

正会員 平岡正勝
 学生会員 片柳健一
 学生会員 〇水野健一郎

1. 緒言

今日、都市ごみの熱分解処理はエネルギー回収、2次公害の抑制といった観点から考えて有力視されている。しかし熱分解反応機構に関しては定性的な知見はえられているが、定量的なものは未だ充分とはいえない。これは都市ごみが多成分より構成されているためその解析が複雑となるためである。そこで熱分解生成物特性の類似しているものをクラスター分析を用いてグループ分けした。その結果紙、草木、天然繊維、植物性厨芥、皮革類(1)ゴム、合成繊維、動物性厨芥(2)硬質プラスチック(3)軟質プラスチックの4つに分類された。そのうち特に都市ごみ中の存在比の高い(1)のクラスターについての物質収支、凝縮物1(100℃以上で凝縮するタール)、凝縮物2(100℃以下で凝縮するタール+水)、残渣への各元素の移行率などについて考察する。また都市ごみの熱分解は成分間の相互作用が起ころうするため単成分に関する解析結果との間に加成性が成立することは保障されない。そこで各種混合試料を用いて加成性の検討を行った。実験装置、実験条件は参考文献(1)を参照されたい。

2. 物質収支

熱分解生成物の物質収支を表-1)に示す。紙類はガス化率が30%、凝縮物1,2とも10%前後、残渣は15%程度であり、未収支分は約30%である。未収支分が高いのはガス溜部分にタールの凝縮がみられ、タールの捕集が完全に行なえなかったためと思われる。これはプラスチック類のように紙類に比べてタールの生成量が高いものの物質収支が50%~60%程度であることから推測される。また革、皮革類はガス化率が紙類より10%程度低い、その分残渣が高くなっている。植物性厨芥はガスと凝縮物1の生成比が同程度である。これは大豆粉などのタンパク質を含んでいるためタールが生成されることによる。なお流動層などのデータでは紙類のガス化率は45~50%、タール化率は15~20%、水化率は15%、残渣が15~25%程度である。すなわちガス化率では流動層の方が10%程度高い。これは温度履歴の相違によると思われる。(今回の実験装置の昇温速度は遅い)また(タール+水)化率でも流動層の方が10%程度高い。これは前述したタールの捕集の問題のためである。

表-1) 熱分解生成物の物質収支(重量%)

試料名	ター	凝縮物1	凝縮物2	残渣	未収支
新聞紙	32.50	8.57	13.95	15.12	30.99
段ボール	31.99	6.22	11.62	16.27	33.90
草	19.97	7.90	8.70	34.63	28.60
木	29.70	5.37	10.41	21.11	33.19
毛糸	17.70	7.74	14.65	15.52	34.9
カイワ	16.57	7.57	10.66	26.20	35.53
植物性厨芥	21.76	17.45	2.48	23.41	25.70
ゴミ袋	27.10	4.10	8.73	1.17	58.90
食品容器	5.09	37.30	15.34	2.23	40.04

3. ガス性状

熱分解生成ガス量とその組成を表-2)に示す。紙類のガス組成はCH₄, H₂, CO₂, CO で全体の70%を占めている。そのうちCOで40%を占める。毛糸、皮革、草木類は紙類に比べてCOの生成比が低い点を除いて、ほぼ類似している。また生成ガス量も残渣量によつて、やや相違がみられるがほぼ同じといえる。

表-2) 生成ガス量と生成ガス組成

試料名	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	CO ₂	H ₂	CO	合計(%)
新聞紙	12.72	4.97	0.83	0.50	14.70	14.61	43.19	311.8
段ボール	9.91	4.61	0.98	0.65	13.64	16.00	49.37	331.3
草	12.14	6.32	0.73	0.39	19.08	17.28	36.51	208.0
木	10.60	6.37	0.65	0.43	15.38	14.04	42.50	319.2
毛糸	16.00	5.49	1.16	0.81	10.77	21.88	33.70	220.5
カイワ	15.30	9.52	1.11	1.19	15.18	21.86	26.17	262.0
植物性厨芥	11.90	5.41	1.33	0.62	17.68	14.76	36.61	228.5
ゴミ袋	39.39	18.55	7.57	1.27	0.35	20.86	0.21	434.5
食品容器	36.04	10.32	0.82	0.46	1.21	35.16	1.31	111.2

