粉体ごみ燃料の熱分解*

難波 邦彦^{*1}, 木本 恭司^{*1}
藤田 永治^{*2}, 中島 健^{*3}

Devolatilization of Pulverized Refuse-Derived Fuel

Kunihiko NAMBA, Kyoji KIMOTO,
Eiji FUJITA and Tsuyoshi NAKAJIMA

This study is attempt to burn pulverized Refuse-Derived Fuel (RDF) made from municipal solid waste (MSW) for thermally recycling of waste resources. RDF has a large content of volatile matter in weight in proximate analysis, which under devolatilization contributes significantly to the combustion behavior of RDF. The devolatilization properties of both RDF and its constituent materials such as plastics (polypropylene, polystyrene), fiber (nylon) and paper (newspaper) were observed by the thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) to obtain fundamental data of RDF combustion. The thermogravimetric (TG/DTA) analyzer was used to measure weight loss and temperature difference of the selected sample components. The data of TG/DTA were obtained by changing the heating rates under the atmospheric condition of both nitrogen gas and air. It was observed that the weight of plastics and fiber decreased monotonously, however, the weight of RDF decreased under two or three stages with endothermic reaction during pyrolysis of RDF, and with exothermic reaction during combustion of RDF. This results indicate that the paper included in the RDF burns first at a lower temperature and then the constituent materials such as plastics and fibers burn at a higher temperature. The TG data obtained at some heating rates have been arranged in terms of Arrhenius plots versus $1/T$ for each sample in order to obtain the empirical activation energy and the frequency factor. The calculated weight loss using their empirical values have showed good agreement with the experimental results.

Key Words: Combustion, Alternative Energy, Kinetics, Refuse-Derived Fuel (RDF), Pyrolysis, Thermogravimetric Analysis, Devolatilization, Activation Energy

1. 緒 言

環境保全や資源保護の観点より、廃棄物の資源化・再利用が推進されている⁽¹⁾。有望な方法の一つとして、都市固形廃棄物を燃料化した廃棄物燃料(RDF)が注目されている。RDFは固形燃料化することによって運搬、貯蔵が容易となり、都市ごみに対して性状も安定するため、燃料として効率的に利用できる。また、水分除去と腐敗防止を目的として燃料中に石灰が添加されるが、そのカルシウム分によりボイラ管等を腐食させる HCl や大気汚染防止法で排出規制されているダイオキシンを低減できる⁽²⁾。燃焼方式としてはペレット状の RDF をストーカ炉あるいは流動床炉で燃焼させるものがほとんどであるが、一方では、中小規模のシステムでの熱エネルギー回収を目的としてペレットを微粉碎し、粉体バーナで熱分解、燃焼させて再利用しようとする試みがある⁽³⁾。

他方、燃焼時に発生する大気汚染物質の低減化のため

に、従来からさまざまな排ガス浄化装置が開発されているが、コスト面で対応できないのが現状で、燃焼器内における燃焼制御による大気汚染物質の抑制が課題となっている。粉体化した RDF は燃焼制御が比較的容易である特徴をもっているが、成分が多種多様で新しい燃料であるために、それに関する研究は少ない。一方、燃焼システム設計や燃料の実用化などの支援を目的とした数値シミュレーションコードの開発には燃料中に多く含有される揮発分の放出過程(熱分解過程)を解明し定式化することが重要となる。

本研究では、熱分解過程における基礎データを得るために、熱分析装置を用いて RDF とそれを構成する成分物質の単一粒子の熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)を行った。そして、著者らが行った一定温度に保たれた電気炉内に同種の単一燃料粒子を挿入して得られた知見⁽⁴⁾⁽⁵⁾と比較して考察した。また、実験データから熱分解過程の速度を定式化するための活性化エネルギーを算出し、それらを用いて予測した計算値を実験値と比較した。

おもな記号

A: 頻度因子 s^{-1} b: 昇温速度 K/s

* 原稿受付 1997年6月18日。

^{*1} 正員, 大阪府立工業高等専門学校(〒572-8572 寝屋川市幸町26-12)。^{*2} 正員, 新明和工業(株)(〒663-8001 西宮市田近野町6-107)。^{*3} 正員, 神戸大学工学部(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)。

E : 活性化エネルギー kJ/mol
 k : 反応速度定数 s^{-1}
 R : 一般ガス定数 kJ/(mol·K)
 T : 試料温度 K
 t : 時間 s
 x : 重量減少割合

