

# 熱分解モデルを用いたガス化溶融処理における熱分解残渣量及び発熱量の予測

廃棄物・有害物管理工学研究室 沼田博次  
指導教官 藤田昌一，小松俊哉，姫野修司

## 1. はじめに

現在、我が国の一般廃棄物の中間処理は主に焼却処理が行われ、排出される焼却残渣は埋め立て処分されてきた。しかし、近年、最終処分場の逼迫やダイオキシン類の発生抑制、循環型社会形成基本法によりマテリアル、サーマルリサイクルの必要性から、次世代型ごみ焼却処理方法として、ガス化溶融処理法が注目され、普及が進んでいる。ガス化溶融処理法は、一般廃棄物を粉碎・乾燥等の前処理後、熱分解炉で約 400～600 程度の還元雰囲気下で熱分解・ガス化することで、廃棄物の中間処理を行う方法である。その後、熱分解残渣は溶融することでスラグ化し、道路骨材等へと有効利用する。この処理方法の最大の特徴は、熱分解炉と溶融炉の 2 つ処理工程があることが挙げられる。そのため、各工程において、原料である一般廃棄物や熱分解残渣の発生量や燃料性を把握することが非常に重要である。さらに、この 2 つ制御工程はトレードオフの関係にあり、これまでの処理法に比べ、運転制御や運転条件の決定が困難であるため、熱分解モデルを用いて、エネルギー回収や安定した処理を行うための最適な熱分解条件を検討することが重要である。

そこで、本研究は、一般廃棄物を構成する代表的な化学物質で熱重量 (TG) 曲線を表現する熱分解モデルを構築し、一般廃棄物の組成を化学物質の割合で表現可能であることに加え、熱量の点からも検討を行い、一般廃棄物の発熱量や残渣発熱量を計算し、本熱分解モデルにより、ガス化溶融処理法における熱分解炉内の現象を把握し、熱分解反応に与える影響について検討を行った。

## 2. 試料及び実験

### 2.1 一般廃棄物を構成する代表物質

一般廃棄物を構成する代表物質として、セルロース、キシラン、リグニン、 $\text{SiO}_2$  を使い、ポリエチレン (PE) として市販されているごみ袋、レジ袋、ポリプロピレン (PP) として商品 (たばこ、即席面等) の外装フィルム、ポリスチレン (PS) として即席麺と弁当の容器類を使い、粉碎機によって約 1mm 角に粉碎し、実験を行った。

### 2.2 廃棄物固形燃料 (RDF)

RDF は一般廃棄物と異なり、不燃分除去や水分除去、固化助長のために  $\text{CaO}$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加しているが、900K 以下の熱分解は起こらず、一般廃棄物中の不燃分が増加するだけと考えられたため、RDF を一般廃棄物と同等のものと考え、RDF を模擬試料として用いた。

用いた RDF は RDF 製造施設のうち中・大規模の 8 施設を選定し、粉碎機により綿状粉碎したものを試料として用いた。

### 2.3 熱分解実験

熱分解残渣量の測定は管状型電気炉 (光洋サーモシステム株式会社 KTF-433) を使い、実験条件は反応温度 350～600 とし、反応時間は 60 分とした。具体的には試料約 10g をアルミナ坩堝に秤量し、設定温度に到達後、炉心管中央に試料を移動させ、熱分解させた。60 分後、迅速に試料を避熱帯に引き寄せ、炉心管中央部が 80 以下になり次第、炉心管より取り出し、残渣量を電子天秤により測定した。また、炉心管内は約 1～1.5 時間、窒素を通気し、還元雰囲気とした。

次に TG 曲線の測定は熱重量・示差熱測定装置(SII TG/DTA 320)を用いて測定した。実験方法は、試料 10mg を秤量し、炉内に設置後、窒素を 15 分間通気し還元雰囲気とし、測定を行った。

