

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

工業廢棄物焙燒前處理之熱降解動力分析

**Pyrolysis and non-isothermal torrefaction analysis of
industrial wastes**

計畫編號：107A015

受委託單位：財團法人研究發展基金會

研究主持人：陳維新 特聘教授

聯絡電話：06-2004456

E-mail address：chenwh@mail.ncku.edu.tw

研究期程：中華民國 107 年 1 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 柒拾壹 萬元

核研所聯絡人員：郭任淵 先生

報告日期：中華民國一〇七年十二月

目錄

目錄

中文摘要	3
英文摘要	4
壹、計劃緣起與目的	5
一、計劃背景與回顧	5
二、計劃目的、目標及重要性	13
貳、研究方法與過程	15
一、採用之方法與原因	15
二、重要儀器之配合使用情形	19
參、結果與討論	21
一、物質特性基本分析	21
二、裂解熱重分析	24
三、非等溫焙燒熱重分析結果	29
四、非等溫焙燒之動力式結果分析	34
肆、文獻回顧	39

中文摘要

本計畫之目標為開發工業廢棄物(如油布及 PVC 塑膠)之前處理技術，以利該廢棄物之後續氣化。本計畫擬採用的前處理技術為非等溫焙燒。經由焙燒後，可降低物質的含水率、降低物質的 O/C 及 H/C，提升物質的熱值及能量密度。為了瞭解工業廢棄物在非等溫焙燒環境中的熱降解特性及其動力行為，研究中將以熱重分析儀進行工業廢棄物在特定升溫條件下的重量損失，並觀察廢棄物中成份的分解溫度範圍。由熱重損失結果顯示，非等溫焙燒前處理將影響工業廢棄物中各個組成成分的特性及強度。實驗結果也得出，使用非等溫焙燒可以縮短工業廢棄物前處理的時間，從而達到更精確的焙燒結果。因此建議提高非等溫焙燒之升溫速率，從而降低反應時間而達到工業廢棄物前處理的步驟。藉由熱重分析儀所得到的實驗結果，並配合平行熱解行為，找出各成份的各別熱降解反應動力式。經過本研究開發之動力式演算法結果得出，只需 2 個化學反應模型就能把實驗與演算間的轉化率之擬合質量達到 93.76 % 以上。所得實際熱重分析及理論求得的反應動力式，將有助以非等溫焙燒方式前處理工業廢棄物之操作及反應器設計。

英文摘要

This study aims to develop the pretreatment technology of industrial wastes such as oil clothes and filter bag, etc. for intensifying their gasification where the developed technology is non-isothermal torrefaction. In order to figure out the thermal degradation kinetics of the wastes in a non-isothermal torrefaction environment, a thermogravimetric analyzer will be used to measure the weight loss behavior of the materials at certain heating rates. The decomposition temperatures of the samples will be observed. The results of thermogravimetric analysis suggest that the non-isothermal torrefaction will affect the characteristics and strength of each component in industrial waste. It also indicates that the non-isothermal torrefaction can shorten the pretreatment time of the industrial wastes. Therefore, a higher heating rate is recommended for the non-isothermal torrefaction to reduce the pretreatment time of the industrial wastes. The thermal degradation kinetics of the wastes is conducted using the multiple parallel reaction model. Based on the results in this study, the model with two components can reach the fitting quality higher than 93.76% between the experimental data and the calculated values and is thus adopted. Overall, the conducted model is conducive to carrying out the non-isothermal torrefaction and reactor design.

壹、計畫緣起與目的

一、計畫背景與回顧：

化石燃料的過度開採及日益嚴重的環境問題，特別是溫室氣體排放所衍生之全球氣候變遷問題，促使提高燃料的使用效率及開發替代燃料等相關技術，成為國際社會日益關注的議題。近年來，於法國巴黎舉辦之氣候變化大會(COP21)所簽定的「巴黎氣候協議 (Paris Agreement)」，獲得近 200 個國家一致通過，成為繼京都議定書之後，具有法律約束力的全球溫室氣體減量新協議，目標在於把全球平均氣溫升高幅度需控制在 2°C 以內，甚至把升溫幅度控制在 1.5°C 以內努力【Murphy and McDonnell, 2017; Vandyck et al., 2017】。替代能源之發展及環境永續性與尋找已成為當前全球各國需努力的目標且刻不容緩。COP21 亦在大會中指出，生質物與生質能的發展，在緩解氣候變遷層面扮演著極為重要之角色【Zhang, 2016】。

全球所開發的潔淨再生能源中，生質能在世界上已成為相當重要的能源來源之一，利用生質物 (biomass) 開發成為生質能 (bioenergy) 以部分取代化石燃料成為替代能源目前正迅速開發中，所以生質能源相當具有前瞻性，且有極大潛力之潔淨再生能源之一。事實上，生質能為目前全球第四大初級能源，僅次於石油、煤及天然氣。為了從生質物中開發生質能，各種轉換技術已被利用；一般而言，生質物轉換為能源的方式可分為四種方法【陳維新，2015a；陳維新，2015b；陳維新，2017】：

1. 物理轉換 (physical conversion)：是種較簡單的能源轉換程序，如脫水、乾燥、分類、破碎、壓縮、並加入添加劑以製

作成垃圾衍生燃料。

2. 熱轉換 (thermal conversion)：為最常用的能源轉換方式，如直接燃燒及焚化 (direct combustion) 以生產蒸汽或熱能，以焙燒及裂解製造生物炭，以液化及裂解製造生質油，或以汽化方式產生合成燃氣。
3. 化學轉化 (chemical conversion)：如經轉脂化 (transesterification) 等化學轉換程序生產生質柴油。
4. 生物轉換 (biological conversion)：如利用生物菌種發酵 (fermentation) 等方法產生沼氣、生質酒精及氫氣等燃料。

然而，並非所有生質物皆可作為燃料使用，因為生質物本身具有相當多之缺點需要克服，例如：

1. 相較於化石燃料，生質物之能源密度較低；
2. 生質物之水分含量極高，因此熱值較低；
3. 生質物一般具吸濕性 (hygroscopic)，會因吸濕乃至於不易長時間儲存；
4. 生質物較難研磨成細小顆粒；
5. 生質物之密度較低，因此較佔空間大。

綜以上未處理生質物之缺點，不僅造成運輸和儲存之困難，亦限制了未經預處理之生質物在工業上之應用。焙燒 (torrefaction) 為生質物熱轉換技術，乃是一種溫和裂解之程序，主要將生質物放置於惰性或氮氣環境下，以 200-300°C 操作溫度加熱，以改進

生質物性質【Chen et al., 2015a; Chen et al., 2015b】。藉由焙燒後，生質物之性質具有相當大之改進，例如：

1. 生質物之含水分減少及 O/C 下降，可提高熱值；
2. 焙燒後生質物之研磨性明顯提昇，有利於省能；
3. 產生具疏水性(hydrophobic)之固體，較易儲存且不易腐敗；
4. 生質物具高孔隙度，使其於燃燒和氣化之過程中，具有良好之反應性；
5. 增加產物品質均勻性，有利於生質燃料之後續應用。

焙燒前後生質物之差異性如圖 1 所示【陳維新，2015a；陳維新，2017】。

一般而言，由於生質物成分組成複雜，因此針對熱轉換的過程，如燃燒、氣化、裂解及焙燒等，很難以數值模擬的方式闡述反應過程中之熱值傳及反應機制。相較之下，化學動力學(chemical kinetics)中之動力式的建立，是一種較為簡單並且有效的方法，用以瞭解反應過程中所涉及之反應機制，並可用以預測反應行為。以下茲針對近期之裂解與焙燒動力式相關研究進行文獻回顧，並將相關之實驗操作條件整理於表 1。

