

低品位炭素資源の熱的処理による
アップグレード化に関する研究

Upgrading of low rank carbonaceous resources
by thermal treatment

2017 年 3 月

岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻

須網 暁

目 次

緒論	1
1 現代におけるエネルギー資源利用の動向	1
1. 1 エネルギーについて	1
1. 2 日本のエネルギー使用量と供給量	2
1. 3 世界のエネルギー使用量と供給量	4
1. 4 再生可能エネルギーへの期待	5
2 炭素社会と炭素資源循環型再生利用	7
3 低品位炭素資源利用のための熱的处理技術	8
3. 1 低品位炭素資源のエネルギー利用	8
3. 2 物質変換プロセス	8
4 本研究について	10
4. 1 緒言	10
4. 2 研究内容	12
参考文献	13
第1章 低品位炭素資源のラボスケール熱分解炭化により生成される炭化物の特性	14
1. 1 緒言	14
1. 1. 1 研究背景	14
1. 1. 2 研究目的および内容	15
1. 2 熱分解炭化実験	16
1. 2. 1 実験試料について	16
1. 2. 2 熱分解炭化実験装置および実験方法	17
1. 2. 3 実験条件	18
1. 2. 4 炭化物の分析項目および評価方法	19
1. 3 熱分解炭化実験の結果および考察	20
1. 3. 1 各炭化条件により低品位炭素資源から生成される炭化物収率	20
1. 3. 2 低品位炭素資源の炭化過程における炭化物中の元素収率	25
1. 3. 3 各炭化条件により生成される炭化物の細孔表面積変化	39
1. 3. 4 炭化处理により得られる炭化物の発熱量変化	43

1. 4 結言	46
参考文献	47
第 2 章 パイロットスケールキルンにより堆肥化乾燥汚泥から生成される炭化物の特性	49
2. 1 緒言	49
2. 1. 1 研究背景	49
2. 1. 2 研究目的および内容	50
2. 2 ロータリーキルンによる堆肥化乾燥汚泥の炭化実験	51
2. 2. 1 実験試料について	51
2. 2. 2 ロータリーキルンの装置概要および実験方法	52
2. 2. 3 炭化物の分析項目および評価方法	52
2. 3 ロータリーキルンによる堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果および考察	53
2. 3. 1 炭化物の収率挙動およびラボスケール炭化実験結果との比較	53
2. 3. 2 炭化物中の元素収率挙動およびラボスケール実験結果との比較	54
2. 3. 3 炭化物の細孔表面積変化およびラボスケール実験結果との比較	57
2. 3. 4 炭化物の発熱量変化およびラボスケール実験結果との比較	58
2. 4 結言	59
参考文献	60
第 3 章 低品位炭素資源と石炭の混合熱分解から得られるチャー特性	61
3. 1 緒言	61
3. 1. 1 研究背景	61
3. 1. 2 研究目的および内容	62
3. 2 混合熱分解実験	63
3. 2. 1 実験試料の性状について	63
3. 2. 2 実験装置および方法	64
3. 2. 3 実験条件	65
3. 2. 4 チャーの分析項目および評価方法	66
3. 3 混合熱分解実験の結果および考察	67
3. 3. 1 混合熱分解および単独熱分解により生成されるチャー収率の比較	67
3. 3. 2 混合熱分解におけるチャー中の元素成分への影響	72

3. 3. 3 混合熱分解におけるチャーの表面細孔構造への影響	74
3. 3. 4 混合熱分解におけるチャーの炭素構造への影響	79
3. 3. 5 混合熱分解によるチャーの発熱量への影響	81
3. 4 結言	83
参考文献	84
 第4章 低品位炭素資源と石炭との混合ガス化時におけるガス化反応挙動の特性	86
4. 1 緒言	86
4. 1. 1 研究背景	86
4. 1. 2 研究目的および内容	87
4. 2 各チャーのガス化実験および混合ガス化実験	88
4. 2. 1 チャー作成前の実験試料について	88
4. 2. 2 チャーのガス化実験装置および実験方法	89
4. 2. 3 ガス化実験のチャー試料について	90
4. 2. 4 ガス化速度の解析方法	90
4. 3 各チャーのガス化反応実験の結果および考察	93
4. 3. 1 性状の異なるチャーのガス化反応挙動の比較	93
4. 3. 2 ガス化速度モデルを用いた各チャーのガス化反応速度パラメータの解析	95
4. 3. 3 各チャーのガス化反応速度解析による混合ガス化過程の速度論的な検討	104
4. 4 結言	106
参考文献	107
 総括	108
 謝辞	110
 本論文に関連する著者の発表論文	111

緒 論

1 現代におけるエネルギー資源利用の動向

1.1 エネルギーについて

現代において我々はエネルギーを消費して活動している。主にエネルギーは石炭、石油、天然ガスやウランなどの化石燃料から取り出され、熱や電気に変換することでエネルギーとして消費している。一般的なエネルギーの定義は物質やある系内の仕事をする能力と定義されており、熱力学のエネルギー保存則(式 I)に従えば、系内のエネルギーは外界と間にエネルギーの授受がある場合、その分のエネルギー量だけ増減し、外界との間にエネルギーの授受がない場合、保存され消滅しないと定義¹⁾されている。そのため、大局的に地球がエネルギーを保有していると考えらるならば、人類はエネルギーを消費しているのではなく、様々な形態でエネルギーを利用していることになる。

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (\text{式 I})$$

しかしながら、日常生活や経済活動において、エネルギーは熱や電氣的な動力などに変換され、消費されている現実²⁾もある。エネルギー利用時において熱や電気などに変換される場合、その変換のほとんどは不可逆なものであるため、熱力学第二法則もしくはエントロピー増加の法則¹⁾によりエネルギーの価値は劣化する。そのため、物質が有しているエネルギー(エンタ ルピー)の内、有効に利用可能なエネルギーの総和は無効エネルギーを指し引いたエクセルギーと定義(式 II)され、開いた系で有効な仕事をするのはエクセルギーであり、エントロピー増加分だけエネルギーは消滅している。つまりエネルギー利用時にはエクセルギーを消費していることとなる。

$$E = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{式 II})$$

エネルギーの究極形態は熱であり、熱力学的に様々なエネルギー形態から熱に変換する場合、エクセルギーやエネルギーの質が低下してしまい、最終的にエネルギーは自然界に放出されてしまう³⁾。社会インフラストラクチャーを例に取るならば、不可逆な工程がほとんどであり、その工程が増える度にエントロピー増加の法則に従い投入エネルギーの価値が低下してしまう。エネルギーを有効的に利用する場合、エントロピーを増加させない、すなわち複雑な不可逆過程とならない投入エネルギーの利用方法が重要となる。そのため、現在ではエネルギーを段階的に利用する技術や同時に異なる素材を製造もしくは処理するコ・プロダクションなどの発想⁴⁾がある。またエネルギーと環境は密接に繋がっており、双方を同時に認識した技術開

発から、自然界に存在する物質資源やエネルギーを俯瞰し捉えたプロセスもしくはシステム開発の提案が多くあり、これらの概念はエネルギー利用の持続可能性や環境調和性に大きく貢献するとともに、エネルギー分野における大きな挑戦でもあったと考えられる。

1.2 日本のエネルギー使用量と供給量

図 I にこれまでの日本国における各部門別のエネルギー消費量と実質 GDP の推移⁵⁾を示す。1965 年までのエネルギー消費量は低いものの、1970 年代の高度経済成長期以降のエネルギー需要に伴い、運輸、家庭、業務他、産業の各部門において大量のエネルギーを消費している。その過程では1973年と1979年頃の二度の石油危機を受け、エネルギーの安定供給やエネルギー資源確保のため、エネルギー利用において資源の利用方法や発電方式の多様化、各部門における省エネルギー化などの効率的な政策が進められてきた。その後1990年代からは原油価格の低価の影響もあり、エネルギー消費量はまた増加するものの、2000年代には原油価格が上昇したため、2004年を境にエネルギー消費量は減少している。また、2011年の東日本大震災により、脱原発や節電、省エネルギー化等の国民的な気運が一層高まった影響もあり、現在においてもエネルギー使用量は減少する傾向を示している⁵⁾。

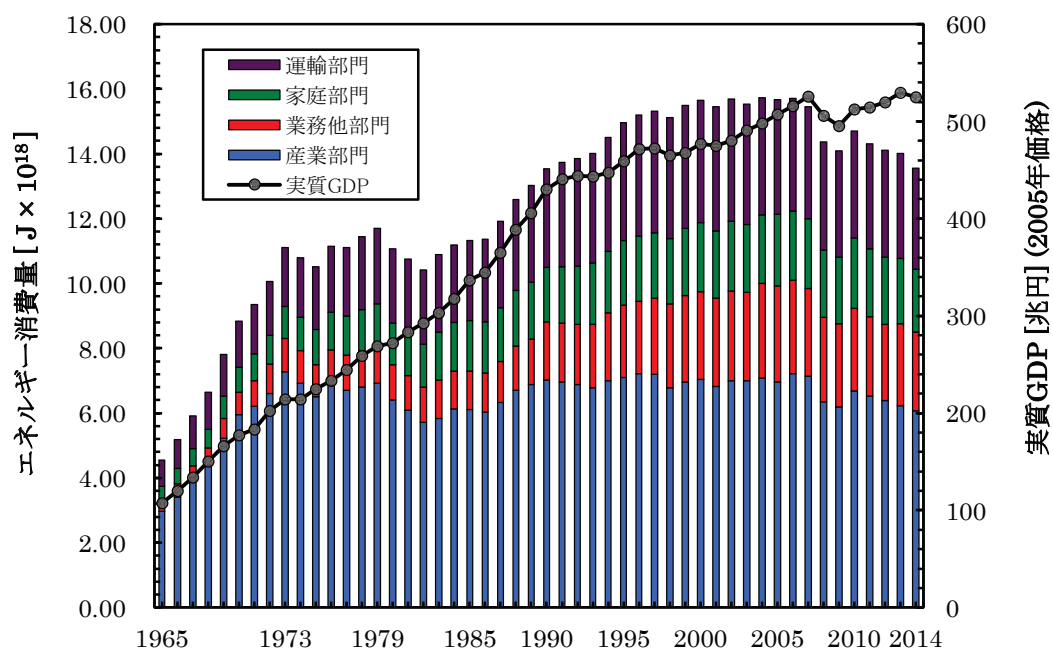
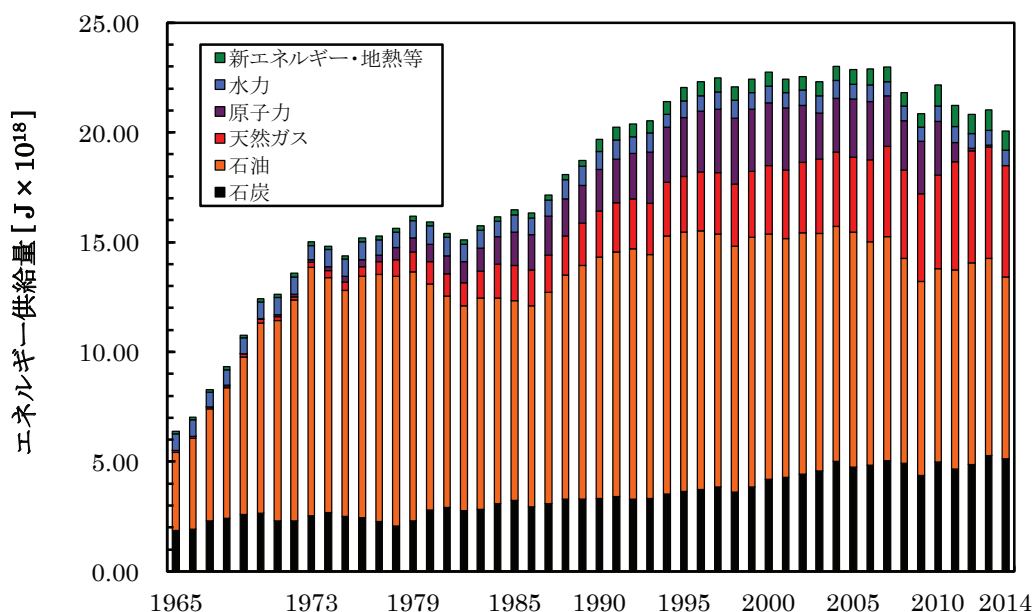


図 I 日本国におけるエネルギー消費量と実質 GDP の推移⁵⁾

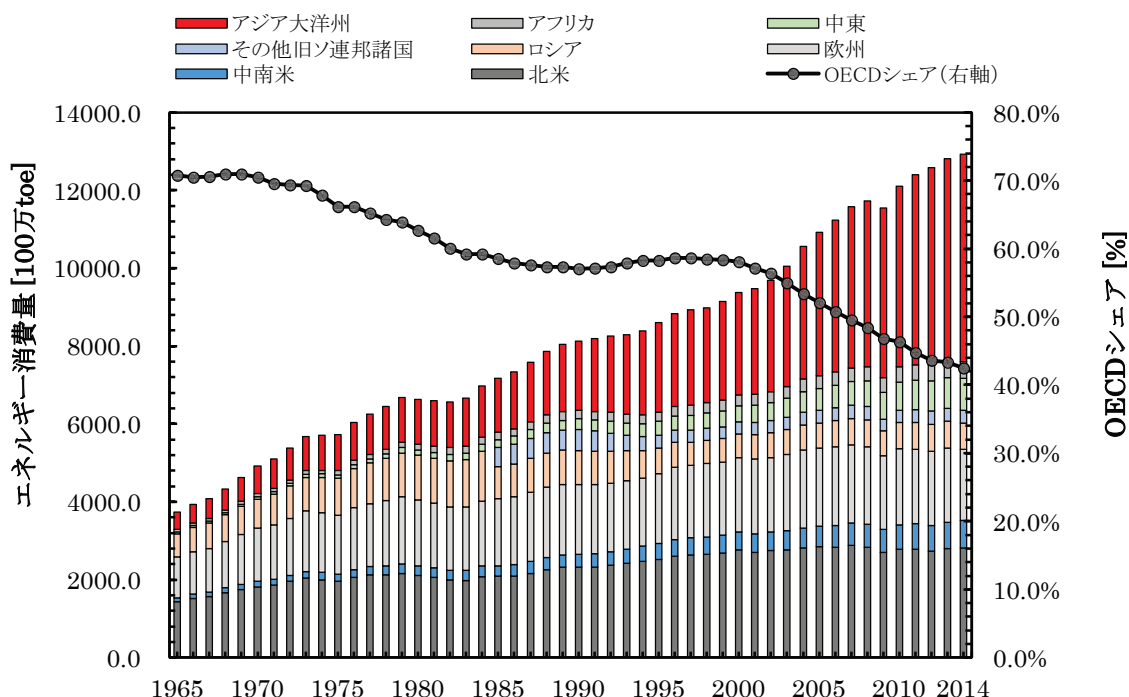
図Ⅱにこれまでの日本国におけるエネルギー資源別のエネルギー供給量の推移⁵⁾を示す。戦後の日本では1960年代まで国産の石炭や水力などによりエネルギー供給が行われていたものの、1970年代以降は高度経済成長期のエネルギー需要や油田開発事業の盛況に伴い、石油が中心的なエネルギー供給源に置き換わることとなった。しかし、二度の石油危機から安定したエネルギー供給を重視するため、一次エネルギーの供給割合を石油のみに依存するのではなく、石炭、天然ガス、原子力などの導入を進めるとともに、新エネルギー（今日では再生可能エネルギー）の利用も促進されてきた。そのため、2010年代には石油の供給割合が減少し、一方で原子力、水力、太陽光、バイオマス、地熱などの新エネルギーの供給割合が増加したため、各一次エネルギーの割合が均衡へと進んできた。しかしながら、現在もまだ一次エネルギーの供給資源は石油、石炭、天然ガスの輸入に依存しており、国産の石炭を使用していた1960年前に比べて、日本のエネルギー自給率（自国内で確保できるエネルギー資源の比率）は低いままとなっている。さらに2011年の東日本大震災による原子力発電の使用における可否の議論があり、2014年においては原子力発電量がゼロであったことも加えて、現在における日本のエネルギー自給率は6.0%と推計されている⁵⁾。日本国はエネルギー資源の埋蔵量に恵まれておらず、エネルギーの使用量に対して、供給量に大きな乖離があるため、今後は再生可能エネルギーや多様なエネルギー資源の利用が必要とされている。



図Ⅱ 日本国におけるエネルギー供給量の推移⁵⁾

1.3 世界のエネルギー消費量と供給量

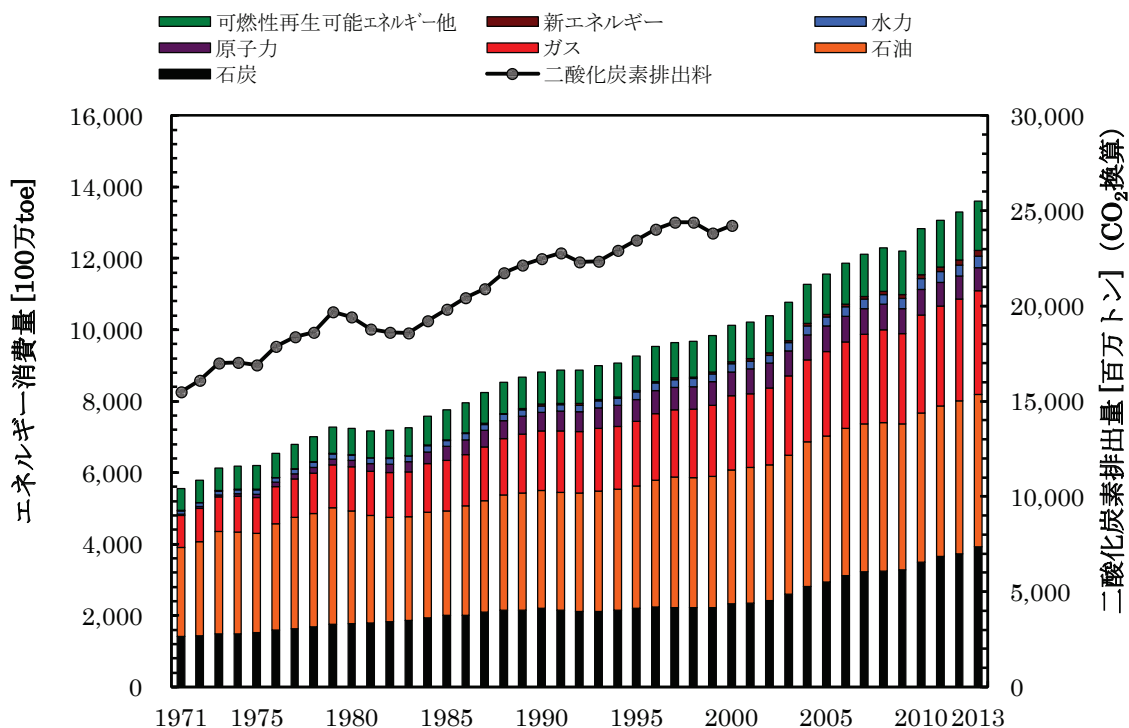
図Ⅲに世界における地域別のエネルギー消費量の推移⁵⁾を示す。世界のエネルギー消費量は年々増加し、2000年代からは経済成長の著しいアジア太平洋地域において急激に増加している。また、人口増加の著しい中国やインドなどの新興国では近年大きく経済を発展させ、その成長は今後も続くと考えられるため、それに伴いエネルギー使用量や化石燃料の需要も増々高まることが予想されている。一方、欧米を中心とした先進国ではエネルギー自給率が高く、資源を多く保有しているものの、近年では一次エネルギーから得られる熱利用などのコージェネレーション化等が進んでおり、効率的なエネルギー利用が進んでいる⁵⁾。そのため、エネルギー消費量の大きな増加は見られないものの、先進国においてはさらなるエネルギー消費量の低減が求められている。



図Ⅲ 世界のエネルギー消費量の推移⁵⁾

図Ⅳに世界における一次エネルギー資源別のエネルギー消費量⁵⁾と二酸化炭素排出量⁶⁾の推移を示す。世界における資源の消費量は年々増加しており、世界的にエネルギー資源量として確認されている埋蔵量は、石炭とウランが約 100 年近く、石油と天然ガスは 50 – 60 年と推算されている。将来、革新的な技術によりこれらの数値は変わる可能性はあるものの、化石燃料は必ずいつかは尽きるため、限りある資源を利用していることは世界共通の認識でも

ある⁵⁾。また、化石燃料の使用に伴い、産業革命以降世界的に大気中の二酸化炭素濃度は増加している。二酸化炭素濃度の増加と平均気温の上昇には相関性が見られているため、無益に二酸化炭素を排出しない炭素資源の利用方法や、化石燃料にのみ依存するのではなく、地球上にある様々な炭素資源の利用が必要とされている。



図IV エネルギー種別における世界のエネルギー供給量⁵⁾と二酸化炭素排出量⁶⁾の推移

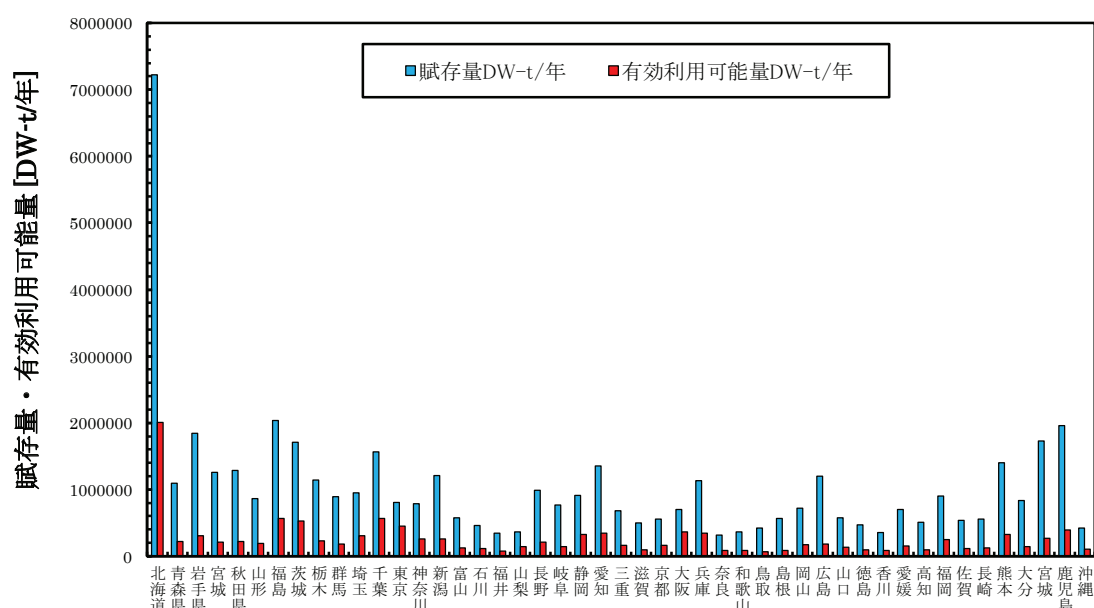
1.4 再生可能エネルギーへの期待

日本国のエネルギー資源の供給は海外への化石燃料輸入の依存が大きく、エネルギー自給率が低いため、様々なエネルギー資源の有効利用や、化石燃料使用による環境負荷の低減から再生可能エネルギーの利用が期待されている。また、東日本大震災後、原子力に依存しないエネルギー供給が求められていること、大都市などの一極に集中しない自立した地域分散型のエネルギー供給や、地産地消による再生可能エネルギーの利用が大きく期待されている。再生可能エネルギーの一般的な定義として、化石資源から変換したものではなく、太陽光、風力、水力、地熱、バイオマス等の自然資源を一次エネルギーとして利用するものとされている。これらは純国産で使うことが可能であり枯渇することなく、また温暖化ガスの排出量を低減したエネルギー利用が可能と考えられている。しかしながら、太陽光や風力は気象

や気候条件によって大きく変動する問題が挙げられている。それに対して、水力、地熱、バイオマスは比較的安定したエネルギー供給が可能とされているため、出力安定性では火力発電などと同等と見なされることもある。

再生可能エネルギーの中でもバイオマスエネルギーは動植物から由来の有機性資源であり、再利用が可能とされているだけでなく、化石資源に対して生きた燃料とも謂われている。バイオマスは、地球上の物質移動から永続的に二酸化炭素の均衡を壊すなく、特に植物由来のバイオマスでは大気中の二酸化炭素を吸収して育つことからカーボンニュートラルとされるため、熱利用、発電、化学原料、自動車用の燃料などへ幅広く利用分野が広がっている。また、バイオマスには様々な種類があり、廃棄物系、未利用系(逆有償の処分義務が伴わない)、エネルギー利用することを目的にした生産系のなどに区別もされている。

図Vに全国のバイオマス賦存量および有効利用可能量⁷⁾を示す。様々なバイオマス資源は大量に存在しているものの、様々な場所に分散し偏在しているため運搬収集のコストがかかることが課題とされている。現在日本国内で使用されているバイオマスは一次エネルギーの国内供給量に対してわずか数%との報告もあり、またバイオマス資源のままでは利用できないため、利用時には適切な処理工程や利用方法への適した技術が必要とされている。一方、バイオマス資源の中には未利用かつ低品位な有機性廃棄物も含まれており、これら資源の有効利用はカーボンニュートラルかつエネルギー自給率向上につながると期待されている。しかし、未利用かつ低品位な有機性廃棄物もまた一次エネルギー資源としての価値は極めて低く、利用時には適切な処理や利用方法の確立が必要となり、新たな技術開発が望まれている。

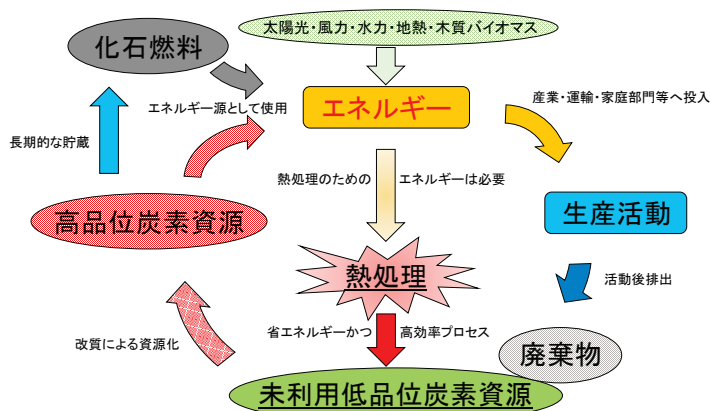


図V 全国のバイオマス賦存量および有効利用可能量⁷⁾

2 炭素社会と炭素資源循環型再生利用

人類は炭素の塊である化石燃料資源を発見して以来、科学技術や経済活動において化石燃料資源からエネルギーを取り出し利用することで大きな発展を遂げてきた。特に豊富な埋蔵量を誇る石炭利用は発展に極めて大きな影響を与えたものと言える。主に炭素は大気中では二酸化炭素、一酸化炭素等の気体として存在し、液体中では炭酸イオンや溶解性の有機物等の形態で存在している。固体中では岩石などの無機化合物中の炭酸塩や石炭などの化石燃料として構造的およびエネルギー的にも安定した状態で存在している。一方で炭素は森林や植物などの有機物や生命体の基本的な骨格を形成する重要な元素でもあり、化石燃料資源の元を辿れば、地表の有機物が地中深くに埋没され、長期間に渡り様々なエネルギーが投じられ生産された産物でもある。地球規模で炭素の存在形態に着目すれば、大気、海洋、大陸、地中のすべてに炭素は含まれ、地球全体を通して炭素は物質的およびエネルギー的な様々な作用により移動し、循環しているため、このような炭素の流れは炭素循環⁸⁾と呼ばれる概念でしばしば表現されている。

近年における炭素のエネルギー利用では、効率的な利用に焦点が当てられることが多く、炭素資源の使用に対する資源化への再生過程にはあまり注目が向けられていない。理想的には炭素資源の再生が完了してようやく炭素循環が完了するため、炭素資源の種類に関わらず炭素資源を消費する上では、炭素循環の概念に炭素資源の再生工程も必要となる。現代では様々な生産活動により有機性の廃棄物が排出、言い換えれば生産されている。これらの有機物もしくは生物由来の廃棄物は低品位な炭素資源でもあり、エネルギーを投じることで化石燃料と同等な資源に再生され、再び生産活動でのエネルギー源として再循環することが可能となる。その生産工程には必ずエネルギーを投じざるを得ず、現代の経済的な視点からでは非効率な生産過程とされるが、低品位炭素資源に効率的にエネルギーを投じ、資源として再生することでエネルギー利用時における新たな炭素資源の循環型再生利用の概念(図VI)が構築されうるものと考えられる。



図VI 炭素循環型再生利用の概念

3 低品位炭素資源利用のための熱的处理技術

3.1 低品位炭素資源のエネルギー利用

現在、様々な資源が一次エネルギー源として期待されつつあり、化石燃料の枯渇や資源の有効利用等の観点から、特に有機物を含んだ廃棄物はカーボンニュートラルなバイオマスであり新固体燃料として利用することが可能と考えられている。有機性の廃棄物は全国に分布しており、人類の営みから必ず排出されるため、資源に乏しい日本国においては身近なエネルギー資源として、廃棄物の利用研究が進められている。しかしながら、一般的に廃棄物はエネルギー密度が低く、化石燃料に比べて賦存量が少ないため、供給量不足や電気や熱エネルギー変換時の出力が小規模に限定されてしまう等の問題がある。また、廃棄物には化石燃料に比べて不純物質が多く含まれており、装置運転上の不具合やエネルギー効率を低くする問題もある。さらに廃棄物の種類は多岐に渡るため、それぞれの廃棄物に応じた利用方法や用途を確立しなければならず、有機性廃棄物の有効利用をより困難なものにしている。

日本国における廃棄物は家庭等から排出される一般廃棄物と産業等から排出される産業廃棄物に分けられている。廃棄物中で再生利用可能とされている資源は動植物由来の紙、し尿、汚泥などのバイオマス系、また化石燃料由来のペットボトル、廃プラスチック、廃油などの化石系とされており、化石系に比べてバイオマス系の廃棄物の方が年間排出量は多く、また廃棄物全体の約半分をバイオマス系廃棄物が占めている⁹⁾。その中では汚泥の発生量が最も多く、約半分の割合を占めているものの、バイオマス系廃棄物利用は焼却処理による減溶化や堆肥などの自然への還元処理に留まり、実際にエネルギー資源として再利用されることは少なく普及に至っていない。そのため、バイオマス系廃棄物資源のエネルギー利用では新たな技術が必要とされ、近年では前処理技術や利用技術の発展を目指し、これまで燃料として利用に至らなかった廃棄物をエネルギー資源として利用する方法が模索されている。

3.2 物質変換プロセス

近年、有機性廃棄物のエネルギー利用として固体燃料への変換技術や固体燃料としての利用技術の研究が行われている。さらに汚泥などの高含水率の廃棄物に対する脱水乾燥技術の向上やメタン発酵技術等の成熟から、発酵乾燥後の汚泥残差を燃料化する技術が必要とされている。本研究では熱分解炭化およびガス化の熱的な処理技術を用いることで低品位炭素資源の高品位化および有効利用に着目した。

炭素資源の熱分解技術について

熱分解は有機物性物質に適応されることが多く、生物的な反応による分解ではなく、化学反応による分解技術である。熱分解反応は不可逆な化学反応であり、無酸素状態または不活性ガス雰囲気中で有機物を熱加熱し分解している。そのため、酸素やガス化剤と用いる燃焼やガス化反応とは手法や素反応が異なる。一般的に有機物の分解過程では有機物中の化学結合が開裂し、水素や一酸化炭素などの軽質ガスを多く含んだ揮発成分を放出しながらタールや炭化物(チャー)が生成される。熱分解温度や時間、昇温速度などの熱分解条件は揮発成分やタール、炭化物の性状に大きく影響を与え、分解時の化学平衡操作により生成物の性状や生成挙動に違いが現れる。特に木質バイオマスではセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの成分割合、セルロースの重合度、結合形態分布が異なっているため、バイオマス種の違いにより熱分解特性は大きく異なる。また、熱分解により有機物の揮発化および炭化は、燃焼やガス化などの熱化学変換において共通する初期過程でもあるため、対象とする有機物の熱分解挙動を把握することは重要となる¹⁰⁾。

炭素資源のガス化技術について

炭素資源のガス化反応には、代表例として以下の反応式(Ⅲ)、(Ⅳ)がある。



ガス化反応は吸熱反応であり、周囲の熱エネルギーを取り込みながら水素や一酸化炭素を主成分とするガス成分へと変換している。一般的に水素や一酸化炭素の合成ガスはエネルギー・化学共通の物質¹¹⁾であり、ガス化反応過程における合成ガスへの変換は有機物の炭素が有しているエネルギーと熱エネルギーを効率良く発電や燃料として利用を可能にする。ガス化反応操作は高温高压条件の平衡操作が支配的ではあるものの、実規模のガス化装置では装置性能または経済性を考慮する必要があり、平衡反応の有利性のみで安易にガス化反応条件を決定することはできない¹²⁾。主にガス化技術は石炭のガス化利用にて古くから研究されており、固定層や流動層などのガス化炉を用いたガス化技術が研究されている。現在では蒸気タービンとガスタービンを組み合わせた石炭ガス化複合発電(IGCC)の開発が進み、火力発電に比べて高い理論発電効率が得られることが知られている。石炭のガス化反応過程では、初期の熱分解により石炭は数環の芳香族からなる単位構造間の結合部分や芳香族の側鎖等の切断などによって多環芳香族なチャーとなり、そのチャーとガス化剤の反応によりチャー中の炭素分はガス成分へと転換されている。一方で炭素構造の黒鉛化に伴いチャーのガス化反応性は低下していくため、循環型流動層や触媒ガス化、現在では反応性の高いバイオマスを共利用した混合ガス化方式などのガス化反応性の改善を目指した研究が行われている。

4 本研究について

4.1 緒言

現在、日本のみならず世界中のエネルギー利用において化石燃料からの脱依存や、環境問題の観点から化石燃料の使用による二酸化炭素排出量低減が望まれ、カーボンニュートラルなエネルギー資源の確保や利用システムが必要とされている。一方で有機成分を含んだ未利用バイオマスや有機性廃棄物などの低品位炭素資源の有効利用は進んでおらず、むしろエネルギーを投入し処理が行われており、低品位炭素資源の省エネルギー処理かつ有効利用法が必要とされている。また、低品位炭素資源のエネルギー利用により、化石燃料のみに依存しないカーボンニュートラルなエネルギー利用社会の形成が前進することが期待されている。しかしながら、低質なバイオマスや廃棄物などは、化石燃料の供給量に比べて少なく、また低品位炭素資源の多くは高含水率、高い灰分割合、窒素や硫黄、微量元素などの不純物質が含まれ、さらに化石燃料に比べて圧倒的に発熱量が低い特徴がある。そのため、低品位炭素資源の形態のままではエネルギー利用は極めて困難であり、革新的な利用技術の開発が急務とされている。

これまでに低品位炭素資源の改質として、熱分解もしくは炭化技術が用いられており、低品位炭素資源から炭化物(チャー)へと変換し炭素濃度を高くすることでエネルギー密度の向上が提案されている。しかし、熱分解炭化時には熱源が必要となるため、現在では低品位炭素資源の熱分解時に生成される熱分解ガスを熱源として利用することで、低品位炭素資源が有している自己熱を利用し投入エネルギーを低減した熱分解炭化システムが提案されている。また、熱分解時の反応条件を制御することで製造される炭化物のエネルギー密度が変化するだけでなく、炭化物表面に細孔が発達し、その細孔構造を利用した吸着剤などへの機能的な応用方法も検討されている。熱処理による低品位炭素資源から炭化物への変換はエネルギー密度の向上や貯蔵性、運搬輸送などに適しており、今後資源の有効利用やリサイクルなどの観点から炭化および炭化物利用が着目されることが考えられる。また、熱分解炭化方式は低酸素濃度下で行われるため、燃焼の様に空気比の調整を要することなく比較的運転制御が容易であり、小規模設備における利用にも適していると考えられる。しかしながら、低品位炭素資源は様々な成分や分子構造を有した有機物から構成されることが多いため、熱分解炭化条件により生成される炭化物のエネルギー密度や表面構造、含有成分などの特徴は多様なものとなる。そのため、様々な低品位炭素資源の熱分解炭化処理における特性や生成される炭化物の特性を明らかにすることは重要となる。

低品位炭素資源からエネルギーを取り出し発電する場合、燃焼により熱を得て電気を起こす

方式があり、実際木質バイオマスなどでは、火力発電所の助燃燃料として使用されている場合もある。近年において蒸気タービンとガスタービンを組み合わせることにより火力発電の熱効率を超えた石炭複合ガス化発電システム(IGCC)が開発されており、エクセルギー再生の観点からも低品位炭素資源の有効利用技術としてガス化方式が有効的と考えられる。しかしながら、低品位炭素資源には灰分が多く含まれている場合がほとんどであり、またその灰分の融点は低いものが多いため、ガス化炉内の高温下において灰溶融により大量のスラグが発生し炉内の詰まり等の問題が生じることが考えられる。また、低品位炭素資源のみのエネルギー利用では発熱量が低く、需要を満たす発電量が得られないことが最大の問題であり、その改善方法として、既存の化石燃料との複合利用方法が提案されている。近年では石炭とバイオマスを共利用した混合ガス化システムの研究が行われており、化石燃料と低品位炭素資源のエネルギー利用時において双方の特性を利用することで混合ガス化時の相乗効果が得られることも知られている。低品位炭素資源のエネルギー利用時においても既存の化石燃料との共利用に有利性があると考えられるが、両原料のガス化時における利用技術や設備設計への基礎的な知見が必要となる。ガス化発電の研究において石炭利用がほとんどであり、これまでに石炭ガス化に関する知見は明らかにされているものの、低品位炭素資源のガス化特性は石炭とは大きく異なるため、低品位炭素資源と石炭を複合利用した場合におけるガス化特性を把握することは極めて重要となる。

本研究では、有機性廃棄物資源を中心とした低品位炭素資源の有効的なエネルギー利用を目的に、低品位炭素資源の熱分解炭化による炭化物への高品位化に着目した。低品位炭素資源のエネルギー利用において、既存の化石燃料や利用技術との調和を目指すため、低品位炭素資源と石炭を共利用した混合熱分解および混合ガス化プロセスにおける炭化物の特性や混合ガス化速度への影響に着目した。

4.2 研究内容

本研究論文は本章の緒論に始まり, 研究内容は 4 章に渡り, 最後に総括と構成している. 研究内容については, 第 1 章では近年, 低品位炭素資源と位置付けられつつある下水汚泥の熱分解処理による高品位化を主目的とし, 様々な炭化条件にて乾燥汚泥の炭化実験を行った. 実験より生成された炭化物の特性を分析し, 異なる炭化条件が炭化物の性状, 表面構造, 発熱量に与える影響について検討した. さらに炭化処理過程における炭化物中の元素成分に着目し, 汚泥炭化時における各元素成分の挙動および反応機構について検討した. 第 2 章ではパイロットスケールのロータリーキルン炉を用いて堆肥化発酵法により乾燥した汚泥の炭化実験を行い, 実際の下水汚泥処理システム内における炭化プロセスにて製造される炭化物の特性を評価した. また, 第 1 章におけるラボスケール炭化実験より得られた汚泥炭化物特性との比較を行い, 異なる実験装置から得られる炭化物の相関関係や炭化処理設備設計への汎用性について検討した. 第 3 章では下水汚泥のエネルギー利用を目的に既存の資源や設備との調和型利用に着目し, 乾燥汚泥と石炭の混合熱分解実験を行った. 単味試料から得られるチャー(炭化物)と混合試料から得られるチャー(炭化物)特性を比較し, 石炭の混合もしくは汚泥の混合が, 混合熱分解プロセスより得られる炭化物の性状, 表面構造, 発熱量に与える影響について検討した. 第 4 章では乾燥汚泥と石炭の混合ガス化に着目し, 混合試料から生成されるチャーと単味試料から生成されるチャーのガス化反応性の違いについて検討した. また, 単味の汚泥チャーおよび石炭チャーのガス化速度と, 両チャーの混合ガス化速度を比較し, 性状が異なる原料を混合してガス化場合における全体の混合ガス化速度への影響について検討した. 最後に本研究内容を総括し, 研究論文を納めさせて頂きたい.

