

有機性汚泥から電気処理によってアンモニウムイオンを除去する技術の研究

橋本寿之, 田中聖子^{*1}, 青山 進^{*2}

Study of Technology that removes Ammonium Ion from Organic Sludge by Electric Processing

HASHIMOTO Toshiyuki, TANAKA Seiko^{*1} and AOYAMA Susumu^{*2}

To avoid the ammonium inhibition on the dry methane fermentation, we researched the electric preprocessing method that removes ammonium ion from sewage sludge. We were able to decrease ammonium ion density to 2000 mgNH₃-N/kg.

有機性汚泥を乾式でメタン発酵する場合、アンモニウムイオンの蓄積によりメタン発酵が阻害されることが知られている。有機性汚泥からアンモニウムイオンを除去する方法として、電気的手法を検討した結果、アンモニウムイオン濃度を 2000mgNH₃-N/kg に減少させることができた。

キーワード：アンモニア除去 有機性汚泥 乾式メタン発酵 電気処理

1. 緒言

有機性汚泥や家畜糞尿などの有機性産業廃棄物の県内発生量は年間 400 万トンにも及び、堆肥化等の処理がなされているものの、供給過剰な状況にあることから、新たな処理技術の開発が求められている。こうしたなか、広島県産業科学技術研究所が取り組んだ乾式メタン発酵技術¹⁾は、発酵残渣の排水処理が不要であるため、省スペースでエネルギー回収が図れる技術として注目されている。しかし、乾式メタン発酵技術を実用化していくためには、アンモニウムイオン濃度を 2000mgNH₃-N/kg 以下にする必要があり、アンモニアを除去する前処理が必須となる。そのため、アンモニア除去工程におけるランニングコストの低減が課題となっていた。

本研究では、アンモニウムイオンが蓄積した有機性汚泥から、簡易にアンモニウムイオンを除去する技術として、電気的処理による手法を検討した結果、アンモニウムイオン濃度を 2000mgNH₃-N/kg に減少させることができた。

2. 実験方法

2.1 材料

本実験では、下水場から排出された脱水汚泥を室温、嫌氣的条件下で 1~2 日間放置し、有機態窒素をアンモニウムイオンに分解（以下、アンモニア発酵と略）させた

2009. 5. 15 受理 材料技術研究部

*1 退職

*2 技術支援部

ものを実験対象物として用いた。

電気処理装置については、反応容器は、アクリル板およびアクリル筒（φ70mm または φ100mm）を切断加工し、組み立てた。電源は、(株) エヌエフ回路設計ブロック製（型式：BP4610）を用いた。電極は、陽極として石福金属興業（株）製 DSA 電極、または炭素棒（直径 φ4.3mm、長さ 40cm）を用い、陰極としてチタン電極を用いた。隔膜は、移動式装置においてはセラミック製円筒隔膜（φ140mm、高さ 200mm、厚さ 4mm）に陽イオン選択透過性膜（株式会社アストム製、商品名ネオセプタ、1 価陽イオン選択性）を外側に巻き付けたものを用いた。分解式装置においては、筒状陽イオン交換膜（株式会社アストム製、商品名イーディーコア、φ30mm または 60mm、厚さ 5mm、陽イオン選択性）を用いた。

有機性汚泥の攪拌については、移動式装置では、ヤマト科学（株）製ラボスターラーに新東科学（株）製高粘度用攪拌翼付シャフトを取り付けたものを用いた。分解式装置においては汚泥の搬送は、エレポン化工（株）製チューブポンプ（型式：ETK-25-1）を用いた。

2.2 測定方法

汚泥および隔膜外の水のアンモニウムイオン濃度は、和光純薬工業（株）製アンモニア-テストを用いて測定した。汚泥については、前処理として 20 倍希釈となるように加水して懸濁し、遠心分離後の上澄み液を測定に用いた。