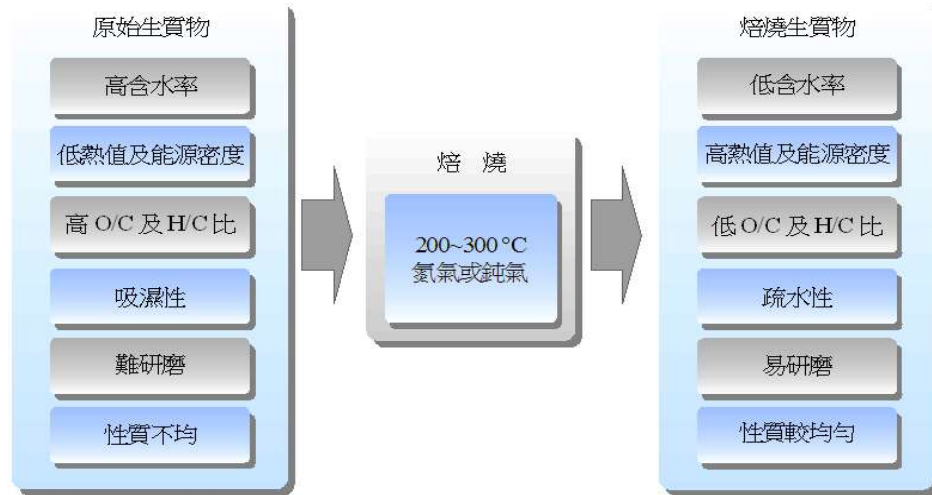


圖 1. 生質物焙燒前後之特性差異

表 1. 生質物裂解與焙燒動力式建立之實驗條件

Reaction	Material	Experimental condition	Reference
Pyrolysis	Moso bamboo	Temperature: 100-700 °C Heating rate: 5-30 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 100 mL min ⁻¹	【Chen et al., 2014】
	<i>S. obliquus</i> CNW-N	Temperature: 205-295 °C Heating rate: 0.5-1.5 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 100 mL min ⁻¹ Duration: 100 min	【Chen et al., 2014】
	Eucalyptus	Temperature: 100-700 °C Heating rate: 5-20 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 80 mL min ⁻¹	【Krishna C. et al., 2016】
	<i>C. vulgaris</i> ESP-31	Temperature: 100-700 °C Heating rate: 10 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 100 mL min ⁻¹	【Bach and Chen, 2017a】
	Poplar	Temperature: 300-973 K Heating rate: 5-30 K min ⁻¹	【Vo et al., 2017】

		Flow rate of gas: 20 mL min ⁻¹	
Torrefaction	Hemicellulose, cellulose, lignin ,and xylan	Temperature: 200-300 °C Heating rate: 20 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 200 mL min ⁻¹ Duration: 60 min	【Chen and Kuo, 2011】
	Fir, pine, and poplar	Temperature: 230 °C Heating rate: 1 °C min ⁻¹ Duration: 600 min	【Pétrissans et al., 2014】
	Beech, pine, wheat straw, and willow	Temperature: 220-300 °C Duration: 300 min	【Gul et al., 2017】
	Locust, spruce, and eucalyptus	Temperature: 210-290°C Heating rate: 20 °C min ⁻¹ Flow rate of gas: 15 mL min ⁻¹ Duration: 600 min	【Cavagnol et al., 2013】
	Beech	Temperature: 200-260°C Duration: 420 min	【Turner et al., 2010】
	Aspen	Temperature: 260-300°C Heating rate: 1000 °C s ⁻¹ Duration: 90 min	【Klinger et al., 2014】

Chen et al. 【2014】以毛竹進行慢速裂解實驗，主要探討升溫速率對於裂解反應之影響，實驗操作之，操作溫度為 100-700°C，且裂解過程中之升溫速率為 5、10、20 及 25°C min⁻¹。研究結果發現，固態生質碳及液態生質油之產率，隨升溫速率的增加而減少；藉由所建立之動力式所得之裂解反應活化能，隨著升溫速率的增加而增加，裂解過程中之活化能由 75.3kJ mol⁻¹ 上升至 78.7 kJ mol⁻¹。

Doddapaneni et al. 【2016】以桉樹及焙燒後桉樹(焙燒條件為 200、250 及 300 °C)進行裂解實驗，操作溫度為 100-700 °C。研究結果指出，焙燒後桉樹在裂解過程中具有較高之活化能，原料

桉樹之活化能為 165-185 kJ mol⁻¹，在 300 °C 焙燒後桉樹之活化能為 180-245 kJ mol⁻¹。另外，研究也利用差示掃描量熱法 (Differential scanning calorimetry, DSC) 探討裂解過程中之反應熱分布，分析結果顯示，在裂解過程中的初始階段，原料桉樹主要為吸熱反應，然則焙燒後桉樹為放熱反應。

Bach and Chen 【2017】以多步平行反應的模型，建立微藻 (*Chlorella vulgaris* ESP-31) 裂解反應之動力式，並針對不同步之反應進行比較，研究結果顯示一步反應計算所得之結果，與實驗所得具有較大的差異性，統計分析之 R² 值為 0.8751，然則高於三步反應(包含有碳水化合物、蛋白質及脂質之熱降解反應)之計算結果，R² 值均高於 0.98，當動力式模型設定為七步平行反應時，計算所得結果 R² 值可達於 0.9937。

Vo et al. 【2017】利用楊木進行裂解實驗(操作溫度為 320-420 °C，反應時間為 1-5 分鐘)製備生質油，並且以不同的求解方式 (KAS 法及 FWO 法) 計算裂解過程中之單一成分(纖維素、半纖維素及木質素)裂解產油活化能分布。結果顯示，裂解產油活化能大小為木質素>纖維素>半纖維素，在木質素裂解產生質油過程中之活化能為 100-150 kJ mol⁻¹；另外，所得之動力式，也可準確地預測裂解過程中態、液態及氣態產率。

Bach et al. 【2017】主要將不同條件下焙燒所得之挪威雲杉進行裂解反應，裂解溫度為 100-600 °C，用以求得焙燒後生質物之非等溫裂解動力式。研究結果表示，整體而言，焙燒環境(如空氣、氮氣及二氧化碳等)對於動力參數(前置因子與活化能)並沒有顯著之影響，除了含有高濃度氧氣之焙燒環境外。然則，焙燒溫度

的增加將明顯影響裂解反應之動力式。

Gul et al. 【2017】針對山毛櫸、松樹、麥稈、柳樹等不同生質物進行焙燒(操作溫度為 473-573 K)，並且以二步法之模型建立焙燒動力式，用以模擬焙燒過程中揮發份分布及找尋最佳化之焙燒條件。整體而言，焙燒後之生質物能量密度比為 1.05 到 1.52。另外，根據分析結果指出，當焙燒溫度在 508-548K 時，可有效降低生質物含水率並得到較佳之能量密度比。

Klinger et al 【2014】以快速升溫(升溫速率為 $1000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$)的方式進行白楊木焙燒(操作溫度為 260-300 $^{\circ}\text{C}$ ，焙燒時間為 90 分鐘)，並建立其動力式。動力參數分析結果表示，在不同溫度下之焙燒活化能分別為 105、127 及 172 kJ mol^{-1} 。並且根據其發展之動力式，在焙燒過程中，於初始階段，主要產生會產生水份，而當反應時間增加時，有機揮發成分逐漸產生，如甲酸、醋酸及糠醛等物質。

Huang et al. 【2016】針對污泥進行焙燒並建立動力式，操作溫度為 298-1273 K，並以不同的方法(積分法與微分法)求得焙燒過程之活化能。根據其發展之動力式，將污泥焙燒過程，分為兩個階段，一為共存(coexistence) 階段，另一為去揮發(devolatilization)階段，於共存階段，其脫水反應之活化能較去揮發階段低。以積分法所得之焙燒反應活化能為 34.32-140.02 kJ mol^{-1} ，然則微分法為 70.36-150.91 kJ mol^{-1} 。

Peduzzi et al. 【2014】根據山毛櫸焙燒實驗，溫度為 220-300 $^{\circ}\text{C}$ ，建立焙燒反應之動力式，並將動力式與其他模型進行結合，如固體及氣體成分模型，並以能量平行的方式，發展出可模擬山

毛櫟焙燒之模型。其中，所使用之動力式乃係以二步法為基礎進行架構建立；固體及氣體成分模型則是根據實驗元素分析結果，則是以質量平衡的方式求得。

Shang et al. [【2014】](#) 以二步法建立松樹塊材焙燒之動力式，操作溫度為 200-300°C，焙燒時間為 90 分鐘，在求得動力參數後，其用來預測松樹塊材焙燒於連續式反應爐之生質炭產率。研究結果發現所預測結果與實驗結果相當吻合。另外，該研究也針對反應器中爐體溫度進行量測，並藉由所建立之動力式進行生質炭之熱值計算，計算所得結果也與實驗值相互驗證。

