室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

下水汚泥炭化物の自己発熱性およびその抑制技術に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-06-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 上田, 厚志 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00009900

下水汚泥炭化物の自己発熱性および
その抑制技術に関する研究

2019 年 3 月

上 田 厚 志

目次

第 1 章　序論……1
1.1 本研究の背景……2
1.1.1 わが国におけるエネルギー事情と再生可能エネルギーの動向……2
1.1.2 下水汚泥の燃料利用の普及状況……5
1.1.3 下水汚泥固形燃料の課題……10
1.1.4 各種固形燃料の自己発熱性……11
1.2 本研究の目的と構成……15

第 2 章　下水汚泥炭化物の炭化特性と自己発熱性の検証……19
2.1 緒言……20
2.2 検証の目的……21
2.3 炭化物の製造と各種分析……22
2.3.1 炭化物製造プラントの仕様……22
2.3.2 原料の条件……23
2.3.3 炭化物の製造条件……24
2.3.4 分析項目……25
2.3.5 自己発熱性の評価方法……27
2.4 各種分析結果と考察……31
2.4.1 下水汚泥炭化物の性状分析結果……31
2.4.2 下水汚泥炭化物の自己発熱性……48
2.5 結言……51

第 3 章　鉄化合物に起因した自己発熱性への影響評価……54
3.1 緒言……55
3.2 鉄化合物の発熱挙動による自己発熱性への影響評価……55
3.2.1 実験の目的……55
3.2.2 実験……55
3.2.3 実験結果と考察……57
3.3 鉄化合物の形態解析による自己発熱性への影響評価……60
3.3.1 実験の目的……60
3.3.2 実験……60
3.3.3 実験結果と考察……64
3.4 結言……69

第 4 章　自己発熱性抑制技術の実用化の検討…… 71
4.1 緒言……72
4.2 自己発熱特性の抑制技術……72
4.2.1 石炭の自己発熱性抑制技術……72
4.2.2 下水汚泥炭化物の自己発熱性抑制技術……76
4.2.3 実用化を検証する技術について……77
4.3 炭化物の搬送プロセスを利用した自己発熱抑制技術……80
4.3.1 技術の特徴と検討の目的……80
4.3.2 実験……80
4.3.3 実験結果と考察……83
4.3.4 結言……91
4.4 炭化物の貯留プロセスを利用した自己発熱抑制技術……92
4.4.1 技術の特徴と検討の目的…… 92
4.4.2 実験……92
4.4.3 実験結果と考察……95
4.4.4 結言……98
4.5 炭化物の粒径によらない自己発熱性抑制技術……99
4.5.1 技術の特徴と検討の目的…… 99
4.5.2 実験……99
4.5.3 実験結果と考察…… 104
4.5.4 結言…… 109

第 5 章　小型発熱特性試験装置の開発…… 112
5.1 緒言…… 113
5.2 発熱特性試験装置内の移動現象解析モデル…… 115
5.2.1 発熱特性試験装置内の現象の整理…… 115
5.2.2 数学モデルの構築…… 115
5.3 モデルの妥当性検証…… 121
5.3.1 実験装置および実験方法…… 121
5.3.2 解析に使用する物性値…… 123
5.3.3 小型装置による各種実験結果…… 127
5.3.4 小型装置の解析結果…… 137
5.4 小型装置と従来装置の比較…… 142
5.5 結言…… 146

第 6 章　結言……149

謝辞……153

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 わが国におけるエネルギー事情と再生可能エネルギーの動向

(1) 一次エネルギーの動向

わが国のエネルギー需要は，戦後の復興期から高度経済成長期にかけて大幅に拡大した。戦後復興期のエネルギー源の中心は石炭であったが，高度経済成長期に入ると国内炭は価格競争力を失い，海外の安価な石油へとシフトしていった。しかし，1973 年と 1979 年の二度の石油ショックを経験すると，石油の依存度を下げ，天然ガス，石炭，原子力の導入を推進し，エネルギー源の多様化が図られた。その結果，国内の一次エネルギー全体に占める石油の割合は，1973 年度の 75.5%に対し，2010 年度には 40.3%まで低下した（Fig. 1-1）。原子力の普及にともない，石油を含めた化石エネルギーの割合も低下したが, 2011 年に発生した東日本大震災の影響により原子力発電所が停止すると，それを補うために再び化石エネルギーの割合が上昇に転じた。一方で，震災を契機に再生可能エネルギーの導入が進み，2016 年度には水力を含む再生可能エネルギーの割合は 10.3%を占め，今後更なる普及拡大が見込まれている。

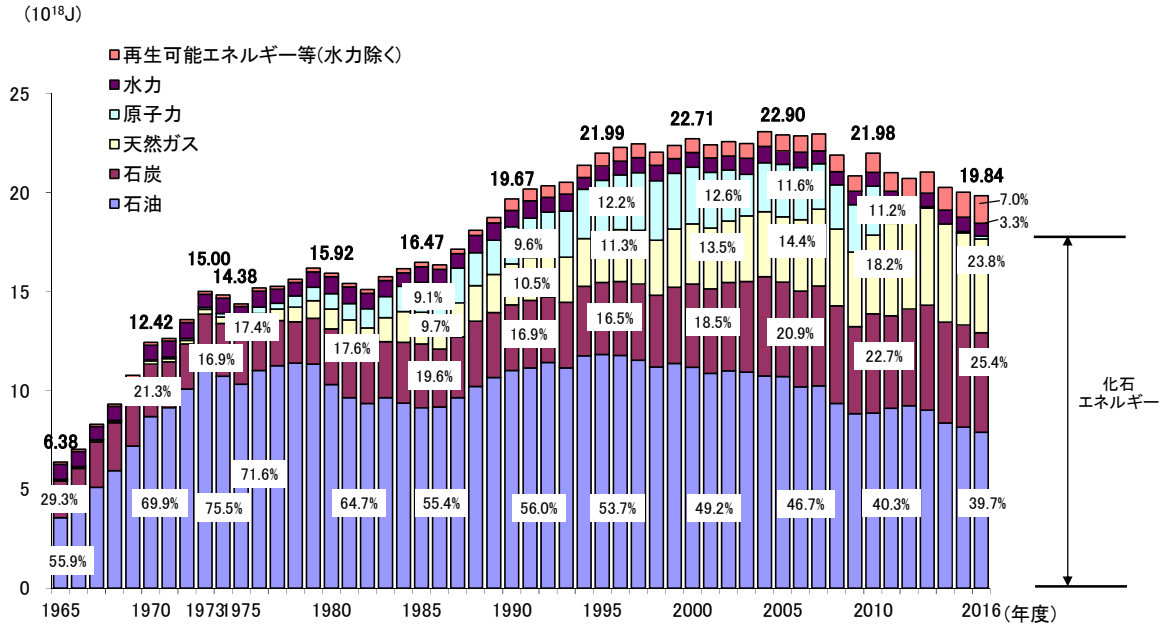


Fig. 1-1 一次エネルギー国内供給の推移 [1)]

(2) 二次エネルギー（電力）の動向

二次エネルギーである電力は，二度の石油ショックの際に足踏みはしたものの，2007 年度まではほぼ右肩上がりで消費が拡大した。その後，世界的金融危機や東日本大震災の影響で 2010 年度の前後で消費が大きく変動する時期があったが，2011 年度以降は緩やかな減少基調から横這いの推移となっている。

部門別には，産業部門が素材産業の生産の伸び悩みと省エネ化の推進等があり，1990 年度以降，電力消費が減少している。一方，事務所ビルの増加や OA 機器の急速な普及等により，業務他部門の電力消費が拡大している。

電源の構成としては，1970 年代は石油の比率が高かったが，前述のとおり，石油ショック以降，電源の多様化が図られ，2016 年度には 9.3%まで低下している（Fig. 1-2）。1990 年度以降，石油に替わり LNG，石炭，原子力が継続的に伸びていくが，特に原子力が存在感を増し，2002 年度頃までは全電源の約 1/3 を占めるようになった。その後，電力会社の不祥事による影響で 2003 年度に大きく落ち込んだが，東日本大震災まではほぼ横這いの期間が続いた。震災後は全ての原子力発電所が停止した期間があったが，2015 年 8 月から九州電力川内原子力発電所が運転を再開し，他の原子力発電所でも再稼働が進んでいる（再稼働済みは 2018 年 7 月現在 5 箇所）。原子力発電の減少分は他の電源で代替されおり，震災前後の 2010 年度と 2016 年度の発受電電力量の比較で，LNG の増加分が最も多く（1,059 億 kWh），次いで新エネ等（472 億 kWh）の順となっている。新エネルギーは再生可能エネルギーの中に含まれると位置付けられている。

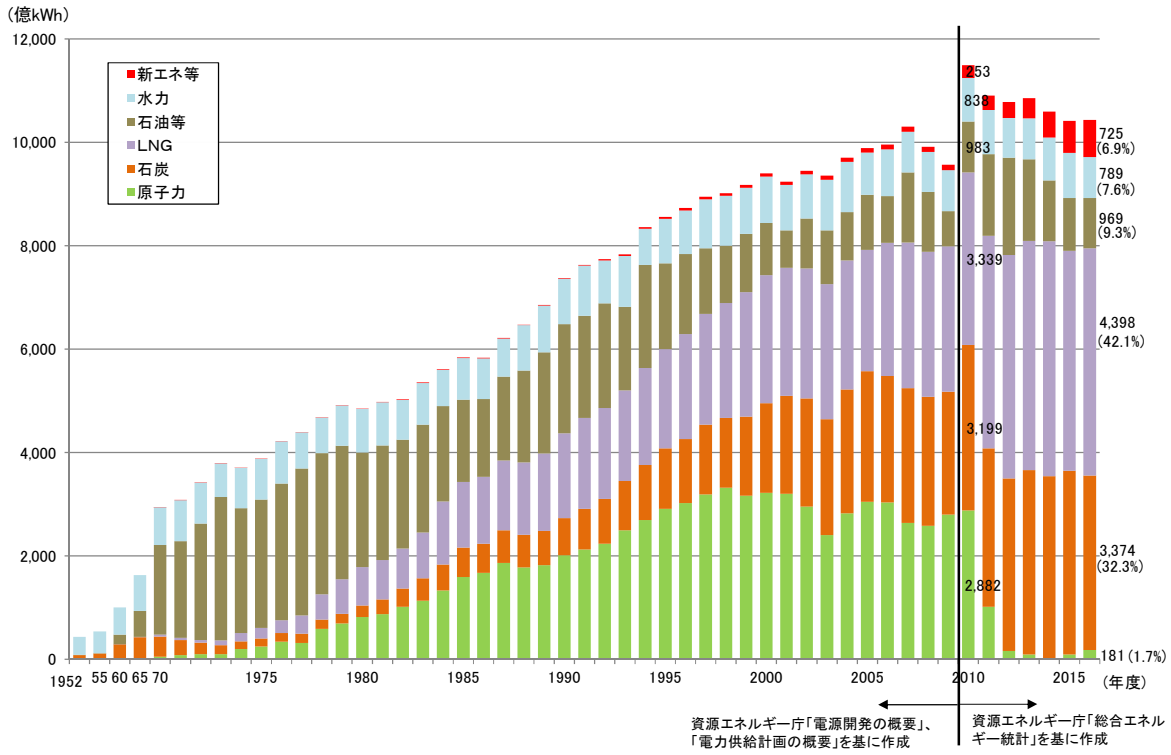


Fig. 1-2 発受電電力量の推移 [1)]

(3) 再生可能エネルギーの動向

再生可能エネルギーとは，「太陽光，風力その他非化石エネルギー源のうち，エネルギー源として永続的に利用することができると認められるものとして政令で定めるもの」（「エネルギー供給事業者による非化石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効な利用の促進に関する法律」第 2 条第 3 項）であり，具体的には，①太陽光，②風力，③水力，④地熱，⑤太陽熱，⑥大気中の熱その他の自然界に存する熱，⑦バイオマスの 7 種類がある（同法施行令第 4 条）。再生可能エネルギーは，現時点では安定供給面，コスト面で様々な課題が存在するが，温室効果ガスを排出せず，国内で生産できることから，エネルギー安全保障にも寄与できる有望かつ多様で，長期を展望した環境負荷の低減を見据えつつ活用していく重要な低炭素の国産エネルギー源と位置付けられている [2)]。2015 年 7 月に策定された長期エネルギー需給見通しによると，2030 年度の総発電電力量に占める再生可能エネルギーの比率は 22～24%という目標値が示されている [3)]。再生可能エネルギーのうち，バイオマスは太陽光に次いで二番目に大きな伸び率が期待されている（Fig. 1-3）。

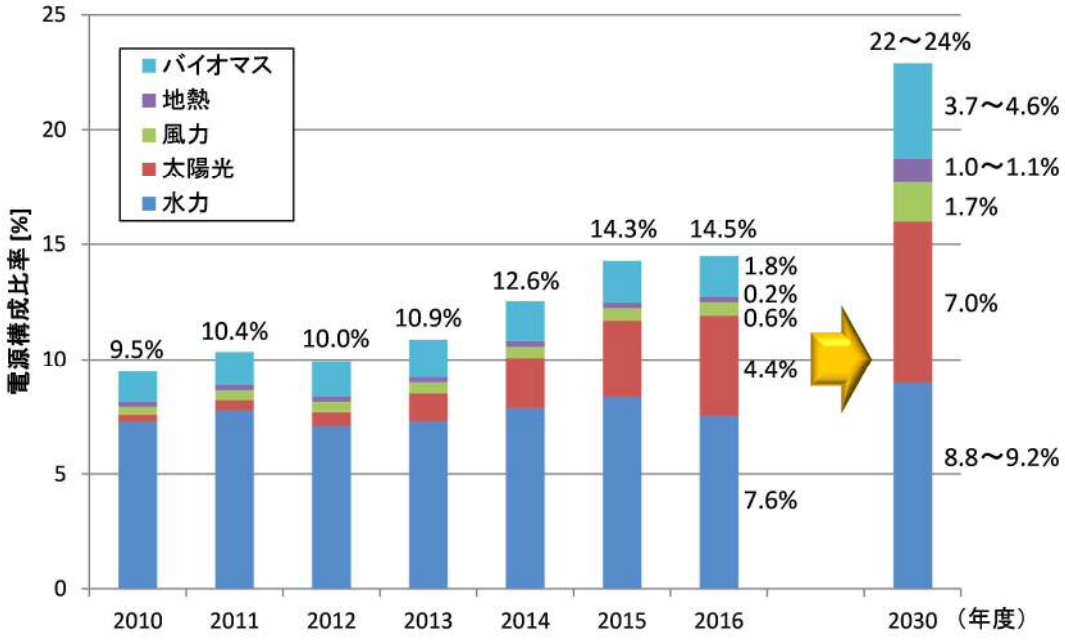


Fig. 1-3 再生可能エネルギーの電源構成比率 [3)4)]

バイオマス発電における FIT 認定量は，2016 年 3 月時点の 370 万 kW に対し，2017 年 9 月には 1,300kW を超えた（Fig. 1-4）。特に，一般木材等の FIT 認定量が急増しており，2030 年度における導入水準に対して，3 倍程度となっている。こうした FIT 認定量の急増に鑑み，調達価格等算定委員会では「急増した認定量が全て稼働すると仮

定した場合，この区分のみで，電源構成比率は 6.9%となり，2030 年度のエネルギーミックスで想定した 2.4%の 3 倍程度と著しく乖離し，買取費用は 1.8 兆円となり，2030 年度のエネルギーミックスで想定した 0.6 兆円と比べても，国民負担への影響が大きい（マクロインパトが大きい）と認められる。」との見解を示し[5]，既に決定された 2018 年度と 2019 年度の調達価格等が改めて設定されることとなった。また，同委員会が 2017 年度に実施したバイオマス発電事業者へのヒアリング結果によると，一般木材等バイオマス発電の案件については燃料調達が難しくなっており，FIT 認定取得済案件のうち 2 割程度しか実際に導入されない可能性が指摘されており，燃料の安定調達に関する方法を見直すこととなっている。さらに，国民負担の抑制の観点から未稼働案件を防止するため，既認定案件には設備発注期限を，新規認定案件には運転開始期限を設けることとなっている。

以上のように，再生可能エネルギーを普及するにはバイオマス発電の推進が不可欠であるが，バイオマス発電の主力を担う一般木材等の発電では，調達価格の適正化，燃料の安定調達，未稼働案件の防止といった課題が浮き彫りとなっている。

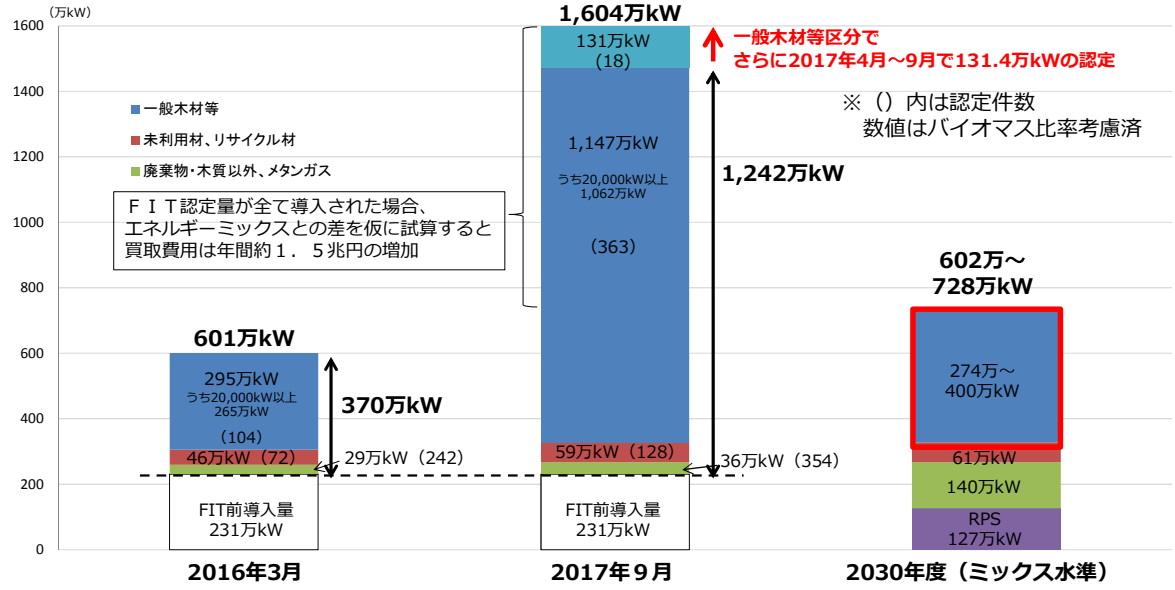


Fig. 1-4 バイオマス発電の FIT 認定量[1]

1.1.2 下水汚泥の燃料利用の普及状況

(1) 下水道事業をとりまく社会的動向

前述のとおり，一般木材等によるバイオマス発電の FIT 認定量急増の一方で，燃料の安定調達が大きな課題となっている。認定された案件では，バイオマス発電の燃料として，パーム油や PKS（パーム椰子殻）といった輸入材にて計画されているものが

多数を占める。輸入材は，安価に大量に調達できるというメリットがある反面，価格変動の影響を受けやすい，国内のエネルギー自給率向上に貢献できない，地域経済効果が限定的といったデメリットも存在する。

こうした中，純国産のバイオマスとして下水汚泥への期待が高まっている。下水汚泥は，人間活動が持続される限り，継続的に排出されるバイオマスである。多少の季節変動はあるが，年間を通して，量・質ともに安定しているという特徴がある。また，他のバイオマスの利活用で最大の障壁となる収集・運搬に関して，下水汚泥は，既存の都市インフラにより集約されるため，新たな収集システムを必要とせず，収集や運搬に係わる追加費用がほとんど発生しないという利点を有する。

下水道事業に係わる社会的な動向は次のとおりとなっている。第 4 次エネルギー基本計画（2014 年 4 月）では，「再生可能エネルギーについては，2013 年から 3 年程度，導入を最大限加速していき，その後も積極的に推進していく。」とされ，バイオマスによる発電及び熱利用等に下水汚泥の利用も推進するよう言及されている [6)]。この方針は第 5 次エネルギー基本計画（2020 年 7 月）においても引き継がれている。

また，バイオマスの利活用に関して，2009 年 6 月にバイオマス活用推進基本法が制定され，同法に基づき，2010 年 12 月にバイオマス活用推進基本計画 [7)]が策定されている。同基本計画は 2016 年 9 月に改定されており，それによると，下水汚泥については，「地域の実情に応じてメタン発酵ガス・下水汚泥固形燃料等によるエネルギー利用等も推進していくことにより，2025 年に約 85%が利用されることを目指す。」とされている [8)]。

そして，下水道事業に対するより直接的な法改正として，2015 年 7 月に下水道法の一部が改正された。その中で，「公共下水道管理者は，発生汚泥等の処理に当たっては，脱水，焼却等によりその減量に努めるとともに，発生汚泥等が燃料又は肥料として再生利用されるよう努めなければならない。」とされ，下水道管理者に対して，下水汚泥を燃料や肥料として再生利用するよう，努力義務が課せられた。

さらに，2015 年 9 月に閣議決定された第 4 次社会資本整備重点計画 [9)]では，下水汚泥中の有機物がエネルギー利用された割合を示す“下水汚泥エネルギー化率”を指標とし，2020 年度までに 30%を目指す目標が設定された（2013 年度は約 15%）。

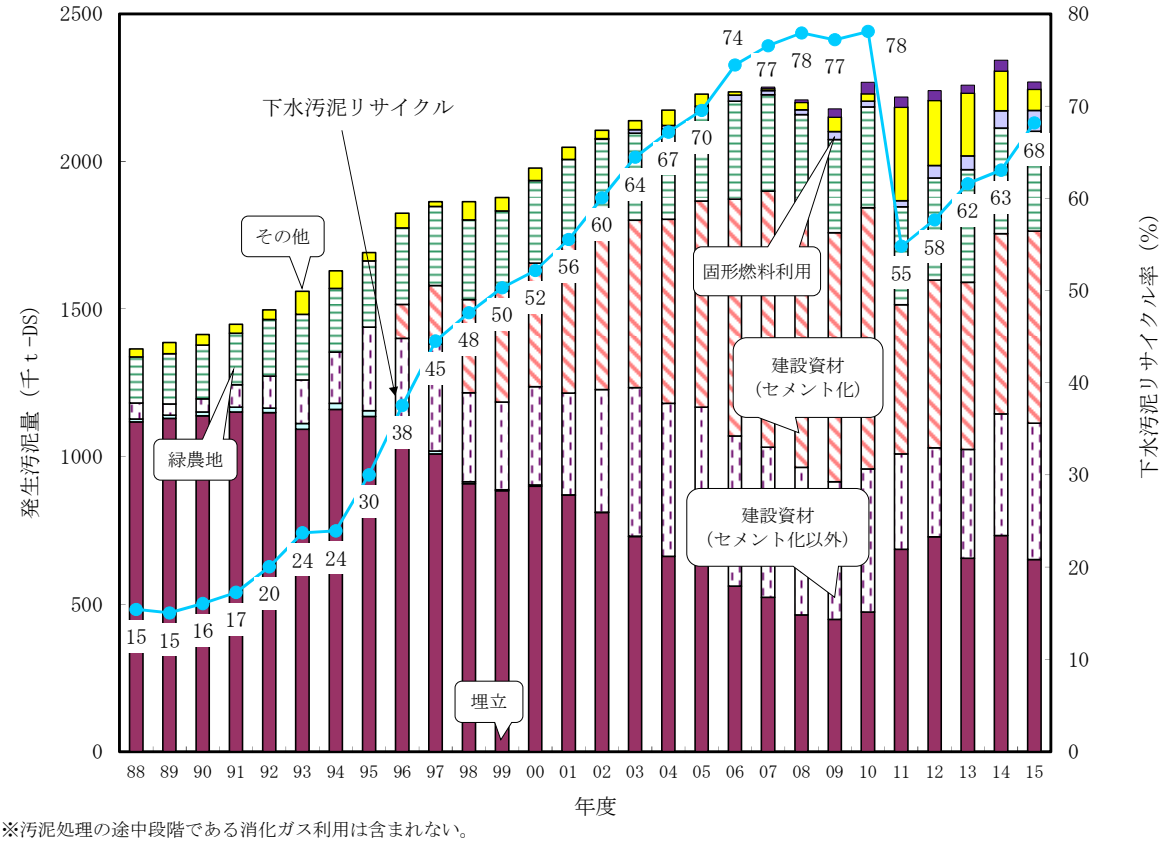
このように，下水道事業をめぐっては，下水汚泥の持つエネルギーを積極的に利用しようという大きな流れが形成されつつある。

(2) 下水汚泥の有効利用状況

下水汚泥は固形分の約 8 割が有機物であり，下水汚泥が保有する固形分当たりの発熱量はおおよそ 19MJ/kg-DS（4,500kcal/kg-DS）程度である（DS : Dry Solid の略）。2015

年度の我が国の下水汚泥発生量は約 227 万 t-DS とされており（国土交通省調べ），我が国で発生する下水汚泥の総発熱量を算出すると約 43×10^{12}MJ となる。これは，石炭に換算すると約 166 万 t に相当し（一般炭の発熱量：26MJ/kg-DS として），2015 年度の国内の一般炭の供給量約 1.33 億 t[10] の約 1.2%に相当する。このように，下水汚泥はエネルギー源として高いポテンシャルを有しているといえる。

次に，下水汚泥のマテリアル利用の推移を Fig. 1-5 に示す。下水汚泥のリサイクル率は 2010 年度に約 8 割に迫る勢いであったが，2011 年度に大幅に低下した。これは，東日本大震災の影響により埋立処分や場内ストックが増えたためである。2012 年度以降は順調に上昇を続け，2015 年度は約 68%まで回復している。有効利用の用途としては，セメント化等の建設資材の占める割合が多く，次にコンポスト等の農緑地利用が多くなっている。固形燃料利用はここ数年で増加傾向にあるが，全体に占める割合は未だ小さい。Fig. 1-6 に示すように，2015 年度の下水汚泥エネルギー化率は約 16%であり，今後，さらなるエネルギー利用が望まれている。



※汚泥処理の途中段階である消化ガス利用は含まれない。
※2011年度のその他は、97.6%が場内ストックである。

Fig. 1-5 下水汚泥のマテリアル利用推移（国土交通省 HP より）

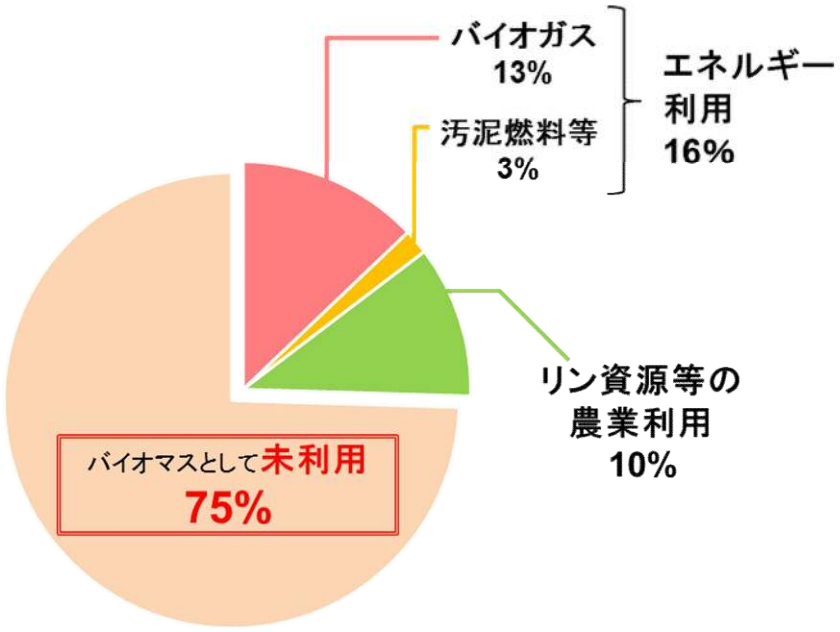


Fig. 1-6 下水汚泥エネルギー化率（2015 年度）（国土交通省 HP より）

(3) 下水汚泥の燃料化技術と導入事例

下水汚泥のエネルギー化技術は，固形燃料化技術，バイオガス利用技術，熱分解ガス化技術，焼却廃熱発電技術，水素製造・供給技術等に区分され，さらに，固形燃料化技術は，炭化技術と乾燥技術に大別される [11]。

下水汚泥の炭化技術は，無酸素もしくは希薄酸素雰囲気下で下水汚泥を熱分解させ炭化物を製造する方法であり，加熱温度により低温炭化（250℃～350℃），中温炭化（400℃～600℃），高温炭化（700℃以上）に分類される。ただし，炭化温度の定義は明確には定まっていない。製造された製品（炭化物）の特徴は，下水汚泥特有の臭気が低減されており，水に濡れても変質せず，見た目も黒色のため，石炭代替燃料として利用しやすいという利点を有する。一方，炭化温度に応じて製品の発熱量が異なり，炭化温度が高いほど発熱量が低下する。また，石炭と同様に自己発熱性を有する。

下水汚泥の乾燥技術には，造粒乾燥，油温減圧式乾燥，改質乾燥，表面固化乾燥等があり，乾燥の熱源や造粒方法の違い等で様々な乾燥技術が存在する。製造された製品（乾燥汚泥）の特徴は，汚泥本来の発熱量が保存されるため，エネルギー価値が損なわれないという利点を有する。一方，臭気の残留があり，乾燥技術によっては，乾燥物が水に濡れると汚泥に戻る場合や，発酵する場合がある。

これまでに，国内で採用された固形燃料化技術の導入事例を Table 1-1 に示す。供用開始されている施設及び事業の実施方針が公表されている施設として「下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン」に示された情報に，2018 年 6 月までの情報を追加した。

炭化技術 17 例，乾燥技術 12 例，合計 29 例となっている。2012 年度以降，稼働を開始した施設の数が大幅に伸びている。

Table 1-1 下水汚泥の固形燃料化技術の導入事例

方式	技術区分	自治体	処理場	稼働開始年度
炭化	中温炭化	東京都	東部スラッジプラント	2007
	高温炭化	胎内市	中条浄化センター	2008
	中温炭化	愛知県	衣浦東部浄化センター	2012
	低温炭化	広島市	西部水資源再生センター	2012
	高温炭化	前橋市	前橋水質浄化センター	2012
	低温炭化	熊本市	南部浄化センター	2013
	低温炭化	大阪市	平野下水処理場	2014
	中温炭化	埼玉県	新河岸川水循環センター	2014
	中温炭化	滋賀県	湖西浄化センター	2015
	中温炭化	西海市	西海市炭化センター	2015
	中温炭化	静岡市	中島浄化センター	2016
	低温炭化	横浜市	南部汚泥資源化センター	2016
	低温炭化	京都府	洛西浄化センター	2017
	低温炭化	横浜市	北部汚泥資源化センター	2019予定
	低温炭化	福岡県	御笠川浄化センター	2019予定
	中温炭化	秋田県	大館処理センター	2020予定
	低温炭化	京都市	鳥羽水環境保全センター	2022予定
乾燥	油温減圧乾燥	福岡県	御笠川浄化センター	2001
	乾燥造粒	宮城県	県南浄化センター	2009
	その他(乾燥)	新潟県	中越流泥処理センター	2009
	その他(蒸気乾燥)	黒部市	黒部浄化センター	2012
	造粒乾燥	北九州市	日明浄化センター	2015
	造粒乾燥	広島県	芦田川浄化センター	2017
	表面固化乾燥	松山市	西部浄化センター(B-DASH)	2012実証
	改質乾燥	長崎市	東部下水処理場(B-DASH)	2012実証
	その他(気流乾燥)	鹿沼市	黒川終末処理場(B-DASH)	2016実証
	その他(蒸気乾燥)	秦野市	秦野市浄水管理センター(B-DASH)	2016実証
	造粒乾燥	名古屋市	空見スラッジリサイクルセンター	2020予定
	造粒乾燥	福岡市	西部水処理センター	2021予定

1.1.3 下水汚泥固形燃料の課題

(1) 下水汚泥固形燃料の法的位置付け

下水汚泥から製造された固形燃料（以下，下水汚泥固形燃料という）は，消防法上「再生資源燃料」に分類される。再生資源燃料とは，危険物の規制に関する政令の別表第四において,「資源の有効な利用の促進に関する法律（平成三年法律第四十八号）第二条第四項に規定する再生資源を原材料とする燃料をいう。」と定義されている。再生資源燃料を 1,000kg 以上貯蔵及び取扱う場合は指定可燃物となり（Fig. 1-7），火災予防条例で定められた技術上の基準を遵守しなければならない。再生資源燃料のうち廃棄物固形燃料その他の水分によって発熱または可燃性ガスの発生のおそれのあるもの（「廃棄物固形化燃料等」という）については，貯蔵及び取扱いの基準（水分管理，集積高さ，温度・可燃性ガスの監視等）ならびに位置，構造及び設備の技術上の基準（温度測定装置の設置，散水設備等の設置）について追加の対策が定められている。

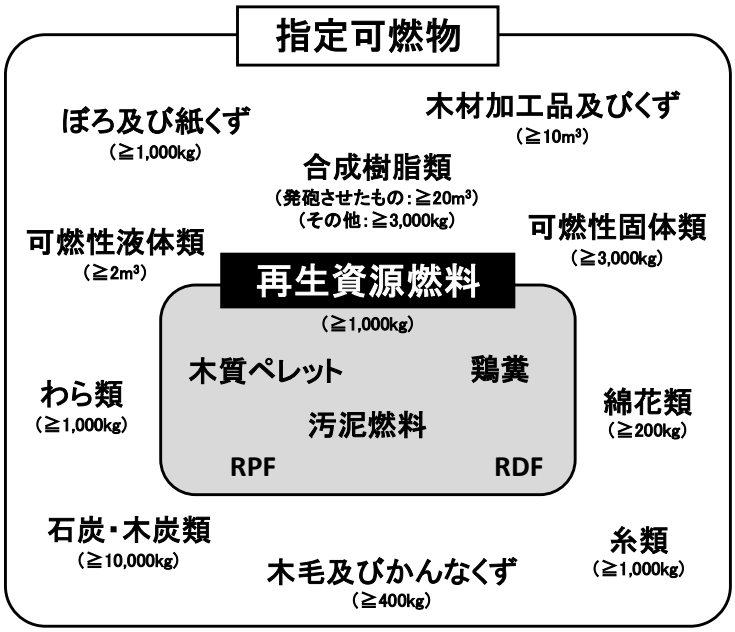


Fig. 1-7 指定可燃物の体系

なお，再生資源燃料が指定可燃物に指定されたのは 2004 年のことであり，これは，2003 年に三重ごみ固形燃料発電所で発生した RDF（Refuse Derived Fuel：ごみ固形燃料）爆発事故[12)~15)]を受けてのことである。事故発生当時，RDF の自己発熱性や可燃性ガスの発生リスクについて十分に認知されておらず，それが事故の被害を大きくした一因と考えられている。再生資源燃料は，従来廃棄物となっていたものを原料として何らかの加工を加える場合がほとんどであり，安全性をはじめとした性状が原料と

は異なる場合があることを認識する必要がある。総務省消防庁では，再生資源燃料の製造施設の開発，設置，運転等に係わる関係者は，事故事例の収集，原因の分析等により，つねに危険性の把握に努め，より実効性のある安全対策の確立を図り，安全の確保に万全を期していくことが重要であると指摘している[16]。

(2) 下水汚泥固形燃料の技術的な課題

現在，下水汚泥の熱処理技術の主流は焼却であり，その中でも流動床式の焼却炉が全体の 9 割近くを占めている（2015 年度現在，全国の下水汚泥焼却炉（炭化炉，ガス化炉含む）244 基中，流動床式焼却炉は 217 基[17]）。この流動床式の焼却炉は，1980 年代から普及し始め，様々な技術改良はなされているものの，ベースとなる技術は 30 年以上にもわたって継承され，技術の成熟期にあると言って良い。一方，下水汚泥の燃料化技術については，普及が進んだのは前述のとおり 2012 年度以降であり，焼却技術と比較すると歴史は未だ浅い。また，原料となる下水汚泥は，下水処理場の立地条件や処理工程の違い等によって性状が異なり，多様な下水汚泥から製造される固形燃料を適切に評価するには，未だ知見の積上げが十分とはいえない。

下水汚泥から製造される製品（用途は燃料利用に限定せず）で危険性が報告されているものは，「炭化物」，「油温減圧乾燥品」，「乾燥汚泥」である。炭化物については，石炭と同様に自己発熱性を有し，炭化度に応じてその特性が異なる。油温減圧乾燥品は，含有する油分に起因して自己発熱性が高くなる傾向がある。乾燥汚泥は，水分が高いと（40～50%程度），発酵による発熱または可燃性ガスが発生する場合があり，水分が低い場合は（水分 5%程度以下），自己発熱性を有し，微粉末状になると粉塵爆発への配慮も必要となってくる。

下水処理場を管理する自治体や設備メーカーを対象に，過去に実施されたアンケートの結果によると，炭化物や乾燥汚泥を貯留するホッパにて，自己発熱によるトラブル事例が複数報告されている[18]。日本下水道事業団が行った調査でも，炭化設備における炭化物の自己発熱によるトラブルが報告されている[19]。

このように，下水汚泥から炭化物や乾燥汚泥を製造して燃料利用する場合は，発酵や可燃性ガスの発生，粉塵爆発の他，特に自己発熱性に配慮する必要がある。なぜならば，貯留槽に長時間貯留する場合等，蓄熱環境で自己発熱が継続すると，炭化物の温度の上昇とともに加速度的な発熱反応の進行により自然発火に至り，大規模火災等の甚大な被害を引き起こす恐れがあるためである。

1.1.4 各種固形燃料の自己発熱性

固形燃料の代表例として，下水汚泥固形燃料の他，再生資源燃料や石炭の自己発熱

性について以下に紹介する。

(1) 再生資源燃料等

三重で発生した RDF の爆発事故を受け，RDF に関する種々調査が実施され，その物性が明らかにされたが，その他の再生資源燃料については詳細な物性が明らかになっていないとして，消防庁にて現有する再生資源燃料等（再生資源燃料及びこれに類するもの）の実態把握や必要な安全対策について調査検討が行われた[20]。調査は，「再生資源燃料等の把握」，「取扱い実態の把握」，「性状の把握」に関して行われ，「性状の把握」では，再生資源燃料等の実態調査を踏まえ，試験調査の対象として下記サンプルが選定されている。

・木質ペレット（ホワイト，バークの 2 種類）
・汚泥燃料（油温減圧乾燥，高温炭化，低温炭化，造粒乾燥の 4 種類）
・鶏糞
・RPF（Refuse Paper & Plastics Fuel：廃プラスチック固形燃料）
・C-RPF（Char - RPF：炭化物とプラスチックを混合成形した固形燃料）
・RDF
・石炭（瀝青炭）

なお，「性状の把握」に関して，危険性評価の一つとしてサンプルから発生する可燃性ガスの測定が行われたが，水素濃度の測定がガス検知管による簡易測定であったため，適正に測定できていない可能性があるとして，ガスクロマトグラフによる再測定が実施され，その報告書が改めて公表されている[21]。

報告書によると，油温減圧乾燥汚泥と鶏糞は 30℃以下から発熱を開始し，可燃性ガスの発生量も多い。さらに，水添加により発熱とガス発生が促進され，今回試験対象としたサンプルの中では最も危険性が高いと評価されている。一方，最も危険性が低かったのは RPF であり，ガスの発生がなく水添加による影響も認められていない。C-RPF や石炭は，RPF と比較して熱的危険性は増すものの，ガスの発生はなく水添加による影響も認められていない。木質ペレットはガスの発生が認められるものの，比較的安全と評価されている。

油温減圧乾燥汚泥以外の汚泥燃料については，水添加が無ければ石炭と同等程度以下の危険性であるが，水添加により熱的危険性が上昇するとの結果となっている。報告書の中ではその原因までは言及されていないが，水添加による影響については注意を要する。

なお，上記の内容は，あくまで今回の試験に供されたサンプルにおける結果であることに留意する必要がある。石炭は炭種によって性状が大きく異なり，汚泥燃料につ

いても原料条件（下水処理場の立地条件や処理工程等）や製造条件（熱処理温度等）により，汚泥燃料の性状が異なると考えられる。

(2) 石炭

石炭の区分は各国で異なるが，日本では炭素計量基準（JIS M 1002）によって炭素含有率が高い順に，無煙炭，瀝青炭，亜瀝青炭，褐炭の 4 種類に分類されることが多い。また，無煙炭，瀝青炭は高品位炭，亜瀝青炭と褐炭は低品位炭と呼ばれる。低品位炭は，水分や酸素含有率が高いため発熱量が低い他，組織が緻密でない等の理由により輸送･貯留時に粉化しやすく，また，自己発熱もしやすいという特徴を有する[22]。このため，低品位炭は輸送コストと安全性の問題で，現状における用途は生産地の近くの火力発電用の燃料利用がほとんどである[23]。一方，低品位炭の可採埋蔵量は 2011 年末時点のデータで 4,883 億トンあり[24]，石炭全体の可採埋蔵量である 8,915 億トンの約 55%を占める。条件の良い高品位炭の入手は次第に困難になってくるため，今後は，可採埋蔵量の多い低品位炭の利用も拡大することが予想され，発熱量や自己発熱性を改質する技術開発が進められている。

石炭利用の歴史は古いが，石炭による火災事故は現在でも一定の頻度で発生しており，その取扱量から規模の大きな火災となる場合がある。最近では，2014 年に愛知県内の製鉄所において，高炉で使用されるコークスを製造するための原料炭の貯留設備で火災が発生し，鎮火までに半日以上を要し，15 名の負傷者を出している[25]。

上記火災事故の原因もそうであるが，石炭による火災事故の多くは自己発熱に起因したものである。石炭は空気中の酸素と反応して発熱する性質がある。石炭の貯留量が多い場合等，酸化による発熱量が放熱量を上回ると次第に蓄熱し，石炭の温度が上昇することでさらに反応速度が大きくなり，発火へとつながる。

石炭の低温領域での酸化反応では，ガスの生成と石炭の構造変化が起こるといわれている。発生するガスには炭化水素や CO_2, CO, H_2O および微量の H_2 が含まれる[26]。ガスの生成量は，CO_2 と CO では CO_2 の方が多く生成するといわれているが，H_2O に関しては，Wang ら[27]や Swann ら[28]は瀝青炭を用いた試験で CO_2 よりも H_2O の方が多く生成されると報告し，Kelemen ら[29]は亜瀝青炭の酸化反応で CO_2 の生成速度が H_2O よりも大きくなったと報告しており，H_2O の生成挙動については未だ明らかになっていない。

石炭の構造変化に関して，多くの研究グループが酸化機構を提案しているが，研究グループによって測定条件が異なるため，それぞれの結果を横並びで評価することは難しい。ただし，概ね共通しているのは脂肪族炭素の減少と含酸素官能基の生成である。Wang ら[30][31]は，複数の研究グループの結果をまとめて以下のように報告してい

る。石炭の酸化には二つの反応経路が存在し，一つは石炭が酸化されてCO_2や CO といったガスを迅速に生成する反応で，もう一つは酸素の化学吸着である。化学吸着の反応過程では，まず石炭に酸素が吸着され過酸化物を生成し，ヒドロキシル基，カルボニル基，カルボキシル基を経て，新たな活性サイトが生み出され，酸素の吸着が繰り返される。

また，石炭の酸化反応は，水の存在により反応速度が変化することが知られている。Clemens ら[32]は，石炭表面に水が存在すると，水がない場合と比較してラジカルが安定して存在できるようになり，その結果，酸化反応が促進するが，含水率が高くなり水の層が厚くなると，酸素の拡散が阻害され酸化反応が抑制されると報告している。Moxon ら[33]は，石炭に吸着した水が触媒として作用し，酸素の吸着を促進すると報告している。

反応速度に影響を与える因子として，水の他に無機物の存在もあげられる。Zhang ら[34)35)]は，オーストラリア産の褐炭と金属塩を用いて，無機物が酸化反応に与える影響を評価しており，炭酸カルシウム($CaCO_3$)，酢酸ナトリウム(CH_3COONa)，酢酸カリウム(CH_3COOK)，黄鉄鉱(FeS_2)を混合した場合に酸化速度が促進され，塩化ナトリウム(NaCl)，塩化カリウム(KCl)を混合した際に酸化速度が抑制されると報告している。

以上のように，石炭の自己発熱に関しては，既往の研究により多くの知見が得られているものの，未だメカニズムの詳細は解明されておらず，また，酸化機構と自己発熱の定量的な関係も明らかとなっていないのが実態である。

(3) 下水汚泥固形燃料

前述のように，下水汚泥固形燃料（炭化物，乾燥汚泥）は自己発熱性を有する。日本下水道事業団によると，下水汚泥固形燃料の自己発熱の主な要因として，以下の 3 つをあげている[36]。

① 酸化反応による発熱

下水汚泥固形燃料表面の活性点（メチレン基，アルキル基などの不安定な活性点）が空気中の酸素と酸化反応を起こし水素が引き抜かれる際に発熱する。この反応は 100℃以下の低温度域でも進行し，時間の経過とともに活性点が安定していくために減少する。

② 無機物の化学反応による発熱

下水汚泥は凝集剤や脱水助剤として用いられるアルミニウムやカルシウム等を含有している。これらの金属等が空気や水に含まれる酸素と反応して発熱する可能性がある。既往の研究で水分中の酸素との反応でわずか発熱が確認されたが，発熱の主要因ではないことが確認されている。

③ 有機物の微生物発酵による発熱

下水汚泥固形燃料中に微生物が存在する場合は，微生物発酵により微少な発熱が起きる可能性がある。水分は一般に 30%程度以上必要とされ，温度は 34～36℃，50～53℃付近で嫌気性発酵，55～60℃程度で好気性発酵が活発となる。

また，日本下水道事業団が，下水汚泥から固形燃料を製造するシステムに対して行った技術評価において，以下のような結果が報告されている[37]。

・50～60℃程度の低温度域から発熱を開始した。

・水添加の有無に係わらず，水素，一酸化炭素の発生は無く，その他の可燃性ガスの発生もわずかであった。

水添加により可燃性ガスの発生を伴わないことから，下水汚泥固形燃料では，有機物の微生物発酵は発生しないと考えられる。

以上のことから，下水汚泥固形燃料の自己発熱の主要因は，酸化反応による発熱であると考えられる。

1.2 本研究の目的と構成

下水汚泥は，他のバイオマスと比較して量・質ともに年間を通して安定しており，収集や運搬についても既存の都市インフラを活用できる等，メリットの多い純国産のバイオマスである。下水汚泥の燃料利用については，2012 年度頃より普及が進んでおり，政策的にもさらに後押しする大きな流れが形成されつつある。

一方で，三重の RDF の爆発事故に代表されるように，廃棄物由来の固形燃料の運用で，重大な事故につながるケースが顕在化しており，廃棄物を従来とは違った形態で取り扱う場合には，その安全性を十分に把握することが求められている。特に，RDF の爆発事故の主原因の一つとなった自己発熱について，その特性を十分に理解し，対策につなげることが重要である。

本来廃棄物である下水汚泥から製造した炭化物（以下，下水汚泥炭化物という）は，下水汚泥特有の不快臭が軽減され，性状が石炭に近いため，石炭代替燃料として利用しやすい。しかし，下水汚泥炭化物と石炭では含有成分や製造条件が異なっている点に留意する必要がある。下水汚泥には人間活動に伴って排出される成分や，下水処理場の処理工程で添加される薬剤が含まれる。また，下水汚泥炭化物の製造条件は，炭化物の発熱量や製造プロセスにおける燃料消費量をどのように設定するかという思想に大きく左右される。炭化物の発熱量を重視する場合は，もともと下水汚泥の持っている保有熱量を極力炭化物側に温存する思想になるため，製造プロセスで回収可能な熱量が少なくなり，燃料消費量が多くなる。一方，燃料消費量を重視する場合は，炭化物の発熱量を犠牲にすることになる。

このように，下水汚泥炭化物の含有成分や製造条件は石炭と大きく異なっており，石炭と同列に自己発熱性を評価することはできない。石炭においても，自己発熱のメカニズムが全て明らかになっているわけではないことを勘案すると，下水汚泥炭化物の自己発熱性について個別に十分な検証が必要と考える。

そこで，本研究では，下水汚泥炭化物の性状と自己発熱性の関係を検証するとともに，実際に下水汚泥炭化物を製造する商用プラントを対象として，適用可能な自己発熱性抑制技術について検討することを目的とした。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では，本研究の背景ならびに目的について述べた。

第 2 章では，下水汚泥炭化物について，炭化度と炭化物性状の関係（炭化特性）を明らかにするとともに，石炭との比較を行い，固形燃料としてのポテンシャルについて論述した。また，炭化度と自己発熱性の関係，鉄化合物含有率と自己発熱性の関係について検証した。

第 3 章では，下水処理場の処理工程で広く使用されている薬剤であるポリ硫酸第二鉄に注目し，自己発熱性へ与える影響について検証した。鉄化合物の酸化反応による発熱挙動については，TG-DTA による測定にて確認した。また，酸化反応に寄与する鉄化合物を特定するため，大型放射光施設（SPring-8）を用いた XAFS 測定ならびに XRD による鉄化合物の形態解析を行った。

第 4 章では，下水汚泥炭化物を製造する商用プラントに適用可能な自己発熱性抑制技術の検討を行った。検討した技術は大きく分けて「炭化物の搬送過程における強制酸化」と「炭化物の貯留過程における強制酸化」の 2 種類である。

第 5 章では，自己発熱性の試験方法に関して従来の試験方法では試験期間約 3 日間，試料量約 8L が必要であり，日常管理に取り込みにくいという課題があったことから，従来方式よりも短期間かつ少量の試料量で評価できる試験手法の開発と提案を行った。

そして，以上で得られた成果を第 6 章にて総括する。

<参考文献>

1) 資源エネルギー庁．エネルギー白書 2018
2) 経済産業省．第 5 次エネルギー基本計画．2018 年 7 月．
3) 経済産業省．長期エネルギー需給見通し．2015 年 7 月．
4) 資源エネルギー庁. 平成 28 年(2016 年度)におけるエネルギー需給実績（確報）．2018 年 4 月．
5) 調達価格等算定委員会．平成 30 年度以降の調達価格等に関する意見．2018 年 2 月 7 日．
6) 経済産業省．第 4 次エネルギー基本計画．2014 年 4 月．
7) 農林水産省．バイオマス活用推進基本計画．2010 年 12 月．
8) 農林水産省．バイオマス活用推進基本計画．2016 年 9 月．
9) 国土交通省．第 4 次社会資本整備重点計画．2015 年 9 月．
10) 資源エネルギー庁．総合エネルギー統計．2016 年度．
11) 国土交通省．下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン-平成 29 年度版-．2018 年 1 月．
12) 三重県ごみ固形燃料発電所事故調査専門委員会．ごみ固形燃料発電所事故調査最終報告書．2003 年 11 月 22 日．
13) 八島正明．三重県の発電所の RDF 貯蔵サイロでの火災と爆発 -その 1：災害の概要，被害状況-．安全工学．2011，Vol.50，No.53，p.169-175．
14) 八島正明．三重県の発電所の RDF 貯蔵サイロでの火災と爆発 -その 2：災害発生までの経過，実験-．安全工学．2011，Vol.50，No.4，p.236-243．
15) 八島正明．三重県の発電所の RDF 貯蔵サイロでの火災と爆発 -その 3：災害の概要，被害状況-．安全工学．2011，Vol.50，No.5，p.319-324．
16) 総務省消防庁危険物保安室．ごみ固形化燃料等関係施設の安全対策．安全工学．2004，Vol.43，No.6，p.400-403．
17) 公益社団法人日本下水道協会．下水道統計（2015 年度版）
18) 財団法人下水道新技術推進機構．汚泥由来の可燃性ガスと汚泥製品の安全対策に関する技術資料．2006 年 3 月．
19) 照沼誠，小島浩二，濱田知幸．新技術導入の事後評価に関する調査（下水汚泥炭化システム）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2002，p.5-1-5-7．
20) 総務省消防庁．再生資源燃料等の安全の確保に係る調査検討報告書．2007 年 4 月 27 日．
21) 総務省消防庁消防大学校消防研究センター．再生資源燃料等の危険性評価に関する研究報告書．2007 年 3 月．

22) 財団法人エネルギー総合工学研究所．低品位炭の改質技術．1997 年 3 月．
23) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構；世界の石炭事業調査-2017 年度-．2018 年 3 月．
24) World Energy Council. World Energy Resources 2013 Survey.
25) コークス事故対策委員会．コークス火災事故調査報告書．2015 年 4 月 7 日．
26) Grossman, S. L.; Davidi, S.; Cohen, H. Emission of toxic and fire hazardous gases from open air coal stockpiles. Fuel. 1994, 73, p.1184-1188.
27) Wang, H.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M. Examination of CO_2, CO, and H_2O formation during low-temperature oxidation of a bituminous coal. Energy & Fuels. 2002, 16, p.586-592.
28) Swann, P. D.; Evans, D. G. Low-temperature oxidation of brown coal. 3. Reaction with molecular oxygen at temperatures close to ambient. Fuel. 1979, 58, p.276-280.
29) Kelemen, S. R.; Freund, H. Oxidation kinetics of Wyoming Powder River Basin coal in O_2 between 295 and 398 K. Energy & Fuels. 1990, 4, p.165-171.
30) Wang, H.; Dlugogorski, B. Z. Kennedy, E. M. Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal. Combustion and Flame. 2003, 134, p.107-117.
31) Wang, H.; Dlugogorski, B. Z. Kennedy, E. M. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling. Progress in Energy and Combustion Science. 2003, 29, p.487-513.
32) Clemens, A. H.; Matheson, T. W. The role of moisture in the self-heating of low-rank coals. Fuel. 1996, 75, p.891-895.
33) Moxon, N. T.; Richardson, S. B. Development of calorimeter to measure the self-heating characteristics of coal. Coal Preparation. 1985, 2, p.79-90.
34) Zhang, D. K.; Sujanti, W. A laboratory study of spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size. Fuel. 1999, 78, p.549-556.
35) Watanabe, W. S.; Zhang, D. K. The effect of inherent and added inorganic matter on low-temperature oxidation reaction of coal. Fuel Processing Technology. 2001, 74, p.145-160.
36) 日本下水道事業団技術開発部．下水汚泥固形燃料発熱特性評価試験マニュアル．2008 年 3 月．
37) 日本下水道事業団技術開発部．下水汚泥固形燃料化システムの技術評価に関する報告書．2008 年 3 月．

第 2 章

下水汚泥炭化物の炭化特性と自己発熱性の検証

2.1 緒言

下水汚泥は，細胞の内部や，汚泥処理工程における凝集剤添加により形成されるフロック内に多くの水分を保持しており，一般的な機械脱水で低減できる水分は 70～80%程度までである。また，下水汚泥には特有の臭気があり，脱水や乾燥しただけでは臭気を低減することは困難である。下水汚泥を有効利用する場合，多くの用途で水分や臭気が障壁となるため，それらを低減する技術が必要となる。その一つに炭化技術がある。下水汚泥の炭化技術は，これまで，土壌改良材や肥料利用等を目的として採用されていたが[1]，その規模は小さなものがほとんどであり，件数も限定的であった。しかし，バイオマスのエネルギー利用が進むにつれ，バイオマスの一種である下水汚泥を燃料利用する取り組みが盛んとなっている。2017 年 3 月現在，21 箇所の下水処理場（予定含む。実証段階は含まず。）で汚泥の燃料化が採用されている[2]。

下水汚泥炭化物を土壌改良材や肥料として利用する場合，活性炭を製造する場合のように，炭化の進行度（以下，炭化度と言う。）は高く設定される。一方，燃料利用を目的とする場合，可燃分のロスにより燃料価値が損なわれるのを防ぐため，炭化度をある程度低く設定する必要がある。下水汚泥の炭化に関する既往の研究において，炭化度の高い領域における自己発熱性について評価,研究がなされた事例はあるが[3)4)]，炭化度が低い領域においては十分に評価がなされていない。

