

# 未利用可燃物燃料の微量重金属類の燃焼挙動

茂田 潤一 \*

Jun-ichi Shigeta

バイオマス、廃棄物等の未利用可燃物は新しいエネルギー供給源の一つとして注目されており、その有効利用法の一つに発電プラント用燃料への活用が挙げられる。これら未利用可燃物は直接燃焼、石炭との混焼、固化燃料として用いることができる。しかし、従来から使用実績のある石炭とは異なり、用いられる未利用可燃物によっては各種微量重金属が含まれている。これら未利用可燃物中の微量重金属の燃焼挙動を把握するために、石炭に未利用可燃物である廃プラスチックおよび石灰系下水汚泥をそれぞれ添加した成形固形燃料について、燃焼時に発生する重金属類（Zn、As、Se、Cd、Pb、Hg）の気・固相への分配特性をラボ流動層燃焼試験装置を用いて調査した。

キーワード：未利用可燃物、流動層ボイラ、重金属、廃プラ、下水汚泥、成形固形燃料

## 1. 目的

バイオマスや未利用可燃物（廃プラ、古紙、下水汚泥等）の有効利用を目的に、未利用可燃物を燃料とした流動層発電プラントの建設、運用が各方面で行われている。

これら未利用可燃物はRDF（Refuse Derived Fuel）やRPF（Refuse Paper & Plastic Fuel）と呼ばれる成形固形燃料としてプラントに供給されるが、供給量が限定されることから石炭との混焼する方法が一般に取られている。石炭単独での燃焼に関しては多くの実績があるが、使用される未利用可燃物によっては環境に影響を及ぼす重金属類が含まれている。そこで、未利用可燃物である廃プラスチック成型固形燃料および石灰系下水汚泥成型固形燃料を燃焼した時に発生する重金属類（Cr、Zn、

As、Se、Cd、Pb、Hg）の挙動について検討した。

## 2. 未利用可燃物の性状

表1に未利用可燃物の代表的なものを示す。未利用可燃物としてはバイオマス系資源と廃棄物系資源の二つに大別できる。バイオマス系資源はその種類が多く、木質系、農業残渣、下水汚泥等に分類される。これら代表的な資源の一般的性状を表2に示す。バイオマス系資源として下水汚泥、廃棄物系資源として廃プラスチックをそれぞれ選び、これら燃料中に存在する重金属類の燃焼時の発生挙動について調査した。

## 3. 重金属類の発生挙動試験

### (1) 供試燃料

供試燃料には、石炭（瀝青炭）に、石灰系下

\* 計測事業部 化学環境部 部長 博士（学術）

表1 未利用可燃物資源の種類

バイオマス系資源	木質系	森林バイオマス	主な利用方法 ・堆肥化(家畜糞尿等) ・肥料化(食品系) ・炭化(全バイオマス系資源) ・ガス化(木質系) ・液体燃料化(木質系、農業残渣) ・バイオマス発電(木質系、農業残渣) ・固形燃料化(化学製品、下水汚泥、製紙系) ・メタン発酵(家畜糞尿、下水汚泥)
		製材残材	
		建築廃材	
	農業残渣	稲作残渣	
		麦わら	
	家畜糞尿	牛、豚、鶏等の糞尿	
	下水汚泥	下水汚泥	
	製紙系	古紙	
		製紙汚泥	
		黒液	
食品系	食品加工廃棄物		
	厨芥(生ゴミ)		
廃棄物系資源	化学製品	廃プラスチック	
		廃タイヤ	

