Original Paper

Influence of Co-pyrolysis Conditions on Characteristics of Char Produced from Dried Sludge and Coal

Akira SUAMI^{*1†}, Nobusuke KOBAYASHI^{*2}, and Yoshinori ITAYA^{*2}

(Received December 28, 2017)

乾燥汚泥と石炭の混合原料から生成されるチャー特性に熱分解条件が与える影響

須網 暁^{*1†}, 小林信介^{*2}, 板谷義紀^{*2}

In recent years, co-firing and co-gasification using sludge and coal has been carried out for utilizing sewage sludge as new energy. In co-pyrolysis process on co-gasification and co-carbonization, clarifying the characteristics of char produced from sludge and coal is important. Because it is assumed that the reaction between char and pyrolysis gas will be occurred by blending both raw materials. So, we conducted co-pyrolysis experiments changed temperature, sample ratio and coal kind, and investigated the influence of co-pyrolysis conditions on char yield and surface area of co-char produced from sludge and coal by comparing with the characteristics of single char produced from a raw material. As a result, yield of co-char increased more than that of value added single chars, and pore surface area of co-char decreased more than that of value added single chars. In the case of using another kind coal in co-pyrolysis experiment, char yield, carbon ratio and heating value of co-char increased more than values added single chars. However, there is no difference of raman spectrum between co-char's and single char's. So, we revealed that char yield, pore surface area and element ratio of co-char produced from sludge and coal were not expressed by adding single char characteristics produced from a raw material. And mixing both materials during pyrolysis affected the characteristics of char.

Key Words

Sludge, Coal, Co-pyrolysis, Char

近年、下水汚泥を燃料として有効的に利用するため、石炭との混焼が行われており、また混合ガス化が検討されている。汚泥と石炭の混合ガス化プロセスや混合炭化プロセスにおける熱分解過程では、異なる原料から発生する熱分解ガスとチャーは相互に影響を与えるものと考えられるため、混合原料から生成されるチャー性状を把握することは重要となる。そのため、乾燥汚泥と石炭を一定割合で混合した原料を用いて、熱分解温度や原料混合比、石炭種を変化させた混合熱分解実験を行い、混合原料から得られるチャーの収率や細孔比表面積などの性状と、それぞれ単独原料から得られるチャーの性状を比較することで、混合熱分解条件の違いがチャー性状に与える影響を明らかにした。熱分解温度や原料混合比、石炭種を変化させた実験結果から、混合原料から生成されたチャーの収率は、汚泥チャーと石炭チャーそれぞれの比例配分から計算したチャーの収率値に比べて増加し、混合原料から生成されたチャーの細孔比表面積は、比例配分から計算したチャーの細孔比表面積に比べて減少した。混合原料中の石炭種を変化させた混合熱分解実験においては、混合原料から生成されたチャーの収率および炭素分、発熱量は、計算値に比べて増加した。一方、各チャーのラマンスペクトルに大きな違いは見られなかった。そのため、汚泥と石炭の混合熱分解過程において生成されたチャーの収率や細孔比表面積、元素成分等には、原料単独の熱分解から生成された各チャーによる加成性はなく、原料の混合による熱分解はチャーの性状に影響を与えていた。

キーワード

汚泥, 石炭, 共熱分解, チャー

※1 Energy Engineering Research Laboratory,
Central Research Institute of Electric Power Industry
2-6-1 Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa 240-0196, Japan

※2 Department of Mechanical Engineering,
Faculty of Engineering, Gifu University
1-1 Yanagido, Gifu-shi, Gifu 501-1193, Japan

† Corresponding author: a_suami@gifu-u.ac.jp

※1 一般財団法人電力中央研究所 エネルギー技術研究所
〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