根據上述文獻回顧，常見焙燒動力式之建立模型主要有(1)一步法(one-step model)；(2)二步或多步法(two-step or multi-step model)；(3)多元成分法(multi-components model)；(4)獨立平行反應法(independent parallel reaction mode, IPR) [【Chen et al., 2015a; Bach and Chen, 2017b】](#)。其中，IPR 已被驗證為高效益之動力式模型用以闡述多元成分之生質物於裂解環境中之熱降解特性。在 IPR 模型中，可將生質物組成拆成單一成分，如半纖維素、纖維素及木質素等，並針對不同成分熱降解之反應性，進行同步運算，此模型不僅可快速且準確預測熱降解行為，亦可同時瞭解各個單一成分於不同裂解條件(如反應溫度及升溫速率等)下的降解行為 [【Bach and Chen, 2017a】](#)。

在動力式求解器部分，本計畫將發展以粒子群聚演算法(Particle swarm optimization, PSO)作為動力式求解器之基礎。粒子群聚演算法為演化計算(evolutionary computation)的方法之一，主要藉由比較每個粒子的經驗位置(empirical position)所對應之

適應值(fitness value)找出最佳解(optimal solution)。此演算法最早於 1995 年被 Kennedy 與 Eberhar 發表，演算機制的主要以動物群聚之社會行為作為概念，假設每個粒子均具有記憶與共享知識的能力，如鳥群之聚集過程【Kennedy and Eberhar, 1995】；目前，粒子群聚演算法已被成功應用於人體醫學、自動化控制、成分混和配方比例之最佳化等【Banks et al., 2008】。另外，PSO 也容易與其他演算法或求解器結合，如分散式運算、資料勘查、及歸屬函數調整等。相較於其他之演算法，PSO 之運算成本低廉，於求解過程中具有低中央處理器系統需求及低記憶體內存之優勢【Liu and Lin 2007】。

有鑑於上述之動力式模型與之演算法優勢與特點，本計畫主要利用獨立平行反應法作為動力式模型基礎，並發展粒子群聚演算法做為求解器，用來建立工業廢棄物於非等溫焙燒反應之動力式。在模型建立並根據實驗結果得到動力式後，將針對動力參數(如活化能、前置因子及速率常數等)進行分析，用以預測工業廢棄物於非等溫焙燒過程中之熱降解行為，並可闡述非等溫焙燒過程中之反應機制。

二、計畫目的、目標及重要性：

焙燒是一種深具前瞻性用之生質物改質技術，用以製備備固態燃料，藉由文獻回顧及蒐集發現，在工業廢棄物之焙燒相關研究甚少，關於熱降解特性相關之的資訊或基礎研究仍不夠詳細。有鑒於此，本研究將利用熱重分析儀(thermogravimetric analyzer)探討常見工業廢棄物的焙燒特性。以熱重分析儀進行焙燒實驗的優點，主要為生質物在焙燒反應過程中之重量損失可以精確的量

測。本研究目的主要了解工業廢棄物之焙燒過程中的反應特性，探討不同溫度與升溫速率下之非等溫焙燒特性並建立化學動力式，所得之相關研究結果深具學術貢獻，並可作為評估固態燃料使用之適用性。另外，根據所建立的動力式得到之動力式參數(kinetic parameter)亦可直接用於數值模擬，建立反應過程之熱化學行為。另外，根據文獻蒐集結果也發現，動力式之求解方法為發展動力式之重要關鍵，本計畫另一重點為發展並建立適用於非等溫焙燒之動力式，搭配獨立平行反應(independent parallel reaction, IPR) 模型進行建構，所得的結果不論在基礎研究(或學術)或實際應用上，皆有相當大的價值。

整體而言，本研究之特徵及優點有：(1)藉由焙燒將工業廢棄物轉換為具再利用效益之燃料；(2)工業廢棄物焙燒技術之開發可符合環境永續發展；(3)改質後之工業廢棄物可用於氣化或燃燒作為熱能或電能使用；(4)動力式建立求解器之開發深具前瞻性與發展性；(5)藉由平行計算之方式可快速並準確預測焙燒過程之熱特性。本計畫之執行目標在於建立工業廢棄物非等溫焙燒之動力式，並結合平行計算進行運算找出熱降解活化能。同時，也朝向將實驗結果整合，建立資料庫，進而尋求最適化的操作條件，以應用於未來工業廢棄物改質相關技術之開發，並使本研究具實際應用價值。

貳、研究方法與過程

一、採用之方法與原因

熱重分析 (thermogravimetric analysis, TGA)和微分熱重分析 (derivative thermogravimetric, DTG, analysis) 為一簡易並且可有效了解生質物熱降解特性之實驗方法，目前已被廣泛用於生質物焙燒、裂解、氣化及燃燒之熱特性分析。本研究將利用熱重分析儀 (thermogravimetric analyzer)(TG, TA Instruments, SDT Q600 TGA)進行非等溫焙燒反應，藉由 TG 可以分析焙燒過程中之重量變化量，並從紀錄重量損失的分佈，獲得 TGA 和 DTG 等資訊。工業廢棄物之非等溫焙燒反應動力式，主要是以非等溫焙燒過程中之反應溫度及反應時間等參數對於反應物轉化率之影響進行分析及建立，直接利用生質物的熱化學特性用以預測反應速率及反應的難易度，本研究之整體研究流程如圖 2 所示。

