

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 10 日(10.12.2015)



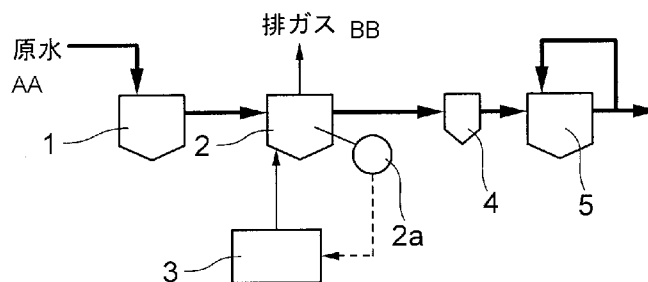
(10) 国際公開番号

WO 2015/186590 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/72 (2006.01) C02F 1/78 (2006.01)
B01D 19/00 (2006.01) C02F 3/30 (2006.01)
C02F 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065322
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 27 日(27.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-114264 2014 年 6 月 2 日(02.06.2014) JP
- (71) 出願人: 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 栗井 英司(AWAI Eiji); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 川村 和茂(KAWAMURA Kazushige); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 武田 大(TAKEDA Dai); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 辻川 典範(TSUJIKAWA Michinori); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 1 4 番 1 6 号 大正堂ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING LIQUID CONTAINING ORGANIC AMINE COMPOUND

(54) 発明の名称: アミン系有機化合物を含む液体の処理方法



AA Raw water
BB Exhaust gas

(57) Abstract: Provided is a method whereby a liquid containing an organic amine compound as a hardly biologically treatable substance can be economically and stably treated. A method for treating a liquid containing an organic amine compound, said method comprising an oxidation step for introducing an oxidizing agent into the liquid containing the organic amine compound and degrading the organic amine compound, and a biological treatment step for biologically treating the liquid having been treated in the oxidation step, characterized in that, in the oxidation step, the content of nitrogen in the liquid is measured and the amount of the oxidizing agent to be introduced into the liquid is controlled on the basis of the nitrogen content.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/186590 A1



難生物処理性物質としてアミン系有機化合物を含む液体を経済的且つ安定的に処理できる方法を提供する。アミン系有機化合物を含む液体の処理方法であって、アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を導入して該アミン系有機化合物を分解する酸化処理工程と、前記酸化処理工程で処理された液体を生物処理する生物処理工程とを有しており、前記酸化処理工程において、液体中の窒素分の含有量を測定し、前記窒素分の含有量に基づいて液体への酸化剤の導入量を制御することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：アミン系有機化合物を含む液体の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、アミン系有機化合物を含む液体の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 石油精製プラント、LNGプラント等から排出される産業廃水や下水道からの廃水は、比較的安価な廃水処理方法である生物処理で一般的に処理されている。しかし、これら廃水には生物処理が難しい難生物処理性物質が含まれることがあり、この場合はそのまま生物処理で処理するのは好ましくない。難生物処理性物質には種々のものがあり、例えばダイオキシン、有機フッ素化合物、溶剤等で用いられるジオキサン、アミン類などを挙げることができる。これら難生物処理性物質の処理には、活性炭吸着法、凝集沈殿法、フェントン酸化法、オゾン酸化法などの化学的処理が有効であることが知られており、これらの化学的処理と生物処理とを併用することで難生物処理性物質を含む廃水を処理することが可能になる。

[0003] 例えば特許文献1には、し尿や下水の有機性廃水のBOD及び窒素化合物を促進酸化法で除去する方法が示されており、具体的には廃水に含まれる難生物処理性物質をオゾンで分解すると共に窒素成分を硝酸態窒素にした後、嫌気条件で生物処理する方法が提案されている。また、特許文献2や非特許文献1には、 H_2O_2 や紫外線照射等による処理とオゾン処理とを併用して廃水に含まれる難生物処理性物質を分解した後、生物処理する方法が提案されている。また、特許文献3には、難生物処理性物質を含む廃水をオゾンで前処理した後、後段のイオン交換樹脂で処理する方法が提案されている。

[0004] さらに、難生物処理性物質としてアミン系有機化合物を含んだ廃水の処理方法について、特許文献4では、廃水に含まれるエタノールアミンと硝酸塩とに対して脱窒能を有する菌を作用させて炭素ガスとアンモニアに分解する工程と、生成したアンモニアを、硝化性能を有する活性汚泥の存在下におい

て好気条件で硝化させる工程とからなる廃水の処理方法が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60－031895号公報

特許文献2：特開平05－228496号公報

特許文献3：特開平10－244280号公報

特許文献4：特開平11－000693号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：埼玉県産業技術総合センター研究報告VOL.2（2004）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来、生物処理で対応できない廃水処理では、化学的処理を行うことが多い。さらに、生物処理の前処理として化学的処理を設ける場合は、後段の生物処理に悪影響を及ぼす難生物処理性物質の大部分が炭酸ガスになるまで分解し、最終工程として生物処理を行うことが想定されている。そのため、例えばオゾン酸化剤として使用する化学的処理の場合はコストの高いオゾンの消費量が多くなることが問題になっていた。また、オゾン処理以外の化学的処理では、コストだけでなく、安全面の配慮や大量に発生するスラッジの取り扱いが問題になることがあった。さらに前述したイオン交換樹脂や活性炭を使用する場合は煩雑な再生処理等の操作が必要になる上、そのために多くの薬剤を消費するので、コスト高になる傾向にあった。

[0008] 特に、大量のアミン系有機化合物を使用する石油精製プラントやLNGプラントは、採掘現場に近い砂漠地帯等の不便な場所に立地する場合が多く、この場合は化学的処理及び生物処理の2段階で処理する利点よりも、大量に発生する廃棄物の取り扱いや大量に使用する薬剤の入手や管理に要するコスト等のデメリットの方が大きいため、生物処理の前処理として化学的処理が実施されることは少なかった。本発明は上記した従来の問題点に鑑みてなす

れたものであり、難生物処理性物質としてアミン系有機化合物を含む液体を経済的且つ安定的に処理できる方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため、本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法は、アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を導入して前記アミン系有機化合物を分解する酸化処理工程と、前記酸化処理工程で処理された液体を生物処理する生物処理工程とを有するアミン系有機化合物を含む液体の処理方法であって、前記分解により脱離した窒素分の量に基づいて前記酸化剤の導入量を制御することを特徴としている。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、アミン系有機化合物を含む液体を経済的且つ安定的に処理することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第1実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

[図2]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第2実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

[図3]酸化処理工程における液体中の窒素分の含有量の推移を模式的に示すグラフである。

[図4]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第3実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

[図5]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第4実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

[図6]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第5実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

[図7]本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第6実施形態を示す概略のブロックフロー図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を導入して前記有機化合物を分解する酸化処理工程と、前記酸化処理工程で処理された液体を生物処理する生物処理工程とを有するアミン系有機化合物を含む液体の処理方法に関する。

[0013] まず、処理対象となるアミン系有機化合物を含む液体について説明する。アミン系有機化合物は、第一級アミン ($-NH_2$)、第二級アミン ($-NHR$)、及び第三級アミン ($-NRR'$) の内の少なくともいずれかを含む有機化合物であり、アルカノールアミン類、芳香族アミン類、又は複素環アミン類として分類されるものも含まれる。代表的なアミン系有機化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンメチル、ジメチルアミノエタノール、イソプロピルアミノエタノール、アクリルアミドピペリジン、ピペラジン、アニリン、アクリルアミドなどを挙げることができ、本発明の処理対象である液体にはこれらのアミン系有機化合物が1種または2種以上含まれる。

