

明 細 書

発明の名称：水素及びアンモニア製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、燃焼室およびボイラを備えた燃焼プラントの排水を利用して水素及びアンモニアを製造するシステムに関する。

背景技術

[0002] 従来、燃焼プラントの排水に含まれるアンモニアを除去するために、イオン交換による手法やストリッピングによる手法が知られている。

特許文献1には、ボイラブロー排水をカチオン交換体に通液してアンモニアをカチオン交換体に捕捉させ、カチオン交換体に対して再生処理を行うことでアンモニア濃縮排水を取得する手法が記載されている。カチオン交換体の再生処理においては、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム等の薬品が添加される。また、アンモニア濃縮排水をアンモニア回収装置へ導入し、ストリッピングによりアンモニアを気相に移行させてアンモニアガスとして回収することも記載されている。

[0003] 特許文献2には、硬度成分を含むアンモニア含有排水（排煙脱硫装置の排水）のストリッピングに際し、アンモニア含有排水をストリッピング装置（アンモニア放散塔）へ導入する前に硬度成分を除去する手法が記載されている。まず、アンモニア含有排水にアルカリが添加され、pH（水素イオン指数）が8～14に調整される。続いて、凝集助剤が添加され、沈殿物として析出された硬度成分が除去される。沈殿物を含まない上澄排水は、酸の添加によりpHが調整されてストリッピング装置へと供給され、ストリッピングによりアンモニアガスが回収される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-098206号公報

特許文献2：特開2007-175673号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1の技術では、カチオン交換体の再生処理、すなわち、カチオン交換体に捕捉されたアンモニアを取り出すための薬品が大量に必要となり、アンモニア濃縮排水を得るためのコストが高い。特許文献2の技術においても、pHを調整するための薬品が大量に必要となり、薬品コストの問題を解決できない。

また両者を混合してから処理しようとするすると排ガス処理水のスケール成分が増えてボイラブロー水のアンモニア濃度が薄くなるので、前処理に係る薬剤を多量に添加する必要がある。従って、既存の技術では、プラントの排水に含まれる有価物を効率的に回収することができなかった。

[0006] 本発明は、上記のような課題に鑑み案出されたものであり、プラントの排水から有価物を効率よく安価に生成できるようにした水素及びアンモニア製造システムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の水素及びアンモニア製造システムは、
燃焼炉又は燃焼室の熱で蒸気を生成し、ボイラブロー水を排出するボイラと、
前記燃焼炉又は前記燃焼室から発生する排ガスを処理し、排ガス処理排水を排出する排ガス処理装置と、を備えるプラントにおいて、
前記排ガス処理排水をストリッピング処理してアンモニアを回収し第1アンモニア濃縮液を製造する第1アンモニア回収装置と、
前記第1アンモニア濃縮液を前記ボイラブロー水とともにストリッピング処理してアンモニアを回収し第2アンモニア濃縮液を製造する第2アンモニア回収装置と、
前記第2アンモニア回収装置から排出された前記ボイラブロー水を通液させて、透過水を得ると共に、残存アルカリ成分を含むイオン濃縮液とに分離するイオン除去装置と、

前記透過水を電解して水素を製造する水電解装置と、
前記イオン濃縮液をアルカリ源として投入する前記プラントの有機若しくは無機排水処理装置を備える。

発明の効果

- [0008] 本発明の水素及びアンモニア製造システムによれば、アンモニア含有排水である排ガス処理排水をストリッピング処理して第1アンモニア濃縮液を回収し、当該第1アンモニア濃縮液をアンモニア含有排水であるボイラブロー水とともにストリッピング処理することで、ボイラブロー水から第2アンモニア濃縮液を回収できる。これらの排水を個々に処理してアンモニアを回収したりこれらの排水を混合して処理したりするよりも、必要な薬品量を低減させてコストを削減できる。また第2アンモニア濃縮液が回収された残りのボイラブロー水からイオン除去装置を利用して得られた透過水は、水電解して水素を製造できる。従って、本発明の水素及びアンモニア製造システムは、プラントのアンモニア含有排水から有価物を効率よく安価に生成できる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明に係る実施例を示すブロック図である。
[図2]本発明に係る第1変形例を示すブロック図である。
[図3]本発明に係る第2変形例を示すブロック図である。
[図4]本発明に係る第2変形例を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、図1～図4を参照して、本発明の水素及びアンモニア製造システムについて説明する。本発明においてイオン形であるか分子形であるかを区別する必要がない場合には、「アンモニア」との表記はアンモニア分子とアンモニウムイオンの両方を含む。従って「アンモニア含有排水」にはアンモニウムイオンの形態でアンモニアを含む排水も含まれる。

図中において、数字のみの符号は、本発明の実施例及び変形例において本システムに係る装置、部品、部位等の物理的な要素を表す。また、アルファベットのFと数字とを組み合わせた符号は、本システムで生じる液体や

気体などの流体 (Fluid) を表し、アルファベットの P と数字とを組み合わせた符号は位置 (Position) を表す。なお、以下に示す実施例及び変形例は、あくまでも例示に過ぎず、明示しない種々の変形や技術の適用を排除する意図はない。以下の各構成は、それらの趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施できる。また、以下の各構成は、本発明に必須の構成を除いて必要に応じて取捨選択でき、あるいは公知の構成と組み合わせ可能である。

[0011] [1. 実施例]

[A. 構成]

