

造紙廠廢棄物熱裂解之研究

蔡博文、吳照雄

E-mail: 9608199@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究為探討造紙廠廢棄物在氮氣環境中熱裂解之動力學及產物分析。將造紙廠廢棄物（塑膠、紙及纖維布類），分別以2、5及10 K/min三種升溫速率在氮氣環境中進行熱裂解實驗，以建立造紙廠廢棄物熱裂解之反應動力模式。在塑膠類方面選擇其最大反應速率之溫度，紙類及纖維布類方面是選擇第一階段反應結束與最終反應時所對應之溫度，收集熱裂解後之產物進行分析，並配合反應動力模式，探討造紙廠廢棄物熱裂解之反應機制。動力分析結果顯示，塑膠類在氮氣環境下熱裂解呈現一階段反應，而紙類與纖維布類則呈現二階段反應。總反應速率分別為：塑膠類 $dX/dt = 4.8 \times 10^{12} \exp(-44.85/(RT))(1-X)^{1.6}$ 紙類 $dX/dt = 0.78dX_1/dt + 0.22dX_2/dt$ $dX_1/dt = 9.61 \times 10^{10} \exp(-33.43/(RT))(1-X)^{1.63}$ $dX_2/dt = 32.79 \exp(-9.47/(RT))(1-X)^{0.91}$ 纖維布類 $dX/dt = 0.8dX_1/dt + 0.2dX_2/dt$ $dX_1/dt = 3.24 \times 10^9 \exp(-29.23/(RT))(1-X)^{1.41}$ $dX_2/dt = 26.58 \exp(-10.34/(RT))(1-X)^{0.37}$ 在產物分析方面，固體殘餘物之熱值以纖維布類在370 裂解所測得的熱值最高約為7033 kcal/kg。氣體產物以H₂、CO、CO₂、水蒸氣與HCS為主，其中HCS多為低碳數之烷類與烯類。各樣品中，以塑膠類在氮氣環境中在620 裂解所產生之氣體熱值最高約有5152.71 kcal/m³。液體產物方面塑膠類主要以水、氯酸、乙酸與1-丁醇等成分為主。紙類與纖維布類主要以水與乙酸等成分為主。

關鍵詞：熱裂解；造紙廠；塑膠類；紙類；纖維布類

目錄

目錄封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	vi
誌謝.....	viii	目錄.....	ix	圖目錄.....	xii
表目錄.....	xv	符號說明.....	xvii	第一章 緒論.....	1
1.1 研究緣起.....		1.2 研究目的.....		1.3 研究流程.....	
2 第二章 文獻回顧與基本理論.....	4	2.1 熱裂解反應機制.....		2.2 造紙廠廢棄物熱裂解相關研究.....	7
2.3 熱裂解反應動力學基本理論分析.....	12	第三章 實驗方法與設備.....	16	3.1 實驗方法.....	
3.2 樣品基本分析.....	16	3.2.1 三成分分析.....		3.2.2 元素分析.....	20
3.2.3 灰分主要成分分析.....	21	3.2.4 熱值分析.....	21	3.3 熱裂解實驗.....	22
3.3.1 等加熱速率熱裂解實驗.....	22	3.3.2 恆溫熱裂解實驗.....	27	3.4 熱裂解產物分析.....	33
3.4.1 採樣方法.....	33	3.4.2 氣體產物分析.....	34	3.4.3 水氣含量分析.....	39
3.4.4 液體產物分析.....	39	3.4.5 固體殘餘物分析.....	42	第四章 結果與討論.....	43
4.1 樣品成分分析.....	43	4.1.1 三成分分析.....		4.1.2 元素分析.....	43
4.1.3 灰分主要成分分析.....	44	4.1.4 熱值分析.....	44	4.2 造紙廠廢棄物在氮氣中之熱裂解動力學.....	46
4.2.1 塑膠類在氮氣環境下反應模式.....	46	4.2.2 紙類在氮氣環境下反應模式.....	53	4.2.3 纖維布類在氮氣環境下反應模式.....	62
4.3 造紙廠廢棄物熱裂解後固、液及氣體之百分比組成分析.....	74	4.4 熱裂解後之產物分析.....	75	4.4.1 氣體產物分析.....	75
4.5 液體產物分析.....	80	4.5.1 液體成分分析.....		4.5.2 液體產物熱值分析.....	80
4.6 固體殘餘物分析.....	87	4.6.1 殘餘物元素分析.....	88	4.6.2 殘餘物金屬元素分析.....	91
4.6.3 固體殘餘物固定碳分析.....	94	4.6.4 固體殘餘物熱值分析.....	95	4.7 質量平衡分析.....	97
第五章 結論與建議.....	98	5.1 結論.....		5.2 建議.....	103
參考文獻.....	104	附錄A 標準品檢量線、滯留時間及樣品熱裂解後氣體產物之GC圖譜.....	107	附錄B 化合物的燃燒熱.....	117
附錄C 造紙廠廢棄物恆溫裂解液體產物之GC/MS分析圖譜.....	118				

