

メタン発酵残渣の超臨界水酸化による無害化処理の研究

分解条件の決定と触媒を用いた 2 段階処理法の検討

隅倉 光博 渋谷 勝利
(技術研究所) (技術研究所)

Safely Treating Methane Fermentation Residue using Supercritical Water Oxide

A two-step processing method using a catalyst

by Mitsuhiro Sumikura and Katsutoshi Shibuya

Abstract

Ninety-one million tons of livestock excrement are discharged annually in Japan. A fast and effective process for treating it is needed. Methane fermentation is a promising technique for converting organic waste into fuel. However, an economically viable process for treating the fermentation residue has yet to be developed.

The purpose of this study was to develop a technique for detoxifying fermentation residue using water at high temperature and pressure. The methane fermentation residue was decomposed using supercritical water oxidation. Carbon atoms in the residue were converted into CO₂ through total incineration at 723K and 15 MPa for 20 min. in a 1:5 oxygen supply ratio. On the other hand, nitrogen atoms were efficiently converted into harmless nitrogen gas through incineration at 923K and 15 MPa for 15 min. in a 1:2 oxygen supply ratio. Judging from the results, methane fermentation residue can be optimally (completely and cleanly) incinerated at 923K and 15 MPa for 15 min. in a 1:2 oxygen supply ratio.

概要

メタン発酵施設の普及課題となっている発酵残渣の新たな処理方法として、超臨界水酸化を提案し、実験により最適な処理条件を決定した。さらに、処理装置の初期コストを低減するための触媒を用いた 2 段階処理法を検討した。完全分解条件の検討ではバッチ式の反応管で行い、メタン発酵残渣の有機成分は反応条件 923K、15MPa、15min、酸素比 1.2 で二酸化炭素と窒素ガスおよび水に完全分解された。また、より穏やかな反応条件 723K、15MPa、20min、酸素比 1.2 では、窒素成分の約 80%がアンモニア体として残存していたが、炭素成分は 99%以上が二酸化炭素に分解された。このことから、穏やかな反応条件で分解後、残存するアンモニアを触媒で分解する二段工程にすることで、超臨界水酸化装置をより安価な材質で製作できると考え、触媒を用いた分解も検討した。

§ 1 . はじめに

メタン発酵技術は、有機性廃棄物の処理・資源化に有効な技術の一つである。得られたバイオガスは、熱源、発電、自動車燃料等に利用できる反面、発酵（消化）液は高濃度の窒素成分等を含有し、液肥として利用可能であるが、わが国の散布可能な地域は限定され、それ以外の地域では液肥利用以外の用途利用あるいは廃水処理等を実施し、浄化放流しなければならない。この際の廃水処理に係る初期投資および維持管理費が著しく経済性を圧迫し、普及課題の一つとなっている¹⁾。

近年、超臨界水酸化技術の有機性廃棄物処理・資源化への適用研究開発が活発になってきており、その有効性が示唆されている^{2) 3)}。この 2 つの技術を融合し、

メタン発酵技術でエネルギーを回収し、連続式超臨界水酸化技術で発酵液を無害化可能であれば、有機性廃棄物の処理資源化に大きく貢献できる技術の創出が可能となる。

しかしながら、超臨界水酸化技術による有機物の完全分解は、その特徴である高温・高圧条件により、反応装置の材質が高価なものになってしまうため、実用化のための大型化がコスト的に難しい。

本件研究開発では、超臨界水酸化により発酵液を完全分解・無害化するとともに、課題である高価な材質の反応管を安価なものに変更するために、触媒を用いた 2 段階処理法により穏やかな反応条件での超臨界水酸化技術の開発を進め、融合システムの実現性を推進する。

