

明 細 書

発明の名称： 廃水処理方法

技術分野

[0001] 本発明はアンモニア態窒素を含有する廃水の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 有機物を含む廃水の処理方法の一例として、触媒湿式酸化法が知られている。非特許文献1では、触媒として銅イオンを含む均一系触媒を用い、200℃～300℃の酸化反応温度にて反応を進行させる触媒湿式酸化法が提案されている。

[0003] 特許文献1は、アンモニア態窒素を含有する廃水を、固体触媒を用いて、100～180℃の酸化反応温度にて湿式酸化処理することにより、アンモニア態窒素を窒素ガスに酸化分解する方法を提案している。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：高木、田頭、稲垣、「触媒法湿式酸化による廃水処理」、環境技術 Vol. 8 No. 2 190-198頁(1979)

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平7-328654号公報(1995年12月19日公開)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、非特許文献1に記載の方法では、COD低減率が80～95%程度であるものの、湿式酸化処理前と比べ、湿式酸化処理後におけるアンモニウムイオン濃度が増加している。つまり、非特許文献1に記載の方法では、窒素分の酸化がアンモニア態窒素の状態までで停止してしまう。

[0007] 特許文献1に記載の方法は、アンモニア態窒素を、酸素と反応させて窒素ガスにすることができる。しかしながら、廃水に含まれるアンモニア態窒素

を窒素ガスまで酸化分解するために大量の酸化ガス（酸化性ガス）を必要とする。

[0008] 本発明の一態様は、上記課題を鑑みてなされたものであり、酸化ガスの使用量を低減しつつ、廃水のアンモニウムイオン濃度およびCODを有意に低減することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るアンモニア態窒素を含有する廃水の処理方法は、前記廃水から前記アンモニア態窒素の少なくとも一部を排出する第1工程と、前記第1工程を経た前記廃水である第1処理廃水を湿式酸化処理する第2工程と、を含む。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、酸化ガスの使用量を低減しつつ、廃水のアンモニウムイオン濃度およびCODを有意に低減することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施形態1に係る廃水処理装置のフローを説明する図である。
[図2]本発明の実施形態2に係る廃水処理装置のフローを説明する図である。

発明を実施するための形態

[0012] [実施形態1]

（廃水処理装置の構成）

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。まず、本発明の一実施形態に係る処理方法に用いられる廃水処理装置100について、図1を用いて説明する。図1は、廃水処理装置100のフローを説明する図である。廃水処理装置100は、アンモニア態窒素を含有する廃水（廃水51）を処理し、廃水51のアンモニウムイオン濃度（ NH_4^+ 濃度）およびCOD（Chemical Oxygen Demand：化学的酸素要求量）を低減させる装置である。

[0013] 廃水処理装置100は、図1に示されるように、廃水タンク3と、廃水タンク3から供給される廃水51を処理するアンモニア除去装置1と、アンモ

ニア除去装置 1 から排出された第 1 処理廃水 5 2 を処理する第 1 反応器 2 とを含む。廃水 5 1 は、アンモニア除去装置 1 における処理の前に前処理がなされたものでも良い。当該前処理としては、例えば、凝集沈殿処理、ろ過分離等が挙げられるが、これらに限定されない。廃水処理装置 100 は、さらに、第 1 反応器 2 によって処理された第 2 処理廃水 5 3 を処理する後処理装置 8 を備える。後処理装置 8 によって行われる後処理としては、例えば、凝集沈殿処理、生物処理、促進酸化処理、活性炭吸着等が挙げられるが、これらに限定されない。特に、化学的処理である湿式酸化処理で除去できない物質を処理し得る生物処理が好ましい。

[0014] 廃水タンク 3 は、廃水処理装置 100 によって処理される、廃水 5 1 を貯留するタンクである。前記アンモニア態窒素は、液相中に溶解するアンモニウムイオンおよびアンモニアの総称である。また、本発明に係るアンモニア態窒素を含有する廃水（廃水 5 1）は、アンモニア態窒素を含有し、その他に例えば、各種有機物、または各種無機物を含有してもよい。なお、廃水 5 1 に含まれるアンモニア態窒素は、アンモニウムイオンまたはアンモニアの少なくとも一方を含有すればよい。各種有機物としては、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、アセトン、フェノール、有機リン化合物などが挙げられるがこれらに限定されない。各種無機物としては、窒素化合物（亜硝酸など）、硫黄化合物（硫化水素、亜硫酸など）などが挙げられるが、これらに限定されない。当該各種有機物および各種無機物のうち、その酸化に必要な酸素量が化学的酸素要求量（COD）として検出される被酸化物質を総称して COD 成分と称する。

[0015] アンモニア除去装置 1 は、廃水 5 1 から、アンモニア態窒素の少なくとも一部を除去する第 1 工程を行うための装置である。アンモニア除去装置 1 は、例えば、ストリッピング装置であり、廃水 5 1 を加熱し、アンモニア態窒素の少なくとも一部を、アンモニア含有蒸気として排出（除去）する。アンモニア除去装置 1 における廃水 5 1 の加熱は、例えば、電気ヒータなどの熱源（不図示）を用いて行われるが、これに限定されない。これにより、廃水

