廃棄物ガス化改質システムによるエネルギーリサイクル

今井 潔*, 中島 良*, 伊部英紀**, 中込秀樹**

* (株)東芝 電力・社会システム技術開発センター (〒230-0034 神奈川県横浜市鶴見区寛政町 20-1)

** (株)東芝 電力・社会システム社 (〒105-8001 東京都港区芝浦 1-1-1)

Energy Recycling by the Pyrolysis Gasification Waste Treatment System

Kiyoshi IMAI*, Ryo NAKAJIMA*, Hidetoshi IBE** and Hideki NAKAGOME**

*Power and Industrial Systems Research and Development Center, TOSHIBA Co. (20-1, Kansei-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 230-0034)

**Industrial and Power Systems & Service Company, TOSHIBA Co. (1-1-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8001)

Key Words : Pyrolysis Gasification, Gas Cracking, Waste Treatment, Energy Recycling

1. まえがき

21世紀のエネルギー戦略上、新エネルギー技術の開発・普及が急務であることは論を待たない。こうした認識の下、太陽光発電、風力発電、バイオマス発電などと並び新エネルギーの一翼を担う廃棄物発電の導入促進は、未利用エネルギーの有効利用の観点から二酸化炭素の排出量の削減に寄与するものとして期待されている。ところが、全国に約1800施設を有する廃棄物焼却施設のうち、余熱利用により発電を実施している施設は処理量200t/d以上の大型施設に限られている。これは、廃棄物発電を実施する大多数の施設で発電機を駆動する原動機に利用している蒸気タービンは、小容量機ほど熱効率が低下する特性を有しているためである¹⁾。したがって、廃棄物発電の更なる導入促進に当たっては、比較的小規模な処理施設に適用する、新たな発電システムを開発する必要がある。

廃棄物ガス化改質システムあるいはガス変換システムは、廃棄物を有用な可燃性ガス(以下、クリーンガスという)に変換し、ガスエンジン発電機や燃料電池などの燃料として利用

することを特徴とするリサイクルシステムであり、処理規模が小さくても比較的高い発電効率が得られる特性がある。

本稿では、廃棄物ガス化改質システムによるエネルギーリサイクルの原理と、さらなるリサイクル率向上を目指した開発状況について紹介する。

2. 廃棄物ガス化改質システムの概要とエネルギーリサイクル

廃棄物ガス化改質システムは、廃棄物中の有機化合物を中心とする可燃成分を熱分解ガス化し、さらにそのガスを改質することによって可燃性燃料ガスを得る廃棄物処理システムである。本システムのプロセスフローの一例²⁾を図1に示す。図示したフローの処理プロセスは以下の通りである。廃棄物は前処理設備にて粗破碎され磁選機で鉄類が取り除かれた後、必要に応じ乾燥機にて水分が調整される。これら一連の前処理後、熱分解炉(500~550℃)で低酸素雰囲気にて、熱分解ガスと未燃固体炭素分・灰分・鉄類・非鉄金属・がれきなどの混合物である熱分解残さに分解される。熱分解ガスはガス改質器(1100℃)で低分子量の可燃性ガスに改質され、冷却ボイ

図1 廃棄物熱分解ガス化改質システムのフロー例

ラで急冷される。その後、バグフィルターによる除塵とガス洗浄装置による洗浄を経て、CO、H₂などを主成分とするクリーンガスとなる。また、ガス洗浄装置で捕捉された不純物は、水処理設備で中和され、濃縮塩水として排出される。一方、熱分解残さは分離装置で鉄類や非鉄金属、がれきなどが除かれ、未燃固体炭素分と灰分を主体とする粉体(以後、熱分解チャーと呼ぶ)となり、バグフィルターで補足した改質ガスダストとともに溶融炉に投入される。溶融炉(1400℃)では、熱分解チャーならびに改質ガスダストに含まれる炭素が、酸素と反応しCOとCO₂にガス化する。同時に、熱分解チャー中の灰分はガス化の反応熱により溶融し、水冷され水砕スラグとして回収・再資源化される。溶融ガスは冷却器により急冷され、改質ガスと合流しクリーンガスとなる。生成されたクリーンガスは、熱分解炉の加熱用バーナおよびガスエンジンの燃料として利用される。

