

含窒素・リン有機化合物の高温高压水処理における

窒素・リンの挙動に関する研究

2015年3月修了 環境システム学専攻 47-136686 水野 弘大

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

Keywords: Nitrogen, Phosphorus, Sewage sludge, Supercritical water, Subcritical water

1. 緒言

バイオマスは、大気中の二酸化炭素を増加させない環境負荷の少ないエネルギーであり、化石燃料の代替エネルギーになりうる。バイオマスをエネルギー利用するにあたり最も簡単な手法は直接燃焼することだが、一般的にバイオマスは含水率が高いため、乾燥工程において多大なエネルギーを消費してしまう。この課題を解決する技術として、高温高压水処理が注目されている。高温高压水処理はバイオマス中の水分を反応溶媒として使用するため、バイオマスの乾燥工程が必要なく、無機物を除去しつつ有機物を高効率でガス化できる技術であり、数多くのバイオマスを対象に研究が行われている。

他方、現在では世界の人口増加や新興国の経済発展に伴い、肥料の需要が増えている。肥料の原料であるリンは鉱物資源であるため、採取できる国が偏っている。更に、供給国側が輸出制限を強めているという問題もあり、近い将来、リン鉱石の枯渇が予想されている。そのため、国内で消費するリンの全量を輸入に頼っている日本はもちろん、世界的に見ても限りあるリン資源をリサイクルすることが求められる。下水汚泥等の実廃棄物系バイオマスにはリンが多量に存在する。そのため、実廃棄物系バイオマスをエネルギーとして使用する場合、バイオマス中のリンを回収することが望ましい。更に、バイオマスには生物にとって必須元素である窒素も含まれており、併せて回収を検討する必要がある。

しかし、先述したバイオマスの高温高压水処理における既往の研究では、窒素やリンの詳細な挙動は明らかになっていない。そこで本研究では、高温高压水処理におけ

る含窒素・含リンバイオマスの窒素・リンの詳細な挙動について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験試料

本研究では、実バイオマスとモデル物質を用いて実験を行った。実バイオマスとして下水汚泥を選定した。選定した理由は、下水汚泥は毎年約 220 万トン発生する安定したバイオマス資源であり、かつ多量のリン及び窒素が含まれているためである。モデル物質としては、下水汚泥にも含まれているグリシン、アラニン、アルギニン、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム(ATP-2Na)を選定した。下水汚泥は国内下水処理場 A から採取した。この下水汚泥に含まれる窒素は 13.0 mg-N/g-下水汚泥、リンは 5.47 mg-P/g-下水汚泥であった。

2.2 実験装置

本研究で使用した装置の概略を図 1、図 2 にそれぞれ示す。本実験では、下水汚泥の高温高压水処理は回分式反応装置を、モデル物質の高温高压水処理では連続式反応装置をそれぞれ使用した。回分式反応装置では、SUS316 製の反応器に含水率を 80% に調整した試料を封入し、熔融塩により加熱することによって高温高压水処理を行った。所定の反応時間後、水浴により冷却することで反応を停止した。連続式反応装置では、HPLC ポンプによって試料水溶液と予熱部

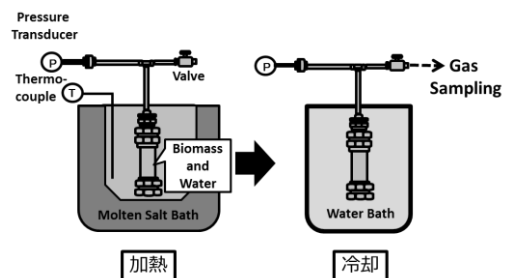


図 1 回分式反応装置と実験手順の概要

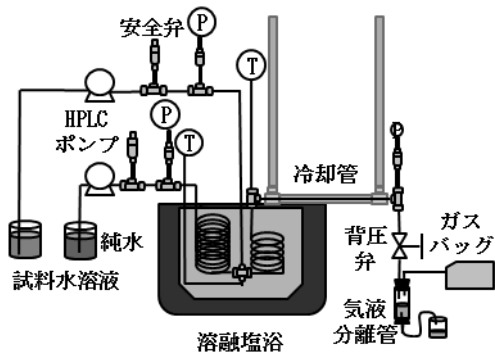


図2 連続式反応装置

においてあらかじめ反応温度まで昇温した純水を1:4の割合で供給し、流量を変更することで滞留時間を調節しながら実験を行った。どちらも圧力をモニターするための圧力計とガスサンプリング用のバルブを接続した。

