

## 熱分解 - ガス改質による廃棄物・バイオマスからのエネルギー回収

廃棄物・有害物管理工学研究室 上田 孝司  
 指導教員 藤田 昌一、小松 俊哉、姫野 修司

## 1. はじめに

現在、我が国において大量生産、大量消費、大量廃棄により環境負荷が増大し大気、水、土壌等の様々な環境汚染が懸念されている。特に廃棄物処理の中間処理は焼却処理が定着しており、平成 15 年度の焼却処理の割合が 78.1 %で、その際に排出される焼却残渣は最終処分量の約 60.4 %に及び、最終処分場の逼迫問題を引き起こしている。そこで、我が国ではこれら廃棄物を資源とし有効利用するために、循環型社会形成推進法により 廃棄物の発生抑制 (Reduce)、使用済製品、部品等の適正な再利用 (Reuse)、循環資源の循環的な利用 (Material Recycle) および 熱回収 (Thermal Recycle) を行うように定めている。また我が国では、循環型社会の形成や地球温暖化防止などの観点から、平成 14 年 1 月に新エネ法の一部が改正され、バイオマスが初めて新エネルギーとして認知された。この理由として 再生可能である (Renewable)、貯蔵性・代替性がある (Storable and Substitutive)、莫大な賦存量を有する (Abundant) および カーボンニュートラル (Carbon neutral) という特徴から有効利用が検討され、現在では「バイオマス・ニッポン総合戦略」によりバイオマスの利活用促進の取り組みが本格的に推進されている。

このように環境問題に対する意識が高まり循環型社会の形成や地球温暖化防止、バイオマス・ニッポン総合戦略など各種リサイクル法の施行により「熱分解 - ガス改質技術」が注目される様になった。この技術は熱分解により生成した熱分解生成物(および、一部の熱分解ガス)の燃焼熱で灰分を溶融し、可燃成分を含む発生ガスは高温で改質・精製し、気体燃料としてエネルギー回収をするものである。本技術は、熱分解工程と溶融工程および改質工程に区分される。熱分解および、溶融工程はガス化溶融技術と類似しており熱分解炉内で 400 ~ 600 程度の還元雰囲気下で熱分解とガス化を行い、溶融工程ではチャーを約 1,200 の高温下で燃焼・溶融を行う。そして、改質工程では熱分解工程で発生した熱分解ガス(水素、炭化水素類、一酸化炭素等)を約 1400 の改質塔に導入し酸素および、水蒸気を改質剤として供給する。これにより燃料性の高い水素および一酸化炭素を生成する廃棄物処理とエネルギー回収を同時に行う処理システムである。

しかし、現在の社会経済活動の結果、廃棄物および、バイオマスは多組成かつ時系列、地域的に変動することから熱分解 - ガス改質方式の安定性・安全性が危惧されている。

そこで、本研究では、廃棄物およびバイオマスを用い、熱分解ガスを効率的に生成させ燃料性の高い改質ガスを得るための各熱分解条件(温度、時間、熱分解雰囲気)を検討することとした。

## 2. 実験試料

一般廃棄物の多組成とごみ質の変動を反映し、一般廃棄物の模擬としてごみ固形燃料(RDF)を用い、バイオマスとして、下水汚泥を用いた。RDF は、国内の RDF 化施設約 40

Table 1 A property of an experiment sample

	混合汚泥	消化汚泥	RDF-A	RDF-B
可燃分 (dry base%)	77.7	58.8	73.4	80.3
水分 (w%)	52.0	34.8	3.4	2.5
炭素 (dry base%)	41.2	28.4	71.0	97.2
灰分 (dry base%)	22.3	41.2	10.6	6.2
固定炭素 (dry base%)	9.8	9.8	12.6	11.0

