

# 有機塩素化合物残渣の燃焼実験

技術本部 千葉研究所 村田 勝英  
 “ “ “ 荻坂 寿宏

## Combustion Experiment of Organic Chlorides Residue

Katsuhide MURATA, Toshihiro OSAKA

This experiment was carried out to obtain basic informations for designing an incinerator of the residue from the petrochemical plant. The residue consists of organic chloride compounds, and its gaseous combustion product contains  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{N}_2$ . Adiabatic combustion temperature and equilibrium gas composition were calculated and compared with experimental results. Results showed that the observed concentration of  $\text{HCl}$  agreed with the calculated, but the observed concentration of  $\text{Cl}_2$  was 20~30 times higher than the calculated. This marked difference of  $\text{Cl}_2$  concentration was due to lower gas temperature and slow gas sampling.

本実験は、石油化学プラントから排出される残渣の焼却装置を設計するのに必要な基礎的知識を得るために行なった。

残渣は有機塩素化合物で、燃焼ガス中には $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ などが含まれる。断熱燃焼温度と平衡組成の計算を行ない、実験により得られた結果と比較した。その結果  $\text{HCl}$  の濃度は大体一致するが、 $\text{Cl}_2$  の濃度は計算値より実測値が20~30倍大きいことがわかった。この大きな違いはガス温度が低いことと、サンプリングの際、反応を凍結できないためと考えられる。

### 1. ま え が き

最近の化学工業の発達にともない、目的とする製品以外に利用価値の少ない廃棄物といわれるものも色々増加し、その処理方法も真剣に考えられつつある。しかし廃棄物の中には腐食性が強く、簡単に処理できないものとか、カロリの低い、油と水の混合物のように焼却装置を作るにも簡単にゆかない場合が多い。今回の実験は、このような処理しにくいものの一つ、石油化学プラントから排出される、塩素を含んだ有機化合物を焼却処理するための基礎的データを集めるために行なった。

このため実際の残渣を使ってバーナ燃焼を行ない、残渣の燃焼性、燃焼ガス組成を調べた。燃焼ガス組成については平衡組成を計算し、実測値との比較を行なった。また同時に充てん塔による  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  ガスの吸収実験も行なったが、定性的結果を得るにとどまった。

### 2. 残 渣 の 性 状

残渣は暗かつ色の液体で、常温でもかなり蒸気圧をもち、刺激臭のある蒸気を放つ。比重は1より大きく、粘度は水より小さく、いくぶんさらさらした感じがする。発熱量は  $3000[\text{cal/g}]$  程度である。

### 3. 実験装置と実験方法

実験装置のフローシートと燃焼器を Fig. 1, 2 に示す。残渣液はいったん貯そうに貯えてからポンプで圧送し、フィルタを通過してからオーバル流量計に入る。つぎに調圧弁を通り、バーナに導かれ、燃焼する。

燃焼室から出た燃焼ガスはカーボン製のスプレーにより水がスプレーされ、 $100^\circ\text{C}$  程度まで冷却された後、充てん塔に入る。空気は霧化用空気と2次空気とあり、霧化用空気はベビコンを使って、2次空気はラウワを使っ

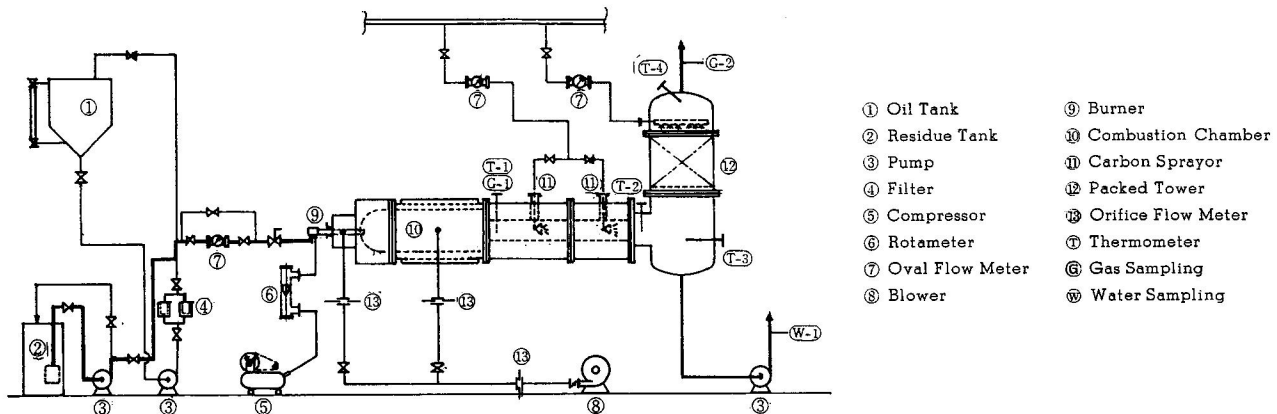


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Unit (実験装置図)