2.3 実験条件及び分析

回分式反応装置を用いた下水汚泥の高温高圧水処理では、反応温度 175°C、200°C、225°C、250°C、反応時間 30 分とした。また、250°Cで亜臨界水処理した試料を再び反応器に封入し、反応温度 500°C、反応圧力 23 MPa で高温高圧水処理を行った。この時、ガス化触媒として Ni 触媒（日興リカ、D-2311L）を用いた。連続式反応装置では反応温度 400°C、450°C、500°C、反応圧力 25 MPa、滞留時間 0.5~60 秒で高温高圧水処理を行った。

生成物の分析はそれぞれ、気相成分はガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所、GC-2014）、液相成分は全窒素全リン計（東亜ディーケーケー株式会社、TNP-10）及びイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス、DX-120）、HPLC（日本分光、LC-2000）を用いて分析を行った。下水汚泥の原料中窒素量については、CHN コーダー（ヤナコ分析工業株式会社、MT-6）を用いて定量した。また、超臨界水ガス化処理後の固相中の窒素量については、固相の量が少なく回収が困難であったため、亜臨界水処理後の液体と固体中の窒素量の合計量から、超臨界水ガス化処理後の気体と液体中の窒素量の合計量を差し引くことで算出した。同様にモデル物質の固体中の全リン測定においても

反応前の全リンから反応後の液体中全リンを差し引くことで固体中の全リン濃度を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 下水汚泥の高温高圧水処理における窒素とリンの挙動

下水汚泥の高温高圧水処理後の液相中に存在する窒素とリンの存在量を図3に示す。図3より、反応温度 175°C~250°Cの範囲では、反応温度が高くなるほど液相中の窒素存在量が増加する傾向が見られ、気相にはほとんど存在していなかった。一方で、反応温度 500°Cでは、下水汚泥に含まれる窒素が約 60%減少することが確認され、気相にも下水汚泥中の窒素が約 10%存在していることが分かった。このことから、窒素のガス化等の反応が促進されたと考えられる。また、反応温度 250°Cにおいて、液相に含まれる全窒素の内、硝酸態窒素 1%未満、亜硝酸態窒素約 20%、アンモニア態窒素約 60%、その他の窒素約 20%であった。反応温度 500°Cでは、液相中の窒素の存在形態は、亜硝酸態窒素約 10%、アンモニア態窒素約 70%、その他の窒素は約 20%、硝酸態窒素は未検出であり、どちらの反応温度条件でもアンモニア態窒素が主成分であった。アンモニア態窒素が反応温度の増加に伴い増加することは、Xu ら等によって数多く報告されている^[2]。

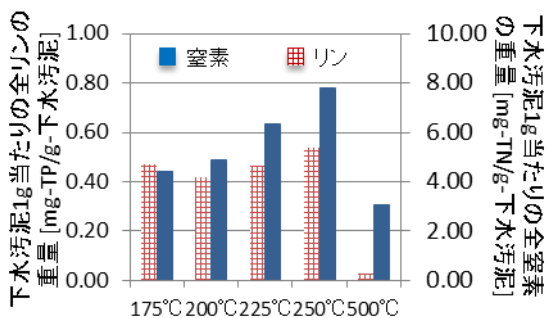


図3 反応温度による窒素とリンへの影響

液相に含まれるリンは、反応温度 175°C~250°Cでは、下水汚泥に含まれるリンの内 10%しか存在していなかった。リンは気体として検出されていないことから、下水汚泥に含まれるリンのほとんどが高温高圧水処理によって固相に移動したと考え

られる。Zhu らは、下水汚泥の高温高压水処理を行い、同様の結果を報告している³⁾。また、Yanagida らはバイオマスの高温高压水処理に関してシミュレーションを行い、リンはアパタイト等の無機塩となっておりほとんど固体として存在することを報告している⁴⁾。このことから、本研究においても下水汚泥中のカルシウムやマグネシウムとリンが反応し、無機塩類が生成したのではないかと考えられる。

