

〈論文〉

都市ごみの熱分解における速度論的解析と窒素放出挙動に関する研究

白石 裕 司^{1,2)}, 中田谷 直 広³⁾, 濱 利 雄⁴⁾, 古 林 通 孝⁵⁾中 塚 記 章⁶⁾, 林 潤⁷⁾, 赤 松 史 光⁸⁾¹⁾ 日立造船(株) (〒551-0022 大阪府大阪市大正区船町2-2-11 E-mail: shiraishi@hitachizosen.co.jp)²⁾ 大阪大学 大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 E-mail: shiraishi@combu.mech.eng.osaka-u.ac.jp)³⁾ 日立造船(株) (〒551-0022 大阪府大阪市大正区船町2-2-11 E-mail: nakataya@hitachizosen.co.jp)⁴⁾ 日立造船(株) (〒551-0022 大阪府大阪市大正区船町2-2-11 E-mail: hama_t@hitachizosen.co.jp)⁵⁾ 日立造船(株) (〒559-8559 大阪市住之江区南港北1-7-89 E-mail: furubayashi@hitachizosen.co.jp)⁶⁾ 大阪大学 大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 E-mail: nakatsuka@mech.eng.osaka-u.ac.jp)⁷⁾ 大阪大学 大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 E-mail: j.hayashi@mech.eng.osaka-u.ac.jp)⁸⁾ 大阪大学 大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1 E-mail: akamatsu@mech.eng.osaka-u.ac.jp)

概 要

都市ごみ焼却における窒素酸化物低減のために、都市ごみを代表的な成分に分類し、不活性雰囲気下で示差熱分析を行うことで熱分解挙動のモデル化およびごみ中に含まれるN分が放出された時の化学種の分析を行った。Kissinger-Akahira-Sunose法とOzawa-Flynn-Wall法で算出された2つの活性化エネルギーは異なっていたが、繰返し計算を行い近似式の誤差を補正することで両手法での算出結果は一致した。また、熱分解ガス中に含まれるN分を分析した結果、HCNとして放出されるN分は少なく、タールおよびアンモニアとして多く放出されることが分かった。

キーワード：都市ごみ、熱分解、窒素酸化物、示差熱分析、タール

原稿受付 2016.6.13 原稿受理 2016.9.6

EICA: 21(2・3) 145-151

1. 緒 言

2012年に施行された再生可能エネルギーの固定価格買取制度(FIT)において廃棄物発電はバイオマス発電の一種とみなされ、これまで以上に発電効率を向上させることが要求されている。従来、廃棄物処理施設では、排ガス処理工程において廃棄物の燃焼に伴い発生する窒素酸化物(以下、NO_x)の除去が行われており、その手法は触媒脱硝と無触媒脱硝に大別される。触媒脱硝はNO_x除去性能に優れており厳しい排出規制値にも対応可能であるが、触媒上の反応を効率的に行うために、その前段に設けられる排ガス再加熱器においてボイラで得られた蒸気の一部を用いて排ガスを昇温する必要があり発電効率が低下する。一方、無触媒脱硝はおよそ1100~1300Kの高温排ガスに還元剤(NH₃や尿素)を供給することで触媒を用いずに脱硝する技術であり、排ガス再加熱が不要なため発電効率を低下させずに脱硝が可能である。近年は廃棄物処理施設での発電効率向上のために無触媒脱硝の高効率化が行われた結果、脱硝効率は65%程度に到達しており¹⁾、排ガス再循環による低NO_x燃焼技術と組み合わせることで、30ppm(乾き、O₂12%換算)という

規制値にも無触媒脱硝のみで対応できるまでになっている。一方、従来以上に厳しい排出規制への対応や、還元剤の削減や機器の簡素化による廃棄物処理施設の発電効率向上という観点からは燃焼で発生するNO_xの低減は依然として重要な課題である。

