

# 窒素除去に関する技術動向

大西 彬 聡

(有限会社アクアテック/大西技術士事務所所長)

## はじめに

窒素、リンの排出規制が始まる10月1日までわずかな期間になった。産業界では窒素、リン含有物を使わない又は、大幅に削減する製造方法の検討と同時に、「どのような排水処理法が自社にとって適切か？」が真剣に議論されてきた。

リンの処理は一般的には容易であるが、窒素については難しいのでインシヤルコストも、ランニングコストもかなりかかり、苦慮している経営者が多い。折からの不景気もあり、事業そのものを見直す企業も少なくない。下水道への窒素の排出規制がまだはっきりしない点もあり、全体的に設備投資が後れている。しかし、栄養塩類の削減はISO 14000対応の上でも重要な課題である。窒素には有機態、アンモニア態、亜硝酸態、硝酸態の四つの形態があり、その形態によって処理方法は変わる。現在、窒素処理をめぐるたくさんの処理方法が提案されている。ここでは、種々の処理方法を類別し、どのような条件の工場排水に、どのような技術が適切かを解説する。

### 1. 各種処理方式と工場排水への適用

主な窒素の処理方式を表1に示す。総合評価は著者の個人的見解で、技術進歩によっては将来評価が変わることもある。また、下位の評価でも工場の事情によっては適切である場合もあるので、絶対的なものではない。

図1は工場の立場に立ってみたときの窒素問題解決の流れ図である。まず初めに、生産工程で窒素含有物が回収・再利用が可能かどうかを検討する。次に膜分離で回収再利用できないか考える。膜分離ができないときで、アンモニア態窒素が存在しないときは図のように微生物による脱窒処理を行う。アンモニア態が存在し、濃

度が1000 mg/l以下のときは微生物による硝化と、それに続く微生物による脱窒処理が適当である。

アンモニア態窒素濃度が1000 mg/l以上で硝酸態窒素が余りないときはアンモニアストリッピングで排水中のアンモニアをガス化させ、回収又は燃焼分解させる。処理水中のアンモニア濃度が下がるとストリッピング効率が落ちるので、場合によっては残留アンモニア排水を微生物処理に回した方が経済的な場合もある。ガス化させたアンモニア濃度1%以下の場合には触媒燃焼は有効であるが、それ以上の場合には直接燃焼の方がよい。

NOx規制が厳しい場合は燃焼前のアンモニ

表1 各種処理方式と工場排水への適用について

処理方法	窒素の形態と対応可否				総合評価 (A~E)	問題点	
	有機	アンモニア	亜硝酸	硝酸			
微生物による脱窒処理	○	○	○	○	A	どの形態の窒素にも対応でき、広く行われていて比較的総合コストが安い。高濃度排水には向かない。不定期的な排水、負荷変動の大きい排水、低温排水、微生物に対して毒性、阻害物質を含む排水は向かない。多くの方法が提案されているので最適な方法の選択が必要である。	
アンモニアストリッピング(蒸気ストリッピング含む)とアンモニアの回収又は燃焼(触媒酸化含む)	×	○	×	×	A~B	従来法の充てん塔方式はスラリーによるスケールリングや閉塞で評判が悪かったが、最近、横型回転羽根・向流多段法というスラリーに強いシステムが提案されている。高濃度アンモニア排水には最適、アンモニアを回収。再利用も可能である。アンモニアは発熱するので燃焼分解も容易。直接燃焼でも残りNOx生成させない燃焼方法もある。触媒酸化+触媒脱硝も十分可能。ランニングコストは安い。	
不連続点塩素添加法	×	○	×	×	C	設備費は安いですが、窒素の7.6倍の塩素が必要。ランニングコストは高い。残留塩素の処理が必要、トリハロメタンの生成のおそれから排水処理の塩素使用は嫌われる。	
スルファミン酸添加法	×	×	○	×	B	添加量はORP制御可能であるが添加が不適切な場合スルファミン酸自体に窒素を含有するので注意が必要。スルファミン酸の値段が高いのでランニングコストは高い。	
イオン交換法	×	○	○	○	C	いずれも低濃度排水にしか向かない。どちらも窒素成分が分離されるだけで濃厚液の処理が必要になる。	
ゼオライト吸着法	×	○	×	×	C		
膜分離技術	逆浸透法	×	○	○	○	C	浸透膜を用いて排水に圧力を加えて排水中の汚染物質を分離、濃厚液の処理が必要。
	モノポーラ膜電気透析法	×	○	○	○	D	陽イオン及び、陰イオン交換膜よりなる多室の透析槽を電極で挟み、直流を通じて連続的に処理水を得る。濃縮液の処理は必要。
	バイポーラ膜電気透析法	×	×	○	○	E 現時点では	同一膜の2面がそれぞれアニオン交換機能及びカチオン交換機能を有する特殊なイオン交換膜と従来からある交換膜の組み合わせで中性塩溶液を濃縮するとともに酸、アルカリ溶液を回収する電気透析技術。
	拡散透析膜	×	×	○	×	B	物質移動の駆動力として溶液の本来持っている濃度差を利用し、膜の持っている選択透過性を応用して分離を行う。廃エッチング硝酸溶液より鉄イオンなどを除去して再生する。かなりの実績あり。
触媒脱窒技術	触媒湿式酸化法	○	○	△	△	E	高温・高圧のオートクレーブ内で触媒の存在下で空気を送り込み高濃度有機汚濁物やアンモニアを酸化分解、硝酸アンモニウムは硝酸もアンモニアと反応分解する。原理は面白いが設備費、ランニングコストとも高いこと金属イオン、油分が触媒毒となる。余り普及していない。
	触媒脱窒技術	×	○	×	×	E	アンモニア排水に亜硝酸塩を添加オートクレーブ内で触媒の存在下で分解。亜硝酸塩添加制御が必要。イニシャルコスト、ランニングコストとも高い。発電所関係での実績がある。
煮詰め法 エバポレーション法等	△	△	○	○	D~E	多重効用蒸発缶等を使って水を蒸発溶質分を固形化、ランニングコストが高い窒素を含んだ産業廃棄物が出る。	

