

2. 下水道由来のアンモニアのエネルギー利用システムに関する研究

下水道処理研究室 室長 山下 洋正
研究官 矢本 貴俊
研究官 松橋 学

1. はじめに

近年、地球温暖化の顕在化や世界的な資源・エネルギー需要の逼迫が懸念され、循環型社会への転換、低炭素社会の構築が求められている。下水道事業においても、従来の下水を排除・処理する一過性のシステムから、集めた物質等を資源・エネルギーとして活用・再生する循環型システムへと転換することが必要である。

下水道処理場において、消化汚泥の脱水工程から発生する消化汚泥脱水ろ液（以下「脱水ろ液」という）には高濃度アンモニアが含まれている¹⁾。アンモニアは図-1のように、尿素としての肥料利用をはじめ、アンモニア水として廃棄物焼却処理工程で発生するNO_x抑制のための脱硝剤利用や、近年研究開発が進められているアンモニア燃料としてのエネルギー利用等、利用用途は多岐にわたる²⁾。一方、下水道由来のアンモニアは一般的には資源として有効利用されておらず、また、下水道に含まれるアンモニアの回収可能量や有効利用用途については知見が得られていない。

本稿では、①既存のアンモニア回収技術を下水汚泥の脱水ろ液に適用した場合の回収アンモニア濃度や回収率の分析、②下水道統計に基づく下水道由来のアンモニアの回収可能量の推定、③有効利用の一例としての脱硝剤利用の可能性検討を平成28・29年度の2年間にわたり実施したため報告する。

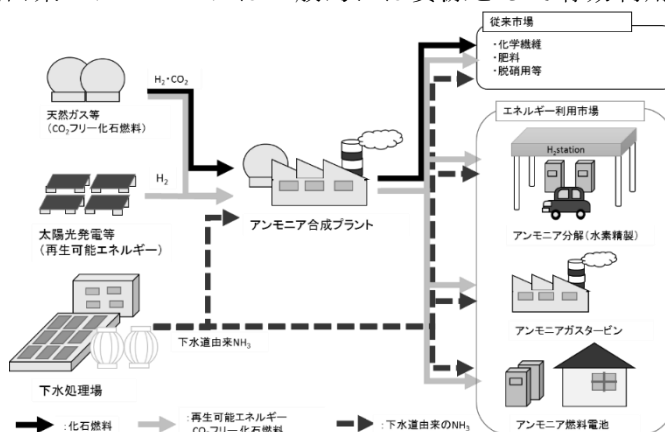


図-1 下水道由来のアンモニアの有効利用用途

2. 既存のアンモニア回収技術を下水汚泥の脱水ろ液に適用した場合の回収アンモニア濃度や回収率の分析

2.1 アンモニア回収技術と実験の概要

液体に含まれるアンモニアを分離回収する技術としてアンモニアストリッピング法がある。本手法は、アンモニア態窒素を含む水のpHを高めて遊離のアンモニアとし、大気と十分接触させて液相から気相に追い出す方法である。既往の研究では、高水温・高pHの条件下においてアンモニア回収効率は高く³⁾、家畜糞尿の脱水ろ液から分離回収したアンモニア濃度は約1,000ppmと報告されている⁴⁾。しかし、本手法を下水汚泥に適用した場合の報告事例は少ないため、本研究では下水汚泥の脱水ろ液に本手法を適用した場合の回収アンモニア濃度や回収率について分析した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

実験用試料として、A処理場の脱水ろ液を採取した。採取した脱水ろ液の分析結果を表-1に示す。

表-1 脱水ろ液の分析結果

	温度 (°C)	pH	EC (S/m)	SS (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	D-Fe (mg/L)	D-Ca (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
脱水ろ液	33.2	7.15	0.677	1130	840	33	5.81	32.1	514