NO_xはその生成機構によりサーマルNO_xおよびフューエルNO_xに大別される。ただし、前者は1800K以上の高温で顕著に生成することが知られており²⁾、廃棄物焼却炉の一般的な形式であるストーカ炉においては、概ね1200~1400K前後の温度で運転されることが多く1800K以上で運転されることはないため、生成されるNO_xの主要な生成機構は廃棄物に含有されるN分由来するフューエルNO_xと考えられる。廃棄物焼却炉では、乾燥・熱分解・チャー燃焼および気相の燃焼が行われており、フューエルNO_x低減のために、バイオマスに関して熱分解過程で発生するNO_xに関する研究が多く行われており、空気比0.25程度でガス化させた時にはほとんどがNH₃に移行するという知見³⁾や、バイオマスCO₂下において外熱式でガス化させた場合には、タールとして放出される量が多く、高温になるほどタールNが減少してN₂、NH₃、HCNの放出量が増加するという知見がある⁴⁾。

一般廃棄物でも NH_3 や HCN , HNCO などとして放出されるという知見もある⁵⁾。放出された NH_3 や HCN は NO_x の前駆体であると同時に無触媒脱硝のように NO_x の還元剤としても作用しうるので、炉内での熱分解過程における N 分の放出量やその組成を精度良く理解できれば、さらなる低 NO_x 燃焼に貢献できる。ただし、実際の焼却炉では多様な化学物質で構成されるごみが熱分解しており、炉内における N 分の挙動を詳細に理解するためには各化学物質に固有の熱分解速度や熱分解ガス中の N 分の組成を知る必要がある。近年焼却炉内でのフューエル NO_x に焦点を当てた実炉規模の燃焼数値解析の事例もあるものの、ごみからの熱分解ガス放出は比較的簡素な取り扱いがなされている⁶⁾。今後、コンピュータ性能の向上によりこれまで以上に複雑な燃焼数値解析を行い、燃焼時の炉内における NO_x の生成量を従来以上に高精度で予測可能になると考えられ、燃焼数値解析の入力条件となる各化学物質の熱分解速度および N 分放出挙動を把握することは有益である。

そこで本研究では、実炉規模の燃焼数値解析の入力条件に資するデータを得ることを目的に、環整 95 号に記載されるごみの分類を元に、フューエル NO_x 生成に特に影響が大きいと考えられる化学物質を決定し、それらについて熱分解速度のモデル化や熱分解時に放出される N 分の量、およびその組成について考察を行った。

2. 試験および解析手法

2.1 供試ごみの選定

本研究では、実際の廃棄物処理施設に搬入されたごみを用いて環整 95 号のごみ質の分析方法に準拠して、試料の調整を行った。具体的には搬入されたごみを無作為に抽出し、四分法により 10 kg 程度になるまで縮分を繰り返し、手選別により分類した。なお、環整 95 号では 6 種類に規定されているが、ここでは目視で分類できる範囲で 10 種類 (ちゅう芥, 布, 木・竹・ワラ, 紙おむつ, 合成樹脂, 紙, ビニール, ペットボトル, 不燃物, その他) に分類した。分類されたごみは乾燥させた後、カッティングミルにより 1 mm 程度まで粉碎を行った。以上の手順で調整した試料から無作為に抽出したものを成分分析、および後述する示差熱分析と熱分解ガス測定試験に供試した。成分分析は、C, H, N は CHN 元素分析装置を用い、O は計算値とした。S は JIS K 2541 および 0103 に、Cl は JIS K 2541 および 0107 に、灰分は環整 95 に準拠して分析を行った。分析結果を **Table 1** に示す。なお、**Table 1** ではごみ全体の N 分を 100% とした場合に、N 分の含有割合が 10% に満たない化学物質 (紙おむつ, 合

Table 1 Ultimate analysis and N distribution of each waste (dry base)

Sample	Garbage	Clothing	Wood	Paper	Others*
Ultimate analysis					
C [wt%]	46.6	57.4	47.0	41.3	49.2
H [wt%]	6.6	7.5	6.0	6.0	6.4
N [wt%]	2.0	6.6	1.4	0.3	0.8
O [wt%]	38.4	25.1	41.4	43.0	18.6
S [wt%]	0.1	0.6	0.1	0.0	0.1
Cl [wt%]	0.9	0.2	0.3	0.2	2.2
Ash [wt%]	5.4	2.6	3.8	9.2	22.8
Composition ratio of waste [wt%]	10.9	8.2	9.6	47.5	23.8
Composition ratio of N [wt%-N]	18.7	46.5	11.2	12.6	11.0