## 2.4 RDF 及び熱分解残渣の発熱量測定

各代表物質や RDF,熱分解残渣の発熱量を測定は、熱研式自動ポンペ熱量計(島津製作所 CA-4P)を用いて、測定を行った。前処理として、RDF は粉砕機により粉砕した試料を、熱分解残渣はすり鉢にて微粉砕したものを測定に用いた。

## 3. 熱分解モデルの構築

### 3.1 昇温下における熱分解モデル

本研究では 2.1 で述べた一般廃棄物を構成する代表的な化学物質の TG 曲線を下記に示すようにモデル化し、それらを重量割合で加算することで一般廃棄物の TG 曲線を表現可能なことを確認した<sup>1)</sup>。以下にその昇温モデルの概要を述べる。

まず、一般廃棄物の熱分解は水分が蒸発した後、 $i$  から  $N$  個の各代表物質の反応が並列に起こるものと考え、それらの揮発割合を  $X_i(T)[-]$  ( $0 < X_i(T) < 1$ ), 反応率を  $f_i[-]$  とした場合、ある温度  $T$  での熱分解反応における揮発割合  $X(T)[-]$  ( $0 < X(T) < 1$ ) は(1)式で表せる<sup>4)</sup>。

$$X(T) = \frac{W(T) - W_{all,final}}{W_{all,initial} - W_{all,final}} = \sum_i^N f_i \cdot X_i(T) \quad (1)$$

ここで、 $W_{all,initial}[mg]$  は試料の全重量、 $W_{all,final}[mg]$  は試料の最終的な残渣重量、 $W(T)[mg]$  はある温度  $T$  での試料重量、 $X_i(T)[-]$  はある温度  $T$  での第  $i$  反応での揮発分の反応割合、 $f_i[-]$  は全体の反応重量に占める第  $i$  反応割合である。

次に、第  $i$  反応の熱分解反応について、その反応速度式は時間  $t$  [s] での試料反応の揮発分を試料揮発割合  $X_i(t)[-]$  を用いると(2)

式で表すことができる。

$$\frac{dX_i(t)}{dt} = k_i \{1 - X_i(t)\}^{n_i} = A_i e^{-E_i/RT} \{1 - X_i(t)\}^{n_i} \quad (2)$$

ここで、 $k_i[1/s]$  は第  $i$  反応における反応速度定数、 $A_i[1/s]$  は第  $i$  反応における頻度因子、 $E_i[J/mol]$  は第  $i$  反応における活性化エネルギー、 $n_i[-]$  は第  $i$  反応における反応次数、 $R[J/K/mol]$  は気体定数である。

(2)式を一定昇温速度 [K/s]を用いて、試料の揮発割合  $X_i(T)[-]$  は(3)式になる。

$$X(T) \equiv \left\{ \frac{ART^2(n_i - 1)(1 - 2RT/E_i)e^{-E_i/RT}}{E_i b} + 1 \right\}^{1/(1-n_i)} \quad (n_i \neq 1) \quad (3)$$

ここで、 $W(T)$  は(5)式のように表すことができ、(4)式を用いて温度  $T$  に対する試料重量を求めることが可能となる。

$$W(T) = \left\{ \sum_i f_i X_i(T) \right\} \cdot (W_{all,initial} - W_{all,final}) + W_{all,final} \quad (4)$$

### 3.2 定温下における熱分解モデル

定温での熱分解反応を解析するための熱分解モデルとして、(2)式を温度一定条件とし、(5)式で表すある反応時間  $t$  [s] に対する反応割合  $X_i(t)[-]$  ( $0 < X_i(t) < 1$ ) で積分し整理することにより、(6)式を得る。また、本研究では反応時間を 60 分とし、この定温モデルに用いた係数  $k_i, A_i, E_i, n_i$  は昇温モデルに用いた係数と同じ値を用いた。

$$X_i(t) = \frac{W(t) - W_{t=60}}{W_{t=0} - W_{t=60}} = \sum_i^N f_i \cdot X_i(t) \quad (T = \text{const}) \quad (5)$$

$$X_i(t) = 1 - \left\{ 1 + (n_i - 1)A_i e^{-E_i/RT} t \right\}^{1/1-n_i} \quad (n \neq 1) \quad (T = \text{const}) \quad (6)$$