また，下水処理場では，硫化水素の抑制や MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）の析出防止，脱水助剤等としてポリ硫酸第二鉄（以下，ポリ鉄と言う）が広く利用されており，Fig.2-1 に示すように，近年その使用量が増加傾向にある（下水道統計[5)]から，汚泥濃縮設備と汚泥脱水設備における使用量の全国合計値を算出)。既往の研究において，下水汚泥炭化物に鉄化合物が含まれる場合，酸化反応によりわずかな発熱は認められるものの，自己発熱に対しては支配的ではないとの報告がある[6)]。ただし，炭化物の製造条件や鉄化合物の含有量に対する評価については明らかにされておらず，炭化物の製造条件によっては鉄化合物の形態が変化し，酸化反応による発熱の程度にも影響を与える可能性がある。したがって，炭化物の製造条件と自己発熱性の関係，ならびに鉄化合物の含有量と自己発熱性の関係について把握することが必要と考える。

そこで，本章では，主に炭化度が低い領域において，炭化度に応じた下水汚泥炭化物の性状と，自己発熱性との関係を検証する。また，ポリ鉄由来の鉄化合物が自己発熱性に与える影響について検証する。

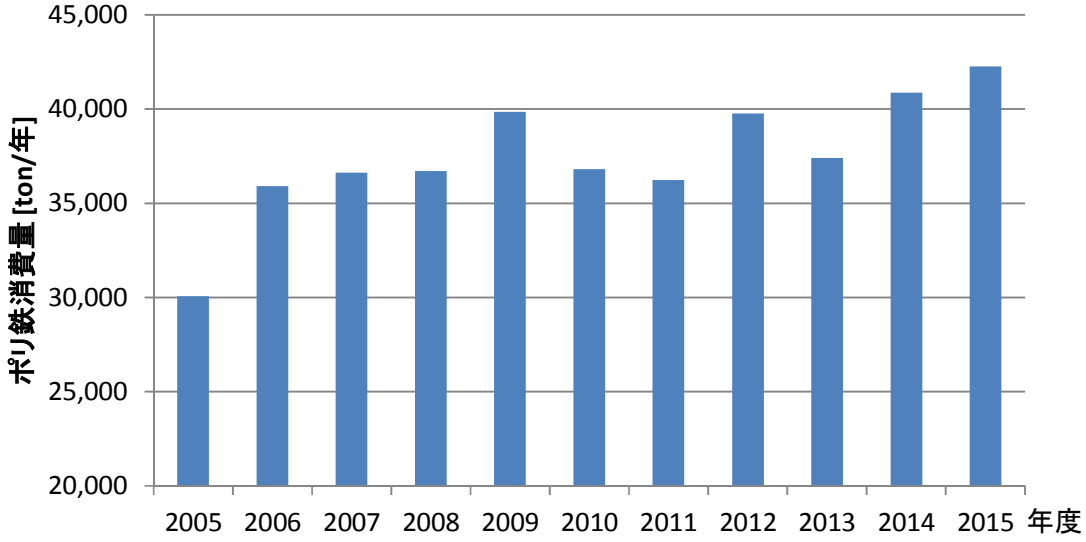


Fig. 2-1 下水処理場におけるポリ硫酸第二鉄の使用量の推移

2.2 検証の目的

下水汚泥炭化物の燃料利用を推進する上で，既往の研究ではほとんど取扱いのない炭化度の低い炭化物やポリ鉄由来の鉄化合物を含む炭化物について，性状ならびに自己発熱性を的確に把握し，安全に取り扱うことが重要である。そこで，炭化度の低い領域を中心として，炭化度と炭化物性状の関係（炭化特性），炭化度と自己発熱性の関係，鉄化合物と自己発熱性の関係を明らかにするため，複数の下水処理場の原料から炭化物を製造し，各種性状分析ならびに自己発熱性を評価する試験を行った。なお，本論文において“原料”とは，特に断りがない限り，下水の処理工程において，汚泥が脱水処理されたあとの「脱水汚泥」を指す。

2.3 炭化物の製造と各種分析

2.3.1 炭化物製造プラントの仕様

炭化物の製造にあたっては，試験プラントと商用プラントの二種類を用いた。試験プラントは小型であるが製造条件が変更可能という特徴を有し，商用プラントは製造条件の変更はできないが，実際に下水処理場で稼働中のプラントである。

(1) 試験プラント

1) 処理能力

脱水汚泥の量として 3ton-wet/日

2) プロセスフロー

試験プラントのプロセスフローを Fig. 2-2 に，外観写真を Fig. 2-3 に示す。原料である脱水汚泥は，まず直接熱風式の汚泥乾燥機に供給され水分 20～30%程度まで乾燥

される。汚泥乾燥機から排出された乾燥汚泥は，造粒機にてφ5～6mm×10～15mmL程度のペレット状に成型された後，外熱キルン型の炭化炉にて炭化される。炭化炉から排出された炭化物は，常温近くまで冷却された後，貯留される。

炭化炉から発生する熱分解ガスは再燃炉に導入され，約 850℃で燃焼される。再燃炉から排出された排ガスは熱交換器にて熱回収され，排煙処理塔にて排ガス中の酸性成分である SOx と HCl を中和処理した後，煙突から大気開放される。

乾燥の熱源となる熱風は，乾燥機前段にある乾燥用熱風炉にて所定の温度まで昇温された後，乾燥機に導入される。乾燥機から排出された乾燥排ガスは，一部は熱交換器にて加温された後，乾燥用熱風炉に戻る。その他はスクラバにて除湿された後，再燃炉にて燃焼脱臭される。

炭化の熱源となる熱風は，炭化炉前段にある炭化用熱風炉にて所定の温度まで昇温された後，炭化炉に導入される。炭化炉から排出された熱風は，一部は炭化用熱風炉に戻り，一部は排気される。

(2) 商用プラント

1) 処理能力

脱水汚泥の量として 50～150ton-wet/日

2) プロセスフロー

試験プラントと同一である。排ガス処理系統で多少の違いはあるが，炭化物性状に影響を与える可能性のある乾燥工程，造粒工程，炭化工程は両者同一である。

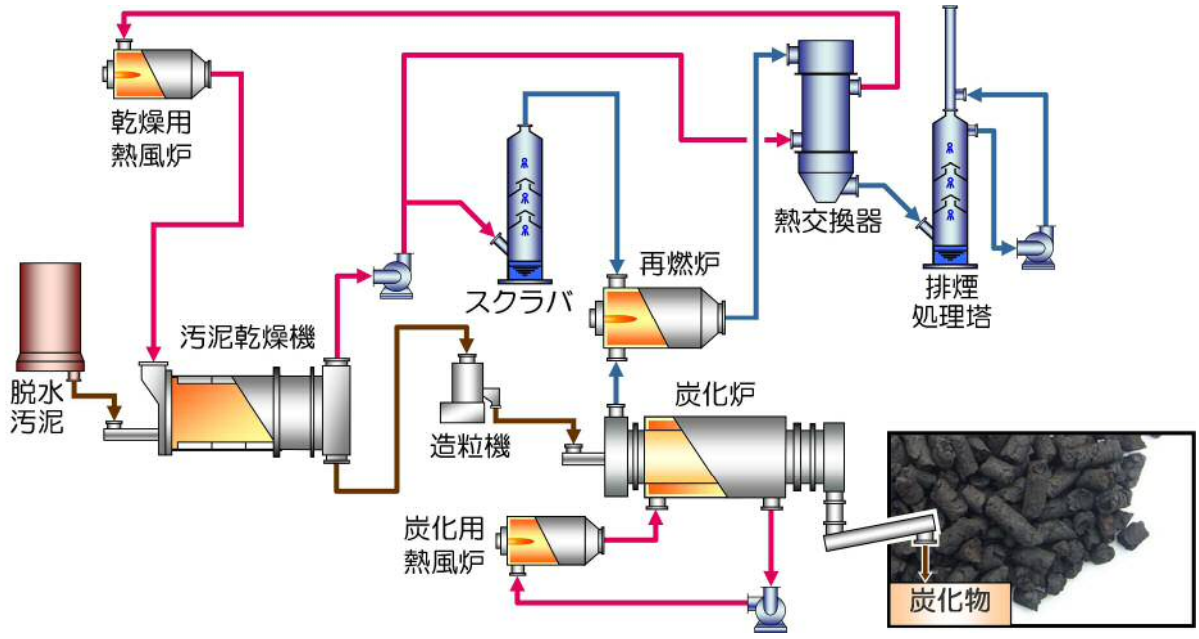


Fig. 2-2 試験プラントのプロセスフロー

Fig.2-3 試験プラント外観

2.3.2 原料の条件

(1) 試験プラント

試験に供した原料は，Table 2-1 に示す 9 箇所から採取した。Table 2-1 では，原料性状に大きく影響を与える要素として，排除方式と消化工程の有無について区分している。

下水の排除方式には分流式と合流式がある。分流式は汚水と雨水とを別々の管路系統で排除する方式で，合流式は同一の管路系統で排除する方式である[7)]。合流式の場合，雨天時に路面等から土砂の流入が顕著となるため，汚泥中の灰分が増加する等の影響を生じる。また，消化工程を採用している場合は，メタン発酵の過程で有機物が分解され，CH_4 や CO_2 を放出することにより汚泥中の有機物の組成が変化するとともに，有機物の絶対量が減少するため相対的に灰分の比率が高まる等の影響を生じる。なお，本論文において，消化工程を経た汚泥を“消化汚泥”，消化工程を経ない汚泥を“未消化汚泥”と言う。

Table 2-1 原料の条件（試験プラント）

	排除方式		消化工程有無	
	分流式	合流式	有	無
処理場 A	○			○
処理場 B	○			○
処理場 C	○			○
処理場 D		○		○
処理場 E	○		○	
処理場 F	○	（一部合流）	○	
処理場 G	○	（一部合流）	○	
処理場 H	○	（一部合流）	○	
処理場 I	○	（一部合流）	○	

(2) 商用プラント

商用プラントは，下水処理場で稼働中の燃料化施設の中から 2 箇所を選定した。商用プラントにおける原料の条件を Table 2-2 に示す。試験プラントと同様，排除方式と消化工程有無について区分けした。なお，稼働中の燃料化施設は，いずれも消化工程を採用していたことから，2 箇所とも消化工程有りの区分けとなっている。

Table 2-2 原料の条件（商用プラント）

	排除方式		消化工程有無	
	分流式	合流式	有	無
処理場 J	○		○	
処理場 K	（一部分流）	○	○	

2.3.3 炭化物の製造条件

(1) 試験プラント

炭化物は主に乾燥工程，造粒工程，炭化工程を経て製造される。それぞれの工程における操作条件を以下に示す。

1) 乾燥工程

・乾燥方式　　：　直接熱風式
・熱源　　：　約 600～700℃の熱風
・乾燥時間※1　　：　約 1～1.5 時間
・乾燥汚泥水分　：　約 20～30%

2) 造粒工程

・造粒方式　　：　押出成型
・形状　　：　φ5～6mm×10～15mmL 程度のペレット状

3) 炭化工程

・炭化方式　　：外熱キルンを用いた間接加熱式
・熱源　　：約 500～700℃の熱風
・炭化時間※2　　：約 1 時間
・炭化温度※3　　：約 250～500℃（目標とする炭化度に応じて設定）

※1：乾燥機内の汚泥の滞留時間。
※2：炭化炉内の汚泥の滞留時間。
※3：炭化炉出口部における炭化物の品温。品温は，炭化炉内に熱電対を挿入し，炭化物の温度を直接測定した。

(2) 商用プラント

炭化物は主に乾燥工程，造粒工程，炭化工程を経て製造される。それぞれの工程における操作条件を以下に示す。

1) 乾燥工程

・乾燥方式　　：直接熱風式
・熱源　　：約 600～700℃の熱風
・乾燥時間　　：約 1～1.5 時間
・乾燥汚泥水分　：約 20～30%

2) 造粒工程

・造粒方式　　：押出成型
・形状　　：φ5～6mm×10～15mmL 程度のペレット状

3) 炭化工程

・炭化方式　　：外熱キルンを用いた間接加熱式
・熱源　　：約 550～600℃の熱風
・炭化時間　　：約 1 時間
・炭化温度　　：約 300℃

2.3.4 分析項目

試験プラント，商用プラントともに，原料および炭化物の基本性状，発熱量，灰組成，重金属含有について分析を行った。また，炭化物については，自己発熱性を評価する試験を行った。それぞれの分析について，項目及び分析方法について Table 2-3 に示す。

Table 2-3 分析項目及び分析方法

分析項目		分析方法
(1) 基本性状	水分	JIS M8812
	灰分	
	可燃分	計算による※4
	炭素(C), 水素(H), 窒素(N), 硫黄(S)	JIS M8819
	酸素(O)	計算による※5
	塩素(Cl)	JIS Z7302
	揮発分	JIS M8812
	固定炭素	
(2) 発熱量	高位発熱量	JIS M8814
	低位発熱量	
(3) 灰組成	SiO_2, Al_2O_3, P_2O_5, CaO, Fe_2O_3, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, SO_3	蛍光X線
(4) 重金属含有	T-Hg(全水銀), Cd, Pb, Cr^{6+}(六価クロム), As, F, B, Se	底質調査方法及び下水試験方法準拠
(5) 自己発熱性	発熱特性	通気式発熱特性試験（2.3.5項参照）

※4：可燃分[%] = 100 – 灰分[%]（乾ベース）

※5：O[%] = 可燃分[%] – (C[%] + H[%] + N[%] + S[%] + Cl[%])（乾ベース）

また，Table 2-3 の基本性状の分析結果に基づき，以下に示す指標について算出した。

(1) H/C

H/C とは，試料中の水素 H と炭素 C の原子数比を求めたものであり，炭化度を示す指標の一つである。炭化が進行するにしたがって，可燃分中の揮発分がガス化して抜けていくが，固定炭素は最後まで揮発しないで残存する。水素は揮発分がほとんどであるから，炭化が進行するほど水素の比率が相対的に低くなり，H/C の数値は小さくなる。つまり，H/C の値により炭化の進行度，すなわち炭化度を把握することができる。

(2) 可燃分残存率

原料を炭化した後に可燃分が残存する割合（質量ベース）を“可燃分残存率”とし，以下の式にて定義する。

$$\text{可燃分残存率 [\%]} = \frac{\text{炭化物中可燃分質量 [g]}}{\text{原料中可燃分質量 [g]}} \times 100 \qquad (2.1)$$

ただしこの場合，原料中可燃分質量と炭化物中可燃分質量を測定するには，それぞれ原料総質量と炭化物総質量を測定する必要があり容易ではない。そこで，炭化前後において灰分の質量は変わらないと仮定し，原料と炭化物の代表的なサンプルにて測定した灰分及び可燃分から可燃分残存率を算出する。Fig.2-4 に示すように，原料の質量が 100g である場合を考える。式(2.1)より，

$$\text{可燃分残存率 [\%]} = \frac{\text{C [g]}}{\text{A [g]}} \times 100 \qquad (2.2)$$

A = a，C = bx/y より，

$$\text{可燃分残存率 [\%]} = \frac{\text{b [\%]} \times \text{x [\%]}}{\text{a [\%]} \times \text{y [\%]}} \times 100 \qquad (2.3)$$

以上より，可燃分残存率は以下の式より算出する。

$$\text{可燃分残存率 [\%]} = \frac{\text{原料灰分 [\%]} \times \text{炭化物可燃分 [\%]}}{\text{原料可燃分 [\%]} \times \text{炭化物灰分[\%]}} \times 100 \qquad (2.4)$$

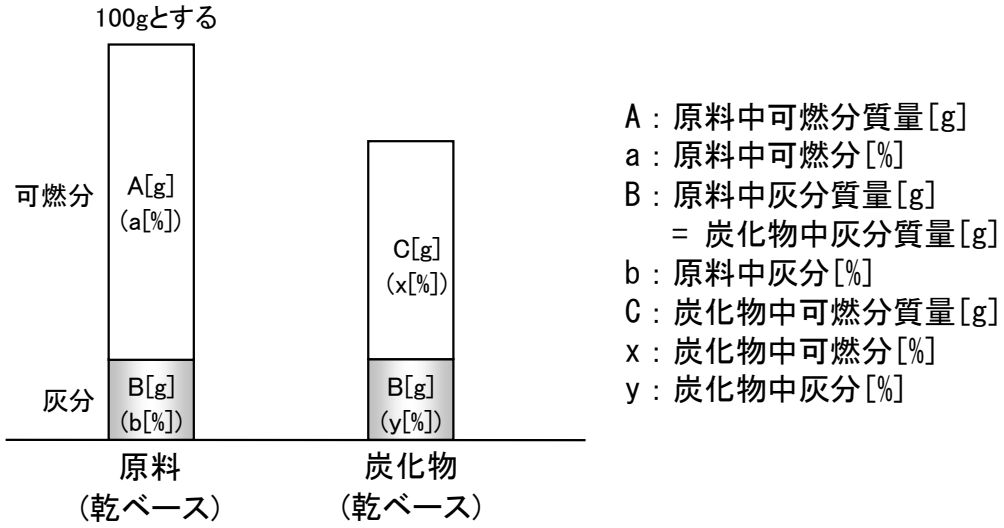


Fig.2-4　可燃分残存率の算出

2.3.5 自己発熱性の評価方法

炭化物の自己発熱性の評価は「通気式発熱特性試験」にて行った。通気式発熱特性試験は，電源開発株式会社と月島機械株式会社らが日本下水道事業団との共同研究の中で確立した試験方法である[8)9)]。電源開発株式会社では，同社が参画するRDF発電事業における経験から，RDFの安全性評価に関する知見を有しており[10)11)]，その知見を下水汚泥炭化物の自己発熱性の評価に反映させた。通気式発熱特性試験の概要を以下に記す。なお，試験方法の詳細については，日本下水道事業団にてマニュアル化されている[12)]。

(1) 試験の概要

密閉可能な試験容器に試料を充填し，試験容器内に一定流量の空気を流通させた状態で，所定の温度に調整された恒温器に保持し，試料の温度と試験容器の入口/出口の酸素濃度を測定する。

(2) 試験装置の仕様

1) 試験容器

試験容器は，Fig. 2-5に示すとおり内径240mm×高さ240mmの密閉可能な蓋付きステンレス製容器で，底面から30mmの位置に金網のガス分散板があり，その上にテフロン製のパンチングシート（孔径 1mm，厚さ 0.5mm，ピッチ 1.5mm）を敷いたもので，容器内部6箇所，容器側壁部1箇所に熱電対温度計をセットした状態になっている。温度計の設置位置の詳細はTable 2-4に示すとおりである。また，容器底部には送気用の孔が，容器上部には排気用の孔が設けられている。

2) 恒温器

恒温器として，送風低温乾燥器を使用する。仕様の一例を以下に示す。

容　量　　：150L（内寸：W610 ㎜×D500 ㎜×H492 ㎜）
使用温度範囲　：40～270℃
温度調節精度　：±0.5 at 270℃
温度分布制度　：±4.0 at 270℃

3) 空気源

ガスボンベ（7m^3）

4) 流量管理

空気流量確認と流量調整：マスフローコントローラーとフローメーター

5) 分析計

温度測定と記録　　：熱電対式温度計及びデータロガー
酸素濃度測定（連続）：磁気式酸素濃度計及びデータロガー

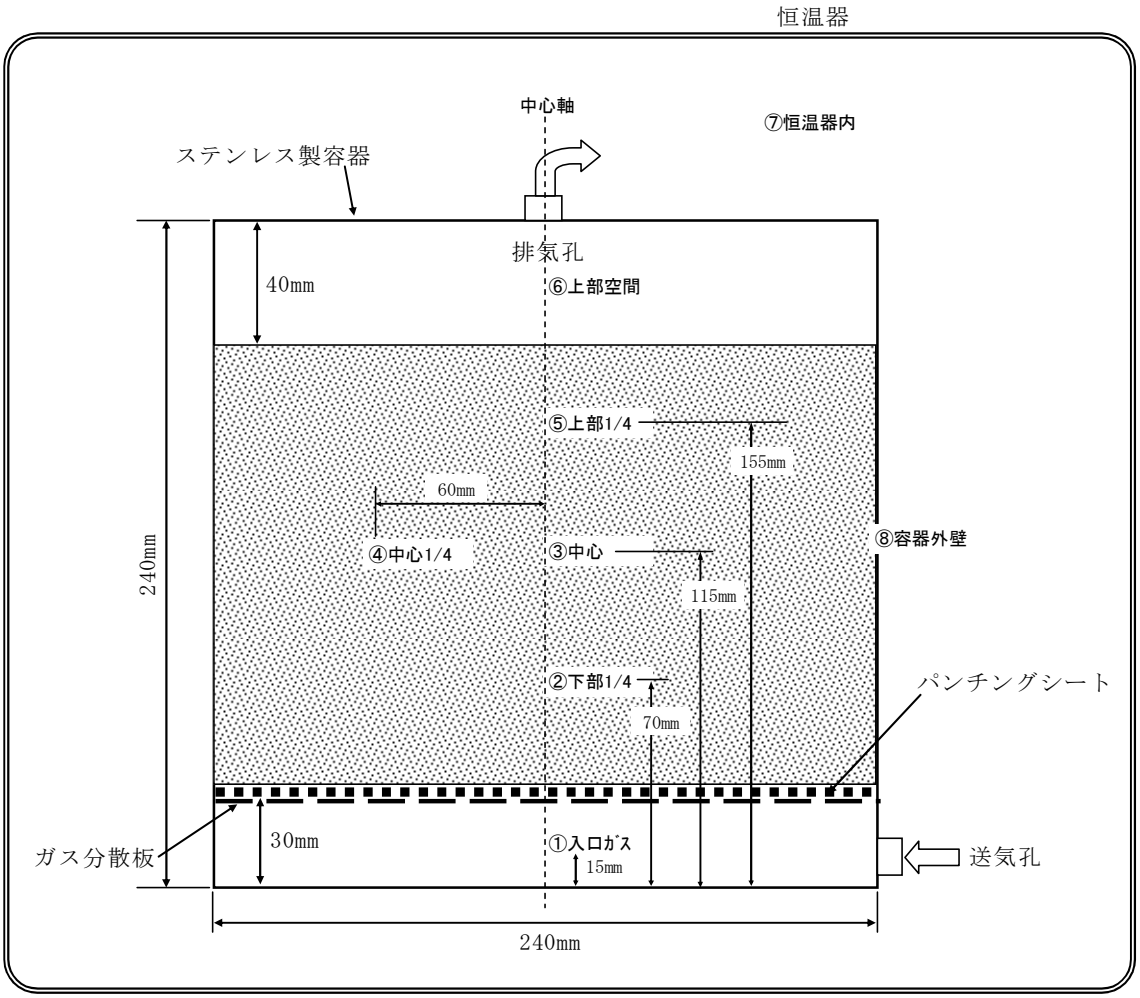


Fig.2-5 試験容器概略図

Table 2-4 温度計設置位置

温度計No.	設置位置
①入口ガス	試験容器底部から15㎜上，軸中心
②下部1/4	試験容器底部から70㎜(ガラス分散板から40㎜)上，軸中心
③中心	試験容器底部から115㎜(ガラス分散板から85㎜)上，軸中心
④中心1/4	試験容器底部から115㎜(ガラス分散板から85㎜)上，軸中心から60㎜
⑤上部1/4	試験容器底部から155㎜(ガラス分散板から125㎜)上，軸中心
⑥上部空間	試験容器上部ガス出口近傍
⑦恒温器内	恒温器内
⑧容器外壁	試験容器外壁(ガラス分散板から85㎜上)

(3) 試験条件

1) 試料充填量

7.69L

2) 空気の通気流量

200mL/min

3) 恒温器内設定温度

温度上昇及び酸素濃度の状況に応じて試験温度を設定する（試料が発火せず，酸素濃度がゼロにならない程度)。

4) 試験時間

48 時間程度

(4) 試験操作

1) 試料の充填

所定の充填量（7.69L）となるよう，試験容器に試料を自由落下で充填し，圧密操作は行わない。充填前に試料の分級は行わないので，粒径分布が極端に偏らないよう注意する。

2) 操作開始

・恒温器の温度を所定の温度に設定し，昇温を開始する。

・空気を 200mL/min の流量で試験容器内に送気する。

3) 温度計測

Table 2-4 に示した 8 箇所の温度を連続測定し，10 分間隔でデータを保存する。

4) 供給ガス濃度測定

送気管を酸素濃度計に接続し，試験開始前と試験経過後 8 時間毎に測定する。

5) 排気ガス濃度測定

排気管を酸素濃度計に接続し，酸素濃度を連続で測定記録する。結果は 30 分毎の平均値として整理する。但し，一酸化炭素分析試料採取時及び酸素濃度計の校正時には約 40 分間中断する。

(5) 試験結果の評価

試料の自己発熱性は，恒温器内温度と試験容器内試料の温度（具体的には③中心の温度）が一致し試料が擬似断熱状態となるポイント（以下，クロスポイントと言う。）における温度上昇速度にて評価する。また，温度上昇速度は試験容器内の反応が押出し流れモデルに従うとして，酸素濃度を空気雰囲気に換算した補正を行う。

1) 温度上昇速度の算出方法

温度計 No.③中心の温度について，クロスポイントを挟みその前後の温度測定値の差分⊿T と経過時間⊿t から温度上昇速度 r を算出する。

$$温度上昇速度\ r\ [K/hr] = \frac{クロスポイント前後の温度差⊿T\ [K]}{経過時間⊿t\ [hr]} \tag{2.5}$$

2) 酸素濃度による補正方法

空気の酸素濃度を 21%，クロスポイントにおける試験容器出口の排ガス中酸素濃度を O_{out}%とし，対数平均酸素濃度を求め，空気雰囲気に換算した温度上昇速度 r'を算出する。

$$補正温度上昇速度\ r'\ \ [K/hr] = r \times \frac{21}{\frac{(21 - O_{out})}{\ln(\frac{21}{O_{out}})}} \tag{2.6}$$

2.4 各種分析結果と考察

2.4.1 下水汚泥炭化物の性状分析結果

試験プラントならびに商用プラントにおける各種試料の分析結果を Table 2-5 に示す。Lot No.は，各処理場において時期を変えて複数回実験を行った場合に，原料の Lot を区別するためにナンバリングしたものである。分析対象の試料は，原料，乾燥汚泥，炭化物の 3 種類であり，それぞれの内容を以下に示す。なお，Sample No.一つにつき，試料数は 1 点である。

・原料（Sample No.は「“Lot No.”原料」にて表記）

2.2 節に示したとおり，下水の処理工程において，汚泥が脱水されたあとの脱水汚泥を“原料”とした。

・乾燥汚泥（Sample No.は「“Lot No.”乾燥」にて表記）

上記原料（脱水汚泥）は各プラントの乾燥機にて乾燥される。乾燥機出口にて回収した試料を“乾燥汚泥”とした。

・炭化物（Sample No.は「“Lot No.”–“炭化温度設定値”」にて表記）

上記乾燥汚泥は各プラントの炭化炉で炭化される。炭化炉出口にて回収した試料を“炭化物”とした。

Table 2-5(1/6) 各種分析結果（処理場 A）

炭化物製造プラント			試験プラント																				
処理場			A																				
Lot No.			A1					A2							A3			A4			A5		
Sample No.			A1原料	A1乾燥	A1-250	A1-275	A1-300	A2原料	A2乾燥	A2-250	A2-275	A2-300	A2-350	A2-500	A3原料	A3乾燥	A3-250	A4原料	A4乾燥	A4-250	A5原料	A5乾燥	A4-275
炭化温度(実測)		℃			245	275	300			251	259	295	348	505			253			251			276
基本性状	水分	%	82.5	19.8	3.9	3.4	3.9	82.1	21.4	0.2	1.0	< 0.01	0.3	0.8	80.9	19.2	0.5	81.0	33.4	< 0.01	80.3	22.7	< 0.01
	灰分	dry%	15.8	17.0	20.0	21.5	23.2	15.8	17.7	21.7	23.0	26.7	32.4	41.4	15.9	16.8	20.4	16.7	22.9	21.5	13.3	14.8	21.8
	可燃分	dry%	84.2	83.0	80.0	78.5	76.8	84.2	82.3	78.3	77.0	73.3	67.6	58.6	84.1	83.2	79.6	83.3	77.1	78.5	86.7	85.2	78.2
	可燃分組成 C	dry%	43.5	44.5	46.1	47.4	48.4	42.8	41.9	45.0	46.2	48.5	48.9	46.0	50.5	47.8	42.2	41.4	39.6	44.2	44.2	44.0	48.6
	可燃分組成 H	dry%	6.43	6.08	5.41	5.21	4.96	6.71	6.31	5.40	5.19	4.64	3.71	2.08	7.77	7.03	4.93	6.52	5.69	5.34	6.66	6.30	4.87
	可燃分組成 N	dry%	4.31	5.35	5.52	5.63	5.88	4.08	4.30	4.64	4.85	5.37	5.67	5.11	4.75	5.12	4.58	3.93	4.32	4.71	4.65	4.86	5.57
	可燃分組成 O	dry%	29.1	26.2	22.3	19.7	17.0	29.7	28.8	22.4	20.0	14.0	8.7	5.0	36.0	32.5	21.2	30.6	26.5	23.5	30.5	29.3	18.6
	可燃分組成 S	dry%	0.77	0.78	0.60	0.55	0.50	0.87	0.85	0.75	0.75	0.75	0.55	0.40	0.92	0.84	0.68	0.72	0.90	0.70	0.67	0.76	0.53
	可燃分組成 Cl	dry%	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.09	0.08	0.08	0.07	0.05	0.03	0.10	0.10	0.08	0.07	0.08	0.07	0.09	0.11	0.11
	揮発分	dry%	70.8	66.4	60.0	56.5	51.9	71.0	66.6	57.2	52.9	42.9	29.0	12.4	70.6	66.8	57.7	69.9	61.5	56.8	73.8	70.0	52.2
	固定炭素	dry%	13.4	16.6	20.0	22.1	25.0	13.3	15.7	21.1	24.1	30.4	38.6	46.3	13.6	16.4	22.0	13.4	15.6	21.7	12.9	15.3	26.0
指標	H/C	–	1.77	1.64	1.41	1.32	1.23	1.88	1.81	1.44	1.35	1.15	0.91	0.54	1.85	1.76	1.40	1.89	1.72	1.45	1.81	1.72	1.20
	可燃分残存率	%			75.1	68.6	62.1			67.7	62.8	51.5	39.2	26.6			73.8			73.2			54.8
発熱量	高位 固形分	MJ/kg-DS	19.2	19.8	20.1	20.6	20.9	19.1	18.7	19.5	20.0	20.7	20.6	17.9	19.2	19.2	20.2	18.9	17.8	19.3	19.5	19.5	20.8
	高位 可燃分	MJ/kg-VTS	22.8	23.9	25.1	26.2	27.2	22.7	22.7	24.9	26.0	28.2	30.5	30.5	22.8	23.1	25.4	22.7	23.1	24.6	22.5	22.9	26.6
	低位 固形分	MJ/kg-DS	17.7	18.5	18.9	19.4	19.8	17.6	17.2	18.3	18.8	19.7	19.8	17.5	17.8	17.8	19.0	17.4	16.5	18.1	18.0	18.1	19.7
	低位 可燃分	MJ/kg-VTS	21.0	22.0	24.0	25.0	26.0	21.0	21.0	23.0	24.0	27.0	29.0	30.0	21.0	21.0	24.0	21.0	21.0	23.0	21.0	21.0	25.0
灰組成	SiO_2	dry%	19.0		19.1					20.4													
	Al_2O_3	dry%	14.6		14.3					15.1													
	P_2O_5	dry%	35.7		35.4					34.1													
	CaO	dry%	11.1		11.2					11.8													
	Fe_2O_3	dry%	5.2		5.4					7.2													
	MgO	dry%	6.7		6.9					6.3													
	K_2O	dry%	3.7		3.7					3.1													
	Na_2O	dry%	1.5		1.5					1.1													
	TiO_2	dry%	0.72		0.72					0.75													
	MnO	dry%	0.10		0.09					0.10													
	SO_3	dry%	0.06		0.07					0.19													
	その他	dry%	1.6		1.7					0.0													
重金属（含有）	T-Hg	mg/kg-DS	0.69		0.05					0.33													
	Cd	mg/kg-DS	< 2.5		< 2.5					< 5.0													
	Pb	mg/kg-DS	10		11					14													
	Cr^{6+}	mg/kg-DS								0.03													
	As	mg/kg-DS	5.4		2.5					4.7													
	F	mg/kg-DS								610													
	B	mg/kg-DS								44													
	Se	mg/kg-DS	3.8		3.2					1.6													

Table 2-5(2/6) 各種分析結果 (処理場 B, 処理場 C)

炭化物製造プラント				試験プラント										
処理場				B						C				
Lot No.				B						C				
Sample No.				B原料	B乾燥	B-250	B-300	B-400	B-500	C原料	C乾燥	C-300	C-400	C-500
炭化温度(実測)			℃			253	307	401	500			300	400	500
基本性状	水分		%	79.1	27.7	0.2	0.3	< 0.01	6.2	79.6	17.3	0.7	1.3	1.1
	灰分		dry%	16.1	16.4	20.0	25.7	38.2	46.7	14.7	15.1	20.5	39.7	43.8
	可燃分		dry%	83.9	83.6	80.0	74.3	61.8	53.3	85.3	84.9	79.5	60.3	56.2
	可燃分組成	C	dry%	43.1	42.9	44.8	46.1	44.7	45.1	44.8	45.8	46.8	47.0	47.3
		H	dry%	6.61	6.64	5.86	4.90	3.35	1.09	6.51	5.87	5.32	2.35	1.48
		N	dry%	4.67	4.95	5.01	5.29	5.53	4.26	4.60	5.21	4.93	5.36	4.66
		O	dry%	28.8	28.4	23.6	17.3	7.6	2.7	29.1	27.7	22.0	5.2	2.6
		S	dry%	0.66	0.67	0.58	0.56	0.53	0.19	0.46	0.40	0.33	0.28	0.20
		Cl	dry%	0.05	0.05	0.07	0.08	0.09	0.05	0.07	0.06	0.10	0.08	0.05
	揮発分		dry%	71.1	71.1	63.6	49.8	24.5	7.1	74.1	71.6	59.6	15.1	8.6
	固定炭素		dry%	12.8	12.5	16.3	24.5	37.3	46.2	11.2	13.3	19.9	45.2	47.6
指標	H/C		–	1.84	1.86	1.57	1.28	0.90	0.29	1.74	1.54	1.36	0.60	0.38
	可燃分残存率		%			76.8	55.5	31.0	21.9			66.8	26.2	22.1
発熱量	高位	固形分	MJ/kg-DS	19.3	19.3	19.7	19.8	18.9	17.5	19.8	20.2	20.4	18.8	17.8
		可燃分	MJ/kg-VTS	23.0	23.1	24.6	26.6	30.6	32.8	23.2	23.7	25.7	31.2	31.7
	低位	固形分	MJ/kg-DS	17.9	17.8	18.4	18.7	18.1	17.2	18.3	18.8	19.2	18.3	17.5
		可燃分	MJ/kg-VTS	21.0	21.0	23.0	25.0	29.0	32.0	21.0	22.0	24.0	30.0	31.0
灰組成	SiO_2		dry%											
	Al_2O_3		dry%											
	P_2O_5		dry%											
	CaO		dry%											
	Fe_2O_3		dry%											
	MgO		dry%											
	K_2O		dry%											
	Na_2O		dry%											
	TiO_2		dry%											
	MnO		dry%											
	SO_3		dry%											
	その他		dry%											
重金属(含有)	T-Hg		mg/kg-DS											
	Cd		mg/kg-DS											
	Pb		mg/kg-DS											
	Cr^{6+}		mg/kg-DS											
	As		mg/kg-DS											
	F		mg/kg-DS											
	B		mg/kg-DS											
	Se		mg/kg-DS											

Table 2-5(3/6) 各種分析結果 (処理場 D)

炭化物製造プラント			試験プラント																								
処理場			D																								
Lot No.			D1					D2					D3				D4					D5					
Sample No.			D1原料	D1乾燥	D1-250	D1-275	D1-300	D2原料	D2乾燥	D2-250	D2-275	D2-300	D3原料	D3乾燥	D3-300	D3-350	D4原料	D4乾燥	D4-375	D4-400	D4-425	D5原料	D5乾燥	D5-450	D5-500	D5-550
炭化温度(実測)		℃			258	276	306			256	269	302			311	353			379	403	429			450	500	550
基本性状	水分	%	82.8	22.0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	77.1	22.1	2.2	1.5	4.6	81.4	23.8	0.2	< 0.01	81.1	19.5	0.2	0.1	< 0.01	80.9	19.2	< 0.01	0.1	< 0.01
	灰分	dry%	20.7	18.4	22.8	24.2	25.9	28.2	27.7	31.1	32.5	37.0	20.9	21.2	26.0	33.8	19.4	21.0	37.1	37.6	44.1	19.8	20.6	46.8	48.4	50.8
	可燃分	dry%	79.3	81.6	77.2	75.8	74.1	71.8	72.3	68.9	67.5	63.0	79.1	78.8	74.0	66.2	80.6	79.1	62.9	62.4	55.9	80.2	79.4	53.2	51.6	49.2
	可燃分組成 C	dry%	41.4	43.6	43.7	44.3	44.5	37.5	37.9	38.7	39.1	38.8	41.9	41.0	43.8	46.6	41.9	41.3	44.6	42.7	41.5	41.3	40.8	40.2	40.3	40.0
	可燃分組成 H	dry%	6.06	5.88	5.48	5.17	4.93	5.46	5.45	4.85	4.58	4.13	6.13	5.82	4.98	4.03	6.14	5.85	3.41	2.92	2.53	6.01	5.84	2.25	1.84	1.57
	可燃分組成 N	dry%	3.84	5.57	5.36	5.45	5.48	2.72	3.68	3.71	3.81	3.85	4.83	4.92	5.14	5.66	4.78	4.85	5.77	5.51	5.28	4.69	4.83	5.14	5.02	4.74
	可燃分組成 O	dry%	26.9	25.6	21.8	20.1	18.4	25.1	24.3	20.9	19.3	15.5	25.2	26.1	19.4	9.3	26.8	26.1	8.6	10.8	6.1	27.3	27.0	5.2	4.1	2.6
	可燃分組成 S	dry%	1.08	0.89	0.77	0.71	0.70	0.91	0.89	0.66	0.64	0.60	0.89	0.85	0.60	0.51	0.89	0.88	0.47	0.39	0.41	0.81	0.87	0.32	0.27	0.26
	可燃分組成 Cl	dry%	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.12	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10	0.07	0.07	0.07	0.07
	揮発分	dry%	68.7	66.0	62.9	59.0	55.2	62.0	61.6	56.5	53.3	45.7	68.4	65.5	57.0	38.6	68.7	66.0	30.4	23.1	19.0	67.9	66.3	16.0	14.2	11.3
	固定炭素	dry%	10.6	15.7	14.4	16.8	18.9	9.8	10.6	12.4	14.2	17.3	10.7	13.3	17.0	27.6	11.9	13.1	32.5	39.4	36.8	12.3	13.2	37.2	37.5	37.9
指標	H/C	–	1.76	1.62	1.50	1.40	1.33	1.75	1.73	1.50	1.41	1.28	1.76	1.70	1.36	1.04	1.76	1.70	0.92	0.82	0.73	1.75	1.72	0.67	0.55	0.47
	可燃分残存率	%			88.4	81.8	74.7			87.0	81.6	66.9			76.6	52.6			44.9	44.0	33.6			29.4	27.6	25.1
発熱量	高位 固形分	MJ/kg-DS	18.4	19.3	19.5	19.5	19.6	16.6	17.0	17.0	17.1	16.8	18.8	18.4	19.3	20.0	18.8	18.5	18.8	17.5	16.8	18.6	18.4	16.1	15.7	15.4
	高位 可燃分	MJ/kg-VTS	23.2	23.7	25.3	25.7	26.5	23.1	23.5	24.7	25.3	26.7	23.8	23.3	26.1	30.2	23.3	23.4	29.9	28.0	30.1	23.2	23.2	30.3	30.4	31.3
	低位 固形分	MJ/kg-DS	17.0	18.0	18.2	18.4	18.4	15.3	15.8	16.0	16.1	15.8	17.4	17.1	18.2	19.1	17.4	17.1	18.0	16.9	16.2	17.3	17.0	15.6	15.3	15.1
	低位 可燃分	MJ/kg-VTS	21.0	22.0	24.0	24.0	25.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0	22.0	22.0	25.0	29.0	22.0	22.0	29.0	27.0	29.0	22.0	21.0	29.0	30.0	31.0
灰組成	SiO_2	dry%	19.4		22.0			37.2		36.6			34.0		33.6	33.3										
	Al_2O_3	dry%	14.5		13.7			16.2		16.2			13.9		13.7	13.9										
	P_2O_5	dry%	32.7		26.5			16.4		16.5			24.4		24.8	23.8										
	CaO	dry%	10.5		11.3			9.2		9.5			7.8		8.1	8.1										
	Fe_2O_3	dry%	9.4		14.1			9.8		9.9			10.5		10.5	10.9										
	MgO	dry%	6.1		4.7			4.5		4.5			3.5		3.4	3.4										
	K_2O	dry%	3.3		3.0			2.2		2.2			2.6		2.6	2.5										
	Na_2O	dry%	1.4		1.5			1.7		1.7			1.3		1.3	1.4										
	TiO_2	dry%	0.70		0.78			0.83		0.85			0.28		0.36	0.30										
	MnO	dry%	0.33		0.65			0.25		0.26			0.44		0.42	0.41										
	SO_3	dry%	0.22		0.51			0.60		0.56			0.45		0.89	0.67										
	その他	dry%	1.4		1.4			1.2		1.2			0.9		0.3	1.4										
重金属(含有)	T-Hg	mg/kg-DS											0.75		0.02	< 0.01										
	Cd	mg/kg-DS											1.3		2.2	2.8										
	Pb	mg/kg-DS											21		35	43										
	Cr^{6+}	mg/kg-DS											0.11		0.09	0.06										
	As	mg/kg-DS											3.7		5.5	4.5										
	F	mg/kg-DS											110		100	100										
	B	mg/kg-DS											28		34	42										
	Se	mg/kg-DS											1.4		1.7	1.4										

Table 2-5(4/6) 各種分析結果（処理場 E）

炭化物製造プラント			試験プラント																						
処理場			E																						
Lot No.			E1					E2							E3			E4					E5		
Sample No.			E1原料	E1乾燥	E1-250	E1-275	E1-300	E2原料	E2乾燥	E2-250	E2-275	E2-300	E2-350	E2-500	E3原料	E3乾燥	E3-250	E4原料	E4乾燥	E4-250	E4-300	E4-350	E5原料	E5乾燥	E5-300
炭化温度(実測)		℃			257	277	310			251	276	299	349	490			246			252	303	358			323
基本性状	水分	%	77.9	27.6	1.5	1.4	2.3	78.8	22.6	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	79.0	34.7	< 0.01	80.9	32.4	< 0.01	0.4	< 0.01	78.2	29.0	< 0.01
	灰分	dry%	35.7	35.6	40.4	42.7	46.9	37.0	37.6	42.8	46.1	49.9	55.4	65.8	37.7	38.7	43.9	30.5	32.0	34.9	37.2	51.5	31.8	32.0	42.3
	可燃分	dry%	64.3	64.4	59.6	57.3	53.1	63.0	62.4	57.2	53.9	50.1	44.6	34.2	62.3	61.3	56.1	69.5	68.0	65.1	62.8	48.5	68.2	68.0	57.7
	可燃分組成 C	dry%	33.2	33.1	35.2	34.9	33.7	32.2	31.8	34.1	33.8	33.3	30.7	25.9	31.5	31.2	32.9	36.1	35.6	36.9	38.9	34.0	35.0	35.1	28.5
	可燃分組成 H	dry%	5.03	4.98	4.34	4.10	3.72	5.19	5.16	4.32	4.06	3.64	3.08	1.72	4.94	4.86	4.09	5.40	5.26	4.57	4.30	2.81	5.41	5.37	2.95
	可燃分組成 N	dry%	4.45	4.50	4.77	4.71	4.40	4.51	4.44	4.67	4.48	4.24	3.81	3.22	4.44	4.37	4.51	5.05	5.08	5.25	5.14	4.35	5.13	5.13	3.96
	可燃分組成 O	dry%	20.2	20.5	13.9	12.4	10.2	19.6	19.4	12.8	10.4	7.8	5.9	2.3	19.9	19.4	13.3	21.2	20.4	16.7	13.2	5.8	21.1	20.9	7.2
	可燃分組成 S	dry%	1.30	1.23	1.19	1.11	1.02	1.39	1.42	1.22	1.12	1.03	1.00	0.92	1.45	1.42	1.27	1.63	1.60	1.54	1.10	1.39	1.48	1.44	0.85
	可燃分組成 Cl	dry%	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.13	0.14	0.14	0.11	0.11	0.13	0.10	0.11	0.12	0.16	0.12	0.11	0.09	0.08
	揮発分	dry%	54.5	54.1	47.2	44.3	38.6	53.0	52.4	45.9	41.3	35.9	27.3	12.5	53.1	51.3	44.2	58.3	43.6	52.5	45.8	26.0	57.9	57.5	31.0
	固定炭素	dry%	9.9	10.3	12.4	13.0	14.6	10.0	10.0	11.3	12.4	14.2	17.3	21.8	9.3	10.0	11.9	11.2	24.4	12.6	17.0	22.4	10.3	10.5	12.5
指標	H/C	–	1.82	1.81	1.48	1.41	1.32	1.93	1.95	1.52	1.44	1.31	1.20	0.80	1.88	1.87	1.49	1.80	1.77	1.49	1.33	0.99	1.85	1.84	1.24
	可燃分残存率	%			81.9	74.5	62.9			78.5	69.3	64.9	55.3	38.4			77.3			81.9	74.1	41.3			63.6
発熱量	高位 固形分	MJ/kg-DS	15.0	15.0	16.2	15.7	15.1	14.9	14.6	15.3	15.2	14.7	13.4	10.5	14.6	14.3	14.8	16.4	16.0	16.8	17.1	14.5	15.9	15.8	16.6
	高位 可燃分	MJ/kg-VTS	23.3	23.3	27.2	27.4	28.4	23.7	23.4	26.7	28.2	29.3	30.0	30.7	23.4	23.3	26.4	23.6	23.5	25.8	27.2	29.9	23.3	23.2	28.8
	低位 固形分	MJ/kg-DS	13.8	13.9	15.2	14.8	14.3	13.7	13.5	14.4	14.3	13.9	12.7	10.1	13.5	13.2	13.9	15.2	14.8	15.8	16.1	13.8	14.7	14.6	15.8
	低位 可燃分	MJ/kg-VTS	21.0	22.0	26.0	26.0	27.0	22.0	22.0	25.0	27.0	28.0	28.0	30.0	22.0	22.0	25.0	22.0	22.0	24.0	26.0	28.0	22.0	21.0	27.0
灰組成	SiO_2	dry%	27.1		26.5			30.1		31.2													30.4		30.4
	Al_2O_3	dry%	15.7		15.8			16.1		15.7													15.5		14.9
	P_2O_5	dry%	22.2		22.6			20.1		19.7													21.4		21.1
	CaO	dry%	12.1		12.2			10.2		10.1													13.1		13.1
	Fe_2O_3	dry%	9.6		9.5			8.6		8.6													8.6		8.1
	MgO	dry%	6.5		6.3			3.7		3.6													4.3		4.2
	K_2O	dry%	1.3		1.3			1.9		1.8													1.6		1.5
	Na_2O	dry%	1.9		1.9			2.0		1.9													1.7		1.6
	TiO_2	dry%	0.85		0.85			0.76		0.74													0.75		0.74
	MnO	dry%	0.30		0.31			0.18		0.19													0.20		0.18
	SO_3	dry%	0.57		0.74			0.35		0.40													1.21		0.98
	その他	dry%	1.9		2.0			6.0		6.1													1.3		3.3
重金属（含有）	T-Hg	mg/kg-DS						0.50		0.37													0.58	0.49	0.03
	Cd	mg/kg-DS						3.3		3.9													2.6	2.7	3.4
	Pb	mg/kg-DS						43		61													31	31	41
	Cr^{6+}	mg/kg-DS						< 0.03		< 0.03													0.34	0.15	0.17
	As	mg/kg-DS						5.4		1.8													4.0	4.3	2.4
	F	mg/kg-DS						220		240													190	350	330
	B	mg/kg-DS						31		35													65	56	79
	Se	mg/kg-DS						2.6		2.0													1.6	1.6	0.3

Table 2-5(5/6) 各種分析結果（処理場F, 処理場G）

炭化物製造プラント			試験プラント																
処理場			F												G				
Lot No.			F1					F2			F3				G				
Sample No.			F1原料	F1乾燥	F1-250	F1-300	F1-350	F2原料	F2乾燥	F1-300	F3原料	F3乾燥	F3-300	F3-500	G原料	G乾燥	G-250	G-300	G-350
炭化温度(実測)		℃			250	300	345			303			300	500			252	296	356
基本性状	水分	%	81.1	20.3	1.7	2.3	2.9	81.2	29.0	0.1	81.0	23.9	< 0.01	< 0.01	82.5	25.1	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	灰分	dry%	37.6	37.4	43.5	48.7	51.2	35.3	36.8	44.8	38.0	38.9	47.5	66.1	42.6	43.2	49.1	52.1	62.2
	可燃分	dry%	62.4	62.6	56.6	51.3	48.8	64.8	63.2	55.2	62.0	61.1	52.5	34.0	57.4	56.9	50.9	47.9	37.8
	可燃分組成 C	dry%	30.8	32.3	33.6	32.1	30.4	31.7	32.0	34.0	30.3	30.5	30.4	24.8	29.2	28.3	29.4	29.3	24.8
	可燃分組成 H	dry%	4.83	4.80	4.04	3.52	3.28	5.11	4.95	3.75	4.84	4.49	3.55	1.79	4.57	4.41	3.68	3.32	2.35
	可燃分組成 N	dry%	4.57	5.11	5.11	4.65	4.32	5.10	4.89	5.07	4.64	4.67	4.78	3.28	4.45	4.41	4.49	4.43	3.49
	可燃分組成 O	dry%	20.6	18.7	12.5	9.8	9.1	21.3	19.8	11.1	20.8	19.9	12.7	3.2	17.5	18.2	12.1	9.7	6.1
	可燃分組成 S	dry%	1.43	1.53	1.17	1.04	1.48	1.43	1.39	1.15	1.33	1.36	1.03	0.77	1.63	1.52	1.26	1.18	1.02
	可燃分組成 Cl	dry%	0.11	0.11	0.12	0.12	0.18	0.13	0.14	0.15	0.11	0.12	0.13	0.14	0.20	0.22	0.22	0.23	0.20
	揮発分	dry%	52.6	51.9	43.4	36.1	32.0	54.7	51.9	39.8	51.5	50.0	37.3	12.4	49.3	48.0	40.4	36.0	23.0
	固定炭素	dry%	9.7	10.8	13.1	15.2	16.8	10.1	11.3	15.4	10.5	11.1	15.2	21.6	8.0	8.8	10.5	12.0	14.8
指標	H/C	–	1.88	1.78	1.44	1.32	1.29	1.93	1.86	1.32	1.92	1.77	1.40	0.87	1.88	1.87	1.50	1.36	1.14
	可燃分残存率	%			78.5	63.5	57.4			67.1			67.8	31.5			77.0	68.4	45.1
発熱量	高位 固形分	MJ/kg-DS	13.9	14.5	14.9	14.1	13.1	14.3	14.4	15.0	13.8	13.6	14.4	10.0	13.2	12.8	13.1	13.1	10.6
	高位 可燃分	MJ/kg-VTS	22.3	23.2	26.3	27.5	26.9	22.1	22.8	27.2	22.2	22.3	27.4	29.5	23.0	22.5	25.7	27.3	28.1
	低位 固形分	MJ/kg-DS	12.8	13.4	14.0	13.3	12.3	13.2	13.3	14.2	12.7	12.6	13.6	9.6	12.2	11.8	12.3	12.3	10.1
	低位 可燃分	MJ/kg-VTS	21.0	21.0	25.0	26.0	25.0	20.0	21.0	26.0	20.0	21.0	26.0	28.0	21.0	21.0	24.0	26.0	27.0
灰組成	SiO_2	dry%	35.0		34.7	34.4				36.4					36.8		36.1		
	Al_2O_3	dry%	22.6		22.9	23.1				22.8					16.0		16.4		
	P_2O_5	dry%	15.4		15.6	15.6				16.2					17.1		15.9		
	CaO	dry%	9.0		9.0	9.1				7.6					9.7		9.1		
	Fe_2O_3	dry%	8.5		8.3	8.4				7.6					7.0		7.1		
	MgO	dry%	3.5		3.4	3.4				2.9					5.8		6.2		
	K_2O	dry%	1.1		1.1	1.1				1.2					2.0		2.0		
	Na_2O	dry%	1.4		1.6	1.5				1.5					2.2		2.2		
	TiO_2	dry%	0.81		0.80	0.78				0.78					0.80		0.75		
	MnO	dry%	0.19		0.19	0.19				0.18					0.10		0.14		
	SO_3	dry%	0.96		0.93	0.84				1.18					0.85		0.65		
	その他	dry%	1.6		1.5	1.6				1.6					1.7		3.5		
重金属（含有）	T-Hg	mg/kg-DS								0.16	5.70		0.11	< 0.01	2.13		0.85		
	Cd	mg/kg-DS								2.7	2.6		3.3	4.7	< 4		< 4		
	Pb	mg/kg-DS								48	51		60	85	50		49		
	Cr^{6+}	mg/kg-DS								0.08	0.89		0.28	0.05	< 0.03		< 0.03		
	As	mg/kg-DS								4.9	7.3		8.1	9.7	10.7		7.4		
	F	mg/kg-DS								240	210		280	360	140		89		
	B	mg/kg-DS								50	35		39	59	59		68		
	Se	mg/kg-DS								0.4	2.4		2.1	2.7	3.0		2.4		