ヶ所においてサンプリングされた RDF のうち、特異的な組成の RDF (プラスチック分の多い RDF と可燃分の多い RDF) を選定し、熱分解雰囲気の違いによる熱分解生成物の把握を行った。またバイオマスは比較的性状が安定している下水汚泥として消化汚泥と混合汚泥を用いた。Table.1 に実験に用いた RDF、下水汚泥の分析結果を示す。

### 3. 実験方法

#### 3.1 実験装置および実験手順

自作した熱分解実験装置を Fig.1 に示す。実験装置は 改質剤導入部、 熱分解ガス改質部および 熱分解ガス計測部で構成されている。初めに 改質剤導入部として窒素、酸素はボンベから導入しマスフローコントローラー(エステック社製 SEC-400、標示計器:エステック社製 PAC-D2)で制御を行った。水蒸気については窒素を用いたバブリング法で発生させる。水蒸気を発生させる水浴の温度を水浴用ヒータ(八光商事社製 水加熱用投げ込み型ヒータ)で設定温度にし、送水ポンプで水浴内の攪拌を行い、多量の水蒸気を発生させるためガス洗浄瓶を2連とした。また水蒸気の配管内での凝結を防ぐために配管をリボンヒーターとアルミホイルで覆い加熱・保温し配管内が100となるよう温度コントローラー(AS-ONE社製 TP-4)と電圧調節器(相互理化学硝子製作所社製 SCR スライダック)で設定を行った。次に 熱分解ガス改質部として

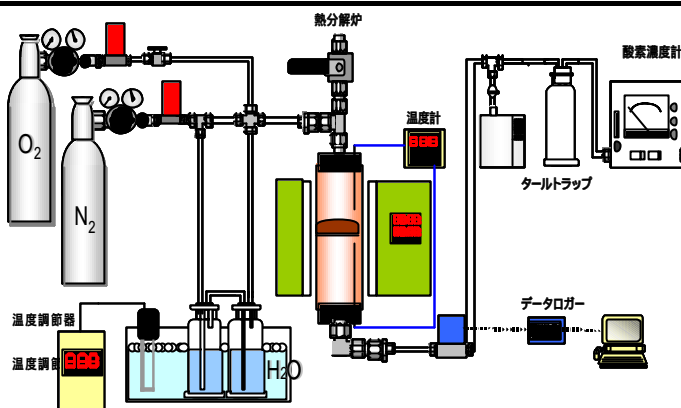


Fig 1 pyrolysis device

Table.2 pyrolysis condition

RDF、下水汚泥	10 g
熱分解温度	600
反応時間	30 min
窒素	1 L/min
酸素	0.1 ~ 0.3 L/min
水蒸気/炭素比	1/8 ~ 1.2
炉内圧力	101 Pa

、熱分解およびガス改質は縦型管状電気炉(光洋サーモシステム社製 1100 チューブ炉、型:55045 S/N:9306) 炉心管は石英ガラス管(44×40×700 mm、中央部:厚さ10 mmの有孔仕切りガラス(0.1 mm))を用いた。炉内温度はプログラムにより熱分解温度(400 ~ 1100)の制御が可能で、熱分解炉に供給するガス組成(窒素、酸素比)および改質剤(水蒸気、酸素)の制御が可能である。試料投入については熱分解炉上部のホッパーから投入を行った。計測部として、改質直後の熱分解ガスを測定するため、山武(気体用マスフローメータ CMS 0005)とデータロガー(Measurement Computing Corporation社製 PMD-1208 LS)を用い自動測定とした。また、助燃性である酸素が過剰供給された状態で部分燃焼が起こった場合には炉内圧力が上昇し石英管の破損に繋がる可能性があるため、熱分解炉から排出されるガス中に酸素が存在しないことを酸素濃度計(島津製作所 POT-101)にて常時監視を行い、部分燃焼反応による熱分解ガスの温度上昇が考えられるため、ガラス管の内部(上下中心部)に熱電対を設置し圧力上昇が生じた場合のガスの逃げ道としてリリース弁を設置した。