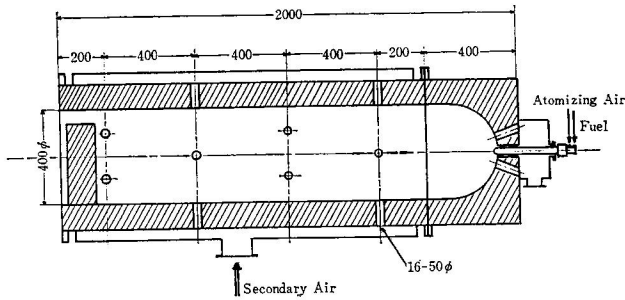


Fig. 2 Combustion Chamber (燃焼室)

て供給される。

実験を行なう場合、残渣の燃焼を直接行なうと、低加りのため燃焼が不完全となり、すすなどの未燃物がでる恐れがあったため、残渣の燃焼に移る前にA重油を使って燃焼室をあらかじめ予熱してから残渣に切り換えた。この方法により支障なく残渣の燃焼を行なうことができたので、本実験を通じてこの方法に従った。

#### 4. 温度の測定

温度の測定は Fig. 1 に示した4点で行なったが、燃焼室出口の T-1 の温度は燃焼ガスの温度であるため、普通の熱電対を保護管に入れて差し込む式の測定法では、周囲の壁の温度とガスの温度の中間程度の温度を示す。このような場合、真のガス温度を測定するためには、吸引式温度計 (Fig. 3) が使用される。しかし本実験の場合、燃焼ガス中には HCl, Cl<sub>2</sub> などが含まれるため、金属材料を使っている吸引式温度計ではすぐだめにな

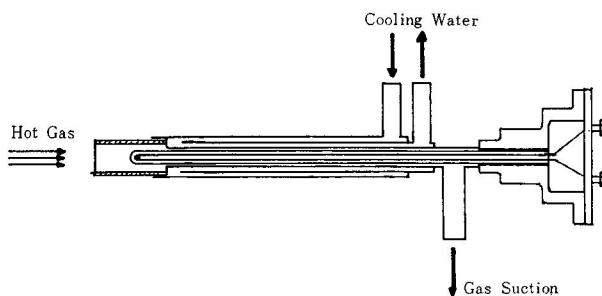


Fig. 3 Suction Pyrometer (吸引式温度計)

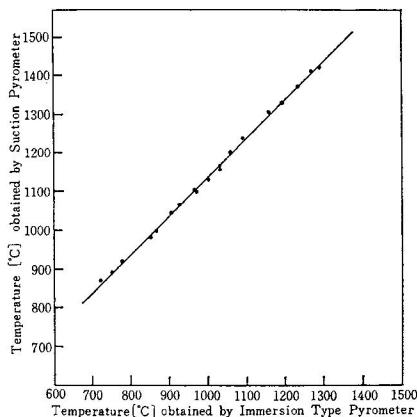


Fig. 4 Temperature Correction Curve for Combustion Gas (燃焼ガス温度の補正図)

ってしまうので、つぎのようにして、補正グラフを作り、実際には石英の保護管に差し込んだ通常の差し込み式温度計の測定値を補正して、真のガス温度とした。すなわち、A重油を燃焼させ、吸引式温度計と通常の差し込み式温度計を同じ場所に設置して、同時に温度を記録させ両方の温度をグラフにプロットすると、Fig. 4 に示すような直線を得た。残渣燃焼実験の場合は、この補正グラフにより、通常の差し込み式温度計の値を補正した。