※2 岐阜大学工学部機械工学科
〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

1. 緒 言

下水汚泥は低品位炭素資源としてエネルギー利用が進められている。汚泥は含水率が高く、エネルギーに利用する場合は脱水や乾燥処理等¹⁾にエネルギーを必要とするが、近年では堆肥化乾燥法²⁾などの生物発酵を利用した乾燥技術の確立により低エネルギーでの乾燥処理が可能となっている。そのため、エネルギー源としての汚泥の利用が期待されている。これまで汚泥の利用法^{3) 4)}には、高効率なエネルギー利用として汚泥のガス化発電⁵⁾が提案されている。しかしながら、汚泥のガス化では、汚泥原料の調達量が少ないこと、単位質量当りの発熱量が低いこと、高灰分割合かつ低灰融点であるため溶融スラグが大量に発生⁶⁾することから、発電設備において汚泥原料のみによるエネルギー利用は困難である。その一方で石炭や木質系バイオマスは、ガス化発電の原料として用いられており、両原料を用いた混焼や混合ガス化の実用化、もしくは開発が進んでいる^{7) 8)}。汚泥と木質系バイオマスは含有成分に大きな違いはあるものの、汚泥も有機物を含んでおり、また下水道設備による運搬集約が容易であることから、汚泥もガス化原料として利用することが可能で石炭との混合ガス化にも利用できることが考えられる。また、汚泥に石炭を混合することで原料供給時の水分および熱量の調整や灰溶融時の高融点化、汚泥中揮発成分の影響による石炭ガス化時の反応性の向上が期待されるなど、汚泥あるいは石炭のみを利用したガス化にはない効果も期待できる。

一般的にガス化プロセスにおいて、加熱された原料は熱分解過程を経てチャーに変換される。異なる原料を用いた混合ガス化においても、両原料は熱分解過程を経るが、原料の熱分解温度や熱分解挙動が異なることから、発生する熱分解ガスやタールが原料やチャーの収率、比表面積などの性状に影響を及ぼすことが考えられる。そのため、熱分解過程において混合原料から生成されるチャー（以下、混合チャー）と、各原料単独の熱分解過程において生成されるチャーの元素割合、粒子形状、細孔比表面積、炭素構造な

どのチャー性状は異なる可能性が高く、そのチャー性状の違いがチャーの反応性に影響を与えることが考えられる。また、チャーの細孔比表面積や炭素構造はガス化反応速度に影響を与えており⁹⁾、ガス化反応のシミュレーションにおいても細孔比表面積は重要な因子となっている。これまで汚泥や石炭それぞれの熱分解挙動^{10) 11)}やチャー性状^{12) 13)}に関する文献は多くあり、さらに木質系バイオマスと石炭の混合熱分解挙動¹⁴⁾や混合ガス化時におけるタール改質効果¹⁵⁾、ガス生成挙動¹⁶⁾についての知見も報告されている。しかしながら、汚泥と石炭の混合ガス化時における熱分解過程で生成されたチャーの収率や表面積などの性状に関する報告は少なく、熱分解温度や原料混合比などの条件の違いが混合チャーの性状に与える影響について検討した報告も極めて少ない。そのため、前報¹⁷⁾では熱分解温度 1173 K の窒素流通雰囲気下で、一定割合で乾燥汚泥と石炭を混合した原料を用いて熱分解実験を行い、得られた混合チャーの収率や比表面積、水蒸気ガス化反応性は、単独原料から得られた各チャーの特性とは異なり、汚泥および石炭の混合熱分解がチャー性状に影響を与えていることを明らかにした。しかしながら、熱分解温度や原料割合、石炭種などの条件が混合チャーの収率や比表面積などのチャー性状に与える影響はまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、乾燥汚泥と石炭の混合原料を用いて熱分解時の温度および原料混合比を変化させるとともに、異なる石炭種を用いて熱分解実験を行った。実験では得られた混合チャーと単独チャーの収率、細孔比表面積、元素成分および炭素構造などの分析を行い、熱分解温度、原料混合比および石炭種がチャー性状に与える影響について評価した。

2. 実 験

2.1 実験装置および方法

Fig. 1 に熱分解実験に用いた装置の概要を示す。実験装置は前報¹⁷⁾と同様である。実験では、窒素流通雰囲気下にて乾燥汚泥および石炭の単独原料の単独熱分解、乾燥汚泥

Fig. 1 Diagram for pyrolysis experiment

と石炭の混合原料の混合熱分解を行った。実験開始前に原料 4-5 g を加熱用セル内に充填し、反応管内の非加熱部に設置するとともに反応管内に窒素を 100 mL/min 流通させながら電気炉に覆われている反応管を昇温した。昇温時の温度は加熱用セル直上に設置した熱電対により任意の温度に制御した。炉内温度が安定した後、加熱用セルが反応管内熱電対の真下に位置するように素早く押し出すことで、原料の急速加熱を行った。実験では乾燥汚泥および 2 種の石炭を用いた。石炭 A は中国安徽省で産出されたもので、石炭 B はインドネシア産の燃料用石炭である。乾燥汚泥と石炭 A は前報¹⁷⁾で用いた原料と同じである。Table 1 に各原料の工業分析値、無水無灰ベースの元素分析値を示す。乾燥汚泥は脱水した下水汚泥に堆肥化乾燥処理¹⁸⁾を施したものであり、灰分および揮発成分割合が高く、固定炭素が少ない。石炭 A および B は、H/C および O/C の値から亜瀝青炭の性状に近く、燃料比と灰分量は異なっていた。実験前には原料を乾燥機にて加熱温度 380 K で乾燥させた。混合原料には乾燥させた各原料を用いた。

