

- (40) ガス化溶融処理における熱分解条件とごみ質組成が熱分解生成物に及ぼす影響

Influence of pyrolysis conditions and composition of municipal solid waste on the pyrolysis generation products in a gasification and melting system

三浦 崇*、姫野 修司**、小松 俊哉**

Takashi Miura*, Shuji Himeno**, Toshiya Komatsu**

ABSTRACT ; The gasification and melting system was developed for solution of shortage of dump yards and curbing dioxins emitted from incinerators. This system is spreading from enact new normative guidelines for curbing dioxins emitted from incinerators and the wide-area waste disposal and recycling plan. However, the gasification and melting system is influenced by the difference of waste composition by socio-economic activity. In this study, we used several Refuse Derived Fuel (RDFs) for the pyrolysis experiments. We measured the mass balance of char, tar, and pyrolysis gases to understand their influence on different pyrolysis conditions and compositions of waste. The five following items, 1) lower calorific value of char and pyrolysis gas, 2) generation ratio of char, 3) processing speed of waste, 4) the fuel ratio of char, 5) pyrolysis temperature, were selected to determine the most suitable pyrolysis condition for gasification melting system. It was found out that a pyrolysis temperature at 500°C was the most suitable condition.

KEYWORD; gasification and melting system, pyrolysis condition, pyrolysis char, lower calorific value

1. はじめに

現在、日本の廃棄物処理は、大量かつ様々な廃棄物が排出され、この処理のために多くの人員と経費をかけなければならない状況にある。また、廃棄物の中間処理によって、発生するダイオキシン類の対策や最終処分場の逼迫が問題となっている。そのためには、省資源、省エネルギーの観点から廃棄物の発生を抑制し、廃棄物から出る有価物の再利用を促進する資源循環型社会の構築が必要である¹⁾。

また、日本において、廃棄物の焼却によって発生するダイオキシン類は、総排出量の9割とされており、この対策として、平成9年に「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(新ガイドライン)」が策定され、平成14年12月以降の処理能力4 t/h以上の新規焼却炉のダイオキシン排出濃度は、0.1 ng-TEQ/Nm³以下と定められた。

さらに、「ごみ処理の広域化計画」が通達されたことによって、ガス化溶融炉が注目されるようになった²⁾³⁾。

*長岡技術科学大学大学院環境システム工学専攻(Master Course Student at Civil and Environ.Eng., Nagaoka University of Technology)

現 NKK エンジニアリング研究所水システム研究部(Aqua Technology Lab.Engineering Research Center, NKK)

**長岡技術科学大学 環境・建設系 (Dep.Civil and Environ. Eng., Nagaoka University of Technology)

ガス化溶融炉は、大きく分けて熱分解工程と燃焼・溶融工程の2つの工程からなる。まず、ごみを還元雰囲気中で熱分解し、分解残渣と熱分解ガスに分離し、熱分解残渣中の鉄やアルミなどの有価物を回収した後、溶融炉に送られ、熱分解ガスとともに、空気比1.3程度で燃焼することで、約1300℃以上の高温燃焼が可能となり、熱分解残渣中の灰分を溶融し、スラグ化することで再利用可能な次世代型ごみ処理システムである。しかし、現在の社会経済活動の結果、廃棄物は多組成かつ時系列、地域的に変動することから、ガス化溶融システムの安定性や安全性が危惧されている。

そこで、本研究では、一般廃棄物の組成の違いが熱分解生成物に及ぼす影響を把握するとともに、ガス化溶融処理の熱分解工程と燃焼・溶融工程を通して最適な熱分解条件を検討することとした。

2. 実験試料

実験試料には、一般廃棄物の多組成とごみ質の変動を反映しなければならないため、多種類の一般廃棄物が必要となるが、実際の一般廃棄物を用いて実験室レベルで熱分解実験、熱分析を行うことは困難なため、一般廃棄物の模擬として、ごみ固形燃料(RDF)を用いた。なお、RDFは製造時に金属や不燃物を除去する工程があるため、一般廃棄物と全く同一の組成ではないが、本研究の目的とするごみ質の違いによる熱分解生成物の影響は把握する可能であると思われる。RDFの選定方法は、国内のRDF化施設において、ごみの収集形態を可燃ごみ系、厨芥類を除いた可燃ごみ、その他の3つに分類した。収集形態がその他のうち、RDF13およびRDF14は、プラスチックが不燃ごみとして収集されたごみのうち、プラスチックをRDF化したものであり、RDF15は、産業廃棄物として排出された紙とプラスチックをRDF化したものである。各カテゴリーから処理量が大きい施設から順にRDFを提供していただき、計15施設のRDFを実験に使用した。表1に使用したRDFの各施設が確認している原料の組成データと実験に使用した際のRDFの含水率を示す。