* include diaper, resin, vinyl, PET and incombustible

成樹脂, ビニール, ペットボトル, 不燃物) を「その他」にまとめて記載している。

ごみ種別では、布, ちゅう芥, 木・竹・ワラが比較的多くの N 分を含んでいた。また、ごみ全体の重量比率を考慮すると、ごみ全体としても布, ちゅう芥, 木・竹・ワラに含まれる N 分が多く、これらでおよそ 8 割程度を占めている。本研究では、個別に N 分を多く含み、かつごみ全体の N 分に占める割合も大きい布, ちゅう芥, 木・竹・ワラの 3 種類について示差熱分析を行い、熱分解速度のモデル化を行った。また、バッチ式の熱分解ガス測定試験を行い、試料温度と放出された N 分の分析を行った。

2.2 示差熱分析と熱分解速度のモデル化

本研究では示差熱分析装置 (セイコーインスツル製, SSC5200) を用いて、熱重量曲線を得た。熱分解時の重量変化の挙動を得るため、 N_2 (99.99995%) を 200 mL/min で供給し室温から 1223 K まで昇温した。昇温速度は 2, 5, 10 K/min とした。試料の初期重量はちゅう芥が 18.7 mg ($\pm 5\%$), 布が 9.8 mg ($\pm 21\%$), 木・竹・ワラが 10.9 mg ($\pm 8\%$) であった。

得られた熱重量曲線を用いた熱分解速度のモデル化について以降に記載する。ここでは不活性雰囲気における熱分解時の重量減少の割合を転換率として下記のように定義した。

$$\alpha_{(T)} = \frac{m_{(T)} - m_i}{m_f - m_i} \quad (1)$$

ここで、 $m_{(T)}$ はある温度 T での試料の重量であり、 m_i, m_f はそれぞれ昇温前、昇温後の試料重量である。この転換率 a の時間変化は次式で表される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (2)$$

A は頻度因子、 n は反応次数、 E は活性化エネルギー、 R は一般気体定数である。式(2)に反応温度 T と昇温速度 β の関係を示す式(3)を代入すると、式(4)が得ら

れる。

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad (4)$$

式(4)の変数分離を行い、両辺を積分すると、次の式を得る。

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \\ &= \frac{AE}{\beta R} \int_{T_i}^T \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $x=E/RT$ とした。 $P(x)$ には積分指数関数が含まれることから、解析においては以下に示す Kissinger-Akahira-Sunose 法 (以下, KAS 法) と Ozawa-Flynn-Wall 法 (以下, OFW 法) という近似が適用されることが多い⁷⁾。

$$\text{KAS 法} : p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (6)$$

$$\text{OFW 法} : p(x) = 0.0048 \exp(-1.0516x) \quad (7)$$

式(5)に式(6)または式(7)を代入した後に両辺の自然対数をとると、

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \left(\ln \frac{AR}{E} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

$$\ln \beta = \left(\ln \frac{0.0048AE}{R} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{1.0516E}{RT} \quad (9)$$

が得られる。ここでは OFW 法を例に式(9)からの活性化エネルギーの算出方法を説明する。縦軸を $\ln \beta$ 、横軸を $1/T$ としたグラフに、ある転換率に至ったときの温度と、その試験条件としての昇温速度をグラフ上にプロットする。3つ以上の昇温速度で示差熱分析を行うとグラフ上で直線近似が出来る。この直線の傾きが $-1.0516E/R$ に相当するため活性化エネルギーが得られる。KAS 法についても縦軸を $\ln \beta/T^2$ 、横軸を $1/T$ としたグラフにプロットすればグラフ上の傾きから活性化エネルギーを算出できる。また、式(6)および式(7)は近似による誤差を含んでおり、補正を行うことで算出される活性化エネルギー算出の精度を向上できる⁷⁾。ここでは Gao らと同じ手法で解析を行った⁸⁾。すなわち、式(8)および式(9)で算出した活性化エネルギーを用いて x を算出し、次の式(10)および式(11)により再度活性化エネルギーの算出を行った。

$$\ln \frac{\beta}{hT^2} = \left(\ln \frac{AR}{E} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

$$\ln \frac{\beta}{H} = \left(\ln \frac{0.0048AE}{R} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{1.0516E}{RT} \quad (11)$$