図 1 は、実施例に係る水素及びアンモニア製造システム 1 を示すブロック図である。水素及びアンモニア製造システム 1 は、燃焼室 (又は燃焼炉) 11 の熱で蒸気を生成するボイラ 16 と、燃焼室 11 の排ガスを処理し、排ガス処理排水 F 1 を排出する排ガス処理装置 19 と、を少なくとも備えるプラント 10 と、プラント 10 の排ガス処理排水 F 1 を放散処理して含有されるアンモニアを回収し、第 1 アンモニア濃縮水 F 4 を製造する第 1 アンモニア回収装置 21 と、プラント 10 のボイラブロー水 F 3 を第 1 アンモニア濃縮液 21 と共に放散処理して第 2 アンモニア濃縮水 F 8 を製造する第 2 アンモニア回収装置 24 と、第 2 アンモニア回収装置 24 の排水 F 9 から残存するアルカリ成分を除去するイオン除去装置 27 と、アルカリ成分が除去された透過水 F 11 を水電解して水素 F 12 を製造する水電解装置 28 と、を少なくとも備えた有価物生成施設 20 と、イオン除去装置 27 で除去されたアルカリ成分であるイオン濃縮液 F 10 をアルカリ源として使用し、プラント 10 から排出されるプラント排水 F 16 を放流可能になるまで処理する有機及び無機排水処理装置を備えた総合排水処理装置 40 とを備える。

プラント 10 としては燃焼室と燃焼室の熱で蒸気を生成するボイラを備えたプラント、すなわち燃焼プラントであれば適用可能であり、例えば、廃棄物焼却プラント、火力発電プラント、化学プラント等の種々のプラントに適用することができる。ただし水素及びアンモニア製造システム 1 が適用されるプラントは、図 1 の全ての構成が同一の敷地に配置される必要はなく、図

1の複数の構成が互いに別個の敷地に配置されていてもよい。この場合、適宜、パイプラインや自動車などの運送経路を継続して、水素及びアンモニア製造システム1を構成すればよい。有価物生成施設20及び総合排水処理装置40は、プラント10の付帯設備としてプラント10と同一の敷地内に配置して構成されていてもよく、また互いに別個の敷地に配置され、適宜、パイプラインや自動車などの運送経路を継続して、水素及びアンモニア製造システム1を構成してもよい。

[0012] では、図1の各構成及び効果について、説明する。

プラント10について、燃焼室11（又は燃焼炉）は、燃料を燃焼させる設備である。プラント10が例えば廃棄物焼却プラントの場合、一般的に燃料は廃棄物（都市ごみや産業廃棄物）であり、また、火力発電プラントや化学プラントの場合、一般的に、燃料は石炭、石油、天然ガス、木質系バイオマス、発酵等で生成したバイオガス等のグリーンフュエルなどである。また、燃焼室11の燃料としてはアンモニアや水素、例えばアンモニア製造システム1で製造したアンモニアや水素を使用しても良い。なお、燃焼室11は、後述するボイラ16に付随した設備として設けられる（例えば、ボイラ16に内蔵される）場合もある。

[0013] 燃焼室11で発生する排ガスは、煙道を通じて次のように順次流れ、煙突15から大気中へと排出される。すなわち、排ガスは、排ガスを除塵する集じん装置13及び集じん装置13で除塵された排ガスから石灰石膏法等の手法を用いて硫黄酸化物（ SO_x ）などの有害成分を除去する湿式処理装置14を少なくとも備えた排ガス処理装置18と、有害成分が除去された排ガスを大気放出する煙突15の順に流れる。ここで、燃焼室11から湿式処理装置14までの間には、窒素酸化物（ NO_x ）を低減するため、アンモニア供給装置12から窒素酸化物の還元剤としてアンモニアまたはアンモニア態窒素を含有した薬品（脱硝剤）が供給される。湿式処理装置14からアンモニア含有排水である排ガス処理排水F1が排出される。また、排ガス処理排水F1は Ca^{2+} や Mg^{2+} のスケール成分を含有する。排ガス処理水F1のアン

モニア濃度としては、50～50,000mg/L、好ましくは1,000～20,000mg/L、より好ましくは2,000～10,000mg/L程度である。排出された排ガス処理排水F1は、後述する有価物生成施設20の第1アンモニア回収装置21に導入される。排ガス処理排水F1は図示しない排水貯留槽に貯留されてから第1アンモニア回収装置21に導入されてもよい。

[0014] ボイラ16は、燃焼室11の熱を回収して蒸気F2を生成する装置である。ボイラ16は、水道水や工業用水などから純水を製造する純水製造装置50、製造された純水にpH調整剤などの添加剤を添加する添加剤供給装置51、当該薬品が添加された純水（ボイラ水）を貯留する蒸気ドラム52、蒸気ドラム52に貯留されたボイラ水を排ガスの熱で蒸気F2にする伝熱管や過熱管などの熱回収器53、熱回収器53で生成され且つ蒸気ドラム52に貯留された蒸気で羽根車を回転する蒸気タービン54、蒸気タービン54の羽根車の回転力で発電する発電機55、蒸気タービン54の羽根車を回転させた後の蒸気（廃蒸気）を水に戻す復水器56、復水器56で生成された復水から溶存ガスを除去して蒸気ドラム52へ供給する脱気器57を備える。

ここで添加される薬品の種類としては、例えば、清缶剤、防食剤（脱酸素剤）、スケール防止剤等が挙げられ、少なくとも腐食防止のためのアンモニアを含む。

ボイラ16は、ボイラ水に含まれる各種成分の濃縮を防止すべく、ブロー配管を介してボイラ水の一部を外部へ排出（ブロー）する機構を有する。ボイラ16の外部へ排出されるボイラ水のことを、ボイラブロー水F3と呼ぶ。ボイラブロー水F3は、添加剤で供給されたアンモニアを含む排水（アンモニア含有排水）であり、後述する有価物生成施設20の第2アンモニア回収装置22に導入される。防蝕性を考慮して、蒸気ドラム21に貯留される水のpH値を約9～10程度（例えば、pH値10.3程度）とするため、ボイラブロー水F3は、pH値が約9～10程度である。ボイラブロー水F3は図示しない排水貯留槽に貯留されてから第2アンモニア回収装置22に