2.2.2 実験装置

アンモニア回収実験装置の概要を図-2に示す。水酸化カルシウム溶液（1mol/L）により pH 調整した脱水ろ液（1L）を 2L のサージタンク（アンモニアストリッピングタンク）に入れ、ウォーターバスにより加温する。アンモニアストリッピング反応が進み、槽から排出されたアンモニアガスは気体サンプリングポートを経由し、捕集びん（500ml）にて硫酸液と反応し中和される。

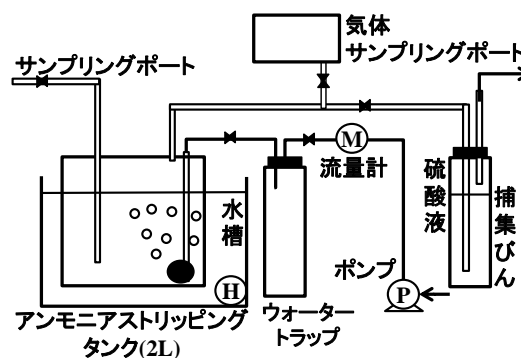


図-2 実験装置概要

2.2.3 分析項目

各項目の分析は下水試験方法に準拠し、アンモニアストリッピングタンク槽における水温 [°C]、pH、EC[S/m]、SS[mg/L]、NH₄-N[mg/L]、PO₄-P[mg/L]、SO₄²⁻[mg/L]、溶存態 Fe[mg/L]及び溶存態 Ca[mg/L]を測定した。また、気体サンプリングポートにおけるアンモニアガス濃度 [ppm]をガス検知管により測定した。各分析項目について、測定時間を 24 時間としてアンモニアストリッピング反応の経時変化を分析した。

2.2.4 実験条件

実験条件を表-2に示す。水温はウォーターバスにより定常とし、初期 pH は脱水ろ液に水酸化カルシウム溶液（1mol/L）を加えることにより調整した。水温（3 通り）と pH（2 通り）の組み合わせにより、合計 6 通りの条件にてアンモニア回収実験を行った。

表-2 実験条件

水温(°C)	30,50,70
初期pH	9,12
送风量	0.5 NL/min
反応時間	24 hour

2.3 実験結果及び考察

本手法により脱水ろ液から分離回収したアンモニアガス濃度を図-3に示す。アンモニアガス濃度のピーク値については、{水温 70°C・pH12}条件における反応開始から 1 時間経過後において約 6,500 ppm であり、他の実験条件と比較し最も高い値を示していた。既往の研究報告のとおり、高水温・高 pH の条件下において最もアンモニアストリッピング反応が進んだ。