§ 2. 実験方法

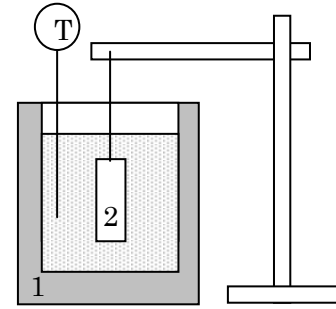
2.1 超臨界水酸化方法

超臨界水酸化実験では分解対象物として、消化液(固形物濃度 4wt%、有機物濃度 2.6wt%)を使用した。図-1 にバッチ式小型実験装置を示す。反応容器には内容積約 9cm³ の SUS316 製容器を用いた。実験方法として、反応容器内に消化液と過酸化水素水を所定量添加後密閉した。その後反応温度(723~923K)に加熱しておいたサンドバスに入れた。この入れた時刻を反応開始時刻とした。また反応温度はサンドバス内の砂の温度と同じであると仮定し、反応圧力は反応容器に仕込んだ過酸化水素水中の水とサンプル中の含水の合計の水量、反応容器の内容積、反応温度から水の P-V-T 関係を用いて計算した。一定時間分解後、反応容器をサンドバスから取り出して水に浸けて急冷し、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。ろ液は、イオンクロマトグラフによってアンモニア生成量を測定し、その結果からサンプル中の窒素分のアンモニアへの転化率を求めた。また TOC 計により、ろ液中の有機炭素残存量を測定し、サンプル中の炭素の転化率を決定した。一方、反応後、反応容器全体を液体窒素で冷却することで気相中の亜酸化窒素を固化した後、ふたを開けて容器を室温まで加熱して生成ガスをテドラーバッグに回収した。ガスクロマトグラフにより亜酸化窒素生成量を測定し、サンプル中の窒素分の亜酸化窒素への転化率を求めた。

2.2 2 段処理法

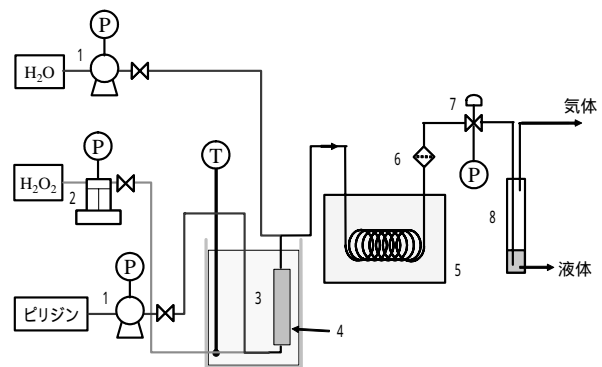
2.2.1 第1段水熱酸化反応

水熱酸化実験では有機性廃棄物の模擬試料としてピリジンを使用した。ピリジンは複素環式化合物で、比較的分解されにくく、分子構造に1つの窒素原子をふくむため、窒素の挙動を把握しやすいため用いた。図-2 に流通式第1段水熱酸化実験装置を示す。反応容器には内容積約 30cm³ の SUS316 製容器を用いた。実験方法として、高圧送液ポンプとシリンジポンプでピリジンと過酸化水素水を所定の流量で送り、ソルトバス中で加熱された反応管で、酸化反応させた。反応時間はポンプの流量によって調節した。反応物は冷却後、フィルターを通して自動背圧弁により常圧にしてから、気液分離を行った。液相については、イオンクロマトグラフによってピリジンの残存濃度を測定し、ピリジンの分解率を求めた。また、TOC 計により、有機炭素残存量を測定し、サンプル中の有機炭素分解率を求めた。一方、気相は、テドラーバッグに回収し、ガスクロマトグラフにより亜酸化窒素生成量を測定し、サンプル中のアンモニアの亜酸化窒素への転化率を求めた。



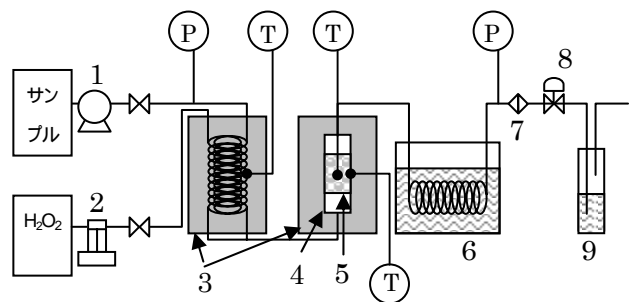
1. サンドバス 2. 反応容器 T. 温度計

図-1 バッチ式超臨界水酸化実験装置



1. プランジャーポンプ 2. シリンジポンプ 3. ソルトバス 4. 反応管 5. ウォーターバス 6. フィルター 7. 自動背圧弁 8. トラップピン P. 温度計 T. 圧力計