51は、例えば80℃以上に加熱される。加熱された廃水51の温度は、アンモニアが揮発する温度以上であればよいが、廃水51が沸騰状態を維持することのできる温度であることが好ましい。アンモニア除去装置1は、装置内部での爆発性混合気体の形成を予防するために、窒素などの不活性ガスを供給する設備（不図示）を含んでも良い。図1は、アンモニア除去装置1がストリッピング装置である場合を示している。この場合、アンモニア除去装置1は、pH調整剤供給部4と、アンモニア回収装置9とを備える。アンモニア除去装置1により、廃水51のアンモニウムイオン濃度は、80%以上、90%以上、または99%以上低減され得る。

[0016] pH調整剤供給部4は、アンモニア除去装置1内の廃水51のpHを塩基性に調節するpH調整剤41を、アンモニア除去装置1に供給する。pH調整剤41は、例えば、任意の濃度のNaOH水溶液であるが、廃水のpHを塩基性に調節できるものであればよい。図1では、pH調整剤供給部4は、pH調整剤41をアンモニア除去装置1に供給する例を示しているが、廃水51のpHを調節する構成は、上記構成に限定されない。例えば、pH調整剤供給部4は、廃水タンク3にpH調整剤41を供給し、廃水タンク3内の廃水51のpHを調整してもよい。あるいは、pH調整剤供給部4は、アンモニア除去装置1から延び、再度アンモニア除去装置1に戻る配管など、アンモニア除去装置1の外部に設けられる循環用の配管にpH調整剤41を供給してもよい。pHを精密に制御する場合には、硫酸等の酸性剤を供給する酸性剤供給部を別途設けてもよい。

[0017] pH調整剤供給部4は、例えば、アンモニア除去装置1において、pH調整剤41をアンモニア除去装置1に供給して、加熱前の廃水51のpHを11以上の強塩基性に調整する。加熱前の廃水51のpHを強塩基性に調整することで、アンモニアが効率的に除去される。第1工程において、アンモニア除去装置1に供給された廃水51のpHは、アンモニアの除去に伴い徐々に低下する。アンモニア除去装置1により処理され、アンモニア除去装置1から排出される第1処理廃水52のpHが9.5以上であれば、アンモニア

除去装置 1 による処理中の廃水 5 1 の pH が塩基性であることが十分に確保される。よって、第 1 処理廃水 5 2 の pH は 9.5 以上であることが好ましい。

[0018] アンモニア回収装置 9 は、アンモニア除去装置 1 から排出されるアンモニア含有蒸気を回収する装置である。アンモニア回収装置 9 は、例えば、多管式熱交換器（コンデンサー）を含み、アンモニア含有蒸気の一部を凝縮させることにより、アンモニア水として回収することができる。アンモニア回収装置 9 はまた、未凝縮のアンモニア含有蒸気をアンモニアガスとして回収してもよい。回収されたアンモニア水およびアンモニアガスは、アンモニアを原料とする物質の製造工程で再利用され得る。あるいは、アンモニア回収装置 9 は、アンモニア回収装置 9 において凝縮されたアンモニア水を、アンモニア除去装置 1 に再び供給してもよい。これにより、アンモニアガスのみを回収することが可能となる。

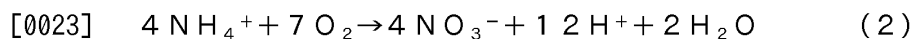
[0019] 第 1 反応器 2 は、第 1 処理廃水 5 2 を湿式酸化処理する第 2 工程を行うための反応器である。湿式酸化処理は、液中に溶解しているか、または懸濁している有機物や還元性無機物を、高温高压下にて液相を保持した状態で酸化処理する方法である。第 1 反応器 2 は、例えば、好ましくは $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $170^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $180^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ の処理温度および第 1 反応器 2 内の廃水 5 1 の少なくとも一部が液相を保持する圧力条件下で湿式酸化処理を行う。第 1 反応器 2 は、酸化処理に必要とされる酸化ガス 6 1 を供給する酸化ガス供給部 6 と、第 1 処理廃水 5 2 を昇圧するポンプ 5 と、熱交換器 7 とを備える。

[0020] 酸化ガス 6 1 は、例えば酸素、酸素富化空気、空気など、酸素を含有するガスであればよい。酸化ガス供給部 6 による、酸化ガス 6 1 の供給量は、第 1 処理廃水 5 2 の COD（例えば、 COD_Cr ）およびアンモニウムイオン濃度を基に決定される。例えば、第 1 処理廃水 5 2 の単位体積あたりの酸化ガス 6 1 の供給量は、以下の式（1）から算出される酸素供給量を基に決定することができる。

[0021] 酸素供給量 = (COD + [NH₄⁺] × A) × B (1)

酸素供給量とは、具体的には、第1処理廃水52のアンモニア態窒素およびCOD成分を酸化するために必要な酸素の供給量である。上記式(1)において、CODは、第1処理廃水52中の化学的酸素要求量の値である。当該化学的酸素要求量は、例えば、第1処理廃水52をサンプリングして、任意のCOD測定装置を用いて測定することによって得られ得る。CODとして、例えば、第1処理廃水52中の二クロム酸カリウムによる酸素要求量を示すCOD_{Cr}(mg/L)を用いることができるが、他の酸化剤によるCODの値を用いてもよい。また、上記式(1)において、Aの値は、例えば3.1である。Bの値は好ましくは1.01以上、1.8以下であり、より好ましくは1.1以上、1.5以下であり、例えば1.1である。