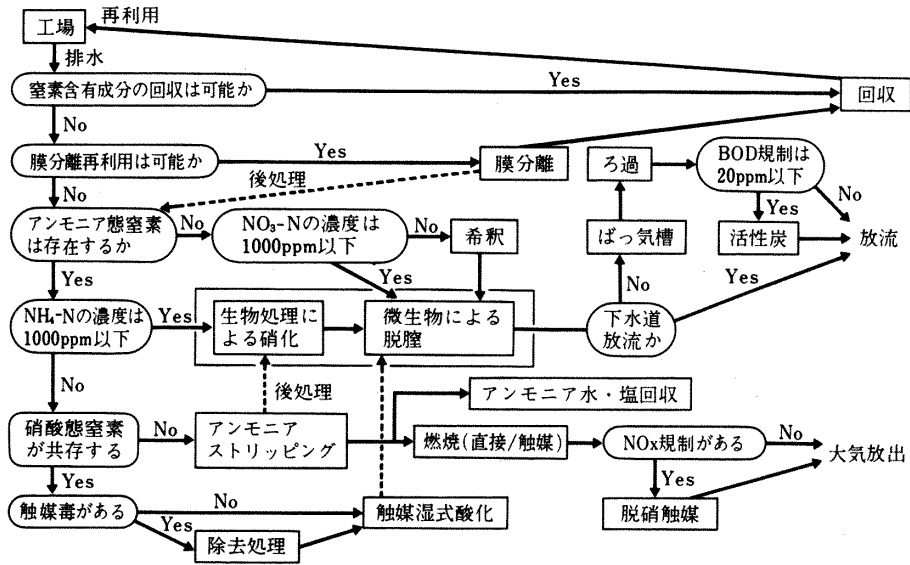


図1 窒素問題ソリューション

アをバイパスさせ、脱硝触媒に導入し、NO<sub>x</sub>と反応させ、脱硝を行わせる。アンモニアも硝酸態窒素もどちらも高濃度で共存する場合は設備コストは高いが触媒湿式酸化（OG法）も考えられる（OG法はアンモニア態のみでも分解する）。高濃度有機物も存在すれば同時処理もできる。図1はすべてのケースを挙げられないので、不十分だが参考にさせていただきたい。

## 2. 膜分離技術

表1のように膜分離にはいろいろな技術があ

るがいずれも分離であって窒素そのものではなくならない。それゆえ濃縮液の処分が必要となる。バイポーラ膜は理想的な処理方式であるが一般化していない。この中でかなり成果を上げているのは拡散透析膜である。図2<sup>1)</sup>は拡散透析膜を利用したステンレス鋼酸洗ラインで金属イオンの除去と硝フッ酸の再生の例である。しかし、最近、酸洗に不可避とされていた硝酸の代わりに過酸化水素と安定剤を使って、硝酸を使わない酸洗システムも開発されてきているので、それも考慮に入れ検討する必要がある。

