

(41) プラスチック廃棄物のバッチ燃焼で発生する排ガス成分に関する研究

A Study on Production of Gaseous Components from Batch Combustion of Plastics Waste

岩田憲和*、藤原健史**、武田信生**、高岡昌輝**、江口正司***

Norikazu IWATA*, Takeshi FUJIWARA**, Nobuo TAKEDA**, Masaki TAKAOKA** and Masashi EGUCHI***

ABSTRACT ; Air pollutants which are emitted from municipal refuse incinerators, like chlorinated organic compounds, are generated according to the state of combustion in the furnace. The combustion behavior of waste is very complicated because the solid waste consists of various kinds of components and its reaction such as drying and combustion proceeds from the surface to the center of the solid, with time. Therefore, the concentration of produced unburnt gas changes according to progress of waste combustion. In this study, papers and plastics (PVC, PE, PS and the mixed) were burned in an actual batch combustor, and then the concentration of the total unburnt carbon and T3CP (tri-chlorinated phenol), and the other gaseous components were continuously measured on line in the experiment. Moreover, the gases were also measured precisely in electric furnace, and the result was compared with the former one.

KEY WORDS ; Solid Waste Combustion, Unburnt Hydrocarbon, Tri-Chlorinated Phenol, Batch Combustor, Electric Furnace, Measurement of Gas Concentration

1 はじめに

これまでの大量生産・大量消費型社会は、多種多様な廃棄物を大量に排出してきたことから、これをうけた環境基本計画では廃棄物の発生抑制、使用済み製品の再使用および再利用が推進され、平成12年4月には容器包装リサイクル法が、平成13年4月には家電リサイクル法が施行された。しかし、環境白書によるとリサイクル率（再生利用のための回収率）は、平成9年度において11.0%にとどまっており依然として低いレベルにある^{1) 2)}。主流である焼却は、現状においても都市ごみの約8割を処理しており、廃棄物の循環利用が今後進んだとしてもその果たす役割は大きいと考えられる。従って、焼却処理で発生するSO_x、NO_x、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を抑制するため、燃焼技術、排ガス処理技術等の改善が進められなければならない³⁾。

ところで、ごみの燃焼は以下の理由から非常に複雑な現象である。①ごみはある大きさを有しているため、水分の蒸発や熱分解、表面燃焼といった現象が分布をもって同時に起こる。②ごみの構成成分は一様ではなく、その形状や含水率などの物理的状態も様々である。③固体の燃焼自体が不均一な反応であり、全体として複雑な化学現象である⁴⁾。従ってごみの燃焼過程を正確に捉えて、理論的に解析することは簡単ではない。

われわれはこれまでに、ある程度の大きさを持つ固形廃棄物について燃焼過程の知見を得るため、電気炉とバッチ燃焼プラントにおいて紙、プラスチックおよび厨芥類を熱分解あるいは燃焼させ、CO、CO₂および

*元 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻(Dept. of Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

現 株式会社堀場製作所(HORIBA, Ltd.)

** 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻(Dept. of Environ. Eng., Graduate School of Eng., Kyoto Univ.)

*** 太陽築炉工業株式会社(Taiyo Chikuro Ltd.)

炭化水素類といった生成ガスの経時変化を測定してきた^{5) 6)}。本研究では、プラスチック燃焼時に生成するCO、CO₂およびガス状炭化水素の挙動に焦点を当ててバッチ燃焼炉で連続測定を行った。そのとき、ダイオキシン類の前駆体の1つと考えられているトリクロロフェノール (T3CP)⁷⁾についても連続測定を行った。試料としてポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレン (PE)、ポリスチレン (PS) を用い、単独での燃焼実験とPVC+PE、PVC+PSそしてPVC+紙の混焼実験を行った。その結果、PVC単独の燃焼よりもPVC混焼の方がT3CPの生成量が少ないことがわかった。また、電気炉での混焼実験と単独燃焼を比較し、COやガス状炭化水素の生成量について調べた。

2 バッチ燃焼プラントにおける燃焼ガスの分析

バッチ燃焼プラントにおいて都市ごみの代表的成分であるプラスチック類と紙を燃焼させ、CO、CO₂、ガス状炭化水素、T3CPなどの濃度を連続測定した。ガス状炭化水素とは、燃焼ガスからダストやタールを取り除いたガス成分をいう。