3.3 モデル物質の高温高压水処理

3.3.1 窒素に関する挙動

本研究で用いたグリシン、アラニン、アルギニン、ATP-2Na の全てのモデル物質においても、高温高压水処理によって窒素及び亜酸化窒素が気体中に生成されることはなかった。

液体中窒素の分析の結果、本研究において窒素はそのほとんどが液体中に残存するという結果が得られた。また、亜硝酸も硝酸も生成しなかった。窒素の主な存在形態はアンモニアで、全てのモデル物質中で30%以上がアンモニア態窒素として存在するということが確認された。図4に反応温度500℃におけるそれぞれのモデル物質の全窒素中に占めるアンモニア態窒素の存在率を示す。全てのモデル物質において滞留時間1秒の段階で急激にアンモニアの生成が進行する。

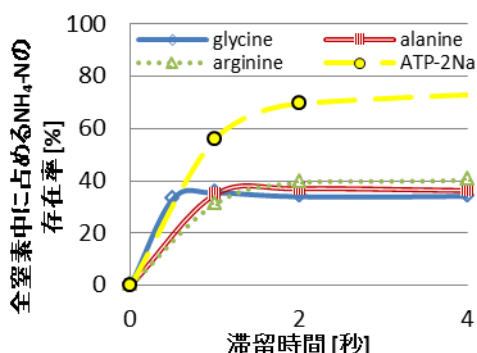


図4 モデル物質の高温高压水処理後の全窒素中に占めるアンモニア態窒素の存在率[%]

図5にアルギニンを反応温度400℃、450℃、500℃とし、それぞれの温度に対して滞留時間を1~30秒、反応圧力25MPaで反応させた時のアンモニア態窒素への影

響を示す。アンモニアの生成は滞留時間を延ばしても減少せず、増加していくことから主要生成物であると言える。さらに反応温度を上げることでその傾向は促進された。他のモデル物質でも同様の傾向が見られ、液相中窒素の30%以上をアンモニアが占めていた。従って、含窒素有機化合物の高温高压水処理において窒素の主要な存在形態はアンモニア態窒素であるという結果が得られた。アンモニア態窒素が主要な窒素化合物であることは、前節で述べた下水汚泥の窒素挙動と一致している。

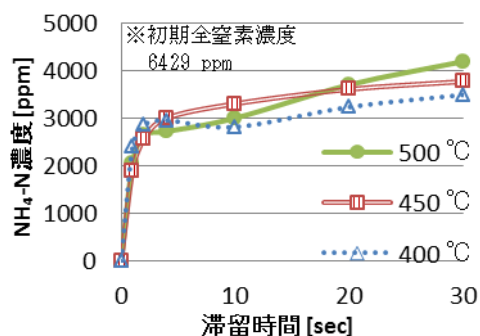


図5 アルギニンの高温高压水処理後のアンモニア態窒素の濃度

また、アンモニア以外の窒素生成物としてアミン態窒素、アミド態窒素、含窒素環状化合物について定量を行った。図6に図5と同様の条件のアルギニンの高温高压水処理後の含窒素複素環式化合物態窒素濃度を示す。2-ピペリドンは最大で350ppmほど生成し、これは試料中の全窒素の5%程度に相当する。このような、含窒素環状化合物の生成は、Klingler らが行ったグリシンの高温高压水処理において報告されている。図7にアラニンを反応温度400℃、450℃、