引用文献

- 1) 斎藤孟, 工業熱力学の基礎, サイエンス社
- 2) 堤敦司, エネルギー科学・技術のパラダイムシフト:カスケード利用からエクセルギー再生へ, *Chemical Engineering of Japan*, Vol. 77, No. 3(2013), pp. 179-184.
- 3) 板谷義紀, 熱エネルギープロセス高度制御のための複合伝熱および環境調和型エネルギー変換プロセスに関する研究, *日本エネルギー学会機関誌* Vol. 94, No. 7(2015), pp. 603-610.
- 4) 秋山友宏, エクセルギー解析に基づく素材製造プロセスの環境負荷評価, *Materia Japan*, Vol. 41, No. 11(2002), pp. 759-763.
- 5) 平成 27 年度エネルギー白書, 資源エネルギー庁, 平成 28 年 5 月
- 6) JCCCA 全国地球温暖化防止活動推進センター, <http://www.jccca.orgchart/> (Last access : 2016. 12. 25)
- 7) NEDO 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構バイオマス賦存量・有効利用可能量の推計, <http://www.app1.infoc.nedo.go.jp/> (Last access : 2016. 12. 25)
- 8) 山崎友紀, 地球環境学入門第 2 版, 講談社
- 9) 化学工学会編, 環境エネルギー, 共立出版
- 10) 則永行庸, バイオマス熱化学反応の理解と予測, *Chemical Engineering of Japan*, Vol. 77, No. 9(2013), pp. 646-649.
- 11) 林潤一郎, 石炭ガス化, 石炭エネルギーセンター第 4 回石炭基礎講座資料
- 12) 森田義郎, 石炭ガス化反応の基礎, *燃料協会誌*, 第 58 巻, 第 622 号(1979), pp. 141-147.

第 1 章 低品位炭素資源の熱分解炭化により生成される炭化物の特性

1. 1 緒言

1. 1. 1 研究背景

近年、有機物を含んだ廃棄物等の未利用かつ低品位なバイオマス資源は低品位炭素資源と位置付けられており、エネルギー資源や材料として様々な有効利用方法¹⁾が提案されている。低品位炭素資源のエネルギー利用において熱処理技術を用いた利用方法があり、燃焼による熱利用が多くを占めているものの、熱分解や炭化处理をすることにより炭化物へ変換し、エネルギー資源として再利用も行われている。さらに熱分解炭化处理では炭化物の性状や構造を活かした吸着剤などの利用方法も提案されている。有機性資源の炭化時には有機物中の比較的弱い分子結合が徐々に切断され、有機物中の炭素濃度が上昇するとともに脱離した成分は中間活性体を経て、多くは水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタンなどの軽質な揮発分として放出される。炭化後残存する炭化物はアモルファスな炭素構造を多く有するものの、処理温度の上昇とともに炭素間の共有結合が広がるとともに部分的な結晶化が進み、グラファイト構造が形成される。また、揮発成分が有機物中から脱離することにより、炭化物表面には細孔が発達し、表面もしくは固体内部に空間が広がる。そのため、炭素濃度の増加によるエネルギー密度の向上や表面細孔構造の発達による特定の分子への吸着性能が現れ始めることから、炭化物の固体燃料や吸着剤材料利用への可能性が期待されている。

下水汚泥は廃棄物であるものの、有機物を含んでいることからエネルギーを有した炭素資源であり、一方で人類の活動により排出されるため、カーボンニュートラルなエネルギー資源利用が期待されている。下水汚泥は我が国における産業廃棄物の種類別排出量の約 40 %を占めており³⁾、また全国規模で下水道管の整備が及んでいることから運搬収集が比較的容易とされている。一般的に使用済みの廃棄物であり、資源としての価値は非常に低いものの、近年では汚泥利用の観点から、汚泥のコンポスト利用⁴⁾や発酵によるメタンガス製造、炭化处理による固体燃料化などの有効利用技術が開発され、すでに実用化もされつつもある。しかし、汚泥処理時には汚泥中の水分除去のため乾燥処理を要し、その処理には大量のエネルギーが使用されることから、近年汚泥中の微生物の働きによる発酵熱を利用した堆肥化乾燥処理が提案され、その堆肥化乾燥処理後汚泥のエネルギー資源とした利用も同時に期待されている。様々な汚泥利用法の中でも汚泥の炭化处理は、汚泥を固体燃料として再利用⁵⁾することが可能なだけでなく、炭化物は多孔質構造を形成していることから吸着剤として他機能利用⁶⁾も考えられ、他処理法に比べて優位なものと考えられる。

有機物の炭化処理を用いた燃料化に関する研究では、木質バイオマスを中心に炭化後生成される炭化物特性やタールおよびガス成分の生成挙動について明らかにされている。また海外を中心に高収率および高エネルギー密度の炭化物を生成することを目的とし、低温かつ短時間にて十分な炭素化を行わない半炭化技術も研究されている。廃棄物の炭化処理においても、これまでに家庭ゴミ⁷⁾や余剰汚泥⁸⁾の熱分解により得られる炭化物の特性は明らかにされているものの、堆肥化乾燥処理後汚泥から得られる炭化物の特性に関する知見はまだ少なく、また様々な炭化条件により汚泥から生成される炭化物の特性についての検討はまだ十分ではない。さらに下水汚泥の様な様々な成分が含まれている物質には炭素成分だけでなく、灰分、窒素、硫黄などの不純物となる成分が多く含まれているため、炭化時にはこれらの成分の排出挙動には留意が必要となる。特に汚泥中の窒素や硫黄は、窒素酸化物や硫黄酸化物となり排出される可能性があるため、炭化時の窒素や硫黄の挙動を把握する必要がある。これまで石炭などの化石燃料の燃焼過程における窒素酸化物や硫黄酸化物の排出挙動に関する研究⁹⁾¹⁰⁾は数多く行われているものの、様々な炭化条件下における汚泥などの低品位炭素資源に含まれる窒素や硫黄の分解挙動は明らかにされていない。そのため、汚泥の有効利用の観点から熱分解炭化処理により得られる炭化物の組成、発熱量、細孔表面積などの性状を把握するだけでなく、環境負荷低減の観点からも炭化過程における各元素成分の挙動を把握することは重要となる。

1. 1. 2 研究目的および内容

本章では、未利用炭素資源の有効的なエネルギー利用の観点から、熱分解炭化処理を用いて堆肥化乾燥汚泥を中心とした低品位炭素資源の高品位化による固体燃料や吸着剤などへの炭化物利用に着目した。そのため、低品位炭素資源の炭化処理時の気相や固相での反応における様々な炭化条件が炭化物の組成、発熱量、細孔表面積などの性状に与える影響を明らかにする。また、廃棄物等には窒素や硫黄が多く含まれていることから、炭化時における窒素や硫黄の分解挙動や炭化物中での形態を明らかにする。

実験では、ラボスケールの炭化装置を作成し、低品位炭素資源の熱分解炭化実験(以下、炭化実験)を行った。実験は温度、時間、雰囲気が異なる条件で行い、評価として熱分解時の物質収支を把握するとともに得られた炭化物を分析した。また、炭化物性状の比較対象として石炭の熱分解実験も行い、低品位炭素資源から得られる炭化物と石炭炭化物との性状や燃料としての比較を行った。

1.2 熱分解炭化実験

1.2.1 実験試料について

実験で用いた低品位炭素資源は堆肥化処理にて発酵熱により乾燥した下水汚泥(本章では堆肥化乾燥汚泥とする)と海草を用いた。下水汚泥の堆肥化乾燥処理工程についての説明は第2章にて行う。海草は主にエタノール発酵の原料利用の研究が行われているものの、複雑な成分を含んでいるものもあり、実用化にはまだ多くの課題がある。一方、海草は発電所の取水口に集まるゴミ¹¹⁾でもあり、また東南アジアなどでも廃棄物として放置されていることが多く、有効利用には至っていない。そのため、電源供給設備の普及に至っていない地域において、海草炭化物を用いた小規模な電力供給用燃料や、メタンガス貯蔵のための吸着剤とした利用方法の検討を目的とし、基礎段階として海草の炭化物利用にも着目した。炭化物との比較のため使用した石炭は、中国安徽省で産出した粘結性を有した石炭とオーストラリア産の褐炭を用いた。

堆肥化乾燥汚泥、海草、石炭試料の JIS 分析法に準じた工業分析値と元素分析値を表 1.1, 1.2 に示す。工業分析と元素分析の方法は後述の 1.2.4 節にて説明する。堆肥化乾燥汚泥には 45.3 %の揮発成分、40.5 %の灰分が多く含まれており、固定炭素はわずか 14.2 %となった。元素分析では窒素および硫黄成分は多くに含まれていた。海草の固定炭素は 21.95 %と少なく、灰分は 9.02 %, 揮発成分は 69.03 %と多く含まれていた。元素分析では酸素成分が炭素成分よりも多い結果となっていた。

Table 1. 1 Proximate analysis of experimental samples (Dry base)

Sample	Moisture (w. b.) [%]	Volatile matter [%]	Fixed carbon [%]	Ash [%]
Bio-dried sludge	18.8	45.3	14.2	40.5
Seaweed	7.52	69.03	21.95	9.02
Coal	1.42	31.02	51.97	17.01
Brown coal	15.85	50.18	47.32	2.50

Table 1. 2 Ultimate analysis of experimental samples (Dry ash free)

Sample	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
Bio-dried sludge	45.0	6.4	6.9	2.9	38.8
Seaweed	42.67	4.81	3.17	1.42	47.93
Coal	81.37	5.16	1.39	0.41	11.68
Brown coal	58.88	4.25	0.54	0.40	35.92

1. 2. 2 熱分解炭化実験装置および実験方法

図 1. 1 にラボスケール炭化実験に使用した炭化実験装置図を示す（以下、小型炭化装置）。装置は、主に内径 55 mm、長さ 630 mm の石英ガラス管と電気炉で構成されている。反応管入り口には窒素ガス用の流量計と水蒸気発生装置として気化器を設置した。反応管出口にはタール回収装置およびガス回収バックを設置し、生成物を回収した。反応管内には試料を入れる石英製のセルとその直上に試料温度測定用の熱電対を設置した。電気炉は温度調節器により反応管内温度を監視することで電気炉出力を調整した。炭化時の流通ガスには窒素および水蒸気を用い、反応管内のパージガスには窒素ガスを用いた。窒素の流量は 200 mL/min で流通させた。水蒸気を流通させる場合には、窒素を流通させながらシリンジポンプを用いて水を気化器に供給することで反応管内に流通する水蒸気濃度を変化させ、窒素ガスとともに水蒸気を導入させた。

炭化実験の方法として、まず実験試料を試料用セルに均一に充填し、電気炉の外側の反応管部分に設置した。炭化実験開始時には、初めに電気炉に覆われている反応管を昇温し、炉内温度が目標処理温度までに到達後、試料セルをロッドで反応管内に押し出すことにより試料の急速昇温を行った。加熱による反応管内温度は試料セル直上に設置した熱電対により制御した。ただし、試料セル直上の温度を本実験における炭化温度としている。炭化時間、炭化温度、炭化雰囲気を変化させることで炭化実験を行った。

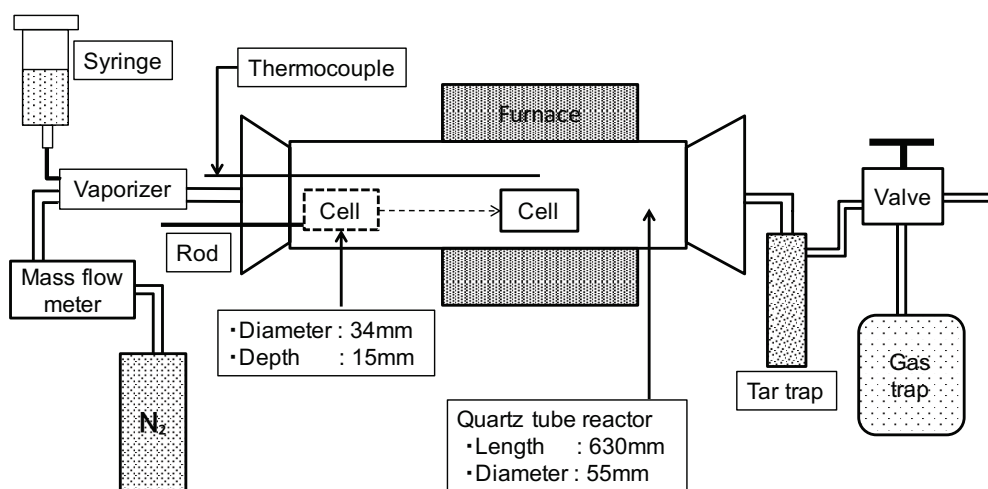


Fig.1. 1 Lab-scale carbonization experiment unit

1. 2. 3 実験条件

各試料の炭化実験における実験条件を表 2. 3 に示す. 堆肥化乾燥汚泥と海草の炭化実験は炭化温度と炭化時間, 異なる炭化雰囲気で試料を加熱し, 炭化物を作成した. 石炭の熱分解炭化実験では, 炭化温度のみを変化させ, 炭化物を作成した.

Table 2. 3 Pyrolysis conditions in samples

Sample	Temperature [K]	Duration [min]	Atmosphere	Steam concentration [%]
Bio-dried sludge	573 – 1173	15 – 60	Nitrogen / Steam	30 – 60
Seaweed	573 – 1173	30	Nitrogen / Steam	40
Coal	773 – 1173	30	Nitrogen	-
Brown coal	773 – 1173	30	Nitrogen	-

1. 2. 4 炭化物の分析項目および評価方法

炭化実験により得られた炭化物の評価を行うため、炭化物の収率測定、元素分析、BET 比表面積測定、発熱量測定を行った。測定方法や算出方法を以下に説明する。

炭化物の収率は炭化前後の試料の重量変化より算出した。収率の定義を式(1. 1)に示す。

$$\text{Yield} = W_{i\ d.b} / W_{i_0\ d.b} \quad \text{式(1. 1)}$$

ここで、 $W_{i\ d.b}$ は炭化後の重量 [g]、 $W_{i_0\ d.b}$ は試料の乾燥ベースの初期重量 [g]である。

元素分析には、元素分析装置(DKSH, vario EL cube)を用いた。装置では燃焼法より測定試料を完全燃焼させ、二酸化炭素、水蒸気、二酸化窒素、二酸化硫黄を測定し、ガス濃度から測定試料中の各成分濃度を算出している。ただし、酸素成分は全体重量よりCHNS成分および灰分を差し引いた値と算出した。灰分割合についてはJISの工業分析法に準じて、大気中にて1088 K(815 °C)の温度で灰化させた時の重量変化より算出した。工業分析の揮発成分の測定は、試料を酸素の流通を遮断した状態で7 min, 1173 K(900 °C)で熱分解したときの重量変化、固定炭素は大気中にて1088 K(815 °C)の温度で灰化させた時の重量変化より算出した。

BET 比表面積の測定には、全自動ガス吸着量測定装置(AUTOSORB-1)を用いた。装置は一定温度にて相対圧力(P/P_0)の範囲で個体表面に窒素ガスを吸着させ、その吸着量を測定している。既知量のガスを連続して試料に加えながら圧力を測定する操作を繰り返すことにより吸着等温線が得られ、吸着等温線からBET理論¹²⁾に従い測定試料の比表面積、細孔分布を測定している。測定前には300 °Cの温度で試料を減圧し、脱気処理を行なった。

発熱量の測定には、燃研式自動ボンベ熱量計(SHIMADZU)を用いた。燃研式断熱法にて2.6 MPa以上の高圧酸素容器内で試料を完全燃焼させ、その時発生した熱を一定量の水に吸収させることでその水温の上昇から試料の燃焼熱を求め、標準試料の熱量に相当する温度上昇をその温度を熱量単位で表示して発熱量を算出した。

1. 3 熱分解炭化実験の結果および考察

1. 3. 1 各炭化条件により低品位炭素資源から生成される炭化物収率

堆肥化乾燥汚泥の炭化処理時における炭化物収率

図 1. 2 に窒素雰囲気下で炭化時間 30 min にて堆肥化乾燥汚泥を炭化した場合の物質収支を示す。図は乾燥汚泥を炭化して得られたチャー、タール、水、ガスの割合を示したものである。炭化時に生成するタールと水分は同時に採取しているため、それらは合計として表示し、チャー中に含まれる灰分割合も合わせて示した。炭化温度 573 – 673 K ではタール成分はガス成分に比べて生成量が少なく、汚泥中の有機物は水蒸気や炭酸ガスへの転化が大きいものと考えられる。773 K からはタール生成量が増加していき、973 K の高温からは炭化物収率の低下とともにガスおよびタールの生成量が増加した。1173 K では試料の約 30 % 以上がガス成分に転化していた。堆肥化乾燥汚泥には灰成分が 40.5 % 含まれており、単位汚泥中の灰重量は炭化温度によりほとんど変化しないため 1173 K での炭化においては炭化物 1 g 当たりには 70 % 程度の灰成分が含まれている。そのため 1173 K の場合に得られる炭化物の割合は初期汚泥のわずか 20 % に留まった。

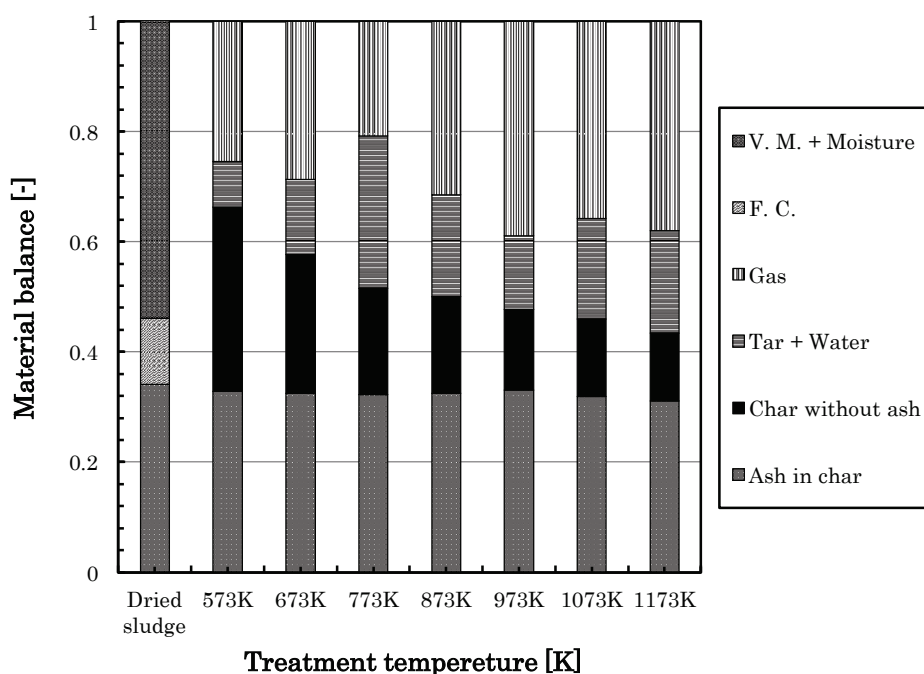


Fig. 1. 2 Material balance during carbonization of bio-dried sludge for 30 min

図 1. 3 に炭化温度 573 – 1173 K, 炭化時間 15 – 60 min, 窒素流通雰囲気下で得られた炭化物の収率を示す. 炭化物収率は炭化温度を上げるとともに減少し, 同温度において長時間炭化するほど収率は低下した. 炭化する試料のサンプリングにより炭化物収率には若干のバラツキが生じており, 30 min の炭化条件で得られた炭化物収率の標準偏差は 0.006 – 0.02 程度であった. 低温の炭化条件における収率のバラツキは比較的小さいものの, 高温の炭化条件では収率のバラツキが大きくなる傾向が見られた. 炭化温度 573 – 1173 K の変化に対して炭化物収率は 0.85 から 0.5 の範囲で変化し, 炭化温度 973 K までは炭化時間の影響により収率の低下が見られた. 特に 773 K までの中低温では炭化時間の影響が炭化物収率に大きく見られ, 同温度において炭化時間変化に対して収率は 0.04 程度変化した. 30 – 60 min の炭化時間に比べ, 15 min の炭化時間では収率の差は大きく, 堆肥化乾燥汚泥の熱分解は十分ではなく, 各炭化温度における収率は平衡状態に達していないことが分かる. 一方, 炭化温度 1073 K 以降では炭化時間の影響による収率の差は小さくなり, 高温の炭化条件では堆肥化乾燥汚泥の熱分解速度が速くなり, 炭化時間の影響が小さくなっていた. 工業分析値の灰分と固定炭素より 1073 K 以上の炭化条件で得られる炭化物の収率は同程度となっているため, 揮発成分の分解はほぼ終了しているものと考えられる.

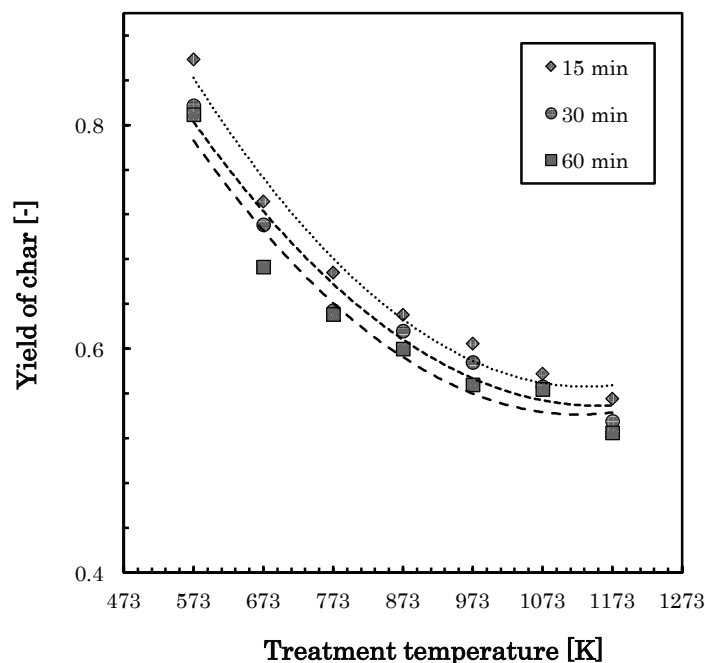


Fig. 1. 3 Yield of sludge chars in carbonization temperature and duration change

図 1. 4 に炭化時間 30 min 一定, 炭化温度 573 – 1173 K, 水蒸気濃度 0 – 60 % の範囲で得られた炭化物の収率を示す. 水蒸気雰囲気下においても炭化物の収率は炭化温度を上げるとともに減少した. また, 同温度において水蒸気雰囲気下で炭化した場合には窒素雰囲気下 (水蒸気濃度 0 %) で製造した炭化物に比べて炭化物収率が減少する傾向となった. 673 – 873 K では水蒸気による収率の低下は少なく, 水蒸気濃度の影響も小さいものの, 973 K 以降の炭化では水蒸気の影響により窒素雰囲気下の炭化条件で得られた炭化物の収率より大きく低下した. 特に 1073 K 以上では水蒸気の影響により大きく収率が低下しており, これは炭化物中の炭素と水蒸気によるガス化反応の影響により収率が低下したものと考えられる. 本実験において 873 K 以下の水蒸気による影響および濃度による収率の差は小さいものの, 973 K 以上では水蒸気による収率の差が見られ, 1073 K において水蒸気濃度が最も高い 60 % の場合が最も低い収率を示した.

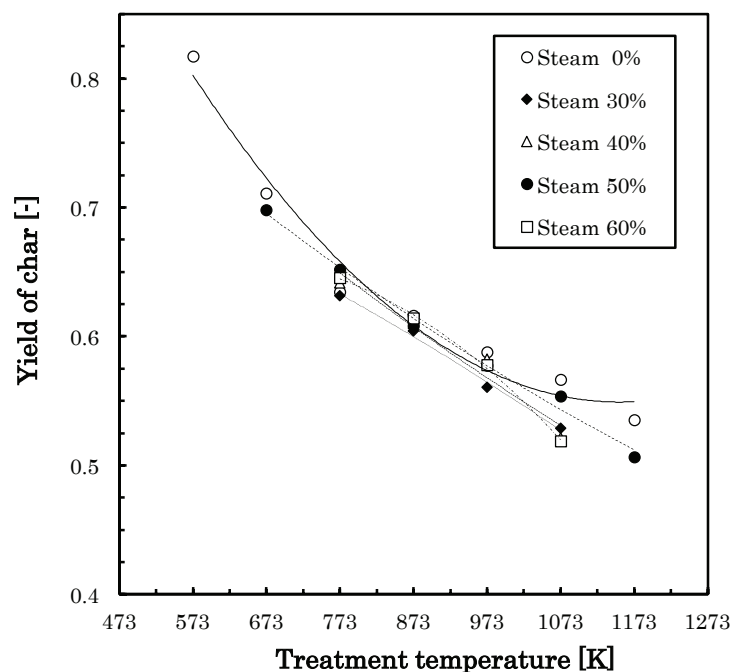


Fig. 1. 4 Yield of sludge chars in carbonization temperature and steam concentration change

海草の炭化処理時における炭化物収率

図 1. 5 に窒素雰囲気下, 炭化温度 573 – 1173 K, 炭化時間 30 min 一定の条件にて得られた海藻炭化物の収率を示す. 573 – 673 K の比較的低温においても海藻炭化物の収率は大きく低下し, 773 K 以降では収率は 0.3 – 0.2 程度となった. 工業分析値より海藻を炭化した場合, 比較的中低温においても揮発成分の分解が進んでおり, 海藻の熱分解時は低温下においても収率は大きく低下した. 873 – 973 K にて水蒸気雰囲気化にて海藻を炭化した場合, 窒素雰囲気下で得られた炭化物に比べてさらに収率は低い値となっており, 973 K においては収率に 0.1 の差が見られた. そのため, 海藻炭化時には水蒸気とのガス化反応により固定炭素分はさらに分解し, 収率が大きく低下した.

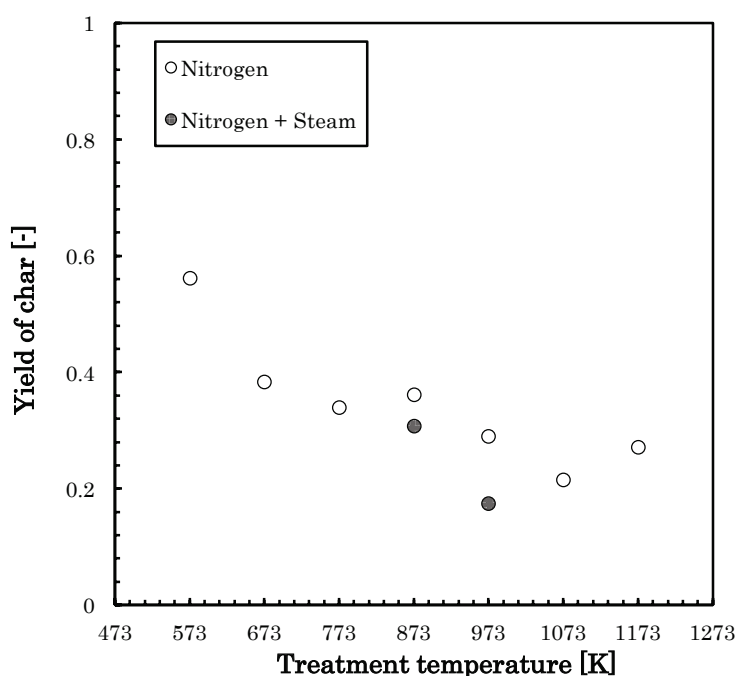


Fig. 1. 5 Yield of seaweed chars in carbonization temperature and atmosphere change

石炭の熱分解処理時における炭化物収率

図 1. 6 に窒素雰囲気下にて 30 min 炭化処理をして得られた石炭と褐炭の炭化物の収率を示す. 573 K の炭化温度にて石炭の収率は 0.81 程度, 褐炭の収率は 0.56 程度となった. どの炭化温度においても炭種や性状の違いにより石炭炭化物の収率は大きく異なっていた. 両石炭とも 773 K から 973 K にかけて収率の低下が見られたが, 973 K から 1173 K では収率にあまり変化が見られなかった. そのため, 973 K 程度で石炭中の揮発成分の分解が終了し

ているものと考えられた。堆肥化乾燥汚泥炭化物の収率と石炭の収率を比較した場合、炭化温度変化に対する収率挙動は大きく異なっており、堆肥化乾燥汚泥の分解は 973 K 以降も進んでいたものの、石炭はその温度以降では収率の低下が見られなかった。褐炭と汚泥炭化物を比較した場合、堆肥化乾燥汚泥の分解は 973 K 以降も進んでいるのに対して、褐炭も石炭と同様に 973 K 以降ではあまり収率の低下が見られなかった。ここで褐炭の 993 K 以降の収率値は堆肥化乾燥汚泥の炭化物の収率と同程度となったものの、工業分析から堆肥化乾燥汚泥と褐炭では、含まれている灰分に違いがあり、炭化物中の灰分量にも大きな差があるため、同じ性状ではないことに留意する必要がある。海草炭化物と石炭炭化物の収率を比較した場合、同温度の炭化条件において収率に大きな違いがあり、炭化原料中の固定炭素量の違いが大きく収率に影響したものと考えられる。石炭の炭化による揮発分の分解は 973 K においてはほとんど終了しているものの、堆肥化乾燥汚泥や海草などの低品位炭素資源では 973 K 以降も徐々に有機物の分解が進み、炭化物収率が低下していた。そのため、石炭などの化石資源に比べて、低品位炭素資源では主に炭化温度の影響により常に有機物の分解が進み、エネルギー的な安定状態を取らないことが考えられる。

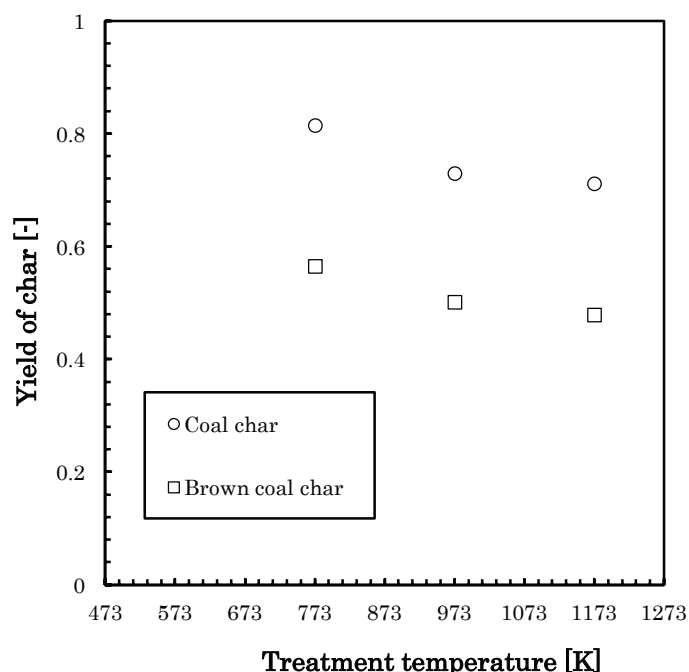


Fig. 1. 6 Yield of coals chars in carbonization temperature change

1.3.2 低品位炭素資源の炭化過程における炭化物中の元素収率

堆肥化乾燥汚泥から得られる炭化物中の元素収率

表 1. 3 に炭化時間 30 min, 窒素雰囲気下にて作成した汚泥炭化物の元素分析結果を示す. 炭化温度が高くなるほど, 単位炭化物中に含まれる窒素および水素, 酸素成分の割合は減少していき, 特に水素および酸素成分は炭化温度 573 K と 1173 K で比較した場合大きく減少した. 各炭化温度において炭素および硫黄成分の割合はあまり大きく変わらず, むしろ炭化温度が高くなるにつれて硫黄割合は増加した. 高温の炭化条件であるほど得られる単位炭化物中に含まれる炭素および硫黄成分の割合が増加する結果となった.

Table 1. 3 Elements of sludge char carbonized for 30 min under nitrogen

Temperature [K]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
573	28.8	2.4	4.4	2	13.0	49.4
673	26.3	1.7	3.8	1.9	10.0	56.3
773	26.2	1.0	3.6	1.9	4.8	62.5
873	26.1	0.7	3.2	1.9	3.2	64.9
973	25.9	0.4	2.4	1.9	0	69.4
1073	25.8	0.4	1.5	2.1	0.7	69.5
1173	25.0	0.2	1.0	2.3	0	71.5

図 1. 7 – 1. 10 に炭化温度および炭化時間が炭化物中の各元素成分収率に与える影響について示す. 図 1. 7 – 1. 10 はそれぞれ炭化過程における炭素, 水素, 窒素, 硫黄成分の収率である. ここでの収率は各元素の炭化前後の重量割合と定義している. 算出式を式 (1. 2) に示す.

$$\text{Yield} = a_i W_{i\ d.b} / a_{i_0} W_{i_0\ d.b} \quad \text{式(1. 2)}$$

ここで, $W_{i\ d.b}$ は炭化後の重量 [g], $W_{i_0\ d.b}$ は試料の乾燥ベースの初期重量 [g] であり, a_i は炭化物中の各元素濃度 [%], a_{i_0} は堆肥化乾燥汚泥中の各元素濃度 [%] である. 炭化物中の各成分の収率は, 炭化温度, 炭化時間を上げるとともに減少し始めるものの, 各元素成分により減少傾向は異なっていた. 炭素成分の収率は炭化温度 773 K まで大きく低下するものの, 873 K 以上では減少する割合は低下し, 1173 K において収率は約半分に留まった. 炭

素収率において炭化時間による変化は少なく、炭化時間の影響は小さいものと考えられる。水素収率は 573 K の比較的低温の炭化条件においても急激に減少しており、さらに炭化温度を上げることによって収率は小さくなった。炭化温度 573 – 773 K において炭化時間を長くすることにより水素収率の低下が見られたが、873 K 以降では炭化時間による収率への影響は見られなかった。炭化温度 973 K 以上において水素収率はほぼ 0 % に近い値となった。窒素収率は各炭化時間においても炭化温度が高くなるにつれ線形的に減少した。同炭化温度において炭化時間が長いほど窒素収率は低下した。しかし、炭化温度が上がるにつれ窒素収率の差は小さくなり、収率への炭化時間の影響が少なくなっていた。硫黄収率は各炭化時間において 873 K までは減少するものの、炭化温度 973 K 以上では硫黄収率は高くなった。特に炭化時間 15 min、炭化温度 973 – 1073 K では硫黄収率は 8 割程度となり、炭化により硫黄はあまり分解されなかった。また、炭化時間 30 – 60 min、炭化温度 973 K から温度が上がるにつれて硫黄収率は高くなった。これは 1073 K 以上の高温では硫黄成分は灰成分中のカルシウムなどに固定化¹³⁾されるためだと考えられる。炭素、水素、窒素収率は炭化温度、炭化時間を上げることによって低下し、一方で硫黄収率は炭化温度を上げることによって低下するものの、高温雰囲気では硫黄収率は抑制する挙動となった。

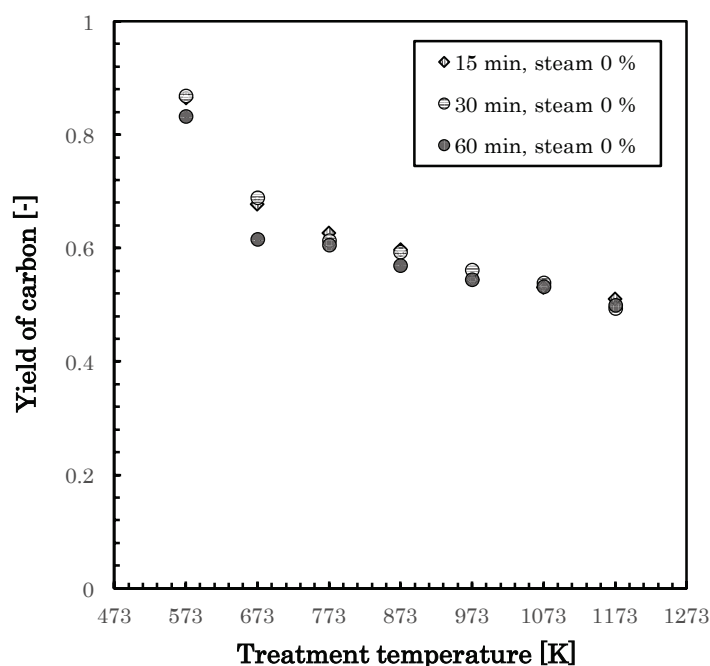


Fig. 1. 7 Yield of carbon in sludge char carbonized under nitrogen

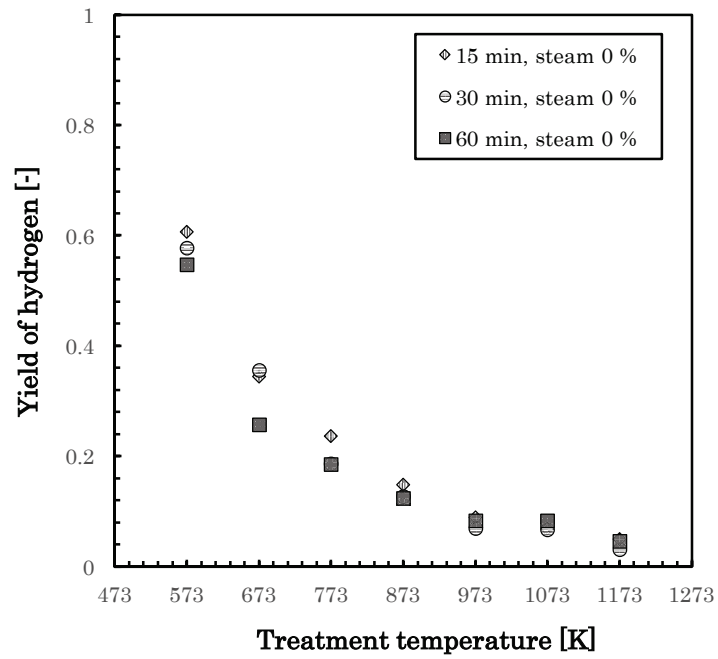


Fig. 1. 8 Yield of hydrogen in sludge char carbonized under nitrogen

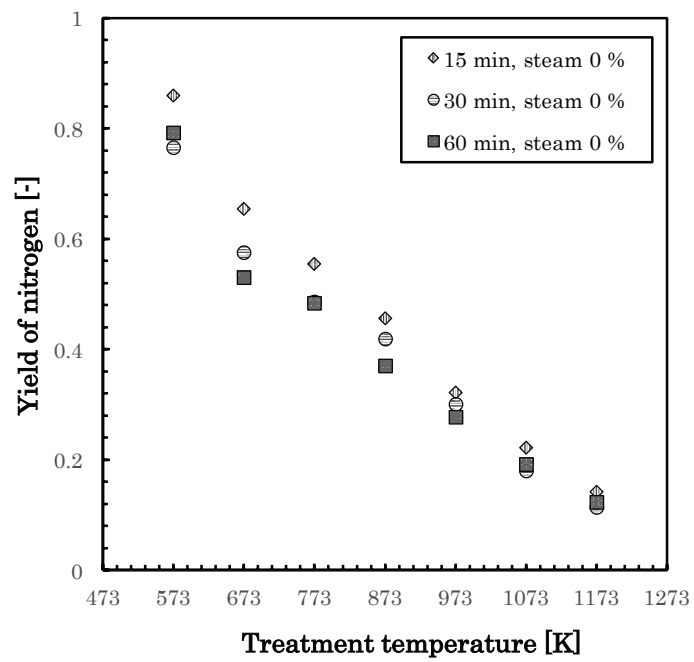


Fig. 1. 9 Yield of nitrogen in sludge char carbonized under nitrogen

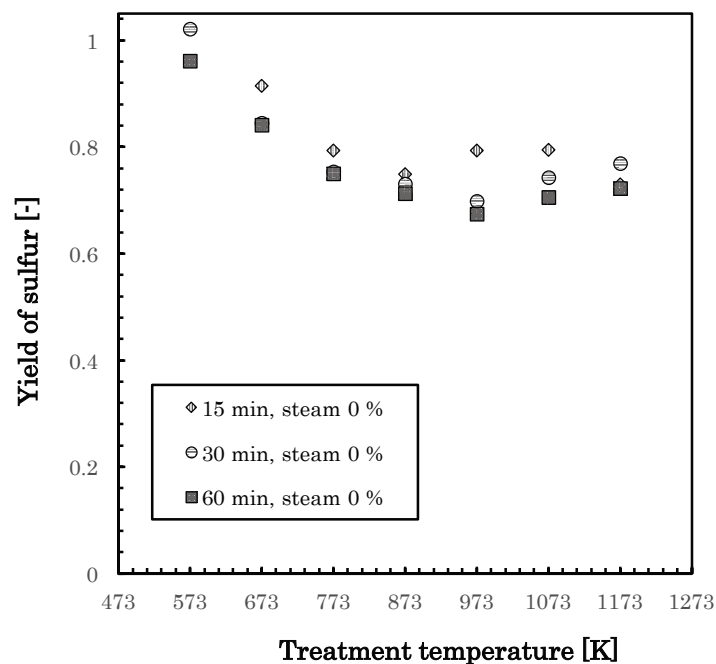


Fig. 1. 10 Yield of sulfur in sludge char carbonized under nitrogen

表 1. 4 – 1. 7 に炭化時間 30 min, 水蒸気雰囲気下にて作成した汚泥炭化物の元素分析結果を示す. 灰分測定時における測定サンプルにより灰分割合に誤差生じ, 差分計算による酸素が負の値を取ったため, その場合は酸素濃度を 0 %としている. 水蒸気雰囲気下で乾燥汚泥を炭化した場合においても, 炭化温度が高くなるほど, 単位炭化物中に含まれる窒素および水素成分の割合は減少した. 窒素雰囲気下で作成した炭化物に比べて炭素および硫黄成分の割合は減少しており, 硫黄成分割合の変化は炭化雰囲気により大きく異なっていた. また, 元素分析の結果では水蒸気濃度による炭化物中の元素割合への大きな影響は見られなかった.