[0022] Aの値の決定法の一例を以下に示す。湿式酸化反応において、アンモニウムイオンの酸化反応は、例えば、以下の式(2)で示される。



O₂のモル質量は、32g/molであり、NH₄⁺のモル質量は18g/molであるため、上記式(2)における酸素(O₂)とアンモニウムイオンとの重量比は、(32×7)/(18×4)≒3.1である。すなわち、第1処理廃水52のアンモニア態窒素を酸化するために、重量比で約3.1倍の酸素が必要である。すなわち、(2)式に従ってアンモニウムイオンの酸化反応が起きると仮定すると、Aの値は3.1となる。なお、アンモニウムイオンの酸化反応は上記(2)式の態様に限定されず、以下の式(3)の態様の反応も起こりうる。



[0025] 上記式(3)における酸素(O₂)とアンモニウムイオンとの重量比は、(32×3)/(18×4)≒1.3である。すなわち、第1処理廃水52のアンモニア態窒素を酸化するために、重量比で約1.3倍の酸素が必要である。すなわち、(3)式に従ってアンモニウムイオンの酸化反応が起きると仮定すると、Aの値は1.3となる。

[0026] また、第1処理廃水52中にCODとして検出される有機態窒素が多く含まれ、当該有機態窒素が NH_4^+ を経て NO_3^- まで酸化される場合、酸化ガス61の供給量は、式(1)に変わって以下の式(4)より算出される酸素供給量を基に決定することができる。

[0027] 酸素供給量 = $\{\text{COD} + \text{TN} \times A'\} \times B$ (4)

[0028] 上記式(4)において、TNは、処理廃水の全窒素量(mg/L)の値である。Nのモル質量は、 14 g/mol であり、これが等モルの NH_4^+ に酸化されてから式(2)に従って酸化される場合、酸素(O_2)と窒素(N)との重量比は、 $(32 \times 7) / (14 \times 4) = 4$ である。従って、第1処理廃水52中の窒素分を酸化するために、重量比で4倍の酸素が必要である。すなわち、(2)式に従ってアンモニウムイオンの酸化反応が起きると仮定するとA'の値は4となる。

[0029] Bの値については、酸化反応の促進、CODの測定誤差などを考慮して1.01以上とすることが好ましい。また、酸化ガス61の供給量をなるべく低減するために1.8以下、より好ましくは1.5以下とする。

[0030] 上記式(1)におけるアンモニウムイオン濃度は、第1処理廃水52中のアンモニウムイオン濃度を測定することによって得られる測定値である。当該アンモニウムイオン濃度は、アンモニア除去装置1と、ポンプ5との間で、例えばイオン電極法によって連続的に測定されてもよい。また、第1処理廃水52をサンプリングして、イオンクロマトグラフィー、吸光光度法または電位差法などにより測定されてもよい。

[0031] 通常、アンモニア態窒素を含む廃水を直接湿式酸化処理する場合、アンモニアを酸化するためには大量の酸素を必要とする。

[0032] 一方、本発明の処理方法では、第1処理廃水52は、アンモニア除去装置1により、アンモニウムイオン濃度が十分に(80%以上または90%以上)低減されている。そのため、上記式(1)または式(4)からもわかるように、廃水51を直接湿式酸化処理する場合と比較して、必要酸素量を低減することができる。

[0033] 本発明の処理方法では、前記第1工程により、廃水51のアンモニウムイオン濃度が十分に低減される。そのため、第1処理廃水52中のCOD成分のみを第1反応器2における酸化の対象とし、酸素供給量を、以下の式(5)によって決定してもよい。

[0034] 酸素供給量 = (COD) × B (5)

[0035] なお、上記式(5)を用いて決定した酸素供給量を用いて、廃水51を直接湿式酸化すると、 NH_4^+ の酸化に必要な酸素量が不足するために、第1工程を経る本発明の処理方法と比較して、COD低減率が低下する。すなわち、本発明の処理方法は、(5)式以上かつ(4)式未満の範囲で酸素供給量を同量とした場合に、廃水51を直接湿式酸化する処理方法と比較して、COD低減率を向上させることができる。

[0036] 第1反応器2は、反応器内の反応を促進させるために固体触媒21を備えていてもよい。第1反応器2は、その内部が全て固体触媒21で満たされている必要はなく、第1反応器2内に固体触媒21が存在しない無触媒部分があってもよい。すなわち、第2工程は、無触媒状態での湿式酸化処理および固体触媒21の存在下での湿式酸化処理の、いずれかまたは両方を含む。固体触媒21としては、液相における酸化条件下で活性および耐久性を有する酸化触媒が用いられる。固体触媒21は、少なくとも1種の元素の、金属および／または元素化合物を含む。また、固体触媒21に含まれる元素は、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、金、セリウム、ランタン、イットリウム、プラセオジム、ネオジム、インジウム、銅、マンガンからなる群より選択されることが好ましい。固体触媒21を用いることにより、第1反応器2内の酸化反応の効率を向上させることができる。

[0037] より好ましくは、固体触媒21は、担体に、金属ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物を担持させた担持ルテニウム触媒である。固体触媒21として担持ルテニウム触媒を用いることにより、第1反応器2内の酸化反応の効率をさらに向上させることができる。

