

新潟大学工学部 正員 高橋敬雄

学生員 佐々木修 見原慶彦

1.はじめに

下水汚泥の湿式酸化法は、液相の水の存在下で、汚泥中の有機物を燃焼させる、化学的に極めて興味深い方法である。本法は脱水性の良好な汚泥が得られる・大気汚染がいない・リンを汚泥中に固定し溶出させない等の利点を有する一方で、実験装置では酸化度を60~70%以上には上げられない・窒素のバックロードが多いという欠点を有している。

筆者等は、この2つの欠点を、反応容器に触媒を添加することで解決をはかろうと試みつつある。本報告では、下水汚泥に種々の遷移金属元素の単体およびその化合物を添加する一連の実験のうち、既に結果がでているものについて報告する。

2.実験条件

実験は、内容積580mlの電磁かく拌型オートクレーブを用い、バッチ式でおこなった。反応温度260℃、反応圧力45kgf/cm²、反応時間30分。反応温度に達するまでに要する昇温時間は、30分である。酸素源としては、純酸素を用い、原料汚泥の完全燃焼に必要な理論的酸素量と等量の酸素を反応容器に添加した。

検索化合物としては、一般に触媒として多用される遷移金属元素のうちから、主なものを選び、金属単体・酸化物・硫酸塩を探索することにした(表-1)。

触媒添加量は、銅を触媒として用いた予備的な実験から、用いようとする化合物中の金属について、一律0.02モル/l添加することにした。

3.使用汚泥・分析法

原料汚泥としては、下水処理場の(初効+余効)汚泥を、目用き2mmのふるいに通した後、真空にかけ、COD(Cr)を約40g/lに調整したものをを使用した。分析法は、おおむね下水試験法によった。

4.結果

A. COD(Cr)について(図-1)

汚泥でなく、混合液についてのみ議論する。原料汚泥の値は42.4g/l、検索化合物無添加の場合の値は、8.54g/lである。

酸化触媒としては、銅化合物がとくに振れている(CuSO₄・CuO・Cu₂O)。タングステン(タングステン)は銅の働きを助える(CuWO₄)。銅化合物に次ぐものは、VIb族のバナジウム(VOSO₄・V₂O₅)、およびVIII族の白金族のペラジウム(PdO・PdSO₄)である。銅と同じIB族のAg₂SO₄も、やや小さな値を示す。

以上とは逆に、酸化が抑制される化合物としては、VIb族のモリブデン(MoO₃)、同タングステン(W)、VIII族の白金族のPtアスベスト・Ptアスベストがあげられる。これ等に加えて、VIII族の鉄族のコバルト(Co・CoSO₄)がある。

その他の化合物については、無添加の場合とほぼ同じ酸化度を示した。

B. 窒素について(表-2)

表-1. 検索化合物

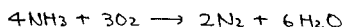
族	VB	VI b	VIII			IB
	V		Fe	Co	Ni	Cu
4	VOSO ₄ V ₂ O ₅		FeSO ₄ Fe ₂ O ₃	CoSO ₄	NiSO ₄	CuSO ₄ CuO Cu ₂ O
5		Mo	Ru	Rh	Pd	Ag
		MoO ₃	Ru	Rh	Pdアスベスト PdSO ₄ PdO	Ag ₂ SO ₄
6		W			Pt	
	W H ₂ WO ₄ CuWO ₄				Ptアスベスト	

混合液のケルダール窒素についてのみ議論する。
 族ごと、または金属元素ごとの差が比較的明確に見られる。

Ib族は無添加の場合と殆ど同じである。IVb族のバナジウム($\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)も同様である。

鉄族は、窒素が減らないものと($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co} \cdot \text{CoSO}_4$)、減る傾向にあるもの($\text{FeSO}_4 \cdot \text{Ni} \cdot \text{NiSO}_4$)とに分かれる。VIb族も同様であり、モリブデン(Mo)は殆ど減らず、 $\text{W} \cdot \text{H}_2\text{WO}_4$ は減る傾向にある。タングステン酸に銅が加わる(CuWO_4)と、窒素の減りは抑制される。