図-2 第1段流通式水熱酸化反応装置



1. プランジャーポンプ 2. シリンジポンプ 3. 電気炉 4. 反応管 5. 触媒 6. 水槽 7. フィルター 8. 背圧弁 9. トラップピン T. 温度計 P. 圧力計

図-3 第2段流通式水熱接触酸化装置

2.2.2 第2段水熱式接触酸化法

水熱式接触酸化実験では分解対象物として2種類の模擬サンプルを使用した。1つはNH₃ 10,000ppmのアンモニア水、もう一方はTOC 600ppmになる量の酢酸とNH₃ 1500ppmの混合液を作成した。図-3に流通式水熱接触酸化実験装置を示す。触媒には、チタン酸化物に数種類の酸化金属を担持したハニカム状のもの、粉体の二酸化マンガンを造粒して粒径を0.7~1.4mmにふるったものを用いて比較した。実験方法として、プランジャーポンプとシリンジポンプでそれぞれサンプルと過酸化水素水を所定の流量で送り、電気炉であらかじめ気化させた。気化されたサンプルと過酸化水素(酸素+水蒸気)は、触媒を詰めた反応管で反応させた。ポンプ流量と触媒体積を変えることで、サンプルの分解率に対する滞留時間の影響を調べた。また滞留時間は、流量を見かけの触媒体積で除した空間速度(SV)の逆数とした。反応物は冷却後、フィルターを通して背圧弁により常圧にし、気液分離を行った。液相については、イオンクロマトグラフによってアンモニアの残存量を測定し、サンプル中のアンモニアの分解率を求めた。また、TOC計により、有機炭素残存量を測定し、サンプル中の有機炭素分解率を求めた。一方、気相については、テドラーバッグに回収し、ガスクロマトグラフにより亜酸化窒素生成量を測定し、サンプル中のアンモニアの亜酸化窒素への転化率を求めた。

§ 3. 実験結果

3.1 超臨界水酸化実験結果

図-4に、消化液の超臨界水酸化分解における炭素分の二酸化炭素への転化率の時間、圧力依存性を示す。反応温度は723K、有機物を完全酸化するために最小限必要な酸素量(化学量論量)を1とした時のO₂添加率を表す酸素比は1.5(化学量論量に対して50%過剰を添加)、消化液中の固形分濃度は4.0wt%、その中に含まれる有機分濃度は2.6wt%である。今回の実験では、炭素分の転化率が96%以上の時、TOCの目標値(廃液中のTOC<80ppm)をクリアすることになる。従来しばしば用いられている超臨界水酸化条件の923K、15MPa、反応時間15分、酸素比1.2では、消化液中の炭素分を完全に二酸化炭素に変換することが出来た⁴⁾。一方、図-4に示すように723Kでは、反応圧力が10MPaの時、反応時間20分では炭素分の転化率は82%だったが、時間と共に上昇し40分では96%になった。一方、15MPaでは20分以上で常に99%以上の転化率が得られた。以上の結果から、消化液中の炭素

分の二酸化炭素への転化率に関して、723K、10MPa、40分以上あるいは15MPa、20分以上といった従来に比べて比較的穏やかな反応条件でも消化液中の炭素分の96%以上を二酸化炭素に変換し、当研究開発の目標値である廃液中のTOC<80ppmをクリアできることが明らかになった。

図-5に、消化液の超臨界水酸化分解における窒素分のアンモニア及び亜酸化窒素への転化率の温度、圧力依存性を示す。従来の分解条件である923K、15MPa、反応時間15分、酸素比1.2では、アンモニアと亜酸化窒素をほぼ完全に生成させることなく、窒素ガスに変換が可能であった⁴⁾。一方、今回の723K、10~15MPaという低温条件でも、反応時間と共にアンモニアへの転化率は減少し窒素ガスへ転換したが、依然として、10MPaでは反応時間20分で全窒素の100%、40分で86%、60分で70%、15MPaでは20分で74%、40分で66%、60分で48%がアンモニアに転化していた。