[0038] また、前記ルテニウム化合物は、酸化ルテニウムであってもよい。酸化ル

テニウムを用いることにより、得られる固体触媒 21 の耐熱性、触媒寿命、および酸化反応の効率が良好となる。前記担持ルテニウム触媒の担体は、酸化チタンを含有する担体であってもよい。前記酸化チタンとしては、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタン(ルチル型酸化チタン)、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタン(アナターゼ型酸化チタン)、非晶質の酸化チタン等からなるものや、これらの混合物からなるものであってもよい。より好ましくは、前記担持ルテニウム触媒の担体は、ルチル型酸化チタンである。ルチル型酸化チタンを用いることにより、得られる固体触媒 21 の耐熱性、触媒寿命、および酸化反応の効率が良好となる。

[0039] 熱交換器 7 は、第 1 処理廃水 52 を加熱し、第 2 処理廃水 53 を冷却するために、第 1 処理廃水 52 と第 2 処理廃水 53 との間で熱交換を行うための装置である。なお、プラントの始動時は、始動用熱交換器（図示せず）などにより第 1 処理廃水 52 を加熱してもよい。また、第 1 処理廃水 52 中の被酸化物の濃度が高く、余剰エネルギーを発生する場合には、蒸気発生器（図示せず）など設け、スチームなどを回収してもよい。当該上記発生器は、第 1 反応器 2 と熱交換器 7 との間、または熱交換器 7 と後処理装置 8 との間などに設けられ得る。

[0040] 後処理装置 8 は、第 2 処理廃水 53 に対して、第 2 処理廃水 53 に含まれる有機物などの汚濁物質の量をさらに低減する、後処理工程を行うための装置である。汚濁物質とは、後処理工程において量を低減可能な物質の総称であり、有機物、窒素化合物、硫黄化合物、リン化合物、重金属などを含む。後処理装置 8 は、例えば、第 2 処理廃水 53 に残存する有機物を、炭酸ガスと水に分解することができる。後処理装置 8 は、例えば、一般的な好気性処理法、嫌気性処理法、またはこれらの組み合わせによって実施する生物処理（生物処理工程）を行うことができる。当該生物処理工程では、嫌気性処理法と好気性処理法とを組み合わせることにより、第 2 処理廃水 53 中に残存する窒素成分をさらに低減してもよい。また、嫌気性処理により、有機物からバイオガス（メタン）を得てもよい。

- [0041] なお、廃水51のアンモニウムイオン濃度は、 10000 mg/L 以上であってよい。廃水処理装置100は、アンモニア除去装置1を備えるため、廃水51のアンモニウムイオン濃度を効果的に低減することができる。そのため、廃水51のアンモニウムイオン濃度が 10000 mg/L 以上であっても、廃水処理装置100による処理後の廃水に含まれるアンモニウムイオン濃度を効果的に低減することができる。具体的には、廃水処理装置100は、第2工程までの処理において、アンモニウムイオン濃度を80%以上、90%以上、または99%以上低減することができる。また、さらに後処理装置8を備えることにより、アンモニウムイオン濃度を90%以上、好ましくは99%以上低減することができる。廃水51のアンモニウムイオン濃度が 10000 mg/L 未満である場合、アンモニア除去装置1を備えることの有効性は低い。一方、廃水51のアンモニウムイオン濃度が 10000 mg/L 以上である場合、アンモニア除去装置1によって除去されるアンモニア態窒素の量が多くなるため、アンモニア除去装置1を備えることの有効性が高くなる。
- [0042] また、廃水51に含有される各種有機物および各種無機物のうち、被酸化物質である物質量の指標として、 COD_r を用いることもできる。本発明に係る廃水51は、アンモニウムイオン濃度が 10000 mg/L 以上であり、 COD_r が 8000 mg/L 以上であってもよい。廃水処理装置100は、アンモニア除去装置1と、第1反応器2とを備えるため、アンモニウムイオン濃度および COD_r を効果的に低減することができる。具体的には、廃水処理装置100は、第2工程までの処理において、廃水51のアンモニウムイオン濃度を80%以上、90%以上、または99%以上低減し、 COD_r を70%以上、90%以上、または99%以上低減することができる。また、さらに後処理装置8を備えることにより、アンモニウムイオン濃度を90%以上、または99%以上低減し、 COD_r を95%以上、または99%以上低減することができる。
- [0043] (廃水処理の流れ)

以下に、廃水 5 1 が廃水処理装置 1 0 0 によって処理される流れについて、説明する。

[0044] 廃水タンク 3 で貯留される廃水 5 1 は、必要に応じて pH 調整剤 4 1 によって pH を塩基性に調整する液性調整工程を経て、アンモニア除去装置 1 に供給される。前記液性調整工程は、アンモニア除去装置 1 内において実施されてもよい。

[0045] 前記液性調整工程を経た廃水 5 1 は、アンモニア除去装置 1 によってアンモニア態窒素の少なくとも一部が除去される（第 1 工程）。前記第 1 工程を経た廃水 5 1 である第 1 処理廃水 5 2 は、ポンプ 5 によって昇圧され、酸化ガス供給部 6 から供給される酸化ガス 6 1 と共に熱交換器 7 に送られる。なお、酸化ガス供給部 6 が熱交換器 7 の後段に設けられており、熱交換器 7 を通過後の第 1 処理廃水 5 2 に酸化ガス 6 1 が供給される態様であっても良い。