本研究では、熱分解温度および原料混合比、石炭種の違いによるチャー性状への影響を把握するため、実験は以下の 3 条件で行った。各原料の混合条件および熱分解条件を Table 2 にまとめて示す。条件 1 では熱分解温度の影響を把握するため、乾燥汚泥と石炭 A を石炭割合 20 mass% で混合したものを実験原料とし、熱分解温度を 773-1173 K に変化させた。その時の熱分解時間は 30 min 一定とした。条件 2 では原料混合比の影響を把握するため、熱分解温度を 773 K、熱分解時間を 30 min 一定とし、混合原料中の石炭 A の割合を 0-50 mass% で変化させた。条件 3 では石炭種の影響を把握するため、混合原料に乾燥汚泥と石炭 B を用いた。混合原料の混合比は、熱分解により得られる汚泥チャーと石炭チャーの重量比が 1 : 1 になるように、熱分解前の混合原料中の乾燥汚泥と石炭の重量比を 1.09 : 1 に調整した。その時の混合原料中の石炭割合は 48 mass% である。条件 3 では、条件 1, 2 と同様な実験結果の傾向が得られるのか検討するだけでなく、前報¹⁷⁾の実験結果とも比較検討するため、前報¹⁷⁾と同じ熱分解温度 1173 K、熱分解時間

60 min とした。

本実験では、乾燥汚泥および石炭 A、石炭 B の単独原料の熱分解から得られるチャーを、それぞれ汚泥チャーおよび石炭チャー A、石炭チャー B と呼ぶ。また、乾燥汚泥と石炭 A の混合原料から得られるチャーを混合チャー A、乾燥汚泥と石炭 B の混合原料から得られるチャーを混合チャー B と呼ぶ。

2.2 評価方法

異なる実験条件で得られたチャーは、チャー収率を測定するとともに、チャーの細孔比表面積、元素成分、炭素構造および表面観察を行った。チャー収率の算出は、式 (1) より求めた。

$$\text{Yield of char} = \frac{W_a}{W_b} \quad (1)$$

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。チャーの細孔比表面積は、全自動ガス吸着量測定装置 (AUTOSORB-1, Quantachrome) を用いて窒素ガス吸着により、BJH 法によるチャーの細孔分布を測定した。細孔比表面積は細孔分布の積算から求めた。組成分析では、JIS M 8812-8813 に準じた工業分析、元素分析を行った。元素分析には元素分析装置 (Vario EL cube, Elementar) を使用し、炭素、水素、窒素および硫黄成分の測定を行った。酸素成分については全体重量の差分により算出した。チャーの炭素構造は、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、ラマンスペクトル分析を行った。また、SEM (HITACHI S-4300, 日立ハイテクノロジーズ製) を用いてチャー表面の観察も行った。

3. 結果および考察

3.1 熱分解温度が混合チャー収率および細孔比表面積に与える影響

Fig. 2 に条件 1 で得られた混合チャー A の収率を示す。Fig. 2 には単独原料の熱分解実験で得られた汚泥チャーと石炭チャー A の収率も示す。また、混合チャー収率との比

Table 1 Analysis of experimental sample

	Proximate analysis*1 [mass %]				Fuel ratio [-]	Ultimate analysis*2 [mass %]					H/C	O/C	LHV*2 [MJ/kg]
	Moisture (w. b.)	Volatile matter	Fixed carbon	Ash		C	H	N	S	O			
Dried sludge	18.82	45.29	14.23	40.48	0.31	45.04	6.39	6.89	2.86	38.82	1.51	0.63	21.45
Coal A	1.42	31.02	51.97	17.01	1.68	81.37	5.16	1.39	0.41	11.68	0.76	0.11	34.30
Coal B	3.35	37.34	49.76	12.89	1.33	85.59	6.46	1.64	0.73	5.58	0.91	0.05	33.45