4. 移行率

i元素のj成分への移行率I_{ij}を次のように定義する。

$$I_{ij} = \frac{a_{ij} \cdot b_j}{c_i}$$

a_{ij}: j成分中のi元素の重量百分率(%)

b_j: 乾燥試料ベースのj成分の重量百分率(%)

c_i: 乾燥試料ベースのi元素の重量百分率(%)

タールの元素組成は紙類、皮革類では炭素が40~70%、水素が4%、窒素が10%である。草木類では、炭素は草が70%であるのに対し木は30%と低い。水素、窒素は紙類とほぼ同じである。植物性厨芥のタールの元素組成は草と類似していた。セルロース系物質の熱分解生成物であるタールの主成分はシボケルコサン、有機酸、カルボニル化合物であり、それらの特性が現われている。しかしながら窒素が約10%存在する点が注目される。プラスチック類のタールは炭素が70%、水素が5%、窒素はほぼ0%であり紙類の場合よりも炭素の含有量が多く、発熱量の高いタールとなる。また残渣の元素組成は紙類では炭素が50~90%、水素、窒素は1%未満であった。なお炭素については材質によりかなりの相違がみられた。草の残渣は炭素が30%と著しく低い。これは試料中の灰分量が多いためである。次に水素の移行率を表-3)に示す。水素はセルロース系物質の場合、ガスと凝縮物2へ同程度移行しており凝縮物1、残渣へはあまり移行していない。ゴミ袋と食品容器がガスと凝縮物1への移行率で顕著な相違があるのは、それらの組成によるものではなく、生成比によるためである。次に炭素の移行率を表-4)に示す。残渣への移行率は水素よりも炭素の方が高くなっている。またプラスチック類に比べてセルロース系物質の残渣中の炭素は極めて高い。これはセルロースの熱分解残渣は堅固なグラファイト構造をもつためである。なお窒素の移行率については紙類では凝縮物1と残渣へそれぞれ20%程度移行したが、そのほとんどはガス化した。これに対して植物性厨芥は残渣へ30%、凝縮物1へ60%程度移行し、ガス化率は低かった。

表-3) 試料中水素の各生成物への移行率(%)

試料名	ガス	凝縮物1	凝縮物2	残渣
新聞紙	21.67	3.58	17.78	1.74
段ボール	15.51	0.00	16.78	3.42
草	18.20	6.06	17.94	0.97
木	26.53	2.38	20.33	0.74
セキ	19.32	10.13	24.18	1.63
サイフ	28.77	8.44	19.74	2.75
植物性厨芥	17.82	14.48	17.83	1.26
ゴミ袋	44.04	1.89	7.32	0.03
食品容器	16.05	25.14	21.87	0.09

プラスチック類のタールは炭素が70%、水素が5%、窒素はほぼ0%であり紙類の場合よりも炭素の含有量が多く、発熱量の高いタールとなる。また残渣の元素組成は紙類では炭素が50~90%、水素、窒素は1%未満であった。なお炭素については材質によりかなりの相違がみられた。草の残渣は炭素が30%と著しく低い。これは試料中の灰分量が多いためである。次に水素の移行率を表-3)に示す。水素はセルロース系物質の場合、ガスと凝縮物2へ同程度移行しており凝縮物1、残渣へはあまり移行していない。ゴミ袋と食品容器がガスと凝縮物1への移行率で顕著な相違があるのは、それらの組成によるものではなく、生成比によるためである。次に炭素の移行率を表-4)に示す。残渣への移行率は水素よりも炭素の方が高くなっている。またプラスチック類に比べてセルロース系物質の残渣中の炭素は極めて高い。これはセルロースの熱分解残渣は堅固なグラファイト構造をもつためである。なお窒素の移行率については紙類では凝縮物1と残渣へそれぞれ20%程度移行したが、そのほとんどはガス化した。これに対して植物性厨芥は残渣へ30%、凝縮物1へ60%程度移行し、ガス化率は低かった。

表-4) 試料中炭素の各生成物への移行率(%)