ここで、 h と H は x の関数として表される次の補正式である。

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (12)$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0.0048 \exp(-1.0516x)} \quad (13)$$

見直された活性化エネルギーを用いて再度 x を算出して、式(10)~(13)を計算して活性化エネルギーを算出する。この計算を、再計算前後の活性化エネルギーの差が 0.1 kJ/mol 以下になるまで繰返して活性化エネルギーを算出した。頻度因子、反応次数については姫野⁹⁾の手法で決定した。また、本研究で用いた試料は実際の廃棄物処理施設のピットから採取したものであり、単一の化学物質で構成されていないことから姫野⁹⁾らと同様に複数の反応が並行して進行するものとして扱った。

2.3 熱分解ガス測定試験

示差熱分析からは熱分解ガスの放出量に関する情報が得られるが、その成分を明らかにするため、バッチ式の熱分解ガス測定試験を行った。**Fig. 1**に熱分解ガス測定試験装置の概略を示す。装置は既報¹⁰⁾と同様の構成であり、試料を熱分解する反応管、タール捕集部、およびガス吸収部で構成される。試料を石英製の反応管内部に設置して Ar (99.9999%) を 0.5 L_N/min で流通させ内部の空気を置換した後に室温から昇温を開始した。発生した熱分解ガスはタール捕集部でタールを除去した後ガス吸収部へ流入させた。ガス吸収部では熱分解ガスをホウ酸水溶液、NaOH 水溶液の順にバブリングさせ、それぞれの溶液に NH₃ と HCN を吸収させた。その後、フローメーター (シナガワ製, DC-2) でガス量を測定した後に排気した。昇温後、試料中に挿入した熱電対が所定の温度に到達してから 30 分経過後に各種サンプリングを停止すると同時に、装置を急冷することで熱分解残渣を得た。この残渣には

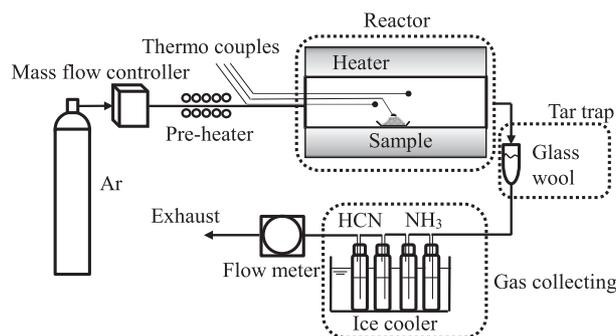


Fig. 1 Experimental apparatus for thermal decomposition

厳密には揮発分が残留しているが、本研究ではこれをチャーと定義した。このチャーの重量を m_i 、試料の初期重量を m_0 として式(1)より転換率を算出した。その後、装置を解体して反応管からガス吸収部までを純水で洗浄したものを純水洗浄液、その後、アセトンで洗浄したものをアセトン溶液と分類した。チャーは重量と CHNO の元素分析を行った。CHNO の分析は試料と同様の手法で行った。アセトン溶液は 60℃ で乾固させて残留した物質をタールと定義して重量および CHNO の元素分析を行った。また、純水洗浄液、ホウ酸吸収液、NaOH 吸収液についてはそれぞれ JIS K 0102 に則って NH_3 および HCN を測定し、ガス体の N として扱った。