廃棄物ガス化改質システムの特徴は、熱分解ガスの改質による燃料ガスの生成である。このガス改質反応では熱分解ガスの一種の燃焼が生じているため、本システムも広義の燃焼技術である。そこで、本システムによるエネルギーリサイクルの原理と特徴を、燃焼の際の空気比に着目して整理する。一般に廃棄物処理装置では、800～1500℃の高温で焼却や溶融処理を行っている。理論空気比における断熱火炎温度はそれよりも高いので、図2に模式的に示すように、焼却処理に適

する空気比は空気不足燃焼と空気過剰燃焼の2条件が存在する。従来の焼却炉やガス化溶融システムなど、ごみ中の可燃物を完全に燃焼するシステムでは空気過剰燃焼条件を選択しているのに対し、ガス化改質システムのガス改質工程では、空気比0.3～0.4の空気不足燃焼条件を選択していることが特徴である。

図3は、可燃物の燃焼の際に生成する燃焼ガスの特性を、図2と同様に空気比で整理した模式図である。空気過剰燃焼条件では、可燃物の発熱量、すなわち酸化物基準の生成エンタルピー変化はすべて熱エネルギーに変換され、たとえば燃焼ガスから蒸気へ熱交換された後発電などに利用される。一方、本システムが用いる空気不足燃焼条件では、可燃物の発熱量は一部が熱エネルギーに変換されるにとどまり、残りはガス中の可燃性成分(H₂、COなど)の発熱量として残存する。つまり本システムでは、ごみが有する発熱量を、ガス改質器とガス化溶融炉で必要な量に限りて熱エネルギーに変換し、残りはクリーンガスの発熱量のままで回収することを基本としている。

ガス改質工程では、熱分解ガスを低空気比(空気不足)燃焼させているが、この反応を空気不足燃焼ではなく、ガス改質と称しているのは以下の理由による。たとえば、熱分解ガスの成分としてCH₄を考え、空気比0.4で空気不足燃焼させる場合、以下に示す2つの典型的な反応が考えられる。第一は、いわば完全部分燃焼と言い得るもので、式(1)に示すようにCH₄の4割は完全燃焼するが、他は未反応CH₄として残留する反応である。

しかしながら、式(1)は一見してわかるように平衡組成から著しく偏倚した極端な例である。第二は、平衡燃焼である。式(1)に示す燃焼反応に加え、たとえば式(2)～(4)に示すような各種の吸熱反応も生じ、断熱火炎温度の低下とH₂、COなど可燃成分の生成が生じつつ平衡に達する反応である。

表1は、500℃に予熱したCH₄を空気比0.4で空気不足燃焼させる条件で、(1)式に示す完全部分燃焼反応のみが生じた場合と平衡が達成された場合それぞれの、到達温度、生成ガ

図2 可燃物の燃焼における火炎温度、燃焼ガス量と空気比の関係(模式図)

図3 可燃物の燃焼の際に生成する燃焼ガスの特性と空気比の関係(模式図)

表1 空気比0.4燃焼の生成ガスの例

	部分燃焼	平衡燃焼
到達温度(℃)	1176	1119
生成ガスの組成 (mol%)	CH ₄	12.5
	CO	0
	CO ₂	8.32
	H ₂	0
	H ₂ O	16.6
生成ガス LHV (kJ/m³ _N)	N ₂	62.6
		50.1
冷ガス効率(%)	4470	4580
	60	76.8

スの組成と低位発熱量、冷ガス効率を求めたものである。なお平衡計算については、化学平衡計算用ソフトウェア CHEMSAGE™ を用いた。ここで冷ガス効率とは、常温における反応系の全低位発熱量に対する生成系の全低位発熱量の比として定義した。表より明らかに、平衡が達成されると各種吸熱反応の結果到達温度が低下する一方、生成ガス中の可燃成分が増加し、冷ガス効率は向上している。すなわち反応装置の設計に際し、反応温度で平衡に近づけるとともに、ほぼ平衡に達した高温の生成ガス組成を変化させることなく常用温度に冷却できる機能を与えることができれば、反応熱の一部を生成ガスの発熱量に変換し効率向上を達成することが可能となる。このように、生成ガスの可燃成分の収率を向上させる目的で、より平衡に近い低空気比燃焼と、ほぼ平衡に達したガスの急冷を実現するプロセスであるため、ガス改質反応と称している。

