

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

平成 26 年度

修士論文

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 2 月提出

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

47-136686 水野 弘大

# 目次

## 第1章 緒言

- 1.1 研究の背景及び目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
- 1.2 本論文の構成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

## 第2章 バイオマスの高温高压水処理の概要

- 2.1 バイオマスの現状・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
- 2.2 窒素とリン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
- 2.3 高温高压水処理の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
- 2.4 高温高压水処理の既往研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14

## 第3章 実験装置及び方法

- 3.1 実験試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17
  - 3.1.1 下水汚泥・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17
  - 3.1.2 グリシン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18
  - 3.1.3 アラニン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18
  - 3.1.4 アルギニン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19
  - 3.1.5 アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム・・・・・・・・・・・・ 20
- 3.2 実験装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
  - 3.2.1 回分式反応装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
  - 3.2.2 連続式反応装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
  - 3.2.3 溶融塩浴・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
  - 3.2.4 ガスサンプリング装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
- 3.3 分析機器・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
  - 3.3.1 CHN コーダー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
  - 3.3.2 全窒素全リン計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
  - 3.3.3 イオンクロマトグラフ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 27
  - 3.3.4 ガスクロマトグラフ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
  - 3.3.5 TOC/TN 計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30
  - 3.3.6 GC-MS・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31
  - 3.3.7 HPLC・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31
  - 3.3.8 混酸分解・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32

## 第4章 下水汚泥の高温高压水処理による窒素とリンの挙動

- 4.1 下水汚泥の高温高压水処理による窒素の挙動・・・・・・・・ 34
  - 4.1.1 亜臨界水処理による液相中の窒素の重量・・・・・・・・ 34

4.1.2	亜臨界水処理汚泥の超臨界水ガス化処理による液相中の窒素の重量	34
4.1.3	下水汚泥の超臨界水ガス化による窒素の挙動	38
4.2	下水汚泥の高温高圧水処理によるリンの挙動	41
4.2.1	下水汚泥の亜臨界水処理による液相中のリンの挙動	41
4.2.2	下水汚泥の超臨界水ガス化処理による液相中のリンの挙動	41
4.2.3	下水汚泥の高温高圧水処理によるリンの挙動	43
第5章 モデル物質の高温高圧水処理による窒素とリンの挙動		
5.1	含窒素モデル物質の高温高圧水処理による窒素の挙動	46
5.1.1	グリシンに関する検討	46
5.1.2	アラニンに関する検討	54
5.1.3	アルギニンに関する検討	64
5.1.4	アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウムに関する検討	72
5.1.5	含窒素モデル物質の反応経路	80
5.2	含リンモデル物質の高温高圧水処理によるリンの挙動	81
第6章 本研究の総括及び今後の展望		
6.1	本研究の総括	83
6.2	今後の展望	83
参考文献		85
使用記号一覧		90
謝辞		91

# 第1章 緒言

## 1.1 研究の背景及び目的

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源であり、化石燃料の代替エネルギーになりうるとされている。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く、逆に多大なエネルギーが必要となるという問題がある。また、バイオマスは多種多様な物質から構成されていることから、有害物も含まれている場合もある。高温高压水処理は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ガス化できる技術であることから、バイオマスのエネルギー利用に効果的な技術であると考えられている。クリーンなエネルギーであるバイオマスを利用する場合はエネルギーの優位性だけでなく、環境影響にも十分考慮することが求められる。図1-1に日本におけるバイオマスエネルギーの利用可能量の割合 [%] を示す。

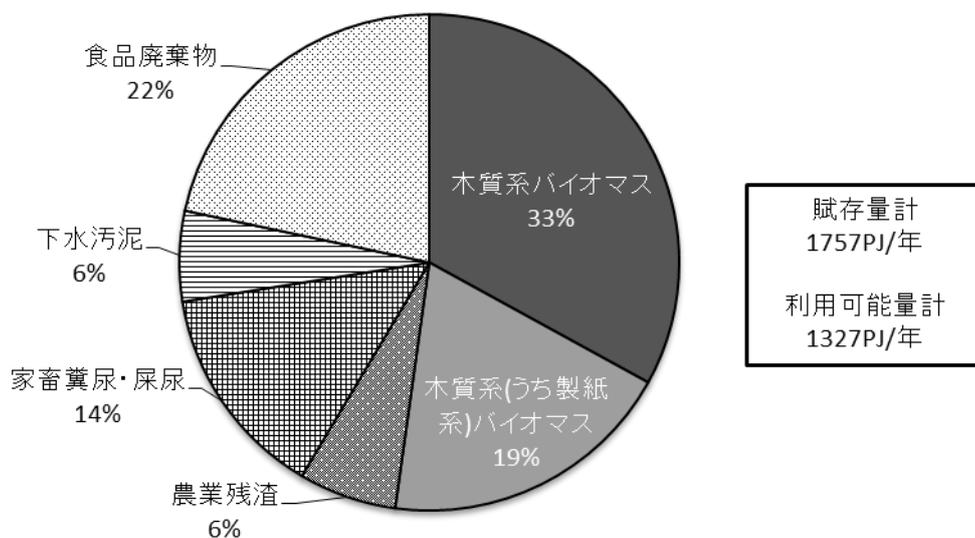


図1-1 日本におけるバイオマスエネルギーの利用可能量(2005年)<sup>[1]</sup>

現在では世界の人口増加や新興国の経済発展で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。さらに、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回収することが今後さらに求められると考えられる。例えば、下水処理の工程で発生する下水汚泥には窒素とリンが多量に含まれている。富栄養化等の原因物質である窒素やリンについては高温高压水処理に伴う検討が十分ではない。これまで過剰に窒素や

リンを使用したことで結果的に環境汚染を引き起こしてきたことから、今後バイオマスのエネルギー利用に向けて付随して起こる負の影響についても早急に対処する必要がある。従って、バイオマスの高温高圧水処理による窒素とリンへの影響の検討が必要とされる。生物にとって窒素とリンは核酸やタンパク質等を構成するために必要となる重要な元素である。

本研究では、実バイオマス及び窒素とリンを含むモデル物質を対象として、含窒素・リン有機化合物の高温高圧水処理による窒素・リンの挙動を明らかにすることを目的とした。

## 1.2 本論文の構成

本論文は第1章から第6章までで構成されており、以下が各章の概要である。

第2章では、バイオマスの現状や窒素とリンについて、超臨界水ガス化技術の概要及び既往の知見を整理した。内容は、バイオマスの分類や国のバイオマス利用に関する取り組み等についてと窒素とリンの現代における問題点を取り上げ説明した。さらに、バイオマスの高温高圧水処理に関する既往の研究を概説した。

第3章では、本研究で使用した実験試料、実験装置の概要や設計・操作方法、実験方法、分析方法について説明した。実験の目的によって使用する反応装置の詳細は異なったが、第3章ではそれらに共通する基本的な部分について説明した。

第4章では、バイオマスの超臨界水ガス化の対象として下水汚泥を選定し、下水汚泥に含まれる窒素とリンの挙動の検討を行った。

第5章では、超臨界水ガス化によって窒素とリンがどのような挙動を示すかに関する知見を得ることを目的として、窒素とリンのそれぞれについてモデル物質を選定し検討を行った。

第6章では、本研究の総括と今後の展望について述べた。

## 第2章 バイオマスの高温高压水処理の概要

### 2.1 バイオマスの現状

バイオマスとは、ある一定量集積した動植物を起源とする有機性資源を指し、多種多様なものから構成される。バイオマスは、エネルギーとして利用する際に燃焼しても大気中の二酸化炭素を増加させないクリーンなエネルギーであることから、化石燃料の代替エネルギーとして注目されている。バイオマスは、発生の過程から廃棄物系バイオマス、未利用系バイオマス、生産系バイオマスに分類することが出来る。廃棄物系バイオマスとしては、下水汚泥や、家畜排せつ物、食品廃棄物等がある。バイオマスをエネルギー源として利用する場合にはそれぞれに利点と問題点が存在する。

図2-1にバイオマス資源の分類図を示す<sup>[1]</sup>。資源系バイオマスは比較的安全に利用することができるが、廃棄物として処理される物ばかりではないためバイオマス資源を得るためにコストが必要になる場合がある。また、問題点として安定した資源の確保が困難であるということがある。廃棄物系バイオマス資源系バイオマスとは異なり廃棄物として処理される物を利用することになるので、廃棄物処理に要する費用を得ながらバイオマスも得ることができるというメリットがある。しかし、資源系バイオマスと同様に安定した資源の確保が困難なことや、地域住民の理解、最終残渣の処理等に関する問題がある。プランテーションバイオマスはバイオマスを得るために栽培することになるので必要な量を生産することができる。しかし、生産に必要な全てのコストが必要となるという問題がある。また、全てのバイオマスの問題点として、実際にバイオマスを利用する際には発生した状態のまま利用することは困難であるので、各々利用しやすい状態に変換してから回収する必要がある等の問題点も存在する。

バイオマスの有効利用が国の政策として実現したのは、2002年に閣議決定が行われたバイオマスを最大限活用して持続的な社会の実現を目標とした、「バイオマス・ニッポン総合戦略」である。この政策では、2010年度における廃棄物系バイオマスの80%以上の有効利用や、未利用バイオマス25%以上の活用が掲げられた<sup>[2]</sup>。現在では、2015年におけるバイオ燃料の技術開発についての普及拡大<sup>[3]</sup>や、2020年までにバイオマスを活用することによる地球温暖化の防止、バイオマスを利用することによる新産業の創出・農山漁村の活性化等が目標として掲げられている<sup>[4]</sup>。

### 2.2 窒素とリン

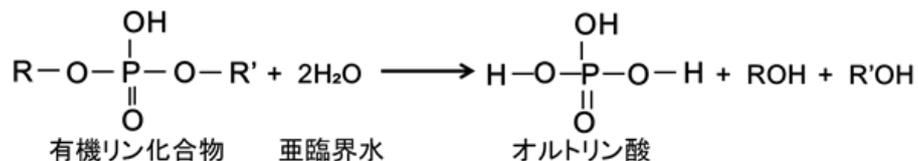
窒素とリンは生物にとって核酸やタンパク質を構成するために必要となる重要な元素である。窒素は大気中の約78%を占めているが、窒素ガスをそのまま利用できる生物は一部の原核微生物のみである。一般的に生物が窒素を利用する場合には、アンモニアや硝酸塩といった形態で利用される。リンは、全ての生物にとって欠かすことのできない元素である。しかし近年、肥料散布による窒素及びリンの環境への放出、化石燃料やエネルギー消

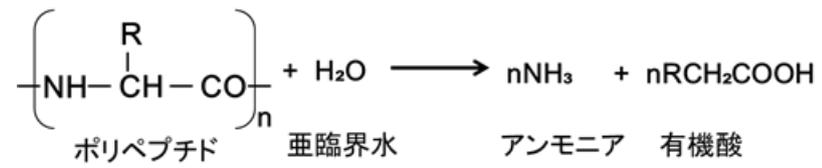
費に伴う窒素酸化物の排出が増加傾向にある。その結果、河川や湖沼などの閉鎖性水域で窒素とリン化合物による富栄養化が急速に進んでいる。環境汚染の原因となっている窒素とリン及び環境中に放出する前の窒素とリンを除去することが必要である。図 2-2 に日本の 1999 年における有機性廃棄物中に占める窒素とリン酸の発生量を示す。窒素が有機性廃棄物中に占める割合は約 4.7%であり、リン酸の占める割合は約 2.2%である。従って、窒素は一年間で約 132 万 t、リン酸は約 62 万 t 発生しているということが報告されている<sup>6)</sup>。

窒素とリンを多く含むバイオマスとして下水汚泥があり、下水汚泥からリンを回収・再利用するための技術開発が盛んに行われている。表 2-1 に下水及び下水汚泥に含まれているリンの回収実験例<sup>6)</sup>をまとめた。

さらに近年では下水汚泥からリンを回収するだけでなくエネルギーを効率よく回収する手法が注目されている。このような新規汚泥処理法としてオゾン+アルカリ処理がある。この方法は、嫌気性消化の前にてオゾン+アルカリ処理を行うことでリンを汚泥から分離すると共にメタンガスを従来技術より多く得ることが可能となる手法である。さらに消化が促進されることにより処分すべき汚泥量が減少するので処分に要するエネルギーも減少させることが可能となる。具体的な処理過程は、汚泥に対してまずオゾン処理を施す。オゾンの強い酸化力によって有機物が分解される。そして、そのオゾン処理された汚泥に NaOH を添加し一定時間反応させ、pH を調整することでオゾン+アルカリ処理が完了となる。図 2-3 にオゾン+アルカリ処理のフローを示す。このオゾン+アルカリ処理によって細胞の細胞壁が一部破壊され溶解性の有機物質が溶出する。固液分離によってリンと固形物を分け、この溶解したリンに対してカルシウムを使用し凝集沈殿を行うことでリンを固形物として回収することができる<sup>7)</sup>。この時沈殿するのは主にリンであり、その他の有機物は溶解した状態で残っている。この有機物と溶け残りの汚泥を用いて嫌気性消化処理を行うことが可能である。

超臨界水ガス技術を用いることによって下水汚泥や家畜排せつ物からのリン回収についても調査がなされており、ガス化率を高めることでリン鉱石と同じ濃度でのリンの回収が可能であることが報告されている<sup>8)</sup>。また、鶏糞、豚糞、牛糞を超臨界水ガス化することによってエネルギー生産及びリンの回収を同時に行うことができ、エネルギー自立型のリン回収システムが可能であることが報告されている<sup>9)</sup>。同様に亜臨界水を用いることで下水汚泥からリン及び窒素を回収することが検討されている<sup>10)</sup>。亜臨界水中では下記のような反応が起こり、リンはオルトリン酸、窒素はアンモニアへ変換される。





この溶出液に水酸化マグネシウムを添加することでリン酸マグネシウムアンモニウムの結晶性不溶性塩が生成するので、これを肥料として有効利用できるとされている。

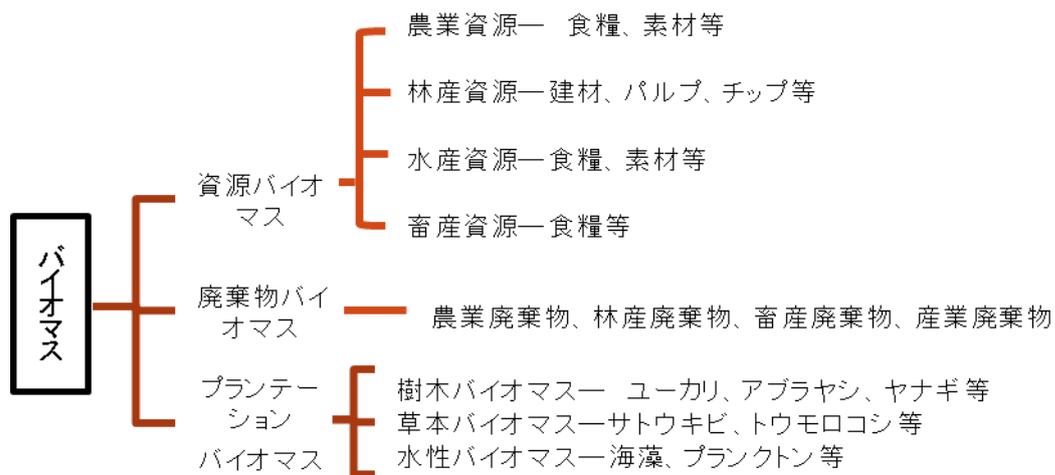


図 2-1 バイオマス資源の分類図<sup>[1]</sup>

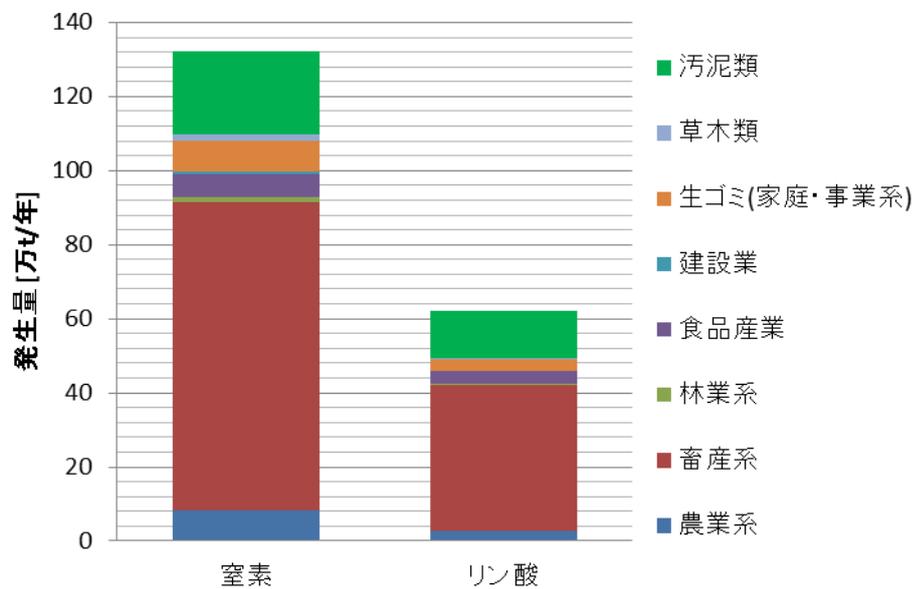


図 2-2 日本の有機性廃棄物中に占める窒素とリン酸の発生量<sup>[5]</sup>

表 2-1 下水及び下水汚泥に含まれている物質と回収実験例<sup>[6]</sup>

回収対象	回収物質名	回収方法	国名
都市下水	リン、アンモニア	イオン交換法	イタリア
下水	リン	フォストリップ法	日本
人工汚水及び消化槽脱離液	リン及び窒素	ストラバイト結晶化法	日本
返流水	リン	MAP 造粒法	日本
都市下水	リン、アンモニア	イオン交換法 (RIM-NUT プロセス)	イタリア アメリカ

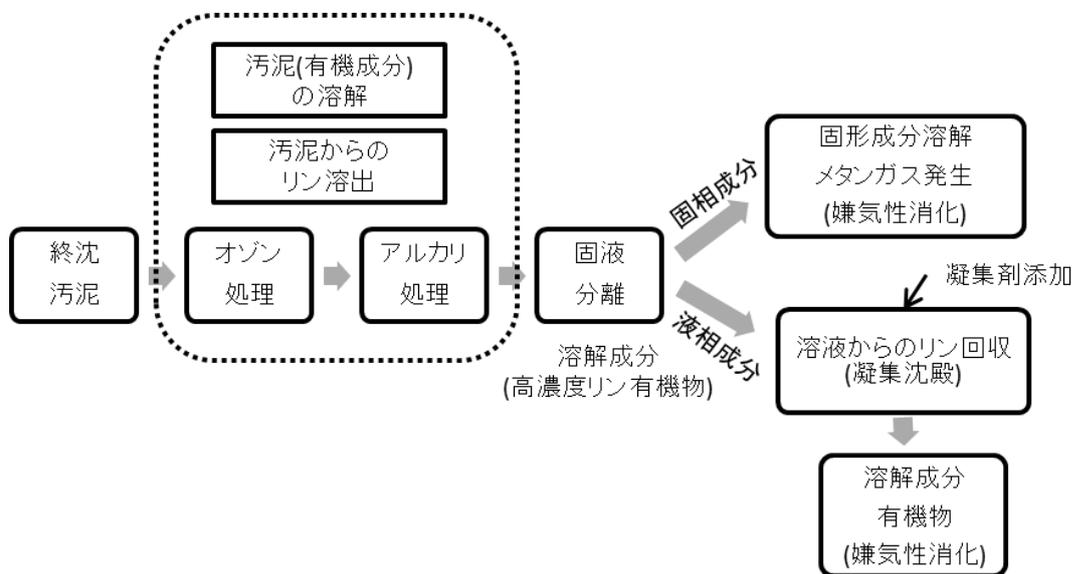


図 2-3 オゾン+アルカリ処理のフロー<sup>[7]</sup>

## 2.3 高温高压水処理の概要

水の温度を高くしていくと、ある点で水と水蒸気の区別ができない状態となる。この 647 K、22.1 MPa の点が臨界点とされ、この臨界点以上の温度、圧力の水が超臨界水と呼ばれる。図 2-2 に示しているように、超臨界水は飽和蒸気圧曲線の先に存在している。また、超臨界状態では水熱条件と比べると水のイオン積が極めて低くなることが特徴であり、さらに誘電率も超臨界状態では非常に小さな値となる。従って、有機物をよく溶かし、無機物がほとんど溶解しない状態となる。図 2-3 に水のイオン積と温度の関係を示す<sup>[11]</sup>。また、超臨界水状態より少し温度、圧力の低い状態は亜臨界水と呼ばれる。亜臨界水は超臨界水と同様に有機物の溶解性と加水分解性を持ち、扱いが超臨界水よりも容易であるため様々な用途に用いられている。本研究では、亜臨界水と超臨界水を併せて高温高压水と呼ぶ。

バイオマスを超臨界状態の水中で反応させることによって熱分解や加水分解が起こる。さらに分解が進むと可燃性のガスが生成され、これが超臨界水ガス化と呼ばれる。超臨界水ガス化によって生成するガスは水素、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素が主であり、ごく少量のエタン、エチレンなどの炭化水素を含んでいる。バイオマスのガス化に関連する主な化学反応は、

- ① 燃焼反応： $C + O_2 \rightarrow CO_2$  (発熱)、 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(gas)$  (発熱)
- ② 部分酸化反応： $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$  (発熱)
- ③ 発生炉ガス化反応： $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  (吸熱)
- ④ 水性ガス化反応： $C + O_2 \rightarrow CO_2$  (吸熱)
- ⑤ 水素化： $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$  (発熱)
- ⑥ シフト反応： $CO + H_2O(gas) \rightarrow CO_2 + H_2$  (わずかに発熱)
- ⑦ メタン化反応： $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O(gas)$  (発熱)
- ⑧ リフォーム反応： $CH_4 + H_2O(gas) \rightarrow CO + 3H_2$  (吸熱)

である<sup>[11]</sup>。

超臨界水ガス化技術は、含水率の高いバイオマスにおいて無機物を除去しつつ有機物をガス化できる技術であり、従来の流動層ガス化や急速熱分解に利用することが困難であったバイオマスの再利用法として有効的な技術であると考えられている<sup>[11]</sup>。超臨界状態においては、水は有機溶媒と似た性質を持ち、有機物は容易に溶解され、即座に加水分解される。同時に、高温であるために有機物の熱分解も迅速に進行する。反応後の物体は基本的にはガスであり、生成物を冷却することによって、自然にガスを分離することが可能であることから燃料として非常に使い勝手が良い。超臨界水ガス化にはしばしば炭素系触媒や、ニッケル触媒、アルカリ触媒が用いられる。触媒を用いることでガス化効率を上げることができるからである。一方で超臨界ガス化の問題点としては、触媒の被毒や反応器の腐食及び高温高压であることから管理とその維持コスト等がある。

現在、含水性のバイオマスの利用技術にはメタン発酵が一般的に行われているが、超臨界水ガス化はこれよりも 4000~10000 倍速い反応<sup>[11]</sup>であり、処理速度が速く、生成ガスも高压で圧縮されているため、反応器がコンパクトにできるという利点もある。メタン発酵

では反応に 2 週間程度を要し、反応器容積も大きくしなければならない。また、メタン発酵では発酵残渣の発生と処理が問題とされるが、超臨界水ガス化は発酵残渣が生成しないという利点もある。

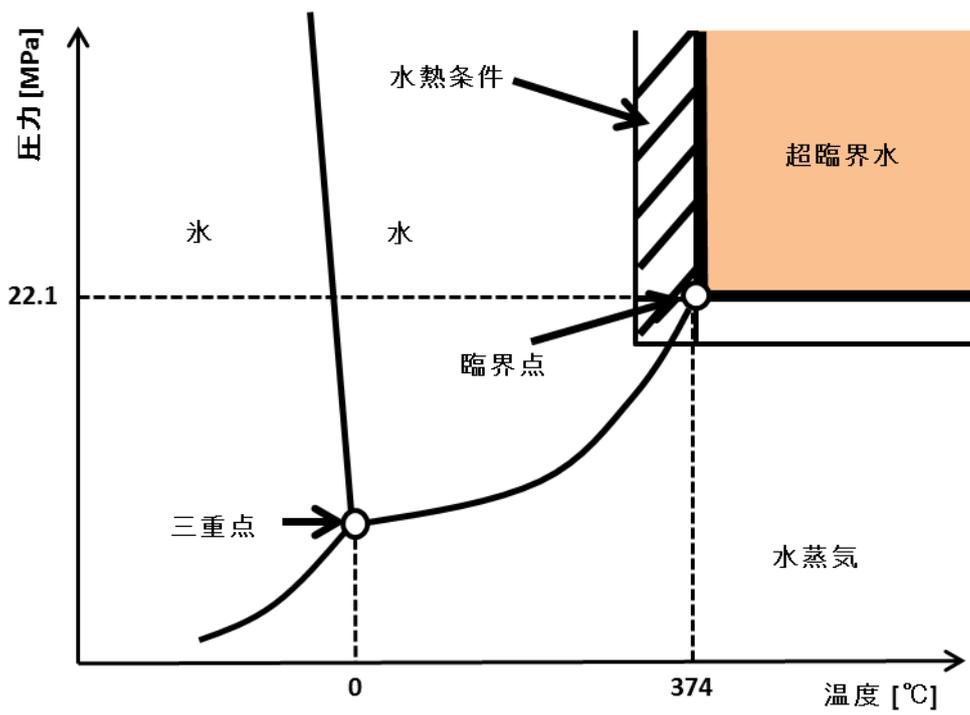


図 2-2 水の状態図<sup>[1]</sup>

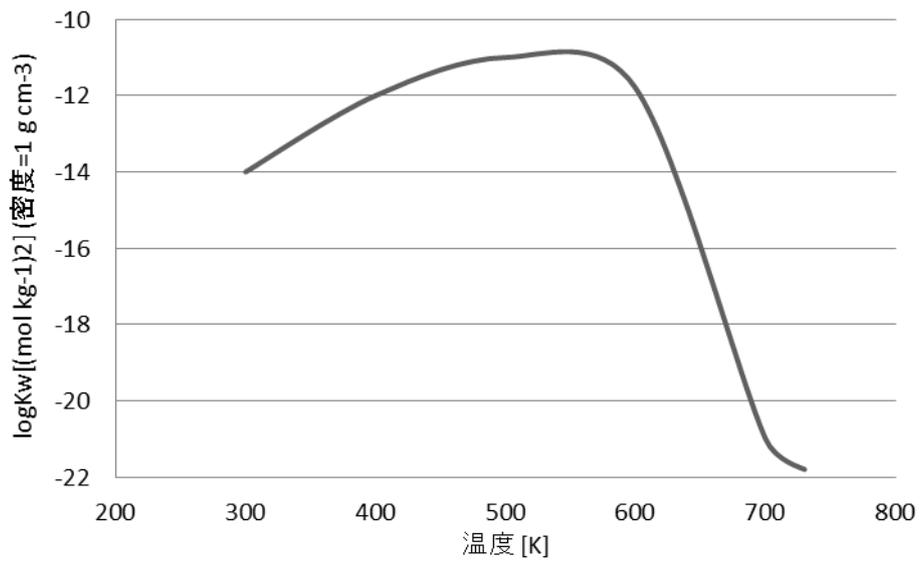


図 2-3 水のイオン積と温度の関係<sup>[1]</sup>

## 2.4 高温高圧水処理の既往研究

高温高圧水を用いたバイオマスの分解やガス化技術の調査は様々な条件で検討がなされている。M. Sasaki らは、亜臨界・超臨界水を用いることでセルロースを迅速に単糖に分解できることを確認している<sup>[12]</sup>。さらに、M. Sasaki らは詳細な実験と解析を行うことで、結晶性セルロースの変換における反応速度及びメカニズムを解明した<sup>[13]</sup>。A. Kruse らは、バイオマス中のリグニンのモデル物質としてピロカテコールを用いてガス化の検討を行った。500°C、25 MPa の条件下で回分式反応器を用いて 1 時間処理を行った結果、5%の濃度までなら KOH を添加することで一酸化炭素の減少と水素及び二酸化炭素の収率の増加を確認している。また、カテコールの濃度を倍にすると水素収率並びにガス化効率の低下にもつながるということも確認されている<sup>[14]</sup>。T. Yoshida らは、673 K、25 MPa の条件下でニッケル触媒を用いてセルロース、リグニン、ヘミセルロースの混合物を用いて相互作用を検討した<sup>[15]</sup>。その結果、リグニンが少しでも存在すると水素の生成量が大幅に減少することを報告している。

亜臨界水を用いた検討についても、H. Yoshida らが魚あらを亜臨界水によって加水分解する実験を行っており、亜臨界水分解によってアミノ酸や、リン酸、EPA、DHA 等の付加価値の高い有用資源に転換することができる可能性を見出している<sup>[16][17]</sup>。亜臨界水の可溶化に焦点を当てた研究が多い。

バイオマスの高温高圧水処理による主要な分解反応や分解経路を調べるためにモデル物質や化合物を研究することによって理解することができるということが知られており、各バイオマスの反応特性を明らかにするために様々なモデル物質を選定し、検討が行われている。Yoshida らはバイオマスのモデル化合物としてリグニンとセルロースの混合物と実バイオマスとして稲わらとおがくずを用いてガス化による検討を行っている<sup>[18]</sup>。また、A. Kruse らは、バイオマスの分解反応経路を明らかにするために調理されたニンジンとジャガイモから構成されるベビーフードをモデル物質として、反応温度 330~410°C、反応圧力 30~50 MPa という亜臨界・超臨界水の条件で回分式反応装置によって実験を行なっている<sup>[19]</sup>。Schmieder らはバイオマスと有機廃棄物の水熱条件下でのガス化の検討のためにセルロースのためのモデル化合物としてグルコースを、リグニンのためのモデル化合物として芳香族化合物を、タンパク質のモデル化合物としてグリシンを用いて 2 つの流通式管型反応器とバッチオートクレーブによる調査<sup>[20]</sup>を行っている。

含窒素有機化合物をモデル物質として用いている例もある。例えば、農薬や、織物、ゴム製品、医薬品などの広い範囲の合成において溶媒として利用されるピリジンをモデル化合物として高温高圧水によって処理したという報告<sup>[21][22]</sup>がある。その報告の Crain らは反応温度 426~525°C、反応圧力 27.6±0.4 MPa、滞留時間 2.1~10.7 sec、流量 35±0.1 g/min として酸素とモデル物質ピリジンを供給するモル比を 0~2.64 と変化させて実験を行った<sup>[21]</sup>。その結果、500°C以下の反応温度ではピリジンの加水分解は1%以下であった。また、最大のピリジンの加水分解は反応温度 521°C、滞留時間 7 秒より前における条件で 4.2%であった。他の含窒素化合物として、佐藤らは反応圧力 30 MPa、反応温度 260~340°Cでモ