ここで、 $W(t)$  [mg] はある温度  $T$  一定下で時間  $t$  における試料重量、 $W_{t=60}[mg]$  はある温度  $T$  一定下で 60 分間反応後の試料重量、 $W_{t=0}[mg]$  は反応初期の試料重量、 $X(t)$  [-] はある温度  $T$  一定下で時間  $t$  における揮発割合である。(5)式を整理すると(7)式となる。

$$W(t) = \left\{ \sum_i^N f_i \cdot X_i(t) \right\} \cdot (W_{t=0} - W_{t=60}) + W_{t=60} \quad (T = \text{const}) \quad (7)$$

反応時間を 60 分としたのは、熱分解時間 60 分で試料の反応がほぼ終了する時間と考えられるためである。また、全温度に対する時間 60 分後の残渣量を測定することは困難であるため、熊田ら<sup>2)</sup>の TG 曲線 (2K/min) と各温度での定温実験 (75 分間保持) での残渣量がほぼ同等であったことより、 $W_{t=60}$  を 3.1 の昇温下の熱分解モデルを用いて温度一定下で時間 60 分反応させたときの残渣量を計算し求めた。しかし、定温下で時間 60 分反応させたときの残渣量を表現することが可能な、適した昇温速度を決定する必要がある。例として、Fig.1 に RDF-A における昇温モデルの昇温速度を 10~0.1 /min で変化させた TG 曲線と定温実験による実験値を比較した結果を示す。この結果より、昇温モデルにより  $W_{t=60}$  を計算するための昇温速度は 1.0[K/min]と決定した。

また、一般廃棄物は多組成で混合されていることから、一般廃棄物が  $L$  種類から成り立つとし、 $j$  成分重量割合  $g_j$  の組成比の試料重量は(8)式で示すような単成分モデル式の加成性で表現した。

$$W_{mix}(t) = \sum_{j=1}^L g_j \cdot W_j(t) \quad (j=1 \cdots L) \quad (T=\text{const}) \quad (8)$$

### 3.3 発熱量のモデル化

Fig.2 に試料発熱量及びある熱分解温度  $T$  で時間  $t$  における残渣発熱量のモデル化の概要を示す。本モデルにより RDF の組成比を代表物質の組成比として推算可能であり、試料の発熱量を推算するにあたって、代表物質の発熱量の加成性が成り立つため、式(9)式により、試料の発熱量を表現した。

$$Q_{mix} = \sum_j q_j g_j \quad (j=1 \cdots L) \quad (9)$$

ここで、 $Q_{mix}$ [kcal/kg] は RDF の発熱量、 $q_j$ [kcal/kg] は各化学物質単独での発熱量、 $g_j$ [-] は各化学物質の重量割合を示す。

次に、熱分解後の試料残渣発熱量のモデル化として、まず、単一成分で考えると、(7)式より温度  $T$  一定下での時間  $t$  の試料残渣量を求められ、発熱量は熱を加えることにより揮発した割合だけ試料残渣発熱量が減少すると仮定し、温度  $T$  時間  $t$  時のある化学物質単独の残渣発熱量  $q_{char}$ [kcal/kg] は試料重量割合  $w(t)$ [-]を用いて(11)式により求めた。

$$q_{char} = q \cdot w(t) \quad (11)$$

また、多組成に拡張すると(12)式を得る。

$$Q_{mix, char} = \sum_j g_j \cdot q_{char_j} \quad (j=1 \cdots L) \quad (12)$$

ここで、 $Q_{mix, char}$ [kcal/kg] は熱分解後の RDF の残渣発熱量、 $q_{char_j}$  [kcal/kg] は熱分解後の各化学物質の残渣発熱量である。

