下水汚泥からのアンモニア回収に関する試み

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．最も多く利用されている手法として，汚泥中の炭素を有効利用しているメタン発酵が挙げられる．一方，汚泥中には窒素成分が未利用エネルギーとして残存している．本研究では，この利用されていない窒素成分をエネルギー化し，汚泥エネルギーの有効利用を促進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エネルギーを有する窒素化合物であるアンモニアの生成を試みた．

２．実験方法

実験に供した下水汚泥試料は，濃縮汚泥と消化汚泥の２種類とした．表１に汚泥の性状を示す．

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．反応容器に下水汚泥試料と酸化剤として H_2O_2 を所定量仕込んで密閉し，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下水汚泥試料と H_2O_2 中の含水量の合計値，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，亜臨界水酸化処理によるアンモニアへの転化率（処理前の汚泥に含まれる固形物中の窒素と溶存有機態窒素の NH_4-N への変化率）を求めた．

亜臨界水酸化処理は，反応温度（350～450℃）と反応圧力（5～20MPa），反応時間（2～30 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酸化するために最小限必要な酸素量（化学量論量）に対する過剰率を表したものである．具体的には，下水汚泥の性状より右式で示す下水汚泥試料の分子式を決定し，下水汚泥中の全炭素成分を全て CO_2 へ酸化するための酸素量と最小限必要な酸素量として試算した．

表１　下水汚泥の性状

		濃縮汚泥	消化汚泥
含水率	[％]	98.8	97.3
元素組成※			
C	[％]	41.2	36.5
H	[％]	6.3	5.7
N	[％]	7.9	7.2
O	[％]	28.9	26.8
S	[％]	0.7	1.2
P	[％]	1.1	1.9
K	[％]	0.2	0.3
Cl	[％]	0.3	0.2
Ash	[％]	14.7	22.4
溶存窒素			
Total N	[mg/L]	140	1200
NH_4-N	[mg/L]	64	1200

※乾燥固形物あたり

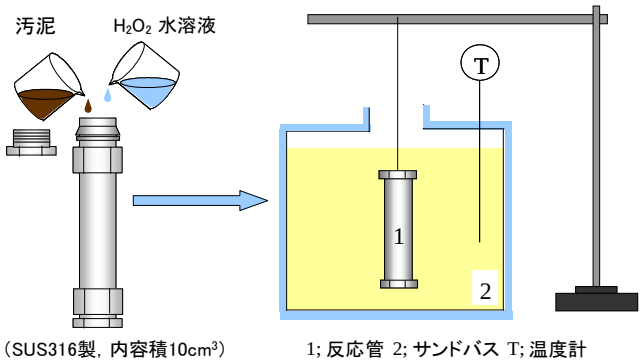

図１　バッチ式小型実験装置の概略

濃縮汚泥：$C_{6.1}H_{11.2}NO_{3.2} + 6.6O_2 \rightarrow 6.1CO_2 + 4.1H_2O + NH_3$　式(1)

消化汚泥：$C_{5.9}H_{11.2}NO_{3.3} + 6.3O_2 \rightarrow 5.9CO_2 + 4.1H_2O + NH_3$　式(2)

キーワード　アンモニア，亜臨界水酸化処理
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

３．実験結果および考察

濃縮汚泥に対する亜臨界水酸化処理

図 2 に濃縮汚泥を対象とした場合の亜臨界水酸化処理によるアンモニアへの転化率を示す．反応温度をパラメータとした場合，アンモニアへの転化率は 55.3～56.9%の範囲であり，低温（350℃）での処理ほど高いアンモニア転化率を示したが，大きな差異は見られなかった．反応圧力を変えて亜臨界水酸化処理を行った場合は，47.9～57.9%のアンモニア転化率であり，反応圧力が小さい（5MPa）ほど高いアンモニア転化率を示した．反応時間を変更した場合は，26.2～56.8%のアンモニア転化率を示し，30 分間亜臨界水酸化処理したときにアンモニア転化率が 26.2%と極端に小さくなっている．これは，亜臨界水酸化処理を長くすることで，汚泥中の窒素成分がアンモニアへの転化後に，窒素ガスへ変化したと考えられる．酸素比を変えて亜臨界水酸化処理した場合は，54.5～56.8%のアンモニア転化率であり，顕著な違いは確認できなかった．

