

# 熱分析を用いた一般廃棄物の熱分解挙動のモデル化

廃棄物・有害物管理工学研究室 弥富 洋介  
指導教官 小松 俊哉、姫野 修司、藤田 昌一

## 1. 背景および目的

これまで国内における一般廃棄物処理は衛生面を重視し、減容化率が高い焼却処理の後、焼却残渣を埋立処分していた。しかし、近年最終処分場は逼迫してきているとともに、焼却施設から発生するダイオキシン類の削減対策が急務となっている。さらに、廃棄物処理の広域化・集約化やマテリアルリサイクル・サーマルリサイクルが推進されている現状において、次世代廃棄物処理技術の一つとして熱分解ガス化溶融処理が注目されている。熱分解ガス化溶融処理は、廃棄物を 400~500 程度の還元雰囲気において熱分解およびガス化させることで、可燃性ガスおよび熱分解残渣に分解する。そして可燃性ガスは発電などに利用され、熱分解残渣は 1300 程度の高温によって溶融されて、スラグとして出滓するものである。この方式の特徴としては、スラグ有効利用による資源循環利用や最終処分場の延命化、ダイオキシン類の生成削減や還元金属の有効利用などの利点が挙げられるが、熱分解工程と溶融工程という 2 つの制御ポイントがあるため、効率的な運転管理の確立が求められている。これらの課題を解決するためには、熱分解工程における一般廃棄物の挙動の予測が必須であると考え、本研究では熱分析を用いて熱分解挙動のモデル化を行った。

## 2. 一般廃棄物を代表する物質の決定

熱分解挙動のモデル化にあたり、一般廃棄物を構成する代表物質を決定した。Fig.1 に、日本国内における主な一般廃棄物の乾燥ベースにおける組成調査をまとめた。地域による収集方法の違いもあるが、可燃分・プラスチック分が一般廃棄物の組成の中で大きな割合を占めることが分かる。

紙類・厨芥類などの可燃分は、さまざまな物質から成り立っているが、それらは元は全てバイオマスである。バイオマスとは、光合成により太陽エネルギーが変換されて生成された有機物であり、その成分としてセルロース、キシラン、リグニンが含まれているため、これら 3 種類を可燃分の代表物質とした。

一方、一般廃棄物に含まれるプラスチック分は、大きく分けてポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) の 5 種類の材質が挙げられる。Fig.2 に、一般廃棄物中のプラスチック分の材質別組成を示す。その結果、PE、PP、PS が大きな割合を占め