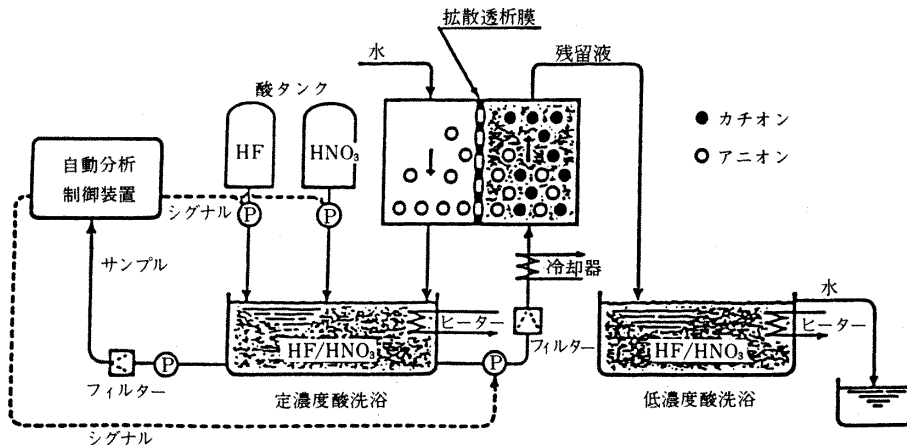


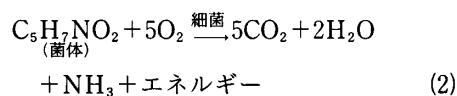
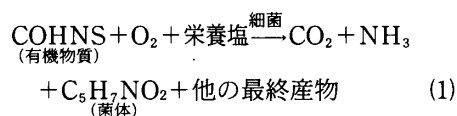
図2 拡散透析膜によるステンレス鋼酸洗フローシート

### 3. 微生物による排水処理

微生物処理は工場によっては馴染みがなく毛嫌いする傾向があるが、有機汚濁物処理設備に一定のシステムを組めば、あらゆる形態の窒素とリンの処理ができるようになる。また、総合経費も高くないため広く行われている。微生物による窒素処理法を理解するにはその原理をしっかりと理解していないと分かりづらい。原理の詳細な説明は他に譲るとして、ここでは原理の概略をまず説明する。

#### 3.1 微生物による有機汚濁物処理

微生物による排水処理法は微生物の出す酵素が関与した化学反応である。有機汚濁物(BOD)はばつ気槽内で汚泥(微生物フロック)と混ぜられたり、接触ろ材に付着した微生物と接触する。そして、有機汚濁物は下式のように反応し分解する。



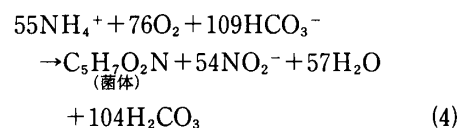
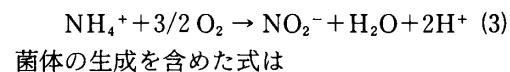
#### 3.2 微生物によるアンモニアの硝化

アンモニア態、有機態窒素は微生物によって硝酸化(硝化)された後、他の種類の微生物によって窒素に還元(脱窒)される。

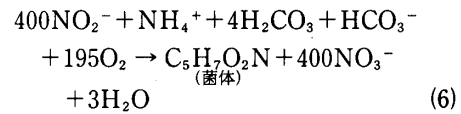
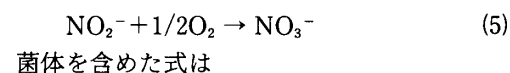
##### ① 硝化のプロセス

硝化反応は下記の2種類の微生物が関与する2段階プロセスである。

*Nitrosomonas* 属によるアンモニア態窒素から亜硝酸態窒素への酸化



*Nitrobacter* 属による亜硝酸態窒素から硝酸態窒素への酸化



*Nitrosomonas* により亜硝酸態窒素が生成されなければ次段階の *Nitrobacter* による硝酸態窒素への酸化は生じ得ない。したがって硝化反応は第一段階であるアンモニア態窒素から亜硝酸態窒素への酸化が律速となるため、*Nitrosomonas* の増殖特性が硝化能力を規定する。

微生物は栄養要求の違いにより自栄養性微生物と他栄養性微生物に分類される。式(4)、式(6)から分かるように *Nitrosomonas*、*Nitrobacter* とも無機物だけを食べて生きている自栄養細菌である。式(3)から分かるように硝化過程で1 molのアンモニアで2倍のH<sup>+</sup>が生成される。すなわち硝化工程でpHは下がることも考慮すべきである。

##### ② 好気処理でのBOD分解菌と硝化菌の存在割合

硝化の反応は、同時に有機物の分解も行われる場合が多い。共存するBODが多いと硝化は起こりにくい。BOD分解菌の方が増殖速度が大きく、好気処理工程ではBODの分解の方が速く起こる。表2はBOD/TKN(アンモニア態窒素)と硝化菌の存在割合を示している。

##### ③ 温度の影響

図3は硝化菌の増殖速度に及ぼす温度の影響を示している。17℃以下では急激に下がっている。後述する脱窒菌も温度に弱い、硝化菌はもっと影響を受ける。それゆえ、冬場の低温対策は必要である。

##### ④ 阻害物質

著者も皮革排水で体験しているが、原水中に硫化物等が存在すると、BODは完全に処理されていても硝化がほとんど進んでいない場合がある。これは硝化菌が硫化物等に非常に弱いためである。阻害物質が存在するかどうか、事前に調査が必要である。

#### 3.3 脱窒処理

脱窒工程は硝化された排水を溶存酸素のない嫌気的な条件下におき、脱窒素菌の硝酸呼吸、あるいは亜硝酸呼吸を利用して、NO<sub>2</sub>-N、

表2 硝化菌の割合と BOD/TKN との関係  
(下水道の場合)<sup>2)</sup>

BOD/TKN の比	硝化菌の存在割合
0.5	0.35
1.0	0.21
2.0	0.12
3.0	0.083
4.0	0.064
5.0	0.054
6.0	0.043
7.0	0.037
8.0	0.033
9.0	0.029