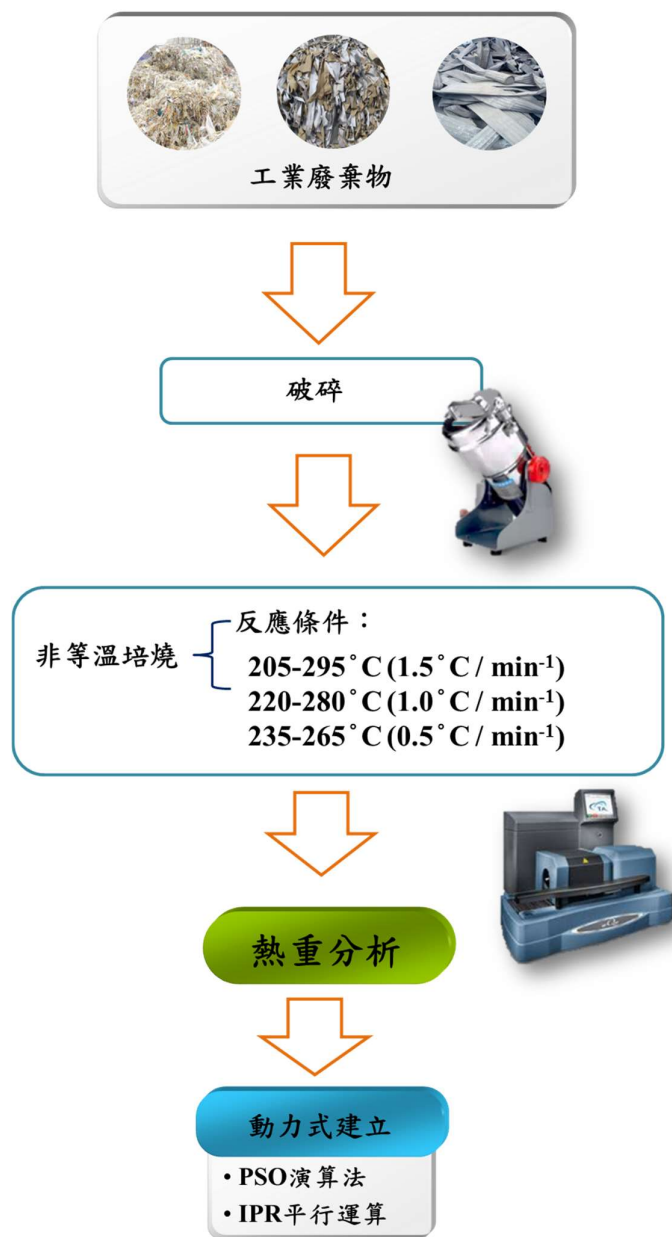


圖 2.工業廢棄物非等溫焙燒研究流程圖

本計畫中，研究重點將在於開發工業廢棄物（如油布及 PVC 塑膠）之前處理技術，本計畫主要的工作項目如下：

1. 工業廢棄物之採樣；
2. 工業廢棄物之基本性質分析；

3. 工業廢棄物之非等溫焙燒實驗；
4. 非等溫焙燒之熱重分析；
5. 非等溫焙燒之動力式建立。

上述工作項目之具體執行步驟如下：

1. 工業廢棄物之採樣：並且為了確立實驗的一致性與建立實驗標準，進行反應前均將採樣之塑膠片進行破碎，然而油布因無法使用破碎機破碎，故經由剪刀裁剪成小碎片，而後將預處理後之樣品放至乾燥箱存放。
2. 工業廢棄物之基本性質分析：樣品之基本特性分析主要包含有近似分析、元素分析、及熱值分析等。近似分析主要根據 ASTM 標準程序進行實驗，其操作標準分別為水份(E871)、揮發分(E872)、固定碳(E1534)及灰份(D1102)；元素分析乃利用元素分析儀(2400 CHNS/O Series II System, Perkin Elmer)，分析樣品之 C、H、N、S 等成分，O 則是以質量平衡方式求得，即 $O=100-C-H-N-S$ ；樣品之熱質量測主要是將乾燥處後之樣品置於石英坩堝中，並使用熱卡計(C5000, IKA)進行實驗，用以求得樣品之高位發熱值(Higher heating value, HHV)。
3. 工業廢棄物之非等溫焙燒實驗：非等溫焙燒實驗主要利用熱重分析儀(SDT Q600 TGA, TA Instruments)進行實驗，每次實驗所用之樣品克數約為 5 mg，並置於氧化鋁乾堝(90 μ L)中進行反應；反應過程中主要以氮氣作為攜帶氣體，流量為 100 mL min⁻¹。在 TG 內溫度以 2Hz 的頻率偵測和記錄樣品重量，於本研究中 TG 的加熱溫度範圍為 25-800 °C，並設定程式進行程序升溫。升溫過程中於

105 °C 時，升溫速率為 20 °C min⁻¹，持溫 10 分鐘，以去除水分；接著以 40 °C min⁻¹ 之升溫速率加熱至焙燒反應溫度(200 °C)後，反應即開始進行非等溫焙燒程序，升溫速率控制為 0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹，且反應時間控制為 60 分鐘進行焙燒，反應結束後再以 20 °C min⁻¹ 之升溫速率至加熱 800。為了確保研究品質，TG 定期的用銦 (In) 和錫 (Sn) 校正。TG 重量損失分佈也使用草酸鈣樣品來檢查，用以確定 TG 能夠提供準確的測量。

4. 非等溫焙燒之熱重分析：根據熱重分析儀之實驗結果，將可得到樣品在非等溫焙燒過程中之熱重損失(TG)，根據此熱重損失即獲得微分熱重分析(DTG)結果，所得之資訊可用以闡述工業廢棄物之非等溫焙燒之熱降解特性。
5. 非等溫焙燒之動力式建立：工業廢棄物之非等溫焙燒動力式建立主要根據溫度與熱重損失轉化率(α)之關係為基礎作為發展，主要方程式為

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

其中， $k(T)$ 為速率常數， $f(\alpha)$ 為反應之主要反應模型之方程式。

$k(T)$ 可根據阿瑞尼式方程式表示為

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

A 為前置因子(pre-exponential factor) (s⁻¹)；Ea 為反應之活化能(kJ mol⁻¹)；R 為氣體常數(=8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)；T 為絕對溫度(K)。本研究中之 $f(\alpha)$ 定義為

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

n 為反應級數，熱重所失之轉化率(α)可表示為

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad (4)$$

m_i , m_T , and m_f 分別為為初始溫度、反應溫度及最後溫度所對應之樣品重量。根據方程式(2)(3)(4)可將動力式模型表示為

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{HR} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

其中， $HR = dT/dt$ ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)，在此動力式之主要模型下，利用獨立平行反應 IPR 之概念，將動力式模型修正，修正後之模型將可計算樣品焙燒過程中之單一成分熱解降行為，或平行處理多元成分之熱解降行為。在動力式求解過程，針對上述所建之動力式模型計算，目標為將動力式求得模式與熱重分析實驗數據比較，使兩者間的誤差最小化，最後得到結果即為工業廢棄物經焙燒前處理之熱解降動力式。在前述動力式中，可得到各工業廢棄物焙燒動力式之前置因子、活化能及反應速率常數等動力參數，其可用於求得不同操作條件下，工業廢棄物於非等溫焙燒過程中之熱解降特性，並根據所得結果，找出最適化之非等溫焙燒操作條件，用以有效率地將工業廢棄物進行焙燒前處理，以利於工業廢棄物後端氣化應用。

二、重要儀器之配合使用情形

本計畫研究主要針對工業廢棄物以非等溫焙燒的方式，進行改質，以達廢棄物後續再利用之效益。首先，所選用之工業廢棄

物將進行基本特性分析，如原物料之近似分析(水分、揮發份、固定碳、灰分)、元素分析(C、H、N、S、O 等成分)及熱值等。為了得到相關結果，申請人之實驗室已擁有烘箱及高溫爐等必要的設備。所需使用之貴重儀器包含有元素分析儀、熱卡計及熱重分析儀。申請人之實驗室已擁有元素分析儀(Perkin Elmer, 2400 CHNS/O Series II System)及熱重分析儀(TA Instruments, SDT Q600 TGA)，至於材料熱值則運用熱卡計(IKA C5000)分析。

參、結果與討論

一、物質特性基本分析

本計畫目標為開發工業廢棄物(油布、PVC 塑膠)之前處理技術，以利廢棄物後續可以做為替代燃料進行氣化。為了解工業廢棄物的基本特性，測試了廢棄物的元素分析、近似分析、熱值。從元素分析可以得知工業廢棄物的碳(C)、氫(H)、氮(N)、硫(S)、氧(O)、氯(Cl)的重量百分比，其結果如表 1。

表 1 工業廢棄物(油布與塑膠片)之元素分析結果

樣品	油布	塑膠片
元素分析(wt%)		
C	49.64	36.11
H	5.91	5.10
N	14.06	1.05
S	0.43	0.39
Cl	-	8.94
O (by difference)	29.96	48.41

當工業廢棄物以燃燒方式產生能源時，元素碳及氫為熱量產生的主要來源。至於元素分析中的元素氮及硫則會在燃燒時產生硫氧化物(SO_x)及氮氧化物(NO_x)，氣化則會產生硫化氫(H₂S)及氨氣(NH₃)等。工業廢棄物的油布碳含量(49.64 wt%)較高具有潛力作為燃料使用，但油布中的氮含量(14.06 wt%)明顯偏高，於燃燒的過程中廢棄物中的含氮之化合物在高溫作用下(>1300 °C)而形成 NO 以及 NO₂ 等氮氧化物，須在其應用端上進行排放防治與減量。聚氯乙烯類塑膠片作為燃料時須考慮其氯含量，經元素分析結果得知氯含量為 8.94 wt%。塑膠廢棄物焚燒時會產生有毒氣體，如氯化氫、多氯聯苯與戴奧辛

等，而導致空氣汙染，可藉由焙燒前處理去除物質中的氯含量。油布因其纖維結構無法進行破碎處理，而無法測量其氯含量。因此物質的元素氧在受熱反應時，將會被釋出並與碳氫等元素反應，以滿足燃燒過程中對氧的需求，塑膠片的元素氧含量(48.41 wt%)偏高，有助於燃燒反應的發生，但高比例的氧含量同時也會降低物質所釋放的熱值。

從近似分析可以得知工業廢棄物的水分、揮發分、灰分以及固定碳的重量百分比，其結果如表 2。

表 2 工業廢棄物(油布與塑膠片)之近似分析結果

樣品	油布	塑膠片
近似分析 (wt%)		
水分	9.00	0.97
揮發分	57.99	72.61
灰分	27.86	12.2
固定碳	5.15	14.22

水分是燃料中不可燃成分，當工業廢棄物進行燃燒時，水分會降低有效發熱量，因此水分過高將不利於燃料的能源轉換，油布的水分含量為 9wt%，可在燃燒前進行烘乾乾燥程序，將可以提升油布在燃燒時的效能。揮發分為有機物質受熱分解產生的可燃性氣體，有利於燃燒反應進行，因此揮發分愈高之物質愈容易燃燒，塑膠片的揮發分高適合進行燃燒反應，但揮發分愈高通常熱值愈低。灰分是物質燃燒後所形成的固態殘渣，為原有的不可燃礦物雜質經高溫分解及氧化而形成。燃料的灰分愈高，熱效率愈低；燃燒時，殘留下的灰分會在爐內形成結塊或結渣(slagging)現象，進而影響氣化和燃燒的效能。油