次に実験手順として、はじめにミキサーで微粉碎した RDF および下水汚泥を約 10 g を電子天秤で秤量する。次に配管および水浴の加温を行った後、窒素を 1L/min で流し所定の熱分解温度まで上昇させ、安定するまで 30 分保持する。そして、熱分解温度、配管、水浴の温度やリークの有無を確認した後、上部のホッパーから実験試料を速やかに投入し、その後、改質剤の投入を行い Table.2 に示した実験条件で熱分解させた。熱分解で発生した熱分解ガスは、ガスバック(ジーエルサイエンス社製 テドラ - バッグ:フッ化ビニルフィルム製、膜厚 50 μm、容量 100 ml)で 30 sec、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、20、30 分の計 16 回採取を行った。採取した熱分解ガスは水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エチレンおよびエタンを定量分析可能なステンレスカラム(2 mm×6 m、カラム充填剤:信和化工社製 SHINCARBON T、2 mm×6 m、カラム充填剤:信和化工社製 PORAPAK Q)の2種類を用い、高純度アルゴンをキャリアーガスに使用した TCD 型ガスク

ロマトグラフで分離、定量した。その後、熱分解 - ガス改質条件の違いによる熱分解生成物への影響について熱分解ガスおよび、汚泥あたりの低位発熱量、熱分解ガス量から把握を行った。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 窒素による熱分解

熱分解温度の影響把握を行うため、熱分解雰囲気を含む窒素のみとし熱分解を行った。結果を Fig.2 に示す。

熱分解ガスは、二酸化炭素が最も多く発生した。発生量の多い順番として、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタンとなった。二酸化炭素や一酸化炭素が熱分解ガスのおよそ大半を占めたことは、下水汚泥中に含まれている酸素割合に起因したと考えられる。エチレンやエタンなど  $C_mH_n$  類の発生について、熱分解温度の高温化に伴い増加していることがわかる。この原因として熱分解温度を 600 にしたことによって熱分解時に生成されるタール分等の比較的大きな分子が活発に  $C_mH_n$  類へと低分子化された可能性が考えられる<sup>1)</sup>。しかし、さらなる熱分解温度の上昇は  $C_mH_n$  類を水素やメタンなどの低発熱量のガスまで低分子化され<sup>2)</sup>熱分解ガスの発熱量の低下が考えられるため、熱分解温度を 600 とした。また Fig.47 より、水素の発生が他の熱分解ガスよりも遅れて発生していることがわかる。これは、(4-1) 式、(4-2) 式および (4-3) 式<sup>3)</sup>に示したように熱分解反応で発生した二酸化炭素および一酸化炭素を消費しながら水素が発生したと考えられる<sup>1)</sup>。また消化汚泥（混合汚泥を嫌気性発酵させた後の汚泥）の熱分解について、予備実験として混合汚泥（最初沈殿池で発生した生汚泥と、最終沈殿池で発生する余剰汚泥）の熱分解と比較を行ったところ、混合汚泥を用いた実験結果が熱分解ガスの濃度、累積熱分解ガス量が優位な結果となった。これは、混合汚泥が熱分解ガスとなる揮発分が多く含まれていることが起因したと考えられたため、混合汚泥を実験試料にすることとした。