#### 5. ガスと水の分析

##### 5.1 サンプリング

ガスの サンプリング は燃焼室出口 (G-1) と充てん塔の出口 (G-2) の2カ所で行なった。

サンプリングは内容積既知の5l程度の真空ビンを用い、吸収液として1規定のNaOHを20mlまたは40mlをメスピペットで入れ、真空ポンプで十分引き、サンプリングに使用した。燃焼室出口ガスのサンプリングは、温度計測と同じ場所で Fig. 5 に示すように、途中冷却して、水蒸気が凝縮しないようにリボンヒータで加熱しながらサンプリングした。

水のサンプルは充てん塔の排水ポンプの出口 (W-1) から採取した。

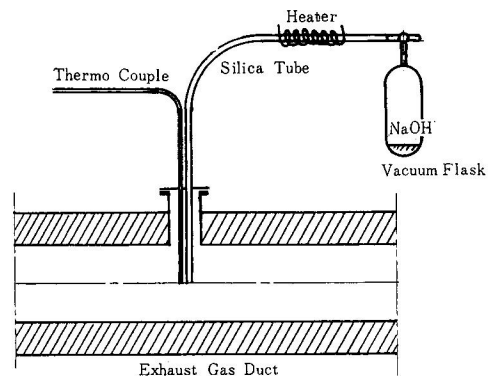


Fig. 5 Gas Sampling (ガスの採取)

##### 5.2 ガス中の HCl, Cl<sub>2</sub> の分析

真空ビンに採取された試料は5分以上十分振とうを行ない、吸収を完全にした後、ビン内の液を洗い出して、吸収された HCl, Cl<sub>2</sub> の量を定量した。

HCl はチオシアン酸第二水銀により発色させ、460 mμ における吸光度を比色計で測定し、あらかじめ作製しておいた検量線により HCl の濃度を求めた。

Cl<sub>2</sub> はO-トリジンにより発色させ、430 mμ における吸光度を測定し、同様に検量線から Cl<sub>2</sub> の濃度を求めた。

##### 5.3 水中の HCl, Cl<sub>2</sub> の分析

全 Cl の量を硝酸銀による滴定で求め、Cl<sub>2</sub> の量をガスの場合と同様に O-トリジンによる発色法で求めて差し引いて、吸収された HCl の濃度を求めた。

Table 1 Operating Condition (操作条件)

Run No.	Air	Fuel	Air/Fuel
	kg/hr	kg/hr	kg/kg
1	351	57.4	6.13
2	351	56.6	6.20
3	351	56.5	6.20
4	366	72.8	5.04
5	369	71.5	5.16
6	368	73.0	5.06
7	369	73.3	5.05
8	369	71.5	5.16
9	390	64.3	6.08
10	392	56.0	7.00

Table 2 Combustion Gas Temperature (燃焼ガス温度)

Run No.	T Observed	T Corrected
	°C	°C
1	1080	1220
2	1100	1240
3	1100	1240
4	1150	1290
5	1210	1350
6	1235	1375
7	1250	1390
8	1230	1370
9	1200	1340
10	1140	1280

## 6. 実験結果

実験条件を Table 1 に、温度の測定結果を Table 2 に示す。

燃焼ガス中の HCl と Cl<sub>2</sub> の分析結果は Fig. 17, Fig. 19 に、後で述べる平衡組成の計算結果といっしょにプロットした。

## 7. 考察

Cl の収支を取るためには燃料組成を知る必要があるが、残渣は必ずしも一定組成のものではなく、低沸点成分は常時蒸発しているため比較的高沸点の Cl の多い成分が残る。このため以後の計算では実験に使用された残渣の組成は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> なる実験式で表わされるものとした。この組成を使って、燃料中の Cl 流量と燃焼ガスの分析値から計算した Cl 流量を比較したが、ほぼ一致した。

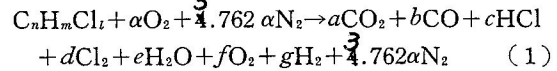
### 7.1 平衡組成と理論燃焼温度の計算

C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Cl<sub>l</sub> のような有機塩素化合物を燃焼させた場合、高温では CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl などのほかに Cl<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> などが存在し、これら各成分の濃度を計算するためには、N<sub>2</sub> は反応に関係しないとしても、4つの物質収支の式と3つの平衡関係の式を連立させて解かねばならない。また理論燃焼温度を計算するためには、温度