Table 1. 4 Elements of sludge char carbonized for 30 min
under 30 % steam atmosphere

Temperature [K]	C [%]	N [%]	H [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
773	25.7	3.5	1.1	1.9	2.6	65.2
873	25.8	3	0.8	1.9	0.7	67.8
973	25.4	2.1	0.5	1.6	0.0	70.4
1073	22.5	1.2	0.3	1.6	0.0	74.4

Table 1. 5 Elements of sludge char carbonized for 30 min
under 40 % steam atmosphere

Temperature [K]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
773	26.2	1.2	3.6	1.8	2.1	65.1
873	25.5	0.8	2.9	1.7	1.5	67.6
973	25.6	0.5	2.2	1.9	0.0	69.8
1073	20.9	0.3	1	1.3	0.0	76.5

Table 1. 6 Elements of sludge chars carbonized for 30 min
under 50 % steam atmosphere

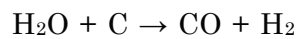
Temperature [K]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
673	26.5	1.6	3.9	1.9	5.87	60.2
773	24.5	1.1	3.4	1.9	5.9	63.2
873	26.1	0.8	3	1.9	0.8	67.4
973	26.3	0.5	2.2	1.9	0.0	69.1
1073	23.9	0.4	1.5	1.7	0.0	72.5
1173	19.5	0.3	0.7	1.4	0.0	78.1

Table 1. 7 Elements of sludge chars carbonized for 30 min
under 60 % steam atmosphere

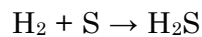
Temperature [K]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
773	27.7	1.2	3.6	1.7	1.4	64.4
873	26.7	0.9	3	1.8	0.0	69.4
973	26.3	0.5	2.2	1.8	0.0	69.2
1073	20.6	0.3	0.9	1.2	0.0	77.0

図 1. 11 – 1. 14 に炭化時間 30 min における炭化温度および水蒸気濃度変化が炭化物中の各元素成分収率に与える影響について示す. 図 1. 11 – 1. 14 はそれぞれ炭素, 水素, 窒素, 硫黄成分の収率である. 収率の算出式は式(1. 2)と同様である. 炭化物中の各成分の収率は, 水蒸気の影響により異なった減少傾向となった. 炭素成分の収率は炭化温度 773 K ま

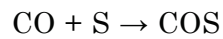
ではあまり水蒸気の影響が小さく減少するものの、873 K 以上では水蒸気の影響により収率が低下した。特に 1073 K 以上では水蒸気による炭素収率の低下は顕著であり、ガス化反応により炭素収率は低下したものと考えられる。973 K 以下では水蒸気濃度変化に対する収率に大きな影響はないものの、1073 K 以上の炭素収率には濃度変化による違いがあり、炭化温度 1073 K において水蒸気濃度 60 %で最も大きな収率の低下が見られた。水素収率は水蒸気を混入した場合においても比較的低温の炭化条件で急激に減少するものの炭化温度とともに収率の減少割合は小さくなり、973 K 以上の炭化温度ではほぼ 0 %となった。水蒸気を加えることにより 773 K 以上では試料中の水素分の減少は若干抑制されるものの 973 K 以上ではほぼ 0 %となった。窒素収率も水蒸気の有無に関わらず炭化温度が高くなるにつれ線形的に減少するものの、同じ炭化温度で水蒸気を加えた場合、窒素収率はさらに低下した。特に高温になるとともに水蒸気の影響は顕著であり、水蒸気の有無により収率に差が生じていた。しかし、窒素および水素の収率においては、水蒸気添加や水蒸気濃度による変化はわずか数%であることから両元素への水蒸気の有無および水蒸気濃度変化の影響は小さいと考えられる。硫黄収率は窒素雰囲気下とは異なり、水蒸気の影響により収率が低下しており、973 K では窒素雰囲気下の炭化では硫黄収率は増加するのに対して水蒸気雰囲気下では逆に収率は大きく低下していた。特に 973 K 以上の収率は急激に減少しており、1073 K の水蒸気濃度 60 %において約 40 %まで低下した。これは炭化処理中に水蒸気を含むことにより、まず式(1. 3)に示すように水蒸気と汚泥中炭素が反応することで水素と一酸化炭素が生成される¹⁴⁾。次に式(1. 4)、(1. 5)に示すようにそれら 2 成分が汚泥中硫黄と反応することで硫化水素および硫化カルボニウムが生成され¹⁴⁾¹⁵⁾、汚泥中硫黄の分解が進行する可能性が考えられる。水蒸気を含む炭化処理において汚泥中硫黄はカルシウムに固定化されるだけでなく、ガス成分にも転化されるため、炭化物中の硫黄収率が減少したことが考えられる。そのため、窒素雰囲気下で得られた炭化物と水蒸気雰囲気下で得られた炭化物の X 線回折分析を行った。1173K の炭化時に得られる炭化物において水蒸気を含まない場合、硫黄は汚泥中のカルシウムに固定化されていることが考えられるため、X 線回折パターンは硫化カルシウムの有無について着目した。図 2. 15 に炭化物の X 線回折パターンを示す。汚泥は複数の化合物を含んでいるため、数多くのピークが見られるが、窒素雰囲気下で得られた炭化物には小さくではあるが硫化カルシウムのピークが見られる。一方、水蒸気雰囲気下で得られた炭化物には硫化カルシウムの強度が小さくなる部分やピークが見られない部分がある。特に水蒸気雰囲気下で得られた炭化物の $2\theta = 75^\circ$ 付近には硫化カルシウムのピークが見られないため、X 線回折パターンの比較から水蒸気により汚泥中硫黄は分解される傾向があり、ガス成分に転化したことが考えられる。そのため、炭化過程において汚泥中硫黄は分解されず炭化物中に残留するものの、水蒸気の添加により硫黄挙動は大きく異なることがわかった。



式(1. 3)



式(1. 4)



式(1. 5)

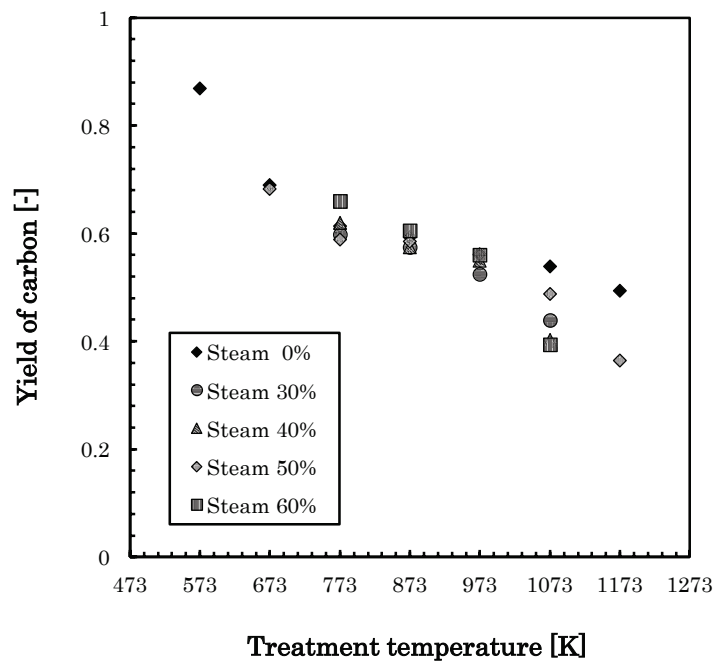


Fig. 1. 11 Yield of carbon in sludge char carbonized under steam atmosphere

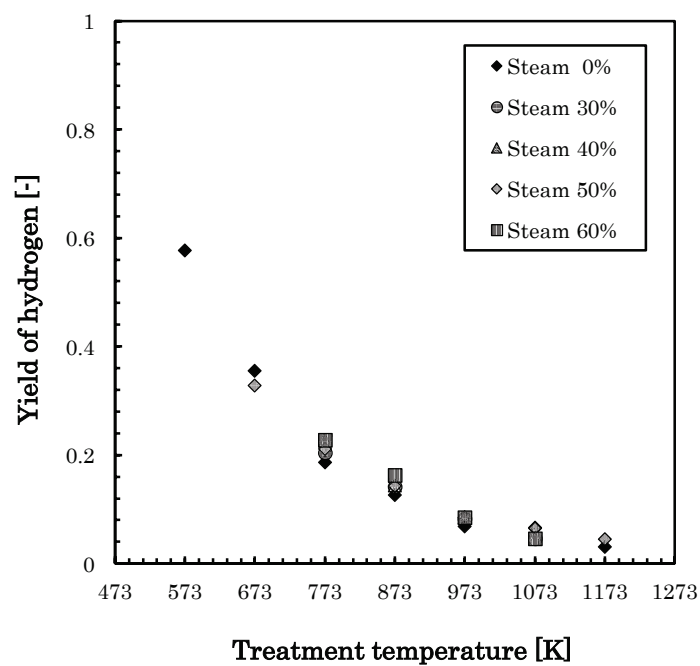


Fig. 1. 12 Yield of hydrogen in sludge char carbonized under steam atmosphere

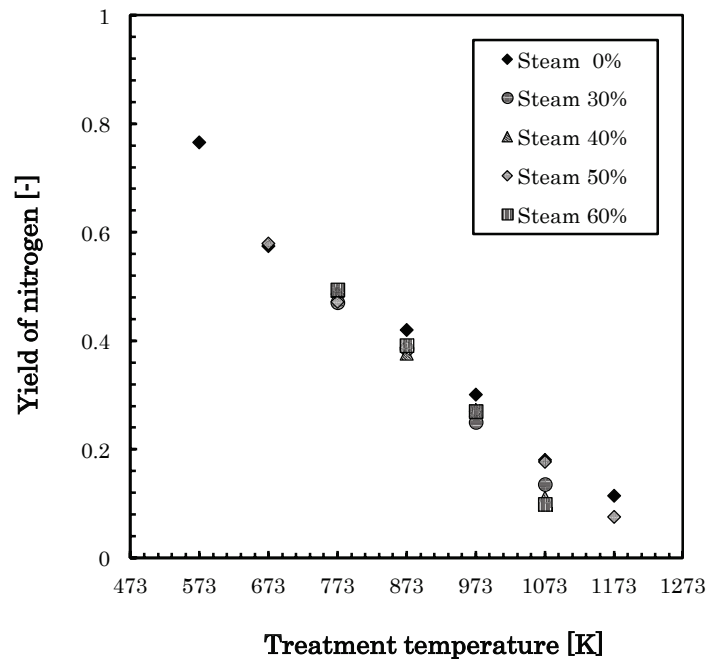


Fig. 1. 13 Yield of nitrogen in sludge char carbonized under steam atmosphere

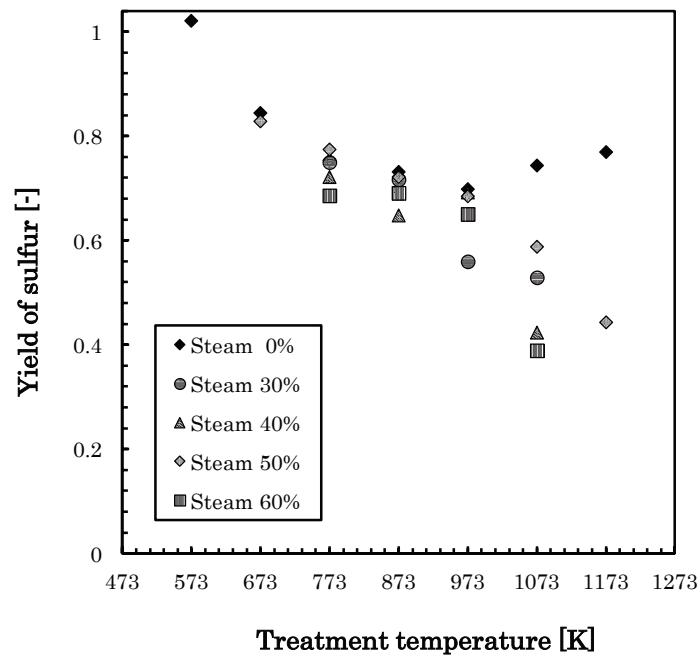


Fig. 1. 14 Yield of sulfur in sludge char carbonized under steam atmosphere

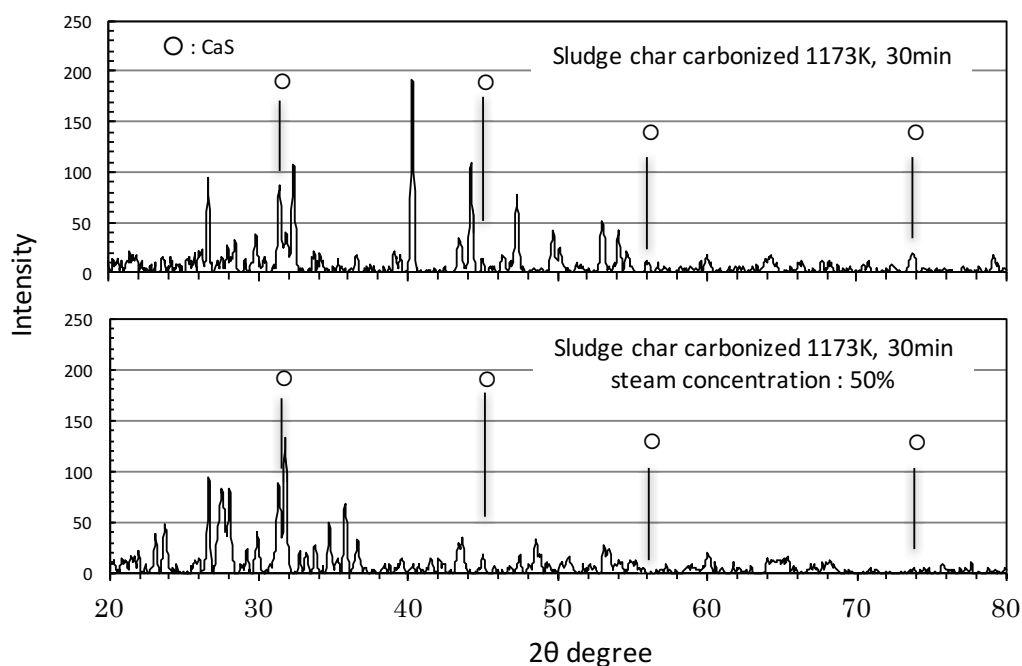


Fig. 1. 15 X ray spectrum of sludge chars carbonized at 1173 K under nitrogen and steam atmosphere

海草から得られる炭化物中の元素収率

表 1. 8 に炭化温度 573 – 1173 K , 炭化時間 30 min の条件にて作成した海草炭化物の元素分析結果を示す. 海草炭化物の灰分割合は, 海草試料の工業分析値における灰分を基に炭化後の灰分収率を1として算出した. 酸素割合は全体から炭素, 水素, 窒素, 硫黄, 灰分割合を差し引いた値として算出した. チャー中の灰分分析は行っていないため, 炭化物中の炭素, 水素, 窒素, 硫黄成分のみの表示とする. 炭化温度が高くなるほど, 炭化物中の炭素成分は増加し, 水素成分は減少する傾向にある. 一方, 窒素成分の割合はあまり変わらず, 硫黄成分は増加する傾向を示した. 水蒸気雰囲気下で作成した炭化物と比較した場合, 873 K の温度で作成した炭化物については熱分解雰囲気の影響に関わらず同程度の成分割合となっているものの, 973 K で作成した炭化物は窒素雰囲気下で作成した炭化物に比べて水蒸気雰囲気下で作成した炭化物中の炭素および窒素成分は減少していた.

Table 1. 8 Elements of seaweed char carbonized for 30 min under nitrogen
and steam atmosphere

Temperature [K]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Ash [%]
573	47.82	3.48	3.03	1.89	27.75	16.02
673	52.82	3.30	2.31	2.02	16.05	23.49
773	50.93	2.22	2.00	2.36	15.97	26.53
873	47.41	1.38	1.90	2.37	22.01	24.92
873 (In steam)	52.35	1.71	1.62	2.52	12.51	29.29
973	53.14	1.35	1.73	2.21	10.58	31.00
973 (In steam)	32.21	1.21	0.40	1.92	12.72	51.54
1073	48.28	1.51	2.03	2.74	3.69	41.76
1173	59.49	1.06	2.29	2.57	1.43	33.16

図 1. 16 – 1. 19 に炭化温度および炭化雰囲気が炭化物中の各元素成分の収率に与える影響について示す. 図 1. 16 – 1. 19 はそれぞれ海草炭化物中の炭素, 水素, 窒素, 硫黄成分の収率である. 収率の算出式は式 (1. 2) と同様である. 海草炭化物中の各成分の収率についても炭化温度を上げるとともに減少し始めるものの, 各元素成分により減少傾向は異なっていた. 炭素成分の収率は炭化温度 773 K まで大きく低下し, それ以降では収率に変動が見られるものの, 大きな減少が見られない. 973 K においては水蒸気下にて作成した炭化物中の炭素成分は大きく減少しており, 水蒸気とのガス化反応により炭化物中の炭素成分が減少したものと考えられる. 水素収率は 873 K まで大きな減少が見られ, それ以降には収率にあまり変動は見られなかった. また, 水蒸気による水素収率への影響も小さいものとなっていた. 窒素収率は 773 K までは減少する傾向にあるものの, それ以降はあまり大きな変動は見られなかった. しかし, 水蒸気雰囲気下で作成した炭化物中の窒素収率は窒素雰囲気下で作成した炭化物に比べて, 収率が減少しており, 特に 973 K においては大きな減少が見られた. 汚泥炭化物にも同様の傾向が見られており, 水蒸気を炭化過程に導入することで試料中の窒素がアンモニアや窒素酸化物として脱離したものと考えられる. 硫黄収率は炭化温度の上昇に伴い減少する傾向にあるものの, 高温においてもあまり大きな減少は見られず, 試料中の硫黄成分は炭化後も炭化物中に残留するものと考えられる. しかし, 水蒸気雰囲気下にて作成した炭化物中の硫黄成分は減少しており, 汚泥炭化物同様な反応機構により炭化物中硫黄はガス成分として脱離したものと考えられる.

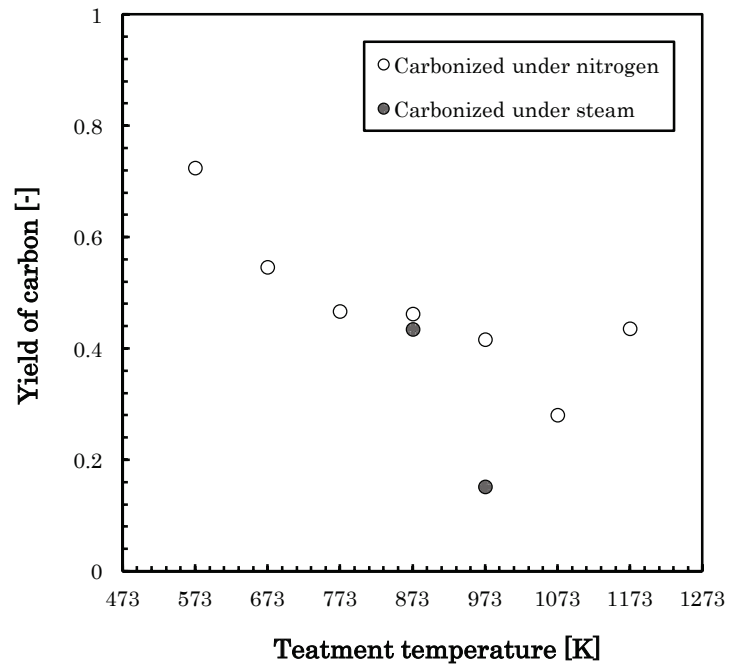


Fig. 1. 16 Yield of carbon in seaweed char carbonized under nitrogen and steam atmosphere

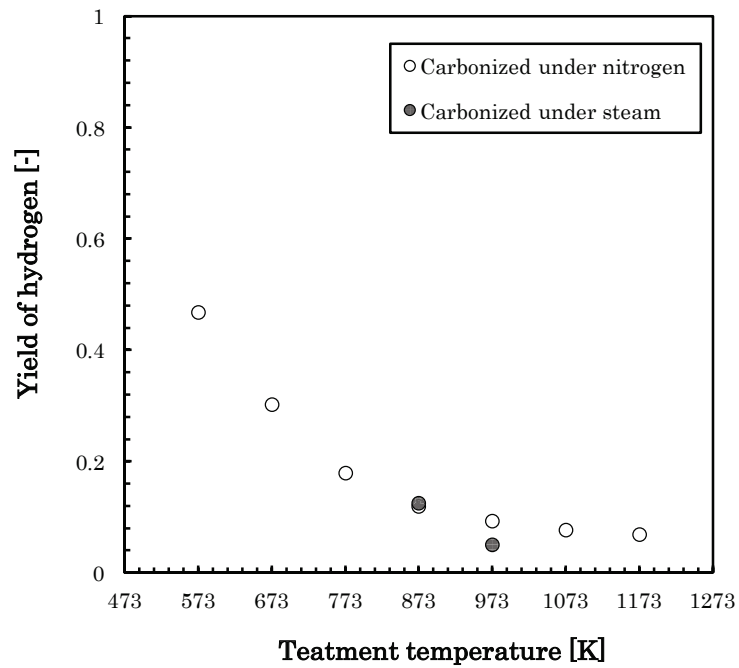


Fig. 1. 17 Yield of hydrogen in seaweed char carbonized under nitrogen and steam atmosphere

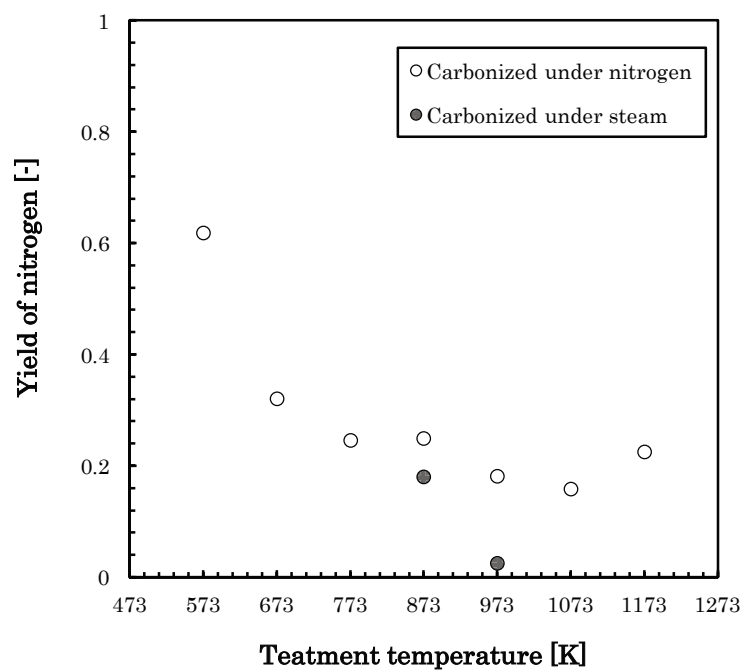


Fig. 1. 18 Yield of nitrogen in seaweed char carbonized under nitrogen and steam atmosphere

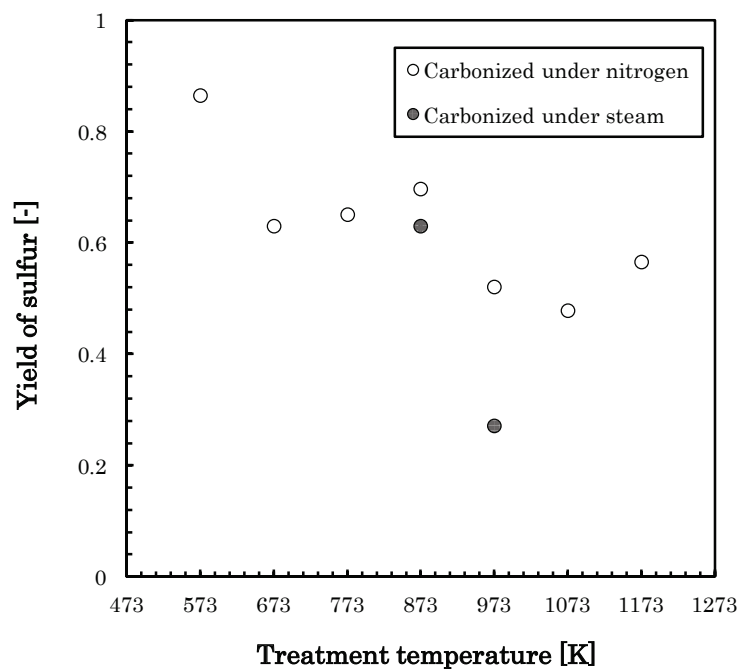


Fig. 1. 19 Yield of sulfur in seaweed char carbonized under nitrogen and steam atmosphere

コールバンドにおける低品位炭素資源炭化物の評価

図 1. 20 に汚泥炭化物, 海草炭化物, 石炭炭化物, 褐炭炭化物の元素分析値より算出した原子比 H/C と O/C の関係を取り, コールバンド上¹⁶⁾のプロットを示す. 573 K から 873 K にかけて汚泥炭化物の原子比 H/C と O/C の関係は脱水反応の同線上に位置している. そのため, 堆肥化乾燥汚泥の炭化過程において低温下では H と O が減少し, 脱水反応により分解が支配的に進んだものと考えられる. 高温下の炭化では O が減少し, バンド内では炭化物は無煙炭に近い範囲に位置していた. 海草炭化物および褐炭炭化物はおおよそ同じ脱水反応の線上に乗っているため, 炭化温度が上がるにつれて海草および褐炭中の炭素および水素成分は脱水反応により分解が進むことが考えられる. 一方, 石炭炭化物は炭化温度が上がるにつれて脱メタン反応の線上に乗っていることから, 石炭中の炭素および水素成分はメタンの形態で分解が進んでいるものと考えられる. 堆肥化乾燥汚泥および海草の低品位炭素資源と既存の石炭では, 炭素および水素成分の分解方法や炭素化の挙動が異なるものの, 炭化処理により炭素資源の種類を問わずどの炭化物も同様な組成性状となることが明らかになった.

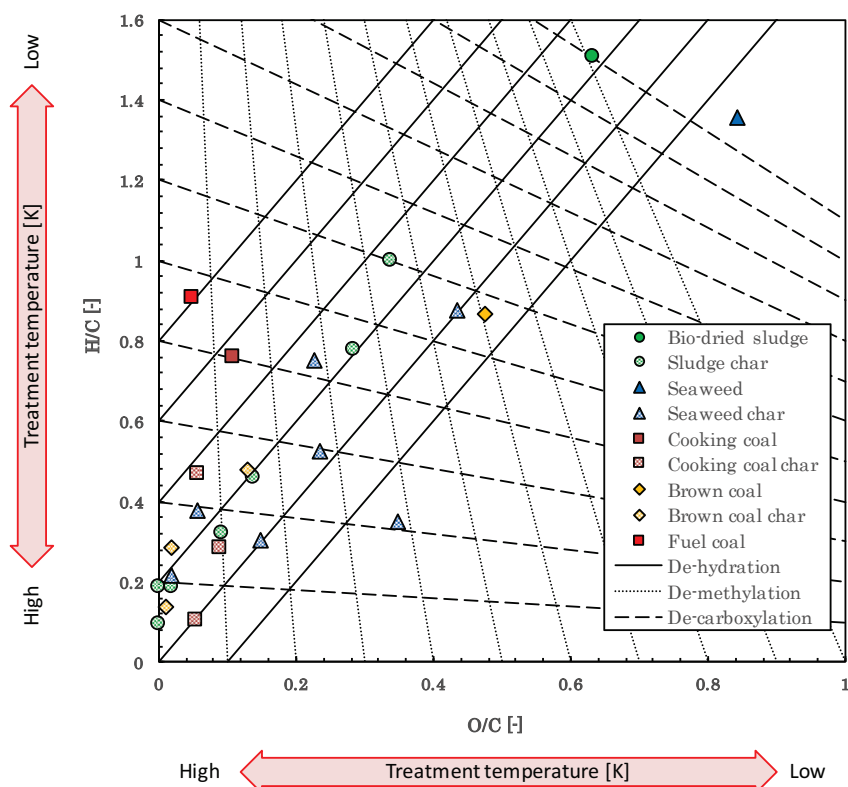


Fig. 1. 20 Coal band added the relation between H/C and O/C in sludge chars carbonized under nitrogen

図 1. 21 に汚泥炭化物, 海草炭化物, 石炭炭化物, 褐炭炭化物の元素分析値より算出した原子比 N/C と H/C の関係を示す. 図中には脱アンモニア分子の直線も示す. 773 K 以上の炭化温度で得られた汚泥炭化物の原子比が同じ脱アンモニア直線に乗ることより, 773 K 以上の炭化過程では炭化温度を上げることで窒素と水素はアンモニアの形態で分解が進むことが考えられる. この結果については汚泥中窒素が熱分解過程においてアンモニアとして揮発分離する報告と一致する. しかし, 773 K までの汚泥炭化物の原子比の関係にはあまり相関関係が得られなかったため, 773 K までの炭化過程において窒素成分はシアンや炭化水素系の化合物に含まれた官能基のような形態で分解されるものと考えられる. 一方, 海草炭化物, 石炭炭化物, 褐炭炭化物の原子比 N/C と H/C の関係では, 異なる炭化温度により得られた炭化物の原子比は同じ脱アンモニア直線に乗ることはなく, 炭化温度と脱アンモニアとの関係は見られなかった. そのため, 海草, 石炭, 褐炭中の窒素成分の多くはアンモニア以外の形態で分解していることが考えられた.

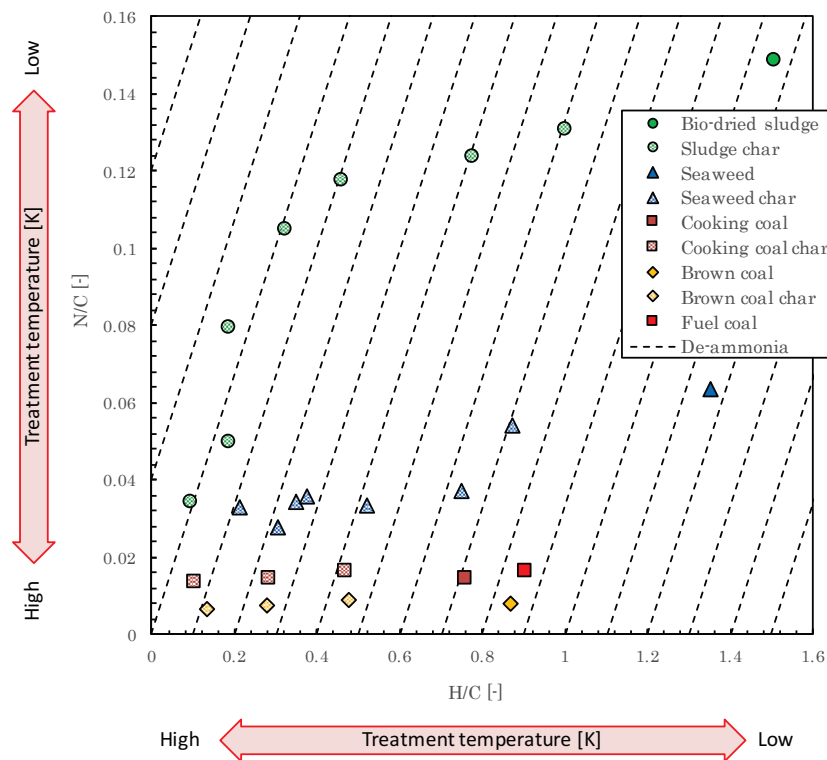


Fig. 1. 21 Relation of N/C and H/C in sludge chars carbonized under nitrogen

1. 3. 3 各炭化条件により生成される炭化物の細孔表面積変化

堆肥化乾燥汚泥から得られる炭化物の BET 比表面積

図 1. 22 に窒素雰囲気下にて炭化温度 573 – 1173 K, 炭化時間 30 – 60 min で得られた汚泥炭化物の BET 比表面積を示す. BET 比表面積は炭化温度 873 K までは増加する割合が低いものの, 973 K 以上では増加する割合が大きくなり, 炭化温度 1173 K, 炭化時間 30 min では約 122.1 m²/g の BET 比表面積を有する炭化物が得られた. 673 K にて得られた炭化物の比表面積は炭化時間の違いにより異なる値となったが, 他の炭化温度では時間の影響による比表面積の違いは見られなかった.

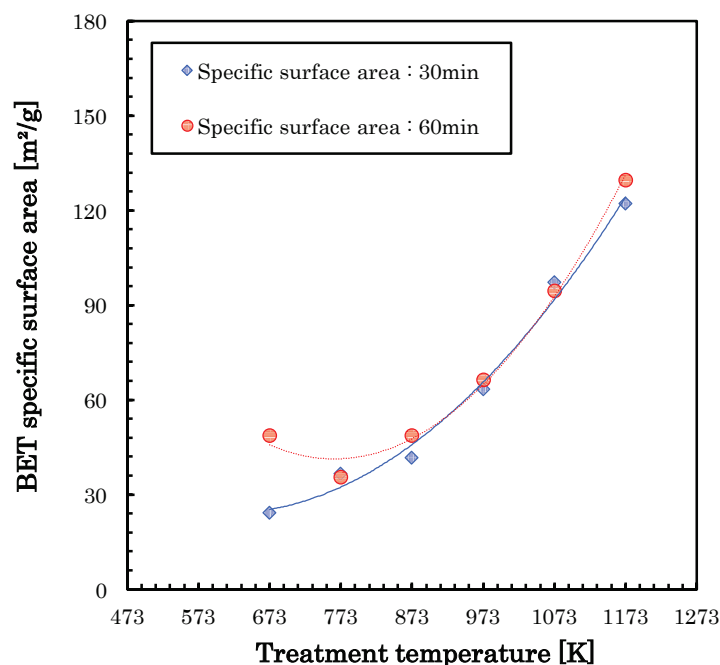


Fig. 1. 22 BET specific surface area of sludge char carbonized under nitrogen

図 1. 23 に炭化時間 30 min にて水蒸気濃度 0 – 60 %, 炭化温度 573 – 1173 K で得られた汚泥炭化物の BET 比表面積を示す. 水蒸気を加えて炭化した場合, 同温度における窒素雰囲気下(水蒸気 0 %)の炭化に比べ, BET 比表面積は増加した. 873 K 以下では水蒸気とのガス化反応の影響による BET 比表面積の増加は低いものの, 973 K からガス化反応の影響により水蒸気による炭化物への賦活効果が現れ始め, 窒素雰囲気下で製造した炭化物に比べ BET 比表面積の増加が大きくなったと考えられる. 水蒸気ガス化反応において, 図 1. 3 のチャー収率および図 1. 11 の炭素収率では大幅な低下は見られないものの, BET 比表面

積が増加していることからチャー内の細孔が発達し始めていることが考えられる。特に水蒸気濃度を 30 – 40 % の割合で加えた場合にはガス化反応による BET 比表面積の大幅な増加が見られた。一方、60 % の場合では BET 比表面積の増加が低いことから、水蒸気濃度が高い場合、水蒸気による汚泥中炭素への過剰な反応により細孔が大きく発達してしまい、BET 比表面積の増加量が小さくなったと考えられる。また、水蒸気を加えて炭化した場合、1073 K 以上では図 1. 14 より硫黄収率が大幅に低下することから、炭化物の BET 比表面積の増加には硫黄の分解も影響しているものと考えられる。図 1. 24 (a – b) に炭化温度 1173 K にて窒素雰囲気下と水蒸気雰囲気下 (水蒸気濃度 50 %) で作成した汚泥炭化物の SEM 画像を示す。窒素雰囲気下で作成した汚泥炭化物の表面には細かい凹凸が見られ、表面積が大きいことが分かる。一方、水蒸気雰囲気下で作成した汚泥炭化物の表面は窒素雰囲気下で作成した汚泥炭化物よりもさらに凹凸が増え表面が粗くなっており、細孔表面積が増加したことが確認できる。

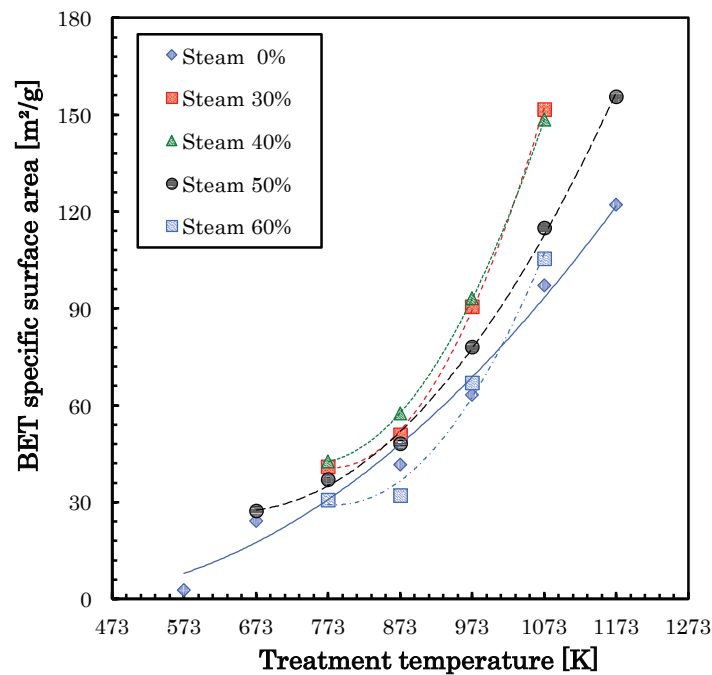
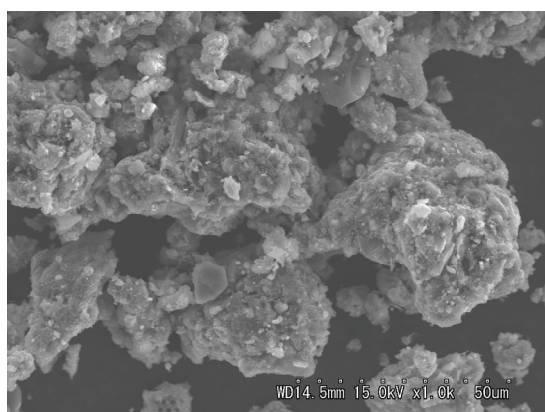
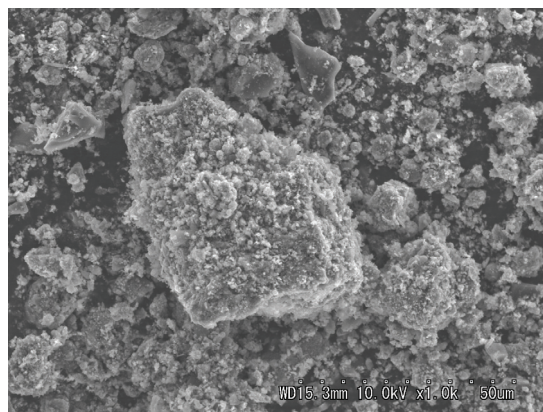


Fig. 1. 23 BET specific surface area of sludge char carbonized under steam atmosphere



(a) Sludge char carbonized at 1173 K in
nitrogen



(b) Sludge char carbonized at 1173 K in
steam atmosphere

Fig 1. 24 SEM image of sludge chars

海草から得られる炭化物の BET 比表面積

図 1. 25 に窒素雰囲気下にて炭化時間 30 min, 炭化温度 573 – 1173 K で得られた海草炭化物の BET 比表面積を示す. 窒素雰囲気化にて 973 K までの炭化で得られた炭化物の比表面積はあまり変化が見られず, どれも $30 \text{ m}^2/\text{g}$ に満たない値となった. しかし, 1073 K 以降の炭化条件で作成した炭化物の比表面積は急激に増加し, 高い BET 比表面積を有していた. 一方, 水蒸気濃度 40 % 雰囲気下で炭化して得られた炭化物の BET 比表面積は 873 K においては大きな違いは見られなかったものの, 973 K においては急激に BET 比表面積が増加していた. 図 1. 5 の海草炭化物の収率では 973 K において収率は炭化雰囲気の違いにより大きく差が表れており, 水蒸気によるガス化反応により炭化物表面の細孔構造も発達したことが考えられる. 図 1. 26(a – c) に窒素雰囲気下にて炭化温度 873 K と 1173 K で作成した海藻炭化物と水蒸気雰囲気下にて炭化温度 973 K で作成した海藻炭化物の SEM 画像を示す. 窒素雰囲気下で作成した両炭化物は炭化温度によって表面の粗さに違いが見られた. 873 K で作成した炭化物の表面は平らな面が見られるのに対して, 1173 K で作成した炭化物には凹凸が見られ表面が粗くなっていた. そのため, 炭化温度の違いにより BET 比表面積に差が現れたことが考えられる. また, 水蒸気雰囲気下で作成した炭化物の表面はさらに粗くなっており, 水蒸気によるガス化反応の影響により BET 比表面積が増加したことが考えられる. 海藻の炭化過程においても炭化温度や炭化雰囲気等の条件は炭化物の細孔表面積に影響を与えることが明らかになった.