表1 RDF原料組成アンケート結果

RDF No.	ごみ質	水分[%]	組成[wt%](乾ベース)					
			紙類	プラスチック類	厨芥類	木竹類	その他	不燃物
1	可燃ごみ	2.1	67.1	13.2	1.7	15.5	1.3	1.2
2		3.0	53.4	10.0	21.8	11.7	2.1	1.1
3		1.5	54.8	31.7	6.9	3.3	2.8	0.4
4		2.8	45.1	24.2	22.4	5.2	1.6	1.6
5		1.7	58.4	27.7	7.2	0.5	6.0	0.2
6		3.6	—	—	—	—	—	—
7		2.5	68.0	27.0	2.0	1.0	1.0	1.0
8		1.4	—	—	—	—	—	—
9	可燃ごみ 厨芥除く	3.1	52.8	14.1	—	32.0	1.2	—
10		2.5	95.7	2.8	<0.1	1.5	—	<0.1
11		2.6	64.5	32.0	1.5	1.4	0.3	0.2
12		2.1	45.6	53.7	<0.1	<0.1	0.7	—
13	その他	0.7	8.6	88.1	<0.1	<0.1	0.9	2.4
14		2.4	—	≒100	—	—	—	—
15		1.5	60.0	30.0	0.0	0.0	10.0	0.0

—：施設で未確認

3. 実験方法

3.1 熱分解実験方法

熱分解実験装置は、図1に示すような管状型電気炉(光洋サーモシステム社製 KTF433-S)を用いた。実験手順は、2つのアルミナるつぼ(ニッカトー社製 SSA-H：30 ml)に綿状になるまで粉碎した試料5 gを入

れ、管状炉の端に設置した後に、炉内を還元雰囲気にするために、窒素ガスを 0.055 m/s で流しつづけた。その後、設定温度まで 2 °C/min で昇温させ設定温度に到達した後、試料を灼熱帯に押し入れ熱分解させた。熱分解に伴って発生する熱分解ガスは、熱分解開始から 3、5、7、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90 分後に、ガスバック(フッ化ビニルフィルム製、膜厚 50 μm、容積 100 ml)で採取し、採取したガス成分は、TCD 型ガスクロマトグラフ(ステンレスカラム：φ2 mm×6 m、カラム充填剤：信和化学工社製 SHINCARBON T 60-80、カラム温度：50°C(8min)～260°C(10 °C/min、キャリアーガス：高純度アルゴン)を用いて H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆ を分離・定量し、所定の熱分解時間における累積熱分解ガス発生量を求めた。

所定の熱分解時間に到達した後、ろつぽポートを灼熱帯から退避させ、活性炭カラム(活

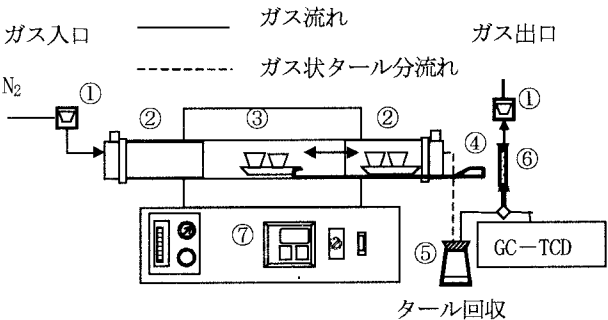
性炭：武田工業社製 白鷺 G2X、約 15 g)を秤量し、熱分解後の揮発性有機化合物類(VOCs)の吸着量を測定した。炉内温度が 80°C 以下になった後に、熱分解残渣を秤量した。また、タールについては、タール貯めに蓄積した分と電気炉の炉心管内壁に付着した分をアセトンに塗布したペーパータオル等で抽出し、ドラフター内で一晩放置し、アセトンを蒸散させた後に秤量した。

