3145 (J/molK), T : 温度 (K), ρ_b : 高密度 (kg/m³), β : 親和係数 (-), E_0 : 吸着エネルギー (J/mol), p_{sat} : ガス飽和圧力 (Torr), p : ガス圧力 (Torr)

そこで、図11に示したシリンダー型の細孔モデルから、式(1-5)に示した全細孔容積 (W_0) と平均細孔径 ($\overline{d_{po}}$) を説明変数とした場合、表6に示すように物性値と良好な相関を与えた。ここで、説明変数の係数はすべて正の値であり、消石灰の全細孔容積、平均細孔径ともに大きい場合には、物性値も増加することがわかった。



$$S_v = \pi \overline{d_{po}} h$$

$$W_0 = \pi \left(\frac{\overline{d_{po}}}{2} \right)^2 h \quad \overline{d_{po}} = \frac{4W_0}{S_v}$$

d_{po} : 平均細孔径(m), h : 平均細孔深さ(m),
 W_0 : 細孔容積(cm³/g), S_v : 比表面積(m²/g)

図11 シリンダー型細孔の模式図

$$W_e, \Sigma W_e, \ln k_v, \ln k_a = a_0 + a_1 W_0 + a_2 \overline{d_{po}} \quad (1-5)$$

3.1.5.2 1変数構造物性相関

一方、平均細孔径は最頻細孔径と違い粒子構造の代表的な値とは言えない。そこで吸着に有効な細孔容積が重要な支配因子であるとする有効細孔容積を考える。

表6 物性構造相関による重相関解析係数

	W_0	$\overline{d_{po}}$	切片	r	
吸着係数	W_e	5.75	0.237	-5.10	0.967
累積吸着係数	ΣW_e	1.45	0.062	-1.19	0.797
	$\ln W_0$	$\ln \overline{d_{po}}$	切片	r	
吸着速度定数	$\ln k_v$	2.42	3.96	-5.06	0.987
反応速度定数	$\ln k_a$	1.51	4.05	-7.84	0.984

W_0 : 全細孔容積
 $\overline{d_{po}}$: 平均細孔径

図12は特号、高反応B、開発品の細孔径分布である。ここで、細孔径が20-100nmの範囲の細孔容積が吸着・反応に有効な細孔であると仮定すれば、有効細孔容積 (W_0^*) は開発品>高反応B>特号となり、この有効細孔容積 (W_0^*) と吸着量 (W_e) とは式(1-6)で良く相関する(表7)。

$$W_e, \Sigma W_e = a_0 + a_1 W_0^* \quad (1-6)$$

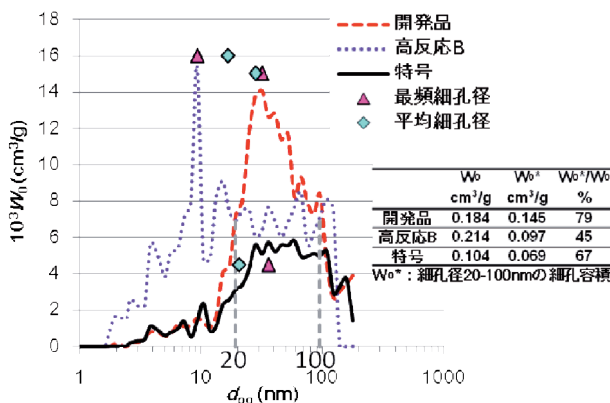


図12 各種排煙処理剤の細孔径分布

表7 物性構造相関による重相関解析係数

	W_0	W_0^*	切片	r	
吸着係数	W_e	2.22	-	0.13	0.644
累積吸着係数	ΣW_e	4.08	-	0.44	0.414
吸着係数	W_e	-	7.70	-0.23	0.981
累積吸着係数	ΣW_e	-	21.0	-0.74	0.901