導入されてもよい。

発電機 55 で発電された電力は、水素及びアンモニア製造システム 1 内の電力として利用され、余った電力は電力会社に売電することができる。蒸気 F 2 はまた水素及びアンモニア製造システム 1 内外の熱利用設備に利用できる。

[0015] 有価物生成施設 20 は、プラント 10 から排出される排水（アンモニア含有排水）を用いて有価物を製造する。有価物生成施設 20 で製造される有価物の具体例としては、例えば、水素やアンモニアが挙げられ、尿素やメタンも製造される。

[0016] 図 1 に示す有価物生成施設 20 について、第 1 アンモニア回収装置 21 は、ストリッピング処理により、排ガス処理排水 F 1 に含まれるアンモニアを回収して第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を製造する装置である。また、第 1 pH 調整剤供給装置 23 は、第 1 アンモニア回収装置 21 の内部における pH を調整するためのアルカリ薬剤（例えば、水酸化ナトリウム等）を供給する装置である。第 1 アンモニア回収装置 21 には、例えば、充填材やトレイや分離筒で多段に区画された放散塔（ストリッピング塔）が、鉛直方向に長い一つの放散塔として、または、連続的に直列に接続した複数の放散塔として設けられる。図 1 の第 1 アンモニア回収装置 21 では、一例として一つの放散塔を使用し、また、当該放散塔は、一例として 2 つのトレイで鉛直方向に 3 段に区画される。一つの放散塔を 3 つ以上のトレイなどで 4 段以上に区画してもよい。

[0017] 第 1 アンモニア回収装置 21 では、高温（約 70℃～約 90℃）の排ガス処理排水 F 1 が放散塔の上部から噴射される。排ガス処理排水 F 1 は、霧状に拡散しながら放散塔の内部を徐々に下方へ降下する。一方、降下する排ガス処理排水 F 1 に対向するように、放散塔の下部からは高温の蒸気が供給される。この蒸気は、放散塔の内部で霧状に拡散しながら上方へ移動する。このような排ガス処理排水 F 1 と蒸気との気液接触により、排ガス処理排水 F 1 中のアンモニアが気相に移行されて回収される。

ここで、第1アンモニア回収装置における排ガス処理排水のpHは8より大きく9.5未満で行うことが好ましい。pH8未満では、アンモニアの放散が困難である。

また、排ガス処理排水F1中のスケール成分である Ca^{2+} や Mg^{2+} の溶存量はpHに依存し、pH9.5を越えるとスケール成分が析出しやすくなる。排ガス処理排水F1にはスケール成分が多く含まれるため、第1アンモニア回収装置21ではあえてpHを上げず、スケールの析出しづらいpH範囲でストリッピングを実施する。

すなわち、排ガス処理排水F1はアンモニア濃度が比較的大きく、後述するようにボイラブロー水F3に混合するアンモニア源として必要な量のアンモニアを回収するためのストリッピングにおいては、過剰にpHを上昇させる必要がない。加えて、排ガス処理排水F1は高温（約70℃～約90℃）でアンモニアが遊離しやすいため、スケールが生成されやすい領域までpHを上昇させる必要がない。従って、第1pH調整剤供給装置23から供給されるアルカリ薬剤量を減らすことができ、薬品コストを削減できる。

[0018] 気相に移行したアンモニア及び水蒸気は、放散塔の上部から排出され第1アンモニア濃縮液F4として回収された後、ボイラブロー水F3とともに第2アンモニア回収装置22へと投入される。第1アンモニア濃縮液F4のアンモニア濃度は、例えば数%～10%程度である。なお、放散塔の下部から供給される蒸気には、ボイラ16で生成された蒸気F2を利用してもよいし、他の蒸気を使用してもよい。また蒸気F2のなかでも、蒸気タービン54に供給された後の廃蒸気を再利用すれば、蒸気利用のコスト削減を図ることができる。

[0019] 第2アンモニア回収装置22は、ストリッピング処理により、ボイラブロー水F3に含まれるアンモニアを回収して第2アンモニア濃縮液F8を製造する装置である。また、第2pH調整剤供給装置24は、第2アンモニア回収装置22の内部におけるpHを調整するためのアルカリ薬剤（例えば、水酸化ナトリウム等）を供給する装置である。第2アンモニア回収装置22に

も、第1アンモニア回収装置21と同様の放散塔（ストリッピング塔）が設けられる。

[0020] 第2アンモニア回収装置22では、高温（約70℃～約90℃）のボイラブロー水F3とともに第1アンモニア濃縮液F4が放散塔の上部から噴射される。本実施例では、第1アンモニア濃縮液F4とボイラブロー水F3を予め混合した混合液を噴射する。ボイラブロー水F3及び第1アンモニア濃縮液F4の混合液は、霧状に拡散しながら放散塔の内部を徐々に下方へ降下する。一方、降下する混合液に対向するように、放散塔の下部からは高温の蒸気が供給される。この蒸気は、放散塔の内部で霧状に拡散しながら上方へ移動する。このような混合液と蒸気との気液接触により、混合液中のアンモニアが気相に移行されて回収される。高濃度のアンモニアを含有する第1アンモニア濃縮液F4を、比較的低濃度のアンモニアを含有するボイラブロー水F3とともに第2アンモニア回収装置22に投入することで、ボイラブロー水F3におけるアンモニア濃度を上昇させることができる。

