

# 都市固形有機性産業廃棄物の高速炭化処理とその生成ガスの解析

## High-rate carbonizing process and gaseous analysis for urban organic solid wastes

王 青躍<sup>1\*</sup>、アパルパタル<sup>1</sup>、野崎 友義<sup>2</sup>  
Qingyue Wang<sup>1</sup>, Pataru APARU<sup>1</sup>, Tomoyoshi Nozaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 埼玉大学大学院 理工学研究科  
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

<sup>2</sup> エスシーエス株式会社  
SCS Co., Ltd

### Abstract

This study is focused on carbonization of urban organic solid wastes such as thinned wood waste, construction wood waste, chicken litter and cow litter generated combustible gases used for recovery energy, to investigate the proper conditions such as carbonization temperature under the differently high rates and the possibility of solid fuel utilization. Therefore, using the thermogravimetry with a differential thermal analyzer (TG-DTA), the detail experiments on the effects of the produced carbide (char) under CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> atmosphere during different temperatures were performed at the different heating rates (10°Cmin<sup>-1</sup>, 90°Cmin<sup>-1</sup>). It was found that these conditions may change the reactivity of produced carbide and their calorific values. The reactivity assessment such as ignition temperature, surface areas and calorific value of the carbide were also carried out together with the combustion experiments.

**Key Words:** Solid organic waste, Pyrolysis, High-rate carbonizing process, Reuse system.

### 1. 目的

多岐にわたる産業活動に伴い大量の産業廃棄物が排出されている。大量に排出されている産業廃棄物の処理や、最終処分場の残余容量の逼迫が問題となっているため、廃棄物の減量化が重要な位置づけとなっている。産業廃棄物の中で大量に排出されている廃木材、畜産廃棄物など有機性廃棄物の減量化効果が比較的顕著であり、減量化させることによって最終処分量を減らし、処分場延命化するが重要である。また有機性廃棄物として大量に排出されている廃木材等の林業・建設廃棄物、家畜糞尿等の畜産廃棄物は各地域で分散して排出されるため、腐敗などによるメタン、アンモニアの放出による悪臭・公衆衛生、安全性問題を引き起こしたり、溶出物質によって地下水汚染を引き起こしたりする可能性があるため、無害化・安定化処理が必要になっている<sup>1)</sup>。

その中、固形有機性産業廃棄物の広い地域に分散し、発生拠点あたりの総量がすくない、また単位重量当たりのエネルギー密度が低いいため、資源活用しづらく、中間処理として実施されている方法は焼却処理である。産業廃棄物を焼却処理する時に大量の温暖化ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) が放出してしまう。また焼却が資源エネルギーの浪費と考えられ

るため、焼却に頼らない循環型社会の形成は急務とされ、焼却処理に代わる小規模処理あるいは利用技術の普及が求められている。

固形有機性産業廃棄物を資源循環の形成に向け、廃棄物中の炭素の有効利用の観点から炭化システムの導入が各地で進められている。炭化処理とは、廃棄物を無酸素、または低酸素条件下で加熱して有機物を熱分解することで無害化、減量化する技術であり、ダイオキシン類の生成抑制が可能である。また、炭化処理は分解されやすい有機炭素分を比較的安定な固定炭素に変換可能なため CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の排出抑制効果を有し、安定化した炭素分は利用価値の高い素材利用<sup>2)</sup>、エネルギー利用<sup>3,4)</sup>への期待から、焼却処理の代替技術として注目されている。しかし、既存の炭化処理は外熱式であり、約 20°C min<sup>-1</sup> 以下の低速昇温で時間をかけて行われており、処理量が少ないため、大量処理に対応できなく、また外部から熱エネルギーが必要になるため普及されていない現状である。

本研究では、固形有機性産業廃棄物の高効率資源化を目指し、炭化から得られた炭化生成物の有効利用システムを構築することを目的とした。そのため廃棄物の炭化処理時に排出された可燃性有機物等を燃焼させて得た排気ガス・排熱を再利用することを想定して、CO<sub>2</sub> ガス雰囲気において、内熱式かつ高速連続炭化処理プロセスを構築する可能性について検討した。また異なる雰囲気の炭化生成物の燃料利用化に与える影響を調査した。