反応液中の次亜塩素酸イオン濃度の測定については、適宜希釈後、JIS K 0102(2008)のオトリジン比色法によって測定した。汚泥の含水率は、105℃2 時間乾燥前後の質量差から算出した。

3. 結果及び考察

3.1 移動方式による電気処理

アンモニウムイオンを電気処理によって系外へ移動させ、陽極で発生する次亜塩素酸イオンと反応させる目的で、移動方式による装置を製作した。外観と断面を図1に示す。アクリル水槽にセラミック製円筒隔膜を設置し、隔壁内に汚泥、隔壁外に電解質液を導入した。陽極に用いた DSA 電極は、チタンにイリジウムおよびルテニウムの酸化物を塗布したもので、次亜塩素酸イオンを効率よく発生させる特徴を持つ。ただし、本電極は懸濁物質により電解反応が阻害されるので、電極を直接触させない状態、すなわち隔膜外に設置した。

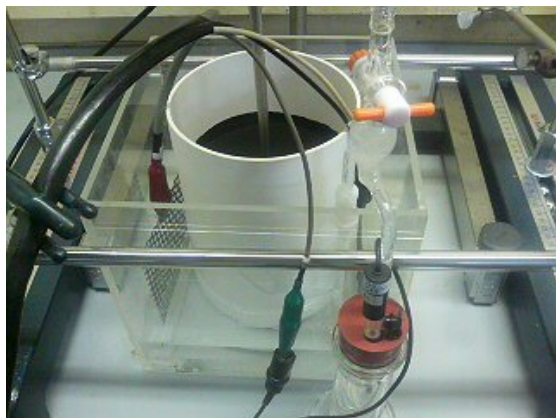
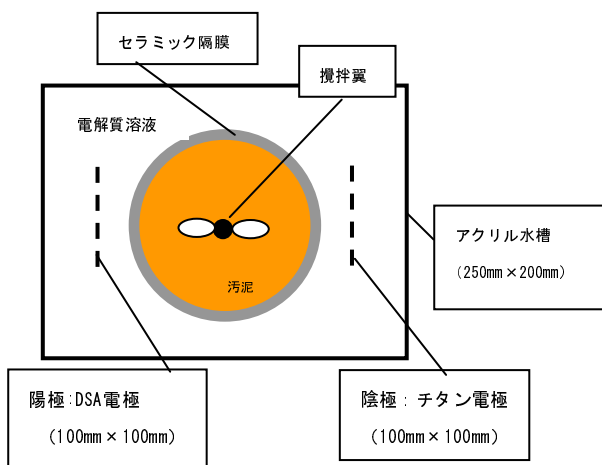


図1 移動方式による処理装置の断面と外観

汚泥 1050g と、隔膜外の水溶液として 0.05 mol/l 塩化ナトリウム溶液 1.5 リットルを装置に導入し、定電流 800mA で電気反応を行った。まず、隔膜としてセラミック製円筒隔膜のみを使用して実験した結果を図2に示す。

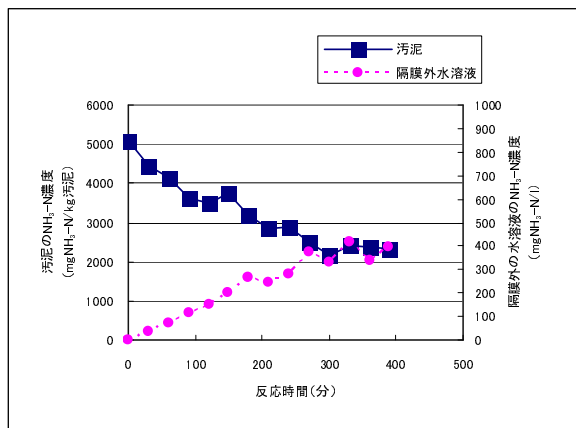


図2 移動方式によるアンモニウムイオン除去処理結果

汚泥のアンモニウムイオン濃度は、反応を開始して約 180 分後に目標濃度 (2000mgNH₃-N/kg) 以下にすることができた。ところが、電気処理を実施するにしたがって、円筒内の汚泥体積の増加が観測された。電気反応前の汚泥の含水率は 89%, 反応 6.5 時間後の含水率が 93%であったことから、電気処理後、隔膜内には約 700ml の水が浸透したと推測された。すなわち、アンモニウムイオン濃度の減少は、隔膜外からの浸透水による希釈による可能性が考えられた。