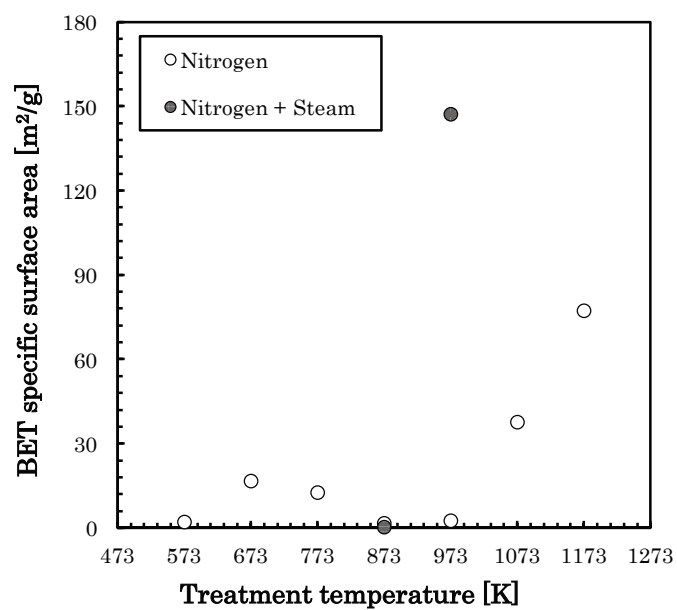
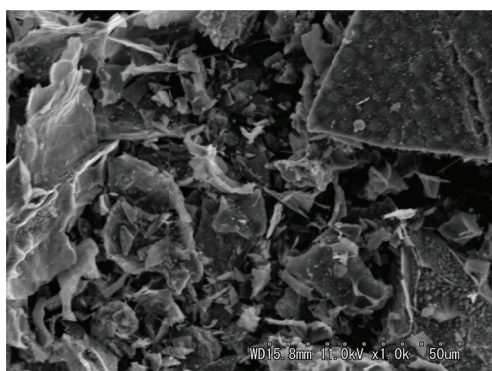
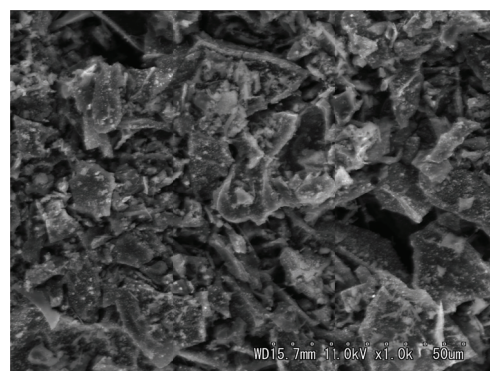


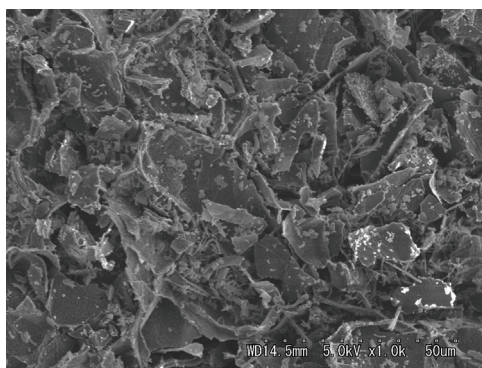
Fig. 1. 25 BET specific surface area of seaweed char carbonized under nitrogen and steam atmosphere



(a) Seaweed char carbonized at 873 K in nitrogen



(b) Seaweed char carbonized at 1173 K in nitrogen



(c) Seaweed char carbonized at 973 K in steam atmosphere

Fig 1. 26 SEM image of seaweed chars

1. 3. 4 炭化処理により得られる炭化物の発熱量変化

堆肥化乾燥汚泥から得られる炭化物の発熱量

図 1. 27 に窒素雰囲気下にて炭化温度 573 – 1173 K, 炭化時間 15 – 60 min で得られた汚泥炭化物の低位発熱量を示す. 炭化温度が高くなるほど炭化物の低位発熱量は低下した. 堆肥化乾燥汚泥は固定炭素が少なく, 灰分や揮発分が多いため, 原料の炭化により有機物の分解が進むとともに発熱量は低下した. 573 K から 973 K の炭化温度で得られた炭化物の発熱量は温度の上昇とともに低下するものの, 同温度において炭化時間が長くなるほど発熱量は低下した. 一方で 1073 K 以降では発熱量への炭化時間の影響は小さくなり, 同程度の発熱量となっていた. 炭化時間および炭化温度による発熱量への影響は, 図 1. 2 の汚泥炭化物の収率挙動に及ぼす影響と相似性が見られた.

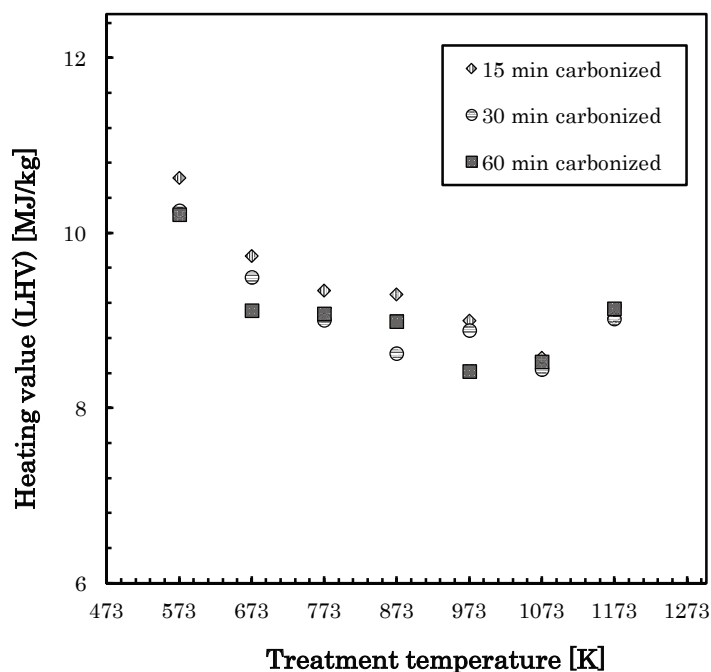


Fig. 1. 27 Heating value of sludge char in carbonization temperature and duration change

海藻から得られる炭化物の発熱量

図 1. 28 に窒素雰囲気下にて炭化温度 573 – 773 K で得られた炭化物の低位発熱量を示す. 高い炭化温度で得られた海藻炭化物であるほど, 発熱量は高い値となった. 海藻を炭化した場合, 炭化温度の上昇とともに炭化物収率は低下するものの, 炭素成分の含有量は増加

するため、高温の炭化条件で得られた炭化物の発熱量が高くなったことが考えられる。海草は堆肥化乾燥汚泥とは異なり炭化温度が高くなるにつれて発熱量の増加傾向が見られたため、低品位炭素資源の種類によって炭化処理から得られる炭化物の発熱量挙動には違いがあることが分かる。

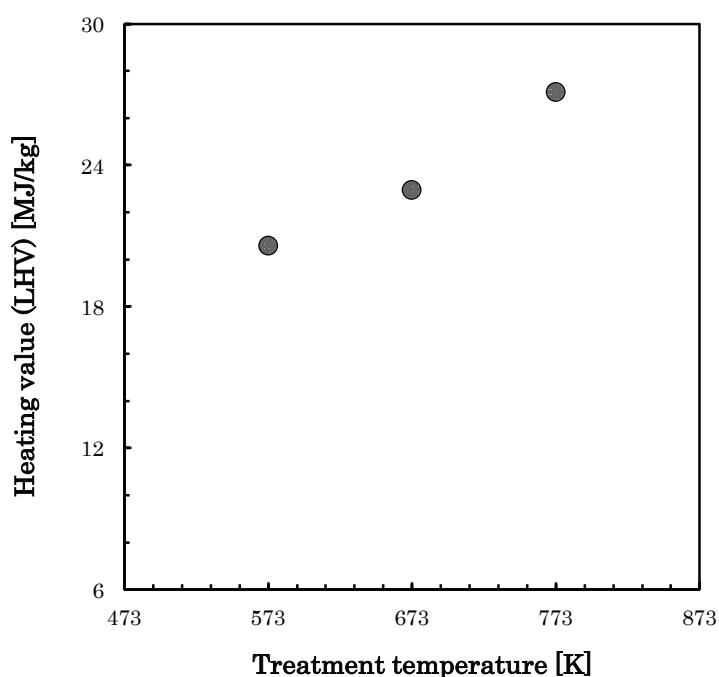


Fig. 1. 28 Heating value of seaweed char in carbonization temperature change

図 1. 29 に汚泥炭化物および海草炭化物と、石炭¹⁷⁾およびバイオマス¹⁸⁾の炭化物の原子比 H/C に対する無水無灰ベースに換算した高位発熱量の相関関係の比較を示す。汚泥炭化物および海草炭化物は H/C が低下するにつれて発熱量が増加した。また、573 K で炭化した汚泥炭化物の発熱量はバイオマス炭化物と同程度となった。一方で 773 K で炭化した汚泥炭化物の発熱量は、石炭やバイオマスの炭化物より低い値となるものの、1073 K では同程度となっていた。そのため、H/C と高位発熱量の関係から各試料の含有灰分を考慮する必要があるものの、乾燥汚泥および海草等の低品位炭素資源は適切な炭化条件を選定することで、石炭やバイオマスと同様なエネルギー資源として利用可能となることが考えられる。

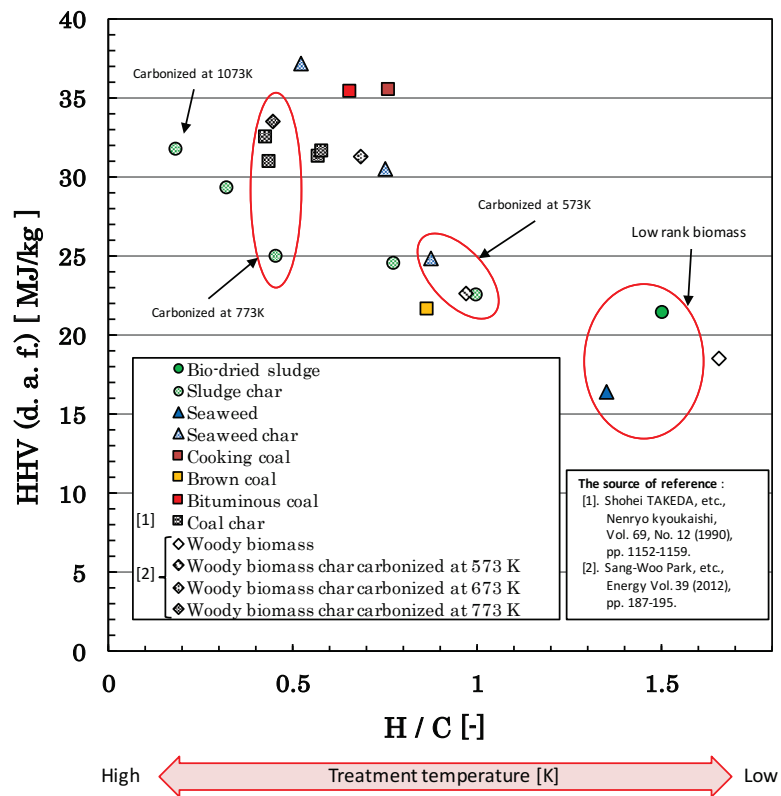


Fig. 1. 29 Comparison of sludge char's heating value with coal char's and biomass char's heating value

1.4 結言

低品位炭素資源の有効利用を目的として、有機性廃棄物の熱分解炭化処理から得られる炭化物の性状や表面構造などの特性や炭化過程における各元素成分の分解挙動を明らかにした。実験では小型炭化装置を用いて異なる炭化条件にて堆肥化乾燥汚泥と海藻の炭化処理を行い、得られた炭化物を分析することで以下の知見を得た。

1. 堆肥化乾燥汚泥および海草の炭化物の収率挙動は炭化温度に最も依存した。炭化過程中的水蒸気は炭化物収率に影響を与え、試料中の炭素成分と反応することで炭化物収率はさらに低下した。石炭の熱分解処理から得られた石炭炭化物の収率と比較した場合、石炭は 973 K 程度の温度で揮発成分の分解は終了するものの、堆肥下乾燥汚泥や海草は 973 K 以降も分解は進み、各試料により熱分解挙動に違いが見られた。
2. 堆肥下乾燥汚泥と海草の炭化過程において各元素成分の分解挙動はそれぞれ異なるものの、炭化物中に含まれる炭素、水素、窒素成分は炭化温度が上昇するにつれて減少し、窒素においては炭化温度と窒素収率の減少に線形的な関係が見られた。
3. 堆肥下乾燥汚泥と海草中の硫黄は炭化温度の上昇に伴い減少するものの、硫黄収率の減少は小さく半分程度の硫黄が炭化物中に残留した。特に堆肥化乾燥汚泥においては、高温炭化時での硫黄収率は高いものの、水蒸気を炭化過程に導入した場合では硫黄収率は低下した。窒素雰囲気下における炭化時では汚泥灰中のカルシウムとの結合により汚泥中硫黄は炭化物中に固定化されるものの、水蒸気雰囲気下における炭化時において、硫黄は水蒸気との反応により硫化水素等のガス成分に転化し脱離することが考えられ、汚泥中硫黄と水蒸気による特異な反応機構を明らかにした。
4. 堆肥下乾燥汚泥および海草炭化物の BET 比表面積は、炭化温度の上昇に伴い増加した。また、炭化過程中的水蒸気も炭化物の BET 比表面積の変化に影響を与え、水蒸気と炭素成分とのガス化反応により炭化物の細孔表面積はさらに増加した。
5. 堆肥化乾燥汚泥および海草等の低品位炭素資源と、石炭およびバイオマスの炭化物との発熱量の比較から、適切な炭化条件を選定することで、石炭やバイオマスと同様な発熱量が得られ、固体燃料としたエネルギー利用の可能性が示された。

引用文献

- 1) 河村清史, 有機性廃棄物の資源化技術-嫌気性消化によるメタン回収-, 廃棄物学会誌, Vol. 11, No. 5 (2000), pp. 344-354.
- 2) 山下彬宏, 鹿田順平, 大島達也, 馬場由成, バイオマス廃棄物を原料とした高比表面積活性炭の調整とメタン貯蔵技術への応用, 化学工学論文集, 第40巻, 第2号(2014), pp. 98-103.
- 3) 環境省, http://www.env.go.jp/recycle/sangyo_h24a.pdf (Last access : 2016. 03. 11)
- 4) 高橋輝晶, 吉田亮, 井上政義, 小柳倫生, 中野裕司, 副資材に下水汚泥コンポストを用いた木材チップの堆肥化特性, 日本緑化工学会誌, Vol. 32, No. 1(2006), pp. 50-55.
- 5) 馬場淳一, 藤田雅人, 汚泥の直接炭化と利用システム, 環境技術, Vol. 31, No. 10 (2002), pp. 797-801.
- 6) 御友晶, 小島直純, 小林信介, 羽多野重信, 板谷義紀, 森滋勝, 汚泥の炭化による廃棄物燃焼ガス精製用活性コークスの製造と性能特性, 化学工学論文集, Vol. 29, No. 5 (2003), pp. 635-639.
- 7) 松藤敏彦, 田中信壽, 角田芳忠, 東條安匡, 松尾孝之, 家庭系ごみ炭化物の特性と炭化処理の資源化・埋立前処理としての可能性, 廃棄物学会論文誌, Vol. 15, No. 5 (2004), pp. 408-417.
- 8) 新井紀男, 林義次, 架谷昌信, 杉山幸男, 余剰活性汚泥の熱分解, 化学工学論文集, 第6巻, 第3号(1980), pp. 301-307.
- 9) 牧野尚夫, 佐藤幹夫, 木本政義, 微粉炭燃焼時の NO_x ・灰中未燃分排出特性に及ぼす石炭性状の影響, 日本エネルギー学会誌, Vol. 73, No.10 (1994), pp.906-913.
- 10) 斉藤一郎, 河村宗秀, 後藤秀樹, 流動層燃焼における硫黄分分別定量と SO_2 ガス排出挙動, 日本エネルギー学会誌, Vol. 82 (2003), pp. 48-56.
- 11) 佐藤実, 海の恵み・海藻から作りだすバイオエタノール, 海洋政策研究所 Web サイト, http://www.spf.org/opri-j/projects/information/newsletter/backnumber/2011/265_2.html. (Last access : 2016. 10. 11)
- 12) 近藤精一, 石川達雄, 安倍郁夫, 吸着の科学, 丸善出版
- 13) 林石英, 小沢祥二, 松田仁樹, 架谷昌信, 謝裕生, 高温炉内脱硫反応, 日本エネルギー学会誌, Vol. 75, No.8 (1996), pp.718-731.
- 14) 草川隆次, コークスの水蒸気に依る脱硫作用並びに其の應用, 鋳物, Vol. 20, No. 9-10 (1948), pp. 6-11.

- 15) 小松原克展, 辻和比古, 井田四郎, $\text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスと炭素との反応, 燃料協会誌, Vol. 64, No. 5 (1985), pp. 339-344.
- 16) 村田富二郎, 分析値による石炭の統計的研究(I), 燃料協会誌, 第 38 卷, 382 号(1959), pp. 69-85.
- 17) 武田詔平, 北野邦尋, 本間専治, 田崎米四郎, 弓山翠, 鶴江孝, 千葉繁生, 河端淳一, 千葉忠俊, 1 t/d 連続加圧流動層ガス化炉における各種石炭チャーのガス化反応実験 燃料協会誌, 第 69 卷, 12 号(1990), pp. 1152-1159.
- 18) Sang-Woo Park, Cheol-Hyeon Jang, Energy Vol. 39 (2012), pp. 187-195.

第 2 章 パイロットスケールキルンにより堆肥化乾燥汚泥から生成される炭化物の特性

2. 1 緒言

2. 1. 1 研究背景

下水道の整備が普及するに従い、年々莫大な汚泥量が発生し続けていることから¹⁾²⁾、汚泥の埋め立てや焼却による汚泥処理量が増加することが予想される。従来の汚泥処理³⁾において汚泥は初めに濃縮脱水処理が施され、その後焼却埋め立て処理がされている。しかし、脱水後においても汚泥の含水率は 8 割以上であり、焼却の前処理として必ず乾燥処理が必要となるため、乾燥や焼却のために大量の熱やエネルギーが使用されている。一方で、下水汚泥には有機物が含まれており、近年では供給量が安定している低品位バイオマス資源とした有効利用が期待されている。しかしながら、汚泥の燃焼による熱利用や熱分解による汚泥の炭化物利用⁴⁾の際にも、汚泥の脱水や乾燥においてエネルギーが必要であり、汚泥乾燥のための省エネルギー化が望まれている。近年、微生物が有機物を分解する働きを利用した堆肥化技術があり、汚泥も有機物を含んでいることから、微生物による発酵熱を汚泥乾燥のための熱源に利用することが可能と考えられる。そのため、本研究では図 2. 1 に示す下水汚泥の堆肥化と炭化処理を組み合わせた省エネルギー汚泥処理システム⁵⁾を提案した。本システムは、汚泥の堆肥化による乾燥とその堆肥化乾燥汚泥の炭化を組み合わせた処理システムであり、汚泥の堆肥化乾燥により含水率が減少するため、燃料を大量に使用することなく汚泥の乾燥が可能となる。さらに炭化工程時では汚泥から発生する熱分解ガスを熱源に利用することで汚泥が有している自己熱による自立型炭化処理が可能となる。また、得られた炭化物を脱水汚泥に混合し、乾燥促進剤として利用することで高い乾燥効率を達成できること⁶⁾も明らかにされている。ただし、本システムを構築するためには堆肥化および炭化プロセスにおける物質的、エネルギー的なバランスを把握し最適な制御を行うだけでなく、環境にも配慮したシステムの構築が必要となる。

これまでに汚泥の炭化実験や炭化物利用に関する研究は多く報告されており、炭化過程で生成されるガスやタール、炭化物、また炭化物の細孔構造や吸着性能、発熱量など⁷⁾⁸⁾⁹⁾が明らかにされている。しかし、汚泥中には炭化物の主成分となる炭素だけではなく、多量の窒素や硫黄成分が含まれているため、炭化過程や燃焼過程において窒素化合物および硫黄化合物の大気中への放出が危惧されている。汚泥中の窒素は熱分解時に主にアンモニアとして分解することが近年報告され、汚泥中の窒素挙動は明らかになり¹⁰⁾始めている。しかしながら実

規模装置を用いた炭化処理時において、汚泥中の窒素および硫黄成分の分解挙動について検討した報告はまだ少ない。また、本システムにある堆肥化乾燥処理を施した乾燥汚泥を炭化した際の汚泥炭化物の性状や各元素の分解挙動を検討した報告もあり見当たらない。そのため、実機装置により製造される炭化物の収率や発熱量などの特性を明らかにする必要がある。また、装置の運転時において炭化過程における汚泥中の窒素や硫黄の挙動を把握することは重要となる。

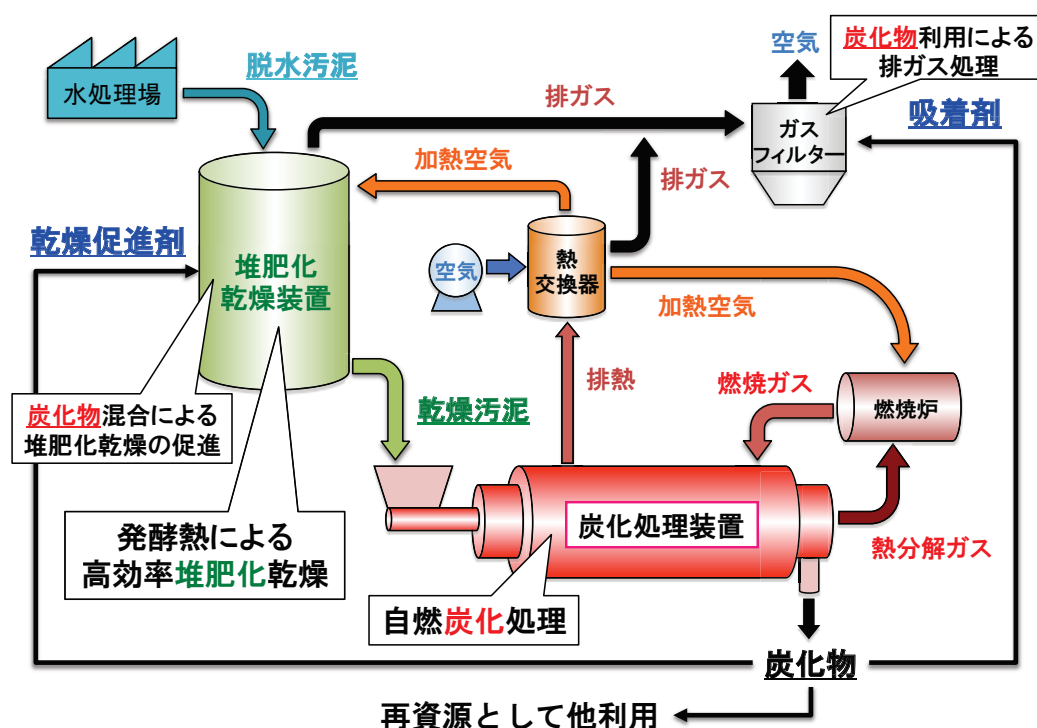


Fig. 2. 1 Combined sludge treatment system

2. 1. 2 研究目的および内容

本章ではパイロットスケールのロータリーキルンを用いて堆肥化乾燥処理を施された汚泥の炭化実験を行い、炭化処理により製造される炭化物の性状や炭化過程における各元素の分解挙動を明らかにする。また、第 1 章にてラボスケール炭化実験で得られた炭化物の性状や各元素成分の分解挙動と比較し、実機で製造される炭化物とラボスケール炭化実験結果との相関性や異なる実験装置によって得られる炭化物特性の違いについて検討する。

2.2 ロータリーキルンによる堆肥化乾燥汚泥の炭化実験

2.2.1 実験試料について

実験試料には、堆肥化乾燥汚泥(第1章で用いた同様の試料)を使用した。表2.1に試料の工業分析値および元素分析値を示す。堆肥化乾燥汚泥は含水率77%の脱水汚泥に約30%の炭化物を加え、4日間の堆肥化発酵により含水率30%以下に乾燥させたものである。図2.2に脱水汚泥から乾燥汚泥への堆肥化発酵過程における元素成分(乾燥ベース)の物質収支を示す。堆肥化過程において脱水汚泥中の炭素、水素、窒素、酸素成分はそれぞれ60%程度減少した。これは堆肥化の進行により脱水汚泥の有機成分が水蒸気、メタン、二酸化炭素、アンモニア、窒素などのガスとして分解されたため¹¹⁾である。一方、硫黄成分は、低下しておらず、逆に増加していた。これは堆肥化過程においては硫黄の分解が進んでおらず、汚泥内に残留したことおよび炭化物を乾燥汚泥に加えていることが原因と考えられる。

Table 2.1 Proximate analysis and ultimate analysis of experimental samples

Proximate analysis	Moisture (w. b.) [%]	Volatile matter [%]	Fixed carbon [%]	Ash [%]	
(Dry base)	18.8	45.3	14.2	40.5	
Ultimate analysis	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
(Dry ash free)	45.0	6.4	6.9	2.9	38.8

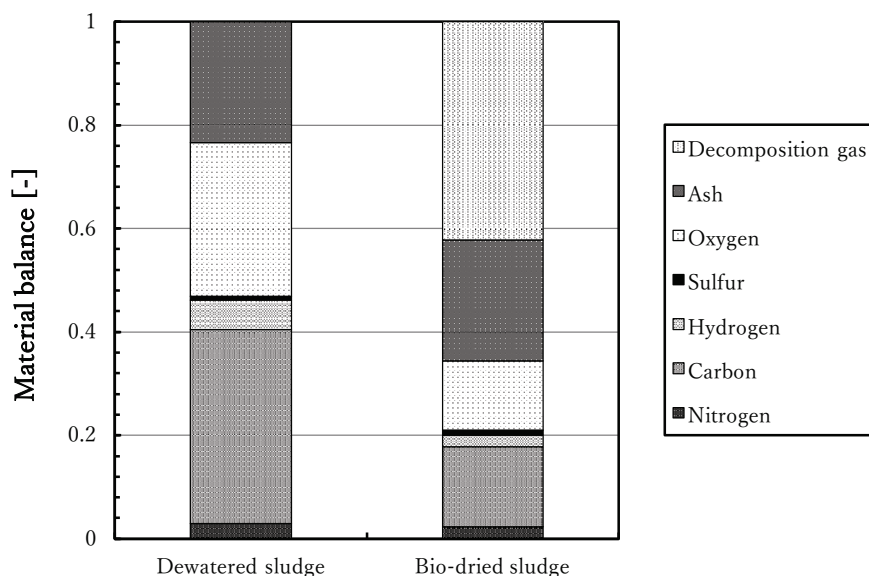


Fig. 2.2 Material balance during composting of de-water sludge

2. 2. 2 ロータリーキルンの装置概要および実験方法

図 2. 3 にロータリーキルン炉の全体図を示す. 装置は内径 550 mm, 外径 610 mm, 外筒長さ 3000 mm のロータリーキルンを用いた(以下, キルン). キルンは二重管となっており内筒では堆肥化乾燥汚泥の炭化を行い, 外筒には堆肥化乾燥汚泥の熱分解によって発生したガスを空気と混合し, 燃焼室にて燃焼させた燃焼ガスを流通させることで試料の間接加熱を行っている. 温度測定には炉内出口に設置してある熱電対を用い, キルン内のガス雰囲気温度の測定を行った. 内筒は出口側に向かって 1° の勾配がつけてあり, 試料は押し出し流れにより排出される. 投入する試料はラボスケール実験と同じで, 2 軸式スクリーフイーダにより連続的にキルン内に供給した. 試料の投入量は 20 kg/h で一定とし, 炉内温度制御は燃焼室の空気量調節により行った. ただし, 本装置は処理量が少ないため, 実験時の稼働には助燃剤として灯油を用いた. 堆肥化乾燥汚泥の炭化中には水蒸気や熱分解ガスが発生するが, キルン内圧はキルンの試料投入口において炉内圧が 0 [Pa]となるように誘引ファンにより調整を行っている. キルン回転数は 1.5 – 2 rpm とし, その場合試料のキルン内滞留時間は約 30 min であった. 処理後の炭化物は炭化炉出口より間接水冷スクリーコンベヤを通り排出される.

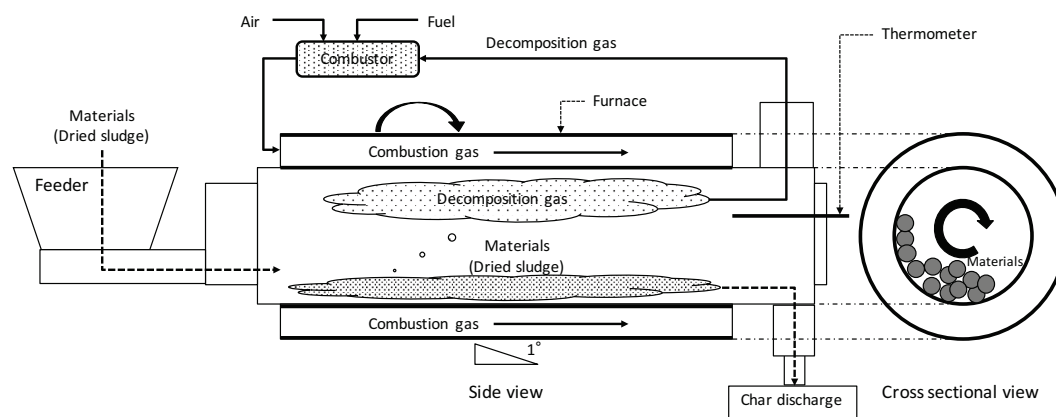


Fig. 2. 3 Outline of rotary kiln

2. 2. 3 炭化物の分析項目および評価方法

第1章と同様に炭化物の分析および評価は炭化実験により得られた炭化物の収率, 元素分析, BET 比表面積, 発熱量の測定を行った. 炭化物の分析方法および評価方法は第1章における 1. 2. 4 節と同様である.

2.3 ロータリーキルンによる堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果および考察

2.3.1 炭化物の収率挙動およびラボスケール炭化実験結果との比較

ロータリーキルンを用いた乾燥汚泥の炭化実験にて得られた汚泥炭化物の収率を図 2.4 に示す。収率は得られた炭化物の灰分重量が炭化前後で一定であるとして算出した。図には比較のため小型炭化装置を用いて窒素雰囲気下にて 30 min 炭化処理して得られた炭化物収率(第 1 章における堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果)も示す。小型炭化装置と同様にキルンにおいても炭化温度を上げることで、得られる炭化物の収率は低下する傾向を示した。キルンで得られる炭化物の収率にはバラツキが見られるものの、800 K までの炭化によって得られる炭化物の収率は 0.5 – 0.6 [-]となった。小型炭化装置によって窒素雰囲気下にて 30 min 炭化処理して得られた炭化物とキルンによって得られた炭化物の収率は炭化温度 600 – 800 K までの範囲において 1 割程度減少しており、減少傾向は類似していた。炭化温度 600 – 800 K のキルンによって得られた炭化物収率と小型炭化装置において得られた炭化物の収率が同じになる炭化温度は 773 – 973 K であり、150 – 200 K 程度の差が見られた。

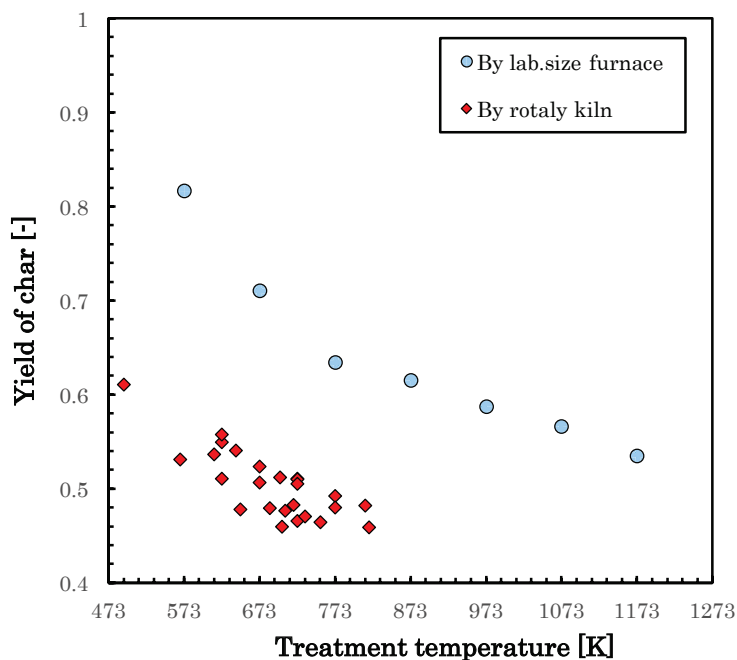


Fig. 2. 4 Yield of sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

2.3.2 炭化物中の元素収率挙動およびラボスケール実験結果との比較

図 2.5 – 2.8 に炭化处理により得られた炭化物中の炭素, 水素, 窒素, 硫黄の収率を示す. 収率の算出式を式 (2.1) に示す.

$$\text{Yield} = \frac{a_i W_{i\ d.b}}{a_{i_0} W_{i_0\ d.b}} \quad \text{式(2.1)}$$

それぞれの図には比較のため小型炭化装置を用いて窒素雰囲気下にて 30 min 炭化处理して得られた炭化物の各元素収率(第 1 章における堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果)も示す. 炭素収率は炭化温度 700 K 程度までは減少するものの, 700 K 以降では大きな低下は見られず半分程度が残留していた. 小型炭化実験の結果より 1073 K 以上で水蒸気の影響が大きくなり炭素収率が低下したため, キルンの炭化温度 600 – 800 K では水蒸気による炭素収率への影響は小さいと考えられる. 水素収率は炭化温度を上げるほど急激に低下し, 炭化物中への残留は少なくなり小型炭化装置と同様の傾向を示した. 窒素収率はバラツキが少なく炭化温度が上がるとともに線形的に低下し, 小型炭化装置で得られた炭化物中の炭化温度に対する収率の傾きとおおよそ一致していた. しかしながら, 小型炭化装置とキルンでは同じ炭化温度で得られる窒素収率には 10 %程度の差が見られ, キルンで炭化を行った場合の方が収率は小さくなっていた. 硫黄収率は炭素収率と同様に 700 K 程度まで低下していくものの, 4 割ほどしか分解が進まず炭化物中に残留する結果となった. 小型炭化装置で水蒸気を加えた場合, 973 K から急激に収率は低下するものの, 873 K まで収率は一定を維持していたため, キルンの炭化温度 600 – 800 K の硫黄収率にも水蒸気の影響は小さく, 減少傾向も小型炭化装置の結果と類似していた. また, キルンで得られた硫黄収率のバラツキは大きいものの, 小型炭化装置とキルンの硫黄収率には同じ炭化温度において差が見られた. キルンで炭化した方が低い温度で窒素収率と硫黄収率は低下しており, 炭化物中の窒素収率が同じ場合, あるいは硫黄収率が同じ場合の炭化温度は 150 – 200 K 程度の違いが見られた.