3. 試験結果

3.1 熱重量曲線と熱分解速度のモデル化

Fig. 2 に示差熱分析により得られた熱重量曲線を示す。また、図には熱分解ガス測定試験で得られた各温度における転換率も併せて示す。いずれの試料でも昇温速度が遅いほど転換率の立ち上がり早く、昇温速度が速いほど急峻に立ち上がる傾向が見られた。熱分解ガス測定試験での転換率と示差熱分析での各温度における転換率を比較すると、木・竹・ワラの熱分解ガス測定試験時の転換率が示差熱分析における転換率よりも立ち上がり早く、かつ高温での転換率がやや低かった。ただし、サンプルの不均一性や分析の精度を考慮すると転換率の差は大きな差ではなく、熱分解ガス測定試験においても試料の設定した温度で熱的な平衡を維持した熱分解が行われていたものと考えられる。この示差熱分析の結果を用いて算出された活性化エネルギーの算出結果について、KAS 法、OFW 法、およびこれらを式(10)、式(11)を用いて繰り返し計算を行った結果のうち Table 2 は代表として布について記載している。Table 2 よりいずれの手法の結果も活性化エネルギーに大きな違いはなく、KAS 法と OFW 法で 3 回繰り返し計算を行うことで同じ値に収束している。また、KAS 法は繰り返し計算をせずとも収束結果との誤差が小さく、OFW では特に高転換率の領域、すなわち高温領域で他の 3 つの手法との誤差がやや大きくなる結果となった。これは Gao ら⁸⁾の知見と一致している。なお、ちゅう芥、木・竹・ワラについても同様に OFW は収束結果との誤差が KAS よりもやや大きい結果であった。

頻度因子および反応次数を算出する際には KAS 法の繰り返し計算によって得られた活性化エネルギーを用いた。得られた結果を Table 3 に示す。Table 3 に記載するように本研究ではちゅう芥は 3 つの反応、布は 2 つの反応、木・竹・ワラは 3 つの反応が並行して進

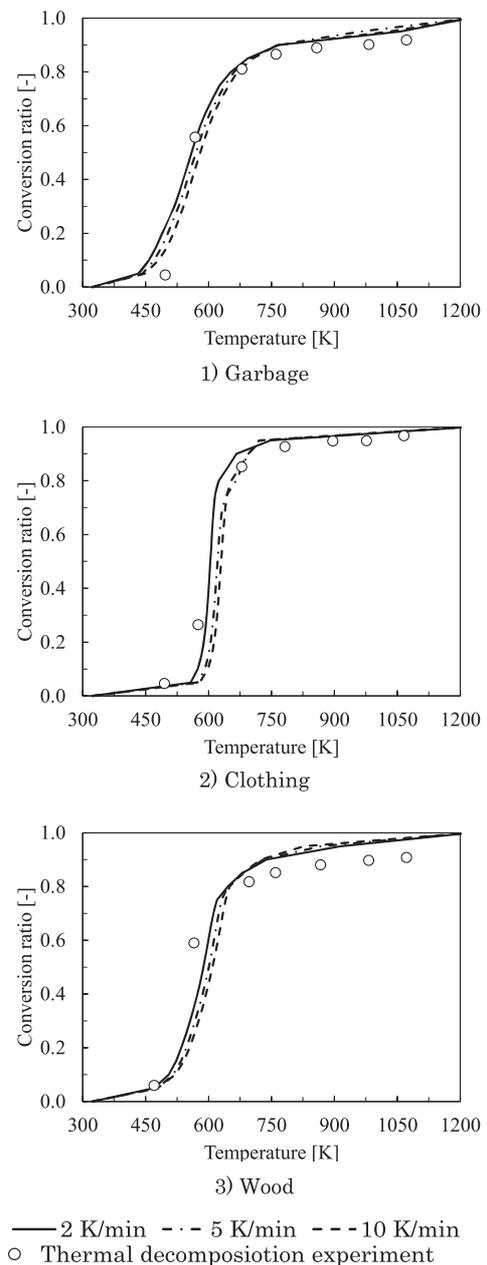


Fig. 2 Comparison of conversion ratio

Table 2 Calculated activation energy of each method for clothing

Conversion Ratio [-]	Activation energy [kJ/mol]			
	KAS	OFW	KAS	OFW
Iteration	1	1	3	3
0.10	172	173	172	172
0.20	181	182	181	181
0.30	185	185	185	185
0.40	185	186	185	185
0.50	184	185	184	184
0.60	180	181	181	181
0.70	170	171	170	170
0.80	92	97	92	92
0.90	165	168	166	166

行するとした。多くの研究が行われている植物系のバイオマスの活性化エネルギーは、70~180 kJ/mol 程度まで幅広く分布している¹¹⁾。動物性のバイオマスとし

Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition of each waste (*f* means mass fraction of each reaction)