白金族は極めて興味深い。用いた触媒の全てについて窒素が減っている。特にPdアスベスト・Ptアスベストで著しい。Pd・Ptは共に金属単体として、アスベスト上にあることがわかっており、担体を用い、金属の表面積を大きくすることが効果的であることが示唆される。ルテチウム(Lu)・ロジウム(Rh)、その他についても、担体と組み合わせて実験してみる必要がある。Pdアスベスト・Ptアスベストの場合、検体中に硝酸性窒素・亜硝酸性窒素は痕跡量しか存在しなかった。従って、ケルダール窒素の減りは、硝酸・亜硝酸の生成によるものではなく、窒素ガス(N_2)の生成・気相への散逸によるものと考えられる。二



こに、湿式酸化反応に触媒を添加することにより、窒素のバクテリアロードを著しく軽減させ、更には汚泥処理系で、富栄養化の一原因物質たる窒素の除去をおこなう可能性が高くなる。

リンについて

原料汚泥中の全リン量は 498 mg/l (asP) 、検体化合物無添加時の、汚液中の全リン量は 46.1 mg/l である。

検体化合物添加時の、汚液中の全リン量は $22.2 \text{ mg/l} \sim 62.8 \text{ mg/l}$ で、無添加の時と殆ど変わらない。従って、今回使用した化合物を、実際に触媒として用いる場合でも、リンは従来どうり高率で汚泥に固定化されることが確認された。

(以上)

図-1. COD(Cr) 結果

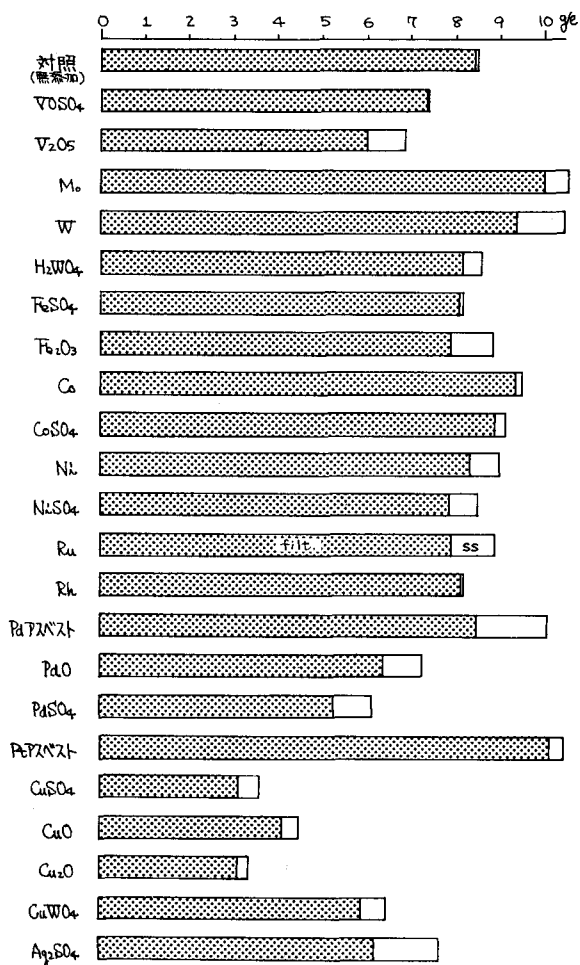


表-2. 窒素成分 結果

	Kj-N (mg/g)	Kj-N (g/g)	NH ₄ -N (mg/g)		Kj-N (mg/g)	Kj-N (g/g)	NH ₄ -N (mg/g)
対照(無添加)	1480	1360	1200	Ru	1280	1330	1220
VOSO ₄	1380	1410	1370	Rh	1290	1350	960
V ₂ O ₅	1480	1360	1380	Pdアスベスト	129	120	76
MoO ₃	1530	1390	1260	PdO	1320	1100	1080
W	1280	1240	1020	PdSO ₄	1160	1020	920
H ₂ WO ₄	1280	1280	1120	Ptアスベスト	119	104	130
FeSO ₄	1280	1410	1200	CuSO ₄	1390	1530	1340
Fe ₂ O ₃	1440	1290	1210	CuO	1480	1440	1480
Co	1440	1290	1160	Cu ₂ O	1570	1460	1370
CoSO ₄	1400	1350	1170	CuWO ₄	1480	1200	1080
Ni	1360	1290	1010	Ag ₂ SO ₄	1480	1300	1360
NiSO ₄	1280	1420	1280				