布的灰分極高，在應用於燃燒時須注意其灰分大量的產生，進而造成應用的爐體發生運轉問題。固定碳的計算方式為：固定碳(%)=100-(水分+揮發分+灰分)。固定碳為物質中不揮發的固體可燃物，其為熱量釋放主要來源。

熱值為物質的單位質量反應後所釋放之熱量，可提供於燃燒應用上產生能量的資訊，工業廢棄物的熱值分析結果如表 3。油布及塑膠片的熱值分別是 20.611 及 19.972 MJ kg⁻¹，與一般的生質物熱值 15-20 MJ kg⁻¹ 相差不遠，但與工業應用的煤炭熱值 25-35 MJ kg⁻¹ 仍有一段差距，故可以藉由焙燒前處理，來提升燃料的能源密度，以符合工業上的需求【Chen, 2015】。

表 3 工業廢棄物(油布與塑膠片)之熱值分析結果

樣品	HHV (MJ kg ⁻¹)
油布	20.611
塑膠片	19.972

二、裂解熱重分析

在本計畫當中工業廢棄物(油布以及塑膠片)使用 TA SDT Q600 熱重分析儀(圖 3)，觀察物質隨著溫度增加，其重量的變化情形，結果為根據 TG 曲線與微商熱重分析 (DTG) 曲線來說明，DTG 曲線為 TG 曲線對溫度的一階導數得到的曲線，物理意義表示失重速率與溫度的關係。每次測試將約 10-20 mg 的樣品裝載在坩堝中，在氮氣流速 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 氣氛下，升溫條件為將樣品以 $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加熱速率從室溫加熱到 105°C ，持溫 10 分鐘，以去除水分；接著以 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加熱速率加熱至 800°C ，觀測樣品的熱降解特性。



圖 3 TA SDT Q600 熱重分析儀。

從圖 4 的 TGA 的圖譜觀測油布在氮氣環境下物質的降解過程，降解過程主要分為三個溫度階段，第一個階段溫度為 50 – 200 °C，在 200 °C 以前主要為物質中水分與輕質物的揮發，從圖譜可以得知在第一階段物質約造成了 3.37 %之重量損失。第二階段為油布主要降解反應區段，第二階段溫度為 200 – 500 °C，物質約有 44.39 %之重量損失，其中在焙燒溫度範圍內(200 – 300 °C)物質重量損失約為 4.78 %，這意味著油布在焙燒前處理下重量損失沒有顯著的改變；主要的熱重損失發生在裂解溫度範圍(300- 500 °C)，物質重量損失約為 39.61 %。第三階段溫度為 500 – 800 °C，降解反應逐漸趨緩，在這個階段物質約有 7.53 %之重量損失。在反應溫度 800 °C 樣品的重量百分比約剩下 44.71 %。

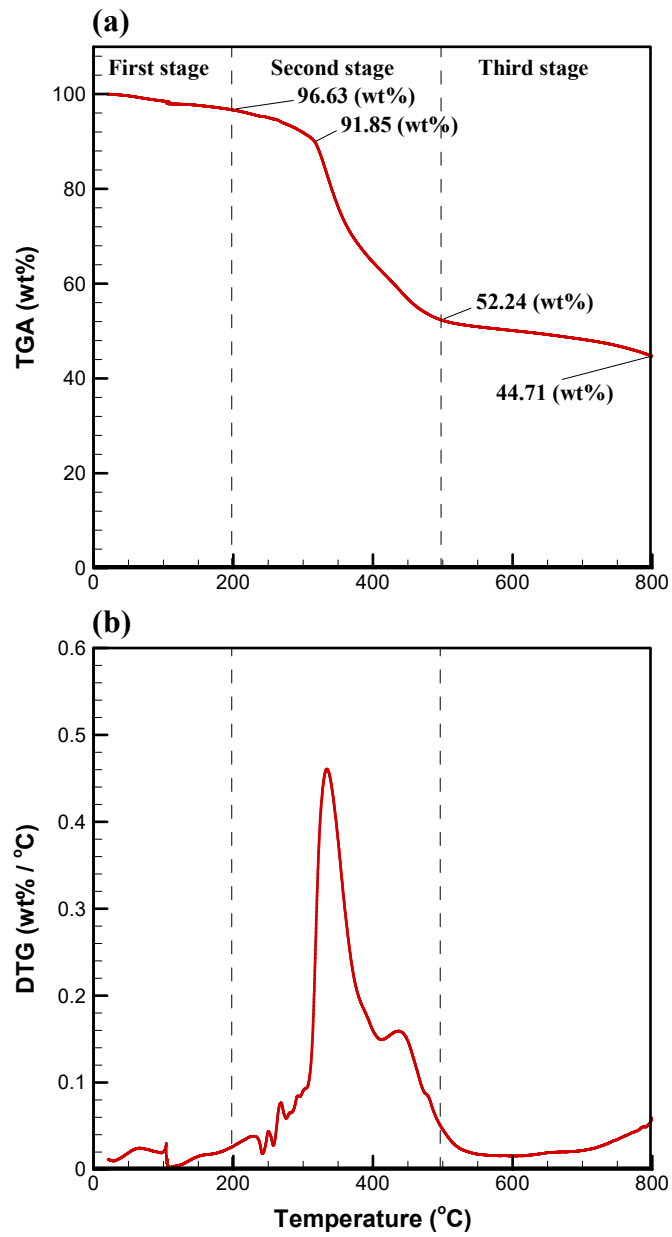


圖 4 油布之(a)熱重分析及(b)微商熱重分析結果。

從圖 5 TGA 的圖譜觀測塑膠片在氮氣環境下物質的降解過程，降解過程主要分為三個溫度階段，第一個階段溫度為 50 – 200 °C，在 200 °C 以前主要為物質中水分與輕質物的揮發，從圖譜可以得知在第一階段物質約造成了 2.35 %之重量損失。第二階段為塑膠片主要降解反應區段，第二階段溫度為 200 – 500 °C，物質約有 55.06 %之重量損失，其中在焙燒溫度範圍內(200 – 300 °C)物質重量損失約為 18.7%，這意味著塑膠片在焙燒前處理下重量損失有明顯的改變；主要的熱重損失發生在裂解溫度範圍(300 - 500 °C)，物質重量損失約為 36.36 %。第三階段溫度為 500 – 800 °C，降解反應逐漸趨緩，在這個階段物質約有 6.52 %之重量損失。在反應溫度 800 °C 樣品的重量百分比約剩下 36.07 %。