*1 dry base, *2 dry ash free

Table 2 Experimental conditions of co-pyrolysis

Experiment No.	Coal	Mixing coal ratio [mass %]	Temperature [K]	Duration [min]
1	Coal A	20	773 - 1173	30
2	Coal A	0 - 50	773	30
3	Coal B	48	1173	60

Fig. 2 Yield of chars manufactured in experiment No. 1

較のため、混合原料の比例配分で汚泥チャー収率と石炭チャー収率を相加平均した計算値も示す。計算値は、式(2)より算出した。

$$\text{Calculation yield} = C_s Y_s + C_c Y_c \quad (2)$$

ここで C_s は混合原料中の乾燥汚泥の割合、 Y_s は汚泥チャー収率、 C_c は混合原料中の石炭の割合、 Y_c は石炭チャー収率である。汚泥チャーの収率は熱分解温度の上昇とともに低下した。石炭チャーの収率も熱分解温度の上昇とともに低下したが、973-1173 Kにおける収率の差は773-973 Kにおける収率の差に比べて小さかった。混合チャーの収率は熱分解温度の上昇とともに低下した。混合原料の熱分解挙動では、混合原料には石炭が含まれているにも関わらず、石炭の熱分解挙動とは異なり973-1173 Kにおいても熱分解が進んでいた。その原因として、973-1173 Kにおいても熱分解が進んでいた乾燥汚泥が、混合原料の熱分解に影響を与えたことが考えられる。混合チャーの実験値と計算値を比較した場合、各温度において混合チャー収率は計算値より高い収率となった。また、熱分解温度が高くなるほど混合チャー収率と計算値の差は小さくなる傾向が見られた。

Fig. 3に条件1で得られた混合チャーAの細孔比表面積を示す。また比較のため、混合原料の比例配分で各チャーの細孔比表面積を相加平均した計算値も示す。計算値は、式(3)より算出した。

$$\text{Calculation specific surface area} = \frac{S_s W_s Y_s + S_c W_c Y_c}{(W_s Y_s + W_c Y_c)} \quad (3)$$

ここで S_s は汚泥チャーの細孔比表面積、 W_s は混合原料中の単位質量当たりの乾燥汚泥重量、 Y_s は汚泥チャー収率、 S_c は石炭チャーの細孔比表面積、 W_c は混合原料中の単位質量当たりの石炭重量、 Y_c は石炭チャー収率である。混合チャーの細孔比表面積は熱分解温度の上昇とともに増加した。計算値と比較した場合、混合チャーの細孔比表面積は773-973 Kにおいて計算値より低い値となっていた。しかし、1173 Kにおいて混合チャーの細孔比表面積は、計算値より高い値

Fig. 3 Pore surface area of co-chars manufactured in experiment No. 1

となっていた。

773 Kと973 Kで混合チャーの収率および細孔比表面積が計算値より低い原因として、混合原料の熱分解過程において、乾燥汚泥は石炭に比べて低温から熱分解が進み細孔を有するチャーとなる。一方で、比較的高温で熱分解が進む石炭から放出される熱分解ガス中のベンゼンやテトラリンなどの芳香族炭化水素化合物を主成分¹⁹⁾とした凝縮性ガス成分が汚泥チャーの細孔に粒子内タール²⁰⁾として蓄積し、本来有しているはずの汚泥チャーの細孔を閉塞させたことが考えられる。そのため、粒子内タールの影響により混合チャー収率は計算値に比べて高くなり、混合チャーの細孔比表面積は計算値に比べて低下したものと考えられる。また、熱分解時の温度が高いほど、石炭から放出される熱分解ガスの拡散速度が生成速度より速くなり、汚泥チャーの細孔に粒子内タールとして蓄積する割合が少なくなるため、混合チャー収率と計算値の差が小さくなったものと考えられる。一方、Fig. 3の1173 Kにおける混合チャーの細孔比表面積が計算値より高い値となった原因としては、乾燥汚泥の熱分解により生成した水蒸気や二酸化炭素が一部ガス化剤としてチャーと反応し、チャーの細孔を発達させたことが考えられる。

3.2 原料混合比が混合チャー収率および細孔比表面積に与える影響

Fig. 4に条件2で得られた混合チャーAの収率を示す。また、混合チャー収率と比較するため、混合原料の比例配分で汚泥チャー収率と石炭チャー収率を相加平均した計算値も示す。計算値は、式(2)より算出した。混合チャーの収率は石炭割合の増加とともに増加した。Fig. 2の773 Kにおいて、石炭チャーAの収率は汚泥チャーの収率より高く、混合原料を熱分解した場合においても石炭チャーの重量が汚泥チャーより多くなるため、混合原料中の石炭割合を増やすことで混合チャー収率も増加した。混合割合を変化させた