そこで、隔膜外からの水の浸透を防ぐ目的で、隔膜の外側に陽イオン選択透過性膜を巻き付けて、同様な実験を行った。その結果を図3に示す。

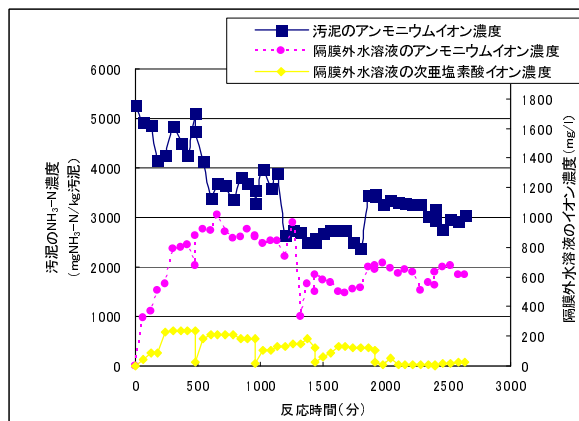


図3 陽イオン選択透過性膜を組み込んだ装置によるアンモニウムイオン除去処理結果

長時間電気処理を実施しても水の浸透は観察されなかったことから、以後の実験は陽イオン選択透過性膜を用いることとした。反応開始 44 時間後、汚泥のアンモニウムイオン濃度は 5000mgNH₃-N/kg から 3000mgNH₃-N/kg に減少した。ただし、隔膜外液の次亜塩素酸イオン濃度は反応が進むにつれて減少しており、電気処理効率が頭打ちになっていると推測された。

次に、8時間ごとに隔膜外の水溶液を交換して、同様な電気処理を行った。その結果を図4に示す。

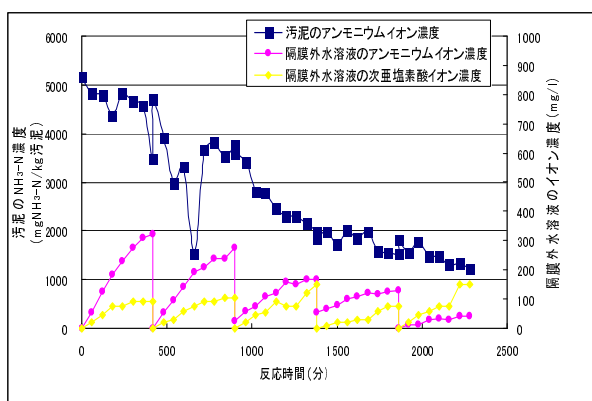


図4 隔膜外水溶液を8時間ごとに交換した場合のアンモニウムイオン除去処理結果

24時間後に汚泥のアンモニウムイオン濃度を2000mgNH₃-N/kgに減少させることができた。反応前半と後半を比べてみると、前半の方が、アンモニウムイオンが隔膜外へ効率良く移動していたが、隔膜外への移動量に比べて汚泥のアンモニウムイオンの減少速度が遅いことから、反応初期はアンモニア発酵が並行して起こっていると推測された。

以上より、移動式反応によって、アンモニア発酵有機性汚泥からアンモニウムイオンを目標値以下に除去できることがわかった。ただし、今回の実験で用いたセラミック製隔膜は大型化が困難であり、かつ、除去効率(汚泥1kgあたりの消費電力は約430W、反応時間は24時間)も良くないため、他の方式による処理を模索することとした。