Table 2-5(6/6) 各種分析結果（処理場 H, 処理場 I, 処理場 J, 処理場 K）

炭化物製造プラント			試験プラント							商用プラント											
処理場			H					I		J									K		
Lot No.			H					I		J1			J2			J3			K		
Sample No.			H原料	H乾燥	H-250	H-300	H-350	I乾燥	I-350	J1原料	J1乾燥	J1-300	J2原料	J2乾燥	J2-300	J3原料	J3乾燥	J3-300	K原料	K乾燥	K-275
炭化温度(実測)		℃			254	294	353		350			310			300			300			275
基本性状	水分	%	85.1	30.8	< 0.01	< 0.01	< 0.01	28.1	9.4	79.5	20.4	< 0.01	77.8	20.8	< 0.01	78.7	26.1	< 0.01	81.4	11.1	5.3
	灰分	dry%	33.2	34.8	40.1	44.2	50.6	27.2	36.3	30.2	30.3	38.2	31.9	32.0	40.7	33.5	33.6	41.2	32.8	31.7	37.1
	可燃分	dry%	66.8	65.2	59.9	55.8	49.4	72.8	63.7	69.8	69.7	61.8	68.1	68.0	59.3	66.5	66.4	58.8	67.2	68.3	62.9
	可燃分組成 C	dry%	34.4	33.7	35.2	35.3	33.0	36.9	40.8	35.8	35.8	38.9	34.1	34.1	36.5	32.8	32.8	35.2	35.5	36.0	36.5
	可燃分組成 H	dry%	5.37	5.29	4.39	3.95	3.33	5.76	4.28	5.34	5.35	4.56	5.70	5.50	4.30	5.40	5.40	4.20	5.50	5.70	4.80
	可燃分組成 N	dry%	5.51	5.47	5.66	5.43	4.81	6.64	6.39	4.87	4.86	5.13	4.72	4.59	4.60	4.63	4.57	4.69	5.70	5.00	4.70
	可燃分組成 O	dry%	20.2	19.4	13.5	10.2	7.4	21.3	10.8	22.6	22.5	12.3	22.1	22.4	12.8	22.2	22.2	13.4	18.1	19.6	15.4
	可燃分組成 S	dry%	1.24	1.30	1.12	0.97	0.85	1.97	1.15	1.10	1.10	0.74	1.28	1.28	0.88	1.30	1.27	1.11	1.77	1.65	1.36
	可燃分組成 Cl	dry%	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07	0.28	0.34	0.11	0.11	0.13	0.14	0.14	0.16	0.15	0.15	0.18	0.65	0.36	0.10
	揮発分	dry%	57.0	55.1	47.6	41.2	31.9	62.5	45.7	58.4	58.6	46.4	56.9	56.9	43.8	56.2	56.2	44.8	63.0	60.9	52.3
	固定炭素	dry%	9.8	10.1	12.3	14.6	17.4	10.3	18.0	11.4	11.1	15.4	11.1	11.1	15.5	10.3	10.3	14.0	4.2	7.4	10.6
指標	H/C	−	1.87	1.88	1.50	1.34	1.21	1.87	1.26	1.79	1.79	1.41	2.01	1.94	1.41	1.98	1.98	1.43	1.86	1.90	1.58
	可燃分残存率	%			74.1	62.8	48.4					70.0			68.2			71.9			82.8
発熱量	高位 固形分	MJ/kg-DS	15.8	15.3	16.0	15.8	14.4	17.0	18.1	16.3	16.2	17.5	15.4	15.4	16.2	14.8	14.8	15.5	16.2	16.2	16.3
	高位 可燃分	MJ/kg-VTS	23.6	23.5	26.7	28.3	29.2	23.4	28.4	23.4	23.2	28.3	22.6	22.7	27.3	22.3	22.3	26.4	24.1	23.7	25.9
	低位 固形分	MJ/kg-DS	14.6	14.1	15.0	14.9	13.6	15.7	17.2	15.1	15.0	16.5	14.1	14.1	15.2	13.6	13.6	14.6	15.0	14.9	15.2
	低位 可燃分	MJ/kg-VTS	22.0	22.0	25.0	27.0	28.0	22.0	27.0	22.0	22.0	27.0	21.0	21.0	26.0	20.0	20.0	25.0	22.0	22.0	24.0
灰組成	SiO_2	dry%	30.5		30.3			19.8	20.1	22.0		21.8							20.3		20.9
	Al_2O_3	dry%	17.1		17.4			8.1	8.1	20.5		21.1							10.0		10.4
	P_2O_5	dry%	21.4		22.2			29.5	29.2	29.3		29.0							24.4		24.2
	CaO	dry%	11.9		11.5			8.7	8.8	9.7		9.5							8.5		8.1
	Fe_2O_3	dry%	6.2		6.4			18.0	18.1	7.5		7.3							26.4		26.7
	MgO	dry%	6.4		6.5			9.1	9.0	4.7		4.7							2.5		2.6
	K_2O	dry%	1.4		1.4			1.8	1.8	1.2		1.1							1.9		1.4
	Na_2O	dry%	0.8		0.9			2.6	2.6	1.5		1.4							0.9		0.8
	TiO_2	dry%	0.78		0.79			0.58	0.6	0.75		0.72							0.93		0.99
	MnO	dry%	0.23		0.25			0.18	0.2	0.15		0.13							0.30		0.31
	SO_3	dry%	1.40		1.60			0.12	0.1	0.97		1.54							0.61		1.07
	その他	dry%	1.9		0.8			1.4	1.5	1.7		1.8							3.3		2.5
重金属（含有）	T-Hg	mg/kg-DS	1.07		0.35					0.56		0.11							0.65		0.28
	Cd	mg/kg-DS	2.6		3.1					2.5		3.2							2.0		2.0
	Pb	mg/kg-DS	41		48					19		24							70		80
	Cr^{6+}	mg/kg-DS	0.10		0.20					< 0.1		< 0.1							< 0.1		< 0.1
	As	mg/kg-DS	9.8		9.4					5.0		4.8							5.0		4.3
	F	mg/kg-DS	170		170					87		93							140		170
	B	mg/kg-DS	31		41					40		56							49		51
	Se	mg/kg-DS	4.3		5.5					2.5		1.6							< 0.1		< 0.1

(1) 基本性状

1) 各処理場における原料性状

各処理場から採取した原料の灰分と可燃分の質量分率（乾ベース）を Fig. 2-6 に示す。消化汚泥は，メタン発酵により有機物の一部がガス化しているため，灰分が高くなる傾向を示す。未消化汚泥（処理場 A，B，C，D）の灰分が 15～20%程度に対して，消化汚泥（処理場 E，F，G，H，I，J，K）の灰分は 30～40%程度有り，15～20 ポイント程度高い。未消化汚泥でも排除方式が合流式の場合は，雨天時に灰分が高まる傾向がある。処理場 D では，晴天時（D1）の灰分 20.7%に対して，雨天時（D2）の灰分 28.2%と 7.5 ポイントの上昇が見られた。これは，路面等から下水に土砂の流入があったためと考えられる。

次に，各原料の可燃分の組成（乾ベースの質量分率）について，可燃分の合計を 100%とした比率を Fig. 2-7 に示す。可燃分の組成については，排除方式（晴天時，雨天時）による違いは認められないが，消化汚泥の場合，窒素や硫黄の比率がやや上昇している。これは，メタン発酵の過程で有機物が分解され，CH_4 や CO_2 を放出することにより炭素，水素，酸素の比率が相対的に低くなることに起因していると考えられる。

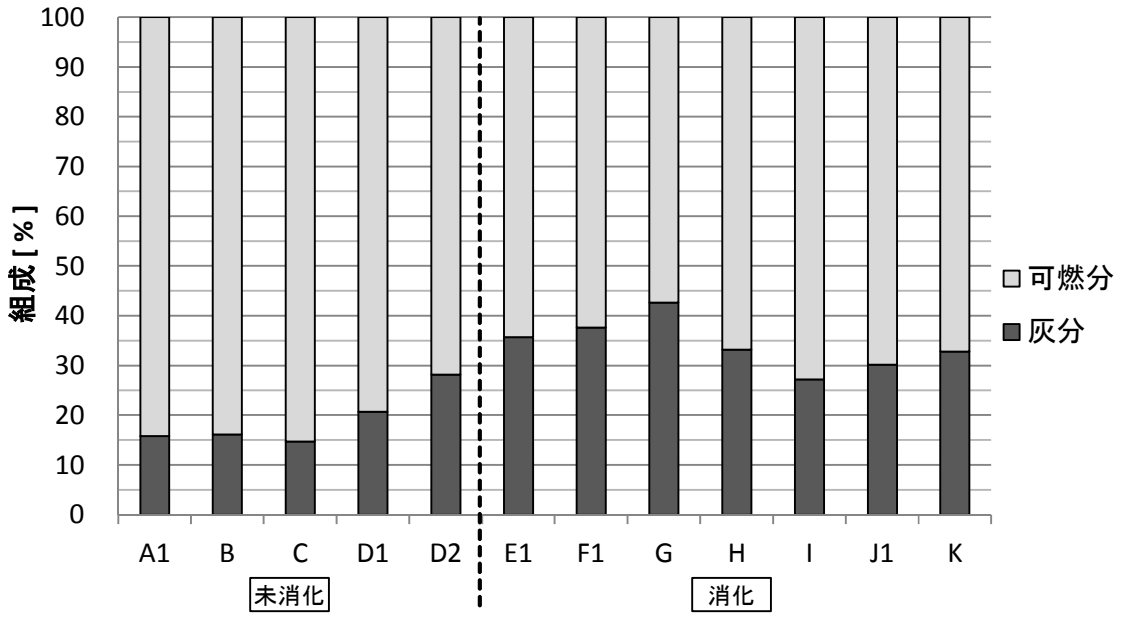


Fig. 2-6 原料中の灰分と可燃分の質量分率

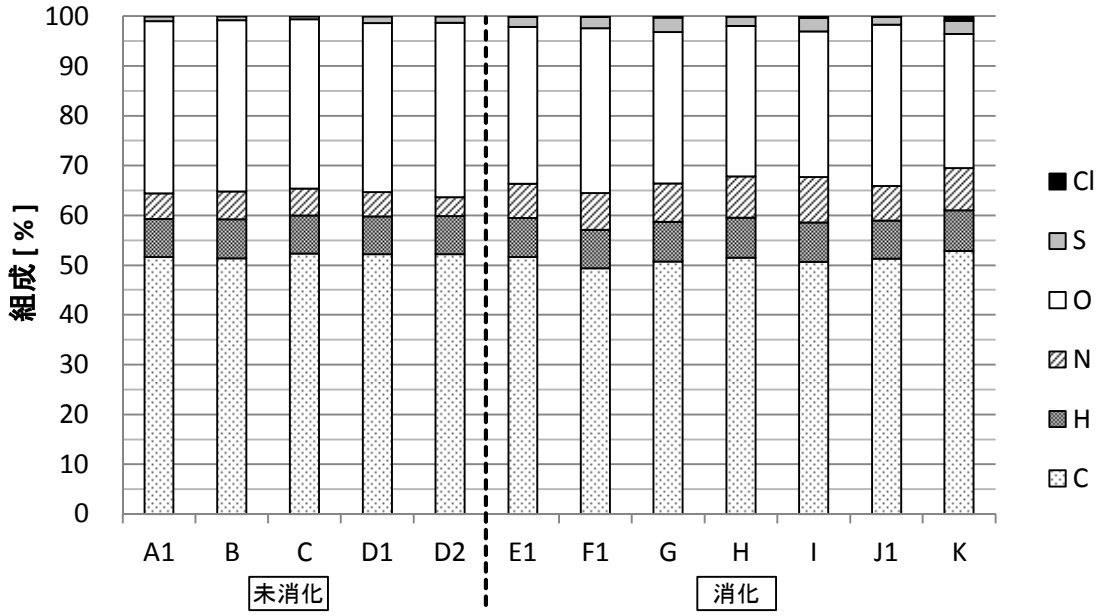


Fig. 2-7 原料中の可燃分組成

2) 炭化物の基本性状

炭化物中の灰分と可燃分の質量分率について，処理場 A（未消化汚泥）と処理場 E（消化汚泥)を代表例として炭化温度を変化させた場合の測定結果をFig. 2-8に示す。また，比較のために石炭の測定例[13)]もあわせて示す（AUS：オーストラリア，IDN：インドネシア，CAN：カナダ)。

未消化汚泥，消化汚泥ともに炭化温度の上昇にともない灰分が増加する。未消化汚泥と消化汚泥で，同じ炭化温度でも灰分が異なっているが，これは原料の灰分が異なるためである。後述するように，可燃分が残存する比率（可燃分残存率）は汚泥の種類で顕著な違いは認められないため，原料の灰分に応じて炭化物の灰分が決定されると言える。一方，石炭の灰分は炭種により異なるが，おおよそ 5～15%程度であり，下水汚泥より全般的に低い。石炭は，長い年月をかけて植物が地中で炭化されたものであり，反応時間は圧倒的に異なるが，炭化という点では下水汚泥炭化物と変わらない。両者の灰分の違いは原料の灰分の違いに起因している。

次に，炭化物の可燃分組成について，可燃分の合計を 100%とした比率を Fig. 2-9に示す。炭化温度による可燃分組成の変化は，未消化汚泥と消化汚泥で顕著な違いは認められない。いずれの汚泥も炭化温度の上昇に伴い，酸素の比率が減少し炭素の比率が増加する。可燃分組成で比較した場合，石炭は，炭化温度 350～500℃程度の下水汚泥炭化物に近い。

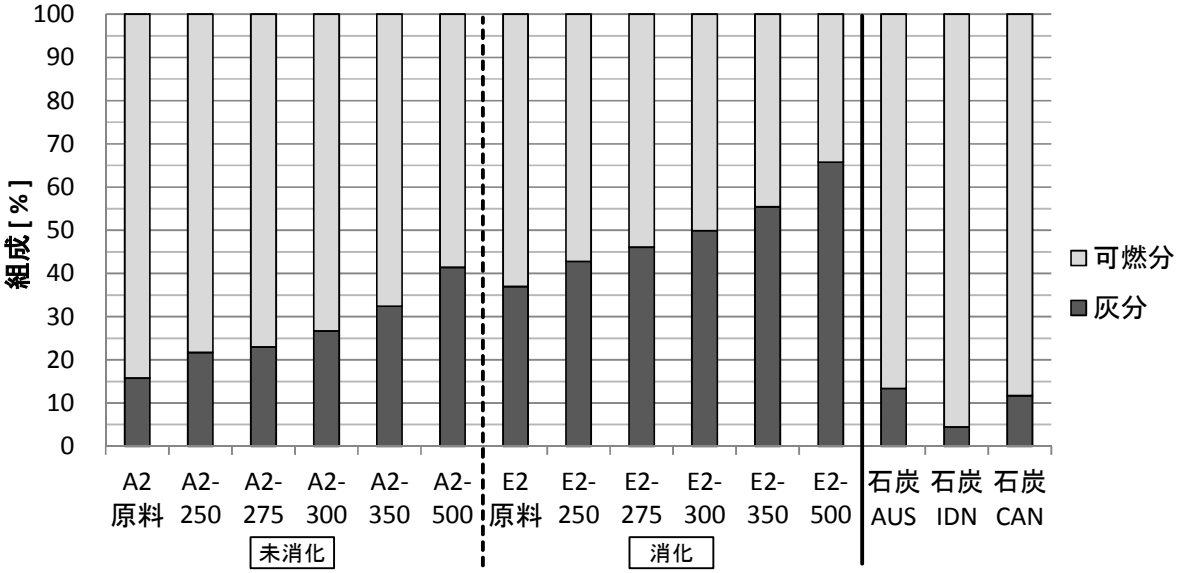


Fig. 2-8 炭化物中の灰分と可燃分の質量分率

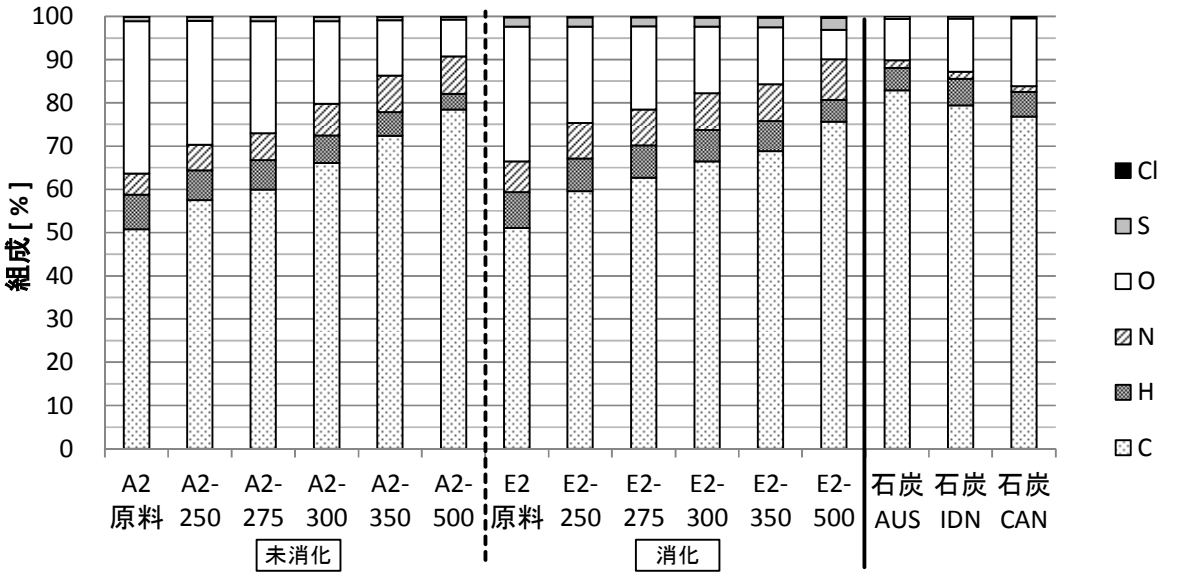


Fig. 2-9 炭化物中の可燃分組成

以上より，下水汚泥炭化物は炭化温度の上昇（炭化の進行）にともない，石炭に似た可燃分組成に近づくが，原料の灰分が多いため，炭化物ではさらに灰分が高まり，石炭と比較しても大幅に高くなる。したがって，灰分性状や灰分による自己発熱性への影響は，石炭の場合よりも顕著なることが考えられるため，その影響を評価することは重要である。

3) 炭化温度と H/C の関係

炭化温度と H/C の関係を Fig. 2-10 に示す。ある程度の振れ幅が存在するが，両者には一定の相関が認められる。振れ幅の要因としては，原料性状によるものの他，炭化設備の特性や炭化温度の測定ポイントの違い等が考えられる。後者については，試験プラントと商用プラントとの違いもあり，その影響を完全に排除することは困難である。そこで，本論文において，炭化物の各種性状を整理する際，炭化度の指標として炭化温度ではなく H/C を使用する。

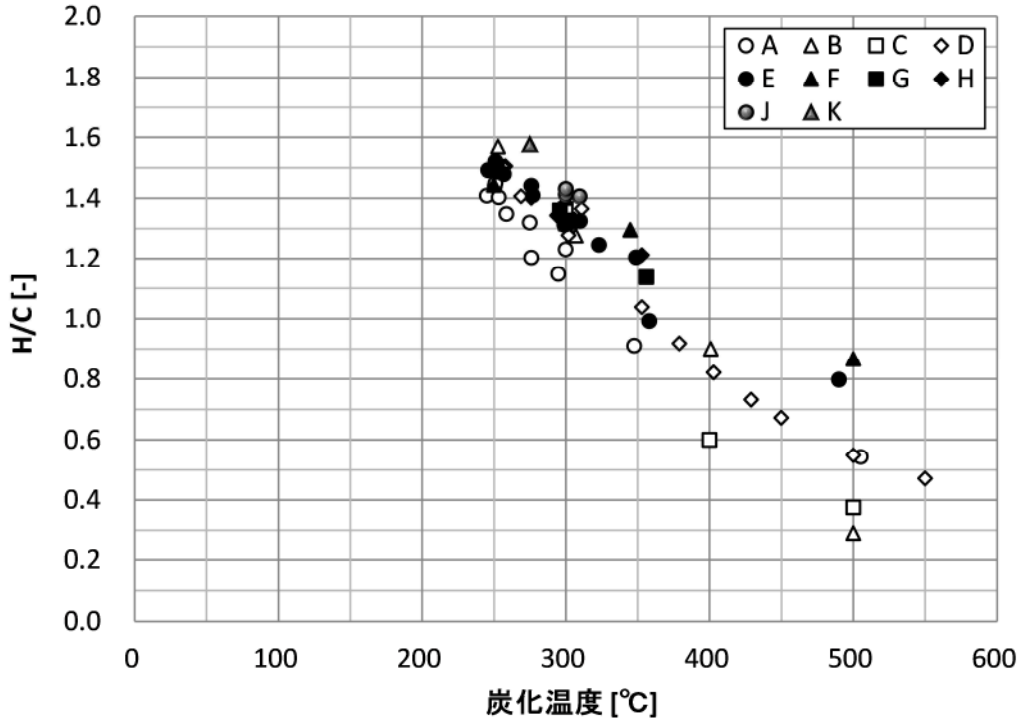


Fig. 2-10 炭化温度と H/C の関係

4) H/C と可燃分残存率の関係

炭化度は可燃分残存率の挙動でも確認することができる。H/C と可燃分残存率の関係を Fig. 2-11 に示す。炭化の進行（H/C の減少）にともなって，可燃分残存率は低下する傾向を示す。原料の違いによって多少のばらつきはあるが，その傾向は変わらない。

次に，可燃分の各成分（炭素，水素，窒素，酸素，硫黄，塩素）の残存率を Fig. 2-12 から Fig. 2-17 に示す。どの成分も炭化の進行とともに残存率が低下する傾向を示すが，その挙動は成分によって多少異なる。残存率の低下幅が最も大きいのは酸素で，炭化の初期(H/C=1.5 程度)から急激に低下し，H/C=1.0 で残存率 15～25%程度となる。H/C=1.0 で他の成分と比較すると，炭素：50～70%程度，水素：30～40%程度，窒素：

50～70%程度，硫黄：30～50%程度，塩素：50～70%程度であり，酸素の値が最も小さいことがわかる。後述するように，炭化の初期で可燃分発熱量が顕著に上昇するが，これは発熱量に寄与しない酸素の減少幅が他の成分と比較して大きいためである。

また，窒素の残存率について，Fig. 2-14 に示すように H/C=1.2 以下の領域で未消化汚泥と消化汚泥で挙動が異なっている。これは，消化工程においてタンパク質系の成分からアンモニア性窒素が生成され[13]，それが炭化工程において揮発することにより，消化汚泥の方が未消化汚泥よりも窒素残存率が低くなっているものと考えられる。

なお，A～H は試験プラント，J と K は商用プラントを示しているが，可燃分残存率の挙動は両者でよく一致している。したがって，各性状について H/C との関係を整理することにより，試験プラントと商用プラントのデータを同列で評価することができると言える。

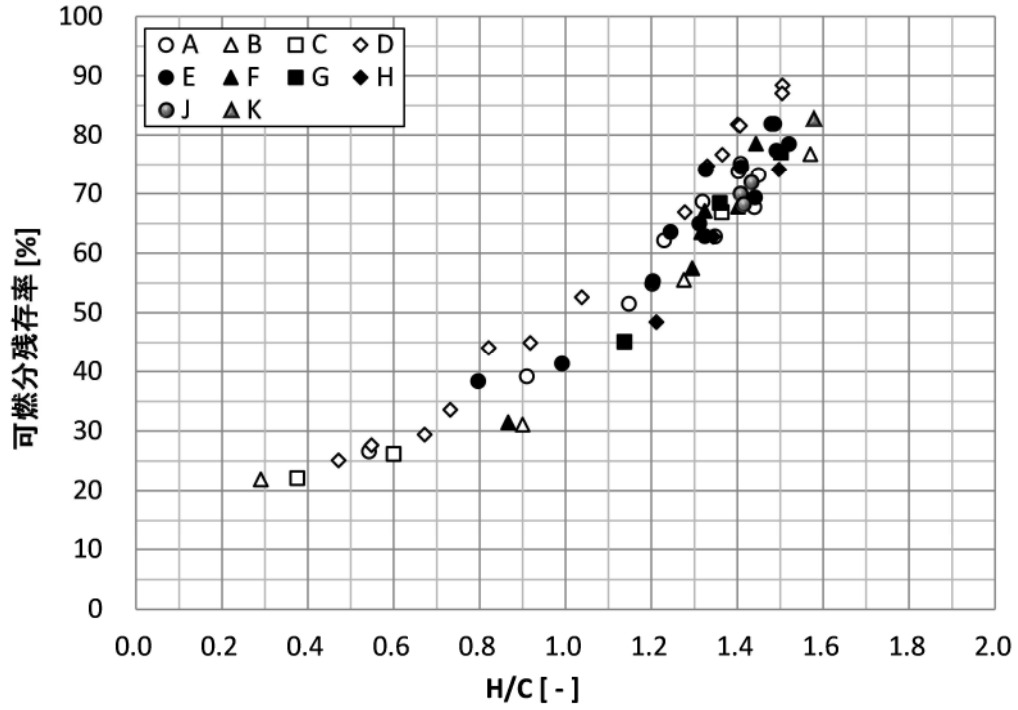


Fig. 2-11 H/C と可燃分残存率の関係

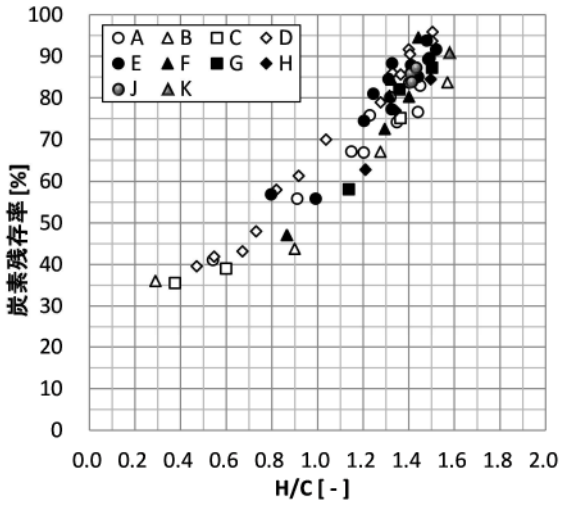


Fig. 2-12 H/C と塩素残存率の関係

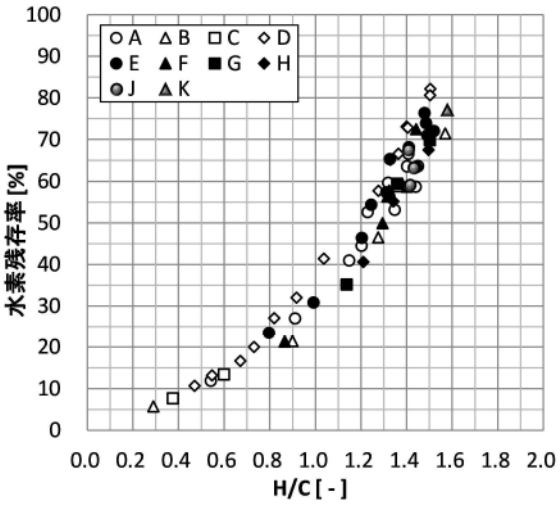


Fig. 2-13 H/C と水素残存率の関係

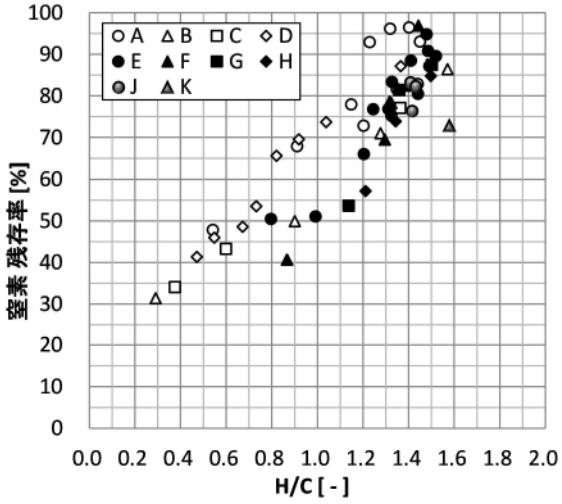


Fig. 2-14 H/C と窒素残存率の関係

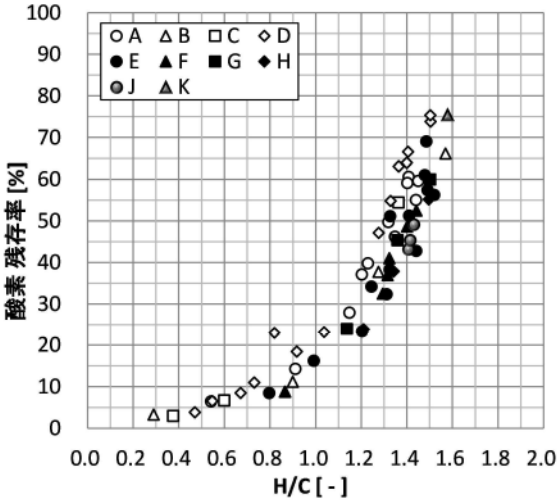


Fig. 2-15 H/C と酸素残存率の関係

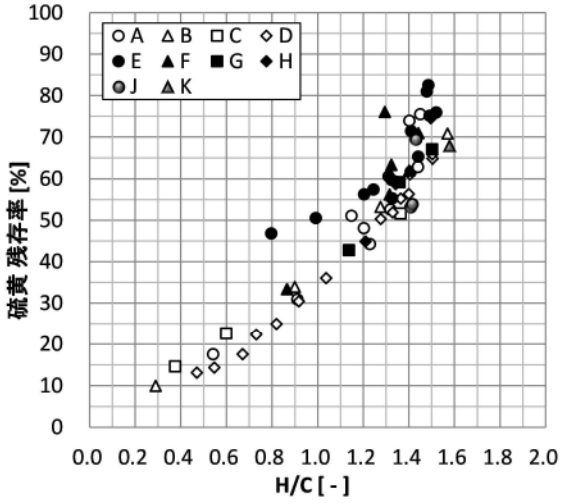


Fig. 2-16 H/C と硫黄残存率の関係

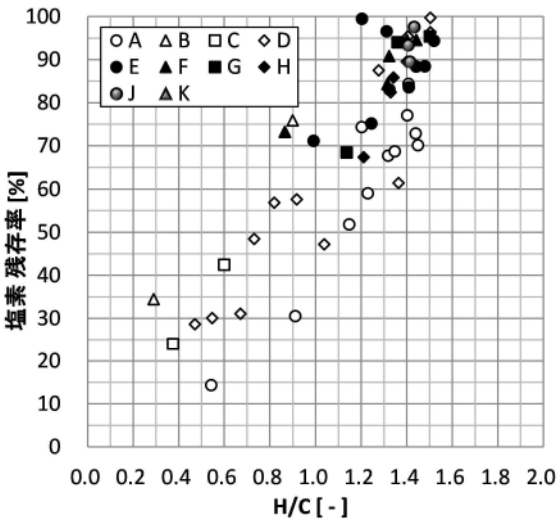


Fig. 2-17 H/C と塩素残存率の関係

(2) 発熱量

各種原料ならびに炭化物について, H/C と高位発熱量(乾ベース)の関係を Fig. 2-18 に示す。未消化汚泥の場合，炭化の進行とともに発熱量はわずかに上昇した後，H/C=1.2 程度をピークに，その後，減少に転じる。消化汚泥の場合も同じような挙動を示すが，発熱量のピークは H/C=1.4 程度に有り，その後の減少幅は未消化汚泥よりも大きい。この消化汚泥と未消化汚泥の違いは, 原料中の灰分の違いに起因している。H/C と可燃分発熱量（可燃分の単位質量あたりの発熱量）の関係を Fig. 2-19 に示す。炭化の進行とともに可燃分発熱量が上昇する様子がわかる。これは，炭化の進行と共に可燃分中の揮発分が抜けていき，熱分解では揮発しない固定炭素の比率が高まり，炭素の発熱量である約 33[MJ/kg]に近づくためである。一方で，炭化が進行し揮発分が抜けていくにしたがって，灰の比率は高まる。固形物としての発熱量は，可燃分発熱量と灰分との兼ね合いで決まるため, Fig. 2-18 に示したような挙動を示すことになる。なお, Fig. 2-19 に示した可燃分発熱量において, H/C=1.0 程度まで急激に上昇し，その後，上昇幅は緩やかになる。これは，前述のとおり，H/C=1.0 程度までは発熱量に寄与しない O の減少幅が他の成分と比較して大きいためである。

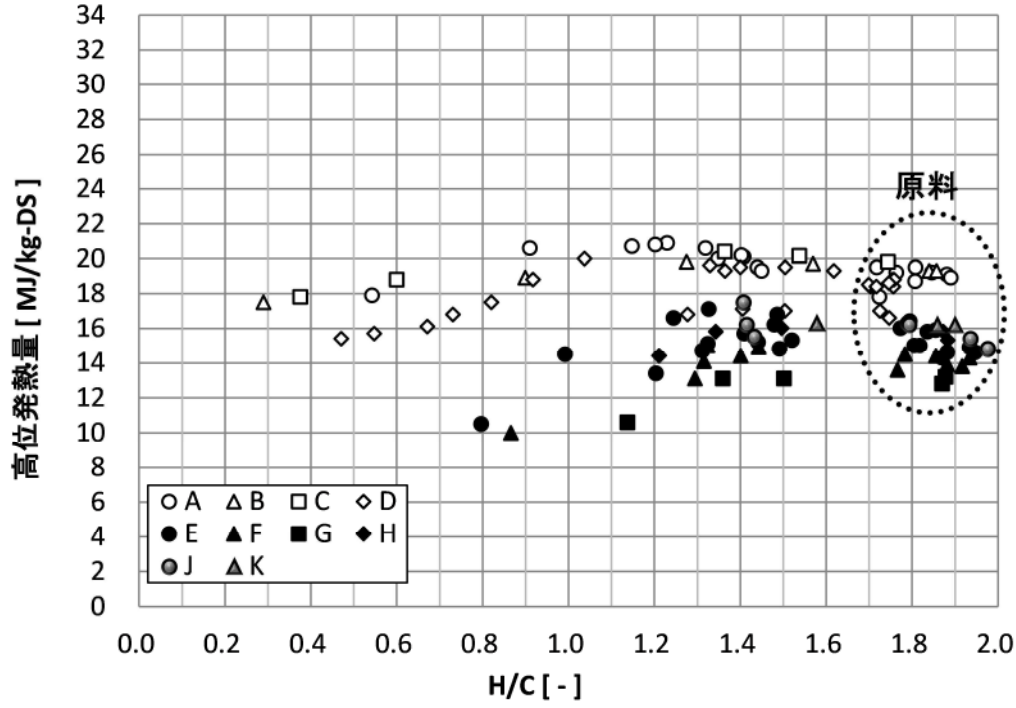


Fig. 2-18 H/C と高位発熱量（乾ベース）の関係

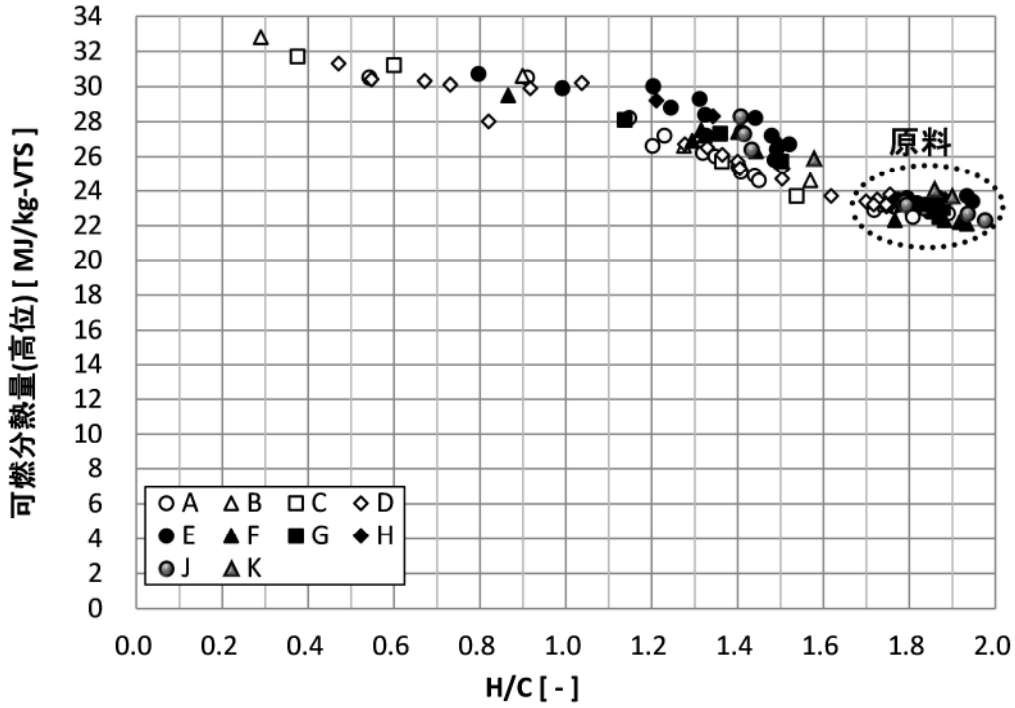


Fig. 2-19 H/C と可燃分発熱量（高位）の関係

(3) 灰組成

原料ならびに炭化物の灰組成を Fig. 2-20 に示す。比較のために石炭の灰組成の測定例[15)16)]もあわせて示す。

原料と炭化物の比較において，灰組成の顕著な相違は認められない。灰組成の分析は，炭化温度 250～350℃の炭化物を対象としており，より高温側の評価はしていないが，少なくとも 350℃程度までの炭化においては，炭化前後で灰組成の変化は無いものと考えられる。

一方，処理場同士の比較においては，主に SiO_2，Al_2O_3，P_2O_5，Fe_2O_3 の比率に個性が認められる。SiO_2，Al_2O_3 は主に土砂に多く含まれる成分であり，下水処理場への土砂の流入が多い場合，それらの比率が高まる傾向がある。Lot No.D1 と D2 は，合流式の晴天時と雨天時の違いであるが，D2 で SiO_2 の比率が顕著に上昇しており土砂の流入によるものと考えられる。リンについては，人間の排泄物由来のものがほとんどあり，季節変動や地域性による影響と考えられる。また，リンについては，下水処理場の水処理設備における除去能力にも影響を受ける（除去能力が高いほど汚泥に残る）。Fe_2O_3 については，処理場 K が顕著に高い。これは，処理場 K では処理工程において Fe 系の添加剤が多く使用されており，その影響と考えられる。

また，石炭との比較においては，最も顕著な違いは P_2O_5 の比率である。前述のとおり，リンは人間活動に伴って下水汚泥に濃縮されているものであり，通常自然界に存在するリンの濃度は低く，石炭に取り込まれたリンはわずかであったと考えられる。Fe_2O_3 の比率ついては，下水汚泥の方がやや高い傾向があり，処理工程で Fe 系の薬剤

を添加した場合はその差が顕著となる。この他に，CaO や MgO の比率も下水汚泥の方が高い傾向にある。

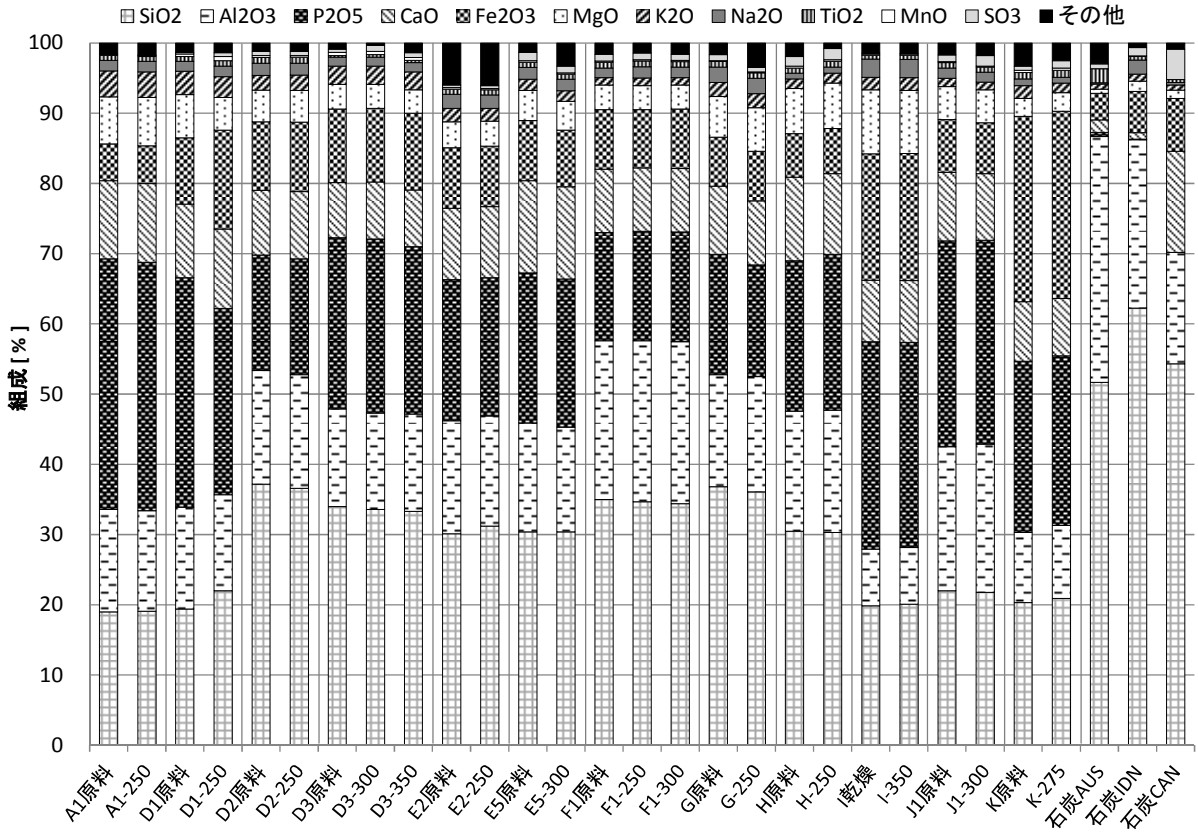


Fig. 2-20 灰組成

(4) 重金属

可燃分残存率と同様の考え方にて重金属の各成分の残存率を求めた。その結果を Fig. 2-21 から Fig. 2-28 に示す。計算上 100%を超えたものについては，100%として図示している。Cd，Pb，B については，炭化処理をおこなってもほとんど減少がみられない。T-Hg（全水銀），Cr^{6+}（六価クロム）については，炭化の進行にとともに減少する傾向が認められる。特に T-Hg については，H/C=1.4～1.6 程度の領域にて顕著に減少する傾向が認められる。Hg の化合物として，300℃程度以下の低沸点の化合物の占める割合が多いためと考えられる。As，F，Se についても減少はしているが，H/C との明確な相関は認められない。この理由として，重金属は含有量が少ないため，測定値自体にばらつきがでやすいため，残存率のばらつきにつながっているか，原料によって重金属の化合物の形態が異なっている等の要因が考えられる。

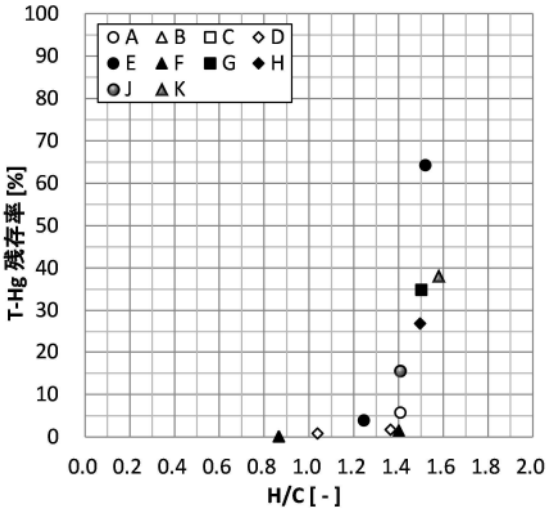


Fig. 2-21 H/C と T-Hg 残存率の関係

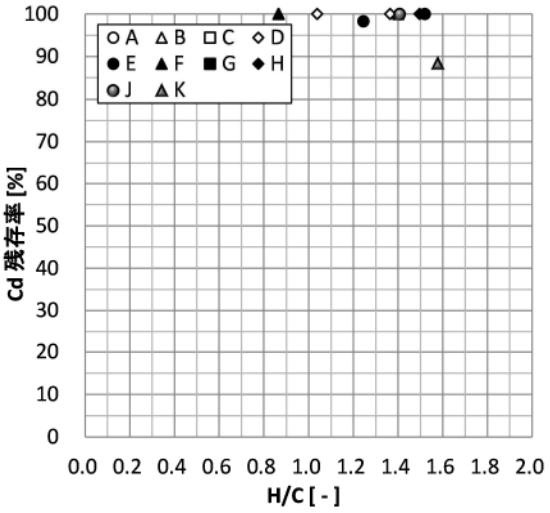


Fig. 2-22 H/C と Cd 残存率の関係

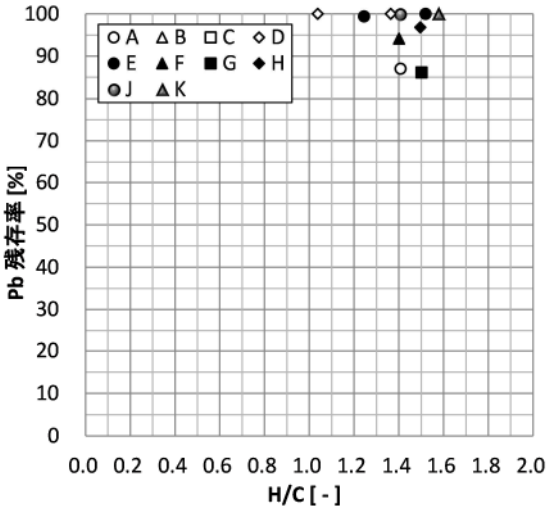


Fig. 2-23 H/C と Pb 残存率の関係

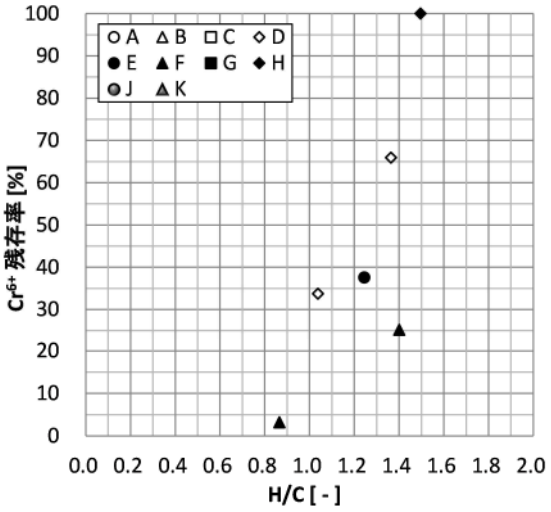


Fig. 2-24 H/C と Cr^{6+}残存率の関係

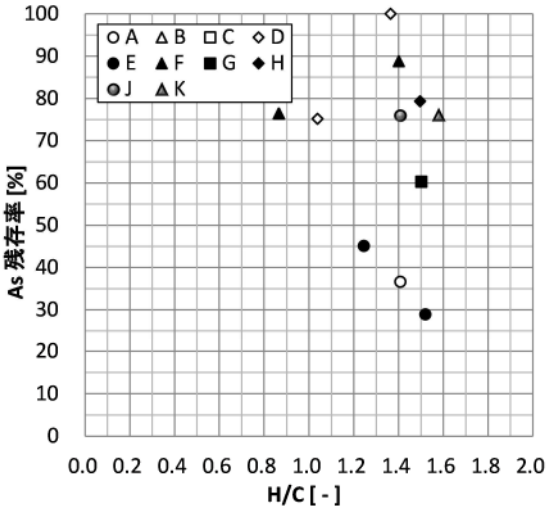


Fig. 2-25 H/C と As 残存率の関係

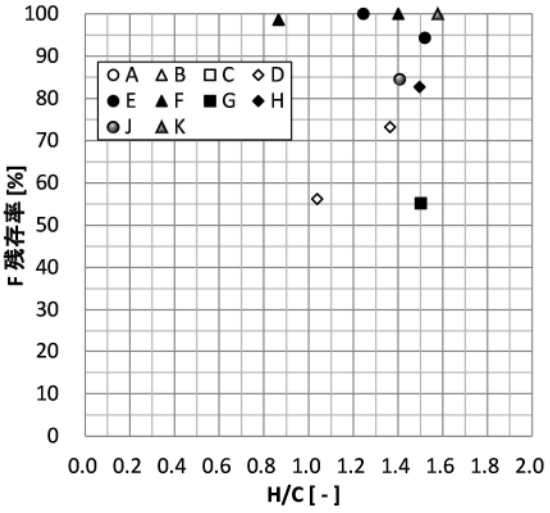


Fig. 2-26 H/C と F 残存率の関係

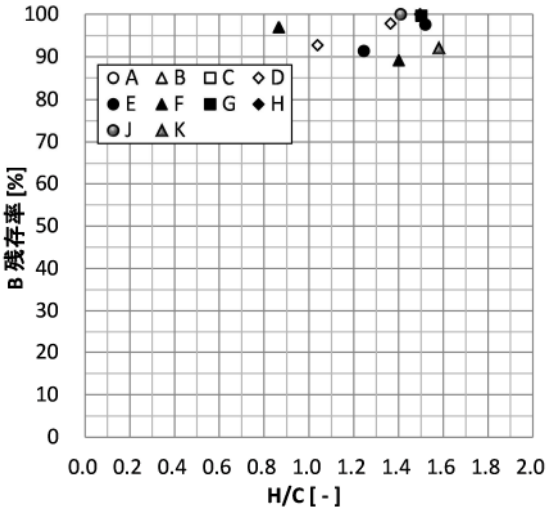


Fig. 2-27 H/C と B 残存率の関係

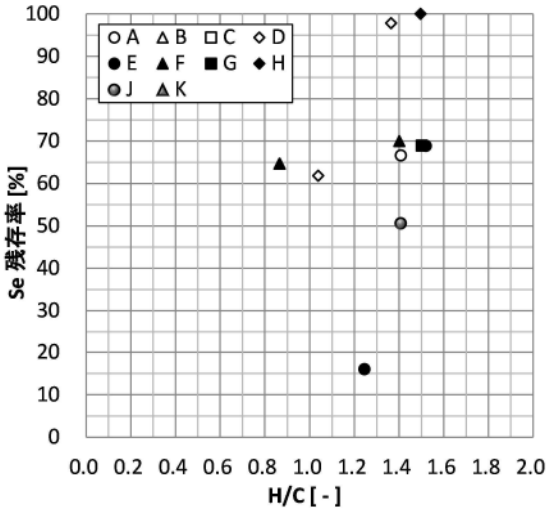


Fig. 2-28 H/C と Se 残存率の関係

2.4.2 下水汚泥炭化物の自己発熱性

(1) 通気式発熱特性試験結果

通気式発熱特性試験にて測定される各所温度および試験容器出口排ガスの酸素濃度の一例（Sample No.A2-275）を Fig. 2-29 に示す。

各所温度は，測定場所により多少の個性はあるが，恒温器内温度に近づくように昇温される。試験開始から約 10 時間を経過したあたりで，③中心の温度が恒温器の温度と等しくなり，このクロスポイントでの温度上昇速度 r は 3.9K/hr であった。その後，③中心の温度は試料自身の発熱により最大で 120℃程度まで上昇した。一方，試験容器出口排ガスの酸素濃度は，約 21%から次第に低下しクロスポイントで約 12%となった。その後，12%を少し切ったあたりから緩やかに上昇に転じた。クロスポイントにおける温度上昇速度 r と酸素濃度から算出される補正温度上昇速度 r'は 5.0K/hr であった。

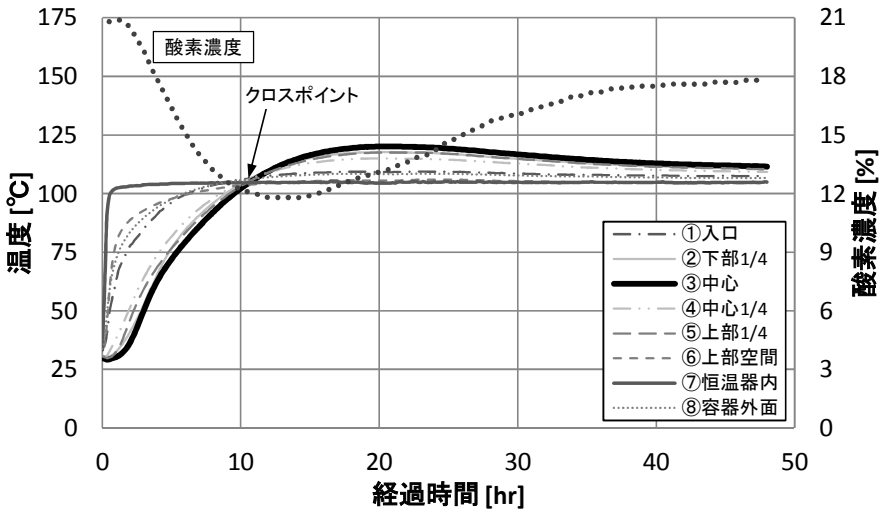


Fig. 2-29 通気式発熱特性試験結果例 (Sample No. A2-275)

例示した Sample No.A2-275 以外の試料の通気式発熱特性試験の試験結果を Table 2-6 に示す。なお，Sample No.一つにつき，試料数は 1 点である。

Table 2-6 通気式発熱特性試験結果一覧

試料の情報		通気式発熱特性試験			
Sample No.	H/C	試験温度	酸素濃度	温度上昇速度	
				r （補正無し）	r' （酸素濃度補正）
–	–	℃	%	K/hr	K/hr
A2-250	1.44	105	13.6	2.8	3.5
A2-275	1.35	105	12.1	3.9	5.0
A2-300	1.15	105	5.2	7.9	14.7
A2-350	0.91	105	0.4	10.4	41.9
A2-500	0.54	105	5.8	6.7	11.8
A3-250	1.40	105	17.2	1.4	1.6
A4-250	1.45	105	14.1	3.0	3.6
B-250	1.57	105	16.3	2.4	2.7
B-300	1.28	105	12.1	4.9	6.3
B-400	0.90	105	1.1	12.6	39.3
E2-250	1.52	105	5.4	5.9	10.9
E2-275	1.44	105	3.4	7.0	15.2
E2-300	1.31	105	2.8	7.1	16.6
E2-350	1.20	105	1.2	7.4	22.5
E2-500	0.80	105	0.5	10.3	39.4
E3-250	1.49	105	9.1	6.0	8.9
E4-250	1.49	105	9.4	5.8	8.4
G-250	1.50	105	11.5	3.8	5.1
G-300	1.36	105	12.1	4.0	5.2
H-250	1.50	105	10.5	4.5	6.3
H-300	1.34	105	10.3	4.5	6.3

(2) 炭化度と自己発熱性の関係

Table 2-6 の結果に基づき，H/C と温度上昇速度の関係を Fig. 2-30 に示す。H/C の値が小さい領域における測定データは少ないが，処理場 A のデータに注目すると，H/C の低下にともない温度上昇速度が大きくなり，H/C=0.9 程度でピークを迎えた後，今度は減少に転じる傾向を示した。H/C=0.9 程度までの挙動は，他の処理場の汚泥でも同様の傾向となっている。これらの傾向から，炭化度が中程度の場合に自己発熱性が最も増し，炭化度が低い領域と高い領域で低レベルとなっていることが明らかとなった。これは，炭化の進行とともに，炭化物中の化合物が還元され酸化反応を起こしやすい形態となる一方で，さらに炭化が進むとそれらの化合物が分解され形態が変化するためと考えられる。

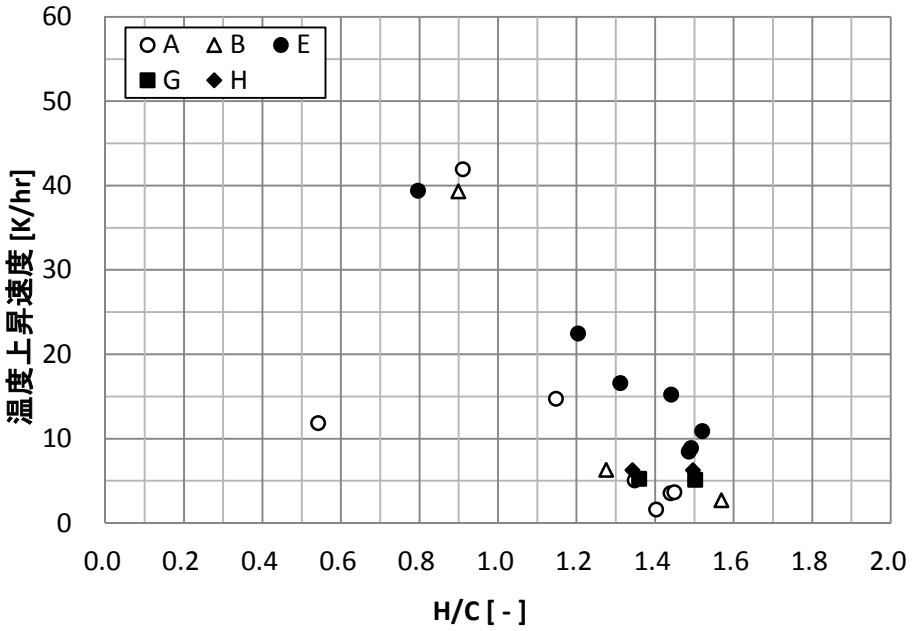


Fig. 2-30 H/C と温度上昇速度の関係

(3) 鉄化合物の含有量と自己発熱性の関係

原料中にポリ鉄由来の鉄化合物を含む炭化物（I-350）と，含まない炭化物（A2-250，E2-250，E5-300）の灰中 Fe_2O_3 濃度と通気式発熱特性試験結果を Table 2-7 に示す（Sample No.一つにつき，試料数は 1 点）。また，灰中 Fe_2O_3 濃度と通気式発熱特性試験による温度上昇速度の関係を Fig. 2-31 に示す。それぞれの試料で H/C は多少の違いはあるが，ポリ鉄を含まない炭化物に対して，ポリ鉄を含む炭化物の温度上昇速度が顕著に高くなっており，自己発熱性が上昇していることが示された。ただし，この自己発熱性の上昇は，炭化度による影響の可能性が排除できないため，より詳細な検証が必要である。そこで，第 3 章にて鉄化合物と自己発熱性の関係についてより詳細に検証する。