デル物質をグリシンとして高温高压水中における分解速度に関する検討を行っている<sup>[23]</sup>。その結果、グリシンの分解によってアミン類や有機酸類、炭酸が分解生成物として確認されたと報告している。同様に、佐藤らは反応圧力 20 MPa、反応温度 200~340°Cの範囲でアラニン、ロイシン、フェニルアラニン、セリン及びアスパラギン酸の 5 種のアミノ酸を用いてそれぞれの分解反応速度の検討を行っている<sup>[24]</sup>。その結果、分解速度はアスパラギン酸、セリン、フェニルアラニン、ロイシン、アラニンという順で減少が見られた。また、アミノ酸の主要な反応には脱炭酸、脱アミノ化が知られているが、アスパラギン酸の分解は脱アミノ化の方に優位性があることを見出した。しかし、これらの含窒素化合物についての検討はバイオマス試料の生成ガスの特性や分解反応、モデル物質自体の反応経路を明らかにすることが主である。含窒素化合物に着目してはいるが、窒素自体の挙動に焦点を当てている例はほとんどない。

含リン有機化合物を高温高压水処理した検討には、リンを多く含有するバイオマスとして下水汚泥を対象として検討を行っている例がある。Zhu らは、高温高压水処理において、バイオマスからのエネルギー回収や水素収率を促進させる触媒などの検討がほとんどであり、無機物質の挙動がわかっていないことからリンに着目し調査を行った<sup>[25]</sup>。その結果、リンは高温高压水処理の過程でそのほとんどが固相中に存在し、有機リンは超臨界水ガス化の過程でほとんどが無機リン酸塩に変換されるということが確認された。また、超臨界水ガス化過程におけるリンの変換過程は、加熱中に非アパタイト系無機リンが溶解とアパタイト系リンの沈殿が起こり、超臨界状態中に有機リンへの変換、非アパタイト系無機リンの沈殿、アパタイト系リンの加水分解が起こると推測している。また、有機リン化合物であるメチルホスホン酸を用いて超臨界水中での分解速度の検討を行っている Sullivan らの報告もある<sup>[26]</sup>。Sullivan らは、メチルホスホン酸濃度 0.5~1.0 mM、酸素濃度 1.0~3.8 mM、反応温度 478~572°C、酸化速度に与える反応圧力の影響を、138~277 bar、滞留時間 3.0~9.5 sec の範囲で、実験を行った。その結果、主要な炭素含有生成物は一酸化炭素、メタン、二酸化炭素で、リン含有生成物はリン酸であることを報告している。これらのようなリンの挙動の検討やモデル物質を用いた検討は少なく、リンについてはバイオマス中からのリンの分離やバイオマスを何らかの方法で処理した後の残渣中からリンを分離する検討が多い。下水汚泥及び河川や海洋堆積物中のリンを全リン、無機リン、有機リン、非アパタイト系リン、アパタイト系リンに分画しそれぞれ定量したことを報告している<sup>[27]</sup>。貫上らも二つの下水処理場から下水処理の工程で発生する様々な汚泥を用いて下水汚泥中のリンの存在形態を報告している<sup>[28]</sup>。以上のように含リン有機化合物については、バイオマス中からのリンの回収方法の検討が盛んに行われているが、含窒素有機化合物と同様にバイオマスの利用過程（高温高压水処理等）中におけるリンの挙動自体に焦点を当てた研究はまだ十分なされていない。従って、含リン有機化合物についてもさらに詳細な調査が必要である。

超臨界水は有害物の分解・無害化の分野においても利用されている。Yamasaki らは、回分式反応器を用いた 350°Cの反応で 3~4 mol/L のアルカリを使えば PCB(カネクロール 300) をほぼ 100%脱塩素化できることを確認している<sup>[29]</sup>。また、Sako らは、PCB 混合物の脱塩

素化に成功している<sup>[30]</sup>。その他にも、固形有機物の完全酸化、有機塩素化合物処理、ケミカルリサイクル、材料製造等の様々な分野に応用<sup>[31]</sup>されており、今後さらに実社会において超臨界水技術が適応されることが考えられる。

## 第 3 章 実験装置及び方法

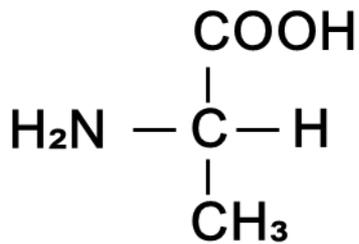
### 3.1 実験試料

本実験の試料には、窒素とリンを含む有機化合物を対象として、下水汚泥とモデル物質を選定した。下水汚泥は国内下水処理場 A から採取した。窒素のモデル物質は、グリシン（試薬特級、和光純薬工業株式会社）、アラニン（試薬特級、和光純薬工業株式会社）、アルギニン（和光特級、和光純薬工業株式会社）、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム（生化学用、キシダ化学株式会社）を用いた。リンのモデル物質は、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム（生化学用、キシダ化学株式会社）を用いた。図 3-1、図 3-2、図 3-3、図 3-4 にそれぞれのモデル物質の構造式と特徴を記す。本研究で実バイオマスの試料として下水汚泥を選定したが、グリシン、アラニン、アルギニンは一般的な下水汚泥中の構成アミノ酸であると報告されている<sup>[1]</sup>。

#### 3.1.1 下水汚泥

下水汚泥は国内下水処理場 A から採取した脱水汚泥を使用した。性状は泥団子状であった。本実験で用いた下水汚泥は国内下水処理場 A の下水処理プロセスにおける汚泥処理施設から採取した。具体的には、濃縮槽によって濃縮させた汚泥を脱水機で脱水した後の返送汚泥にあたる。使用時以外は冷凍保存し、使用するときは解凍を行ってから使用した。また、亜臨界水処理を行う際は含水率が 80%となるように水を加えてから実験を行った(最初の脱水汚泥の含水率は 76%であった)。

### 3.1.2 グリシン



化学式	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
モル質量	75.07 g/mol
密度	1.16 g/cm <sup>3</sup>
融点	233 °C
pH	5.9~6.4 (5%水溶液, 20°C)

出典<sup>[2]</sup>

図 3-1 グリシン構造式

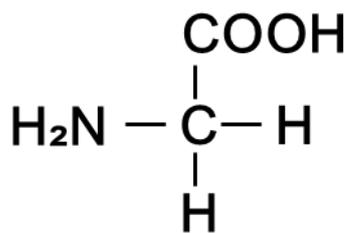
#### 特徴

- ・非必須アミノ酸の一つ
- ・タンパク質を構成するアミノ酸の中で最も単純な構造を持つ
- ・不斉炭素を持たないので、D-、L-の立体異性を持たない
- ・調味料や緩衝材などの添加剤として使用されている
- ・血中コレステロールを低下させる働きを有する
- ・グリシンの製造法には加水分解法と化学合成法とがある

#### 選定理由

- ・構造が非常に単純であるということから選定

### 3.1.3 アラニン



化学式	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
モル質量	89.09 g/mol
密度	1.42 g/cm <sup>3</sup>
融点	264 °C
pH	5.5~6.5(10%水溶液, 20°C)

出典<sup>[3]</sup>

図 3-2 アラニン構造式

#### 特徴

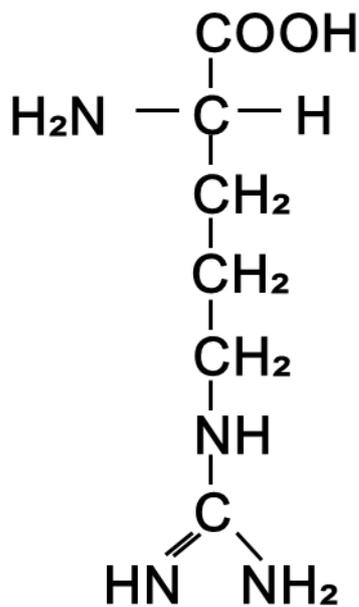
- ・非必須アミノ酸の一つ
- ・グリシンに次いで2番目に小さなアミノ酸
- ・ほとんどすべてのタンパク質に普遍的に見られる

- ・疎水性アミノ酸、非極性側鎖アミノ酸に分類される
- ・タンパク質構成アミノ酸のひとつ

選定理由

- ・構造が似ているグリシンとの比較のために選定

### 3.1.4 アルギニン



化学式	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
モル質量	174.2 g/mol
融点	238°C
水への溶解度	148.7 g/L (20°C)

出典<sup>[4]</sup>

特徴

- ・非必須アミノ酸の一つ
- ・タンパク質を構成するアミノ酸の中で最も塩基性が高い
- ・アンモニアの生体内解毒に作用する尿素回路の中間体
- ・成長ホルモンの分泌の促進、免疫力の増加、血液の循環も助ける

図 3-3 アルギニン構造式

選定理由

- ・側鎖が比較的長く複数の窒素を持つので、また窒素の二重結合も含まれているので選定

### 3.1.5 アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム(ATP-2Na)

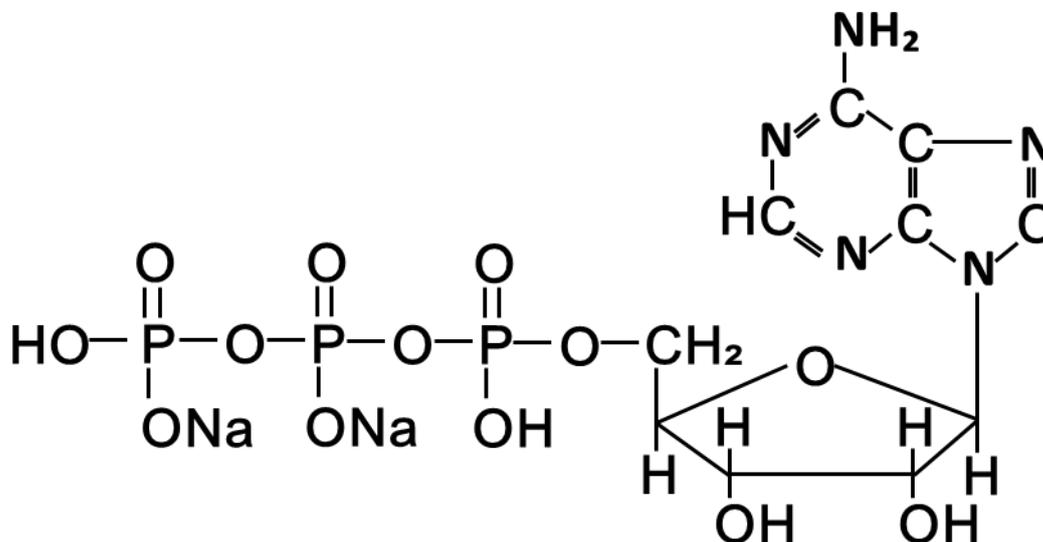


図 3-4 アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム構造式

化学式	$C_{10}H_{14}N_5O_{13}P_3Na_2$
モル質量	551.2 g/mol
融点	176 °C
pH	2.5~3.5

出典<sup>[5]</sup>

#### 特徴

- ・エネルギーの放出・貯蔵、物質の代謝・合成の重要な役目を果たしているヌクレオチド
- ・エネルギーを必要とする生物体の反応過程には必ず使用される
- ・筋収縮や、能動輸送、生合成等の役割を担っている

#### 選定理由

- ・生体内に広く分布しており、エネルギーを必要とする生物体の反応過程には無くてはならない化合物であり、窒素及びリンの両方を含んでいるので選定

## 3.2 実験装置

本実験では、条件に応じて回分式反応器と連続式反応器の2種類を用いて行った。回分式反応器は、昇温時間が長くなりタールやチャーといった副生物ができるので連続式反応器に比べてエネルギー効率が低いと考えられているが、前処理を行う必要がないことや、メンテナンスが容易であるという利点がある<sup>6)</sup>。一方で連続式反応器は、連続的に試料を供給することから詰まりによるトラブルが発生することがあり、頻繁なメンテナンスが必要となるが、昇温時間が短いことや回分式に比べエネルギー効率がよく実験後の生成物の回収も容易であるという利点がある。

### 3.2.1 回分式反応装置

本研究で使用した SUS316 製の回分式反応装置の概略図を図 3-5 に示す。下水汚泥を高温高圧水処理する際に回分式反応装置を用いた。回分式反応装置の構造は、内容積 29.3 mL、内径 14.8 mm、長さ 10 cm とした 3/4 inch 管の片端に 3/4 inch キャップ、もう一方に 3/4 inch 管と 1/8 inch 管を接続する径違いユニオンを取り付け、30 cm の 1/8 inch 管を接続した。さらに、その 1/8 inch 管は T 型継手に接続した。T 型継手の他端には、圧力をモニターするための圧力計（株式会社キーエンス、AP-16S）を、もう一方にはガスをサンプリングするためのバルブを接続した。

〈回分式反応装置の実験手順〉

本研究における回分式反応装置の実験条件を表 3-1 に示す。また、実験装置の操作手順を以下に示す。実験は再現性を得るためにそれぞれ 2~3 回行った。

表 3-1 回分式反応装置の実験条件

	反応温度 [°C]	反応時間 [分]	反応圧力 [MPa]	投入試料量 [g]	投入水量 [g]	ニッケル触媒量 [g]
Condition 1 下水汚泥	175	30	1.5	12	2.2	0
Condition 2 下水汚泥	200	30	2.2	12	2.2	0
Condition 3 下水汚泥	225	30	2.9	12	2.2	0
Condition 4 下水汚泥	250	30	4.6	12	2.2	0
Condition 5 下水汚泥	500	30	22.8	4.6	0	0
Condition 6 下水汚泥	500	30	23.4	3.9	0	7.7

- 1) 回分式反応器の中に所定の試料と水を投入する。必要に応じてニッケル触媒（日興リカ株式会社、D-2311L）を所定量加える。
- 2) 溶融塩浴を加熱し、設定温度まで昇温する。
- 3) 反応器を溶融塩浴内に浸漬し、30 分間反応させる。
- 4) 反応時間経過後、速やかに溶融塩浴から反応器を取り出し、水浴に投入し反応を停止させる。
- 5) 冷却後、回分式反応器をガスサンプリング装置に接続しガスを回収する。

### 3.2.2 連続式反応装置

本研究で使用した SUS316 製の連続式反応装置の概略図を図 3-6 に示す。連続式反応装置では、モデル物質を用いた実験を行った。所定の濃度に調製したモデル物質水溶液と純水とを、それぞれの設定流量（モデル物質水溶液：純水＝1：4）に合わせ HPLC ポンプ（日本精密科学株式会社、NP-KX-500-40）によって送り出した。流量はモデル物質水溶液と純水の重量を 10 分間の間隔で測定し算出、調整を行った。実験中は常に流量の測定を行った。なお、反応時間をきっちりと区切るために水はあらかじめ予熱部において設定温度に達するまでの十分な加熱を行った。所定の滞留時間（0.5～60 秒）で反応器を通過した試料は、速やかに冷却部において冷却される。本研究において予熱部とは純水を溶融塩浴内で所定の温度（400～500℃）まで加熱するための部分であり、冷却部とは設定温度（400～500℃）に保たれている反応器を流体が通過した後に、液体試料を室温まで冷却するための部分であるが、これらの部分は反応を速やかに開始もしくは終了させるために必要であった。実験中の反応系の温度と圧力は常にモニタリングし、必要に応じて調節した。反応系の温度は、反応器入口部、出口部、溶融塩浴内部を T-35 型シース熱電対 K タイプ（坂口電熱株式会社、T35101）を用いて常にモニタリングした。また反応系の圧力は、モデル物質水溶液と純水を供給する HPLC ポンプのそれぞれの出口部、背圧弁の入り口部をモニタリングした。連続式反応装置の配管は、外径 1/8 inch、肉厚 0.7 mm の SUS316 管を用いた。

#### 〈連続式反応装置の実験手順〉

本研究における連続式反応装置の実験条件を表 3-2 に示す。また、連続式反応装置の操作手順を以下に示す。

表 3-2 連続式反応装置の実験条件

	モデル物質	反応温度 [°C]	反応圧力 [MPa]	滞留時間 [秒]	試料濃度 [wt%]
Condition 1	グリシン	400	25	1～60	10
Condition 2	グリシン	450	25	1～8	10
Condition 3	グリシン	500	25	0.5～8	10
Condition 4	アラニン	400	25	1～4	10
Condition 5	アラニン	450	25	1～4	10
Condition 6	アラニン	500	25	1～4	10
Condition 7	アルギニン	400	25	1～30	10
Condition 8	アルギニン	450	25	1～30	10
Condition 9	アルギニン	500	25	1～30	10
Condition 10	ATP-2Na	400	25	1～60	1
Condition 11	ATP-2Na	450	25	1～60	1
Condition 12	ATP-2Na	500	25	1～60	1

- 1) それぞれの HPLC ポンプから装置に純水を供給する。
- 2) 背圧弁を調節し、反応器内を所定の圧力まで昇圧する。
- 3) HPLC ポンプの流量を所定の流量に設定する。
- 4) 冷却水を流す。
- 5) 熔融塩浴を加熱し、設定温度まで昇温する。
- 6) 予熱部と反応器を熔融塩浴内に浸漬する。
- 7) 試料供給用 HPLC ポンプを純水から試料溶液に切り替える。
- 8) HPLC ポンプで試料溶液の供給を開始してから配管の出口に達するまでの時間が経過してから、サンプリング装置を設置し生成物を回収する。この時、ガスバッグは内部を真空状態にする。
- 9) 所定のサンプリング時間の終了後、サンプリング容器内の液体とガスバッグ中の気体を回収する。気体は直ちに GC-TCD を用いて分析する。
- 10) 滞留時間を変えるために設定流量を変更し、全ての滞留時間の条件で 8)-9)までを繰り返す。
- 11) 全てのサンプリングを終えたら、試料供給用 HPLC ポンプを純水に切り替える。
- 12) 電気炉の電源を切り、昇温を止める。
- 13) HPLC ポンプで純水の供給を開始してから配管の出口に達するまでの時間が経過したら、予熱部と反応器を熔融塩浴から取り出す。
- 14) 反応器内の温度が室温程度になったら背圧弁を徐々に開いて、大気圧にまで減圧する。
- 15) HPLC ポンプと冷却水を停止する。

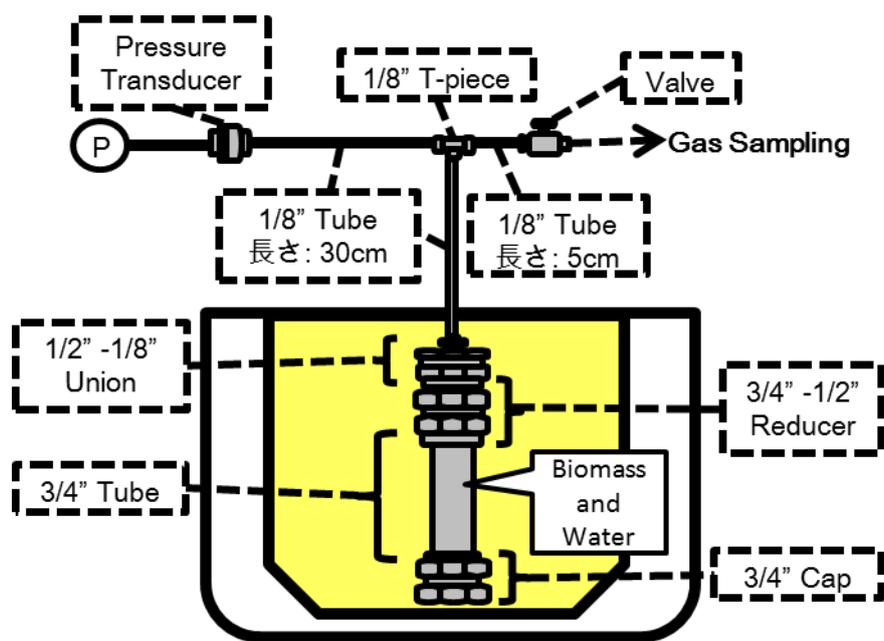


図 3-5 回分式反応装置

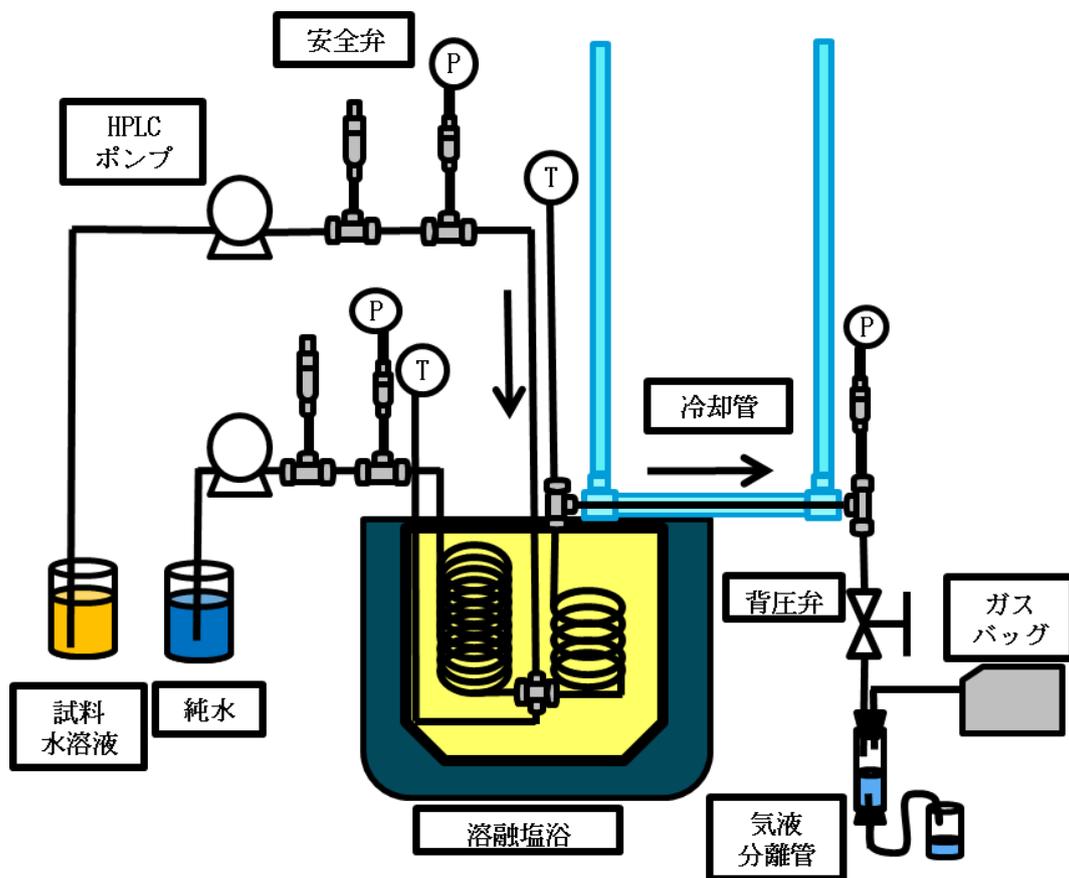


図 3-6 連続式反応装置

### 3.2.3 熔融塩浴

熔融塩浴は、固体の硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを重量比 6:5:1 で混合し、加熱して液体にしたものを使用した。この塩浴には、熱電対（坂口電熱、T-35 型 シース熱電対 K タイプ）を接続し、塩浴内部の温度変化を確認できるようにした。また、本実験における熔融塩浴の最大設定温度は 500℃、最小設定温度は 200℃である。

### 3.2.4 ガスサンプリング装置

2つの圧力計と真空ポンプを付属したガスサンプリング装置を使用した。圧力計は、条件に応じて AP-13S（キーエンス、±100 kPa の範囲）と、AP-16S（キーエンス、0~1 MPa の範囲）の 2 種類を使用した。本実験で使用したガスサンプリング装置の概略図を図 3-7 に示す。

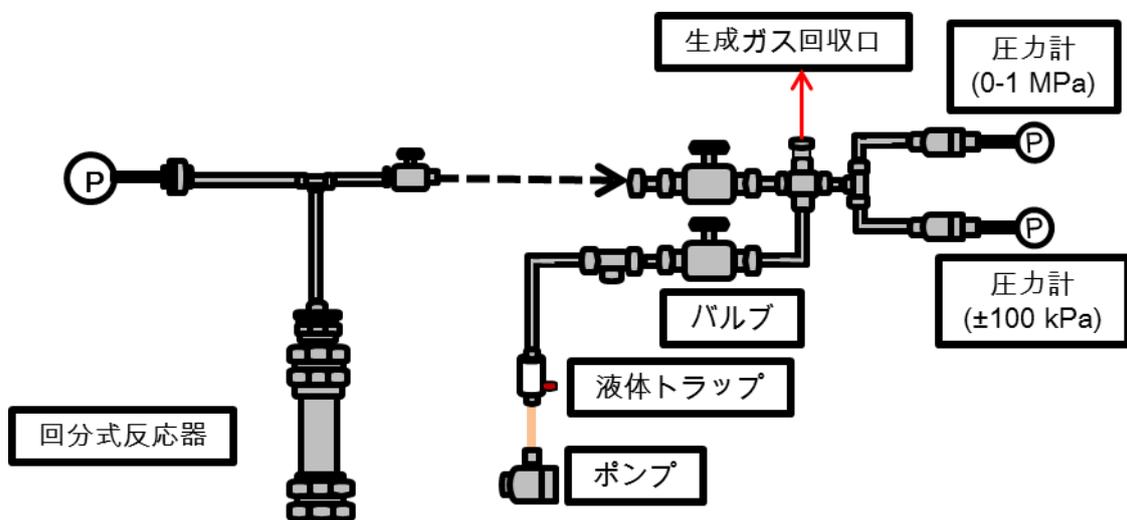


図 3-7 ガスサンプリング装置

### 3.3 分析機器

高温高圧水処理後の生成物を気体、液体、固体のそれぞれの成分に別けて分析を行った。

#### 3.3.1 CHN コーダー

下水汚泥中に含まれる C、H、N、O、S の含有率の測定は、東京大学大学院理学系研究科化学専攻有機元素分析室に委託した。下水汚泥はあらかじめ乾燥させ、含水率を 0%としたもの 0.5～1 g を分取し送付した。有機元素分析室では、CHN コーダー(ヤナコ分析工業、MT-6)を用いて、検出器は熱伝導度検出器を、焼却炉の温度を 980℃、還元炉の温度を 500℃に設定し分析を行っている。

#### 3.3.2 全窒素全リン計

液体成分中の全窒素、アンモニア、全リンはポータブル簡易全窒素全リン計（東亜ディーケーケー株式会社、TNP-10）を用いて定量した。

〈全窒素測定の方法と分析手順〉

[原理]

有機窒素及び窒素酸化物をペルオキシ二硫酸塩を加え加熱分解して硝酸とする。さらにこれを金属亜鉛粉末で亜硝酸に還元し、生成した亜硝酸をナフチルエイレンジアミン吸光光度法により測定する。

- 1) 全窒素の測定可能範囲である 0.200 ～10.0 mg/L に納まるようにそれぞれのサンプルを調整する。
- 2) 希釈した試料 5 mL を分解管に分取し、全窒素測定試薬キット（東亜ディーケーケー株式会社、143C191）に付属している、TN1（ペルオキシ二硫酸塩類）及び TN2（酸性溶液）の 2 種類の試薬を添加する。
- 3) 分解管を 120℃に設定したヒーターで 20 分間加熱する。
- 4) 加熱後、室温にて 5 分以上放冷する。
- 5) 放冷後、25℃近傍に調節した水に 5 分間以上浸漬し冷却する。
- 6) 全窒素測定試薬キットに付属している測定試薬容器に冷却した試料を 2 mL 入れ、試薬 A（アルカリ性溶液）を添加した後直ぐに 30 秒間振り混ぜ 10 分間静置する。
- 7) 測定試薬容器を全窒素全リン計にセットし、全窒素濃度を測定する。測定結果に希釈倍率を考慮し、液体生成物中の全窒素濃度を求める。

〈アンモニア測定の方法と分析手順〉

[原理]

インドフェノール青吸光光度法によりアンモニウムイオン濃度を測定する。

- 1) アンモニアの測定可能範囲である 0.060～2.50 mg/L に納まるようにそれぞれのサンプルを調整する。

- 2) アンモニア測定試薬キット（東亜ディーケーケー株式会社、0BB00009）に付属の測定試薬容器に冷却した試料を 2 mL 入れ、直ぐに 10 秒間振り混ぜ 15 分間静置する。
- 3) 測定試薬容器を全窒素全リン計にセットし、アンモニア濃度を測定する。測定結果に希釈倍率を考慮し、液体生成物中のアンモニア濃度を求める。

〈全リン測定の原理と分析手順〉

[原理]

無機リン及び有機リンをペルオキシ二硫酸塩を加え加熱分解してリン酸とする。モリブデン青吸光度法によりリン酸イオンを測定する。

- 1) 全リンの測定可能範囲である 0.050~5.00 mg/L に納まるようにそれぞれのサンプルを調整する。
- 2) 希釈した試料 5 mL を分解管に分取し、全リン測定試薬キット（東亜ディーケーケー株式会社、143C192）に付属している、TP1（ペルオキシ二硫酸塩類）及び TP2（酸性溶液）の 2 種類の試薬を添加する。
- 3) 分解管を 120℃に設定したヒーターで 20 分間加熱する。
- 4) 加熱後、室温にて 5 分以上放冷する。
- 5) 放冷後、25℃近傍に調節した水に 5 分以上浸漬し冷却する。
- 6) 全リン測定試薬キットに付属している測定試薬容器に冷却した試料を 2 mL 入れ、試薬 TP（アルカリ性溶液）を添加した後直ぐに 10 秒間振り混ぜ 10 分間静置する。
- 7) 測定試薬容器を全窒素全リン計にセットし、全リン濃度を測定する。測定結果に希釈倍率を考慮し、液体生成物中の全リン濃度を求める。

### 3.3.3 イオンクロマトグラフ(IC)

液体試料中の亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、アンモニア態窒素、リン酸態リン、メチルアミン、エチルアミンをイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス株式会社、DX-120）を用いて定量を行った。

〈分析条件〉

亜硝酸態窒素、硝酸態窒素、リン酸態リンの陰イオンの分析には、カラムは IonPac AS12A を、溶離液には 2.7 mmol/L の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、0.3 mmol/L の  $\text{NaHCO}_3$  (和光純薬工業) を使用した。また、溶離液の流量は 1.5 mL/min、検出器電流を 100 mA とした。