表2 代表的な未利用可燃物の一般的性状

		石炭 (参考)	木屑	廃プラ チック	乾燥下 水汚泥	麦わら
高位発熱量(J/g)		29,010	20,000	34,000	7,400	16,200
工業 分 析 (%)	水分	恒湿ベース 2.7	12.1	1.74	9.5	6.5
	灰分	14.4	0.4	6.31	27.2	7.3
	揮発分	27.6	74.1	87.6	55.2	69.5
	固定炭素	55.3	13.4	4.35	8.1	16.7
元素 分 析 (%)	炭素	無水ベース 71.4	49.9	69.9	38.4	45.0
	水素	4.20	6.05	10.5	4.9	6.5
	窒素	1.30	0.05	0.24	4.9	1.2
	酸素	7.9	43.6	11.7	20.7	38.3
	全硫黄	0.50	0.01	1.35	1.22	0.2
	燃焼性硫黄	0.40	0.00	1.32	0.96	—
灰 組 成 (%)	SiO <sub>2</sub>	49.0	0.62	—	32.8	39.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.7	0.49	—	17.0	0.95
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.85	0.35	—	10.4	0.95
	CaO	4.62	30.8	—	9.95	9.90
	MgO	0.95	10.20	—	2.49	2.20
	Na <sub>2</sub> O	0.30	0.52	—	1.31	0.44
	K <sub>2</sub> O	0.40	13.64	—	2.17	29.0
	SO <sub>3</sub>	2.20	1.60	—	2.12	3.30
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.85	0.71	—	17.7	4.70
	TiO <sub>2</sub>	1.35	0.01	—	0.68	0.40
	灰 融 点 (°C)	変形温度	酸性 1,570	1,280	—	—
軟化温度		1,580	1,320	—	—	850
半球温度		1,590	1,375	—	—	1,000
溶流温度		1,610	<1,500	—	—	1,190

水汚泥（以下下水汚泥という）および廃プラスチック（以下廃プラという）をそれぞれ50%の混合割合で添加調製した成型固形燃料（直径約8mm×長さ約20mm）を用いた。

表3に成型固形燃料性状として、石炭に廃棄物を混合比50Wt%で添加成型したものを示す。

(2) 試験装置および方法

図1に重金属類挙動試験装置を示す。本装置

表3 成型固形燃料

(石炭+未利用可燃物=50%+50%)の性状

分析内容	石炭	下水汚泥 +石炭	廃プラ+ 石炭	
高位発熱量(J/g)	29,600	18,600	34,400	
工業 分 析 (%)	水分	12.1	15.3	11.7
	揮発分	23.0	30.9	52.4
	灰分	12.6	28.3	6.7
	固定炭素	52.3	25.5	29.2
	燃料費(-)	2.27	0.83	0.56
元素 分 析 (%)	水素	4.17	3.73	7.50
	炭素	74.0	48.2	75.5
	窒素	1.29	1.90	0.77
	酸素	5.94	12.73	5.47
	全S	0.34	0.53	0.18
	燃焼性S	0.26	0.03	0.12
	全Cl	0.04	0.21	3.04
	燃焼性Cl	0.04	0.01	3.04
	Cr	48	43	41
重 金 属 元 素 (mg/kg)	Cr <sup>6+</sup>	<0.5	<0.5	<0.5
	Zn	36	270	64
	As	0.8	<0.5	0.6
	Se	0.16	0.28	<0.1
	Cd	1.2	1.8	1.7
	Hg	0.05	0.10	<0.01
	Pb	25	18	13