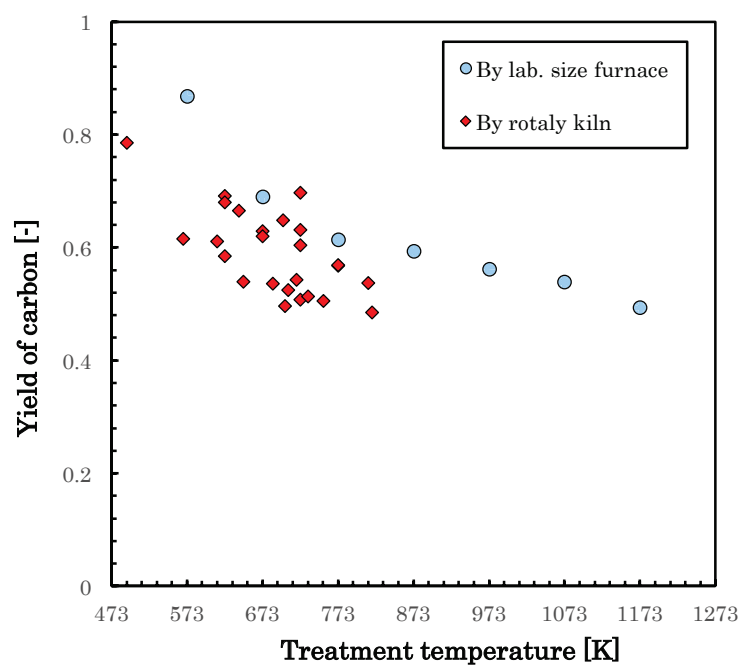


Fig. 2.5 Yield of carbon in sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

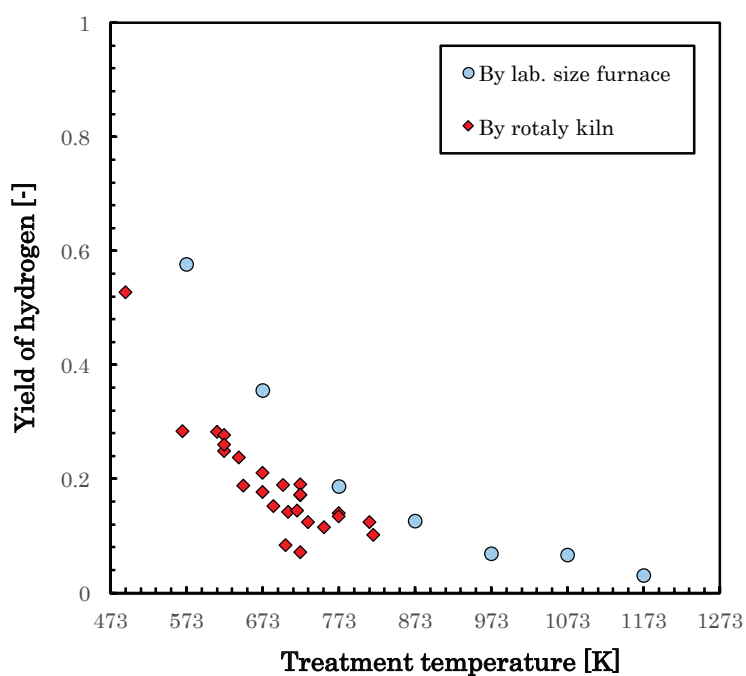


Fig. 2.6 Yield of hydrogen in sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

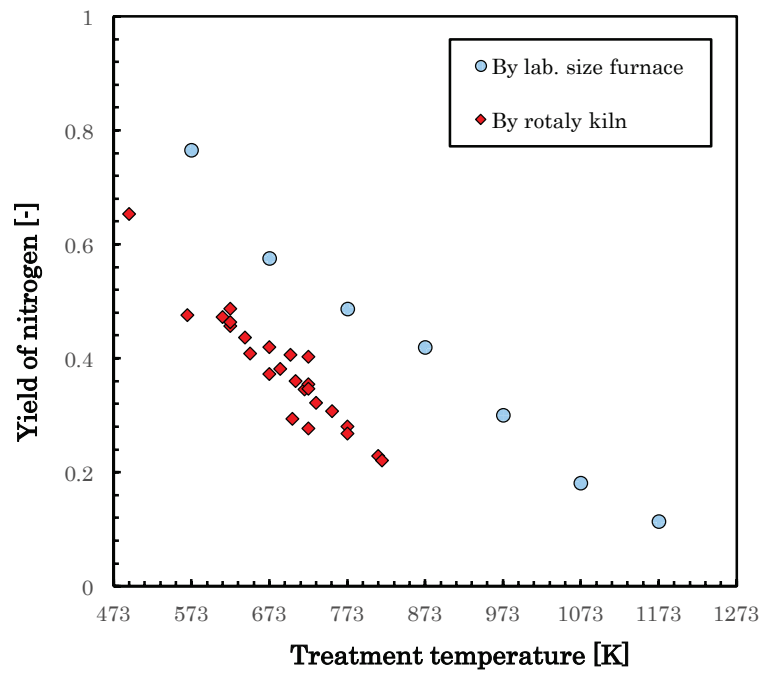


Fig. 2.7 Yield of nitrogen in sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

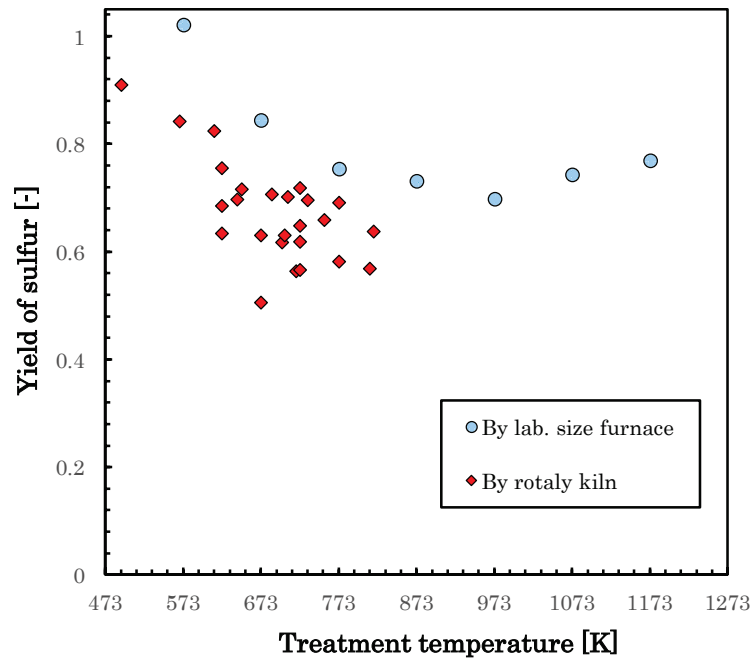


Fig. 2.8 Yield of sulfur in sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

2.3.3 炭化物の細孔表面積変化およびラボスケール実験結果との比較

図 2.9 にロータリーキルンで製造した汚泥炭化物の BET 比表面積を示す. 図には比較のため小型炭化装置を用いて窒素雰囲気下にて 30 min 炭化処理して得られた炭化物の BET 比表面積(第 1 章における堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果)も示す. 小型炭化装置で得られた炭化物と同様に炭化温度を上げることで炭化物の BET 比表面積は大きくなる傾向が見られた. キルンを用いた実験では炭化物製造量に対してサンプリング量は圧倒的に少なく, 測定する試料にバラツキがあることから BET 比表面積の値にはバラツキが見られた. キルンによる炭化においては, 堆肥化乾燥汚泥の熱分解の他に水蒸気や二酸化炭素とのガス化反応も同時に起きていることから, 比較的低温の炭化条件においても BET 比表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であった. 773 K 以上の炭化温度では BET 比表面積は $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度有した炭化物が得られており, 小型炭化装置よりも大きな BET 比表面積の炭化物が得られた. それぞれの実験で製造した炭化物の BET 比表面積を比較すると炭化物の BET 比表面積にも差が見られ, 同じ比表面積における炭化温度には $150 - 200 \text{ K}$ の差があり, キルンで炭化を行った場合の方が低温で高い BET 比表面積が得られた.

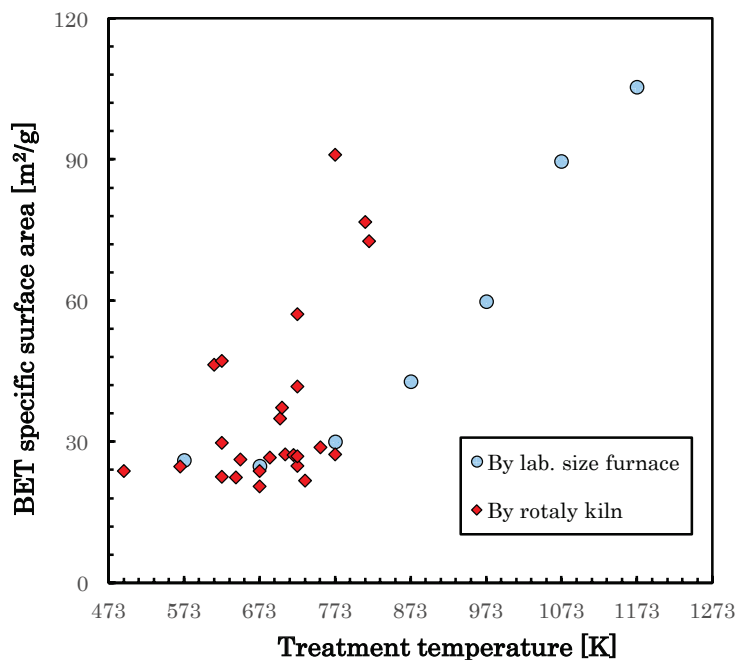


Fig. 2.9 BET specific surface area of sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

2. 3. 4 炭化物の発熱量変化およびラボスケール実験結果との比較

図 2. 10 にロータリーキルンの炭化実験にて得られた汚泥炭化物の発熱量を示す. 図には比較のため小型炭化装置を用いて窒素雰囲気下にて 30 min 炭化処理して得られた炭化物の発熱量(第 1 章における堆肥化乾燥汚泥の炭化実験結果)も示す. キルンにより製造された炭化物の発熱量は炭化温度が高くなるほど低下した. 図 2. 4 の炭化物収率の結果と同様に炭化原料である堆肥化乾燥汚泥は固定炭素が少なく, 灰分や揮発分が多いため, 原料の炭化が進むほど発熱量は低下する傾向となった. 小型炭化装置で得られた炭化物とキルンで製造された炭化物の発熱量を比較すると同じ発熱量において炭化温度には 150 – 200 K の差が見られ, キルンで炭化を行った場合の方が低温で低い発熱量の炭化物が得られる傾向となっていた. 第 1 章の小型炭化装置実験と本章のロータリーキルン実験の炭化物収率, 元素収率, BET 比表面積および発熱量の結果において炭化温度には 150 – 200 K の差が見られることから, キルンの温度はキルン内のガス雰囲気を示しており炭化されている試料の温度ではない可能性が高く, キルン炉壁面またはキルン内における最高到達温度は表示している温度より 150 – 200 K 高い温度で原料の炭化が行われたことが考えられた. そのため, 小型炭化装置とキルンの結果を比較することによりキルンでの実際の試料の炭化温度が把握できる可能性が示され, キルンで製造される炭化物には小型炭化装置で得られた炭化物の知見が反映できることが判明した.

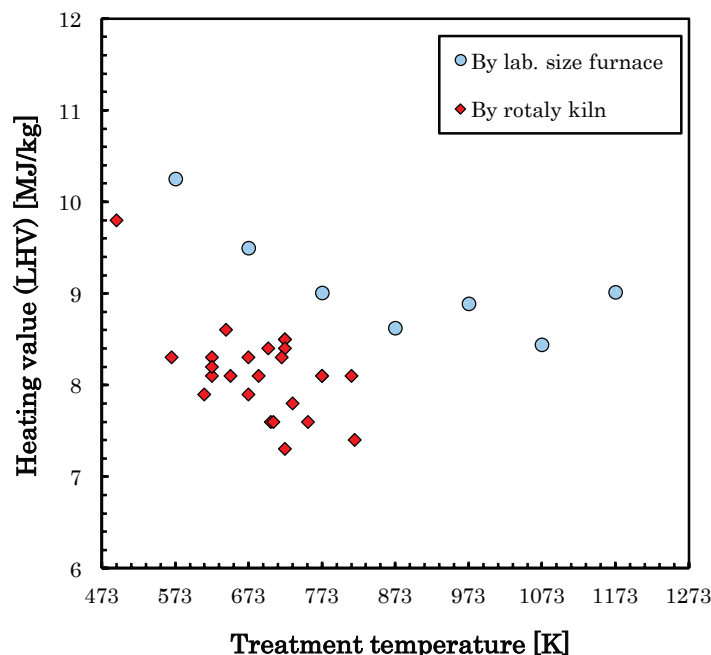


Fig. 2. 10 Heating value of sludge char carbonized by rotary kiln and carbonized for 30 min under nitrogen

2.4 結言

パイロットスケールにおけるロータリーキルン炉を用いて堆肥化乾燥汚泥の炭化実験を行い、製造された炭化物の収率、BET 比表面積、発熱量などの特性や、各元素成分の分解挙動を明らかにした。また、ラボスケール炭化実験結果と比較することで、両実験装置から製造された炭化物の相関性を検討し、以下の知見を得た。

1. ロータリーキルンでは炭化温度の上昇に伴い、炭化物の収率、BET 比表面積、発熱量は低下した。炭化過程における汚泥中の炭素、水素、窒素、硫黄成分は炭化温度の上昇に伴い低下し、第 1 章の小型炭化装置を用いたラボスケール実験(実験条件:窒素雰囲気下、炭化温度 1173 K、炭化時間 30 min)における元素成分の分解挙動結果と同様の傾向を示した。
2. 小型炭化装置とロータリーキルンにおいて、炭化物収率、窒素収率、硫黄収率、および BET 比表面積の値が同じ場合、いずれの場合においても炭化温度に違いが見られ、両実験においては 150 – 200 K の温度差が生じた。これはキルン雰囲気温度および炉壁面温度と炭化される原料との間に温度差があり、汚泥原料は測定された温度より 150 – 200 K 程度高い温度で炭化处理が行われたことが推測された。
3. 小型炭化装置とロータリーキルンで得られた炭化物特性や各元素成分の分解挙動の相関から、実機を用いた汚泥の炭化处理において、正確な汚泥原料の炭化温度を把握することが可能となり、実規模装置の設備設計や運転制御に反映できうる知見と考えられる。

引用文献

- 1) 鈴木善三, 村上高広, 北島暁雄, 次世代型下水汚泥焼却炉「過給式流動燃焼システム」の実用化, シンセシオロジー, Vol. 7, No. 1 (2014), pp. 27-35.
- 2) 鳥井昭吾, 岡島いつみ, 佐古猛, 高压加熱水蒸気酸化による下水汚泥の処理と熱エネルギー回収技術の開発, 日本エネルギー学会誌, Vol. 92, No. 10 (2013), pp. 945-956.
- 3) 笠倉忠夫, 欧米と日本における下水汚泥の処理, 環境技術, Vol. 1, No. 2 (1972), pp. 35-43.
- 4) 志村進, 甲忠敏, 北林誠, 清水健司, 下水汚泥炭化物のバイオマス燃料利用, 電気製鋼, 第78巻 1 号, 2007 年, pp. 73-78.
- 5) 板谷義紀, 下水汚泥のアップグレード化, 化学工学, Vol. 77, No. 3 (2013), pp. 175-178.
- 6) 小林信介, 浜辺久, 李延亮, 板谷義紀, 上野薫, 二宮善彦, 下水汚泥の堆肥化乾燥における汚泥炭化物混合の影響, 化学工学論文集, Vol. 40 (2014), pp. 1-6.
- 7) 大下和徹, 森彰宏, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 北山憲, 下水汚泥の熱分解挙動と生成物の組成・発熱量に関する研究, 土木学会論文集, Vol. 64, No. 3 (2008), pp. 221-230.
- 8) 松永和義, 森田啓次郎, 近藤基一, 板谷勉, 森忠繁, 宍戸鴻治, 大部素宏, 有機性汚泥を原料とする活性炭の製造方法, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No. 3 (1995), pp. 89-94.
- 9) 森田啓次郎, 松永和義, 近藤基一, 板谷勉, 森忠繁, 斉藤巧, 日向博久, 各種有機性汚泥からの活性炭の製法及び処理廃液中の重金属除去, 廃棄物学会論文誌, Vol. 8, No. 1 (1997), pp. 41-49.
- 10) 中川浩行, 人見文隆, 窒素の形態変化に着目した発酵乾燥汚泥の熱分解挙動, 日本エネルギー学会誌, Vol. 92 (2013) pp. 174-180.
- 11) 中村真人, 岩渕和則, 柚山義人, バイオマス利活用(その2), 農業土木学会誌, Vol. 73, No. 7 (2005), pp. 617-622.

第3章 低品位炭素資源と石炭の混合熱分解から得られるチャー特性

3.1 緒言

3.1.1 研究背景

現在、有機性廃棄物のエネルギー利用には、燃焼による熱利用¹⁾、熱分解による固形燃料化²⁾等があり、木質系バイオマス燃料として実用化されたエネルギー変換プロセス³⁾も多く存在する。近年では化石燃料の使用による二酸化炭素排出問題から、木質チップなどのバイオマス原料と石炭を共利用した混合燃焼、もしくは混合ガス化方式の検討も行われており、さらに混合ガス化プロセスでは、バイオマスを石炭と混合することで高いガス化効率が得られる⁴⁾ことが明らかにされている。しかし、木質バイオマス等のリグノセルロース系バイオマスの資源量には限りがあり、また消費に対するバイオマスの再生には長い時間が必要とされることから、炭素資源の循環を可能にするバイオマス消費と再生には乖離があることも指摘されている。

低品位バイオマス資源の中には下水汚泥も含まれており、下水汚泥は他のバイオマスと同様にタンパク質や油脂、セルロース等の有機物から構成されている⁵⁾ものの、高含水率、高灰分割合であることから、これまで個体燃料としての利用はあまり進んでいない。しかしながら汚泥は産業廃棄物の種類別排出量の約40%を占め⁶⁾、大量に存在していることに加えて、汚泥は適切な処理が必要不可欠であること、また下水道設備が整っていることから従来のバイオマス資源に比べて容易に収集可能である等の有利性を有している。そのため、適切な条件下においては汚泥も混合燃料として利用が可能であると考えられ、汚泥を原料として混合炭化、混合ガス化を行った研究開発はほとんど行われておらず、その研究報告も極めて少ない。

一般的な炭化プロセス、ガス化プロセスにおいて原料の熱分解とガス化反応は同時に進行しており、これらの反応が複雑に作用している。特に原料が混合されている場合にはそれぞれの原料の独立した熱分解反応およびガス化反応が進行しているわけではなく、ガス化炉内では双方の反応が複雑に影響を及ぼしながら反応が進行している。また比較的低温で開始するバイオマスの熱分解反応に比べて低温でのチャーのガス化反応速度は遅いため、混合ガス化においては熱分解により生成されるチャーのガス化反応が律速⁷⁾となり、さらに生成されるチャーは熱分解時の熱分解ガスの影響を受けることにもなる。そのため、原料を混合して炭化やガス化を行う場合、得られる熱分解チャーの性状やガス化反応性はそれぞれの原料を独立して熱分解する場合に得られるチャーとは大きく異なるものと考えられ、特に汚泥と石炭のように原料の組成や構造が大きく異なる場合においては、混合時に得られる熱分解チャーの性状も大きく異なることが予想される。これまでに汚泥や石炭など、それぞれの原料における熱分解

挙動⁸⁾⁹⁾やチャーのガス化挙動¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾についてはすでに明らかにされてきており、またリグノセルロース系バイオマスと石炭を混合した混合熱分解挙動¹³⁾やガス化挙動¹⁴⁾についても数多くの報告がある。しかし、汚泥と石炭を混合した混合原料の熱分解挙動は明らかにされていないだけでなく、混合熱分解により生成したチャーの性状や混合熱分解時において石炭の混合が汚泥に与える影響または汚泥の混合が石炭に与える影響は全く明らかにされていない。そのため、汚泥のエネルギー利用時における混合熱分解および混合ガス化過程において、両原料から生成されるチャー特性や反応性に影響するチャーの表面構造や炭素構造を把握する必要がある。

3. 1. 2 研究目的および内容

本章では、乾燥汚泥と石炭の混合熱分解により生成されるチャーに着目し、混合熱分解時の石炭混合もしくは汚泥混合によるチャー特性への影響や、単味試料から成るチャーと混合熱分解から得られるチャーの収率、表面の細孔構造、炭素構造などの性状の違いを明らかにする。また、汚泥と混合する石炭種類の違いによる影響についても検討する。

実験では汚泥および石炭を原料として、小型熱分解装置を用いて汚泥と石炭の混合試料の混合熱分解を行い、混合チャーを作成した。混合チャーの収率や元素成分、表面の細孔構造、化学的な炭素構造などの性状を分析し、単味試料を熱分解して得られる汚泥チャーおよび石炭チャーとの性状を比較した。

3.2 混合熱分解実験

3.2.1 実験試料の性状について

熱分解実験の原料には乾燥汚泥と3種類の石炭を用いた。表 3.1, 3.2 にそれぞれの原料の工業分析値および無水無灰ベースの元素分析値を示す。乾燥汚泥と石炭は第1章で使ったものと同じで、含水率 77 %の脱水汚泥に堆肥化乾燥処理¹⁵⁾を施し、含水率 30 %以下に乾燥を行った堆肥化乾燥汚泥(以下、本章では乾燥汚泥とする)である。主に乾燥汚泥と混合する石炭は中国安徽省にて産出された粘結性を有したものをを用いた。石炭の性状は産地により大きく異なり、様々な種類があることが知られている。本実験では石炭の混合が乾燥汚泥に与える影響を明確に把握するため、乾燥汚泥と性状が大きく異なる粘結性を有する石炭を中心に混合の影響について評価を行った。また、石炭種による混合の影響も比較するため、インドネシア産の燃料用一般炭、およびオーストラリア産の褐炭を用いた。熱分解実験前にはそれぞれの原料を乾燥機にて 380 K で 120 min 加熱することで含水率が 0 %になるまで乾燥を行った。

Table 3.1 Proximate analysis of experimental sample (Dry base)

Component [%]	Bio-dried sludge	Coal A	Coal B	Coal C
Moisture (w. b.)	18.82	1.42	3.55	15.85
Volatile matter	45.29	31.02	37.34	50.18
Fixed carbon	14.23	51.97	49.76	47.32
Ash	40.48	17.01	12.89	2.50

Table 3.2 Ultimate analysis of experimental sample (Dry ash free)

Component [%]	Bio-dried sludge	Coal A	Coal B	Coal C
C	45.04	81.37	85.59	58.88
H	6.39	5.16	6.46	4.25
N	6.89	1.39	1.64	0.54
S	2.86	0.41	0.73	0.40
O	38.82	11.68	5.58	35.92

* Coal A : Cooking coal from China, Coal B : Fuel coal from Indonesia,
Coal C : Brown coal from Australia

3. 2. 2 実験装置および方法

図 3. 1 に実験で使用した熱分解装置の概略図を示す。装置は石英製の反応管，電気炉および加熱用セルで構成されており，反応管入り口には流量計および熱分解雰囲気調整用のガス流通開閉バルブが取り付けられている。反応管長さは電気炉の約 2 倍あり，反応管内には電気炉により加熱されていない部分（非加熱部）がある。加熱用セルについては反応管内に設置した。

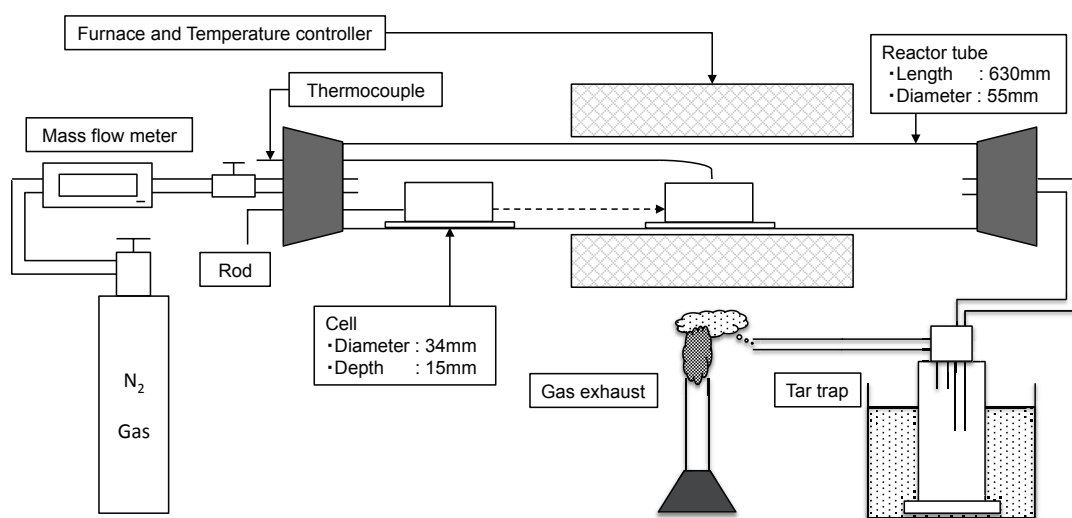


Fig. 3. 1 Diagram for pyrolysis experiment

熱分解実験では窒素雰囲気下で乾燥汚泥および石炭の原料をそれぞれ独立して熱分解を行う独立熱分解，およびそれぞれの原料を混合してから熱分解を行う混合熱分解を行った。また，混合熱分解実験では，窒素のみを流通させながら熱分解を行う窒素流通雰囲気下熱分解実験と窒素の流通を止めて熱分解ガス雰囲気下にて熱分解を行う二つの実験を行った。以下，独立熱分解で得られる乾燥汚泥および石炭のチャーをそれぞれ汚泥チャー，石炭チャーとし，混合原料を用いて窒素雰囲気下の熱分解により得られるチャーを混合チャー，混合原料を試料として熱分解ガス雰囲気下により得られるチャーを混合熱分解チャーと呼ぶ。混合熱分解においては原料の重量比を調整したのち加熱用セルに約 5 g 充填した。それぞれの熱分解実験では原料を加熱用セル内に充填した後，反応管内の非加熱部に設置し，反応管内に窒素を 100 mL/min 流通させながら電気炉の昇温を行った。反応管内の温度は電気炉中央部にある熱電対により熱分解温度 573 – 1173 K で一定に制御し，炉内温度が安定したところで素早くセルを電気炉中央部に押し出すことで試料の急速加熱を行い，30 – 60 min

保持した。熱分解ガス雰囲気下での熱分解実験では混合した原料を試料とし、炉内温度が 1173 K に達したところで加熱用セルを電気炉中央部に押し出た後、すぐに反応管の入り口のバルブを閉め、窒素の流通を遮断した。その後、試料より発生するガスを炉内に充満させるとともに、試料の熱分解を行った。試料により発生するガス量は反応管容器体積よりも十分に大きいことと確認している。

3. 2. 3 実験条件

本実験ではチャーの性状および反応性を評価するため、混合割合や混合方法、熱分解雰囲気の異なる条件でチャーの作成を行った。表 3. 3, 3. 4 にチャーの作成条件を示す。汚泥チャーおよび石炭チャーは窒素流通雰囲気下にて各単独試料のみを熱分解して得られたチャーである。混合チャー(Mixed char)は混合比を調整した混合試料を窒素雰囲気下で熱分解して得られたチャーである。混合熱分解チャー(Co-pyrolysis char)は混合比を調整した混合試料を熱分解ガス雰囲気下で熱分解して得られたチャーである。表 3. 3 の熱分解温度を 573 – 1173 K に変化させた実験では両試料の混合比を変化させた。その時の熱分解時間は 30 min とした。表 3. 4 の混合熱分解における熱分解温度 1173 K 一定とした実験では、試料の混合比は汚泥チャーと石炭チャーの重量割合がおおよそ 1 : 1 になるように、原料の重量比を調整しており、乾燥汚泥と粘結性を有している石炭 (Coal A) の重量比は 1.28 : 1, 乾燥汚泥と一般炭 (Coal B) の重量比は 1.12 : 1, 乾燥汚泥と褐炭 (Coal C) の重量比は 0.89 : 1 とした。その時の熱分解時間は 60 min とした。

Table 3. 3 Manufacturing conditions of char

Name	Temperature [K]	Atmosphere during pyrolysis	Mixing ratio of feedstock (Sludge : Coal A)
Sludge char	573 – 1173	Nitrogen	1 : 0
Coal char	773 – 1173	Nitrogen	0 : 1
Mixed char	573 – 1173	Nitrogen	4 : 1
Co-pyrolysis char	773 – 1173	Pyrolysis gas	5.1 : 1, 1.28 : 1

* Coal A : Cooking coal from China,

Table 3. 4 Manufacturing conditions of char

Name	Atmosphere during pyrolysis	Mixing ratio of feedstock (Sludge : Coal)		
Sludge char	Nitrogen	1 : 0		
Coal char	Nitrogen	0 : 1		
		Coal A	Coal B	Coal C
Mixed char	Nitrogen	1.28 : 1	1.12 : 1	0.89 : 1
Co-pyrolysis char	Pyrolysis gas	1.28 : 1	1.12 : 1	0.89 : 1

* Coal A : Cooking coal from China, Coal B : Fuel coal from Indonesia,
Coal C : Brown coal from Australia

3. 2. 4 チャーの分析項目および評価方法

異なる条件で作成したチャーの評価を行うため、チャー収率、元素分析、細孔構造測定、レーザーラマン分析を行った。それぞれの評価方法や算出方法を以下に説明する。

チャー収率については以下の式(3. 1)を用いて熱分解後のチャーの重量より求めた。

$$\text{Yield} = \frac{W_a}{W_b} \quad \text{式(3. 1)}$$

ここで、 W_a は乾燥基準の熱分解後試料重量、 W_b は乾燥基準の熱分解前試料重量である。

得られたチャーの分析として JIS M 8812 – 8813 に準じた工業分析、元素分析を行った。分析には元素分析装置 (Vario EL cube, Elementar) を使用し、チャー中の炭素、水素、窒素および硫黄の測定を行った。酸素については全体重量の差分から算出した。

チャーの表面構造は、SEM (HITACHI S-4300, 日立ハイテクノロジーズ製) によりチャーの表面を観察した。チャーの細孔構造の変化を把握するため、窒素ガス吸着法による吸着等温線から細孔分布を求めた。ガス吸着測定には全自動ガス吸着量測定装置 (AUTOSORB-1, Quantachrome) を用い、細孔分布は BJH 法により算出した。

チャーの炭素構造による炭化度を比較するため、ラマンスペクトル分析を行った。測定には顕微鏡を備えたレーザーラマン分光器 (レーザーラマン分光光度計, 日本分光製) を用いた。

3.3 混合熱分解実験の結果および考察

3.3.1 混合熱分解および単独熱分解により生成されるチャー収率の比較

図 3.2 に乾燥汚泥と石炭(coal A)を 4 : 1 の割合で混合した混合試料を窒素流通雰囲気化にて 30 min, 熱分解して得られた混合チャーの収率を示す. 図には比較として窒素流通雰囲気化にて 30 min, 乾燥汚泥と石炭を単独で熱分解して得られた汚泥チャーと石炭チャーの収率および混合比から計算した収率を示す. 混合チャーの収率は温度の上昇とともに低下した. 汚泥チャー収率挙動と比較するとすべての熱分解温度において石炭との混合の影響により混合チャーの収率は増加していた. 573 – 673 K において汚泥チャーと混合チャーの収率の差は小さいものの, 773 K 以降では両収率の差は若干大きくなっていた. 石炭は 973 K 以降は熱分解があまり進行せず, 乾燥汚泥は熱分解が進行しているため, 973 K 以降の混合チャーの収率は乾燥汚泥の熱分解挙動に影響されているものと考えられた. 一方, 汚泥チャーと石炭チャー収率の計算値と, 混合チャーの収率を比較した場合, どの温度においても混合チャーの収率が若干高い値となった. そのため, 乾燥汚泥と石炭を混合して熱分解することで得られるチャーの収率が上昇する可能性が示された.

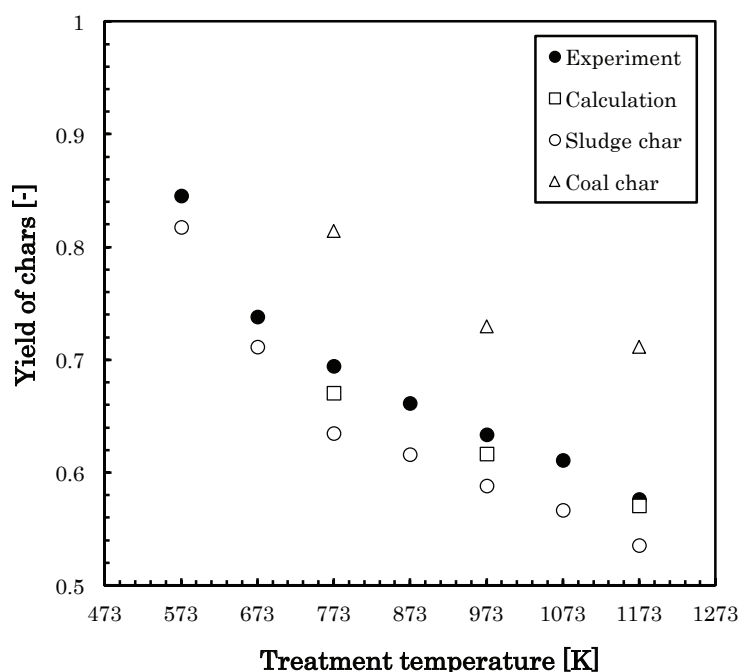


Fig. 3.2 Yield of mixed char produced from dried sludge and coal under nitrogen, and yield of sludge char and coal char

図 3.3 に乾燥汚泥と石炭(coal A)を 5.1 : 1 と 1.28 : 1 の割合で混合した混合試料を熱分解ガス雰囲気下にて 30 min, 熱分解して得られた混合熱分解チャーの収率を示す. 原料の混合比について汚泥および石炭の単味チャーの収率値から, 両原料を熱分解することでチャーの重量比が 4 : 1 と 1 : 1 となるように設定した実験を行った. そのため, 図には比較として汚泥チャーと石炭チャーの重量比を 4 : 1 と 1 : 1 として算出した計算値の収率も示す. 各試料の混合比の違いにより混合熱分解チャー収率は異なり, 乾燥汚泥の混合比が高いほど熱分解により揮発する成分が多く, 生成される混合熱分解チャーの収率は低いものとなった. 熱分解雰囲気下で混合試料を熱分解した場合, 773 K を除いては実験値と計算値との間に各収率の差はあまり見られなかった. しかし, 混合比 1 : 1 で 773 K, 混合比 4 : 1 で 973 – 1173 K において, 小さくではあるが計算値に比べて実験値のチャー収率が低下していた. そのため, 性状が異なる試料の混合熱分解において窒素流通下と熱分解ガスの雰囲気の違いによりチャー収率に影響が現れることが考えられた.

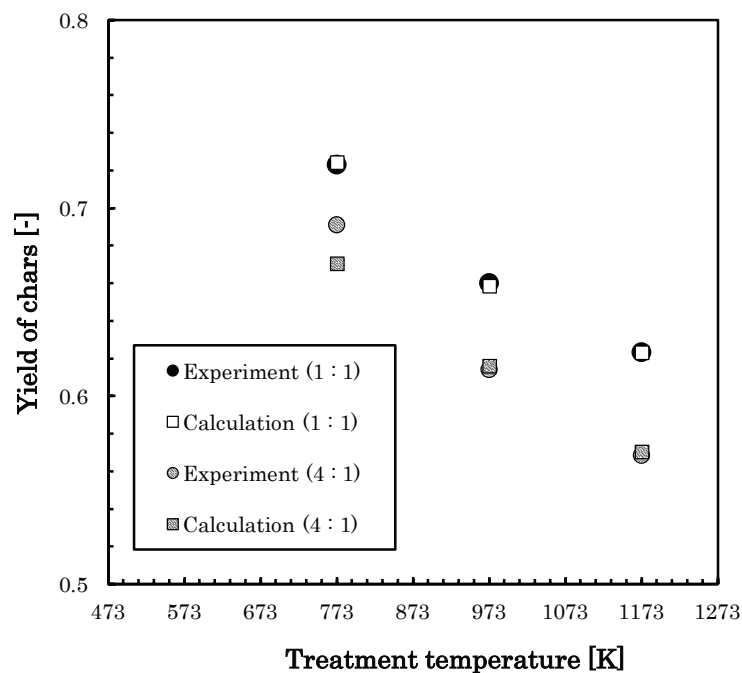


Fig. 3.3 Yield of mixed char produced from dried sludge and coal under pyrolysis atmosphere, and yield of sludge char and coal char

図 3. 4 – 3. 6 に窒素ガス流通雰囲気下および熱分解ガス雰囲気下にて、異なる性状の石炭 3 種類(Coal A – C)と乾燥汚泥を混合して熱分解することにより得られた混合チャーおよび混合熱分解チャー、また比較のため汚泥チャーと石炭チャーの収率を相加平均した計算値を示す。乾燥汚泥に粘結性を有した石炭、燃料用の一般炭を混合した混合試料は熱分解温度 1173 K, 時間 60 min の熱分解条件にて、乾燥汚泥と褐炭との混合試料は熱分解温度 1173 K, 時間 30 min の熱分解条件で行った。

図 3. 4 に乾燥汚泥と石炭(coal A)の熱分解実験により得られた汚泥チャー、石炭(coal A)チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率を示す。また、比較のため汚泥チャーおよび石炭(coal A)チャーが重量比 1 : 1 で含まれているものとして相加平均した計算値を併せて示す。ここで汚泥チャー収率の標準偏差は 3.1×10^{-3} , 石炭チャーは 4.3×10^{-3} , 混合チャーは 16.6×10^{-3} , 混合熱分解チャーは 6.3×10^{-3} であり各チャー収率のバラツキは極めて小さかった。乾燥汚泥を単独で熱分解した場合、乾燥汚泥中の揮発分割合が高いことから汚泥チャーの収率は 0.56 に留まり、汚泥チャー中の含有灰分割合は 72 %となった。同条件で石炭(coal A)を単独で熱分解した場合においては石炭中の固定炭素分割合が高いことから、石炭チャーの収率は 0.72 と高く、含有灰分割合はチャー中の 23 %に留まった。窒素流通雰囲気下、または熱分解ガス雰囲気下で乾燥汚泥と石炭を混合熱分解した場合、混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率はそれぞれ 0.66 および 0.61 となり、双方のチャー収率には 0.05 の差が見られたものの、混合チャーおよび混合熱分解チャーの灰割合はそれぞれ 47 %および 48 %となり、含有灰分割合の差はわずか 1 %となっていた。混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率と計算値の収率を比較した場合、混合チャーの収率は計算値より 0.02 高く、逆に混合熱分解チャーの収率は 0.03 低くなっていた。この検討から有機物の熱分解時には CO_2 や H_2O などの熱分解ガスが生成しており、原料から発生する熱分解ガスとチャーが反応することにより混合熱分解チャーの収率は若干低くなっているものと推測される。一方、窒素流通下における混合熱分解では試料から発生する熱分解ガスは窒素ガスにより反応管外へと押し流されるため、大きな収率の低下は見られず逆に熱分解が抑制されるものと考えられる。

図 3. 5 に乾燥汚泥と石炭(coal B)の熱分解実験により得られた汚泥チャー、石炭(coal B)チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーの収率を示す。また、比較のため汚泥チャーおよび石炭(coal B)チャーが重量比 1 : 1 で含まれているものとして相加平均した計算値を併せて示す。石炭(coal B)を単独で熱分解した場合において、石炭チャーの収率は 0.61 となり、含有灰分割合はチャー中の 19 %となった。窒素流通雰囲気下で乾燥汚泥と石炭を混合熱分解した場合、混合チャーの収率は 0.60 となり、混合チャー中の灰割合は 47 %となっていた。混合チャーの収率と計算値の収率を比較した場合、図 3. 4 における乾燥汚泥と石炭

(coal A)の混合熱分解により得られた混合チャーの結果と同様に、乾燥汚泥と石炭(coal B)から得られた混合チャーの収率は計算値より0.01高い値となり、窒素雰囲気下において計算値の収率より混合チャーの収率は増加する傾向が見られた。

図 3. 6 に乾燥汚泥と石炭(coal C)の熱分解実験により得られた汚泥チャー、石炭(coal C)チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率を示す。また、比較のため汚泥チャーおよび石炭(coal C)チャーが重量比 1 : 1 で含まれているものとして相加平均した計算値を併せて示す。石炭(coal C)を単独で熱分解した場合において、石炭チャーの収率は 0.48 となり、含有灰分割合はチャー中の 5.54 %となった。窒素流通雰囲気下および熱分解ガス雰囲気下で乾燥汚泥と石炭を混合熱分解した場合、混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率はそれぞれ 0.54, 0.50 となり、混合チャー中の灰割合は 38.83 %, 39.53 %となっていた。混合チャーおよび混合熱分解チャーの収率と計算値の収率を比較した場合、乾燥汚泥と石炭(coal C)から得られた混合チャーの収率は計算値より 0.03 高く、混合チャーの収率は計算値より 0.01 低い値となっていた。褐炭と乾燥汚泥の混合熱分解においても雰囲気ガスの影響により、図 3. 4 における乾燥汚泥と石炭 A や図 3. 5 における乾燥汚泥と石炭 B の実験結果と同様な傾向が現れていた。