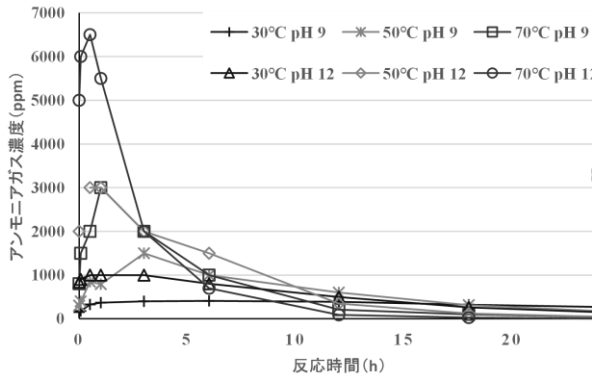


図-3 気体サンプリングポートにて回収したアンモニアガス濃度の経時変化

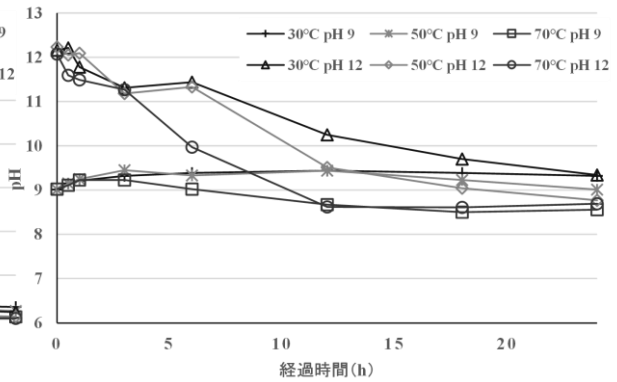


図-4 アンモニアストリッピング槽における pH の経時変化

アンモニアストリッピング反応は式(1)で表される。反応の進行に伴い液相の水酸化物イオン濃度が減少するため、液相の pH は低下する。



アンモニアストリッピング槽における pH の経時変化を図-4 に示す。最も回収アンモニアガス濃度が高い値を示していた {水温 70°C・pH12} 条件においては、実験開始直後から pH が低下し、実験開始から 12 時間後までで pH は 8.7 程度まで低下し、その後大きな変化は見られなかったことから、アンモニアストリッピング反応は概ね終了したものと考えられる。

また、アンモニアストリッピング槽における $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経時変化を図-5 に示す。{水温 70°C・pH12} 条件における反応開始から 6 時間経過後の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は 93.4 mg/L であり、初期の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 (768.4 mg/L) に対し 87.8% のアンモニアが脱水ろ液より除去されたことがわかる。

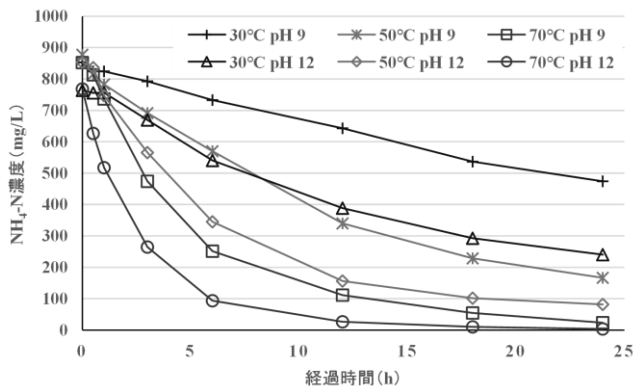


図-5 アンモニアストリッピング槽における $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の経時変化

アンモニア回収率は式(2)のとおり、反応開始前の脱水ろ液のアンモニア重量及び反応終了後における捕集びん内のアンモニア重量の比率で表される。

$$\text{アンモニア回収率} = \left(\frac{\text{捕集液の終濃度} \times \text{捕集液量}}{\text{処理水の初期濃度} \times \text{初期処理水量}} \right) \times 100 \quad (2)$$

{水温 70°C・pH12} 条件におけるアンモニア回収率は表-3 に示す通り、94%であった。

表-3 アンモニア回収率

測定対象 (反応前後)	液量 (ml)	アンモニア濃度 (mg/L)	回収率 (%)
脱水ろ液(前)	1000	785	94%
捕集びん(後)	650	1137	

3. 下水道統計に基づく下水道由来のアンモニアの回収可能量の推定

3.1 アンモニア回収可能量の推定の概要

下水道由来のアンモニアについて、既存の回収技術では導入コストが嵩む等の理由から、一般的には下水処理場にて回収・有効利用はされていない。一方で、アンモニアは肥料、アンモニア燃料、脱硝剤など利用用途は多岐にわたるため、有効利用のニーズは高い可能性がある。本節では、前節のアンモニア回収実験の結果および下水道統計に基づき、下水道由来のアンモニアの回収可能量を推定した。

3.2 推定方法

下水道統計（2015年度版）⁵⁾に基づき、我が国における消化汚泥の年間発生量、消化汚泥の平均含水率、脱水汚泥の平均含水率を表-4の通り整理した。

表-4 下水道統計に基づく消化汚泥の年間発生量、
消化汚泥の平均含水率、脱水汚泥の平均含水率

下水処理場数(処理方式:消化→脱水)	331
消化汚泥年間発生量[m ³ /年]	18,147,869
消化汚泥平均含水率[%]	96.4
脱水汚泥平均含水率[%]	80.1