3.2 分解方式による電気処理

広島県産業科学技術研究所が取り組んだ乾式メタン発酵プロジェクトでは、アンモニア発酵と乾式メタン発酵を別々の反応槽で実施し、その間を配管で結んだプラントで実証試験を行っている。アンモニア発酵槽と乾式メタン発酵槽の間の配管部分で、移送しながら電気処理を実施する装置を想定して、図5に示す筒型装置を作製した。まず、筒状陽イオン交換膜に接する形状にDSA電極およびチタン電極を変形させ、両電極がイオン交換膜を挟んで向かい合う形で陽イオン交換膜表面に固定させた。筒状陽イオン交換膜の外側に、水溶液を循環させる目的で、アクリル管を組み立てた。

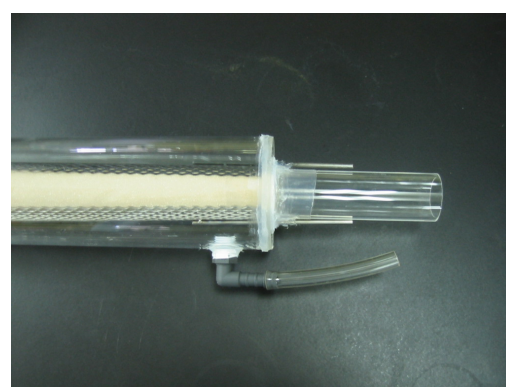
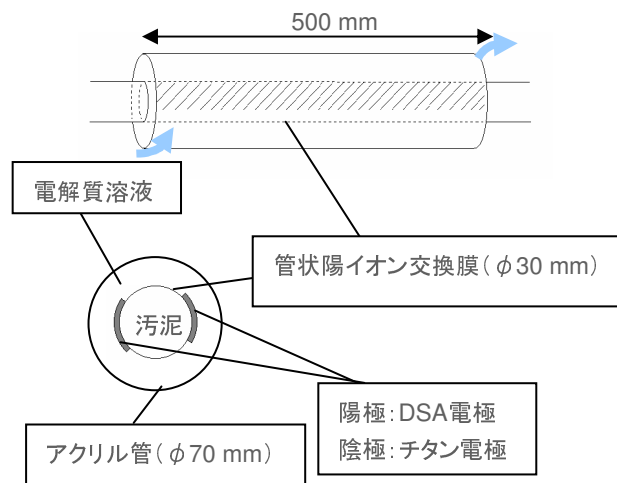


図5 筒型反応装置の外観

本装置の筒状陽イオン交換膜内部に汚泥300gを詰め、筒状陽イオン交換膜外に0.05mol/l塩化ナトリウム溶液3リットルを循環させながら、定電圧50Vで1.5時間、電気処理を実施した。処理後、汚泥を押し出して観察すると、陽極に接した部分の汚泥が茶褐色に変色していた。反応前後の汚泥のアンモニウムイオン濃度を測定した結果を図6に示す。

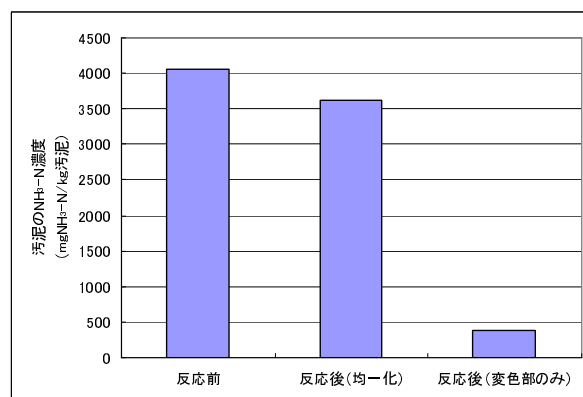


図6 筒状反応装置によるアンモニウムイオン除去処理結果

反応後、攪拌して均一化した汚泥のアンモニウムイオン濃度は反応前の9割程度であったが、変色部分のみの

アンモニウムイオン濃度は1割程度になっていた。陽極近傍のアルカリ性雰囲気下で、陽極から発生した次亜塩素酸イオンが汚泥中のアンモニウムイオンと化学反応を起こし、アンモニウムイオンが分解・減少したと推測された。分解方式の方が、移動方式に比べて所要時間を短くできる可能性があることから、移動方式の改良を実施した。