Fig. 4 Yield of chars manufactured in experiment No. 2

Fig. 5 Pore surface area of co-chars manufactured in experiment No. 2

場合においても、熱分解温度を変化させた場合と同様に混合チャーの収率は、計算値に比べて高い値となっていた。

Fig. 5に条件2で得られた混合チャーAの細孔比表面積を示す。また比較のため、混合原料の比例配分で汚泥チャーと石炭チャーの細孔比表面積を相加平均した計算値も示す。計算値は、式(3)より算出した。混合チャーの細孔比表面積は石炭混合割合が増加するにつれて低下し、どの石炭割合においても混合チャーの細孔比表面積は、計算値に比べて低い値となった。また、石炭割合が増加するにつれて混合チャーの細孔比表面積と計算値の差は増加していた。

条件1の熱分解温度を変化させた実験結果と同様に、条件2の原料混合比を変化させた実験においても、混合チャーの収率と細孔比表面積は計算値と一致せず、混合原料の熱分解において単独原料の熱分解から得られた各チャーの加成性は見られなかった。この原因として、汚泥チャーの細孔

内で粒子内タール²⁰⁾が蓄積したことにより混合チャー収率が計算値に比べて増加したことが考えられる。また石炭割合が大きい方がタールの発生量が多く、細孔への蓄積量も多くなったため、混合チャーの細孔比表面積は計算値に比べて減少し、石炭の混合割合が増加するにつれて細孔比表面積と計算値との差が大きくなったものと考えられる。一方で、Fig. 3からでは石炭割合の増加に対して混合チャー収率と計算値の差が増加もしくは低下する傾向は見られず、本実験では石炭割合に対する混合チャー収率と計算値との差について、明確な相関は得られなかった。

3.3 燃料用石炭を用いた混合熱分解実験結果

Fig. 6に汚泥チャー¹⁷⁾および石炭Bの熱分解から得られた石炭チャーB、条件3にて得られた混合チャーBの収率を示す。また比較のため、汚泥チャーの収率と石炭チャーBの収率を相加平均した計算値も示す。計算値は、式(2)より算出した。汚泥チャーは前報¹⁷⁾の結果であり、チャー収率は0.56、チャー中の灰分割合は72%である。汚泥チャー収率の標準偏差¹⁷⁾は 3.1×10^{-3} 、石炭チャーBは 9.4×10^{-3} 、混合チャーBは 3.5×10^{-3} であり各チャー収率のバラツキは小さいものであった。石炭チャーBの収率は0.61となり、含有灰分割合は19.0%となった。混合チャーBの収率は0.60となり、含有灰分割合は47%となった。混合チャー収率と計算値を比較した場合、計算値の収率は0.59であり、混合チャー収率は計算値より0.01高い値となった。混合チャー収率と計算値の差は極めてわずかであるが、石炭Bを混合原料に用いた場合においても、計算値より増加している。そのため、混合原料に用いる石炭種の違いにより混合チャー収率へ与える影響の差は見られるものの、混合熱分解過程における原料の混合は、混合チャーの収率に影響を与えるものと考えられる。

Table 3に汚泥チャー¹⁷⁾、石炭チャーBおよび混合チャーBの元素分析値および汚泥チャーおよび石炭チャーB中の

Fig. 6 Yield of chars manufactured in experiment No. 3

Table 3 Ultimate analysis and heating value of chars (dry ash free)

	Ultimate analysis [mass %]					LHV [MJ/kg]	Energy yield [-]	Pore surface area [m ² /g]
	C	H	N	S	O			
Sludge char	84.79	1.55	3.51	8.83	1.32	33.73	1.57	82.90
Coal char B	95.95	0.84	1.68	1.08	0.43	35.03	1.05	2.22
Co-char B	94.40	0.73	2.19	2.18	0.50	39.78	1.45	12.00
Calculation	93.15	1.02	2.14	3.03	0.66	34.38	1.25	42.56