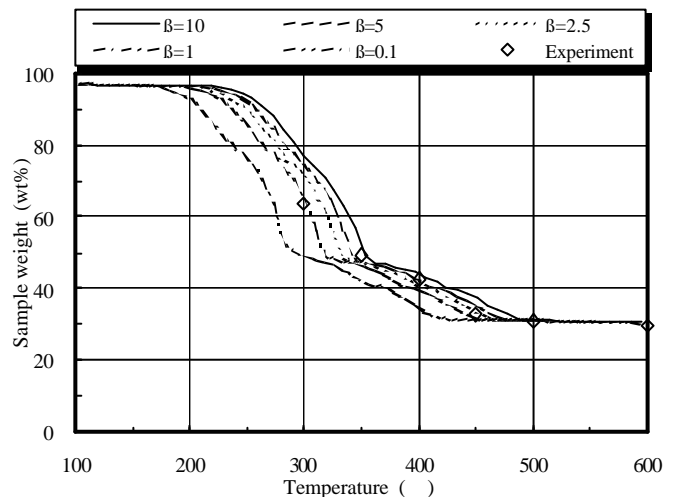


Fig.1 RDF-A における昇温速度を変化させた TG 曲線と各温度で時間 60 分反応させた実験値の比較

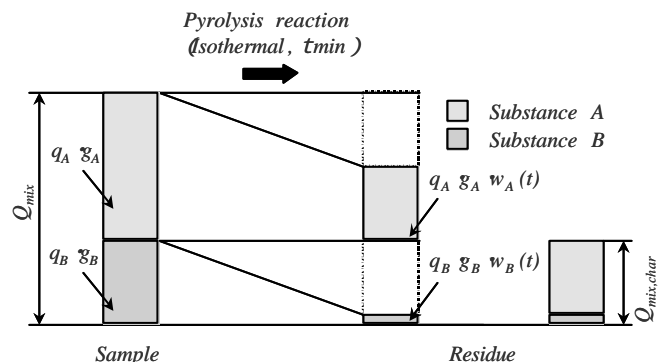


Fig.2 試料発熱量及び残渣発熱量のモデル化の概要

## 4. 結果及び考察

### 4.1 一般廃棄物の組成及び発熱量の推測に関する検討

Table 1に各代表物質の熱量計による測定値と文献値<sup>3-4)</sup>の比較したものを,Table 2に本研究で使用した RDF の組成比を,Table 3に RDF-A~H の TG 曲線より一般廃棄物の組成を予測した結果を示す。また,Fig.3に一般廃棄物の TG 曲線を各代表物質 TG 曲線の加成による近似例を示す。結果,計算組成と実組成は概ね一致し,RDF の性状をよく表していると考えられる。

次に,この計算した組成と Table 1 に示した各単成分の発熱量  $q_{exp}$  を用いて RDF の発熱量について検討した。Table 4 に実験値  $Q_{exp}$  とモデルによる計算値を示す。結果,RDF-A~H において熱量計にて求めた発熱量と熱分解モデルによる計算値の差は 300kcal/kg 程度で一致した。

したがって,これまで本研究は TG 曲線を熱分解モデルで解析を行い,決定された組成がほぼ RDF の可燃分とプラスチック分と一致する事で熱分解モデルの妥当性の検討を行ってきた。今回,さらに TG 曲線より決定された組成比を用いて発熱量の予測を行い,実際の RDF の発熱量とほぼ一致したことは,一般廃棄物の可燃分,プラスチック分の代表的な物質の選定として熱分解モデルの妥当性を強く推察すると考えられた。

### 4.2 熱分解残渣量の予測についての検討

Fig.4に反応温度 350~600 における反応時間 60分として管状炉を用いた定温実験と本モデルにより 100~600 までの各温度,反応時間 60分で計算した熱分解残渣量を示す。

結果,350~600 において,計算値と実験値の差は 5.0wt%程度で一致した。

全ての RDF において,熱分解反応は全 3 段階の反応があり,第 1 段階は,200~320 の範囲で可燃分の反応により減少し,第 2

Table 1 熱分解モデルに用いた代表物質の発熱量 (kcal/kg)

	Cellulose	Xylan	Lignin	PE	PP	PS
$q_{ref}$	4,183	4,178	5,996	11,140	11,506	9,604
$q_{exp}$	3,922	3,405	4,632	10,904	11,049	9,588