を仮定し、その温度での平衡組成を計算した上で、熱収支より温度を計算し、仮定した温度と一致するか確かめる、試誤法による。このため、これらの計算を手計算で行なうのは非常に時間がかかるので、電子計算機を用いて、平衡組成と理論燃焼温度の計算を行なった。

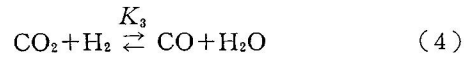
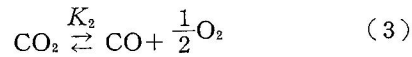
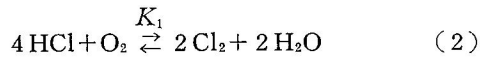
#### 7.1.1 平衡組成の計算

燃焼反応は次式で表わされるものとする。



ここで  $a, b, c, d, e, f, g$  は未知で、燃料組成  $n, m, l$  と空燃比、温度を与えて、これから計算しようとするものである。

平衡関係についてはつぎの3つの反応を考える。



ここで、(2), (3), (4) の反応の平衡定数をおおの  $K_1, K_2, K_3$  とすると、以下の関係がある。全圧は 1 atm. とする。

$$K_1 = \frac{d^2 e^2}{c^4 f} \cdot N \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{b\sqrt{f}}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{be}{ag} \quad (7)$$

また C, H, Cl, O の収支から

$$n = a + b \quad (8)$$

$$m = c + 2e + 2g \quad (9)$$

$$l = c + 2d \quad (10)$$

$$2\alpha = 2a + b + e + 2f \quad (11)$$

ここで  $N$  は全モル数で、

$$N = a + b + c + d + e + f + g + 3.762\alpha \quad (12)$$

$\alpha$  は空燃比を与えると求められ、平衡定数は温度の関数であるから、燃料組成  $n, m, l$  と温度、空燃比を与えて、式(5)~(12)を連立させて解けば、 $a \sim g$  の値を求めることができる。

#### ○ 計算方法

(5), (6), (7) 式から

$$K_4 = K_2 \sqrt{K_1} = \frac{deb}{ac^2} \quad (13)$$

$$K_5 = \frac{K_4}{K_3} = \frac{dg}{c^2} \quad (14)$$

とおく。

(8) 式より、

$$a = n - b \quad (15)$$

(10) 式より、

$$c = l - 2d \quad (16)$$

(14) 式より、

$$g = \frac{K_5 c^2}{d} \quad (17)$$

(9) 式から

$$e = \frac{1}{2} (m - c - 2g) \quad (18)$$

(11) 式から

$$f = \frac{1}{2} (2\alpha - 2a - b - e) \quad (19)$$

(13) 式と (15) 式から

$$b = \frac{K_4 n}{de/c^2 + K_4} \quad (20)$$

ここで  $d$  ( $\text{Cl}_2$  の mol 数) を与えると、(16)→(17)→(18)→(20)→(15)→(19)→(12) と順番に計算していくことにより、 $a, b, c, e, f, g, N$  がすべて計算できる。これらの値を (6) 式に代入して、仮定した  $d$  の値が正しいかどうか調べ、適当な精度が得られるまで  $d$  の値の補正を繰り返す。このようにして、連立方程式を満足する、 $a \sim g$  の値を求めることができる。

仮定した  $d$  の値が (6) 式を満足しているかどうか調べるためには、

$$x = \frac{b\sqrt{f}}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} - K_2 \quad (21)$$

とおき、 $x=0$  となるような  $d$  の値を求める。この場合、 $\frac{1}{2}l > d > 0$  の制限があるので、この範囲で (2) 式の  $x$  を 0 にするような  $d$  の値を求めればよいことになる。また

$$d \rightarrow \frac{l}{2} \text{ とした場合 } x \rightarrow -K_2$$

$$d \rightarrow 0 \text{ とした場合 } x \rightarrow \infty$$

$$x' < 0$$

であることが証明できるので、 $x$  対  $d$  のグラフは、

Fig. 6 に示されるように、単調減少関数で、 $\frac{l}{2} > d > 0$  の範囲で横軸と 1 回交わり、解が存在する。

使用した計算機は IBM 360 である。Fig. 7, 8, 9 に計算に使用した平衡定数のグラフを示す。

Fig. 10~15 に計算結果を示す。Fig. 10 は温度を一定にした場合の空燃比と塩素濃度の関係である。塩素濃度は理論空燃比付近で最大値を通り、理論空燃比以下になると、急激に減少する。また大きくなるにつれて徐々に減少する。理論空燃比以下になると、酸素が不足してくるので、(2) 式の反応 (Deacon 反応) が酸素を出す