Table 2-7 灰中 Fe_2O_3 濃度と通気式発熱特性試験結果

試料の情報				通気式発熱特性試験	
Sample No.	汚泥処理工程における Fe添加率※6	H/C	灰中 Fe_2O_3 濃度	試験温度	クロスポイントにおける温度上昇速度 r' （酸素濃度補正）
－	%	－	dry%	℃	K/hr
A2-250	添加無し	1.44	7.2	100	2.6
E2-250	添加無し	1.52	8.6	100	8.1
E5-300	添加無し	1.24	8.1	100	6.9
I-350	1.4	1.26	18.1	100	35.6

※6：汚泥中 DS（固形物）あたりの添加 Fe の質量分率。汚泥中 DS 量と添加 Fe 量は，下水道統計 [5]（平成 25 年度）により年度平均データとして算出。Fe はポリ鉄由来とし，ポリ鉄溶液における Fe の質量分率は 11%とした。

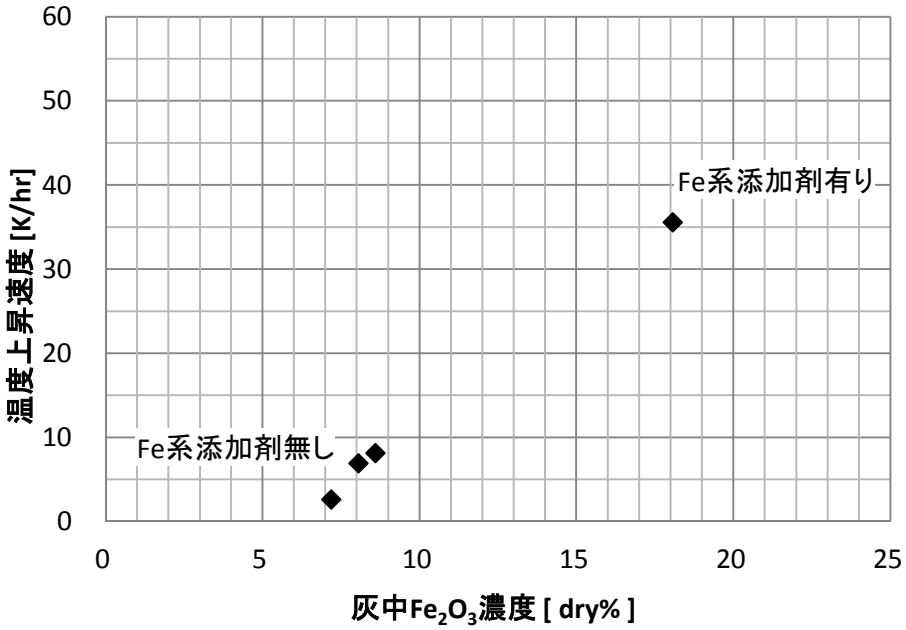


Fig. 2-31 灰中 Fe_2O_3 濃度と温度上昇速度の関係

2.5 結言

下水汚泥炭化物について，炭化度と炭化物性状の関係（炭化特性）を明らかにするとともに，固形燃料として最も普及している石炭との比較を行った。また，炭化度と自己発熱性の関係，鉄化合物と自己発熱性の関係についても明らかにした。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 炭化度と基本性状の関係

炭化の進行にともない減少する可燃分の比率は，汚泥の種類にはほとんど影響を受けず，一定の傾向を示す。可燃分の組成毎の挙動についても同様のことが言える。

また，下水汚泥炭化物の可燃分組成は炭化度が増すにしたがって石炭の可燃分組成に近づくが，原料の灰分が多いため，炭化物ではさらに灰分が高まり，石炭と比較しても大幅に高くなる。したがって，灰分性状や灰分による自己発熱性への影響の評価が重要となる。

(2) 炭化度と発熱量の関係

可燃分発熱量は炭化の進行とともに上昇する。これは，炭化の進行と共に可燃分中の揮発分が抜けていき，熱分解では揮発しない固定炭素の比率が高まり，炭素の発熱量（約 33[MJ/kg]）に近づくためである。炭化物としての発熱量は灰分との比率で決定される。

(3) 炭化度と灰組成の関係

炭化度の低い領域において，炭化前後の灰組成の変化は認められない。石炭と比較して下水汚泥は，P_2O_5，Fe_2O_3，CaO，MgO の比率が高い傾向にある。最も顕著に異なるのは P_2O_5 であり，これは，リンが人間活動に伴って下水汚泥に濃縮されることに起因している。Fe_2O_3 は，下水の処理工程で人工的に Fe 系の薬剤を添加した場合に顕著に高くなる。

(4) 炭化度と重金属の関係

炭化度の低い領域において，Cd，Pb，B はほとんど減少しなかった。それ以外の T-Hg，Cr^{6+}，As，F，Se については，炭化により減少する傾向が認められ，特に T-Hg については，H/C=1.4～1.6 の領域で顕著に減少する傾向が認められた。下水汚泥中の Hg の化合物は，300℃程度以下の低沸点の化合物の占める割合が多いためと考えられる。

(5) 炭化度と自己発熱性の関係

炭化度が中程度(H/C=0.9 程度)の場合に自己発熱性が最も増し，炭化度が低い領域と高い領域で低レベルとなることが明らかとなった。これは，炭化の進行とともに，炭化物中の化合物が還元され酸化反応を起こしやすい形態となる一方で，さらに炭化が進むとそれらの化合物が分解され形態が変化するためと考えられる。

(6) 鉄化合物の含有量と自己発熱性の関係

下水の処理工程で広く利用されているポリ硫酸第二鉄が汚泥に含まれる場合，その汚泥から製造された炭化物は自己発熱性が上昇する傾向があることが示された。ただし，この自己発熱性の上昇は炭化度による影響の可能性が排除できないため，第 3 章にて鉄化合物と自己発熱性の関係についてより詳細に検証する。

<参考文献>

1) 財団法人下水道新技術推進機構．炭化システム技術資料．2004 年 3 月．
2) 国土交通省．下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン-平成 29 年度版-．2018 年 1 月．
3) 森孝志，山本博英．新技術導入事後評価（炭化汚泥の安全性）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2002，p.131-134．
4) 森孝志，山本博英．新技術導入事後評価（炭化製品発熱安全性）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2003，p.1-4．
5) 社団法人日本下水道協会．下水道統計．平成 17 年度版～平成 27 年度版．
6) 山本博英．下水汚泥固形燃料を安全に扱う．季刊水すまし．2008，No.132．
7) 社団法人日本下水道協会. 下水道施設計画・設計指針と解説 前編 -2009 年度版-．
8) 地方共同法人日本下水道事業団技術戦略部. 技術開発年次報告書（平成 19 年度）．
9) 椎屋光昭，上田厚志，恩田佳則．石炭火力発電所に適した下水汚泥燃料化技術の開発（第 2 報その 2）．第 45 回下水道研究発表会講演集，2008，p.157-159．
10) 後藤修，坪谷久男，赤坂康文．バイオマス系燃料の断熱温度上昇試験装置を用いた活性化エネルギー測定に関する研究. Thermophys Prop, 2007, vol.28, p.265-267．
11) 赤坂康文, 椎屋光昭, 藤田昌雄. 大牟田リサイクル発電所 RDF 貯蔵槽の安全対策．安全工学．2008，Vol.47，No.3，p.158-166．
12) 日本下水道事業団技術開発部．下水汚泥固形燃料発熱特性評価試験マニュアル．2008 年 3 月．
13) 野池達也．メタン発酵．技報堂出版．2009．
14) 一般社団法人火力原子力発電技術協会．火力原子力発電必携（改訂第６版），2000 年 11 月．
15) 出光興産株式会社．石炭の基礎．平成 24 年度「石炭基礎講座」講演資料．2011．
16) 栗山武雄，奥田徹．石炭ガス化複合発電時に発生する石炭灰溶融スラグの有効利用．電力中央研究所研究報告：U86022．財団法人電力中央研究所．1987，p.8．

第 3 章

鉄化合物に起因した自己発熱性への影響評価

3.1 緒言

第 2 章にて，下水汚泥炭化物は炭化度に応じて自己発熱性が変化し，中程度の炭化度の場合に最も自己発熱性が高くなり，炭化度が低い領域と高い領域で低レベルとなることが明らかとなった。また，原料中にポリ鉄由来の鉄化合物が含まれる場合，その汚泥から製造された炭化物は自己発熱性が上昇する傾向があることが示された。ただし，ポリ鉄由来の鉄化合物による自己発熱性の上昇は，炭化度による影響の可能性が排除できておらず，既往の研究においても，そのような事象を取り扱った事例は報告されていない。

そこで，本章では，ポリ鉄由来の鉄化合物と自己発熱性の関係について検証する。まず，ポリ鉄由来の鉄化合物の酸化反応による発熱を明らかにするため，原料に添加するポリ鉄の量を変え，それから製造される炭化物の発熱量を TG-DTA にて測定する。次に，酸化反応を引き起こす鉄化合物の形態を明らかにするため，XAFS（X-ray Absorption fine structure：X 線吸収微細構造）と XRD（X 線回折）による鉄化合物の分析を行う。XAFS は，測定対象の結晶性や有機物の含有に関係なく測定可能という利点を有する分析手法である。

3.2 鉄化合物の発熱挙動による自己発熱性への影響評価

3.2.1 実験の目的

ポリ鉄由来の鉄化合物と自己発熱性の因果関係を明らかにするとともに，ポリ鉄の添加量と鉄化合物の酸化反応による発熱量の関係を明らかにする。

3.2.2 実験

(1) 酸化反応による発熱量の測定方法

試料の酸化反応による発熱量は TG-DTA（示差熱分析，ネッチ・ジャパン(株)製 STA2500）を用いて測定した。試料に水分が残存する場合，水分の蒸発に熱量を消費し，酸化反応による発熱量を適正に測定できない。そこで，試料に残存する水分の影響を排除するため，試料を測定装置にセットした後，窒素雰囲気下で所定の温度（90℃）まで昇温し，質量が恒量となるまで乾燥を行った。次に，90℃一定のまま窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替えて DTA の測定値が一定となるまで温度を保持し（約 120 分），発熱の挙動を確認した。発熱量は DTA のピーク面積から算出した。

(2) 試料の製造条件

1) 原料へのポリ鉄添加量を変えた炭化物（ラボでの製造）

酸化反応により発生する熱量は，鉄化合物の酸化反応によるものの他，官能基の酸

化反応による熱量等が含まれる。そこで，鉄化合物単独の発熱量を推定するため，ポリ鉄を含まない原料（下水処理場から採取した脱水汚泥）を用意し，そこに添加量を変えてポリ鉄溶液（原液）を混合した。ポリ鉄（ポリ硫酸第二鉄）は$[Fe_2(OH)_n(SO_4)_{3-n/2}]_m$の化学式で示される化合物で，下水処理場では$H_2S$の抑制や脱水助剤等として広く利用されている薬剤である。薬剤として流通しているものは水溶液であり，主成分のFeとSO_4^{2-}の合計が質量分率で約4割を占める。製造メーカが公表している組成例（溶液中の質量分率）をTable 3-1に示す。以降の実験でポリ鉄を使用する場合は，希釈や濃縮を行わず原液（ポリ鉄溶液）のまま使用した。

ポリ鉄溶液の添加量の条件は，原料50.4g(dry)に対し，ポリ鉄溶液0g（添加無），9.2g（添加小），22.9g（添加大）の3条件とした。各条件につき製造した試料は1点である。ポリ鉄溶液添加後の各試料の組成をTable 3-2に示す。

上記のとおり事前にポリ鉄溶液を混合した試料を用意した後，ラボにて炭化物を製造した。製造方法は，Fig. 3-1に示すように石英ガラス管の中央部に試料（約5g）を圧密せずに自由落下により充填し，窒素ガスを流通しながら，試料直近に配した温度計が所定の温度となるよう電気ヒーターで加熱した。炭化条件は，商用プラントと合わせるため炭化時間1時間，炭化温度300℃とした。

Table 3-1 ポリ鉄溶液の組成例

項目	単位	測定値
比重(20℃)	―	1.5
pH	―	2.2
T-Fe	%	11.3
Fe^{2+}	%	<0.01
SO_4^{2-}	%	26.9
Cl^-	%	<0.01

Table 3-2 ポリ鉄溶液添加後の各試料の組成

試料区分	単位	組成						
		C	H	N	O	Fe	S	other
ポリ鉄添加無	dry%	49.1	4.6	7.1	11.1	1.8	0.9	25.4
ポリ鉄添加小	dry%	45.3	4.3	6.6	11.1	4.6	1.1	27.1
ポリ鉄添加大	dry%	41.1	4.0	6.1	11.6	8.6	1.5	27.1

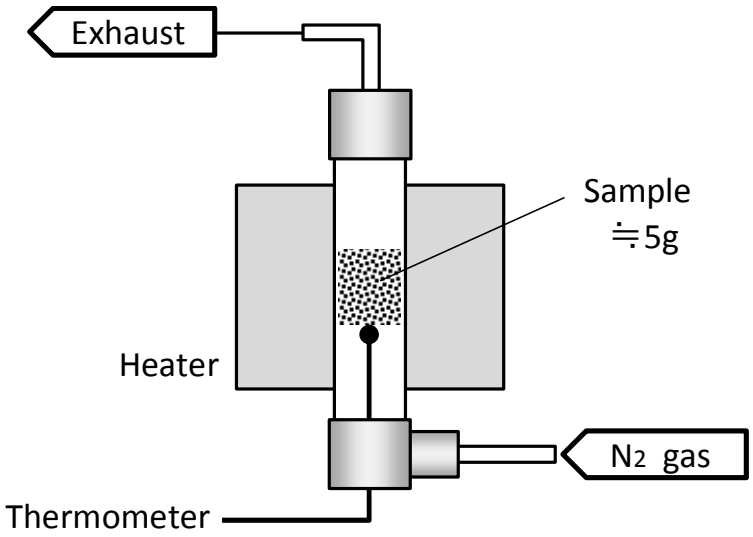


Fig. 3-1 ラボにおける炭化物の製造方法

2) 商用プラント炭化物

現在下水処理場で稼働中の商用プラントの中で，下水処理場の処理工程にてポリ鉄を使用しており，ポリ鉄由来の鉄化合物を含む脱水汚泥から炭化物を製造している商用プラントを選定し，製造直後の炭化物を採取し測定対象の試料とした。炭化物の製造条件は **2.3.3** 項(2)に示すとおりである（炭化温度約 300℃）。また，炭化物が酸化反応すると，酸化反応によって発熱量が低下することを確認するため，製造直後の炭化物を数日間空気雰囲気下に保持して酸化させた炭化物（以下，「酸化後炭化物」という）についても測定対象の試料とした。採取した試料数は各 1 点である。

(3) 試料の前処理・保管条件

今回測定対象とした試料は，空気雰囲気下において酸化反応を起こし，発熱量が低下することが想定されたため，試料を採取後速やかに大量の脱酸素剤を入れたセラミック蒸着樹脂製の袋に入れ，常温にて酸素を遮断した状態で保管した。また，保管期間中の酸素の遮断状態を確認するため，試料と共に酸素検知剤を同梱した。

3.2.3 実験結果と考察

(1) 原料へのポリ鉄添加量を変えた炭化物の発熱挙動

原料へのポリ鉄添加量を変えた炭化物の TG-DTA 測定結果を Fig. 3-2 に示す。まず，試料中に残存する水分の影響を排除するため，窒素雰囲気下で 90℃まで昇温し，質量がほぼ恒量となるまで乾燥を行った。その後，90℃一定のまま窒素雰囲気から空気雰囲気に切り替えた。切り替え直後に，いずれも試料もわずかに質量が増加しているの

は，酸素の吸着によるものと考えられる。DTA の挙動は，空気雰囲気に切り替え直後から急激な発熱反応を示し，ポリ鉄の添加量が多いほどピークは大きくなった。DTA 測定結果に基づき DTA のピーク面積から算出される酸化反応発熱量と，炭化物中の Fe 濃度の関係を Fig. 3-3 に示す。両者には正の相関が認められ，ポリ鉄由来の鉄化合物が発熱に寄与していることが裏付けられた。また，添加したポリ鉄に含まれる Fe の量から，ポリ鉄由来の Fe 化合物による発熱量を推定した。その結果を Table 3-3 に示す。発熱量の大きさは，ポリ鉄添加小の場合で 42 [kJ/mol-Fe]，ポリ鉄添加大の場合で 54 [kJ/mol-Fe]となった。本来であれば両者は一定の値をとるものと予想されるが，差異が大きな要因として，TG-DTA 分析の特性上，放熱等でロスしている可能性が考えられる。精度を上げた発熱量の推定は今後の課題としたい。

(2) 商用プラント炭化物の発熱挙動

下水の処理工程でポリ鉄を添加している商用プラントから採取した炭化物の TG-DTA 測定結果を Fig. 3-4 に示す。製造直後の炭化物（酸化前）は，空気雰囲気に切替えた直後に DTA の明確なピークが認められ，発熱反応を生じる化合物が含有していることが示された。一方，酸化後炭化物は，ピークは認められるが明らかに小さくなっており，酸化反応が進行していたことが裏付けられた。DTA ピーク面積（試料単位重量あたり）で比較すると，酸化後炭化物は酸化前の 10%以下となっていた。

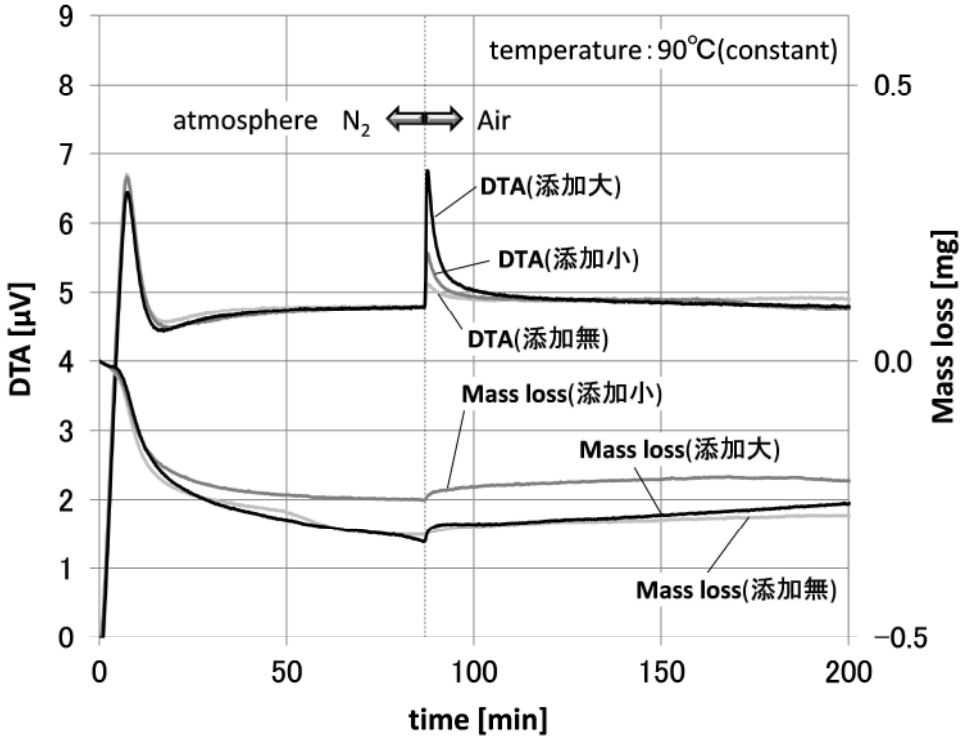


Fig. 3-2 原料へのポリ鉄添加量を変えた炭化物の TG-DTA 測定結果

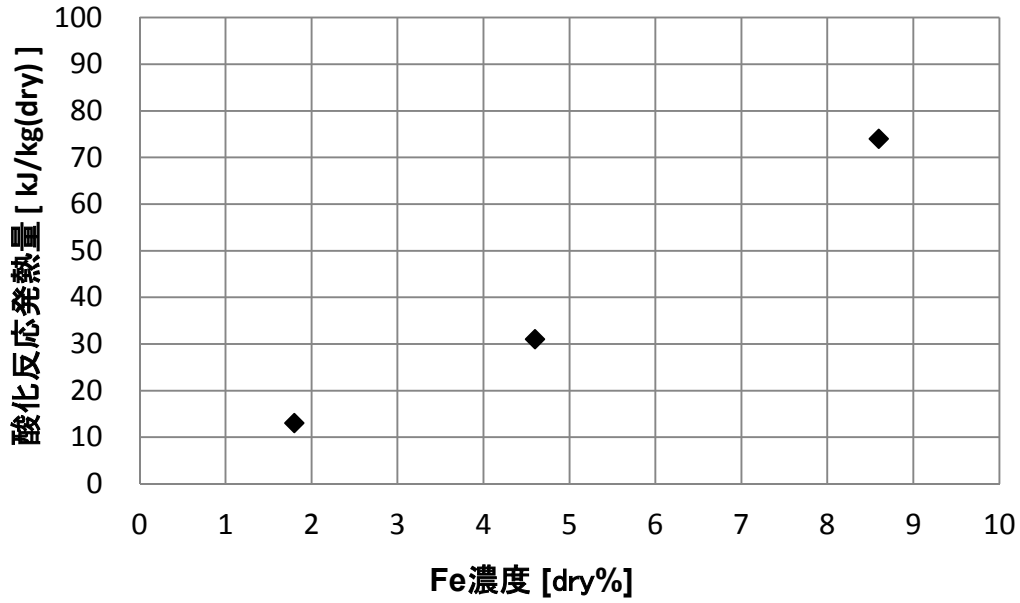


Fig. 3-3 炭化物中 Fe 濃度と酸化反応発熱量の関係

Table 3-3 ポリ鉄由来 Fe 化合物の推定発熱量

試料	原料	ポリ鉄溶液	炭化物			ポリ鉄由来Fe化合物の推定発熱量（計算値）	
			Fe濃度（分析値）	ポリ鉄由来Fe濃度（計算値）	酸化反応発熱量（DTA測定値）		
	g(dry)	g(wet)	dry% (as Fe)	dry% (as Fe)	kJ/kg(dry)	kJ/kg-Fe	kJ/mol-Fe
ポリ鉄添加無	50.4	–	1.8	–	13	–	–
ポリ鉄添加小	50.4	9.2	4.6	2.5	31	750	**42**
ポリ鉄添加大	50.4	22.9	8.6	6.4	74	970	**54**

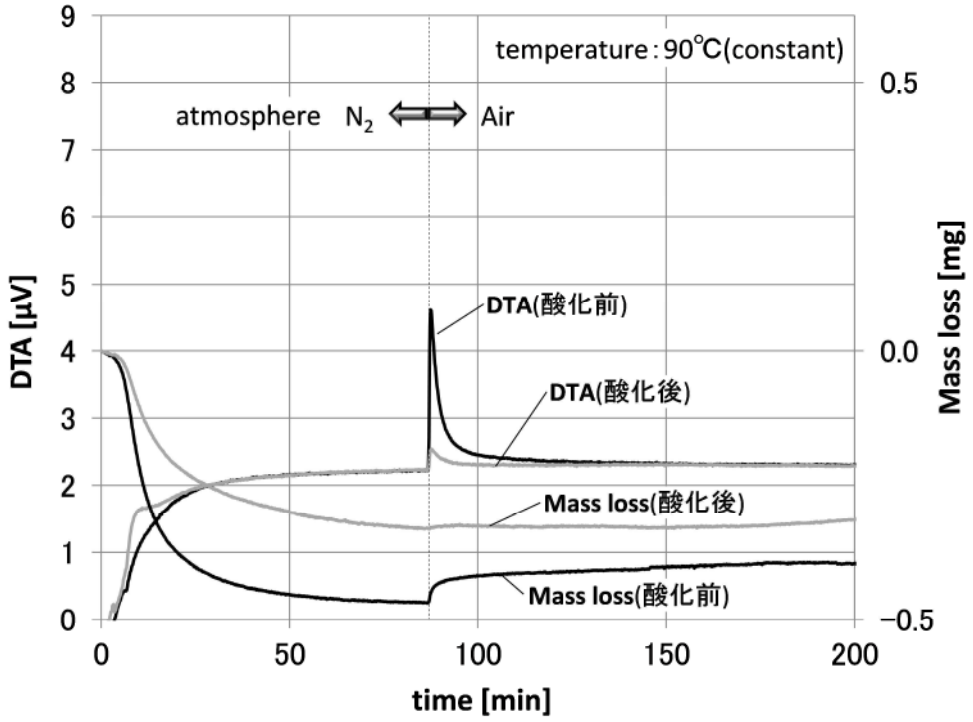


Fig. 3-4 商用プラント炭化物の TG-DTA 測定結果

3.3 鉄化合物の形態解析による自己発熱性への影響評価

3.3.1 実験の目的

ポリ鉄由来の鉄化合物を含む試料について，鉄化合物の形態解析を行い，酸化反応を引き起こす鉄化合物を明らかにする。

3.3.2 実験

(1) 鉄化合物の分析方法

鉄化合物の分析は，XAFS（X-ray Absorption fine structure : X 線吸収微細構造）と XRD（X 線回折，（株）リガク製 SmartLab SE）を用いた。XAFS は，測定対象の結晶性や有機物の含有に関係なく測定可能という利点を有するが，測定可能な施設が限られており測定時間の制約もあることから，鉄化合物の含有量が多い場合は XRD による測定を行った。

XAFS の測定は，大型放射光施設である SPring-8（ビームライン BL14B2）を利用し，透過法にて行った。XAFS 測定の概要を Fig. 3-5 に示す。吸収係数 μ は式(3.1)で算出される。

$$\mu t = -\ln\frac{I}{I_0} \tag{3.1}$$

t は試料の厚さ，I_0 は Si(111)モノクロメーターで単色化された入射 X 線の強度，I は透過 X 線の強度である。XAFS で得られたスペクトルは，（株）リガク製ソフトウェア REX2000 を用いて解析を行い，バックグランド（空気により散乱したスペクトル）を差し引いた後，大きな振動構造が観察されなくなった 7,400 eV 付近で μt=1 となるように規格化を行った [1)]。

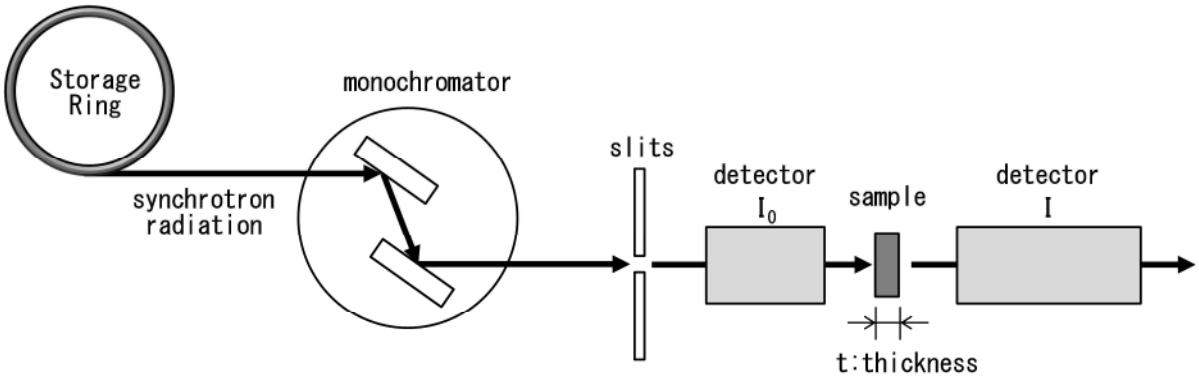


Fig. 3-5 XAFS 測定の概要

(2) 試料の製造条件

下水汚泥には，天然由来の化合物や人間活動に伴って排出される化合物等，様々な化合物が含まれており，鉄化合物の同定は容易でないことが予想されたため，まずは単純系の試料を製造した。単純系の試料として，ポリ鉄以外の成分を一切含まない「ポリ鉄単独試料」と，有機物の影響を確認するため，有機物の構成成分の一つであるセルロースを用い「ポリ鉄とセルロースの混合試料」を用意した。その次に，原料中にポリ鉄由来の鉄化合物を含む商用プラントから採取した試料「商用プラント採取試料」を用意した。また，鉄化合物の形態をより確実に測定できるよう，ポリ鉄を過剰に加えた下水汚泥から製造した試料「ポリ鉄と下水汚泥の混合試料」も用意した。製造した試料数はそれぞれ 1 点である。それぞれの製造条件を以下に示す。

1) ポリ鉄単独試料

ポリ鉄由来の鉄化合物の形態変化を確認するため，ポリ鉄単独で炭化と同様の処理（窒素雰囲気下での熱処理）を行い，XAFS 測定を行った。熱処理の方法は以下に示すとおりである。

まず，ポリ鉄溶液を乾燥して乾燥物を製造し，次に，Fig. 3-1 に示すように石英ガラス管の中央部に試料を保持し，窒素ガスを流通しながら，試料直近に配した温度計が所定の温度となるよう電気ヒーターで加熱した。熱処理時間は商用プラントと条件を合わせるため 1 時間とし，熱処理温度は，250℃，350℃，500℃の 3 条件とした。

2) ポリ鉄とセルロースの混合試料

ポリ鉄由来の鉄化合物の形態変化について，有機物の存在による影響を確認するため，下水汚泥に含まれる有機物の構成成分の一つであるセルロースとポリ鉄溶液を混合した模擬サンプルを製造した。測定用試料の調合にあたり，混合性や拡散性を考慮し，セルロースはパウダー状のものを使用した。セルロースパウダーとポリ鉄溶液の混合比は，Fe，C，H の含有量が，商用プラントの乾燥汚泥とほぼ同等となるようにした。実際の混合量は，セルロースパウダー9.8g(dry)，ポリ鉄溶液 10.8g(wet)とし，得られた模擬サンプルの組成を Table 3-4 に示す。また，比較として商用プラントの乾燥汚泥の組成もあわせて示す。なお，ここでの商用プラントは，下水処理場の処理工程にてポリ鉄を使用しており，ポリ鉄由来の鉄化合物を含む脱水汚泥から炭化物を製造している商用プラントを対象とした。

模擬サンプルによる炭化物の製造方法は，まず，セルロースパウダーとポリ鉄溶液の混合物を空気雰囲気にて乾燥した後，**3.2.2** 項(2)に示した方法と同様の手順にて炭化処理した。

Table 3-4 乾燥汚泥と模擬サンプルの組成

		商用プラント 乾燥汚泥	模擬サンプル
moisture	%	17.8	−
ash	dry%	36.6	−
C	dry%	**32.2**	**27.8**
H	dry%	**5.0**	**5.5**
N	dry%	4.3	< 0.1
S	dry%	1.8	6.2
O	dry%	20.0	53.3
Fe	dry%	**7.0**	**7.3**
Mg	dry%	0.49	−
Al	dry%	1.8	−
Si	dry%	2.8	−
P	dry%	2.1	−
Ca	dry%	1.9	−
other	dry%	20.4	−

3) 商用プラント採取試料

下水処理場の処理工程にてポリ鉄を使用しており，ポリ鉄由来の鉄化合物を含む脱水汚泥から炭化物を製造している商用プラントにおいて，各プロセスから以下に示す

試料を採取し，そのうち，②～④の試料を対象として XAFS 測定を行った。

①脱水汚泥　　：商用プラントの入口の処理対象物

②乾燥汚泥　　：脱水汚泥を乾燥機にて乾燥したもの

③炭化物　　：乾燥汚泥を炭化炉にて炭化したもの

④酸化後炭化物　：炭化物を空気雰囲気下で数日間保持したもの

この商用プラントにおける炭化物の製造条件は，**2.3.3** 項(2)に示すとおりである（炭化温度約 300℃）。なお，製造された炭化物は，数日間空気雰囲気下に保持された後，燃料化物として出荷されている。

4) ポリ鉄と下水汚泥の混合試料

下水汚泥にポリ鉄を添加し製造された炭化物の鉄化合物の形態を明確にするため，ポリ鉄を過剰に添加した試料を製造した。混合比は，下水汚泥の C，H，O の合計に対して，ポリ鉄の Fe が重量比でほぼ同量となるよう下水汚泥 7.6g(dry)とポリ鉄溶液 36.7g(wet)を混合した。ポリ鉄溶液混合前後の組成を Table 3-5 に示す。

炭化物の製造は，まず，商用プラントから採取した下水汚泥（脱水汚泥）にポリ鉄溶液を混合し，乾燥を行った後，**3.2.2** 項(2)に示した方法と同様の手順にて炭化処理した。また，得られた炭化物を空気雰囲気において 105℃で 24 時間保持し酸化させた試料も製造した。

Table 3-5 ポリ鉄溶液混合前後の組成

		C	H	N	O	Fe	S	other
ポリ鉄混合前	dry%	28.1	4.6	3.7	18.1	4.0	1.5	40.0
ポリ鉄混合後	dry%	9.9	1.6	1.3	36.8	20.6	15.8	14.0

(3) 試料の前処理・保管条件

今回測定対象とした試料は，空気雰囲気下において酸化反応により鉄化合物の形態が変化するため [2)]，試料の前処理や保管条件は次のとおりとした。

XAFS 測定では，試料の密度や厚さの違いによる X 線の吸収への影響を避けるため，前処理として錠剤成型を行う。また，適切な吸収スペクトルを得るためには，対象元素の濃度が一定範囲内にある必要があるため，濃度が高い場合は窒化ホウ素を用いて希釈する。試料と窒化ホウ素をメノウ乳鉢に入れて，粉砕しながら十分に混合する操作を行った後，油圧プレスで錠剤状に成型した。これら前処理操作は全てアルゴンガス雰囲気に保持したグローブボックス内で行い，成型後の試料は，セラミック蒸着樹脂製の袋でシールし，測定まで酸素が透過しない状態で保管した。また，商用プラン

トや実験装置から炭化物を採取する場合には，試料を採取後速やかに大量の脱酸素剤を入れたセラミック蒸着樹脂製の袋に入れ，常温にて酸素を遮断した状態で保管した。また，保管期間中の酸素の遮断状態を確認するため，試料と共に酸素検知剤を同梱した。

3.3.3 実験結果と考察

(1) ポリ鉄単独試料

ポリ鉄単独による乾燥物，熱処理物（熱処理温度 250℃，350℃，500℃）の XAFS 測定結果を Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-6 では X 線吸収端近傍のエネルギー領域のスペクトル(XANES)を示している。乾燥物，熱処理物ともにスペクトルがほぼ重なっており，ポリ鉄単独での乾燥および熱処理では，鉄化合物の結晶構造の変化は認められなかった。図示はしないが，XRD 分析の結果，化学組成としては $Fe_2(SO_4)_3$ の形態で存在していることが確認された。

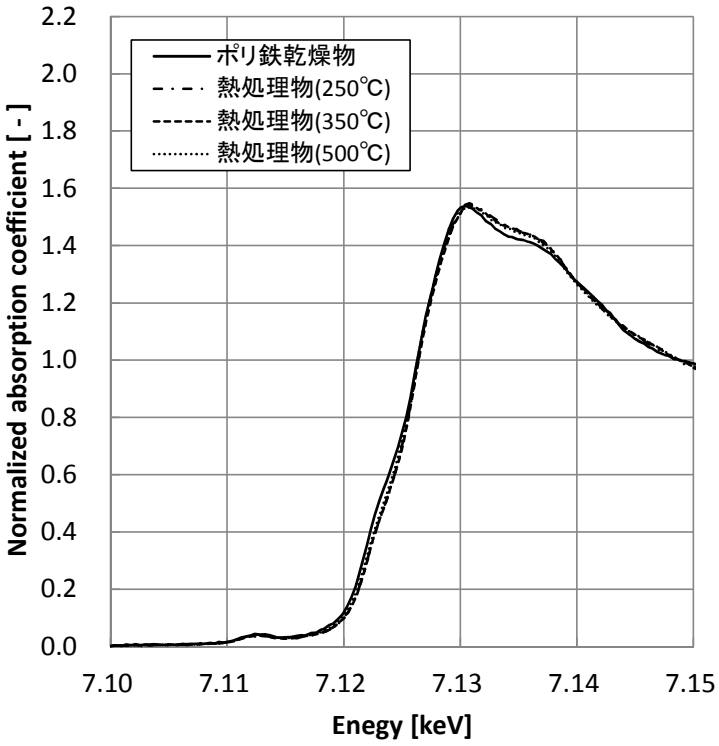


Fig. 3-6 ポリ鉄の乾燥物と熱処理物の XANES スペクトル

(2) ポリ鉄とセルロースの混合試料

ポリ鉄とセルロースパウダーの混合物である模擬サンプルの乾燥物および炭化物（炭化温度 250℃，350℃，500℃）の XAFS 測定結果を Fig. 3-7 示す。模擬サンプル乾燥物のスペクトルは，ポリ鉄単独の乾燥物とほぼ同じであり，鉄化合物の変化はな

いと考えられる。つまり，乾燥操作においては，有機物の存在有無により，ポリ鉄由来の鉄化合物の形態が変化しないことを示している。一方，250℃炭化物と 350℃炭化物のスペクトルは，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ のスペクトルと形状が近い。また，500℃炭化物については Fe_3O_4 のスペクトルと形状が近い。

以上の結果から，セルロースパウダーとポリ硫酸第二鉄の混合物における鉄化合物は三価の $Fe_2(SO_4)_3$ の形態で存在し，250～350℃程度で炭化処理することにより還元が進み二価の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ となり，さらに 500℃まで炭化温度を上げると二価と三価のスピネル構造を持つ Fe_3O_4 になることが示唆された。

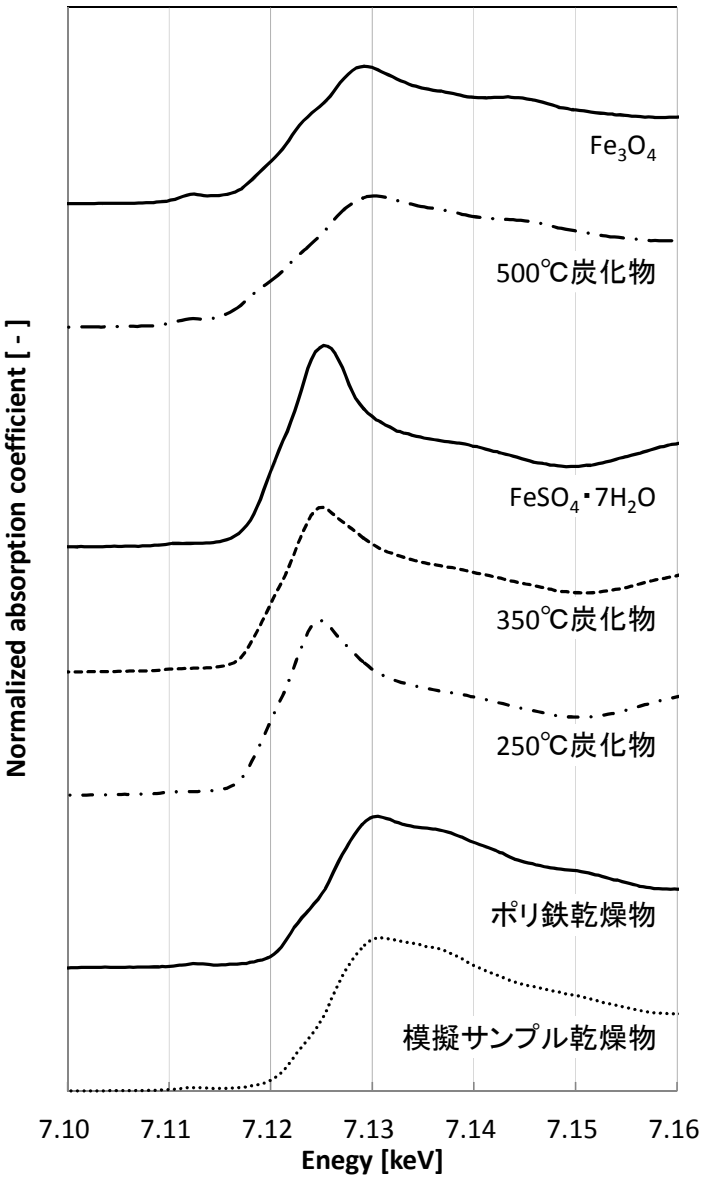


Fig.3-7 模擬サンプルの XANES スペクトル

(3) 商用プラント採取試料

商用プラントの各種試料について鉄化合物の形態を確認するため，まずは標準試料として Fe，FeS，FeS_2，FeO，Fe_2O_3，Fe_3O_4，α-FeOOH，γ-FeOOH，Fe_2SiO_4，$FeCl_3$，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ について XAFS 測定を行った[3)]。これらのうち，Fe，FeO，Fe_2O_3，Fe_3O_4，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ の測定結果を Fig. 3-8 に示す。

次に，乾燥汚泥，炭化物，酸化後炭化物について，XAFS 測定の結果[3)]を Fig. 3-9 に示す。標準試料（Fig. 3-8 に示した以外の標準試料も含む）のスペクトルと比較したが，いずれの鉄化合物とも近似できなかった。原因として，Fe が特定の化合物で存在していないことが考えられる。さらに，Fe に近接する元素が多数存在するため，標準試料のスペクトルに近似したスペクトルを示さないと推察される。

一方，Fe の価数とスペクトルの挙動については一定の傾向が認められる。Fig. 3-8 において，Fe が最も低エネルギー側に位置し，価数の増加と共に高エネルギー側にシフトしている（FeO，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ は 2 価，Fe_3O_4 は 2 価と 3 価の混合，Fe_2O_3 は 3 価）。これは，XAFS 測定において，スペクトルの挙動を確認することにより，Fe の価数の挙動を推定できることを示している。Fig. 3-9 に示すように，炭化物のスペクトルは乾燥汚泥に対して低エネルギー側にシフトした。これは，乾燥汚泥が炭化処理される際，希薄酸素雰囲気下で加熱処理されるため還元反応が進行し，価数の小さな鉄化合物が生成されたためと考えられる。したがって，炭化物は乾燥汚泥と比較して酸化反応を生じやすく，自己発熱性が増していると言える。一方，酸化後炭化物のスペクトルは高エネルギー側にシフトした。これは，炭化物が空気雰囲気下で数日間保持される間に酸化が進行し，価数の大きな鉄化合物へ変化したためと考えられる。したがって，酸化後炭化物は炭化物や乾燥汚泥と比較して酸化反応を生じにくく，自己発熱性が抑制されていると言える。

(4) ポリ鉄と下水汚泥の混合試料

商用プラントの下水汚泥にポリ鉄を過剰に添加して製造した炭化物の XRD 分析の結果を Fig. 3-10 に示す。同定の結果，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，$FeSO_4 \cdot 4H_2O$，$FeSO_4 \cdot H_2O$ が含有されていることが確認された。次にこの炭化物を空気雰囲気において 105℃で 24 時間保持して酸化反応させた後の炭化物の XRD 分析結果を Fig. 3-11 に示す。同定の結果，$Fe(OH)SO_4$ が含有されていることが確認された。

この結果より，下水汚泥に混合されたポリ鉄は炭化処理により $FeSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,7)$ となり，この炭化物を酸化させることにより，$Fe(OH)SO_4$ となることが示唆された。

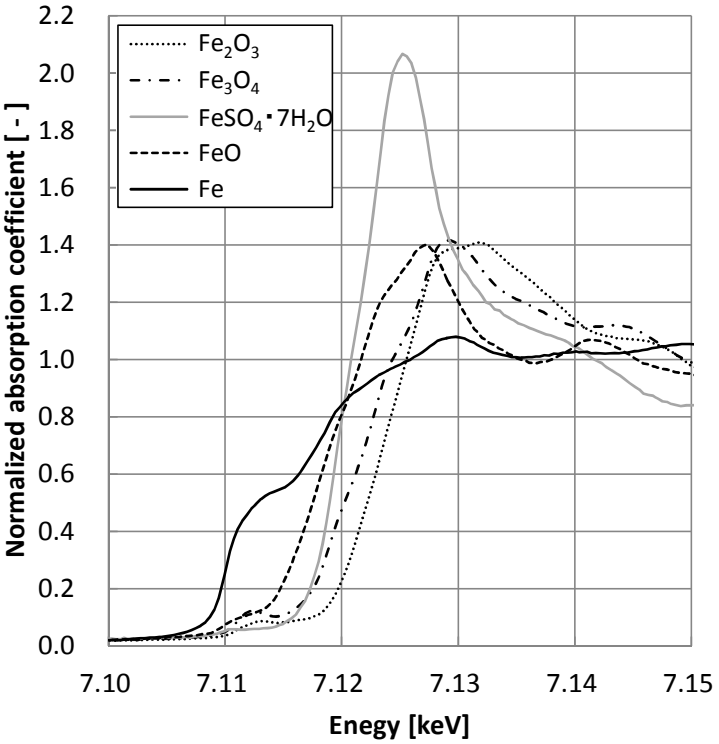


Fig.3-8 鉄化合物の標準試料の XANES スペクトル

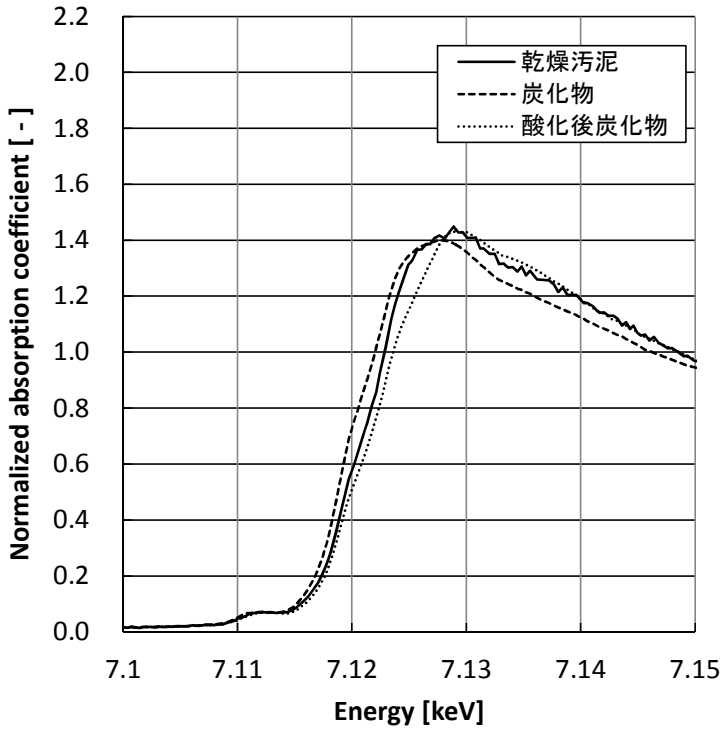


Fig.3-9 乾燥汚泥，炭化物，酸化後炭化物の XANES スペクトル

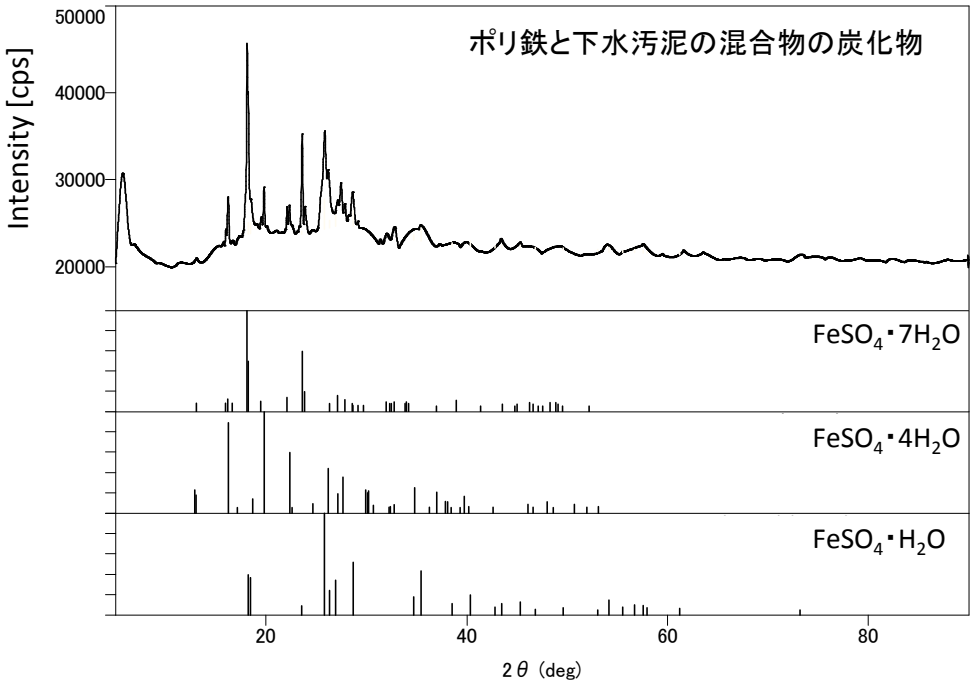


Fig. 3-10 下水汚泥にポリ鉄を過剰に添加して製造した炭化物の鉄化合物

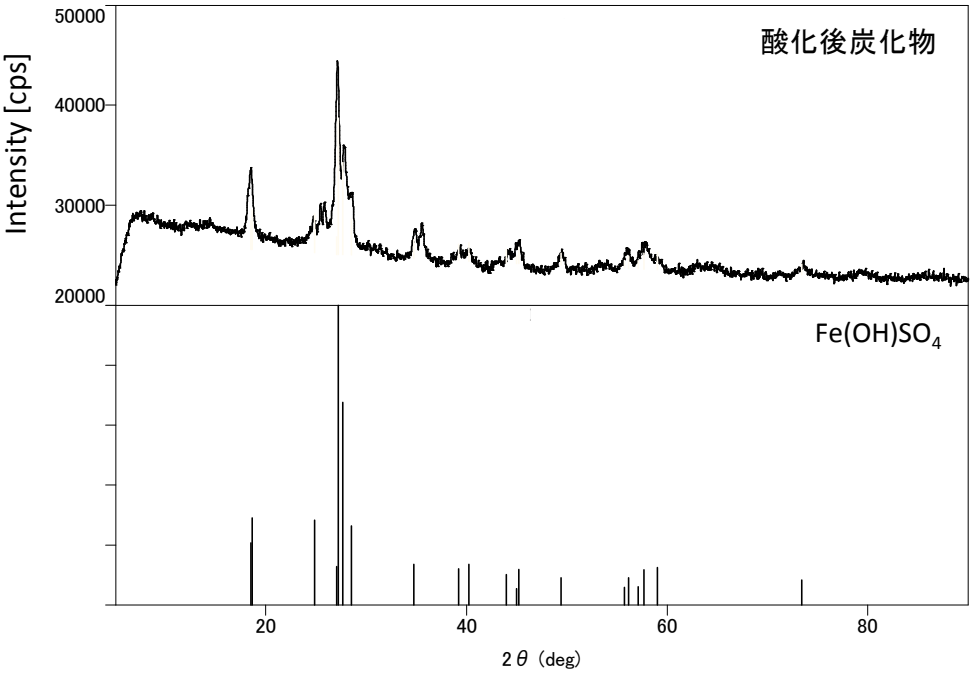


Fig. 3-11 酸化後炭化物の鉄化合物

(2), (4)の結果から，下水汚泥に添加されたポリ鉄はFig. 3-12 に示すような鉄化合物の挙動を示すと考えられる。

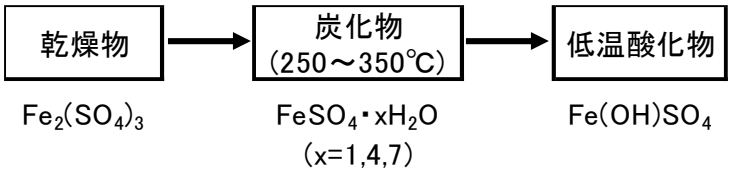


Fig. 3-12 ポリ鉄由来の鉄化合物の挙動

3.4 結言

下水汚泥炭化物について，ポリ鉄由来の鉄化合物が自己発熱性に与える影響について検証した。まず，下水汚泥に添加するポリ鉄の量を変え，それから製造される炭化物の発熱量を TG-DTA にて測定し，ポリ鉄の添加量と酸化反応による発熱量の関係を検証した。また，原料にポリ鉄由来の鉄化合物を含む炭化物について，鉄化合物の形態解析を行い，酸化反応を引き起こす鉄化合物の形態を検証した。

(1) 鉄化合物の発熱挙動による自己発熱性への影響評価

ポリ鉄の添加量に応じて，炭化物の酸化反応による発熱量が変化したことから，ポリ鉄由来の鉄化合物が自己発熱に寄与していることが裏付けられた。発熱量の絶対値については，TG-DTA 分析の特性上，放熱等でロスしている可能性が考えられため，精度を上げた発熱量の推定は今後の課題としたい。

(2) 鉄化合物の形態解析による自己発熱性への影響評価

ポリ鉄単独での乾燥および炭化処理では，鉄化合物の結晶構造や価数の変化は認められないが，有機物の存在下では還元反応が進み，$Fe_2(SO_4)_3$ から $FeSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,7)$ が生成され，それを空気雰囲気下に保持して酸化させると $Fe(OH)SO_4$ が生成されることが示唆された。自己発熱の際に発生する熱量は，$FeSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,7)$が $Fe(OH)SO_4$ に酸化される反応熱に起因していると考えられる。

<参考文献>

1) 太田俊明．X 線吸収分光法 -XAFS とその応用-．アイピーシー．2002，p.59．
2) 日良聡，上田厚志，鈴木 健治，武田龍二，沼子 千弥．SPring-8 利用研究成果集．2018，6，p.109．
3) 日良聡，上田厚志，鈴木 健治，武田龍二，沼子 千弥．SPring-8 利用研究成果集．2017，5，p.105．

第 4 章

自己発熱性抑制技術の実用化の検討

4.1 緒言

第 2 章で述べたように，下水汚泥炭化物は炭化度が中程度（H/C=0.9 程度）の場合に自己発熱性が最も増す傾向がある。日本下水道事業団による報告[1) 2)]でも，炭化度が高い場合は自己発熱性が抑制されるが，炭化が不十分になると自己発熱性が増すと指摘しており，実際の炭化設備における自己発熱トラブル事例について報告している。また，第 3 章で述べたように，下水の処理工程で広く利用されているポリ硫酸第二鉄（以下，ポリ鉄という）が汚泥に含まれる場合，その汚泥から製造された炭化物は自己発熱性が上昇する傾向がある。ポリ鉄は比較的安価に流通している薬剤であり，下水処理場における使用量は増加傾向にある。

以上のように，下水汚泥炭化物は製造条件や原料性状によって自己発熱性が変化する。炭化物の製造条件については，水分をはじめとした原料性状の変動等で短期的に炭化条件（特に炭化温度）が変動し，製品の性状に影響を与えることは日々起こりえる事象であり，それらを完全に防止するのは困難である。原料性状については，ポリ鉄による影響はあくまで一例であり，ポリ鉄以外の薬剤による影響は明らかになっていない。現在使用されていなくても，今後新たな薬剤が採用されることも考えられる。また，人間活動の変化に伴い，下水処理場に流入する汚泥の性状も中長期的に変動する可能性もある。