ガス改質反応における冷ガス効率を向上させるためには、空気比を下げることで有効である。しかしながら、空気比を低下させすぎるとガス化剤不足となり固体炭素の生成量が増す問題が生じ、また温度低下を補償するため滞留時間を長時間とせざるを得なくなる。一方、空気比を高くし過ぎると冷ガス効率が低下するとともに、断熱火炎温度が上昇するため炉体材料に高価な高耐熱性材料が必要となる。このことから、ガス化改質反応の工学的最適温度として 1000℃前後が選定されている。また、この反応温度と生成ガス組成の凍結を目的とした急冷操作は、ダイオキシン類の分解と再合成防止にも有用な条件である。

3. 商用プラントにおけるエネルギーリサイクルの現状

次に、熱分解ガス化改質システム商用プラントにおけるエネルギーリサイクルの現状^{3)~4)}を紹介する。本プラントは、使用済み自動車のシュレッターダスト (ASR: Automobile Shredder Residue) を主たる処理対象とする、処理量一日 60 トンの産業廃棄物中間処理施設である。なお、本プラントは熱分解炉で生成する熱分解チャーと改質ガス中ダストを、固体燃料あるいは電炉の加炭剤などとしてリサイクルする方式のため熔融炉は設置していない。表 2 に処理物である ASR の代表組成、表 3 には生成クリーンガスの組成と低位発熱量

表 2 ASR の代表組成

項 目	値
工業分析 (mass%)	水分 5.0
	灰 分 24.6
	揮 発 分 58.8
	固定炭素 11.6
化学組成 (mass%)	C 44.4
	H 6.4
	N 0.16
	O 16.98
	S 0.13
	Cl 2.41
低位発熱量 (kJ/kg)	19600

の代表例を示す。低位発熱量 19600 kJ/kg の ASR を処理した結果、低位発熱量約 5500 kJ/m³_N の燃料ガスが約 3300 m³_N/h (乾き) 生成している。表 4 は、このように ASR 処理の結果生成したクリーンガスを、燃料として利用した後の排ガス分析結果である。廃棄物由来の燃料ガスを使用したにも係わらず燃焼排ガスは清浄であり、ダイオキシン類の排出量も極めて低いレベルに抑制されている。本プラントでは、生成したクリーンガスをガスエンジン発電システムの燃料として利用している。この発電効率は約 32% に達し、都市ガス用ガスエンジン発電機の発電効率に匹敵するものであることが確認されている。

4. リサイクル効率向上の試みと耐熱材料への期待

このような廃棄物ガス化改質システムの特徴を生かし、さらなるリサイクル率向上のための技術開発が進められている⁵⁾。ここでは、その技術開発の一例として、改質ガスの顕熱回収によるエネルギーリサイクル率向上の試みと耐熱材料への期待について述べる。

図 1 に示した廃棄物熱分解ガス化改質システムフローで示したように、ガス改質器でほぼ平衡に達した改質ガスは、後段の冷却用ボイラーで急冷されることにより高温組成が凍結される。ボイラーで回収される改質ガスの顕熱は、蒸気としてプロセス機器の加熱などに利用されるが、エネルギーリサイクルの観点で見ればこの顕熱は利用されることなく捨てられているに過ぎない。これより、改質ガス冷却の過程で回収される顕熱を、熱分解あるいはガス改質反応で再利用できれば、回収エネルギーはプロセスのエネルギーとして有効活用されリサイクル率の向上に資するものと考えられる。

この改質ガス顕熱の回収と再利用方法として、ガス改質反応用改質空気の前熱技術開発が進められている⁶⁾。図 4 に、ガス改質用空気の前熱によるエネルギーリサイクル技術の概念フローを示す。ガス改質器の後段に高温空気予熱器を設置

表 3 ASR 処理時のクリーンガスの組成と発熱量

項 目	代表値
化学組成 (乾, mol%)	H ₂ 22~23
	CO 15~17
	CO ₂ 6~8
	CH ₄ 2~3
	O ₂ 0.5~1.0
	N ₂ 残部
低位発熱量 (kJ/m ³ _N)	5000~5700
流量 (湿, m ³ _N /h)	3200~3500

表 4 クリーンガス燃焼後の排ガス組成

項 目	値
NO _x (ppm)	< 1
SO _x (ppm)	< 1
HCl (mg/m ³ _N)	1.7
ダスト (mg/m ³ _N)	< 0.5
ダイオキシン類 (ng-TEQ/m ³ _N)	0.00055