(注) TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) : アンモニア態窒素と有機態窒素の総和

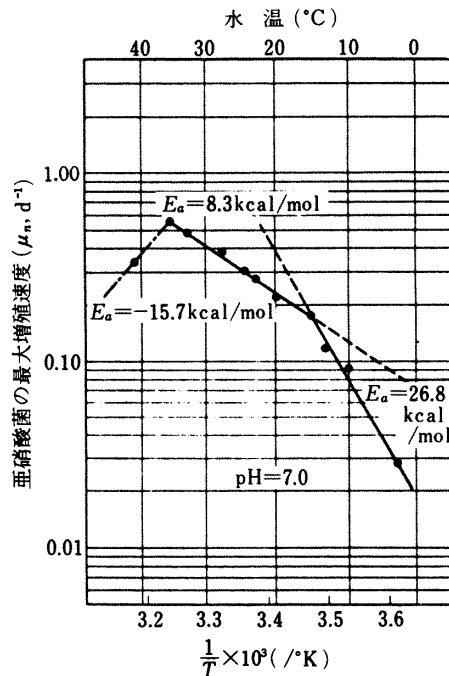
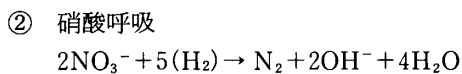
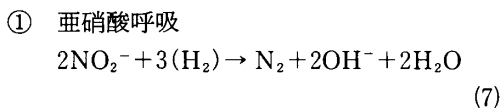


図3 亜硝酸菌の最大増殖速度に及ぼす温度効果<sup>3)</sup>

$\text{NO}_3\text{-N}$  を  $\text{N}_2$  ガスへ還元する。脱窒菌は、好気状態でも嫌気状態でも増殖できる通性嫌気性菌であり、嫌気性状態では分子状酸素の代わりに  $\text{NO}_2$  ないし  $\text{NO}_3$  を水素受容体とする。この呼吸反応は化学量論的に次の式に示される。



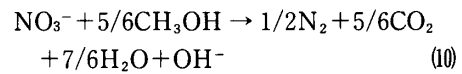
(8)

これらの式は、微生物内の呼吸酵素系を経由して、有機物の水素供与体（基質）から与えられる。これまでに知られている脱窒素菌の種類は数多くあり、主には有機物を水素供与体とする他栄養性細菌に属するものである。

有機物が供与できる水素の理論量はその有機物が加水分解されたときの水素の量として求められる。例えば、メタノールの場合



メタノールとの脱窒反応は



である。

排水中の有機物などの組成が不明な場合は脱窒素量の約2.5倍のBODが水素供与体として使われる。ゆえに脱窒素工程でBODも窒素と同時に除去される、すなわち、BOD除去工程でもある。BODと $\text{NO}_x\text{-N}$ を両方含んだ排水を処理する場合は図4(a)のようなシステムにすると嫌気槽での脱窒反応で窒素とBODが同時に処理される。水素供与体として有機物が足りないときは嫌気槽にメタノールを添加、逆に余剰の場合はばっ気槽で残留BODを分解する。

BODと $\text{NH}_4\text{-N}$ が共存する排水がきたときは、まずアンモニアを硝酸化せねばならない。しかし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ よりBODが多い場合はBOD分解菌の方が優勢なためなかなか硝化が起こらない。前もって好気処理でBODを分解すると、後工程の脱窒工程でBODを水素供与体として使えなくなってしまい、新たにメタノールの添加が必要となる。これらの矛盾を大幅に解決したのが図4(b)のシステムである。好気処理で十分に硝化が行われれば処理液を嫌気槽に循環すると嫌気槽に硝酸態窒素が原水中のBODと反応して脱窒が起こる。また、BODの除去もできる。原水量 $Q$ の $n$ 倍を図4(b)のように循環すると大ざっぱにいうと硝酸態窒素量の $n/(1+n)$ が脱窒され、 $1/(1+n)$ が次工程に排出するので、その窒素濃度が規制値を超える場合は後工程に再度嫌気槽を設けて、メタノール等添加し脱窒処理をせねばならない。

