

消化汚泥の燃焼・熱分解による窒素成分の発生挙動に関する基礎検討

清水建設株式会社 正会員 ○加藤 雄大

清水建設株式会社 正会員 小島 啓輔

清水建設株式会社 正会員 隅倉 光博

清水建設株式会社 正会員 川口 正人

1. 目的

下水汚泥は乾燥重量で年間約 234 万トン発生し¹⁾、有機物や窒素・リンを豊富に含むバイオマス資源である。しかし、現在汚泥中の窒素成分は有効利用されていないことが多い。一方、アンモニア (NH₃) は新たなエネルギー源として注目されている。本研究では、メタン発酵によってバイオガスを回収した後の消化汚泥からさらにエネルギー源として NH₃ を回収することを最終目標に、消化汚泥を熱処理 (燃焼・熱分解) した際に発生する窒素成分に関する基礎検討を行った。

2. 方法

本研究に用いた消化汚泥の性状を表 1 に示す。本研究では、消化汚泥を室温 (25℃) から 100℃まで加熱した時と、100℃から 1,000℃まで加熱した場合に分けて窒素成分ガスの発生量を燃焼条件 (He:O₂ = 80:20)、熱分解条件 (He,100%) にて評価した。

100℃までの加熱試験では 5℃/min で昇温し、100℃で 120 分間保持した。図 1 に示すように湿潤状態の消化汚泥を試験に供し、NH₃、N₂O、NO、NO₂、HCN を対象とした測定では、発生したガスをバッグで捕集してフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) で測定した。NH₃ を対象とした測定ではガスサンプリングバッグの代わりにインピンジャーを用いてガスを捕集してイオンクロマトグラフィー (IC) で測定した。

1,000℃までの加熱試験では、消化汚泥を 100℃で 120 分保持して乾燥させたものを用いた。室温から 1,000℃まで 5℃/min で昇温し、1,000℃で 20 分間保持した。窒素ガス成分の測定は図 2 に示すように試料から発生したガスを IR 測定用セルに導入し、FTIR により連続的 (1 分間隔) に測定した。

表 1 消化汚泥の性状		
含水率	[%]	97.3
元素組成※		
C	[%]	37.1
H	[%]	6.0
N	[%]	6.4
O	[%]	25.6
Ash	[%]	22.4
溶存窒素		
TN	[mgN/L]	1,400
NH ₄ ⁺	[mgN/L]	1,200
Org-N	[mgN/L]	200
NO ₂ ⁻	[mgN/L]	N.D.
NO ₃ ⁻	[mgN/L]	N.D.

※乾燥固形物あたり

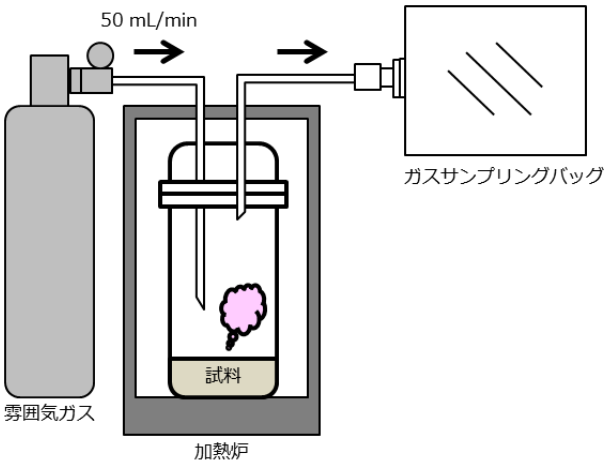


図 1 25℃～100℃の加熱試験 (FTIR 測定の場合)

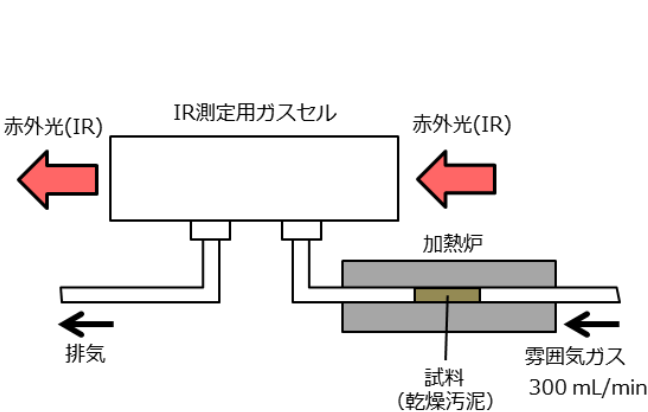


図 2 100℃～1,000℃の加熱試験 (FTIR 測定)