2. 1 実験内容

実験プラントの概略を図1に、使用したガス分析装置のフローシートを図2に示す。

(1) バッチ燃焼プラント

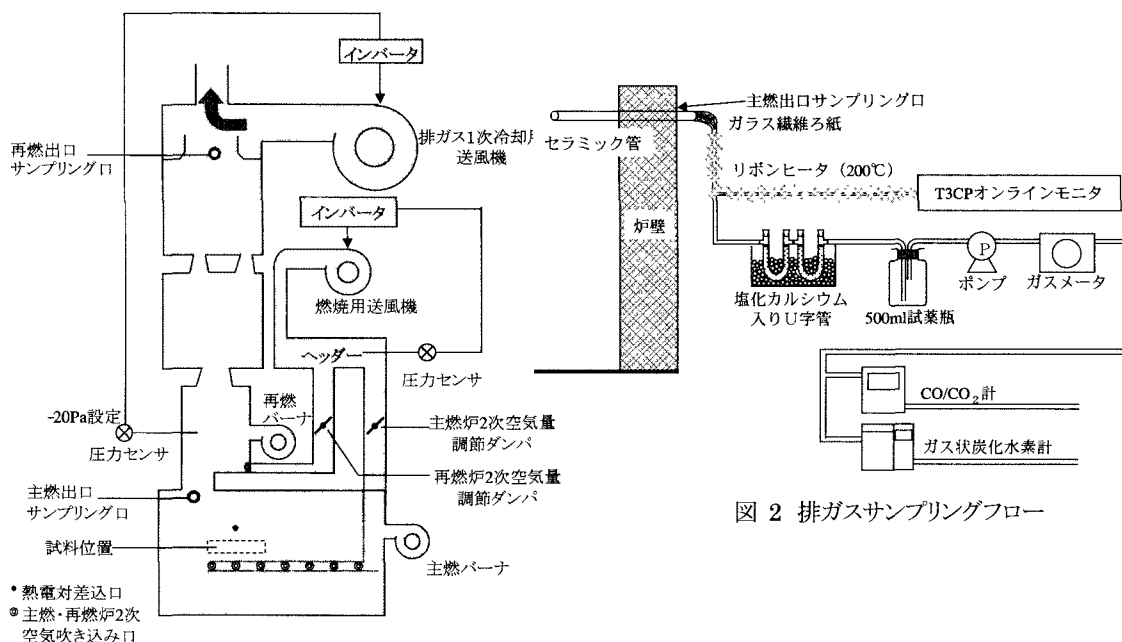


図2 排ガスサンプリングフロー

図1 バッチ燃焼プラント

本装置は火葬炉の構造を有しているが、ごみのバッチ燃焼実験用として設置されたものである。炉本体は床面に設置された主燃焼室 (2.3m×0.75m×0.80m) と、その上部にある3つの再燃焼室からなる。主燃焼室は直方体で、灯油を燃料としたバーナが取り付けられている。バーナは出力を0%~100%まで5%刻みで変化させることができる。ここで出力0%は最小出力を表し、バーナは弱く点火している状態である。

炉内圧力は排ガス1次冷却用送風機の出力を変えることによってコントロールされる。再燃焼室に取り付けられた圧力センサーにより圧力が測定され、その圧力が設定値に保たれるように、インバータが排ガス1

次冷却用送風機の出力を自動調整する。本実験では、安全面の理由から炉内圧力を-20Pa に設定した。燃焼に必要な空気はバーナ吹込口から供給され、その空気流量はバーナ出力を上げるに従って自動的に変化する。

主燃バーナの反対側の壁は断熱扉となっておりボタン操作で開閉し、試料を載せる台車を自動で出し入れすることができる。実験では温度を設定条件まで上げた後、台車を取り出して試料をセットし炉内に戻す。試料は、ステンレス製バットに敷いた網の上に載せるようになっており、試料の下側にも空気やバーナの炎が入るようにしている。この装置の主燃焼室の側面に熱電対を差し込む穴を設け、試料近傍の温度が測定できるようにした。また、排ガスサンプリング口を主燃焼室出口に設けた。

(2) ガス経路

燃焼ガスは炉内からガスを吸引して分析した。吸引された燃焼ガスは、サンプリング口に差し込まれた長さ 100cm、径 2.5cm のセラミック管を通り、ガラス繊維ろ紙によってダストが除去された後に、塩化カルシウムによって水分が除去される。燃焼ガスの温度は、リボンヒータによって 200℃ に保温されており、U 字管の手前で燃焼ガスの一部が T3CP 測定装置（日立製作所 CP-2000）（表 1）へと導入される。その後、ガスの一部は CO、CO₂、O₂ の各分析計、及び全未燃焼炭化水素計に用いられる。この全未燃焼炭化水素計は、ガスを吸引して水分を除去した後にガスクロの FID 検出器に導入し、水素炎でガス中の成分をイオン化し、生成した電子とイオンに電圧をかけて電流として測定する装置である⁹⁾。一般的に FID 検出器の感度は、有機化合物に対して高く、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水などのイオン化エネルギーが低い物質に対して低い。本研究では、メタンガスを校正試料とし、試料ガスで測定される電流値をメタンガスの濃度に換算する。CO、ガス状炭化水素および T3CP はいずれも炉内の燃焼状態を探る指標となるものであるが、中でも T3CP はダイオキシン類の前駆物質であることから、これら 3 つの内でも最も重要な指標であると考えられる。