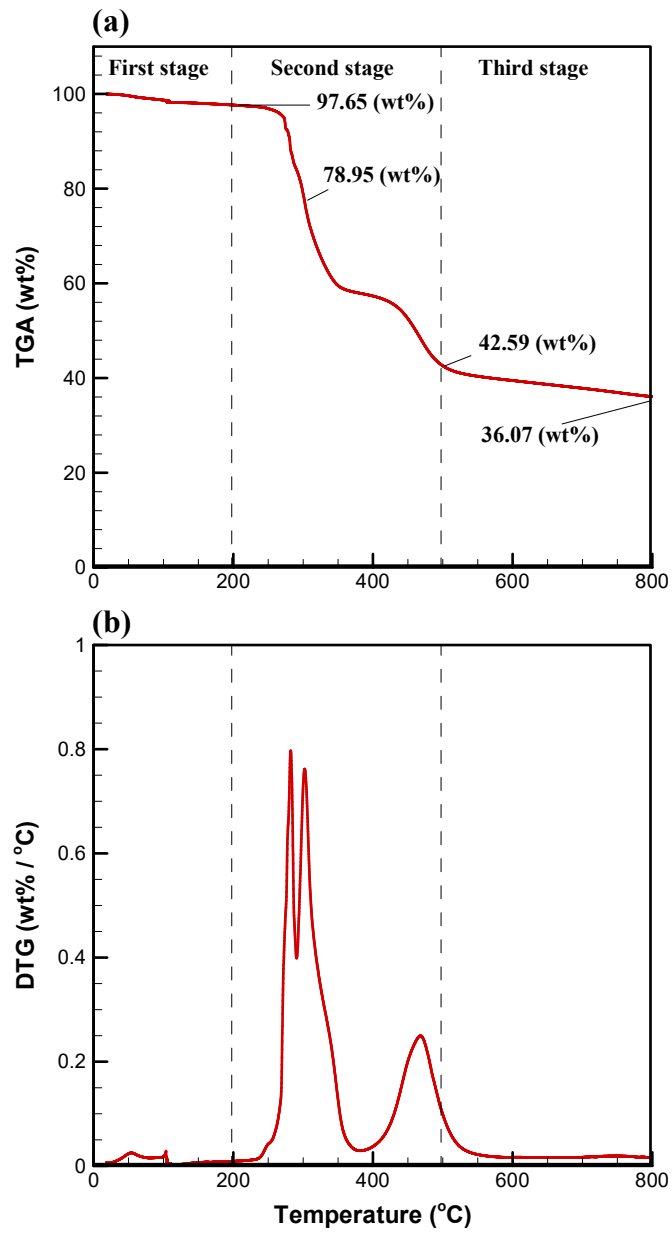


圖 5 塑膠片之(a)熱重分析及(b)微商熱重分析結果。

三、非等溫焙燒熱重分析結果

表 4 工業廢棄物(油布與塑膠片)之非等溫焙燒條件與重量損失結果

非等溫焙燒			
樣品		油布	
升溫速度 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	0.5	1.0	1.5
升溫範圍 ($^{\circ}\text{C}$)	235-265	220-280	205-295
重量損失 (wt %)	5.97	10.00	14.62
固體產率 (%)	87.52	85.20	80.22
樣品		塑膠片	
升溫速度 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	0.5	1.0	1.5
升溫範圍 ($^{\circ}\text{C}$)	235-265	220-280	205-295
重量損失 (wt %)	56.93	55.16	37.43
固體產率 (%)	38.36	42.35	60.41

非等溫焙燒之熱重分析：根據熱重分析儀之實驗結果，將可得到樣品在非等溫焙燒過程中之熱重損失(TG)，根據此熱重損失即獲得微分熱重分析(DTG)結果，所得之資訊可用以闡述工業廢棄物之非等溫焙燒之熱降解特性。本計畫於本研究中 TG 的加熱溫度範圍為 25-800 $^{\circ}\text{C}$ ，設定程式進行程序升溫。從室溫以升溫速率為 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 上升至 105 $^{\circ}\text{C}$ 時，持溫 10 分鐘，以去除水分；接著以 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 之升溫速率加熱至焙燒反應溫度(200 $^{\circ}\text{C}$)後，反應即開始進行非等溫焙燒程序，升溫速率控制為 0.5、1 及 1.5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，且反應時間控制為 60 分鐘進行焙燒，反應結束後再以 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 之升溫速率至加熱 800。實驗條件與結果歸納在表 4。

非等溫焙燒之熱重分析：根據油布在不同的升溫速率(0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹)的熱重分析儀之實驗結果(圖 6)，可得到油布在非等溫焙燒過程中之熱重損失(TG)資訊。由實驗結果來看，在焙燒溫度範圍下，三個不同的升溫速率(0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹)所對應的物質重量損失分別是 5.97、10.00 及 14.62%，固態產率分別是 87.52、85.20 及 80.22%。從升溫速率的角度來觀測非等溫焙燒對油布的影響可以發現，較高的升溫速率將會造成較劇烈的焙燒反應，這也意味著，可藉由較高的升溫速率配合較短的反應時間，達到油布焙燒前處理效益。

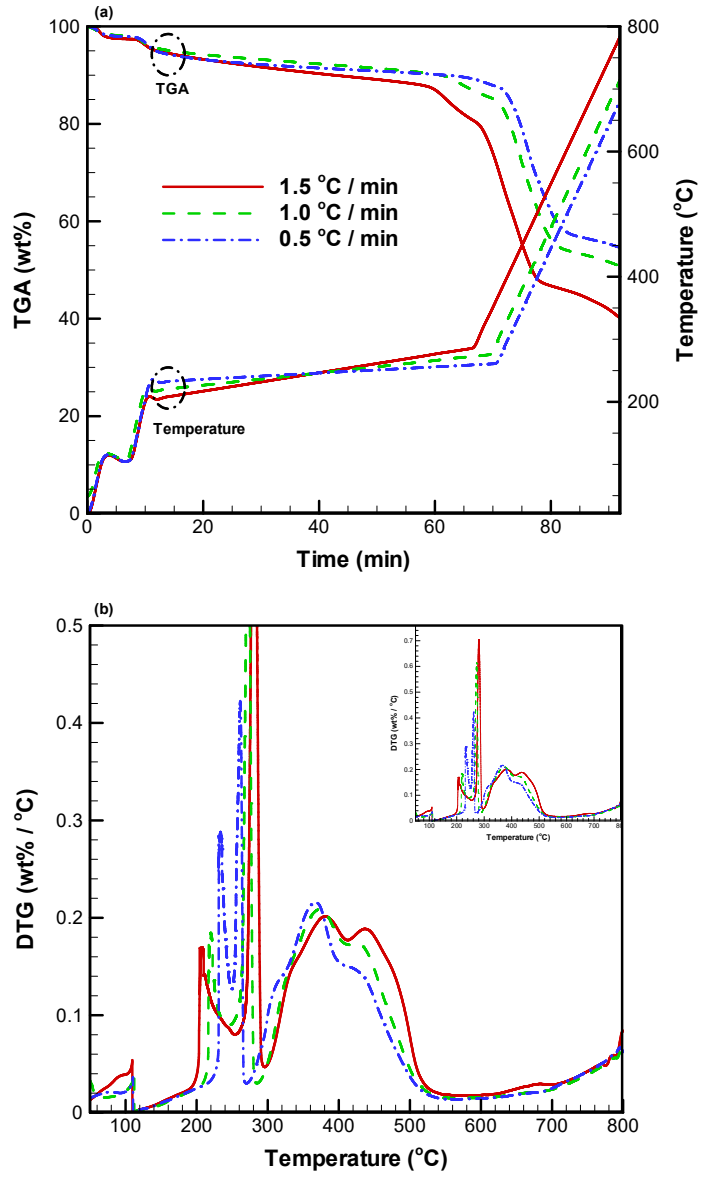


圖 6 油布之非等溫焙燒 (a)熱重分析結果，(b)微商熱重分析結果。

非等溫焙燒之熱重分析：根據塑膠片在不同的升溫速率(0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹)的熱重分析儀之實驗結果(圖 7)，可得到塑膠片在非等溫焙燒過程中之熱重損失(TG)資訊。由實驗結果來看，在焙燒溫度範圍下，三個不同的升溫速率(0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹)所對應的物質重量損失分別是 56.93、55.16 及 37.43%，固態產率分別是 38.36、42.35 及 60.41%。從升溫速率的角度來觀測非等溫焙燒對塑膠片的影響可以發現，較低的升溫速率將會造成較多的塑膠片的熱重損失，這是因為在非等溫的焙燒起始溫度條件的不同所導致的熱重損失結果，升溫速率較低的條件所對應的焙燒起始溫度較高，而塑膠片開始發生劇烈熱降解的起始溫度約為 230 °C，因此會有較多的反應時間在塑膠片主要降解的溫度區段，而導致更多的重量損失。由非等溫焙燒之熱重分析結果可得，焙燒前處理塑膠片建議使用較高的焙燒升溫速率(1.5 °C min⁻¹) 搭配較短的反應時間為最佳前處理條件。