W_0 : 全細孔容積
 W_0^* : 細孔径20-100nmの細孔容積

3.1.5.3 吸着速度定数, 反応速度定数との構造物性相関

式(1-7)に示す様に、一般に吸着速度定数は流速と平均粒子径のべき乗に関係しており、流速、粒径が大きくなると吸着速度定数がそれぞれ増加、低下するとの報告がある。

$$k_v \propto v_L^n d_p^m \quad (1-7)$$

$$n > 0, m < 0$$

しかし、この相関を行ったところ、べき乗の符号が逆転し、矛盾していることが示された(表8)。

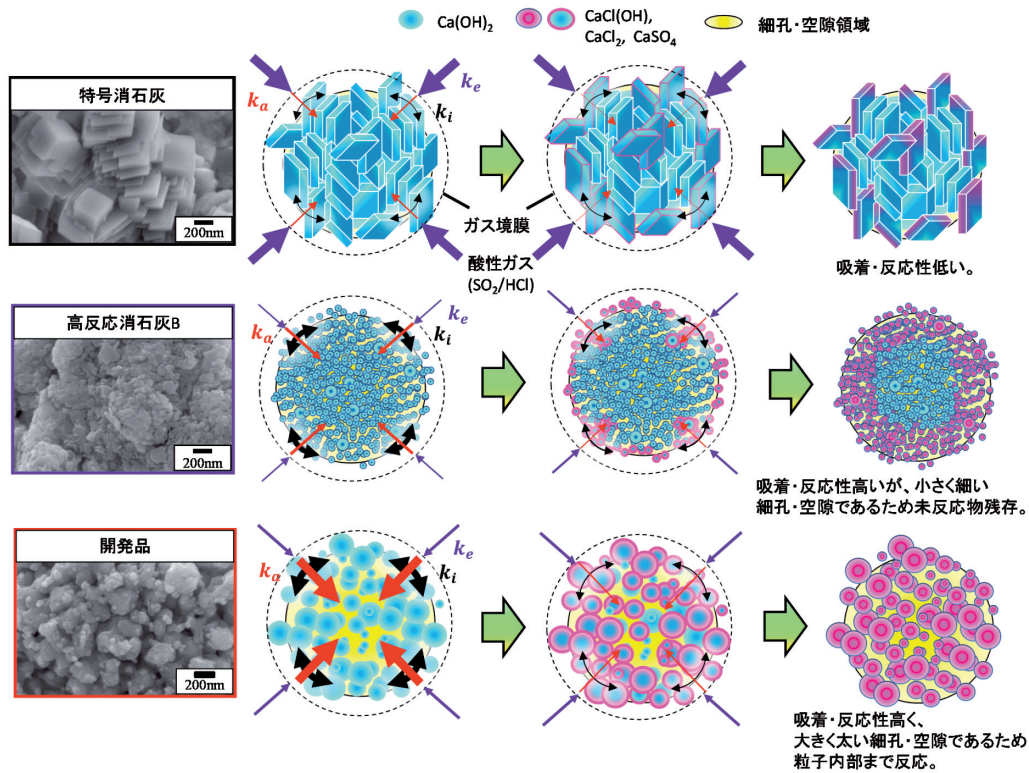


図13 各種排煙処理剤の構造と吸着・反応性の関係

表8 物性構造相関による重相関解析係数

	$\ln v_L$	$\ln d_p$	切片	r	
吸着速度定数	$\ln k_v$	-0.288	0.946	0.000	0.6543

v_L :流速(m/s) d_p :平均粒径(μm)

そこで、JonasとRehrmannの流速のみの式(1-8)

$$k_v = \frac{a_1}{1 - a_2 \exp(a_3 v_L)} \quad (1-8)$$

を用いると、相関性は幾分向上した(表9)。実際に、流速が増加すると、吸着速度定数が増加する。

表9 構造物性相関による非線形解析係数

	a_1	a_2	a_3	r	
吸着速度定数	k_v	-79095.1	-642.481	4.338	0.7760

一方、反応速度と吸着量および吸着速度定数との間には式(1-9)の関係がある。これと細孔容積 W_0 を含むDabinin-Radushkvich式(1-4)とから良い相関が与えられるが(表10)、式(1-9)と有効細孔容積 W_0^* を含む式(1-6-1)とから、さらに良好な相関が得られた(表10)。