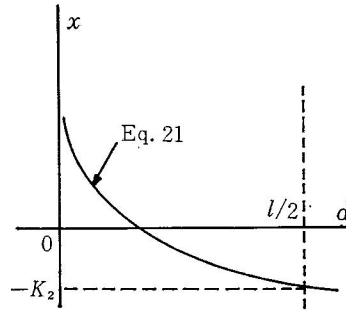


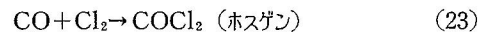
Fig. 6 Relation of  $x-d$   
( $x-d$  の関係)

方向すなわち塩素が少なくなる左側へ片寄るため、急激に塩素が減少する。理論空燃比以上で徐々に塩素が減少するのは空気が過剰になってくるためである。Fig. 11, 12 は空燃比、 $Z$  を一定にして、温度に対する塩素濃度を表わしたグラフである。空燃比が一定の場合、温度が高くなるに従って塩素濃度は減少する。Fig. 13 は温度一定で空燃比を変化させた場合の塩化水素の濃度を表わしたもので、単調に減少する。Fig. 14 は空燃比一定の場合の温度に対する塩化水素の濃度を表わしている。800°K~1300°K の範囲では塩化水素は増加しているが、1500°K~2200°K では、ほとんど変化しない。これ以上になると、逆に減少する傾向にある。これは高温になるにつれて、



の反応が影響してくるためと考えられる。Fig. 15 は塩素と塩化水素のモル比をグラフに表わしたもので、温度が高くなるにつれて、塩素の割合が減少する。

以上の結果から考察すると、塩素は理論空燃比以下になると急激に減少するので、装置の点から見れば、理論空燃比以下で燃焼を行ない、塩素をほとんどなくしてしまえば、後のガス処理は非常に容易になる。しかし実際には空燃比と温度は関係があり、独立には変化しないのでそれほど急激には塩素は減少しない。また空気不足のため、一酸化炭素ができるので、



の反応が起こることが考えられ危険である。

つぎに理論燃焼温度とその温度における組成の計算を行なう。

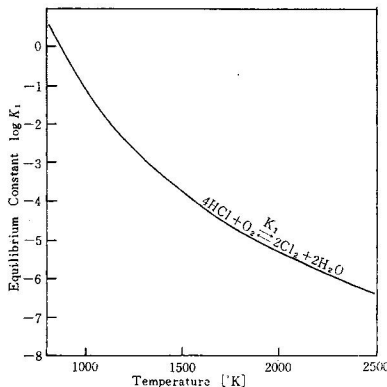


Fig. 7 Equilibrium Data (平衡定数のデータ)

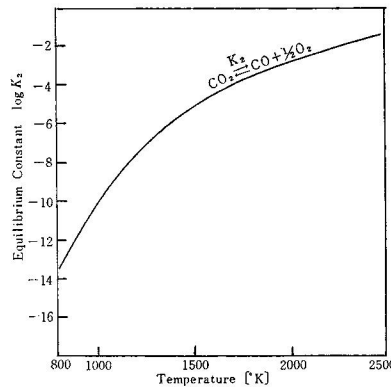


Fig. 8 Equilibrium Data (平衡定数のデータ)

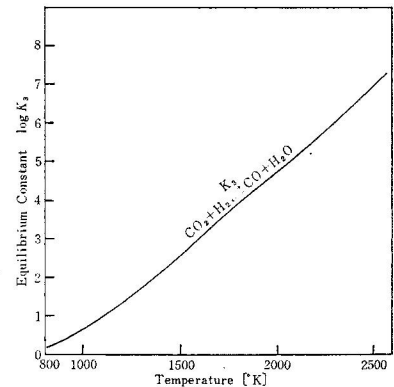


Fig. 9 Equilibrium Data (平衡定数のデータ)