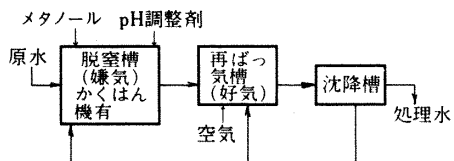


図 4 (a) アンモニア態窒素を含まない窒素除去

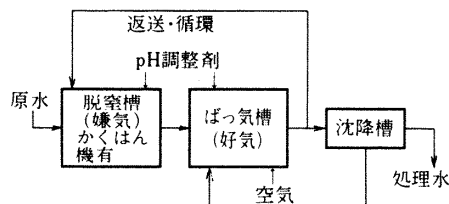


図 4 (b) アンモニア態窒素と BOD 含有排水の窒素除去

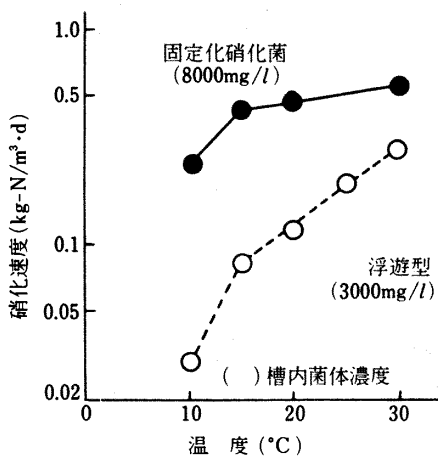


図 5 温度と硝化速度の関係

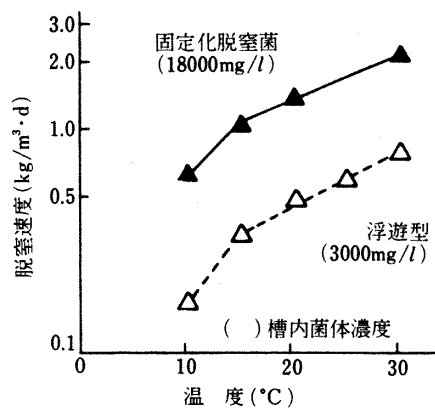


図 6 温度と脱窒速度の関係

#### 4. 微生物固定化法による排水処理法

硝化菌は増殖速度が遅く、浮遊汚泥法では槽内に保持することが難しい（硝化菌が洗い流されてしまう、いわゆる SRT と HRT の関係）。

最近、微生物を包括固定したり、多孔質担体に吸着固定し、処理槽内の微生物を高密度に維持し、容積負荷を活性汚泥法（汚泥浮遊法）や接触酸化法と比べ 2~9 倍も上げられる技術が開発された。図 5、図 6<sup>4)</sup> に示すように硝化・脱窒において高負荷がかけられるし、温度や pH の変化に強い。また、BOD 処理においても高負荷をかけてもバルキングが起らないとか、スラッジの発生量が大幅に少ないのでこれらの技術が急速に発展してきている。

一方、包括固定や担体を使わず、UASB 法のように微生物そのものを凝集集塊化（グラニューール化）し、脱窒しようとする技術も提案されている。これらの技術を表 3 に一覧とした。これらを統一的に評価することは、現時点では難しい、性能にはかなりの開きがある。選ぶに当

たっては、事前の試験なども行って総合的に評価すべきである。

#### 5. 既存微生物処理設備改造による窒素対策

BOD 対策のために既に、活性汚泥槽や接触酸化槽などがある場合は、以上解説したことを応用して窒素処理能力を付加することができる。複数の槽がある場合は、一部にかくはん機を設置し、嫌気槽に変更する。原水中の BOD を水素供与体として使いたいときは、図 4 (b) のように排水を返送・循環するシステムを組めばよい。新たに脱窒リアクターのみ追加、設置することもよい。処理槽の容量が不足のときは担体の投入によって数倍負荷量を増やすことも十分に可能である。排水処理メーカーと相談し、工場に合ったシステムを作成すればよいと考える。