アンモニア態窒素の分析には、カラムは IonPac CS12A を、溶離液には 2 mol/L のメタンスルホン酸 (和光特級、和光純薬工業) を 20 mmol/L に調製したものを使い、流量を 1.3 mL/min、検出器電流を 50 mA とした。

メチルアミン、エチルアミンの分析には、カラムは IonPac CS12A を、溶離液には 5 mmol/L のメタンスルホン酸 (和光特級、和光純薬工業) を用いて、流量を 1.0 mL/min、検出器電流を 50 mA として測定した。

#### <分析手順>

- 1) 試料溶液をそれぞれ希釈する。
- 2) 陰イオンを測定する際は、陰イオン混合標準液(イオンクロマトグラフ用、和光純薬工業)を用いて亜硝酸、硝酸、リン酸の標準液を作製する。陽イオンを測定する際は、陽イオン混合標準液(イオンクロマトグラフ用、和光純薬工業)を用いてアンモニアの標準液を作製する。メチルアミン、エチルアミンを測定する際は、40%メチルアミン溶液(和光純薬工業)、70%メチルアミン溶液(和光純薬工業)を用いてメチルアミン、エチルアミンの標準液を作製する。
- 3) イオンクロマトグラフを用いて 2) で作製した標準液を測定する。
- 4) それぞれ 5~50 ppm の測定範囲に収まるように希釈した試料を測定する。
- 5) 2)、3)の結果から検量線を作成し、1)のそれぞれの濃度を算出する。

#### 3.3.4 ガスクロマトグラフ(GC-TCD)

生成ガス中の水素、窒素、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素を GC-2014 (島津製作所) を用いて定量を行った。

#### <分析条件>

検出器は熱伝導度型検出器 (TCD)、キャリアガスはアルゴンガス、注入口及び検出器の温度は 170℃、カラム槽温度は 120℃、検出器電流は 60 mA とした。カラム温度は最初 45℃ で 12 分間保持し、その後 1 分間に 10℃ 上げていき 120℃ で 20 分間保持した。サンプル注入量は 100~1000 $\mu$ L とした。ガスのサンプリングは、回分式では回分式実験装置内に、連続式反応装置では出口部にアルミニウム製ガスバッグ (ジーエルサイエンス、CEK-1) を接続し生成ガスを採取した。採取したガスはガスサンプリング装置によって所要量を分取し分析を行った。

#### <回分式反応器によって生成したガスの分析手順>

- 1) 検量線を作製するために、H<sub>2</sub>: 4.80%、N<sub>2</sub>: 53.48%、CO: 16.23%、CO<sub>2</sub>: 20.38%、CH<sub>4</sub>: 5.11%を含んだ標準ガスボンベ (東京高圧山崎) からアルミニウム製ガスバッグを用いて標準ガスを採取し、ガスタイトシリンジにより 100 $\mu$ L、500 $\mu$ L、1000 $\mu$ L 取り出し GC-TCD により分析した。
- 2) 実験後に回収した生成ガスをシリンジを用いて 1000  $\mu$ L 採取し GC-TCD に打ち込み分析した。
- 3) 1)の結果から検量線を作成し、2)の生成ガスの組成と濃度を算出する。
- 4) 生成ガスの総量は以下の手順によって算出した。

実験前から回分式反応器内に入っている気体の量を  $n_0$  [mol]、大気圧を  $P_0$  [MPa]、気体定数を  $R$  [J/K $\cdot$ mol]、室温を  $T_0$  [K]、投入水量を  $V_w$  [mL] 回分式反応器容積を  $V_R$  [mL] とすると、

$$n_0 = \frac{P_0(V_R - V_W)}{RT_0}$$

として求めることができる。さらに、実験前からガスサンプリング装置内に入っている気体の量を  $n_1$  [mol]、減圧後のガスサンプリング装置内の圧力を  $P_1$  [MPa]、反応器を除いたガスサンプリング内の体積を  $V_{GSS}$  [mL] とすると、

$$n_1 = \frac{P_1 V_{GSS}}{RT_0}$$

として  $n_1$  を求めることができる。また、反応器のバルブを開放した後のガスサンプリング装置内の圧力を  $P_2$  [MPa] として、生成ガス回収後のガスサンプリング装置内部に存在する気体を  $n_2$  [mol] とすると、

$$n_2 = \frac{P_2(V_R + V_{GSS} - V_W)}{RT_0}$$

となる。従って、生成したガス量  $n_P$  [mol] は、

$$n_P = n_2 - n_1 - n_0 = \frac{P_2(V_R + V_{GSS} - V_W) - P_1 V_{GSS} - P_0(V_R - V_W)}{RT_0}$$

として算出することができる。

〈連続式反応器によって生成したガスの分析手順〉

- 1) 回分式反応装置で用いた手法と同様の手法で検量線を作製する。
- 2) ガスタイトシリンジにより空気を 100 $\mu$ L、500 $\mu$ L、1000 $\mu$ L 採取し、GC-TCD により分析し酸素の検量線を作製する。
- 3) 連続式反応装置による実験後にガスバッグに得られたサンプルガスをシリンジにて 1000  $\mu$ L 採取し、GC-TCD に打ち込み分析した。
- 4) 1)、2)の結果から検量線を作成し、3)の生成ガスの組成と濃度を算出する。
- 5) 生成ガスの総量は以下の手順によって算出した。(※理想気体と仮定の下、計算を行った。)

連続式反応装置によりガスバッグ中に採取した気体サンプルのうち酸素は反応に伴い生成はせず、もともと生成試料を捕集するために設置したサンプリング容器中に入っていた分である。従って、サンプリング容器内部の気体とガスバッグ内部の気体とが完全に混合していると仮定すると、酸素の体積比から高温高压水反応によって生成した各々の気体の量を算出することができる。本研究において空気の組成を、窒素が 780900 ppm、酸素が 209500 ppm、二酸化炭素が 300 ppm として計算に用いた。

連続式のサンプリング容器の内容積及び、容器とガスバッグまでの内容積との和を  $V$  [mL] とし、実験前から連続式のサンプリング容器及びステンレス配管内に存在している窒素、酸素、二酸化炭素の体積をそれぞれ  $V_{N_2,0}$ 、 $V_{O_2,0}$ 、 $V_{CO_2,0}$  [mL] とすると、

$$V_{N_2,0} = 0.7809V$$

$$V_{O_2,0} = 0.2095V$$

$$V_{CO_2,0} = 0.003V$$

と表すことができる。また、生成ガスのサンプリング終了後にガスバッグ内に存在する酸素の体積を  $V_{O_2,bag}$  [mL]、気体 A の体積を  $V_{A,bag}$  [mL]、サンプリング容器及びガスバッグまでの配管内に存在する気体 A の全体積を  $V_A$  [mL] とすると、

$$V_{O_2,0} : V_A = V_{O_2,bag} : V_{A,bag}$$

が成り立つので、 $V_A$  は、

$$V_A = \frac{V_{O_2,0} V_{A,bag}}{V_{O_2,bag}}$$

として求めることができる。従って、高温高压水反応によって生成した気体の体積を  $V_{A,z}$  [mL] とすると、

$$V_{A,z} = V_A - V_{A,0}$$

として求めることができる。従って、気体 A が窒素と二酸化炭素以外の場合は、

$$V_{A,z} = V_A = \frac{V_{O_2,0} V_{A,bag}}{V_{O_2,bag}}$$

から求めることができる。また、気体 A が窒素と二酸化炭素の場合は、高温高压水反応により発生した体積をそれぞれ  $V_{N_2,z}$ 、 $V_{CO_2,z}$  [mL] とすると、

$$V_{N_2,z} = V_{N_2} - V_{N_2,0} = \frac{V_{O_2,0} V_{N_2,bag}}{V_{O_2,bag}} - V_{N_2,0}$$

$$V_{CO_2,z} = V_{CO_2} - V_{CO_2,0} = \frac{V_{O_2,0} V_{CO_2,bag}}{V_{O_2,bag}} - V_{CO_2,0}$$

として求めることができる。

#### <炭素ガス化率と水素ガス化率の算出方法>

炭素ガス化率を CGE [%]、原料中の炭素含有量（下水汚泥の場合には CHN コーダの結果から、モデル物質の場合には理論値を用いた）を  $C_C$  [mol]、気体生成物中の炭素のモル量を  $Y_C$  [mol] とすると、

$$CGE = \frac{Y_C}{C_C} \times 100$$

水素ガス化率を HGE [%]、原料中の水素含有量（下水汚泥の場合には CHN コーダの結果から、モデル物質の場合には理論値を用いた）を  $C_H$  [mol]、気体生成物中の水素のモル量を  $Y_H$  [mol] とすると、

$$HGE = \frac{Y_H}{C_H} \times 100$$

としてそれぞれ算出することができる。

### 3.3.5 TOC/TN 計

TOC 計（島津製作所、TOC- $V_{CPN}$ ）を用いて液体試料中の全炭素、有機炭素、無機炭素、全窒

素の定量を行った。TC 標準液は特級試薬のフタル酸水素カリウム(和光純薬工業)、IC 標準液は特級試薬の炭酸水素ナトリウム(和光純薬工業)と炭酸ナトリウム(和光純薬工業)を、TN 標準液は特級試薬の硝酸カリウム(和光純薬工業)を使用し、作製した。

<分析手順>

- 1) 1L のメスフラスコに 2.125 g のフタル酸水素カリウムを入れ、標線まで純水を加え攪拌することで 1000 mg-C/L の TC 標準液を作製する。
- 2) 1L のメスフラスコ 3.50 g の炭酸水素ナトリウムと 4.41 g の炭酸ナトリウムを入れ、標線まで純水を加え攪拌することで 1000 mg-C/L の IC 標準液を作製する。
- 3) 1L のメスフラスコに 7.219 g の硝酸カリウムを入れ、標線まで純水を加え攪拌することで 1000 mg-N/L の TN 標準液を作製する。
- 4) サンプル溶液をそれぞれ 10~100 ppm の測定範囲に収まるように希釈する。
- 5) 標準液と試料の全炭素、有機炭素、無機炭素、窒素の濃度を測定し、それぞれの測定値に希釈倍率を考慮し結果を算出する。

### 3.3.6 GC-MS

ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所、GC-MS2010QP)を用いて液体試料中の生成物について分析を行った。カラムは Inertcap Wax、注入口温度は 200℃、インターフェース温度は 200℃、注入モードはスプリットレスに設定し、分析を行った。分析用試料は測定範囲に収まるように適当に希釈をし、1 $\mu$ L を注入した。また、キャリアガスはヘリウムを使用した。昇温プログラムは、最初はカラムオープン温度を 40℃とし 40 分間保持し、10 °C/min で昇温後 70℃にて 30 分間保持し、同様に 10 °C/min で昇温後 100℃にて 20 分間保持し、10 °C/min で昇温後 200℃にて 30 分間の保持を行い分析した。

### 3.3.7 HPLC

高速液体クロマトグラフ(日本分光、LC-2000)を用いて液相中の生成物の定量を行った。測定対象物質は、グリシン、アラニン、アルギニン、ホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドン、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウムとした。検出器は、グリシン、アラニン、アルギニンの測定には FP 検出器を、ホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドン、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウムでは UV 検出器(UV-2070Plus)を使用した。カラムは粒子径 5  $\mu$ m、細孔径 12 nm、カラム内径 4.6 mm、カラム長さ 250 mm の YMC-TriartC18 を全ての測定で用いた。カラム温度も全条件で 40.0℃とした。グリシン、アラニン、アルギニンのアミノ酸の測定時には NBD 化を行ってから分析を行った。アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウムを測定する際は 50 mM の  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を混合し pH を 6.8 に調製したものを使用した。溶離液の流量は 0.425 mL/min とした。ホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドンの測定時にはアセトニトリルと水を 1:9 の体積比で混合したものをを用いた。溶離液の流量は 1.0 mL/min とした。また、UV 検出器を用いる

際の測定波長はそれぞれ、ホルムアミド、アセトアミドの測定時は 196nm、2-ピロリドン、2-ピペリドンの測定時は 210nm、アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウムの測定時は 260nm とした。また、アミノ酸の分析には以下の手順の NBD 誘導体化を行ってから測定を行った。

〈アミノ酸の分析手順〉

- 1) リン酸二水素カリウムとリン酸水素二カリウムを水に溶かしそれぞれ 20 mM の水溶液を作製する。
- 2) リン酸二水素カリウム水溶液とリン酸水素二カリウム水溶液を混合し pH が 6.5 になるように調整する。この水溶液を溶離液 A とする。
- 3) 溶離液 A とアセトニトリルを 1:1 の割合で混合し溶離液 B を作製する。
- 4) 流量を 1.0 mL/min に設定し溶離液を流す。その際に、流量は 0 分時は溶離液 A : B = 85 : 15 の割合で流し、30 分時には A : B = 75 : 25 となるように設定する。
- 5) ベースラインが安定化するまで待つ。
- 6) NBD-F 18.5 mg をアセトニトリル 1 mL に溶解し、NBD-F 試薬を作製する。調製後は冷凍して保存。
- 7) それぞれの試料 15  $\mu$ L、100 mM に調製したホウ酸(pH9.0)135  $\mu$ L、NBD-F 試薬 50  $\mu$ L を分取し混合する。
- 8) 60°C で 1 分間加熱する。
- 9) 氷水で 2 分間に冷却する。
- 10) 50 mM に調製した塩酸 200  $\mu$ L を加える。
- 11) 測定量を 20  $\mu$ L とし測定を行う。
- 12) 検量線用溶液を 1~100 ppm の範囲で作製し、試料も測定範囲に収まるように希釈し作製する。
- 13) それぞれのサンプルごとに 6)~ 11) を行い定量を行う。

### 3.3.8 混酸分解処理

下水汚泥の全リン濃度を測定するために硝酸—硫酸による混酸分解を行い定量を行った。

〈混酸分解の分析手順〉

- 1) 試料 100 mg と硝酸 5 mL をテフロンビーカーに分取する。
- 2) 時計皿をし、ホットプレートを用いて 140°C で 1 時間加熱する。
- 3) 加熱後、硝酸 2.5 mL と硫酸 2.5 mL を加え時計皿をし、170°C で 7 時間加熱する。
- 4) 時計皿をはずし、190°C で蒸発乾固させる。
- 5) 蒸発乾固後、硝酸 3.0 mL と硫酸 2.5 mL を加え時計皿をして、170°C で 2 時間加熱する。
- 6) 時計皿をはずし、190°C で蒸発乾固させる。
- 7) 蒸発乾固後、硝酸 2.0 mL と硫酸 1.0 mL を加え時計皿をして、170°C で 2 時間加熱する。
- 8) 6)~ 7) の操作を試料が完全に溶けるまで行う。

- 9) 完全に溶けきったらホットプレートからテフロンビーカーを移動させ、硝酸 2.0 mL を加えてから、純水で 50 g にメスアップする。
- 10) 200 g/L の NaOH で pH を 7 に調製する。
- 11) TNP 計を用いて全リンの定量を行う。

## 第4章 下水汚泥の高温高压水処理による窒素とリンの挙動

本章では、廃棄物系のバイオマスである下水汚泥を試料として、高温高压水処理による窒素とリンの挙動についての調査を行った。本研究における下水汚泥中の窒素及びリンの重量を表 4-1 に示す。また、本研究で用いた下水汚泥の元素分析の結果を表 4-2 に示す。超臨界水ガス化処理後の元素分析については回収量が非常に少ないため分析することができなかった。

### 4.1 下水汚泥の高温高压水処理による窒素の挙動

本研究において超臨界水ガス化処理後の固相成分は生成量が少なく回収し分析することが不可能であったため、超臨界水ガス化処理後の固相中全窒素の重量は、下水汚泥を 250℃で亜臨界水処理した後の液相、固相中窒素の重量から超臨界水ガス化処理後の気相、液相中窒素の重量を減じることによって算出した。

#### 4.1.1 亜臨界水処理による液相中の窒素の重量

図 4-1 に反応温度を 175℃、200℃、225℃、250℃、反応時間を 30 分とした時の液相中窒素の重量を示す。反応温度を高くするほど、液相中に窒素が溶け出すという結果が得られた。汚泥を 175℃で亜臨界水処理した時、全窒素中の液相中に占める窒素の割合は 30%、同様に 200℃の時、窒素の割合は 33%、225℃の時、窒素の割合は 42%、250℃の時、窒素の割合は 52%ということが確認された。

#### 4.1.2 亜臨界水処理汚泥の超臨界水ガス化処理による液相中の窒素の重量

図 4-2 に 250℃で亜臨界水処理した汚泥を用いて、反応温度を 500℃、反応時間を 30 分、反応圧力を 22.8 MPa(触媒無し)、23.4 MPa(触媒使用)、ニッケル触媒無・使用(7.7 g)を加えた時の液相中窒素の重量を示す。亜臨界水処理によって液相中に移動した窒素の存在量が触媒無しの条件では 61%、触媒使用の条件では、84%減少することが確認された。液相中の窒素が減少するという結果から、窒素の触媒表面や反応器壁への吸着や、窒素のガス化が促進されたことで液相中から移動したと考えられる。また、図 4-3 には試料液中の全窒素に占めるアンモニア態窒素の存在率を示す。また、図 4-4 には試料液中の全窒素に占める亜硝酸態窒素の存在率を示す。亜臨界水処理による液相中に占めるアンモニア態窒素の割合は各反応温度で 25~32%であったが、超臨界水ガス化処理による液相中のアンモニア態窒素の割合は触媒無しで 65%、触媒使用で 69%となり、液相中の全窒素中に占める窒素の割合はアンモニア態窒素が最も多いという結果が得られた。超臨界水中では、液相中からの窒素の気相中及び固相中への移行と、液相中の残存窒素によるアンモニアの生成が起きていると考えられる。また、本研究では亜臨界水処理の段階では硝酸態窒素の微量検出を確認したが、超臨界水ガス化処理では硝酸態窒素は検出されなかった。一方で亜硝酸態窒素は亜臨界処理の反応温度が高い程減少する傾向が見られ、続く超臨界水ガス化処理で

さらに顕著な減少が見られた。

表 4-1 下水汚泥中の全窒素・全リンの重量

原料中全 N 重量	原料中全 P 重量
15.0 mg-N/g-下水汚泥 (wet)	7.10 mg-P/g-下水汚泥 (wet)

表 4-2 下水汚泥中の元素分析結果

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	その他 [%]
最初下水汚泥	43.1	6.26	4.02	0.85	68.1
175 [°C]	43.8	6.43	3.64	1.02	67.3
200 [°C]	44.0	6.11	3.62	0.91	66.7
225 [°C]	44.0	5.82	3.63	0.94	66.4
250 [°C]	45.4	5.65	3.61	1.07	64.9

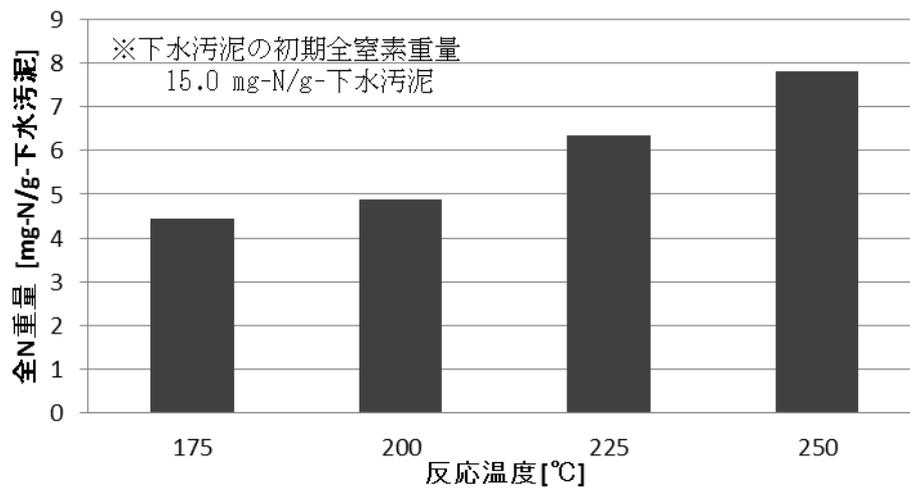


図 4-1 亜臨界水処理後の液相中全窒素重量

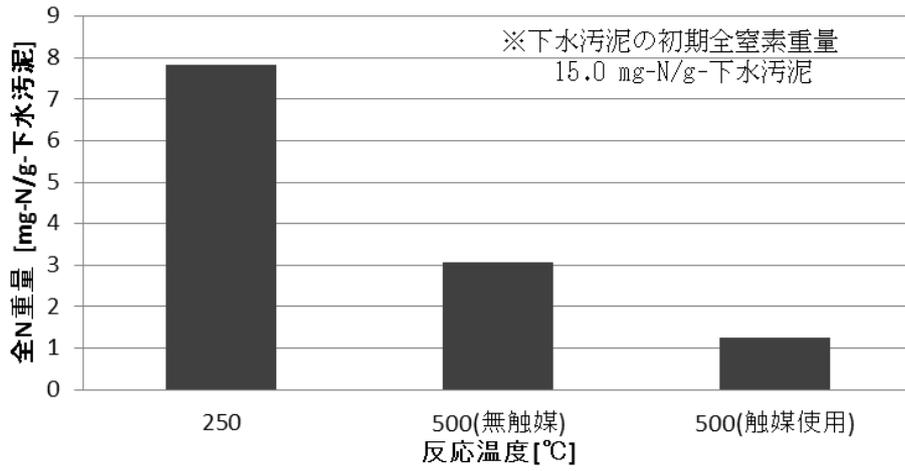


図 4-2 亜臨界水及び超臨界水処理後の液相中全窒素重量

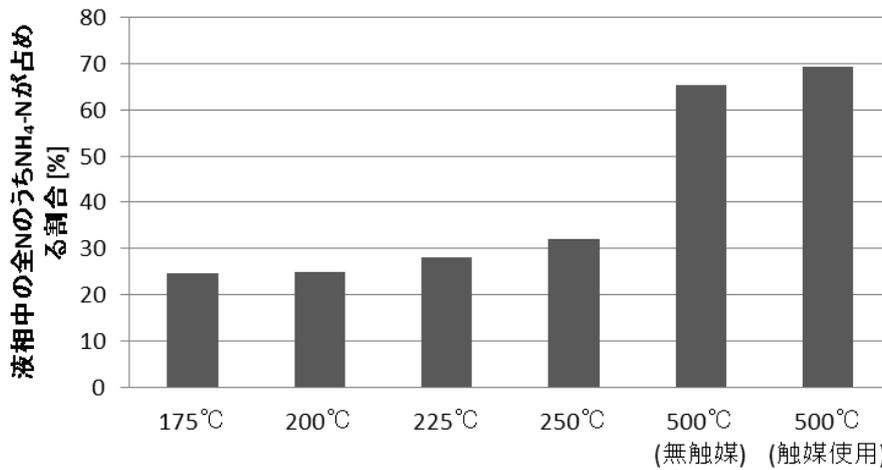


図 4-3 亜臨界水及び超臨界水処理後の液相中のアンモニア態窒素の割合

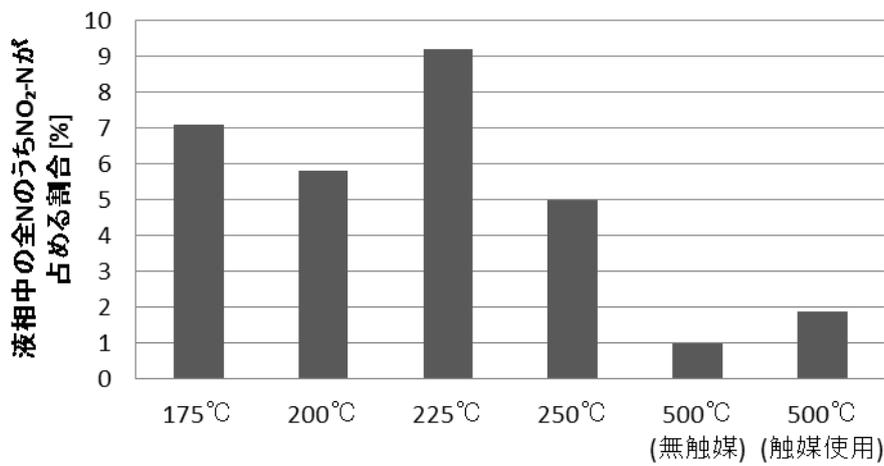


図 4-4 亜臨界水及び超臨界水処理後の液相中の亜硝酸態窒素の割合

#### 4.1.3 下水汚泥の超臨界水ガス化による窒素の挙動

本研究で行った亜臨界水処理により液状化した汚泥を超臨界水ガス化処理するというプロセスにおけるそれぞれの処理過程の窒素の挙動の全体図を図 4-5、図 4-6 に示す。図 4-5 は超臨界水ガス化の過程で触媒を使用していないものであり、図 4-6 は触媒を使用した結果である。図 4-5 の結果から、下水汚泥を反応温度 250℃、反応時間 30 分、含水率 80% の条件で亜臨界水処理することによって気相中に約 6.5%、液相中に約 52.1%、固相中に約 28.1%の割合で窒素が分配されることが確認された。また、未検出部分については反応容器壁の吸着等の原因で回収できずに反応器内に残存していると推測される。亜臨界水処理において反応温度が低いとタールやチャーが生成しやすいということが報告されている<sup>[4]</sup>。本研究においても反応温度が低い亜臨界水処理の条件においてはタールやチャーの生成を確認していると共に、タールやチャーを回収することは困難であった。従って、タールやチャー等の副産物中に窒素が含まれることによって窒素は反応器内に存在していると考えられる。図 4-5 の結果から、亜臨界水処理後の汚泥試料中の窒素分のうち、8.0%が気相に、20.4%が液相に存在することが確認された。固相成分については生成量が少なく分析に必要な量が採取できなかつたことから亜臨界水処理後の液相、固相の量から超臨界水ガス化処理後の気相中、液相中の全窒素量を減じることで 51.8%が固相中に存在することが推測された。また、それぞれの相における窒素の存在形態の割合は、気相中は窒素ガスが 100%を占めており、亜酸化窒素は検出されなかつた。また、亜臨界水処理後の液相中の窒素の存在形態の割合は、硝酸態窒素 1%未満、亜硝酸態窒素 5.0%、アンモニア態窒素約 32.1%、その他の窒素約 62.9%であった。また、超臨界水ガス化処理後の窒素の存在形態の割合は、亜臨界水処理と同様に気相中は窒素ガスが 100%を占めており、亜酸化窒素は検出されなかつた。また、液相中に存在する窒素の存在形態の割合は、硝酸態窒素未検出、亜硝酸態窒素 1.0%、アンモニア態窒素約 65.3%、その他の窒素約 33.7%であった。同時に液相中から窒素が大幅に減少することが確認された。また、図 4-6 の結果から、超臨界水ガス化処理によって亜臨界水処理後の汚泥試料中の窒素分のうち、11.3%が気相に、8.7%が液相に存在することが確認された。固相成分については触媒無しの時と同様に算出し、60.0%が固相中に存在することが推測された。超臨界水ガス化処理によって窒素の存在形態の割合は、亜臨界水処理、触媒無しの場合と同様に気相中は窒素ガスが 100%を占めており、亜酸化窒素は検出されなかつた。また、液相中に存在する窒素の存在形態の割合は、硝酸態窒素未検出、亜硝酸態窒素 1.9%、アンモニア態窒素約 69.4%、その他の窒素約 28.7%であった。触媒無しの場合と同様に液相中から窒素が大幅に減少することが確認された。超臨界水ガス化処理及び触媒が存在することで液相中の窒素の成分が減少する理由は、ガス化の促進や触媒表面や反応容器壁への吸着、分解に伴い固形化合物が生成したためだと考えられる。また、液相中の全窒素に占めるアンモニア態窒素濃度が高いことに関しては、既往研究でも反応温度を上げることで増加することが報告されている<sup>[2]</sup>。従って、本研究においても同様に反応温度が高いために生じた結果だと考えられる。また、炭素ガス化率及び水素ガス化率は亜臨界水

処理の反応温度 250℃、反応時間 30 分、含水率 80%の条件では、それぞれ 4.7%(CGE)、0%(HGE)であった。続く触媒無しの超臨界水ガス化処理によって 11.4%(CGE)、14.0%(HGE)であった。また、触媒使用の条件では 41.2%(CGE)、50.4%(HGE)であり汚泥が分解されガス化反応が進行していることが確認された。

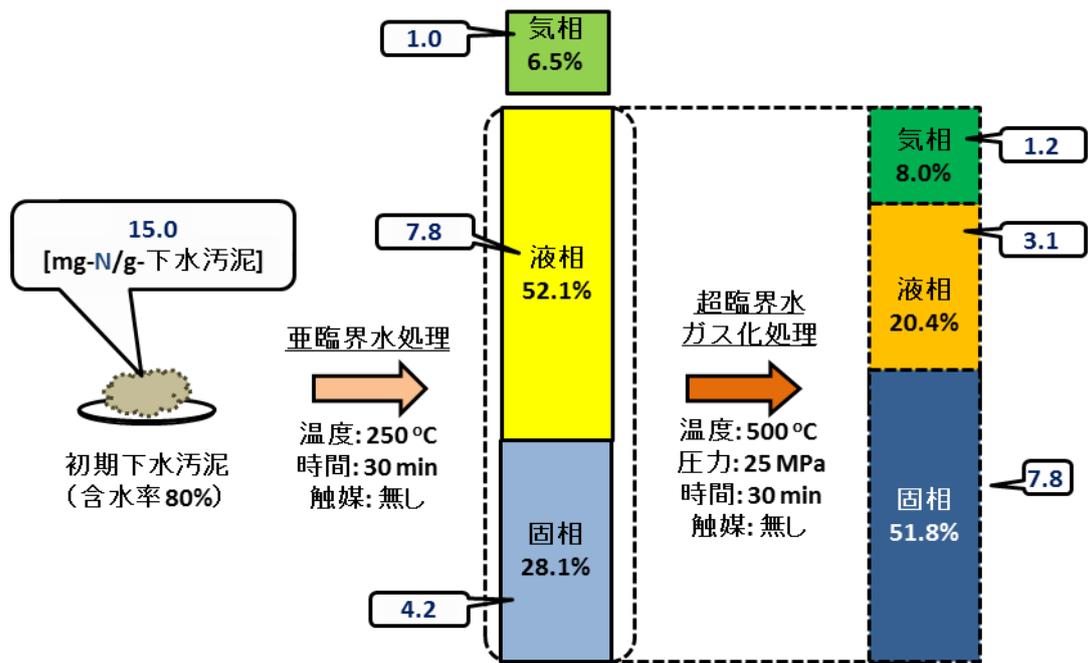


図 4-5 下水汚泥の高温高压水処理による窒素の挙動(触媒無し)