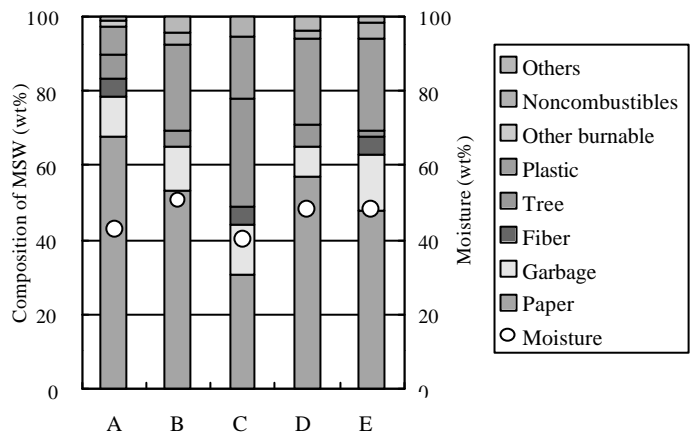


Fig.1 The examples of the composition of MSW on dry-base

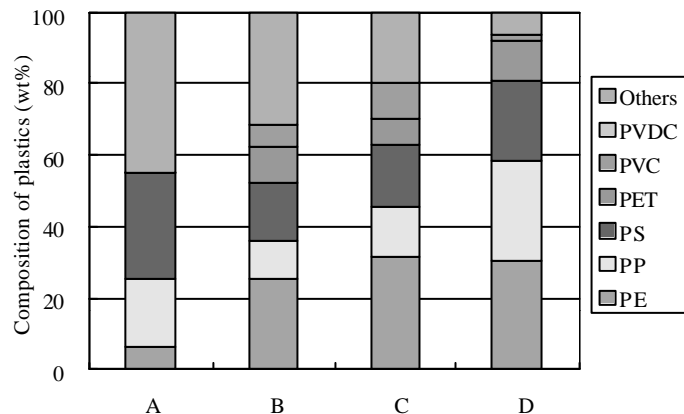


Fig.2 The examples of the composition of the plastics in MSW

る傾向であることが分かったので、これら 3 種類をプラスチック分の代表物質とした。

不燃物としてはシリカ、カルシウム等の無機分、鉄、アルミ等の金属分が考えられる。熱分解ガス化溶解処理の熱分解工程では最高でも 500 までなので、これらの不燃分はほとんど熱分解せず、物質による熱分解挙動の差はないと考えられるので、代表物質は  $\text{SiO}_2$  とした。

### 3. 実験

#### 3.1 代表物質の熱分解実験

2 で決定した代表物質の熱分解実験では、セルロース (Avicel)、キシラン (関東化学)、リグニン (関東化学)、 $\text{SiO}_2$

Table.1 Measurement conditions of TG curve

Weight of a sample	10 mg
Heating speed	20,10,5 K/min
Measurement temperature range	Room temperature ~ 873 K
Atmosphere in a furnace	Nitrogen atmosphere
Adjustment gas flow	200 mL- $\text{N}_2$ /min

(和光純薬)を用いた。これらの試薬の水分による熱分解挙動の影響を最小限にするため、 $380 \pm 2$  K の乾燥装置内にて 1 時間乾燥させ、乾燥状態としたものを試料とした。また、PE として市販されているごみ袋、レジ袋の 2 種類、PP として商品 (たばこ、即席麺等) の外装フィルムの 2 種類、PS として即席麺と弁当の容器の 2 種類を用い、粉砕器 (ワンダーブレンダー WB-1) によって約 1mm 角に粉砕し、示差熱・熱重量測定装置 (セイコー電子工業社、TG/DTA320) を用いて熱分解実験を行い、熱重量曲線 (TG 曲線) を測定した。またこれらを混合した試料も同様に熱分解実験を行った。Table.1 に実験条件を示す。

#### 3.2 一般廃棄物および RDF の熱分解実験

実際の一般廃棄物を直接熱分析することは困難であり、実験室レベルの粉砕器では粉砕が難しい上に、組成変動によって施設から収集した組成割合データと違いが生じる可能性がある。そこで、一般廃棄物を目視によって可燃分、プラスチック分、不燃分の 3 種類に分類して粉砕した後、組成割合調査を参考にして再び混合し、TG 曲線を測定した。

RDF (Refused Derived Fuel) は廃棄物を乾燥・破砕した後に固形化したもので、国内の 8 施設で製造された RDF を用いた。RDF は、一般廃棄物に比べて組成変動は小さいが、不燃物を除去しており、水分除去や固化助長のために  $\text{CaO}$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加している点が一般廃棄物と異なる。 $\text{CaO}$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は、製造段階で廃棄物中の水分と反応して  $\text{CaCO}_3$  となるが、本研究の対象とする熱分解温度は 873K までのため  $\text{CaCO}_3$  の熱分解による影響はなく、熱分解過程において RDF は一般廃棄物と同質であると考えた。

Table.2 Composition and proximate analysis of the RDF used in this study (wt%)

Table.2 に実験に用いた RDF の製造施設が調査した廃棄物組成データと、JIS M 8812 により、水分、灰分、揮発分、固定炭素分を測定した結果を示す。これらの RDF を粉砕器によって綿状に粉砕し、試料として TG 曲線を測定した。