[0046] 第 1 処理廃水 5 2 は、第 1 反応器 2 より排出される高温の酸化液と反応後のガスとの混合流体（第 2 処理廃水 5 3）によって加熱され、第 1 反応器 2 に供給される。第 1 反応器 2 に供給された第 1 処理廃水 5 2 は、高温高圧下で湿式酸化処理される（第 2 工程）。前記第 2 工程では、第 1 処理廃水 5 2 に含まれる COD 成分およびアンモニア態窒素は、例えば、固体触媒 2 1（例えば、担体に酸化ルテニウムを担持させた担持ルテニウム触媒）と接触することにより、酸化される。酸化処理された第 1 処理廃水 5 2 と、反応後のガスとを含む第 2 処理廃水 5 3 は、第 1 反応器 2 から排出される。

[0047] 第 1 反応器 2 より排出された第 2 処理廃水 5 3 は、圧力調節弁（図示せず）で減圧された後、後処理装置 8 に供給され、例えば生物処理により、残存する COD 成分およびアンモニア態窒素はさらに分解処理される。

[0048] （実施形態 1 の効果まとめ）

以上のように、実施形態 1 の処理方法は、アンモニア態窒素を含有する廃水の処理方法であり、廃水処理装置 1 0 0 を用いて行われる。また、実施形態 1 の廃水処理方法は、廃水 5 1 から前記アンモニア態窒素の少なくとも一

部を排出する第1工程と、前記第1工程を経た廃水51である第1処理廃水52を湿式酸化処理する第2工程と、を含む。

[0049] この処理方法によれば、第1工程において、アンモニア態窒素の少なくとも一部を除去することができる。そのため、第2工程において必要となる酸化ガス61を低減することができる。また、第2工程において湿式酸化処理を行うことにより、廃水51の残存アンモニア態窒素およびCOD成分を低減することができる。すなわち、実施形態1の処理方法は、酸化ガス61の使用量を低減しつつ、廃水51のアンモニウムイオン濃度およびCODを効果的に低減することができる。

[0050] また、実施形態1の処理方法は、前記第1工程において、廃水51を加熱し、廃水51から前記アンモニア態窒素の少なくとも一部をアンモニア含有蒸気として排出することにより除去する。

[0051] 上記構成により、廃水51を加熱して、アンモニア態窒素をアンモニアとして除去することにより、廃水51から効率よくアンモニアを除去することができる。

[0052] また、実施形態1の処理方法において、第1処理廃水52のアンモニウムイオン濃度は、2000mg/L以下である。

[0053] 第1処理廃水52のアンモニウムイオン濃度が2000mg/L以下であることから、廃水51を直接湿式酸化処理する場合と比較して、第2工程における湿式酸化において必要な酸化ガスの使用量を有意に低減することができる。

[0054] また、実施形態1の処理方法において、廃水51をpH11以上の強塩基性に調整する液性調整工程をさらに含む。

[0055] 上記構成により、加熱前の廃水51の液性を強塩基性に調整することで、第1工程における廃水51の液性が塩基性に維持され得、アンモニア除去装置1におけるアンモニアの除去の効率を向上させることができる。

[0056] また、実施形態1の処理方法において、第1処理廃水52のpHが9.5以上である。

- [0057] 上記構成により、第1処理廃水52のpHを9.5以上とすることで、アンモニア除去装置1における第1工程中の廃水51の液性を十分に塩基性に保つことができ、アンモニア除去装置1におけるアンモニアの除去の効率を向上させることができる。
- [0058] また、実施形態1の処理方法は、前記第2工程を経た後の廃水51である第2処理廃水53に対し、後処理を行うことにより第2処理廃水53中の汚濁物質の量を低減する、後処理工程をさらに含む。
- [0059] 上記構成により、第2工程後の第2処理廃水53にアンモニア態窒素およびCOD成分が残存している場合であっても、生物処理などの後処理によってさらに残存アンモニア態窒素および残存CODの値を低減することができる。
- [0060] また、実施形態1の処理方法において、第2工程は、少なくとも1種の元素の、金属および／または元素化合物を含む固体触媒21を、1種以上用いる条件下で行われる。固体触媒21に含まれる前記元素は、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、金、セリウム、ランタン、イットリウム、プラセオジウム、ネオジウム、インジウム、銅、マンガンからなる群より選択される。
- [0061] 上記構成により、固体触媒21を用いて第2工程における反応を触媒することで、酸化反応の効率を向上させることができる。これにより、第2工程において、アンモニウムイオン濃度およびCODをさらに低減することができる。
- [0062] また、実施形態1の処理方法において、固体触媒21は、担体に、金属ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物を担持させた担持ルテニウム触媒である。
- [0063] 上記構成により、触媒の性能を向上させることができる。
- [0064] また、実施形態1の処理方法において、前記ルテニウム化合物は酸化ルテニウムである。上記構成により、触媒の性能を向上させることができる。
- [0065] また、実施形態1の処理方法において、前記担体は、酸化チタンを含有す