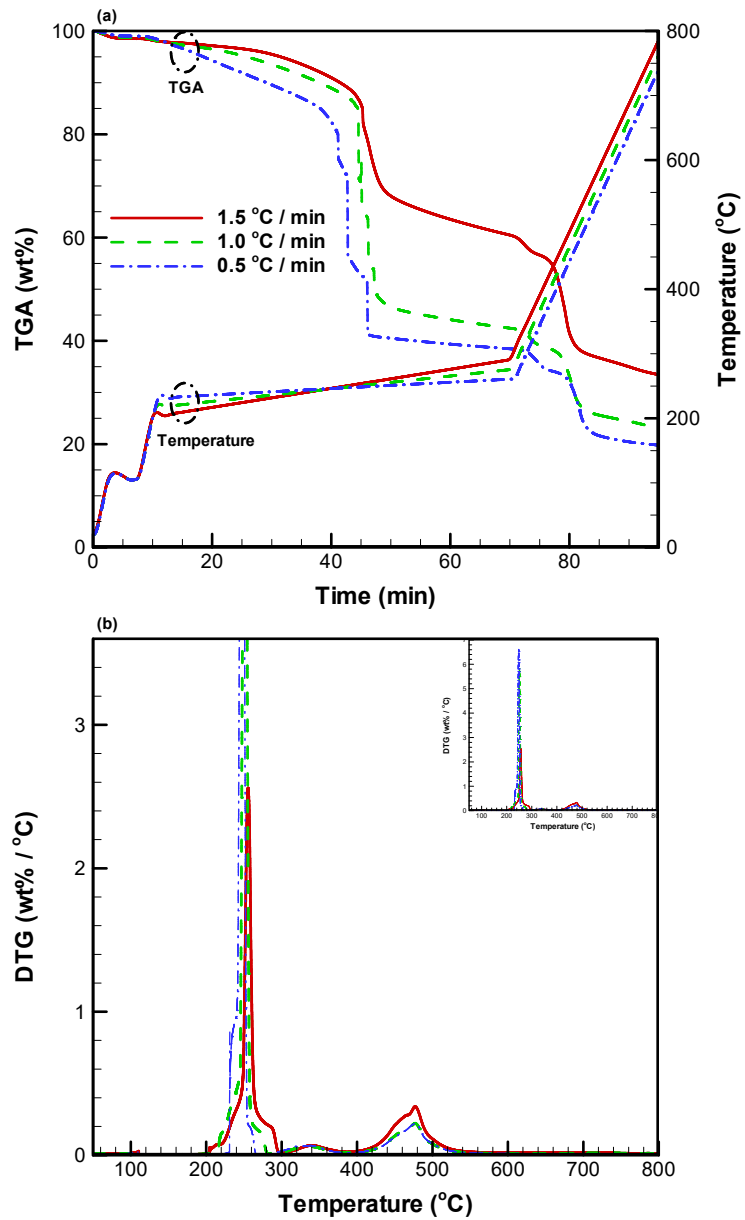


圖 7 塑膠片之非等溫焙燒(a)熱重分析結果，(b)微商熱重分析結果。

四、非等溫焙燒之動力式結果分析

非等溫焙燒油布之動力式結果：由熱重分析儀之實驗結果，將得到的熱重損失與溫度的轉化率，並且進行獨立平行反應式的模擬運算，結果如圖 8 所示。工業廢棄物之油布在進行了三種不同升溫速率的焙燒後發現，其個別組成的熱降解特性也會隨升溫速率不一樣而有所不同。表 5 顯示了經過動力式演算後所得工業廢棄物之活化能及前置因子，其中 c 是每個物質組成的質量分數。圖 8 中顯示了利用獨立平行反應式可以個別得出兩種成分之反應，且該兩個物質反應溫度位於 220 °C 及 270 °C。油布中的組成 1 之活化能平均為 494.74 kJ mol⁻¹。經過本研究開發之動力式演算法結果得出，只需 2 個化學反應模型就能將油布非等溫焙燒實驗與動力式演算間的轉化率之擬合質量提升到 93.76% 以上。因此本研究所開發之動力式求解器適合用於計算工業廢棄物之動力式參數。此外，在非等溫焙燒的過程中發現升溫速率對活化能的影響不大，然而較低的升溫速率擁有較大的前置因子，因此相較於 1.5 °Cmin⁻¹ 的升溫速率有著更大的熱重損失。表 5 中顯示了油布的組成成分為兩個，經過文獻回顧【[Manyà, 2008](#)】後得到，組成 1 是纖維，而另一個組成由於本研究之布料已粘上油漬，因此推測組成 2 是油質中的雜質。油布的組成質量分數在樣品中佔了較大的佔比數，最低可達 0.63，因此在焙燒過程中有著重要的影響。

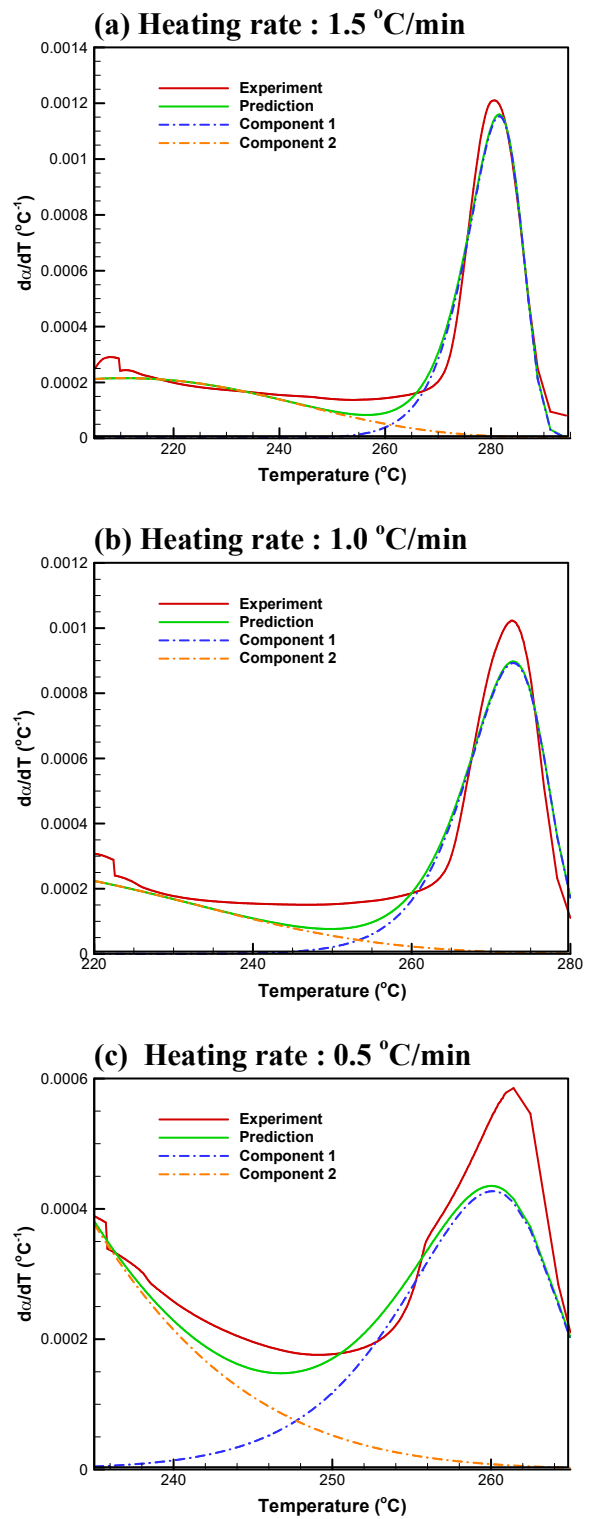


圖 8 油布之非等溫焙燒動力式結果與實驗結果比較圖

非等溫焙燒塑膠片之動力式結果：由熱重分析儀之實驗結果，將得到的熱重損失與溫度的轉化率，並且進行獨立平行反應式的模擬運算，結果如圖 9 所示。工業廢棄物之塑膠片在進行了三種不同升溫速率(0.5、1 及 1.5 °C min⁻¹)的非等溫焙燒後，其活化能及前置因子等動力參數如表 5 所示。圖 9 中顯示了利用獨立平行反應式可以個別得出兩種物質之反應，其中升溫速率為 1.5 °C min⁻¹ 時，可以看出組成 1 佔了較大的物質組成質量分數，而組成 2 之反應則較不劇烈。塑膠片在降低升溫速率，提高焙燒起始溫度時可以發現組成 2 的組成質量分數已大量減少至毫無反應(0.5 °C min⁻¹)，因此可以得出組成 2 在 235 °C 以前已發生裂解反應，故表 5 中升溫速率為 0.5 °C min⁻¹ 的組成 2 之動力參數皆為 0。此外，塑膠片與油布中的組成 2 有著相近似的活化能與前置因子，因此可以判斷出組成 2 皆為附著在塑膠片上之油漬所造成；然而組成 1 的動力參數是由聚氯乙烯所貢獻。塑膠片的組成質量分數在升溫速率為 0.5 °C min⁻¹ 時為 1，而組成 2 為 0，表示了溫度範圍 235-265 °C 之間只有聚氯乙烯參與了非等溫焙燒前處理的反應。本研究所開發之動力式求解器與文獻回顧中的質量分數比較，得出塑膠片只需利用 2 個化學反應模型，就可達到非常好的擬合質量，與其他研究相比有著更佳的動力參數。