汚泥と陽極の接触面積を拡げる目的で、図7に示す装置を新たに作製した。

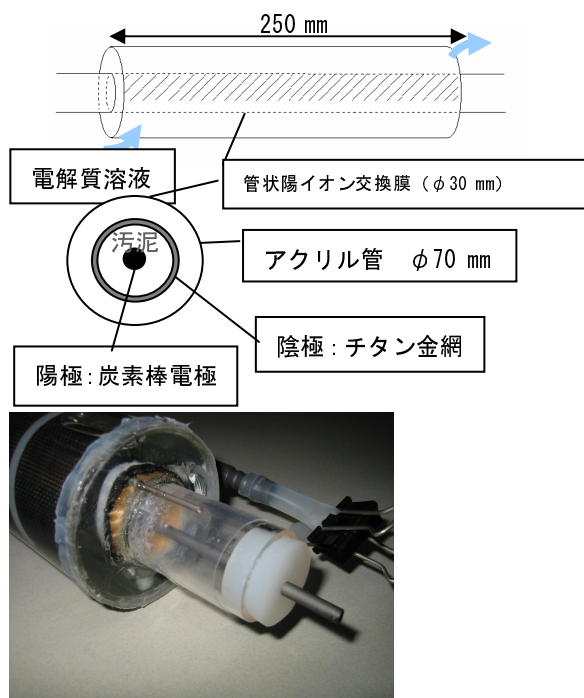


図7 炭素棒を用いた筒型反応装置の外観

汚泥 140g を筒状陽イオン交換膜内部に詰め、炭素電極を陽極として汚泥に直接突き刺し、管状隔膜の外側にチタン金網を陰極として巻きつけ、定電流 1A, 2A および 3A で 15 分間処理した。処理後、汚泥を筒状隔膜から押し出して観察した結果、外観は処理前と変わらず黒色のままであったが、内部は茶褐色に変色していた。また、変色領域は電流値が大きくなるに従って拡大していた。処理後の汚泥を攪拌・均一化してアンモニウムイオン濃度を測定した結果を図8に示す。

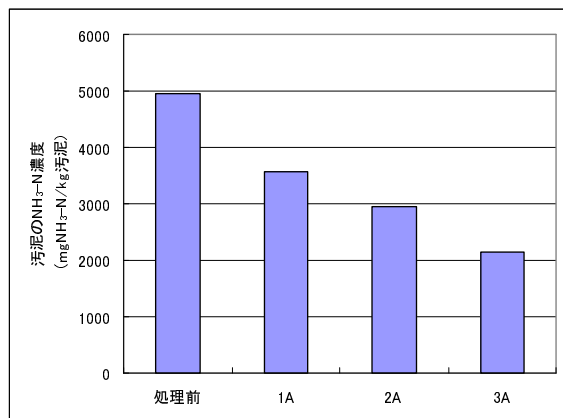


図8 炭素棒を用いた筒状反応装置によるアンモニウムイオン除去処理結果

電流値とアンモニウムイオン減少量は相関関係があり、3A の電流で 15 分間処理することによって汚泥中のアンモニウムイオン濃度を 2000mgNH₃-N/kg に減少させることができた。