る担体である。上記構成により、触媒の性能を向上させることができる。

[0066] また、実施形態1の処理方法において、前記酸化チタンは、ルチル結晶形の酸化チタンである。上記構成により、触媒の性能を向上させることができる。

[0067] また、実施形態1の処理方法において、廃水51のアンモニウムイオン濃度は、 10000 mg/L 以上である。アンモニウムイオン濃度が、 10000 mg/L 以上である廃水51を実施形態1の処理方法によって処理することにより、酸化ガスの使用量を有意に低減しつつ、廃水51のアンモニウムイオン濃度を効果的に低減することができる。

[0068] また、実施形態1の処理方法において、廃水51のアンモニウムイオン濃度は、 10000 mg/L 以上であり、かつ廃水51の COD_Cr は、 8000 mg/L 以上である。上記構成の廃水51を実施形態1の処理方法によって処理することにより、酸化ガスの使用量を低減しつつ、廃水51のアンモニウムイオン濃度および COD_Cr を効果的に低減することができる。

[0069] また、実施形態1の処理方法は、第1工程において排出されるアンモニア含有蒸気を回収する、アンモニア回収工程をさらに含む。

[0070] 上記構成により、廃水51に含まれるアンモニア態窒素をアンモニアとして回収し、アンモニアを原料とする物質の製造工程で再利用することができる。

[0071] 〔実施形態2〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0072] まず、本発明の実施形態2に係る処理方法に用いられる廃水処理装置101について、図2を用いて説明する。図2は、廃水処理装置101のフローを説明する図である。

[0073] 廃水処理装置101は、実施形態1の廃水処理装置100と比較して、第2反応器10を備える点が異なる。なお、図2では後処理装置8が記載され

ていないが、廃水処理装置 100 と同様に後処理装置 8 を備えていてもよい。

[0074] 第 2 反応器 10 は、前記第 1 工程の前に廃水 51 を湿式酸化処理する、予備湿式酸化工程を行うための反応器である。第 2 反応器 10 は、廃水 51 を、無触媒条件下、または均一系触媒 11 を用いる条件下で湿式酸化する。第 2 反応器 10 は、好ましくは 160℃～280℃、より好ましくは 180℃～260℃の処理温度および第 2 反応器 10 内の廃水 51 が液相を保持する圧力条件下で湿式酸化処理を行う。第 2 反応器 10 は、第 2 反応器 10 内での酸化処理に必要とされる酸化ガス 61A を供給する酸化ガス供給部 6A と、廃水 51 を昇圧するポンプ 5A と、熱交換器 7A とを備える。廃水 51 は、第 2 反応器 10 において酸化処理され、予備酸化後廃水 54 としてアンモニア除去装置 1 に供給される。

[0075] 均一系触媒 11 は、例えば、少なくとも 1 種の元素の金属および／または元素化合物を含む触媒である。均一系触媒 11 に含まれる前記元素は、銅、バナジウム、鉄、スズ、クロム、亜鉛からなる群より選択され得る。

[0076] 前記予備湿式酸化工程では、無触媒条件下または均一系触媒を用いて湿式酸化することにより、廃水 51 に含まれる有機態窒素を、アンモニア除去装置 1 によって除去され得るアンモニウムイオン (NH_4^+) の状態まで酸化することができる。すなわち、予備湿式酸化工程を経ることで、廃水 51 に含まれる有機態窒素の少なくとも一部は、アンモニア除去装置 1 によって除去され得る。なお、有機態窒素とは、廃水 51 中の有機物における、アミノ基またはペプチド結合などに含まれる窒素を意味する。

[0077] 実施形態 2 に係る廃水処理装置 101 は、実施形態 1 に係る廃水処理装置 100 と同様、前記第 1 工程によって廃水 51 の窒素含有量を低減することができる。これにより、実施形態 2 に係る廃水処理装置 101 全体としての酸化ガスの供給量は、アンモニア除去装置 1 を備えない湿式酸化装置と比較して低減される。

[0078] また、予備湿式酸化工程を経ずに、固体触媒湿式酸化（第 2 工程）で高度

に処理する場合、廃水 5 1 中の COD 成分、有機態窒素のいずれも高い割合で酸化され、有機態窒素は NH_3 を経てさらに酸化（例えば NO_3^- まで）され得る。そのため、有機態窒素を多く含有する廃水の処理において予備湿式酸化工程を経ない場合には、酸化に必要な酸素量は予備湿式酸化工程を経る場合と比較して、多くなる。すなわち、有機態窒素含有廃水を処理する場合、実施形態 2 に係る廃水処理装置 1 0 1 は、実施形態 1 に係る廃水処理装置 1 0 0 と比較して、必要酸素量をより低減することができる。

[0079] また、前記第 1 工程においてアンモニウムイオンまで酸化された有機態窒素が除去されることにより、前記第 2 工程において、アンモニア態窒素もしくは有機態窒素、および COD 成分を酸化するために必要とされる酸素量が低減する。そのため、第 1 反応器 2 への酸化ガス 6 1 の供給量を低減することができる。