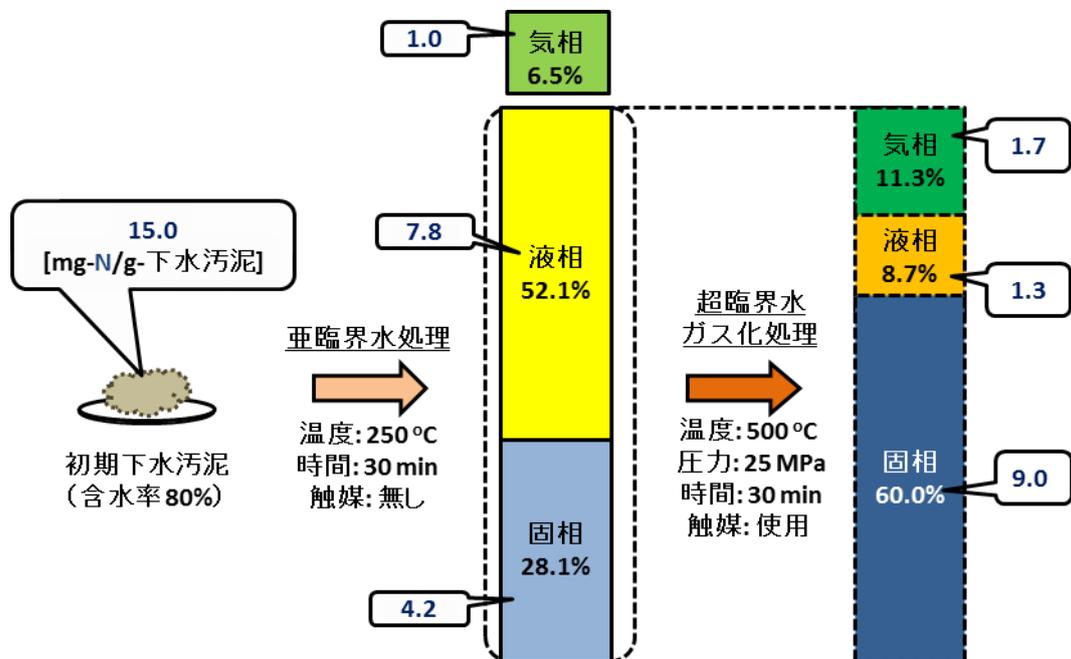


図 4-6 下水汚泥の高温高压水処理による窒素の挙動(触媒使用)

## 4.2 下水汚泥の高温高圧水処理によるリンの挙動

本研究において超臨界水ガス化処理後の固相成分は生成量が少なく回収し分析することが不可能であったため、超臨界水ガス化処理後の固相中全窒素の重量は、下水汚泥を 250°C で亜臨界水処理した後の液相、固相中窒素の重量から超臨界水ガス化処理後の気相、液相中窒素の重量を減じることによって算出した全リンの重量も同様の手順で算出した。

### 4.2.1 下水汚泥の亜臨界水処理による液相中のリンの挙動

図 4-7 に反応温度を 175°C、200°C、225°C、250°C と変化させ、反応時間を 30 分とした時の液相中リンの重量を示す。下水汚泥中に含まれていた全リンは亜臨界水処理により、液相中に 5.9~7.5% が溶出するがその他は固相中に留まったまま存在しているということが確認された。また、亜臨界水処理の反応温度が高くてもリンの液相中への溶出にはほとんど影響を与えないということも確認された。

### 4.2.2 下水汚泥の超臨界水ガス化処理による液相中のリンの挙動

図 4-8 に 250°C で亜臨界水処理した汚泥を用いて、反応温度を 500°C、反応時間 30 分、触媒無し・使用(7.7 g)、反応圧力 22.8 MPa(触媒無し)、23.4 MPa(触媒使用)を加えた時の液相中リンの存在量を示す。図 4-8 の結果から、亜臨界水処理によって液相中に移動したリンの存在量が触媒無しの条件では約 95%、触媒使用の条件では、約 99% 減少することが確認された。触媒が存在することで液相中のリンの成分が減少する理由は、触媒を用いたことによってリンが触媒表面や反応容器壁への吸着により液相中から移動すると考えられる。

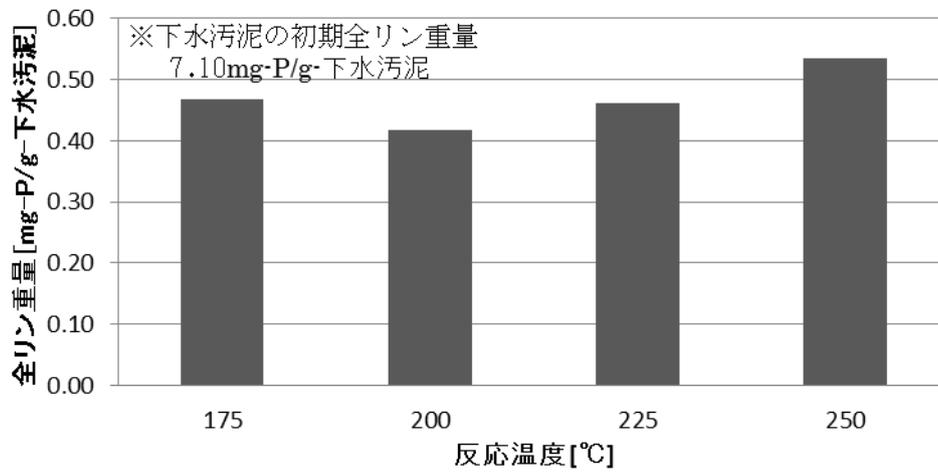


図 4-7 亜臨界水処理後の液相中全リン重量

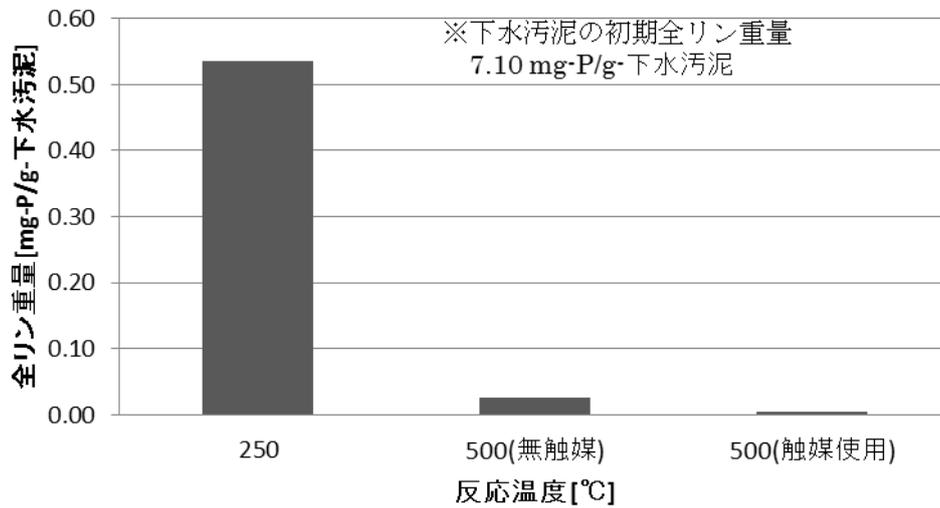


図 4-8 亜臨界水及び超臨界水処理後の液相中全リン重量

#### 4.2.3 下水汚泥の高温高圧水処理によるリンの挙動

窒素の挙動と同様に、亜臨界水処理により液状化した汚泥を超臨界水ガス化処理するというプロセスにおけるそれぞれの処理過程のリンの挙動の全体図を図 4-9、図 4-10 に示す。図 4-9 は超臨界水ガス化の過程で触媒を使用していないものであり、図 4-10 は触媒を使用した結果である。また、本研究においてリンは亜臨界水反応、超臨界水ガス化反応の全ての条件において気相中からは検出されなかった。図 4-9 の結果から、下水汚泥を反応温度 250℃、反応時間 30 分、含水率 80%の条件で亜臨界水処理することによって全リンは液相中に 7.5%、固相中に 69.5%の割合で分配されることが確認された。また、未検出部分については反応容器壁の吸着や反応に伴う固体生成物の生成等の原因で回収できずに反応器内に残存していると推測される。また、亜臨界水処理後の汚泥試料中の窒素分は超臨界水ガス化処理を行うことで、0.37%が液相中に存在することが確認された。固相成分については生成量が少なく分析に必要な量が採取できなかったことから亜臨界水処理後の液相、固相の量から超臨界水ガス化処理後の気相中、液相中の全窒素量を減じることで 76.1%が固相中に存在することが推測された。また、亜臨界水処理後の液相中のリンの存在形態の割合は、リン酸態リン 55.2%、その他のリン 54.8%であった。また、超臨界水ガス化処理後の液相中に存在するリンの存在形態の割合は、回収量が少なく分析を行えなかった。また、図 4-10 の結果から、超臨界水ガス化処理によって亜臨界水処理後の汚泥試料中のリン分のうち、0.05%が液相中存在することが確認された。固相成分については触媒無しの時と同様に算出し、76.4%が固相中に存在することが推測された。超臨界水ガス化処理及び触媒が存在することで液相中のリンの成分が減少する理由は、触媒表面や反応容器壁への吸着が考えられる。また、リンが高温高圧水処理の過程で固体中に残存するという結果は既往の研究とも一致した<sup>[3][4]</sup>。さらに、バイオマスの高温高圧水処理に関してシミュレーションを行ったグループがあり、その報告によればリンはカルシウムと反応しアパタイト等の無機塩となって固相中に存在することが示唆されている<sup>[5]</sup>。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、無機塩類が生成することで固相中にリンの多くが存在すると考えられる。

本研究の総括として、リンは亜臨界水処理の段階で未検出部分も合わせると 90%以上が固相中に留まり、後続の超臨界水ガス化処理の結果からも、固定されたリン成分がほぼ溶出しなかったことが確認された。回収できず反応器内に存在しているリンも存在するが、本研究において固相成分はほとんど回収できなかったことから、固体の量自体が減少していることが推測される。しかし、リンのほとんどは超臨界水ガス化処理の過程で固相中に存在することから、固相中でのリンの濃縮が起こっていることが推測される。本研究では回収することができなかったが、固相成分中のリンをより回収できる条件で再度超臨界水ガス化プロセスによるリンの挙動を確かめる必要がある。リン成分のほとんどが固相中に残存するということがわかれば、固相中からリンを分離する技術を用いて高濃度のリンを得ることが可能であることが示唆される。

また、炭素ガス化率及び水素ガス化率は窒素で算出したものと同様の値であり、汚泥が

分解されガス化反応が進行していることが確認された。

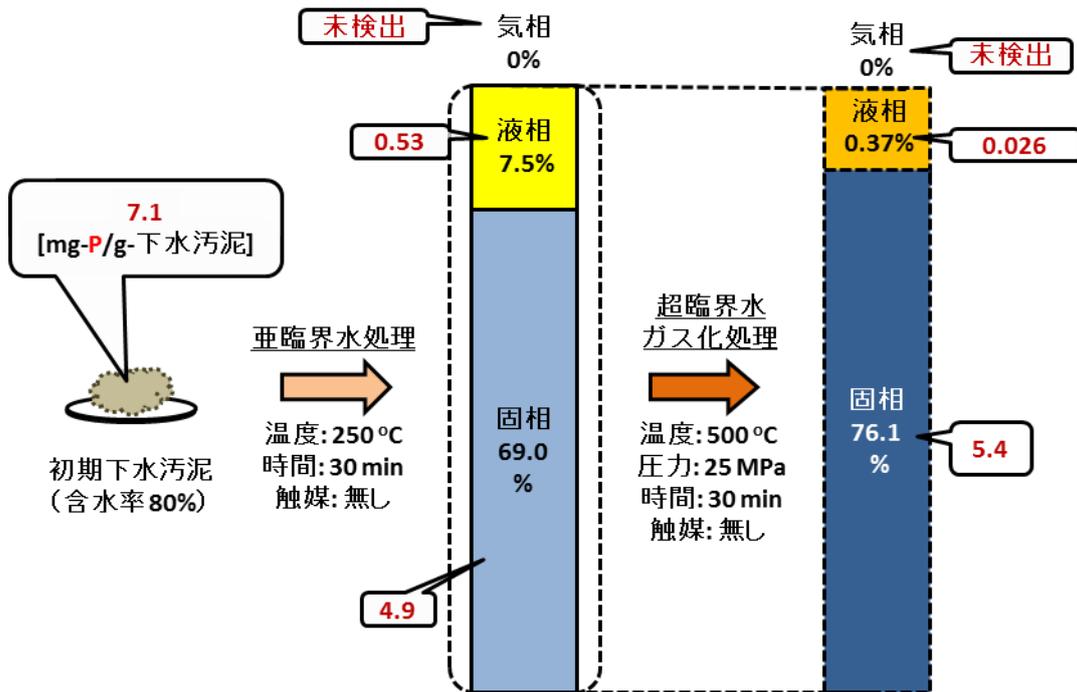


図 4-9 下水汚泥の高温高压水処理によるリンの挙動(触媒無し)

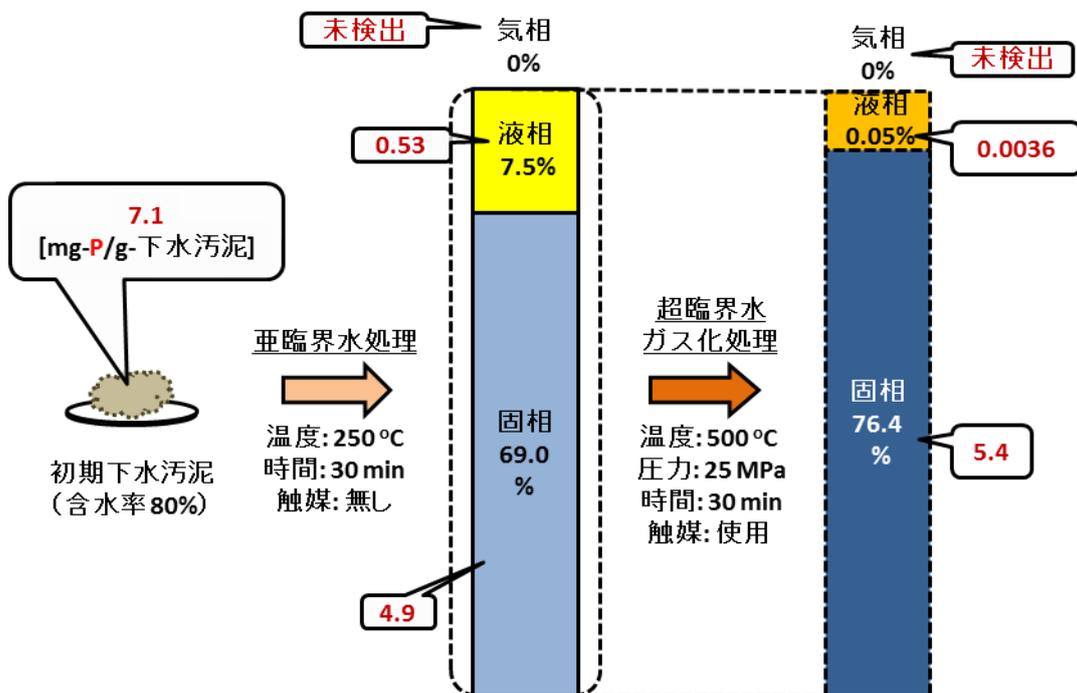


図 4-10 下水汚泥の高温高压水処理によるリンの挙動(触媒使用)

## 第5章 モデル物質の高温高压水処理による窒素とリンの挙動

### 5.1 含窒素モデル物質の高温高压水処理による窒素の挙動

#### 5.1.1 グリシンに関する検討

反応圧力を 25 MPa、反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 10 wt%、滞留時間を 0.5 ~ 60 秒として実験を行った。

グリシンの高温高压水処理による炭素ガス化率と水素ガス化率を図 5-1、図 5-2 に示す。炭素ガス化率は高温高压水反応の開始後、急激に増加し滞留時間の増加と共に安定するという結果が得られた。また、炭素ガス化率は反応温度が高く滞留時間が長い程、増加する傾向が見られたが、滞留時間が増加すると反応温度による炭素ガス化率の差は反応初期に比べ小さくなった。水素ガス化率も同様に高温高压水処理後に増加するが、炭素ガス化率のように安定せずに緩やかに増加し続ける傾向が見られた。また、炭素ガス化率と同様に反応温度が高く滞留時間が長い程、増加する傾向が見られ、反応温度 500°Cの時の水素ガス化率は反応温度 400、450°Cの時の 2 倍程度高かった。一方で、本研究では窒素がガスとして生成することはなかった。

反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 2 wt%、滞留時間を 1~8 秒と変化させた時の高温高压水処理後の液相中のグリシン濃度を図 5-3 に示す。グリシンは高温高压水処理の条件下では反応開始後速やかに分解されるということを確認した。これは佐藤らが行った 340°Cでのグリシンの分解と同様の結果である<sup>[4]</sup>。また、分解は反応温度が高く滞留時間が長い程、促進されるという傾向が見られた。

グリシンの高温高压水処理による液相中の全窒素濃度を図 5-4 に示す。高温高压水処理の前に始めから液相中に含まれる全窒素濃度と実験後の濃度に変化は見られなかった。このことから、窒素は気相中や固相中には移行せずに実験を通して液相中に存在しているということが確認された。反応温度 400°Cの条件では滞留時間 60 秒まで実験を行ったが、同様に変化は見られなかった。従って、滞留時間を増加させても液相中の窒素は影響を受けないということが確認された。

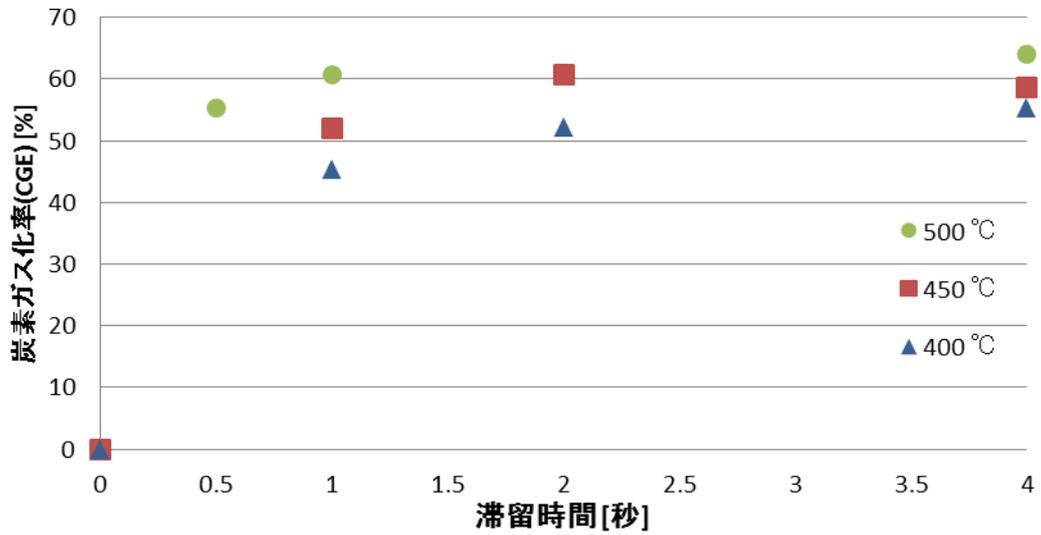


図 5-1 グリシンの高温高压水処理による炭素ガス化率

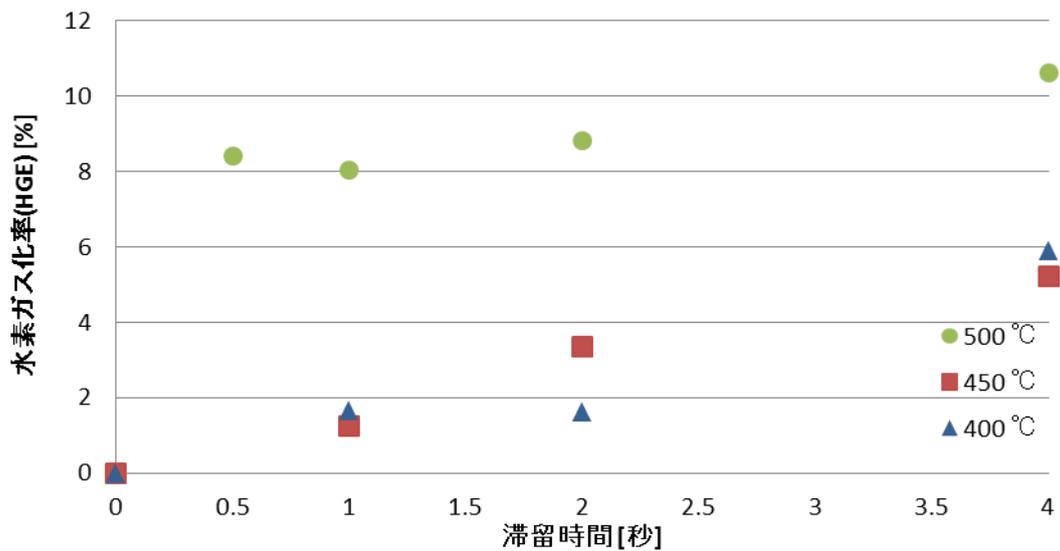


図 5-2 グリシンの高温高压水処理による水素ガス化率

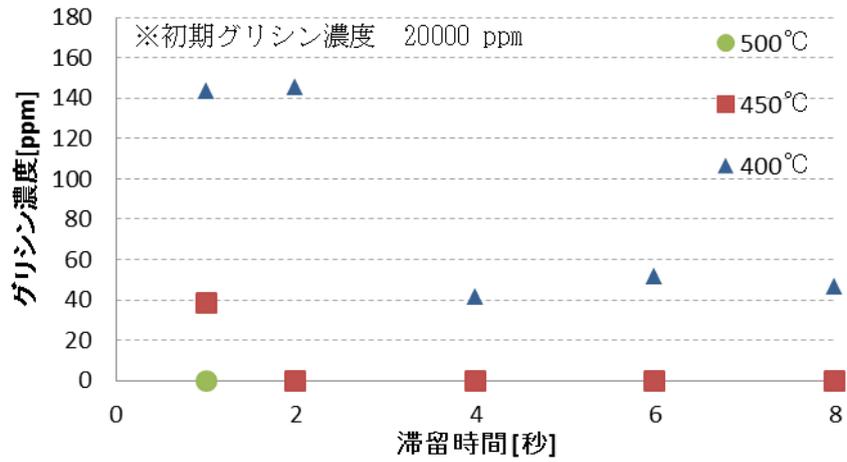


図 5-3 高温高压水処理による液相中のグリシン濃度

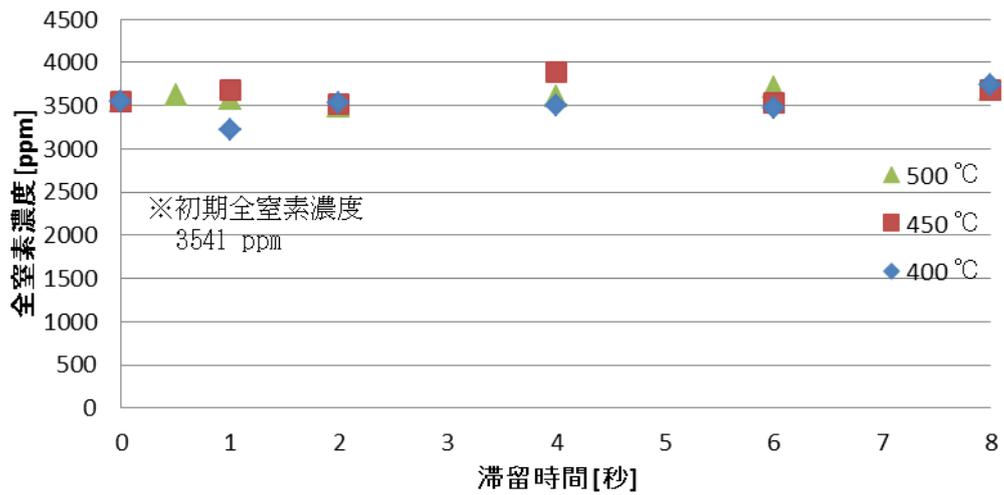


図 5-4 高温高压水処理による液相中の全窒素濃度

図 5-5 にグリシンの高温高压水処理による液相中の pH を、図 5-6 に液相中のアンモニア態窒素濃度を示した。pH は高温高压水処理後直ぐに増加することが確認された。また、反応初期においては反応温度が高く滞留時間が長い程 pH が増加する傾向が見られたが、滞留時間が増加するほど反応温度に関係なく pH が収束する傾向が見られた。同様にアンモニア態窒素濃度は高温高压水処理が開始されると直ぐに増加した。また、反応温度が高い程アンモニア態窒素濃度が増加することを確認した。反応温度 400°C の条件では滞留時間 60 秒まで測定を行い、アンモニア濃度が滞留時間の増加と共に緩やかに増加し続ける傾向が見られた。グリシンの主要な分解生成物はアンモニアとアミンであるという報告がある<sup>2)</sup>。図 5-7 に液相中のメチルアミン態窒素濃度を示した。メチルアミン態窒素濃度は高温高压水処理が開始されると直ぐに増加し、反応温度が高く滞留時間が長い程メチルアミン態窒素濃度が増加することを確認した。本研究においては一部の条件でエチルアミンも検出されたが極微量であった。pH の増加はアミン及びアンモニアの生成によって引き起こされることがわかっている<sup>3)</sup>。本研究においても pH の増加とアミン、アンモニア態窒素濃度の増加が同様に起こっていることからこれらは関連していると考えられる。

その他の窒素の生成物として、GC-MS で検出されたホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドンについて定量を行った。図 5-8 に液相中のホルムアミド態窒素濃度を、図 5-9 にアセトアミド態窒素濃度を、図 5-10 に 2-ピロリドン態窒素濃度を示した。本研究においては他のモデル物質で生成が確認された 2-ピペリドンについても分析を行ったが、検出はされなかった。しかし、グリシンのような単純な構造を持つアミノ酸からでもジケトピペラジン類を生成することが報告されている<sup>4)</sup>。本研究においても 2-ピロリドンは生成したため、他の環状の構造を持つ窒素化合物が生成していることが考えられる。図 5-8 の結果から、ホルムアミド態窒素濃度は滞留時間が増加する程緩やかに減少する傾向が確認された。また、図からは反応温度 500°C における初期のホルムアミド態窒素濃度は低くなっているが、これは既に滞留時間が 0.5 秒より前で最大になり分解が進んでいるために低くなっていると考えられる。反応温度 450°C でも同様に滞留時間が 1 秒より前に最大になっていると考えられる。図 5-9 のアセトアミド態窒素濃度は反応温度が高い程早く生成されることが確認された。また、反応温度及び滞留時間が増加すると緩やかな減少は見られるが安定していることから生成と分解が平衡に達していると考えられる。最終的に滞留時間が増加しても反応温度が低い方がアセトアミド態窒素濃度が高いことから、反応温度が高い方がアセトアミド態窒素濃度の分解が少し進むことで生成と分解が平衡に達している、そのために反応温度が低い方がアセトアミド態窒素濃度が低いと考えられる。図 5-10 の 2-ピロリドン態窒素濃度の結果から、反応温度が低い程滞留時間が増加するにつれて 2-ピロリドン態窒素濃度が増加するという結果が得られた。これは、反応温度が高い程 2-ピロリドンの分解が迅速に起こったためだと考えられる。従って、反応温度 450、500°C では滞留時間 1 秒の段階で生成と分解が平衡に達していると考えられる。また、滞留時間が延びるほど 2-ピロリドン態窒素濃度が低下することからも同様のことが示唆される。