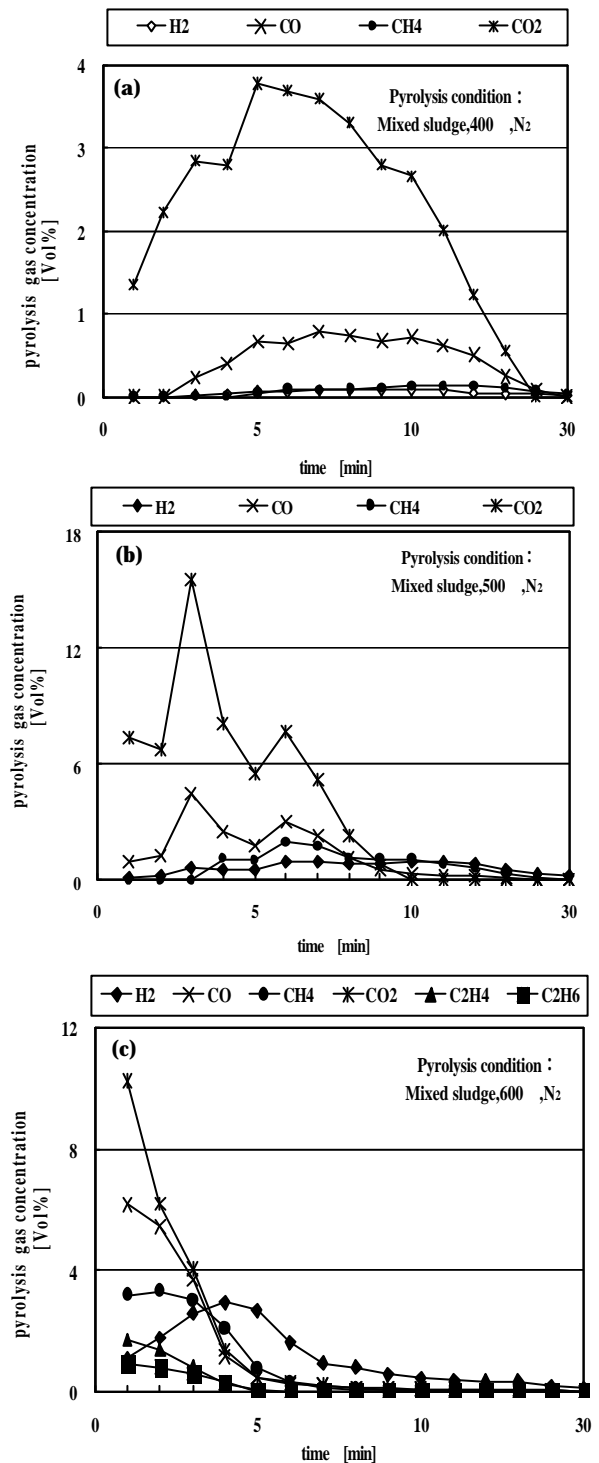
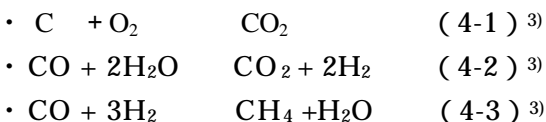


Fig.2 Density change of pyrolysis gas  
by difference of temperature  
(a) at 400 °C, (b) at 500 °C, (c) at 600 °C

## 4.2 酸素による改質

次に酸素の改質効果の検討を行った。本実験では理論値以上の酸素の供給を行うと燃焼反応が促進され制御が困難となる事が考えられるため、汚泥中の炭素量より理論値を算出し、酸素を 1/8 mol / g-sludge、1/6 mol / g-sludge、1/5 mol / g-sludge、1/4 mol / g-sludge、1/3 mol / g-sludge で約 5 分間供給し停止させた。また熱分解温度は、窒素のみの熱分解で最も優位な反応を確認できた 600 とした。酸素改質結果の一部を Fig.3 に示す。

酸素投入量を 1/5 mol / g-sludge、1/4 mol / g-sludge、1/3 mol / g-sludge と増加させると、可燃分の燃焼により二酸化炭素と一酸化炭素の生成が確認できた。また、窒素のみの熱分解 (Fig.2) と比較すると、酸素改質の方が大幅に二酸化炭素濃度が高く、また部分燃焼反応により短時間で熱分解反応が進行することが確認できた。これは、水素および炭化水素類のピークが約 3 分と早くなっていることからわかる。さらに部分燃焼が起ると熱分解ガスの温度が上昇し炉内の温度が約 100 程度 (600 で実験を行っているため酸素改質時は 720 程度) 上昇したため、それらの上昇が止まった時点で酸素の供給を停止し酸素改質を強制的に終了させた。酸素の投入を停止した直後では、全ての熱分解ガス濃度が大幅に減少したことから酸素改質反応が停止したことがわかる。