[0014] これらアミン系有機化合物は、石油精製プラントやLNGプラント等において炭酸ガス及び／又は硫酸水素を含むガスの洗浄用の吸収液の一部として使用されている。また、半導体装置等の電子部品の製造設備や金属加工等の工場における有機洗浄剤、原子力発電設備における腐食防止剤としても前記アミン系有機化合物が使用される。これらのプラント、設備および工場から排出される排液に本発明の処理方法を用いることができる。なお、これらの工場等から排出される廃水（排水）は、必ずしも常に同一の性状を示すものではない。

[0015] これら工場では低濃度から高濃度まで種々の濃度のアミン系有機化合物を含む廃水が日々数トン又はそれ以上のレベルで排出されており、さらに定期点検時などではその数倍から数十倍以上の廃水が一度に排出されることがある。これらの廃水に含まれるアミン系有機化合物は前述したように多種存在し、廃水中に含まれるアミン系有機化合物は分解経路が異なったり、適当な

分解剤が異なったりすることがある。さらには酸化処理や生物処理の阻害因子となる物質が含まれることもある。

[0016] また、アミン系有機化合物を含む廃水进行处理する廃水処理設備では廃水の負荷が著しく変動することが多く、上記の阻害因子が含まれる場合は除去率が低下したり廃水処理速度が低下したりして、十分な除去性能を安定して維持することが難しかった。アミン系有機化合物はオゾンや過酸化水素などの酸化剤による化学処理によっても分解することができるが、この場合は酸化剤等の分解剤を大量に使用しながら処理することが必要であった。

[0017] そこで、アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を導入して該アミン系有機化合物を分解する酸化処理工程と、前記酸化処理工程で処理された液体を生物処理する生物処理工程とを有する本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法では、該酸化処理工程において、液体中の窒素分の含有量を測定し、前記窒素分の含有量に基づいて液体への酸化剤の導入量を制御している。

[0018] 以下、かかる本発明のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法について具体的に説明する。アミン系有機化合物からの分解生成物として、化学的処理においては炭酸ガス、硝酸及び有機体窒素が発生し、生物処理（特に好気性生物処理）においては炭酸ガスとアンモニアが発生する。本発明者らは、第一級アミン、第二級アミン、又は第三級アミンからなる有機化合物を含む廃水に酸化剤としてオゾンを導入し、その分解過程を調べた。その結果、オゾン導入の初期段階では、まず酸化によってアミン系有機化合物からアミノ基が外れ、このアミノ基がアンモニア態窒素又は硝酸態窒素（すなわち、亜硝酸や硝酸）の態様を成すことを確認した。

[0019] さらに、酸化処理の初期段階で生成されるアンモニアの硝酸態窒素に対する割合（以降、アンモニアの生成率とも称する）は、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンによって異なることを見出した。具体的には、アミン系有機化合物を含む液体の酸化処理におけるアンモニアの生成率は、第一級アミン＞第二級アミン＞＞第三級アミンの順に高かった。アンモニア態窒素

は、アミン系有機化合物に酸化剤が作用した時に特に速やかに脱離して生成し、その後さらに酸化剤が作用すると、酸化が進行して硝酸態窒素に移行することがわかった。

[0020] さらに、アンモニア態窒素や硝酸態窒素の酸化は、アミン系有機化合物からの窒素分の脱離に比べ、遅れて進行することを確認した。これらアンモニア態窒素や硝酸態窒素は、生物処理において処理することが可能であるので、本発明者らは、アミン系有機化合物から窒素分が脱離したタイミング（すなわち、液体中の全窒素分において、アンモニア態窒素または硝酸態窒素の含有量が多いタイミング）で酸化処理を完了することにより、過剰な酸化剤の使用を抑制できることを見出した。

[0021] 一方、アミノ基が外れた有機化合物は、酸化分解速度が上がり炭素結合が切れて低分子化し、有機酸（特に蟻酸などのカルボン酸）、ケトン、水酸化物、アルケン、アルカン、直鎖状有機化合物、芳香族化合物等となる。前記アミノ基が外れた有機化合物はそれぞれ生物処理速度の差はあるものの、酸化処理及び生物処理に悪影響を与えることなく、速やかに炭酸ガスに変化することを確認した。また、アミノ基が外れた有機化合物は、好気性又は嫌気性のどちらの生物処理においても容易に処理できることを確認した。

[0022] 上述の検討結果に基づき、本発明者らは、酸化反応を抑制するために、酸化処理工程においてアミン系有機化合物を含む液体中の窒素分の含有量を測定し、前記窒素分の含有量に基づいて該アミン系有機化合物を含む液体への酸化剤の導入量を制御することにより経済的且つ安定的にアミンを含む液体を処理できることを見出し本発明を完成するに至った。

[0023] すなわち、従来は酸化処理工程において窒素が脱離した有機化合物を低分子化すると共に、脱離した窒素分についてはさらに酸化が進行していたため、酸化処理を行う際に酸化剤を大量に消費していた。これに対して本発明では、前述したように酸化処理工程で処理された液中の窒素分の含有量を測定することにより、その経時変化から、アミン系有機化合物から窒素分の脱離が進んだ段階を見極めて酸化剤の導入量を制御する。これにより、生物処理

で処理可能な構造（アミノ基が脱離した有機化合物、アンモニア態窒素、硝酸態窒素等）に分解し、かつ、酸化処理工程における過剰な酸化剤の使用を抑えることができ、生物処理設備に過剰な負担をかけることなく液体の処理にかかるコストを削減することができる。また、処理する液体の性状や流量がある程度変動するような場合であっても、そのために生物処理設備の設計余裕を大きめに確保しておく必要がなくなり、設備面においても経済性及び安定性を両立することができる。

[0024] [第1実施形態]

図1を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第1実施形態について説明する。先ずアミン系有機化合物を含む液体をピットやタンク等の受水槽1に受け入れた後、受水槽1に受け入れた液体を回分式又は連続式により酸化処理槽2に供給する。なお、連続式の場合、酸化処理槽2への液体の流量を一定にすることが、後述する酸化剤の導入量制御の点から好ましい。

[0025] 酸化処理槽2では、酸化剤供給器3から酸化剤が導入される（酸化処理工程）。酸化処理槽2には、受水槽1から供給された液体の窒素分の含有量を測定するためのセンサー2aが設けられており、この測定値に基づいて酸化剤供給器3から酸化処理槽2に導入される酸化剤の導入量が制御される。

[0026] 液体中の窒素分の含有量として、質量、mol量またはこれらの濃度等のいずれの値で測定を行ってもよい。酸化処理工程における液体中の窒素分の含有量の測定法としては、COD（化学的酸素要求量）、一般的な有機態窒素の測定法等が挙げられる。各種窒素分の含有量のうち少なくとも一つを測定し、得られた測定値に基づいて酸化剤の導入量を制御することが好ましい。なお、酸化処理工程において含有量を測定する窒素分として有機体窒素が好ましい。さらに有機体窒素の中でも、アンモニア態窒素および硝酸態窒素（亜硝酸、硝酸）は測定精度が高いため好適である。

[0027] 特に、アミン系有機化合物からのアンモニア態窒素の生成が硝酸態窒素の生成に比べ優先的に進行すること、アンモニア態窒素は酸化が進むと硝酸態

窒素に変化することから、液体中のアンモニア態窒素の含有量が減少に転じることは、アミン系有機化合物からのアミノ基の脱離が終了して液体が生物処理に適用できる状態となった目安となるため、酸化剤の導入量をよりの確に制御することができる。その理由について、図3を参照しながら以下に詳細に説明する。