図 4 改質ガス顕熱回収によるエネルギーリサイクル

図 5 改質ガス発熱量と改質反応冷ガス効率向上に及ぼす改質空気温度の効果

し、ここで約 1000℃の改質ガスによって空気を予熱し、改質用空気として利用するものである。図 5 は、ガス改質反応において改質用空気の温度を上昇させた場合、平衡生成ガスの低位発熱量とガス改質反応の冷ガス効率が、25℃の改質用空気に比較しどのように向上するかを試算した結果である。熱分解ガスは 500℃のメタンとし、平衡温度は 1100℃の場合である。図より、改質用空気を約 600℃まで予熱すると、予熱を行わない場合に比較して、平衡ガスの低位発熱量で約 20％、ガス改質反応の冷ガス効率で約 10％の向上が期待できる。

このような、エネルギーリサイクル率向上のために必要な高温空気予熱器開発にあたっては、改質ガスという特殊な環境で実用に耐え得る伝熱材料の選定が重要である。本伝熱材料に求められる条件は、メタル温度 700℃における充分な高温強度と耐高温環境性である。伝熱材料が曝露される環境としての改質ガスの特徴は、以下の 2 点にまとめられる

- ①高濃度ダスト環境
- ②高温腐食成分を含む低酸素分圧可燃性ガス

表 5 に、都市ごみを処理した場合の洗浄前改質ガスの乾き分析例を示す。ダストは 150 mg/m³_N という高濃度であるのに加え、HCl、H₂S といった腐食成分も存在している。

表 5 改質ガス乾き分析結果の例
(ほかに水分18.2 mol%含む)

H ₂ (%)	16.1	N ₂ (%)	60.7
O ₂ (%)	0.3	HCl (ppm)	20
CO (%)	12.7	H ₂ S (ppm)	110
CO ₂ (%)	10.3	ダスト (mg/m ³ _N)	150
CH ₄ (%)	1.7		

表 6 改質ガス中ダストの組成 (mass%)

C	82.64	Al	0.24	Zn	0.18
H	1.52	Fe	0.39	Cu	0.03
N	1.26	Na	0.19	Cd	<0.01
S	0.20	K	0.17	Cr	<0.01
Si	1.49	Mg	8.92	Cl	3.39
Ca	1.32	Pb	0.06

図 6 改質ガスダストの X 線回折結果

表 6 に、都市ごみを処理した場合に生成する改質ガス中ダストの分析結果を示す。ダストは炭素を 80％以上含む高炭素粉末であるが、Pb、Zn などの重金属なども含んでいる。図 6 は、改質ガスダストの X 線回折結果である。X 線回折では、塩化アンモニウムのピークと非晶質グラファイトに由来するブロードなピークが見られるのみである。ここで、塩化アンモニウムは約 200℃以上で NH₃ と HCl に分解するため、高温の改質ガス中では存在していないものと考えられる。熱分析結果によると、水分の蒸発と塩化アンモニウムの分解にともなう吸熱ピーク以外に吸熱反応は見られないので、本ダストは改質ガス温度では溶融するものではないと考えられる。

一方、改質ガスの低酸素分圧雰囲気という特徴は以下のように整理される。たとえば、表 5 に示したような改質ガス組成では酸素濃度は 0.3％となっているが、これはあくまで改質ガスを冷却した後分析した結果であって、1000℃近い高温における酸素濃度を示すものではない。これより、室温で分析したガス組成から高温のガス組成を推定する必要がある。表 7 は、都市ごみを処理した場合に実測される改質ガス組成から計算した 800℃の平衡酸素分圧と、主要合金元素酸

表 7 改質ガスの平衡酸素分圧 (800℃, Pa)

平衡酸素分圧	1.08×10 ⁻¹³
Ni/NiO	1.23×10 ⁻⁹
Fe/Fe ₂ O ₃	1.91×10 ⁻¹³
Cr/Cr ₂ O ₃	2.20×10 ⁻²³
Si/SiO ₂	1.45×10 ⁻³⁰
Al/Al ₂ O ₃	5.27×10 ⁻³⁹

表 8 模擬環境スクリーニング試験の供試材組成 (mass%)