(3) バーナの特性

バーナを点火しない状態（常温）で、バーナ吹き込み口から供給される空気流速を熱線風速計（アネモマスター）を用いて測定した。空気流速から空気流量や平均滞留時間を計算し、灯油使用量からバーナの燃焼による発熱量を計算した。それらの結果を表 2 に示す。以降、バーナ出力が 20%、30%、40% という記述はそれぞれ、供給される発熱量が 0.274、0.306、0.340MJ/s であり、平均滞留時間が 12.4 秒、11.3 秒、10 秒であることを意味する。

(4) 実験試料・条件

試料として、紙（新聞紙）、プラスチック類（PVC、PE、PS）を用いた。紙は新聞紙を 20cm×25cm に切って重ねたものの 500g を用い、含水率および見かけ密度を変化させた。プラスチック類は 25cm×50cm×厚さ 0.3cm の板状のもの（PVC：520g、PE：500g、PS：360g）を用いた。混合試料の PVC+PE、PVC+PS の実験では試料を 2 枚重ね、PVC+紙では紙試料の中に PVC 試料を挟み込んだ。操作条件として主燃バーナの出力を変化させた。実験条件をまとめて表 3 に示す。ここでは、プラスチックの実験結果について述べる。

表 1 T3CP 測定装置⁸⁾

項目	内容
測定対象	トリクロロフェノール
測定方式	大気圧化学イオン化法 三次元四重極質量分析法
測定レンジ	20/100µg/Nm ³ （2レンジ切替）
測定下限	0.5µg/Nm ³ （排ガス成分により異なる）
測定周期	1 分以内
出力信号	4～20mA
採取流量	約 3 L/min
周囲温度	-5～40℃

表 2 バーナ発熱量

バーナ出力(%)	20	30	40
空気流速(m/s)	14.5	16.2	18.0
空気流量(m ³ /s)	0.0863	0.0964	0.107
平均滞留時間(s)	12.4	11.3	10.0
灯油量(×10 ⁻³ kg/s)	5.95	6.65	7.39
発熱量(MJ/s)	0.274	0.306	0.340

灯油の発熱量：45.22～46.89MJ/kg⁹⁾
ここでは46.05MJ/kgを使用

表 3 実験試料および条件

試料		バーナ出力 (%)
紙	新聞紙を20cm×25cm	20, 30, 40
プラスチック	PVC、PE、PS 25cm×50cm×0.3cm	20, 30, 40
混合試料	PVC+PE	20, 30, 40
	PVC+PS	
	PVC+紙	

2. 2 実験結果および考察

このバッチ実験プラントでは、ガスの生成量をガス流量として捉え、分析されたガス濃度に表2の空気流量をかけて求めることとする。流量を用いる理由は、3章で電気炉実験結果と値を比較するためである。

(1) PVC の燃焼による生成ガスの変化

PVC を燃焼させたときの測定結果を図3に示す。炉内温度は主燃バーナ出力が20%、30%の時に600℃程度まで上昇し、バーナ出力が40%の時には1000℃程度まで上昇した。バーナ出力が40%のときに、 O_2 濃度が最も低く CO_2 濃度が高かった。 CO の生成量は、バーナ出力40%のとき早い時期に最も高いピークがあり、ガス状炭化水素はバーナ出力が高くなってゆくとピークが小さくかつ早い時期に移行してゆき、T3CP はバーナ出力が40%のときに生成量は最も少なかった。炉内温度が高くてガス状炭化水素の生成量が小さいことから、3章の電気炉実験で示されるように、煤が発生したとは考えにくい。さらに CO 、ガス状炭化水素の発生が早まっていることから、温度が上昇するとPVCの熱分解が早く進むと考えられる。 CO 、ガス状炭化水素の測定値および目視から、燃焼反応は400秒から600秒で終了しているが、T3CPは600秒以降も測定値が出ていた。この理由として分解燃焼時の生成、炉内やサンプリングチューブ内のメモリ効果が考えられる。ガス状炭化水素の生成量は、バーナ出力を上げると減少し、炉内温度が高ければ少なくなることがわかった。