\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5

電話 : 048-858-3733 FAX : 048-858-9542

Corresponding author email : seiyo@mail.saitama-u.ac.jp

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の準備

試料として間伐廃木材、建設廃木材、鶏糞、牛糞らを選択した。

#### 2.1.1 工業分析と元素分析試料の準備

建設廃木材、間伐廃木材、鶏糞、牛糞等を粉砕機と篩い振盪機を用いて粉砕・画分して、粒径を 0.25 mm 以下にして、実験室の室温雰囲気に一時間曝露させ、気乾試料として調製した。気乾試料に対して工業分析（灰分、水分、揮発分、固定炭素）及び元素分析（炭素、水素、窒素、酸素）を行った。試料の工業分析及び元素分析結果は Table 1 に示す。

Table 1. Feedstock analyses [wt. %]

|                    | Sample   | Thinned wood | Construction wood | Chicken litter | Cow litter |
|--------------------|----------|--------------|-------------------|----------------|------------|
| Proximate analysis | Moisture | 7.5          | 8.1               | 10.1           | 12.1       |
|                    | VM*      | 76.6         | 70.9              | 63.1           | 55.2       |
|                    | Ash      | 0.2          | 1.8               | 12.6           | 17.1       |
|                    | FC**     | 15.7         | 19.2              | 14.2           | 15.6       |
| Ultimate analysis  | H        | 5.4          | 5.9               | 6.7            | 7.5        |
|                    | C        | 46.7         | 45.7              | 49.4           | 39.2       |
|                    | N        | 0.3          | 2.2               | 7.1            | 6.8        |
|                    | O        | 47.6         | 46.2              | 36.8           | 46.5       |

VM\* : volatile matter (揮発分)

FC \*\*: fixed carbon (固定炭素)

#### 2.1.2 炭化試料の準備

試料として間伐廃木材、建設廃木材、鶏糞及び牛糞を用いた。炭化実験における、粒子内物質移動律速を回避して、反応速度を観測するため、試料を粉砕機とふるい振とう機を用いて 0.25~1.00 mm に画分して炭化実験の試料とした。炭化熱分解調査を行う試料に対して 80 °C の定温で 12 時間乾燥し、水分を除去した後、炭化実験の試料とした。

## 2.2 炭化実験

間伐廃木材を試料として、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 雰囲気、10 °C min<sup>-1</sup> と 90 °C min<sup>-1</sup> の昇温速度で 700 °C まで炭化実験が行った。炭化実験から得た炭化物をクリーンエア雰囲気、5 °C min<sup>-1</sup> の昇温速度で 600 °C まで燃焼実験が行って、それぞれ条件で得た炭化物の着火温度を調査した。燃焼実験示差熱曲線 (DTA) の吸熱ピークを着火温度とした。

また炭化生成ガスを評価するために、回分式の固定床反応装置を用いて、Ar 雰囲気、10 °C/min の昇温速度で室温から 900 °C まで加熱して行った。そして、炭化に発生したガスは、8 分間隔で熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ GC-TCD 及び水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ GC-FID により定量した。

## 3. 実験結果

### 3.1 雰囲気熱分解挙動への影響

炭化熱分解挙動調査は間伐廃木材、建設廃木材、

鶏糞及び牛糞等を試料として行った。建設廃木材試料の CO<sub>2</sub> 雰囲気における熱分解挙動結果は Fig. 1 に、N<sub>2</sub> 雰囲気における熱分解挙動結果は Fig. 2 に示す。これらの結果より 800 °C までの温度範囲内に、木材系廃棄物は 300~500 °C に主分解域を持つことをわかる。この温度域での廃木材の熱分解は、主成分であるヘミセルロース、セルロース及びリグニン中の C-O、C-H など結合等が切れ、生じたラジカル種によって更なる分解が進行したことに起因する<sup>2)</sup>と考えられる。一方、家畜糞系廃棄物は、その主成分は非常に複雑であるが、比較的結合エネルギーの低い C-O、C-H、C-N 結合が分解され、減量化されたと考えられる<sup>3)</sup>。また、昇温速度の増加に伴って各試料の主分解域が高温側にシフトした。これは、試料の熱伝導率が比較的小さいため試料内部よりも表面温度が高くなるという温度勾配が生じ、試料内部が熱分解に必要な温に達したときには外部の温度はより高くなる結果となり、昇温速度が大きいほどこの温度勾配が大きく、高温側にシフトした<sup>4)</sup>と考えられ、炭化物の収率が高くなることを分かった。