[0080] （廃水処理の流れ）

以下に、廃水 5 1 が廃水処理装置 1 0 1 によって処理される流れについて、説明する。

[0081] 廃水タンク 3 で貯留される廃水 5 1 は、ポンプ 5 A によって昇圧され、酸化ガス供給部 6 A から供給される酸化ガス 6 1 A と共に熱交換器 7 A に送られる。なお、酸化ガス供給部 6 A は熱交換器 7 A の後段に設けられていても良い。廃水 5 1 は、第 2 反応器 1 0 より排出される高温の酸化液と反応後のガスとの混合流体（予備酸化後廃水 5 4）によって加熱され、第 2 反応器 1 0 に供給される。第 2 反応器 1 0 に供給された廃水 5 1 は、高温高圧下で湿式酸化処理される（予備湿式酸化工程）。前記予備湿式酸化工程では、廃水 5 1 に含まれる COD 成分および有機態窒素は、例えば、均一系触媒 1 1 と接触することにより、酸化される。前記予備湿式酸化工程において、有機態窒素はアンモニア態窒素まで酸化され得る。酸化処理された廃水 5 1 と、反応後のガスとを含む予備酸化後廃水 5 4 は、第 2 反応器 1 0 から排出される。

[0082] 第 2 反応器 1 0 から排出された予備酸化後廃水 5 4 は、必要に応じて pH

調整剤 4 1 によって pH を塩基性に調整する液性調整工程を経て、アンモニア除去装置 1 に供給される。前記液性調整工程は、アンモニア除去装置 1 内において実施されてもよい。

[0083] 前記液性調整工程を経た廃水 5 1 は、アンモニア除去装置 1 によってアンモニア態窒素の少なくとも一部が除去される（第 1 工程）。前記第 1 工程を経た廃水 5 1 である第 1 処理廃水 5 2 は、ポンプ 5 によって昇圧され、酸化ガス供給部 6 から供給される酸化ガス 6 1 と共に熱交換器 7 に送られる。なお、酸化ガス供給部 6 は熱交換器 7 の後段に設けられていても良い。

[0084] 第 1 処理廃水 5 2 は、第 1 反応器 2 より排出される高温の酸化液と反応後のガスとの混合流体（第 2 処理廃水 5 3）によって加熱され、第 1 反応器 2 に供給される。第 1 反応器 2 に供給された第 1 処理廃水 5 2 は、高温高圧下で湿式酸化処理される（第 2 工程）。前記第 2 工程では、第 1 処理廃水 5 2 に含まれる COD 成分およびアンモニア態窒素は、例えば、固体触媒 2 1（例えば、担体に酸化ルテニウムを担持させた担持ルテニウム触媒）と接触することにより、酸化される。酸化処理された第 1 処理廃水 5 2 と、反応後のガスとを含む第 2 処理廃水 5 3 は、第 1 反応器 2 から排出される。

[0085] 実施形態 2 の処理方法は、前記第 1 工程の前に、アンモニア態窒素以外の形態の窒素化合物を含む廃水を湿式酸化処理し、前記第一工程に供給するアンモニア態窒素含有廃水を得る、予備湿式酸化工程をさらに含む。前記予備湿式酸化工程は、廃水 5 1 を、無触媒条件下、あるいは、少なくとも 1 種の元素の金属および／または元素化合物を含む均一系触媒 1 1 を用いる条件下で湿式酸化する工程である。均一系触媒 1 1 に含まれる前記元素は、銅、バナジウム、鉄、スズ、クロム、亜鉛からなる群より選択される。

[0086] （実証試験）

以下では、実施形態 1 の廃水処理装置 1 0 0 を用いた廃水処理方法の効果を実証するためのラボ試験について説明する。

[0087] 実施例は、液性調整工程、第 1 工程および第 2 工程から構成される方法により、試験用の廃水 5 1 S を処理した例である。比較例は、第 2 工程のみか

ら構成される方法により、廃水 5 1 S を処理した例である。

[0088] 廃水 5 1 S についてのデータは以下のとおりである。

[0089] pH : 1. 8 6

COD_{Cr} : 2 4, 7 0 0 mg / L

NH₄⁺濃度 : 1 2 3, 0 0 0 mg / L

液量 : 3 5 2 ml (0. 5 kg)

<実施例>

まず、実施例について、上記液性調整工程に相当する処理として、廃水 5 1 S をステンレス容器に入れ、4 8 % NaOH 水溶液 2 5 0 g を添加した。この操作により、廃水 5 1 S を含む混合溶液の pH は、1 2. 1 となった。

[0090] 次に、上記第 1 工程に相当する処理（実験第 1 工程）として、上記混合溶液 7 4 5 g をステンレス容器に入れ、大気圧下でステンレス容器の外側から熱媒を用いて加熱した。ステンレス容器中の上記混合溶液は、約 1 0 0 °C に到達すると沸騰し始めた。沸騰状態を維持したまま 6 0 分間加熱し続けた。実験第 1 工程中に蒸発した水分は、回収し、冷却して実験第 1 工程後の上記混合溶液へ戻した。実験第 1 工程後の上記混合溶液である第 1 処理廃水 5 2 S のデータは以下のとおりである。

[0091] pH : 9. 6 8

COD_{Cr} : 1 9, 0 0 0 mg / L

NH₄⁺濃度 : 1, 2 0 0 mg / L

液量 : 4 3 9 ml

実験第 1 工程後の NH₄⁺除去率を以下の式（6）を用いて算出した結果、実験第 1 工程後の NH₄⁺除去率は、約 9 9 % であった。

[0092]
$$\{ 1 - (\text{第 1 処理廃水 5 2 S の液量} \times \text{第 1 処理廃水 5 2 S の NH}_4^+ \text{濃度}) / (\text{廃水 5 1 S の液量} \times \text{廃水 5 1 S の NH}_4^+ \text{濃度}) \} \times 1 0 0 \quad (6)$$