各成分を相加平均した計算値も示す。計算値は、式 (4) より算出した。

$$\text{Calculation concentration} = \frac{E_{si} + E_{ci}}{2} \quad (4)$$

ここで E_{si} は汚泥チャー中の各元素成分濃度、 E_{ci} は石炭チャー B 中の各元素成分濃度である。 i は炭素、水素、窒素、硫黄の各元素である。また、Table 3 には各チャーの低位発熱量とチャーの熱量収率も示す。熱量収率は、式 (5) より算出した。

$$\text{Calorific value yield} = \frac{H_c}{H_r} \times Y_c \quad (5)$$

ここで H_c は各チャーの低位発熱量、 H_r は各原料の低位発熱量、 Y_c は各チャーの収率である。汚泥チャーは他のチャーに比べて炭素分は少なく、原料の乾燥汚泥には窒素および硫黄分が多く含まれていることから、汚泥チャー中の窒素および硫黄分は多くなっていた。一方で汚泥チャーの低位発熱量は増加しており、熱分解とともに炭素分が増加したことにより熱量収率は 1.57 となった。石炭チャー B は炭素分が高く、水素および酸素成分は数%であった。石炭チャー B 中の窒素および硫黄分は低いものの、石炭原料から石炭チャーへの窒素および硫黄分の残留率は窒素が 0.59、硫黄が 0.86 となり、石炭中の窒素および硫黄分は熱分解後も半分以上がチャー中に残留していた。石炭原料に対して石炭チャー B の低位発熱量の増加は小さく、熱分解後も石炭チャーに残留する熱量収率の変化はあまり見られなかった。混合チャー B の炭素分は汚泥チャーの炭素分に比べて高く、石炭チャー B に比べて低い値となった。混合チャーと計算値の炭素分を比較した場合、混合チャーの炭素分は計算値に比べて高くなった。混合チャーの炭素分が増加した原因として、汚泥チャーの細孔へ蓄積した粒子内タール²⁰⁾の炭素分による影響が考えられる。一方、混合チャー B 中の硫黄分は計算値に比べ低くなった。汚泥中の硫黄は汚泥灰中のカルシウムと結合し、硫化カルシウムとしてチャー中に残留する²¹⁾と考えられるが、混合チャーでは乾燥汚泥に石炭を混合したことにより、汚泥灰分の割合が低下し、揮発する硫黄分が増加したため、混合チャー中の硫黄分が計算値に比べて低下したのと考えられる。また混合チャー B の発熱量は計算値より高くなっており、これはタールの蓄積により混合チャーの炭素分が増加していることが原因と考えられる。

Fig. 7 に汚泥チャー¹⁷⁾、石炭チャー B、混合チャー B の細孔分布を示す。また比較のため、汚泥チャーおよび石炭チャーの細孔分布を重量ベース 1 : 1 で加算した値も示す。汚泥チャーは細孔径 20-100 nm の範囲におけるメソポア孔

Fig. 7 Pore distribution of chars manufactured in experiment No. 3

が発達しており、積算した細孔比表面積は 82.90 m²/g となった。石炭チャー B の積算細孔比表面積は 2.22 m²/g となり、細孔分布からは細孔の発達はほとんど見られなかった。一般的に石炭の熱分解時には揮発分の分解や細孔構造の発達により表面積が増加する傾向²²⁾にあるものの、本研究で用いた石炭チャー B の細孔比表面積は小さかった。混合チャー B は細孔径 60-100 nm の範囲に細孔が分布し、積算細孔比表面積は 12.00 m²/g となった。この値は汚泥チャーと石炭チャー B の細孔比表面積を同重量比で加算した場合の計算値 42.56 m²/g より大幅に小さく、石炭 B を混合原料に用いた場合、混合チャー B の細孔比表面積は計算値に比べて低下した。混合チャー B の細孔分布と計算による細孔分布を比較した場合、混合チャーの細孔径 20-50 nm の範囲では、比表面積の増加はほとんど見られなかった。細孔径 20-100 nm の範囲において汚泥チャーの細孔は増加し、石炭チャーは増加していないことから、混合チャーの細孔分布は石炭混合の影響により、混合原料中の汚泥チャーの細孔が閉塞したことが考えられる。そのため、乾燥汚泥と石炭の混合ガス化時の熱分解過程では、単独熱分解から得られるチャーを加算した値に比べて混合チャーの細孔比表面積が低下するため、ガス化時におけるガス化速度やガス化挙動などのガス化反応性に影響を与えること^{23) 24)}が考えられる。