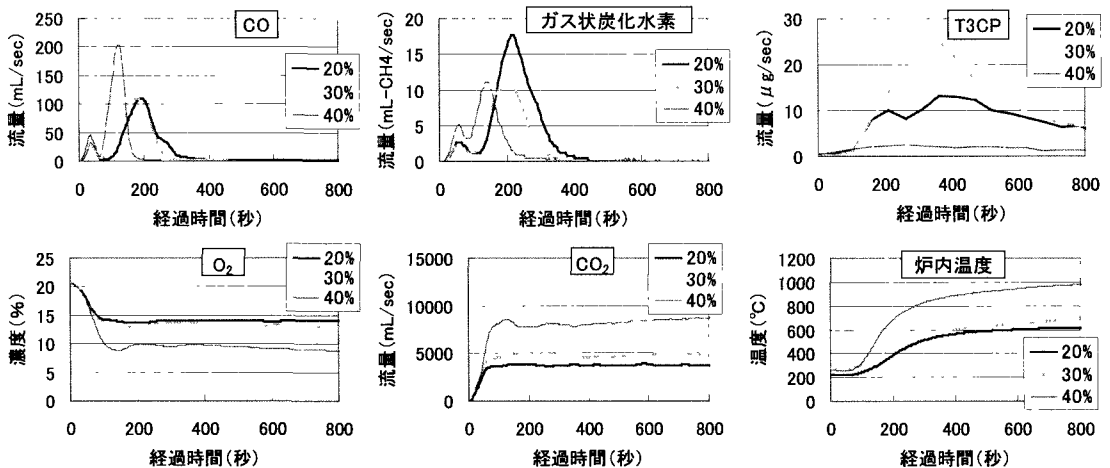


図3 PVC 燃焼時の生成ガス変化

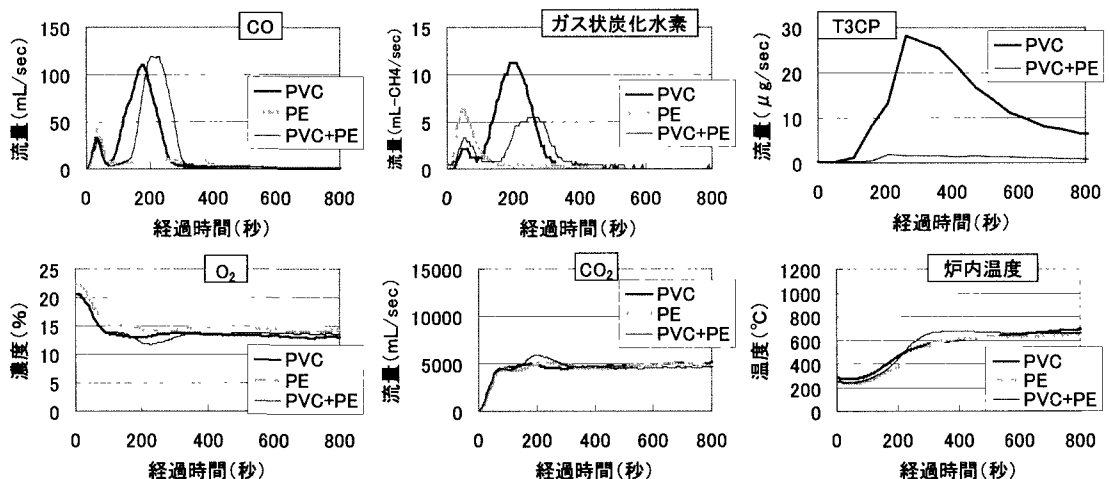


図4 PVC+PE 燃焼時の生成ガス変化

(2) PVC と PE の混焼による生成ガスの変化

図4にバーナ出力30%でPVCとPEを共に燃焼させたときの測定結果とそれぞれを単独で燃焼させたときの測定結果を合わせて示す。結果の考察は単純な生成量の比較となるため、図では縦軸に単位時間あたりの生成ガス流量 (mL/sec) をとっている。炉内温度は単独での燃焼時よりやや高く、700℃付近まで上昇していた。CO および CO₂ については PVC と PE をそれぞれ単独で燃焼させたときの結果をほぼ足し合わせたような結果となっているが、ガス状炭化水素および T3CP の生成量については PVC を単独で燃焼させたときに比べ大幅に減少していた。この原因として、PVC 単独の燃焼時よりも PVC+PE 混焼時の方が、試料が多いため燃焼が激しくなり、炉内温度がおおよそ 100℃ 上昇し、そのために酸化が進んで炭素分が CO あるいは CO₂ として排出されたか、あるいは煤の発生で炭素分が消費されたことが考えられる。しかし、図4の CO、CO₂ の目立った増加は認められず、温度上昇以外にも何か原因があると考えられる。今回は、煤中の T3CP は測定しておらず、T3CP の発生総量が減ったのか、煤中に T3CP が吸着されたのかについては判断ができない。しかし、混焼時の O₂ 濃度が単独に燃焼させたときの O₂ 濃度と大きく変わらないことから、混焼時に不完全燃焼が多く起こったとは考えにくく、T3CP の煤への吸着量はそれほど変わらないと考えた。CO とガス状炭化水素の生成量のピークが、混焼時に遅い時刻にずれていることから、PE と PVC が互に関係して燃焼していると考えられ、燃焼生成物が T3CP の生成量を低下させた可能性もある。