また、ボイラブロー水F3及び第1アンモニア濃縮液F4は、含有するスケール成分が少ないため、スケールの析出を気にせずにpHを上げることができる。ここで混合液のpHは、第2pH調整剤供給装置24からアルカリ剤を供給して例えば10～12となるように調整することができる。このとき、ボイラブロー水F3及び第1アンモニア濃縮液は共にpH値が高く、第2pH調整剤供給装置24から供給するアルカリ剤の量は少なく済む。

さらに、ボイラブロー水F3は高温（約70℃～約90℃）であり、第1アンモニア濃縮液F4も高温のため、各液を加温するコストも少なく済む。

このように第2アンモニア回収装置22ではストリッピングによりアンモニアを回収する効率を上げることができる。

なお、第1アンモニア濃縮液F4とボイラブロー水F3を予め混合せずに第2アンモニア回収装置22内に個別に噴射して第2アンモニア回収装置22の内部で混合させるようにしてもよい。

[0021] 気相に移行したアンモニア及び水蒸気は、放散塔の上部から排出され、第2アンモニア濃縮液F8として回収される。第2アンモニア濃縮液F8のアンモニア濃度は、第1アンモニア濃縮液F4よりも高濃度となり、例えば約25%～約50%となる。第2アンモニア濃縮液F8は、例えば、化学プラントやアンモニアガスタービン等のアンモニア利用設備41に燃料又は原料として供給することができる。あるいは、第2アンモニア濃縮液F8をアンモニア供給装置12から排ガス中に供給し、脱硝剤(NO_x を窒素に還元する還元剤)として活用してもよいし、化成品の製造に利用してもよい。なお、放散塔の下部から供給される蒸気には、ボイラ16で生成された蒸気F2を利用してもよいし、他の蒸気を使用してもよい。また蒸気F2のなかでも、蒸気タービン54に供給された後の廃蒸気を再利用すれば、蒸気利用のコスト削減を図ることができる。

[0022] 第1アンモニア回収装置21の放散塔の下部には、アンモニアが除去された排水F5が滞留する。この排水F5は凝集処理槽26に導入される。

凝集処理槽26は、排水F5に含まれるスケール成分F7(例えば、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)を除去するための槽である。凝集処理槽26には、排水F5中のスケール成分F7を凝集させるための凝集剤を供給する凝集剤供給装置25が付設される。凝集剤供給装置25で供給される凝集剤には、無機凝集剤(例えば、塩化第2鉄液等)を使用してもよいし有機凝集剤(例えば、高分子凝集剤等)を使用してもよい。排水F5中のスケール成分F7は、凝集処理槽26の内部に固形物として析出するため、容易に除去することができる。また、排水F5からスケール成分F7が除去された凝集排水F6(上澄)は、総合排水処理装置40に供給される。なお排水F5は凝集処理槽26を設置せずに直接総合排水処理設備40に供給してもよい。

[0023] 第2アンモニア回収装置22の放散塔の下部には、アンモニアが概ね除去された排水F9が滞留する。この排水F9はイオン除去装置27に導入される。

イオン除去装置27は、ストリッピング処理後に残存する排水F9中のア

ンモニアや水酸化ナトリウム等のアルカリ成分（不要イオン）を除去する装置である。イオン除去装置 27 には、例えば、RO 膜（逆浸透膜）やイオン交換樹脂（例えば、高温イオン交換樹脂）が充填されたイオン交換塔が設けられる。RO 膜は、水中の水素イオン（ H^+ ）や水酸化物イオン（ OH^- ）を通過させ、その他のイオン（例えば、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等）の通過を阻止する膜である。また、イオン交換樹脂は、水中の不要イオンを水素イオンや水酸化物イオンに置換するゲル状の合成樹脂ビーズであり、例えば耐熱性のカチオン交換樹脂が使用される。これらの作用により、不要イオンが除去された透過水 F11 と不要イオンを含有するイオン濃縮液 F10 とに排水 F9 が分離される。ここで生成された透過水 F11 は、水電解装置 28 に供給される。また、アンモニア成分や他の残存アルカリ成分を含むイオン濃縮液 F10 は、総合排水処理装置 40 に供給され、有機又は無機排水処理におけるアルカリ源（アンモニア源）として再利用される。

これにより、イオン濃縮液 F10 に含まれる残存アルカリ成分を排水処理用のアンモニア源として利用できる。言い換えれば、第 2 アンモニア回収装置 22 の排水 F9 を資源として有効に再利用できる。また排水 F9 は第 2 アンモニア回収装置でアンモニアを回収された後の排水であり、アンモニアを回収するための薬品量が少なく済む。

[0024] 水電解装置 28 は、イオン除去装置 27 で生成された透過水 F11 を電気分解し、水素 F12 を製造する装置である。一般的に、水電解装置には、不純物のない、または不純物が極めて少ない水、純水または実質的に純水に相当する水が供給されて電気分解がなされる。従って透過水 F11 は純水または実質的に純水に相当する水である。ここで生成された水素 F12 は、例えば、化学プラントや燃料電池や水素ガスタービン等の水素利用設備 42 に燃料又は原料として供給される。透過水 F11 の電解時に生じうる酸素は、大気放出してもよいし、燃焼促進剤として燃焼室 11 の内部に供給してもよいし、図示しない酸素貯留タンクに保存してもよい。

なお、一般的に、水電解装置は効率よく電気分解を行うため、常温の純水

等を加温する加温装置を備えているが、常温の純水を加温するためのエネルギーは非常に大きくなる。しかし、実施例に係る水電解装置28は当該加温装置に必要なエネルギーを少なくできる。なぜなら水電解装置28の原料であるボイラブロー水F3は高温であり、イオン除去装置27で分離される透過水F9の水温も高いため、常温よりも高温に調整しやすいからである。