下水処理場における脱水ろ液中の平均的なアンモニア濃度は、筆者らが実施したアンケート調査（N=8）の結果から約 1000 mg/L と仮定する。消化汚泥の脱水処理工程で発生する脱水ろ液の割合は、以下の式(3)で表される。

$$R_{dewater} = 1 - \frac{1 - w_{digest}}{1 - w_{dewater}} \quad (3)$$

ここに、 $R_{dewater}$: 消化汚泥の脱水処理工程で発生する脱水ろ液発生割合、 w_{digest} : 消化汚泥の平均含水率[%]、 $w_{dewater}$: 脱水汚泥の平均含水率[%]である。

また、アンモニアストリッピングにおけるアンモニア回収率は式(4)および式(5)で表される。

$$R_{recover} = R_{remove} \times R_{anst} \quad (4)$$

$$R_{Remove} = \frac{C_1 - C_0}{C_1} \quad (5)$$

ここに、 $R_{recover}$: アンモニア回収率[%]、 R_{remove} : アンモニア除去率、 R_{anst} : アンモニアストリッピング回収率（前節のアンモニア回収実験の結果から 0.94 とする）、 C_1 : 脱水ろ液のアンモニア濃度[mg/L]、 C_0 : 既存のアンモニアストリッピング施設における排出液の設計値[mg/L]である。以上をふまえ、年間のアンモニア回収可能量は式(6)で表される。

$$V_{ammonia} = V_{sludge} \times R_{dewater} \times C_1 \times R_{recover} \quad (6)$$

ここに、 $V_{ammonia}$: 年間のアンモニア回収可能量[t/年]、 V_{sludge} : 消化汚泥年間発生量[m³/年]である。

3.3 推定結果及び考察

式(6)より、全国の処理場で発生する消化汚泥の年間発生量に対するアンモニア回収可能量は 12,590 t/年となる。

国内におけるアンモニア生産量・輸入量の統計値を図-6 に示す⁶⁾。全国の処理場で発生する消化汚泥の年間発生量に対するアンモニア回収可能量は、海外からのアンモニア輸入量（約 20 万 t/年、2015 年）に対し約 6.3% に値する。

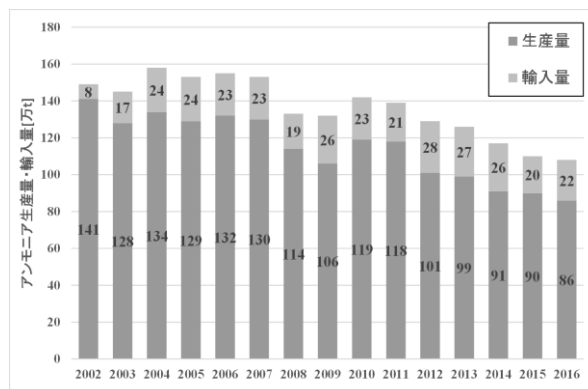


図-6 国内におけるアンモニア生産量・輸入量の年間推移

4. 下水道由来のアンモニアの有効利用の一例としての脱硝剤利用の可能性調査

4.1 調査の概要

下水道由来のアンモニアの有効利用の可能性を検討するにあたり、まずはアンモニア有効利用の用途別の要求品質に関して、アンモニア製品製造メーカー 1 社へヒアリング調査を行った。

表-5 要求品質に関するヒアリング調査結果

項目	要求品質
肥料	有害物質が含まれないこと※肥料取締法
アンモニア燃料	純度99%以上、不純物が含まれないこと
化学繊維	純度99.9%以上、不純物が含まれないこと
脱硝剤	特別な規格は無い