[0028] 図3は酸化処理工程における液体中の窒素量の含有率の経時変化を示すグラフである。液体中のアンモニア態窒素の含有量は、液体の処理の初期段階において増加傾向を示すが、時間の経過に伴って減少傾向に転じる。アンモニア態窒素の含有量が減少傾向に転じる前後のタイミングで、液体中の硝酸態窒素の含有量の増加率が高くなるが、これはアンモニア態窒素の酸化が進行して硝酸態窒素に変化したことを示すものと推察される。よって、アンモニア態窒素の含有量がおおむね最大値になるように酸化剤の導入量を制御することで過不足のない最適な酸化剤の使用量となる。

[0029] ここで「アンモニア態窒素の含有量がおおむね最大値」とは、アンモニア態窒素の含有量が図3に示すような極大値を示す場合、その最大値（極大値）を100%、アンモニア態窒素の含有量0mg/L（もしくは0mol/L）を0%としたとき、アンモニア態窒素の含有量が65%以上の場合と定義する。なお、アンモニア態窒素の含有量は、80%以上となることがより好ましい。これにより、酸化剤の消費量をより低減することができる。

[0030] 酸化処理工程が回分式の場合、アンモニア態窒素の含有量の経時変化を測定することにより、その極大値（アンモニア態窒素の含有量の最大値）を見出すことができる。よって、アンモニア態窒素の含有量が最大値を示した後アンモニア態窒素の含有量が減少傾向に転じたら、酸化処理工程を終了することが好ましい。一方、酸化処理工程が連続式の場合、酸化処理工程の開始直後に、酸化処理槽2に供給される液体の供給量に対する酸化剤の導入量の割合を適宜変更しながら酸化処理槽2内のアンモニア態窒素の含有量を測定することにより、アンモニア態窒素の含有量がおおよそ最大値を示す酸化剤の導入量を決定することができる。

- [0031] あるいは、酸化処理工程後の液体中のアンモニア態窒素及び硝酸態窒素の合計量が、該液体中の有機態窒素の合計量の50～90wt%、好ましくは60～85wt%になるように酸化剤の導入量を制御してもよい。いずれの方法であっても、過剰な酸化剤の使用を抑制し、また、次工程である生物処理工程においてアミン系有機化合物をより少ない負荷に処理することができる。
- [0032] なお、上述のとおり、液体中のアンモニア態窒素の含有量の変化と硝酸態窒素の含有量の変化は相関関係にあるため、アンモニア態窒素の含有量または硝酸態窒素の含有量のいずれか一方のみを測定しても、両方の含有量を測定した場合と同様に本発明の課題を達成することができる。
- [0033] 酸化処理工程で使用する酸化剤としては、酸素、オゾン、塩素、次亜塩素酸、二酸化マンガ、過酸化水素および硝酸等を好適に用いることができる。この中でも、特にオゾンを用いることが好ましい。これにより、酸素含有官能基を有する有機化合物がより生成しやすくなる。酸化処理工程の後工程となる生物処理において、酸素含有官能基を有する有機化合物は分解が容易であり、効率的に処理することができる。酸化剤としてオゾンを使用する場合は、酸化剤供給器3に例えば無声放電によるオゾン発生装置、純水を白金電極又は過酸化鉛電極を用いて電気分解する装置、空気から高濃度酸素を製造するPSA装置等の一般的なオゾン発生機を用いることができる。
- [0034] また、酸化剤は気体状であることが好ましい。酸化処理槽2に導入される酸化剤は、廃水中でマイクロバブルやナノバブルと称される微細な気泡の形態を有しているのが好ましく、このため、例えば図7に示すように、微細バブル発生ノズルなどの微細バブル発生装置12を用いてマイクロバブルやナノバブルを発生させることが好ましい。このように、オゾンガスをマイクロバブルやナノバブル（これらマイクロバブル及び／又はナノバブルをマイクロ・ナノバブルとも称する）の形態で液体中に吹き込むことで接触面積を多く取れるだけでなく、バブルの破裂による酸化活性の増大によりさらに反応効率が高めることができる。

[0035] 図1に図示しないが、酸化処理工程前にpH処理槽を設けて、酸化処理工程に供する液体のpHを好適には8.0～14.0、より好適には10.0～13.5、最も好適には12.0～12.5に調整することが好ましい。酸化処理工程に供する液体のpHを上記範囲とすることにより、アミン系有機化合物の酸化処理をより効率的に行うことができる。なお、pH調整剤に使用するアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）、炭酸ナトリウム（ソーダ灰）、酸化カルシウム（生石灰）、水酸化カルシウム（消石灰）、炭酸カルシウム（石灰石）が挙げられる。また、酸としては、硫酸、塩酸、二酸化炭素等が挙げられる。

[0036] 図1に示す通り、酸化処理槽2で処理された液体は、pH調整槽4で所定のpHに調整された後、生物処理設備5に送られることが好ましい。pH調整槽4において、液体はpH5.0～9.0に調整されることが好ましく、pH6.0～8.0に調整されることがより好ましく、pH6.5～7.5に調整されることが最も好ましい。これにより、後工程の生物処理を効率的に行うことができる。pH調整剤として、アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）、炭酸ナトリウム（ソーダ灰）、酸化カルシウム（生石灰）、水酸化カルシウム（消石灰）、炭酸カルシウム（石灰石）が挙げられる。また、酸としては、硫酸、塩酸、二酸化炭素等が挙げられる。

[0037] 生物処理設備5に送られた液体の処理について説明する（生物処理工程）。生物処理設備5では、液体中の有機化合物を餌とする微生物を処理槽内に生息させることで有機化合物を含む液体の浄化を行うことができる。生物処理工程における生物処理は、好気性生物処理と嫌気性生物処理に大別されるが、どちらか一方、もしくは両方を組み合わせて行ってもよい。または、1槽で嫌気性と好気性を交互に間欠的に行ってもよい。

[0038] 好気性生物処理としては、処理槽内で微生物に接触させながらばっ気と攪拌を行うことで液体中の有機物を二酸化炭素等に分解する活性汚泥法、様々な媒体の表面に微生物からなる生物膜を生成・付着させて、その生物膜を利用して液体中の有機物を生物化学的に処理する生物膜法、活性汚泥で処理す

ると共に中空糸膜などの膜を用いて活性汚泥の分離を行う膜分離活性汚泥法などが挙げられる。一方、嫌気性生物処理としては、嫌気性の微生物を用いて処理槽内で液体を緩やかに流動させながら処理する嫌気性処理法などが挙げられる。なお、上述した酸化処理工程や生物処理工程の前処理や後処理として、必要に応じて膜処理、イオン交換、活性炭吸着などの処理を行ってもよい。

[0039] [第2実施形態]

次に、図2を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第2実施形態について説明する。なお、前述の第1実施形態と重複する部分については、説明を省略する。第2実施形態は、揮散処理工程（酸化処理前ばっ気槽6、後述する酸化処理後ばっ気槽9または生物処理前ばっ気槽10）を設け、液体中の揮発性物質を揮散させることを特徴としている。揮散処理工程では、アミン系有機化合物を含む液体にストリップングガスを供給して揮散処理を行う。これにより、酸化処理工程の前に、アンモニア等の揮散性物質を液体中から排出することができるため、酸化処理工程における処理対象を削減することにより酸化剤の導入量を低減することができる。

[0040] なお、揮散処理で分離されたアンモニアなどの揮発性物質を含む排ガスは、冷却装置や充填塔などの回収装置7で該アンモニアなどの揮発性物質を回収した後、燃焼装置8で燃焼処理することが好ましい。燃焼処理については特に限定するものではなく、例えば燃料としての天然ガスと過剰空気とをバーナーで燃焼させ、その火炎によって揮発性物質を燃焼酸化する方法を挙げることができる。また、排ガスに含まれるアンモニアを排煙処理に利用することもできる。