[0025] 総合排水処理装置40は、プラントから排出される様々な排水を含むプラント排水F16が処理される様々な装置、例えば有機系処理装置と無機系処理装置と、を有する排水処理用の施設である。有機系処理装置は、硝化槽、脱窒素槽、曝気槽等が設けられた生物処理（微生物の作用による排水処理）が実施される排水処理装置である。無機系処理装置は、無機系の水処理が実施される排水処理装置である。有機系処理装置には、例えば、硝化槽、脱窒素槽、曝気槽等が設けられ、硝化菌や脱窒菌等の働きにより排水中のアンモニアが窒素となって除去される。無機系処理装置には、例えば、薬品反応槽、沈殿槽、濾過槽等が設けられ、排水中の不純物や金属等が化学的に除去される。総合排水処理装置40で処理後の排水はプラント10、有価物生成施設20並びに総合排水位処理装置40内で再利用してもよく、また外部に放流してもよい。

[0026] [B. 作用、効果]

一般的に、ストリッピング処理に適するアンモニア濃度は約2000mg/L程度とされる。しかし、ボイラブロー水F3のアンモニア濃度は比較的 low、ストリッピング処理には不適であることが多い。例えば、ボイラブロー水F3の水温が約80℃、排出量が約150m³/日、アンモニア濃度が約600mg/Lであり、排ガス処理排水F1の水温が約80℃、排出量が約80m³/日、アンモニア濃度が3000mg/Lであると仮定する。この場合、ボイラブロー水F3は排出量が多く、含まれるアンモニアの濃度が低いので、ボイラブロー水F3のみを用いてストリッピング処理をしたのでは、効率よくアンモニアを回収することが難しい。

[0027] これに対し、上記の水素及びアンモニア製造システム1では、まず、排ガ

ス処理排水 F 1 が第 1 アンモニア回収装置 2 1 でストリッピング処理されてアンモニアが回収される。このとき、排ガス処理排水 F 1 の pH が約 9 程度であっても、約 80℃ の高温であれば遊離アンモニアは約 90 % となり、すべての遊離アンモニアを回収すると、アンモニア濃度が約 54000 mg / L の第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を約 4 m³ 回収できる。回収された第 1 アンモニア濃縮液 F 4 は、ボイラブロー水 F 3 とともに第 2 アンモニア回収装置 2 2 へ投入され、再びストリッピング処理される。

[0028] ここで、ボイラブロー水 F 3 と第 1 アンモニア濃縮液 F 4 との混合液のアンモニア濃度は約 2000 mg / L となり、ストリッピング処理に適したアンモニア濃度が得られる。従って、第 2 アンモニア回収装置 2 2 でのアンモニアのストリッピング効率が向上する。また、混合液の pH を調整して第 2 アンモニア回収装置 2 2 でストリッピング処理すれば、第 2 アンモニア濃縮液 F 8 として、例えば市中に流通する 25 % 濃度のアンモニア溶液が容易に得られる。

[0029] このとき、第 2 アンモニア回収装置 2 2 から排出される排水 F 9 に残存するアンモニアの濃度は、約 200 mg / L となる。この排水 F 9 をイオン除去装置 2 7 に供給し、高温イオン交換樹脂を使用して濃縮すれば、残存アルカリ成分が濃縮されたイオン濃縮液 F 10 と透過水 F 11 とが得られる。ここで得られるイオン濃縮液 F 10 の体積は約 6 m³ となり、残存アルカリ成分の濃度は約 5000 mg / L となる。残存アルカリ成分の濃度をアンモニア態窒素に換算すると、一日あたり約 200 m³ までの有機排水処理におけるアルカリ源（アンモニア源）として利用することができ、有機系の生物処理における菌体の保持に好適である。

[0030] 上記の水素及びアンモニア製造システム 1 では、排ガス処理排水 F 1 から第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を第 1 アンモニア回収装置 2 1 で製造して、この第 1 アンモニア濃縮液 F 4 をボイラブロー水 F 3 とともに第 2 アンモニア回収装置 2 2 に投入して第 2 アンモニア濃縮液 F 8 を製造することで、排ガス処理排水 F 1 とボイラブロー水 F 3 を個々に、あるいは排ガス処理排水 F 1

とボイラブロー水 F 3 を混合してストリッピング処理するよりも、効率よくアンモニアを回収できる。また、特許文献 1 や特許文献 2 の技術のように、薬品を多量に使用してボイラブロー水 F 3 に含有されるアンモニアをわざわざ前処理で捕捉したり、薬品を多量に使用して排ガス処理排水 F 1 の pH を調整してスケール成分を除去して再度 pH を調整したりする必要がなく、容易にアンモニアを回収できる。従って、上記の水素及びアンモニア製造システム 1 によれば、プラント 10 の排水を有価物（例えば水素、アンモニア）や化成品の製造に再利用でき、プラント 10 の排水から有価物を効率よく安価に生成できる。

[0031] [2. 第 1 変形例]

図 2 は、第 1 変形例に係る水素及びアンモニア製造システム 1' の構成を示すブロック図である。実施例で説明した構成と同一の構成については、同一の符号を付して構成及び効果の説明を適宜省略する。水素及びアンモニア製造システム 1' は、第 1 アンモニア濃縮液 F 4 の一部をボイラブロー水 F 3 と異なる位置で第 1 アンモニア回収装置 22 に供給する第 2 流路を備え、ボイラブロー水 F 3 と第 1 流路の第 1 アンモニア濃縮液 F 4 のアンモニア量の比が一定値以上のとき第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を第 2 流路に流す有価物生成施設 20' を有する。