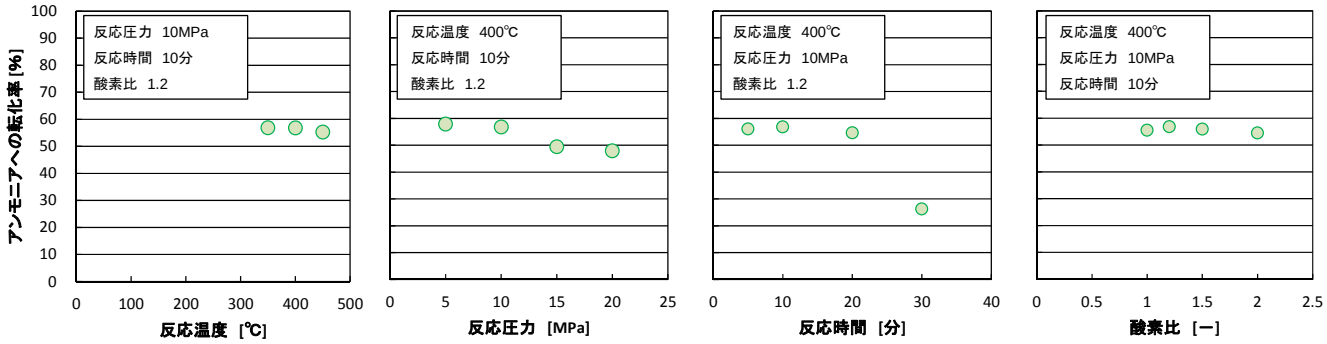

図 2　反応条件を変えた場合の亜臨界水酸化処理によるアンモニアへの転化率（濃縮汚泥を対象）

消化汚泥に対する亜臨界水酸化処理

消化汚泥を対象として亜臨界水酸化処理した場合，全ての実験において回収したろ液中の NH_4-N は，処理前の NH_4-N よりも低濃度となった．図 2 は，濃縮汚泥と消化汚泥を各 1kg に対して同じ反応条件で亜臨界水酸化処理したときのろ液中 NH_4-N 由来の窒素量を示している．濃縮汚泥を対象とした場合と比較して，消化汚泥を対象とした場合は，ろ液中の NH_4-N 由来の窒素量が少ないことが分かる．

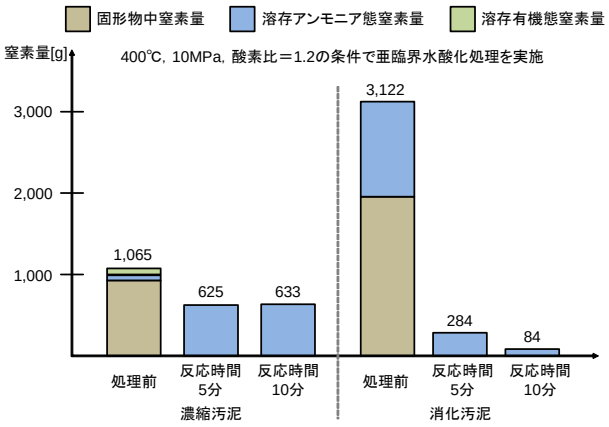

図 2　下水汚泥 1kg に含まれる窒素量と亜臨界水酸化処理後に含まれる NH_4-N 由来の窒素量

上記の要因のとして，処理前に存在していた NH_4-N 及び亜臨界水酸化処理で生成した NH_4-N が窒素ガスに変化したことが考えられる．また，固形物量が多かったため固形物中の窒素成分がアンモニアに転化されずに残存していることも要因の 1 つとして考えられた．消化汚泥を対象とした実験において，処理時間が 5 分の方が 10 分の場合と比べて多くの NH_4-N を回収していることから，NH_4-N が窒素ガスに変化することを抑制する方法の 1 つとして，処理時間を短くすることが考えられる．

４．まとめ

下水汚泥を亜臨界水酸化処理することで, 汚泥中の窒素成分をアンモニアとして生成することができた. ただし, 汚泥の種類によって回収量に大きな差異がみられた．アンモニアの生成量を最大にするため，今後は各汚泥の性状に対して最適な反応条件を見出す必要がある．

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戴いた．ここに感謝の意を表する．