本実験において検討を行った熱分解条件は、キルン式ガス化熔融システムの熱分解条件を参考にして設定した。また、熱分解時間に関してはこれまでの研究結果⁴⁾から、約 60 分で良好な結果が得られている事を確認しているため 60 分とした。熱分解温度の違いによる熱分解生成物への影響を詳細に把握するために、一般廃棄物の平均的な組成⁵⁾と近い RDF(RDF 3 と 5)を一般廃棄物の代表とし、そして、プラスチック類の含有割合が高い RDF(RDF 13)を用いて検討を行った。検討を行った熱分解条件を表 2 に示す。

熱分解実験で得られた熱分解残渣は、JIS M 8812⁶⁾に規定されている方法に準じて、工業分析を行い、水分、揮発分、固定炭素、灰分を測定した。

3.2 熱分析

RDF の熱分解挙動および熱分解残渣の燃焼挙動を測定するために、熱重量・示差熱分析装置(セイコー電子工業社製 TG/DTA 320)を用いて、表 3 に示す条件で熱分析を行い、熱重量曲線を測定した。



①流量計②ガラス管③ろつぽ(試料)④押し出し棒
⑤タール貯め⑥活性炭トラップ⑦温度調節制御盤

図 1 熱分解実験装置概要図

表2 熱分解条件

熱分解温度	熱分解時間	実験試料
400°C	60min 窒素雰囲気	一般廃棄物の代表 (RDF 3 と 5)
450°C		
500°C		
550°C		プラスチックの含有割合の 高い RDF (RDF 13)
600°C		

表3 熱重量・示差熱分析測定条件

	RDF熱分解挙動	熱分解残渣の燃焼挙動
実験試料	RDF	熱分解残渣
試料重量		10mg
加熱速度		5°C/min
測定温度範囲		25°C～800°C
流入ガス	N ₂ (200ml/min)	Air (200ml/min)

4 実験結果および考察

4.1 熱分解生成物割合

図2に各熱分解条件下での熱分解生成物割合を示す。その結果、熱分解残渣については熱分解温度が高くなるに従い、熱分解残渣の生成割合が低くなった。熱分解温度400℃においては約 50 wt%ほどであったが、450℃では約 30 wt%程度となり急激に減少した。特に RDF 13 は400℃と 450℃で急激に減少していた。図3に示した各RDFの熱重量変化からも、RDF 3と5については400℃までに約 40wt%まで熱分解され、400～450℃では緩慢に重量減少が起こっていることが確認できた。また、RDF 13については、400℃以上から急激に重量減少することが熱重量曲線からも確認された。熱分解についての既往の研究結果⁷⁻¹⁰⁾より、紙類は、355～371℃で最も重量減少（セルロースとヘミセルロース）を示し、400℃から緩慢な重量減少（リグニン）を示す。また、プラスチック類では、ポリスチレン、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンでは、350～500℃の間で重量減少が見られ、417～479℃で最も重量減少する。さらに、PVCでは200～380℃と380～550℃2段階に分

かれることが知られている。したがって、RDF 13の400℃以上からの急激な重量減少は、主にプラスチック類の重量減少であると考えられた。

図2よりタール量については、熱分解温度400℃では一番低く、RDF 3と5は約 25 wt%で RDF 13では約 16 wt%程度であった。450℃では、急激に増加し RDF 3では約 35 wt%、RDF 5と13では約 47 wt%であったことから、450℃以上でタールの生成量が増加することが分かった。熱分解ガスおよびVOCs量については、熱分解温度が高くなるに従い増加した。なお、ロスが最大で約 20 wt%ほどあるが、これは炉心管内壁に付着したタールの未回収分や、熱分解ガスのうち炭素数4以下の活性炭カ