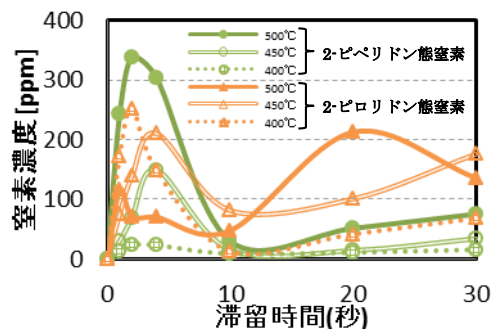


図6 アルギニンの高温高压水処理後の含窒素複素環式化合物態窒素

500°C、滞留時間を 1~4 秒、反応圧力 25 MPa で高温高压水処理した時のアミン態窒素濃度を示す。

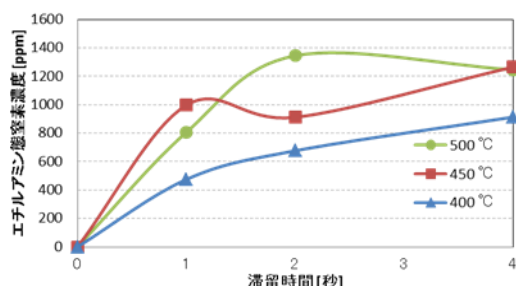


図 7. アラニンの高温高压水処理後のエチルアミン態窒素

既往の研究では、グリシンやアラニンの高温高压水ガス化によって、メチルアミンやエチルアミンが多量に生成し、試料中に含まれる窒素濃度の 30%であった⁵⁾。一方でアルギニンと ATP-2Na からはエチルアミンもメチルアミンも検出されなかった。図 8 にグリシンを反応温度 400°C、450°C、500°C、滞留時間を 1~30 秒、反応圧力 25 MPa で高温高压水処理した時のホルムアミド、アセトアミド態窒素濃度を示す。アミンと比較すると、アミド態窒素の存在量が少なかった。アミンと同様にアルギニンと ATP-2Na からはほとんどアミド態窒素は検出されなかった。

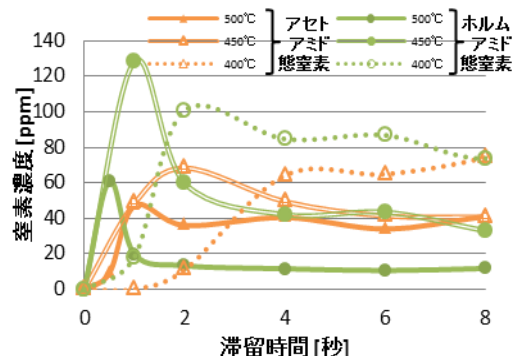


図 8 グリシンの水熱処理後のアミド態窒素

3.3.2 リンに関する挙動

図 9 に ATP-2Na を反応温度 400°C、450°C、500°C とし、それぞれの温度に対して滞留時間を 1~60 秒、反応圧力 25 MPa で反応させた時の全リンへの影響を示す。液体中のリンの存在形態は、反応後も最初のリン酸態リンとして存在していた。高温

高压水反応が進行することで液体中から固体中に移行するということが確認された。図 9 に反応温度と滞留時間による固体中のリンの存在量を示す。前節で報告した下水汚泥の高温高压水処理と同様の傾向が見られた。しかし、本節の実験においては、カルシウム等の無機塩が存在していない。従って、本節での液相中のリンの減少は、カルシウム塩類生成以外の原因があると考えられた。

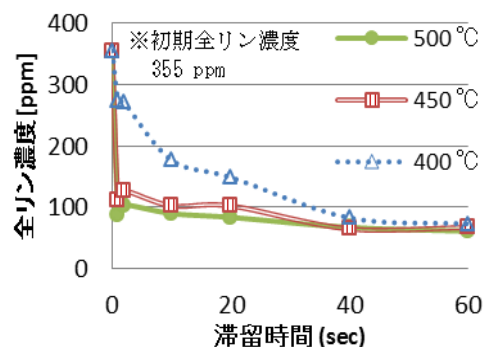


図 9 ATP-2Na の高温高压水処理後の液体中の全リン濃度

4. 結言

本研究では、含窒素・リン有機化合物の高温高压水処理による窒素とリンへの影響を調べるために下水汚泥やモデル物質を用いて実験を行った。その結果、下水汚泥においてもモデル物質においても液相中の窒素はアンモニアが主要な生成物であることが分かった。リンは液相から多くが固相に移動するという結果が得られた。

【参考文献】

- [1] 藤田ら, 下水道施設からの有用物回収技術に関する基礎技術 下水道新技術研究所年報, **8** (1992)
- [2] Xu *et al.*, *Environ. Technol.*, **33** (2012) 1217-1223.
- [3] Zhu *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **171** (2011) 190-196.
- [4] Yanagida *et al.*, *J. Jpn. Inst. Energy*, **86** (2007) 731-736.
- [5] Sato *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 3217-3222
- [6] Klingler *et al.*, *J. of Supercritical Fluids*, **43** (2007) 112-119.