表3 微生物固定化担体技術

類別	メーカー名 (研究機関)	製品名又は (システム名)	処理 目的	材 質 その他	技 術 内 容
包括固定	日立プラント建設(株) 日本下水事業団	バイオエヌキューブ (ベガサス)	硝化 BOD	ポリエチレングリコールなどの高分子	微生物をポリエチレングリコール等の高分子で固め、キューブ状にし処理槽に投入。微生物を高濃度に固定、負荷能力大幅にアップ、低温排水処理にも強い。種菌の入手、固定化作業はわずらわしい。酸素の供給(拡散)が必ずしもよくない。
	担体固定化法	(株)バイオマテリアル (筑波大学)	Bm アクアセル	脱窒 硝化 BOD	セルロース, 4 mm 角, 1.03 cm <sup>3</sup> /g
起毛布担体			硝化 BOD	ポリエステル起毛布(5 mm 角の綿の基盤に直径 50μ, 長さ 3 mm 程度の繊維が埋め込められている)	開発中, 硝化, BOD 処理に高い性能を示す。
ユニチカ(株)		ファビオス	硝化 脱窒 BOD	ポリエステル, 長さ 6 mm 外接円 8 mm, 内接円 4 mm	繊維を互いに絡み合わせてつくった担体。空間率 85 % で高密度に微生物を固定。担体流失防止装置に回転式のドラムスクリーンも発表している。耐摩耗性良好。
日清紡(株)		アクアポーラスゲル (APG)	硝化 BOD 脱窒	ポリエチレングリコール吸水樹脂, 10 mm 角 比重 1.02~1.03	親水性が高く, 水中流動性がよい, 生物親和性が高い, 耐摩耗性大。比較的値段が安い。
		バイオコンタクト (BCN)	脱窒	ポリエチレングリコール吸水樹脂, 5 mmφ, L 5 mm 比重 1.01~1.05	同上。 脱窒時発生窒素ガスで担体が浮き上がりにくい。比較的値段が安い。
筒中プラスチック(株)		バイオステージ	BOD 硝化 脱窒	4 mmφ 4 mmL 10 mmφ 10 mmL 20 mmφ 20 mmL ポリプロピレン 比重 0.9~1.8 調整可能	耐久性の優れたプラスチック材料であるポリプロピレンを使用しているため, 長期間変質・変形起こさない。表面に適度な空孔を有し, 菌の付着性をよくしている。値段は安い。
(株)西原環境衛生研究所		リンポーキューブ Linpor Process	BOD 硝化	12 mm, 15 mmH ウレタンスポンジ	微生物の高密度化, 担体流出防止設備パンチングプレートの閉鎖はない, 耐摩耗性に優れている。
(株)荏原総合研究所		バイオエルグ (担体投入型 活性汚泥法)	BOD 硝化	ポリエチレングリコール 直径 4.8 mm 球形 比重 1.02	表面が親水性であり微生物の増殖に好適。ゲル強度が強く耐久性に優れている。水中流動性がよい。粒径が均一。
日東化学工業(株)	パワーキューブ N <sup>TM</sup>	BOD 硝化	ポリアクリルアミド系多孔質ゲル	生物親和性よし, 高密度に微生物を固定。水中流動性がよい。耐摩耗性もよい。上市準備中。	
U S B 法	環境エンジニアリング(株), ほか	UBS 法	脱窒	グラニューール	嫌気消化の UASB と同様な方法で微生物そのものを凝集集塊(グラニューール化)させる。高い容積負荷がとれる。工業的安定性がはっきりしない面もある。
その他	栗田工業(株) 日立金属(株) ほか 3 社	バイオブリッド バイオスチル	BOD 硝化 脱窒	ポリスチレン製, 球形	両方ともフランスから技術導入された同一技術。図 9 参照, 大容量向き, どちらかという生物ろ過法, ろ材がろ過ろ材の役割をするので沈降槽不要。
	オルガノ(株)	エヌコンタクト スーパ	BOD, 硝化, 脱窒		生物膜式循環型, 特に難分解な有機体窒素含有排水に有効, 臭気処理容易。

## 6. 省エネルギー型かくはん・ばっ気システム

省エネルギーは温暖化対策とも絡んで今後ますます重要になる。少ないエネルギーで槽内をかくはんしたり、空気を吹き込み、酸素を溶解させたりすることは微生物処理にとっても大きな課題である。従来、BOD除去のための酸素量を考えればよかったが、アンモニア含有排水を処理するとき、アンモニアを硝化する酸素が余分に必要となる。その上、担体を投入する場合、それを流動させるため、反応に必要な以上の空気を吹き込んでかくはんしている場合もあり、省エネルギー上問題がある。

最近、図7のような「オクタジットかくはん機」といってオロイド型のかくはん翼を備えた水中かくはんを使ったかくはん・ばっ気システムが提案されている。この新型のかくはん機は、従来の回転翼かくはん機のように、せん断力にエネルギーを使わないため、低動力で多量の液体を移送できる。また、投入担体を傷めにくい構造になっている。さらに、図8のようなばっ気方式、すなわち、水面下1mぐらゐところでばっ気し、発生した気泡をオクタジットかくはん機で、図のような位置に設置されているドラフトチューブを通して下部に送り、気泡の滞留時間を長くし、酸素の溶解効率を高めようとしている。担体が投入されていても担体もドラフトチューブを通して循環・かくはんする。従来法では活性汚泥槽下部に散気装置を設置し、高圧のプロワーでばっ気していた。発生した気泡はすぐに上昇するので、滞留時間も長

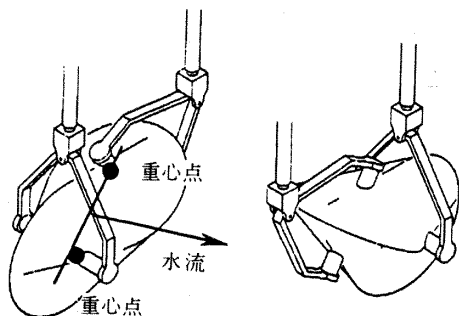


図7 オクタジットかくはん翼の形状と水流

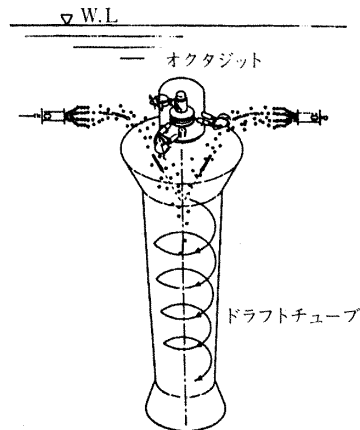


図8 オクタジットかくはん機によるばっ気/担体流動システム

くしにくい。現在、中規模の実験は終了し、大規模な実験を行おうとしている。

## 7. アンモニアストリッピング法

微生物処理にかかる時間は負荷量（窒素濃度×排水量）に比例する。難しくいうと反応速度の次数は0次反応である。一方、著者らの実験によると、アンモニアストリッピングの場合の処理速度は、厳密な表現ではないが1次反応のようである。それゆえ、反応速度論からいって高濃度アンモニア排水の場合は微生物処理は向かない。また、もう一つの理由は、微生物処理の場合は前述したように、一度硝化して脱窒する2段階のプロセスが必要である。硝化のときはpHが下がり、脱窒のときは上がり、pH調整剤も必要である。また、水素供与体となるべき有機物がないときは $\text{NH}_4\text{-N}$ の約2.5倍のメタノールが必要となる。その上、硝化菌は低温に弱いなど、微生物処理法も万能ではない。