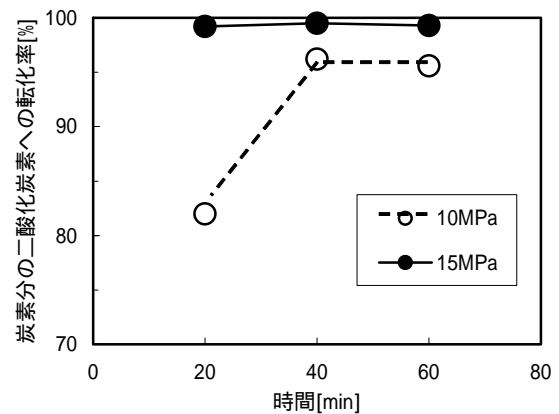


図-4 二酸化炭素への転化率の時間、圧力依存性

(反応温度723K、酸素比1.5、固形分濃度4wt%、有機分濃度2.6wt%)

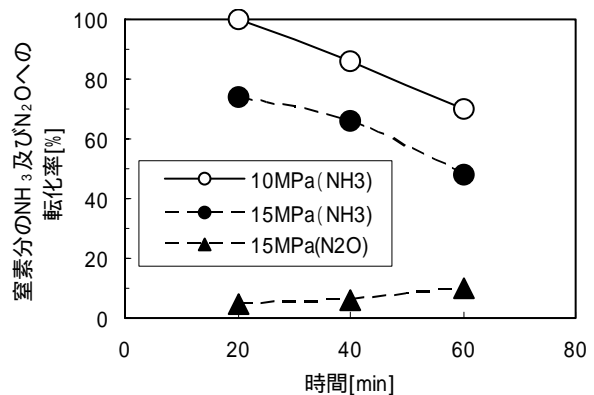


図-5 アンモニアおよび亜酸化窒素への転化率の時間、圧力依存性

(反応温度723K、酸素比1.5、固形分濃度4wt%、有機分濃度2.6wt%)

この時、723K、15MPaにおける窒素分の亜酸化窒素への転化率は20分では5%、40分では6%、60分では10%である。

以上の結果から、消化液中の有機分を一段で二酸化炭素、水、窒素ガスまで完全分解するためには、923K、15MPa、15分、酸素比1.2の条件が必要であることが明らかになった。この場合には処理プロセスはシンプルだが、分解反応器は923K、15MPaの高温・高圧で使用可能な材料、例えばニッケル合金のインコネル、ハステロイなど高価な材料で製作する必要がある。

一方、723K、15MPa、20分、酸素比1.5という低温の超臨界水酸化では、炭素の転化率は99%以上だったが、窒素分のアンモニアへの転化率は74%という高い値だった。反応器材料の点から言えば、773K以下の反応温度では汎用材料のステンレス鋼が使用できるために、装置の大型化と装置コストの大幅な低減が可能になる。このために今回得られた実験データを基に、723K、15MPa、20分、酸素比1.5の条件で消化液中の炭素分を完全に二酸化炭素に変換し、一方、窒素ガスに転換できずに、アンモニア態として残存する窒素成分を超臨界水酸化反応器の後段にアンモニア分解触媒装置等の既存のアンモニア分解法を取り付けて処理するプロセスは、大型処理プラントの建設コストの低減、運転条件の緩和の点から有望である。

3.2 2段処理法の実験結果

3.2.1 第1段水熱酸化実験結果

図-6に、水熱酸化におけるピリジン残存率の時間依存性を示す。反応温度は723K、酸素比は1.5で行った。

反応時間の経過と共にピリジンを分解することができた。また、反応圧力が高くなるほど分解がより速く行われた。超臨界水酸化実験の結果と同様に、反応温度が723Kでもピリジンを分解することができた。水熱酸化によるピリジンの分解は以下の反応が起こっていると考えられる。