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置 実験に用いたセイコー電子工業(株)製高温型示差熱重量同時測定装置 TG/DTA 320 の概略図を図 1 に示す。ビーム先端に設けられたサンプルホルダに試料, リファレンスホルダに基準物質をのせ, 電気炉内において設定された一定速度で加熱する。温度上昇によって試料の重量変化が生じると試料側のビームが傾き, その変化を光学的にとらえて常にビームが水平になるように駆動コイルを作動させる。コイルに流れる電流は試料の重量変化量に比例するため, この電流量を検出して TG 信号とする。また, 両ホルダに設けられた熱電対の起電力により両者の温度差を検出し, DTA 信号とする。なお, 実験は燃焼時と熱分解時のデータを得るために, 空気あるいは窒素を電気炉内に流し, それぞれの雰囲気で行った。

2.2 供試燃料 本研究で用いた試料は, 一般家庭から排出される可燃ごみに石灰等を加えて乾燥, 粉碎, 加熱し, ペレット状に固形化したものを再度ミルで粉碎した粉体ごみ(以下, RDF)である。それに加えて, ごみに含有する物質の影響を調べるために, 構成成分物質としてプラスチックのポリプロピレン(以下, PP), ポリスチレン(以下, PS), 繊維類のナイロン(以下, NY), 紙類の新聞紙(以下, NP)も用いた。表 1 に RDF の工業分析, 表 2 に各試料の元素分析を示す。なお, 元素分析値の総計が 100%に満たな

い分は, 灰分である。RDF は, 石灰添加による灰分の割合が大きく, 石炭等に対して 60~65%の発熱量をもち, 揮発分が全体の 70%以上, 酸素分が約 35%で非常に大きいのが特徴である。

2.3 実験方法 本研究で行った実験条件を表 3 に示す。燃焼炉で投入される状態に近いデータを得るために, 試料はミルで粉碎された状態での単一粒子(最大寸法 2.0~2.8 mm)とした。初期重量は 4.0~5.5 mg である。また, 燃料粒子が実炉内に投入される状態を模擬して行った電気炉での実験に近い状態のデータを得るために, 最高加熱温度を 1273 K として, 通常の熱分析測定より大きい昇温速度(10~100 K/min)を設定した。ガス流量を 200 cm³/min として, 窒素および空気雰囲気で行った。試料ごとに形状が異なり, 特に, RDF については単一粒子が含有する成分割合の不均一性から, 測定値には若干のばらつきが見られる。

Table 1 Proximate analysis of RDF

Fixed Moisture	(Wgt %)	3.69
Ash	(Wgt %)	17.74
Volatile Matter	(Wgt %)	70.95
Fixed Carbon	(Wgt %)	11.31
Low Calorific Value	(kJ/kg)	18800

Table 2 Ultimate analysis of samples

Fuel Wgt%	R D F	N P	P P	P S	N Y
C	39.5	43.8	89.1	84.4	69.4
H	5.9	6.3	7.7	12.2	12.0
N	0.87	0.19	0.10	0.19	10.6
O	34.7	45.8	0.2	1.1	8.0
S	0.18	0.06	0.02	0.04	0.04
C l	1.25	0.08	0.11	0.14	0.06

Table 3 Experimental condition

Sample (Fuel Particle)	Refuse-Derived Fuel (RDF) Polypropylene (PP) Polystyrene (PS) Newspaper (NP) Nylon (NY)
Sample Size	2.0 ~ 2.8 mm
Sample Weight	4.0 ~ 5.5 mg
Gas Flow Rate	200 cm ³ /min
Gas Atmosphere	Air, N ₂
Max Temperature	1273 K
Heating Rate	10, 25, 50, 75, 100 K/min