[0032] 有価物生成施設 20' において、第 1 アンモニア濃縮液 F 4 をボイラブロー水 F 3 と混合する第 1 流路 60 と、第 1 流路 60 から分岐して第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を第 1 アンモニア回収装置 22 に供給する第 2 流路 61 と、第 2 流路 61 に流す第 1 アンモニア濃縮液 F 4 の流量を調整する制御弁 62 と、制御弁 62 を制御する制御装置 63 と、ボイラブロー水 F 3 のアンモニア濃度を計測するアンモニア濃度計 64 と、ボイラブロー水 F 3 の流量を計測する流量計 65 と、第 1 流路 60 における第 1 アンモニア濃縮液 F 4 のアンモニア濃度を計測するアンモニア濃度計 66 と、第 1 流路 60 における第 1 アンモニア濃縮液 F 4 の流量を計測する流量計 67 と、を備える。

制御装置 63 は、各液のアンモニア濃度計と流量計で計測されるアンモニ

ア濃度と流量の値からボイラブロー水 F 3 に対する第 1 アンモニア濃縮液 F 4 のアンモニア量の比を計算し、アンモニア量の比が所定値、例えば 2 以上となる場合に、ボイラブロー水 F 3 には十分なアンモニア量が供給されるとみなし、調整弁 6 2 を開いて、第 2 流路 6 1 に、アンモニア量の比が所定値を下回らない程度の所定量、例えば第 1 流路の 1 / 1 0 程度の第 1 アンモニア濃縮液 F 4 を供給する。アンモニア濃度計の代わりに、例えば pH 計を設置して、計測された pH 値からアンモニア濃度を求めてもよい。

さらに、第 2 アンモニア回収装置 2 2 の鉛直方向において第 1 アンモニア濃縮液 F 4 と混合したボイラブロー水 F 3 の混合液が供給される位置を第 3 位置 P 3 とし、第 2 流路 6 1 を流れる第 1 アンモニア濃縮液 F 4 が第 2 アンモニア回収装置 2 2 に供給される鉛直方向の位置を第 4 位置 P 4 とすると、第 4 位置 P 4 は、第 3 位置 P 3 と異なる位置に設定することが好ましく、より好ましくは、第 4 位置 P 4 が第 3 位置 P 3 よりも上方に設定される。

図 2 においては、内部が 3 つに区画された第 2 アンモニア回収装置 2 2 において、第 4 位置 P 4 が第 3 位置 P 3 よりも上の区画に配置される。

また、第 1 流路の第 1 アンモニア濃縮液 F 4 は、予めボイラブロー水 F 3 と混合させずに、第 2 アンモニア回収装置 2 2 内でボイラブロー水 F 3 と混合する位置に供給されてもよく、例えば第 3 位置 P 3 の近傍から第 1 アンモニア濃縮液を供給してボイラブロー水 F 3 と混合してもよい。

[0033] 第 3 位置 P 3 と第 4 位置 P 4 とを互いに相違させることで、各々の場所から供給される霧状の被処理液が放散塔の内部に遍なく拡散しやすくなり、アンモニアの気化効率を改善できる。さらに、第 4 位置 P 4 を第 3 位置 P 3 よりも上方に設定することで、第 2 アンモニア回収装置 2 2 に供給された第 1 アンモニア濃縮液 F 4 からアンモニアが気化するのに要する時間や距離が確保されやすくなり、アンモニアの気化効率をさらに改善できる。従って、第 2 アンモニア回収装置 2 2 でのアンモニアの濃縮を促進できる。

[0034] [3. 第 2 変形例]

図 3 は、第 2 変形例に係る水素及びアンモニア製造システム 1 " の構成を

示すブロック図である。実施例で説明した構成と同一の構成については、同一の符号を付して構成及び効果の説明を適宜省略する。水素及びアンモニア製造システム 1'' は、第 1 アンモニア濃縮液 F 4 の一部及び第 2 アンモニア濃縮液 F 8 の一部を、第 1 アンモニア回収装置 2 1 及び第 2 アンモニア回収装置 2 2 のそれぞれに循環させる有価物生成施設 2 0'' を有する。

[0035] 有価物生成施設 2 0'' において、第 1 アンモニア濃縮液 F 4 の一部は、第 1 循環路 3 1 を介して第 1 アンモニア回収装置 2 1 に再投入される。同様に、第 2 アンモニア濃縮液 F 8 の一部は、第 2 循環路 3 2 を介して第 2 アンモニア回収装置 2 2 に再投入される。このように、第 1 アンモニア濃縮液 F 4 及び第 2 アンモニア濃縮液 F 8 の一部を循環させることで、これらの濃縮液中に含まれるアンモニア濃度をさらに上昇させることができる。また、ボイラブロー水 F 3 の流量変化に合わせて、より濃縮された第 2 アンモニア濃縮液 F 8 を得ることができる。

[0036] ここで、排ガス処理排水 F 1 が第 1 アンモニア回収装置 2 1 に供給される鉛直方向の位置を第 1 位置 P 1 とし、第 1 循環路 3 1 から第 1 アンモニア濃縮液 F 4 が再投入される鉛直方向の位置を第 2 位置 P 2 とする。第 2 位置 P 2 は、第 1 位置 P 1 と同一位置に設定してもよいが、好ましくは第 1 位置 P 1 とは異なる位置に設定される。また、より好ましくは、第 2 位置 P 2 が第 1 位置 P 1 よりも上方に設定される。図 2 においては、内部が 3 つに区画されたアンモニア回収装置 2 1 において第 2 位置 P 2 は最も上の区画に配置され、第 1 位置 P 1 は第 2 位置 P 2 よりも下の区画に配置される。なお、互いに鉛直方向に異なる位置であれば同位置の段に設置しても同様の効果を得ることができる。