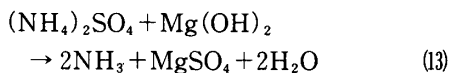
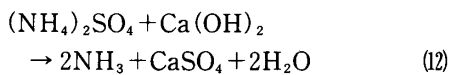
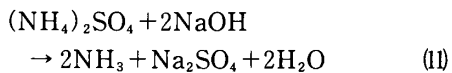
著者は高濃度アンモニア排水の処理にはアンモニアストリッピング法が非常に有効と考えている。ここで原理の説明は誌面の関係でできないが、この技術は過去にかなり研究されたが、必ずしも評判がよくなかった。その主な理由は、アンモニアストリッピング塔内で、充てん材が使用中にスケーリングによる処理性能の低下、閉塞による処理の停止などトラブルが多かった。それゆえ、スラリーの発生しやすい安価な石灰がアルカリ剤として使用しづらかった。



しかし、最近、横型回転羽根・向流多段式アンモニアストリッピング方式が提案されている。横型槽内に回転羽根を設置し、液表面をたたき排水を微粉化し、気液接触面積を増やし、ストリッピング効率を上げている。充てん材がないため、スケーリングや閉塞の心配がない。3槽に仕切られた装置内で、廃液の流れと吹込空気の流れを対向させて、少ない空気でストリッピングを試みている。スラリーに強いいため、石灰の使用が可能である。

石灰が使えると、し尿の嫌気硝化後の高濃度アンモニア及び高濃度リン含有廃液をこのシステムにかけると、アンモニアストリッピングと同時にリンもリン酸カルシウムとして沈殿除去できて面白い。実際に、今回韓国の公共畜産し尿処理場に採用された。フッ化アンモニウムの場合も同様なことが考えられる。すなわち、ストリッピングと同時にフッ化カルシウムとしてフッ素が処理できる。

アンモニアストリッピングはヘンリー常数からも分かるように温度を上げないと効率が悪い。また、ストリッピング中アンモニアのみが選択的に放散するのではなく、水分も蒸発するので、ストリッピングはある程度のエネルギーが必要となる。しかし、ストリッピング後のアンモニアを燃焼分解させる場合は、その燃焼後の熱を回収すればよい。また、処理効率がpHに大きく依存するので、一般的にはアルカリ剤の添加が必要でありコストがかかる。アルカリ剤の添加最低量は、硫酸アンモニウム含有の廃液を各種アルカリで処理するときは式(11)~式(13)より化学量論的に計算できる。

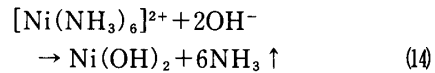


## 8. アンモニアの回収と燃焼分解

### 8.1 アンモニアの回収

ガス化したアンモニアはスクラバーの設置でアンモニア塩として回収できる。硫酸アンモニ

ウムにするのが一般的である。塩化アンモニウムとして回収しようとする、塩化アンモニウムがヒュームになりやすく、スクラバーで捕集されにくいので、工夫しないとトラブルの原因になる。アンモニア水として回収したい場合、空気ストリッピングでは、高濃度アンモニアとして回収しにくい。トナー式の蒸気ストリッピング塔が一般的には行われている。これは廃液を空気でストリッピングするのではなく、蒸気でストリッピングする方法で高濃度アンモニア廃液に向いている。しかし、数万ppmのものを数十ppmまで下げようとする、もし廃液中にNi, Ca, Mgが存在すると、ストリッピングが進むにつれてニッケルアンモニア錯体が切れて式(14)のようにNi(OH)<sub>2</sub>が析出します。



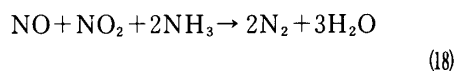
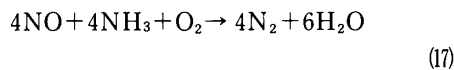
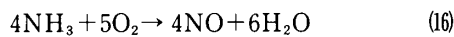
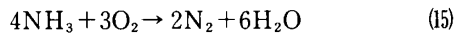
条件によっては、これが媒体となりMg, Ca, Ni, SO<sub>4</sub>などの複化合物が生成・成長し、カチカチの化合物ができ、器壁に固着し、機能停止のトラブルを起こす場合もある。対策は難しいが、大ざっぱに蒸気ストリッピングでアンモニアを回収し、残りは他の方式、例えば横型回転羽根式ストリッピング法で処理するのがよい。又は事前にNiを除去する方法も考えられる。しかし、アンモニア錯体のNiの除去は楽なことではない。