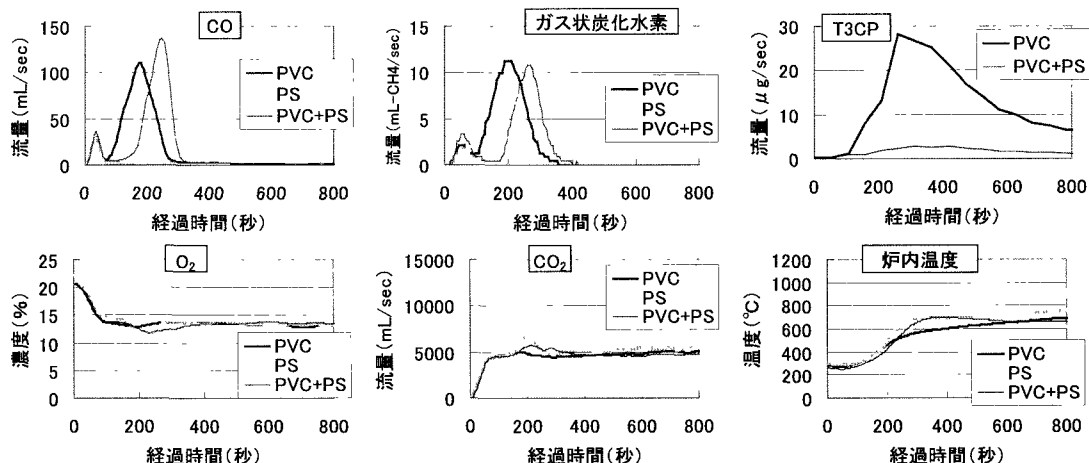


図5 PVC+PS 燃焼時の生成ガス変化

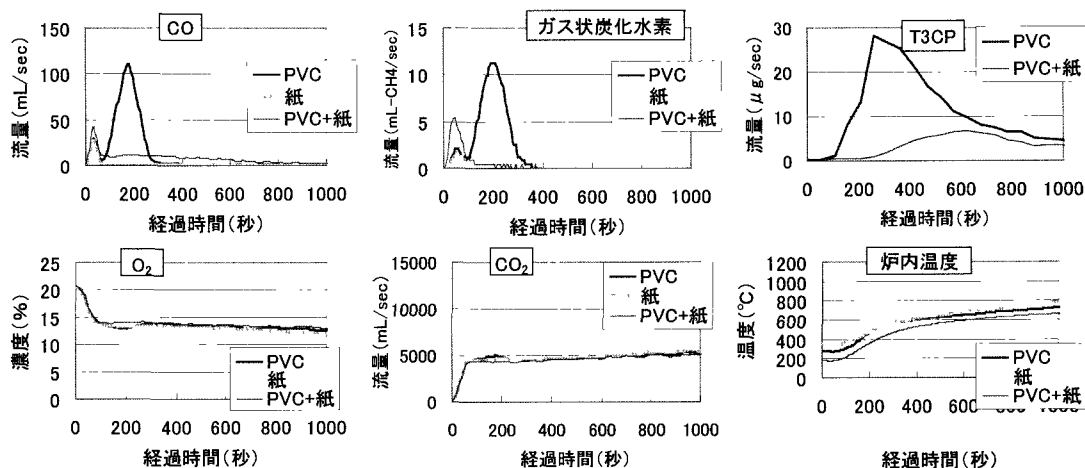


図6 PVC+紙燃焼時の生成ガス変化

(3) PVC と PS の混焼時による生成ガスの変化

図5にバーナ出力30%でPVCとPSを共に燃焼させたときの測定結果と、それぞれを単独で燃焼させたときの測定結果を併せて示す。COおよびガス状炭化水素の生成量はPVCとPSをそれぞれ単独で燃焼させたときの生成量を足し合わせた量に近かったが、T3CPはPVCを単独で燃焼させたときに比べ大幅に減少していた。ガス状炭化水素の生成量はPEとの混焼時の生成量とは少し異なる傾向であったが、炉内温度の上昇が原因の一つであると考えられる。PVC+PEと同様に、COとガス状炭化水素の生成量のピークが、混焼時に遅い時刻にずれていることから、PSとPVCも互いに関係して燃焼していると考えられ、燃焼生成物がT3CPの生成量を低下された可能性もある。