材料系	材料名	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	その他
ステンレス鋼	SUS 310 S	<0.08	<1.5	<2.0	24~26	19~22				
	NAR-AH-4	0.07	0.32	0.8	23.3	11.2			0.2	Ce, B
	SUSXM 15 J 1		3.5		18	13		0.5		
Ni 基合金	Inconel 625	<0.1	<0.5		22	60	9			Nb
	Inconel 825				21	42	3	2		Ti
炭素鋼	2.25 Cr-Mo 鋼	<0.15	<0.5	0.3~0.6	1.9~2.6		0.87~1.13

図 7 模擬環境スクリーニング試験装置

図 8 模擬環境スクリーニング試験結果

化物の平衡解離圧^{7),8)}の比較である。800℃の改質ガスにおける平衡酸素分圧は約 10^{-13} Paときわめて低く、耐熱材料のベースとなるFeやNi酸化物の平衡解離圧を下回っている。しかしながら、保護皮膜を構成するCr, Si, Al各酸化物の平衡解離圧よりは高いことは興味深い。これより、高温の改質ガスは低酸素分圧ではあるが、高温腐食防止の観点から重要な合金元素であるCr, Si, Alなどは、その保護性が期待できる環境であると思われる。

伝熱材料の耐環境性評価に関しては、実験室的模擬環境に

図 9 実機環境約 500 時間曝露後の伝熱材料候補材の外観

おける耐環境性スクリーニング試験と、実機環境への長時間曝露試験の2段階で評価が進められつつある⁹⁾。表8に模擬環境スクリーニング試験で使用した供試材組成、図7に模擬環境試験装置と試験方法の概要、図8に試験結果の一例を示す。図8より、オーステナイト系耐熱鋼においても、Ni基超合金と同等の耐食性を示すものがあることがわかる。実機環境は温度や環境の変動が大きく実態が不明な点もあるため、実験室における再現は困難と言わざるを得ない。したがって、模擬環境におけるスクリーニング試験による候補材料の絞り込み後は、実機環境への長時間曝露試験による材料評価は重要である¹⁰⁾。図9は、オーステナイト系耐熱鋼の実機プラ

ント暴露試験途中経過を示す。約 500 時間の曝露では、ダストの付着や高温腐食の兆候はみられるが過酷なものではないことがわかる。今後、実機環境中曝露データの充実により、信頼性の高い伝熱材料が選定されるとともに、その信頼性を増すための表面処理技術への期待が高まるものと思われる。

5. あとがき

廃棄物ガス化改質システムによるエネルギーリサイクルの原理と特徴、実機プラントにおけるエネルギーリサイクルの現状を概観するとともに、さらなるリサイクル率向上のための技術開発の一例を紹介した。今後、廃棄物発電は未利用エネルギーの有効利用の観点から、技術開発の進展と導入普及が図られるものと期待される。なお、本解説の一部は、平成 13～15 年度に新エネルギー産業技術総合開発機構からの委託研究「高効率廃棄物ガス変換発電技術開発」の一環として著者らが実施した成果である。ここに関係各位のご指導に対し謝意を表する。

(2003-10-27 受理)

文 献

1) 小川紀一郎；第 1 回高効率廃棄物発電技術に関するセミナー

予稿集, 75 (2001)

2) 今井 潔, 中島 良, 佐藤和雄, 松井 宏, 雨宮 隆；材料と環境, 51, 483 (2002)

3) 野間 毅, 仕入英武, 井手勝記, 井坂 淳, 雨宮 隆, 川口敬二；日本機械学会 第 13 回環境工学総合シンポジウム 2003 講演論文集, 115 (2003)

4) 野間 毅, 今井 正, 仕入英武, 坂野美菜, 中島 良, 今井 潔, 松井 宏, 中込秀樹, 雨宮 隆, 鈴木敏彰；第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 167 (2003)

5) 田中瑞彦；第 2 回高効率廃棄物発電技術に関するセミナー予稿集, 31 (2002)

6) 松井 宏, 中込秀樹, 今井 潔；第 2 回高効率廃棄物発電技術に関するセミナー予稿集, 51 (2002)

7) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud；JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed. American Chemical Society (1985)

8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock；Metallurgical Thermo-Chemistry, 5th Ed. pp 378-384, Pergamon Press (1979)

9) 石毛崇之, 松井 宏, 伊部英紀, 中込秀樹, 今井 潔；第 3 回高効率廃棄物発電技術に関するセミナー予稿集, 67 (2003)

10) 今井 潔, 中島 良, 佐藤和雄, 松井 宏, 中込秀樹；材料と環境 2003 講演集, 239 (2003)