參考文獻

1. www.paper.org.tw (台灣造紙產業資訊網, 2007)。
2. 孫逸民, 陳玉舜, 趙敏勳, 謝明學, 劉興鑑, “儀器分析”, 全威圖書有限公司 (2000)。
3. 黃昶潤, 稻草熱裂解技術之探討, 大葉大學環境工程學研究所碩士論文 (2005)。
4. 陳杞文, 再生紙廠廢棄物資源化可行性之研究, 元智大學機械工程學研究所碩士論文 (2006)。
5. 曾昭衡, 紙類在氮氣中熱裂解產物分析: 氣體產物, 國立台灣大學碩士論文 (1994)。
6. 謝錦松, 黃正義, 固體廢棄物處理, 高立圖書 (2001)。
7. David M. Himmelblau 著, 何宗漢, 翁文爐, 郭勝隆, 鄭進山譯著, “化工基本原理與計算”, 高立圖書有限公司 (1998)。
8. Agrawal, R. K., “Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose. II. The Modified Kilzer-Broido Model,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 66, PP. 413-418 (1988)。
9. Ashrae Handbook Fundamentals (AHF), I-P ed. American Society of Heating Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, GA (1993)。
10. Demirbas, A., “Pyrolysis of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline-range Hydrocarbons,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 72, PP. 97-102 (2004)。
11. Friedman, H. L., “Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic,” *Journal of Polymer Science: Part C*, Vol. 6, PP. 183-195 (1965)。
12. Gersten, J., Fainberg, V., Garbar, A., Hetsroni, G. and Shindler, Y., “Utilization of Wastes Polymers through One-stage Low Temperature Pyrolysis with Oil Shale,” *Fuel*, Vol. 78, PP. 987-990 (1999)。
13. Grassie, N., “Thermal Degradation,” in “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*,” ed. H. F. Mark et al., Vol. 14, PP. 651 (1971)。
14. Hajaligol, M., Waymack, B. and Kellogg, D., “Low Temperature Formation of Aromatic Hydrocarbon from Pyrolysis of Cellulosic Materials,” *Fuel*, Vol. 80, PP. 1799-1807 (2001)。
15. Kaminsky, W. and Rossler, H., “Olefins from Waste,” *Chemtech*, Vol. 22, PP. 108 (1992)。
16. Kaminsky, W., Schlesselmann, B., and Simon C. M., “Thermal Degradation of Mixed Plastic Wastes to Aromatics and Gas,” *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 53, PP. 189-197 (1996)。
17. Kaminsky, W. and Kim, J. S., “Pyrolysis of Mixed Plastics into Aromatics,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 51, PP. 127-134 (1998)。
18. Katsuhide, M., Hirano, Y., Sakata, Y. and Uddin, M. A., “Basic Study on a Continuous Flow Reactor for Thermal Degradation of Polymers,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 65, PP. 71-90 (2002)。
19. Kiran, N., Ekinci, E. and Snape, C. E., “Recycling of Plastic Waste via Pyrolysis,” *Resources Conservation and Recycling*, Vol. 29, PP. 273-283 (2000)。
20. Koo, J. K., Kim, S. W. and Seo, Y. H., “Characterization of Aromatic Hydrocarbon Formation from Pyrolysis of Polyethylene-Polystyrene Mixtures,” *Resources, Conserv. And Rec.*, Vol. 5, PP. 365-382 (1991)。
21. Mastral, F. J., Esperanza, E., Garcia, P. and Juste, M., “Pyrolysis of High-density Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 63, PP. 1-15 (2002)。
22. McNeill, I. C., “Thermal Degradation,” in “*Comprehensive Polymer Sciences*,” ed. G. C. Eastmond et al., Pergamon Press, Oxford, Vol. 6, PP. 451-500 (1989)。
23. Schnabel, W., “*Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*,” Hanser, Wien, Germany (1981)。
24. Sorum, L., Gronli, M. G. and Husted, J. E., “Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Municipal Solid Waste,” *Fuel*, Vol. 80, PP. 1217-1227 (2001)。
25. Wu, C. H., Chang, C. Y., Hwang, J. Y., Shih, S. J., Chen, L. W., Chang, F. W. and Yang, W. F., “Pyrolysis Kinetics of Tissue Paper of MSW,” *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, Vol. 17 (5), PP. 659-669 (1994)。
26. Wu, C. H., Chang, C. Y., Tseng, C. H. and Lin, J. P., “Pyrolysis product distribution of waste newspaper in MSW,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 67, PP. 41-43 (2003)。