[0041] なお、本実施形態及びその他の実施形態においても、酸化処理工程において常温常圧において気体状の酸化剤（オゾン等）を用いる場合には、揮散処理と同様の効果を奏する。気体状の酸化剤を用いることにより、アミン系有機化合物の酸化と揮発性物質のストリップングとを同時に行うことができ、

揮発性物質の酸化に用いられる過剰な酸化剤の消費を抑え、効率的に目的の有機化合物の分解を促進することができる。なお、気体状の酸化剤は、その一部に酸化剤とは異なる気体（酸素、窒素等）を含んでもよい。酸化作用を有しない気体であっても、液体中に存在する揮発性物質をストリッピングすることにより、上述の揮散処理と同様の効果を得ることができる。

[0042] [第3実施形態]

次に、図4を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第3実施形態について説明する。なお、前述の第1実施形態および第2実施形態と重複する部分については、説明を省略する。第3実施形態においては、第2実施形態の酸化処理前ばっ気槽6に代わり、酸化処理槽2の後に酸化処理後ばっ気槽9を設け、揮散処理工程を実施することを特徴としている。このように酸化処理工程で処理された液体の少なくとも一部を揮散処理工程に送ることより、液体中に存在する揮発性物質をストリッピングガスを用いた揮散処理によって液体から揮散させ除去することができる。

[0043] 液体中に存在する揮発性物質とは、酸化処理工程前から液体に含まれるアンモニア、ベンゼン、トルエン、有機酸類、アルコール類等の有機化合物、また、酸化処理工程において生成したアンモニア態窒素、硝酸態窒素、低分子有機物等が挙げられる。前記揮発性物質は酸化処理・生物処理の対象である化合物も含まれるため、液体中の揮発性物質の含有量が低下したことにより、過剰な酸化剤の消費を抑えたり、酸化処理工程および生物処理工程における処理速度を向上したりすることができる。

[0044] ストリッピングガスとしては、空気、窒素、酸素等の一般的な気体を用いることができる。また、後述のとおり、各工程において排出される排ガスを用いてもよい。なお、各工程においてストリッピングガスとして排ガスを用いる場合は、その工程より後段の工程から排出される排ガスを用いることが好ましい。

[0045] さらに、揮散処理工程のうち、酸化処理後ばっ気槽9、後述する生物処理前ばっ気槽10のいずれかで処理された液体を、前記酸化処理工程に送っ

てもよい。揮散処理工程を通過後の液体は、原水に比べ、酸化処理の対象となる物質の含有量が少ないため、これを原水と混合することにより、酸化処理工程における液体中の窒素分の含有量を希釈することができ、効率的に酸化処理を行うことができる。

[0046] また、図4に示す通り、酸化処理工程、揮散処理工程に液体を循環させるシステムを採用することもできる。これにより、揮散処理および酸化処理の効率をより向上することが可能である。アミン系有機化合物から脱離したアンモニアのばっ気操作は酸化剤による酸化後速やかに行うのが効果的であり、また、より効率的な酸化剤による酸化（窒素脱離）を達成するためには、酸化処理工程で処理された液体の一部を揮散処理工程にリサイクルするのが望ましい。リサイクルされる液循環量は、酸化剤にオゾンを使用する場合は、酸化処理槽2から排出される排ガス中のオゾン濃度を計測して、この値が極力小さくなるように制御することで、オゾンの消費を最小化できる。例えば、この酸化処理工程における排ガスのオゾンガス濃度を100ppmv以下に制御することが好ましい。

[0047] 前記酸化処理および前記揮散処理工程は、共にアルカリ性雰囲気化で処理が促進されるので、例えば酸化処理前ばっ気槽6に苛性ソーダなどの塩基性の薬剤を添加してもよい。これにより、アンモニア、有機酸等の揮発性物質をより高効率に除去し、また、酸化処理工程および生物処理工程における処理速度を向上することができる。

[0048] [第4実施形態]

次に、図5を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第4実施形態について説明する。なお、前述の第1実施形態～第3実施形態のいずれかと重複する部分については、説明を省略する。第4実施形態においては、酸化処理工程後の液体を酸化処理前ばっ気槽6に供給することを特徴としている。これにより、酸化処理工程に供給される液体中の窒素分の濃度を希釈により減少させることができ、酸化処理工程において、酸化処理を効率よく進めることができる。

[0049] さらに、第4実施形態は酸化剤供給器3から気体状の酸化剤を供給するものである。したがって、酸化処理槽2から排出される排ガスには気体状の酸化剤が含まれる。酸化処理工程における排ガスを揮散処理工程（本実施形態においては、酸化処理工程前ばっ気槽6）にストリッピングガスとして利用することにより、酸化処理前ばっ気槽6において排ガス中に残存する酸化剤を利用して酸化処理を行うことができ、後段の酸化処理工程における負荷を低減することができる。

[0050] [第5実施形態]

次に、図6を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第5実施形態について説明する。なお、前述の第1実施形態～第4実施形態のいずれかと重複する部分については、説明を省略する。第5実施形態においては、酸化剤供給器3としてPSA（Pressure Swing Adsorption）装置付きオゾン発生機11を使用することを特徴としている。これにより、前記PSA装置で生成される酸素リッチガスから酸化剤としてオゾン又は酸素を生成すると共に、副生される酸素リーンガス（すなわち、窒素リッチガス）をストリッピングガスとして上記生物処理前ばっ気槽10に送り、溶解しているオゾン、酸素を揮散処理することができる。オゾンを揮散除去することにより、嫌気性、好気性を問わず、生物処理を効率よく行うことが可能になる。酸素の揮散除去は嫌気性生物処理を行ううえで効果的である。一つの装置（PSA装置付きオゾン発生機11）により、酸素リーンのストリッピングガスおよび酸化剤（オゾン、酸素）を製造することができ、液体処理システムを効率化し、かつ、コンパクトにすることができる。なお、生物処理前ばっ気槽10から排出されるガスは、図6の一点鎖線のように酸化処理前ばっ気槽6にストリッピングガスとして導入してもよい。

[0051] [第6実施形態]

次に、図7を参照しながら本発明に係るアミン系有機化合物を含む液体の処理方法の第6実施形態について説明する。なお、前述の第1実施形態～第

5実施形態のいずれかと重複する部分については、説明を省略する。第6実施形態においては、生物処理工程に導入する液体に、希釈液を混合することを特徴としている。これにより、生物処理工程に導入される液体中のアミン系有機化合物の濃度を低減することができ、生物処理槽5における処理阻害要因を低減して、生物処理槽5を高効率化することができる。希釈液としては、難生物処理性物質を含まない他系統の廃水や生物処理工程後の液体をリサイクルして利用することができる。

[0052] 以上、本発明のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法について複数の実施形態を挙げて説明したが、本発明はこれら具体例に限定されるものではなく、本発明の主旨から逸脱しない範囲の種々の態様で実施することが可能である。例えば、各実施形態における構成要素を適宜組み合わせても、本発明の課題を達成することは可能である。すなわち、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲及びその均等物に及ぶものである。

実施例

[0053] [参考例1]

難生物処理性物質であるアミン系有機化合物として、モノエタノールアミン（1級アミン）、イソプロピルアミノエタノール（2級アミン）、メチルジエチルアミン（3級アミン）、及びピペラジン（環式2級アミン）をそれぞれ純水7リットルに約0.0016mol/Lの濃度で含まれるように調製した4種類の試料を作製した。各試料の温度を室温（25℃）にした状態で、株式会社アスプ製のマイクロ・ナノバブル発生器を用いて酸素ガスから発生させたオゾンを経過流量を0.06mol/hの流量で導入した。このようにして、オゾン含有のマイクロバブルによる回分式分解試験を行った。

