

都市廃棄物のガス化溶融処理における熱分解挙動に関する研究

長岡技術科学大学大学院 学 宮腰和忠 正 桃井清至
(株)三水コンサルタント 河口国康

1. はじめに

最終処分場不足が深刻化する中、新ダイオキシンガイドライン、容器包装リサイクル法の制定に見られるように「環境負荷低減」「リサイクル」の観点で従来の都市廃棄物の焼却処分に対する反省、見直しも含め中間処理の質的転換が求められている。これらに対応する技術として、廃棄物を還元雰囲気で加熱して有機質をガス化し、残渣（チャー）の燃焼と溶融を同時に行うことでダイオキシン類などの有害物質を抑制でき、リサイクル性にも優れている熱分解・ガス化溶融処理の開発が進められている。しかし、現在の都市廃棄物の組成割合で実用化に至ったとしても、今後発熱量の高いプラスチックや紙の割合が減少するなど、都市廃棄物の成分変動に対応できるかどうかは不明である。そこで本研究では熱分析装置を用いて、熱分解反応挙動の解析を実施した。

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験試料は現状の都市廃棄物組成の主成分（紙類、厨芥類、プラスチック類）の内、細組成のデータや生産量をもとに数種類に選定した。また模擬ごみとして RPF と RDF、さらにはこれから家庭ごみとの混焼が予想される下水汚泥も試料に用いて熱分析を行った。その後各成分の代表試料を用いて混合多成分系についての検討を実施した。実験に使用した各試料の工業分析値を Table. 1 に示す。

2.2 熱分析

熱分析は示差熱重量同時測定装置（TG/DTA）を用いて、1 mm 辺（汚泥は粒径 125 μm 以下）に破碎した試料約 10 mg を還元雰囲気中（200 N₂ ml/min）にて、2.5, 5, 10°C/min (=β=dT/dt) の昇温速度で常温から 1000°C まで加熱し、重量変化（TG）と基準物質との示差熱（DTA）を測定した。反応速度は固体-気体の不均一系分解反応を考え、式(1)のように仮定し、速度定数 K が Arrhenius 型を満たすものとし、小沢法(式 2)により活性化エネルギー E、式(1)の対数系【ln[(dx/dt)/exp(-E/RT)]=lnA+nln(1-x) (3)】より頻度因子 A、反応次数 n を求めた。

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-x)^n \dots\dots (1) \quad \log \beta_1 + 0.4567 \frac{E}{RT_1} = \log \beta_2 + 0.4567 \frac{E}{RT_2} = \dots\dots = const \dots\dots (2)$$

3. 実験結果及び考察

3.1 熱分析結果

熱分析の結果を Table. 1、Fig. 1 に示す。DTA 曲線では蒸発やガラス転移点、熱分解等による吸熱ピークが確認された。

Table. 1 Composition of samples and analysis result of thermogravimetry

Item		Moisture	Volatile	Fixed	Ash	Reaction	Activation	Pre-exponential
Sample		[wt%]	matter	carbon	[wt%]	order	energy	factor
			[wt%]	[wt%]		[-]	[kJ/mol]	[1/s]
Paper	Printing paper	6.24	78.93	7.96	6.87	2.03(7.79)	199.3(90.8)	1.64×10 ¹⁵ (1.02×10 ⁴)
	Coated paper	4.33	63.69	8.24	23.74	2.52(9.71)	170.7(161.2)	2.08×10 ¹² (5.42×10 ³)
	Newspaper	7.65	75.57	12.03	4.75	2.15(9.71)	155.4(155.9)	1.0×10 ¹¹ (9.42×10 ⁸)
	Tissue paper	6.34	88.36	4.95	0.35	1.04(4.70)	196.2(51.5)	3.27×10 ¹⁴ (6.33)
	Corrugated paper	6.27	76.73	10.19	6.81	1.86(2.54)	183.9(46.6)	3.61×10 ¹³ (3.69)
Plastic	PET(PET bottle)	0.58	94.78	3.70	0.94	2.19	274.5	3.85×10 ¹⁸
	PVDC(Wrap)	0.78	86.50	12.26	0.46	3.47(4.86)	146.3(52.4)	1.27×10 ¹² (65.3)
	PS(Food tray)	0.02	98.69	0.90	0.39	0.78	198.0	4.32×10 ¹²
	PP(Container)	0.36	99.64	0.00	0.00	0.40	235.3	2.96×10 ¹⁴
	HDPE(Film)	0.63	99.35	0.00	0.02	0.37	305.4	9.40×10 ¹⁸
Garbage	Cabbage	53.70	38.52	6.68	1.10	10.6	101.1	6.78×10 ⁸
	Rice	38.05	57.48	4.26	0.21	0.97(10.8)	178.3(262.5)	5.30×10 ¹³ (1.05×10 ²⁰)
	Tea grounds	82.30	14.40	2.72	0.58	7.92	172.4	8.26×10 ¹³
	Orange peel	64.43	31.45	3.73	0.39	10.7	150.0	7.20×10 ¹⁴

キーワード：ガス化溶融処理、熱分解、熱分析、速度論的解析

連絡先：〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 TEL 0258-47-9662 FAX 0258-47-9600

熱重量変化曲線 (TG 曲線) の傾向は、紙類、プラスチック類、厨芥類ともそれぞれ 2 種類に大別する事ができた。また、速度論的解析を前述した小沢法を用いて算出した結果を Table.1 に示した。