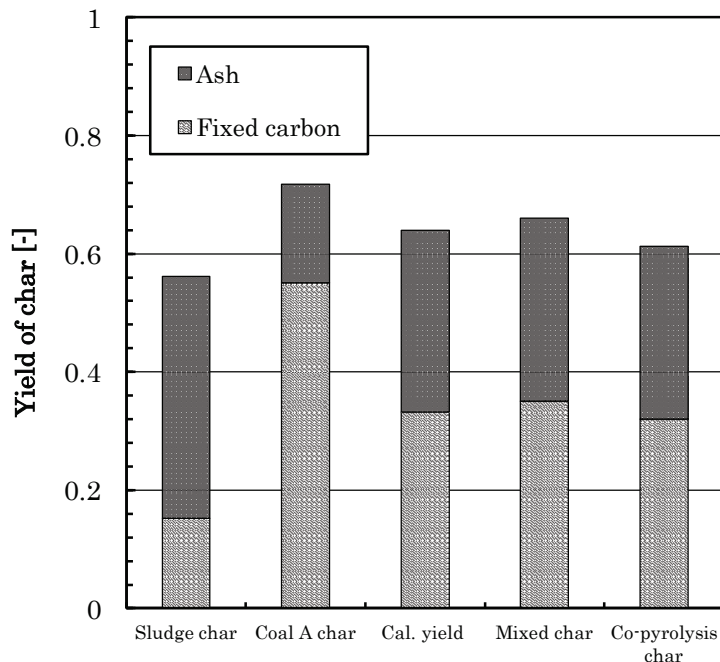


Fig. 3. 4 Yield of char manufactured in various pyrolysis conditions with coal A

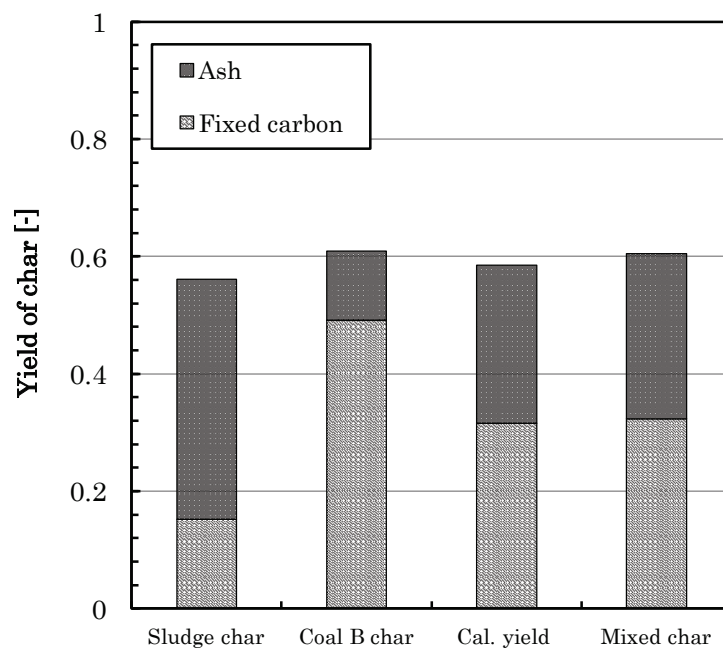


Fig. 3. 5 Yield of char manufactured in various pyrolysis conditions with coal B

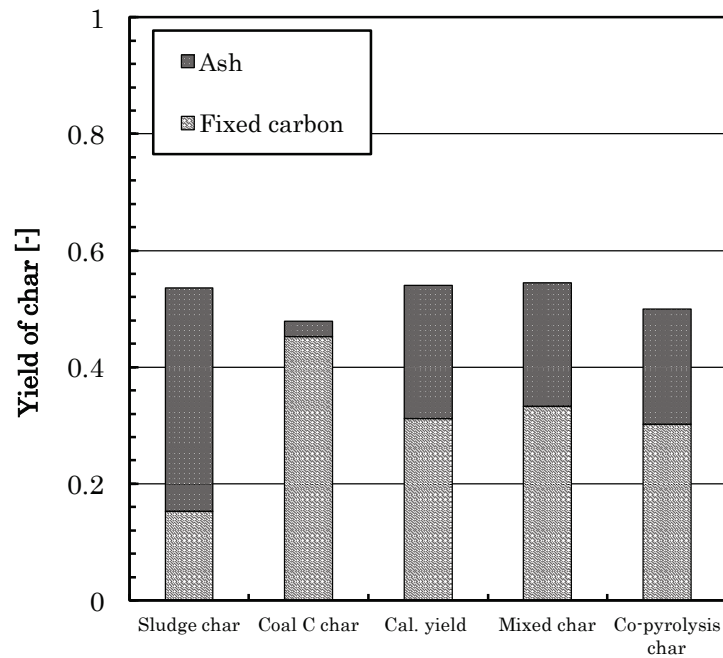


Fig. 3. 6 Yield of char manufactured in various pyrolysis conditions with coal C

どの炭種においても窒素流通雰囲気下で作成した混合チャーは計算値の収率より増加した。また、熱分解雰囲気下で作成した混合熱分解チャーは計算値の収率より減少する傾向となった。そのため、石炭種の違いに関わらず、有機物の熱分解時には原料から発生する熱分解ガスとチャーが反応することにより混合熱分解チャーの収率に影響を与え、一方で窒素流通下における混合熱分解では試料から発生する熱分解ガスは窒素ガスにより反応管外へと押し流され、チャーとの反応の影響が小さくなり、逆に石炭の熔融粘結の影響により揮発成分の分解が抑制されたことが考えられる。

3.3.2 混合熱分解におけるチャー中の元素成分への影響

図 3. 4, 3. 5 における乾燥汚泥と粘結炭(coal A)と、乾燥汚泥と燃料用石炭(coal B)との混合熱分解の検討のため、各チャー中の元素成分の比較を行った。表 3. 5 に乾燥汚泥と石炭(coal A)の熱分解実験で作成した汚泥チャー、石炭チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの元素分析結果を示す。元素分析値の標準偏差はそれぞれのチャーにおいて炭素は 0.30, 水素は 0.02, 窒素は 0.01, 硫黄は 0.18 となっており、サンプルによるバラツキは小さかった。また、汚泥チャーおよび石炭(coal A)チャーを混合した場合における元素成分の計算値も併せて示す。計算値は汚泥チャーと石炭チャーのそれぞれの元素分析値の相加平均である。熱分解条件に関わらず、どのチャーにおいても炭素割合は増大し、その一方で水素および酸素成分は数%台まで減少しているため、熱分解によりチャーの炭化度は高くなっている。汚泥チャーの炭素割合は低く、石炭チャーの炭素割合が高いため、汚泥チャーよりも混合チャーおよび混合熱分解チャーの炭素割合は増加しており、それらの値は同程度となっていた。乾燥汚泥には窒素および硫黄成分が多く含まれているため、熱分解後も汚泥チャーや混合チャー、混合熱分解チャーにはそれらの元素成分が多く含まれていた。特に汚泥チャー中の硫黄については窒素より高い割合となっており、その傾向は混合チャーおよび混合熱分解チャーにおいても同様の傾向を示していた。計算値と混合チャーおよび混合熱分解チャーの炭素割合を比較した場合、いずれの場合においても混合チャーおよび混合熱分解チャーの炭素割合は 2 % 程度増加していたため、汚泥と石炭を混合して熱分解することで窒素や硫黄、酸素が分解されチャーの炭化度が増加している。これは後述するチャーの形状と関係があり、チャーの凝集が炭素割合増加の原因の一つと考えられる。計算値と混合チャーおよび混合熱分解チャーの窒素および硫黄割合を比較した場合においては、計算値より両チャーの窒素および硫黄割合は低下しており、さらに混合チャーの窒素および硫黄割合より混合熱分解チャーの方が若干低下していた。著者らは 1193 K の熱分解にお

いて乾燥汚泥の窒素成分の約 9 割が分解され、一方で硫黄成分の 8 割程度が残留することを報告しており、硫黄成分については熱分解過程で灰成分中カルシウムと反応することで硫化カルシウムとなるものの、熱分解中に水蒸気を加えることで硫黄成分の分解が促進されることを明らかにしている¹⁶⁾。当該混合熱分解において石炭を混合することにより混合原料中の灰分割合が少なくなることから、カルシウムと反応する硫黄成分量も少なくなるため、混合チャーおよび混合熱分解チャー中に残留する硫黄成分割合が低下し、揮発したものと考えられる。一方、窒素成分の挙動についての詳細は明らかではないが、汚泥に石炭を加えて熱分解することにより、窒素分の分解が促進されていた。

Table 3. 5 Elements of chars (dry ash free) in co-pyrolysis with coal A

Element	Sludge char	Coal A char	Calculated value	Mixed char	Co-pyrolysis char
C [%]	84.79	95.19	92.47	94.45	94.78
H [%]	1.55	0.93	1.09	1.11	1.09
N [%]	3.51	1.43	1.98	1.58	1.53
S [%]	8.83	0.39	2.59	2.13	1.68
O [%]	1.33	2.06	1.87	0.73	0.92

表 3. 6 に乾燥汚泥と石炭(coal B)の熱分解実験で作成した汚泥チャー、石炭チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーの元素分析結果を示す。また、汚泥チャーおよび石炭チャーを混合した場合における元素成分の計算値も併せて示す。計算値は汚泥チャーと石炭(coal B)チャーのそれぞれの元素分析値の相加平均である。乾燥汚泥と燃料用石炭の混合熱分解においても、チャーの炭素割合は増大し、水素および酸素成分は数%にまで減少し、熱分解によりチャーの炭化度は高くなっている。汚泥チャーの炭素割合に比べて、石炭(coal B)チャーの炭素割合が高いため、汚泥チャーよりも混合チャーの炭素割合は増加していた。また、乾燥汚泥には窒素および硫黄成分が多く含まれていることから、熱分解後も汚泥チャー、もしくは混合チャーには窒素および硫黄成分が多く含まれていた。計算値と混合チャーの炭素割合を比較した場合、石炭(coal B)との混合熱分解においても混合チャーの炭素割合は 1 %程度増加していたため、汚泥と石炭を混合して熱分解することで窒素や硫黄、酸素が分解されチャーの炭化度が増加している。また、計算値と混合チャーの窒素および硫黄割合を比較した場合においても、計算値より両チャーの窒素および硫黄割合は低下していた。乾燥汚泥と石炭(coal B)との混合熱分解においても、混合チャー中の炭素割合の増加傾向

が見られた。また、石炭を混合することにより混合原料中の灰分割合が少なくなり、汚泥灰中のカルシウムと反応する硫黄成分量も少なくなることで、混合チャー中に残留する硫黄成分割合が低下したものと考えられた。

Table 3. 5 Elements of chars (dry ash free) in co-pyrolysis with coal B

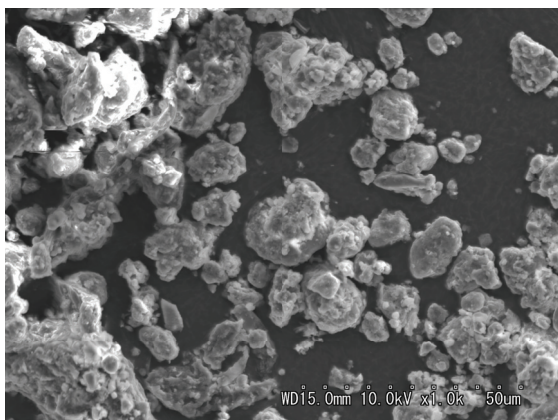
Element	Sludge char	Coal B char	Calculated value	Mixed char
C [%]	84.79	95.95	93.15	94.40
H [%]	1.55	0.84	1.02	0.73
N [%]	3.51	1.68	2.14	2.19
S [%]	8.83	1.08	3.03	2.18
O [%]	1.33	0.43	0.66	0.50

3. 3. 3 混合熱分解におけるチャーの表面細孔構造への影響

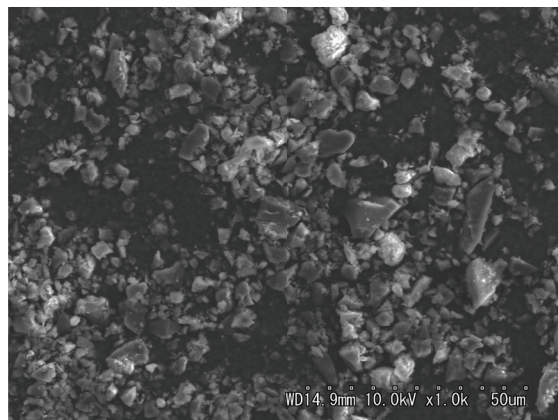
次に乾燥汚泥および粘結性を有した石炭(coal A)の熱分解実験と、乾燥汚泥と燃料用石炭(coal B)の混合熱分解実験で得られたチャーの表面性状について把握するため、SEM によるチャーの表面観察を行い、各チャーの細孔分布を測定した。図 3. 7 (a) – (f)に実験に用いた乾燥汚泥、粘結性を有した石炭(coal A)および汚泥チャー、石炭(coal A)チャー、混合チャー、混合熱分解チャーの SEM 画像をそれぞれ示す。それぞれの写真は同倍率で撮影を行っている。原料である乾燥汚泥の表面は粗く、大きな細孔は見られず、丸みを帯びた塊状になっている。また粒度にはバラツキが見られ、5 μm 以下の粒子から 30 μm 以上の粒子まで混在している。汚泥チャー粒子形状は乾燥汚泥と大きくは変わらないものの、表面形状は乾燥汚泥に比べてさらに粗くなっており、また原料の乾燥汚泥よりも比較的大きな粒子が多く観測された。一方、石炭(coal A)の表面には全く凹凸がなく滑らかであり、角張った粒子形状を有している。また粒度も 5 μm 程度であり比較的均一であった。熱分解後の石炭チャーの粒子形状、表面形状、粒度は原料とは全く異なっており、熱分解後には粒子ではなく大きな一つの塊となっていた。比較的小さな石炭チャー粒子の SEM 観察を行うと、粒子表面には 5 – 15 μm の小さなくぼみが複数見られ、滑らかな粒子平面は完全に失われていた。また、石炭粒子は熱分解時に溶融しているため、粒子表面には一部流動による痕跡も見られ粘結炭の熱分解時における特徴が現れていた。混合チャーおよび混合熱分解チャーの熱分解条件は異なるものの、その粒子形状や表面形状に大きな差は見られなかった。しかしながら、乾燥汚泥およ

び石炭原料の単独熱分解により得られた汚泥チャーや石炭チャーと混合熱分解により得られたチャーは明らかに様子が異なっており、熔融して一つの塊となっていた石炭チャーに対して、混合チャーおよび混合熱分解チャーは塊状とならず、粒子の状態を保っていた。ただし、汚泥チャーよりも混合チャーおよび混合熱分解チャーの粒子径は大きくなっているため、熱分解時にはチャー粒子は凝集したものと考えられる。また、混合チャーおよび熱分解チャーの中には異なる形状の粒子が混在しており、一つは細孔を有する比較的丸みを帯びた粒子で、他方は滑らかな表面を有する角張った粒子である。汚泥チャーおよび石炭チャーそれぞれの SEM 画像より、丸みを帯びた粒子は乾燥汚泥、角張った粒子は石炭であると推測できる。そのため、原料を混合して熱分解を行った場合には石炭の熔融によるチャー全体の固化が抑制される一方で、乾燥汚泥と性状が大きく異なる石炭を混合することによりチャー粒径が増大することが明らかになった。

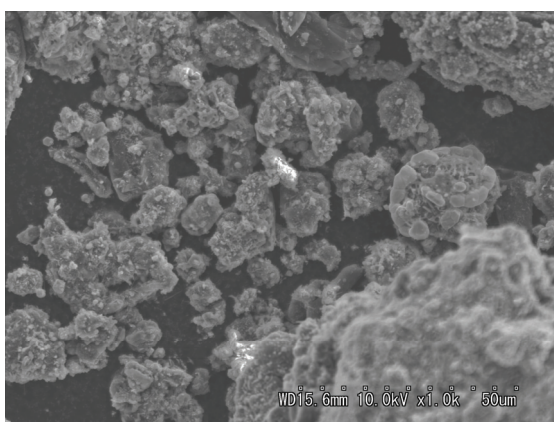
図 3. 8 に実験試料の乾燥汚泥、石炭および乾燥汚泥および石炭(coal A)の熱分解実験と乾燥汚泥と石炭(coal A)の混合熱分解実験で得られたチャーの細孔分布を示す。汚泥チャーの比表面積は $82.9 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、熱分解前の比表面積が $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ しかなかった乾燥汚泥から大幅に増大していた。乾燥汚泥の熱分解により有機物が分解し、汚泥チャー表面に細孔が発達したため、比表面積が増加したものと考えられる。また、細孔径 $20 - 100 \text{ nm}$ の範囲に比表面積の増加が見られ、本実験条件における乾燥汚泥の熱分解においてはメソポアが発達していることが明らかになった。石炭(coal A)の比表面積は $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、熱分解後の石炭チャーの比表面積は $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であることから、比表面積に大きな差は見られず、またその値も極めて小さいものであった。これは SEM 画像からも明らかのように今回実験に使用した石炭は粘結性を有していることから、原料粒子が熔融し表面の細孔が全く発達しなかったためである。一方、混合チャーおよび混合熱分解チャーは $20 - 100 \text{ nm}$ の細孔が多く分布しているものの、比表面積はそれぞれ $32.0, 43.8 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、熱分解雰囲気の違いにより比表面積に大きな差が見られた。石炭チャーはほとんど細孔を有していないことから、混合チャーおよび混合熱分解チャーの比表面積は汚泥チャーの有している細孔の発達によるものと考えられる。ただし、含まれる原料割合から単純に相加平均した汚泥チャーと石炭チャーの混合物の比表面積は $42.3 \text{ m}^2/\text{g}$ になることから、混合チャーの比表面積は計算値よりも大幅に小さくなっていた。混合チャーの収率は計算値の収率よりも大きく、また粒子径の増大や凝集のため比表面積は計算値に比べて小さくなったものと考えられる。一方混合熱分解チャーについても粒子の増大、および凝集は見られるものの、熱分解ガスによるチャー表面でのガス化反応により粒子に細孔が発達し、比表面積が増加したものと考えられる。



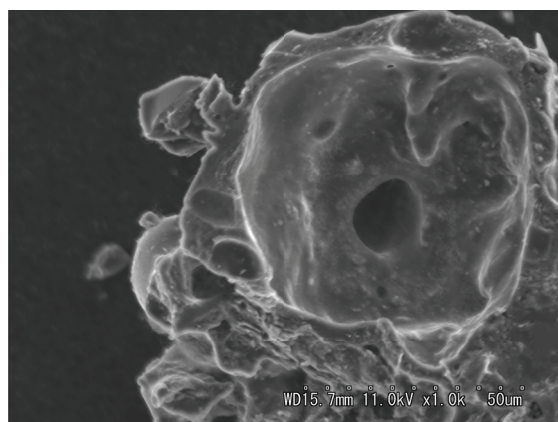
(a) Dried sludge



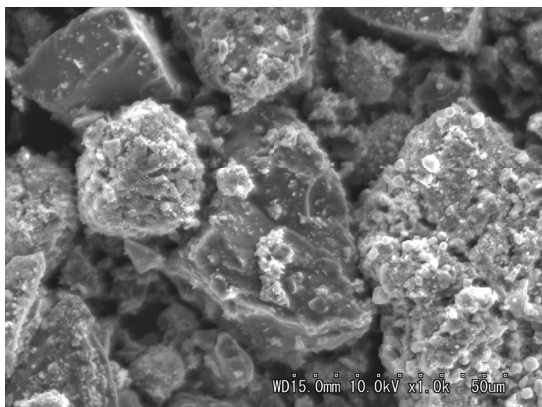
(b) Coal A



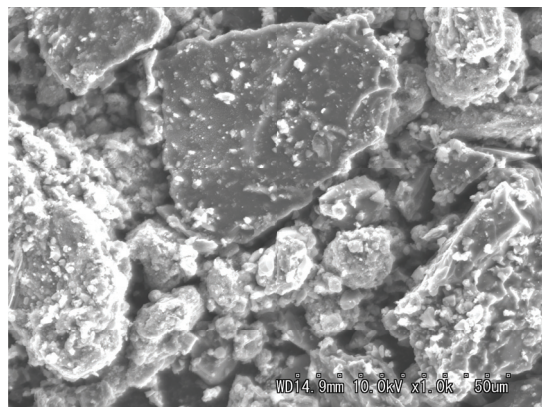
(c) Sludge char



(d) Coal A char



(e) Mixed char



(f) Co-pyrolysis char

Fig. 3. 7 SEM image of samples and chars in co-pyrolysis with coal A

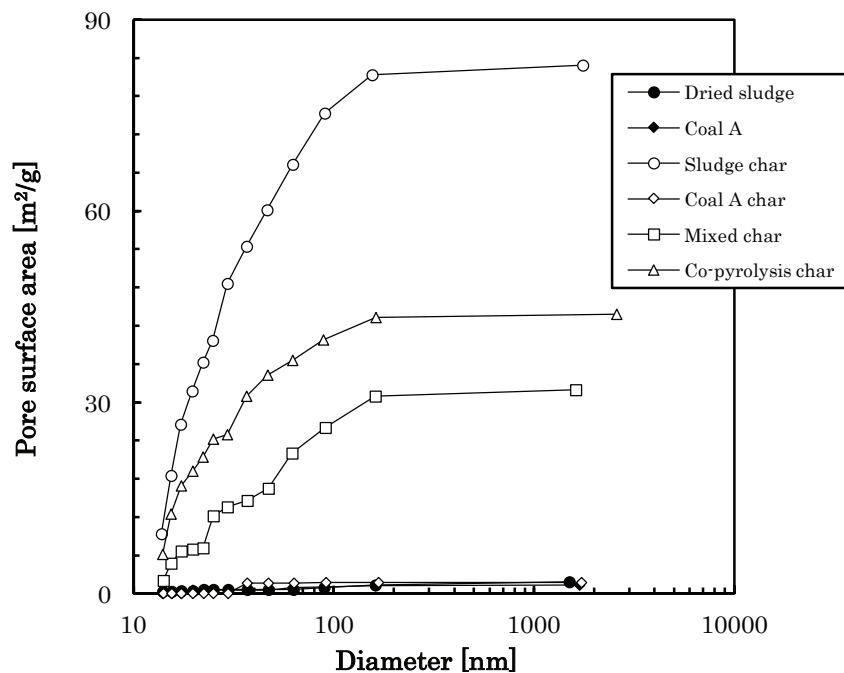
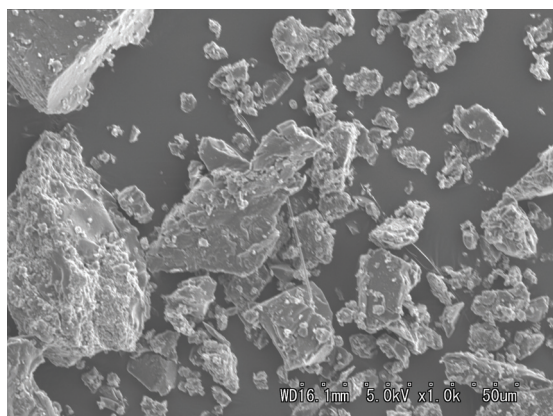


Fig. 3. 8 Pore surface area of samples and chars in co-pyrolysis with coal A

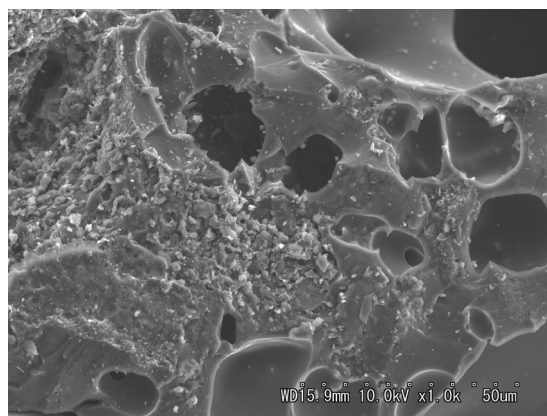
図 3. 9 (a) – (f)に燃料用石炭(coal B), 石炭(coal B)チャーおよび混合チャーの SEM 画像をそれぞれ示す. それぞれの写真は同倍率で撮影を行っている. 石炭(coal B)の表面は滑らかであるものの, 微細な凹凸が観測された. 熱分解後の石炭(coal B)チャーの粒子形状, 表面形状, 粒度は原料と同様に滑らかな表面が見られたものの, 大きな窪みも見られた. これは石炭の熱分解により揮発分の分解による影響であり, 粘結性を有した石炭(coal A)チャーのような溶融による流動した跡は見られなかった. 混合チャーの表面観察では, 滑らかな表面に Fig. 7(c)の汚泥チャーの形状に酷似した粒子が凝集している様子が見られた. 乾燥汚泥と燃料用石炭の混合熱分解実験においても両チャー同士の凝集および結合の影響が見られた. そのため, 異なる炭種においても原料を混合して熱分解を行った場合には石炭の溶融性などの特性によりチャー全体の凝集が現れることが明らかになった.

図 3. 10 に乾燥汚泥と石炭(coal B)の混合熱分解実験で得られた汚泥チャー, 石炭(coal B)チャー, 混合チャーの細孔分布を示す. 石炭(coal B)の比表面積は $1.69 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, 熱分解後の石炭チャーの比表面積は $2.22 \text{ m}^2/\text{g}$ であることから, 比表面積に大きな差は見られず, またその値も極めて小さいものであった. SEM 画像から熱分解により粒子中に空洞が見られるものの, 平らな面も多く存在するため, 石炭チャーの比表面積は増大しなかったものと考えられる. 一方, 混合チャーは $60 - 100 \text{ nm}$ の細孔が比較的多く分布しているものの, 比表

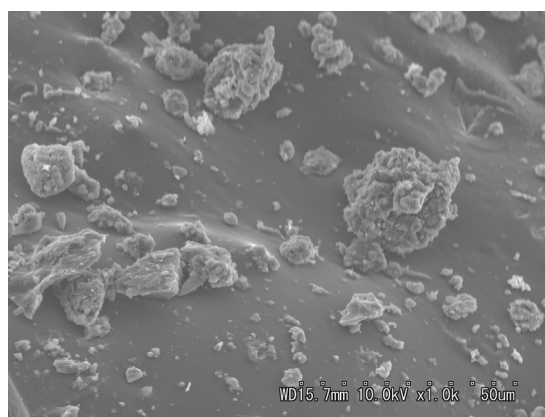
面積は僅か $12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ となっていた。また、含まれる原料割合から単純に相加平均した汚泥チャーと石炭チャーの混合物の比表面積は $42.56 \text{ m}^2/\text{g}$ になることから、混合チャーの比表面積は計算値よりも大幅に小さくなっていた。乾燥汚泥と石炭(coal B)の混合熱分解においても、チャー粒子径の増大や凝集のため、混合チャーの収率は計算値の収率よりも大きくなり、比表面積は小さくなったものと考えられる。



(a) Coal B



(b) Coal B char



(c) Mixed char

Fig. 3. 9 SEM image of chars in co-pyrolysis with coal B

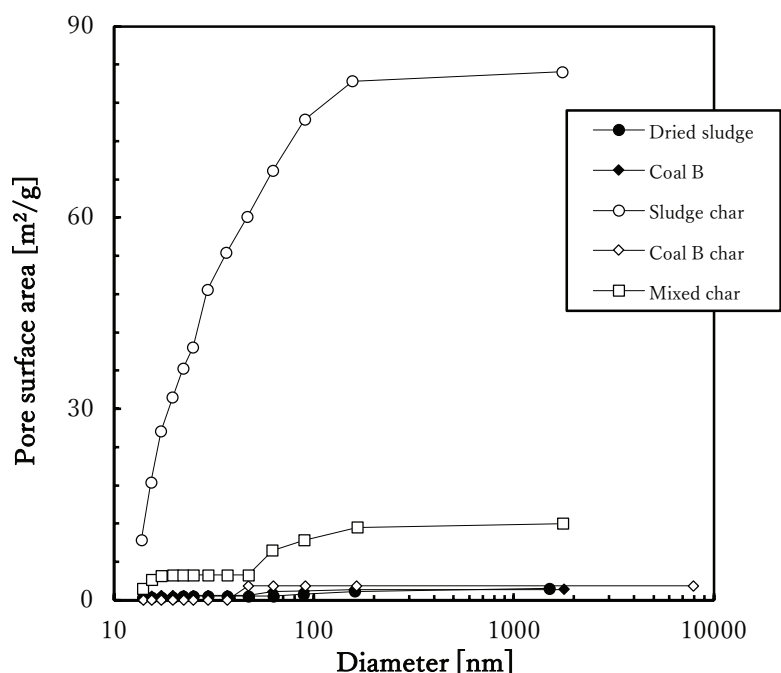


Fig. 3. 10 Pore surface area of chars in co-pyrolysis with coal B

3. 3. 4 混合熱分解におけるチャーの炭素構造への影響

図 3. 11 に乾燥汚泥と石炭(coal A)の熱分解実験で得られた汚泥チャー、石炭(coal A)チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーのラマンスペクトルを示す. 元素分析で示した様に熱分解後のチャーの炭化度は高いため、各チャーとも 1360 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} 付近に炭素構造を示すブロードなピークが見られた. 異なる試料の熱分解から得られたチャーであるため、炭素構造は大きく異なることが予想されたが、R 値 (I_D/I_G) は汚泥チャーが 0.98, 石炭チャーが 1.02, 混合チャーが 1.02 であり大きな違いは見られなかった. 熱処理により 1580 cm^{-1} 付近に鋭い G バンドのピークが現れるのは熱処理温度 2273 K 以上との報告¹⁷⁾があるため、本実験における 1173 K の熱分解で得られるチャーでは 1580 cm^{-1} 付近に鋭いピークは現れなかった. しかし、各チャーの G バンドピークには半値幅の大きさとピークの若干のずれが見られたため、汚泥チャー、石炭チャー、混合チャーの炭素構造には違いがあるものと考えられる.

図 3. 12 に乾燥汚泥と石炭(coal B)の熱分解実験で得られた汚泥チャー、石炭(coal B)チャー、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーのラマンスペクトルを示す. 石炭(coal B)チャー、乾燥汚泥と石炭(coal B)の混合熱分解から得られた混合チャーにおいても 1360 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} 付近に炭素構造を示すブロードなピークが見られた. 石炭(coal A)の粘結炭を用

いた熱分解実験結果と同様に、異なる炭種を混合熱分解して得られたチャーにおいてもラマンスペクトルに顕著な変化は測定されず、各チャー同士の炭素構造に大きな違いは見られなかった。

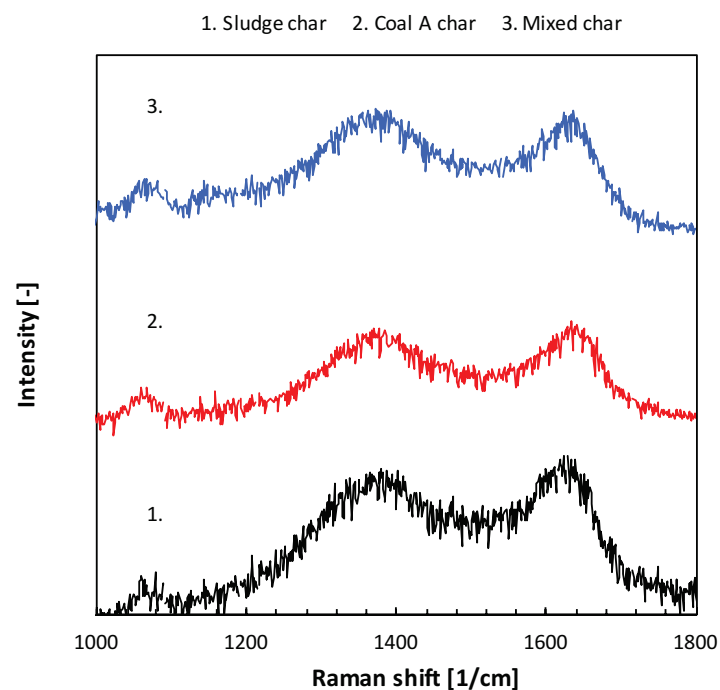


Fig. 3. 11 Raman spectrum of chars in co-pyrolysis with coal A

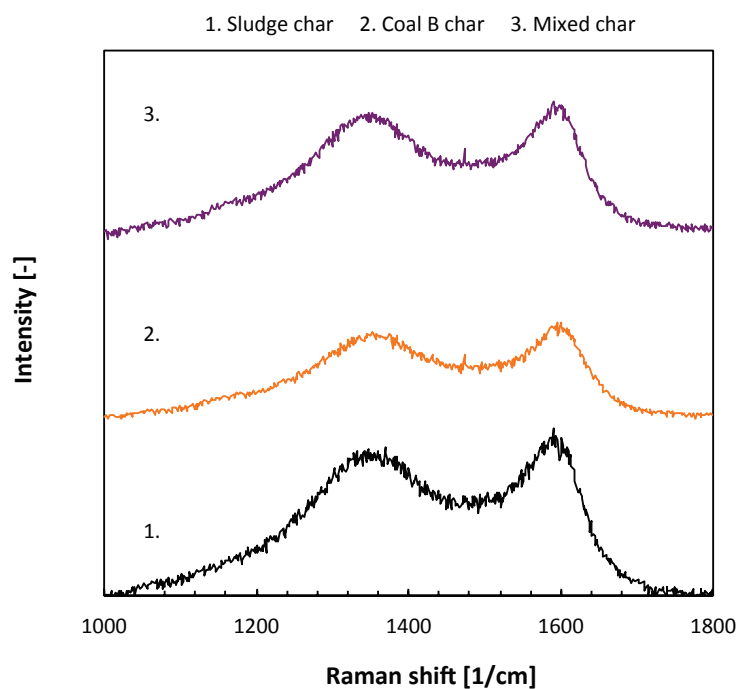


Fig. 3. 12 Raman spectrum of chars in co-pyrolysis with coal B

3. 3. 5 混合熱分解によるチャーの発熱量への影響

図 3. 13 に乾燥汚泥と石炭(coal A), 熱分解実験で得られた汚泥チャーと石炭(coal A)チャー, 両試料の混合熱分解から得られた混合チャーの低位発熱量を示す. また, 図には汚泥チャーと石炭(coal A)チャーの発熱量を重量比 1 : 1 で相加平均した計算値も示す. 乾燥汚泥および石炭(coal A)を 1173 K で 60 min 熱分解して得られた汚泥チャーと石炭(coal A)チャーの発熱量は熱分解前の原料の発熱量より低下し, 原料の発熱量に対して 9 割程度の熱量となっていた. これは熱分解による揮発成分の分解により発熱量が低下したものと考えられる. 混合チャーと計算値を比較した場合, 計算値に比べて混合チャーの発熱量は若干増加していた. 図 3. 4 や表 3. 5 における混合チャーおよび汚泥チャーと石炭チャーを相加平均した場合の収率値や元素成分値の比較から, 混合チャーの収率および炭素成分が増加したことに同様に, 混合熱分解により得られたチャーの発熱量も増加したと考えられる. そのため, 乾燥汚泥と石炭の単味試料を熱分解して得られる単味のチャーを加算した発熱量に比べて, 両試料を混合熱分解して得られるチャーの発熱量は, 混合熱分解の影響により増加することが明らかになった.

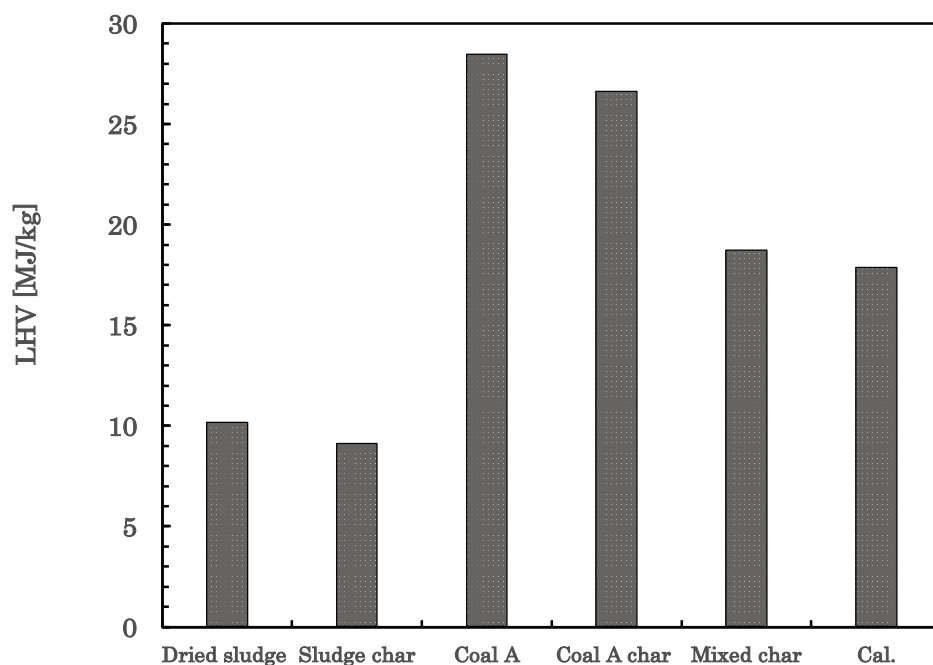


Fig. 3. 13 Heating value of samples and chars in co-pyrolysis with coal A

図 3. 14 に乾燥汚泥と石炭(coal B), 熱分解実験で得られた汚泥チャーと石炭(coal B)チャー, 両試料の混合熱分解から得られた混合チャーの低位発熱量を示す. また, 図には汚泥チャーと石炭チャーの発熱量を重量比 1 : 1 で相加平均した計算値も示す. 熱分解温度 1173 K で 60 min 熱分解して得られた石炭(coal B)チャーの発熱量は熱分解前の石炭(coal B)の発熱量より低下していたものの, 原料の発熱量に対して 9 割以上の熱量を残していた. 混合チャーと計算値を比較した場合, 計算値に比べて混合チャーの発熱量は増加していた. 図 3. 13 における乾燥汚泥と石炭(coal A)の混合熱分解実験結果と同様に混合チャーの発熱量は計算値より高い値を示したため, 異なる炭種においても混合熱分解から得られるチャーの発熱量は単味チャー同士の発熱量の加算より増加することが明らかになった.