試料名	ガス	凝縮物1	凝縮物2	残渣
新聞紙	28.22	9.24	22.88	
段ボール	23.64	3.13	32.66	
草	21.95	13.82	31.58	
木	28.55	3.49	44.60	
セキ	17.58	15.75	23.95	
サイフ	18.73	12.00	38.68	
植物性厨芥	18.97	29.05	31.95	
ゴミ袋	25.03	13.97	0.61	
食品容器	3.93	52.62	0.75	

残渣へはあまり移行していない。ゴミ袋と食品容器がガスと凝縮物1への移行率で顕著な相違があるのは、それらの組成によるものではなく、生成比によるためである。次に炭素の移行率を表-4)に示す。残渣への移行率は水素よりも炭素の方が高くなっている。またプラスチック類に比べてセルロース系物質の残渣中の炭素は極めて高い。これはセルロースの熱分解残渣は堅固なグラファイト構造をもつためである。なお窒素の移行率については紙類では凝縮物1と残渣へそれぞれ20%程度移行したが、そのほとんどはガス化した。これに対して植物性厨芥は残渣へ30%、凝縮物1へ60%程度移行し、ガス化率は低かった。

5. 加成性

混合物または化合物のある性質を表わす量の値がその成分についての量の和として表わしうる場合に加成性であるという。すなわち各成分が、互いに影響しあうことなく独立に反応するということである。被熱分解物質が都市ごみのように多成分によって構成されている場合、熱分解生成物組成と被熱分解物組成との間に加成性が成立するならば、被熱分解物組成の線形結合によって熱分解生成物を定量化できることになる。なお加成性の検討はタール、残渣などについても考えられるが、ここでは特にガス生成量とその組成についての結果を表-5)に示す。ここで理論値ガス量は以下のようにして求めたものである。

$$V_i = \sum_{k=1}^m A_k \cdot v_{ki} \quad \begin{matrix} k; \text{ごみ組成} & n; \text{混合試料中のごみ組成数} \\ A_k; \text{混合試料中の} k \text{組成の重量} (\%) & v_{ki}; \text{混合試料の理論値ガス生成量} \\ & v_{ki}; \text{} k \text{組成が単独で単位重量当りに生成するガス量} (\%) \end{matrix}$$

ガス生成量については理論値と実測値はほぼ一致しているといえる。ただし平均的組成の場合の相対誤差〔(実測値-理論値)/実測値〕は-0.21と高い。しかしガス組成は類似している。さらにこの混合試料組成は紙類主体の試料の組成に近く、この場合の相対誤差は0.021であり問題はないと思われる。次にガス組成についてみると、やはり加成性が成立しているといえる。ただし細見するとCOの实測値が理論値よりやや高くなる傾向にある。特にプラスチック類主体の試料にこの傾向が強いようである。

6. 結言

紙類、草木類、皮革類などを細分化されたごみ組成も熱分解生成物特性からはほぼ同じとみせ、将来熱分解反応モデルを作るにあたり、簡潔化を図ることができると思われる。

表-5) 理論値と実測値のガス組成 (単位%) ()内は実測値

	平均値組成	紙類主体	プラスチック類主体	厨芥類主体	※混合割合組成
CH ₄	17.71 (18.56)	14.57 (15.51)	31.70 (31.84)	24.00 (16.45)	23.73 (28.14)
C ₂ H ₄	8.96 (8.15)	7.41 (6.28)	12.17 (19.26)	11.70 (8.30)	14.58 (15.81)
C ₂ H ₆	1.66 (1.26)	2.09 (1.33)	3.27 (2.93)	2.42 (1.83)	2.52 (2.58)
C ₃ H ₆	0.80 (0.59)	1.09 (0.70)	4.16 (2.62)	1.47 (1.19)	3.09 (2.07)
CO ₂	12.64 (13.61)	13.73 (13.99)	3.55 (2.51)	12.12 (19.27)	9.33 (8.03)
H ₂	16.86 (14.10)	15.31 (14.30)	20.96 (17.31)	12.55 (13.87)	19.67 (14.09)
CO	41.76 (43.73)	43.80 (47.87)	16.17 (23.51)	35.74 (37.07)	28.06 (29.26)
生成量(%)	263.8 (217.2)	275.0 (278.3)	213.8 (183.0)	222.8 (223.9)	247.4 (236.4)

参考文献) 土木学会第34回学術講演集