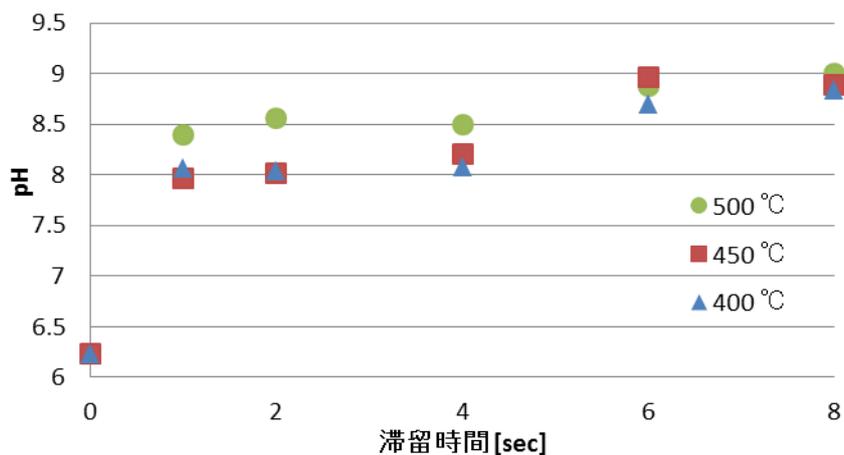


図 5-5 グリシンの高温高压水処理による液相中の pH

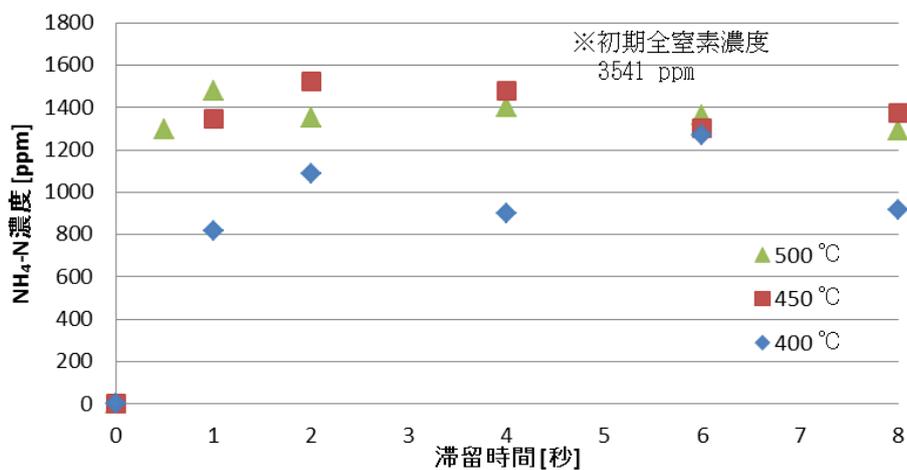


図 5-6 グリシンの高温高压水処理による液相中のアンモニア態窒素濃度

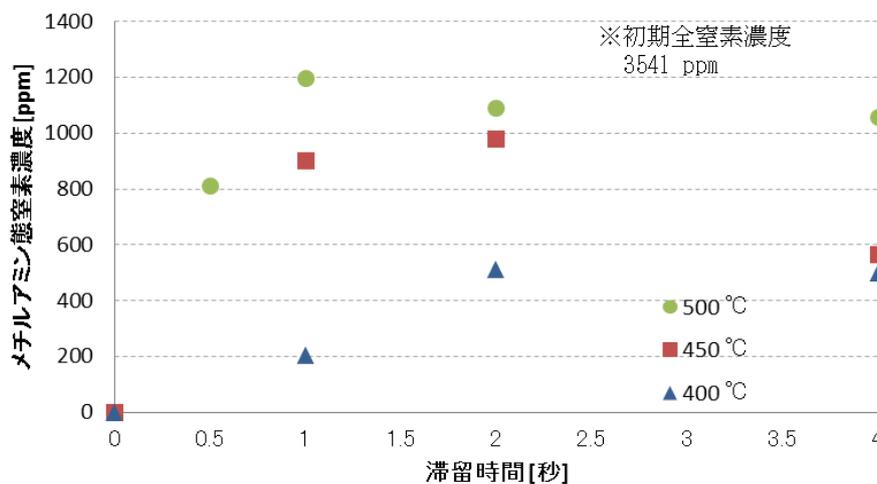


図 5-7 グリシンの高温高压水処理による液相中のメチルアミン態窒素濃度

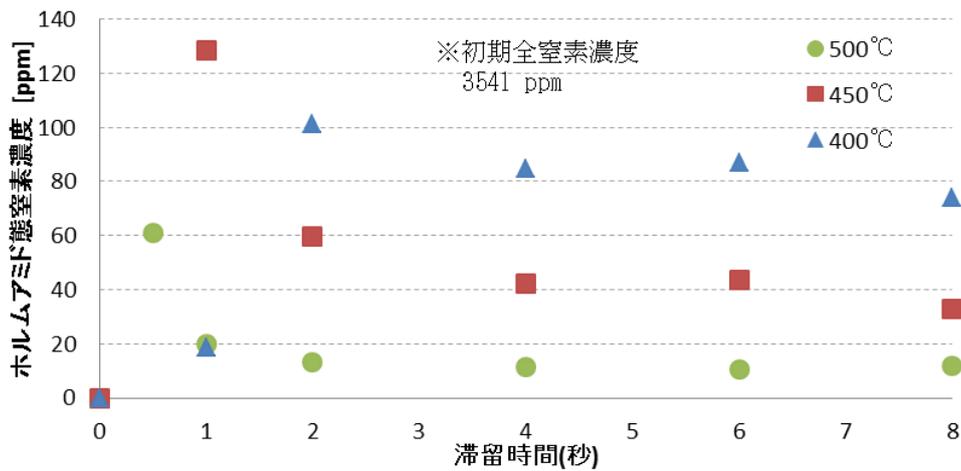


図 5-8 グリシンの高温高圧水処理による液相中のホルムアミド態窒素濃度

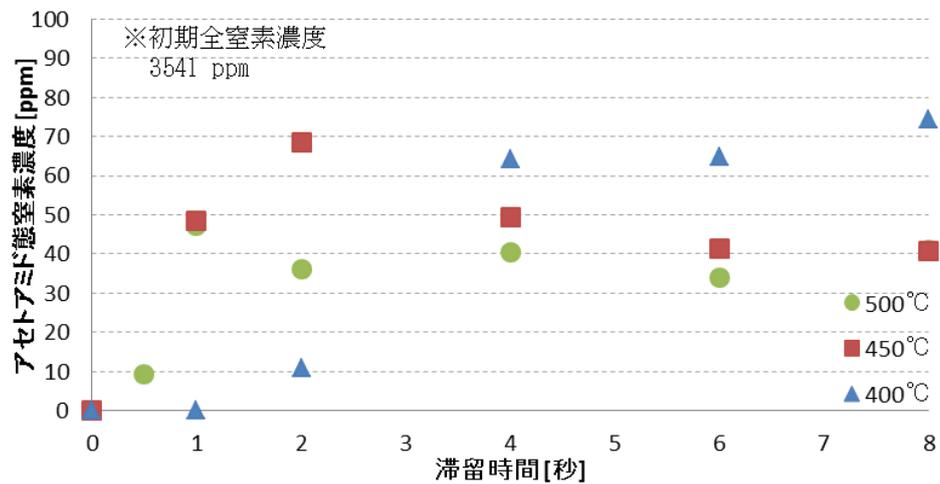


図 5-9 グリシンの高温高圧水処理による液相中のアセトアミド態窒素濃度

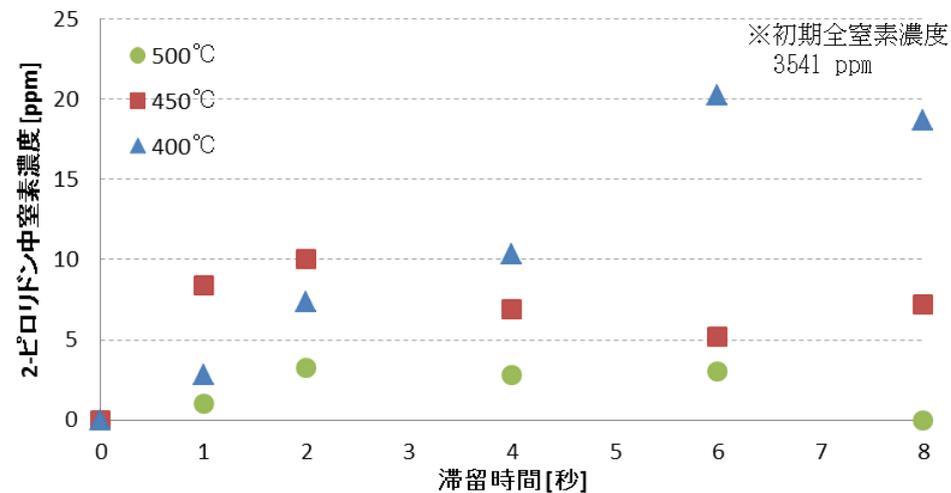
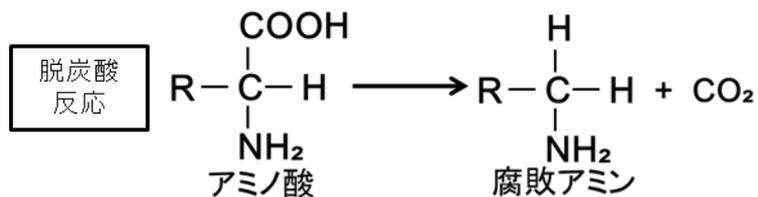
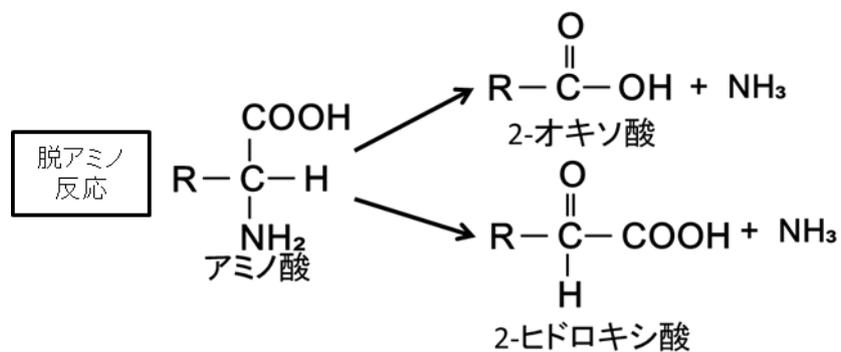


図 5-10 グリシンの高温高圧水処理による液相中の 2-ピロリドン態窒素濃度

図 5-11 に反応温度を 400°Cとしてグリシンを高温高压水処理した後の液相中の窒素の存在形態の割合を、図 5-12 に反応温度を 450°Cとして同様の処理を行った結果を、図 5-13 に反応温度を 500°Cとした時の結果を示した。反応温度が低く滞留時間が短いと高温高压水処理後の窒素の存在形態はその他の窒素が大部分を占めるが、反応温度が高く滞留時間が長くなるとアンモニア態窒素とアミン態窒素が 70~80%を占めるという結果が得られた。これは、アミノ酸の主要な反応の脱アミノ反応と脱炭酸反応が起こっているからであると考えられる。窒素以外の主要生成物として酢酸が最も大きなピークとして GC-MS により検出された。また、ギ酸やプロピオール酸等のカルボン酸や等のメタノール等のアルコールも微量検出を確認した。



その他の窒素については、エチルアミン以外の 2-プロパンアミンやジメチルアミノエタノールのようなアミン態窒素やホルムアミド、アセトアミドよりも分子量の大きな N-プロパンアミドのようなアミド態窒素が存在していると考えられる。

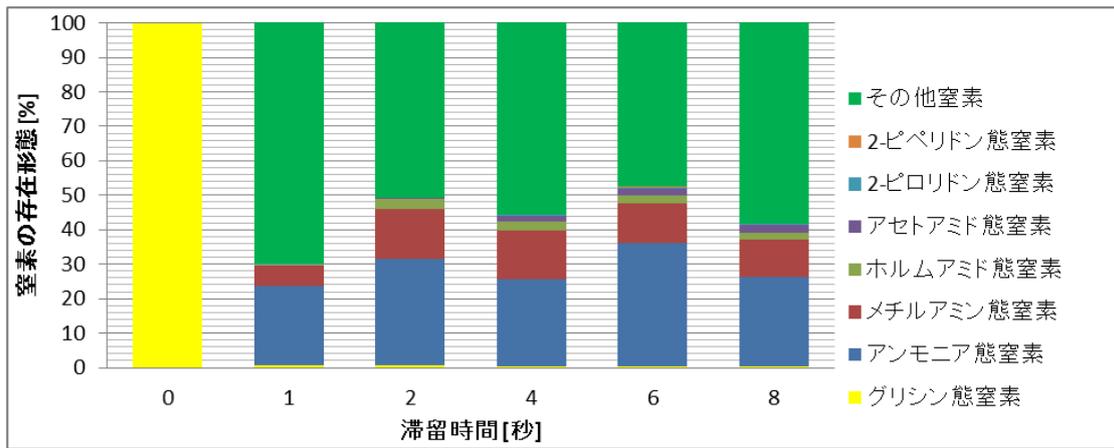


図 5-11 グリシンの反応温度 400°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

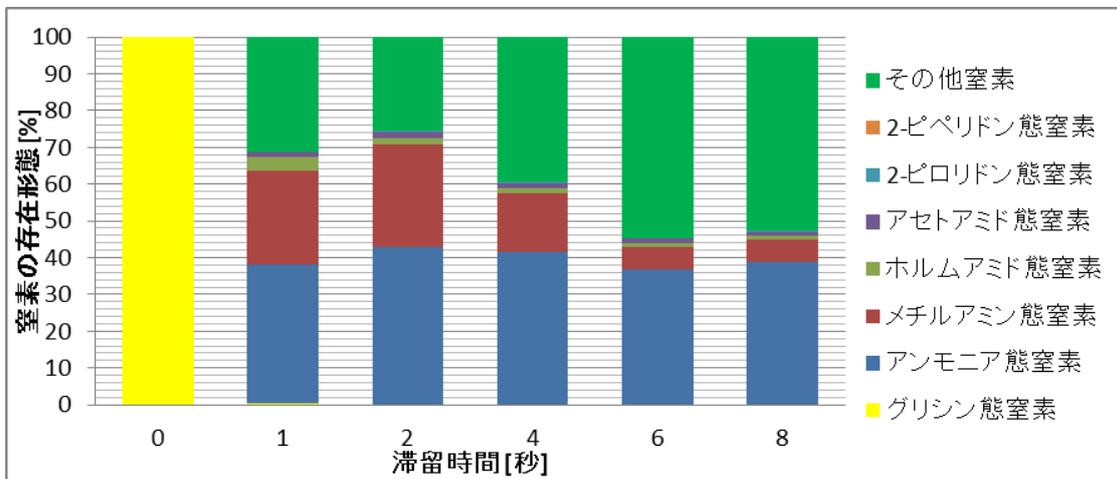


図 5-12 グリシンの反応温度 450°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

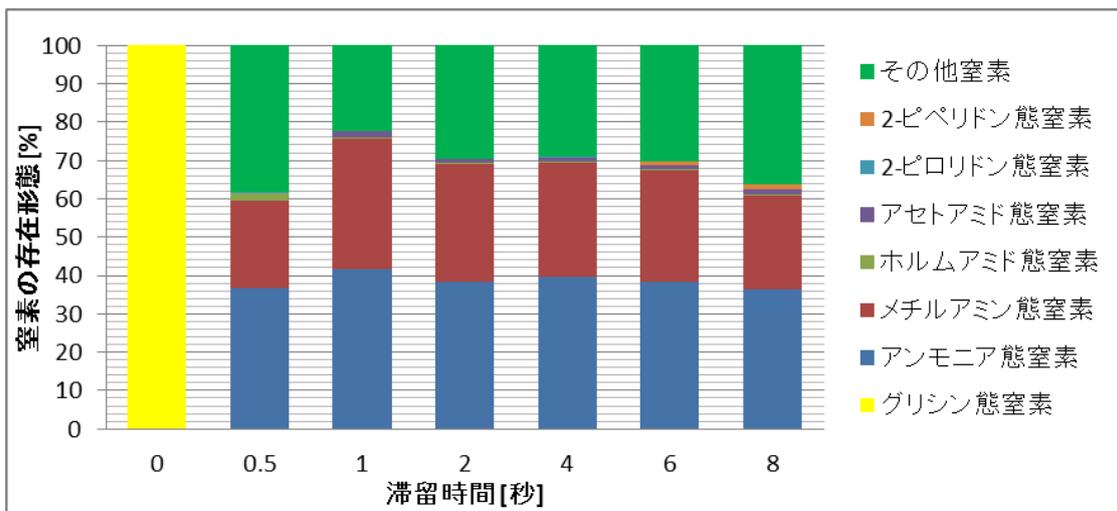


図 5-13 グリシンの反応温度 500°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

### 5.1.2 アラニンに関する検討

反応圧力を 25 MPa、反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 10 wt%、滞留時間を 1~4 秒として実験を行った。

アラニンの高温高压水処理による炭素ガス化率と水素ガス化率を図 5-14、図 5-15 に示す。グリシンと同様に炭素ガス化率は高温高压水反応の開始後、急激に増加し滞留時間の増加と共に緩やかに増加するという結果が得られた。また、炭素ガス化率は滞留時間が長い程増加する傾向が見られた。しかし、グリシンほど反応温度による違いは見られず滞留時間 1 秒以外は反応温度 450、500°C ではほとんど差が見られなかった。水素ガス化率も同様に高温高压水処理開始直後に増加した。グリシンの時と同様に炭素ガス化率とは異なり、水素ガス化率は滞留時間が増加する程緩やかに増加し続ける傾向が見られた。さらに、反応温度が高い程水素ガス化率は増加する傾向が見られた。一方で、グリシンと同様に本研究では窒素がガスとして生成することはなかった。

高温高压水処理後の液相中のアラニン濃度を図 5-16 に示す。図 5-16 からアラニンは高温高压水処理の条件下では反応開始後速やかに分解されるということが確認された。また、反応温度が高く滞留時間が増加する程アラニンの分解は迅速に促進された。アラニン濃度は反応温度 500°C では反応開始後直ぐに、450°C では滞留時間 4 秒で完全に分解していることから、400°C においても滞留時間を増加させることで完全に分解させることが可能であると考えられる。

アラニンの高温高压水処理による液相中の全窒素濃度を図 5-17 に示す。高温高压水処理の前にもともと液相中に含まれる全窒素濃度と実験後の濃度に変化は見られないことから、アラニン態窒素として存在していた窒素はグリシンの時と同様に気相中や固相中には移行せず実験を通して液相中に存在しているということが確認された。従って、アラニンでもグリシンの時に見られたように反応温度、滞留時間を増加させても液相中の窒素は影響を受けないということが確認された。

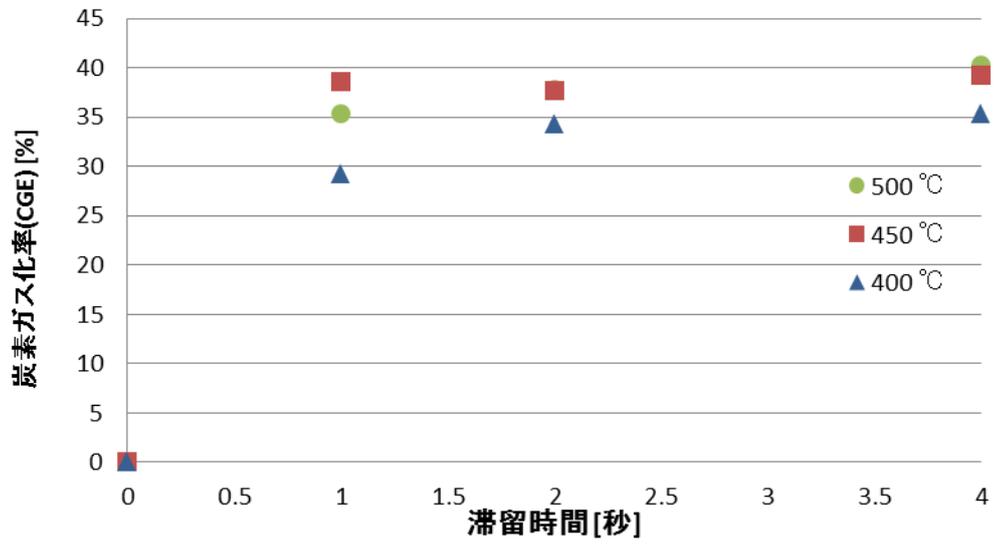


図 5-14 アラニンの高温高圧水処理による炭素ガス化率

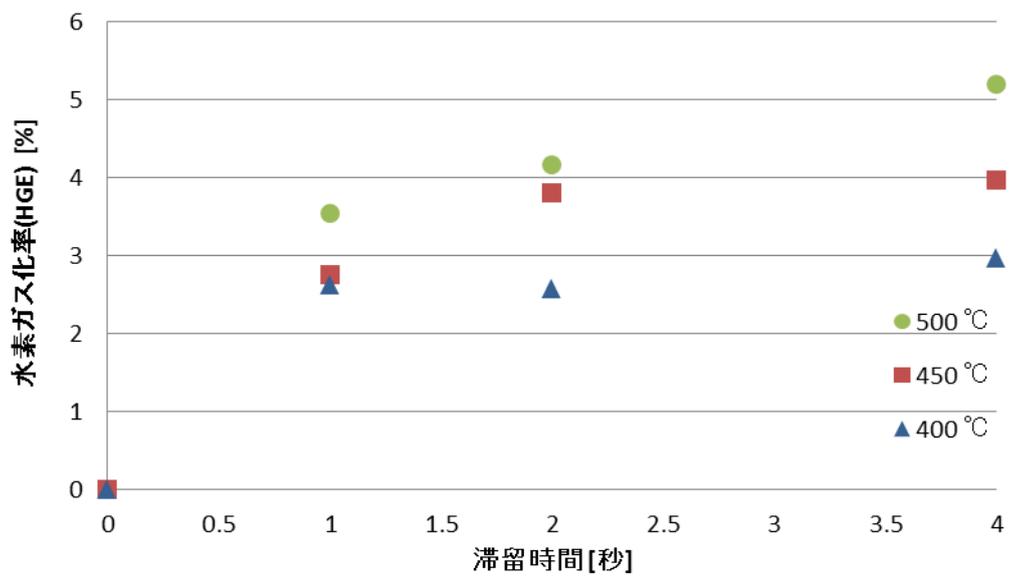


図 5-15 アラニンの高温高圧水処理による水素ガス化率

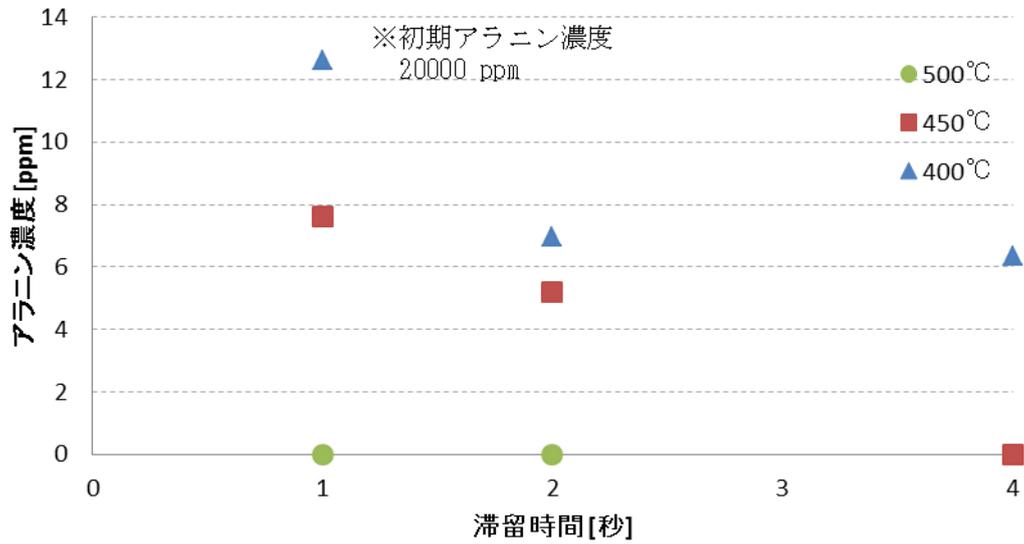


図 5-16 高温高圧水処理による液相中のアラニン濃度

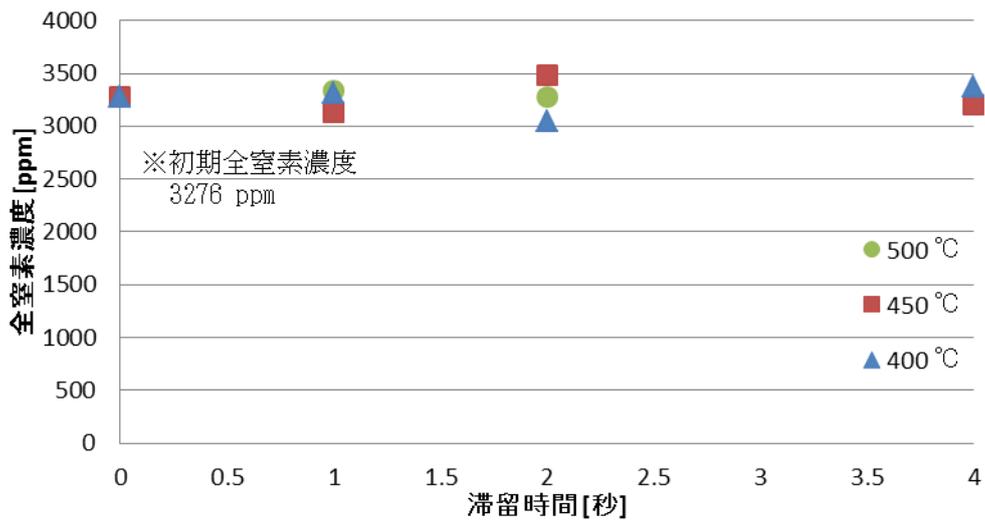


図 5-17 高温高圧水処理による液相中の全窒素濃度

図 5-18 にアラニンの高温高压水処理後の液相中の pH を、図 5-19 に液相中のアンモニア態窒素濃度を示した。図 5-18 から pH はグリシンと同様に高温高压水処理後直ぐに増加することが確認され、反応初期においては反応温度が高く滞留時間が長い程 pH が増加する傾向が見られたが、滞留時間が増加するほど反応温度に関係なく pH が収束する傾向が見られた。また、図 5-19 からアンモニア態窒素濃度は高温高压水処理が開始されると直ぐに増加し、反応温度が高く滞留時間が長い程アンモニア態窒素濃度が増加することを確認した。アラニンの主要な分解生成物はアンモニアとエチルアミンであると報告されている<sup>14)</sup>。図 5-20 に液相中のエチルアミン態窒素濃度を示した。エチルアミン態窒素濃度は高温高压水処理が開始されると直ぐに増加することが確認された。そして、反応温度が高く滞留時間が長い程エチルアミン態窒素濃度が増加する傾向が見られたが、反応温度 450°C においては生成よりも分解が促進されるという結果が得られた。一方で反応温度 400、500°C においては生成と分解が平衡に達しエチルアミン態窒素濃度安定するという結果が得られた。また、本研究においては一部の条件でメチルアミンも検出されたが極微量であった。pH の増加はアミン及びアンモニアの生成によって引き起こされることがわかっている<sup>13)</sup>。アラニンにおいてもグリシンと同様に pH の増加とアミン、アンモニア態窒素濃度の増加が同様に起こっていることからこれらは関連していると考えられる。

その他の窒素の生成物として、グリシンと同様に GC-MS で検出されたホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドンについて定量を行った。図 5-21 に液相中のホルムアミド態窒素濃度を、図 5-22 にアセトアミド態窒素濃度を、図 5-23 に 2-ピロリドン態窒素濃度を、図 5-24 に 2-ピペリドン態窒素濃度を示した。図 5-21 の結果から、滞留時間が増加する程ホルムアミド態窒素濃度が増加する傾向が見られた。また、反応温度 500°C においてはホルムアミド態窒素濃度が反応温度 400、450°C の時の 2 倍となり濃度が増加することが確認された。グリシンでは緩やかではあるが滞留時間の増加と共に濃度低下が見られたことから、滞留時間をさらに増加させることでホルムアミド態窒素の分解が促進され濃度が低下すると考えられる。図 5-22 では反応温度 450、500°C における初期のアセトアミド態窒素濃度は 400°C の時より低くなっているが、これは既に滞留時間が 1 秒より前にアセトアミド態窒素濃度が最大となり分解が進んでいるために低くなっていると考えられる。また、滞留時間が増加する程アセトアミド態窒素濃度が低下することが確認され、反応温度 450、500°C では滞留時間が 4 秒の段階でその他の物質に変換されるという結果が得られた。図 5-23 の結果から、反応温度 400、500°C では滞留時間の増加と共に 2-ピロリドン態窒素濃度が増加すると傾向が見られたが、450°C では減少するという傾向が見られた。グリシンでは、滞留時間の増加と共に 2-ピロリドン態窒素濃度が減少したことから、アラニンでも滞留時間をさらに増加させることで分解が進むと考えられる。図 5-24 の結果から、反応温度が低い 400°C では 2-ピペリドン態窒素の生成までに時間を要することが確認された。図では、500°C の方が 450°C の時より 2-ピペリドン態窒素濃度が低い、これは反応温度が高い程分解が促進されるために起こったと考えられる。従って、反応温度 450、500°C では滞留時間が 1 秒より前に 2-ピペリドン態窒素濃度が最大になったと考えられる。また、滞