Table 2 実験に用いた RDF 組成割合 (wt%)

	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	-
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	-	-
Total combustibles	84.3	77.0	72.1	89.0	70.1	72.0	79.8	97.2
Plastic	13.2	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	-
Added lime	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	-	-
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

Table 3 熱分解モデルに用いた代表物質の組成 (wt%)

	RDF-A	RDF-B	RDF-C	RDF-D	RDF-E	RDF-F	RDF-G	RDF-H
Cellulose	25	14	20	36	18	38	29	47
Xylan	43	36	42	23	42	24	41	12
Lignin	20	35	15	31	14	17	17	32
Total combustibles	88	85	77	90	74	79	87	91
PE + PP	8	5	15	8	15	13	8	8
PS	4	4	8	1	8	8	5	1
Total plastic	12	9	23	9	23	21	13	9
Incombustibles	0	6	0	1	3	0	0	0

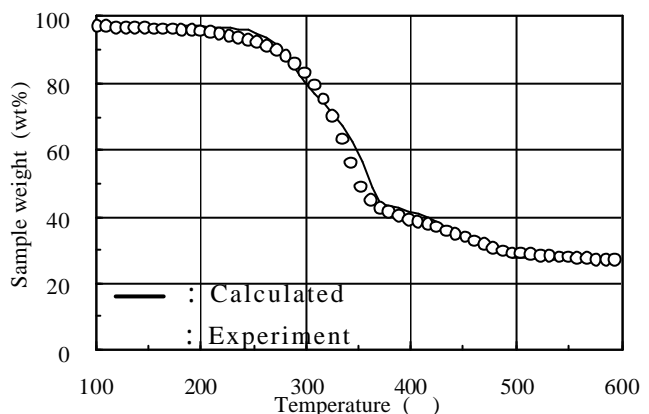


Fig.3 一般廃棄物とモデルによる TG 曲線の近似例 (RDF-A 昇温速度: 20 /min)

Table 4 実験とモデルによる RDF 発熱量の比較 (kcal/kg)

	RDF-A	RDF-B	RDF-C	RDF-D	RDF-E	RDF-F	RDF-G	RDF-H
$Q_{exp}$	4,706	3,935	4,841	4,392	5,214	5,205	5,005	5,007
$Q_{cal}$	4,633	4,328	5,323	4,605	5,198	5,289	4,678	4,708
Difference	73	393	482	213	16	84	327	299

段階は 320~450 の範囲でプラスチック分の反応により減少する。また,第 3 段階において,第 2 段階でプラスチック分が全て揮発するため,可燃分中の成分であるリグニンやヘミセルロースといった固定炭素を

多く含む成分であると考えられ、それらの成分割合により、各 RDF において、残渣量の違いが生じると考えられる。

### 4.3 残渣発熱量の予測についての検討

Fig.5 に温度 400,500,600 における時間 60 分での実験及びモデルによる単位 RDF 当りの残渣発熱量を示す。結果、単位 RDF 当りの残渣発熱量の計算値と実験値の差は 300kcal/kg-RDF 程度で一致した。

全ての RDF において、4.2 で述べた温度範囲で反応が進行することが確認された。そこで、可燃分の多い RDF-H とプラスチック分が多い RDF-E に注目し、熱分解前の RDF のもつ発熱量を 100% とした場合、熱分解温度によりどれだけ減少するかについて考察すると、まず、200 ~ 320 では、可燃分が反応する温度領域であるため、RDF-H は 200 時 99.8% から 320 時 54.7% と発熱量は約 45% 減少する。一方、RDF-E は 200 時 99.8% から 320 時 71.9% となり、発熱量は約 30% 減少し、可燃分が多く含まれる RDF ほど減少割合が大きくなることが確認できた。次に、320 ~ 450 では、プラスチック分が反応を始める温度範囲であるため、RDF-H は 320 時 54.7% から 450 時 28.7% と減少し、RDF-E は 320 時 71.9% から 450 時 20.3% と減少し、プラスチック分が多く含まれる RDF ほど残渣発熱量の減少が大きくなる事が確認できた。