[0037] 第 1 位置 P 1 及び第 2 位置 P 2 を互いに相違させることで、各々の場所から供給される霧状の被処理液が放散塔の内部に満遍なく拡散しやすくなり、アンモニアの気化効率を改善できる。また、排ガス処理排水 F 1 と第 1 アンモニア濃縮液 F 4 との混合による排ガス処理排水 F 1 の pH 上昇を抑えることができ、スケール成分の析出を抑制できる。さらに、第 1 位置 P 1 よりも

上方に第2位置P2を設定することで、第1アンモニア回収装置21に再投入された第1アンモニア濃縮液F4からアンモニアが気化するのに要する時間や距離が確保されやすくなり、アンモニアの気化効率をさらに改善できる。従って、第1アンモニア回収装置21でのアンモニアの濃縮を促進できる。

[0038] 同様に、第2循環路32から第2アンモニア濃縮液F8が再投入される鉛直方向の位置を第5位置P5とする。

第5位置P5は、第3位置P3や第4位置P4と同一位置に設定してもよいが、好ましくは第3位置P3や第4位置P4とは異なる位置に設定される。また、より好ましくは、第5位置P5は第3位置P3や第4位置P4よりも上方に設定される。

[0039] 第3位置P3と第4位置P4と第5位置P5とを互いに相違させることで、各々の場所から供給される霧状の被処理液が放散塔の内部に満遍なく拡散しやすくなり、アンモニアの気化効率を改善できる。さらに、第5位置P5を第3位置P3や第4位置P4よりも上方に設定することで、第2アンモニア回収装置22に再投入された第2アンモニア濃縮液F8からアンモニアが気化するのに要する時間や距離が確保されやすくなり、アンモニアの気化効率をさらに改善できる。従って、第2アンモニア回収装置22でのアンモニアの濃縮を促進できる。

従って、この水素及びアンモニア製造システム1''によれば、プラント10の排水を有価物（例えば水素、アンモニア）や化成品の製造に再利用でき、プラント10の排水から有価物を効率よく安価に生成できる。

[0040] [4. 第3変形例]

図4は、第3変形例に係る水素及びアンモニア製造システム1'''の構成を示すブロック図である。実施例及び第1変形例で説明した構成と同一の構成については、同一の符号を付して構成及び効果の説明を適宜省略する。第2変形例に係る水素及びアンモニア製造システム1'''は、二酸化炭素分離装置18を有するプラント10'''に適用されるとともに、尿素製造装置3

3 及びメタネーション装置 3 4 を備えた有価物生成施設 2 0'' ' を有する。

[0041] 二酸化炭素分離装置 1 8 は、排ガスに含まれる二酸化炭素 F 1 3 を回収するための装置である。二酸化炭素 F 1 3 の回収手法としては、公知の各種手法を採用できる。例えば、高分子分離膜（二酸化炭素分離膜）を用いて、二酸化炭素 F 1 3 を排ガス中から回収してもよい。あるいは、二酸化炭素 F 1 3 に対する吸収性能や吸着性能が高い媒体を排ガスに接触させて回収してもよい。固体の媒体を用いる場合、活性炭やゼオライトに排ガス中の二酸化炭素 F 1 3 を吸着させ、加熱や除圧によりその二酸化炭素 F 1 3 を回収すればよい。また、液体の媒体を用いる場合、アミン溶液や炭酸カリウム水溶液やアンモニア溶液等に二酸化炭素 F 1 3 を吸収させて回収してもよい。

[0042] 回収された二酸化炭素 F 1 3 と、上記水素及びアンモニア製造システム 1 で製造された水素 F 1 2 及びアンモニア濃縮液 F 8 とを用いることで、さまざまな用途に利用可能である。

図 3 においては、回収された二酸化炭素 F 1 3 とアンモニア濃縮液 F 8 を尿素製造装置 3 3 に、回収された二酸化炭素 F 1 3 と水素 F 1 2 をメタネーション装置 3 4 に供給することができる。

尿素製造装置 3 3 は、二酸化炭素 F 1 3 及び第 2 アンモニア濃縮液 F 8 を合成して尿素 F 1 4 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) を生成する装置である。尿素製造装置 3 3 には、高温高圧状態を維持するための反応器（無触媒容器）が設けられ、その内部で尿素 F 1 4 が生成される。ここで生成された尿素 F 1 4 は、尿素利用設備 4 3 に供給される。尿素利用設備 4 3 には、例えば、化学プラントや尿素 F 1 4 を肥料として使用する植物工場等が含まれる。

[0043] メタネーション装置 3 4 は、二酸化炭素 F 1 3 及び水素 F 1 2 を合成してメタン F 1 5 (CH_4) を生成する装置である。ここでは、例えば、共電解反応を介したメタン化反応やサバティエ反応によりメタン F 1 5 が合成される。メタネーション装置 3 4 には、メタン合成に係る触媒が内蔵された反応器（触媒容器）が設けられ、その内部でメタン F 1 5 が生成される。ここで生成されたメタン F 1 5 は、メタンガス利用設備 4 4 に供給される。メタンガ

ス利用設備 4 4 には、例えば、メタン F 1 5 を燃料（都市ガス）として使用する建物及び設備（ガス管）や、メタン F 1 5 を燃焼させて発電するガスエンジン等が含まれる。

[0044] 上記の通り、プラント 1 0 " ' に二酸化炭素分離装置 1 8 を設けることで、排ガス中の二酸化炭素 F 1 3 を除去することができ、煙突 1 5 から放出される二酸化炭素 F 1 3 の排出量を大幅に削減できる。また、有価物生成施設 2 0 " ' に尿素製造装置 3 3 を設けることで、上記の二酸化炭素 F 1 3 と有価物生成施設 2 0 " ' で製造された第 2 アンモニア濃縮液 F 8 を利用して容易に尿素 F 1 4 を生成できる。さらに、有価物生成施設 2 0 " にメタネーション装置 3 4 を設けることで、上記の二酸化炭素 F 1 3 と有価物生成施設で製造された水素 F 1 2 を利用して容易にメタン F 1 5 を生成することができる。従って、この水素及びアンモニア製造システム 1 " ' によれば、プラント 1 0 " ' の排水を有価物（例えば水素、アンモニア、尿素、メタン）や化成品の製造に再利用でき、プラント 1 0 " ' の排水から有価物を効率よく安価に生成できる。