次に、酸素の投入量 1/8 mol / g-sludge ~ 1/3 mol / g-sludge において酸素改質がどの程度まで有効か検討を行った結果 (熱分解ガスの低位発熱量、ガス発生量は後述する) として、酸素投入量 1/8 mol / g-sludge では、部分燃焼反応が十分に起こらず熱分解ガスの発生量が約 90 ml / g と低く、窒素のみの熱分解と同等程度の結果となった。また 1/3 mol / g-sludge では、酸素の過剰投入量により熱分解炉内の反応が熱分解反応よりも部分燃焼反応の方が支配的になったため無機ガス類が多く発生し、二酸化炭素が酸素改質の実験系で最も高く約 250 ml / g も発生している。熱分解ガスの発熱量からみると、熱分解ガスの大半を二酸化炭素が占めたことから発熱量が低下し部分燃焼反応が支配的になったことを確認することができた。

以上のことから、酸素改質では熱分解反応と部分燃焼反応の間にトレードオフの関係が推測された。また、酸素投入量 1/5 mol / g-sludge ~ 1/4 mol / g-sludge が効率的な反応ができると示唆された。

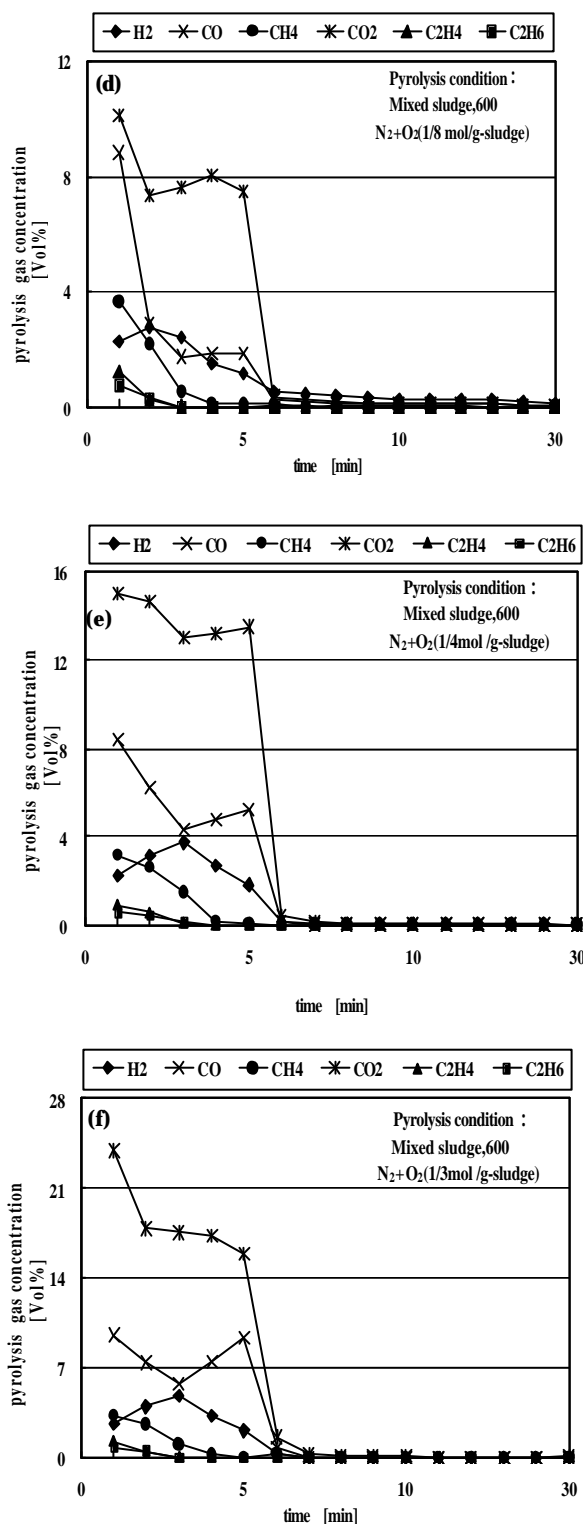


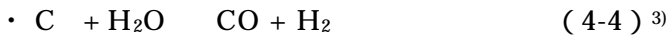
Fig.3 Density change of thermolysis gas by oxygen cracking