### 7.1.2 理論燃焼温度の計算

前節では温度と空燃比を独立に与えて、平衡組成を計算したが、実際の燃焼ガス温度は断熱燃焼の場合、空燃比を与えれば計算される。前節の温度と空燃比を独立に変化させた場合は、熱交換をして温度を操作したときにのみなりたつ。このような場合はあまり行なわれないので、断熱燃焼温度とその温度、空燃比での平衡組成を計算する必要がある。

断熱燃焼温度を計算するためには、普通試誤法が使われるが、これを以下のような手順で行なった。

1. 燃料組成、空燃比を与える。
2. 断熱燃焼温度を仮定する。
3. 前節の方法で平衡組成を計算する。
4. 平均熱容量を計算する。
5. 標準生成熱のデータを使って反応熱を計算する。
6. 燃焼温度を計算する。
7. 2. で仮定した温度と一致するか調べ、一致しない場合、仮定し直して一致するまで繰り返す。

上記手順に従ってプログラムを作成し、計算を行なった

結果を Fig. 16~20 に示す。Fig. 16 は空燃比に対する理論燃焼温度の計算結果で、Table 2 の実測値をいっしょにプロットした。実測値は吸引式温度計で補正した値で、絶対温度で表わしている。実測値は計算値より $200^{\circ}\text{K} \sim 300^{\circ}\text{K}$  低く、断熱燃焼でないことを示している。Fig. 17 は塩素、水素、一酸化炭素の断熱燃焼時の濃度の計算結果をグラフで表わしたもので、実験により測定した塩素濃度を同時にプロットした。グラフからわかるように塩素の実測値は計算より20~30倍大きい。この理由としてはつぎのようなことが考えられる。実際の温度は断熱燃焼温度より低いので、Fig. 11, 12 からわかるように塩素の多い方にずれる。しかしこの影響による塩素の増加は $300^{\circ}\text{K}$ の差いで、3倍程度である。もう一つの理由は、ガスをサンプリングする場合、燃焼時の組成をそのまま凍結できず、採取ピンに到達するまでに温度が下がり、塩素が多くなるものと考えられる。このような場合、吸引式のプローブを用いて、反応ガスをすばやく凍結してサンプリングすることが行なわれるが、この場合、ガスに腐食性があるため使用できなかった。Fig. 18, 19 は塩化水素、炭酸ガス、酸素、水蒸気の断熱燃焼時の濃度を示したもので、Fig. 19 は水蒸気を除いた場合で、実

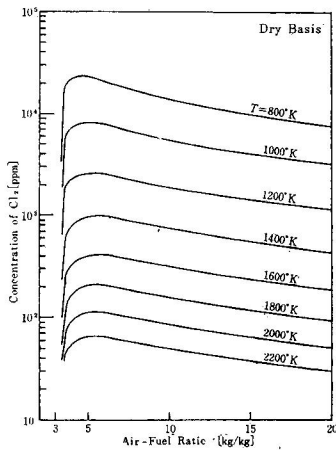


Fig. 10 Air-Fuel Ratio v.s. Concentration of  $\text{Cl}_2$  at Constant Temperature  
(空燃比対  $\text{Cl}_2$  濃度—温度一定—)

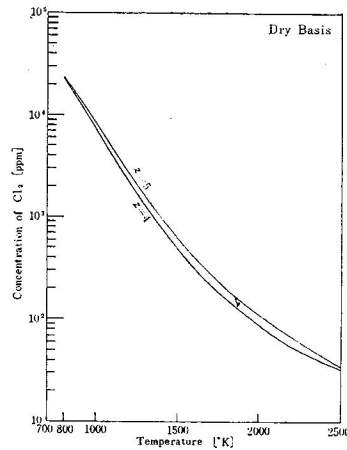


Fig. 11 Temperature v.s. Concentration of  $\text{Cl}_2$  at Constant Air-Fuel Ratio  
(温度対  $\text{Cl}_2$  濃度—空燃比一定—)

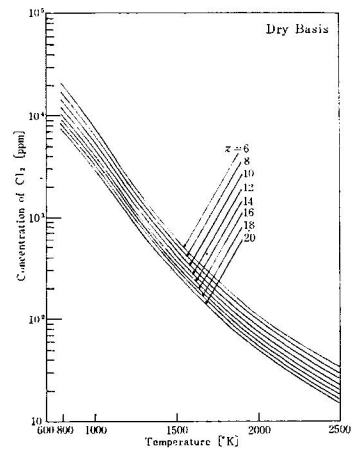


Fig. 12 Temperature v.s. Concentration of  $\text{Cl}_2$  at Constant Air-Fuel Ratio  
(温度対  $\text{Cl}_2$  濃度—空燃比一定—)