### 8.2 アンモニアの燃焼分解

著者はこれまでアンモニア燃焼分解設備は触媒燃焼も含め8プラント製作にかかわった。その経験によると、燃焼分解はアンモニアの処理の中では最もランニングコストがかからない。その理由は、以下のとおりである。

- 1) 燃焼分解は反応性がよい。例えば10万ppmのアンモニアでも比較的容易に10ppm以下に分解できる。
- 2) 反応相手の酸素は大気より無料で入手。
- 3) アンモニア1m<sup>3</sup><sub>N</sub>で3360kcalの燃焼熱を出す。ちなみに1%で約100°C温度が上昇する。
- 4) 燃焼煤などほとんどなく、熱回収も比較的容易。  
発生アンモニア濃度は処理前後の液中アンモ

ニア濃度と処理量，送風量が分かれば，式(11)～(13)で化学量論的に計算できる。触媒燃焼は1%以下が望ましい。それ以上あるときは空気で希釈して処理する。数～15%は直接燃焼がよい。15%以上になるとアンモニアの爆発範囲になるのでできれば避けた方がよい。アンモニアの燃焼分解反応は式(15)であるが一部式(16)のようにNO<sub>x</sub>が生成する。著者の経験では，直接燃焼でも燃焼方法を工夫すると意外とNO<sub>x</sub>が発生しない。NH<sub>3</sub>の燃焼のときは触媒がなくても，発生NO<sub>x</sub>とNH<sub>3</sub>が式(17)，式(18)のような反応で脱硝されるためと推定できる。



燃焼量や燃焼設備の規模にもよるがNO<sub>x</sub>規制が厳しいときは脱硝触媒を設置した方がよい。燃焼分解前のNH<sub>3</sub>を一部バイパスさせて脱硝触媒設備の中へ導入すれば式(17)，式(18)のような反応で大ざっぱには脱硝される。

## 9. 触媒による脱窒法

### 9.1 湿式触媒酸化法

湿式触媒酸化（OG法）は従来からあった高濃度有機物処理法のzimmermanプロセス（湿式酸化）に触媒を入れ，処理温度，圧力を下げた（それでも250°C，50 kgf/cm<sup>2</sup>）方式である。高濃度有機物，アンモニアあるいは硝酸アンモニウムが処理できる。原理的には面白い。しかし，設備コストが高すぎることで，ランニングコストも決して安くはないこと，金属イオン，油分などがあると触媒に悪い作用があるなど余り普及していない。

### 9.2 亜硝酸添加触媒法

最近，高濃度アンモニア排水に亜硝酸ナトリウムを添加し，触媒の下で，式(19)のような反応を起こさせる処理法が発表されている。これは以前，チバ・ガイギー社が特許を出した方法と

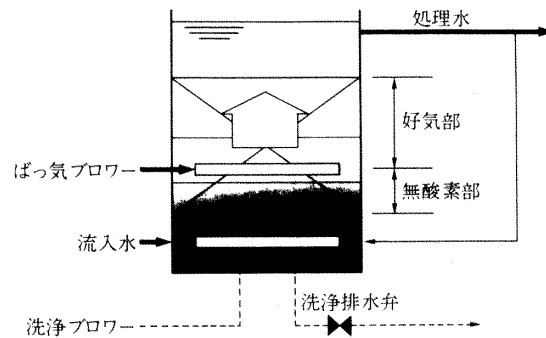
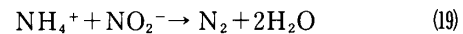


図9 バイオスチル（浮上担体，無酸素-好気性ろ床）

本質的には同一である。温度300°C以上，圧力200 kgf/cm<sup>2</sup>以上での式(19)の反応を起こさせている。今回，触媒を利用し，圧力10 kgf/cm<sup>2</sup>以下，温度も170°C程度とやりやすくなった技術が開発された。



温度，圧力を大幅に下げた点は大いに評価できるが，アンモニアの濃度に合わせて亜硝酸ナトリウムを添加せねばならず，足らなくても，過剰でも窒素が残る。少なめに入れて残留アンモニアを過酸化剤で再度処理するフローになっているが，設備コスト，ランニングコストとも高い。触媒毒の問題はOG法と同じ問題が起ると推定される。

## おわりに

過去に種々の窒素除去技術に取り組んだ経験と精力的に集めた情報を基にこの小論文をまとめた。自分の考えを大胆にいうあまり，関係者の迷惑になったり，おしかりを受ける場合あるかもしれないが，自分としては一生懸命に書いたつもりである。今後，質問や批判には誠意を持ってこたえたい。

## 参考文献

- 1) 小野政幸，内田満秋，石橋忠也：電気製鋼，63(4)，268～276
- 2) 松尾友矩訳：水質環境工学，p. 512
- 3) 井出哲夫：水理工学，p. 299
- 4) 須藤隆一：微生物固定化法による排水処理，p. 30