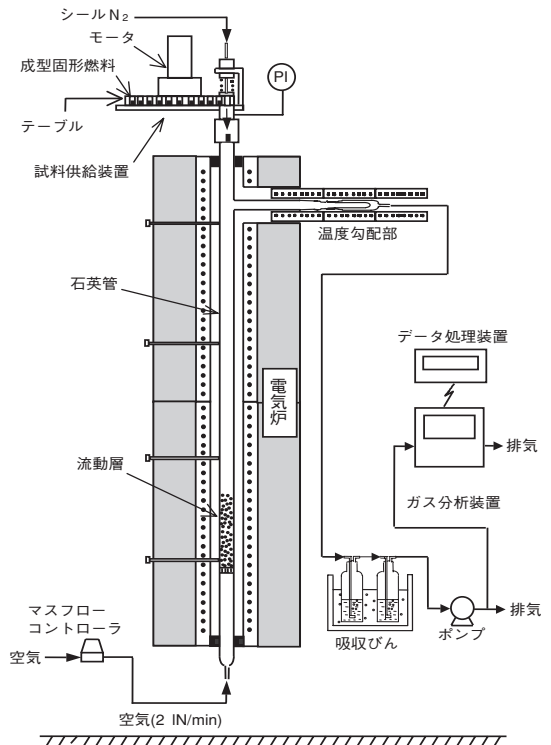


図1 重金属類分配挙動試験装置

はマスフローコントローラ、試料供給装置、石英製流動層（内径20 mm×長さ1,000 mm）、温度勾配部（石英繊維製フィルターによる気・固相分離部）、ガス吸収びん（10℃に冷却した水槽に設置、吸収液はサンプリングする金属類によりHNO<sub>3</sub>、KMO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の水溶液を使用）およびガス分析装置により構成される。

成型固形燃料を実験室規模の小型試験装置により850℃で燃焼し、燃焼後の流動層灰、重金属類の凝縮部（150℃、350℃、650℃）にあたるフィルター捕集灰およびフィルター通過ガスを分析することにより重金属類の気・固相への分配特性を求めた。

流動層の運転条件は下記に示す。

—重金属類挙動試験用流動層の運転条件—

層温度 ; 850℃  
 燃料 ; プロパンガス 約0.5 LN/min  
 支燃ガス ; 空気 約2 LN/min  
 空気比 ; 1.2 (—)  
 空塔速度 ; 約1.4 m/s  
 流動媒体 ; けい砂

(粒径20～30メッシュ、20 g

装填)

層高 ; 70 mm

試料供給量 ; 約0.2 g/min

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 各燃料の有害物の挙動

下水汚泥成型固形燃料、廃プラ成型固形燃料を燃焼した際、温度勾配部フィルターを通過した重金属類濃度をもとに気相へ移行する割合（気相分配率）を求めた。灰の回収率は95%以上、ガスの吸収液中への導入率はほぼ100%となり、燃料から導入された重金属類の絶対量は分析により把握されたと判断した。その結果をそれぞれ図2、3に示す。なお、Crは両成型固形燃料の分離温度に関係なく、気相側には存在しなかった。

##### (1) 下水汚泥成型固形燃料

気・固相分離温度150℃において気相で検出された元素はZn、SeおよびHgの3元素であった。3元素の中でガス相に最も高率で存在するSeは約5%を示し、これらの元素は実プラントのバグフィルタでも通過しやすいことが示唆された。