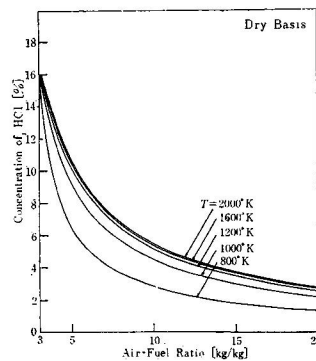


Fig. 13 Air-Fuel Ratio v.s. Concentration of  $\text{HCl}$  at Constant Temperature  
(空燃比対  $\text{HCl}$  濃度—温度一定—)

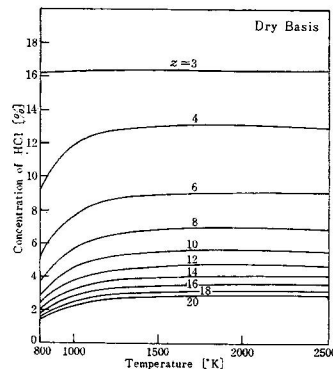


Fig. 14 Temperature v.s. Concentration of  $\text{HCl}$  at Constant Air-Fuel Ratio  
(温度対  $\text{HCl}$  濃度—空燃比一定—)

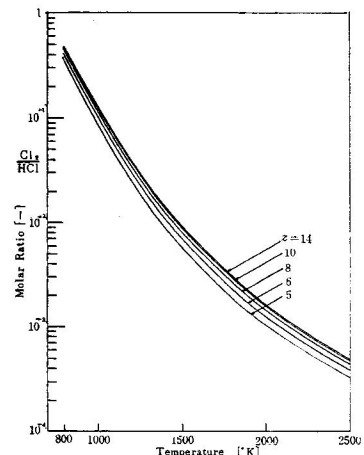


Fig. 15 Temperature v.s.  $\text{Cl}_2$ - $\text{HCl}$  Molar Ratio at Constant Air-Fuel Ratio  
(温度対  $\text{Cl}_2$ - $\text{HCl}$  濃度—空燃比一定—)

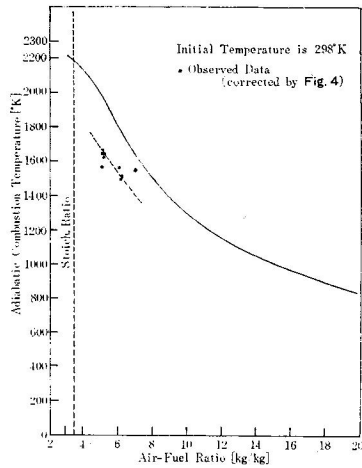


Fig. 16 Adiabatic Combustion Temperature (断熱燃焼温度)

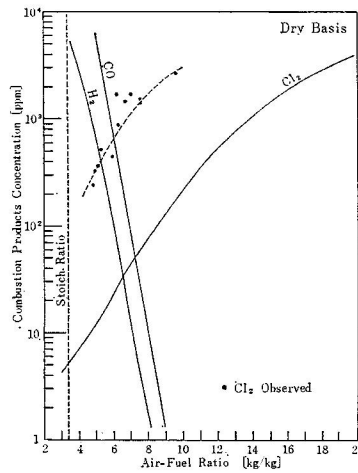


Fig. 17 Composition at Adiabatic Combustion Temperature (断熱燃焼温度における組成)

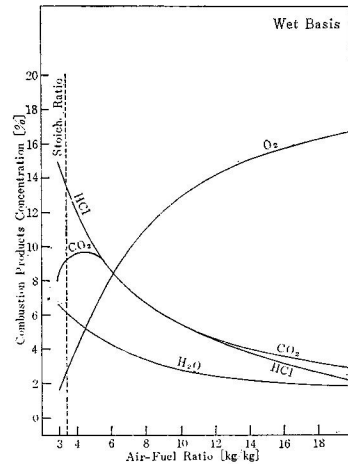


Fig. 18 Composition at Adiabatic Combustion Temperature (断熱燃焼温度における組成)