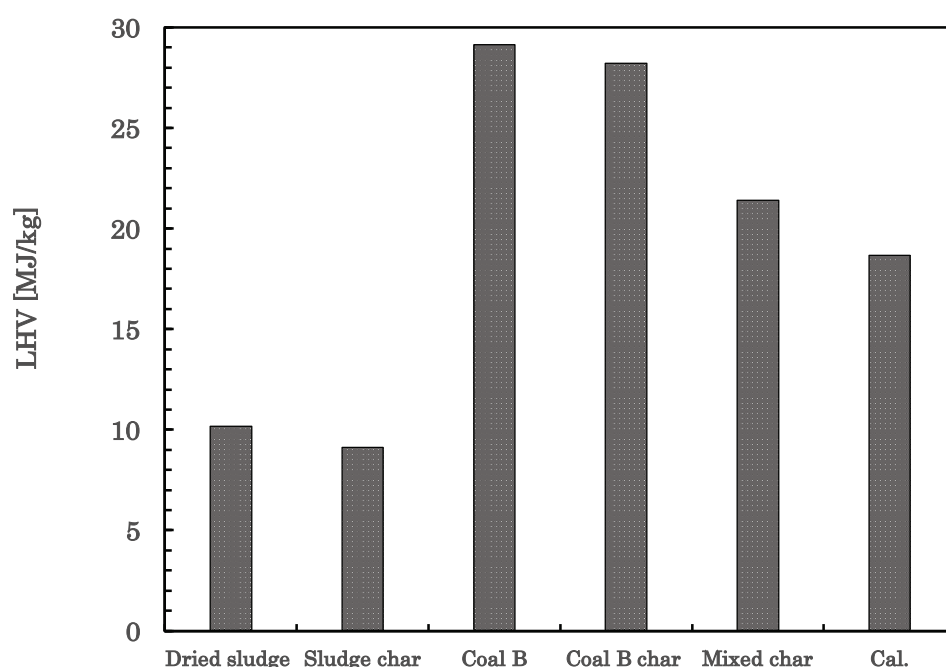


Fig. 3. 13 Heating value of samples and chars in co-pyrolysis with coal B

3.4 結言

乾燥汚泥と異なる性状の石炭を原料として混合熱分解実験を行い、混合チャーの収率、元素成分、細孔表面構造、炭素構造、発熱量を評価し、単独試料の熱分解実験で得られた単味のチャー性状と比較することで、以下の知見を得た。

1. 両原料を混合して熱分解することにより、単味のチャー収率の加算に比べて、混合チャーの収率は増加した。これは石炭の粘結性により、チャー同士の凝集および乾燥汚泥中の揮発成分の分解が抑制されたことが原因と考えられた。一方で混合熱分解時において試料より発生する熱分解ガスは、混合熱分解チャー収率を低下させる傾向が見られた。
2. 混合熱分解により生成されたチャー中の炭素成分割合は、単味チャー同士の相加平均値に比べて若干増加し、硫黄成分割合は減少していた。これはチャー同士の凝集や試料中の灰成分による影響により元素成分割合が変化したことが考えられ、混合熱分解により得られるチャー中の元素成分割合が増加することが明らかになった。
3. 各チャーの表面観察から混合チャーおよび混合熱分解チャー粒子において、汚泥チャーと石炭チャーの凝集もしくは溶融結合していることが確認された。また、石炭の混合は汚泥チャーの比表面積を大きく低下させるものの、混合熱分解時に発生する熱分解ガスはチャーの細孔表面積に影響を与えることが考えられ、混合熱分解時の雰囲気ガスの違いによりチャーの細孔比表面積に違いが現れることが判明した。
4. 単独試料の熱分解と混合試料の熱分解で得られる各チャーの炭素構造に大きな違いは見られなかった。そのため、混合熱分解によるチャー同士の化学的な特性への影響は小さいものと考えられた。
5. 単独試料を熱分解して得られる単味のチャーの発熱量の相加平均値に比べて、混合チャーの発熱量は増加した。そのため、混合熱分解により混合チャーは、汚泥もしくは石炭の単味チャーより高い熱量を有していることが明らかになった。
6. 1 – 5 の結果考察において、異なる石炭種を乾燥汚泥と混合熱分解した場合でも同様の結果が得られた。

引用文献

- 1) 雨宮隆, 燃焼処理のダイオキシン問題と熱分解ガス化システム, 電学誌, 118 巻 2 号 (1998), pp. 96-99
- 2) 行本正雄, 山口安幸, ごみ固形燃料(RDF)の炭化システムと炭化物利用, 日本エネルギー学会誌, Vol. 84(2005), pp. 929-934.
- 3) 孫永一, 矢尾板大介, 波岡知昭, 吉川邦夫, 一般廃棄物及びバイオマスを用いた小型ガス化発電に関する研究, 日本機械学会論文集(B編), 72 巻 722 号(2006), pp. 37-44.
- 4) Leila Emami-Taba, Muhammad Irfan, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohammed Harun Chakrabarti, Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review, Biomass & Bioenergy, Vol. 57(2013), pp. 249-263.
- 5) 遠藤銀郎, 野池達也, 松本順一郎, 嫌気性消化の酸生成相におけるセルロースとグルコースの分解特性, 土木学会論文報告集, 第 325 号(1982), pp. 61-68.
- 6) 環境省, http://www.env.go.jp/recycle/sangyo_h24a.pdf (Last access: 2016. 03. 11)
- 7) 奥村幸彦, 花岡寿明, 坂西欣也, 触媒直接担持法によるバイオマスチャーの低温迅速ガス化, 日本機械学会論文集(B編), 79 巻, 808 号(2013), pp. 262-273.
- 8) 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(2004), pp. 105-113.
- 9) 後藤和也, 猪股昭彦, 青木秀之, 三浦隆利, 石炭の高分子構造を考慮した熱分解反応のモデル化, 日本エネルギー学会誌, Vol. 76, No. 2(1997), pp. 125-1339.
- 10) Nobusuke Kobayashi, Hirotani Iwatsu, Seinan So, Naoto Watanabe, Toichiro Sasaki, Yasuhiro Tanabe, Yoshinori Itaya, Guilin Piao, High Temperature Gasification Behavior of Sludge in the Entrained Down Flow Gasifier, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol. 92(2013), pp. 936-944.
- 11) 宝田恭之, 井田直幸, 日置明夫, 神原信志, 山本美奈子, 加藤邦夫, 石炭チャーの水蒸気ガス化および CO₂ ガス化における反応速度の推算, 燃料協会誌, Vol. 67, No. 12(1988), pp. 1061-1069.
- 12) Lech Nowicki, Maciej Markowski, Gasification of pyrolysis chars from sewage sludge, Fuel, Vol. 143(2015), pp. 476-483.
- 13) Shuaidan Li, Xueli Chen, Aibin Liu, Li Wang, Guangsu Yu, Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal, Bioresource Technology, Vol. 179(2015), pp. 414-420.

- 14) Yalkunjan Tursun, Shaoping Xu, Chao Wang, Yahui Xiao, Guangyong Wang, Steam co-gasification of biomass and coal in decoupled reactors, Fuel Processing Technology, Vol. 141(2016), pp. 61-67.
- 15) 小林信介, 浜辺久, 李延亮, 板谷義紀, 上野薫, 二宮善彦, 下水汚泥の堆肥化乾燥における汚泥炭化物混合の影響, 化学工学論文集, Vol. 40(2014), pp. 1-6.
- 16) 須網暁, 小林信介, 浜辺久, 澤井正和, 板谷義紀, 堆肥化乾燥汚泥炭化時の窒素および硫黄成分の挙動, 日本機械学会論文集, Vol.81, No.829 (2015), p. 14-00439,
- 17) 中川浩行, 蘆田隆一, 熊田健司, 三浦孝一, 松平寛司, 宮川一也, ラマン分光と水素生成速度解析を利用した石炭の炭素化挙動の検討, 鉄と鋼, Vol. 92, No. 3(2006), pp. 145-151.

第4章 低品位炭素資源と石炭との混合ガス化時における ガス化反応挙動の特性

4.1 緒言

4.1.1 研究背景

低品位炭素資源の効率的なエネルギー利用方法としてガス化プロセス¹⁾が提案されており、これまでに石炭や木質系バイオマス为原料としたガス化発電に関する研究が進んでいる。近年、石炭のガス化発電では二酸化炭素排出量低減の問題や、バイオマスガス化発電では原料の供給量不足や熱量不足、スラグ発生量の増加等の問題から、バイオマスと石炭を共利用した混合ガス化方式²⁾が研究されている。下水汚泥も低品位バイオマス資源であり、適切な処理や条件下においては汚泥も混合燃料として利用が可能であると考えられ、現在では汚泥を原料として石炭との混合ガス化を行った研究はあまり行われておらず、その研究報告もまだ少ない。

ガス化プロセスにおいて投入される原料のガス化速度を把握することはガス化炉の装置設計において重要となる。これまでに石炭や木質バイオマスから成るチャーのガス化挙動やガス化速度は明らかにされ、速度論的な検討から様々なガス化速度モデルの提案や速度解析が行われている。また、これまでに石炭のガス化に関しては各種ガス化剤の影響³⁾⁴⁾⁵⁾や炭種の影響⁶⁾によるガス化速度の推算、チャーの作成時の昇温速度による影響⁷⁾や、流動層内における石炭チャーのガス化速度⁸⁾になど様々な角度から詳細に研究が行われている。バイオマスチャーについてもバイオマス中成分の違いを考慮したガス化挙動⁹⁾や様々な条件下におけるガス化特性¹⁰⁾が明らかにされている。

一般的にガス化炉内では初めに試料の熱分解によりチャーが生成し、続いてチャーのガス化反応が開始され、ガス化速度はチャーのガス化反応が律速となることが知られている。そのため、石炭やバイオマス単独原料のガス化プロセスでは、各原料の熱分解から生成された単味チャーのガス化反応が律速となる。しかしながら、図1に示すように混合ガス化プロセスでは、単味試料の熱分解およびガス化反応、両チャー同士のガス化反応、両試料の熱分解により生成された混合チャーのガス化反応などの機構が考えられ、どの反応機構が支配的となるのか議論される。第3章にて両試料の混合熱分解時では生成される混合チャーの性状が、単独原料から成る単味チャーと異なることが明らかとなり、混合チャーと単味チャーのガス化反応性も異なることが考えられる。また、異なる単味チャーのガス化速度の違いや両チャー中に含まれている灰成分は、混合ガス化過程において全体の炭素転換速度に影響を与えることが考え

られる。特に汚泥を混合原料とした場合、汚泥灰には様々な成分が含まれていることから、汚泥灰による触媒効果が発揮される可能性も考えられる。これまでに木質バイオマスと石炭の混合ガス化に関する研究は行われているものの、汚泥を混合燃料とし、石炭との混合ガス化プロセスにおけるガス化反応速度や反応挙動に関する報告はまだ少ない。また、異なる両原料の熱分解により生成されたチャーの反応挙動に関する検討や、異なる単味のチャーをガス化させた場合の全体のガス化速度への影響を検討した報告もまだ少ない。そのため、混合ガス化時では異なる原料から成るチャーのガス化反応性や、両試料の混合によるガス化速度への影響を把握する必要がある。

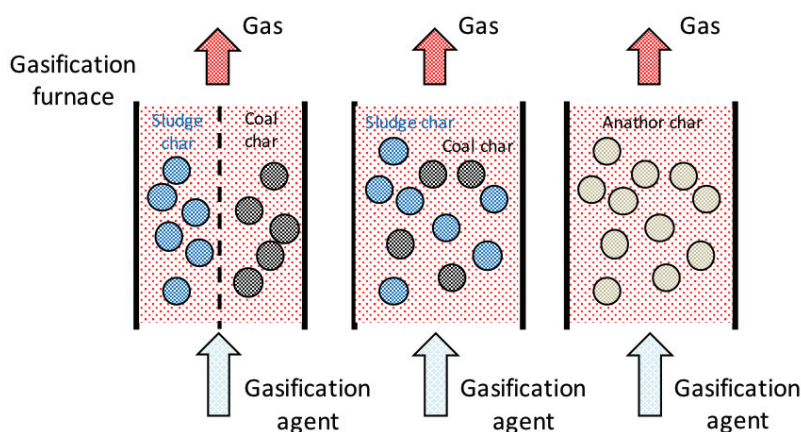


Fig. 1 mechanism of co-gasification with sludge and coal

4. 1. 2 研究目的および内容

本章では、乾燥汚泥と石炭の単味試料の熱分解から得られた汚泥チャーおよび石炭チャーと、両試料の混合熱分解から得られた混合チャーのガス化反応挙動を比較し、混合ガス化過程における混合チャーの反応挙動を検討する。また、汚泥チャーおよび石炭チャーの反応速度と、両チャーを混合したガス化速度の違いを比較することで異なるチャーの混合が全体のガス化速度へ与える影響を検討する。

ガス化実験では熱天秤を用いて昇温法により水蒸気とのガス化反応によるチャーの重量変化を測定した。それぞれのチャーの反応率を算出し、各チャーのガス化反応挙動を比較した。また、ガス化速度モデルにより反応パラメータ(活性化エネルギー、頻度因子)を求め、単味チャーの活性性によるガス化速度の加算と、両チャーを混合してガス化した場合の混合ガス化速度を比較した。

4.2 各チャーのガス化実験および混合ガス化実験

4.2.1 チャー作成前の実験試料について

チャー試料は、第3章の熱分解実験より得られた各チャーをガス化実験に用いたため、チャーの原料は乾燥汚泥と石炭(Coal A)である。乾燥汚泥と石炭の工業分析値と元素分析値を表4.1, 4.2に示す。表4.3にはガス化実験に用いるチャーの種類とその作成条件を示す。各チャーの作成方法は石英製の反応管に試料を入れた石英セルを設置し、窒素雰囲気下にて電気炉により熱分解温度 1173 K, 熱分解時間 60 min で加熱を行い、チャー試料を作成した。汚泥チャーと石炭チャーは乾燥汚泥と石炭の単独試料を熱分解することで得た。混合チャーと混合熱分解チャーは石英セル内にて乾燥汚泥と石炭をよく混ぜ合わせて両試料を混合熱分解することで得た。その時の混合比は汚泥チャーと石炭チャーが 1 : 1 の比となるように熱分解前の試料の重量比を調整した。窒素雰囲気下で乾燥汚泥と石炭の単独熱分解で得られたチャーをそれぞれ汚泥チャーと石炭チャー、窒素雰囲気下で混合原料を熱分解することで得られたチャーを混合チャー、混合試料より発生する熱分解ガス雰囲気下で混合原料を熱分解することで得られたチャーを混合熱分解チャーと呼ぶ。さらに比較のため、汚泥チャーと石炭チャーを1 : 1で配合した配合チャーもガス化実験試料として用いた。

Table 4. 1 Proximate analysis of experimental sample (Dry base)

Component [%]	Bio-dried sludge	Coal
Moisture (w. b.)	18.82	1.42
Volatile matter	45.29	31.02
Fixed carbon	14.23	51.97
Ash	40.48	17.01

Table 4. 2 Ultimate analysis of experimental sample (Dry ash free)

Component [%]	Bio-dried sludge	Coal
C	45.04	81.37
H	6.39	5.16
N	6.89	1.39
S	2.86	0.41
O	38.82	11.68

Table 4. 3 Manufacturing conditions of chars

Number	Name	Atmosphere during pyrolysis	Mixing ratio of feedstock (Sludge : Coal)
1	Sludge char	Nitrogen	1 : 0
2	Coal char	Nitrogen	0 : 1
3	Mixed char	Nitrogen	1.28 : 1
4	Co-pyrolysis char	Pyrolysis	1.28 : 1
5	Blending char	Blending sludge char and coal char (1 : 1)	

4. 2. 2 チャーのガス化実験装置および実験方法

ガス化実験には熱重量測定装置 (Vap-TG-DTA2020SA - NDR22, BRUKER) を用いた。図 4. 2 に装置の概略図を示す。チャーのガス化反応に用いるガス化剤は水蒸気とした。水蒸気とのガス化反応によるチャーの重量変化 (TG) を測定した。キャリアガスは窒素を用いた。測定には 10 mg のチャーサンプルを使用した。測定時は天秤室に試料を入れたセルを置き、60 min 程度炉内を 373 K(100 °C) 一定にしてから、1173 K(900 °C) まで昇温した。その時の昇温速度は 2 – 4 K/min とした。1173 K(900 °C) に到達後はチャーの重量減少が終了するまで保持した。水蒸気は炉内温度 473 K(200 °C) から天秤室に混入した。その時の水蒸気濃度は約 45 % とした。

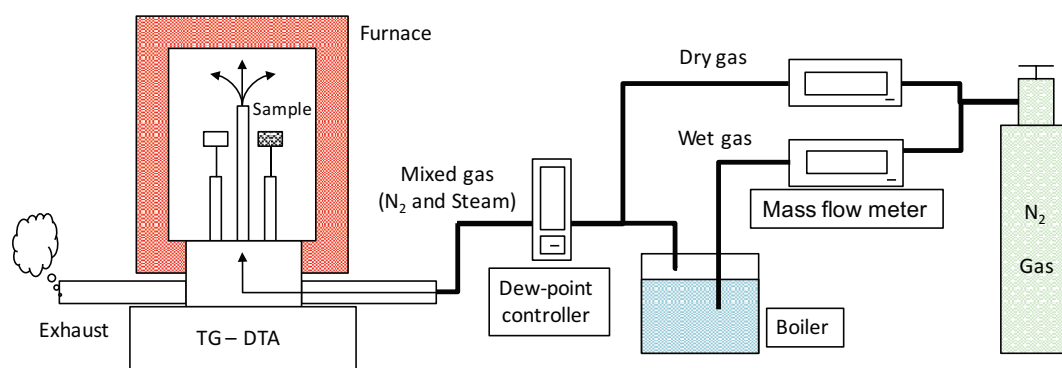


Fig. 4. 2 Thermo-balance for gasification experiment

4. 2. 3 ガス化実験のチャー試料について

ガス化試料には単独熱分解にて作成した汚泥チャーおよび石炭チャーと混合熱分解で作成した混合チャーおよび混合熱分解チャー，さらに比較のため，汚泥チャーと石炭チャーを 1 : 1 で配合した配合チャーも実験試料として用いた．実験時にはチャーを粉砕し，目開き 53 μm の篩にて分級し，粒径 53 μm 以下の粒子状のチャーを用いた．それぞれのチャーの元素成分を表 4. 4 に示す．

Table 4. 4 Ultimate analysis of chars used by gasification experiment

Component [%]	Sludge char	Coal char	Co-char	Co-pyrolysis char
C	22.97	72.98	50.23	49.57
H	0.42	0.71	0.59	0.58
N	0.95	1.10	0.84	0.79
S	2.31	0.30	1.07	0.91
O	1.15	1.58	1.31	1.21
Ash	72.20	23.33	45.96	46.95

4. 2. 4 ガス化速度の解析方法

ガス化反応速度モデル

一般的にチャーのガス化反応はガス化剤との化学反応により，チャー中の炭素分は単調に減少する気固反応である．反応ガスの拡散速度が速く，反応速度がそれに比べて小さい場合，全体の炭素転換速度はガス化反応が律速とされる．最も簡易的なガス化速度は式(4. 1)で表され，反応メカニズムや物理的または化学的な特性により $f(X)$ が異なる．式(4. 1)の X は反応率， K は経験に基づいたアレニウス式に従うとされた反応速度定数である．式(4. 2)に反応率 X ，式(4. 3)に反応速度定数 K の定義を示す．

$$\frac{dX}{dt} = K(T)f(X) \quad \text{式(4. 1)}$$

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{式(4. 2)}$$

ここで， m_0 [mg]は反応開始重量， m_t [mg]は反応時間 t [s] における重量， m_f [mg]は反応終了時の試料の重量である．

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{式(4. 3)}$$

ここで E は活性化エネルギー [kJ/mol], A は頻度因子 [1/s], R はガス定数 8.314×10^{-3} [kJ K /mol] である. 一般的なガス化反応モデルによるガス化速度の解析には体積変換モデル, 未反応核モデル, ランダムポアモデルの三つのモデルがある. それぞれのモデルを式(4. 4), 式(4. 5), 式(4. 6)に示す. 本解析では界面における表面反応を律速とした未反応核モデル¹¹⁾, 粒子内の細孔表面から固相中へ表面反応によって反応が進むランダムポアモデルを用いてガス化速度の解析を行った.

体積モデル (Volumetric model)

$$\frac{dX}{dt} = K (1 - X)^n \quad \text{式(4. 4)}$$

未反応核モデル (Shrinking core model)

$$\frac{dX}{dt} = K (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad \text{式(4. 5)}$$

ランダムポアモデル (Random pore model)

$$\frac{dX}{dt} = K (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln (1 - X)} \quad \text{式(4. 6)}$$

ここで t は時間 [s], X は反応率 [-], K は反応速度定数, ψ は細孔係数である.

アレニウスプロット

アレニウスプロットにより反応パラメータを求める場合, アレニウス式の両辺を底がネイピア数とした対数 Ln を取ることで式(4. 3)を式(4. 7)へ変形し, $\text{Ln} [K]$ と $1/T$ をグラフ上にプロットすること(アレニウスプロットと呼ばれる)で, 直線関係を描きその傾きと切片から活性化エネルギーと頻度因子が求まる. 昇温法の場合, 異なる昇温速度 a [K/s] にて同じ反応率でアレニウスプロットを取り, 直線関係から活性化エネルギーおよび頻度因子を決定する.

$$\text{Ln} [K] = \text{Ln} [A] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad \text{式(4. 7)}$$

細孔係数の算出方法

一般的にランダムポアモデルにおける細孔係数 ψ は, 式(4. 10)により決定されている. ここで S は細孔比表面積, L は単位質量当たりの細孔径, ρ は固体粒子のかさ密度である.

$$\psi = \frac{4\pi L}{\rho S^2} \quad \text{式(4. 10)}$$

本実験における細孔係数 ψ は解析的に求めたため, 以下の算出方法で細孔係数を決定した. 式(4. 6)より両辺をランダムポアモデル式内の $(1-X)$ で割り, 両辺の対数をとることで式(4. 11)に変換し, アレニウスプロットを取る. 図 4. 3 のような関係が得られた場合, 対数を取ったアレニウス式が重なるように式(4. 12)の算出方法により細孔係数 ψ を決定した.

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} / (1-X) \right) = \ln \left(A \sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \right) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad \text{式(4. 11)}$$

$$\frac{\frac{dX_{n+1}}{dt} / (1-X_{n+1})}{\frac{dX_n}{dt} / (1-X_n)} = \frac{\sqrt{1-\psi \ln(1-X_{n+1})}}{\sqrt{1-\psi \ln(1-X_n)}} \quad \text{式(4. 12)}$$

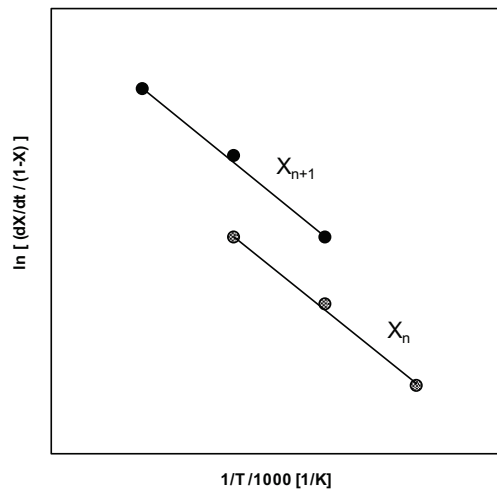


Fig. 4. 3 Calculation method of pore surface parameter

ガス化反応速度モデルの積分

反応パラメータを求め実験値を再現するため、反応率と時間の関係を算出した。昇温法において各モデル式を変数分離してそれぞれを積分すると式(4. 8)となる。昇温法においてアレニウス式内の温度は時間の関数 $T = T_0 + at$ と表され、式(4. 9)のように反応速度定数内に変数が入り右辺は解析的には解けないため、数値積分をして近似的に解いた。ここで T_0 は初期温度 [K]、 a は昇温速度 [K/s]である。

$$\int_0^X \frac{1}{f(X)} dX = \int_0^t K(T) dt \quad \text{式(4. 8)}$$

$$\int_0^X \frac{1}{f(X)} dX = \int_0^t A \exp \left(\frac{-E}{R(at + T_0)} \right) dt \quad \text{式(4. 9)}$$

4.3 各チャーのガス化反応実験結果および考察

4.3.1 性状の異なるチャーのガス化反応挙動の比較

混合ガス化過程における単独熱分解から得られたチャー，単独熱分解から得られたチャー同士を混合した配合チャー，混合熱分解実験で得られたチャーの反応性を明らかにするため，水蒸気とのガス化反応による重量変化を測定し，チャーの反応率からそれぞれのチャーのガス化挙動を比較した．非等温法によりチャーの重量変化を測定したため，横軸に温度 [K]，縦軸に未反応率 $1 - X [-]$ を描くことでチャーの反応挙動を整理した．

図 4. 4 に昇温速度 2 K/min における汚泥チャー，石炭チャー，配合チャー，また汚泥チャーおよび石炭チャーの重量変化より算出した計算値も併せて示す．計算値はガス化反応時の同温度における汚泥チャーと石炭チャーの反応率を相加平均した値である．汚泥チャーは 700 K 程度からガス化反応による重量減少が始まり，未反応率は 1173 K までに 0 となった．反応開始直後から汚泥チャーの重量減少は大きく，他のチャーに比べて減少する速度が速い．本実験で作成したチャーの中では汚泥チャーが 800 – 1000 K の低温において一番重量減少が大きく，また反応終了までの時間は短いことから，水蒸気とのガス化反応性は最も高いものとなった．一方，石炭チャーは 800 K 付近からガス化反応による重量減少が開始し，1173 K までの昇温期間では終了せず 900 K 一定後も反応が進んでいた．反応開始後，1000 K 程度までは石炭チャーの反応率は小さいものの，1100 K より高い温度においては急激に減少している．汚泥チャーと石炭チャーには反応開始温度に 100 K 程度の差が見られ，また温度による水蒸気とのガス化反応性に違いが見られており，この結果は従来の報告¹²⁾とほぼ一致している．汚泥チャーと石炭チャー同士を混合した配合チャーの反応挙動では，反応開始温度は汚泥チャーとほぼ同じ温度となり，1100 K 以上の反応温度で急激な重量減少が見られるところが石炭チャーの反応挙動と類似している．これは初めに汚泥チャーのガス化反応が開始し，温度の上昇に伴い 1100 K 程度から石炭チャーの反応が支配的となったためだと考えられる．しかし，配合チャーと計算値の反応率変化を比較すると，温度に対する反応率変化はあまり一致しておらず，それぞれのチャー同士の単純な足し合わせではチャーを配合したガス化挙動は現せていない．特に 900 – 1100 K におけるそれぞれの未反応率曲線には大きな違いが出ており，1100 K 以上における配合チャーのガス化速度は石炭チャーと同様に速くなっていることから石炭チャーの混合により汚泥チャーの低温域におけるガス化反応が抑制されているものと考えられる．

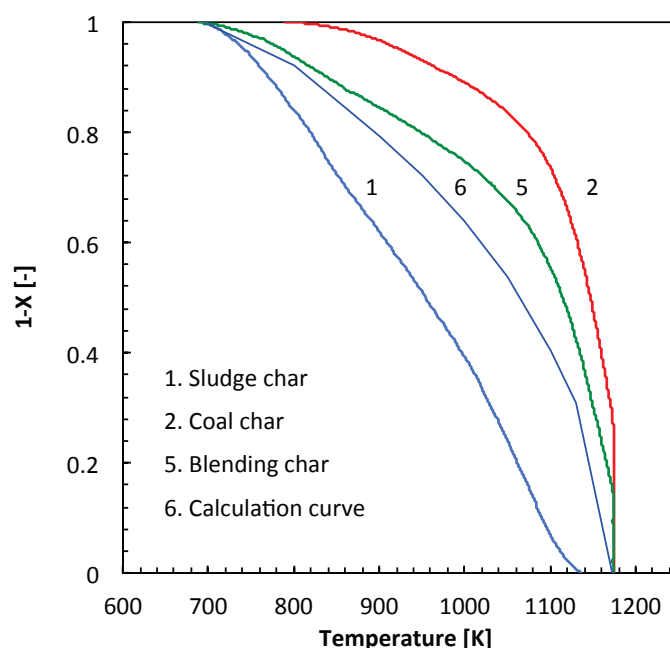


Fig. 4. 4 Reaction behavior of chars reacted with steam

図 4. 5 には昇温速度 2 K/min における混合チャー、混合熱分解チャー、配合チャーの反応温度に対する未反応率の関係を示す。混合チャーと混合熱分解チャーの反応開始温度を比較するとそれぞれ 756 K, 768 K となり、どちらも汚泥チャーの反応開始温度より 50 – 60 K 高くなっていた。反応開始直後における混合チャーおよび混合熱分解チャーの反応挙動にはほとんど違いがなく、また未反応率が 0.5 以下についても大きな違いは見られなかった。しかし、900 – 1100 K の温度範囲において反応挙動に違いが見られ、混合熱分解チャーの方が低温で反応が進んでいた。これは汚泥チャーの水蒸気ガス化が大きく影響している温度範囲であり、混合熱分解チャーの方が混合チャーより細孔が発達していたため、ガス化反応が促進したものと考えられる。また、配合チャーと原料混合後に熱分解を行った混合チャーや混合熱分解チャーの水蒸気ガス化挙動も異なっていた。特に未反応率が 0.6 程度までの挙動は大きく異なり、乾燥汚泥と石炭を混合して熱分解することにより 1000 K 以下において汚泥チャーの反応性は低下している。これは第 3 章の SEM 画像と細孔構造の結果から混合熱分解により粒子の凝集と細孔の発達が抑制されたことが原因の一つであると考えられる。

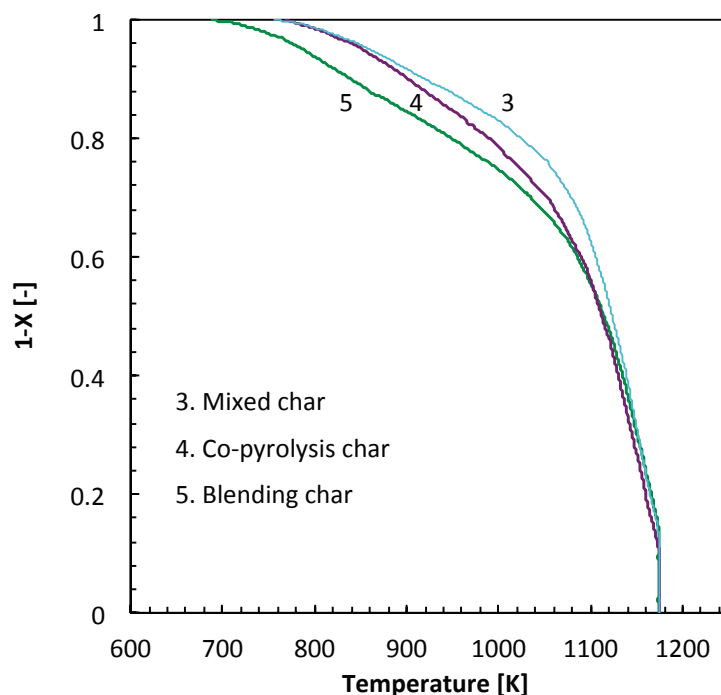


Fig. 4. 5 Reaction behavior of chars reacted with steam

4. 3. 2 ガス化速度モデルを用いた各チャーのガス化速度パラメータの解析

汚泥と石炭の混合ガス化におけるガス化速度を検討するため、まず単味の汚泥チャーおよび石炭チャーのガス化速度パラメータを求めた。また、混合ガス化時において両試料の熱分解から生成されるチャーがガス化することが考えられるため、混合チャーのガス化速度パラメータも求めた。一般的な各ガス化速度モデルから速度パラメータの活性化エネルギーおよび頻度因子を解析し、それらのパラメータを用いて各モデルにおけるチャーのガス化速度を算出し、各ガス化速度モデルの妥当性を検討した。各チャーの活性化エネルギーと頻度因子は昇温速度 2 – 4 K/min における重量変化を測定し、同反応率の速度 dX/dt [s⁻¹]と絶対温度の逆数 $1/T$ [K⁻¹]のアレニウスプロットを取り、その傾きと切片から算出した。速度 dX/dt [s⁻¹]は反応率と時間の関係を図微分し、微小時間における反応率の傾きから算出した。

図 4. 6 に昇温速度 2 – 4 K/min における汚泥チャーと水蒸気のガス化反応による重量減少曲線を示す。どの昇温速度においても汚泥チャーのガス化反応は終了していた。また、汚泥チャーの反応挙動は 1000 K 付近に変曲点が見られ、1000 K 以降では反応機構が変化していることが考えられる。図 4. 7 に汚泥チャーの未反応核モデルによるアレニウスプロットを示す。

各反応率における速度と絶対温度のプロットは直線関係にはなく、反応率の上昇とともにアレニウスプロットの傾きは大きくなっている。そのため、反応率 0.05 の幅で各反応率における活性化エネルギーと頻度因子の値を図 4. 8 に示したところ、反応率 0.6 以降は活性化エネルギーと頻度因子の値は概ね一致するものの、反応率 0.3 – 0.6 にかけて活性化エネルギーおよび頻度因子は増加しており、単一反応ではないことが考えられる。また、汚泥チャーの元素分析より炭素成分に加えて硫黄成分が多く含まれていること、乾燥汚泥は下水処理場の実際の汚泥であり元々灰分が多いことから、汚泥チャー中炭素のガス化反応だけでなく、硫黄と水蒸気の反応や灰分の触媒作用による複雑な反応機構となり、チャー中の炭素と水蒸気によるガス化反応に律速されていないことが考えられる。図 4. 9 に未反応核モデルより求めた活性化エネルギーと頻度因子を用いて求めた汚泥チャーの計算値と実験値の比較を示す。図 4. 7 の反応率 0.6 以降の活性化エネルギーと頻度因子は、反応律速として妥当な値と考えられるが、反応率 0.6 以降の活性化エネルギーと頻度因子を用いた場合、反応率 0.6 以下では反応率が低い値を取ったため、計算値の算出には図 4. 8 の各反応率における活性化エネルギーと頻度因子をそれぞれ用いた。ガス化モデルによる計算値と実験値は、概ね一致しており、特に反応率 0.6 以上では両値とも良好な一致を示した。そのため、本実験に用いた汚泥チャーのガス化速度は、低い反応率および温度域において、他の反応の影響によりガス化反応律速ではないこと、もしくは活性化エネルギーは反応率や温度に依存することが考えられた。

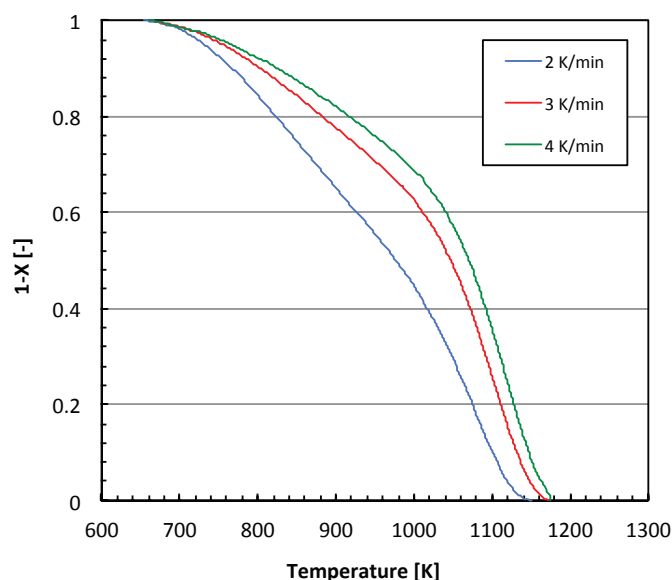


Fig. 4. 6 Gasification behavior of sludge char in different heating rate

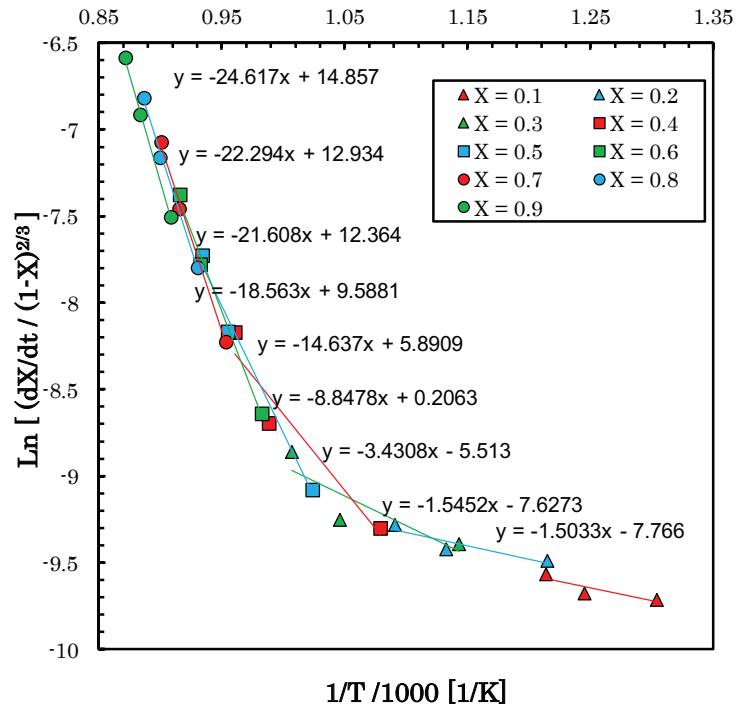


Fig. 4. 7 Arrhenius plot of sludge char by SCM

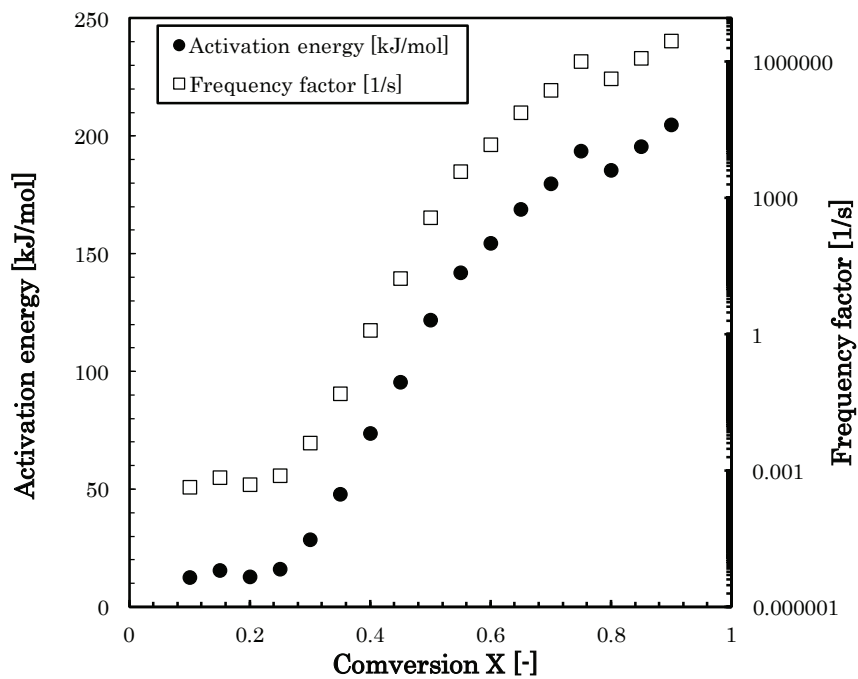


Fig. 4. 8 Distribution of activation energy and frequency factor of sludge char

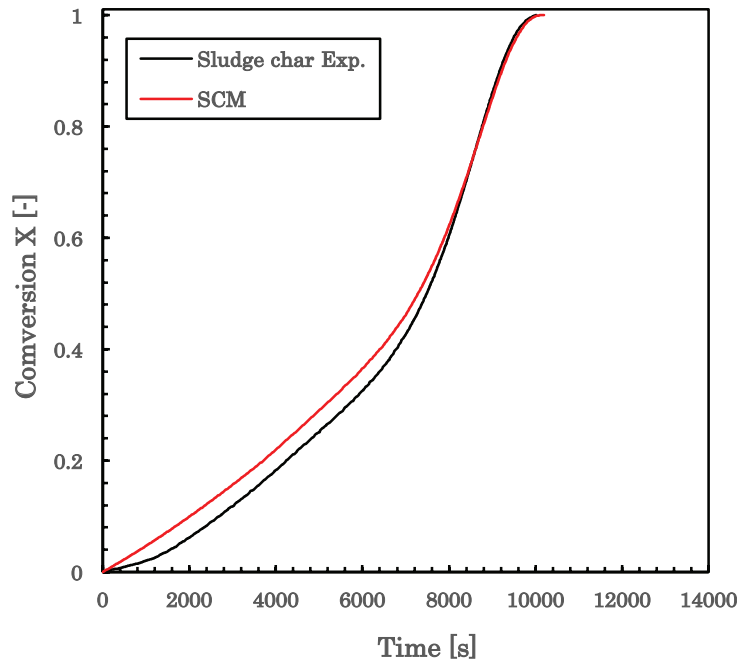


Fig. 4. 9 Calculation of sludge char's gasification rate

図 4. 10 に昇温速度 2 – 4 K/min における石炭チャーのガス化反応による重量減少曲線を示す. 石炭チャーはどの昇温速度においても 1100 K 程度までは未反応率が高い値となるものの, 1100 K 以降は急激に減少した. 石炭チャーは昇温中に反応が終了していないため, 昇温過程での反応率と絶対温度のアレニウスプロットから反応パラメータを解析した. 図 4. 11 と 4. 12 に未反応核モデルとランダムポアモデルによる石炭チャーのアレニウスプロットを示す. 表 4. 5 には石炭チャーの各アレニウスプロットから得られた活性化エネルギー, 頻度因子と細孔係数の値を示す. 未反応核モデルでは反応率 0.1 の傾きが他の反応率に比べて異なっていたものの, 反応率 0.2 以降ではほぼ直線関係が得られた. ランダムポアモデルでは反応率 0.2 以降では傾きは一致するものの, 直線関係ではないため, 本実験における算出方法により細孔係数を決定し, 直線関係を得た. 図 4. 13 に表 4. 5 の活性化エネルギーと頻度因子を用いた未反応核モデルとランダムポアモデルによる計算値と実験値の比較を示す. 計算値の算出時において反応率 0.1 付近の低温部では, 表 4. 5 の反応率 0.1 の活性化エネルギーと頻度因子を用いた. 両モデルによる計算値と実験値を比較した場合, 概ね一致する結果が得られた. 未反応核モデルによる計算値に比べてランダムポアモデルは, 反応率 0.7 以降において実験値と若干異なる結果となった. 第 3 章における石炭チャーの SEM 画像より細孔の発達を観測されなかったため, 本実験で用いた石炭チャーは粒子表面でのガス化反応が進行しており, 未反応核モデルによる説明がより妥当なものと考えられる.