以上のことより、本モデルによる解析結果は、200 ~ 320 における可燃分による影響、320 ~ 450 におけるプラスチック分による影響、450 以降において残渣量や発熱量が一定を示すという現象をよく表現でき、その組成による変動についても実験結果とよく一致しているところから、本モデルによる解析は実際の熱分解炉内の現象を表現することが可能であることが確認できた。

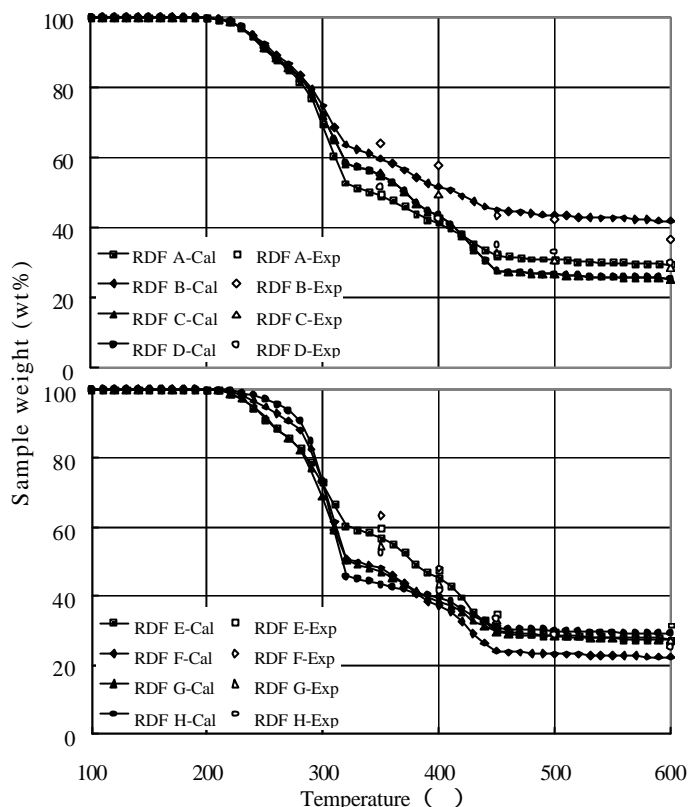


Fig.4 各温度、時間 60 分時の熱分解残渣量の  
実験値と計算値の比較 (wt%)

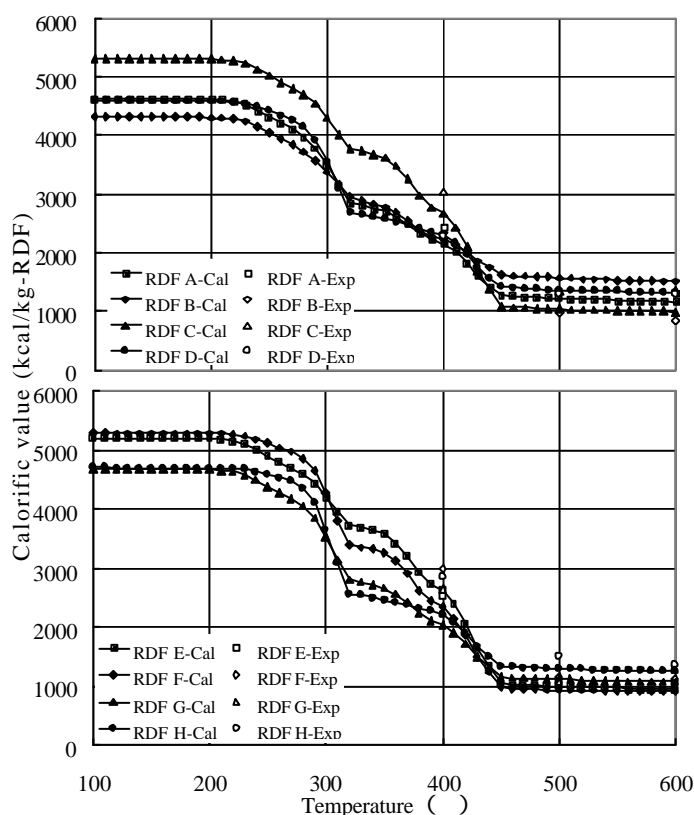


Fig.5 各温度、時間 60 分時の残渣発熱量の  
実験値と計算値の比較 (kcal/kg-RDF)