	RDF-A	RDF-B	RDF-C	RDF-D	RDF-E	RDF-F	RDF-G	RDF-H
Paper	62.7	21.0	47.9	53.4	44.1	67.0	44.5	95.7
Garbage	1.7	21.0	7.2	21.8	19.3	2.0	33.7	0
Fiber	4.4	21.0	10.5	-	-	1.0	-	-
Tree	15.5	9.0	0.5	11.7	4.6	1.0	1.6	1.5
Other combustibles	-	5.0	6.0	2.1	2.1	1.0	0	0
Total combustibles	84.3	77.0	72.1	89.0	70.1	72.0	79.8	97.2
Plastic	13.1	17.0	27.7	10.0	28.3	27.0	19.1	2.8
Incombustibles	2.6	6.0	0.2	1.1	1.6	1.0	1.1	0
Added lime	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0	0
Moisture	2.1	3.0	1.6	3.0	3.4	2.5	3.3	2.5
Ash	12.9	17.8	10.2	12.9	10.6	7.4	8.4	6.2
Volatile matter	72.3	67.6	75.4	72.2	73.4	78.9	75.9	80.3
Fixed carbon	12.7	11.5	12.8	12.0	12.6	11.2	12.4	11.0

#### 3.3 熱分解挙動のモデル化

実験によって得られた TG 曲線を (1) 式に示すアレニウス式を用いて解析し、モデル化を行った。固体から気体の不均一系分解反応を考えた時、その反応速度式はある温度  $T$  での反応部分  $X(T)[-]$  に注目すると (1) 式で表される。また  $X(T)$  は (2) 式で定義される。

$$\frac{dX(T)}{dt} = k\{1 - X(T)\}^n = Ae^{-E/RT}\{1 - X(T)\}^n \quad \dots (1)$$

$$X(T) = \frac{W_{initial} - W(T)}{W_{initial} - W_{final}} \quad \dots (2)$$

ここで、 $k[1/s]$ は反応速度定数、 $n[-]$ は反応次数、 $A[1/s]$ は頻度因子、 $E[kJ/mol]$ は活性化エネルギー、 $R[kJ/K/mol]$ は気体定数、 $W(T) [mg]$ は反応温度  $T[K]$ における試料重量、 $W_{initial}[mg]$ は反応開始時の試料重量、 $W_{final}[mg]$ は反応終了時の試料重量である。解析は Chang<sup>\*</sup>らの方法によった。

また、一般廃棄物を構成している各物質の熱分解はいくつかの段階を経て起こると考え、 $N$ 段階の熱分解モデルを考えた。熱分解過程は、まず 373K で水分が蒸発した後、第1段階の熱分解反応が起こり、揮発分と残渣が発生する。その後、残渣の中で第2段階の反応による揮発分と残渣が発生、というように第 $N$ 段階まで反応が続き、最終的に熱分解残渣が生成される。ここで、ある温度 $T$ での熱分解反応による全揮発分の重量割合を  $M(T)$ とすると(3)式で表せる。熱分解反応は 373 Kでの水の蒸発と $N$ 段階の分解反応によるものなのであり、本研究では 373K 以上を対象としている。

$$m_v(T) = \frac{W(T) - W_{all,final}}{W_{all} - W_{all,final}} = 1 - \sum_i^N m_{gi}(T) \quad (T > 373K) \quad (i=1 \dots N) \quad \dots (3)$$

ここで、 $W_{all}[mg]$ は試料の全重量、 $W_{all,final}[mg]$ は試料の最終的な残渣重量、 $m_{vi}(T)[-]$ は $i$ 段階における熱分解反応による分解割合である。また、各反応段階で(1)式のように分解反応が起こるとし、 $X_i[-]$ を $i$ 段階での分解反応における反応部、 $f_i[-]$ を全体の熱分解反応に占める $i$ 段階の割合とすると(3)式は(4)式ようになる。

$$m_v(T) = 1 - \sum_i^N f_i X_i \quad \dots (4)$$

したがって、 $i$ 段階での熱分解割合  $m_{vi}(T)$ は(5)式のように求めることができる<sup>\*</sup>。

$$m_{vi}(T) = f_i X_i \cong f_i \left[ 1 - \left\{ \frac{A_i RT^2 (n_i - 1) (1 - 2RT/E_i) e^{-E_i/RT}}{E_i} + 1 \right\}^{1/1-n_i} \right] \quad (n \neq 1) \quad \dots (5)$$

$f_i$ は微分熱重量(DTG)曲線から分解反応が移り変わる温度での $X_i$ から決定する方法、Chang<sup>\*</sup>らのように各段階における活性化エネルギーを求め、その変化から $f_i$ を決定する方法があるが、両者で求めた $f_i$ はほぼ一致した。また、試料全体の重量 $W(T)$ は(6)式から求められる。

$$W(T) = m_v(T) \cdot (W_{all} - W_{all,final}) + W_{all,final} \quad \dots (6)$$