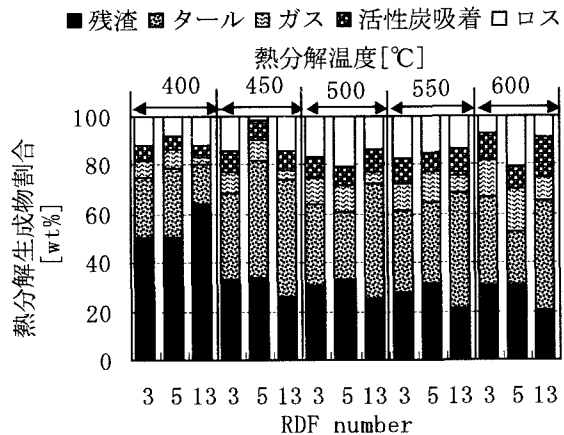


図2 熱分解条件の違いによる熱分解生成割合

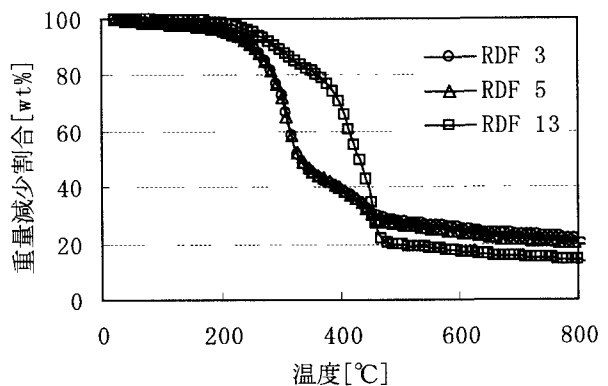


図3 各RDFの熱重量変化

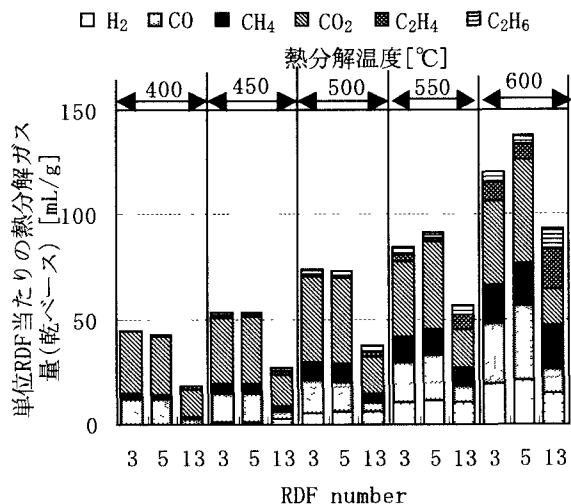


図4 組成別累積熱分解ガス量

ラムで吸着しにくい有機物のうち TCD で分析を行っていない物質などが原因だと考えられた。

以上のことから、熱分解温度が高くなるほど、熱分解残渣の生成割合が減少し、熱分解ガスの生成割合が増加することが分かった。また、プラスチック類の含有割合が高い RDF の急激な熱分解が起こる温度は、400℃以上であることから、ゴミ質によって熱分解生成物割合が異なることが分かった。

4.2 熱分解ガス

図 4 に各 RDF の異なる熱分解条件下での組成別累積熱分解ガス量を示す。この結果から、 H_2 や CH_4 などの可燃性ガスの発生は、熱分解温度が高くなるに連れ、発生量も多くなっていることが分かる。また、RDF 13 については、プラスチック類の含有割合が多いことから、他の RDF に比べ、 CO や CO_2 などの無機性ガスの発生量が少なく、 C_2H_4 や C_2H_6 の有機性ガスの発生量が多かった。

以上のことから、可燃性ガスの発生量を促進させるのであれば、熱分解温度を高く設定すればよいことが分かった。

4.3 熱分解残渣

図 5 に熱分解残渣の工業分析結果および工業分析結果から計算した燃料比(=固定炭素/揮発分)を示す。その結果、熱分解温度が高くなるに連れ熱分解残渣中の揮発分が減少し、灰分と固定炭素は増加したことから燃料比は増加したと考えられた。また、固定炭素の成分割合の増加は若干量であることから、燃料比の増加は、揮発分の減少が大きく影響していると考えられる。RDF 13 では、熱分解温度 400℃および 450℃では、その他の RDF と比較して、燃料比が低かったが、500℃以上からは、ほとんど差が見られなかった。この原因としては、一般廃棄物中のプラスチック類の熱分解は、およそ 500℃前後で完了しているためと考えられた。