留時間が延びるほど 2-ピロリドン態窒素濃度が低下することからも同様のことが考えられる。

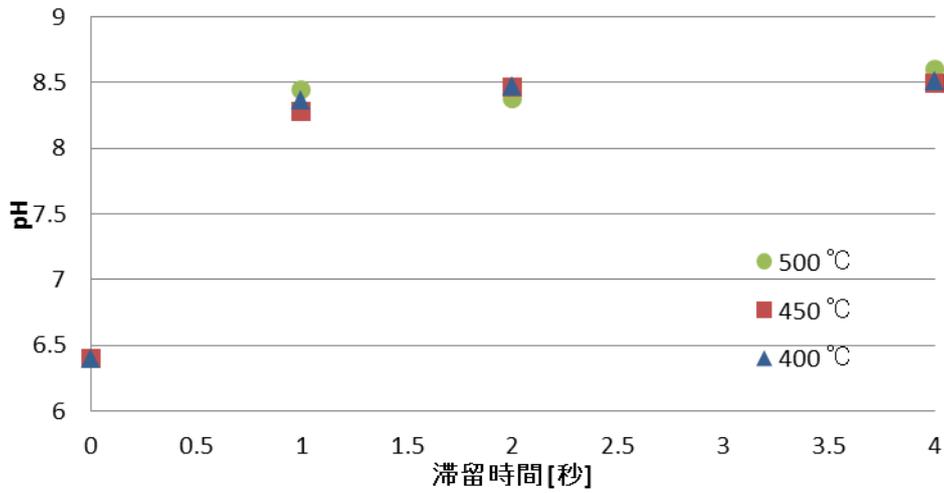


図 5-18 アラニンの高温高压水処理による液相中の pH

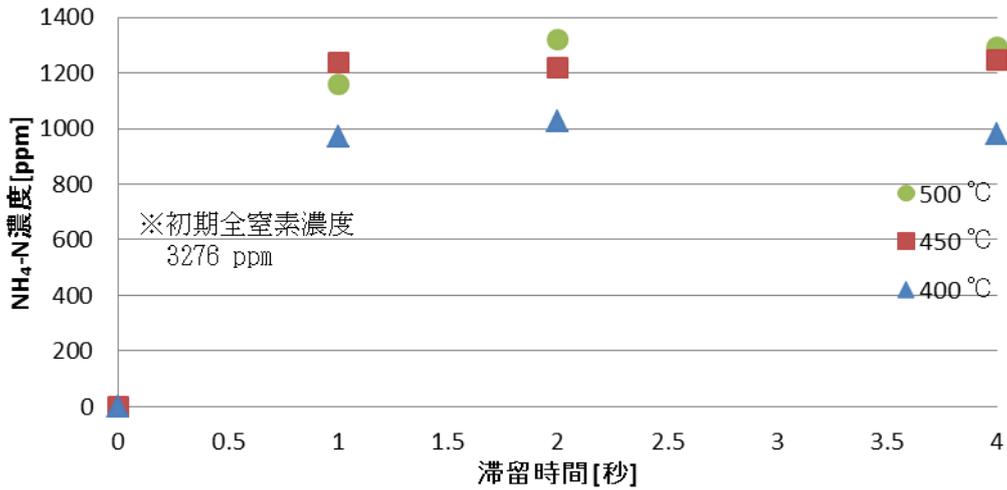


図 5-19 アラニンの高温高压水処理による液相中のアンモニア態窒素濃度

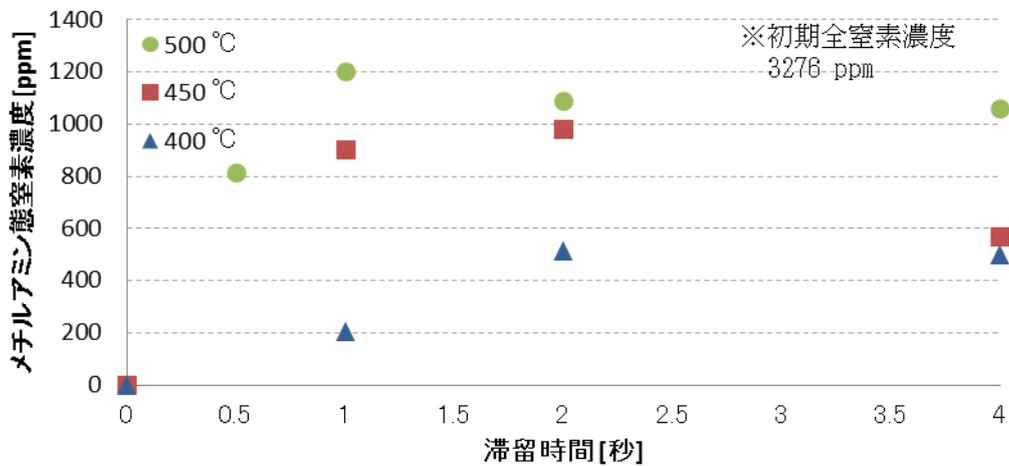


図 5-20 アラニンの高温高压水処理による液相中のエチルアミン態窒素濃度

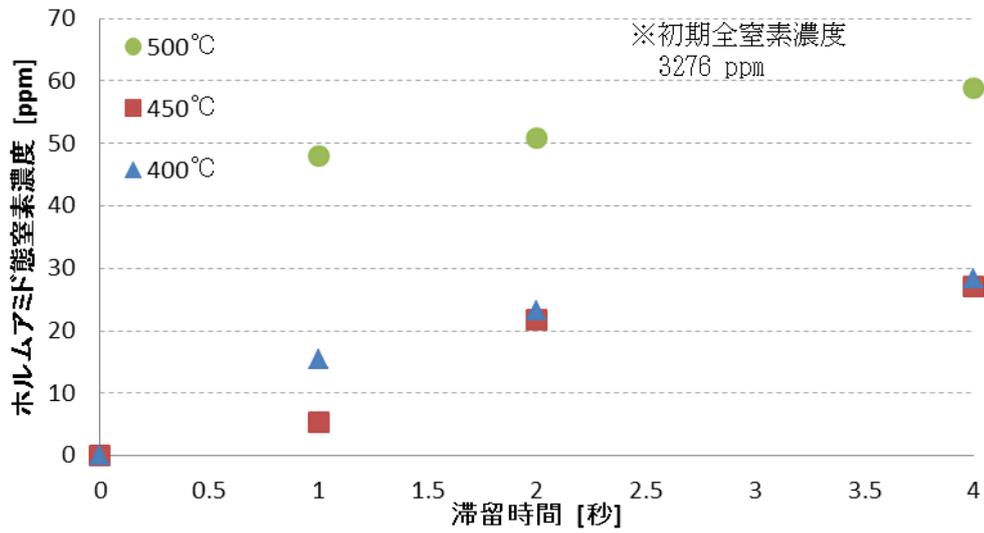


図 5-21 アラニンの高温高圧水処理による液相中のホルムアミド態窒素濃度

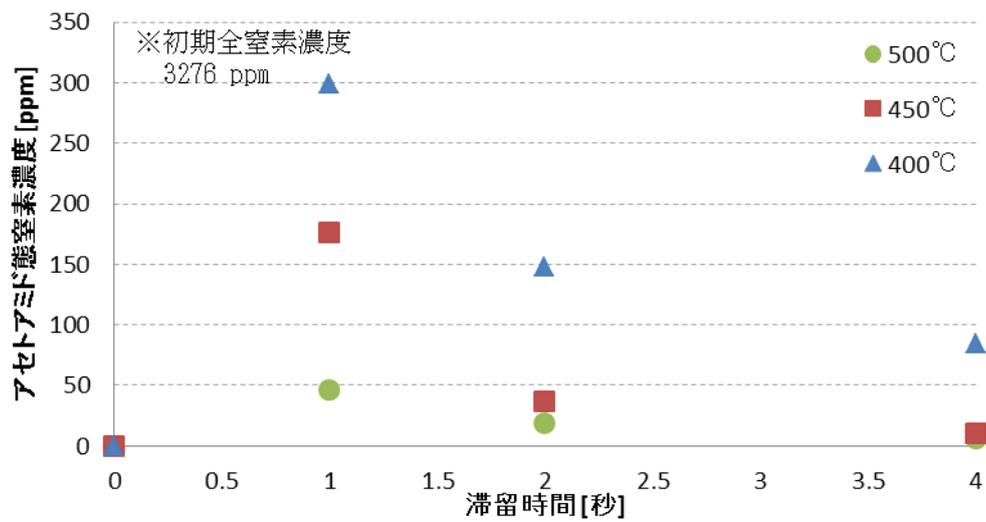


図 5-22 アラニンの高温高圧水処理による液相中のアセトアミド態窒素濃度

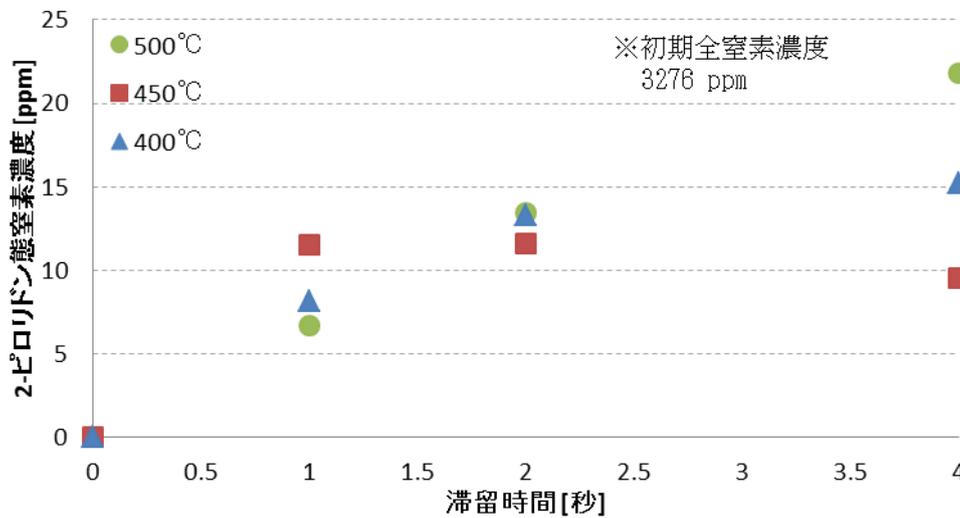


図 5-23 アラニンの高温高圧水処理による液相中の 2-ピロリドン態窒素濃度

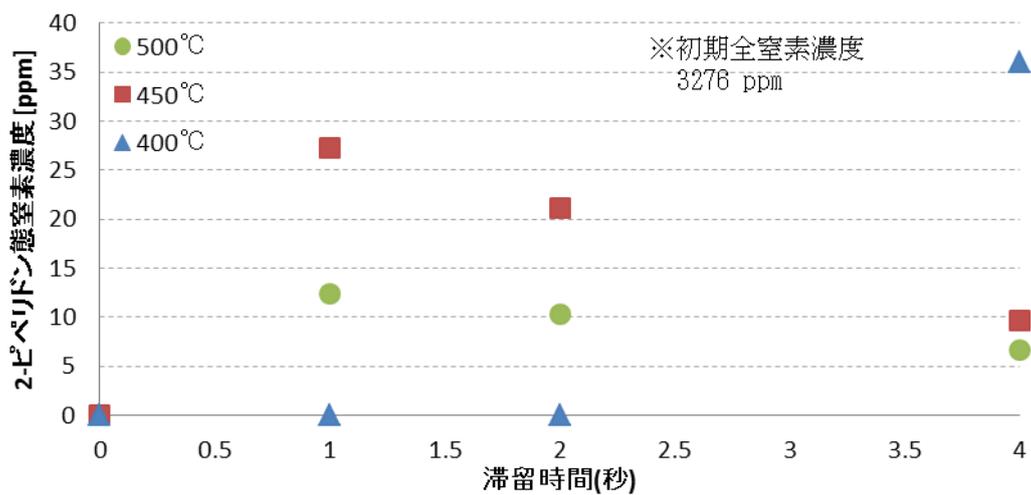


図 5-24 アラニンの高温高圧水処理による液相中の 2-ピペリドン態窒素濃度

図 5-25 に反応温度を 400℃としてアラニン在高温高圧水処理した後の液相中の窒素の存在形態の割合を、図 5-26 に反応温度を 450℃として同様の処理を行った結果を、図 5-27 に反応温度を 500℃とした時の結果を示した。図 5-25 の結果から、反応温度が低く滞留時間が短いと高温高圧水処理後の窒素の存在形態はアンモニア態窒素及びアミン態窒素が 50%、その他の窒素が 50%を占めていたが、反応温度が高く滞留時間が長くなるとアンモニア態窒素とアミン態窒素が最終的には 70~80%を占めるという結果が得られた。これは、グリシンと同様に脱アミノ反応と脱炭酸反応が起こっているからであると考えられる。また、図 5-25 の結果から反応初期においてはホルムアミド態窒素が比較的生成されているが、滞留時間の増加と共に分解が促進されていることが確認された。同時にアンモニア態窒素とアミン態窒素が増加していることからホルムアミドが分解され、アンモニア態窒素とアミン態窒素が生成していると考えられることができる。

その他の窒素については、グリシンと同様にエチルアミン以外の 2-プロパンアミンのようなアミン態窒素やホルムアミド、アセトアミドよりも分子量の大きな N-プロパンアミドのようなアミド態窒素が存在していると考えられる。

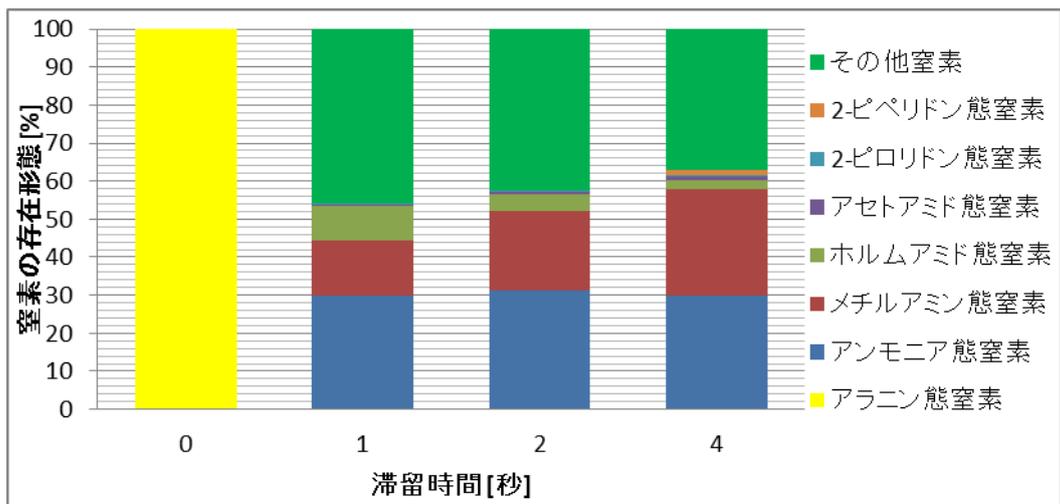


図 5-25 アラニンの反応温度 400°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

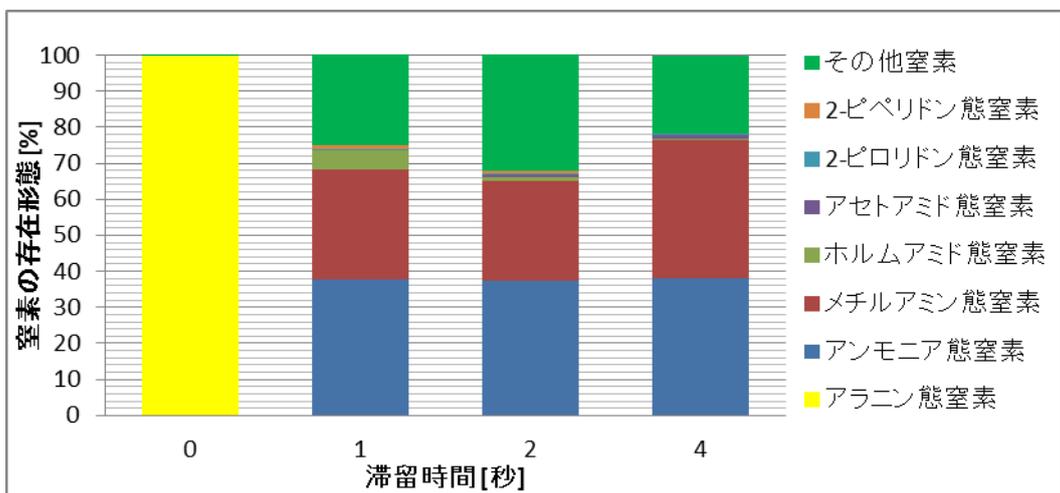


図 5-26 アラニンの反応温度 450°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

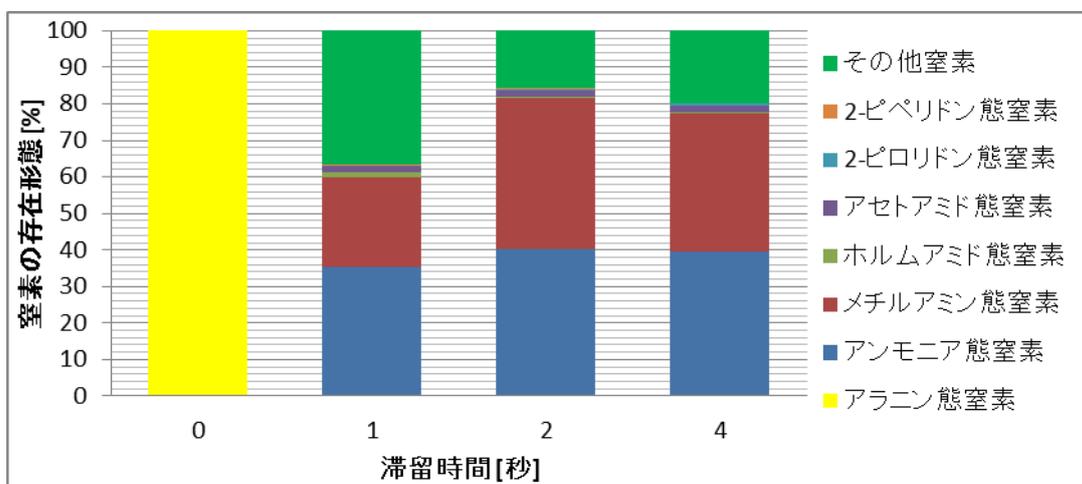


図 5-27 アラニンの反応温度 500°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

### 5.1.3 アルギニンに関する検討

反応圧力を 25 MPa、反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 10 wt%、1 wt%、滞留時間を 1～30 秒として実験を行った。

アルギニンの高温高压水処理による炭素ガス化率と水素ガス化率を図 5-28、図 5-29 に示す。グリシン、アラニンと同様に炭素ガス化率は高温高压水反応の開始後、急激に増加し滞留時間の増加と共に増加するという結果が得られた。また、炭素ガス化率は反応温度が高く滞留時間が長い程、増加する傾向が見られた。グリシン、アラニンと異なる点として滞留時間が増加するほど、炭素ガス化率が再度増加する傾向が見られた。特に反応温度 500°C においては炭素ガス化率が直線的に増加するという結果が得られた。水素ガス化率も炭素ガス化率と同様に高温高压水処理後に増加し、緩やかにガス化し続ける傾向が見られた。また、炭素ガス化率と同様に反応温度が高く滞留時間が長い程、水素ガス化率は増加する傾向が見られた。一方で、滞留時間を長く設定しても、グリシンやアラニン程水素ガス化率は増加しなかった。また、グリシン、アラニンと同様に本研究ではアルギニンから窒素がガスとして生成することはなかった。

高温高压水処理による液相中のアルギニン濃度を図 5-30 に示す。図 5-30 からアルギニンはグリシン、アラニンと同様に高温高压水処理の条件下では実験開始後速やかに分解されるという結果が得られた。また、反応温度が低い条件では、滞留時間を増加させてもアルギニンは完全に分解はされずに液相中に残存するという結果が得られた。一方で反応温度が高い条件では、滞留時間の増加と共にアルギニンは完全に分解されるという結果が得られた。

アルギニンの高温高压水処理による液相中の全窒素濃度を図 5-31 に示す。図 5-31 から窒素は高温高压水処理の前にもともと液相中に含まれる濃度と実験後の濃度に変化は見られないことから、グリシン、アラニンと同様に窒素は気相中や固相中には移行せずに実験を通して液相中に存在しているということが確認された。アルギニンでは滞留時間をグリシンやアラニンよりも長く設定したが、液相中の全窒素濃度に変化は見られなかった。従って、本研究で用いたアミノ酸では反応温度、滞留時間を増加させても液相中の窒素は影響を受けないということが確認された。これらのことから、本研究で検討したように窒素はアミノ酸の単体からは反応してガスとして生成することも固体として析出することもほとんどないと示唆された。

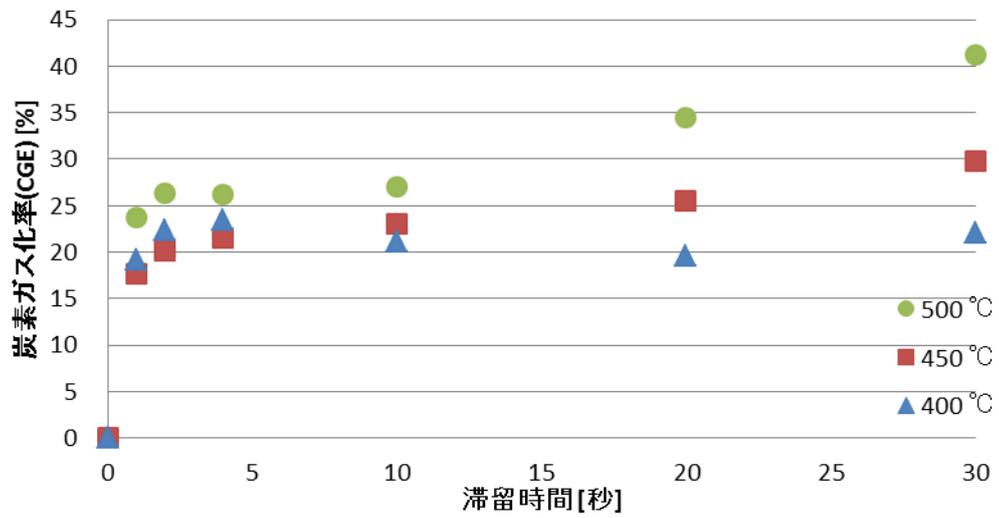


図 5-28 アルギニンの高温高圧水処理による炭素ガス化率

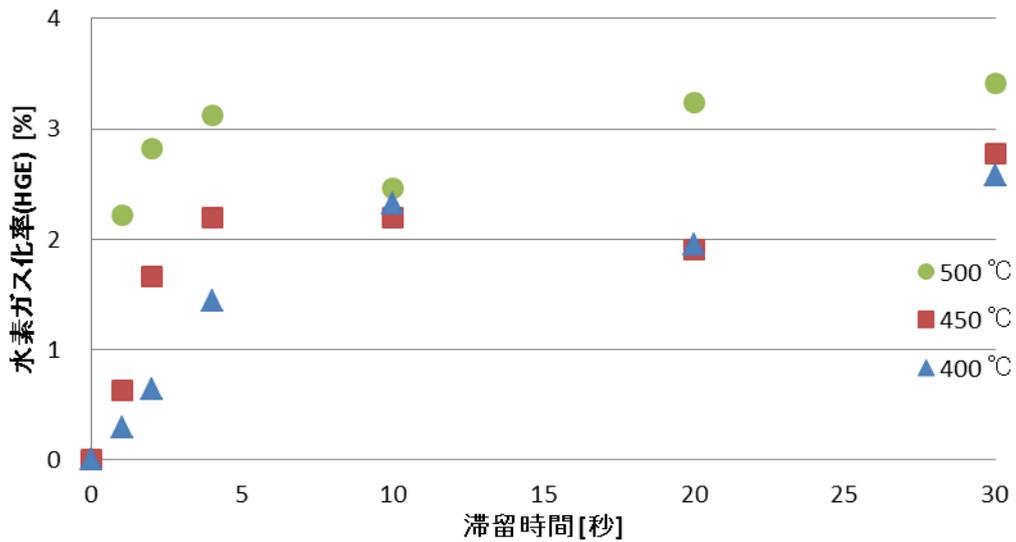


図 5-29 アルギニンの高温高圧水処理による水素ガス化率

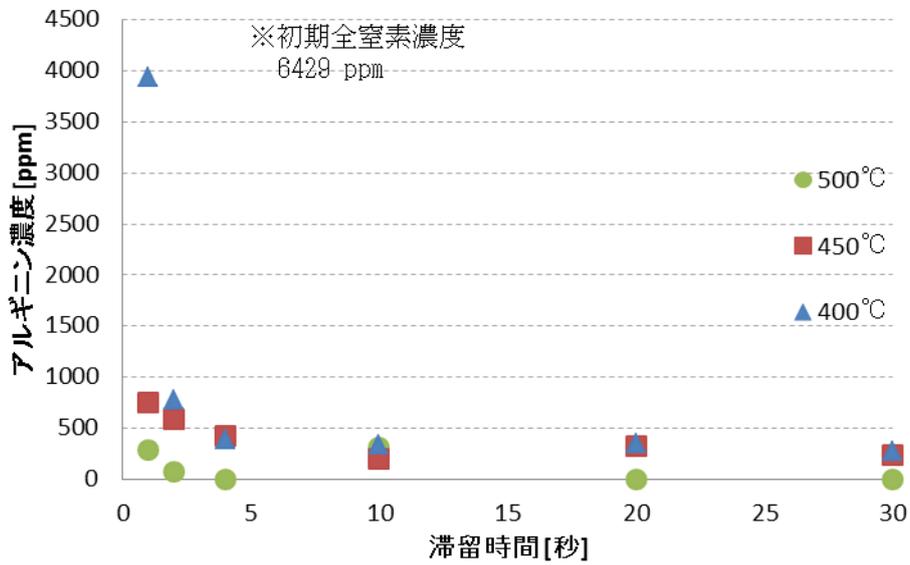


図 5-30 高温高圧水処理による液相中のアルギニン濃度

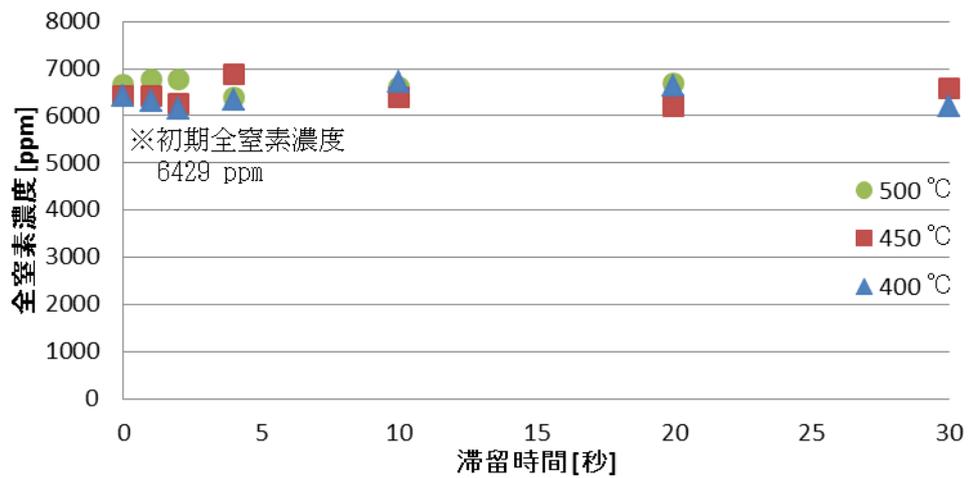


図 5-31 高温高圧水処理による液相中の全窒素濃度

図 5-32 にアルギニンの高温高压水処理による液相中の pH を、図 5-33 に液相中のアンモニア態窒素濃度を示した。pH もアンモニア態窒素濃度も高温高压水処理が開始されると急激に増加することが確認された。また、pH は反応温度、滞留時間が増加しても変化は見られず、条件に関わらず pH 値は安定した。一方でアンモニア態窒素濃度は反応温度が高く滞留時間が長くなる程緩やかに増加し続けることが確認された。アルギニンによるアンモニア態窒素濃度はグリシンやアラニンと比べるとかなり高く、本実験における最も長い滞留時間ではアンモニア態窒素のみで全窒素中の 60~70%を占めている。

その他の窒素の生成物として、グリシン、アラニンと同様にメチルアミン、エチルアミン、ホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドンについて定量を行った。本研究においてはメチルアミン、エチルアミン共に検出されなかった。図 5-34 に液相中のホルムアミド態窒素濃度を、図 5-35 にアセトアミド態窒素濃度を、図 5-36 に 2-ピロリドン態窒素濃度を、図 5-37 に 2-ピペリドン態窒素濃度を示した。図 5-34、図 5-35 の結果より、アルギニンからは、ホルムアミドやアセトアミドはほとんど生成されなかった。しかし、同じアミノ酸のグリシンやアラニンからはホルムアミドやアセトアミドが生成していることから、その他の分子量の大きいアミドが生成していると考えられる。一方で 2-ピロリドンや 2-ピペリドンについてはグリシンやアラニンよりも顕著に生成されるという結果が得られた。図 5-36 の結果から、反応初期は反応温度 400℃の方が 500℃よりも 2-ピロリドン態窒素濃度が高くなっているが、これは滞留時間が 1 秒よりも前に 2-ピロリドン態窒素濃度が最大となり、分解が起こっているためだと考えられる。また、図 5-37 の 2-ピペリドン態窒素濃度の結果では、滞留時間が短い反応初期においては高温高压水処理の反応温度が高い程 2-ピペリドン態窒素濃度も増加するという結果が得られた。そして、滞留時間が長くなる程 2-ピペリドン態窒素濃度が減少することから分解が促進されるということが示唆された。これらの結果から、アルギニンのような比較主鎖が長い構造をもつ化合物はグリシンやアラニンではあまり見られなかった環状化合物態窒素を生成しやすいと考えた。さらに、反応温度が高く滞留時間が長くなる程環状化合物態窒素濃度が増加する傾向が見られた。また、アミドでは見られなかった滞留時間が長くなる程環状化合物態窒素濃度が増加するという傾向が見られたが、これは 2-ピロリドン、2-ピペリドンよりも大きな環状化合物が生成し、分解されることで 2-ピロリドンや 2-ピペリドンが生成するのではないかと考えられる。