	Reaction	<i>f</i> [-]	E [kJ/mol]	A [1/s]	n [-]
Garbage	1	0.06	128	2.1×10^{11}	15.6
	2	0.14	183	6.5×10^{15}	8.1
	3	0.80	221	1.1×10^{20}	9.7
Clothing	1	0.96	181	7.1×10^{12}	0.6
	2	0.04	179	4.0×10^{13}	3.5
Wood	1	0.13	198	7.1×10^{16}	13.6
	2	0.61	209	3.3×10^{16}	4.5
	3	0.27	248	4.4×10^{22}	8.7

て肉骨粉を例にとると、Skodras¹²⁾らは総括的な揮発に関する活性化エネルギーを 117.38 ± 14.32 kJ/mol としており、Cascarosa¹³⁾は 15.1~213.18 kJ/mol に分布するとしている。本研究で算出した値も概ねこの範囲にある。布に関しても綿やセルロース系の化学繊維などが存在することを考えると、およそ 180 kJ/mol という活性化エネルギーは妥当な結果であると考えられる。また、布の場合、活性化エネルギーは大きく変わらないものの反応次数が異なる2つの反応を仮定することで、試験結果を表現することが出来た。また、木・竹・ワラに関してはこれを構成する主要な要素の一つであるセルロースの活性化エネルギー (195~286 kJ/mol) の一般的な範囲に収まっていることから妥当な結果と考えられる。

Table 3 の値を用いて熱重量曲線を計算した結果を **Fig. 3** に示す。比較には昇温速度 10 K/min の試験結果を用いており、並列して進行する反応それぞれの熱重量曲線も記載している。**Fig. 3** に示すように本研究の手法で実際の熱分解速度を精度良くモデル化できた。ただし、加熱の初期や後期にはやや誤差が大きくなっていることが分かる。本研究でも試料の初期重量を厳密に管理することや、並行して進行する反応を更に多く考慮することで、モデル化の精度をさらに高められる可能性があるが相関係数は 0.99 以上であり、実用的には十分な精度のモデル化である。

3.2 熱分解における N 分の放出過程について

Fig. 4 に熱分解ガス測定試験で得られた N 分の収率を示す。ただし収率が 75 wt% 以下となった条件は除外している。**Fig. 4** より高温になるほどチャーに残存する N は低下している。収率が低いため **Fig. 4** から割愛したが木・竹・ワラについても 565 K では約 60% がチャーとしていることを確認しており、700 K 程度までに大部分の熱分解が進行しており、それ以上ではおよそ一定になっている。これは、**Fig. 3** に示すようにいずれの試料でも 700 K 程度では転換率が漸近していることと一致する。

Fig. 4 より熱分解中に放出された N 分はいずれも

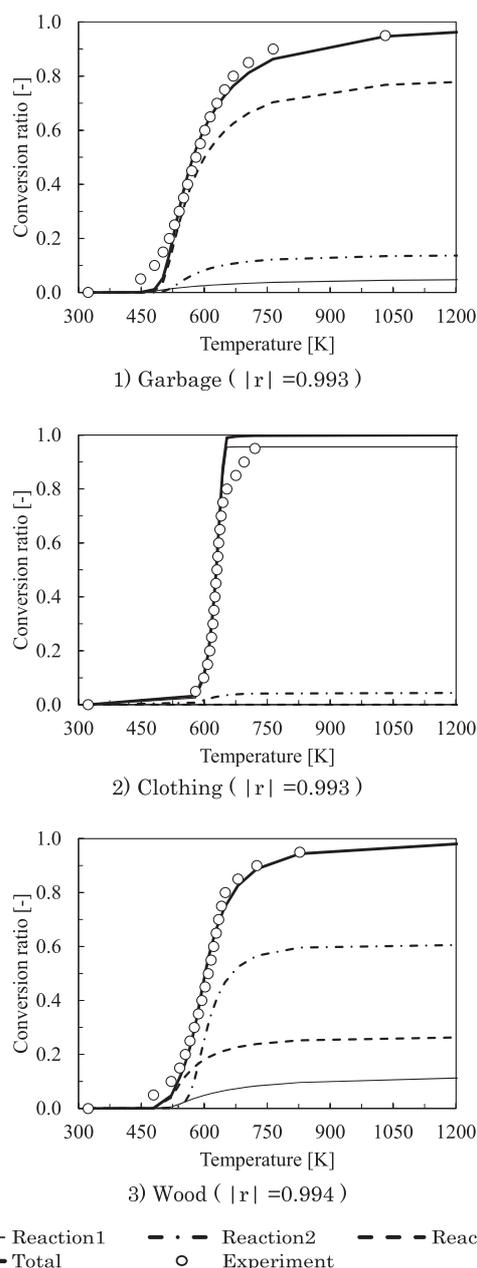


Fig. 3 Comparison of conversion ratio (Heating rate: 10 K/min)