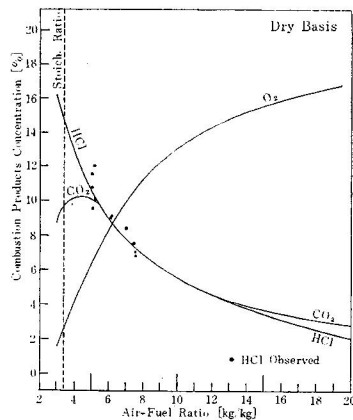


Fig. 19 Composition at Adiabatic Combustion Temperature (断熱燃焼温度における組成)

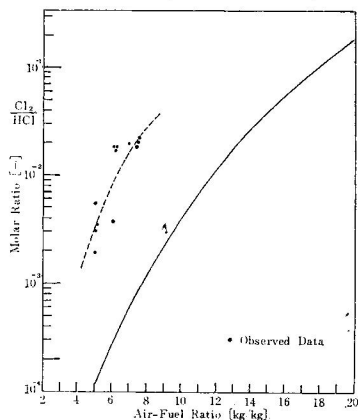


Fig. 20 Cl<sub>2</sub>-HCl Molar Ratio at Adiabatic Combustion Temperature (断熱燃焼温度における Cl<sub>2</sub>-HClモル比)

験により測定した塩化水素の濃度を同時にプロットしてある。実測値と計算値は大体一致している。Fig. 20は塩素対塩化水素のモル比で実測値は計算値より大きい。

これらの結果から有機塩素化合物を燃焼した場合、燃焼ガス中の塩化水素の濃度は計算値と大体一致するが、塩素濃度は計算値より大きく、冷却されてゆくにつれて多くなる傾向にあり、20~30倍になることが予想される。また塩素濃度は、空燃比が小さいほど、小さくなり、塩化水素は逆であることがわかる。

Table 3 Performance of Packed Tower (充てん塔の吸収性能)

HCl (%)		Cl <sub>2</sub> [ppm]	
In	Out	In	Out
9.08	1.19 × 10 <sup>-3</sup>	1670	535
9.15	1.93 "	1560	550
9.21	1.16 "	1670	451
9.58	9.87 "	530	346
10.81	6.84 "	335	243
10.10	6.82 "	353	72
11.08	9.04 "	407	343
8.48	6.83 "	1690	660
7.54	1.23 × 10 <sup>-2</sup>	1370	526
7.07	3.66 × 10 <sup>-3</sup>	1440	212
6.83	5.18 × 10 <sup>-3</sup>	1502	584

## 7.2 ガス吸収について

充てん塔による塩素および塩化水素の吸収に関する実験も同時に行なった。Table 3に塩化水素と塩素の濃度を充てん塔の入口、出口で比較した値を載せた。

Table 3によると、塩化水素は1/10000程度に減少しているが、塩素は1/2~1/3程度にしか減少していない。塩素の水による吸収はヘンリー溶解と溶解した塩素の加水分解により、J. E. Vivian & R. P. Whitney<sup>1)</sup>によれば0.1Nの塩酸水溶液では塩素の加水分解は1%以下であるといわれているが、本実験の場合、0.2N~0.3Nの塩酸水溶液となっている。

このため塩素の加水分解はほとんど起こらない。また充てん塔は冷却も兼ねているので排水の温度が50°C~70°Cとなって、さらに塩素の溶解度を小さくしている。すなわち、塩素を塩化水素と同時に除去するのは困難で、別に取り除く工夫をする必要があると結論される。

## 8. まとめ

本実験を通じて、残渣を燃焼する前に、A重油による予熱を行なってから、残渣の燃焼に移ったが、この方法で支障なく燃焼を行なえることができた。空燃比は5~8で定常に燃焼することができる。この際、オール流量計のトラブルが多く、他の流量計を考える必要がある。

燃焼ガス中の塩化水素の濃度は平衡計算値と大体等しい。塩素濃度は20~30倍程度の値が測定されるが、これは、サンプリングの際、反応を凍結できなかったためと考えられる。また塩素濃度は空燃比が小さいほど小さい(Fig. 17)。

塩化水素と塩素の吸収を同時に行なうことは困難で、塩素の除去を別に考える必要がある。

## 参考文献

- 1) J. E. Vivian & R. P. Whitney; Chem. Eng. Progr 43, 691 (1947)