Fig. 1 Experimental apparatus

3. 結果および考察

3・1 熱重量測定(TG 曲線) 昇温速度 10 K/min

の窒素雰囲気および空気雰囲気の熱重量測定(TG), 示差熱分析(DTA)の実験結果を図2に示す。いずれの雰囲気についても, NP, RDF は400 K以下で, 10%以下の重量減少を示すが, その割合および温度から, これは試料中に含有される水分の蒸発によるものである。NPは比較的低い温度(630 K以下)で急激に減少する期間(第1段階)とそれ以後の緩やかに減少する期間(第2段階)の2段階のTG曲線を示すが, PP, PSは一段の急激な減少でTG値が0%まで減少する。NYは極めて緩やかな一段目の減少期間と二段目の急激な減少期間を示し, TG値はほぼ0%に収束する。これは, プラスチックや化学繊維類では揮発分が95%以上のものが多く, 含有する灰分および固定炭素が極めて少ないためである。RDFは, 低温域ではNPに見られる一段目の急激な減少と二段目の緩やかな減少を示し, さらに, 減少速度の異なる範囲をもつ3段階の期間から構成されるのが特徴である。試料によって形状が異なり, 特にRDFについては, 含有する成分割合の不均一性から測定値には若干のばらつきがあるが, 実験条件における減少開始温度を比較すると, NPの一段目は窒素中では570~585 K, 空気中では540~570 Kであるのに対し, PPでは窒素中では670~710 K, 空気中では600~660 Kである。NY, PSはさらに高くなる。RDFは一段目が窒素中では550~580 K, 空気中では540~570 Kであり, 二段目は窒素中では620~640 K, 空気中では600~630 Kで, 三段目はいずれの雰囲気でも700 K以上である。RDFの一段目および二段目の開始温度がNPに, 三段目の開始温度がPP, PS, NYに近いことから, RDFでは含有される構成物質の熱分解がそれぞれの温度において生じていると考えられる。

各燃料において, 窒素中に比べて空気中では減少開始温度が低くなり, 減少速度が大きく, 減少完了も早くなる。また, RDF, NPは最終的には窒素中での熱分解時に比べて空気中では大きく減少し, その差が大きい。これは, RDFおよび新聞紙が11%程度含有している固定炭素⁽⁶⁾も燃焼するためである。昇温速度を大きくした条件でも, 各燃料において同様な傾向を示す。NPや紙類を多く含有するRDFについては, 酸素の影響は小さいが, プラスチックについては大きく, 着火後, 初期に表面部で熱分解した成分の燃焼熱によって残りのポリマーの熱分解が促進されることがわかる。

Fig. 2 TG-DTA curves at heating rate of 10 K/min

3・2 示差熱分析(DTA 曲線) TG 曲線が減少を示す場合には, DTA 値の正・負はそれぞれ, 発熱・吸熱を示すが, 各試料において, 低温域で脱水および揮発化に必要な熱を吸収しており, 特に窒素中の PP, PS, NY については広い温度領域において吸熱が大きい。また, 空気中でも, 重量減少速度の大きい温度領域で DTA 値が大きく減少し, また大きな負の値をとる場合(PS, NY)もあることから, 分解, 揮発化が急激に生じることがわかる。これは, 電気炉内で観察された融解しながら揮発分を放出する現象⁽⁴⁾⁽⁵⁾と一致する。また, 空気中の各試料において, 大きな正の DTA 値を示すことから, 燃焼反応を生じていることがわかる。RDF は, 特に, 顕著な二つのピークをもち, そのピーク値をとる温度に隔たりがあることから, 含有する二つ以上の構成物質がそれぞれ異なった温度範囲で燃焼しているものと思われる。ピーク値をとる温度は単種の構成物質の試料に対して若干異なるが, 第 1 ピークが紙類等で, 第 2 ピークがプラスチック, 繊維類その他に相当していると考えられる。通常, 燃料化される都市ごみの可燃物は, 紙類が 50%, プラス

チック 20%, 繊維類が 5% 程度であり⁽⁶⁾, 地域および季節的な変動が多少あるが, 本研究の試料もその性状に近いと考えられる。すなわち, TG/DTA 曲線における各段階の減少割合や減少開始温度の比較から RDF の一段目および二段目は主に紙類, 三段目はプラスチック・繊維類, その他の燃焼が主であると考えたと上述の性状にほぼ対応する。ただし, 含有する成分物質がまったく単独に熱分解するのではなく, 着火・燃焼する場合はそれぞれが複雑に影響し, 促進し合うため, その期間は重なり合う。

3・3 昇温速度の影響 窒素中の NP, RDF と空気中の PP, RDF について昇温速度を変化させた場合の実験結果の比較を図 3～6 に示す。いずれの燃料においても, 昇温速度が大きくなるほど, TG 曲線が高温側にスライドして, DTA の絶対値が大きくなり, そのピーク値をとる温度が高温側にずれる傾向がある。NP, RDF(図 3, 4, 6)の TG 曲線の一段目については, 昇温速度が 50 K/min までは差が小さいが, 70, 100 K/min では高温側にずれる。また, 図 3, 6 の二段目以降については, 昇温速度に対する傾向は一樣