符号の説明

[0045] 1、1'、1" 水素及びアンモニア製造システム
1 0、1 0"、1 0" ' プラント
1 1 燃焼室（燃焼炉）
1 2 アンモニア供給装置
1 3 集じん装置
1 4 湿式処理装置
1 5 煙突
1 6 ボイラ
1 8 二酸化炭素分離装置
1 9 排ガス処理装置
2 0、2 0'、2 0"、2 0" ' 有価物生成施設
2 1 第 1 アンモニア回収装置

- 2 2 第2 アンモニア回収装置
- 2 3 第1 pH調整剤供給装置
- 2 4 第2 pH調整剤供給装置
- 2 5 凝集剤供給装置
- 2 6 凝集処理槽
- 2 7 イオン除去装置
- 2 8 水電解装置
- 3 1 第1 循環路（循環路）
- 3 2 第2 循環路
- 3 3 尿素製造装置
- 3 4 メタネーション装置
- 4 0 総合排水処理装置
- 4 1 アンモニア利用設備
- 4 2 水素利用設備
- 4 3 尿素利用設備
- 4 4 メタンガス利用設備
- 5 0 蒸気タービン
- 5 1 復水器
- 5 2 脱気器
- 5 3 発電機
- 5 4 純水製造装置
- 6 0 第1 流路
- 6 1 第2 流路
- 6 2 制御弁
- 6 3 制御装置
- 6 4 アンモニア濃度計
- 6 5 流量計
- 6 6 アンモニア濃度計

- 6 7 流量計
- F 1 排ガス処理排水
- F 2 蒸気
- F 3 ボイラブロー水
- F 4 第 1 アンモニア濃縮液
- F 5 排水
- F 6 凝集排水
- F 7 スケール成分
- F 8 第 2 アンモニア濃縮液
- F 9 排水
- F 1 0 イオン濃縮液
- F 1 1 透過水
- F 1 2 水素
- F 1 3 二酸化炭素
- F 1 4 尿素
- F 1 5 メタン
- F 1 6 プラント排水
- P 1 第 1 位置
- P 2 第 2 位置
- P 3 第 3 位置
- P 4 第 4 位置
- P 5 第 5 位置

請求の範囲

- [請求項1] 燃焼炉又は燃焼室の熱で蒸気を生成し、ボイラブロー水を排出するボイラと、
- 前記燃焼炉又は前記燃焼室から発生する排ガスを処理し、排ガス処理排水を排出する排ガス処理装置と、を備えるプラントにおいて、
- 前記排ガス処理排水をストリッピング処理してアンモニアを回収し第1アンモニア濃縮液を製造する第1アンモニア回収装置と、
- 前記第1アンモニア濃縮液を前記ボイラブロー水とともにストリッピング処理してアンモニアを回収し第2アンモニア濃縮液を製造する第2アンモニア回収装置と、
- 前記第2アンモニア回収装置から排出された前記ボイラブロー水を通液させて、透過水を得ると共に残存アルカリ成分を含むイオン濃縮液とに分離するイオン除去装置と、
- 前記透過水を電解して水素を製造する水電解装置と、
- 前記イオン濃縮液をアルカリ源として投入する前記プラントの有機若しくは無機排水処理設備を備える水素及びアンモニア製造システム。
- [請求項2] 前記第1アンモニア濃縮液が流れる第1流路と、前記第1流路におけるアンモニア濃縮液のアンモニア量と、前記ボイラブロー水のアンモニア量の比が所定値以上の場合に、前記第1流路から前記所定値を下回らない程度の第1アンモニア濃縮液を流通させる第2流路と、を備え、
- 前記ボイラブロー水は前記第2アンモニア回収装置の第3位置に供給され、
- 前記第2流路の前記第1アンモニア濃縮液は、前記第2アンモニア回収装置の鉛直方向において前記第3位置とは異なる第4位置に供給される請求項1に記載の水素及びアンモニア製造システム。
- [請求項3] 前記第1アンモニア濃縮液の一部が前記第1アンモニア回収装置に

循環する第 1 循環路を備え、前記排ガス処理排水は、前記第 1 アンモニア回収装置の第 1 位置に供給され、

前記第 1 循環路を通る第 1 アンモニア濃縮液は、前記第 1 アンモニア回収装置の前記第 1 位置とは異なる第 2 位置に供給される請求項 2 に記載の水素及びアンモニア製造システム。

[請求項 4] 前記第 2 アンモニア濃縮液の一部が前記第 2 アンモニア回収装置に循環する第 2 循環路を備え、前記第 2 循環路を通る第 2 アンモニア濃縮液は前記第 2 アンモニア回収装置の鉛直方向において前記第 3 位置と異なる第 5 位置に供給される請求項 3 に記載の水素及びアンモニア製造システム。

[請求項 5] 前記排ガス処理装置より排出された排ガスから二酸化炭素を分離する二酸化炭素分離装置と、

前記二酸化炭素分離装置により分離された前記二酸化炭素と前記水素とからメタンガスを製造するメタネーション装置及び/または、

前記二酸化炭素分離装置により分離された前記二酸化炭素と前記第 2 アンモニア濃縮液とから尿素を製造する尿素製造装置を備える請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の水素及びアンモニア製造システム。