(4) PVC と紙の混焼による生成ガスの変化

バーナ出力30%で新聞紙とPVCを混ぜて燃焼させたときの測定結果とそれぞれを単独で燃焼させたときの測定結果を併せて図6に示す。重ねた新聞紙の中にPVCをはさみ込んだため、ある程度新聞紙の内部まで燃焼が進行しないとPVCは燃焼せず、COおよびガス状炭化水素の生成量は新聞のみを燃焼させたときとほぼ同じであり、ピーク位置も紙単独の場合と同じであった。T3CPについては濃度はおよそ半分に減少しているが反応が長く続いていたため、図7に示したように積算した値ではPEやPSを混ぜたときほど減少してはいなかった。

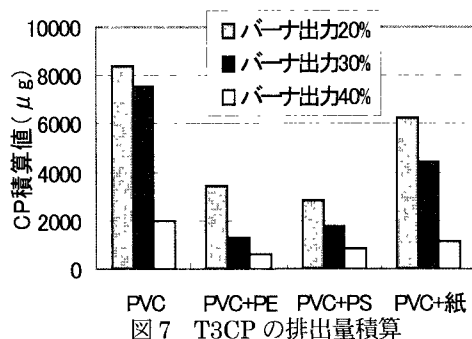


図7 T3CPの排出量積算

3 電気炉における燃焼生成ガスの分析

3. 1 実験内容

プラスチックや紙の混合試料を電気炉で燃焼させてガスの生成量の経時変化を調べた。試料を燃焼させたときの重量変化と生成ガス濃度の変化を、電子天秤とガス濃度分析計で同時に測定した。

(1) 実験装置

実験で使用した装置を図8に示す。

1) 電気炉

炉部分は、内径66mm長さ600mmのアルミナ管とし、縦型管状電気炉(アドバンテック製KT-1556特性)で加熱する。試料は、空気が十分通るようにステンレスの針金で編んだかごに封入し、加熱中の重量を測定するために、電子天秤(島津EL-120HA)に吊るす。試料を加熱したアルミナ管の中央の高さまで引き上げた時点を実験開始時とする。アルミナ管の下部は試料をセットするために開閉可能となっており、上部には排ガス抜き出し口と針金用の孔のあるガラス製ふたを取り付けている。炉温は電気炉の温度調節器で一定に制御する。

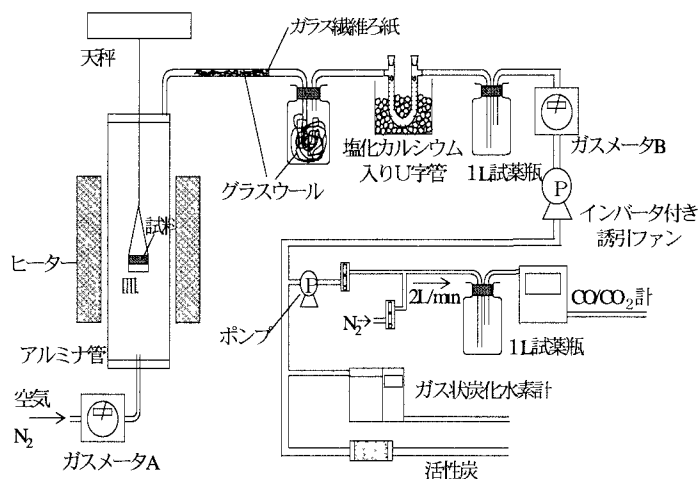


図8 電気炉実験装置

2) ガス経路

キャリアガスとして空気がポンペより 8L/min で供給され、乾式ガスメータ A（シナガワ modelDC-1A）を通過した後、アルミナ管に下部より入る。生成した熱分解あるいは燃焼ガスは、ガラス繊維ろ紙によってダストが除去された後に、塩化カルシウムによって水分が除去される。その後、ガスの一部は濃度分析に用いられる。電気炉の実験では試料重量が少ないために、バッチ燃焼炉で用いた T3CP の連続測定器は使用していない。

（2）実験試料・条件

試料には 1.7cm×3.3cm×厚さ 0.1cm の板状プラスチック（PVC:0.74g、PE:0.55g、PS:0.56g）を用いた。混焼（PVC+PE、PVC+PS）の場合は、2種類の試料をそのまま合わせて試料とした。条件として、雰囲気温度とキャリアガスを変化させた。キャリアガスは N₂+Air を用いバッチ燃焼プラントの条件に合わせて O₂ 濃度が 14% となるように調節した。実験条件をまとめて表 4 に示す。