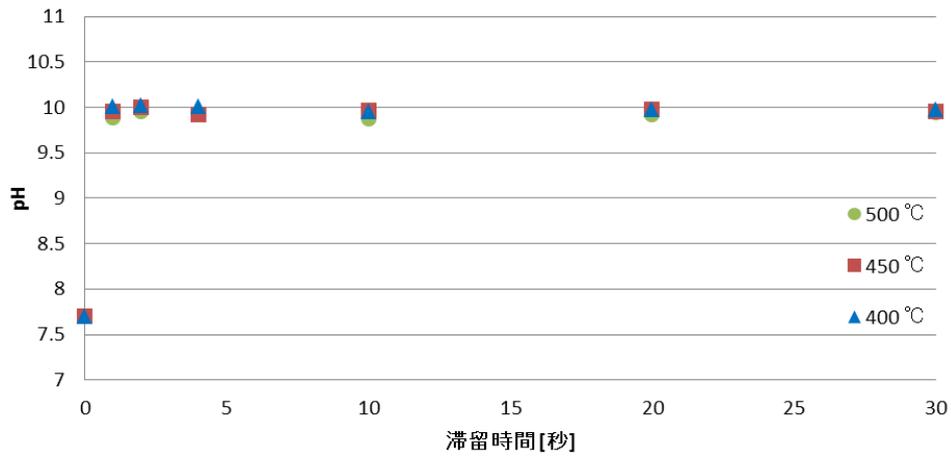


図 5-32 アルギニンの高温高圧水処理による液相中の pH

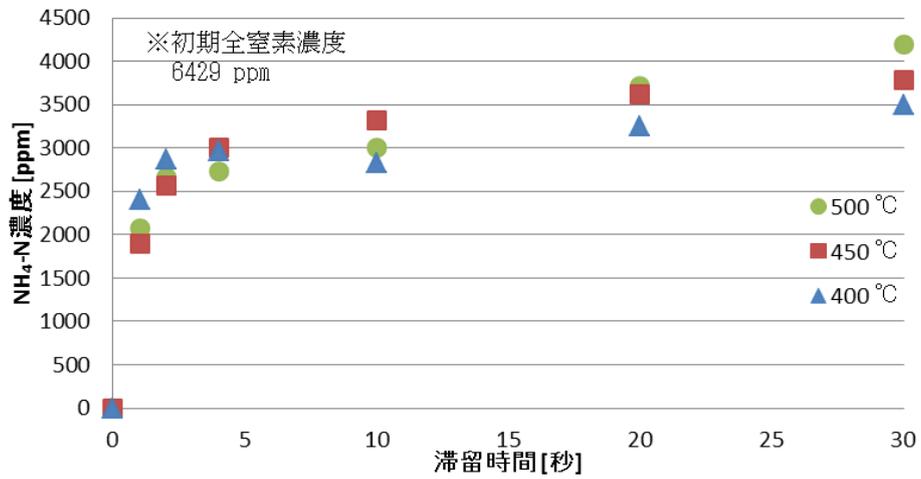


図 5-33 アルギニンの高温高圧水処理による液相中のアンモニア態窒素濃度

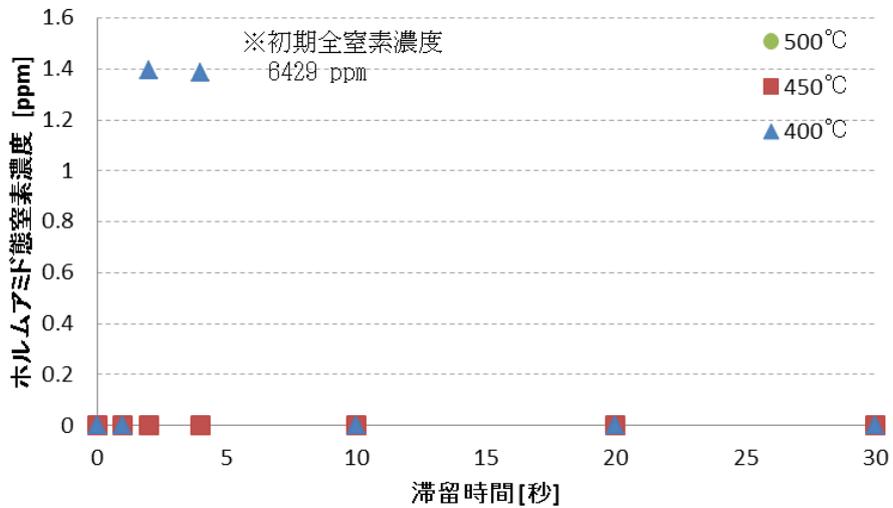


図 5-34 アルギニンの高温高圧水処理による液相中のホルムアミド態窒素濃度

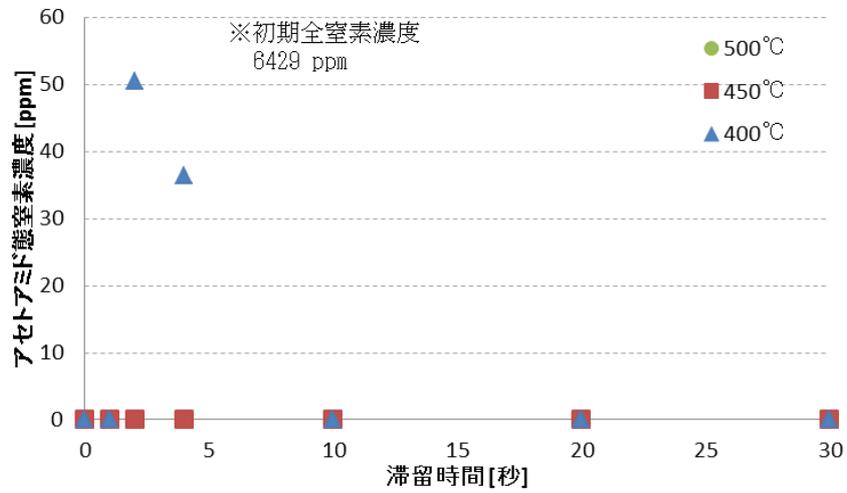


図 5-35 アルギニンの高温高圧水処理による液相中のアセトアミド態窒素濃度

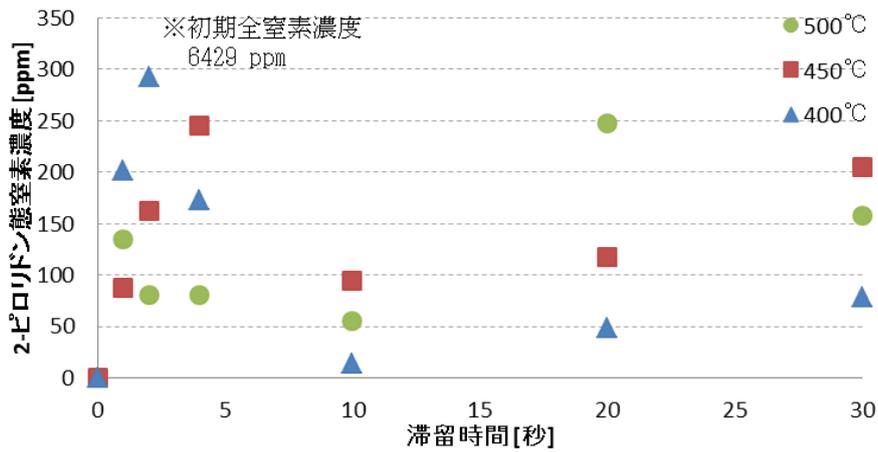


図 5-36 アルギニンの高温高圧水処理による液相中の 2-ピロリドン態窒素濃度

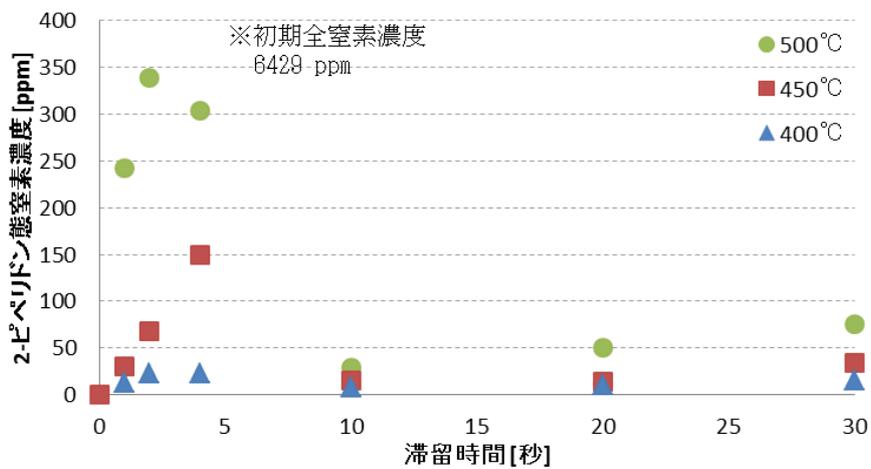


図 5-37 アルギニンの高温高圧水処理による液相中の 2-ピペリドン態窒素濃度

図 5-38 に反応温度を 400℃としてアルギニンを高圧高温水処理した後の液相中の窒素の存在形態の割合を、図 5-39 に反応温度を 450℃として同様の処理を行った結果を、図 5-40 に反応温度を 500℃とした時の結果を示した。それぞれの図の結果から、反応温度が低く滞留時間が短いと高温高圧水処理後の窒素の存在形態はアンモニア態窒素が約 30%で、それ以外のほとんどがその他の窒素で占められていたが、反応温度が高く滞留時間が長くなる程アンモニア態窒素濃度が増加し、最終的には約 60%以上をアンモニア態窒素が占めるという結果が得られた。これは、グリシン、アラニンと同様に脱アミノ反応が起こっているからであると考えられる。一方でメチルアミンやエチルアミンは検出されなかった。これは、アルギニンの脱炭酸化生成物であるアグマチン<sup>④</sup>等の他のアミン態窒素が生成していると考えられる。また、図のそれぞれ結果から反応初期においては環状化合物態窒素濃度が増加しているが、滞留時間の増加と共に分解が促進されていることが確認された。同時にアンモニア態窒素が増加していることから環状化合物態窒素が分解され、アンモニア態窒素として生成していると考えられることができる。

その他の窒素については、グリシンやアラニンと同様にエチルアミン以外の 2-プロパンアミンのようなアミン態窒素やホルムアミド、アセトアミドよりも分子量の大きな N-プロパンアミドのようなアミド態窒素、2-ピロリドンや 2-ピペリドンよりも分子量が大きい環状化合物態窒素が存在していると考えられる。

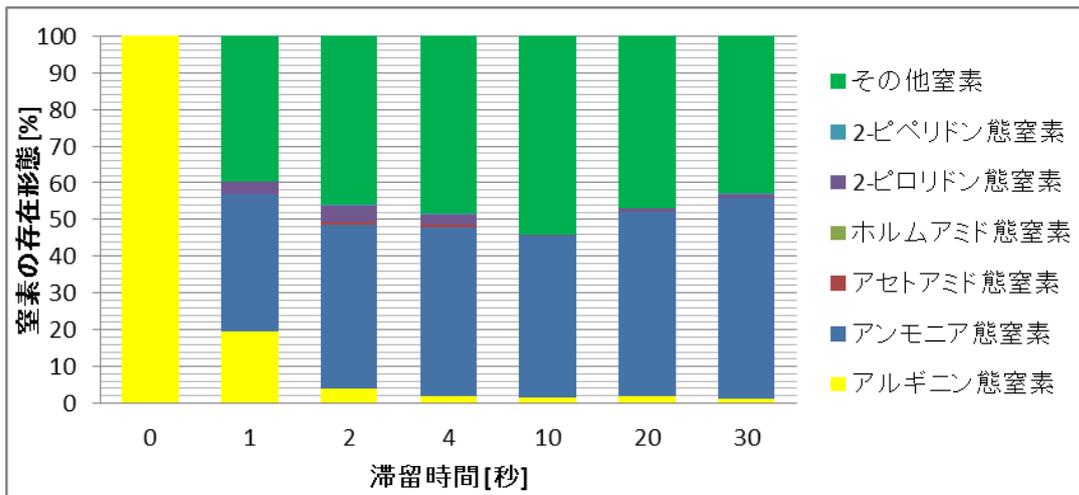


図 5-38 アルギニンの反応温度 400°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

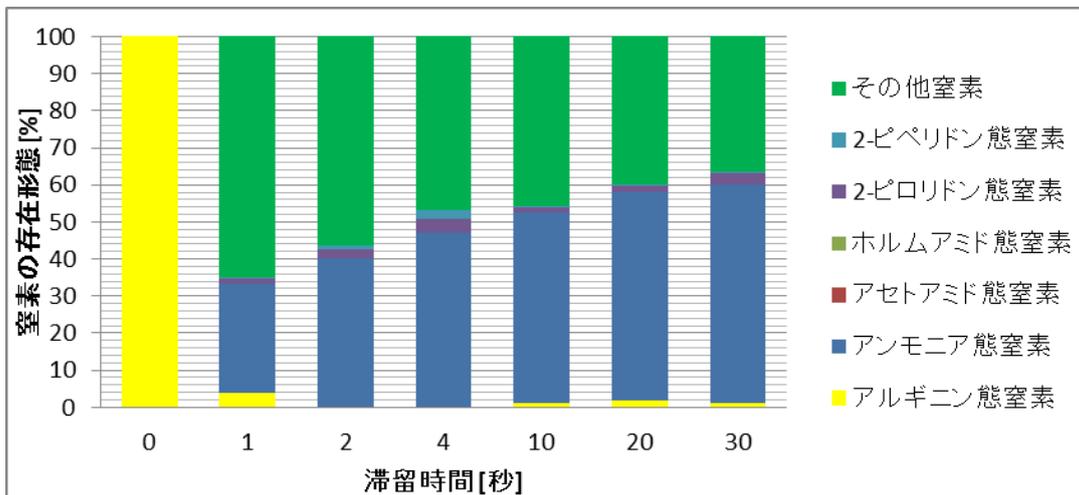


図 5-39 アルギニンの反応温度 450°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

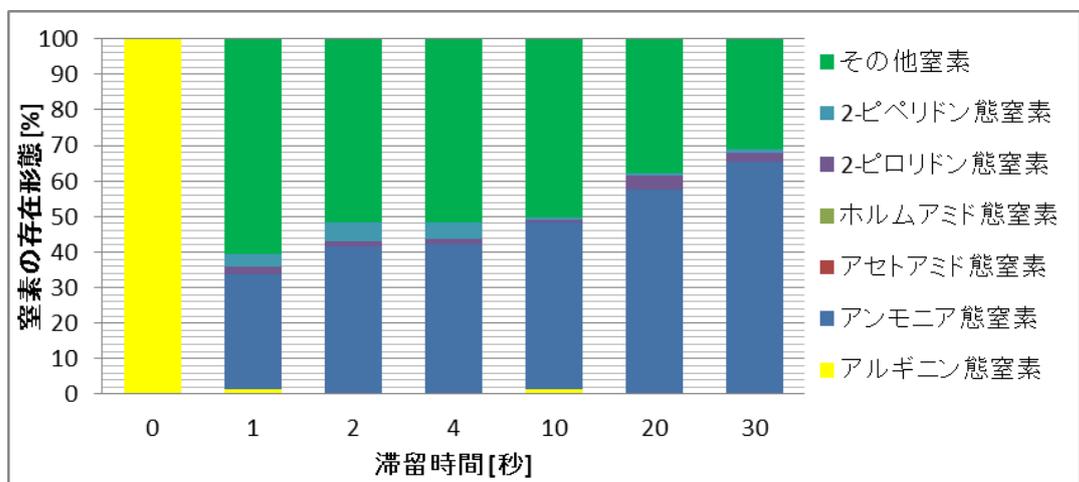


図 5-40 アルギニンの反応温度 500°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

#### 5.1.4 アデノシン-5'-三リン酸二ナトリウム(ATP-2Na) に関する検討

反応圧力を 25 MPa、反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 1 wt%、滞留時間を 1～60 秒として実験を行った。

ATP-2Na の高温高压水処理による炭素ガス化率と水素ガス化率を図 5-41、図 5-42 に示す。他のモデル物質と同様に炭素ガス化率は高温高压水反応の開始後、急激に増加し滞留時間の増加と共に緩やかに増加するという結果が得られた。また、炭素ガス化率は反応温度が高く滞留時間が長い程増加する傾向が見られた。滞留時間が長くなる程反応温度による影響の差が小さくなった。水素ガス化率も同様に高温高压水処理開始後に増加し、ガス化し続ける傾向が見られた。また、炭素ガス化率と同様に反応温度が高く滞留時間が長い程水素ガス化率は増加する傾向が見られた。反応温度が 500°C の時は他の反応よりも著しく水素ガス化率が高かった。炭素ガス化率、水素ガス化率は共に他のモデル物質よりも高かった。他のモデル物質と同様に本研究では ATP-2Na から窒素がガスとして生成することはなかった。

高温高压水処理後の液体中の ATP-2Na 濃度を図 5-43 に示す。この結果から、全てのモデル物質で高温高压水処理を行うと迅速に分解するということが確認された。また、アルギニンと同様に、反応温度が高く滞留時間が長い条件下においても ATP-2Na が微量に存在しており、完全に分解されることなく液相中に残存するという傾向が見られた。

ATP-2Na の高温高压水処理後の液体中の全窒素濃度を図 5-44 に示す。図 5-44 から ATP-2Na においても窒素は高温高压水処理前にもともと液体中に含まれる濃度と実験後の全窒素濃度がほとんど変わらないことから、ATP-2Na 態窒素も気相中や固相中には移行せずに実験を通して液体中に存在しているということが確認された。全てのモデル物質で同様の傾向が見られ、本研究におけるモデル物質の高温高压水処理においては窒素が固相中や気相中に移行することは起こりにくいと考えられる。

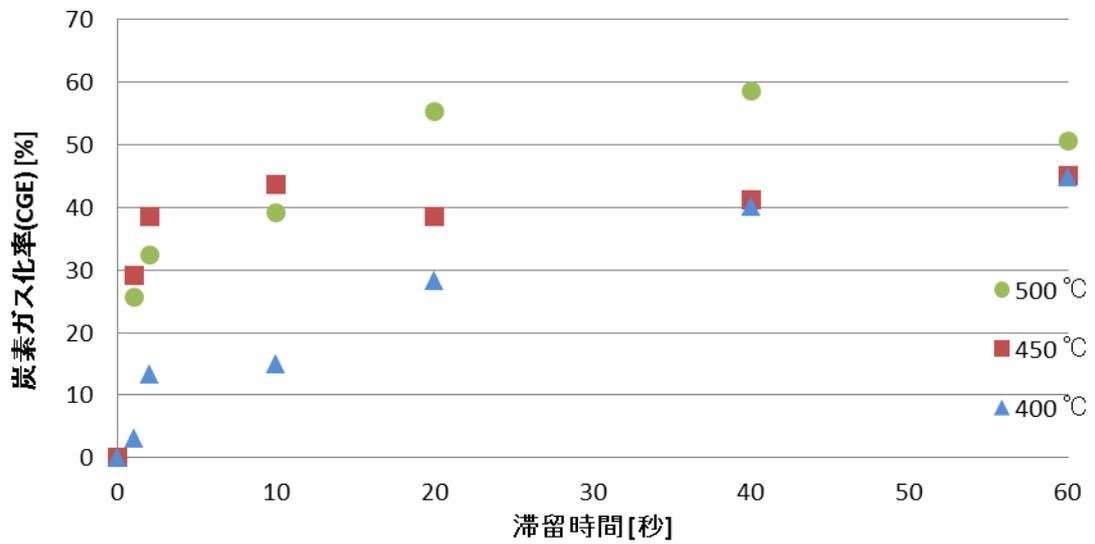


図 5-41 ATP-2Na の高温高圧水処理による炭素ガス化率

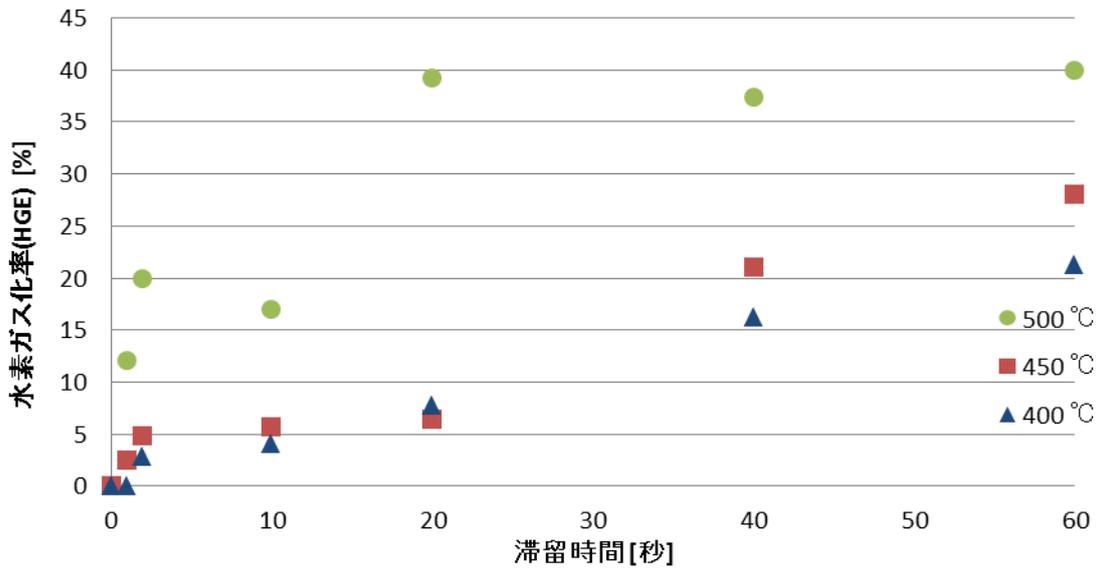


図 5-42 ATP-2Na の高温高圧水処理による水素ガス化率

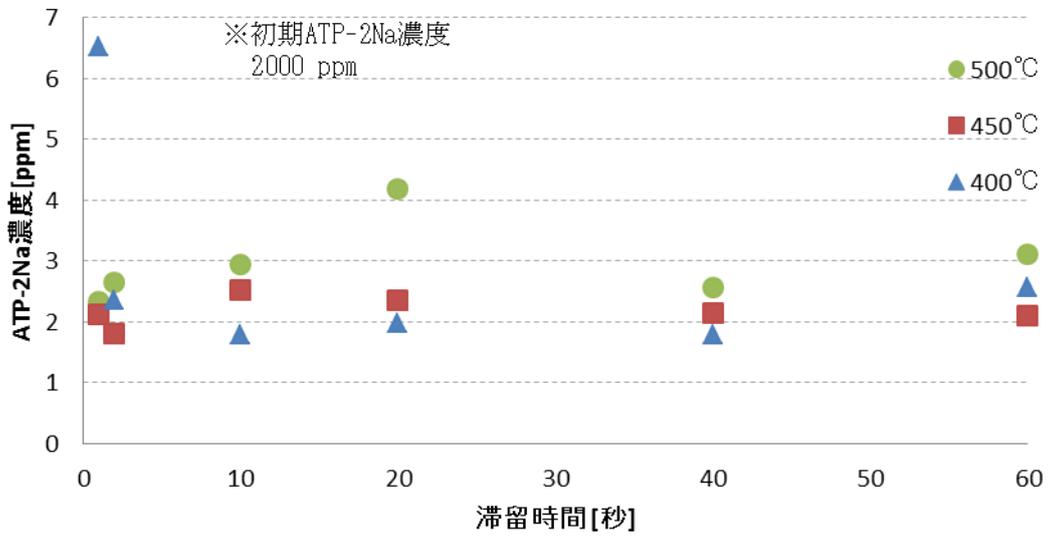


図 5-43 高温高压水処理による液相中の ATP-2Na の存在量

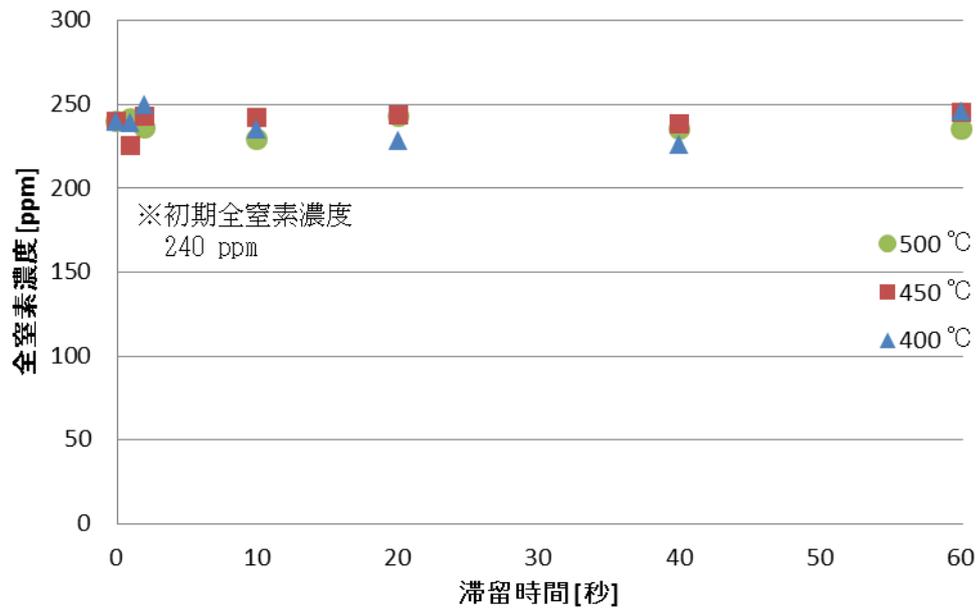


図 5-44 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中の全窒素濃度

図 5-45 に ATP-2Na の高温高圧水処理による液相中の pH を、図 5-46 に液相中のアンモニア態窒素濃度を示した。図 5-45 の結果から pH は高温高圧水処理により迅速に増加し、他のモデル物質で見られたよう滞留時間が長くなる程反応温度に関わらず pH は安定した。一方でアンモニア態窒素濃度は反応温度が高く滞留時間が長くなる程緩やかな増加傾向が確認された。また、他のモデル物質と比べると全窒素中に占めるアンモニア態窒素の割合が高いという結果も得られた。これは、他のモデル物質と異なり試料の初期濃度が低いために反応が促進されたためだと考えられる。

ATP-2Na でも他のモデル物質と同様にその他の窒素含有生成物として、エチルアミン、メチルアミン、ホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、2-ピペリドンについて定量を行った。図 5-47 にホルムアミド態窒素濃度を、図 5-48 にアセトアミド態窒素濃度を、図 5-49 に 2-ピロリドン態窒素濃度を、図 5-50 に 2-ピペリドン態窒素濃度を示した。図 5-47、図 5-48 の結果から、ATP-2Na の高温高圧水処理によりホルムアミドとアセトアミドは反応開始後直ぐに生成し、分解されるという傾向が見られた。また、反応初期の濃度は反応温度が低い方がホルムアミドもアセトアミドも高いが、これは反応温度が高い方が滞留時間 1 秒より以前に生成し分解が進行するために起こっていると考えられる。図 5-49 の 2-ピロリドン態窒素濃度の結果についても反応開始後直ぐに生成し、分解するという結果が得られた。これは、ホルムアミドやアセトアミドの時と同様のことが起こっていると考えられる。一方で、図 5-50 の 2-ピペリドン態窒素濃度については同様に反応開始後直ぐに生成されるが、緩やかな増加傾向が見られ、本研究における滞留時間では分解は促進されないという結果が得られた。これらの結果から、アルギニンと同様に比較主鎖が長い構造をもつ化合物からは環状化合物態窒素が生成しやすく全窒素中に占める濃度も比較的高い傾向にあるということを確認した。

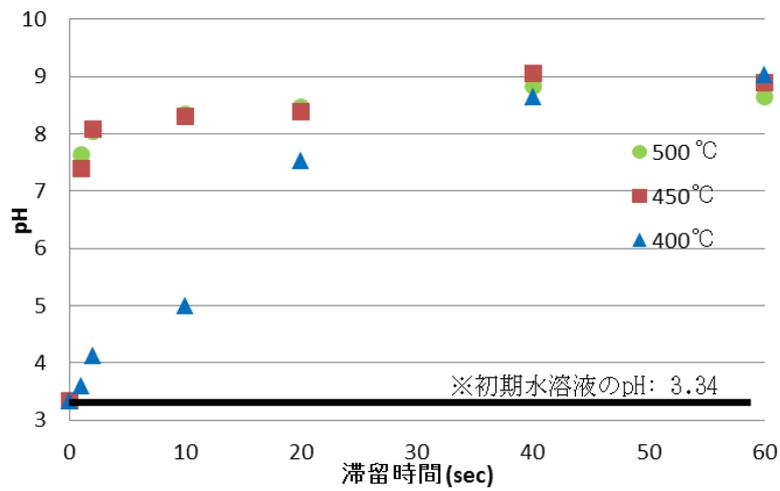


図 5-45 ATP-2Na の高温高压水処理後の液体中の pH

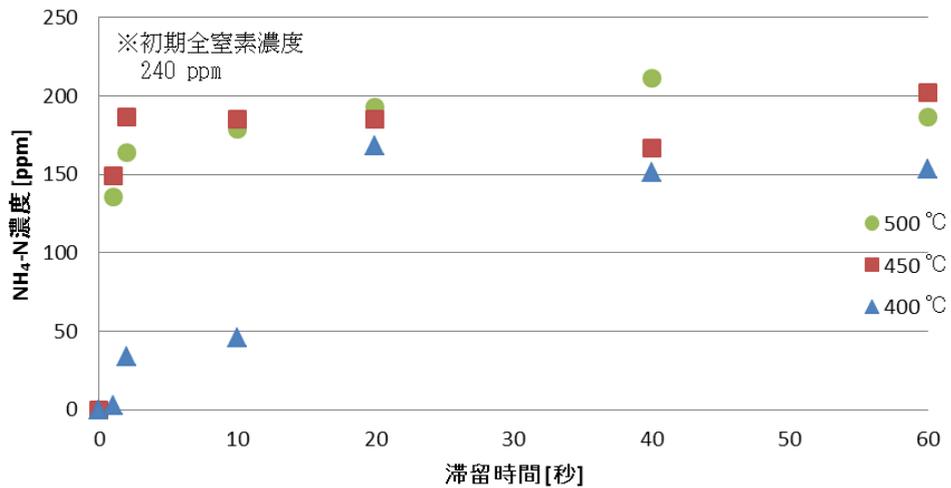


図 5-46 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中のアンモニア態窒素濃度

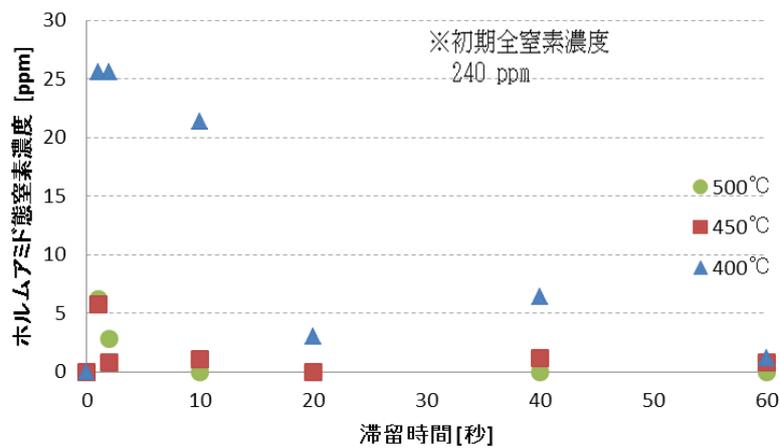


図 5-47 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中のホルムアミド態窒素濃度

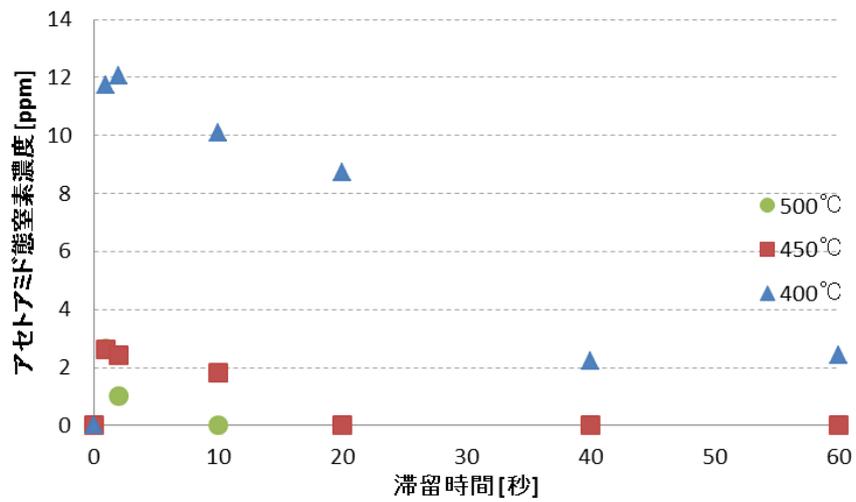


図 5-48 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中のアセトアミド態窒素濃度

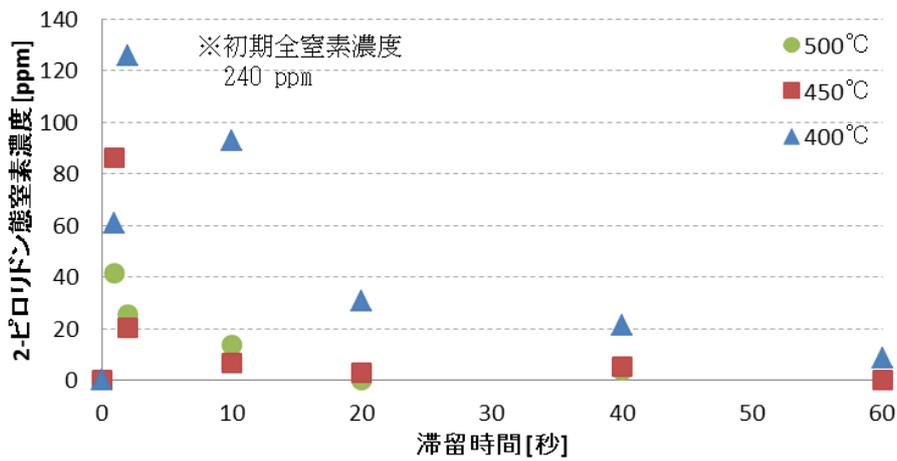


図 5-49 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中の 2-ピロリドン態窒素濃度

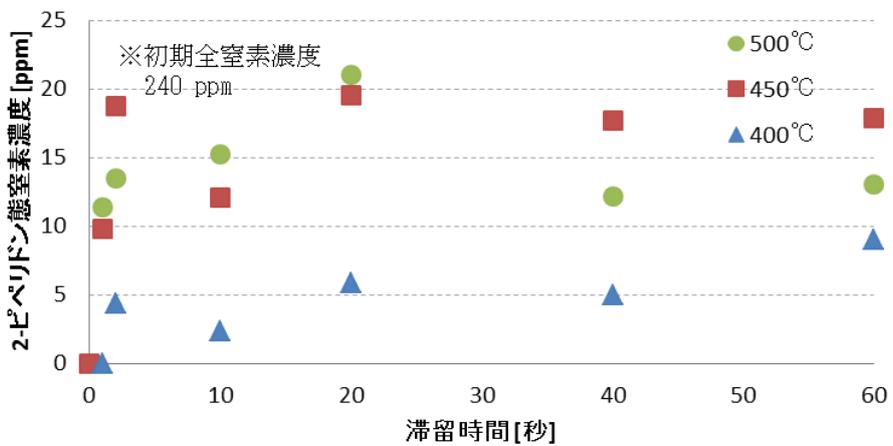


図 5-50 ATP-2Na の高温高压水処理による液相中の 2-ピペリドン態窒素濃度

図 5-51 に反応温度を 400℃として ATP-2Na を高温高圧水処理した後の液相中の窒素の存在形態の割合を、図 5-52 に反応温度を 450℃として同様の処理を行った結果を、図 5-53 に反応温度を 500℃とした時の結果を示した。図 5-51 の滞留時間が 1 秒の結果ではアンモニアがほとんど生成されていないが、図 5-52、図 5-53 の反応初期においてアンモニア態窒素が全窒素中の約 60%を占めていることから、アンモニア態窒素の生成は高温高圧水処理の過程で反応温度が高い程促進されるということが確認された。また、どの条件においても滞留時間の増加と共にアンモニア態窒素濃度が増加し、最終的には 70~80%をアンモニア態窒素が占めるという結果が得られた。