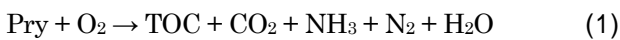


図-7にピリジンの水熱酸化反応の速度解析結果を示す。ピリジンにつてn次の反応速度式

$$-r_A = kC^n \quad (2)$$

を用いて解析した。ここで、 r_A : Aの速度式、 k : 速度定数、 C : 濃度とする。式(2)を解くと

$$(C^{1-n} - C_0^{1-n}) / (n-1) = kt \quad (3)$$

となる⁵⁾。ここで、 C_0 : 初期濃度とする。式(3)のn

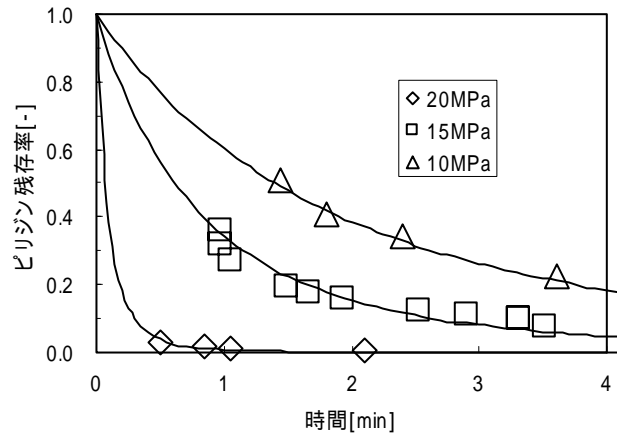


図-6 ピリジン残存率の時間依存性 (723K、酸素比1.2)

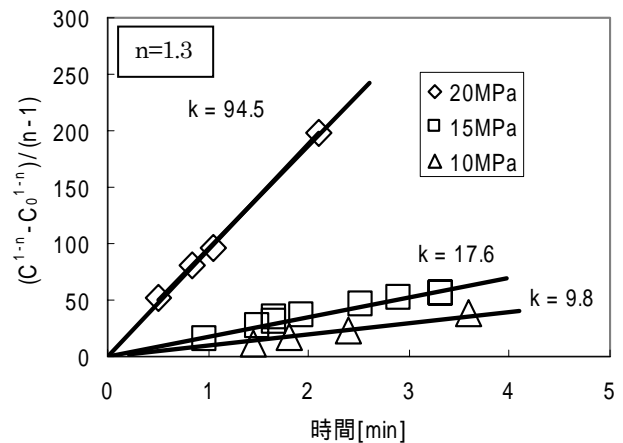


図-7 ピリジンの水熱酸化反応の速度解析 (723K、酸素比1.2)

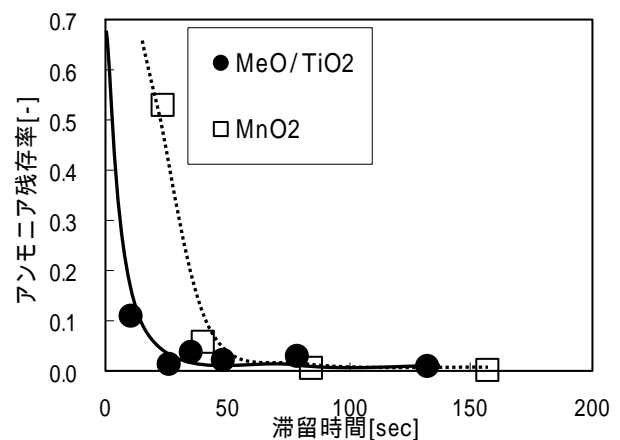


図-8 NH₃分解における触媒活性の比較 (反応温度723K、15MPa、酸素比=1.65)

に数字を代入してデータの近似線が最も原点を通る直線になるようなnの値は $n=1.3$ であった。よってピリジンの分解反応は1.3次反応であると考えられる。

3.2.2 第2段水熱式接触酸化実験結果

図-8に、水熱式接触酸化における NH_3 分解に対する滞留時間の影響を示した。まずは、 MeO/TiO_2 (酸化チタンに数種類の酸化金属を担持したハニカム状触媒)と MnO_2 (粉末の二酸化マンガンを造粒した触媒)の触媒活性について比較した。反応温度は273K、圧力は15MPa、酸素比は1.65である。今回の実験では、 MeO/TiO_2 の触媒活性の方が高かった。しかしながら、 MeO/TiO_2 触媒の本来の使用条件は乾式で、常圧であるため、写真-1上段に示したように、実験後はハニカム構造がもろくなっていた。また、湿潤状態になると、担持成分等が溶解しており、さらに長時間実験した場合、急激に活性が低くなることが考えられる。一方、 MnO_2 触媒は MeO/TiO_2 触媒よりも活性は低いが、写真-1の下段に示したように実験前後の形状に、大きな変化は見られなかった。このことから、2段処置法の触媒として MnO_2 を用いて実験を行っていくこととした。 MnO_2 触媒では、60秒で約99%以上のアンモニアを分解することができた。