[0093] 次に、上記第 2 工程に相当する処理（実験第 2 工程）を、オートクレーブを用いて行った。1 5 0 ml (1 9 7. 9 g) の第 1 処理廃水 5 2 S をオートクレーブに入れ、第 1 処理廃水 5 2 S 中の Ru 濃度が 5 0 0 ppm となる

ように、酸化ルテニウムを担持させた酸化チタンから構成される触媒を添加した。また、 24.9 g/L の酸素を、空気としてオートクレーブ中に供給した。なお、供給した酸素の量は、上記式(1)において、 $A=3.1$ 、 $B=1.1$ として算出した結果を用いた。実験第2工程は、外部からの流体出入りのない環境下、 260°C にて実施した。オートクレーブの加熱は、オートクレーブ外側から電気ヒータにより実行した。

[0094] 実験第2工程後、冷却および脱圧を行いオートクレーブから取り出した第2処理廃水53SのCOD低減率は99%であり、 NH_4^+ 濃度は、検出限界以下となる。

[0095] <比較例>

比較例では、廃水51Sを、第2工程のみを実施することにより処理した。実施例と同様に、 150 ml (197.9 g)の廃水51Sをオートクレーブに入れ、廃水51S中のRu濃度が 500 ppm となるように、酸化ルテニウムを担持させた酸化チタンから構成される触媒を添加した。また、 446.6 g/L の酸素を、空気としてオートクレーブ中に供給した。なお、供給した酸素の量は、上記式(1)において、 $A=3.1$ 、 $B=1.1$ として算出した結果を用いた。

[0096] 第2工程後、冷却および脱圧を行いオートクレーブから取り出した第2処理廃水53SのCOD低減率は99%であり、アンモニア除去率の予測値は89%である。

[0097] <実証試験まとめ>

上述の実証試験より、比較例では、所望のCOD低減率およびアンモニア除去率を達成するために必要とされる酸素量は 446.6 g/L であるのに対し、実施例では、 24.9 g/L であった。すなわち、本願発明の一実施態様である実施例は、比較例と比較して、酸素供給量を低減することができることが実証された。

符号の説明

[0098] 1 アンモニア除去装置

- 2 第1反応器
- 3 廃水タンク
- 4 pH調整剤供給部
- 6、6A 酸化ガス供給部
- 8 後処理装置
- 9 アンモニア回収装置
- 10 第2反応器
- 11 均一系触媒
- 21 固体触媒
- 41 pH調整剤
- 51 廃水
- 52 第1処理廃水
- 53 第2処理廃水
- 54 予備酸化後廃水
- 61、61A 酸化ガス
- 100、101 廃水処理装置

請求の範囲

- [請求項1] アンモニア態窒素を含有する廃水の処理方法であって、
前記廃水から前記アンモニア態窒素の少なくとも一部を排出する第1工程と、
前記第1工程を経た前記廃水である第1処理廃水を湿式酸化処理する第2工程と、を含む、方法。
- [請求項2] 前記第1工程は、前記廃水を加熱し、前記廃水から前記アンモニア態窒素の少なくとも一部をアンモニア含有蒸気として排出することにより除去する、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記第1処理廃水のアンモニウムイオン濃度は、 2000 mg/L 以下である、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記廃水を、 $\text{pH}11$ 以上の強塩基性に調整する液性調整工程をさらに含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記第1処理廃水の pH が 9.5 以上である、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記第2工程を経た後の前記廃水である第2処理廃水に対し、後処理を行うことにより前記第2処理廃水中の汚濁物質の量を低減する、後処理工程をさらに含む、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] 前記第2工程は、少なくとも1種の元素の、金属および／または元素化合物を含む固体触媒を、1種以上用いる条件下で行われ、
前記固体触媒に含まれる前記元素は、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、金、セリウム、ランタン、イットリウム、プラセオジウム、ネオジウム、インジウム、銅、マンガンからなる群より選択される、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項8] 前記固体触媒は、担体に、金属ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物を担持させた担持ルテニウム触媒である、請求項7に記載の方法。

- [請求項9] 前記ルテニウム化合物は酸化ルテニウムである、請求項8に記載の方法。
- [請求項10] 前記担体は、酸化チタンを含有する担体である、請求項9に記載の方法。
- [請求項11] 前記酸化チタンは、ルチル結晶形の酸化チタンである、請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記廃水のアンモニウムイオン濃度は、 10000 mg/L 以上である、請求項1から11のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項13] 前記廃水の COD_{Cr} は、 8000 mg/L 以上である、請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記第1工程において排出されるアンモニア含有蒸気を回収するアンモニア回収工程をさらに含む、請求項2から13のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項15] 前記第1工程の前に、アンモニア態窒素以外の形態の窒素化合物を含む廃水を湿式酸化処理し、前記第1工程に供給するアンモニア態窒素含有廃水を得る、予備湿式酸化工程をさらに含み、
前記予備湿式酸化工程は、前記廃水を、無触媒条件下、あるいは、少なくとも1種の元素の金属および／または元素化合物を含む均一系触媒を用いる条件下で湿式酸化する工程であり、
前記均一系触媒に含まれる前記元素は、銅、バナジウム、鉄、スズ、クロム、亜鉛からなる群より選択される、請求項1から14のいずれか1項に記載の方法。