Fig. 8 に汚泥チャー¹⁷⁾、石炭チャー B、混合チャー B のラマンスペクトルを示す。各チャーとも 1360 cm⁻¹ と 1600 cm⁻¹ 付近の D バンドと G バンドにブロードなピークが見られた。各チャーの R 値 (I_D/I_G) は汚泥チャーが 0.89、石炭チャー

Fig. 8 Raman spectrum of chars manufactured in experiment No. 3

B が 0.90, 混合チャー B が 0.91 となり, 各チャーのスペクトル形状は類似していた。前報¹⁷⁾に記載した石炭 A と混合原料を 1173 K で熱分解して得られた石炭チャーおよび混合チャーの R 値は, とともに 1.02 でありほぼ一致していた。本実験においても石炭チャー B および混合チャー B の R 値はほぼ一致した。そのため, 汚泥チャーおよび石炭チャー, 混合チャーのラマンスペクトルの測定結果により得られた R 値を比較した限りでは, 熱分解時における原料の混合が炭素構造へ与える影響は少ないものと考えられる。

Fig. 9 (a) - (c) に汚泥チャー¹⁷⁾, 石炭チャー B, 混合チャー B の SEM 画像をそれぞれ示す。各画像は同倍率で撮影した。汚泥チャーの表面形状は粗く, 粒径は 5-30 μm で球状の粒子が多く観測された。石炭チャー B の表面は滑らかな部分が多く, 大きな空洞が見られるものの, 平らな面であり細孔や凹凸などはあまり観測されなかった。混合チャー B の表面では, 滑らかな粒子面と複数の粗い表面の小さな粒子が観測された。汚泥チャーと石炭チャー B の SEM 画像より, 前者は石炭チャー由来であり, 後者は汚泥チャー由来のものと考えられ, 各粒子の凝集状態が観測された。前報¹⁷⁾においても混合チャー表面の SEM 画像には汚泥チャーと石炭チャーの凝集状態が観測されており, 異なる石炭種を用いた場合でも同様の結果が得られた。

各チャーの細孔比表面積, ラマンスペクトル, SEM 画像から, 混合原料の熱分解過程ではラマンスペクトル測定によるチャーの炭素構造の変化は見られず, 表面形状や表面積などの表面特性の変化が見られた。これらの原因の一つには汚泥チャーの細孔内への粒子内タールの蓄積による影響が考えられるが, 粒子内タールとして蓄積した成分および機構などの詳細については今後さらなる検討が必要とされる。

(a) Sludge char¹⁷⁾

(b) Coal char B

(c) Co-char B

Fig. 9 SEM image of chars manufactured in experiment No. 3

4. 結 言

乾燥汚泥と石炭の混合熱分解過程において, 熱分解温度および原料混合比, 石炭種が混合チャーの収率や細孔表面積, 元素成分, 炭素構造などの特性に与える影響を明らかにするため, 熱分解温度および原料混合比, 混合原料中の石炭種を変化させた混合熱分解実験を行い, 以下の知見を得た。

- 1) 熱分解温度および原料混合比を変化させた混合熱分解において, 単独熱分解により得られる汚泥チャーと石炭チャーの比例配分で相加平均した値に比べて, 混合原料から得られる混合チャーの収率は増加し, 細孔比表面積は減少した。
- 2) 異なる炭種を混合原料に用いた場合の混合熱分解におい

でも、混合チャーの収率および炭素分、発熱量は計算値に比べて増加し、混合チャーの細孔比表面積は計算値に比べて減少した。一方で、汚泥チャーおよび石炭チャー、混合チャーのラマンスペクトルの形状やR値に違いは見られなかった。

- 3) 乾燥汚泥と石炭の混合原料を用いた混合熱分解実験において、混合チャー収率や細孔比表面積には、単独原料の熱分解から得られた各チャーの加成性が見られなかった。この原因として汚泥チャーの細孔内での粒子内タールの蓄積による影響が考えられる。