キーワード 下水汚泥, アンモニア, 燃焼, 熱分解

連絡先 〒135-8530 東京都江東区越中島三丁目 4-17 清水建設株式会社 技術研究所 TEL 03-3820-5537

2. 結果と考察

汚泥を 100℃まで加熱した際のガス発生量を表 2 に示す。IC の結果、燃焼と熱分解で共に 1.4×10^3 mg/kg-wet の NH_3 が発生し、これは試料に含まれる溶存 NH_4^+ の 98.8% に相当する。このことから溶存状態で存在する NH_4^+ は 100℃までの加熱により NH_3 として回収できる可能性が確認された。FTIR 分析の結果、燃焼では 4.4×10^2 mg/kg-wet、熱分解では 3.4×10^2 mg/kg-wet の NH_3 が発生し、IC の結果と比較して NH_3 の発生量が少なくなっている。これは湿潤汚泥の 97.3% は水分であり、発生した水蒸気がガスパック内で凝結し、捕集したガスが溶解してしまったためと考えられる。他には CO_2 が検出され、その他の窒素成分を含むガスは検出下限以下だった。

1,000℃まで加熱した際に発生したガスの発生量を表 3 に示す。燃焼で 7.8×10^3 mg/kg-dry、熱分解で 1.8×10^4 mg/kg-dry の NH_3 が発生した。それぞれ固形分中の窒素量の 9.0%, 20.7% に相当し、熱分解の方が NH_3 発生量は多かった。また、 N_2O , NO , NO_2 は燃焼時のみ発生し、熱分解時は検出されなかった。 HCN は燃焼時に 6.7×10^3 mg/kg-dry、熱分解時に 6.3×10^3 mg/kg-dry 発生した。乾燥汚泥を 1,000℃まで加熱した際に発生する NH_3 発生量を FTIR により連続的に測定した結果を図 3 に示す。図 3 の 0℃～100℃の網掛け部は、発生量の算出から除外した領域を示す。燃焼、熱分解ともに 220℃付近、315℃付近に NH_3 の発生極大が見られた。分解温度から、それぞれアミノ酸とセルロースが分解した際に発生したものと推測される^{2),3)}。

3. まとめ

以上の結果から、常圧で消化汚泥を 1,000℃まで熱処理することで、汚泥中の溶存 NH_4^+ はそのほとんどが NH_3 として発生するが、固形分からの NH_3 発生量は小さいことがわかった。また、燃焼と熱分解で発生するガスの種類や量が異なり、熱分解の方が NH_3 の発生量が大きく、 N_2O といった地球温暖化係数の高いガスを削減できる可能性が示された。

4. 参考文献

- 1) 国土交通省（2018）下水汚泥エネルギー化技術ガイドライン—平成 29 年度版—
- 2) 瀬戸 寿太郎（1960）熱天秤によるアミノ酸類の分析化学的研究，分析化学，Vol.9, No.11, pp.939-945
- 3) 河本 春雄（2015）セルロースの熱分解反応と分子機構，木材学会誌，Vol.61, No.1, pp.1-24

5. 謝辞

実験に用いた下水汚泥は、横浜市北部汚泥資源化センターから提供して頂いた。ここに感謝の意を表する。

表 2 25℃～100℃のガス発生量 (mg/kg-wet)

		燃焼	熱分解
IC	NH_3	1.4×10^3	1.4×10^3
	NH_3	4.4×10^2	3.4×10^2
FTIR	CO_2	1.5×10^3	1.5×10^3
	N_2O	検出下限以下	検出下限以下
	NO	検出下限以下	検出下限以下
	NO_2	検出下限以下	検出下限以下
	CO	検出下限以下	検出下限以下
	HCN	検出下限以下	検出下限以下

表 3 100℃～1,000℃のガス発生量 (mg/kg-dry)

	燃焼	熱分解
NH_3	7.8×10^3	1.8×10^4
CO_2	3.7×10^4	4.1×10^4
N_2O	3.1×10^2	検出下限以下
NO	1.8×10^3	検出下限以下
NO_2	2.8	検出下限以下
CO	7.6×10^4	5.8×10^4
HCN	6.7×10^3	6.3×10^3

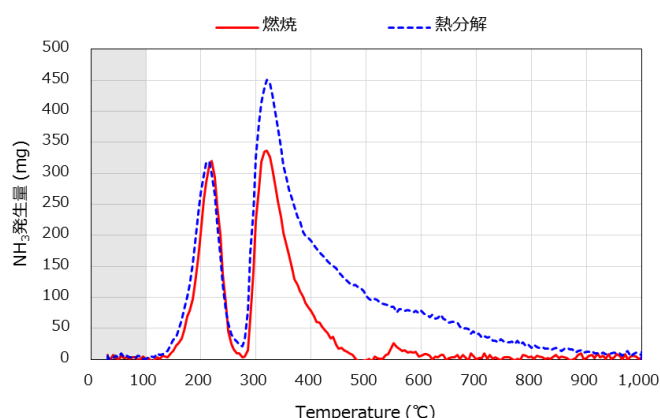


図 3 乾燥試料 1kg あたりの NH_3 発生挙動