(d) O<sub>2</sub>/C:1/8 mol, (e) O<sub>2</sub>/C:1/4 mol, (f) O<sub>2</sub>/C:1/3 mol

### 4.3 酸素と水蒸気による改質

次に、水蒸気と酸素を投入した改質実験結果の一部を Fig.8 ~ 10 に示す。熱分解条件は熱分解温度 600、酸素投入量 1/4 mol / g-sludge、そして水蒸気の投入量を 1/5 mol / g-sludge、1/2 mol / g-sludge、1 mol / g-sludge と投入し改質効果の比較を行った。熱分解ガスの挙動としては、二酸化炭素が酸素改質と同様の傾向をしているが水素および一酸化炭素は、酸素の投入終了時まで発生することが確認された。

水蒸気の投入により水性ガス化反応(4-4)が促進され、水素および一酸化炭素の発生が酸素の投入停止まで継続していることがわかる。また、熱分解反応中に発生するタール分の発生を抑制することがわかっている<sup>3)</sup>。タール分は実験装置内の配管内に溜まり全量回収が困難であり詳細なタールの量は把握できていないが目視によりタールの発生が抑制(4-5)されていることは確認した。窒素と水蒸気の水蒸気改質では優位な水性ガス化反応が起こらなかったが、酸素と同時に投入したことにより炉内の熱分解温度が上昇し水性ガス化反応に必要な熱エネルギーを受け取ることができたため水蒸気の投入効果が現れたと推察できた。そして、窒素のみの熱分解、窒素と酸素の熱分解と比較すると、熱分解ガスの二酸化炭素、水素、一酸化炭素の発生量が増加し改質反応がより促進されていることが確認できた。また、その熱分解速度も酸素改質よりさらに速く、熱分解ガスの発生量も多く発生することがわかった。水蒸気の投入量の差による改質効果は酸素による改質ほどおおきく現れなく、熱分解ガス改質反応は酸素による改質効果が大きく寄与することが確認された。



### 4.4 熱分解 - ガス改質条件の違いによる熱分解生成への影響

Fig.4 に下水污泥(混合污泥)と RDF の熱分解条件の違いによる熱分解生成物割合の結果を示す。熱分解温度の上昇と共に熱分解反応が活発になり熱分解ガスの発生量の増加が確認された。また、熱分解ガスは二酸化炭素が最も多く、順に一酸化炭素、水素、メタン、エチレン、エタンとなった。改質効果としては、酸素の投入により、熱分解ガスの発生量が全体的に向上した。酸素投入量 1 / 3 mol / g -sludge では二酸化炭素の発生が最も多く、熱分解反応よりも部分燃焼反応が促進されたため、燃料ガスの高い熱分解ガスの回収が不利となった。しかし、水蒸気を投入することにより水性ガス化