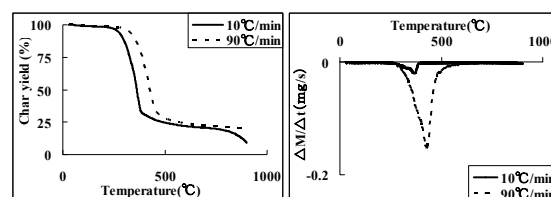


Fig.1. Yield chars of struction wood under CO<sub>2</sub> atmosphere

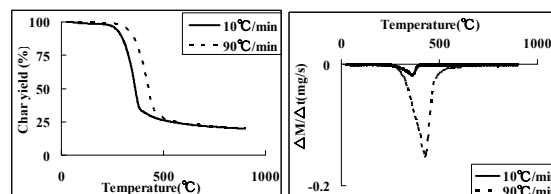


Fig.2. Yield chars of struction wood under N<sub>2</sub> atmosphere

800 °C 以上の各試料において、不活性の N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で高温区における熱分解は、温度が高くなることによって、炭化物の構造内のより弱い結合の切断が行って、水素および酸素の含有量が減少し、炭化度が高くなって炭素リッチな炭化物が生成する。しかし、CO<sub>2</sub> 雰囲気によって緩速熱分解 (10 °C min<sup>-1</sup>) において、炭化物の収率が低くなったことがわかった。CO<sub>2</sub> がガス化剤となり、温度が高くなった時に炭化物とのガス化反応 (CO<sub>2</sub> + C = 2CO) が進行されるため、800 °C 以上における炭化物のガス化の原因となる。さらに、高速昇温炭化においては、反応時間が少ないため、ガス化反応の影響はあまり受けなく、炭化物の高収率につながった。

### 3.2 炭化生成ガスの解析・評価

バイオマスの主な成分であるセルロースなどに含まれる結合エネルギーの小さい結合が切れ、生成したガスに起因すると考えられる。Fig. 4には1.0 g 建設廃木材を炭化した時の炭化生成ガスのモル量を示す。これらより、試料を炭化するとき、大量の可燃性ガスが生成し、生成総合ガスの80%以上は可燃性ガスである。これらのガスを燃焼することによって、炭化際必要となる一部分の熱エネルギーを提供することが考えられる。

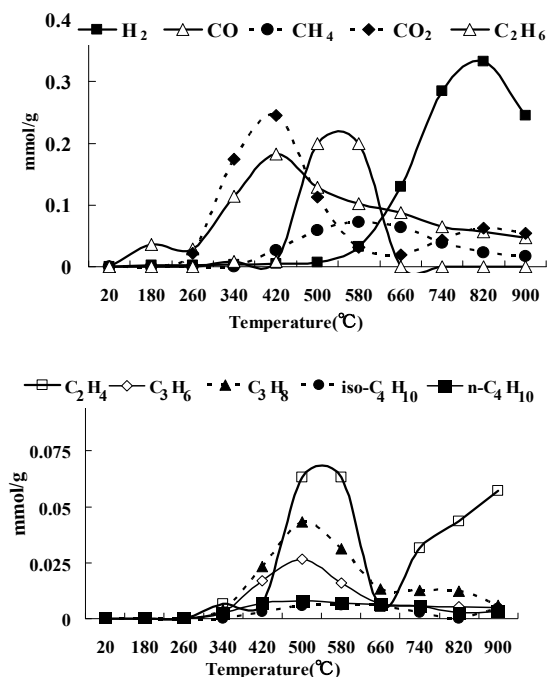


Fig.4. The carbonization gases molar quantity of 1g construction wood sample (mol/g (sample) )

