亜臨界条件下における消化汚泥の燃焼・熱分解処理によるアンモニア生成

清水建設(株)　正会員　○小島　啓輔
清水建設(株)　正会員　加藤　雄大
清水建設(株)　正会員　隅倉　光博
清水建設(株)　正会員　川口　正人

１．はじめに

下水汚泥や畜産糞尿の有機性廃棄物は，再生可能エネルギーの１つとして注目されており，その中に含まれるエネルギーを回収し利用することが進められている．前報では，下水汚泥中の未利用窒素成分をエネルギー化することを最終目的として，亜臨界水酸化処理を用いて下水汚泥からアンモニアを生成することを試みた [1)]．しかしながら，亜臨界水酸化処理試験の際に反応ガスがリークしていることが判明したため，再度試験を実施した．また，水酸化（燃焼）処理だけでなく，熱分解処理によるアンモニア生成に関する基礎試験を実施した．

２．実験方法

実験に供した下水汚泥は，表 1 に示す消化汚泥とした． 図 1 に示すバッチ式小型実験装置を用いて実験を行った．反応容器に消化汚泥と燃焼剤として H_2O_2 を所定量仕込んで密閉（燃焼処理時），もしくは Ar ガスで充満させて密閉（熱分解時）し，あらかじめ反応温度に加温しておいたサンドバス（TECHNE 社製）に浸漬させた．反応容器を浸漬させた時刻を反応開始時刻とし，反応温度はサンドバスの設定温度と同じであると仮定した．反応圧力は，反応容器に仕込んだ消化汚泥と H_2O_2 中の含水量の合計値，反応容器内のガス容積（O_2，N_2，Ar），反応容器の内容積，反応温度から水の P-V-T 関係を用いて算出した．所定時間の反応後，反応容器をサンドバスから取り出し，水に浸けて急冷することで反応を止めた．冷却後，反応容器内の分解生成物を回収し，ろ過した．ろ液について NH_4-N を測定することで，亜臨界条件における燃焼・熱分解処理によるアンモニア発生率（処理前の汚泥に含まれる全窒素に対する処理後のアンモニア性窒素量）を求めた．

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
S	[%]	2.3
P	[%]	1.9
K	[%]	0.3
Cl	[%]	0.2
Ash	[%]	22.4
溶存窒素		
Total N	[mg/L]	1,400
NH_4-N	[mg/L]	1,200

※乾燥固形物あたり

亜臨界条件における燃焼・熱分解処理は，反応温度（350～450℃）と反応圧力（5～25MPa），反応時間（0～15 分），酸素比（0～2.0）をパラメータとして変化させて実験した．ここで，酸素比は有機物を完全燃焼するために最小限必要な酸素量（化学量論量）を 1.0 とし，その酸素量に対する比で表したものである．具体的には，消化汚泥の性状より右式で示す消化汚泥の組成式を決定し，消化汚泥中の全炭素成分を全て CO_2 へ燃焼するための酸素量を最小限必要な酸素量として試算した．

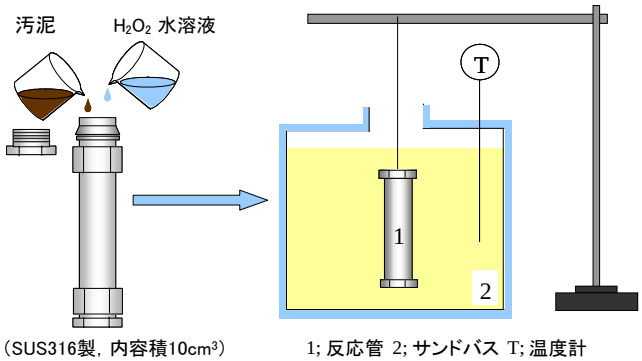

図 1　バッチ式小型実験装置の概略

消化汚泥：$C_{6.8}H_{13.1}NO_{3.5} + 7.6O_2 \rightarrow 6.8CO_2 + 5.1H_2O + NH_3$　式(1)

キーワード　アンモニア，亜臨界処理，燃焼処理，熱分解処理
連絡先　〒135-8530　東京都江東区越中島三丁目 4 番 17 号　清水建設株式会社　TEL:03-3820-6075

© Japan Society of Civil Engineers

3．実験結果および考察

図 2 に消化汚泥に対する亜臨界条件における燃焼・熱分解処理による（消化汚泥中の全窒素量を 100%としたときの）アンモニア性窒素発生率を示す.