文 献 : References

- 1) Yoshida, T., Sludge Treatment and Recycle Technology (in Japanese), N T S Co., Ltd.: 吉田隆, 汚泥の処理とリサイクル技術, 株式会社エヌ・ティー・エス, (2010)
- 2) Kobayashi, N.; Hamabe, H.; Li, Y.; Itaya, Y.; Ueno, K.; Ninomiya, Y., *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **40**, 1-6 (2014): 小林信介, 浜辺久, 李延亮, 板谷義紀, 上野薫, 二宮善彦, 化学工学論文集, **40**, 1-6 (2014)
- 3) Oshita, K.; Takaoka, M.; Mizuno, T., *Doboku Gakkai Ronbunshu G*, **68**, 317-324 (2012): 大下和徹, 高岡昌輝, 水野孝昭, 土木学会論文集 G (環境), **68**, 317-324 (2012)
- 4) Shimura, S.; Kabuto, T.; Kitabayashi, M.; Shimizu, K., *Denkiseikou*, **78**, 73-78 (2007): 志村進, 甲忠敏, 北林誠, 清水健司, 電気製鋼, **78**, 73-78 (2007)
- 5) Haneda, T.; Taketani, R.; Amano, T.; Tatsumi, K.; Hayashi, K.; Saiga, A., *Haikibutu Shigen Junkan Gakkai Ronbunshi*, **22**, 93-100 (2011): 羽田貴英, 武谷亮, 天野寿二, 巽圭司, 林一毅, 齊賀亮宏, 廃棄物資源循環学会論文誌, **22**, 93-100 (2011)
- 6) Zhang, Q.; Liu, H.; Qian, Y.; Xu, M.; Li, W.; Xu, J., *Fuel Processing Tech.*, **110**, 218-226 (2013)
- 7) Kajitani, S.; Zhang, Y.; Umemoto, S.; Ashizawa, M.; Hara, S., *Energy Fuels*, **24**, 145-151 (2010)
- 8) Howaniec, N.; Smolinski, A., *Energy*, **118**, 18-23 (2017)
- 9) Adschiri, T.; Furusawa, T., *Fuel*, **65**, 927-931 (1986)
- 10) Hu, E.; Zeng, X.; Ma D.; Wang, F.; Li, Y.; Guo, E.; Fu, X., *Fuel*, **200**, 186-192 (2017)
- 11) Agarwal, M.; Tardio, J.; Mohan, V., *Bioresource Tech.*, **178**, 70-75 (2015)
- 12) Howaniec, N., *Fuel*, **172**, 118-123 (2016)
- 13) Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M., *Process Safety and Environmental Protection*, **103**, 76-86 (2016)
- 14) Li, S.; Chen, X.; Liu, A.; Wang, L.; Yu, G., *Bioresource Tech.*, **179**, 414-420 (2015)
- 15) Tursun, Y.; Xu, S.; Wang, G.; Wang, C.; Xiao, Y., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **111**, 191-199 (2015)
- 16) Emami, L.; Faisal, M.; Ashri, W.; Harun, M., *Biomass & Bioenergy*, **57**, 249-263 (2013)
- 17) Suami, A.; Kobayashi, N.; Itaya, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **96**, 8-15 (2017): 須網暁, 小林信介, 板谷義紀, 日エネ誌, **96**, 8-15 (2017)
- 18) Itaya, Y.; Kobayashi, N.; Li, L.; Suami, A.; Sawai, M.; Hamabe, H., *Drying Technology*, **33**, 1029-1038 (2015)
- 19) Mae, K.; Miura, K.; Sakurada, K.; Hashimoto, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **72**, 787-794 (1993): 前一広, 三浦孝一, 桜田清恭, 橋本健治, 日エネ誌, **72**, 787-794 (1993)
- 20) Hayashi, J.; Ando, R.; Maezono, T.; Kusakabe, K.; Morooka, S., *Nenryo Kyoukaishi*, **69**, 378-384 (1990): 林潤一郎, 安藤亮, 前園利樹, 草壁克己, 諸岡成治, 燃料協会誌, **69**, 378-384 (1990)
- 21) Suami, A.; Kobayashi, N.; Hamabe, H.; Sawai, M.; Itaya, Y., *Transactions of the JSME*, **81**, (2015), DOI: 10.1299/transjsme.14-00439 (in Japanese): 須網暁, 小林信介, 浜辺久, 澤井正和, 板谷義紀, 日本機械学会論文集, **81**, (2015), DOI: 10.1299/transjsme.14-00439
- 22) Chen, Y.; Matsuda, H.; Hasatani, M., *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **19**, 672-676 (1993): 陳勇, 松田仁樹, 架谷昌信, 化学工学論文集, **19**, 672-676 (1993)
- 23) Chen, H.; Chen, X.; Qin, Y.; Wei, J.; Liu, H., *Bioresource Tech.*, **228**, 241-249 (2017)
- 24) Vyas, A.; Chellappa, T.; Goldfarb, J., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **124**, 79-88 (2017)