分離温度が350℃になると、これら3元素は

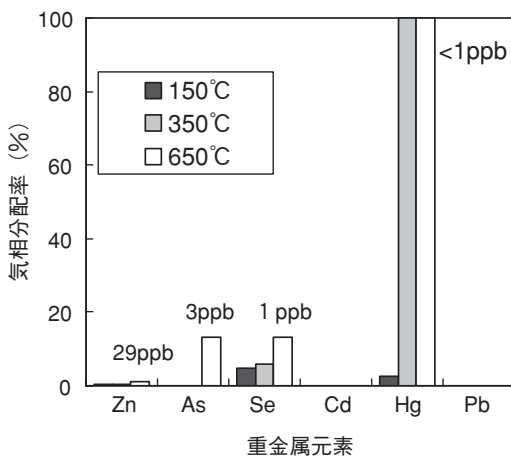


図2 下水汚泥成型固形燃料中の重金属類の分配率

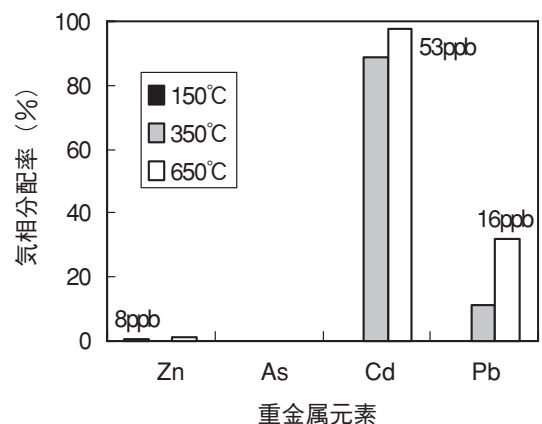


図3 廃プラ成型固形燃料中の重金属類の分配率

気相への分配率が高くなり、Hgでは100%に達した。Znは3元素の中で気相への分配率が最も低値を示したが、これは燃料中のZnの濃度が高いため、ガス中濃度は他の2元素より高く10～30 ppbに達した。Hgは流動層灰には存在せず、低温部のフィルターも通過し、低温部でも気散しやすいことがわかった。

分離温度が650℃では各元素とも気相分配率および気相中濃度は上昇し、Asもガス化するようになる（気相分配率=13～17%、気相中3～4 ppb）。

## (2) 廃プラ成型固形燃料

SeとHgは流動層灰、フィルター捕集灰およびフィルター通過ガスからは検出されなかった。廃プラ成型固形燃料の場合は下水汚泥成型固形燃料より重金属類濃度が低いため、気・固相分配特性を正確に把握することが難しいが、気・固相分離温度150℃においてはZnが気相側に極微量（8 ppb）検出された。

分離温度が350℃以上では、CdとPbもガス相に存在するようになり、650℃ではPbの気相分配率が数十%まで上昇した。

## 4.2 ガス状有害物の化学形態

成分ごとの蒸気圧（元素濃度:ppm表示）と測定値とを比較検討することにより、ガス状重金属類の挙動および、これら成分の化学形態を推定した（図4、5、6、7、8、9）。なお、図中には金属元素の蒸気圧も示したが、流動層温度が850℃の条件では燃料の表面温度はそれ以上の高温になっており、O<sub>2</sub>存在下においてはガス状物質は金属のままの形態で存在することは無いと考えられる。対象とした物質に共通していることはHClを含む燃焼ガス雰囲気の場合、化学熱力的には酸化物より塩化物の方が安定であると言える。

### (1) Cr成分

成型固形燃料中のCr含有率が他の金属類に比べて高いにもかかわらず、排ガス温度650℃でも気相中には存在せず、熱的に安定で灰中に残留することがわかった。

### (2) Zn成分（図4）

Znは150℃以上で気相中に存在することからガス状Zn成分は酸化物（ZnO）ではなく塩化物（ZnCl<sub>2</sub>）であることが飽和蒸気圧曲線から推察される。ZnOであれば、800℃以上のガス雰囲気であれば気相中には存在しない。また、

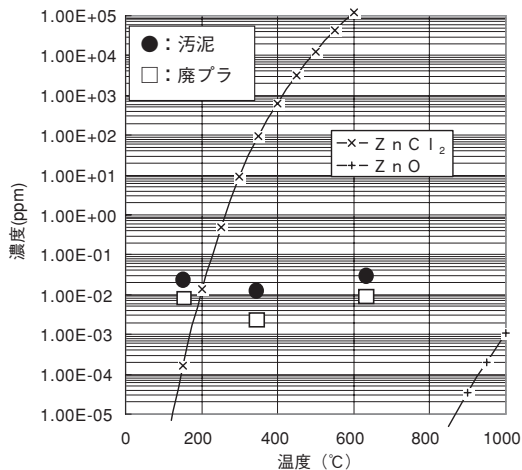


図4 Zn化合物の蒸気圧

650℃でガス状として存在していたZn化合物が蒸気圧濃度より低い領域にあり、温度上昇にもかかわらずZn化合物濃度が増加しなかったのは灰への吸着が起こったためと推察される。