・燃焼処理

反応温度をパラメータとした場合，アンモニア性窒素の発生率は72.6～88.6%の範囲であり，400℃で反応した場合に最大値を示した．反応圧力を変えた場合は，64.3～87.3%のアンモニア性窒素発生率であり，5MPa より高い圧力条件では大きな差異はみられなかった. 反応時間を変更した場合は，45.3～87.3%のアンモニア性窒素発生率を示し，反応時間が 5 分以降では大きな差異はみられなかったが，多少の減少傾向は確認できた. 酸素比を変更した場合は，酸素比 1.0 以上で 85.1～88.4%と高いアンモニア性窒素発生率を示した.

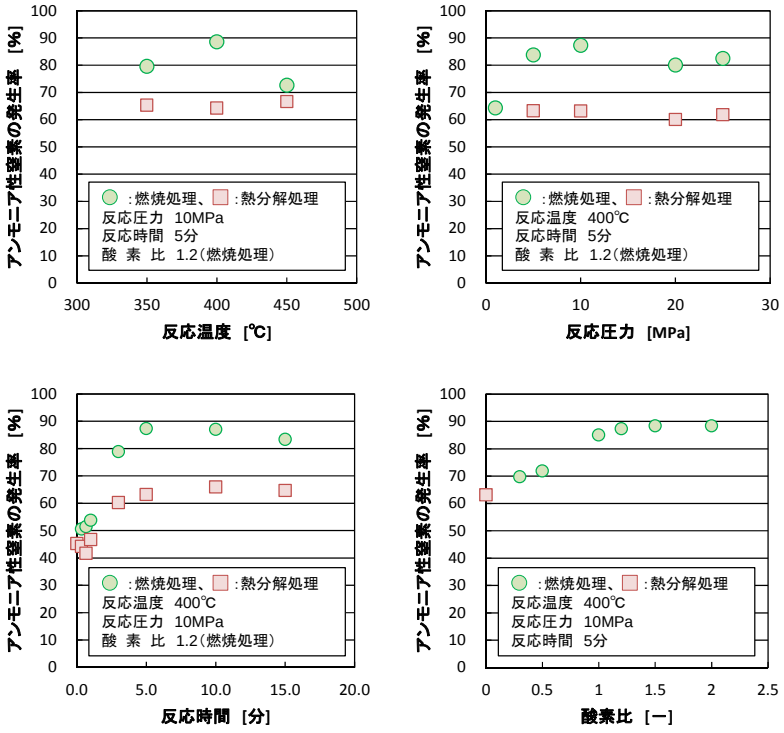

図 2　亜臨界条件において様々なパラメータを変更した際の消化汚泥に対する燃焼・熱分解処理によるアンモニア性窒素の発生率

・熱分解処理

反応温度をパラメータとした場合，アンモニア性窒素の発生率は 63.2～66.6%の範囲であり反応温度の違いによる影響はみられなかった．反応圧力を変えた場合も，アンモニア性窒素発生率は 60.1～63.2%のであり反応圧力の違いによる大きな差異はみられなかった．反応時間を変更した場合は，燃焼処理と同様に反応時間 5 分まではアンモニア性窒素発生率が増加し，反応時間が 5 分以降では 63.2～65.9%と大きな差異はみられなかった. 反応温度 400℃，反応圧力 10MPa，反応時間 5 分の条件で処理した場合，燃焼処理に比べてアンモニア性窒素発生率に 25.4%の差異があった．燃焼処理することで，より多くの窒素化合物をアンモニアに転化することが可能であると推測できる.

・固形分中窒素もしくは溶存有機態窒素のアンモニア性窒素への転化率

処理前の消化汚泥中窒素成分のうち 37.6%はアンモニア性窒素由来となっている．事前にアンモニア水（1,000mg-N/L）に対して反応温度 400℃，反応圧力 10MPa の条件で燃焼処理（酸素比 4.2）と熱分解処理を実施しており，アンモニア性窒素の回収率は，反応時間が 15 分まではほぼ 100%であることを確かめている．したがって，37.6%以上に相当するアンモニア性窒素発生率が固形分由来もしくは溶存有機窒素由来のアンモニア発生率となる．反応温度 400℃，反応圧力 10MPa，反応時間 5 分，酸素比 1.2 の条件で燃焼処理した場合は，固形分由来もしくは溶存有機態窒素由来のアンモニア発生率が 51.0%であり，固形分中窒素もしくは溶存有機態窒素の約 81.7%がアンモニア性窒素に転化したと考えることができる.

4．まとめ

消化汚泥を亜臨界処理することで，汚泥中の窒素成分を最大 88.6%アンモニアとして生成することができた．今後は，発生したアンモニアを回収する方法を確立する必要がある.

参考文献

1)　小島ら，下水汚泥からのアンモニア回収に関する試み，土木学会第 73 回年次学術講演会講演概要集，pp.121-122.

謝辞：実験に用いた消化汚泥は，横浜市北部汚泥資源化センターから提供して戴いた．ここに感謝の意を表する.

© Japan Society of Civil Engineers