表-5 に示す通り、脱硝剤は肥料やアンモニア燃料等と比較し品質に対する要求が少なく、回収したアンモニアを加工することなく直接的に使用可能である。

そのため、下水道由来のアンモニアの有効利用の一例として、下水処理場の汚泥焼却・溶融施設における NO_x 抑制のための脱硝剤利用の場合について検討した。

下水処理場においては、汚泥焼却・溶融のプロセスで有機物を燃焼する際に発生する NO_x 抑制のため脱硝剤が使用される⁷⁾。そこで、下水処理場の汚泥焼却・溶融施設における脱硝剤の全国的な利用実態を把握するため、汚泥焼却施設・汚泥溶融施設を有している全国の下水処理場 139 箇所（焼却：265 基、溶融：21 基）を対象にアンケート調査を行った。

4.2 アンケート調査結果

脱硝剤の利用実態に関するアンケート調査結果を図-7 に示す。焼却・溶融いずれにおいても脱硝剤を利用している処理場が存在するため、下水道由来のアンモニアを下水処理場において脱硝剤として有効利用が可能である。脱硝剤の利用率は高温処理する汚泥溶融施設の方が高いが、利用している施設数に有意な差は見られなかった。

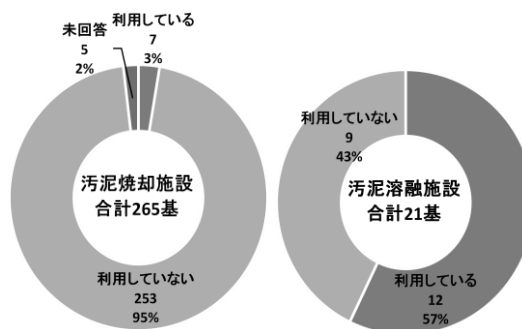


図-7 脱硝剤の利用実態に関するアンケート調査結果（右：汚泥焼却施設、左：汚泥溶融施設）

また、脱硝剤の年間使用量は、脱硝剤を利用している 19 基の合計で約 192 t/年であった。前節のアンモニア回収可能量の推定結果と比較し、下水処理場においては、下水道由来のアンモニアで賄うことが可能である。

5. まとめと課題点

本研究では、既存のアンモニア回収技術を下水汚泥の脱水ろ液に適用した場合の回収アンモニア濃度や回収率を分析し、分析結果及び下水道統計に基づきアンモニア回収可能量を推定した。また、アンモニア製造メーカー及び汚泥焼却・熔融施設を有する処理場への調査から、脱硝剤としての特別な規格は無く、汚泥熔融施設において脱硝剤としての有効利用が可能であることが示された。

課題点として、下水処理場におけるアンモニア回収技術の導入費用やアンモニア回収・有効利用の収益性等、経済的な観点から下水道由来のアンモニアの有効利用について整理する必要がある。

謝 辞

本研究の実施にあたり、脱水ろ液の採取にご協力頂いた A 処理場、ヒアリング・アンケート調査にご協力頂いたアンモニア製造メーカー・下水処理場の各関係者の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 社団法人 日本下水道協会：下水道施設計画設計指針と解説 後編, p.310, 財団法人 日本下水道協会, 2009
- 2) 平井晴己, 呂正, 高木英行, 村田晃伸：アンモニアの需要および輸入価格の現状について-アンモニアのエネルギー利用に関する予備的調査-, 一般財団法人日本エネルギー経済研究所 HP, https://eneken.ieej.or.jp/report_detail.php?article_info_id=6317, 2015
- 3) 村田恒雄：下水の高度処理技術-快適な水環境の創出に向けて-, 理工図書, 1992, pp.139-147
- 4) 高橋潤一：アンモニアを用いた水素エネルギーシステム, CMC 出版, 2015, pp.164-176
- 5) 社団法人日本下水道協会：平成 27 年度下水道統計, Vol.72, 2017
- 6) 日本肥料アンモニア協会, アンモニア需給実績, 日本肥料アンモニア協会 HP, <http://www.jaf.gr.jp/>
- 7) 鶴殿秀夫：汚泥焼却炉排ガスの脱硝脱臭装置, 月刊下水道, Vol.20, No.14, pp.75-77, 1997