Fig. 3 Effects of heating rate on TG-DTA curves (NP in N₂)

Fig. 5 Effects of heating rate on TG-DTA curves (PP in Air)

Fig. 4 Effects of heating rate on TG-DTA curves (RDF in N₂)

Fig. 6 Effects of heating rate on TG-DTA curves (RDF in Air)

ではない。分析に用いた各粒子の形状が不均一であるため、熱分析装置のサンプルホルダと試料の接触面積および接触の状態に差が生じることに加えて、RDFでは、各試料を構成する物質の含有割合にばらつきがあることが原因と考えられる。

3・4 反応速度論的解析 RDFは性状が地域あるいは季節的に変動する都市ごみから燃料化されるため、石炭などに比べて、反応速度を一義的に決定することは難しい。そこで、本研究ではRDFを構成する主な物質である紙類(NP)、プラスチック(PP, PS)、繊維類(NY)の見掛けの反応速度を求め、これらの値を用いて、RDFの反応速度を予測することを試みた。簡単のために、熱分析における重量減少反応を一次反応モデルで仮定し、反応速度をアレーニウスの式で表すと反応速度は次式で得られる⁽⁷⁾。

$$dx/dt = k(1-x) = A \exp(-E/RT)(1-x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k は反応速度定数、 x は重量減少割合、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は一般ガス定数、 T は試料絶対温度、 t は時間である。式(1)中の A 、 E を決定するために、両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\ln\{1/(1-x)\}dx/dt = \ln(A) - E/RT \quad \dots (2)$$

ここで、 dx/dt 、 x 、 T はTG曲線から求められる。 x については、各試料における昇温速度10 K/minのTG曲線の各反応段階の中間点の値を用いた。

式(2)の左辺の値を縦軸に、 $1/T$ を横軸にとり、昇温速度を変えたデータをプロットすると直線が得られ、その傾きから活性化エネルギー、切片から頻度因子が求められる。算出した各試料の活性化エネルギーと頻度因子を表4に示す。なお、減少反応が数段階で生じる場合については、その段階ごとに算出した。

熱分析測定では、昇温速度が一定であるため、次式が成り立つ。

$$dT/dt = b \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 b は昇温速度である。式(3)を式(1)に代入して、 T について積分、整理すると、 $E/RT \gg 1$ より、反応量は次式で近似できる⁽⁸⁾。

$$x = 1 - \exp\{-(A/b)(R/E)T^2 \exp(-E/RT)\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(4)に表4中の値を代入して、各試料の重量減少反応のシミュレーションを行った。活性化エネルギーの値がかなり小さい場合には、 E/RT の値も小さくなり、式(4)を用いて計算した近似値の誤差が大きくなると考えられる。式(3)を式(1)に代入した微分方程式をルンゲ・クッタ法を用いて計算した x の値と

Table 4 Activation energy and frequency factor

Gas Atmosphere (in —)	Sample (Fuel) - Stage	Activation Energy E (kJ/mol)	Frequency Factor A (1/s)
N ₂ (200cm ³ /min)	PP-1	140.1	6.23×10 ⁷
	PS-1	189.0	1.41×10 ¹²
	NY-1	115.8	1.14×10 ¹⁰
	NY-2	168.3	3.61×10 ⁹
	NP-1	148.0	2.47×10 ¹⁰
	NP-2	238.8	5.03×10 ¹⁰
	RDF-1	145.4	4.01×10 ¹⁰
	RDF-2	20.56	2.16×10 ⁻²
	RDF-3	50.25	4.01×10 ⁻¹
Air (200cm ³ /min)	PP-1	73.50	6.11×10 ³
	PS-1	153.2	1.66×10 ¹⁰
	NY-1	63.50	4.30×10 ⁴
	NY-2	236.8	1.60×10 ¹⁵
	NP-1	80.96	7.00×10 ⁴
	NP-2	120.5	4.79×10 ⁶
	RDF-1	46.61	4.45×10 ¹
	RDF-2	11.03	1.71×10 ⁻³
	RDF-3	25.62	1.27×10 ⁻²