(3) As、Se成分 (図5、6)

Seは排ガス温度150℃でも気相中に存在した。As、Se両成分とも650℃の条件においてガス状物質が微量であったのは、成型固形燃料中の含有量が微量のためと考えられる。

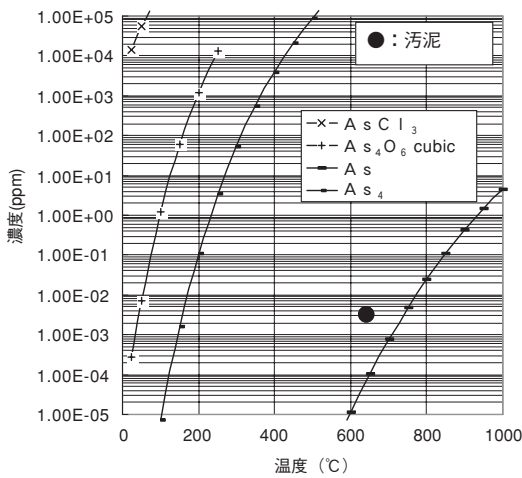


図5 As化合物の蒸気圧

(4) Cd、Pb成分 (図7、9)

この2成分は350℃以上ではそれぞれ高濃度を示したが150℃では検出されなかった。150℃ではPbが検出されなかったのはPbCl<sub>2</sub>の飽和蒸気圧の低下によるものと考ええる。この現象は灰への吸着が主として凝結によることを示している。

(4) Hg成分 (図8)