そのような炭化物の製造条件や原料性状の変動があった場合でも，安心して下水汚泥炭化物を利用できるようにするには，炭化物の製造工程で自己発熱性を抑制することが重要と考える。そこで，本章では，固形燃料として古来より使用されている石炭の自己発熱性抑制技術を整理の上，下水汚泥炭化物に適用する自己発熱性抑制技術を選定し，その実用化について検討する。

4.2 自己発熱特性の抑制技術

4.2.1 石炭の自己発熱性抑制技術

第 1 章で述べたように，石炭の自己発熱は，石炭の低温酸化による発熱に起因している。自己発熱性を抑制するには，石炭を取扱う際に自己発熱しないような管理面の対策を行うか，石炭を自己発熱しにくい性状に改質するかの二通りがある。

管理面の対策としては，大きく分けて，酸素との接触を抑制する方法と，貯留した石炭の蓄熱を防止する方法の二つがある。酸素との接触を抑制する方法としては，石炭パイル（石炭を積み上げた山）の転圧による外気侵入防止，石炭パイルの周囲に設けた障壁による通風防止，自己発熱防止剤散布による表面コーティング，サイロ等の容器内貯炭等があげられる[3)-5)]。また，蓄熱を防止する方法としては，散水による冷却，定期的な石炭パイルの切り返しによる放熱促進，石炭パイルの低層貯留等があげ

られる。

石炭性状の改質については，低品位炭の改質技術の検討が旧来から行われている。低品位炭の中でも褐炭の改質技術（脱水，乾燥を含む）について，電力中央研究所が国内外の開発動向の調査を行っている[6)]。その報告書によると，脱水，乾燥，改質技術は，Fig. 4-1 に示す A～D の 4 つの区分に分類して説明されている。

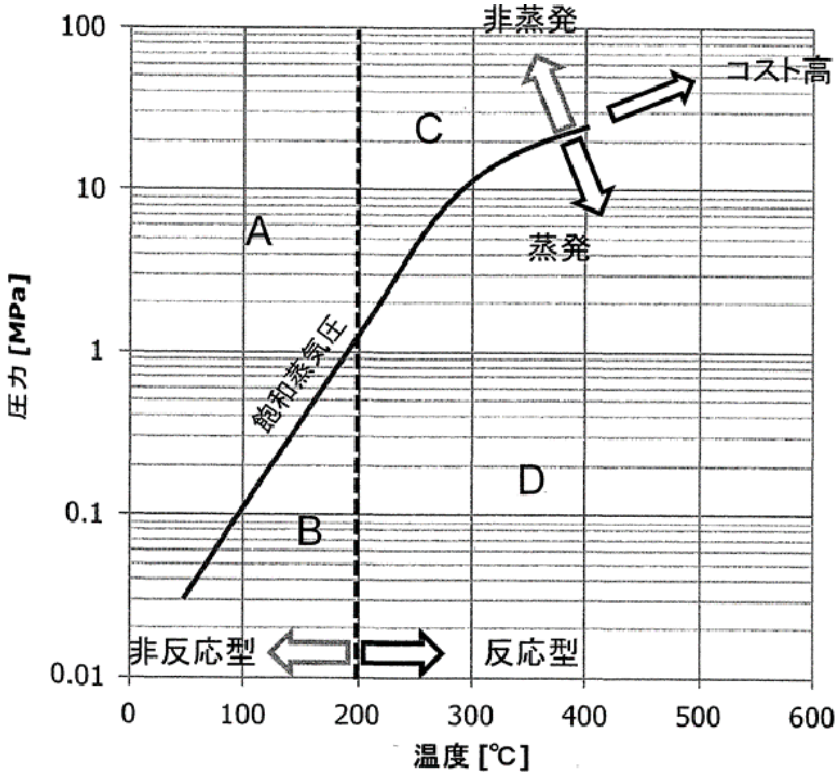


Fig. 4-1 改質技術の温度，圧力による分類（電力中央研究所報告書[6)] より）

操作温度が 200℃以上では（C，D），褐炭の改質が進み自己発熱性の抑制が期待できるが，廃液中に有機物が移行するため，廃水負荷が高くなる。一方，200℃以下では (A, B)，廃水負荷は低いと考えられるが，自己発熱性の抑制効果は限定的である。また，操作圧力が飽和蒸気圧曲線よりも高圧の場合は(A，C)，改質時に発生する水分をドレンとして回収し再利用できるため，エネルギー損失が小さいという特徴がある。それぞれの区分における主な改質技術の概要は以下のとおりである。なお，下記の内容は，電力中央研究所の報告書にまとめられている（Table 4-1)。

(1) 機械的脱水法（機械法）：区分 A

機械的に圧縮，加熱して褐炭中の水分を搾取する方法である。褐炭の圧密化が図られるため，自己発熱性の抑制にも効果があるとされる。

1) MTE (Mechanical Thermal Expression)[7)]

容器に石炭と水を入れて，温度 150～200℃，圧力約数十 MPa の条件にて，加熱と機械的加圧を行うプロセスである。高温で圧縮されることにより，細孔がつぶされて，脱水が促される。細孔が少なくなり，孔隙率も小さくなるため，空気の侵入が抑制され反応性が低下すると考えられている。

2) Coldry Process[8)]

石炭と少量の水を混合した後，すり潰し，押出し成型後に温風（廃温水から熱回収）で乾燥するプロセスである。すり潰し工程おいて石炭の表面同士が擦れ発熱反応が発生することにより，効果的に水分が分離される。また，表面の酸素官能基から水分がとれて表面が安定するため，自己発熱性が抑制されると考えられている。

(2) 蒸発法：区分 B

石炭中の水分を，蒸発により分離する方法である。石炭中の水分に伝熱する方法は様々な手法が存在する。自己発熱性の抑制は，ブリケット化による酸素との接触抑制を採用しているものが多い。

1) STD (Steam Tube Dryer) [9)10)]

蒸気を用いた伝熱で石炭を加熱し乾燥させるタイプ（間接加熱型）の乾燥機である。乾燥機本体は円筒型のシェルと，シェル全長にわたって同心円状に配されたチューブから構成される。チューブには蒸気が入り，被乾燥物は回転するシェルおよびチューブでかき上げられ，攪拌されながらチューブの熱伝達を受け乾燥される。乾燥物の自己発熱性抑制対策は，ブリケット化が考えられている。

2) BCB (Binderless Coal Briquetting) [11)]

フラッシュドライヤー（気流乾燥機）により，石炭と熱風を直接接触させて乾燥し，バインダーを用いずにブリケット化する技術である。熱風の熱源は，乾燥工程と成型工程で発生する石炭の微粉をリサイクルし，バーナーで燃焼させることで得られる。石炭本来の結合力を利用し石炭の粒子同士を結合することにより，バインダーが不要となっているのが当技術の特徴である。ブリケット化されているため，自己発熱性も抑制される。

3) UBC (Upgraded Brown Coal) [12)13)]

UBC プロセスは，粉砕された低品位炭をアスファルトなどの重質油を含む軽質油に分散させ，130～160℃，400～450kPa の比較的穏和な条件下で脱水するプロセスである。脱水条件が比較的穏和で，化学反応が実質的にほとんど起こらないため廃水負荷が低く，また，石炭から蒸発した水分を分離，圧縮して加熱用熱源として再利用するため，エネルギー効率が高いという特徴を有する。さらに，低品位炭内部の細孔に

アスファルト等の重質油が吸着されることにより，自己発熱性の抑制効果が期待される。

(3) 非蒸発法：区分 C

高温・高圧の飽和水蒸気雰囲気下で処理する技術であり，石炭中の水分を蒸発させずに液体として回収することで，プロセスの熱効率向上を図ったものである。高温・高圧下の処理により石炭が改質され，自己発熱性が抑制される。

1) フライスナープロセス

石炭を飽和水蒸気雰囲気下で加熱すると，その炭質が物理的・化学的に変化して，水分が液体のまま分離するとともに，自己発熱性も抑制される。その特性を利用したのがフライスナープロセスである。蒸発法では，水分の蒸発潜熱の 1.2～1.8 倍もの熱量を消費するが，フライスナープロセスで消費する熱量はその半分以下となる。ただし，高温・高圧下（温度：約 180～280℃，圧力：約 3～6MPa）でのバッチ操作となるため，スケールアップや設備費に難点があり，また，廃水中に有機物が多量に移行するため廃水負荷が高いという課題がある。日本では，バッチ操作の課題を解決し連続運転できるようにするとともに，熱回収率の向上も図った DK プロセスが 1980 年代～1990 年代にかけて開発された[14)]。

2) K-Fuel

原理はフライスナープロセスと同様であり，連続運転できるように改良されたプロセスである。高温・高圧下で改質されるため，自己発熱性が抑制されるとしている。

(4) 熱分解：区分 D

熱的に褐炭を処理する方法で，アメリカで ENCOL 法の開発が進められていたが，現在は開発が中止されているため，詳細については割愛する。

以上のように，実際に開発が進められている石炭（褐炭）の改質技術は大きく分けて，「機械的脱水法」，「蒸発法」，「非蒸発法」の 3 つとなる。「機械的脱水法」と「蒸発法」は脱水もしくは乾燥に主点が置かれており，自己発熱性抑制という観点では，UBC の重質油の含浸効果を除いては，ブリケット等の圧縮成型による効果を期待したものである。「非蒸発法」については，石炭が改質され自己発熱性は抑制されるものの，負荷の高い廃水が発生する上，設備費が高いという課題が残る。

上記で述べた石炭の改質技術の他，自己発熱性抑制技術に関して，以下のような報告がなされている。藤墳ら[15)]は，石炭を 300℃程度までの低温酸化処理を行うと，脂肪族の炭素が選択的に酸化され自己発熱性が低減されるが，500℃程度の熱分解処理

では，酸素との反応性が高いアルデヒドが多く生成されるため，自己発熱性の抑制にはあまり有効ではないと報告している。また，今井ら[16]は，石炭を塩酸洗浄後にCO_2に暴露する方法，および塩酸洗浄後に酢酸カルシウム水溶液，重炭酸カルシウム水溶液，塩化カリウム水溶液を散布する方法は，イオン交換作用により石炭の酸素吸収が抑制されること，木酢液，廃クーラント液，グリセリン水溶液は石炭の表面コーティング剤として有効に作用し，酸素との接触が抑制されることを報告している。

Table 4-1 褐炭の主な改質技術の特徴と動向（電力中央研究所報告書[6]より）

	プロセス名	国	概要	操作条件	自然発火対策	動向
機械法	MTE(Mechanical Thermal Expression)	豪州	機械的に圧力を加えながら加熱して脱水。	3～9 MPa 250℃以下	圧密化	パイロット：15 t/h→中止
	Coldry	豪州	少量の水と褐炭との混合物を磨り潰し・押出し成型後に発電所の排水の熱源を利用し乾燥。	ほぼ常圧 40℃ 処理時間：2日	磨り潰し・押出し成型することで、表面官能基を改質し、圧密化	パイロットスケール：2万t/年 商業機：200万 t/年を計画(2014年)
蒸発法	スチームチューブドライヤー	日本	蒸気にて加熱されたチューブ表面で原料を加熱乾燥する間接加熱乾燥。	常圧 120～130℃	ブリケット化	褐炭脱水納入実績： 10～30 t/h 一般炭脱水納入実績： 40 t/h
	BCB(Binderless Coal Briquetting)	豪州 ｲﾝﾄﾞﾈｼｱ	石炭と高温ガスを接触させて急速脱水し、バインダーを用いずにブリケット化する技術。	ほぼ常圧 100℃ 乾燥ガス:400℃	脱水後ブリケット化	実証：12 t/h，商業機：100万 t/年：試運転中 2011年11月現在、目標とする25.1MJ/kgの製品に改質できたが、ダスト発生に懸念が残る。
	UBC(Upgraded Brown Coal)	日本 ｲﾝﾄﾞﾈｼｱ	低品位炭を重質油を含むケロセンに分散させて、温和な条件下で水分を蒸発・脱水させる。	0.4～0.45 MPa 130～160℃	重質油添加、および、ブリケット化	実証プラント：600 t/d(製品炭)， スマトラ島で燃料製造プラントを建設する事業化調査に着手。2012年着工、2015年稼働を目指す。生産能力は年産500万トン。
非蒸発法	フライスナープロセス	ｵｰｽﾄﾘｱ	飽和水蒸気で燃料を乾燥させることにより，燃料中に水分を液体のままで除去。	3.5 MPa以下、 240℃以下	高温高圧で改質	70万トン/年（オーストリア 他） 100万トン/年（ユーゴスラビア）の実績あり
	K-Fuel	米国	非蒸発法の熱水脱水法の一種。蒸気で石炭を改質する。フライスナー法を連続化。	3.4 MPa 240℃	フライスナープロセスと同じ	実証プラント：75万 t/年（原炭） →2012年1月に本プロセスの商業化を目指す米Evergreen社が倒産

4.2.2 下水汚泥炭化物の自己発熱性抑制技術

下水汚泥炭化物の自己発熱性抑制技術については，石炭とは違い歴史が浅いため未だ報告は少ないが，以下のような事例が報告されている。

(1) 水加湿

最も単純な方法として，下水汚泥炭化物を水で加湿する方法がある。炭化物を加湿することで，温度上昇が抑制されるとともに，水分が蒸発後の炭化物は，自己発熱性が抑制されるとの報告がある[2)17)]。これは，水分の蒸発過程で酸化反応が同時に進行するためと考えられる。なお，もともとの自己発熱性が著しく高い場合は，水分が蒸発する期間に酸化反応が収束せず，十分な抑制効果が得られないとも報告されている。

(2) 炭化前造粒（成型）

石炭のブリケット化は，炭化されたものを造粒するものである。それに対して，炭化前造粒とは炭化をする前に造粒する技術である。下水汚泥から製造した炭化物は，バインダーの添加無しで造粒することは困難であるが，乾燥汚泥の状態では，汚泥自身の結合力によりバインダー添加無しで造粒することが可能である。炭化前造粒でも

自己発熱性は抑制されるとの報告があり[18]，これはブリケット化と同様に，炭化前造粒であっても，炭化物と酸素の接触面積が抑制される効果があるためと考えられる。

(3) 低温酸化処理

下水汚泥炭化物を製造する炭化炉内において，炭化物排出側の一定領域を安定化処理ゾーンとして，雰囲気の酸素濃度を所定の濃度以下（10%以下）となるように調整し，燃焼を伴わずに低温酸化処理することにより炭化物の自己発熱性を抑制する技術が提案されている[19]。

4.2.3 実用化を検証する技術について

(1) 反応温度，反応時間について

前述のとおり，石炭と下水汚泥炭化物の自己発熱性抑制に共通する技術として，成型や低温酸化処理がある。石炭では「非蒸発法」による改質技術も開発されているが，設備費や廃水処理のコストが課題であり，石炭の取扱量が多くスケールメリットが得られる場合には成立すると考えられるが，下水汚泥の場合は，石炭のようなスケールメリットは得られないため，採用は現実的ではないと考える。そこで，比較的安価なプロセス構築が可能と考えられる低温酸化処理に注目し，具体的な装置化に関する検討を行う。

低温酸化処理を行う場合，大きく分けて二つの方法があり，一つは反応温度を極力上げて反応時間を短くする方法，もう一つは反応温度を低くし反応時間を長くする方法である。前者は，反応時間が短いので装置としては小型化の方向になるが，反応温度が高いので制御のハードルが高くなると予想される。一方後者は，反応温度が低いので制御のハードルは下がるが，反応時間が長いので装置が大型化する。下水汚泥炭化物の物性値（反応係数，活性化エネルギー）から，アレニウスの式を用いて反応温度と反応速度の関係を求めた一例を Fig.4-2 に示す。この例では，200℃の反応速度は 100℃の場合と比較して 30 倍以上大きく，機器の容量は理論的には 30 分の 1 以下にすることが可能となる。本論文においては，それぞれの技術について検証する。

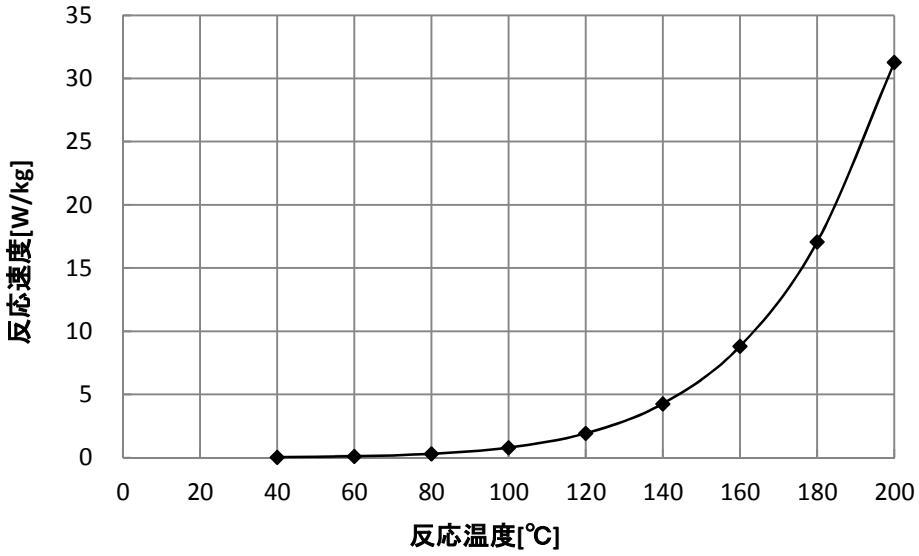


Fig. 4-2 下水汚泥炭化物の反応温度と反応速度の関係

(2) 炭化物の粒径について

下水汚泥炭化物は，粉粒状で取扱われる場合が多い。Akgün ら[20]は，石炭が自己発熱によって燃焼まで至る事象は，石炭の粒径がある一定の範囲より小さくなった場合に発生すること，ならびに，石炭の粒径が小さくなるにしたがって酸化反応速度が上昇することを実験で確認している。下水汚泥炭化物についても同様の傾向があると考えられるため，粉粒状の炭化物を取扱う際には，より自己発熱性抑制技術の必要性が増す。

一方，炭化物の粒径が小さいと通気抵抗が増大するため，酸化促進のために空気を流通する場合，空気の偏流に注意を要する。ここで，粒径の異なる二種類（4 mm over 品と 2 mm under 品）の下水汚泥炭化物について，通気状況の確認を行った試験結果について言及する。試験方法は，Fig. 4-3 に示すとおり，炭化物をφ200 mm の容器に層厚が 150 mm となるように充填し（圧密はしない），容器下部から上方に向かって 140℃の温風を通気させる方法とした。温風の通気を開始してから約 20 分後に炭化物の上層をサーモグラフィーで撮影した結果を Fig. 4-4 に示す。4 mm over 品は，容器壁面近くの温度が最も上昇しているが，中央部の温度も上昇しており，炭化物層への通気が認められる。一方, 2 mm under 品は, 中央部の温度上昇がほとんど見られず，通気抵抗の少ない壁面に沿った流れが支配的であったと考えられる。

そこで，粒径の小さい粉粒体の炭化物について，効率的に酸化を行える装置についても検討する。

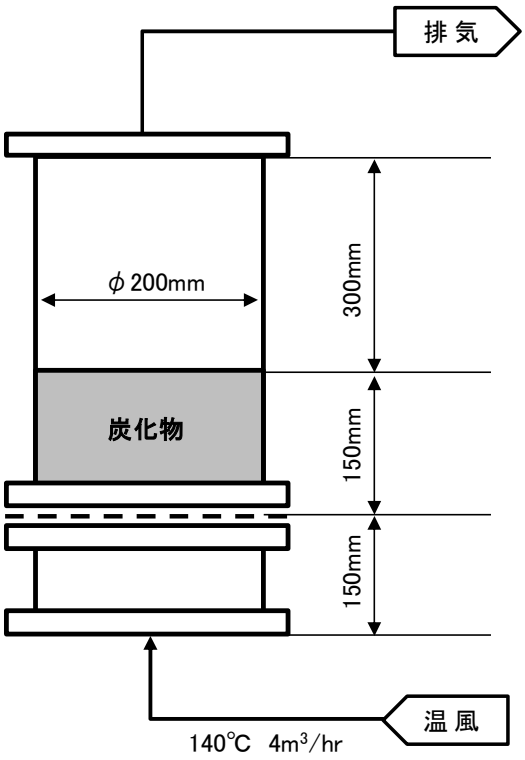
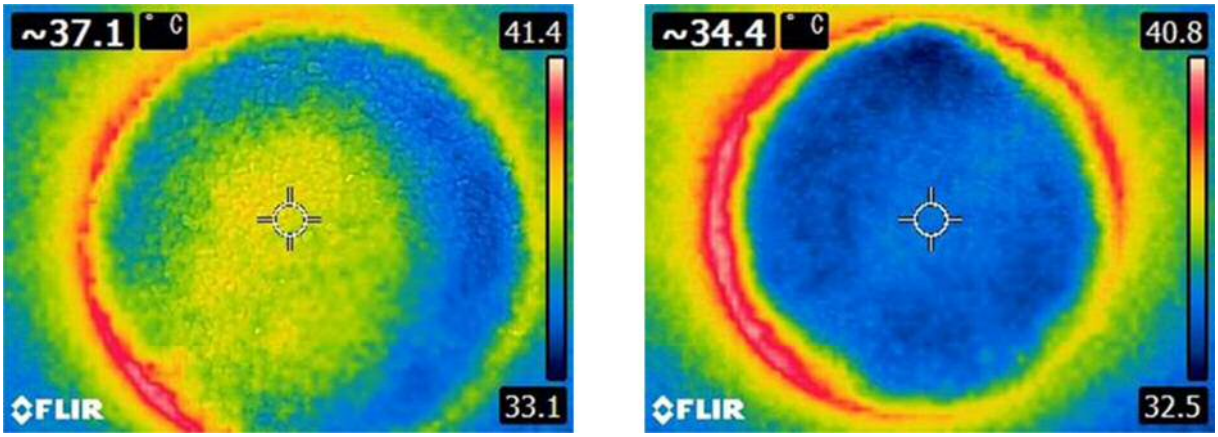


Fig. 4-3 通気状況確認試験装置



(a) 4mm over 品　　(b) 2mm under 品

Fig. 4-4 通気状況確認試験結果

4.3 炭化物の搬送プロセスを利用した自己発熱抑制技術

4.3.1 技術の特徴と検討の目的

装置の小型化を目的として，酸化反応の反応温度を高く設定した技術について検討する。反応温度は，顕著な燃焼を伴わず，Fig.4-2 に示したように高い反応速度が期待される 200℃程度以下の温度域を対象とする。

なお，プロセスの効率化を図るため，炭化物の酸化反応は，搬送プロセスを利用して行う。搬送プロセスでは，炭化物を搬送する機能と酸化する機能の両者を兼ね備えることで機器点数の増加を防ぎ，実用化に配慮したプロセス構築を目指す。

4.3.2 実験

(1) 実験概要

搬送プロセスを利用して炭化物を酸化するにあたり，炭化炉から排出された炭化物が，貯留設備まで到達するまでの搬送過程で酸化反応させることを想定し，搬送機器を複数段直列に接続した実験装置を用いた。今回の実験では，搬送機器は直列に 3 段接続した。実験に供した試料は，商用プラントで製造した炭化物で，空気と接触させていないものを使用した。この炭化物を実験装置に供給し，搬送機器にて炭化物を酸化した。各種実験条件において，実験装置から回収された炭化物について自己発熱性の評価を行い，抑制効果について検証した。

(2) 試料条件

実験に供した試料は，**2.3.1** 項に示す商用プラントにて製造した炭化物を使用した。商用プラントから回収した炭化物は空気との接触を避け，実験装置供給前に酸化反応しないよう配慮した。炭化物の製造条件は，炭化温度約 300℃，炭化時間約 1 時間である。原料（脱水汚泥）と炭化物の性状分析結果を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 原料及び炭化物の性状分析結果

Sample				原料（脱水汚泥）	炭化物
基本性状	水分		%	78.6	< 0.1
	灰分		dry%	35.7	47.2
	可燃分		dry%	64.3	52.9
	可燃分組成	C	dry%	31.5	33.5
		H	dry%	5.39	3.89
		N	dry%	4.42	4.43
		O	dry%	21.7	10.0
		S	dry%	1.36	1.06
灰組成	SiO_2		dry%	22.6	21.1
	Al_2O_3		dry%	19.1	19.8
	P_2O_5		dry%	22.7	24.2
	CaO		dry%	9.0	9.0
	Fe_2O_3		dry%	16.0	15.6
	MgO		dry%	4.1	4.3
	K_2O		dry%	1.3	1.2
	Na_2O		dry%	1.8	1.5
	TiO_2		dry%	0.8	0.8
	MnO		dry%	0.2	0.2
	SO_3		dry%	1.8	1.5
	その他		dry%	0.7	0.8

(3) 実験装置

搬送機器としては，炭化物や乾燥汚泥等の搬送に一般的に使用されるスクリューコンベヤを用いた。スクリューコンベヤは比較的気密性の高い機器であり，不必要なリーク空気を遮断することができる。

実験装置の概略フローを Fig. 4-5 に示す。スクリューコンベヤは直列に 3 段接続した。実験装置に供された炭化物は，No.1 コンベヤから No.3 コンベヤに向かって搬送される。一方，炭化物を酸化するための空気は No.3 コンベヤ排出部から供給され，No.1 コンベヤ投入部に向かって流れる。こうして炭化物は，No.1 コンベヤから No.3 コンベヤまで搬送される過程で酸化される。No.3 コンベヤから排出された炭化物は貯留容器にて回収され，自己発熱性評価用の試料とした。

実験に用いたスクリューコンベヤの主な仕様を Table 4-3 に示す。No.1 コンベヤの入口から供給された炭化物が No.3 コンベヤの出口まで移送されるのに要する時間は合計で約 76 分である。No.1 コンベヤの入口部，No.2 コンベヤの入口部，No.3 コンベヤの出口部に温度計を設置し，炭化物の温度を測定した。また，No.3 コンベヤの排出部から供給する空気は，空気圧縮機による圧縮空気を用いた。排気については，No.1 コンベヤの入口部，No.2 コンベヤの入口部に酸素濃度計を設置し，酸素濃度を測定した。

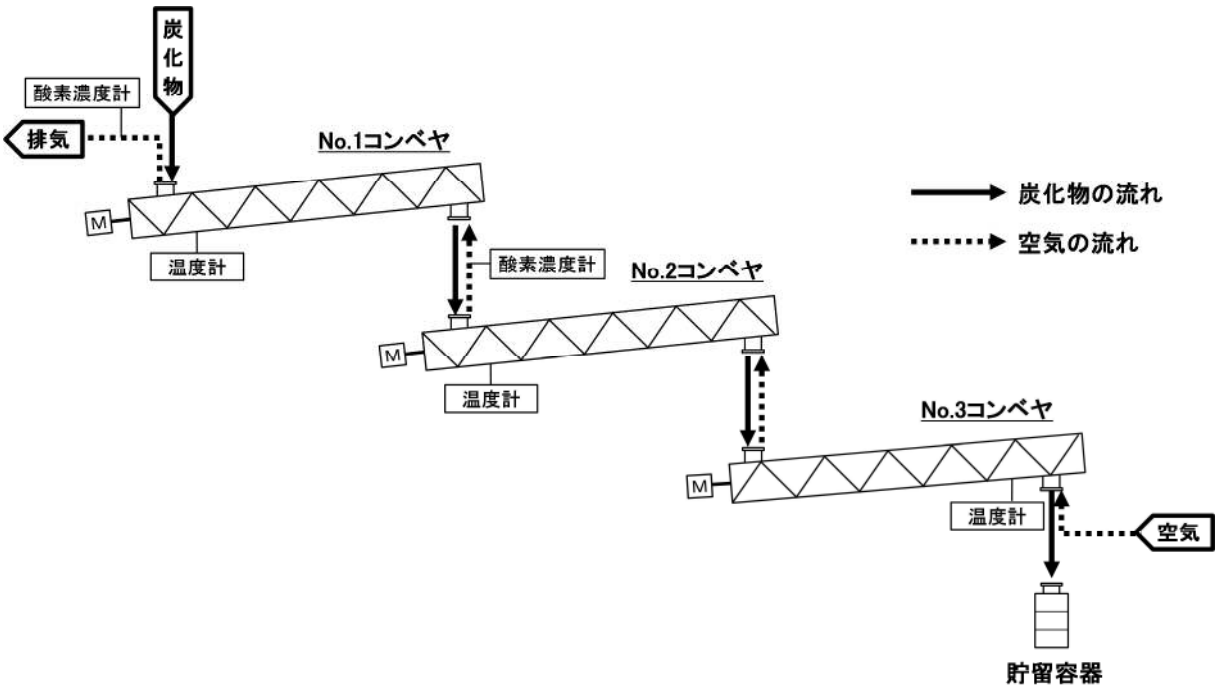


Fig. 4-5 実験装置の概略フロー

Table 4-3 スクリューコンベヤの主な仕様

		No.1コンベヤ	No.2コンベヤ	No.3コンベヤ
1. スクリュー羽根径	mmφ	130	246	235
2. スクリューピッチ	mm	90	100	100
3. シャフト外径	mmφ	76	140	114
4. 有効断面積	m2	0.009	0.032	0.033
5. 機長(全長)	m	2.6	3.2	2.6
6. 機長(有効)	m	2.25	2.5	2.1
7. 回転数	rpm	4.5	0.65	0.73
8. 滞留時間	min	約6	約40	約30

(4) 実験条件

炭化物の自己発熱性に影響を与える操作因子としては，反応温度，空気供給量，反応時間があげられる。本実験におけるそれぞれの操作条件は以下のとおりとした。なお，炭化物の供給量は全ての条件において 60 [kg/hr]となるように供給した。

1) 反応温度

実験装置に供給する炭化物の温度は，おおよそ 230℃となるようにした。この温度は，炭化温度を 300℃設定としている商用プラントにおいて，炭化炉出口から排出される炭化物の温度に相当する。炭化温度の設定値より下がっているのは，炭化炉出口

部における放熱による。

実験装置では，スクリューコンベヤに特別な放熱対策は講じていないため，スクリューコンベヤにおける熱収支は放熱が支配的となり，炭化物の排出側に向かって炭化物温度は下がり勾配となる。放熱条件の違いにより，温度勾配に差をつけた条件について，炭化物の自己発熱性を評価した。

2) 空気供給量

No.3 コンベヤの炭化物排出側から，カウンターフローとなるように機内に空気を供給した。空気源は，空気圧縮機による圧縮空気を使用した。空気供給量の条件は，5，10，20 [Nm^3/hr]とした。

3) 反応時間（滞留時間）

スクリューコンベヤの回転数により滞留時間を変更する場合，炭化物の攪拌状況が変わり，空気との接触効率に影響が生じると考えられる。そのため，スクリューコンベヤの回転数は全ての試験で同一とした。滞留時間の違いについては，No.1 コンベヤと No.2 コンベヤの排気の酸素濃度を測定し，酸素消費量と滞留時間の関係から，酸化反応の進行程度を確認した。

(5) 自己発熱性の評価方法

各条件にて回収した試料数はそれぞれ 1 点とし，その自己発熱性の評価は，通気式発熱特性試験にて実施した。通気式発熱特性試験の詳細は **2.3.5** 項に示したとおりである。

4.3.3 実験結果と考察

実験結果を Table 4-4 にまとめる。表中のそれぞれの項目について，内容を以下に補足する。

① RUN No.

4.3 節の実験を識別するため，”4.3”の文字を付してナンバリングした。

② 炭化物供給量

実験装置に供給した炭化物供給量の設定値を示した。

③ 空気供給量

No.3 コンベヤの炭化物排出側より供給した空気供給量を示した。空気供給量は，時間当たりの流量と，供給した炭化物の単位重量辺りの流量の 2 種類を示した。空気供給量は，5, 10, 20 [Nm^3/hr]の 3 条件を設定し，実測値も同等の値であったが，RUN 4.3-6 のみ設定値 20 [Nm^3/hr に対して実測値 18 [Nm^3/hr]となった。

④ 酸素供給量

③の空気供給量に空気中の酸素濃度(21vol%)を乗じて酸素供給量を算出した。空気供給量と同様に，時間当たりと炭化物単位重量当たりの 2 種類を示した。

⑤ 炭化物温度

No.1～No.3 コンベヤの実測温度を示した（表記の“CV”は“コンベヤ”を意味する。以下同様)。また，これら 3 箇所の温度の算術平均値もあわせて示した。

⑥ 酸素濃度

No.1 コンベヤと No.2 コンベヤの排気の酸素濃度測定値を示した。

⑦ 酸素消費量

③空気供給量と⑥酸素濃度から酸素消費量を算出した。ここで，空気供給量とそれぞれのコンベヤ出口の排気流量は厳密には一致しないが，大勢には影響は無いものと考え，両者の流量は等しいと仮定した。

⑧ 温度上昇速度

通気式発熱特性試験にて得られた温度上昇速度（酸素濃度による補正値）を示した。

(1) 反応温度による影響

空気供給量を 10 [Nm^3/hr]とした場合の各コンベヤにおける炭化物温度を Fig. 4-6 に，20 [Nm^3/hr]とした場合を Fig. 4-7 に示す。いずれのケースも，炭化物の初期温度は 230℃前後からスタートし, No.3 コンベヤ出口では 100℃を下回る温度勾配となった。同じ空気供給量において，放熱条件の違いにより温度勾配に差が生じており，温度の代表値として 3 つのコンベヤの平均温度を求めた（Table 4-4 の⑤炭化物温度「No.1～3 平均」)。この平均温度と温度上昇速度の関係を Fig. 4-8 に示す。空気供給量が 10 [Nm^3/hr]（167 [Nm^3/t-炭化物]）の場合は，平均温度の上昇にともない顕著に温度上昇速度の低下が認められる。炭化物温度の上昇により反応速度が増し，酸化が促進されたためと考えられる。一方, 空気供給量が 20 [Nm^3/hr] (333 [Nm^3/t-炭化物]) の場合は，平均温度の上昇にともない温度上昇速度の低下傾向は認められるものの，その勾配は，空気供給量 10 [Nm^3/hr]の場合と比較して緩やかである。これは，後述するように，空気供給量が多いほど酸素消費量が増加し，100℃を超える温度域では，酸化が十分に進行しているためと考えられる。ただし，温度上昇速度の値としては 10 [K/hr]をやや下回る程度であり，第 2 章の Fig. 2-30 に示したように自己発熱性が低い炭化物は一桁前半の値をとることを考えると，絶対値としては大きい。その要因としては，スクリューコンベヤは攪拌機能を重視した機器ではないため，炭化物層の内部は空気との接触効率が低くなっており，十分に酸化が進行する領域と酸化が不十分な領域が混在していることが一因として考えられる。したがって，搬送機器としてコンベヤを選定する場合は，攪拌機能を考慮した構造を採用した方が効果的と考える。

Table 4-4 実験結果一覧

①	②	③		④		⑤				⑥		⑦			⑧
RUN No.	炭化物供給量	空気供給量		酸素供給量		炭化物温度				酸素濃度		酸素消費量			温度上昇速度
						No.1 CV 入口	No.2 CV 入口	No.3 CV 出口	No.1～3 平均	No.1 CV 排気	No.2 CV 排気	No.1 CV	No.2 +No.3 CV	合計	
	kg/hr	Nm^3/hr	Nm^3 /t-炭化物	Nm^3/hr	Nm^3-O_2 /t-炭化物	℃	℃	℃	℃	%	%	Nm^3-O_2 /t-炭化物	Nm^3-O_2 /t-炭化物	Nm^3-O_2 /t-炭化物	K/hr
RUN 4.3-1	60	5	83	1.1	18	232	106	70	136	9.4	14.9	4.6	4.9	10	23.0
RUN 4.3-2	60	10	167	2.1	35	222	86	33	114	3.7	18.5	25	3.8	29	17.2
RUN 4.3-3	60	10	167	2.1	35	223	100	62	128	2.5	16.3	23	7.5	31	11.1
RUN 4.3-4	60	10	167	2.1	35	221	109	37	122	2.3	17.3	25	5.8	31	12.8
RUN 4.3-5	60	20	333	4.2	70	212	67	56	111	3.2	20.0	56	2.7	59	9.9
RUN 4.3-6	60	18	300	3.8	63	220	127	66	138	3.9	17.9	42	8.7	51	8.9
RUN 4.3-7	60	20	333	4.2	70	231	151	45	142	4.8	14.8	33	20	53	8.1
RUN 4.3-8	60	20	333	4.2	70	238	175	89	167	4.8	8.0	11	43	53	8.4

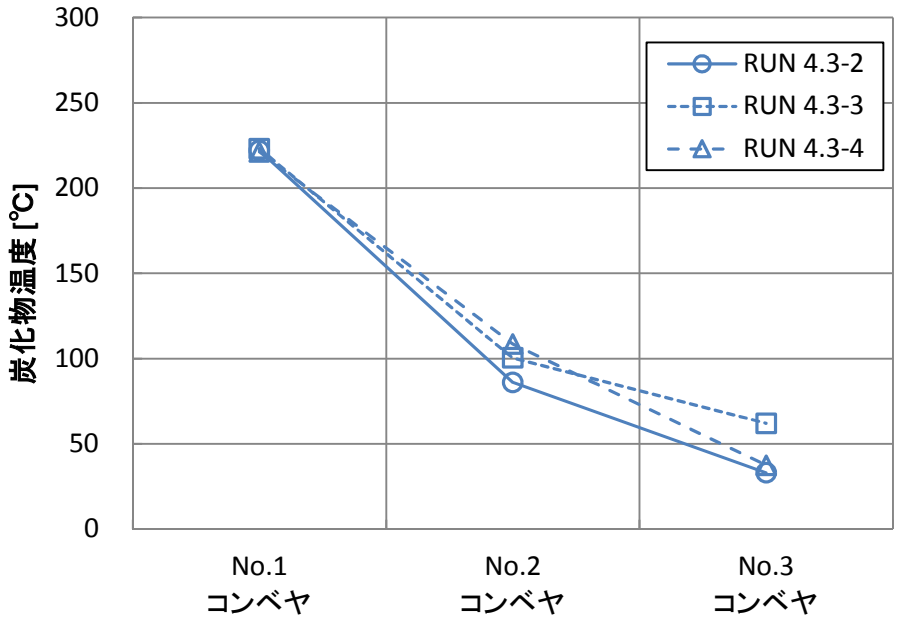


Fig. 4-6 各コンベヤにおける炭化物温度（空気供給量 10 [Nm^3/hr]）

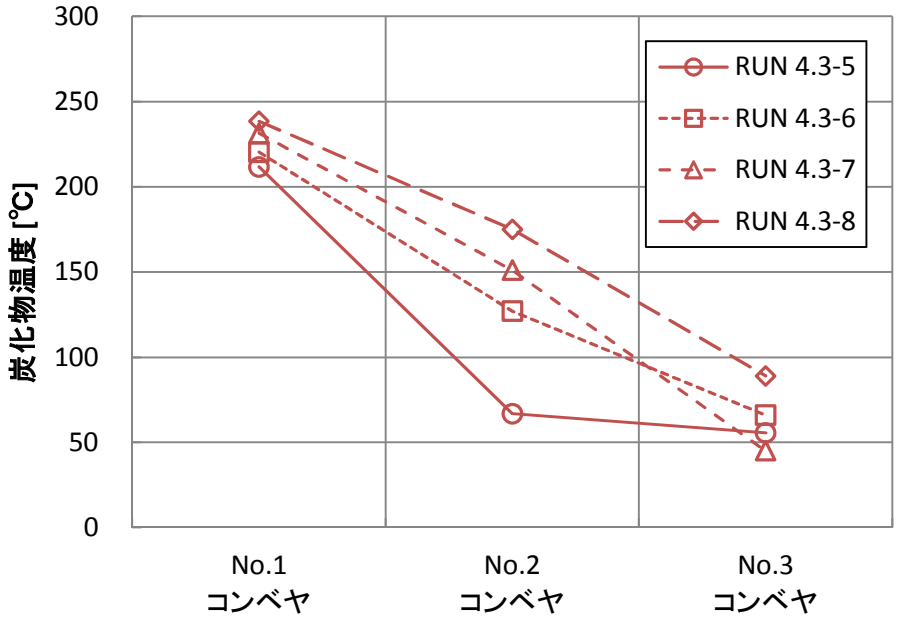


Fig. 4-7 各コンベヤにおける炭化物温度（空気供給量 20 [Nm^3/hr]）

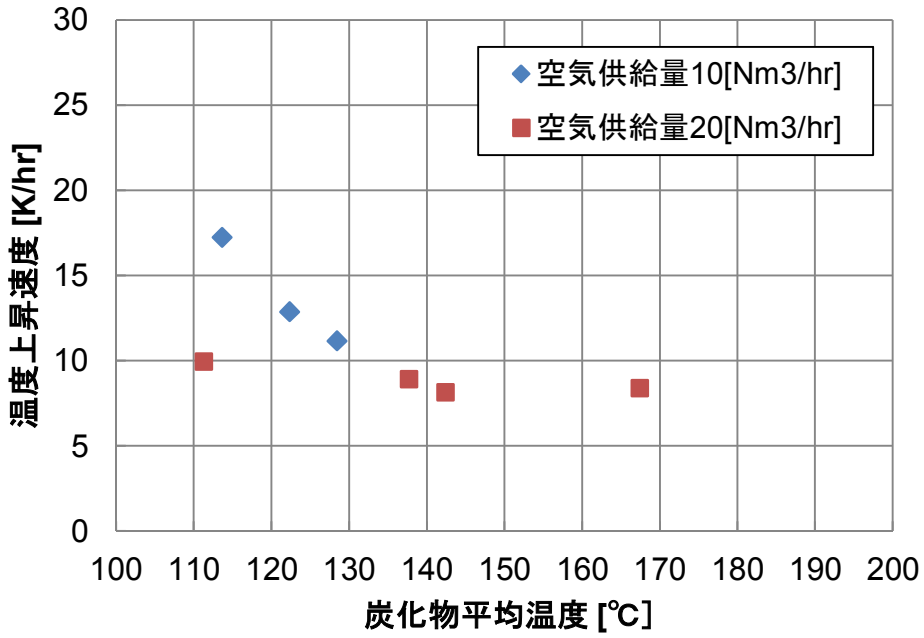


Fig. 4-8 炭化物平均温度と温度上昇速度の関係

(2) 空気供給量による影響

まず，Fig. 4-9 に示すように空気供給量と酸素消費量には明確な相関が認められることから，以下では酸素消費量にて考察する。

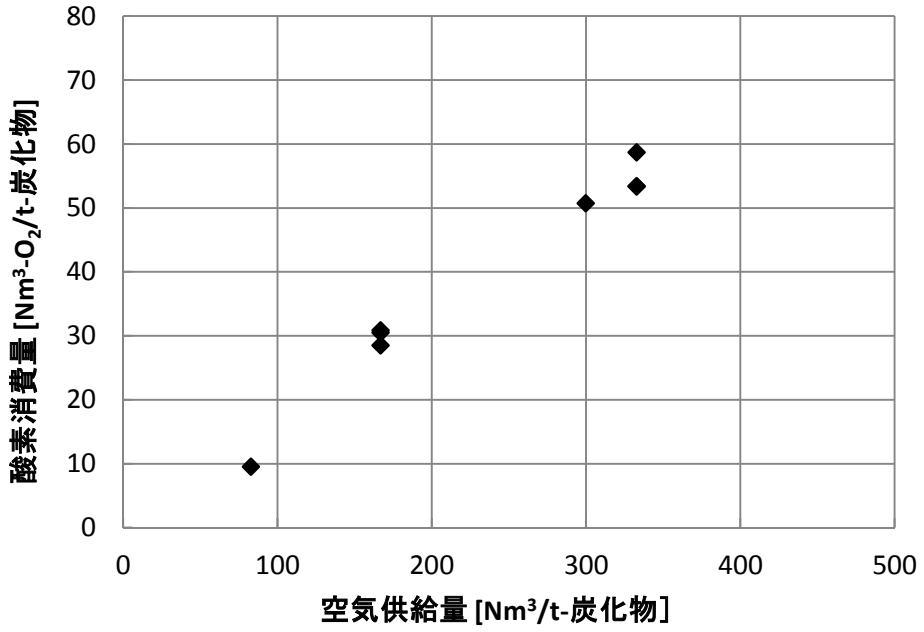


Fig. 4-9 空気供給量と酸素消費量の関係

酸素消費量（No.1 コンベヤ～No.3 コンベヤの合計）と温度上昇速度の関係を Fig. 4-10 に示す。両者には負の相関が認められ，酸化の進行により温度上昇速度，つまり自己発熱性が抑制されることを裏付けるデータとなっている。

Fig. 4-10 において, 温度上昇速度を 10 [K/hr]以下とするには, おおよそ 50[Nm^3-O_2/t-炭化物]の酸素が必要となる。消費された酸素が全て二酸化炭素になったと仮定すると，50 Nm^3 の酸素は 2,232mol であるから，式 4.1 より，炭化物 1ton あたり約 880MJ の熱量が失われることになる。一方, 炭化物の保有熱量は, 原料に応じて幅はあるが, 仮に 16 [MJ/kg-炭化物](=16,000 [MJ/t-炭化物])とすると，約 5.5%の熱量が酸化反応のためにロスすることになる。燃料化物として利用する場合は，この熱量のロスは無視できない大きさである。100℃を超える温度域で酸化させることにより，自己発熱性に寄与する化合物以外も反応している可能性が考えられる。

$$C + O_2 = CO_2 + 394\ [kJ/mol] \tag{4.1}$$

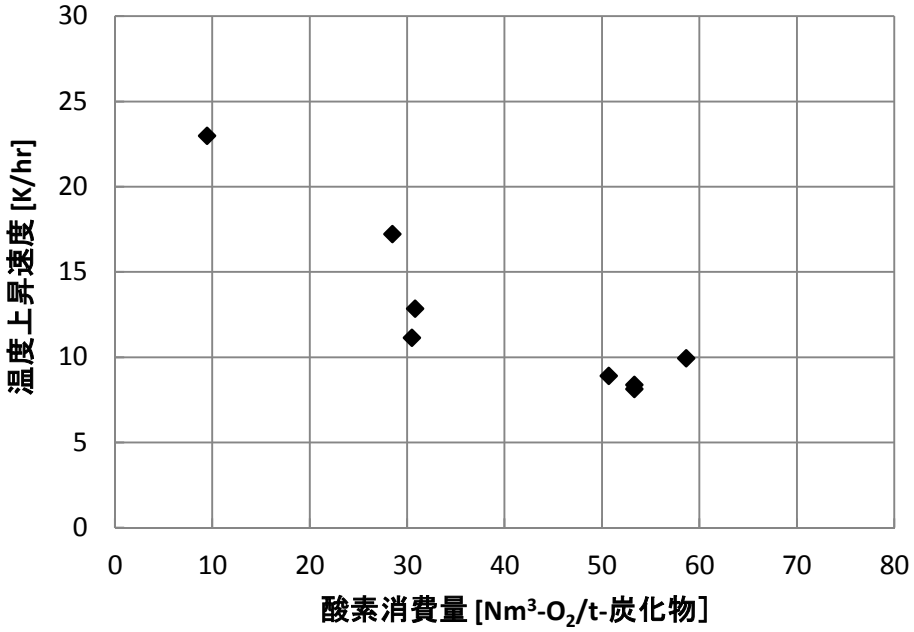


Fig. 4-10 酸素消費量と温度上昇速度の関係

(3) 滞留時間による影響

4.3.2 項で述べたとおり，スクリューコンベヤの回転数は全ての試験で同一とし，回転数による滞留時間の変更は行わなかった。そこで，Fig. 4-10 に示したように，酸素消費量と温度上速度に相関があることを踏まえ，No.1 コンベヤ単独の酸素消費量と，

No.2 コンベヤと No.3 コンベヤの合計の酸素消費量について整理した。その結果を Fig. 4-11 示す。RUN 4.3-2～RUN 4.3-4（空気供給量 10 [Nm^3/hr]）では顕著ではないが，RUN 4.3-5～RUN 4.3-8（空気供給量 20 [Nm^3/hr]）ではそれぞれのコンベヤにおける酸素消費量に一定の傾向が認められる。RUN 4.3-5～RUN 4.3-8 では炭化物の平均温度が異なっていることから，炭化物の平均温度と酸素消費量の関係を整理した。その結果を Fig. 4-12 に示す。炭化物の平均温度が高いほど，No.2 コンベヤと No.3 コンベヤの合計の酸素消費量が増加し，No.1 コンベヤの酸素消費量が減少する傾向が認められる。これは，空気を No.3 コンベヤから供給しているため，No.2 コンベヤと No.3 コンベヤの炭化物温度が高いほど，空気供給初期に酸素を消費するため，No.1 コンベヤに到達する酸素量が減少するためと考えられる。逆に No.2 コンベヤと No.3 コンベヤの炭化物温度が低いと空気供給初期で酸素があまり消費されず，No.1 コンベヤに到達できる酸素量が増加する。RUN 4.3-5 では，酸素消費量の約 95%が No.1 コンベヤで消費されている。これは，全コンベヤの合計滞留時間約 76 min のうち，約 6 min の滞留時間しかない No.1 コンベヤで酸化反応のほとんどを担っていることを示している。No.1 コンベヤの炭化物温度は最大で 230℃程度であり，そのような環境下で酸化をすることで，分オーダーで自己発熱性を抑制できる可能性があるが示された。ただし，前述のとおり，100℃を超える温度域で酸化させる場合は，保有熱量のロスがあることに留意しなければならない。

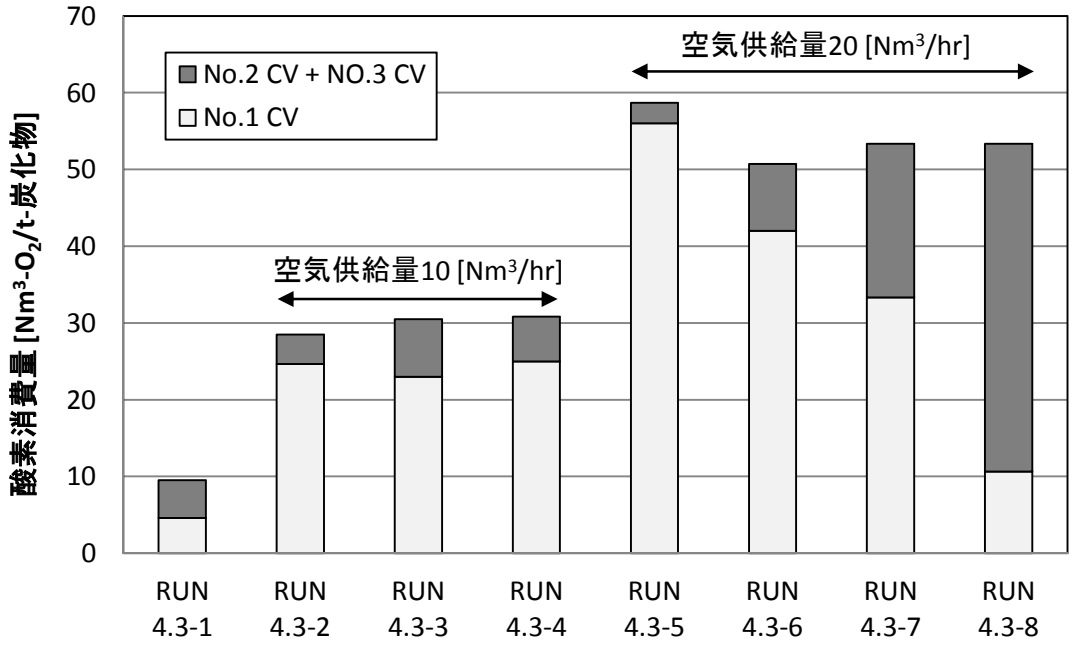


Fig. 4-11 各 RUN における酸素消費量

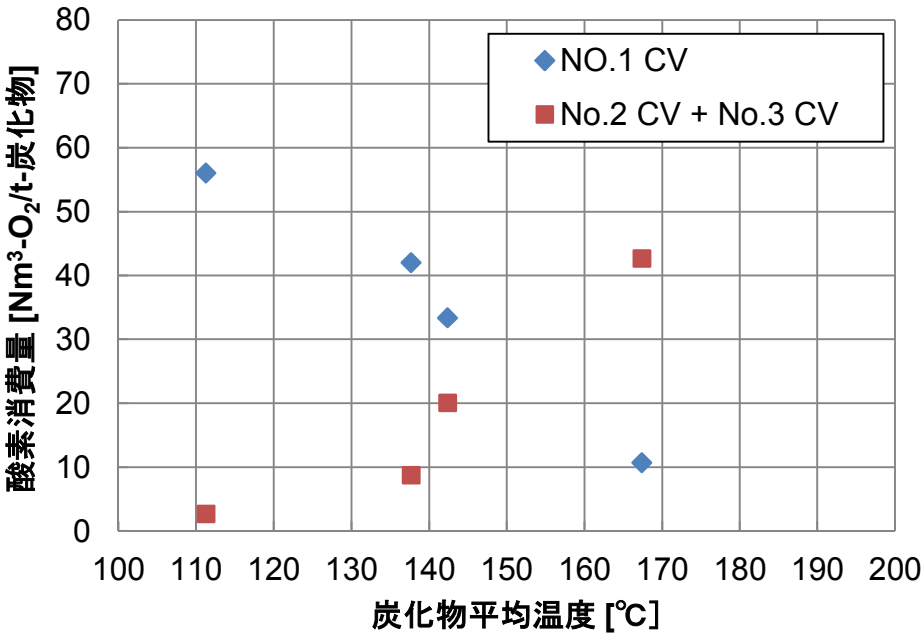


Fig. 4-12 炭化物平均温度と酸素消費量の関係

4.3.4 結言

炭化物の搬送プロセスを利用した自己発熱性抑制技術について，スクリューコンベヤを 3 段直列に接続した実験装置にて炭化物を酸化する実験を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) スクリューコンベヤにおける反応温度（炭化物温度）と，自己発熱性を示す温度上昇速度（通気式発熱特性試験による）の間には負の相関が認められ，反応温度（炭化物温度）が高いほど，炭化物の自己発熱性が抑制される傾向が確認された。

(2) 空気供給量が多いほど酸化反応が促進され（本実験では空気供給量 333 [Nm^3/t-炭化物]までを検証），自己発熱性の抑制につながるが，100℃を超える温度域では，自己発熱性に影響する化合物以外も酸化されている可能性があり，炭化物の保有熱量のロスにつながることに留意しなければならない。

(3) 反応温度として 230℃近い環境下で酸化をすることで，分オーダーで自己発熱性を抑制できる可能性がある。ただし，前述のとおり，100℃を超える温度域で酸化させる場合は，炭化物の保有熱量のロスがあることに留意しなければならない。

(4) スクリューコンベヤの搬送過程で酸化をする場合，炭化物層の内部は空気との接触効率が制限され，酸化が不十分な領域が混在している可能性がある。したがって，搬送機器としてコンベヤを選定する場合は，攪拌機能を考慮した構造を採用した方が効果的と考えられる。

(5) 以上より，スクリューコンベヤを用いた自己発熱性抑制技術において，装置を小型化するには，反応温度として 100～230℃，空気供給量として 333 [Nm^3/t-炭化物]程度に設定するのが効果的であるが，可燃分のロスがあることに留意する。また，炭化物と酸素の接触効率を高めるために，スクリューコンベヤに攪拌機能を付加した構造が効果的と考えられる。

4.4 炭化物の貯留プロセスを利用した自己発熱抑制技術

4.4.1 技術の特徴と検討の目的

酸化反応の安定制御を目的として，反応温度を低く設定し，反応時間を十分に確保した技術について検討する。反応時間を十分に確保するには装置の大型化が避けられないため，炭化物の酸化反応は，貯留プロセスを利用して行い，プロセスの効率化を図る。貯留プロセスでは，炭化物を貯留する機能と酸化する機能の両者を兼ね備えることで機器点数の増加を防ぎ，実用化に配慮したプロセス構築を目指す。