$$k_a = \frac{k_v}{W_e \rho_b} \quad (1-9)$$

$$W_e = W_0 d_1 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left\{ \ln \left(\frac{p_{sat}}{p} \right) \right\}^2 \right] \quad (1-4)$$

$$W_e = a_0 + a_1 W_0^* \quad (1-6-1)$$

表10 物性構造相関による重相関解析係数

	$\ln W_0$	$\ln W_0^*$	$\ln k_v$	切片	r	
反応速度定数	$\ln k_a$	-0.201	-	0.639	0.00	0.9836
反応速度定数	$\ln k_a$	-	-0.026	0.679	0.00	0.9933

W_0 :全細孔容積
 W_0^* :細孔径20-100nmの細孔容積

したがって、吸着・反応に最適な細孔径範囲内にある有効細孔容積 W_0^* を用いることで、物性値をうまく説明することが可能となる。

3.1.6 各種排煙処理剤の構造と吸着・反応性の関係

以上の結果から、各種排煙処理剤の構造と吸着・反応性との関係が図13のように推定される。特号の場合、結晶が成長した1次粒子で構成され、粒外吸着速度定数(k_e)は大きいものの、粒内吸着速度定数(k_i)、反応速度定数(k_a)は小さいため、吸着・反応性が低い。一方、高反応Bでは、小さい1次粒子からなる2次粒子であり、 k_i が大きい、細孔径が小さく、細孔も細いため、生成物による閉塞により未反応物が残存しやすく、 k_a が小さくなる。ところが、開発品の場合、ある大きさを有する1次粒子から構成される2次粒子であり、 k_i が大きいだけでなく、 k_a も大きい、粒子内部まで吸着・反応し、吸着率が大きく、高い反応率を示すものと考えられる。

3.1.7 焼却施設と相似な排煙処理剤

排煙処理後の試料回収と流動化状態の可視化のために、ここまで、ラボ装置での排煙処理剤量は10gとした。

産業廃棄物焼却施設での実証化試験に向け、より正確な基礎データを把握するため、消石灰使用量をラボ装置と産業廃棄物焼却施設のバグフィルター（以下、BFと称する）面積から比例計算し、ラボ装置での消石灰使用量を0.38gとした。

3.1.8 吸収・反応時の温度依存性(HCl)

実際の焼却施設における排煙処理装置での温度は150-200℃付近であると言われている。そこで、HClガス雰囲気における温度150℃、200℃での各種排煙処理剤の温度依存性を把握した。試験条件は、排煙処理剤を0.38g、1000ppmのHClガス雰囲気下とした。

図14に示すように、破過時間は、特号<高反応A<高反応B<開発品の順となり、双方の温度とも開発品の破過時間が最も長く、特号を基準とした破過時間の比較では、150℃で1.39倍、200℃で2.83倍となった。なお、いずれの排煙処理剤においても150℃の場合、200℃より破過時間が長く、150℃の方が高い性能を示した。

また、実証化試験を予定している札幌市白石清掃工場は150℃、北海道エコシスは150-170℃で排煙処理が行われており、高い性能を示す温度領域での運転操業と考えられる。

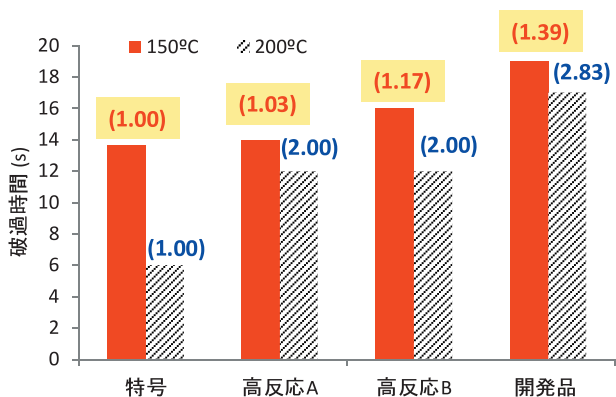


図14 各種排煙処理剤の破過時間の温度依存性

3.1.9 特号消石灰に対する開発品の重量削減率

特号を基準とした比率（対特号破過時間比）からは対特号重量削減率が求められる。

開発品は、対特号破過時間比が大きい200℃では65%の削減率が予想され、150℃では28%の削減率が予想される（図15）。

対特号削減率 [wt%]