以上の結果から、筒型反応装置において、短時間で効率良くアンモニウムイオンを目標値以下に減少させることがわかったので、図9に示す連続装置を構築した。

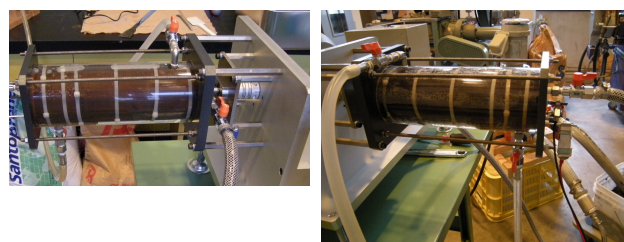
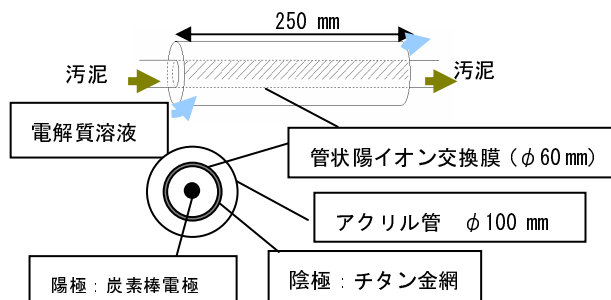


図9 連続式筒型反応装置の外観

本装置に用いたチューブポンプは、インバーターで制御することによって、高粘度物を低速で搬送できる能力を持つ。本装置を用いて、汚泥搬入速度 54g/分、電流 5A で連続電気処理を実施した結果を図10に示す。

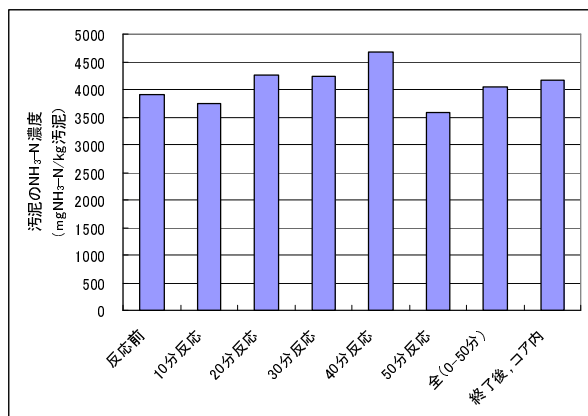


図10 連続式筒型反応装置によるアンモニウムイオン除去処理結果

汚泥を10分ごとに出口から採取し、それぞれの反応時間で採取した汚泥、反応後の汚泥全てを均一に攪拌したもの、ならびに反応後の筒状陽イオン交換膜内部に残留した汚泥のみを均一に攪拌したものについてのアンモニウムイオン濃度を測定した結果、アンモニウムイオン濃度は全く変化していなかった。陰極近傍において気体発生は観察され、カルキ臭も認められたことから、次亜塩素酸イオンは発生していたと思われるが、反応後の汚泥には茶褐色変がほとんど観察されなかった。筒状陽イオン交換膜内部に残留した汚泥についても、陽極に接したごく一部（厚さ2mm程度）の領域しか変色は認められな

かった。汚泥を搬送する際に、陽極近傍に局在する雰囲気（次亜塩素酸イオン蓄積とアルカリ性）が拡散し、そのためにアンモニウムイオンの分解が進まなかったと推測された。

4. 結 言

本研究によって、有機性汚泥のアンモニウムイオンを電気処理で2000mgNH₃-N/kgに減少できることが確認できた。ただし、移動式装置においては、大型化が困難で、反応時間が長すぎる欠点があり、分解式装置においては、連続処理によって分解反応が阻害される欠点があった。今回の研究では、市販されている筒状陽イオン交換膜と炭素棒の形状、ならびに、ポンプの輸送能力の都合上、汚泥と陽極の接触時間を長くする工夫を行えなかったため、連続処理については改善の余地が残っていると思われる。

文 献

- 1) 広島県産官学共同研究プロジェクト「有機性排水・余剰汚泥の高効率嫌気性処理システムの開発」平成17年度報告書，広島県産業科学技術研究所，2005.