タールとして存在する N 分が比較的多く、NH₃ へ転換する割合が 5~10% 程度であり HCN へ転換する N 分は無視できる程度であった。これは、バイオマスを 923~1123 K で熱分解させた際に低温ではタールとして放出されるという知見と一致している⁴⁾。一方で、Glarborg らによるとタール N は二次的に HCN や NH₃ になりうるが、900~1300 K 程度では NH₃ や HNCO へ転換される¹⁴⁾。さらに、著者らは本研究と同様に分類した木・竹・ワラを熱分解させたときに放出されるガスを TG-FTIR にて分析し、タール N の主成分としてホルムアミドが存在しておりホルムアミドを再度熱分解すると N 分の多くが NH₃ へ転換されることを確認している¹⁰⁾。したがって、本研究で多く発生したタールも、熱分解後の二次的な反応により

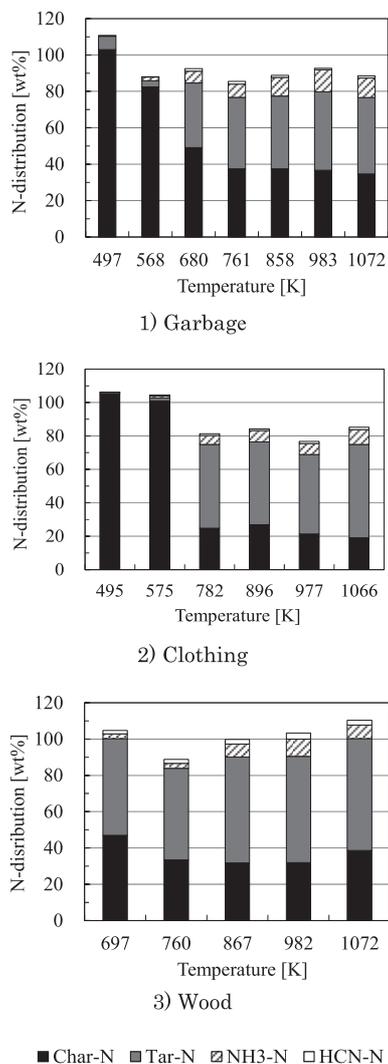


Fig. 4 Nitrogen yield in thermal decomposition of each waste

NH₃へと分解されるものと考えられ、それゆえ、放出されたN分の大半はNH₃が主成分と考えることができる。

以上より、ちゅう芥、布、木・竹・ワラはN分放出量を熱分解速度で表現できること、放出されるN分はNH₃を主成分とするということが言える。

4. 結 言

都市ごみ焼却炉で実際に処理されるごみのうち、特にフューエルNO_xへの影響が大きいと考えられるちゅう芥、布、木・竹・ワラを対象に、示差熱分析を行い熱分解速度のモデル化を行い、熱分解時に放出されるN分の挙動を調べて、以下の知見を得た。

- 1) KAS法およびOFW法によって活性化エネルギーを算出すると若干の差異が見られるが、解析で用いる近似式を補正して繰返し計算を行うことでどちらの手法も同じ活性化エネルギーの値が得られた。また、繰返し計算を行わない場

合にはKAS法の方が収束した活性化エネルギーとの誤差が小さかった。

- 2) 複数の熱分解反応が並行して進行すると仮定することで、実際の熱重量曲線を精度良くモデル化できた。
- 3) 放出されたN分はいずれの試料でもタールへの転換が多く、タールNは二次的にNH₃へと分解される。したがって、放出されたN分の大半はNH₃となる。