以上より、各代表物質のTG曲線から各反応段階の $X$ 、 $A$ 、 $E$ 、 $n$ を算出してモデル化を行った。

一般廃棄物は多組成で混合されているため、多組成混合物に対応できる熱分解モデルの検討が必要である。そこで、 $L$ 種類から混合試料や一般廃棄物が成り立つ時、 $j$ 成分の重量割合 $g_j$ の組成比が既知である混合物質のTG曲線が、(7)式で示す単一成分の熱分解モデル式の加成性で解析可能か、検討を行った。

$$W_{mix}(T) = \sum_{j=1}^L g_j \cdot W_j(T) \quad (j=1 \dots L) \quad \dots (7)$$

ここで、 $W_{mix}(T)[mg]$ はある反応温度 $T$ における混合物質の試料重量、 $W_j(T)[mg]$ は成分 $j$ のある反応温度 $T$ における試料重量、 $g_j[-]$ は混合物質における成分 $j$ の重量割合を表す。また、モデル化の評価は偏差二乗和を用いて評価した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 代表物質の TG 曲線の測定とモデル化

Fig.3 に、測定した各代表物質の TG 曲線と (3)~(6) 式を用いた計算値の比較を示す。その際にそれぞれの試料の水分を考慮して、温度の初期値を 373K とした。PE、PP、PS については 2 種類の製品について TG 曲線を測定したが、それらは材質ごとにほぼ同じ曲線となることを確認し、その曲線を平均化してそれぞれの材質の TG 曲線とした。

バイオマスは 373K までに水分蒸発が起こった後、解重合や加水分解、脱水、脱炭酸反応などによって、ガスやタール、分子量が小さい中間生成物が生成される。さらにガスやタール等が生成され、最終的にチャーとなる。セルロースとキシランは似た構造であるが、繊維はセルロースのほうが強いので、セルロースの熱分解はキシランと比べて高温側で起きている。また、リグニンの残渣量は 873K で約 60% と、バイオマスの中で最も多くなった。

一方、PE、PP、PS は全て 800K までに一段階で熱分解することが分かった。その中でも PS が PE、PS よりも低温で熱分解が始まるのは、PS の分子構造に芳香族が含まれるためと考えられる。

以上より、代表物質の TG 曲線はモデル化が可能であることが確認できた。なお、PE と PP はほぼ同じ挙動を示し、モデル化において両者の挙動を区別することは困難であると判断したので、これらの物質を合わせて平均をとって「PE+PP」とした。

### 4.2 混合試料の TG 曲線の把握とモデル化

Fig.4 に、代表物質を幅広い割合で混合した試料の TG 曲線と、代表物質の熱分解モデルを (7) 式のように加算して計算した結果を比較したものを示す。その結果、混合試料の TG 曲線と各代表物質の熱分解モデル式の加算による計算値はほぼ一致した。つまり、セルロース、キシラン、リグニン、PE、PP、PS の熱分解挙動の加算性が成り立つことが明らかになり、それぞれの物質が互いに独立して熱分解を起こしているためと考えられる。