[0054] オゾン導入の開始時と、開始してから30分、60分及び120分経過後の各試料をサンプリングし、COD（測定法：化学的酸素消費量 JIS K0120-20）、TOC（測定法：有機態窒素 JIS K0102-22.1）、有機態窒素（測定法：有機態窒素 JIS K0102-44.1及び44.2）、アンモニア態窒素（測定法：アンモニア性窒素 JIS

K O 1 2 0 - 4 2 . 1 および 4 2 . 2) 、 及び硝酸態窒素（測定法：硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 J I S K O 1 0 2 - 4 3 . 2 . 1 ）を測定した。そして、時間の経過に伴う C O D の分解率、T O C の分解率、有機態窒素の分解率、アンモニア態窒素への分解率、及び硝酸態窒素への分解率をそれぞれ求めた。なお、分解率は、各段階の濃度（m g / L ）を処理開始時の各成分の濃度（m g / L ）で除することにより求めることができる。それらの結果を下記表 1 ～ 5 に示す。なお、下記表 1 ～ 5 の結果は液中の分析値であり、揮発したものは含まれていない。

[0055] [表1]

物質名	COD 分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
モノエタノールアミン	(96)	19	—	89
イソプロピルアミノエタノール	(50)	マイナス	5	64
メチルジエチルアミン	(230)	マイナス	4	41
ピペラジン	(285)	9	26	72

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0056] [表2]

物質名	TOC 分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
モノエタノールアミン	(42)	8	22	83
イソプロピルアミノエタノール	(92)	6	21	57
メチルジエチルアミン	(100)	2	12	34
ピペラジン	(84)	3	19	50

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0057] [表3]

物質名	有機態窒素分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
モノエタノールアミン	(23)	79	—	100
イソプロピルアミノエタノール	(22)	36	—	79
メチルジエチルアミン	(18)	29	—	55
ピペラジン	(48)	45	66	83

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0058]

[表4]

物質名	アンモニア態窒素への分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
モノエタノールアミン	(<1)	33	—	31
イソプロピルアミノエタノール	(<1)	13	—	25
メチルジエチルアミン	(<1)	8	—	11
ピペラジン	(<1)	20	25	27

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0059] [表5]

物質名	硝酸態窒素への分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
モノエタノールアミン	(<1)	46	—	69
イソプロピルアミノエタノール	(<1)	23	—	54
メチルジエチルアミン	(<1)	21	—	44
ピペラジン	(<1)	25	36	56

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0060] [参考例2]

また、オゾンによる分解副生物が生じた廃水に類似した模擬廃水として、純水に蟻酸、ブタノール、硫化ナトリウム及び硫酸アンモニウム（アンモニア）をそれぞれ添加した4種類の試料を作製し、それらの各々についても参考例1と同様の条件にて回分式分解試験を行った。そして、各物質のCODの分解率を同様にして求めた。その結果を下記表6に示す。なお、下記表6に示す結果は液中の分析値であり、揮発したものは含まれていない。

[0061] [表6]

物質名	COD 分解率[%]			
	開始時	30 分経過	60 分経過	120 分経過
蟻酸	(383)	81	98	—
ブタノール	(292)	18	31	49
硫化ナトリウム	(95)	97	98	—
硫酸アンモニウム	(47)	44	—	34

注：表中の（）内の数値は分析で得た濃度[mg/L]を示している。

[0062] 上記表1～5に示す通り、同条件における模擬廃水中のアミン系物質の分解率を測定しても、COD分解率、TOC分解率、有機態窒素分解率の示す値はそれぞれ異なる。これは、各測定方法により、アミン系物質の検出率が

異なることに起因する。本発明者らは、この中でも分解により脱離した窒素分を指標とするアミン系有機化合物を含む液体の処理方法が効果的であることを見出した。

[0063] 表4及び5の結果から、アンモニア態窒素と硝酸態窒素の和に対するアンモニア態窒素の割合は、第1級アミンでは30分後が $33 / (33 + 46) = 0.42$ 、120分後が $31 / (31 + 69) = 0.31$ となっている。同様に、第2級アミンでは30分後が $13 / (13 + 23) = 0.36$ 、120分後が $25 / (25 + 54) = 0.32$ となっており、第3級アミンでは30分後が $8 / (8 + 21) = 0.28$ 、120分後が $11 / (11 + 44) = 0.20$ となっており、環式2級アミンでは30分後が $20 / (20 + 25) = 0.44$ 、120分後が $27 / (27 + 56) = 0.33$ となっている。

[0064] 各種アミン系有機化合物の構造により窒素が脱離するタイミングが異なること、さらに、アンモニア態窒素の硝酸態窒素への酸化進行は、アミン系有機化合物からの窒素脱離や、分解副生物（有機物）のさらなる分解と比べて遅いことを本発明者らは見出した。すなわち、アンモニア態窒素と硝酸態窒素の和に対するアンモニア態窒素の割合が、高い時点（アンモニア態窒素濃度が最大となる点）から減少に転じた付近（アンモニア態窒素が硝酸態窒素へ酸化進行）がオゾン供給停止に適したタイミングとなる。

[0065] したがって、表4及び5の結果から、参考例1の実施条件において、第1級アミンを含む液体の処理においては、アンモニア態窒素と硝酸態窒素の和に対するアンモニア態窒素の割合が0.3以上の時に酸化剤の供給を停止すればよいことが分かる。同様に、液体に含まれるアミン系有機化合物が第2級アミンの場合はその割合が0.3以上の時、第3級アミンの場合はその割合が0.2以上の時、環式2級アミンの場合はその割合が0.3以上の時に酸化剤の供給を停止すればよいことが分かる。なお、実運転の際に採用する、酸化剤を停止する時の具体的なアンモニア態窒素と硝酸態窒素の和に対するアンモニア態窒素の割合は、実運転時に測定したこれらアンモニア態窒素及び硝酸態窒素のデータに基づいて定めるのが好ましい。

[0066] また、上記表 6 の結果から、分解副生物として想定される有機物等はオゾンを経続して導入することにより速やかに酸化分解されることが分かる。生物処理可能な程度以上に有機物を分解するとオゾンが無駄に消費することになるので、消費を抑制するためには速やかにオゾン分解を停止することが重要であることが分かる。更に、副生されるアンモニアの酸化は、徐々に進行するため、アンモニアの酸化抑制もオゾン消費量の抑制にとって重要である。したがって、分解により脱離した窒素分の量を測定することにより、酸化処理工程におけるアミン系有機化合物を含む液体の処理状況を予測することができ、生物処理に好適な条件になるタイミングで酸化処理工程を終了し、生物処理工程へ移行することができる。

[0067] [参考例 3]

純水 100 質量部に対して第 1 級アミンであるモノエタノールアミン (MEA) をそれぞれ 0.2 質量部、0.5 質量部、1.0 質量部、3.0 質量部、5.0 質量部、及び 10 質量部添加した 6 種類の MEA 溶液の試料を調製した。これら 6 種類の試料の各々に対して好気性生物処理を行って、生物処理の阻害度合いを調べた。具体的には、pH 計、溶存酸素濃度計、及び攪拌機能を備えた容器に、空気で酸素飽和状態にした MEA 溶液の各試料（中性付近に pH 調整）と、MEA を含む液で馴養した汚泥や pH 緩衝剤などを含む植種水を加えて、空気雰囲気の下、20℃付近で 40 時間処理した。