### 3.3 雰囲気ガスの炭化物着火温度への影響

3.1節の熱分解挙動結果より、CO<sub>2</sub>雰囲気における各試料は800°Cからガス化の影響を受け、炭化物収率及び炭素質分率が低くなるため、最終炭化温度700°Cまで炭化して作製した炭化物のみに対して、燃やす易さを表す着火温度調査を行った。その結果をTable 2に示す。これより、木材系廃棄物の炭化物において、昇温速度の増加に伴う着火温度がわずかに低くなった(燃焼反応性の増加)ことを見られた。低速昇温では長時間処理のため、炭化物収率が低くなって、高速昇温より炭素構造が発達・秩序化し、炭化物構造がより不活性化した<sup>5)</sup>と考えられる。また家畜糞系廃棄物の炭化物において、昇温速度の影響を受けなかった理由として、家畜糞系廃棄物は木材系廃棄物より多量の灰分を含んでおり (Table 1)、最終温度700°Cでの炭化処理後は単位重量当りの灰分割合が増加したため (40 wt.%程度)、炭化物の燃焼性が炭素構造の影響を受けにくくなったことが考えられる。

Table 2 Effect of carbonization conditions and CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> atmosphere on char (700°C)

| Sample            | Flowin g Gas    | Heating rate (°C min <sup>-1</sup> ) | Char yield (wt %) | Ignition temperature (°C) |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Thinned wood      | CO <sub>2</sub> | 90                                   | 22.5              | 440                       |
|                   |                 | 10                                   | 21.2              | 454                       |
|                   | N <sub>2</sub>  | 90                                   | 21.8              | 445                       |
|                   |                 | 10                                   | 20.8              | 460                       |
| Construction wood | CO <sub>2</sub> | 90                                   | 21.5              | 435                       |
|                   |                 | 10                                   | 21.2              | 450                       |
|                   | N <sub>2</sub>  | 90                                   | 21.8              | 458                       |
|                   |                 | 10                                   | 22.4              | 464                       |
| Chicken litter    | CO <sub>2</sub> | 90                                   | 31.9              | 433                       |
|                   |                 | 10                                   | 32.1              | 445                       |
|                   | N <sub>2</sub>  | 90                                   | 32.1              | 445                       |
|                   |                 | 10                                   | 31.6              | 443                       |
| Cow litter        | CO <sub>2</sub> | 90                                   | 37.4              | 392                       |
|                   |                 | 10                                   | 36.8              | 395                       |
|                   | N <sub>2</sub>  | 90                                   | 37.3              | 395                       |
|                   |                 | 10                                   | 35.2              | 398                       |

### 4. まとめ

CO<sub>2</sub>雰囲気がバイオマス系有機性産業廃棄物の炭化熱分解挙動に与えるガス化影響は約800°Cから始めることをわかった。廃棄物を700°Cまで炭化処理して得た炭化物の中に高速昇温 (90°C min<sup>-1</sup>) による炭化処理から、低速昇温より燃焼反応性が高い炭化物が得られることを確認でき、燃料利用に有利であることが示唆された。また家畜糞系廃棄物においても700°Cまで、雰囲気ガスの影響もなかった。このことより、700°C程度の温度と酸素濃度を制御すれば、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気での内熱式かつ高速連続炭化プロセスを構築する可能性<sup>6)</sup>があると考えられ、その処理速度の向上に伴い、かつ排気ガス・排熱を再利用することができ、大量の有機性産業廃棄物の中間処理に対応できると考えられる。

### 5. 参考文献

- [1] Wang Q et al., Study on char-biomass briquette of pyrolyzed materials from industrial organic wastes, *Proceedings of Renewable Energy 2006 International Conference and Exhibition*, pp.1135-1140 (2006).
- [2] S. H. Beis et al., Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, **26**, 21-32 (2002).
- [3] N. Whitely et al., Multi-utilization of Chicken Litter as a Biomass Source. Part II., *Pyrolysis Energy & Fuels*, **20**, 2666-2671 (2006).
- [4] X. Zhang et al., Study on biomass pyrolysis kinetics, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **128**, 493-496 (2006).
- [5] L. Lu et al., Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity, *Fuel*, **81**, 1215-1225 (2002).
- [6] 王青躍, アパル パタルほか4名, 木質系廃棄バイオマスにおける高速内熱式炭化処理プロセスに関する基礎研究, 第19回廃棄物学会研究発表会, 京都, 524-526 (2008).