したがって、代表物質の混合試料の TG 曲線は、代表物質の熱分解モデル式を成分割合によって加算することで、予測が可能であることが確認された。

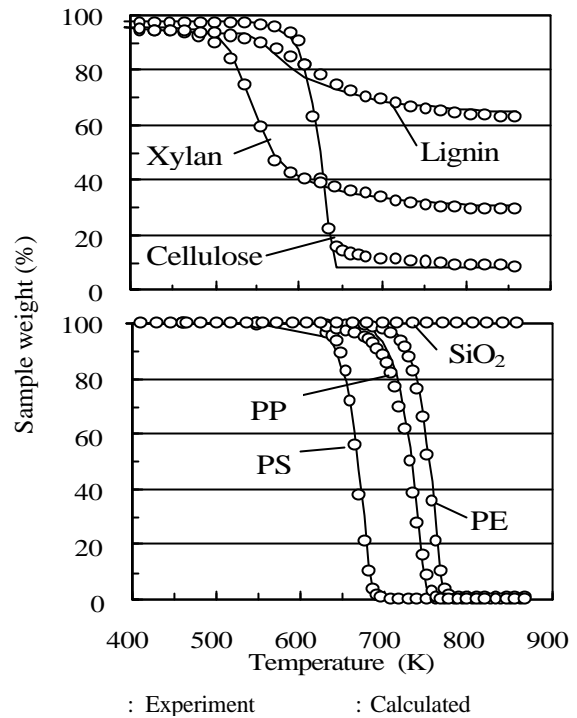
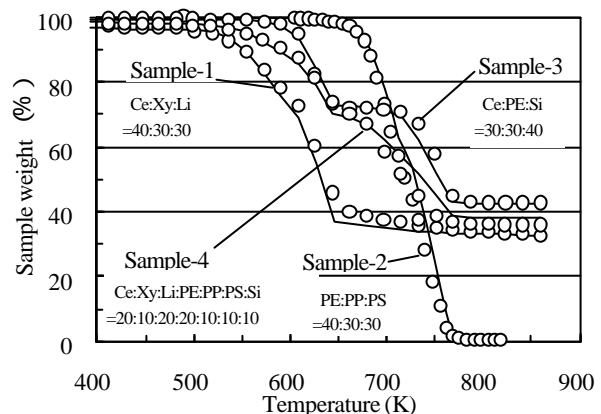


Fig.3 Comparison of the calculated TG curves with the experimental data for representation substances in N<sub>2</sub> at 20K/min



Ce: Cellulose Xy: Xylan Li: Lignin Si: SiO<sub>2</sub>  
: Experiment : Calculated

Fig.4 Comparison of the calculation of TG curve with the experimental data for mixed samples in N<sub>2</sub> at 20K/min

#### 4.3 一般廃棄物の TG 曲線のモデル化

3.2 に示した方法で、一般廃棄物の TG 曲線を測定した。その後これらの TG 曲線が代表物質のモデルで解析可能か検討するとともに、モデルによって得られた組成割合と、一般廃棄物を再混合した時の可燃分・プラスチック分・不燃分の重量割合とを比較した。これによって、一般廃棄物においても代表物質のモデルの加成性によって再現可能か検討を行った。Fig.5 に一般廃棄物の試料の TG 曲線とモデルとの比較を、Table.3 に試料の組成割合とモデル化により求めた組成割合を比較したものを示す。Fig.5 より、一般廃棄物の TG 曲線は代表物質の熱分解モデル式を用いて解析することが可能であることが確認できた。また、Table.3 に示すように、モデル化によって求めたセルロース、キシラン、リグニンの可燃分、PE、PP、PS のプラスチック分、 $\text{SiO}_2$  のそれぞれの組成割合和は、試料の可燃分、プラスチック分、不燃分の組成割合とほぼ一致した。

したがって、可燃分をセルロース、キシラン、リグニンの総和とし、プラスチック分を PE、PP、PS の総和としたことの妥当性が得られた。

#### 4.4 熱分解モデルを用いた一般廃棄物組成の予測に関する検討

各 RDF の TG 曲線を測定し、熱分解モデルを用いた解析による組成割合と RDF の組成割合のデータを比較し、組成が未知の一般廃棄物が TG 曲線をモデル化によって組成割合が把握できるか検討した。

Fig.6 に RDF-A ~ H の TG 曲線とモデルとの比較を、Table.4 に RDF の組成割合とモデル化により求めた組成割合を比較したものを示す。その結果、RDF の TG 曲線は代表試料の熱分解モデルでほぼ近似が可能であった。また、モデル化によって求めたセルロース・キシラン・リグニンの組成和、PE・PP・PS の組成和は、Table.2 に示した RDF 製造施設から提供された組成比の可燃分、プラスチック分の割合とおよそ  $\pm 5\%$  程度の誤差で一致した。この違いは、施設から提供された組成データが実際に本研究に用いた RDF を直接分析したのではなく、施設に搬入される一般廃棄物の組成として把握している値であることも考慮すると許容内であると考えられた。