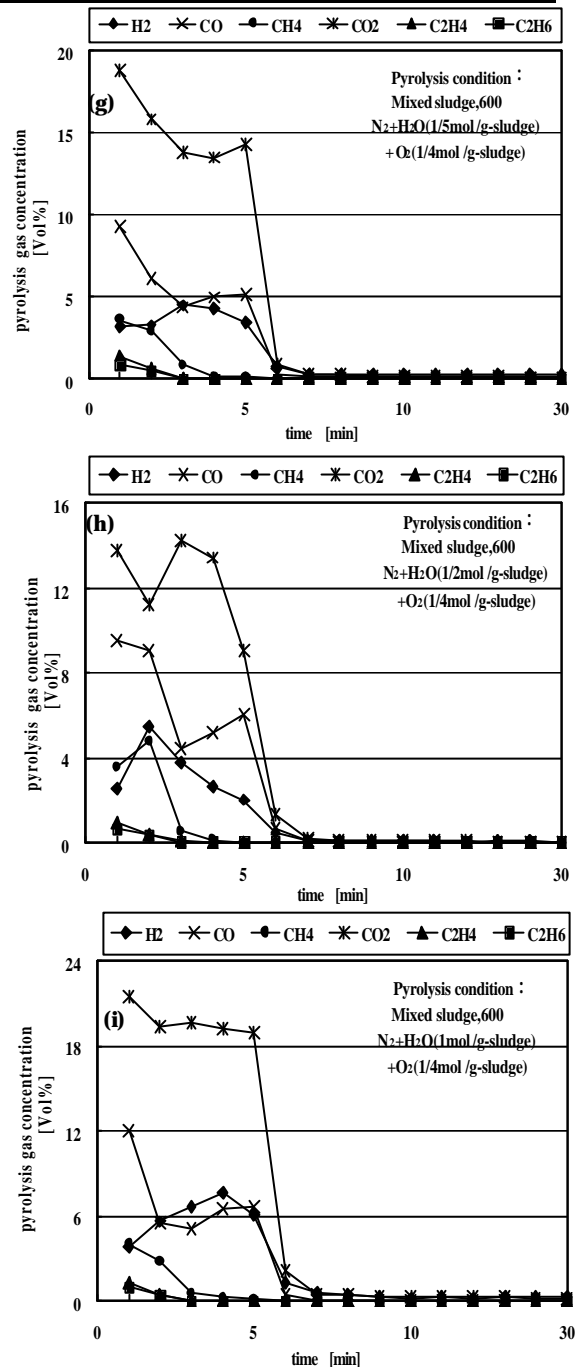


Fig.3 Density change of thermolysis gas by cracking of oxygen and steam

(g)  $\text{O}_2/\text{C}:1/4 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:1/5 \text{ mol}$ , (h)  $\text{O}_2/\text{C}:1/4 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:1/2 \text{ mol}$ , (i)  $\text{O}_2/\text{C}:1/4 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}:1 \text{ mol}$

反応が起こったため、二酸化炭素の発生を抑制し、 $H_2$ およびCOの発生が有利となり、燃料性の高い熱分解ガスの回収が可能となった。

このことから、水蒸気の投入より酸素の投入の方が効率的な改質効果を得ることを確認した。

本実験では熱分解温度 600、水蒸気投入量 1 / 2 mol / g-sludge、酸素投入量 1 / 4 mol / g-sludge において、最も燃料性の高いガスを回収することができた。次に、プラスチック分が多く含有されている RDF-A ではタールの発生により、炭化水素類の発生は確認されたが下水汚泥程度の熱分解ガスの発生にはいたらなかった。これは、もともとの発熱量の差もしくは、熱分解時間が短かったことが推測される。