[0068] その結果、純水 100 質量部に MEA を 0.2 質量部、0.5 質量部、及び 1.0 質量部添加した試料は、十分に生物処理できることを COD 測定により確認した。このうち 1.0 質量部添加した試料は処理速度の低下が顕著であり、0.5 質量部の試料も 0.2 質量部の試料より処理速度が低かった。よって、1.0 質量部以下であれば処理可能であるが、安定性能を維持できる工業的に対応可能な処理速度を確保するためには 0.5 質量部（有機態窒素として 1200 mg/L）以下であることが好ましく、0.2 質量部（有機態窒素として 460 mg/L）以下がさらに好適であることがわかった。

[0069] [実施例 1]

第1級アミンであるモノエタノールアミン（以下、MEAとも記載する）を純水に溶解して、MEA濃度が 0.24 mol/L （すなわち、純水100質量部に対してMEA1.5質量部）を含む模擬廃水A（ $\text{pH}10.2$ ）を作製し、これを図4に示す酸化処理工程、揮散処理工程及び生物処理工程からなるプロセスフローに準じたラボスケール試験装置を用いて処理した。

[0070] 酸化処理槽2において、前記模擬廃水を処理量 1 L/h を標準値として供給した。また、オゾン発生器（エコデザイン株式会社製）及びマイクロ・ナノバブル発生器（株式会社アスプ製）を用いて酸素から生成したマイクロ・ナノバブル形態のオゾンガスを 0.18 mol/h を標準値として導入した。酸化処理槽2には模擬廃水中において脱離した窒素分を計測するため、エンドレスハウザー製のイオン選択電極（ NH_4-N ）を取り付けた。これにより、模擬廃水中のアンモニア含有量が最大値となるようにオゾンガスの導入量を制御した。

[0071] 具体的には、上記のオゾン導入量の標準値を初期条件として実験を開始して、その後オゾン導入量を変化させ、生成したアンモニア態窒素の量との関係を把握することにより、アンモニア態窒素の含有量の最大値と、アンモニア態窒素の含有量が最大値となる酸化処理条件（オゾン導入量）を決定した。その後、アンモニア態窒素の含有量が最大値以下、かつ、最大値の80%以上になるよう、イオン選択電極（ NH_4-N ）でアンモニア態窒素の含有量を確認しながら、オゾン導入量を制御して模擬廃水の処理を行った。なお、酸化処理槽2およびばっ気槽9における模擬廃水の滞留時間は標準として2時間とした。

[0072] さらに、酸化処理槽2には空気導入式のばっ気槽9を連通させて、該ばっ気槽9と酸化処理槽2との間において、模擬廃水を 2 L/h で循環するようにした。また、ばっ気槽9から排出されるオゾンを含む排ガスは、充填塔で硫酸水溶液を吸収液として含有不純物を吸収除去したのち放出して吸収廃液は適時抜き取り回収した。

[0073] このようにして酸化処理した模擬廃水を回収・貯蔵して、 $\text{pH}6\sim8$ の間

になるよう調整した後、空気ばっ気機構を備えた生物処理設備 5 に供給して活性汚泥を用いた好気性生物処理を行った。生物処理設備 5 において、模擬廃水の COD が 50 mg/L 以下となるように生物処理を行い、生物処理にかかった時間を計測した。

[0074] [比較例 1]

プロセスフローにおいて、ばっ気槽 9 での揮散処理、及び酸化処理槽 2 における模擬廃水の窒素分の計測を行わず酸化処理槽からの排ガス中のオゾン濃度を計測しながらオゾンガスを導入する方法を採用したこと以外は実施例 1 と同様にして模擬廃水の処理を行った。また、その他の各種条件を表 7 に示す。

[0075] [比較例 2]

各種条件を表 7 に示す通り変更した以外は、比較例 1 と同様にして模擬廃水の処理を行った。

[0076] [実施例 2]

プロセスフローにおいて、酸化処理槽 2 におけるオゾンの導入方法を、マイクロ・ナノバブルではなく散気管に変更した以外は実施例 1 と同様にした。また、その他の各種条件を表 7 に示す。

[0077] [実施例 3]

酸化処理工程において、オゾンとほぼ同量（体積比）の空気をオゾンと同時に導入した以外は、実施例 1 と同様にした。

[0078] [実施例 4]

苛性ソーダで $\text{pH } 12 \sim 12.5$ に調整した MEA 濃度 0.80 mol/L （すなわち、純水 100 質量部に対して MEA 約 5.0 質量部）の模擬廃水 B を用いたこと以外はそれぞれ実施例 1 と同様にして実施例 4 の処理を行った。

[0079] [実施例 5]

生物処理工程を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして処理を行った。実施例 5 では生物処理工程において、酸素 1% 含有の窒素リッチ

ガスを廃水にばっ気したのち、嫌気性生物処理を行い、さらにその後、好気性生物処理を行った。

[0080] [表7]

	模擬排水 (*1)	酸化処理槽 への模擬排水 供給量 (L/h)	酸化処理工 程における 窒素分の含 有量の計測	オゾン導入量 (実施例1のオゾ ン導入量を1とし た際の mol 比)	好気性生物 処理時間 (h)
実施例1	A	1	有	1	8
実施例2	A	1	有	1.5	8
実施例3	A	1	有	0.9(+air)	8
実施例4	B	1	有	4.0	9~10
実施例5	A	1	有	1	7~8
比較例1	A	1	無	3.0	6~7
比較例2	A	1	無	0.2	COD 目標値 未達

(*1) 模擬排水 A は、MEA 濃度 0.24 mol/L 、 $\text{pH} 10.2$ 、模擬排水 B は MEA 濃度 0.80 mol/L 、 $\text{pH} 12 \sim 12.5$ である。

[0081] 比較例1では、実施例1に比べてオゾン導入量が過大となった。その結果、生物処理の負荷は実施例1に比べて小さくなったものの、オゾンが効率よく使用できなかったため、システム全体としての処理効率は実施例1に比べて低かった。比較例2ではオゾン導入量が過少のため、生物処理工程において MEA が十分に処理できず、生物処理後の最終的な模擬廃水 A の COD を目標値以下とすることができなかった。

[0082] なお、実施例2は、生物処理後の模擬廃水 A の COD を目標値以下とすることができたが、実施例1に比べて分解反応速度がやや遅くなりオゾン導入量が多かった。これにより、酸化処理工程において導入される酸化剤がマイクロバブルの形態を有することによる優位性が確認された。

[0083] 実施例3ではオゾン導入時間（滞留時間）が短縮され、オゾン導入量を10%程度削減できた。これは、オゾンと同時に導入した空気により、気体性酸化剤であるオゾンによるばっ気の効果が進められ、生成したアンモニアがすみやかに揮散されたことに起因する。

[0084] 実施例4では、実施例1で使用した模擬廃水 A に比べ、MEA 濃度の高い模擬廃水 B を用いたにもかかわらず、酸化処理工程における模擬廃水中のア

ンモニア濃度は処理 20 分経過後には増加が抑制され、50 分後には低下傾向が認められた。これにより、実施例 1 に比べて短い時間で酸化処理工程を終了することができた。実施例 5 では、生物処理工程後の模擬廃水中の窒素分の含有量をさらに 40 %削減できた。また、生物処理工程にかかる時間を実施例 1 に比べて約 10 %短縮できた。

符号の説明

[0085]	1	受水槽
	2	酸化処理槽
	2 a	センサー
	3	酸化剤供給器
	4	p H調整槽
	5	生物処理設備
	5 a	嫌気性処理槽
	5 b	好気性処理槽
	6	酸化処理前ばっ気槽
	7	回収装置
	8	燃焼装置
	9	酸化処理後ばっ気槽
	10	生物処理前ばっ気槽
	11	P S A装置付きオゾン発生機
	12	微細バブル発生装置