4.4.2 実験

(1) 実験概要

貯留プロセスを利用して炭化物を酸化するにあたり，実機相当の反応容器を想定し，有効容量 40 m^3 の貯留ホッパを用意した。この容量は，原料となる脱水汚泥の量で 50 ton/日の燃料化設備から発生する炭化物を，約 3 日間貯留できる容量である。この反応容器に一定期間炭化物を保持し，酸化反応を行った。実験に供した試料は，商用プラントで製造した炭化物で，空気と接触させていないものを使用した。各種実験条件において，実験装置から回収された炭化物について自己発熱性の評価を行い，抑制効果について検証した。

(2) 試料条件

実験に供した試料は，**2.3.1** 項に示す商用プラントにて製造した炭化物を使用した。商用プラントから回収した炭化物は空気との接触を避け，実験装置供給前に酸化反応しないよう配慮した。炭化物の製造条件は，炭化温度約 300℃，炭化時間約 1 時間である。原料（脱水汚泥）と炭化物の性状分析結果を Table 4-5 に示す。

(3) 実験装置

炭化物の酸化反応を行う反応容器は，Fig. 4-13 に示す貯留ホッパを使用した。この貯留ホッパは，直銅部の径がφ3,000 mm，全高約 8.4 m の鋼板製下部コーン型ホッパで，有効容量は約 40 m^3 である。貯留ホッパ下部には，炭化物を一定量排出できるような排出機構を設けている。また，Fig. 4-13 のコーン部に示した黒点部には，貯留ホッパ内部へ空気を供給するためのノズルが取り付けられている。

Table 4-5 原料及び炭化物の性状分析結果

Sample				原料（脱水汚泥）	炭化物
基本性状	水分		%	78.6	7.6
	灰分		dry%	32.6	38.3
	可燃分		dry%	67.4	61.7
	可燃分組成	C	dry%	33.6	35.6
		H	dry%	5.4	4.5
		N	dry%	4.69	4.84
		O	dry%	22.1	15.7
		S	dry%	1.47	1.00
		Cl	dry%	0.12	0.14
灰組成	SiO_2		dry%	−	16.1
	Al_2O_3		dry%	−	21.7
	P_2O_5		dry%	−	27.5
	CaO		dry%	−	10.1
	Fe_2O_3		dry%	−	12.1
	MgO		dry%	−	5.5
	K_2O		dry%	−	1.0
	Na_2O		dry%	−	1.8
	TiO_2		dry%	−	0.8
	MnO		dry%	−	−
	SO_3		dry%	−	2.3
	その他		dry%	−	1.3

(4) 試験条件

炭化物の自己発熱性に影響を与える操作因子としては，反応温度，反応時間，空気供給量（酸素供給量）があげられる。本実験におけるそれぞれの操作条件は以下のとおりとした。

1) 反応温度

反応温度としては低温域で維持した。ただし，貯留ホッパ内部は蓄熱環境であるため，温度を一定レベルに保持するには，何らかの方法で放熱する必要がある。ここでは，炭化物中の残留水分による蒸発潜熱を利用し，水の沸点以下の環境で酸化反応を行うこととした。

2) 反応時間（滞留時間）

貯留ホッパの運用方法としては，貯留ホッパ上部より一定量（約 300 [kg/hr]）の炭化物を自由落下により供給し，貯留ホッパ内の炭化物量が一定となるよう下部から一定量の炭化物を排出する。炭化物の反応時間は，貯留ホッパにおける滞留時間を調整することにより変更することができる。滞留時間(RT)は，約 1 日と約 2 日の 2 条件について検証した。

3) 空気供給量（酸素供給量）

貯留ホッパへの空気供給は，積極的な空気供給を行わずドラフトによる自然通気のみとしたケースと，自然通気に加え，Fig. 4-13 の黒点部より強制的に通気するケースの 2 条件について検証した。なお，強制通気時の空気供給量は酸素量に換算して 1.3 [Nm^3-O_2/hr]，さらに単位炭化物量当たりに換算して 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]とした。

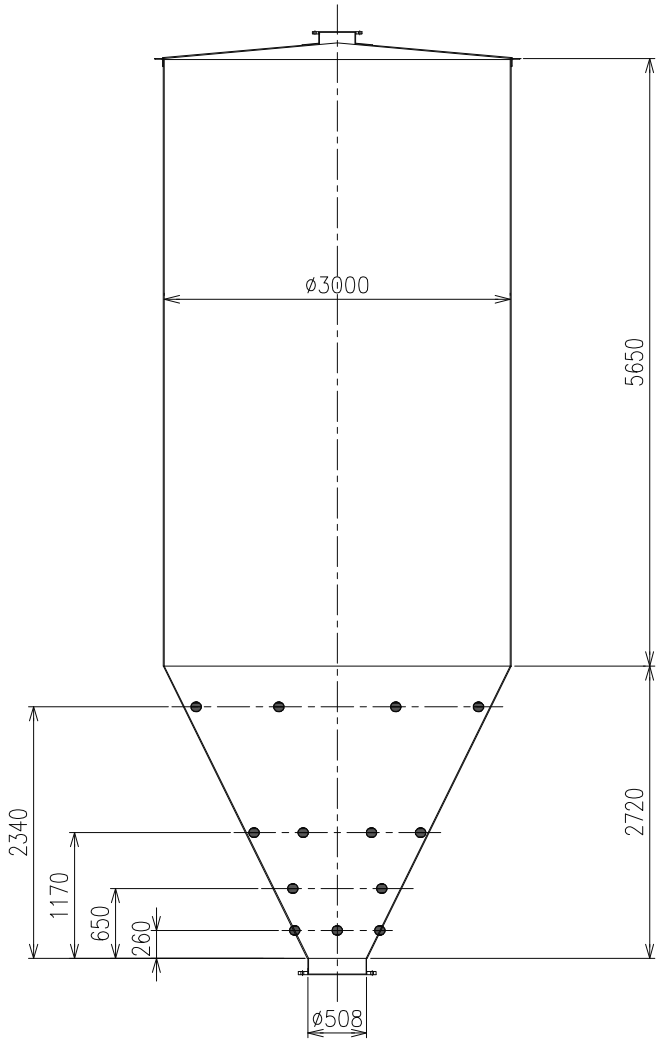


Fig. 4-13 炭化物の反応容器

(5) 自己発熱性の評価方法

第 2 章ならびに **4.3** 節において，炭化物の自己発熱性の評価は通気式発熱特性試験にて行ったが，本節においては，容量約 1m^3 のフレキシブルコンテナ（以下，フレコンという）に自然落下により充填した炭化物の中心部における発熱挙動から自己発熱性を評価した。当評価方法を採用した理由は，本実験では取扱う炭化物量が多く，よ

り実際の取扱い環境に近い条件を再現できるためである。試料数は，反応時間，空気供給量の各試験条件につき，複数のフレコンを回収した。

フレコンに貯留した炭化物の発熱挙動の一例を Fig. 4-14 に示す。フレコン 1 体につきフレコン中心部 1 箇所の温度測定を行っており，線種の違いはフレコンの違いを示している。各フレコンの温度挙動から初期温度，最高温度，最高温度到達時間（初期から最高温度に到達するまでの時間）を確認し，初期温度と最高温度の差から「上昇温度」を，上昇温度と最高温度到達時間から「温度上昇速度」を算出し，自己発熱性を評価した。

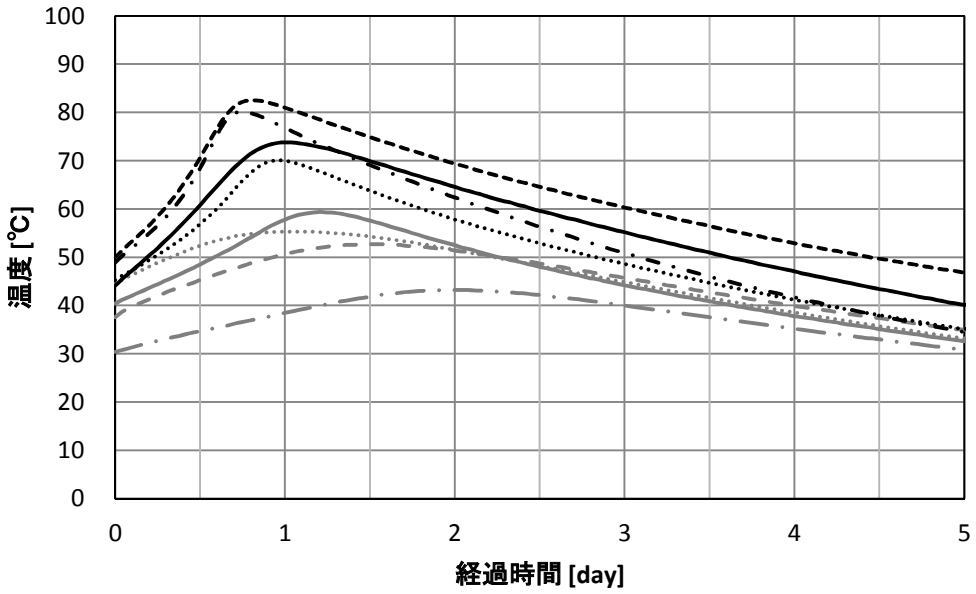


Fig. 4-14 フレコンに貯留した炭化物の発熱挙動の一例

4.4.3 実験結果と考察

(1) 反応温度の確認

反応容器である炭化物貯留ホッパ内の温度挙動の一例を Fig. 4-15 に示す。温度の測定ポイントは，貯留ホッパ高さのほぼ中央部の同一断面において，中心を通る直線を 3 等分する 2 点(A,B)とした。おおよそ 85～90℃程度の領域を推移していることがわかる。図示をしていないその他の条件においても，おおよそ 90±5～10℃程度の領域を推移した。90℃前後の領域で安定するのは，前述のとおり，炭化物の残留水分の蒸発潜熱により，水の沸点以上には上昇しないためである。したがって，低温域で反応温度を一定レベルに維持する手段として，炭化物の残留水分を利用する方法は有効であると考える。

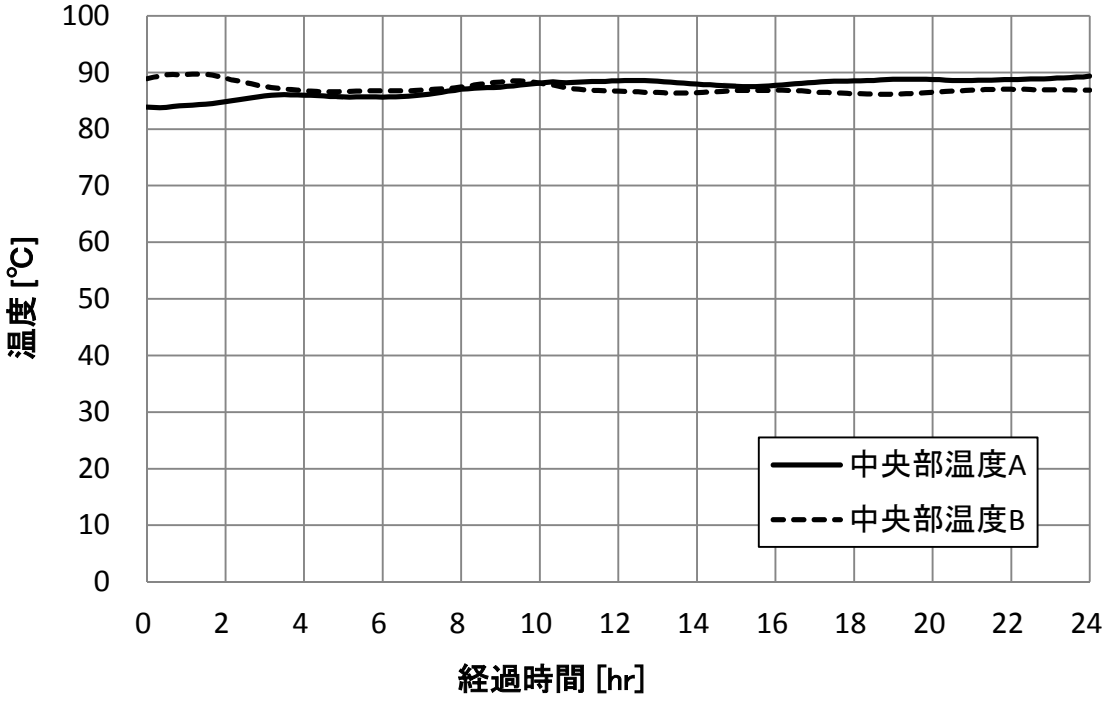


Fig. 4-15 反応容器（炭化物貯留ホッパ）内の温度挙動

(2) 滞留時間の影響

空気供給量を自然通気のみとした条件で，滞留時間(RT)を約 1 日および約 2 日とした場合の自己発熱性を Fig. 4-16 に示す。Fig. 4-16 では, 横軸に初期からの上昇温度, 縦軸に温度上昇速度をとっており，グラフの右上に行くほど自己発熱性が高いことを示す。

滞留時間が約 1 日の場合, データのばらつきは大きいが, 上昇温度として 10℃以上, 温度上昇速度として 0.5 [℃/hr]以上となるデータが多い。一方，滞留時間を 2 倍の約 2 日とした場合，上昇温度は 10℃以下，温度上昇速度は 0.5 [℃/hr]を下回るデータがほとんどであり，明らかな自己発熱性の抑制効果が認められる。ただし，滞留時間を 2 日とした場合でも，初期温度から 10℃以上上昇したデータもあり，初期温度が高かった場合等，条件によっては更なる温度上昇につながるケースも想定される。

(3) 空気供給量の影響

滞留時間を約 1 日とし，空気供給量を自然通気とした場合と強制通気（酸素供給量 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]）とした場合の自己発熱性を Fig. 4-16 にあわせて示す。強制通気を付加することにより, 初期からの上昇温度は 6℃以下, 温度上昇速度は 0.03 [℃/hr]以下となり，自己発熱性が大幅に抑制されることが確認された。自然通気の貯留ホッパ内の挙動を把握することは困難であるが，空気の供給源は貯留ホッパ下部開口部の

みであり，空気の拡散は限定的と考えられる。一方，強制通気の場合，貯留ホッパ下部開口部に加え，投影断面上，合計 24 箇所の空気供給口があり，炭化物層に均一に拡散されたものと考えられる。したがって，貯留ホッパを利用して自己発熱性抑制を図るには，供給空気の均一化が極めて重要であるといえる。

なお，4.3 節の実験にて炭化物の保有熱量のロスが懸念された酸素供給量は 35～70 [Nm^3-O_2/t-炭化物]であり，本実験の酸素供給量 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]は 1 桁少ない量である。したがって，この空気による保有熱量のロスは 1%未満であると予想され，ほぼ無視できるレベルと考えられる。

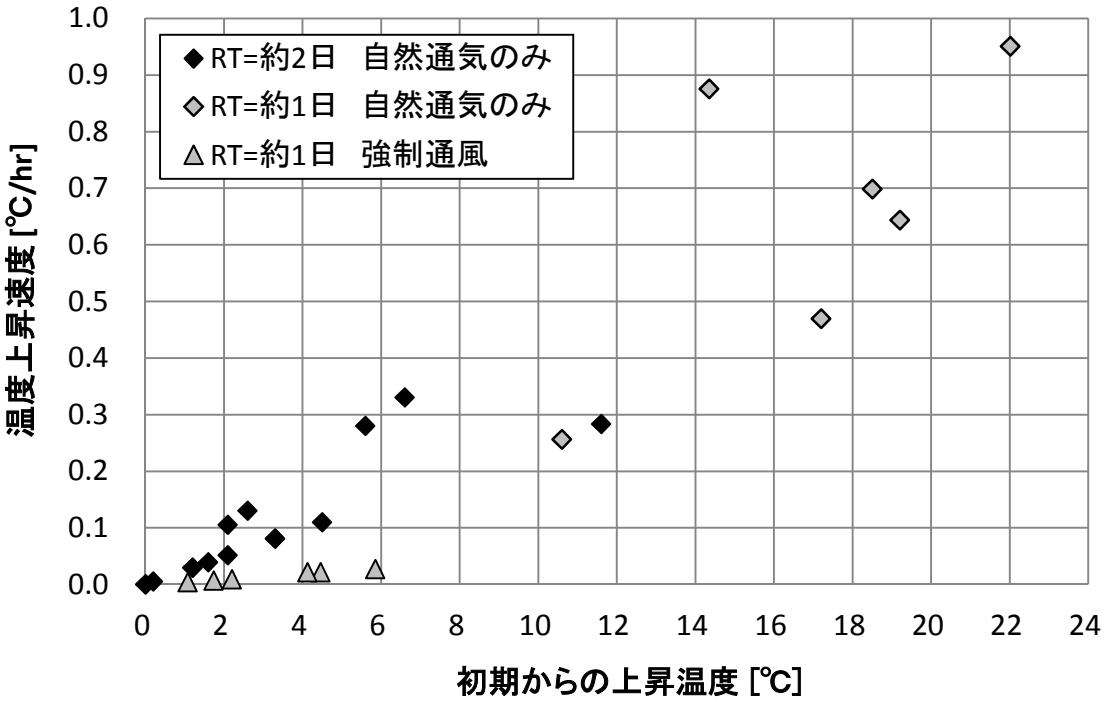


Fig. 4-16 滞留時間と自己発熱性の関係

4.4.4 結言

炭化物の貯留プロセスを利用した自己発熱性抑制技術について，有効容量 40 m^3 の貯留ホッパを用いて炭化物を酸化する実験を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 蓄熱環境である貯留ホッパ内部の温度を一定に保持するには，炭化物の残留水分による蒸発潜熱を利用する方法が効果的である。水分の残留がある限り，貯留ホッパ内部の温度は水の沸点以上には上がらず，実験結果からもおおよそ 90±5～10℃程度の領域を推移した。

(2) 貯留ホッパへの積極的な通風が無い条件で，滞留時間を 1 日としたケースと 2 日としたケースを比較すると，滞留時間を 2 日とすることで，自己発熱性が大幅に抑制されることが確認された。

(3) 滞留時間が 1 日のケースでも，強制通気（4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]）をすることで自己発熱性を抑制できることが確認された。なお，この条件において，炭化物の保有熱量のロスはわずかで無視できる程度と考えられる。

(4) 以上より，貯留ホッパを用いた自己発熱性抑制技術において，炭化物の残留水分を利用して反応温度を 90℃±5～10℃程度に保持し，滞留時間 1 日，強制通気量 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]とすることで，自己発熱性を低レベルに抑制可能と考えられる。

4.5 炭化物の粒径によらない自己発熱性抑制技術

4.5.1 技術の特徴と検討の目的

粒径の小さい粉粒体の炭化物について，効率的に酸化を行える装置について検討する。前節までの検討から，搬送プロセスを利用して 100～230℃程度の温度で酸化を行うと，炭化物の保有熱量のロスにつながる可能性があることから，貯留プロセスを利用した技術をベースとする。

炭化物が粉粒体の場合，貯留ホッパ内に供給した空気は，例えば貯留ホッパ壁面のように通過抵抗の低い領域に選択的に流れるため，空気との接触効率を向上させるための工夫が必要となる。そこで，空気の供給方法を検討するとともに，炭化物と空気の接触効率向上を目的として，炭化物の切り返し操作を付加した効果について検証する。

4.5.2 実験

(1) 実験概要

貯留プロセスを利用した技術をベースとし，ホッパ内部に空気を供給可能な機構を有した実験装置を使用し各種実験を行った。空気の供給機構は，空気の供給口を持った配管を貯留ホッパ内に挿入することを基本として，複数の配管仕様について効果の確認を行った。また，貯留ホッパを直列 2 段構成として，ホッパからホッパに移送する際の切り返し操作による効果についても検証した。

(2) 試料条件

実験に供した試料は，**2.3.1** に示す試験プラントにて製造した炭化物を使用した。試験プラントから回収した炭化物は空気との接触を避け，実験装置供給前に酸化反応しないよう配慮した。炭化物の製造条件は，炭化温度約 350℃，炭化時間約 1 時間である。原料（脱水汚泥）と炭化物の性状分析結果を Table 4-6 に，炭化物の粒径分布を Fig. 4-17 に示す。粒径については，2 mm 以下の粒径が全体の 7 割近くを占め，平均粒径としては 1～2 mm 程度の粉粒体の炭化物である。

Table 4-6 原料及び炭化物の性状分析結果

Sample				原料（乾燥汚泥）	炭化物
基本性状	水分		%	30.5	6.9
	灰分		dry%	26.7	38.5
	可燃分		dry%	73.3	61.5
	可燃分組成	C	dry%	36.4	39.9
		H	dry%	5.80	4.01
		N	dry%	6.35	6.20
		O	dry%	22.7	9.9
		S	dry%	1.77	1.19
灰組成	SiO_2		dry%	19.2	19.4
	Al_2O_3		dry%	7.8	8.1
	P_2O_5		dry%	28.6	28.5
	CaO		dry%	9.3	9.1
	Fe_2O_3		dry%	18.7	18.1
	MgO		dry%	9.1	9.5
	K_2O		dry%	1.7	1.7
	Na_2O		dry%	2.5	2.7
	TiO_2		dry%	0.6	0.6
	MnO		dry%	0.2	0.2
	SO_3		dry%	0.2	0.2
	その他		dry%	2.2	2.0

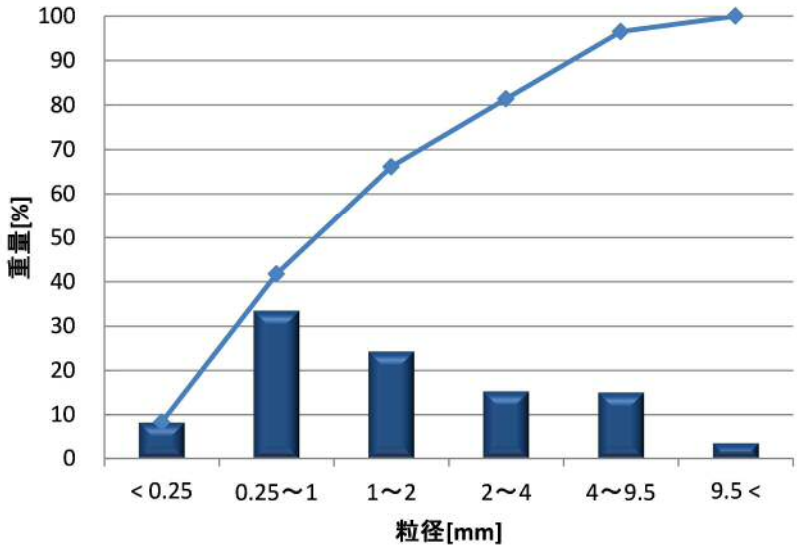


Fig. 4-17 炭化物の粒径分布

(3) 実験装置

実験装置は，直列に配置された 2 つのホッパから構成される。実験装置の概略フローを Fig. 4-18 に示す。炭化物は，まず，上段の No.1 ホッパ（有効容量約 1 m^3）に自由落下により連続的に供給され，ホッパ内の充填量が所定の設定値に到達したところで，その設定値を維持するように供給量とほぼ同量の炭化物をホッパ下部から排出する。排出装置として，ホッパ下部にサークルフィーダーを設置した。No.2 ホッパ（有効容量約 1 m^3）も同様に，ホッパ内の充填量が所定の設定値になるように，ホッパ下部から炭化物を排出する。排出装置は No.1 ホッパと同様にサークルフィーダーとした。No.2 ホッパから排出された炭化物は貯留容器に保管される。No.1 ホッパから No.2 ホッパへの移送は，シュート接続による自由落下で行われ，この際，No.1 ホッパの充填状態が一度リセットされ，No.2 ホッパに充填し直される。この操作を本論文では，“切り返し操作”と呼ぶ。それぞれのホッパの外形図を Fig. 4-19 と Fig. 4-20 に示す。各ホッパには，高さ方向に 3 箇所温度計を設置し，ホッパ断面の中心部の温度を測定した。また，ホッパ内部に空気を供給するための配管を設置した（配管の仕様については後述）。各種実験条件において，貯留容器に回収した炭化物について自己発熱性の評価を行い，抑制効果について検証した。

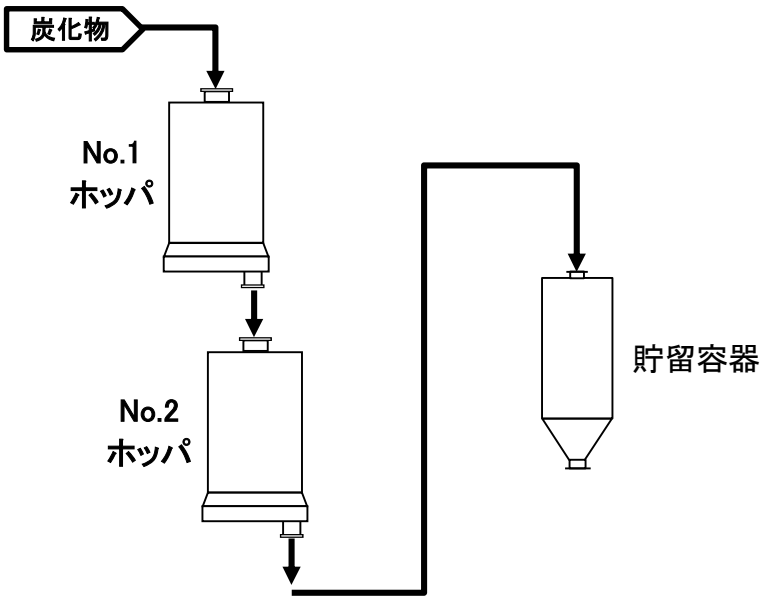


Fig. 4-18 実験装置の概略フロー

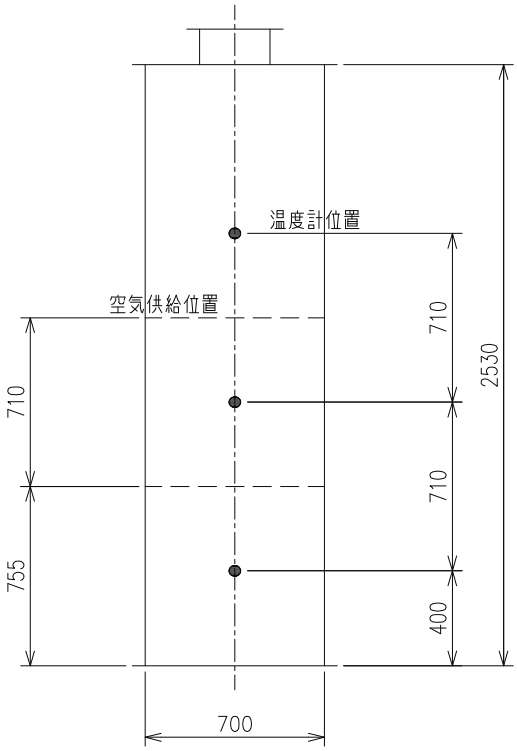


Fig.4-19 No.1 ホッパ外形図

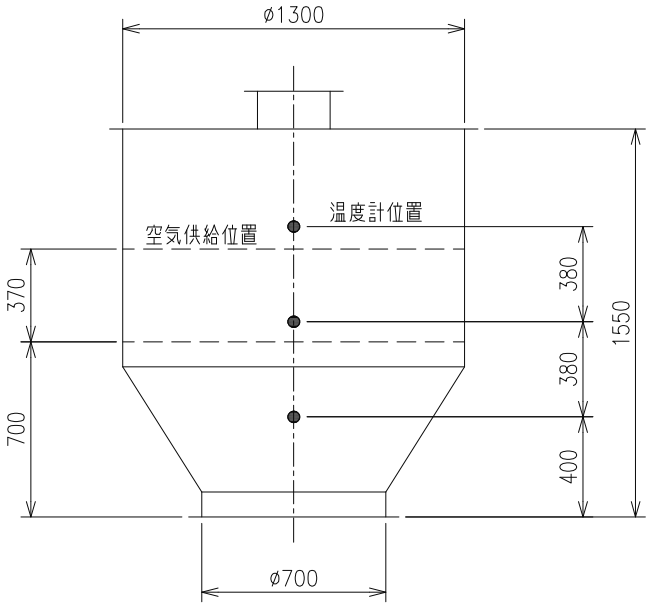


Fig.4-20 No.2 ホッパ外形図

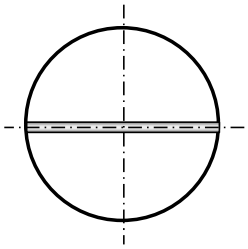
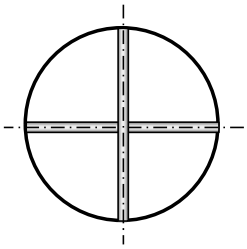
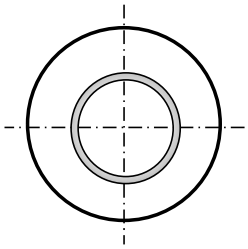
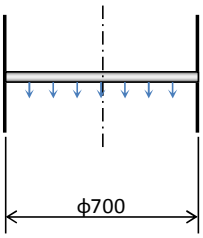
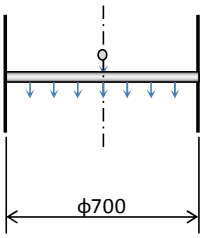
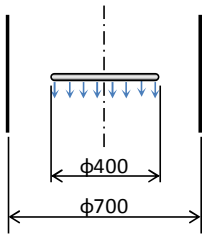
(4) 実験条件

炭化物の自己発熱性に影響を与える操作因子としては，空気の供給方法，空気供給量（酸素供給量），反応時間があげられる。本実験におけるそれぞれの操作条件は以下のとおりとした。

1) 空気の供給方法

空気の供給配管は Table 4-7 に示す 3 種類について効果を検証した。直管は 1 本通す場合とクロスに 2 本通す場合の 2 種類，さらに配管形状をリング管とする合計 3 種類である。配管としてはいずれも口径が 10A のものを使用し，配管の下面に複数箇所の穴を開け，空気の吹出し口とした。設置段数は，いずれの種類においても 3 段とした。

Table 4-7 空気供給配管仕様

種類	直管1本	直管2本	リング管
ホッパ 水平断面			
ホッパ 鉛直断面			
配管口径	10A	10A	10A
空気吹出し口 （1断面当たり）	7箇所/本×1本	7箇所/本×2本	8箇所/リング×1リング
設置段数	3段	3段	3段

2) 空気供給量（酸素供給量）

粉粒状の炭化物は通気抵抗が大きいため，自然通気はほぼ無いものと考えられる。したがって，空気供給量としては空気供給配管から供給する空気量にて調整する。一方，予備試験の結果（本論文では割愛する），ホッパ内に供給した空気はホッパ壁面側に逃げるものが多く，前節で設定した酸素量 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]では十分ではないことがわかった。そこで，本実験で供給する酸素量は，約 10～35 [Nm^3-O_2/t-炭化物]

の範囲で設定した。

3) 反応時間（滞留時間）

炭化物の反応時間は，各ホッパにおける滞留時間を調整することにより変更することができる。滞留時間(RT)は，0.5 日から 4 日の範囲で設定した。

(5) 自己発熱性の評価方法

各条件にて回収した試料数はそれぞれ 1 点とし，その自己発熱性の評価は，通気式発熱特性試験にて実施した。通気式発熱特性試験の詳細は **2.3.5** 項に示すとおりである。

4.5.3 実験結果と考察

実験結果を Table 4-8 にまとめる。表中のそれぞれの項目について，内容を以下に補足する。

① RUN No.

4.5 節の実験を識別するため，”4.5”の文字を付してナンバリングした。

② ホッパ滞留時間

No.1 ホッパと No.2 ホッパならびに 2 つのホッパの合計の滞留時間を示した。

③ 酸素供給量

No.1 ホッパと No.2 ホッパに供給した酸素量を示した。供給した流体は空気であるが，空気中の酸素濃度（21vol%）を乗じて酸素量とし，炭化物 1ton 当たりの量として示した。

④ 温度上昇速度

通気式発熱特性試験にて得られた温度上昇速度（酸素濃度による補正値）を示した。

⑤ 空気供給配管仕様

ホッパに空気を供給する配管の仕様として，直管とリング管の区別を示した。

Table 4-8 実験結果一覧

①	②			③			④		⑤
RUN No.	ホッパ滞留時間 [日]			酸素供給量 [Nm^3-O_2/t-炭化物]			温度上昇速度 [K/h]		空気供給配管仕様
	No.1 ホッパ	No.2 ホッパ	合計	No.1 ホッパ	No.2 ホッパ	合計	No.1 ホッパ出口	No.2 ホッパ出口	
RUN 4.5-1	0.50	0.50	1.00	5.8	3.9	9.7	16.9	10.0	直管 1本
RUN 4.5-2	0.50	0.50	1.00	5.8	3.9	9.7	12.4	7.0	直管 2本
RUN 4.5-3	1.60	1.20	2.80	8.8	4.9	13.6	7.1	3.8	直管 2本
RUN 4.5-4	1.60	1.20	2.80	8.8	4.9	13.6	7.9	3.9	直管 2本
RUN 4.5-5	1.60	1.20	2.80	14.0	7.8	21.8	4.2	3.6	直管 2本
RUN 4.5-6	1.60	1.20	2.80	21.0	11.7	32.7	6.1	3.9	直管 2本
RUN 4.5-7	1.00	0.75	1.75	23.3	11.7	35.0	6.6	4.4	直管 2本
RUN 4.5-8	0.75	0.50	1.25	17.5	9.7	27.2	7.2	5.1	直管 2本
RUN 4.5-9	0.75	0.50	1.25	14.0	7.8	21.8	8.0	4.7	直管 2本
RUN 4.5-10	0.75	0.50	1.25	11.7	7.8	19.4	7.3	4.6	直管 2本
RUN 4.5-11	0.75	0.50	1.25	11.7	7.8	19.4	8.1	3.9	直管 2本
RUN 4.5-12	0.75	0.50	1.25	12.4	7.8	20.2	7.8	4.7	リング管

(1) 空気の供給方法

1) 直管

空気供給配管として直管を使用し，合計の酸素供給量は同一の条件にて，同一平面あたりの配管本数を変えた場合の効果について確認した。配管本数を 1 本および 2 本とした場合の，No.1 ホッパ出口と No.2 ホッパ出口から回収した炭化物の通気式発熱特性試験による温度上昇速度を Fig. 4-21 に示す。配管本数を 1 本から 2 本（クロスで配置）へ増やしたことにより，温度上昇速度は大幅に改善された。本数を 2 本としたことにより，酸素の到達領域が拡大し，酸素との接触効率が改善されたためと考えられる。

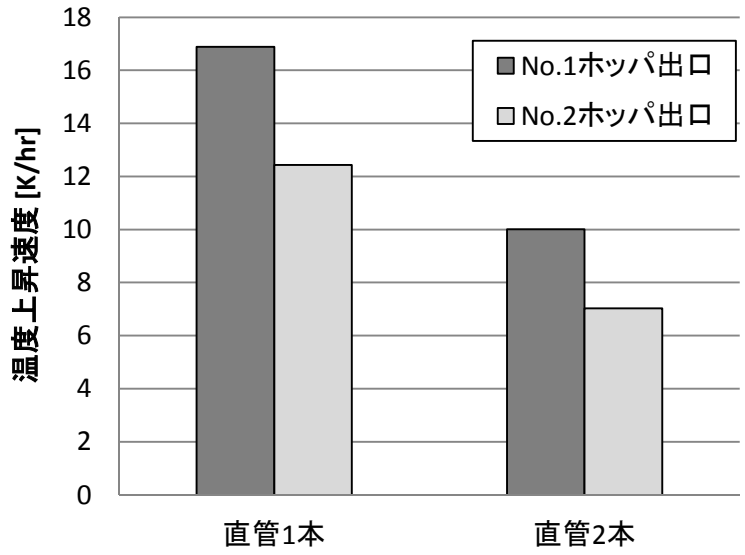


Fig. 4-21 空気供給配管(直管)の本数による効果

2) リング管

空気供給配管の形式として直管(2 本)とリング管(1 重)の違いについて確認した結果を Fig. 4-22 に示す。両者には有意な差は認められなかった。そのため，実機を想定した場合，直管を用いた格子状配置と多重のリング管配置が考えられるが，その両者とも有効と考えられる。

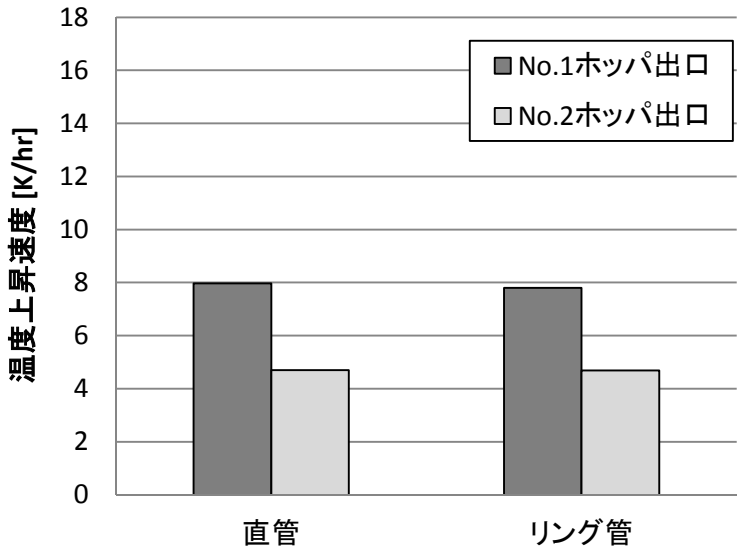


Fig. 4-22 空気供給配管の形式の違い(直管とリング管)による効果

(2) 酸素供給量

酸素供給量と温度上昇速度の関係を Fig. 4-23 に示す。全般的に右肩下がりとなっており，酸素供給量を増やすほど温度上昇速度が低下し自己発熱性は抑制される傾向が認められるが，特に No.2 ホッパ出口においては酸素供給量を増加させてもほぼ横ばいの値となっている。つまり，自己発熱性を低減させるために，酸素供給量を増加させるのみでは効果が限定的であるといえる。

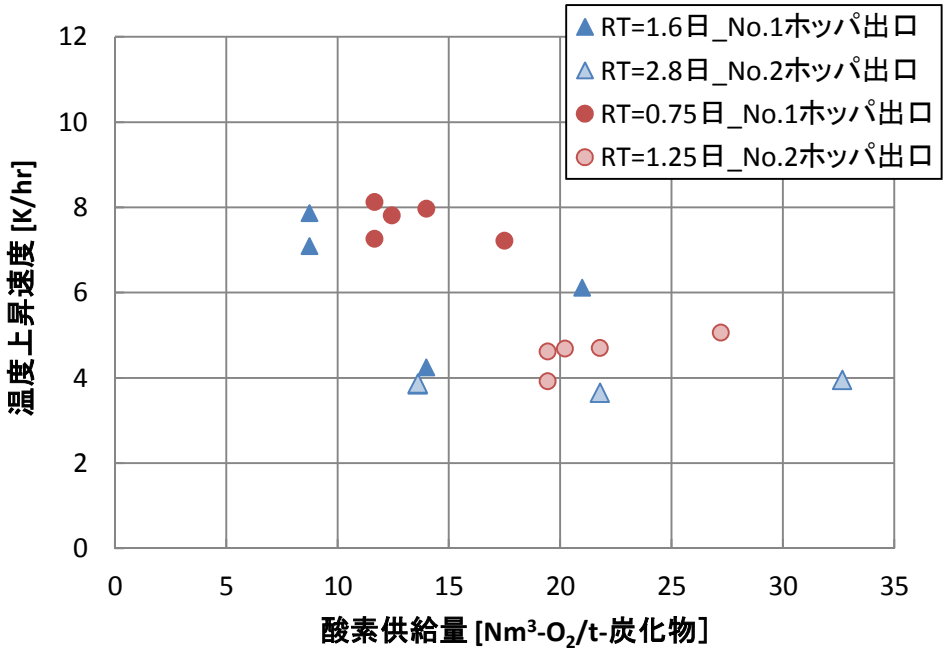


Fig. 4-23 酸素供給量の影響

一方，RT=1.6 日のデータと RT=1.25 日のデータを比較すると，滞留時間が短い RT=1.25 日のデータの方が温度上昇速度のベースが低い。これは，RT=1.6 日のデータが No.1 ホッパしか通過していないのに対して，RT=1.25 日のデータは No.1 ホッパおよび No.2 ホッパを通過しており，炭化物の切り返し操作の効果によるものと考えられる。つまり，単一のホッパだけでは炭化物の攪拌が無く，空気の流れ道が一度形成されるとその流れ道に沿って選択的に空気が流れ，新鮮な空気と接触する炭化物の領域が限定的になっていると考えられるが，ホッパを乗り継ぐことにより，炭化物が充填し直されるので空気の流れ道が一度リセットされ，空気との接触が促されているものと考えられる。したがって，貯留プロセスを利用して粉粒体の炭化物の酸化を行う場合，炭化物の切り返し操作が有効であると考える。

(3) 反応時間（滞留時間）

酸素供給量をほぼ合わせた条件（RUN 4.5-5，RUN 4.5-7，RUN 4.5-9）にて，ホッパの滞留時間を変更した効果について Fig. 4-24 に示す。No.1 ホッパ出口の炭化物は No.1 ホッパのみの滞留時間となり，No.2 ホッパ出口の炭化物は No.1 ホッパと No.2 ホッパの滞留時間の合計となる。ホッパ滞留時間を長くするほど，温度上昇速度が低下し自己発熱性が抑制されることがわかる。ただし，あまり長く設定しても温度上昇速度の低下傾向は鈍くなるため，1.25～1.5 日程度に設定するのが妥当と考えられる。

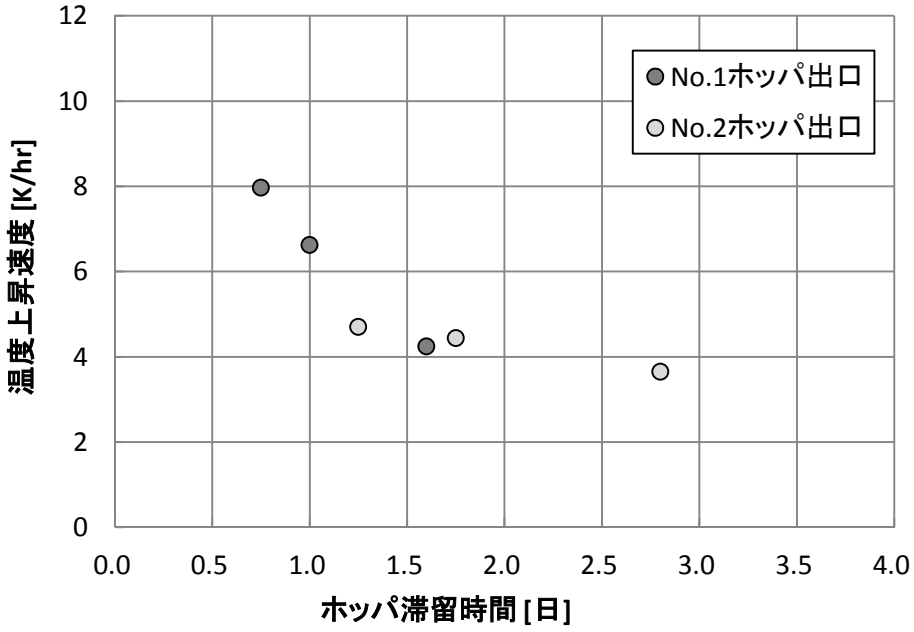


Fig. 4-24 ホッパ滞留時間の影響

4.5.4 結言

炭化物層への均等な酸素供給が難しい粉粒体の炭化物を対象として，有効容量約 1 m^3 の貯留ホッパを直列に 2 段接続して炭化物を酸化し，自己発熱性を抑制する実験を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) 粉粒体の炭化物は通気抵抗が高く炭化物層に供給した空気は偏流することが想定されるが，空気供給配管を格子状もしくはリング状として炭化物層に供給することにより供給空気が分散され，自己発熱性抑制に効果的であることが確認された。

(2) ホッパ内では炭化物の攪拌が無いため，一度空気の流れ道が形成されるとその流れ道に沿って空気が流れ，空気が到達できる領域が限定的となり，酸化される炭化物の領域にむらが生じる可能性がある。このむらを解消するために炭化物の切り返し操作が有効であり，ホッパを乗り継いで炭化物を充填し直すことにより，自己発熱性抑制が促進されることを確認した。

(3) 炭化物層に供給した空気は，ホッパ壁面のような通気抵抗の小さい領域に選択的に流れるため，供給空気のロスが大きいため，造粒炭化物と比較して必要空気量は増加し，酸素量として 20 [Nm^3-O_2/t-炭化物]程度必要となる。

(4) 自己発熱性を低レベルに抑制するのに必要な反応時間（滞留時間）は，炭化物の切り返し操作を行うことを前提として，1.25～1.5 日程度が妥当と考えられる。

<参考文献>

1) 照沼誠，小島浩二，濱田知幸．新技術導入の事後評価に関する調査（下水汚泥炭化システム）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2002，p.5-1-5-7.
2) 森孝志，山本博英．新技術導入事後評価（炭化製品発熱安全性）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2003，p.1-4.
3) IEA Clean Coal Centre. Propensity of caol to self-heat. October.2010.
4) 星沢欣二，小谷田一男，小野哲夫．石炭貯蔵時の炭じん飛散及び自然発火．燃料協会詩．1985，Vol.64，No.4，p.224-240.
5) 藤田芳夫，丹尾竜哉，山田修二．エネルギー貯蔵技術の現状と課題(1)石炭の貯蔵及びハンドリング技術．日本エネルギー学会詩．1996，Vol.75，No.11，p.963-969.
6) 電力中央研究所．電力中央研究所報告「低品位炭改質技術の国内外の開発動向調査」．2012 年 5 月
7) J.Hulston, Physico-chemical properties of Loy Yang lignite dewatered by mechanical thermal expression. Fuel. 2005, 84, p.1940-1948.
8) Environmental Clean Technologies Limited.” The Coldry Process”. http://www.ectltd.com.au/coldry/the-coldry-process/
9) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構．平成 23 年度成果報告書「インドネシア共和国におけるスチーム・チューブ・ドライヤ（STD）乾燥システムによる低品位炭火力発電所の効率改善プロジェクトの案件組成調査」
10) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構．平成 24 年度成果報告書「インドネシアにおけるスチーム・チューブ・ドライヤ（STD）乾燥システムによる低品位炭火力発電所の効率改善プロジェクトの案件形成合理化調査」
11) White Energy Company Limited.” The BCB Process”. http://www.whiteenergyco.com/about-us/the-bcb-process/
12) 杉田哲，出口哲也，重久卓夫．改質褐炭(USB)製造プロセス開発．神戸製鋼技報．2003，Vol.53，No.2．p.41-45.
13) 木下繁，山本誠一，出口哲也，重久卓夫．600t/day プラントによる改質褐炭(UBC)プロセスの実証．神戸製鋼技報．2010，Vol.60，No.1，p.71-75.
14) 小野文信，駒井啓一，若林武司．褐炭の非蒸発脱水プロセスの選炭特性に関する研究．日本鉱業会誌．1987，Vol.103，No.1196，p.753-755
15) 藤墳大裕，岡島亮太，牧野三則，蘆田隆一，三浦幸一．低温酸化処理を用いた褐炭の自然発火性抑制の試み．第 47 回石炭科学会議発表論文集．2010，p.122-123.
16) 今井敏夫，佐々木彰．亜瀝青炭の自然発火抑制技術．太平洋セメント研究報告．2010，Vol.159，p.55-62.

17) 森孝志，山本博英．新技術導入事後評価（炭化汚泥の安全性）．技術開発部報．日本下水道事業団技術開発部．2002，p.131-134．
18) 椎屋光昭，上田厚志，城田猛．石炭火力発電所に適した下水汚泥燃料化技術の開発．第 44 回下水道研究発表会講演集．2007，p.361-363．
19) 特許第 4125618 号；有機物含有汚泥の炭化処理装置
20) Akgün, F.; Arisoy, A. Effect of particle size on the spontaneous heating of a coal stockpile. 1994, 99, p.137-146.