図-9にアンモニアと酢酸の混合水溶液を MnO_2 触媒で水熱接触酸化実験を行ったときの、残存率の時間依存性を示した。アンモニア、酢酸の残存率はともに滞留時間が長くなるほど減少し、同じ割合で減少した。

図-10にアンモニア+酢酸の混合水溶液の速度解析結果を示した。アンモニアと酢酸それぞれの酸化反応を



とおくと、この反応の速度式は

$$-r_A = kC_A C_B \quad (5)$$

となる。ここで、 b, c は B, C の反応係数、 C_A, C_B は A, B の濃度、 k は反応速度定数とする。式(5)の解は、

$$k\tau = \frac{1}{C_{A0}b} \cdot \frac{1}{\theta_B/b - 1} \left(\ln \frac{1}{1-x_A} + \ln \frac{\theta_B/b - x_A}{\theta_B/b} \right) \quad (6)$$

となる⁵⁾⁶⁾。ここで、 $\theta_B = C_B/C_A$ 、 $x_A = 1 - C_A/C_{A0}$ とする。式(6)に実験結果を代入すると原点を通る直線が得られたので、この反応は分解対象物と酸素について2次反応であると考えられる。アンモニア、酢酸の反応定数は、それぞれ0.0072と0.0068[L²/(mol·g·h)]

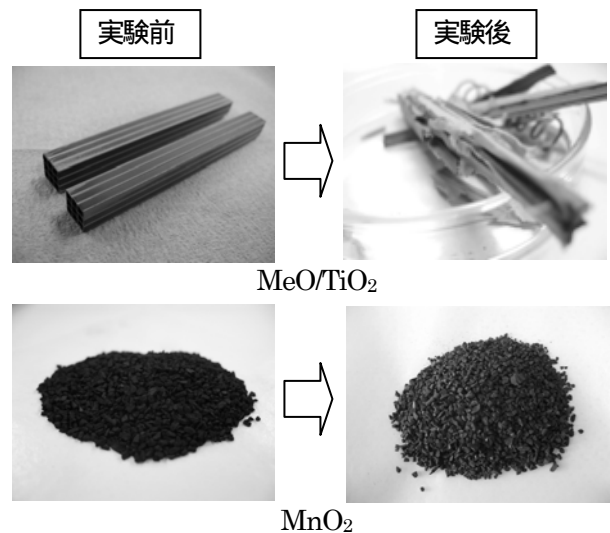


写真-1 実験前後の触媒

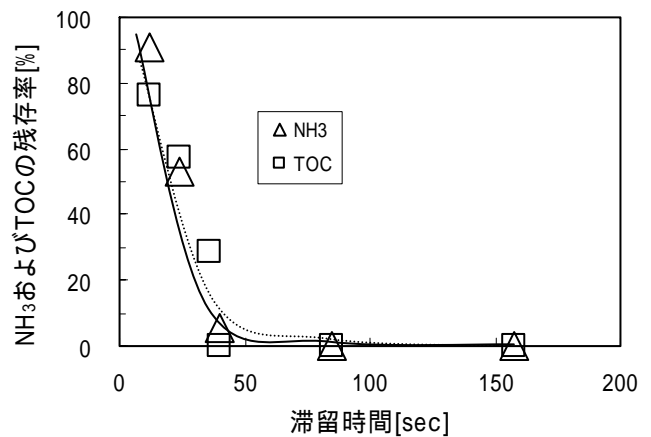
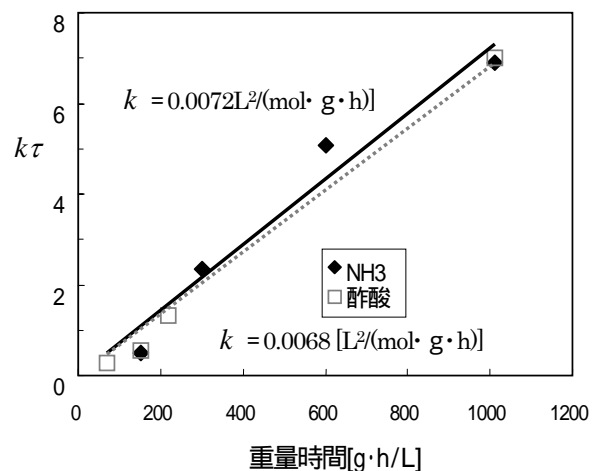