図 6 に熱分解残渣の燃焼時の熱分析結果を示す。これより、熱分解温度が高い熱分解残渣ほど、燃焼開始温度が高温度側に移行していることから、熱分解温度が高くなるほど、熱分解残渣は燃焼しにくい組成に変化していると考えられる。

以上のことから、熱分解温度が高くなるほど、熱分解残渣中の揮発分が減少し、燃料比が高くなり、燃焼しにくい組成に変化することが分かった。

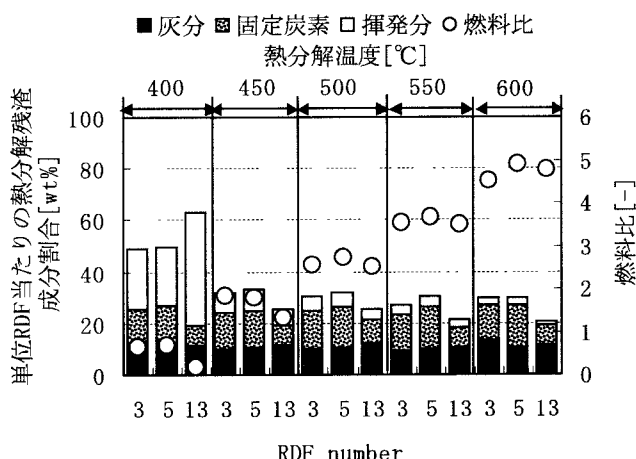


図5 熱分解条件の異なる熱分解残渣の成分割合

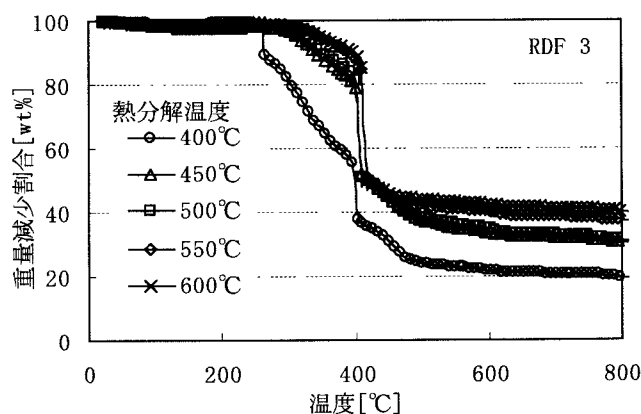


図6 熱分解残渣の燃焼挙動の例

5 熱分解工程と燃焼・溶融工程を通して最適な熱分解条件の検討

ガス化溶融システムにおいて、熱分解工程は非常に重要な工程であり、熱分解条件によって、熱分解生成物に変化し、後の燃焼・溶融工程に大きな影響を及ぼす。そこで、熱分解工程と燃焼・溶融工程を通して最適な熱分解条件を検討することにした。

検討項目には、溶融を行うためには、多くの熱量を必要とすることから、①単位 RDF 当たりの熱分解残渣と熱分解ガスの低位発熱量の和とし、熱分解残渣は工業分析結果からの3成分の式¹¹⁾、熱分解ガスは各ガス組成の低位発熱量の和から算出した¹²⁾。なお、本来はタールと VOCs の発熱量も含めるべきであるが、本実験では十分な回収・測定が困難であったため考慮していない。したがって、熱分解後の発熱量の評価については、未測定分があることから、絶対値としての評価はできず、各熱分解温度における相対的な評価に限定される。物質収支と未測定分の発熱量に関しては、今後の課題と致したい。熱分解工程での処理効率を考慮して、②熱分解残渣の生成割合が小さい方が望ましいとした。また、全体的な処理速度を考慮して、③ごみ処理速度とし、尾崎¹³⁾等の燃料比とごみ処理速度の関係から求めることとした。さらに、熱分解残渣の燃焼性および均質性から、④熱分解残渣の燃料比、そして、熱分解に必要なエネルギーとして、⑤熱分解温度とした。なお、熱分解温度はエネルギー効率から、エネルギー量として算出した方が望ましいが、本実験装置では、熱のロス分を測定できなかったため熱分解温度とした。