第 5 章

小型発熱特性試験装置の開発

5.1 緒言

第 2 章において，下水汚泥炭化物の自己発熱性の評価は通気式発熱特性試験[1)]にて行った。これは，密閉可能な反応容器に試料を充填し，反応容器内に一定流量の空気を流通させた状態で，所定の温度に調整された恒温器に保持し，試料の温度と反応容器の入口/出口の酸素濃度を測定するという試験方法である。特徴としては，試験に供する試料の量を約 8L 用いる仕様となっており，造粒等により試料の粒径が大きな場合でも評価が可能という利点を有する。一方，試料本来の発熱特性を適切に評価するには，試料に残留する水分の影響を排除するため，前処理として試料の乾燥操作が必要となる。乾燥操作を含めると，通気式発熱特性試験を実施するには 1 検体あたり約 3 日の期間が必要で，試験に時間がかかるという課題がある。また，試料の量が 1 検体あたり 8L 必要という点も，試料採取時の作業上の負担や試験実施時のハンドリング性の観点から，課題の残る試験方法である。第 4 章で行ったような自己発熱性抑制技術の実用化を検討する際や，実際に下水汚泥炭化物を製造している商用プラントにおける製品品質の日常管理においても，より簡便な試験手法の開発が望まれている。そこで，従来の通気式発熱特性試験より，試験期間を短縮でき，試験に必要な試料の量も削減可能な試験方法を開発し，実用化を目指す。

新たな試験方法の検討に先立ち，自己発熱性の評価に関して現存する試験方法について以下に整理した。なお，これらの試験方法のほとんどは，現有する再生資源燃料等について消防庁が実施した安全性評価に用いられた試験方法である[2)]。

(1) 熱分析（TG-DTA）

TG-DTA は，消防用危険物（第 5 類）判定試験方法でも採用されている試験方法で，物質の熱的性状を知るために広く使われている試験方法である。熱重量測定（TG）は，試料を一定速度で昇温したときの試料の重量変化を連続的に測定するもので，示差熱分析（DTA）は，基準物質とともに試料を昇温したときの両者の温度差の変化を測定するものである。TG-DTA ではこの二つの測定を同時に行うことで，試料の熱的変化を推定することができる。分析に必要な試料の量は数 mg～数十 mg 程度であるが，造粒物等の粒径の大きな試料については前処理として粉砕するため，有姿での測定はできない。

(2) 示差走査熱量測定（DSC）

DSC は，基準物質と試料の温度差を測定する点では TG-DTA と同じであるが，ヒートシンクと呼ばれる熱良導体を介することで，より高精度な温度制御・測定ができ

るのが特徴である。試料の量は TG-DTA と同等である。

(3) 熱量測定（C80）

C80 熱量計は，等温測定，昇温測定の両者に対応し，微弱な発熱現象も高感度に測定できる分析計である。必要な試料量は数 g であり，粒径によっては，有姿のまま測定が可能である。高精度の測定が可能である一方で，1 検体あたりの分析コストが高額である。

(4) 自然発火性試験（SIT 試験）

自然発火温度測定装置（Spontaneous ignition tester : SIT）は，試料を充填した試験容器を恒温器に保持し，窒素を流通させた状態で所定の温度まで上昇させた後，流通ガスを空気に切り替えて試料の温度上昇を測定する装置であり，試験方法の考え方としては，通気式発熱特性試験に近い。試料を充填する試料容器は 2mL であり，粒径が大きなものは有姿で測定できない。

(5) 自然発火性試験（ワイヤーバスケット試験）

この試験は，国際連合危険物輸送勧告書に基づいた試験方法である。試料を充填した試験容器（ワイヤーバスケット）を恒温器に保持し，発熱の有無を評価する。試験容器は 10cm 角と 2.5cm 角の 2 種類があり，試験温度は通常 140℃に設定される。試料温度が試験温度より 60℃以上上昇した場合に発熱有りと判定される。試料の量は，10cm 角の場合で約 1L，2.5cm 角の場合で約 20mL 必要となり，あまり大きな粒径でなければ，有姿で測定することができる。

この試験は，特定の試験条件下における発熱の有無を評価する試験方法であり，自己発熱性の定量評価はできない。

以上より，現存する自己発熱性評価に関する試験方法の特徴をまとめると，TG-DTA，DSC，SIT 試験は用いる試料の量が数 mg～1g 程度であり，粉砕などの前処理が必要となり，造粒物のような粒径の大きなものは有姿で測定できない。ワイヤーバスケット試験は，1L 程度の試料を用いるため，粒径の大きな試料の評価も可能であるが，ある温度条件における発熱有無に主点が置かれており，自己発熱性の定量評価ができない。C80 は，ある程度の粒径のものであれば有姿で高精度に発熱量を測定可能であるが，試験費用が高額である。したがって，日常管理に用いることができ，造粒物のような粒径の大きな試料に対しても自己発熱性を定量的に評価できる試験方法としては，通気式発熱特性試験が最も理にかなっていると言える。

そこで，通気式発熱特性試験の試験方法をベースとして，試験期間の短縮と試料量の削減を目的として，通気式発熱特性試験装置の小型化について検証した。

5.2 発熱特性試験装置内の移動現象解析モデル

5.2.1 発熱特性試験装置内の現象の整理

通気式発熱特性試験では，密閉可能な反応容器に炭化物を充填し，反応容器内に所定の流量，所定の酸素濃度のガスを流通させた状態で，反応容器を所定の温度に調整された恒温器に保持する。反応容器内では，流通ガス中の酸素が炭化物と酸化反応することで，発熱が生じる。発生した熱の一部は，流通ガスの温度上昇に伴う顕熱としてガスと共に対流し，他の部分の炭化物を加熱する。流通ガスが容器外に排出される際，熱としても顕熱の形で容器外へ排出される。また，酸化反応により発生した熱の一部は，炭化物粒子間で熱交換され，有効熱伝導の形で拡散していく。容器内の温度が容器外の温度と異なる場合には，恒温器側へ熱の放出・恒温器側から熱の吸収が生じる。これらの現象が複合して，反応容器内の温度分布が形成される。

なお，通気式発熱特性試験では，この温度分布の特定部分の温度変化を測定し，その変化の評価や，反応速度データへの変換が行われる。

5.2.2 数学モデルの構築

(1) 基礎式

前項で示した反応容器内の現象を数学モデルで熱流体力学・反応速度論的に表現する場合，流通ガス側では以下の項目が必要となる。

1) ガス（気相）の流動

2) ガス（気相）の物質収支 （気相成分毎の物質収支）

3) ガス（気相）の熱収支

一方，炭化物側では以下の項目を考慮する必要がある。

4) 炭化物（固相）の熱収支（粒子層としてのマクロな熱収支）

また，気相・固相の間の熱交換やガス濃度分布を考慮した酸化反応，容器内外の熱の授受を考慮する必要がある。これらの現象を以下のようにモデル化した。

1) ガス（気相）の流動

マクロな流れ場（粒子の間隙の流通ではなく，全体としての流れ）を対象として，次に示す連続の式(5.1)，運動方程式(5.2)を用いた。

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g \rho_g\right) + \mathrm{div}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g\right) = S_g \tag{5.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g\right) + \mathrm{div}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g\right) = \mathrm{div}\left(D_{\vec{u}_g} \,\mathrm{grad}\, \vec{u}_g\right) + S_{\vec{u}_g} \tag{5.2}$$

ここでε_gは気体の体積分率[-]，ρ_gは気体の密度[kg/m^3]，$\vec{u}_g$は気体の速度ベクトル[m/s]である。また，Dは有効粘性係数[Pa･s]，Sは生成項を表す。気体の速度は式(5.1) および(5.2)を連立して解くことにより得られる。連続の式(5.1)中のS_gは気固不均一反応による固体から気体への質量移動を，また運動方程式中の$S_{\vec{u}_g}$は炭化物充填層中を流通する際の通気抵抗を評価する。

2) ガス（気相）の物質収支

気相の物質輸送方程式は気相中の成分 i の移流，拡散を考慮して以下のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g \rho_g \omega_{gi}\right) + \mathrm{div}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g \omega_{gi}\right) = \mathrm{div}\left(D_{\omega_{gi}} \,\mathrm{grad}\, \omega_{gi}\right) + S_{\omega_i} \tag{5.3}$$

ここで ω_{gi} は成分 i の質量分率[-]，$D_{\omega_{gi}}$ は成分 i の有効拡散係数[m^2/s]，S_{ω_i}は成分 i の生成速度[kg/(m^3･s)]を表す。なお，ここでは成分 i として O_2，N_2，CO_2 の三成分を考慮した。

3) ガス（気相）の熱収支

気相の熱収支は，エンタルピー H を用いて以下の式にて表される。

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g \rho_g \Delta H_g\right) + \mathrm{div}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g \Delta H_g\right) = \mathrm{div}\left(\lambda_g \,\mathrm{grad}\, \Delta T_g\right) + S_{T_g} \tag{5.4}$$

ΔT は基準温度 T_0 からの温度差 $(T - T_0)$，ΔHは基準温度T_0におけるエンタルピーとの差$(H(T) - H(T_0))$，λ は熱伝導率[W/(m･K)]である。また生成項 S_T は気固間の熱交換および反応熱を含む。式(5.4)はエンタルピーと温度の二つの変数を含むため，平均比熱容量 $C_{p,m}$を用いて温度に関する方程式とした。

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g \rho_g C_{p,m,g} \Delta T_g\right) + \mathrm{div}\left(\varepsilon_g \rho_g \vec{u}_g C_{p,m,g} \Delta T_g\right) = \mathrm{div}\left(\lambda_g \,\mathrm{grad}\, \Delta T_g\right) + S_{T_g} \tag{5.5}$$

なお，$C_{p,m} = [H(T) - H(T_0)]/(T - T_0)$[J/(kg･K)]である。

4) 炭化物（固相）の熱収支

炭化物は固定層の状態にあることから流動による熱移動は考慮せず，気相の熱収支同様，温度を変数とした次の熱伝導方程式を適用した。

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_s \rho_s C_{p,m,s} \Delta T_s\right) = \mathrm{div}(\lambda_s \,\mathrm{grad}\, \Delta T_s) + S_{T_s} \tag{5.6}$$

ここで λ_s は充填層の有効熱伝導率[W/(m･K)]であり，生成項 S_T では反応熱，熱交換に加えて容器壁面での熱損失を考慮している。

上式すべての偏微分方程式群を適当な初期条件の下で連立して解くことで反応容器内の気相と固相の温度，気相の流動状態および気相の組成分布を得ることができる。これらの連立偏微分方程式群は，コントロールボリューム法[3]により離散化し，気相の連続の式と運動方程式は SIMPLE 法と呼ばれる手法により連続の式を圧力補正方程式に変換して連結することで方程式を閉じた。

(2) 気固相互作用

本モデルで使用する基礎式には気固間の相互作用および酸化反応に伴う生成項が含まれる。以下にその概要を示す。

気相の運動方程式には気固間の相互作用力が含まれている。この相互作用力を Ergun の式[4]より求める。

$$S_{u_{g\text{-}s}} = 150\frac{\left(1-\varepsilon_g\right)^2}{\varepsilon_g{}^3}\frac{\mu_g \cdot u_g}{\left(\phi \cdot d_p\right)^2} + 1.75\frac{\left(1-\varepsilon_g\right)}{\varepsilon_g{}^3}\frac{\rho_g \cdot u_g{}^2}{\phi \cdot d_p} \tag{5.7}$$

ここで μ は粘性係数[Pa･s]，ϕ は形状係数[-]，d_p は粒子径[m]である。(5.7)式より得られる相互作用力は運動方程式の計算格子点における単位充填層体積あたりの相互作用として式(5.2)の$S_{\vec{u}_g}$で評価される。

気固間の熱交換については，熱交換速度を充填層中粒子の比表面積 F [m^2]，熱伝達率 h [W/(m^2･K)]および気固間の温度差の積により与える。

$$S_{T_{g\text{-}s}} = F\, h\left(T_s - T_g\right) \tag{5.8}$$

h は ε の値によって，Wakao らの式[5]または Ranz-Marshall の式[6]を適用して求める。

$$h = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda_g}{d_p} \tag{5.9}$$

$$\mathrm{Nu} = \begin{cases} 2.0 + 1.1\ \mathrm{Re}^{0.6}\ \mathrm{Pr}^{1/3}\ (\varepsilon \le 0.8) \\ 2.0 + 0.6\ \mathrm{Re}^{1/2}\ \mathrm{Pr}^{1/3}\ (\varepsilon > 0.8) \end{cases} \tag{5.10}$$

ここで Nu は Nusselt 数，Pr は Prandtl 数（$= C_{p,g}\,\mu_g\,/\lambda_g$）である。

反応熱は気体および固体の熱容量により熱分配する。

$$S_{T_j} = \frac{\varepsilon_j\,\rho_j\,c_{p_j}}{\varepsilon_g\,\rho_g\,c_{p_g} + \varepsilon_s\,\rho_s\,c_{p_s}} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{O_2}{}^{n}\,\Delta t \tag{5.11}$$

(3) 固相有効熱伝導率

固相の有効熱伝導率 λ_e [W/(m･K)]は，Kunii-smith の式 [7]を用いて推定した。

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_g} = \varepsilon\left(1 + \frac{h_{rv}\,d_p}{\lambda_g}\right) + \frac{1-\varepsilon}{\dfrac{1}{\dfrac{1}{\phi} + \dfrac{h_{rs}\,d_p}{\lambda_g}} + \dfrac{2}{3}\dfrac{\lambda_g}{\lambda_s}} \tag{5.12}$$

$$h_{rs} = 0.2268\ \frac{e}{1-e}\left(\frac{T_s}{100}\right)^3 \tag{5.13}$$

$$h_{rv} = \frac{0.2268}{1 + \dfrac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)}\dfrac{e}{1-e}}\left(\frac{T_s}{100}\right)^3 \tag{5.14}$$

ここで，λ_g は空隙内ガスの熱伝導率[W/(m･K)]，λ_s は固体粒子の熱伝導率[W/(m･K)]，h_rは輻射伝熱係数[W/m^{2}K]，d_p は粒子径[m]であり，e は放射率[-]，ϕ は係数[-]である。

(4) 反応速度式

炭化物の酸化反応速度 rは，粒子表面近傍の酸素の拡散・化学反応速度を考慮した次式で評価した。

$$r = k_{ov}\,C_{O_2}{}^{n} \tag{5.15}$$

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_c} \tag{5.16}$$

式中のk_fは物質移動係数であり次式により評価した。

$$\mathrm{Sh} = \frac{k_f L}{D} = 2.0 + 0.6\ \mathrm{Re}^{1/2}\ \mathrm{Sc}^{1/3} \tag{5.17}$$

ここで，L は代表長さ[m]，D は拡散係数[m^2/s]，Sc は Schmidt 数である。また，k_c は化学反応速度定数であり Arrhenius 型の次式により評価した。

$$k_c = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5.18}$$

ここで，A は頻度因子[K/s]，E は活性化エネルギー[J/mol]，R は気体定数[J/(K・mol)]，T は温度[K]である。

(5) 境界条件

反応容器（充填層）上面からは，均一かつ一定速度で所定の組成のガスが流入する。境界条件は反応容器上面および底面は環境温度一定とし，壁面は自然対流による熱伝達を考え，以下に示す式より熱伝達率を求める。

垂直に置かれた外径 D [m]，高さ H [m]の反応容器が次の条件を満たす場合は，鉛直平面に適用できる式を用いる[8]。

$$\frac{D}{H} \geq \frac{35}{\mathrm{Gr}^{1/4}} \tag{5.19}$$

ここで，Gr は Grashof 数（$= H^3 g\beta(T_\omega - T_\infty)/\nu^2$），$g$ は重力加速度（=9.807 [m/s^2]），ν は動粘度[mm^2/s]である。

式(5.19)を満たさない場合は反応容器側面の曲率半径を考慮し，藤井らの式[9]を用いる。

$$\frac{\left(\mathrm{Nu}_\chi\right)_c}{\left(\mathrm{Nu}_\chi\right)_p} = 1 + 0.43\left\{\frac{\chi/r_0}{\left(\mathrm{Nu}_\chi\right)_p}\right\}^{5/6} \tag{5.20}$$

ここで$\left(\mathrm{Nu}_\chi\right)_c$ は鉛直円筒面の局所 Nusselt 数，$\left(\mathrm{Nu}_\chi\right)_p$ は鉛直平面の局所 Nusselt 数，χ は高さ[m]，r_0 は円筒半径[m]である。

鉛直平面における Nusselt 数は層流域から乱流域にわたる広範囲の Rayleigh 数域（Ra = Gr・Pr）に適用できる Churchill and Chu の式[10]より求める。

$$\mathrm{Nu}_m = \left(0.825 + \frac{0.387\ \mathrm{Ra}_L^{1/6}}{\{1 + (0.492/\mathrm{Pr})^{9/16}\}^{8/27}}\right)^2 \tag{5.21}$$

(6) 計算手順

下水汚泥炭化物の充填層内における熱的挙動の計算手順をフローチャートにし，Fig. 5-1 に示す。まず反応容器内部の粒径，充填率，温度等の初期条件を設定する。解の時間刻みとして設定した一定時間経過後における温度から比熱，粘性係数等の物

性値を設定する。流速，圧力，温度の計算を行い，収束しなければ再び物性値の設定に戻り，繰り返し計算を行う。収束する結果が得られた場合，その時間の各領域における流速，圧力，温度等のデータを出力する。

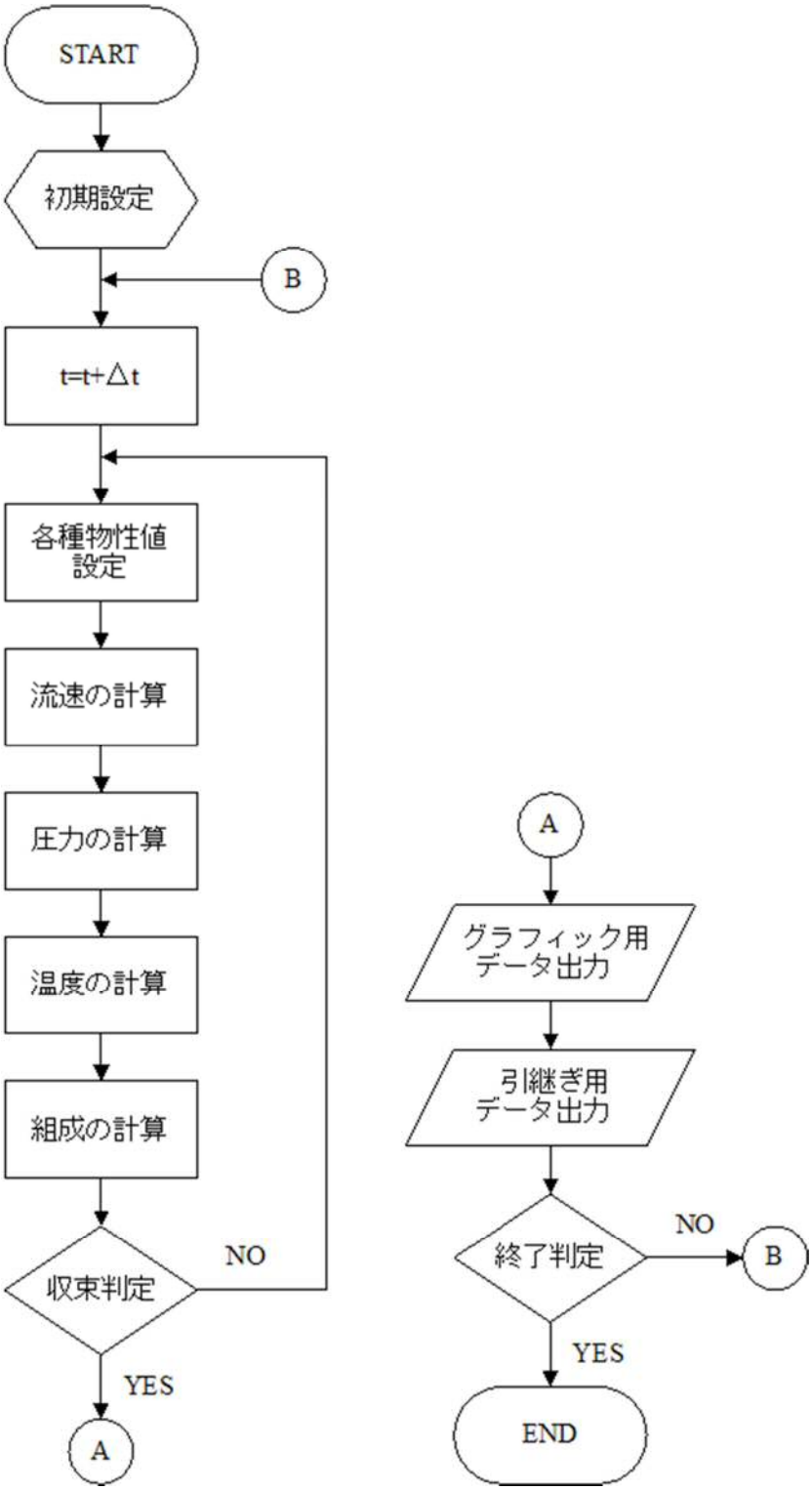


Fig.5-1 計算手順

5.3 モデルの妥当性検証

5.2 節にて作成したモデルの妥当性を検証するため，小型の発熱特性試験装置を用いて，試験温度や流通ガスの酸素濃度を変えた場合の反応容器内の炭化物の温度挙動を確認し，モデル計算にて得られた結果と比較した。

5.3.1 実験装置および実験方法

(1) 小型発熱特性試験装置の仕様

小型発熱特性試験装置（以下，簡単に小型装置という）の概要を Fig. 5-2 に示す。小型装置は，酸素ボンベ，窒素ボンベ，恒温器とその内部に設置した反応容器から構成される。反応容器の詳細を Fig. 5-3 に示す。反応容器は直径 80 mm，高さ 130 mm，厚さ 1 mm のステンレス製の容器で，底面から 10 mm の位置に金網の仕切りを設置している。試料の充填高さは 100 mm とした（試料充填量：約 0.5L）。試料の充填は自由落下にて行い圧密はしない。恒温器により環境温度ならびに反応容器へ流入させるガスの温度を調整する。流入ガスは反応容器上部より供給し，下部から排出する。

環境温度および反応容器内部の温度は熱電対により測定する。測定位置は次の通りである。反応容器内部の中心軸に沿って，仕切りの高さを 0 mm としてそこから上方に 25 mm，50 mm，75 mm の 3 点，仕切りからの高さ 50 mm のレベルにおいて，中心軸からの水平距離 20 mm，40 mm の 2 点，そして反応容器入口・出口近傍，恒温器内に各 1 点ずつの計 8 点を設置した。温度は 1 分ごとに測定・記録した。

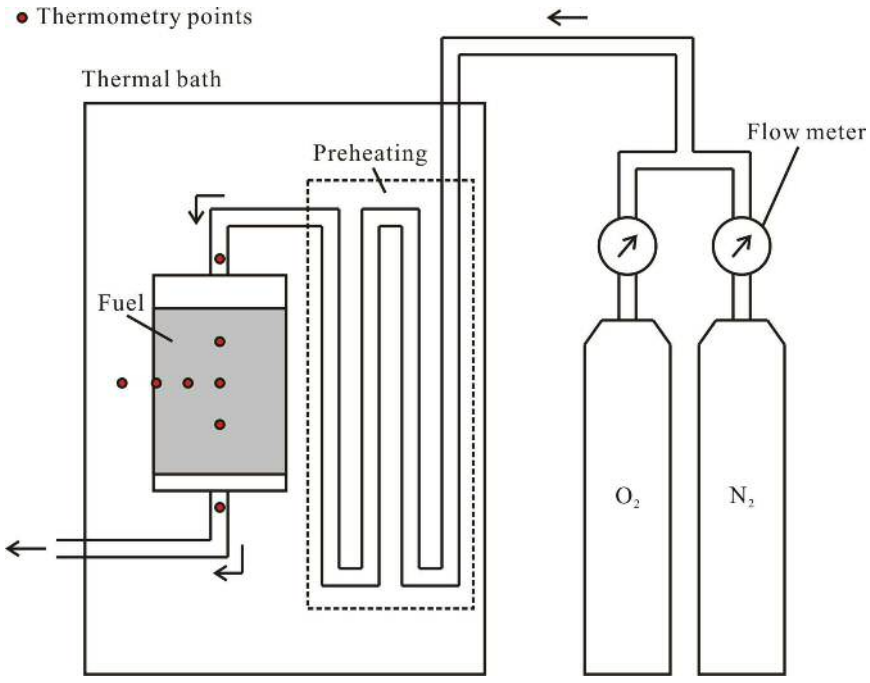


Fig. 5-2 小型発熱特性試験装置の概要

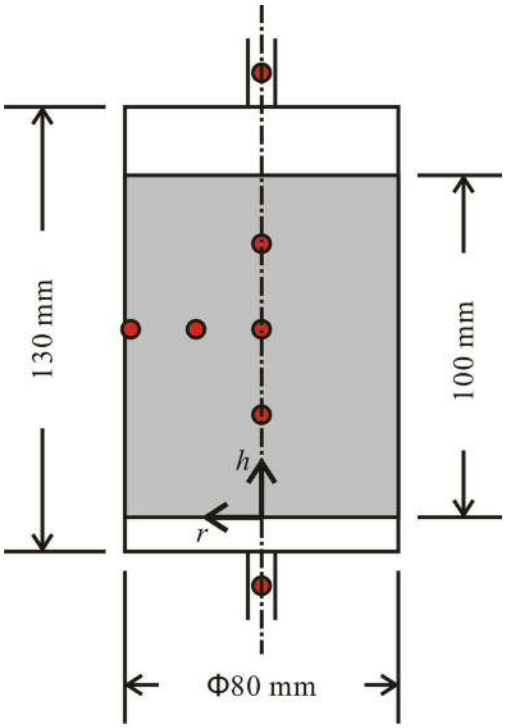


Fig.5-3 反応容器詳細

(2) 試料の乾燥条件

試料中に水分が残留している状態では，水分の蒸発に伴う蒸発潜熱の影響により，試料の発熱特性を適切に評価できないことから，前処理として乾燥操作が必要となる。乾燥操作中の酸化反応を防止するため，試料を充填した反応容器に窒素を流通させながら加温して乾燥を行う。乾燥温度については，温度が高いほど乾燥に必要な時間を短縮できるが，温度を上げすぎると性状変化を起こす可能性があるため，本研究では130℃にて設定した。

また，窒素については，供給量が多いほど被乾燥物の雰囲気の湿度が低下し乾燥速度が上昇するため，乾燥の所要時間短縮を図ることができる。そこで，乾燥操作で供給する窒素ガス流量の適正量を検証した。窒素ガスの流量は 100, 200, 400, 500, 700, 1,000 mL/min の 6 条件として，乾燥が終了するまでの時間を確認した。乾燥終了の判断は，反応容器からの排ガス中に含まれる水分の挙動を確認することにより行った。排ガス中の水分の測定方法は，排ガスを空冷により冷却し，凝縮して得られる水分を回収した後，その重量を 1 時間毎に計測した。水分重量に変化が見られないことを確認した後，計測を終えた。

(3) 発熱特性試験条件

試料の自己発熱は，試料の温度ならびに雰囲気の酸素濃度に影響を受ける。そこで試験開始時の試料の温度（以下，試験温度という）ならびに酸素濃度と発熱挙動の関係を確認した。

1) 試験温度と発熱挙動の関係

試験温度は，80，90，100，110，120℃の 5 条件とした。試料の温度が所定の試験温度に達するまで窒素を流通させながら加温し，所定の温度となり次第，流通ガスを窒素から酸素（酸素濃度 100%）に切り替え，温度挙動を確認した。流通ガスの流量は 100 mL/min とした。

また，試験開始後 5 分から 15 分までの 10 分間における試料温度の変化から，平均温度および昇温速度を算出した。

2) 酸素濃度と発熱挙動の関係

酸素濃度は，21.3，52.5，76.0 %の 3 条件とした。酸素濃度の調整は，酸素と窒素の流量比により決定した。試験温度は 120℃で固定し，その他の試験条件については，上記 1)と同様とした。

(4) 排ガス測定

排ガス成分の挙動から発熱反応の挙動を推定するため，酸素消費量，二酸化炭素発生量を測定した。所定の試験温度に達した試料に酸素濃度約 21 %のガスを流し，排ガスを約 5 分間かけてサンプリングバックにて採取し，酸素濃度と二酸化炭素濃度を測定した。試験条件は下記 2 条件を設定した。

①試験温度 110℃，流通ガス入口酸素濃度 21 %，流通ガス流量 50 mL/min

②試験温度 120℃，流通ガス入口酸素濃度 21 %，流通ガス流量 100 mL/min

5.3.2 解析に使用する物性値

5.2 節に示したモデルでは，密度・熱量・熱伝導度などの物性値および反応速度に関する情報が必要となる。ここでは小型装置で実際に用いる試料の物性値を以下の(1)～(3)のように測定した。また，気体に関する各種物性値を(4)に示す。

(1) 単一粒子見かけ密度

充填層内の単一粒子について密度の測定を行った。ここで測定する密度は，試料がペレット状であることから形状を円筒形に仮定し，粒子内の細孔や気孔を粒子体積に含めた見かけ密度である。試料の直径と高さをマイクロメータで測定し，電子天秤で測定した重量から密度を求めた。サンプリング数は 30 とした。

下水汚泥炭化物の単一粒子の見かけ密度の測定結果をヒストグラムにしてFig. 5-4に示す。測定値は 900～1,150 kg/m^3 の範囲で得られ，その多くは 1,000～1,050 kg/m^3 に分布していた。平均値は 1,030 kg/m^3 であり，標準偏差は 39.5 kg/m^3 であった。

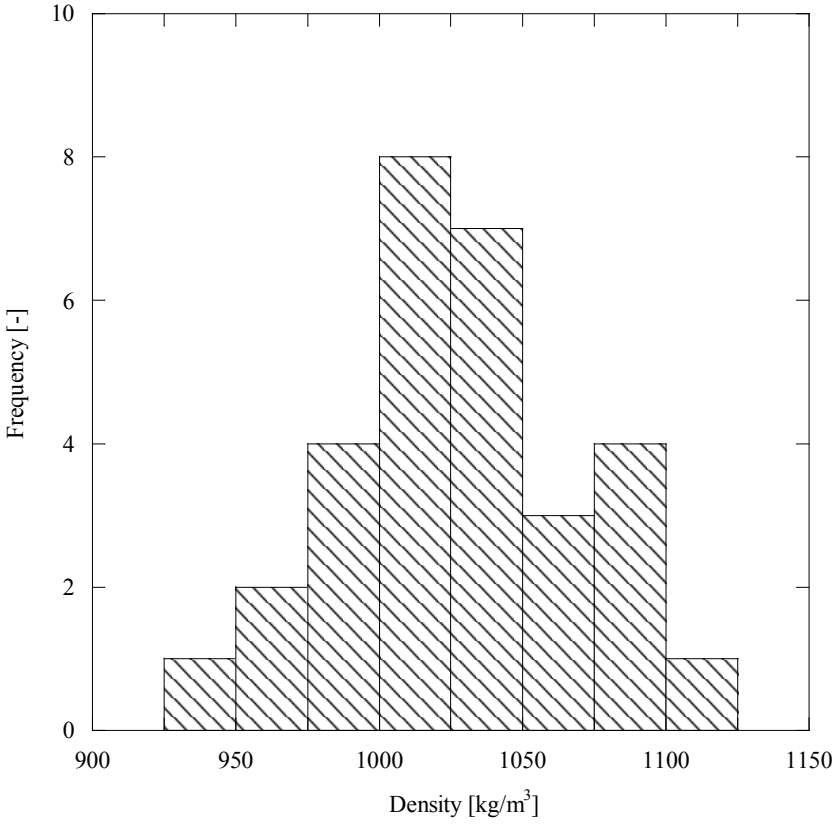


Fig. 5-4 単一粒子の見かけ密度測定結果

(2) 熱拡散率

熱拡散率はレーザーフラッシュ法により測定した。レーザーフラッシュ法の原理は次の通りである。厚さ一定の試料の表面にレーザ光を一様かつ瞬間的に照射して加熱する。表面に加えられた熱は時間経過とともに試料裏面へ 1 次元的に拡散していく。試料裏面の温度は一旦上昇し，周囲への熱損失により下降する。この温度変化を測定することで試料の厚さ方向の熱拡散率が得られる。熱拡散率は次式に示すハーフタイム法より算出する。

$$\alpha = 0.1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \tag{5.22}$$

ここでαは熱拡散率 [m^2/s]，dは試料の厚さ [m]，$t_{1/2}$は初期温度を基準として，試料裏面から昇温過程において最高到達温度の半分の温度に達する時間 [s]である。実際の測定においては，試料の厚さが 0.3~1.0 mm の円盤状となるよう成型し，試料数は 5

点とした。環境温度を 100℃に設定し，試料 1 点につき 5 回試験を行い，計 25 点の測定結果を得た。

試料厚さと熱拡散率測定値の関係を Fig. 5-5 に示す。熱拡散率測定値は試料厚さによるばらつきがほとんど見られなかった。平均値は 2.00×10^{-7} m^2/s であり，標準偏差は 0.21×10^{-7} m^2/s であった。

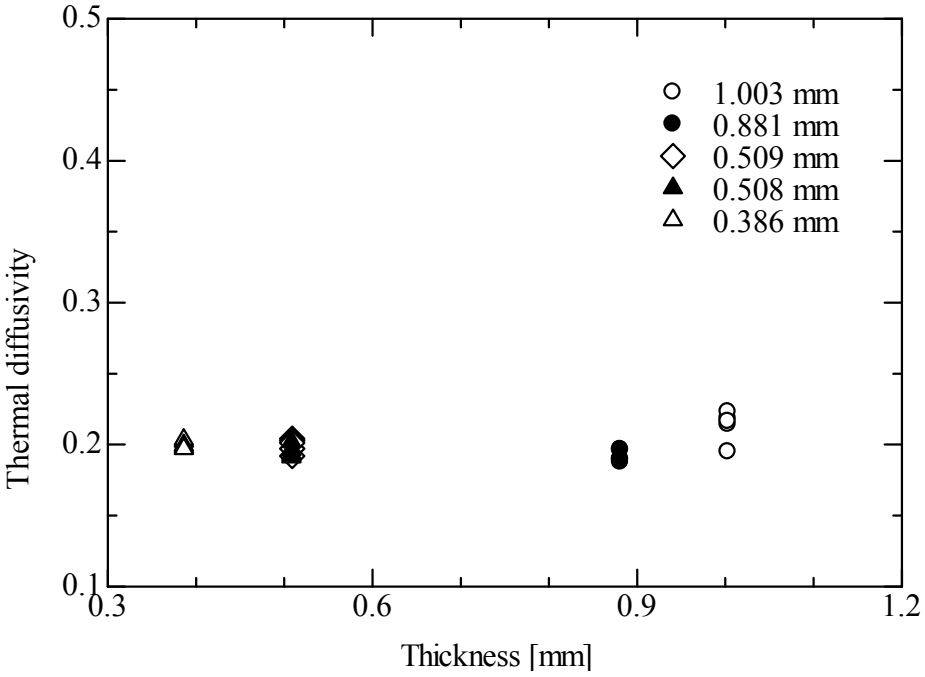


Fig. 5-5 熱拡散率測定結果

(3) 発熱特性

示差走査熱量/熱重量分析（TG-DSC）により測定を行った。TG-DSC は基準物質と試料の 2 つの物質を装置の試料室内に設置し，環境温度を変化させたときの重量変化ならびに熱量変化を測定する分析方法である。重量変化と熱量変化から分解，酸化，還元，昇華などの反応に関する情報のほか，熱履歴から発熱量，比熱などの情報が得られる。基準物質は熱的に安定な物質として空の試料容器もしくはアルミナ粉末（α-Al_2O_3）を用いる。試料は下水汚泥炭化物を粉砕したものを用いた。

試料重量を 16.29 mg，基準物質は空容器とし，空気を 100 mL/min で流通させ，昇温速度を 10℃/min とした条件で測定を行った。測定結果を Fig. 5-6 に示す。室温から約 150℃までの領域で見られる重量減少は，同時に吸熱が見られることから試料に含まれる水分の蒸発によるものと考えられる。150℃以上の温度域におけるわずかな重量減少については，発熱量が増加傾向に転じていることから，酸化反応によるもの

と考えられる。その後 267℃を屈曲点に約 430℃にかけて重量減少が加速しており，この区間において高い発熱ピークが 2 つ見られることから，発火し燃焼に移行したものと考えられる。反応速度ならびに濃度依存性については，後述するように小型装置の昇温速度に対するフィッテングにより推定した。なお，比熱については同じ炭化物の一種である石炭の値を用いた。

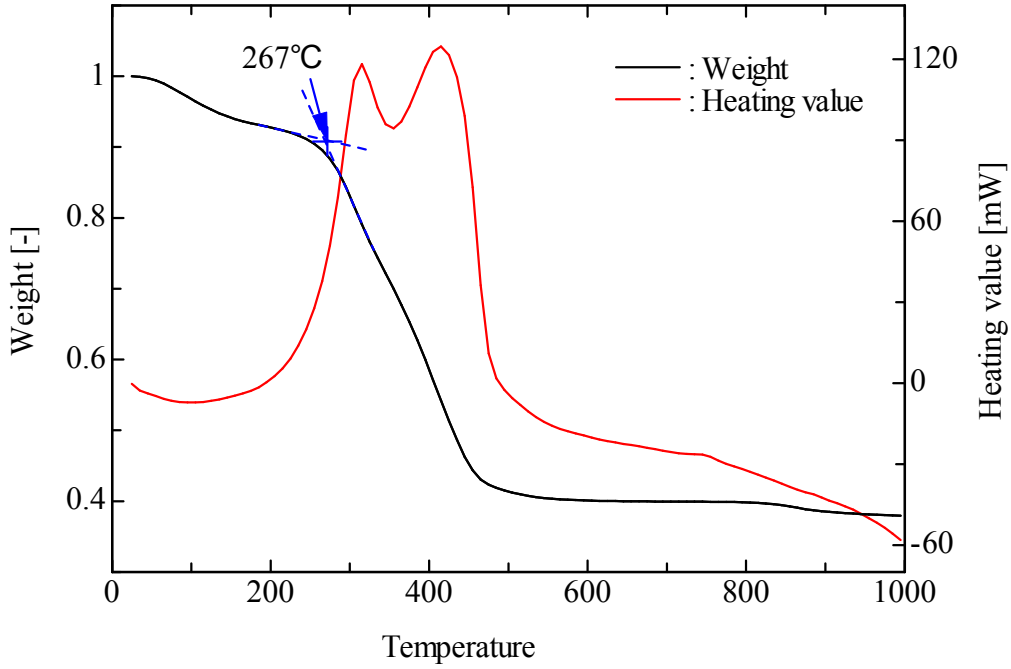


Fig. 5-6 TG-DSC 測定結果

(4) 気体に関する物性値

気体に関する諸物性値として，気体密度は理想気体の状態方程式より算出し，気体粘度は化学工学便覧（Lenard-Jones 型モデル＋混合ガス Wilke の式）より求めた。また，気体比熱容量は JANAF-NIST 熱化学表から近似式を作成して使用した。

5.3.3 小型装置による各種実験結果

(1) 小型装置における試料の乾燥条件

排ガスの冷却により回収した水分の総重量を 1 とし，各窒素流量における水分重量の経時変化を Fig. 5-7 に示す。窒素流量の増加にともない，乾燥時間が短縮される傾向が認められる。窒素流量 100 mL/min の条件では乾燥に約 12 時間所要し，1,000 mL/min では約 6 時間所要した。窒素流量 10 倍で乾燥時間半減という効率であり，窒素消費量を考慮すると，窒素流量 100 もしくは 200mL/min，乾燥時間 12 時間とするのが適当な条件と考える。

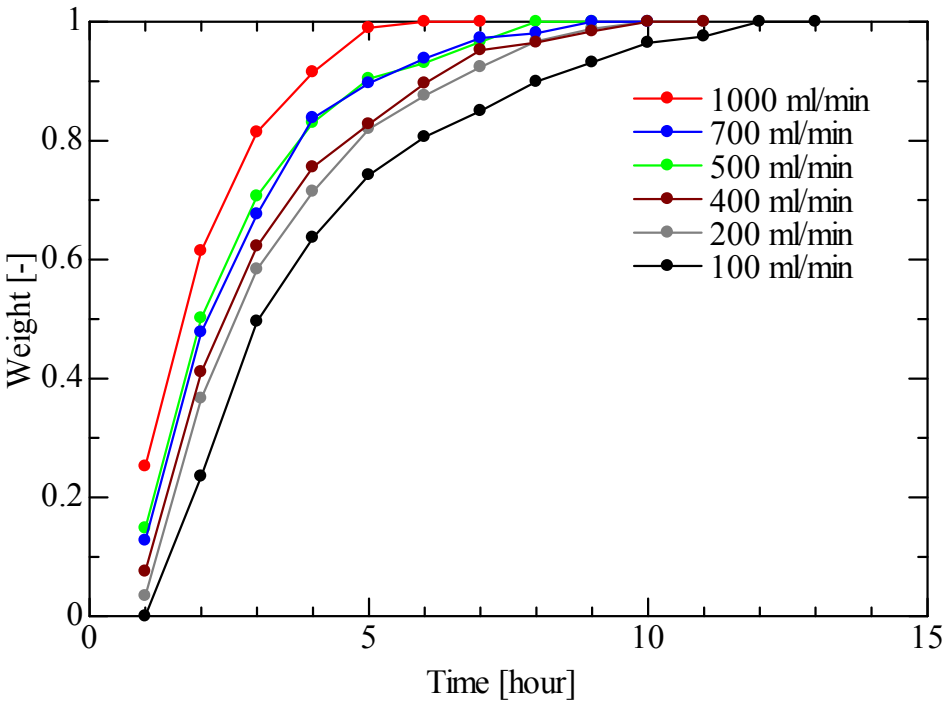


Fig. 5-7 試料から蒸発する水分重量の経時変化

(2) 試験温度と反応容器内温度変化の関係

試験温度を 80，90，100，110，120℃に設定した際の試料の温度挙動を Fig. 5-8 から Fig. 5-12 に示す。いずれの試験も，流通ガスとして窒素を流した状態で試料を加温し，試料温度が所定の試験温度に近くなった段階で流通ガスを酸素（酸素濃度 100%）に切り替えた。切り替えた時点を試験開始（=経過時間 0 分）として，試験装置に設置された 8 点の熱電対の温度を計測し，温度挙動を確認した。グラフの凡例におけるカッコ内の数値は温度計の位置を示しており，数字の並びの順番に，試料最下部からの高さ h [mm]と中心軸からの半径方向への距離 r [mm] を表している。

試験温度 80，90，100℃の場合，反応容器内部の温度は，試験開始後ゆるやかに上昇し，100～150 分の範囲で最高温度に達し，その後はわずかに温度が低下する様子が確認された。

試験温度 110，120℃については，試験開始後，ほぼ直線的に温度上昇を続け，試験温度 110℃の場合は約 90 分を経過したあたりから，試験温度 120℃の場合は約 30 分を経過したあたりから加速度的に温度上昇がみられた。試験の安全を確保するため中心部の温度が 190℃に達した時点で試験を終えたが，このまま試験を継続した場合は発火に至っていたと考えられる。

全般的に反応容器中心部 (50,0) が最も高い温度をとったが，試験温度 110，120℃の場合は，中心部 (50,0) が約 180℃に達した以降は，上部 (75,0) が中心部 (50,0) の温度を上回った。これは，放熱の違いにより初期段階では中心部の方が高い温度を示すが，全体的に温度が上昇するにしたがって，試料上層部の酸素消費量が多くなり，中心部に到達する酸素濃度が低下し，発熱速度に差が生じたためと考えられる。

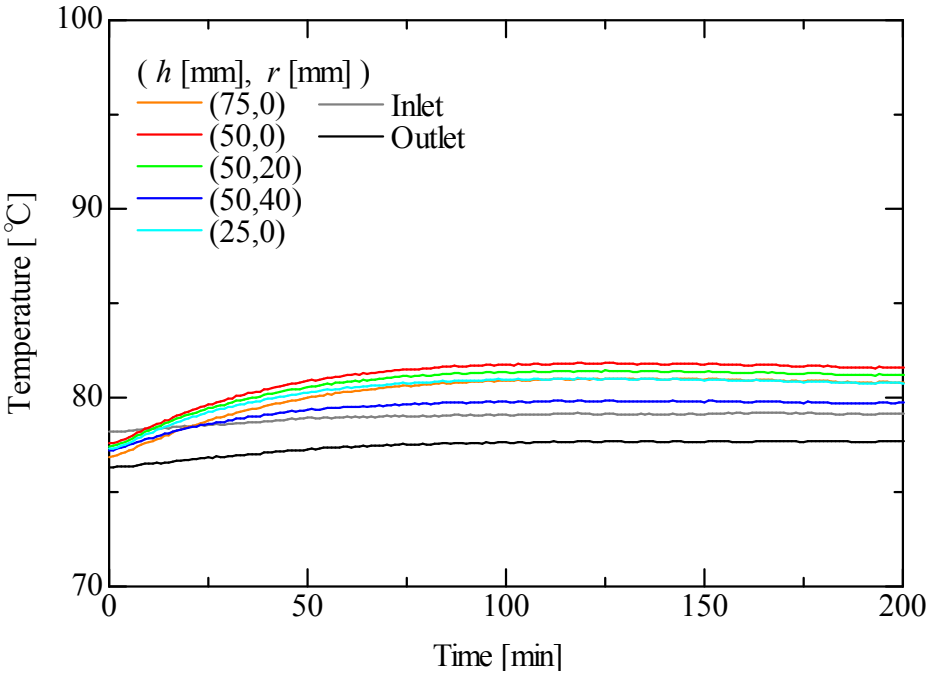


Fig. 5-8 試料の温度挙動（試験温度 80℃，酸素濃度 100%）

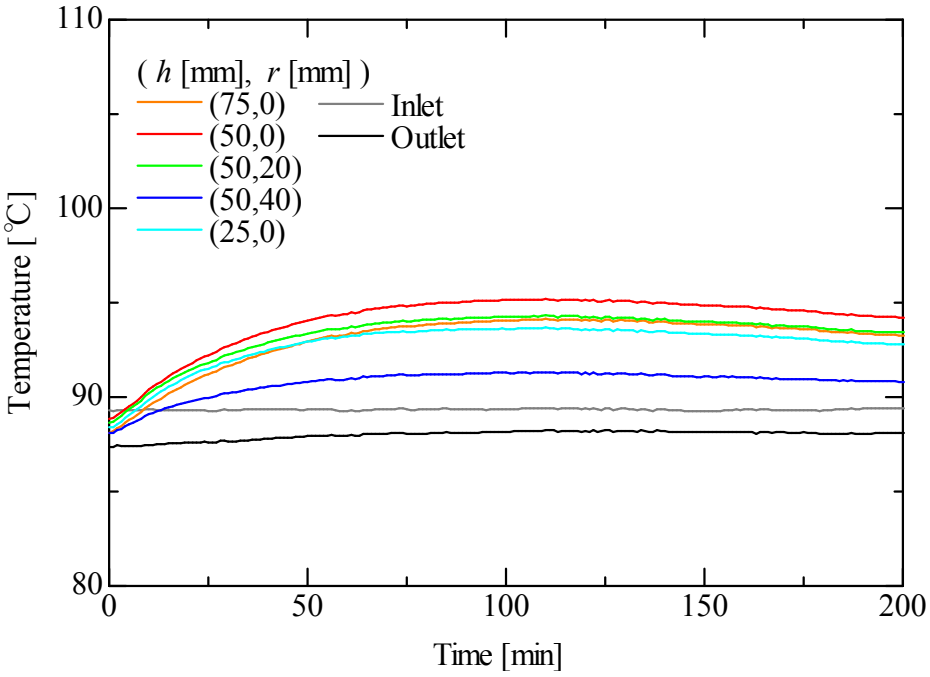


Fig. 5-9 試料の温度挙動（試験温度 90℃, 酸素濃度 100%）

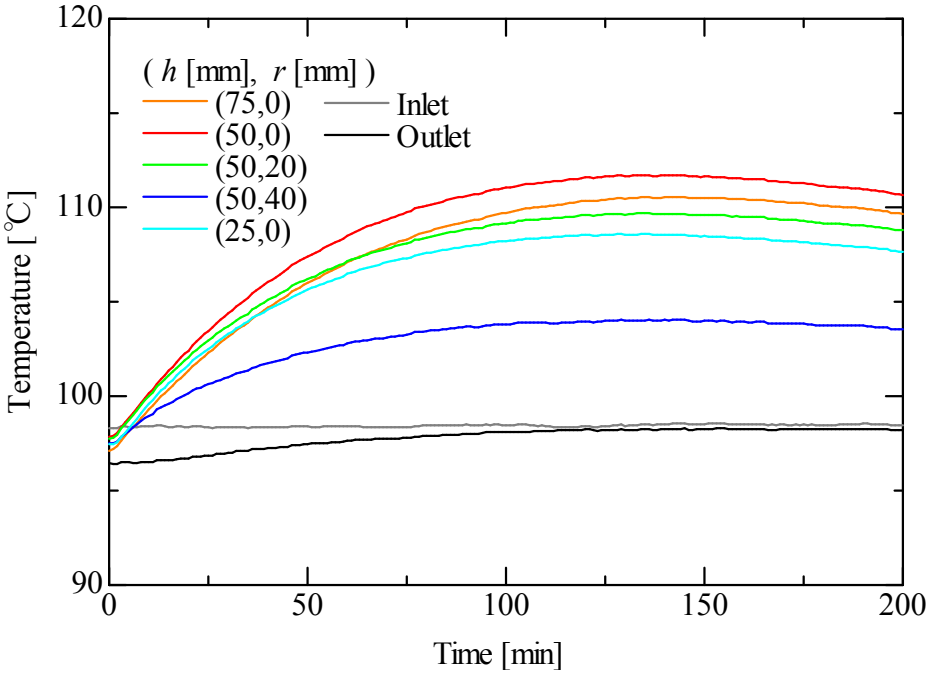


Fig. 5-10 試料の温度挙動（試験温度 100℃, 酸素濃度 100%）

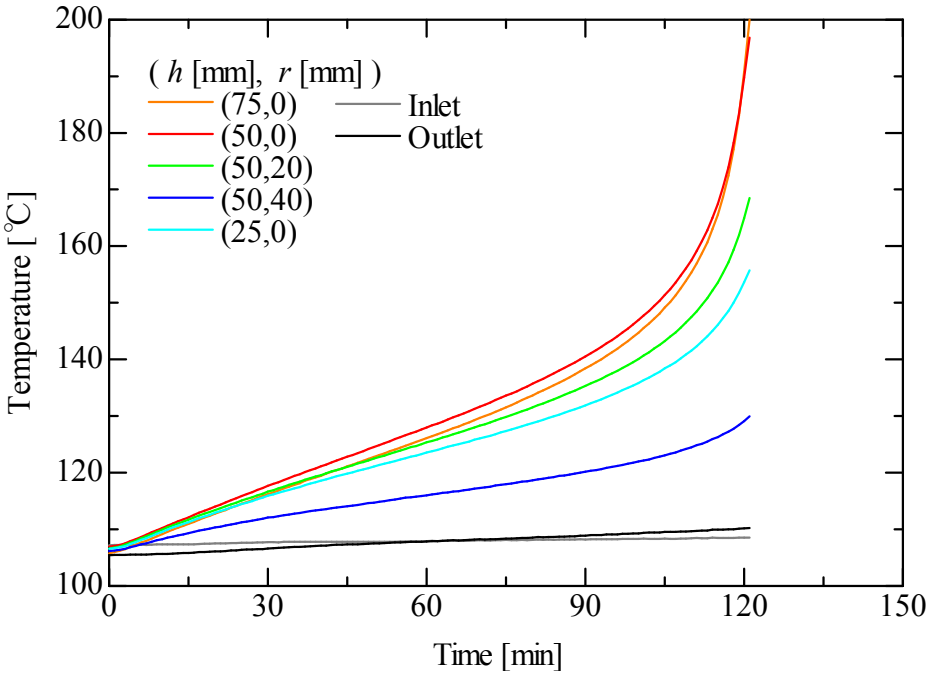


Fig. 5-11 試料の温度挙動（試験温度 110℃, 酸素濃度 100%）

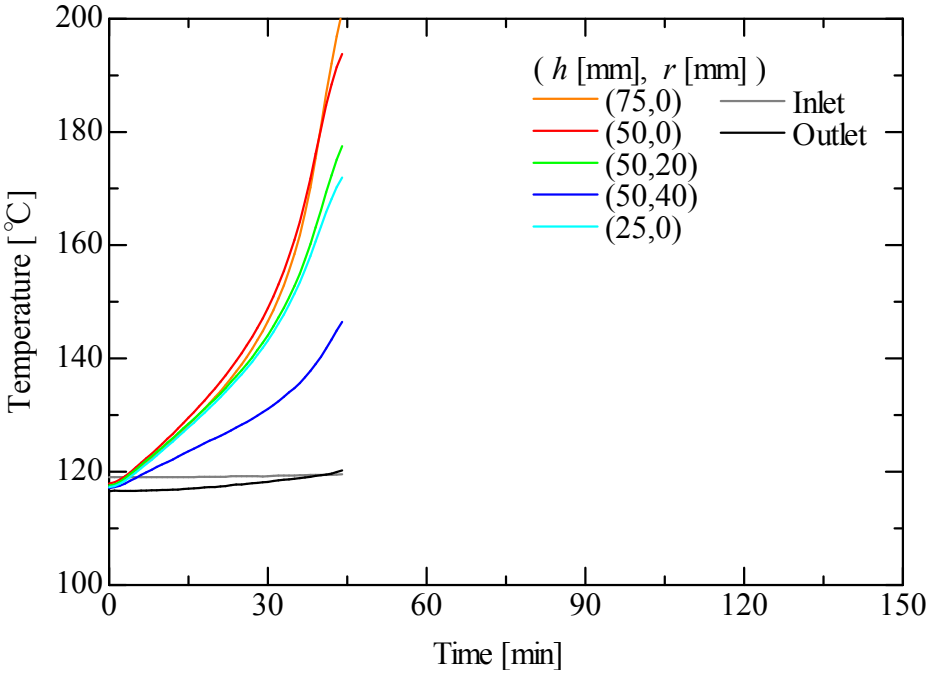


Fig. 5-12 試料の温度挙動（試験温度 120℃, 酸素濃度 100%）

次に，試験開始後 5 分から 15 分までの 10 分間における反応容器中心部の平均温度ならびに昇温速度を求め，発熱速度（反応速度）の温度依存性を検証した。ここで反応速度が Arrhenius の関係式に従うと仮定すると，昇温速度は式 (5.23)にて表される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_{O_2}{}^{n} \tag{5.23}$$

平均温度 T の逆数に対して昇温速度($\Delta T/\Delta t$)の自然対数をプロットした結果を Fig. 5-13 に示す。両者の関係は直線関係にあり，酸化反応速度が Arrhenius 則に従っていることが示された。Arrhenius の式を用いて，この直線の傾きと切片より活性化エネルギーならびに頻度因子を求めると，活性化エネルギーE =5.63×10^4 J/mol，頻度因子A =3.39×10^5 K/s と求められた。

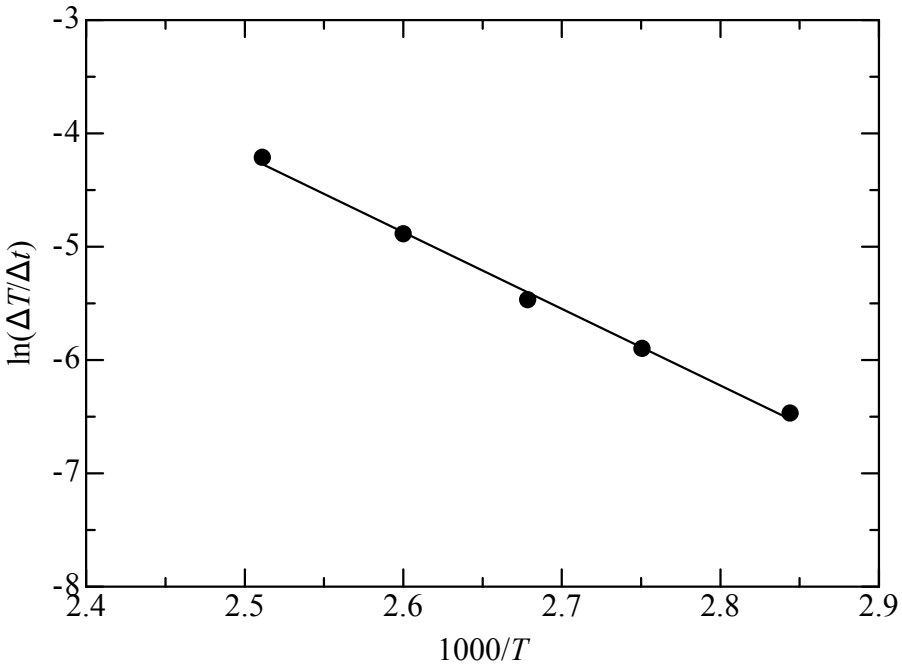


Fig. 5-13 試験温度と昇温速度の関係（アレニウスプロット）

(3) 酸素濃度と発熱挙動の関係

試験温度を 120℃とし，流通ガスの酸素濃度を 21.3，52.5，76.0 %に設定した際の試料の温度挙動を Fig. 5-14 から Fig. 5-16 に示す。酸素濃度が高くなるにしたがって，昇温速度が大きくなる傾向が認められた。酸素濃度が空気に近い 21.3%では，昇温速度は緩やかで 120 分経過時点でもわずかに温度上昇を継続していたが，温度上昇は収束方向であった。一方，酸素濃度 52.5%以上では，温度上昇が収束せず，試験を継続した場合には発火に至ったものと考えられる。前述の酸素濃度 100%，試験温度 110，120℃のケースと同様，中心部 (50,0) 温度が 180℃前後になったところで，上部 (75,0) の温度と逆転する挙動がみられた。

なお，それぞれの試験で設定した酸素濃度については，試験中にわずかに変動したため流通ガスの酸素濃度を試験開始時と終了時にそれぞれ測定し，その平均値を試験時の酸素濃度とした。

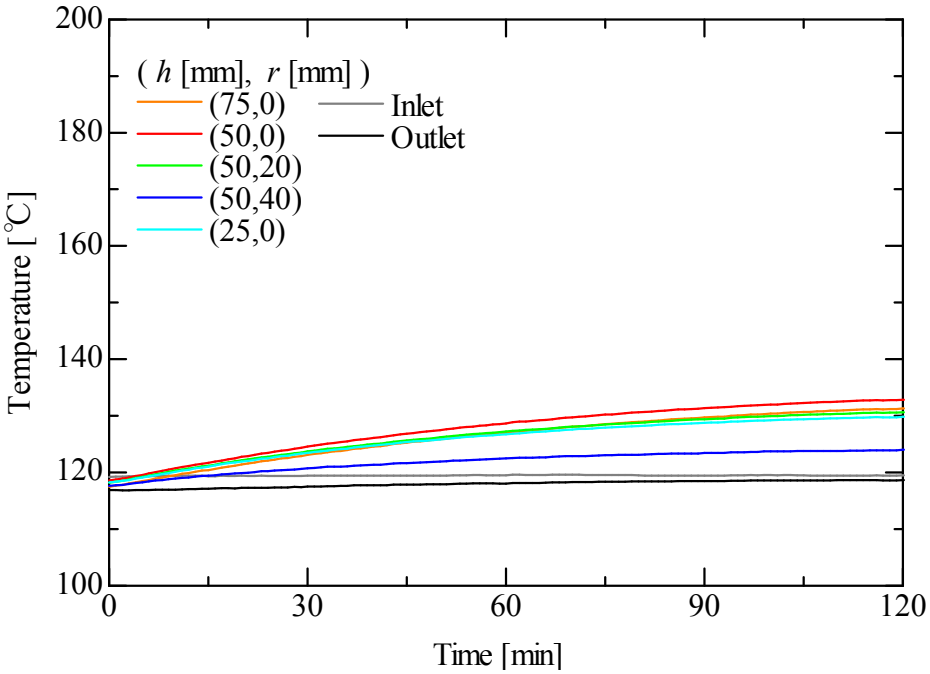


Fig. 5-14 試料の温度挙動（試験温度 120℃，酸素濃度 21.3%）

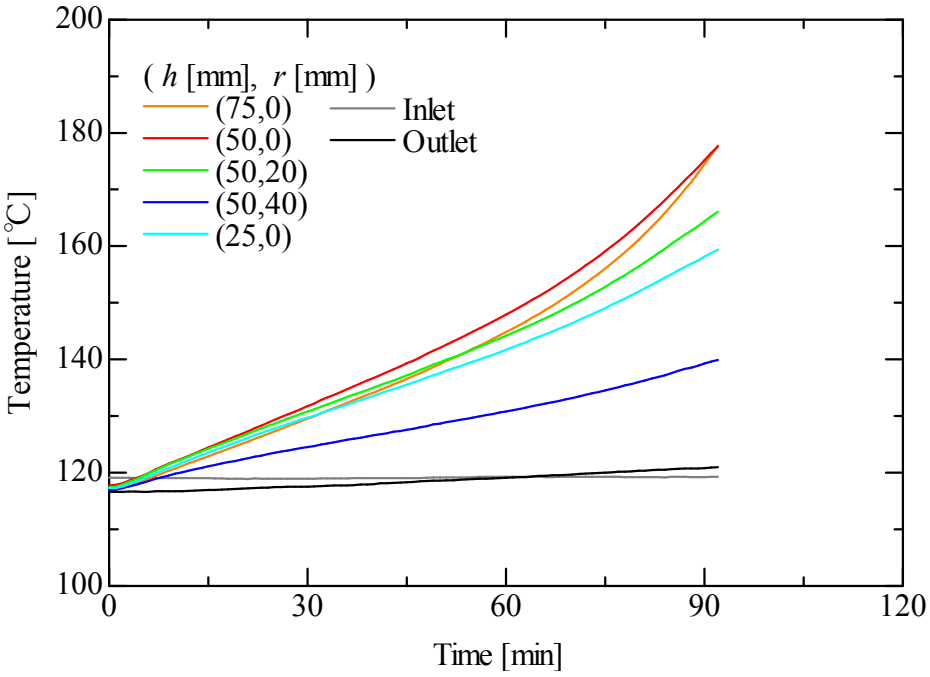


Fig. 5-15 試料の温度挙動（試験温度 120℃, 酸素濃度 52.5%）

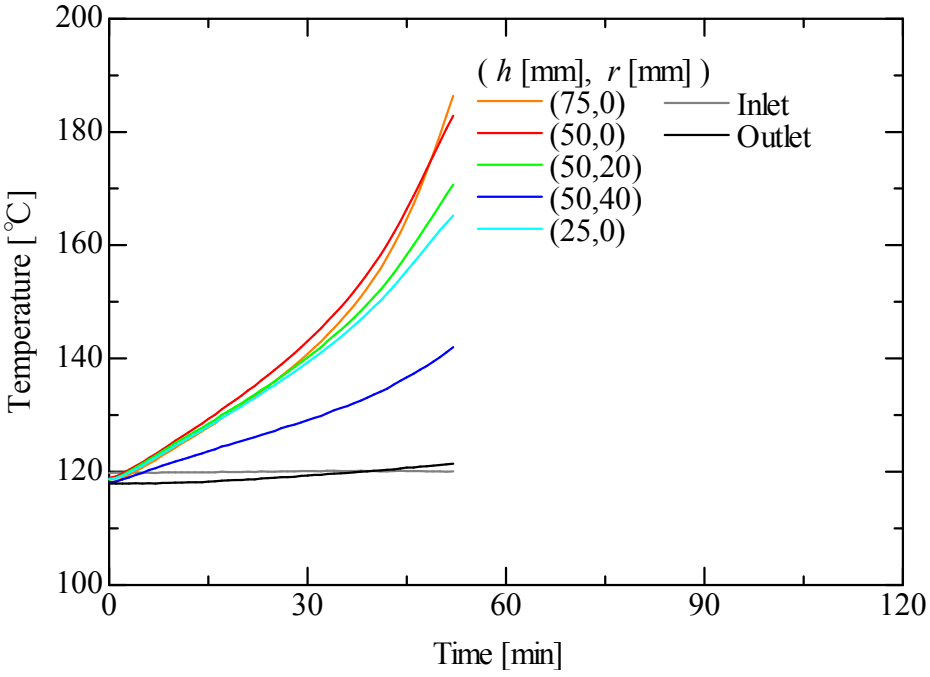


Fig. 5-16 試料の温度挙動（試験温度 120℃, 酸素濃度 76.0%）

各酸素濃度において，試験開始後 5 分から 15 分までの 10 分間における反応容器中心部の平均温度ならびに昇温速度を算出した結果を Table 5-1 に示す。平均温度は各条件によって多少のばらつきがあったため，先に述べたパラメータを適用した Arrhenius の式を用いて 120℃における昇温速度に補正した。これを補正昇温速度として，Table 5-1 にあわせて示す。