Hg成分が150℃で低下する傾向が見られたの

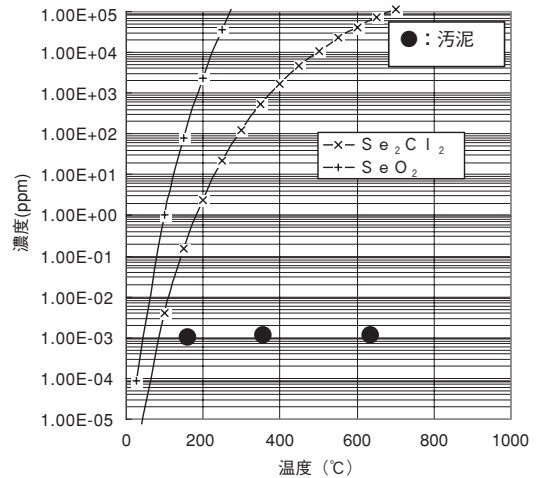


図6 Se化合物の蒸気圧

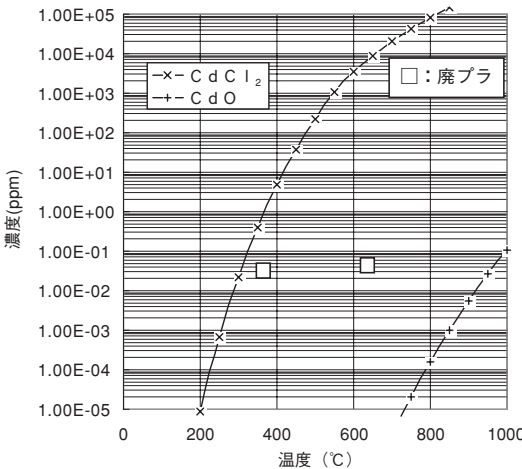


図7 Cd化合物の蒸気圧

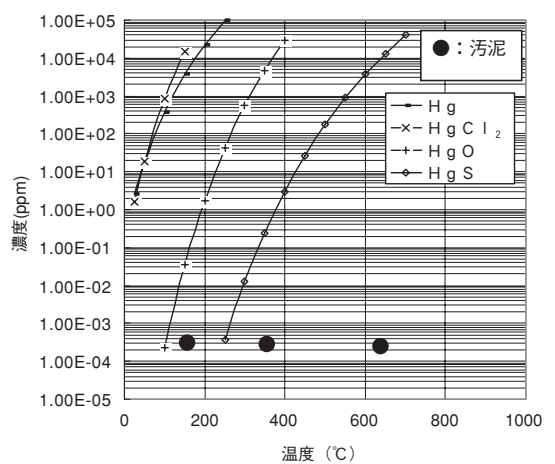


図8 Hg化合物の蒸気圧

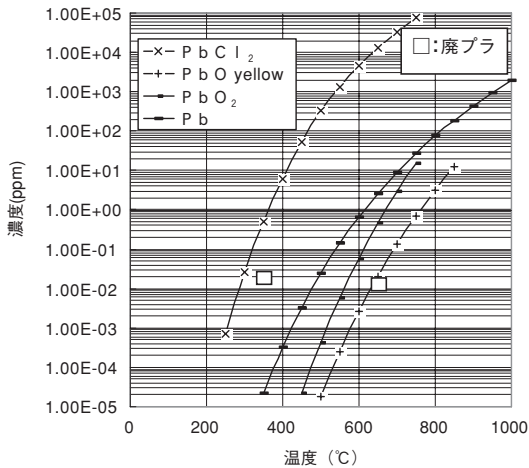


図9 Pb化合物の蒸気圧

は $\text{HgCl}_2$ の蒸気圧から判断すると灰による吸着が起こったものと考えられる。蒸気圧曲線から判断すると、 $100^\circ\text{C}$ 以下の条件で顕著な濃度低下が起こることが予測される。

## 5. まとめ

成型固形燃料中の各重金属類の挙動を大別すると以下のようにまとめられ、燃焼プロセスにおけるガス状重金属類の挙動を把握することができた。

重金属類の元素ごとの挙動を大別すると以下にまとめられる。

- ①Crは排ガス温度 $650^\circ\text{C}$ でも気相中には存在せず、灰中に残留した。
- ②Znは $150^\circ\text{C}$ 以上で気相中に存在することから、Znは酸化物ではなく、塩化物で存在することがZnOと $\text{ZnCl}_2$ の飽和蒸気圧曲線 (Fig. 10) から推定された。
- ③Pb、Cdは $350^\circ\text{C}$ 以上にて気相中に存在し、 $650^\circ\text{C}$ では更に増加した。
- ④Asは、排ガス温度 $650^\circ\text{C}$ にて気相中に存在した。
- ⑤Seは排ガス温度 $150^\circ\text{C}$ でも気相中に存在した。

⑥Hgは燃焼排ガス $350^\circ\text{C}$ 以上ではほぼ100%気相に存在した。 $150^\circ\text{C}$ では97～100%が灰に吸着された。

⑦これら重金属類の化学形態は塩化物と考えられる。

以上の結果を踏まえて、バイオマスや廃棄物等の未利用可燃物を流動層ボイラの燃料として利用する際の留意点 (含む燃焼性) を下記に示す。

- ・使用する未利用可燃物によって、含まれる重金属類が異なるため、これらの種類と濃度を事前に把握する必要がある。
- ・未利用可燃物には塩素を多く含むものもあり、燃焼状況によっては燃焼後の排ガス中にDXNが生成される可能性もある。
- ・揮発分の多い燃料 (例えば廃プラ) ほど燃焼性は良くなるが、層上燃焼を起こす懸念もあり、未利用可能物と石炭の最適混焼割合を検討しておく必要がある。
- ・また、木質系バイオマスは、カリウムなどのアルカリ金属が多く含まれており、高濃度アルカリによる灰付着や流動層ベッド材の固着が発生することもある。

## 参考文献

- (1) 原：火力原子力発電、Vol.49 No.10, 1998 p.138～p.150



計測事業部  
化学環境部  
部長 博士 (学術)

茂田 潤一

TEL. 045-784-6802  
FAX. 045-784-6826