図-9 NH_3 + 酢酸混合水溶液の水熱接触酸化 (723K, 15MPa, 酸素比1.65, MnO_2)



であった。このことから、アンモニアと酢酸の分解速度はほぼ等しいと考えられる。

§ 4. 二段式水熱接触酸化法の提案

汎用材質である SUS316 と比較すると、耐熱・耐腐食性に優れたニッケル合金（ハステロイ HC276）は、約 5 倍も値段が高く、現在は材料が入手しにくくなっている。したがって、ステンレスを採用できれば、より普及に貢献できるものと考えられる。

§ 5. おわりに

本研究開発では、超臨界水酸化によるメタン発酵残渣の処理方法をラボスケールの実験で行ってきた。これらのデータをもとに、今後はさらに、写真 - 2 に示した反応管内容積 30 L、耐圧 22MPa、耐温 923K の超臨界水酸化措置を稼働させ、実用に向けた実験を行っていく。また、超臨界域での 1 段処理のデータ収集後は、後段に内容積約 1 L の触媒反応層を設置し、ステンレス鋼の使用が可能な 2 段処理の検討を行っていく予定である。

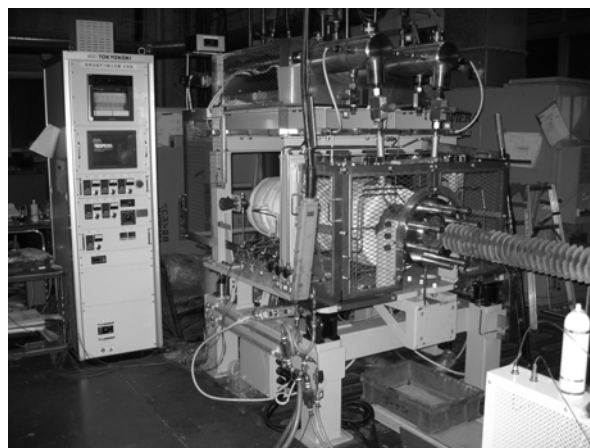


写真 - 2 超臨界水酸化装置
(内容積 30 L、耐温 923K、耐圧 20MPa)

謝辞

本研究開発は、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）と長崎菱電テクニカ株式会社との共同研究の一環として行われた。また、静岡大学工学部物質工学科の佐古猛教授には貴重なアドバイスをいただきました。末筆ながら深く感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 隅倉光博, 渋谷勝利, 野口博徳, 岡島いずみ, 佐古猛: “メタン発酵前処理としての家畜排せつ物の水熱可溶化技術の開発”, 日本畜産学会第 106 回大会, 2006.
- 2) 新井邦夫, 榎木啓人, 錠屋孝雄, 生島豊, 他 “超臨界流体の最新応用技術”, NTS.
- 3) 荒井康彦, 他 “超臨界流体のすべて”, テクノシステム.
- 4) Mitsuhiro Sumikura, Katsutoshi Shibuya, Hironori Noguchi Idzumi Okajima, Takeshi Sako: “Advanced methane fermentation by hydrothermal pretreatment and supercritical water oxidization - Liquefaction of livestock excrement and wastewater treatment”, WCWRF, No.3024, 2005.
- 5) 橋本健治: “反応工学”, 培風館.
- 6) Octave Levenspiel: “CHEMICAL REACTION ENGINEERING”, JOHN WILEY & ONS, INC