表 4 電気炉実験条件

雰囲気	試料	温度(℃)
N ₂ +Air	PVC、PE、PS	500, 600,
	1.7cm×3.3cm×0.1cm	700,
	PVC+PE、PVC+PS	600, 700,

3. 2 実験結果および考察

本実験では生成ガスの濃度を測定しているが、実験の条件によって空気のリーク量が変わるため全体のガス流量が変わる。そこで、生成ガス濃度にガス流量をかけた生成ガス流量で各ガスの時間変化を表わした。

（1）PVC と PE の混焼が生成ガスに与える影響

燃焼雰囲気での PVC と PE の実験結果について単独燃焼と混焼の結果をともに図 9 に示す。縦軸に単位時間あたりの生成ガス流量（mL/sec）をとっている。600℃、700℃のいずれの条件においても、CO とガス状炭化水素の生成量は、試料を混合した場合に遅れて 1 つのピークを持つ生成量となることがわかった。また、CO の混焼時の生成量は単独燃焼時の生成量を足し合わせたものよりも小さい値となり、ガス状炭化水素の混焼時の生成量は単独燃焼時の生成量を足し合わせたものとはほぼ等しい値となった。ガス状炭化水素に関してはバッチ燃焼プラントとは異なる結果となったが、これはバッチ燃焼プラントでは電気炉に比べて主燃焼室の炉内滞留時間が長く、その間に燃焼が進んだのではないかと考えられる。

（2）PVC と PS の混焼が生成ガスに与える影響

燃焼雰囲気における PVC と PE の実験結果を、単独燃焼と混焼の両方について図 10 に示す。600℃、700℃のいずれの条件においても、CO とガス状炭化水素の生成量は、試料を混合した場合に遅れて 1 つのピークを持つ生成量となることがわかった。600℃ではバッチ燃焼プラントでの結果と同様に、CO とガス状炭化水素がそれぞれ、混焼時の生成量が単独燃焼時の生成量を足し合わせたものと等しくなった。一方 700℃では、混焼時の CO の生成量は単独燃焼時の生成量を足し合わせた値よりも少なく、一方、混焼時のガス状炭化水素の生成量は多いという結果になった。温度が上昇することでガス状炭化水素の生成量は本来減少するはずであるが、700℃の実験では混焼時に多量の煤が発生しており、それがガス状炭化水素の生成量を高めたと考えられる。バッチ燃焼プラントではガス状炭化水素の生成量は PVC 単独と PVC+PS で変化しておらず、煤は発生しなかったと判断される。従って、PS の燃焼が PVC の燃焼に作用して T3CP の生成量を下げたと考えられる。

4. おわりに

本研究では主にプラスチック類について、ガス状炭化水素の発生を調べるためにバッチ燃焼プラントにおける燃焼実験をおこなった。また電気炉を用いた実験室規模で同じ試料の燃焼実験を精密に行った。以下に得られた知見を示す。

・PVC 燃焼時の T3CP 生成量はバーナ出力 20% から 30% では増加したが、40% では 1/9 程度に減少した。

- ・PVC と PE あるいは PS を混焼させると T3CP の生成量は 1/10 程度に減少した。
- ・PVC と紙の混焼では、T3CP の生成は前半(～400 秒)に少なく、後半(400 秒～)に多かった。
- ・総排出量は PE、PS との混焼では、電気炉における PVC と PE の混焼では、CO およびガス状炭化水素の生成量はほぼ単独の燃焼の生成量を足し合わせたものであった。
- ・電気炉における PVC と PS の混焼(700℃)ではガス状炭化水素が単独の燃焼に比べて 4 倍程度大きくなった。これは、煤の影響であると考えられる。