$$= \left[1 - \frac{1}{t_b(\text{各排煙処理剤})/t_b(\text{特号})} \times 100 \right] \quad (1-11)$$

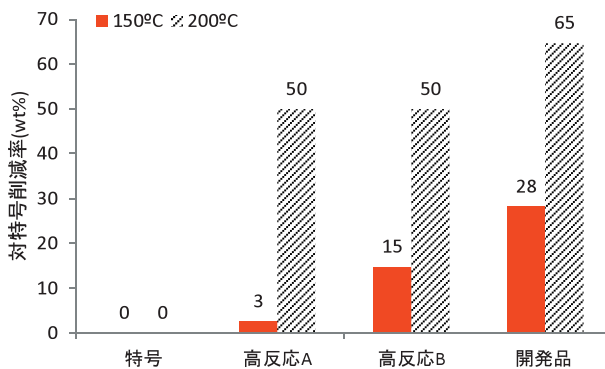


図15 各種排煙処理剤の対特号重量削減率

4. おわりに

本研究では、製糖工場から排出されるライムケーキを原料とした高性能な排煙処理剤の開発に取り組み、以下の成果を得た。

- ① 排煙処理剤の酸性ガス除去性能を定量的に評価するために、廃棄物焼却施設を模擬したラボスケールの評価装置を開発した。
- ② 流動層状態の固気反応を実現し、HClにおいてはレーザー分析計によるリアルタイムの測定を可能とした。
- ③ 開発品、特号消石灰などの比較評価において、開発品が最も高い除去性能を有することを確認した。
- ④ さらに、推定された吸着・反応メカニズムから開発品の特異な構造が吸着・反応性に与える影響を考察した。
- ⑤ 開発品の特異な構造が吸着・反応性に与えるメカニズムを推定することができた。

謝辞

本研究開発は、北海道が北海道循環資源利用促進税の税収の一部を充て、平成22～26年度に実施した「循環資源利用促進特定課題研究開発基金事業」により、日本ビート糖業協会、北海道石灰化工株式会社と共同研究し、札幌市環境局、および株式会社北海道エコシスのご協力で実施しました。ここに記して感謝いたします。

本研究で使用したX線回折装置、細孔分布測定装置は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) てん菜糖業年鑑2014年版
- 2) 勝世敬一, 「製糖廃棄物を利用した酪農施設用舗装材料」 *J.Soc.Mat.Sci., Japan, Vol.53, No.1, pp.29-32, Jan.2004.*
- 3) 北海道環境白書'14, pp28, (2014)

- 4) 北海道環境白書'14, pp30, (2014)
- 5) 北海道環境白書'14, pp27, (2014)
- 6) J.R. Grace, "Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions" *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 1986, 353.
- 7) 安彦泰進, 「Wheeler-Jonas式を利用したWoodのモデルによる吸湿活性炭層の有機ガス破過時間の推算」炭素, 248, 2011, 133.
- 8) G. O. Wood, "Estimating Service Lives of Organic Vapor Cartridges II: A Single Vapor at All Humidities", *J. Occup. Environ. Hyg.*, 2004, 1:472.
- 9) G. O. Wood, "Reviews of Models for Adsorption of Single Vapors, Mixtures of Vapors, and Vapors at High Humidities on Activated Carbon for Applications Including Predicting Service Lives of Organic Vapor Respirator Cartridges", LA-UR-00-1531, *Los Alamos National Laboratory Report*, 2000, March.