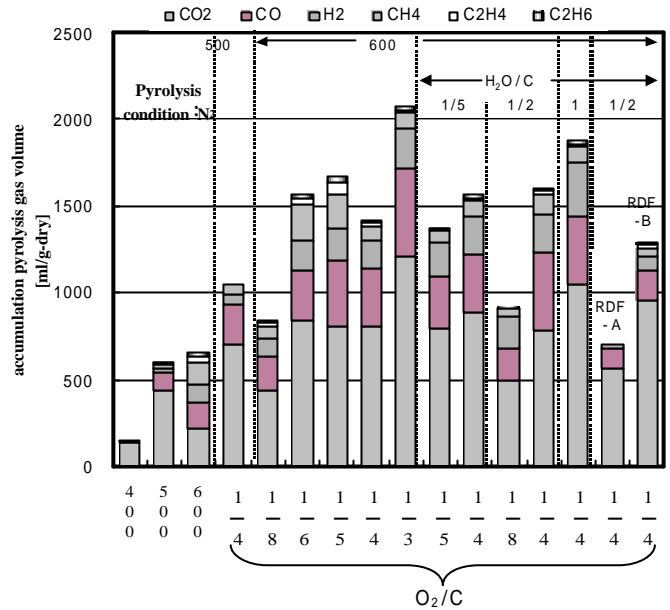


Fig.4 Influences of pyrolysis condition on pyrolyzate

#### 4.5 低位発熱量

Fig.5 に熱分解ガス改質反応で得られた汚泥当たりの低位発熱量、および熱分解ガスの低位発熱量を示す。ここでの低位発熱量は酸素の供給時間を考慮して5分間の熱分解反応で得られた熱分解ガスの低位発熱量とした。単位汚泥当たりの低位発熱量は 70 kcal / kg から 520 kcal / kg、熱分解ガスの低位発熱量は 530 kcal / Nm<sup>3</sup> ~ 2200 kcal / Nm<sup>3</sup> であった。熱分解温度 600、水蒸気投入量 1 / 2 mol / g-sludge、酸素投入量 1 / 4 mol / g-sludge において、最も高いエネルギーが回収可能なことが確認された。

以上より改質剤の投入は汚泥および、熱分解ガスの低位発熱量を増加させることから水蒸気および酸素の供給量の最適化を図ることで、より高カロリーな熱分解ガスを得られることが示唆された。

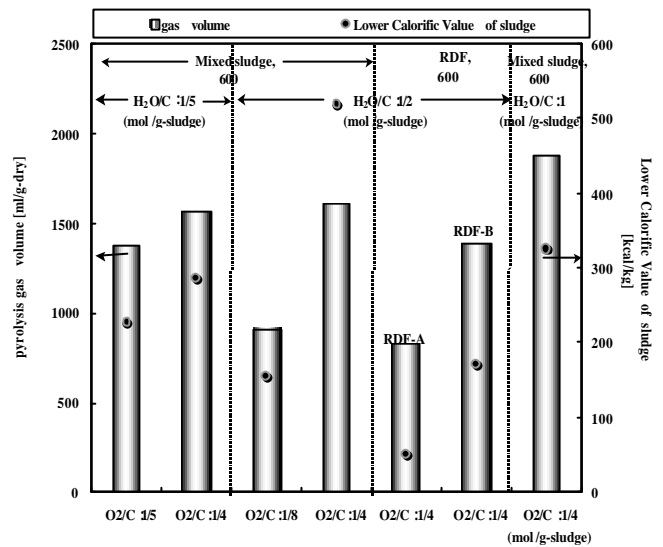


Fig.5 Amount of pyrolysis gas and Lower calorific value of sludge and RDF

#### 5. まとめ

- 1) 熱分解温度の上昇にともない熱分解生成物は増加し、熱分解ガスの割合は  $CO_2 > CO > CH_4 > H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$  となる。
- 2) 改質剤の投入効果は窒素のみと比較して、水蒸気+酸素改質において熱分解ガスの発生量、汚泥当たりの低位発熱量はともに約 2 倍となり、効率的なエネルギー回収を確認した。
- 3) 熱分解温度約 600[ ], 水蒸気投入量 : [1 / 2 mol / g-sludge]、酸素投入量 : 1 / 4 [ mol / g-sludge] において回収エネルギーが最も高く、効率的であることを確認した。

参考文献 1) 呉 畏、吉川 邦夫ら：固体廃棄物の低温熱分解ガス化に関する研究日本機械学会論文集 (B 編) 69 巻、628 号 論文 No.02-1047 pp.1527-1534  
 2) 日本ガイシエンジニアリング技報 No2 pp.14-16 2001.2  
 3) 日本エネルギー学会ガス化委員会編 石炭のガス化と高効率発電 IPC 1993