各種評価項目を表4に示す。熱分解温度 400℃では、低位発熱量は高いが、熱分解残渣の生成割合が高く、ごみ処理速度が遅いことから、望ましくないと考えられた。熱分解温度 600℃では、熱分解残渣の生成割合が低く、ごみ処理速度が速いが、熱分解温度が高い割には、低位発熱量が低く、エネルギー効率が悪いと考えられ、望ましくないとと思われる。熱分解温度 450～550℃では、各評価項目で大きな違いがなく、どの熱分解条件でも良好な処理が可能であると思われる。しかし、熱分解温度 450℃では、ごみ質の違いによって、燃料比が異なっていることより、組成が変動するため、ごみ質組成が変動した際の燃焼・溶融工程の安定性を考えると、望ましくないと考えられる。また、どの条件とも良好であるのであれば、熱分解工程における投入エネルギーが低い方が望ましいことから、熱分解温度 550℃は、望ましくないと考えられる。したがって、熱分解工程と燃焼・溶融工程を通して最適な熱分解条件は、500℃付近であると思われる。

表4 熱分解条件と最適化評価における各種評価項目

RDF No.	熱分解温度 [℃]	単位RDF当たりの熱分解残渣と 熱分解ガスの低位発熱量の和 [kcal/kg-RDF]	熱分解残渣 生成割合 [wt%]	ごみ処理速度 [kg/m2h]	燃料比 [-]
3	400	1,870	50.0	30.0	0.65
5		1,780	50.1	29.9	0.69
13		2,410	63.8	36.1	0.17
3	450	1,190	33.4	43.4	1.82
5		1,190	34.1	42.5	1.79
13		800	25.8	56.9	1.33
3	500	1,190	31.0	46.1	2.57
5		1,240	32.8	43.0	2.74
13		710	25.4	56.2	2.52
3	550	1,180	27.9	50.1	3.52
5		1,280	31.2	44.9	3.65
13		810	21.1	66.5	3.48
3	600	1,370	30.9	44.3	4.53
5		1,490	30.6	44.1	4.90
13		1,140	20.6	65.4	4.79

(RDF の低位発熱量 RDF3 : 3420 [kcal/kg]、RDF5 : 3720 [kcal/kg]、RDF13 : 6860 [kcal/kg])

6 同一熱分解条件下でのごみ質の違いによる熱分解生成物への影響

前節において最適な熱分解条件は、500℃付近と考えられた。しかし、一般廃棄物は多組成であり変動することから、様々のごみ質に適用できなければならない。

そこで、表1に示したRDFを用いて、熱分解温度500℃、熱分解時間を60分で熱分解し、ごみ質の違いが熱分解生成物割合に与える影響を検討した。

6.1 同一熱分解条件下でのごみ質の違いによる熱分解生成物割合

図7に同一熱分解条件下のごみ質の違いによる熱分解生成物割合を示す。この結果から、可燃ごみ系 RDF と厨芥類を除いた可燃ごみの RDF における熱分解生成物割合は、ほぼ同じであったが、プラスチック類の含有割合が高い RDF の熱分解残渣の生成割合が低くなり、タールの生成割合が高くなるのが分かった。

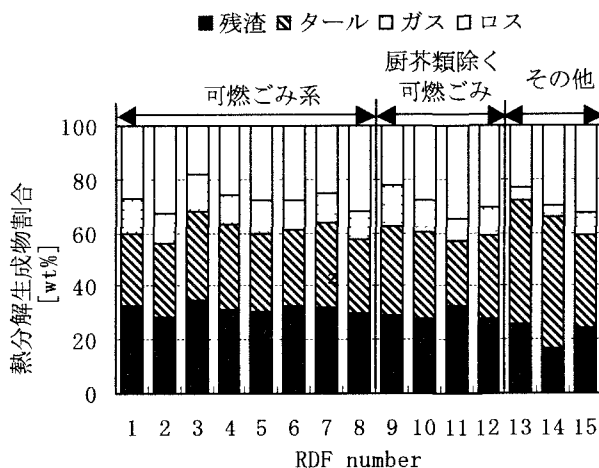


図7 ごみ質の違いによる熱分解生成物への影響

6.2 同一熱分解条件下でのごみ質の違いによる熱分解残渣への影響

図8に同一熱分解条件下のごみ質の違いによる熱分解残渣の工業分析結果と工業分析から計算した燃料比を示す。表1に示したとおり、ごみ質が大きく異なるにもかかわらず、熱分解温度500℃、60分で熱分解すると熱分解残渣の燃料比は、ほぼ2～3の間であった。このことから、ごみ質が大きく異なっていたとしても、本研究で提案する条件で熱分解することによって、熱分解残渣を均質にすることができ、後の燃焼・熔融工程において、ごみ質が変化しても安定な処理が可能であると考えられた。