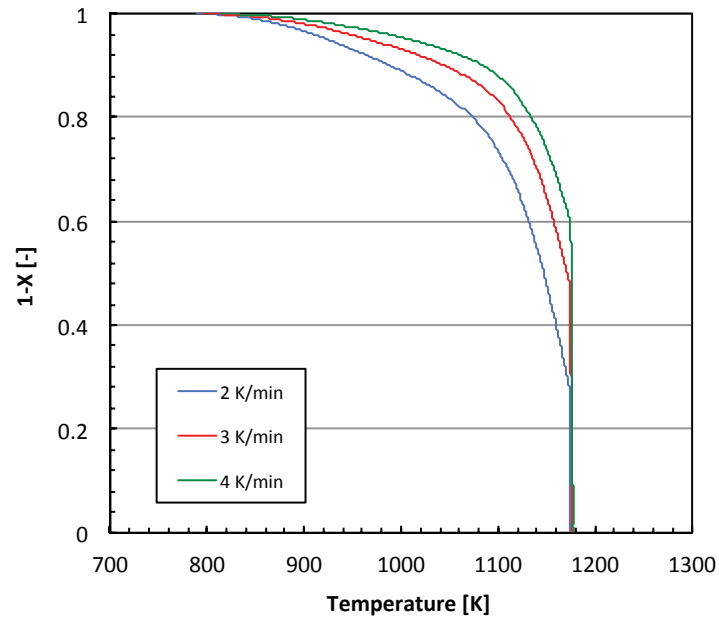


Fig. 4. 10 Gasification behavior of coal char in different heating rate

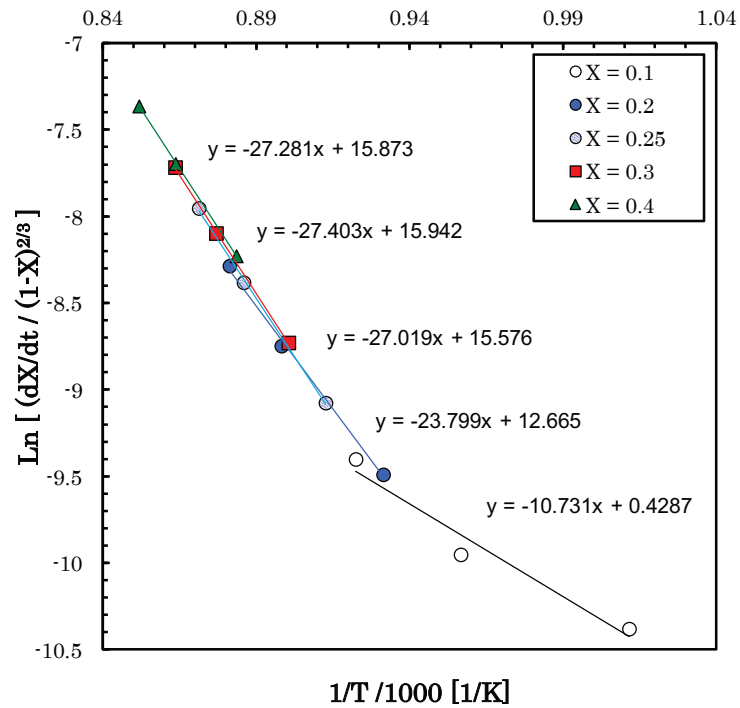


Fig. 4. 11 Arrhenius plot of coal char by SCM

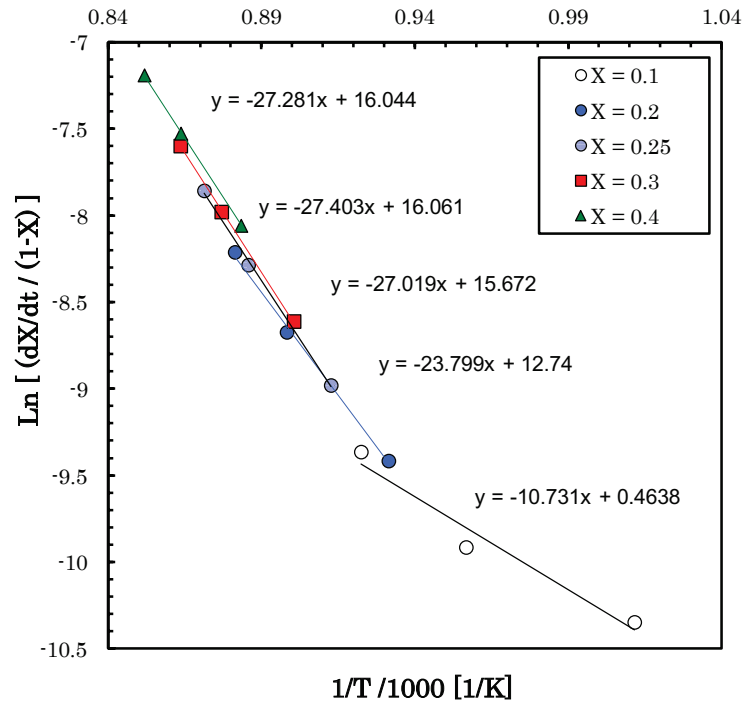


Fig. 4. 12 Arrhenius plot of coal char by RPM

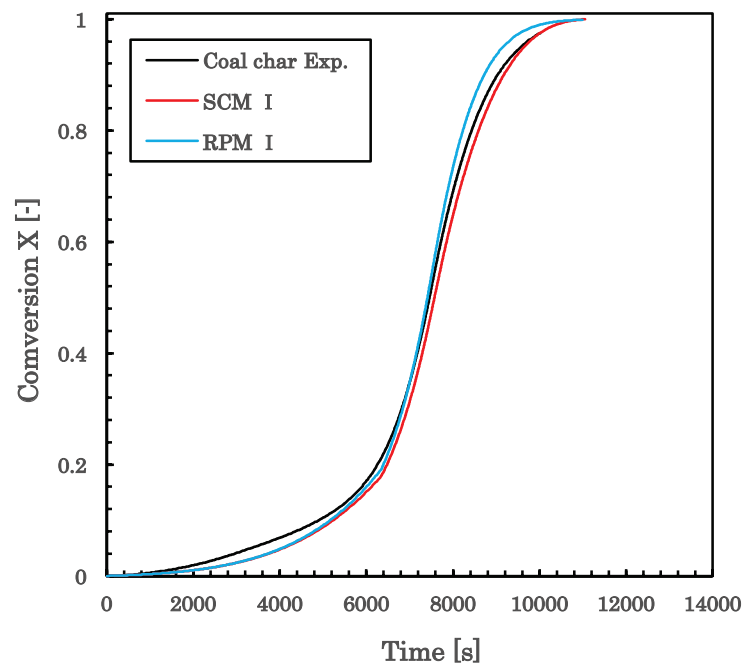


Fig. 4. 13 Calculation of coal char's gasification rate

Table 4. 5 Reaction parameters of coal char calculated from SCM and RPM

Reaction model	Activation energy		Frequency factor		Pore property
	X = 0.1	X = 0.2 – 0.4	X = 0.1	X = 0.2 – 0.4	
SCM	89.22	225.59	1.54	6.60×10^6	-
RPM	89.22	226.82	1.43	6.28×10^6	2.31

図 4. 14 に昇温速度 2 – 4 K/min における混合チャーのガス化反応による重量減少曲線を示す。混合チャーのガス化反応では、汚泥チャーのガス化反応開始温度と反応終了温度より、混合チャー中の汚泥由来の炭素分は昇温中に反応が終了し、石炭由来の炭素分が昇温後も反応していることが考えられる。図 4. 15 と 4. 16 に未反応核モデルとランダムポアモデルを用いた混合チャーのアレニウスプロットを示す。表 4. 6 には混合チャーの各アレニウスプロットから得られた見かけの活性化エネルギー、頻度因子と細孔係数の値を示す。未反応核モデルのアレニウスプロットでは反応率 0.3 以降は直線関係が得られているものの、反応率 0.2 までは傾きに違いがある。これは反応開始後 1000 K 程度までは、汚泥チャーのガス化反応性による特性の影響が考えられ、1000 K 以降は石炭チャーのガス化反応が支配的となったことが原因と考えられる。また、混合チャーの活性化エネルギーは石炭チャーの値より低下しているため、汚泥チャー由来の灰成分が触媒作用を発揮し、見かけの速度を向上させたことが考えられる。図 4. 17 に混合チャーの未反応核モデルとランダムポアモデルによる計算値と実験値の比較を示す。計算値の算出時において表 4. 6 における各活性化エネルギーと頻度因子の数値を用いた。両モデルによる計算値と実験値を比較した場合、ランダムポアモデルを用いた計算値は実験値と若干異なり、未反応核モデルを用いた計算値と実験値は良好な一致を示した。本実験で作成した混合チャーは乾燥汚泥と石炭の混合試料を熱分解しているため、混合チャー中には汚泥由来と石炭由来の炭素成分が含まれる。汚泥チャー、石炭チャー、混合チャーのガス化反応挙動の比較から、混合チャーのガス化においては石炭チャーのガス化速度が支配的となっていることが考えられるため、未反応核モデルによる混合チャーのガス化速度の説明が妥当と思われる。もしくは算出による細孔係数の値が不適当なことが考えられた。一方で石炭チャーに比べて混合チャーの両モデルにおける見かけの活性化エネルギーやガス化速度の向上が見られるため、汚泥の混合は反応初期におけるガス化挙動や見かけの活性化エネルギーに影響を与えることが考えられた。しかし、混合熱分解過程にて両物質中の炭素成分がどのような炭素構造を有するのか、また試料中の灰成分による触媒効果等の詳細は今後検討する必要がある。

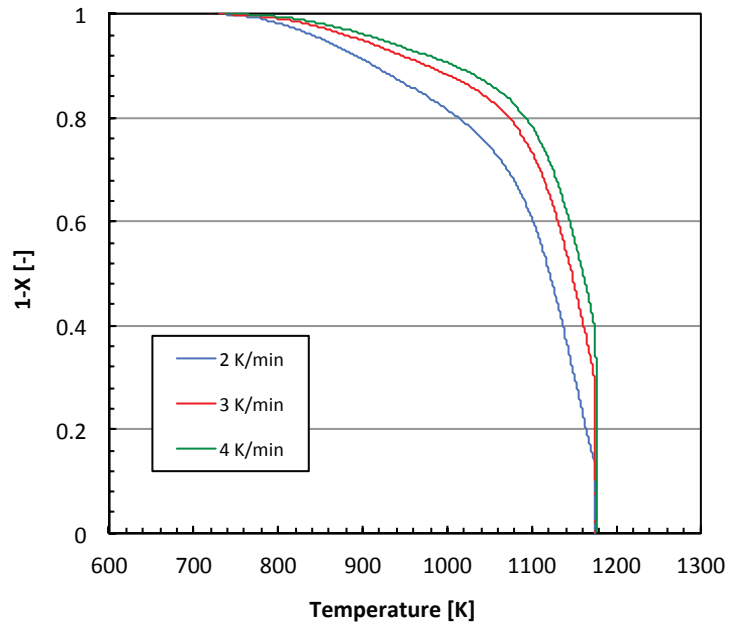


Fig. 4. 14 Gasification behavior of mixed char in different heating rate

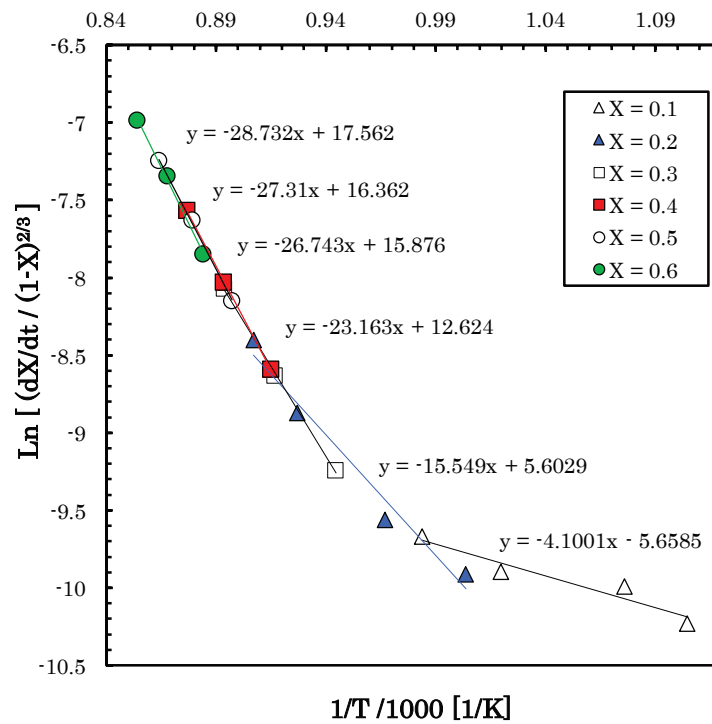


Fig. 4. 15 Arrhenius plot of mixed char by SCM

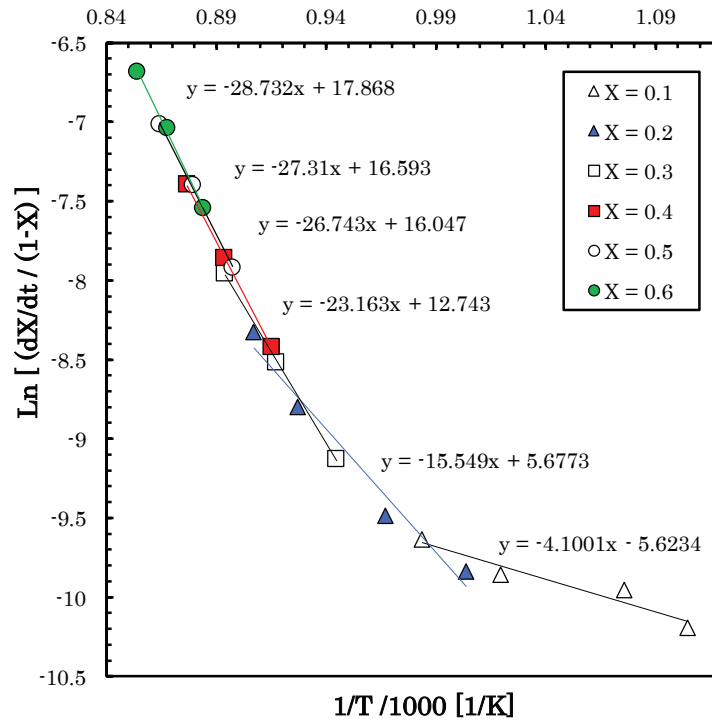


Fig. 4. 16 Arrhenius plot of mixed char by RPM

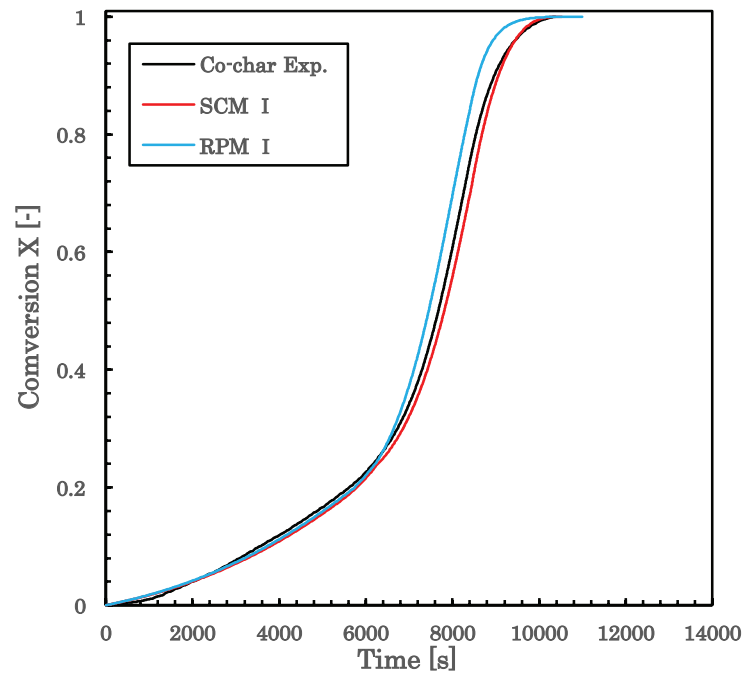


Fig. 4. 17 Calculation of co-char's gasification rate

Table 4. 6 Reaction parameters of co-char calculated from SCM and RPM

Reaction model	Activation energy			Frequency factor			Pore property
	X = 0.1	X = 0.2	X = 0.3 – 0.6	X = 0.1	X = 0.2	X = 0.3 – 0.6	
SCM	34.09	129.27	211.28	3.49×10^{-3}	2.71×10^2	2.39×10^6	-
RPM	34.09	129.27	221.51	3.61×10^{-3}	2.92×10^2	1.24×10^7	0.52

4. 3. 3 各チャーのガス化速度解析による混合ガス化過程の速度論的な検討

図 4. 18 に汚泥チャーおよび石炭チャーの水蒸気ガス化実験による実験値と未反応核モデルによる計算値をそれぞれ相加平均した反応率曲線と、配合チャー（単味の汚泥チャーと石炭チャーを混合したチャー）の水蒸気ガス化実験による実験値の反応率曲線を示し、これらの曲線を比較した。汚泥チャーと石炭チャーの実験値と計算値の反応率を相加平均した両曲線は概ね一致した。両曲線と配合チャーの実験値を比較した場合、約 10000 s までの昇温過程ではどの曲線も概ね一致していたものの、反応率 0.3 – 0.5 付近において両計算値に比べ配合チャーの反応率は若干低下し、10000 s 以降においては両計算値と配合チャーの反応率に違いが見られた。また、反応終了時間については両計算値の曲線では反応が 14000 s 付近で終了したものの、配合チャーの曲線は 12000 s 付近で反応が終了した。本実験の昇温法によりチャーのガス化実験では、約 10000 s で昇温が終了し、10000 s 以降は 1173 K 一定でガス化反応が進んでいる。配合チャーのガス化実験において昇温終了後温度一定となった天秤内では、汚泥チャーのガス化反応は終了しており、灰となった状態で共に石炭チャーのガス化反応が進んでいる。そのため、汚泥チャーの反応終了後に残留する汚泥灰は石炭チャーのガス化反応に対して触媒効果を発揮することが考えられたため、配合チャーのガス化速度は両計算値に比べて速くなったことが考えられる。ここで汚泥灰の触媒効果の有無を確かめるため、乾燥汚泥、汚泥チャー、ガス化実験後に残留した汚泥灰の蛍光 X 線分析より汚泥灰中の元素成分を同定した。その結果を表 4. 7 に示す。各試料に Ca や Fe 元素が多く含まれており、特にガス化後残留した汚泥灰には高い割合で Fe 元素が含まれていた。汚泥灰中に含まれている Ca や Fe の元素が強い触媒機能を発揮することについては今後検討が必要となるものの、これらの元素は触媒作用¹³⁾を有していることが知られているため、汚泥灰が触媒として石炭チャーのガス化反応に寄与したことが考えられる。そのため、性状が異なるチャーを混合してガス化した場合、両チャーのガス化速度の違いや含有灰分の影響により、混合ガス化過程における全体のガス化速度を向上させる可能性がある。

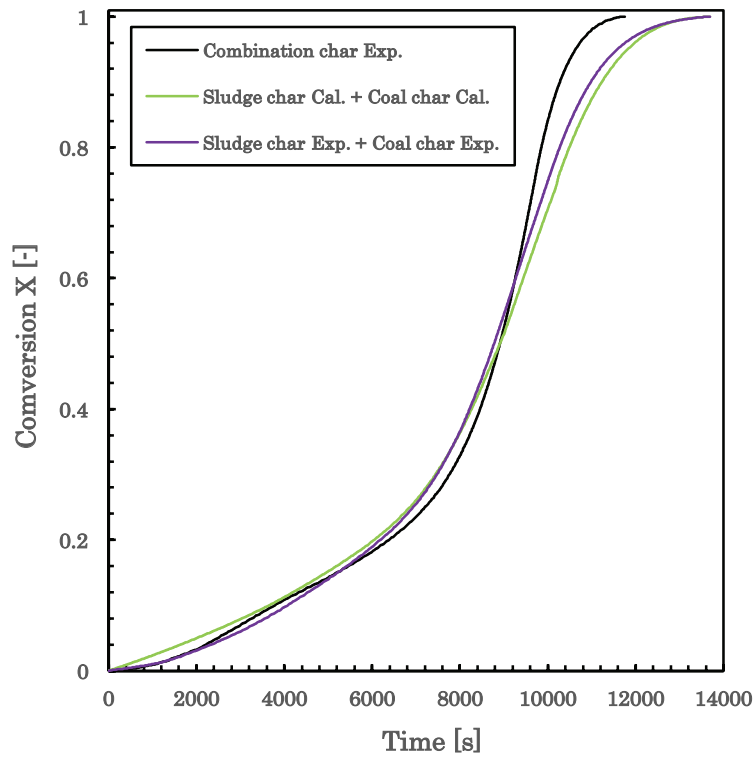


Fig. 4. 18 Gasification rate of combination char and calculation from each char reactivity

Fig. 4. 7 XRF analysis of sludge ash in bio-dried sludge and char

Sample	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Etc.
Bio-dried sludge	0.55	1.53	10.51	12.39	16.25	13.6	2.67	2.55	16.06	19.85	0.46	0.73	2.85
Sludge char	1.14	1.89	14.34	20.09	20.67	6.17	0.17	2.67	15.60	14.73	0.22	0.19	2.12
Sludge ash	0	1.45	14.35	21.95	19.12	0.58	0	2.81	15.09	21.61	0.45	0.57	2.02

4. 4 結言

単味試料から得た汚泥チャーおよび石炭チャー，混合試料から得た混合チャーおよび混合熱分解チャーの水蒸気ガス化実験を行い，各チャーのガス化反応挙動を比較した．また，単味の汚泥チャーおよび石炭チャーの反応速度解析から，両試料の混合ガス化時における速度論的な検討を行い，以下の知見を得た．

1. 単独熱分解で得られた汚泥チャーおよび石炭チャーと，混合熱分解で得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの反応開始温度やガス化反応挙動はそれぞれ異なっていた．第 3 章における SEM 画像観察や細孔構造評価から本実験で用いた石炭は汚泥チャーの細孔構造に影響を与え，水蒸気とのガス化反応性を低下させることが考えられた．
2. 第 3 章の結果より混合熱分解時において各チャーの細孔表面構造が大きく変化することから，単味の汚泥チャーおよび石炭チャーと両試料から成る混合チャーの反応性の違いは，主にチャーの物理的な特性に起因するものと考えられた．
3. ガス化速度モデルによる解析から汚泥チャー，石炭チャー，混合チャーの反応パラメータを明らかにした．汚泥チャーのガス化反応において硫黄成分の分解や灰分の影響により汚泥チャーの活性化エネルギーに分布が生じ，複雑な反応機構となっていたことが考えられた．混合チャーの活性化エネルギーは石炭チャーに比べ若干低下しており，汚泥混合の影響が考えられた．
4. 配合チャー（単味の汚泥チャーと石炭チャーを配合したもの）の反応速度と，単独の汚泥チャーおよび石炭チャーの反応速度を相加平均した計算値との比較より，配合チャーのガス化速度の方が若干速くなる結果を得た．汚泥灰は石炭チャーのガス化反応へ触媒効果を及ぼし，石炭チャーの反応速度を向上させることが考えられた．そのため，性状が異なる汚泥チャーと石炭チャーを混合してガス化した場合，全体の混合ガス化速度を向上させる可能性が示された．

引用文献

- 1) 孫永一, 矢尾板大介, 波岡知昭, 吉川邦夫, 一般廃棄物及びバイオマスを用いた小型ガス化発電に関する研究, 日本機械学会論文集(B 編), 72巻, 722号(2006), pp. 2367-2374.
- 2) 梶谷史郎, 石炭ガス化プロセスにおけるバイオマス高度共利用方法の提案, 電力中央研究所報告, 報告書番号:M08011.
- 3) 金革, 木村彰一, 東稔節治, 大竹伝雄, 石炭チャーの水蒸気によるガス化反応(第1報), 石油学会誌, Vol. 24, No.5(1981), pp. 305-310.
- 4) 笠岡成光, 阪田祐作, 栢野茂, 益岡康夫, 各種石炭チャーのスチームならびに酸素によるガス化の速度式と反応活性の評価法, 化学工学論文集, 第8巻, 第2号(1982), pp.174-180.
- 5) 辻俊朗, 柴田俊春, 伊藤博徳, 上牧修, 太平洋炭チャーのガス化反応速度に及ぼすガス化剤成分の影響, 化学工学論文集, 第21巻, 第4号(1982), pp.794-800.
- 6) 武田詔平, 本間専治, 田崎米四郎, 弓山翠, 石栄, 千葉忠俊, 竹沢暢恒, 石炭チャーのガス化反応速度に対する炭種の効果, 燃料協会誌, 第69巻, 第8号(1990), pp. 752-758.
- 7) 橋本健治, 三浦孝一, 前一広, 坪田淳, 高速昇温法による各種石炭の乾留・ガス化(I) – 水蒸気あるいは CO_2 による石炭ガス化速度の定式化-, 燃料協会誌, 第62巻, 第674号(1983), pp. 421-432.
- 8) 小島紀徳, 古澤健彦, 国井大蔵, 流動層を用いた石炭チャーのガス化速度の測定, 化学工学論文集, 第10巻, 第5号(1984), pp.596-601.
- 9) 武野計二, 一ノ瀬利光, 福田憲弘, バイオマスの熱分解特性および熱分解物質のガス化反応シミュレーション, 日本機械学会論文集(B 編), 72巻, 715号(2006), pp. 778-783.
- 10) 奥村幸彦, 岡崎健, 加圧下におけるバイオマスの熱分解・ガス化特性, 日本機械学会論文集(B 編), 73巻, 731号(2007), pp. 1434-1441.
- 11) 橋本健治, 反応工学, 培風館
- 12) Farid, M.; Jeong, H.; Hwang, J, Fuel 162(2015), pp. 234-238.
- 13) 野村誠治, Ca 担持高反応性コークスの反応挙動, 鉄と鋼, Vol. 100, No. 2(2014), pp. 262-269.

総 括

本研究では、低品位炭素資源のエネルギー利用を目指した技術開発の観点から、低品位炭素資源の高品位化のため、熱分解炭化により製造される炭化物利用に着目した。さらに既存の化石燃料や技術との調和したエネルギー利用を行うため、石炭と低品位炭素資源を同時に利用した混合熱分解および混合ガス化プロセスに着目し、以下の研究成果を挙げた。

第 1 章では、未利用炭素資源の有効的なエネルギー利用の観点から、熱分解炭化処理を用いて低品位炭素資源の高品位化による固体燃料や吸着剤などへの炭化物利用を目的に、小型炭化装置により堆肥化乾燥汚泥と海草の炭化実験を行った。各炭化物の分析から各炭化条件が炭化物の性状や表面構造などの特性に与える影響や、炭化過程における試料中の各元素成分の分解挙動を明らかにした。低品位炭素資源の各炭化条件における炭化物収率、BET 比表面積、発熱量が明らかになり、これらの炭化物特性は炭化温度に最も依存して変化し、また炭化雰囲気中の水蒸気は炭化物収率の低下や BET 比表面積を増加させる効果があることが判明した。炭化処理による細孔比表面積の発達や、石炭およびバイオマスの発熱量の比較から、低品位炭素資源から生成される炭化物は吸着剤や固体燃料として利用できる可能性が示された。低品位炭素資源の炭化過程における各元素成分の挙動は、炭化温度の上昇とともに炭素、水素、窒素成分の分解が進み、炭化物中に含まれるそれらの成分割合は減少した。一方、炭化過程における硫黄成分は汚泥灰中のカルシウムとの結合により炭化物中に固定化されるため、炭化物中に含まれる割合は多くなるものの、水蒸気雰囲気下で炭化した場合、硫黄成分は水蒸気と反応し硫化水素などのガス成分として揮発することが考えられ、炭化物中の硫黄割合は減少することが判明した。

第 2 章では、パイロットスケールにおける堆肥化乾燥汚泥の炭化処理により製造される炭化物の性状や炭化過程における各元素の分解挙動を明らかにするため、ロータリーキルン炉を用いて堆肥化乾燥汚泥の炭化実験を行った。各炭化条件における汚泥炭化物を分析することで、ロータリーキルン炉により製造された汚泥炭化物の性状や表面構造などの特徴を明らかにした。また第 1 章のラボスケール実験から得られた汚泥炭化物特性と比較することで両実験装置から製造された汚泥炭化物の相関性を見出した。小型炭化装置とロータリーキルンにおいて炭化物の収率、各元素収率、BET 比表面積、発熱量の値が同じ場合、両実験装置の炭化温度に 150 – 200 K の温度差があることが判明した。これはキルン炉内の雰囲気および炉壁面と、炭化される原料との間に温度差があり、ロータリーキルンを用いた実験では実際に測定された温度より 150 – 200 K 高い温度で汚泥原料の炭化処理が行われたことが推測された。

そのため、実機を用いた汚泥の炭化処理において正確な汚泥原料の炭化温度を把握することが可能となり、実規模装置の設備設計や運転制御に反映できうる知見が得られた。

第 3 章では、乾燥汚泥と石炭の混合熱分解により生成されるチャー性状に着目し、乾燥汚泥と石炭の混合試料の熱分解実験を行った。単味試料から成る汚泥チャーおよび石炭チャーと、乾燥汚泥と石炭の混合試料から成る混合チャーの収率、元素成分、表面構造、炭素構造を評価し、混合熱分解時における石炭混合もしくは汚泥混合によるチャー特性への影響を明らかにした。両試料の混合熱分解時には、混合チャーの収率や発熱量は単味の汚泥チャーおよび石炭チャーの平均値に比べて増加する優位性を示した。これは石炭の粘結性の影響による乾燥汚泥中の揮発成分の分解抑制やチャー粒子の凝集作用によることが考えられた。各チャーの表面観察から混合熱分解時にはチャーの粒子径、粒子形状、細孔構造は混合する原料や熱分解条件により大きく影響され、石炭の混合は汚泥チャーの表面性状に大きな影響を与えることが判明した。また SEM 画像観察より汚泥チャーと石炭チャー同士の凝集作用が確認されたため、混合熱分解時には両原料同士の相互作用が現れることが判明した。

第 4 章では、乾燥汚泥と石炭の単味試料の熱分解からチャーと両試料の混合熱分解から得られたチャーのガス化反応挙動の比較や、異なるチャーの混合が全体の混合ガス化速度へ与える影響を検討するため、単独熱分解で得られた汚泥チャーおよび石炭チャー、混合熱分解により得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの水蒸気ガス化実験を行った。単独熱分解で得られた汚泥チャーおよび石炭チャーと混合熱分解で得られた混合チャーおよび混合熱分解チャーの反応開始温度やガス化反応挙動はそれぞれ異なっていた。第 3 章の結果より混合熱分解時において各チャーの細孔表面構造が大きく変化することから、単味の汚泥チャーおよび石炭チャーと両試料から成る混合チャーの反応性の違いは、主にチャーの物理的な特性に起因するものと考えられた。単味の汚泥チャーと石炭チャーの混合ガス化時の反応速度と、単独の汚泥チャーおよび石炭チャーの反応速度を相加平均した計算値との比較より、汚泥灰は石炭チャーのガス化反応へ触媒効果を及ぼし、石炭チャーの反応速度を向上させることが考えられた。そのため、性状が異なる原料の混合ガス化過程では、全体の混合ガス化速度を向上させる可能性が示された。

以上、低品位炭素資源のエネルギー利用時における高品位化、および既存の資源や技術との調和利用の観点から研究を行い、低品位炭素資源の熱的処理時における有効的な知見を明らかにした。

謝 辞

本研究は、私が平成 23 年に学部 4 年生として工学部機械システム工学科熱工学講座の研究室に配属され、その後同大学院工学研究科博士前期・後期課程に進学して以来、今日までに行われた研究であります。この間に化学工学、反応工学熱工学に関する実験について、また日々の研究姿勢や研究以外の様々な事柄についても多大なご指導とご鞭撻をいただきました板谷義紀先生、小林信介先生、そして私が岐阜大学工学部 4 年次の卒業とともにご退官された檜和田宗彦先生に心から感謝申し上げます。本論文に対して大変有益なご助言をいただきました岐阜大学化学・生命工学科物質化学コースの守富寛先生に心からお礼を申し上げます。

本研究の一部は、「NEDO 省エネルギー革新技术開発事業/先導研究」(研究開発期間:平成 22 年 11 月～平成 25 年 2 月)の受託研究として行われたものであり、ここに謝意を述べます。実験試料に用いた安徽省の石炭は中国の南京師範大学より、海草は名古屋大学未来材料・システム研究所システム創成部門変換システム部の長谷川達也先生より、堆肥化乾燥汚泥はオオブユニティ株式会社からご提供頂きました。また、パイロットスケールの炭化実験実施にあたり、装置設備を所有されていますオオブユニティ株式会社東浦廃棄物処理工場の浜辺久様はじめ社員皆様に心からお礼申し上げます。

博士後期課程におきまして、岐阜大学産学連携教育研究プログラム内のインターンシップにてお世話になりました一般財団法人電力中央研究所エネルギー技術研究所の野田直希様、エネルギー技術研究所所員の皆様に心からお礼申し上げます。さらに二国間共同研究の一環におきましてオーストラリアのモナッシュ大学への留学の機会をいただきました中部大学工学部応用化学科の二宮善彦先生、モナッシュ大学にて研究指導を頂きました Lian Zhang 先生に心から感謝申し上げます。

さらに日々有意義な研究を共に行いました板谷・小林研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後になりましたが、いつも暖かく見守っていただき、大学院博士後期課程までの進学を応援してくださいました家族に対して感謝の念に絶えません。

本論文に関する著者の発表論文

発表論文(学位論文に直接関係するもの)

1. 論文名:堆肥化乾燥汚泥炭化時の窒素および硫黄成分の挙動
掲載学術誌:日本機械学会論文集, Vol.81, No.829 (2015), p. 14-00439
著者:須網暁, 小林信介, 浜辺久, 澤井正和, 板谷義紀
論文での位置:第 1 章および第 2 章に分割し加筆して掲載
2. 論文名:乾燥汚泥と石炭の混合熱分解により生成されるチャーの性状および反応挙動
掲載学術誌:日本エネルギー学会誌, Vol. 96, No. 1, 8-15(2017)
著者:須網暁, 小林信介, 板谷義紀
論文での位置:第 3 章および第 4 章に分割し加筆して掲載

参考論文

1. 論文名:Drying of Sewage Sludge During Composting in an Updraft Dryer with
the Concept of Using Self-Energy Generated Within the System
掲載学術誌:Drying Technology, Vol.33, Issue 9(2015), pp. 1029-1038.
著者:Yoshinori Itaya, Nobusuke Kobayashi, Lianlin Li, Akira Suami,
Masakazu Sawai, Hisashi Hamabe,

国際会議プロシーディングス

1. 論文名:Characterization of char produced from dried sludge compost by
carbonization process
国際会議名:The 12th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry,
(28 October – 01 November , 2013, Fukuoka, Japan)
著者:Akira SUAMI, (Gifu university) Hisasi HAMABE, Masakazu SAWAI, (Obu
unity) Nobusuke KOBAYASI, Yosinori ITAYA, (Gifu university)

2. 論文名: Material Balance and Energy Balance during Carbonization of Bio-dried Sludge
 国際会議名: World Renewable Energy Congress (WREC XIII),
 (03 – 08 August 2014, University of Kingston, London)
 著者: Akira SUAMI, Nobusuke KOBAYASI, Yosinori ITAYA, (Gifu University)

3. 論文名: Co-gasification Behavior of Bio-dried sludge and High Ash Fusion Temperature Coal
 国際会議名: International Conference on Coal Science & Technology
 (ICCS&T 2015), (27 September – 01 October, 2015, Melbourne, Australia)
 著者: Akira SUAMI, Nobusuke KOBAYASI, Yosinori ITAYA, Lian Zhang

4. 論文名: Behavior of Elements in Bio-dried Sludge Char during Carbonization
 国際会議名: International Conference on Power Engineering (ICORE-15),
 (30 November – 04 December, 2015, Yokohama, Japan)
 著者: Akira SUAMI, Nobusuke KOBAYASI, Yosinori ITAYA, (Gifu university)

国際会議における発表

上記の国際会議プロシーディングス表記の会議にて発表

国内学会における論文発表

1. 論文名: 下水汚泥の堆肥化乾燥・活性炭化物製造プロセスに関する研究
 会議名: 日本機械学会 東海支部 第 61 期総会・講演会
 (愛知県名古屋市, 2012 年 3 月 15 日～16 日)
 著者: 須網 暁(岐阜大), 李 延亮, 小林 信介(名大), 澤井 正和,
 浜辺 久(オオブユニティ), 板谷 義紀(岐阜大)

2. 論文名: 下水汚泥堆肥化乾燥物の炭化特性
 会議名: 公益社団法人化学工学会 第 78 回年会
 (大阪府豊中市, 2013 年 3 月 17 日～19 日)
 著者: (岐大)須網 暁, (名大工)小林 信介, (オオブユニティ)浜辺 久・澤井 正和,
 (岐阜大)板谷 義紀

3. 論文名:堆肥化乾燥汚泥を原料とする炭化处理プロセスにおける物質収支
会議名:公益社団法人化学工学会 第 45 回秋季大会
(岡山県岡山市, 2013 年 9 月 16 日～18 日)
著者:(岐大工)須網 暁, (オオブユニティ)浜辺 久, (岐阜大)小林 信介, 板谷 義紀
4. 論文名:堆肥化乾燥汚泥炭化時の炭化物の発熱量変化
会議名:公益社団法人化学工学会 第 46 回秋季大会
(福岡県福岡市, 2014 年 9 月 17 日～19 日)
著者:(岐大工)須網 暁, (オオブユニティ)浜辺 久, (岐阜大)小林 信介, 板谷 義紀
5. 論文名:汚泥および石炭の混合熱分解時におけるチャー特性
会議名:日本エネルギー学会 第 52 回石炭科学会議
(三重県津市, 2015 年 10 月 28 日～29 日)
著者:(岐大工)須網 暁, 小林 信介, 板谷 義紀
6. 論文名:低品位バイオマスと石炭の混合熱分解により得られるチャーのガス化反応挙動
会議名:公益社団法人化学工学会 第 48 回秋季大会
(徳島県徳島市, 2016 年 9 月 6 日～8 日)
著者:(岐大)須網 暁, 小林 信介, 板谷 義紀
7. 論文名:低品位バイオマスと石炭の混合熱分解により生成されるチャー特性
会議名:日本エネルギー学会 第 52 回石炭科学会議
(広島県福山市, 2016 年 10 月 26 日～27 日)
著者:(岐大工)須網 暁, 小林 信介, 板谷 義紀