また、図 5-51 の結果から反応初期においてはホルムアミドや環状化合物態窒素が生成されアンモニア態窒素がほとんど生成されていないが、滞留時間の増加と共にホルムアミドや環状化合物態窒素の分解とアンモニア態窒素の生成が確認された。他の条件でも同様の傾向が見られたことから、ホルムアミドや環状化合物態窒素が分解され、アンモニア態窒素として生成していると考えられることができる。

その他の窒素については、他のモデル物質と同様にアミン態窒素、環状化合物態窒素が様々な形態で存在していると考えられるが、全窒素中に占める最も多い窒素の存在形態はアンモニア態窒素であることが確認された。

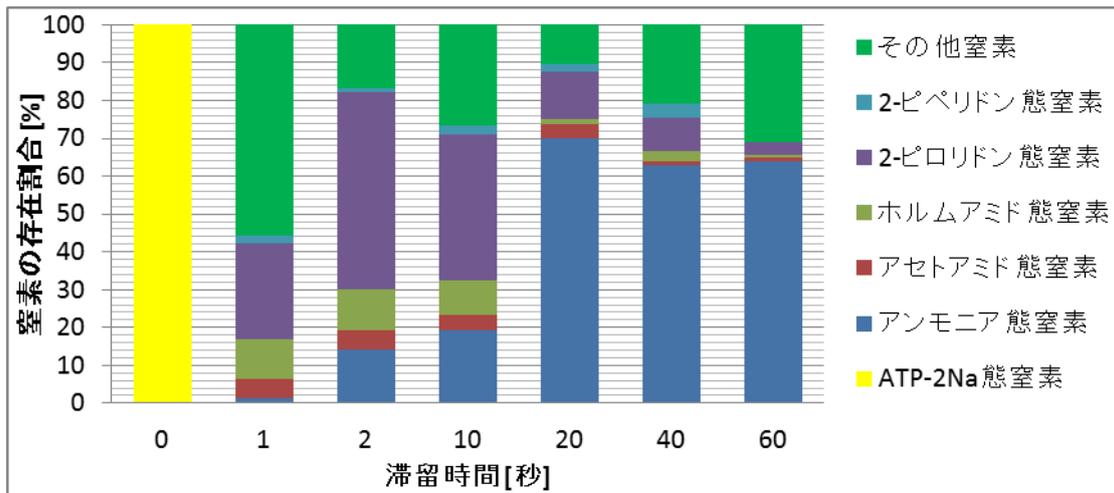


図 5-51 ATP-2Na の反応温度 400°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

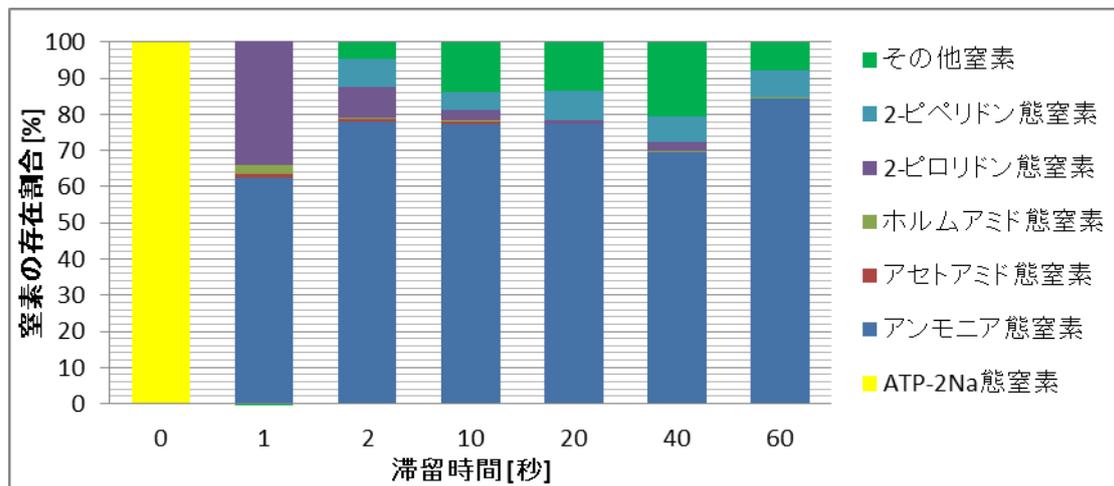


図 5-52 ATP-2Na の反応温度 450°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

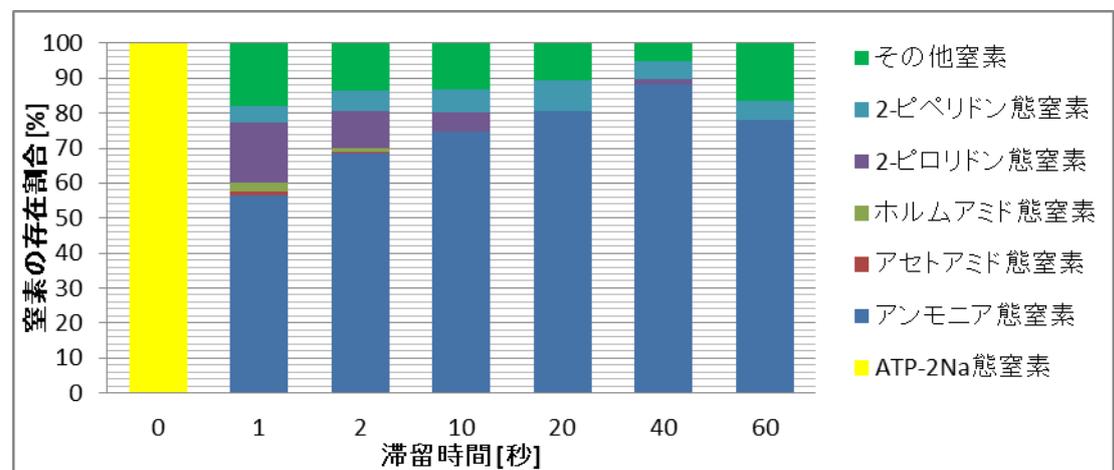
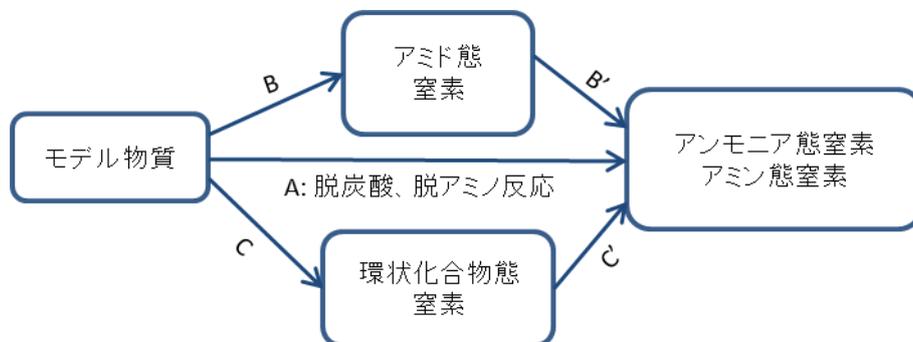


図 5-53 ATP-2Na の反応温度 500°Cにおける液相中の窒素の存在形態の割合

### 5.1.5 含窒素モデル物質の反応経路

本研究結果から、図 5-54 の反応経路を想定した。グリシンやアラニンのように比較的単純な構造のものは反応後すぐにアンモニア態窒素やアミン態窒素になる経路及びアミド態窒素を経由してアンモニア態窒素やアミン態窒素を生成する経路があると考えた。また、環状化合物態窒素も微量検出していることから、環状化合物態窒素の分解によるアンモニア態窒素、アミン態窒素生成の経路も考えられる。一方で、アルギニンやアデノシン三リン酸のように主鎖が比較的長いものは反応後すぐにアンモニア態窒素を生成する経路と含窒素環状化合物態窒素を経由してアンモニア態窒素を生成する経路があると考えた。また、アミド態窒素も微量検出していることから、アミド態窒素の分解によるアンモニア態窒素、アミン態窒素生成の経路も考えられる。

また、本研究における含窒素モデル物質の高温高压水処理において反応温度が高く滞留時間が長い程、アンモニア態窒素やアミン態窒素が生成されるという傾向が得られた。また、グリシンやアラニンでは全窒素中に占めるアンモニア態窒素の割合が 30~40%であったが、アルギニンやアデノシン三リン酸では、窒素中に占めるアンモニア態窒素の割合が 70%以上と高く、比較的主鎖が長い含窒素化合物程アンモニア態窒素が生成されるという結果が得られた。



$$\text{グリシン及びアラニン} = A + B + B' (+ C + C')$$

$$\text{アルギニン及びアデノシン三リン酸} = A + C + C' (+ B + B')$$

図 5-54 含窒素モデル物質の高温高压水処理による反応経路

## 5.2 含リンモデル物質(ATP-2Na)の高温高压水処理によるリンの挙動

反応圧力を 25 MPa、反応温度を 400°C、450°C、500°C、試料濃度を 1 wt%、滞留時間を 1~60 秒として実験を行った。

図 5-55 に ATP-2Na の高温高压水処理による液相中の全リン濃度を、図 5-56 にリン酸態リン濃度を示した。図 5-55 の結果からどの反応温度の条件でも滞留時間が長くなる程液相中に存在する全リン濃度が低下するという結果が得られた。さらに、反応温度が高い程液相中に存在する全リン濃度が低下するという傾向が見られたが、滞留時間が増加すると全リン濃度は同程度になることが確認された。また、図 5-55 と図 5-56 の結果から液相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ることが確認された。バイオマスの高温高压水処理によってリンは固相中に多く存在するという報告<sup>6)</sup>があり、無機塩として存在していると推測されている<sup>7)</sup>。本研究においても下水汚泥の高温高压水処理においてリン成分の 90%以上が固相中に存在するという結果を得た。しかし、本モデル物質中にはカルシウムやマグネシウムが存在していないので下水汚泥で推測されたようなカルシウム塩類生成以外の原因による装置表面への析出が起こったと考えられる。本実験においても生成物中の固相部分は確認することが出来ない程に微量であった。従って、カルシウム等の無機塩が存在していなくても高温高压水処理はリンの液相中からの移行に影響を及ぼすと考えることができる。

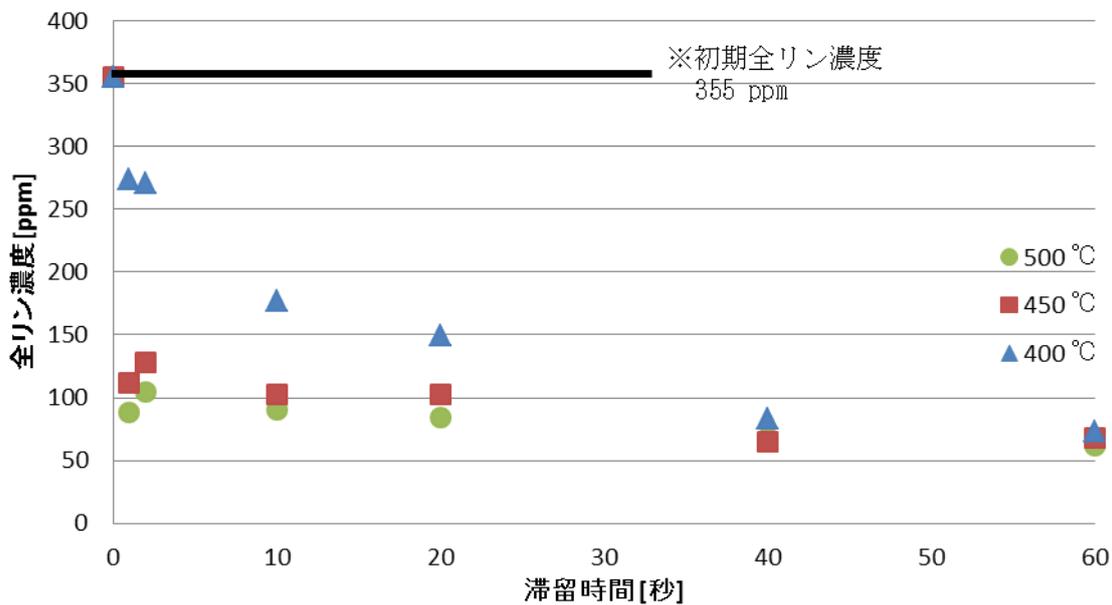


図 5-55 ATP-2Na の高温高圧水処理による液相中の全リン濃度

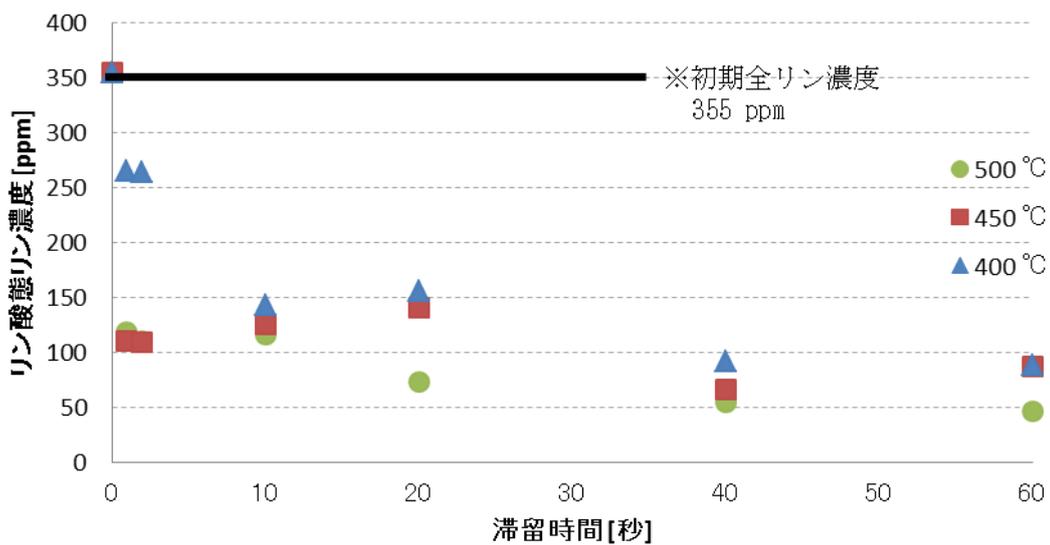


図 5-56 ATP-2Na の高温高圧水処理による液相中のリン酸態リン濃度

## 第6章 本研究の総括及び今後の展望

### 6.1 本研究の総括

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、下水汚泥中に含まれる窒素は超臨界水ガス化処理の過程で触媒の有無に関わらず半分以上が固相中に存在しているということが推測された。また、液相中に存在する窒素の約70%がアンモニア態窒素であるという結果が得られ、下水汚泥の高温高压水処理による液相中の窒素の主要形態はアンモニア態窒素であるということが確認された。リンについては亜臨界水処理の過程で90%以上が固相中に存在したままであり、固相中に固定化されたまま存在しているということが確認された。続く超臨界水ガス化処理においても同様の傾向が推測された。

本研究で用いたモデル物質の超臨界水ガス化処理において、全てのモデル物質で窒素は気相や固相中に移動せず液相中に留まるとということが確認された。また、超臨界水ガス化処理後の主要な窒素の存在形態はアンモニアやアミンとして多くが存在するという結果が得られた。さらに、その反応は反応温度や滞留時間に大きく影響されるということが確認された。また、リンについては超臨界水ガス化処理の過程で液相中からの減少が見られ、固相中へ移動するということが推測された。さらに、反応せずに液相中に存在するリンは超臨界水ガス化処理する以前のリン酸態リンの形態のまま存在しているということも確認された。

下水汚泥及び本研究で用いたモデル物質の超臨界水ガス化処理において共通してみられることは、液相中の窒素は主にアンモニア態窒素として存在しているということである。さらに、アンモニア態窒素は反応温度が高く滞留時間が長い程全窒素中に占める割合が高くなるということも確認された。また、リンについては下水汚泥及びモデル物質のどちらにおいても液相中からの減少が見られたことから、その多くが固相中に存在しているということが推測された。

今後、窒素とリンを含む様々なバイオマスについて高温高压水技術を用いてエネルギー化する際に、エネルギーを得ると共に本研究で得られた知見を活かして、窒素とリンの固定化による回収及び再利用が実現することが必要である。それらのことを実現するためには、さらにモデル物質を用いて窒素とリンの知見を加えより詳細に窒素とリンの挙動を明らかにすることが必要である。

### 6.2 今後の展望

本実験において下水汚泥と含窒素・リン有機化合物を高温高压水処理することによる影響を調べその挙動の知見を得ることができたが、さらに他のモデル物質を選定し同様の調査を行い窒素とリンの挙動を詳細に明らかにする必要がある。例えば、下水汚泥には様々

なアミノ酸が含まれている。本研究で行ったように 1 種類のアミノ酸だけではなく、アミノ酸同士の相互作用も考えられることからアミノ酸混合物を用いた高温高压水処理による検討も必要であると考えられる。さらに、下水汚泥には無機塩類も多く含まれていることから、無機塩類との相互作用の検討も必要であると考えた。また、アミノ酸や無機塩類以外の化合物との相互作用も検討すべきである。それらの調査を行い詳細に窒素及びリンの挙動を把握することによって最終的には窒素とリンの固定化を行い再利用することが可能であると考えられる。

## 参考文献

### 第1章

[1] 資源エネルギー庁: “バイオマスエネルギー開発・利用戦略の検討状況-バイオマスエネルギーの開発と利用の拡大に向けた課題と取り組みの方向性-”, (2002)

<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g21122d045j.pdf>

### 第2章

[1] 日本エネルギー学会: “バイオマスハンドブック第2版”, (2002)

[2] 農林水産省: “バイオマス・ニッポン総合戦略”,

[http://www.maff.go.jp/j/biomass/pdf/h18\\_senryaku.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/pdf/h18_senryaku.pdf)

[3] 経済産業省: “バイオ燃料技術革新計画”,

<http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g80326c05j.pdf>

[4] 農林水産省: “バイオマス活用推進基本計画”,

[http://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/b\\_kihonho/pdf/keikaku.pdf](http://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/b_kihonho/pdf/keikaku.pdf)

[5] 羽賀 清典: “有機廃棄物のリサイクル及びバイオマス利用”, (2008)

[6] 藤田 昌一: “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)

[7] 吉田 隆: “汚泥の処理とリサイクル技術 [可溶化・減量化・脱水技術の開発動向と実際例及びエネルギー・リン回収技術]”, エヌ・ティー・エス社 (2010)

[8] 宇並 祐太, 神名 麻智, 柳田 高志, 松村 幸彦: “超臨界水ガス化による下水汚泥からのリン回収”, 日本エネルギー学会第8回バイオマス科学会議発表論文集 (2012)

[9] 柳田 高志, 松村 幸彦: “超臨界水ガス化による廃棄物系バイオマスからのリン回収のエネルギー収支”, 日本エネルギー学会第7回バイオマス科学会議発表論文集 (2012)

[10] 今井 剛, 福田 高史, 村上 定瞭, 浮田 正夫, 関根 雅彦, 樋口 隆哉: “亜臨界水を用いた下水汚泥の資源化に関する研究”, 環境工学研究論文集 40 (2003)

[11] 吉田 隆: “グリーンケミストリーシリーズ3 超臨界流体の最新応用技術 環境保全・高分子加工・各種号正反応”, 2004

- [12] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai: "Fractionation of sugarcane bagasse by hydrothermal treatment", *Bioresource Technology* **86** (2003) 301-304
- [13] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai: "Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water", *American Institute of Chemical Engineers* **50** (2004) 192-202
- [14] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, M. Schacht: "Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39** (2000) 4842-4848
- [15] T. Yoshida, Y. Matsumura: "Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40** (2001) 5469-5474
- [16] H. Yoshida, M. Terashima, Y. Takahashi: "Production of Organic Acids and Amino Acids from Fish Meat by Sub-Critical Water Hydrolysis", *Biotechnology progress* **15** (1999) 1090-1094
- [17] H. Yoshida, Y. Takahashi, M. Terashima: "A Simplified Reaction Model for Production of Oil, Amino Acids, and Organic Acids from Fish Meat by Hydrolysis under Sub-Critical and Supercritical Conditions", *Journal of Chemical Engineering of Japan* **36** (2003) 441-448
- [18] T. Yoshida, Y. Oshima, Y. Matsumura: "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water", *Biomass and Bioenergy* **26** (2004) 71-78
- [19] A. Kruse, A. Gawlik: "Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **40** (2001) 5469-5474
- [20] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht: "Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes", *Journal of Supercritical Fluids* **17** (2000) 145-153

- [21] S. Aki, M. Abraham: "Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38** (1999) 358-367
- [22] N. Crain, S. Tebbal, L. Li, E. Gloyna: "Kinetics and Reaction Pathways of Pyridine Oxidation in Supercritical Water" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **32** (1993) 2259-2268
- [23] N. Sato, H. Daimon, K. Fujie: "Decomposition of glycine in high temperature and high pressure water", *化学工学論文集* **28** (2002) 113-117
- [24] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie: "Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 3217-3222
- [25] W. Zhu, Z.R. Xu, L. Li, C. He: "The behavior of phosphorus in sub- and super-critical water gasification of sewage sludge", *Environmental Science & Technology* **14** (1980) 550-552
- [26] P. Sullivan, J. Tester: "Methylphosphonic acid oxidation kinetics in supercritical water", *American Institute of Chemical Engineers* **50** (2004) 673-683
- [27] G. Medeiros, P. Cid, F. Gomez: "Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381** (2005) 873-878
- [28] 貫上 佳則, 水谷 聡, 太田 雅文: "下水汚泥中のリン組成と硫酸を用いたリンの可溶化効果", 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2014)
- [29] N. Yamasaki, T. Yasui, K. Matsuoka: "Hydrothermal Decomposition of Polychlorinated Biphenyls", *Environmental Science & Technology* **14** (1980) 550-552
- [30] T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, C. Kamizawa, M. Okano, A. Negishi, C. Tsurumi: "Dechlorination of PCBs with Supercritical Water Hydrolysis", *Journal of Chemical Engineering of Japan* **32** (1999) 830-832

[31] 荒井 康彦: “超臨界水のすべて Fundamentals and Applications of Supercritical Fluids”, (2002)

### 第 3 章

[1] 藤田 昌一, 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] 日本エネルギー学会: “バイオマスハンドブック第 2 版”, 2002, p129~133

### 第 4 章

[1] 西原 昂: “下水汚泥処理における超臨界水ガス化システムの導入可能性の検討”, 東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻修士論文 (2012)

[2] Z. Xu, W. Zhu, S. Htar: “Partial oxidative gasification of municipal sludge in subcritical and supercritical water”, *Environmental Technology* **33** (2012) 1217-1223

[3] W. Zhu, Z. Xu, L. Lic, C. He: “The behavior of phosphorus in sub- and super-critical water gasification of sewage sludge”, *Chemical Engineering Journal* **171** (2011) 190-196

[4] 宇並 祐太, 神名 麻智, 柳田 高志, 松村 幸彦: “超臨界水ガス化による下水汚泥からのリン回収”, 日本エネルギー学会第 8 回バイオマス科学会議発表論文集 (2012)

[5] T. Yanagida, T. Minowa, A. Nakamura, Y. Matsumura, Y. Noda: “Behavior of Inorganic Elements in Poultry Manure during Supercritical Water Gasification”, *Journal of the Japan Institute of Energy* **86** (2007) 731-736

### 第 5 章

[1] 佐藤 伸明, 大門 裕之, 藤江 幸一: “高温高压水中におけるグリシンの分解”, 化学工学論文集 **28** (2002) 113-117

[2] D. Klingler, J. Berg, H. Vogel: “Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water”, *The Journal of Supercritical Fluids* **43** (2007) 112-119

[3] D. Alargov, S. Deguchi, K. Tsujii, K. Horikoshi: “Reaction Behaviors of Glycine under Super- and Subcritical Water Conditions”, *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **32** (2002) 1-12

- [4] N. Sato, A. Quitain, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie: “Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 3217-3222
- [5] 井部 明広: “発酵食品に含まれるアミン類”, 東京都健康安全研究センター研究年報 **55** (2004) 113-117
- [6] T. Yanagida, T. Minowa, A. Nakamura, Y. Matsumura, Y. Noda: “Behavior of Inorganic Elements in Poultry Manure during Supercritical Water Gasification”, *Journal of the Japan Institute of Energy* **86** (2007) 731-736
- [7] W. Zhu, Z. Xu, L. Lic, C. He: “The behavior of phosphorus in sub- and super-critical water gasification of sewage sludge”, *Chemical Engineering Journal* **171** (2011) 190-196

## 使用記号一覧

$C_C$	: 原料中の炭素含有量 [mol]
$C_H$	: 原料中の水素含有量 [mol]
$CGE$	: 炭素ガス化率 [%]
$HGE$	: 水素ガス化率 [%]
$Y_C$	: 気体生成物中の炭素のモル量 [mol]
$Y_H$	: 気体生成物中の水素のモル量 [mol]
$n_0$	: 実験前から回分式反応器内に入っている気体の量 [mol]
$n_1$	: 実験前からガスサンプリング装置内に入っている気体の量 [mol]
$P_0$	: 大気圧 [MPa]
$P_1$	: 減圧後のガスサンプリング装置内の圧力 [MPa]
$P_2$	: 反応器のバルブを開放した後のガスサンプリング装置内の圧力 [MPa]
$R$	: 気体定数 [J/K · mol]
$T_0$	: 室温 [°C]
$V$	: 連続式のサンプリング容器の内容積及び、容器とガスバックまでの内容積との和 [mL]
$V_{GSS}$	: 反応器を除いたガスサンプリング内の体積 [mL]
$V_R$	: 回分式反応器容積 [mL]
$V_w$	: 投入水量 [mL]
$V_{N_2,0}$	: 実験前から連続式のサンプリング容器及びステンレス配管内に存在している窒素の体積 [mL]
$V_{O_2,0}$	: 実験前から連続式のサンプリング容器及びステンレス配管内に存在している酸素の体積 [mL]
$V_{CO_2,0}$	: 実験前から連続式のサンプリング容器及びステンレス配管内に存在している二酸化炭素の体積 [mL]
$V_{O_2,bag}$	: 生成ガスのサンプリング終了後にガスバック内に存在する酸素の体積 [mL]
$V_{A,bag}$	: 生成ガスのサンプリング終了後にガスバック内に存在する測定対象の気体 A の体積 [mL]
$V_A$	: サンプリング容器及びガスバックまでの配管内に存在する気体 A の体積 [mL]
$V_{A,z}$	: 高温高圧水反応によって生成した気体 A の体積 [mL]
$V_{N_2,z}$	: 高温高圧水反応により発生した窒素の体積 [mL]
$V_{CO_2,z}$	: 高温高圧水反応により発生した二酸化炭素の体積 [mL]

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々から多大なるご協力、ご助言を賜りました。ここに心よりの感謝の意を表します。

研究活動全般にわたり格別なるご指導をうけ賜りました布浦鉄兵准教授に甚大なる謝意を表します。研究分野について全く知識のない私に対して、いつも優しく接していただきました。先生の丁寧で熱心なご指導のおかげで修士論文をまとめ上げることができました。本当にありがとうございました。布浦研究室での経験や学びを心の糧として今後さらに成長したいと考えております。

澤井理助教には、実験装置を組み立てた経験のない私に懇切丁寧にご指導いただきました。また、研究についても理解力の乏しい私に対してもいつも辛抱強く付き合ってくださいました。澤井助教のお力添えのおかげで修士の研究を成し遂げることができました。

環境安全研究センターの佐藤佐和子様と環境システム学専攻事務の宮崎美穂様には、様々な手続きを代行していただきました。私の至らない点が多々ありご迷惑をおかけしましたが、迅速に対処して問題を解決いただきました。

副査である田崎智宏准教授には、研究の至らない点や改善すべき点を教えていただき、大変感謝しております。頂いたアドバイスのひとつひとつがとても勉強になり、修士論文をまとめ上げるのに欠かすことのできないものになったことは間違いありません。

同期である福井啓祐氏には、研究面でも生活面でもお世話になりました。福井啓祐氏の多大なる尽力のおかげで困難を乗り越えることが出来ました。

先輩である高山義裕さんには、半年間という短い期間でしたが数々の貴重なご意見を頂きました。高山さんの常に前向きな姿勢は学ばせていただくことが多く、楽しい毎日を過ごすことができました。

後輩である、梶伸之介氏、佐鳥博俊氏、對馬宏明氏、原宇広氏の4人には、先輩としての役割を十分に果たすことが出来なかったにも関わらず、いつも私を暖かく迎えていただきました。

環境システム学専攻の先輩、同期、後輩の方々には、学生生活の様々な活動において大変お世話になりました。皆様と過ごせたことで私の学生生活はとても有意義なものとなりました。

最後に、修士課程修了までの長い期間を常に暖かく見守っていただいた家族と友人に深く感謝いたします。これからすこしずつ恩返しをさせて下さい。

水野 弘大