一般に昇温速度は酸素濃度のべき乗に比例するため，本研究で使用した下水汚泥炭化物に対する乗数（反応次数）を推定した。酸素濃度と補正昇温速度を両対数グラフにプロットし(Fig. 5-17)，この直線の傾きから反応次数nを求めた。その結果，$n = 0.77$となった。

以上より本研究で使用した下水汚泥炭化物の発熱速度は，次式で与えられる。

$$\frac{dT}{dt} = 3.39 \times 10^5 \exp\left(-\frac{56300}{RT}\right) C_{O_2}^{\ 0.77} \tag{5.24}$$

Table 5-1 各酸素濃度における平均温度と昇温速度

酸素濃度 [%]	平均温度 [℃]	昇温速度 [℃/min]	補正昇温速度 [℃/min]
21.3	120.7	0.225	0.218
52.5	122.0	0.495	0.454
76.0	125.4	0.764	0.604
100	125.0	0.882	0.711

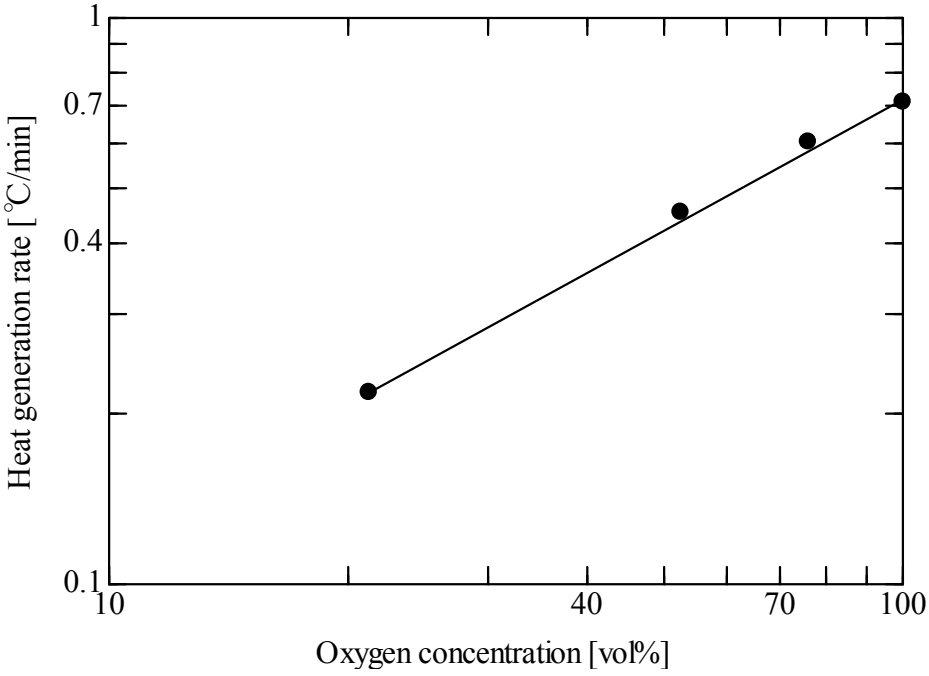


Fig. 5-17 酸素濃度と補正昇温速度の関係

(4) 排ガス測定結果

下記 2 条件について，反応容器中心部の温度ならびに排ガス中の酸素濃度，二酸化炭素濃度を測定した。

①試験温度 110℃，流通ガス入口酸素濃度 21%，流通ガス流量 50 mL/min

②試験温度 120℃，流通ガス入口酸素濃度 21 %，流通ガス流量 100 mL/min

ガスの濃度変化から，酸素濃度については消費量(ΔO_2)，二酸化炭素については発生量(ΔCO_2)として，その経時変化をそれぞれ Fig. 5-18 と Fig. 5-19 に示す。

いずれの条件においても，反応容器中心部の温度挙動と，酸素消費量，二酸化炭素発生量は似たような挙動を示した。反応容器中心部の温度は，試験開始後から上昇を続け，150 分頃をピークにその後は低下に転じた。酸素消費量は試験開始直後が最も多く，その後，消費量としては減少傾向となった。減少カーブは条件①と条件②で多少異なり，条件②では 150 分経過後の減少幅が大きくなっている。これは，条件②の方が温度が高いため初期段階で酸化反応が促進され，150 分以降は酸化反応が収束に向かい酸素消費量が減少したためと考えられる。二酸化炭素発生量は試験開始から温度上昇とともに増加し，温度低下の見られる 120～150 分以降では発生量も減少する様子が見られた。試験開始直後で，酸素消費量が最も多いのにも関わらず，二酸化炭素発生量が最大値をとらないのは，初期段階における酸素は試料への吸着に消費されているためと考えられる。

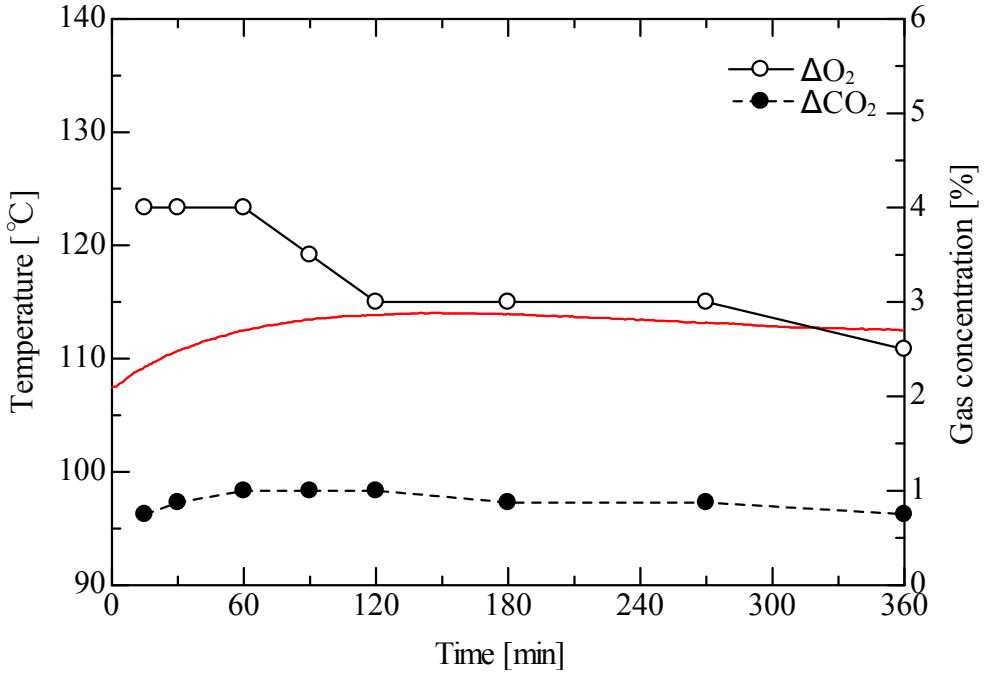


Fig. 5-18 条件①における排ガス中の酸素と二酸化炭素の挙動

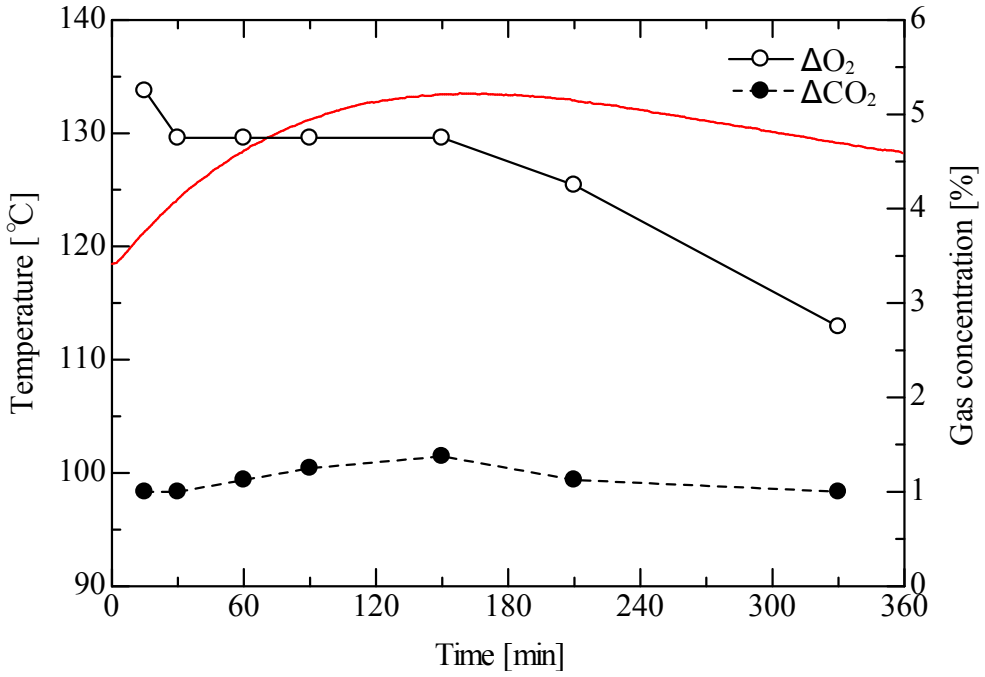


Fig. 5-19 条件②における排ガス中の酸素と二酸化炭素の挙動

5.3.4 小型装置の解析結果

(1) 反応容器の計算格子および設定値

小型装置における反応容器の寸法ならびに計算格子を Fig. 5-20 に示す。反応容器は直径 80 mm，高さ 130 mm で，試料は底面から 10 mm の位置より充填高さ 100 mm となるように設定した。充填量は約 350 g（ε= 0.7）である。計算格子には不等間隔格子を用い，容器の上面，底面および壁面，そして中心軸周辺が細かくなるように格子を設定した。流通するガスの組成は酸素 100 %，流量は 100 mL/min とした。温度の初期条件は，反応容器内部と反応容器外部（以下，環境温度と言う）を同一として，80，90，100，110，120℃の 5 条件とした。ただし，**5.3.3** 項に示した小型装置による実験結果において，試験開始時の初期温度が設定温度に対して容器全体で約 3℃低かったことから，実験結果との整合を図るため，温度の初期条件は 77, 87, 97, 107, 117℃とした。なお，計算における時間刻みは 15 s とし，t= 9000 s（150min）まで計算した。

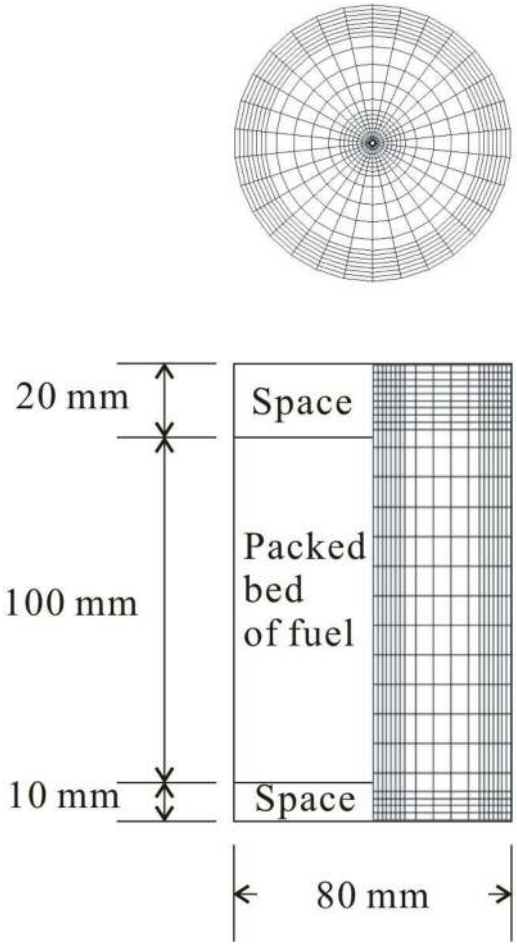


Fig. 5-20 反応容器の寸法と計算格子

(2) 実験値と解析値の比較

環境温度 117℃における反応容器内の温度分布を Fig. 5-21 に示す。Fig. 5-21 では 5℃間隔で等温線をとり，経時変化を示した。時間経過とともに反応容器内部の温度は上昇し，中心部が最も高い温度分布をとることがわかる。

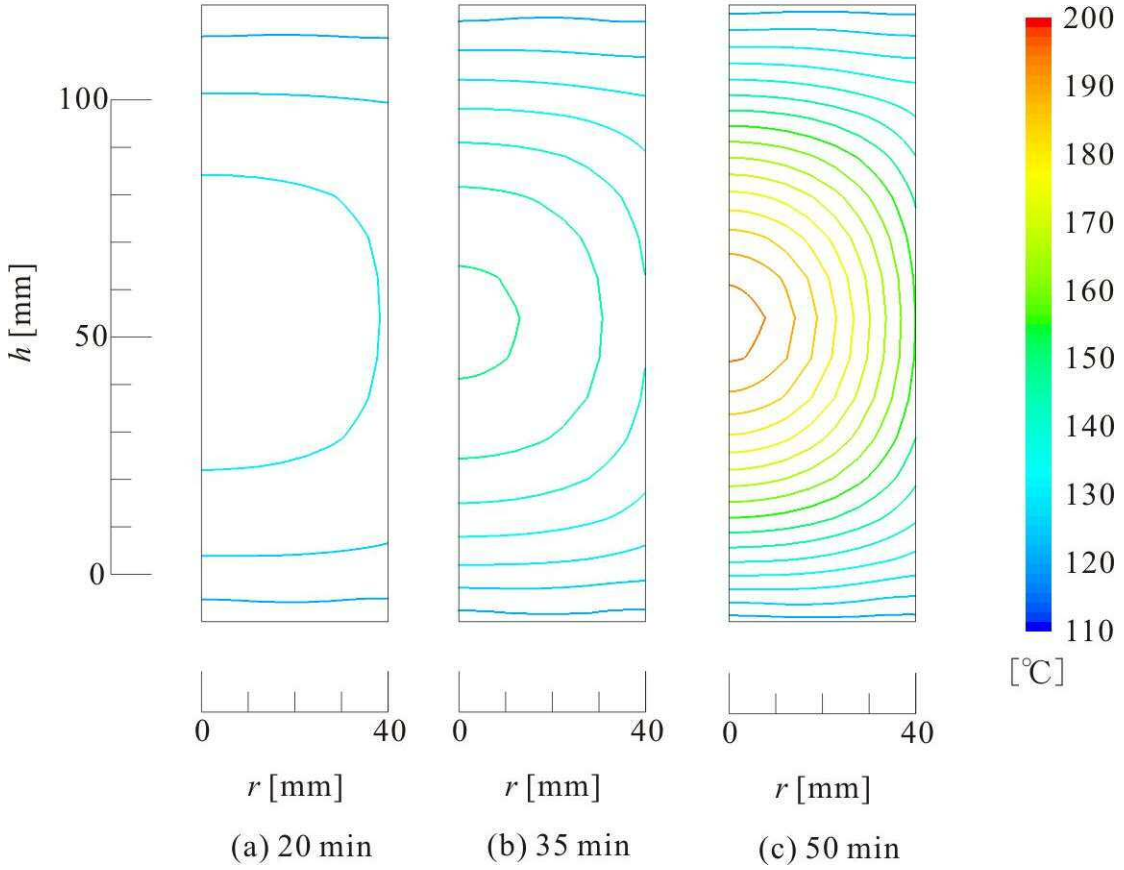


Fig. 5-21 環境温度 117℃における温度分布

次に，温度の経時変化を反応容器内部の位置（h [mm], r [mm]）ごとに，Fig. 5-22 から Fig. 5-26 に示し比較を行う。なお，反応容器内部の位置は中心軸 r = 0 mm に沿って，充填高さ h = 0 mm から上に高さ 25, 50 および 75 mm の 3 点（ (25,0), (50,0), (75,0) ），h = 50 mm において中心軸からの距離 r = 20, 40 mm の 2 点（ (50,20), (50,40) ）である。

環境温度 80, 90 および 100℃の条件ではいずれの測定位置においても解析値は実験値と同様に収束し，環境温度 110 および 120℃の条件では解析値は実験値と同様に発火に至る傾向がみられる。したがって，下水汚泥炭化物充填層内の熱挙動は数値解析により再現できているといえる。なお，環境温度 80, 90, 100 および 110℃の条件ではおよそ 30 分以上の時間領域では解析値は実験値に比べ高い傾向にある。これは **5.3.3**

項での酸素消費量の測定結果より，時間経過に伴う発熱量の低下の影響と考えられる。本解析では発熱速度（反応速度）として試験開始 5 分から 15 分における温度上昇値を用いて算出した値を用いており，後半の発熱量の低下が考慮されていないため，解析値が実験値より高くなったと考えられる。

また，環境温度 120℃の条件における各測定点の解析値と実験値を比較すると，位置(50,40)（Fig. 5-26）のみ両者が比較的合致しているが，その他の測定点では，解析値の方が実験値より低くなっている。この原因として，本解析では壁面において粒子の充填率が減少することを考慮していないため，壁面付近における発熱量を実際よりも高めに評価しており，さらに高く見積もられた充填率のため比熱も高く評価されるために周囲の自然対流（熱損失）による温度低下が低く見積もられたことが影響していると考えられる。

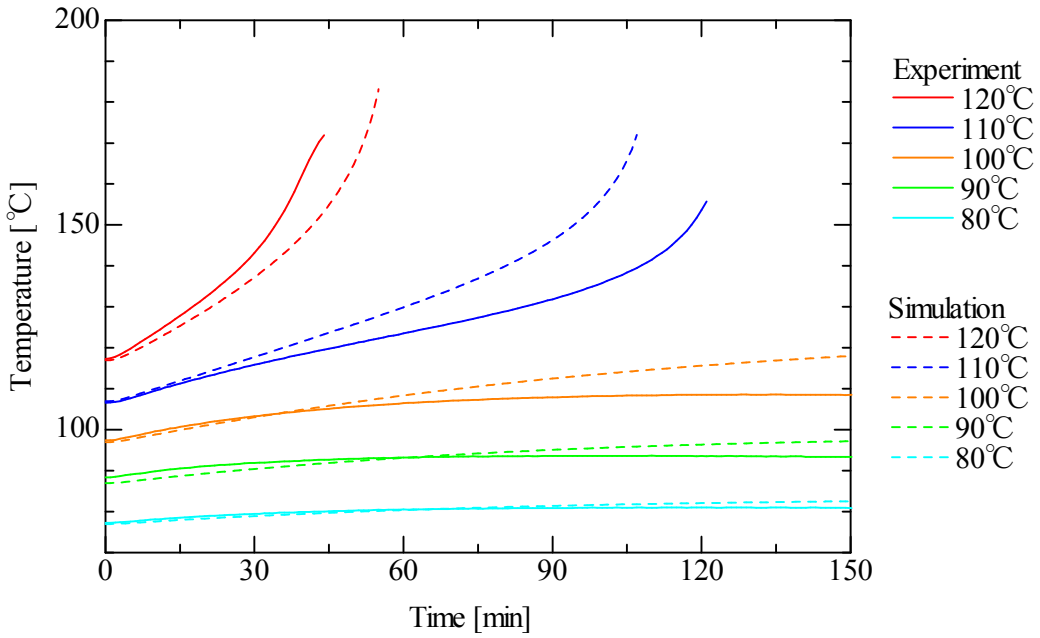


Fig. 5-22 位置(75, 0)における温度変化

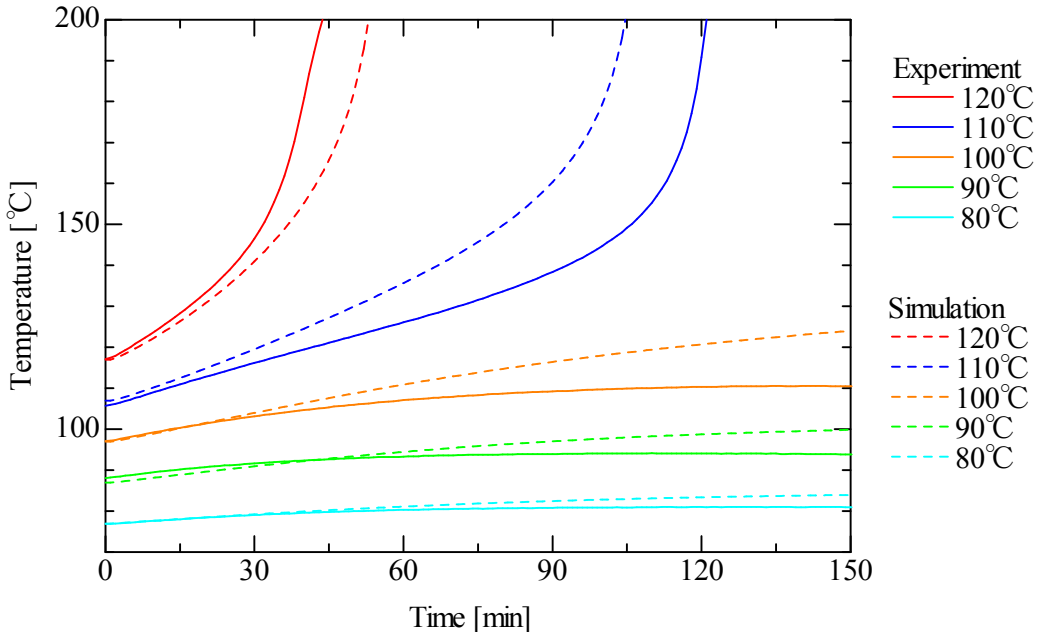


Fig. 5-23 位置(50, 0)における温度変化

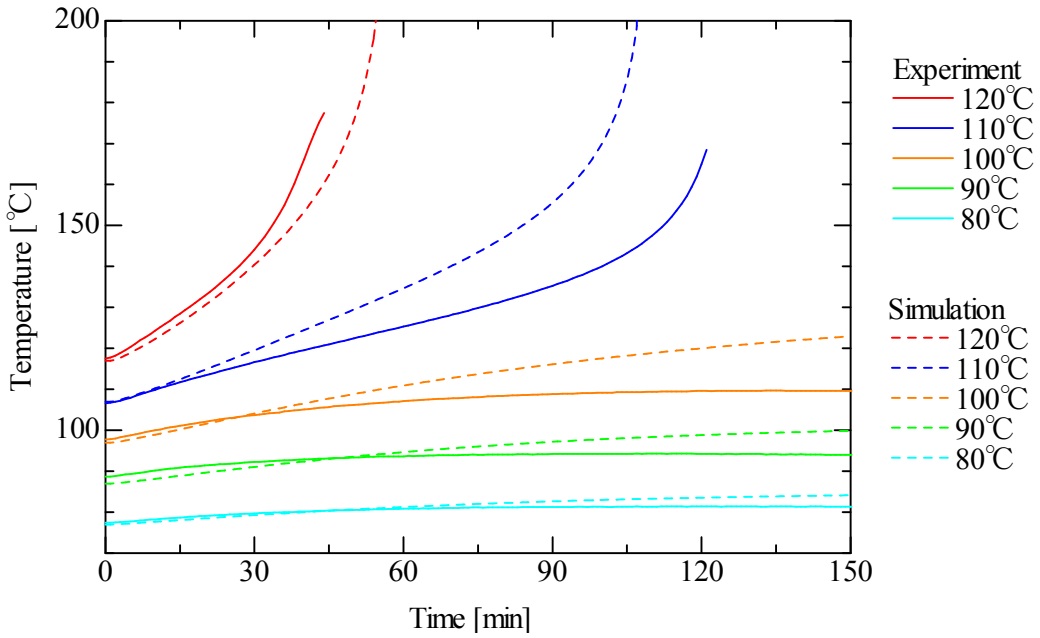


Fig. 5-24 位置(50, 20)における温度変化

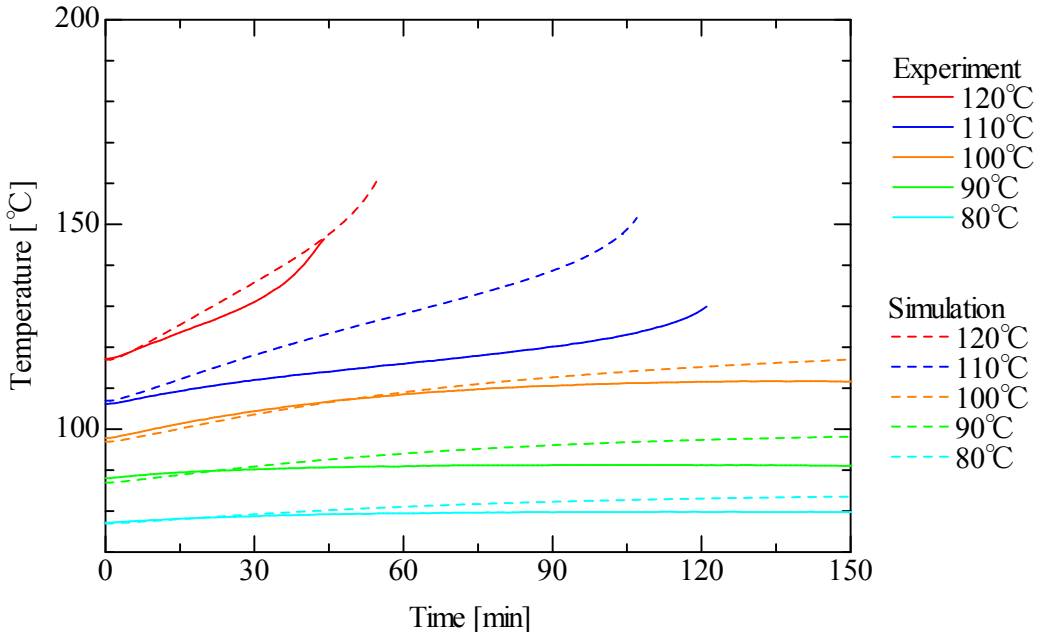


Fig. 5-25 位置(50, 40)における温度変化

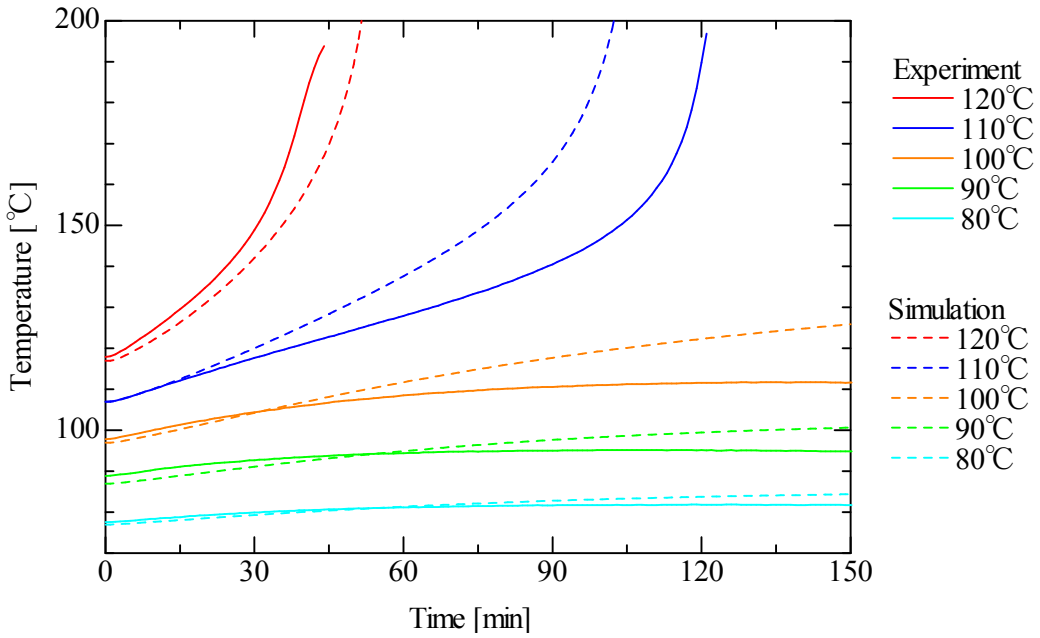


Fig. 5-26 位置(25, 0)における温度変化

5.4 小型装置と従来装置の比較

小型装置と同様に従来装置においても数値解析を行い，両者を比較することで小型装置の妥当性を検証した。

(1) 従来装置の計算格子および設定値

従来の通気式発熱特性試験装置（以下，従来装置という）の寸法ならびに計算格子を Fig. 5-27 に示す。反応容器は直径 240 mm, 高さ 240 mm で, 試料は底面から 30 mm の位置より充填高さ 170 mm となるように設定した。充填量は約 5,400 g（$\varepsilon = 0.7$）である。計算格子には不等間隔格子を用い，容器の上面，底面および壁面，そして中心軸周辺が細かくなるように格子を設定した。流通するガスの組成は酸素 100 %，流量は小型装置の空塔速度と同等となるように設定し，900 mL/min とした。環境温度の条件は，80，90，100，110，120℃の 5 条件とした。計算における時間刻みは 15 s とし，$t = 9000$ s（150min）まで計算した。

(2) 小型装置と従来装置の解析結果の比較

小型装置と従来装置について, **5.3.3** 項より得られた反応速度に基づき数値解析を実施した。環境温度を 80, 90, 100, 110 および 120℃とした場合の反応容器中心部の温度挙動を Fig. 5-28 に示す。いずれの環境温度においても試験開始から 30 分程度までの領域では小型装置と従来装置は近い温度変化を示したが，30 分以降については，両者の挙動が大きく異なっている。小型装置は，環境温度 100℃以下では反応容器中心部温度が収束方向に向かっているが, 従来装置では環境温度 90℃でも反応容器中心部温度は発散方向となっている。この差異は，小型装置の方が反応容器の単位容量あたりの表面積が大きいため，環境への熱放の比率が相対的に大きくなっていることが一因と考えられる。

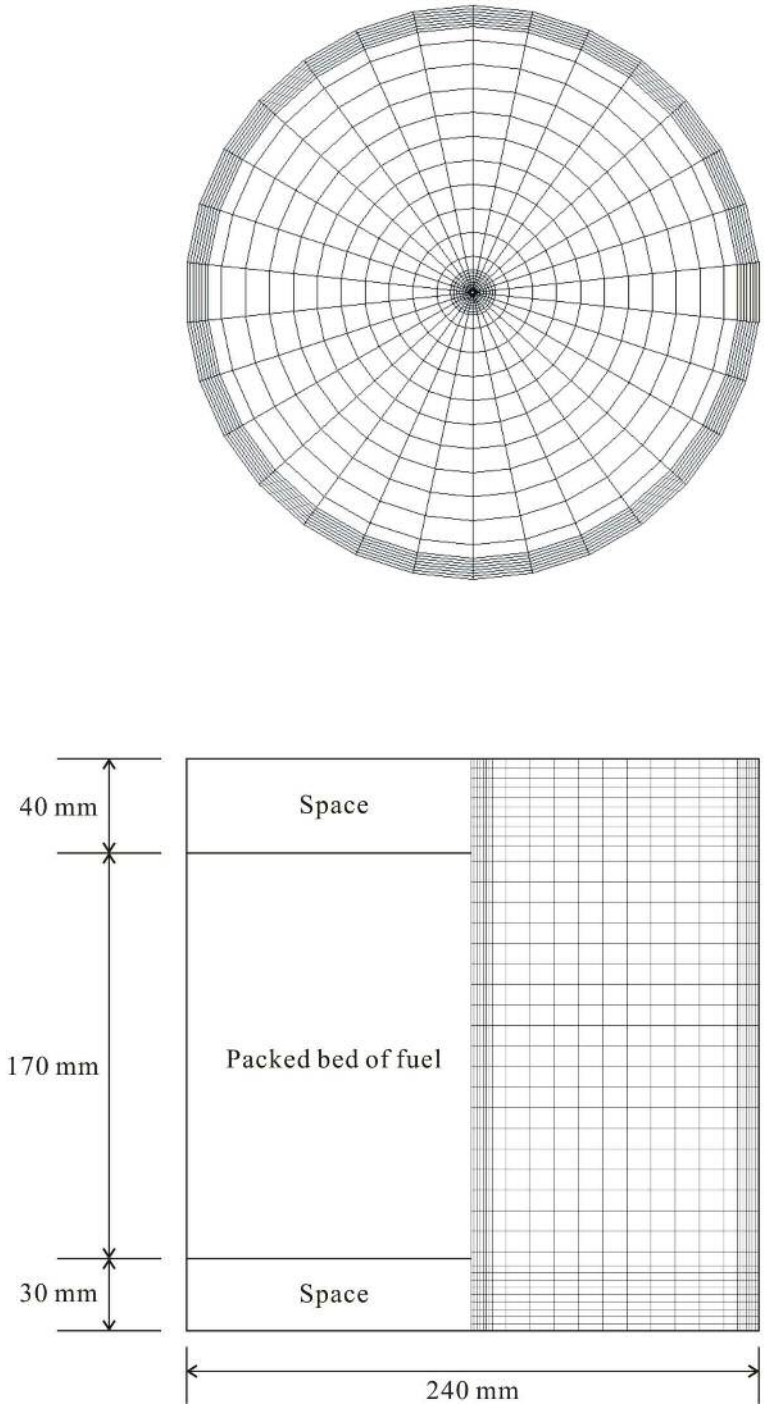


Fig.5-27 従来装置の寸法と計算格子

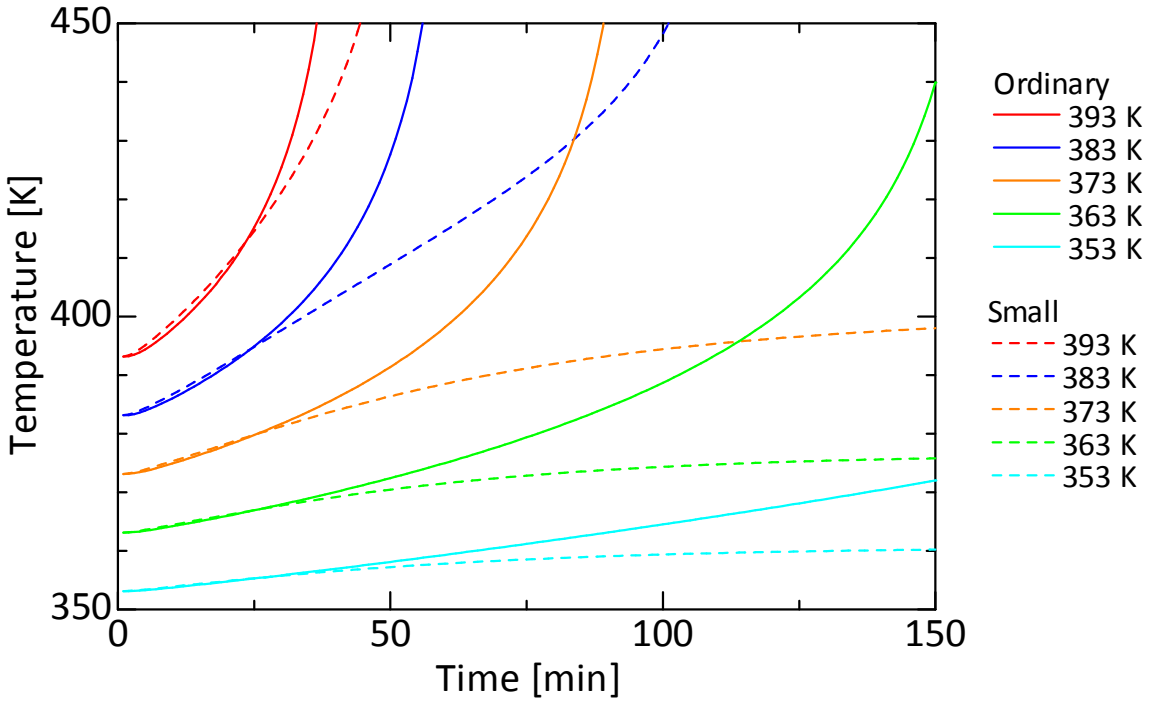


Fig. 5-28 小型装置と従来装置の数値解析結果

(3) 数値実験による小型装置の評価

前述のとおり，小型装置と従来装置の数値解析の結果，炭化物の温度挙動に明らかな差が生じており，その要因の一つとして反応容器からの放熱の違いが考えられる。放熱以外にも，反応容器の大きさや形状の違いに起因して，ガス流れ等の条件が変わることにより，温度分布やガス組成分布，反応速度分布等が複合的に影響を受け，その結果として炭化物の温度挙動の差異につながると考えられる。この差異は，反応容器や試験条件が異なれば必然的に生じるものであるが，反応容器を小型化することによって，炭化物本来の発熱性に対する影響度合いが，従来装置と比較して著しく大きくなる場合には，従来装置による評価を再現することができない。そこで，炭化物の発熱性のみを変更した数値実験を行い，小型装置により求めた発熱性が従来装置により求めた発熱性を正しく再現できるかを確認した。

数値実験の方法としては，反応速度を 0.5 倍，1 倍（Fig. 5-28 に示した結果），2 倍とした条件にて数値解析を行い，その結果得られた温度挙動から，**5.3.3** 項で示した手順と同様の手法にて活性化エネルギーと頻度因子を求めた。

反応速度を 0.5 倍とした際の反応容器中心部の温度挙動を Fig. 5-29 に，2 倍とした際の温度挙動を Fig. 5-30 に示す。また，これらの結果に基づき求めた活性化エネルギーと頻度因子を Table 5-2 に示す。

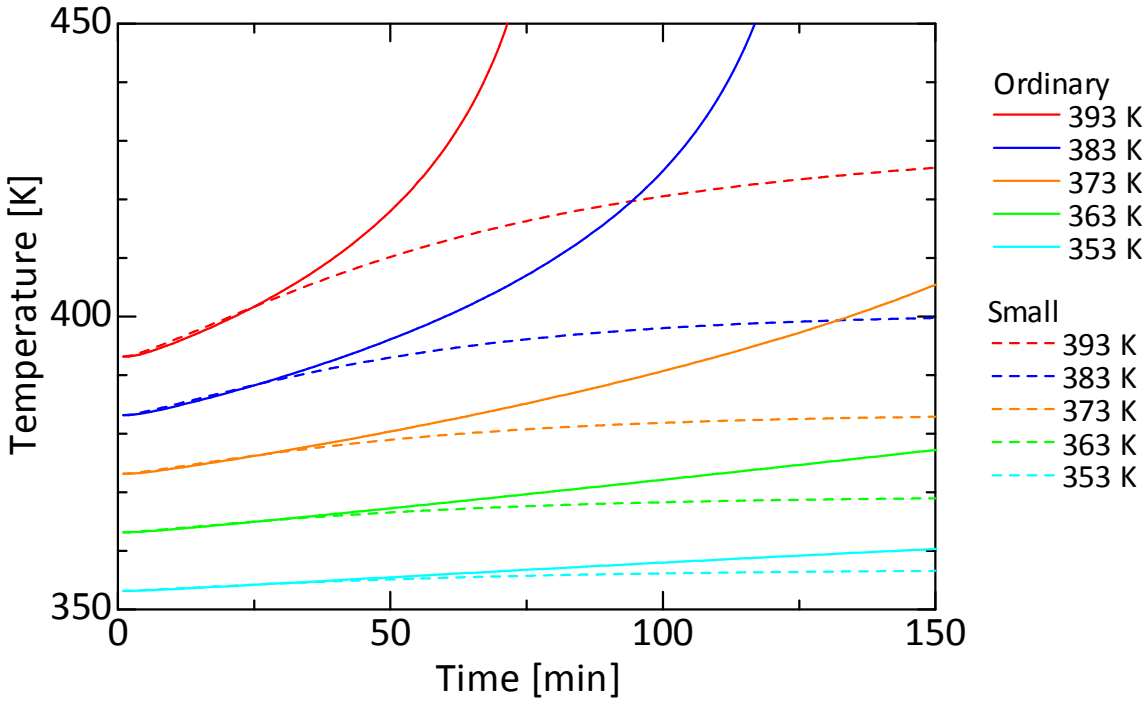


Fig. 5-29 反応速度 0.5 倍時の反応容器中心部温度変化

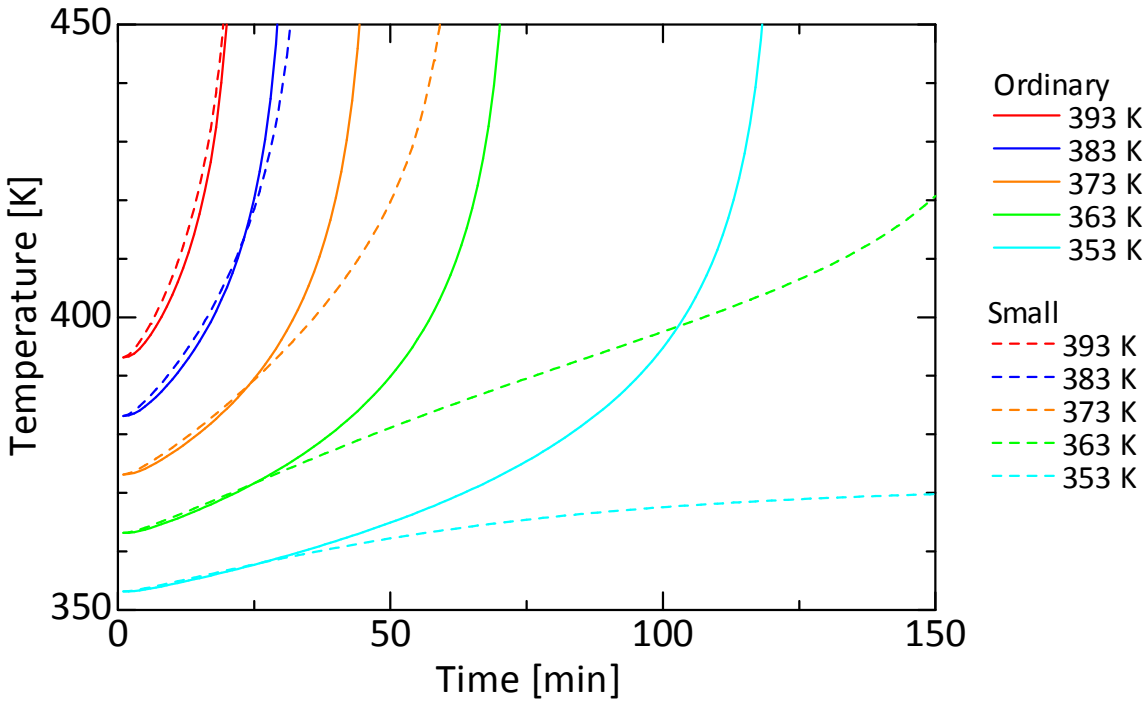


Fig. 5-30 反応速度 2 倍時の反応容器中心部温度変化

Table 5-2 より，それぞれの反応速度の条件において，小型装置と従来装置の活性化エネルギーと頻度因子はほぼ同等の値となった。これは，炭化物の反応速度が同じであれば，小型装置と従来装置で温度挙動は異なっても，発熱特性（活性化エネルギー，頻度因子）の再現性が得られることを示している。したがって，今回製作した小型装置でも従来装置と同様に自己発熱性を評価できると考えられる。

Table 5-2 数値実験結果

Reaction rate	size	Activation energy [J/mol]	Frequency factor [K/s]
0.5	small	5.63×10^{4}	1.67×10^{5}
	ordinary	5.64×10^{4}	1.69×10^{5}
1	small	5.63×10^{4}	3.36×10^{5}
	ordinary	5.64×10^{4}	3.47×10^{5}
2	small	5.65×10^{4}	7.16×10^{5}
	ordinary	5.67×10^{4}	7.65×10^{5}

5.4 結言

下水汚泥炭化物の自己発熱性の評価手法である通気式発熱特性試験は，試験期間が長く，必要な試料量が多いという課題があったことから，試験期間の短縮と試料量の削減を目的として，小型の通気式発熱特性試験装置の開発を行った。得られた知見を以下にまとめる。

(1) まず，発熱特性試験装置内で起きている現象を整理の上，それらを数値解析できる数学モデルを構築した。次に，この数学モデルの妥当性を検証するため，小型の通気式発熱特性試験装置を用いて実際に発熱特性試験を実施の上，数学モデルによる数値解析データと比較した。その結果，数学モデルによる数値解析データは実際に測定された温度挙動を再現できており，今回構築した数学モデルの妥当性が確認された。

(2) 前述の数学モデルを使用して，小型装置と従来装置の数値解析を行ったところ，両者の温度挙動が大きく異なることが確認された。この差異は，放熱に代表されるように，反応容器を小型化することにより必然的に生じているものと考えられたため，数学モデルを使用した数値実験を行い，小型装置の妥当性の検証を行った。数値実験では，炭化物の反応速度のみを変えて数値解析を行い，それぞれの

条件にて得られた温度挙動により発熱特性（活性化エネルギー，頻度因子）を求めた。その結果，小型装置と従来装置で活性化エネルギーと頻度因子はほぼ同等の値が得られた。これは，炭化物の反応速度が同じであれば，小型装置と従来装置で温度挙動は異なっても，発熱特性（活性化エネルギー，頻度因子）の再現性が得られることを示している。したがって，今回製作した小型装置でも従来装置と同様に自己発熱性を評価できると考えられる。

<参考文献>

1) 日本下水道事業団 技術開発部．下水汚泥固形燃料発熱特性評価試験マニュアル．2008.
2) 総務省消防庁消防大学校消防研究センター．再生資源燃料等の危険性評価に関する研究報告書．2007 年 3 月．
3) Suhas V. Patankar. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1980.
4) Ergun, S. Fluid Flow through Packed Columns. Journal of Chemical Engineering Progress. 1952, 48, p.89-94.
5) N.Wakao; S.Kaguei; T.Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of nusselt numbers. Chemical Engineering Science. 1979, 34, p.325-336.
6) W.E.Rantz and W.R.Marshall, Jr. Chem. Eng. Prog. 1952,48.
7) 国井大蔵．熱的単位操作．1975.
8) Holman, J. P. Heat Transfer, 7th Ed. McGraw-Hill, 1990, p. 217-256, p.333-383.
9) 藤井哲，小山繁．鉛直細線からの自由対流．日本機械学会論文集．1978, 44, p.118-125
10) Churchill, S.W.; Chu, H. S. Correlating Equations for Laminar and Turbulent Free Convection from a Vertical Plate. International Journal of Heat and Mass Transfer. 1975, 18, p.1323-1329.

第 6 章

結言

下水汚泥は他のバイオマスと比較して量・質ともに年間を通して安定しており，収集や運搬についても既存の都市インフラを活用できる等，メリットの多い純国産のバイオマスであり，その下水汚泥を燃料利用する取り組みが進んでいる。一方で，廃棄物由来の固形燃料については，RDF の爆発事故に代表される過去の重大な事故を踏まえ，その安全性を的確に把握することが求められている。

下水汚泥は水分が高く不快臭を有することから，そのままでの燃料利用は難しく，乾燥もしくは炭化の技術が用いられる。乾燥と炭化の内，石炭と性状が近く利用しやすいこともあり炭化を選択されるケースが多い。しかし，下水汚泥炭化物の燃料利用の歴史は未だ浅く，石炭においても，自己発熱のメカニズムが全て明らかになっているわけではないことを勘案すると，下水汚泥炭化物の自己発熱性について個別に十分な検証が必要となっている。

本研究では，下水汚泥炭化物の性状と自己発熱性の関係を検証するとともに，実際に下水汚泥炭化物を製造する商用プラントを対象として，適用可能な自己発熱性抑制技術について検討した。

第 2 章では，複数の下水処理場の汚泥から製造した炭化物について，炭化度と炭化物性状の関係（炭化特性）を明らかにするとともに，固形燃料として最も普及している石炭との比較を行った。下水汚泥炭化物は，炭化度が増すにしたがって，可燃分組成が石炭と近くなる傾向を示すが，原料に含まれる灰分が多いため，炭化物ではさらに灰分が高まり，石炭と比較しても大幅に高くなった。灰の組成としては，P_2O_5, Fe_2O_3, CaO，MgO の比率が高く，特に P_2O_5 については石炭にはほとんど含まれないのに対して，下水汚泥では高いものは灰中濃度で 40%近くを占めた。また，Fe_2O_3 は，下水の処理工程で人工的に Fe 系の薬剤を添加した場合に顕著に高くなる傾向を示す。

炭化度と自己発熱性の関係においては，炭化度が中程度(H/C=0.9 程度)の場合に自己発熱性が最も増し，炭化度が低い領域と高い領域で低レベルとなることが明らかとなった。これは，炭化の進行とともに，炭化物中の化合物が還元され酸化反応を起こしやすい形態となる一方で，さらに炭化が進むとそれらの化合物が分解され形態が変化するためと考えられる。また，下水の処理工程で広く利用されているポリ硫酸第二鉄が汚泥に含まれる場合，その汚泥から製造された炭化物は自己発熱性が上昇する傾向があることが示された。鉄化合物と自己発熱性の関係については，第 3 章にてより詳細に検証した。

第 3 章では，ポリ硫酸第二鉄（ポリ鉄）由来の鉄化合物が自己発熱性に与える影響について検証した。下水汚泥に添加するポリ鉄の量を変え，それから製造される炭化物の発熱量を TG-DTA にて測定した結果，ポリ鉄の添加量に応じて，炭化物の酸化反応による発熱量が変化した。したがって，ポリ鉄由来の鉄化合物が自己発熱に寄与し

ていることが明らかとなった。発熱量の絶対値については，TG-DTA 分析の特性上，放熱等でロスしている可能性が考えられため，精度を上げた発熱量の推定は今後の課題としたい。

また，原料にポリ鉄由来の鉄化合物を含む炭化物について，鉄化合物の形態解析を行った結果，$FeSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,7)$が生成され，空気雰囲気下に保持されると，酸化反応により $Fe(OH)SO_4$ が生成されることが示唆された。自己発熱の際に発生する熱量は，$FeSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,7)$が $Fe(OH)SO_4$ に酸化される反応熱に起因していると考えられる。

第 4 章では，下水汚泥炭化物に適用する自己発熱性抑制技術の実用化について検討を行った。

第 4.3 節では，炭化物の搬送プロセスを利用した自己発熱性抑制技術について，スクリューコンベヤを 3 段直列に接続した実験装置にて炭化物を酸化する実験を行った。その結果, スクリューコンベヤ内で効率的に酸化反応させるには, 反応温度として 100～230℃，空気供給量として 333 [Nm^3/t-炭化物]程度に設定するのが望ましいが，可燃分のロスがあることに留意する必要がある。

第 4.4 節では，炭化物の貯留プロセスを利用した自己発熱性抑制技術について，有効容量 40 m^3 の貯留ホッパを用いて炭化物を酸化する実験を行った。その結果，炭化物の残留水分を利用して反応温度を 90℃±5～10℃程度に保持し，滞留時間 1 日，強制通気量 4.3 [Nm^3-O_2/t-炭化物]とすることで，自己発熱性を低レベルに抑制できることを確認した。

第 4.5 節では, 炭化物層への均等な酸素供給が難しい粉粒体の炭化物を対象として, 有効容量約 1 m^3 の貯留ホッパを直列に 2 段接続して炭化物を酸化し, 自己発熱性を抑制する実験を行った。その結果，空気供給配管の形状として格子状もしくはリング状が効果的であること，酸化される炭化物の領域のむらを解消するために炭化物の切り返し操作が有効であること，酸素量として 20 [Nm^3-O_2/t-炭化物]程度必要となること，反応時間（滞留時間）として，炭化物の切り返し操作を行うことを前提として，1.25～1.5 日程度が妥当であることを確認した。

第 5 章では，従来の通気式発熱特性試験の試験期間が長く，必要な試料量が多いという課題に対して，試験期間の短縮と試料量の削減を目的として，小型の通気式発熱特性試験装置の開発と提案を行った。まずは，発熱特性試験装置内で起きている現象を整理の上，数学モデルを構築し実際の試験で得られた温度挙動と比較・検証した結果，数学モデルによる数値解析データは実際に測定された温度挙動を再現できており，今回構築した数学モデルの妥当性が確認された。次に，この数学モデルを使用して，反応速度の条件を変えて数値実験を行い，小型装置と従来装置で得られた解析結果を

比較したところ，反応容器の放熱等の違いに起因して温度挙動は異なるが，発熱特性（活性化エネルギー，頻度因子）については再現性が得られることを確認した。したがって，小型装置でも従来装置と同様に自己発熱性を評価できるものと考えられる。

以上，本論文では，下水汚泥炭化物の性状と自己発熱性の関係を整理するとともに，自己発熱性抑制技術の検討を行った。さらに，下水汚泥炭化物の自己発熱特性を簡便に測定可能な試験方法を開発した。これらの技術が，下水汚泥炭化物を安全に取扱う際の一助となり，下水汚泥の燃料利用のさらなる普及・拡大に貢献できるものと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり，大変長きにわたりご指導いただきました河合秀樹教授に心より感謝申し上げます。河合教授のバックアップがなければ，間違いなくここまでたどり着けておりませんでした。

また，本研究を全面的にサポートしていただきました埜上洋教授に深く感謝いたします。東北大学多元物質化学研究所に移られた後も，最後までご指導・ご助言を賜り，本研究を完遂することができました。

鉄化合物の形態解析では，千葉大学沼子千弥准教授に多大なるご支援を頂き深く感謝いたします。SPring-8 における XAFS の測定とそのデータ解析は，初心者にとって非常に難易度の高い分析で，沼子教授の存在が不可欠でした。

小型発熱特性試験装置の開発では，研究室を共にした西坂優基さん，外崎広貴さんに多大なるご協力をいただきました。当テーマは本研究において重要な位置を占めており，お二方のご尽力に深く感謝いたします。

最後に，著者の所属する月島機械株式会社の関係者の皆様に謝意を表して結びといたします。

研究成果

1.論文（査読付き）

(1) 上田 厚志，河合 秀樹，埜上 洋，日良 聡，鈴木 健治，武田 龍二
「バイオマス炭化物の鉄化合物形態解析と酸化反応による熱挙動」
日本エネルギー学会詩，2018，Vol.90，No.10，p.300-306

2.国際会議発表

(1) Ueda A., Nogami H., Nishizaka Y., Sotozaki H., and Kawai H.,
“Development of Small Scale Spontaneous Combustion Test for Bio-Fuel from Sewage Sludge”
67th Canadian Chemical Engineering Conference, EDMONTON, 2017-Oct.

(2) Nogami H., Ueda A., Nishizaka Y., Sotozaki H. and Kawai H.,
“Mathematical Model of Spontaneous Combustion of Bio-Fuel from Sewage Sludge”
67th Canadian Chemical Engineering Conference, EDMONTON, 2017-Oct.