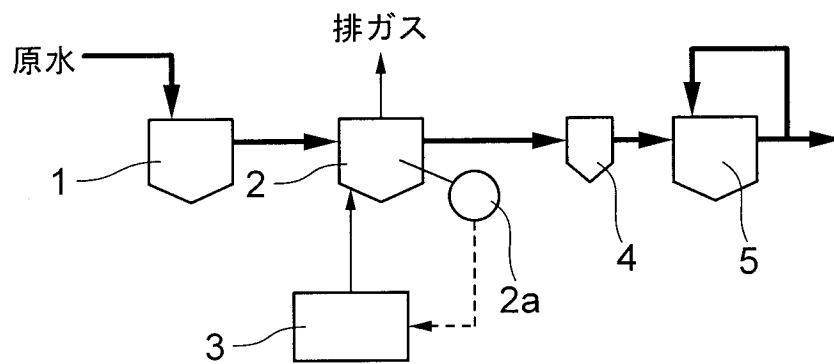
請求の範囲

- [請求項1] アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を導入して該アミン系有機化合物を分解する酸化処理工程と、前記酸化処理工程で処理された液体を生物処理する生物処理工程とを有するアミン系有機化合物を含む液体の処理方法であって、
- 前記酸化処理工程において、液体中の窒素分の含有量を測定し、前記窒素分の含有量に基づいて液体への酸化剤の導入量を制御することを特徴とするアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項2] 前記液体中の窒素分は、有機体窒素である請求項1に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項3] 前記有機体窒素は、アンモニア態窒素及び／または硝酸態窒素である請求項2に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項4] 前記液体中のアンモニア態窒素の含有量が最大値の65%～最大値になるように酸化剤の導入量を制御する、請求項3に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項5] 前記酸化処理工程において、前記液体中のアンモニア態窒素及び硝酸態窒素の合計量が、前記液体中の有機態窒素の合計量の50～90%になるように前記酸化剤の導入量を制御する、請求項3又は4に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項6] 前記酸化処理工程後の液体における有機態窒素の濃度が1200mg/L以下である請求項2～5のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項7] 更に揮散処理工程を設け、液体中の揮発性物質を揮散させる請求項1～6に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項8] 前記酸化剤は気体状である請求項1～7のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項9] 前記酸化剤はオゾンである請求項8に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。

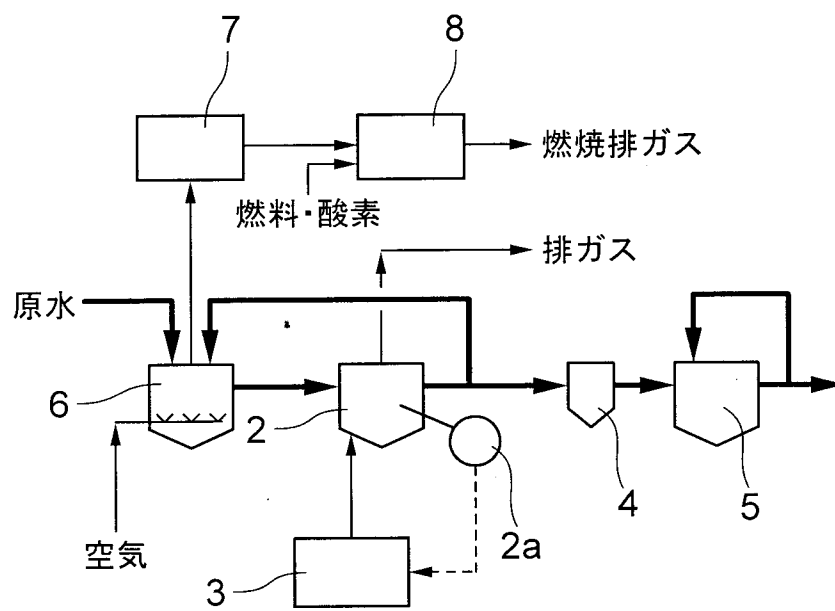
- [請求項10] 前記オゾンはP S A装置により製造され、酸化処理工程又は揮散処理工程において前記P S A装置より製造される窒素リッチガスをストリップングガスとして供給する請求項9に記載の処理方法。
- [請求項11] 前記酸化剤が、ナノバブル及び／又はマイクロバブルの形態を有している請求項8～10のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項12] 前記生物処理工程に導入する液体に、希釈液を混合する請求項1～11のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項13] 前記アミン系有機化合物を含む液体は、炭酸ガス及び／又は硫酸水素を含むガスの洗浄に用いた吸収液を含むものである請求項1～12のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項14] 前記アミン系有機化合物を含む液体は、半導体装置製造設備又は原子力発電設備において排出される排液を含むものである請求項1～12のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項15] 前記アミン系有機化合物がアルカノールアミン類、芳香族アミン類、及び複素環アミン類のうちのいずれかに分類されるものを含む請求項1～14のいずれかに記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理方法。
- [請求項16] アミン系有機化合物を含む液体に酸化剤を接触させて該アミン系有機化合物を分解する酸化処理槽と、前記酸化処理槽で処理された液体を生物処理する生物処理槽とを有するアミン系有機化合物を含む液体の処理システムであって、
前記酸化処理槽は液体中の窒素分の含有量を測定するセンサーを備えることを特徴とするアミン系有機化合物を含む液体の処理システム。
- [請求項17] 前記液体に含まれる揮発性物質を揮散させる揮散処理槽を更に設け、前記酸化処理槽で処理された液体の少なくとも一部を前記揮散処理槽に送る請求項16に記載のアミン系有機化合物を含む液体の処理シ

ステム。

[図1]



[図2]