比較した。活性化エネルギーが最小である空気中のRDFの二段目では、 E/RT の値が1.9～2.2程度になり、反応期間の中間点において、誤差は近似値の9.8%程度である。式(4)を用いた計算結果と実験結果の比較を図7～11に示す。

NPとRDFについては、水分蒸発の期間での重量減少曲線の形状が若干異なるが、燃料の種類、周囲雰囲気、昇温速度を変化させたいずれの場合についても重量減少の予測が可能である。

また、すでに調査されている⁽⁶⁾都市ごみを構成する可燃物質のそれぞれの割合から、紙類50%をNPで、プラスチック20%をPP10%+PS10%で、繊維類5%をNYで代表した模擬RDFの計算値と供試RDFの実験値の比較(昇温速度10, 100 K/min)を図12に示す。昇温速度を大きくすると模擬RDFの計算値も高温側へずれる。供試RDFの実験値も昇温速度が大きくなれば高温側へずれるが、構成する可燃物質の割合が試料によって異なるため、重量減少曲線の形状が異なる。また、昇温速度10 K/minの場合において、三段目の重量減少曲線の形状が計算値と実験値で異なる。これは、実験値に用いた試料中に、熱分解温度が高い繊維類その他が調査された値よりも多く含まれていたことが原因と推察される。すなわち、この違いは仮定した模擬RDFの可燃物質の割合と分析した試料中での割合とが厳密に一致しないためで、これらが一致すれば、実験値と計算値はより近づくと思われる。

Fig. 7 Comparison of simulation and experiment for TG curves of NP

Fig. 10 Comparison of simulation and experiment for TG curves of NY

Fig. 8 Comparison of simulation and experiment for TG curves of PP

Fig. 11 Comparison of simulation and experiment for TG curves of RDF

Fig. 9 Comparison of simulation and experiment for TG curves of PS

Fig. 12 Comparison of simulation and experiment for TG curves of Modified RDF

以上より、実炉設計等において、地域および季節によって変動する可燃ごみ中の構成物質の割合が特定できれば、その代表的な可燃物質の熱分析結果から得た各反応速度パラメータを用いて、燃料化されたRDFの熱分解過程における重量減少の予測が可能になる。

4. 結 言

(1) RDFの熱分解は主に3段階からなり、一段

目および二段目は紙類、三段目はプラスチックおよびその他の構成物質による反応である。

(2) RDFは、含有する紙類が比較的低温で着火し、その後、プラスチック、その他の構成物質を含めて燃焼する。

(3) 昇温速度を変化させたデータから求めた活性化エネルギーと頻度因子を用いて一次反応式を仮定して計算した重量減少変化は実験値とほぼ一致する。

以上より、ごみを構成する代表的な可燃物質の熱分析結果から得た各反応速度パラメータを用いて、燃料化された RDF の熱分解過程における重量減少の予測が可能である。

最後に、本研究の実験には、大阪府立工業高等専門学校共同教育センター設置の熱分析システムを利用した。同センター関係者と実験に協力していただいた卒業研究生に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 北見誠一, サーマルリサイクルのための要素技術, 省エネルギー, **46-4** (1994), 15-21.
- (2) 池田秀人, RDF の燃焼, 燃焼研究, **107** (1997), 23-29.
- (3) Fujita, E., Ikeda, Y. and Nakajima, T., Pulverized RDF Combustor for Small Scale Power Generation, *Proc. 1st Asia-Pacific Conf. Combust.*, (1997), 607-610.
- (4) 難波邦彦・木本恭司・藤田永治・池田裕二・中島健, 粉体ごみ燃焼に関する基礎的研究(単一粒子の燃焼特性), 第8回熱工学シンポジウム講演論文集, (1995), 101-102.
- (5) 難波邦彦・木本恭司・藤田永治・池田裕二・中島健, 粉体ごみ燃料単一粒子の燃焼特性, 第33回燃焼シンポジウム講演論文集, (1995), 4-6.
- (6) 厚生省水道環境部, ごみ処理施設構造指針解説, (1987), 78-89.
- (7) Fritsky, K. J., Miller, D. L. and Cermansky, N. P., Methodology for Modeling the Devolatilization of Refuse-Derived Fuel from Thermogravimetric Analysis of Municipal Solid Waste Components, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44** (1994), 1116-1123.
- (8) 成川公史・後藤秀徳・陳勇・山崎量平・森滋勝, RDF 燃焼特性に関する研究, 化学工学論文集, **22-3** (1996), 560-565.