## 5. 本モデルを用いたガス化溶融処理における最適な熱分解温度についての検討

実際のガス化溶融技術を考えた場合、次工程の溶融炉に対し、熱分解炉はどのような運転条件を考えるべきかを検討した。

まず、両工程において、消費エネルギー量を低くするためには、熱分解炉を低温度で行い、熱分解残渣の発熱量を高めることで、溶融する際の消費エネルギーを低くすることが望ましい。これは、プラスチック分が反応せず、残渣中に多く含まれると考えられる 320～450 の温度領域が最も望ましいと考えられる。しかし、この温度範囲は、Fig.5 に示すように、試料の組成割合が変動することより、約 1,000kcal/kg-RDF の残渣発熱量の幅がある。したがって、試料の組成比に大きく影響を受けることから、処理の安定性に注意が必要である。

その処理の安定性を求めるためには、試料の組成変動に影響を受けず、ほぼ一定の熱分解残渣量と残渣発熱量を持った残渣が安定的に供給されるのが望ましいと考えられる。Fig.5 に示すように、それらの条件を満たす温度範囲はプラスチック分が揮発し、残渣内の成分がほぼ可燃分と考えられる 450 以上であると考えられる。しかし、450 を超過すると溶融するために消費するエネルギーが増加することから、450 が最も適していると考えられる。

以上より、本モデルは一般廃棄物の組成による変動を追従することが可能であることから、ガス化溶融処理における熱分解炉内の現象を強く反映しているものである事が強く示唆された。

## 6. 結論

本研究では一般廃棄物の TG 曲線を解析することで得られる代表物質の組成比を用い、一般廃棄物の発熱量や異なる熱分解温度による熱分解残渣量や残渣発熱量を予測

することが可能であることを確認した。そして、本モデルを用いて熱分解反応に与える影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 一般廃棄物の TG 曲線より得られた代表物質の組成比を用いて一般廃棄物の発熱量も予測可能であることより、その組成比は熱量の点からも妥当であることが確認された。
- 2) 本モデルは各熱分解条件による熱分解残渣量やその発熱量は実験による値とよく一致していることより、熱分解残渣の発生量や燃料性を把握することが可能であることが確認された。
- 3) 200～320 では可燃分、320～450 ではプラスチック類の割合が残渣量、残渣発熱量に影響を及ぼし、450 を超過すると、熱分解残渣や残渣発熱量は一定になり、一般廃棄物の組成による影響は少なくなることが確認された。
- 4) 熱分解モデルを用いることにより、ガス化溶融処理の運転条件を模索した結果、450 が最も良いと示唆された。

以上より、本熱分解モデルを用いることにより、一般廃棄物の発熱量やその熱分解残渣の発生量やその発熱量が予測可能であるため、熱分解ガス化溶融処理の中の熱分解工程における最適な運転条件を把握することが可能であることがわかった。

### <参考文献>

- 1) 姫野修司, 弥富洋介, 小松俊哉, 藤田昌一, 熱分析を用いた一般廃棄物の熱分解挙動のモデル化, 廃棄物学会, Vol.15, No.2 印刷中
- 2) 熊田憲彦, 藤井健一, 浅見直人, 廃棄物ガス変換システム解析プログラムの開発, 第13回廃棄物学会講演論文集, pp.799-801, 2002 社団法人日本エネルギー学会: バイオマスハンドブック, pp.17-18 (2002)
- 3) 三方信行, 橋本茂, 武内隆春, 西山秀雄: 廃プラスチック熱分解特性の研究, 新日鉄技報, vol.360, pp38-45 (1996)