液体中の含有量

アミン系有機化合物

硝酸態窒素

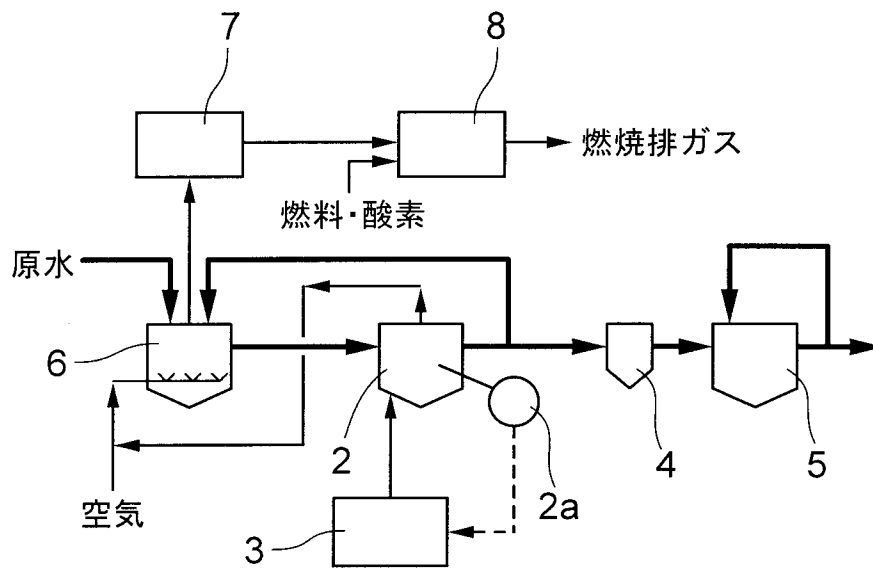
アンモニア態窒素

酸化処理工程滞留時間

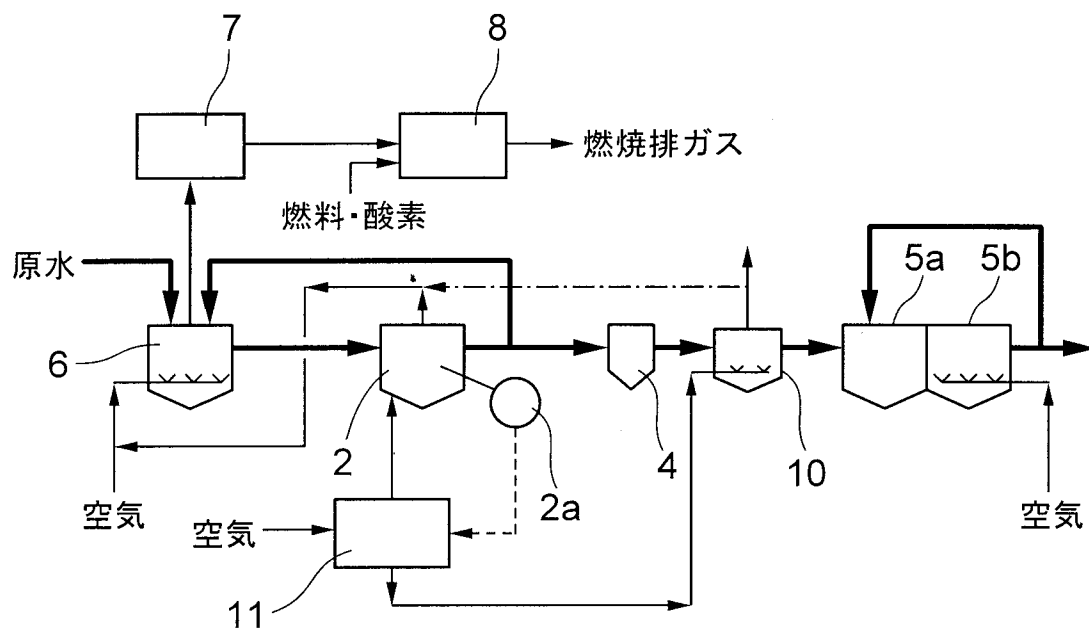
The diagram illustrates a combustion system with a water circulation loop. The components and their connections are as follows:

- 1**: A pentagonal heat exchanger that receives **原水** (raw water) from the left.
- 2**: A second pentagonal heat exchanger that receives water from **1** and is connected to a pump **2a**.
- 2a**: A circular pump that circulates water from **2** to **3**.
- 3**: A rectangular heat exchanger that receives water from **2a** and returns it to **1** via a dashed line.
- 9**: A hopper-shaped component that receives **燃料・酸素** (fuel/oxygen) from the top and **空気** (air) from the left. It has a downward arrow to **2** and a side arrow to **4**.
- 7**: A rectangular component that receives input from **9** and connects to **8**.
- 8**: A rectangular component that receives input from **7** and outputs **燃焼排ガス** (combustion exhaust gas) to the right.
- 4**: A pentagonal component that receives input from **9** and connects to **5**.
- 5**: A pentagonal component that receives input from **4** and outputs **排ガス** (exhaust gas) to the right.

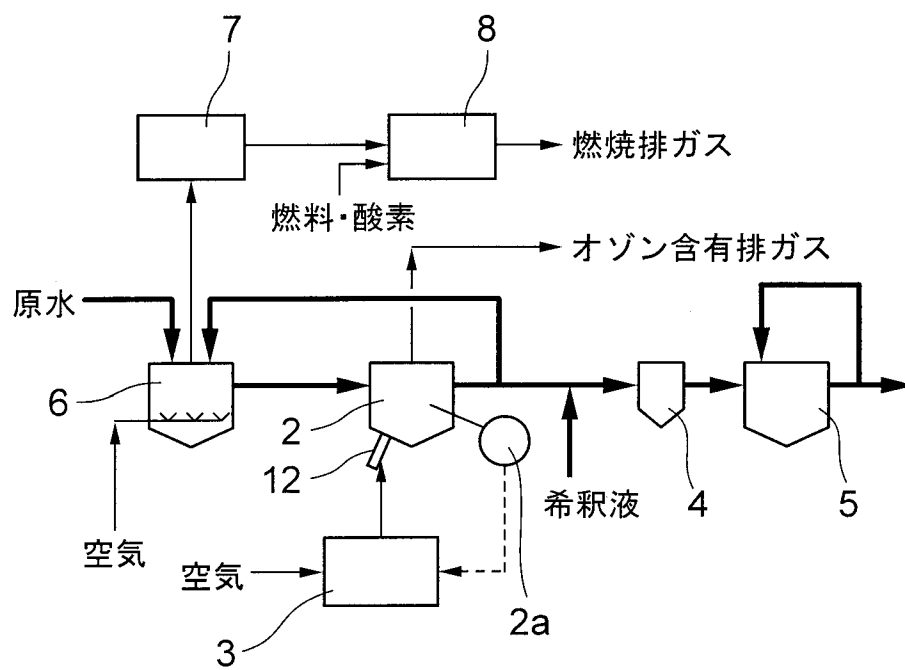
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/72(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, C02F3/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/72, B01D19/00, C02F1/20, C02F1/78, C02F3/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-117273 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 25 April 2000 (25.04.2000), claims; paragraphs [0011], [0015], [0029], [0030], [0035], [0036]; examples (Family: none)	1-6, 8-9, 13-16
Y		7, 10-14, 17
Y	JP 9-10779 A (Kankyo Engineering Co., Ltd.), 14 January 1997 (14.01.1997), claims (Family: none)	7, 10-12, 17
Y	JP 7-214092 A (Kubota Corp.), 15 August 1995 (15.08.1995), paragraph [0016] (Family: none)	7, 10-12, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August 2015 (11.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-194373 A (Mayekawa Mfg., Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraph [0012] (Family: none)	7, 10-12, 17
Y	JP 2002-79279 A (Chiyoda Corp.), 19 March 2002 (19.03.2002), paragraph [0035] (Family: none)	7, 10-12, 17
X	JP 7-96287 A (Kubota Corp.), 11 April 1995 (11.04.1995),	1-6, 8-9, 15-16
Y	claims; paragraphs [0009], [0010], [0019] (Family: none)	7, 10-14, 17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/72(2006.01)i, B01D19/00(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, C02F3/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/72, B01D19/00, C02F1/20, C02F1/78, C02F3/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-117273 A（大阪瓦斯株式会社）2000.04.25, 特許請求の範囲、[0011]、[0015]、[0029]、[0030]、[0035]、	1-6, 8-9, 13-16
Y	[0036]、実施例（ファミリーなし）	7, 10-14, 17
Y	JP 9-10779 A（環境エンジニアリング株式会社）1997.01.14, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	7, 10-12, 17
Y	JP 7-214092 A（株式会社クボタ）1995.08.15, [0016]（ファミリーなし）	7, 10-12, 17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

手島 理

4 D

5 0 8 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-194373 A (株式会社前川製作所) 2011. 10. 06, [0 0 1 2] (ファミリーなし)	7, 10-12, 17
Y	JP 2002-79279 A (千代田化工建設株式会社) 2002. 03. 19, [0 0 3 5] (ファミリーなし)	7, 10-12, 17
X	JP 7-96287 A (株式会社クボタ) 1995. 04. 11, 特許請求の範囲、[0 0 0 9]、[0 0 1 0]、[0 0 1 9] (ファミリーなし)	1-6, 8-9, 15-16
Y		7, 10-14, 17