実際の RDF の組成割合とモデルによる組成割合の関係を考察すると、RDF-F、H のように可燃物中

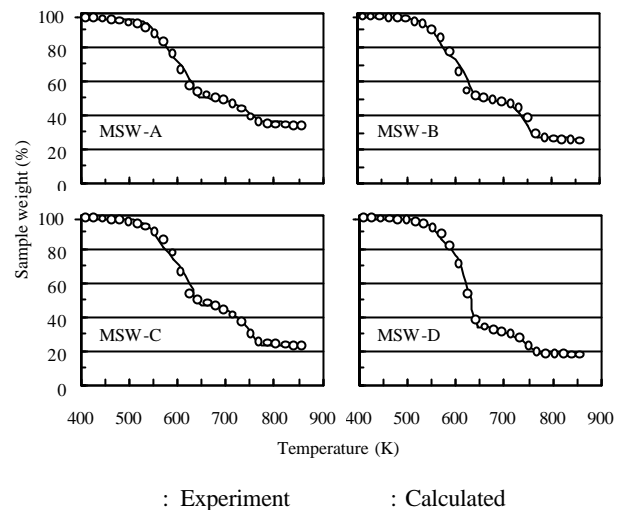


Fig.5 Comparison of the calculated TG curve with the experimental data for MSW in  $\text{N}_2$  at 20K/min

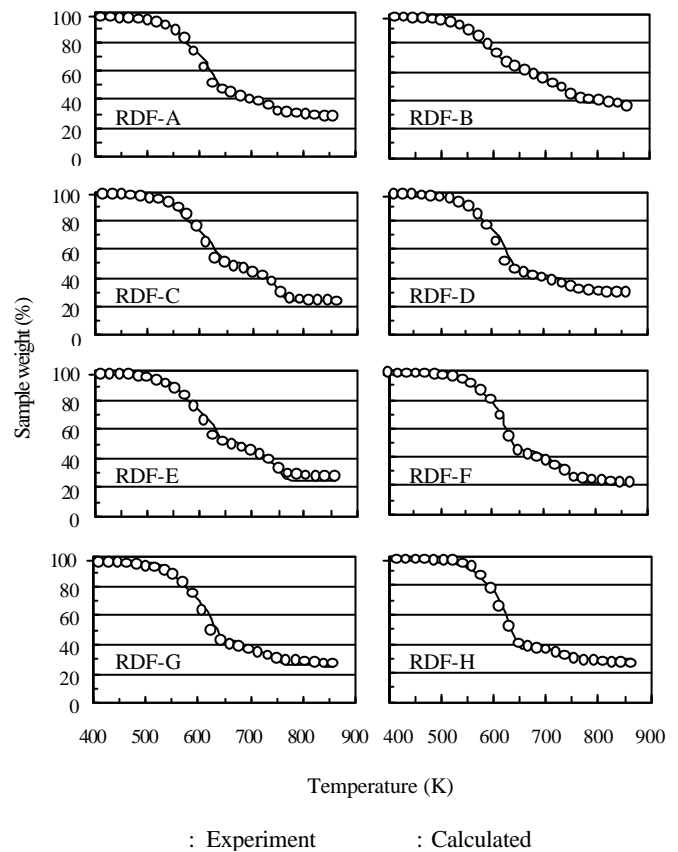


Fig.6 Comparison of the calculated TG curve with the experimental data for RDF in  $\text{N}_2$  at 20K/min

の紙類が多い場合はモデルによる結果もセルロースの割合が高くなり、RDF-A、Dのように紙類に対する木竹類の割合が高いと、セルロースに対するリグニンの割合が高くなる傾向が見られた。これは木材にはリグニンが比較的多く含まれているが、パルプにする際に脱リグニンを行うため、紙類にはリグニンの割合が低くなることと一致したことから、モデルが実際の一般廃棄物組成を反映していると言える。

以上から、組成割合が不明な一般廃棄物において、その熱分解挙動を代表物質の熱分解モデルの加成性によって解析することで、廃棄物の可燃分、プラスチック分、不燃分のおおよその組成割合を予測可能であることが示唆された。