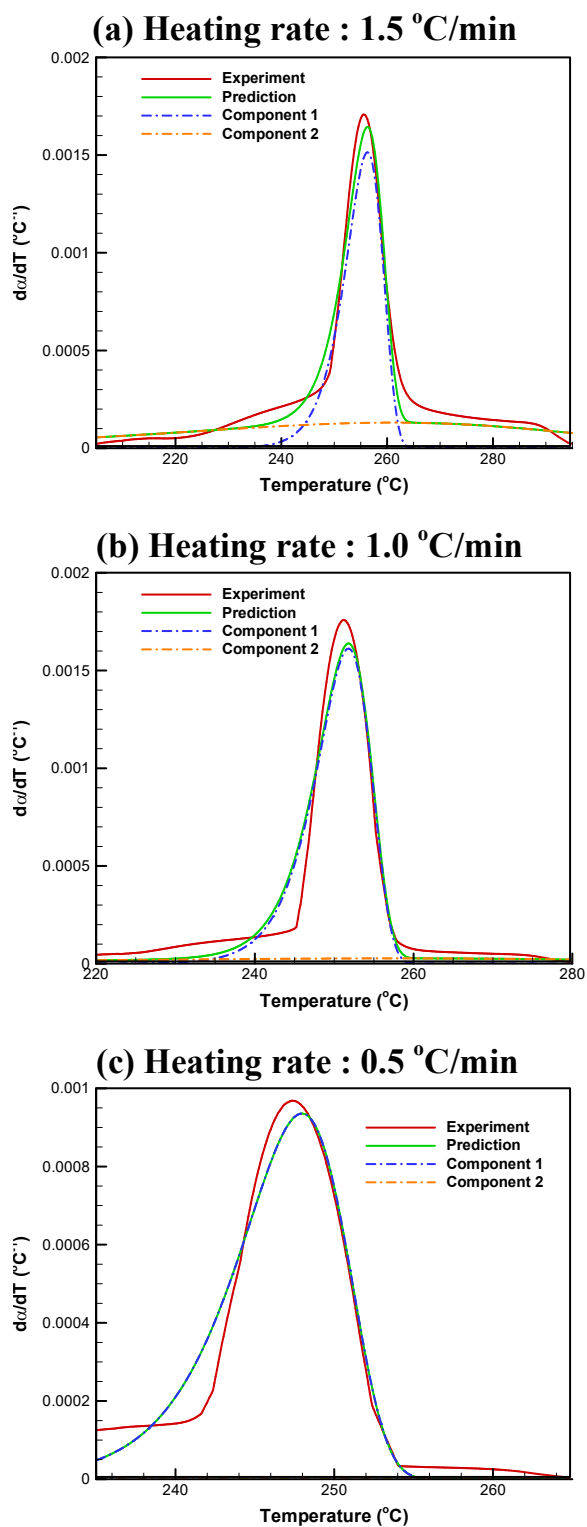


圖 9 塑膠片之非等溫焙燒動力式結果與實驗結果比較圖

表 5 工業廢棄物(油布與塑膠片)之非等溫焙燒動力式結果參數

反應溫度		活化能 (kJ mol ⁻¹)	前置因子 (s ⁻¹)	擬合質量 (%)	c
非等溫焙燒					
油布					
升溫速率 (°C min ⁻¹)					
1.5 (205-295 °C)	組成 1	496.73	2.99 × 10 ⁴⁴	95.88	0.63
	組成 2	52.54	3.19 × 10 ²		0.37
1.0 (220-280 °C)	組成 1	491.74	3.82 × 10 ⁴⁴	93.76	0.72
	組成 2	52.87	3.18 × 10 ²		0.28
0.5 (235-265 °C)	組成 1	495.76	6.61 × 10 ⁴⁵	94.52	0.65
	組成 2	53.22	3.19 × 10 ²		0.35
非等溫焙燒					
塑膠片					
升溫速率 (°C min ⁻¹)					
1.5 (205-295 °C)	組成 1	662.61	1.76 × 10 ⁶³	96.24	0.57
	組成 2	60.34	5.08 × 10 ²		0.43
1.0 (220-280 °C)	組成 1	669.74	2.25 × 10 ⁶⁴	94.46	0.89
	組成 2	63.69	8.30 × 10 ²		0.11
0.5 (235-265 °C)	組成 1	667.45	2.07 × 10 ⁶⁴	93.99	1.00
	組成 2	0	0		0

肆、参考文献

- [1] Bach QV, Chen WH. A comprehensive study on pyrolysis kinetics of microalgal biomass. *Energy Conversion and Management* 2017a;131:109-116.
- [2] Bach QV, Trinh TN, Tran TQ, Thi NBD. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass torrefied in various atmospheres. *Energy Conversion and Management* 2017;141:72-78.
- [3] Bach QV, Chen WH. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology* 2017b;246:88-100.
- [4] Banks A, Vincent J, Anyakoha C. A review of particle swarm optimization. Part II: hybridisation, combinatorial, multicriteria and constrained optimization, and indicative applications. *Natural Computing* 2008;7(1):109-124.
- [5] Doddapanenia TRK, Konttinen J, Hukka TI, Moilanen A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. *Industrial Crops and Products* 2016;92:224-254.
- [6] Cavagnol S, Sanz E, Nastoll W, Roesler JF, Zymla V, Perré P. Inverse analysis of wood pyrolysis with long residence times in the temperature range 210-290°C: Selection of multi-step kinetic models based on mass loss residues. *Thermochimica Acta* 2013;574:1-9.
- [7] Chen D, Zhou J, Zhang Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters. *Bioresource Technology* 2014;169:313-319.
- [8] Chen WH, Wu ZY, Chang JS. Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus*

- obliquus* CNW-N. *Bioresource Technology* 2014;155:245-251.
- [9] Chen WH, Kuo PC. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 2011;36:6451-6460.
- [10] Chen WH, Peng J, Bi XT. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;44: 847-866.
- [11] Chen WH, Lin BJ, Huang MY, Chang JS. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. *Bioresource Technology* 2015b;184:314-327.
- [12] Gul S, Ramzan N, Hanif MA, Bano S. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017;128:44-53.
- [13] Huang YW, Chen MQ, Luo HF. Non-isothermal torrefaction kinetics of sewage sludge using the simplified distributed activation energy model. *Chemical Engineering Journal* 2016;298:154-161.
- [14] James K, Russell E. Particle Swarm Optimization. *IEEE International Conference on Neural Networks*. 1995:1942-8.
- [15] Klinger J, Klemetsrud B, Bar-Ziv E, Shonnard D. Temperature dependence of aspen torrefaction kinetics. *Applied Pyrolysis* 2014;110:424-429.
- [16] Liu JL, Lin JH. Evolutionary computation of unconstrained and constrained problems using a novel momentum-type particle swarm optimization. *Engineering Optimization*. 2007;39:287-305.
- [17] Murphy F, McDonnell K. Investigation of the potential impact of the Paris Agreement on national mitigation policies and the risk of carbon leakage; an analysis of the Irish bioenergy industry. *Energy Policy* 2017;104:80-88.

- [18] Pétrissans A, Younsi R, Chaouch M, Gérardin P, Pétrissans M. Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics. *Maderas. Ciencia y tecnología* 2014;16(2):133-148.
- [19] Peduzzi E, Boissonnet G, Haarlemmer G, Dupont C, Maréchal F. Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes. *Energy* 2014;70:58-67.
- [20] Rueda-Ordóñez YJ, Tannous K, Olivares-Gómez E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. *Fuel Processing Technology*. 2015;140:222-30.
- [21] Shang L, Ahrenfeldt J, Holm JK, Bach LS, Stelte W, Henriksen UB. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108 (2014) 109-116.
- [22] Turner I, Rousset P, Rémond R, Perré P. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200-260 °C. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2010;53:715-725.
- [23] Vandyck T, Keramidas K, Saveyn B, Kitousa A, Vrontisi Z. A global stocktake of the Paris pledges: Implications for energy system and economy. *Global Environmental Change* 2016;41:46-63.
- [24] Vo TK, Cho JS, Kim SS, Ko JH, Kim J. Genetically engineered hybrid poplars for the pyrolytic production of biooil: Pyrolysis characteristics and kinetics. *Energy Conversion and Management* 2017;153:48-59.
- [25] Zhang X. Essential scientific mapping of the value chain of thermochemically converted second-generation bio-fuels. *Green Chemistry* 2016;18:5086-5117.

- [26]陳維新，能源概論，高立圖書有限公司，2017年9月。
- [27]陳維新，生質物與生質能，高立圖書有限公司，2015a年5月。
- [28]陳維新，綠色能源與永續發展，高立圖書有限公司，2015b年2月。