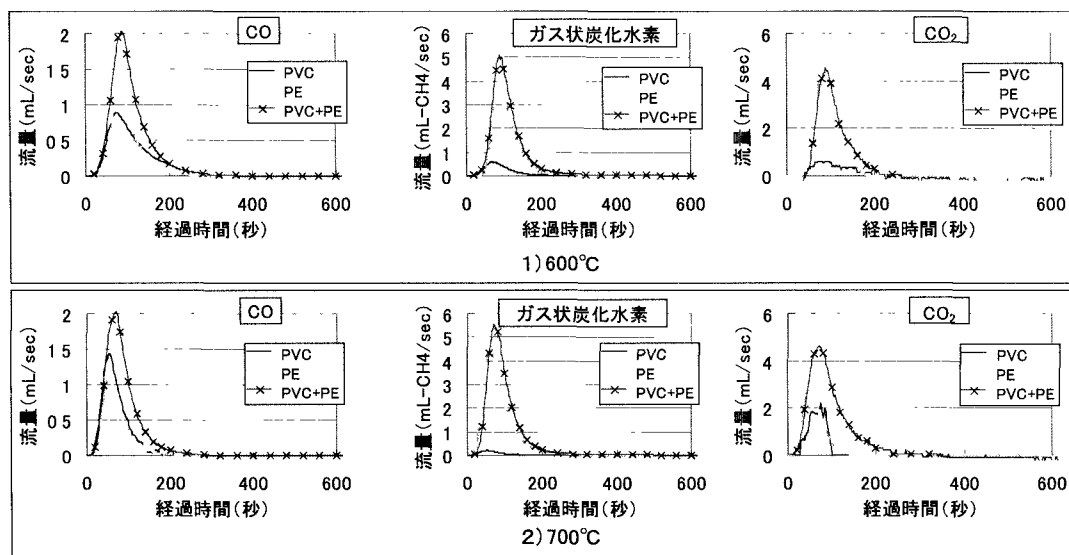


図 9 混焼が生成ガスに与える影響 (PVC+PE、燃焼)

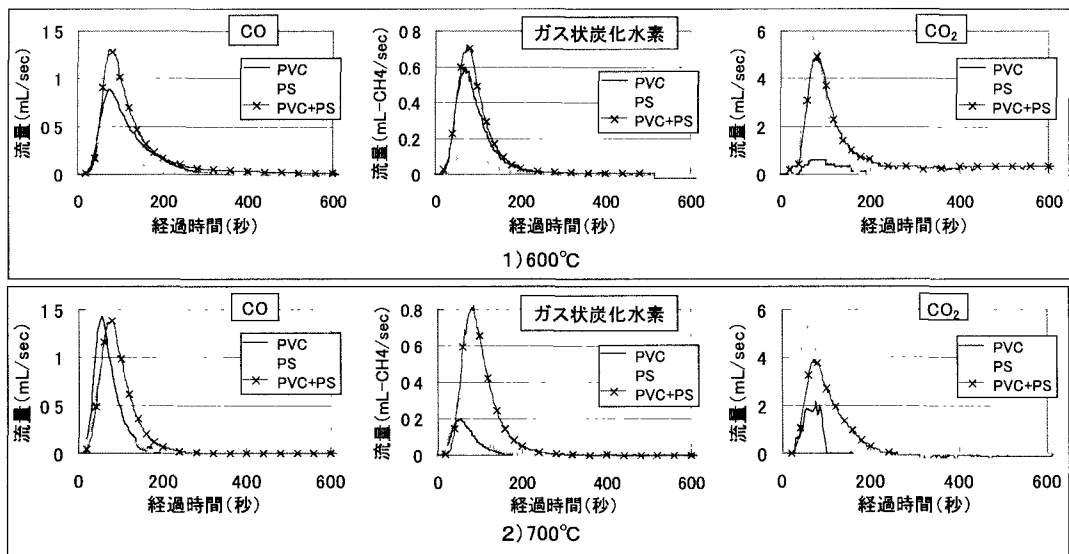


図 10 混焼が生成ガスに与える影響 (PVC+PS、燃焼)

〔謝辞〕

実験にあたりご協力いただいた株式会社日立製作所様に深く謝意を表します。本研究の一部は平成13年度文部省科学研究費補助研究基盤(B)(2)(課題番号 11450197)の研究助成を受けました。感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 平成13年度版環境白書 環境省編, 大蔵省印刷局, pp.207-210 (2001)
- 2) 田中勝: 廃棄物処理及びリサイクル技術とその開発, 環境研究, No.115, pp.43-50
- 3) 環境施設: 廃棄物・リサイクル行政の現状と課題, No.86, pp.35-39 (2001)
- 4) 小林清志, 他: 燃焼工学, 理工学社, pp.107-108 (1988)
- 5) 谷口美希, 藤原健史, 武田信生: 固形廃棄物の燃焼挙動に関する基礎的研究, 環境工学研究論文集, Vol.36, pp.391-401 (1999)
- 6) 岩田憲和, 藤原健史, 高岡昌輝, 武田信生: ごみのバッチ燃焼時に発生する排ガス成分の測定, 環境工学研究論文集, Vol.37, pp.467-476 (2000)
- 7) B. Jansson, G. Sundstrom and B. Ahling: Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins During Combustion of Chlorophenol Formulations, The Science of the Total Environment, Vol.19 No.10, pp.209-217 (1978)
- 8) 日立製作所: ダイオキシン前駆体のオンライン・リアルタイム測定を実現, 環境施設, No.81, pp.56-57 (2000)
- 9) 架谷昌信, 他: 燃焼の基礎と応用, 共立出版株式会社 (1986)