## 5. 結論

本研究では、一般廃棄物を構成する代表物質を決定し、それらの熱分解モデルを用いて多組成である一般廃棄物やRDFのTG曲線を解析した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 一般廃棄物中の可燃分の代表物質をセルロース、キシラン、リグニンに、プラスチック分をPE、PP、PSとし、不燃分をSiO<sub>2</sub>とした。そしてそれらの妥当性を確認するとともに、TG曲線はアレニウス式を用いてモデル化が可能であった。
- 2) 各代表物質を混合した試料のTG曲線は、成分物質の熱分解モデルの加成が成立した。
- 3) RDFのTG曲線は、代表物質の熱分解モデルを加成することでほぼ再現が可能であった。そしてモデルによる組成割合が、実際の可燃分とプラスチック分の組成割合と概ね一致したことから、未知の一般廃棄物の組成割合が予測可能であることが示唆された。

本研究によって、熱分解ガス化溶融処理設計において、ある反応温度での熱分解残渣量などの予測が可能となる。したがって、残渣性状と溶融工程とを比較して運転条件の決定に応用することにより、熱分解ガス化溶融処理の効率化に貢献できるものと考えられる。

## <参考文献>

- \* ) Ching-Yuan Chang et al, Journal of Environmental Engineering, Vol.122, No.4, pp299-305 (1996)

Table.3 Comparison of the calculated composition ratio with the experimental data for MSW (wt%)

MSW-A				MSW-B		
Sample	Model			Sample	Model	
Combustibles	87	Cellulose	21	74	23	
		Xylan	36		43	73
		Lignin	29		7	
Plastics	10	PE+PP	11	18	20	
		PS	-		-	
Incombustibles	3	SiO <sub>2</sub>	3	8	6	

MSW-C				MSW-D		
Sample	Model			Sample	Model	
Combustibles	77	Cellulose	25	85	49	
		Xylan	43		30	85
		Lignin	11		6	
Plastics	23	PE+PP	19	15	12	
		PS	2		3	
Incombustibles	-	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	

Table.4 Comparison of the calculated composition ratio with the experimental data for RDF (wt%)

RDF-A				RDF-B			
The composition of RDF	Model			RDF	Model		
Paper	62.7	Cellulose	25	21.0	8		
Garbage	1.7			21.0			
Fiber	4.4	Xylan	38	21.0	77.0	30	81
Tree	15.5			9.0			
Other combustibles	-	Lignin	25	5.0	43		
Plastics	13.2	PE+PP	8	17.0	13		19
		PS	4		6		
Incombustibles	2.6	SiO <sub>2</sub>	0	6.0		0	
CaO	0.5			1.0		0	

RDF-C				RDF-D			
The composition of RDF	Model			RDF	Model		
Paper	47.9	Cellulose	21	53.4	31		
Garbage	7.2			21.8			
Fiber	10.5	Xylan	40	-	89.0	28	91
Tree	0.5			11.7	32		
Other combustibles	6.0	Lignin	14	2.1	15		
Plastics	27.7	PE+PP	20	10.0	8		9
		PS	5		1		
Incombustibles	0.2	SiO <sub>2</sub>	0	1.1		0	
CaO	1.0			1.0		0	

RDF-E				RDF-F			
The composition of RDF	Model			RDF	Model		
Paper	44.1	Cellulose	20	67.0	37		
Garbage	19.3			2.0			
Fiber	-	Xylan	40	1.0	72.0	26	78
Tree	4.6			1.0			
Other combustibles	2.1	Lignin	15	1.0	15		
Plastics	28.3	PE+PP	20	27.0	17		22
		PS	5		5		
Incombustibles	1.6	SiO <sub>2</sub>	0	1.0		0	
CaO	1.0			2.0		0	

RDF-G				RDF-H			
The composition of RDF	Model			RDF	Model		
Paper	44.5	Cellulose	29	95.7	45		
Garbage	33.7			0			
Fiber	-	Xylan	41	-	97.2	20	95
Tree	1.6			1.5	30		
Other combustibles	0	Lignin	15	0	0		
Plastics	19	PE+PP	10	2.8	5		5
		PS	5		0		
Incombustibles	1.1	SiO <sub>2</sub>	0	0		0	
CaO	0			0		0	