3.2 熱分解挙動の定式化

式 (1) の熱分解反応速度式と Fig.2 の 2 段階熱分解反応モデルをもとに、熱分解挙動の定式化を試みた。熱分解反応による重量変化を無次元化した転換率 M で表現するとすれば、式 (4) のように温度の関数として表すことができる。計算値の m_{v1} , m_{v2} は式 (1) を積分した式 (5) より求めることが可能である。

$$M = \frac{W - W_f}{W_0 - W_f} = 1 - m_{v1} - m_{v2} - M_s \quad (4)$$

$$\frac{m_{vi}}{F_i} \approx 1 - \left[\frac{A_i R T^2 (n_i - 1) (1 - 2RT / E_i) e^{-\frac{E_i}{RT}}}{E_i \beta} + 1 \right]^{\frac{1}{1-n_i}} \quad (5)$$

Fig.3 に以上の手法を用いて解析した例を示したが、加熱初期を除けば非常に良い一致を示し、熱分解挙動を的確に表現している。本研究での供試試料のうち、紙類全種で 2 段階熱分解反応モデルを用いて近似することができ、その適用性及び汎用性が実証された。

次に、混合系では各成分 (紙類、プラスチック類、厨芥類) 2 種類混合系、3 種類混合系について等重量比で実験を行った。混合系の定式化については、式 (6) のように各試料の転換率 $M_i(T)$ と重量分率 w_i をもとに加成性が成立するものと仮定して計算値を導くことにした。

$$M(T) = \sum_i w_i M_i(T) \quad (6)$$

混合系の解析例として、Fig.4 に印刷用紙、PET、米飯の混合物 (等重量比: $w_i=0.333$) を示した。これを見て明らかなように、混合系について加成性が成立することが示唆され、定式化することができた。

4 まとめ

- ① 紙類約 350°C, プラスチック類約 400~500°C, 厨芥類 200~400°C で熱分解反応による重量変化が確認された。
- ② 各試料の速度パラメーターを求めることができ、2 段階熱分解反応モデルを適用して熱分解挙動を温度の関数として表現することができた。
- ③ 混合系で加成性が成り立つことを利用し、混合系についても熱分解挙動を温度と各成分の重量収率の関数として定式化することが可能であった。

【参考文献】

Chang, C-Y, et al: Pyrolysis kinetic of uncoated printing and writing paper of MSW, J. Environ Eng, 122(4) (1996)

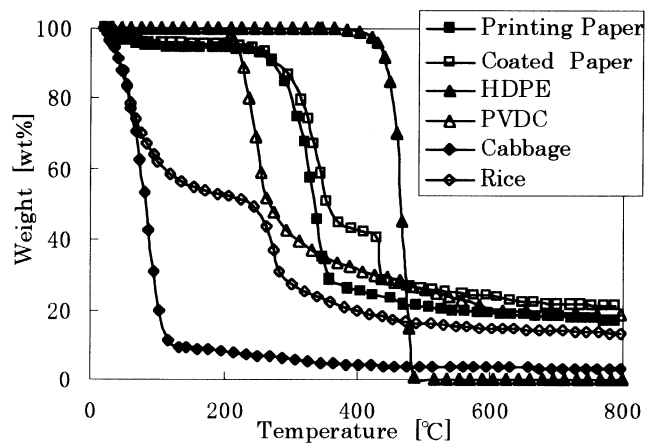


Fig.1 Changes in thermogravimetry (TG curves)

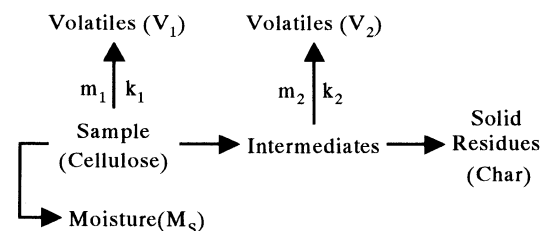


Fig.2 Two-reaction model for pyrolysis

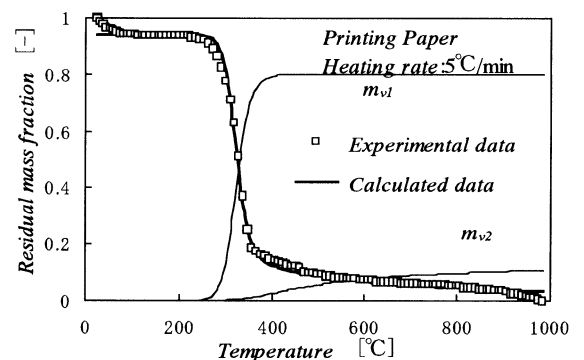


Fig.3 Comparison of calculated mass fraction of weight loss with experimental data of printing paper in N_2 gas at 5°C/min.

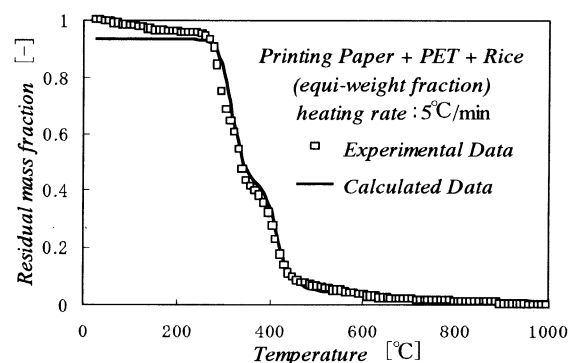


Fig.4 Comparison of calculated mass fraction of weight loss with experimental data of three compositions mixture sample in N_2 gas at 5°C/min.