参 考 文 献

- 1) 古林通孝, 山瀬康平, 白谷彰浩, 徳永孝之, ストリーカ炉における排ガス再循環と無触媒脱硝の併用によるNO_x濃度の低減, 環境衛生工学研究, Vol. 29, No. 3, pp. 94-97 (2015)
- 2) 新井紀男, 三浦隆利, 宮前茂広, 燃焼排出物の発生と抑制技術, テクノシステム, p. 63 (1997)
- 3) J. Zhou, S. M. Masutani, D. M. Ishimura, S. Q. Turn and C. M. Kinoshita, Release of Fuel-Bound Nitrogen during Biomass Gasification, Industrial and Engineering chemistry research, Vol. 39, No. 3, pp. 626-634 (2000)
- 4) K. M. Broer, R. C. Brown, The role of char and tar in determining the gas-phase partitioning of nitrogen during biomass gasification, Applied energy, Vol. 158, pp. 474-483 (2015)
- 5) Q. Ren, C. Zhao, X. Wu, C. Liang, X. Chen, J. Shen, G. Tang and Z. Wang, TG-FTIR study on co-pyrolysis of municipal solid waste with biomass, Bioresource technology, Vol. 100, pp. 4054-4057 (2009)
- 6) Frank, A. and Castaldi, M. J., CFD analysis of municipal solid waste combustion using detailed chemical kinetic modelling, Waste Management & Research Vol. 32, No. 8, pp. 745-754 (2014)
- 7) 小澤丈夫, 非定温速度論(1) 単一素過程の場合, 熱測定, 日本熱測定学会, Vol. 31, No. 3, pp. 125-132 (2004)
- 8) Z. Gao, M. Nakada and I. Amasaki, A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods, Thermochimica Acta Vol. 369, pp. 137-142 (2001)
- 9) 姫野修司, 弥富洋介, 小松俊哉, 藤田昌一, 熱重量分析を用いた一般廃棄物の熱分解挙動のモデル化, 廃棄物学会論文誌, Vol. 15, No. 2, pp. 105-113 (2004)
- 10) 白石裕司, 中田谷直広, 杉村枝里子, 濱利雄, 古林通孝, 木質系廃棄物の熱分解における窒素の放出挙動, 環境工学総合シンポジウム講演論文集, Vol. 23, pp. 133-134 (2013)
- 11) C. D. Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 34, pp. 47-90 (2008)
- 12) G. Skodras, P. Grammelis, P. Basinas, S. Kaldis, E. Kakaras and G. P. Sakellariopoulos, A kinetic study on the devolatilisation of animal derived byproducts, Fuel Processing Technology, Vol. 88, pp. 787-794 (2007)
- 13) E. Casciaro, G. Gea, J. Arauzo, Thermochemical processing of meat and bone meal: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, pp. 942-957 (2012)
- 14) P. Glarborg, A. D. Jensen, and J. E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, Progress in energy and combustion science, Vol. 29, pp. 89-113 (2003)

A Study of Kinetic Analysis and Nitrogen Emission Behavior of Municipal Solid Waste in Thermal Decomposition

Yuji Shiraishi^{1,2) †}, Naohiro Nakataya³⁾, Toshio Hama⁴⁾, Michitaka Furubayashi⁵⁾
Noriaki Nakatsuka⁶⁾, Jun Hayashi⁷⁾ and Fumiteru Akamatsu⁸⁾

¹⁾ Hitachi Zosen Corporation

²⁾ Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

³⁾ Hitachi Zosen Corporation

⁴⁾ Hitachi Zosen Corporation

⁵⁾ Hitachi Zosen Corporation

⁶⁾ Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

⁷⁾ Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

⁸⁾ Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

† Correspondence should be addressed to Yuji Shiraishi :
(Hitachi Zosen Corporation E-mail : shiraishi@hitachizosen.co.jp)

Abstract

For reduction of nitrogen oxide in municipal solid waste incinerator, thermal decomposition of municipal waste (MSW) that has been classified as a typical component was investigated by TG analysis under inert atmosphere. Activation energy calculated by Kissinger-Akahira-Sunose method and Ozawa-Flynn-Wall method were different, but same value were calculated by iterative procedure to correct the error of approximation formula in both method. Analysis of the N component contained in the thermal decomposition gas, a small amount of HCN was contained and a lot of Nitrogen were included as tar and ammonia.

Key words : municipal solid waste, thermal decomposition, nitrogen oxide, thermogravimetric, tar