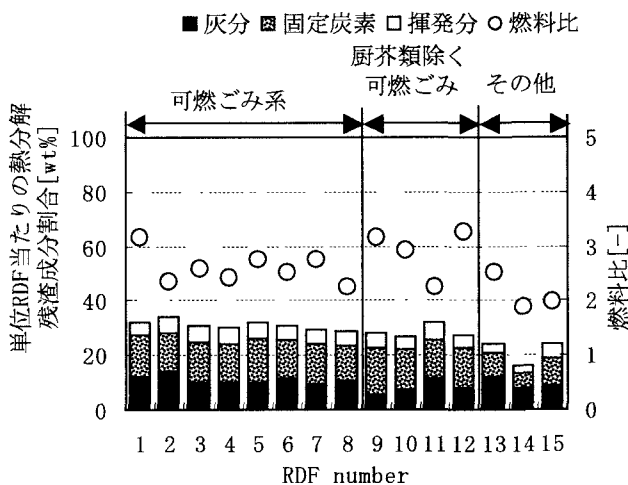


図8 ごみ質の異なる熱分解残渣の成分割合と燃料比

7 まとめ

様々なごみ質から製造されたRDFを模擬ごみとして、熱分解実験を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 熱分解温度が高くなるほど、熱分解残渣の生成割合が減少し、タールおよび熱分解ガスの生成割合が増加し、熱分解残渣の燃焼性が低下した。
- 2) プラスチック類の含有割合が高いごみ質では、熱分解残渣の生成割合が低く、タールおよびガスの生成割合が高くなるのが分かった。
- 3) 熱分解工程と燃焼・熔融工程を通して安定して処理が可能な熱分解条件は、500℃付近であると考えられた。

- 4) ごみ質の組成に変動があっても、500℃、60 分での熱分解によって、熱分解残渣の成分が均質になることから、後の燃焼・溶融工程で、安定した処理が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究を行うに際し、RDF 化施設の方々に RDF サンプルと RDF の関するデータの提供について、御協力いただきました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) 飯島 孝：一般廃棄物行政の現状と今後の取り組み，環境技術，Vol.30，No.1，55-58，(2001)
- 2) 津川 敬：検証・ガス化溶融炉－ダイオキシン対策の切札か，緑風出版，(2000)
- 3) 山本 節子：ごみ処理広域化計画，築地書館，(2001)
- 4) 宮腰 和忠，三浦 崇，小松 俊哉，姫野 修司，桃井 清至：一般廃棄物のガス化溶融処理における熱分解条件の評価，廃棄物学会誌 Vol.13，No.3，161-168，(2002)
- 5) 廃棄物情報研究会：Fact Book 廃棄物基本データ集 2000、(財)日本環境衛生センター，(2001)
- 6) 日本工業標準調査会：JIS M 8812，日本規格協会，(1993)
- 7) 豊田 素子，岩本 聡浩，古角 雅行：熱重量・示差熱分析に基づくプラスチックの燃焼特性に関する考察，第 10 回廃棄物学会研究発表講演論文集，371-373，(1999)
- 8) A.M. Li *et al.* : Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products, J.Anal.Pyrolysis, Vol.50, 149-162, (1999)
- 9) L.Sorum *et al.* : Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, Fuel, Vol.80, 1217-1227, (2001)
- 10) 山田 浩一，福山 丈二，本多 淳裕：プラスチック廃棄物の熱分解処理，用水と排水，Vol.15，No.6，706-718，(1973)
- 11) 元田 欽也，大山 長七郎：わかりやすい廃棄物処理・リサイクルの実務計算，オーム社，27-30，(1999)
- 12) 化学工学会編：化学工学便覧 改訂 4 版，丸善，1369-1375，(1978)
- 13) 尾崎 真司，黒石 智，米田 主，七里 雅隆：ガス化溶融プロセスの燃焼溶融に関する実験的考察，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，601-603，(1998)