

新潟大学

(学) 磯部茂 (正) 高橋敬雄 柄沢芳高* 渋谷昭人**

1. はじめに

下水汚泥処理プロセスにおける湿式酸化法は、脱水前処理法と焼却を兼ね備えており、汚泥の脱水性が高い・大気汚染が少ない・リンを溶出させない等の特長を有する一方、酸化度が低い・窒素を溶出させるという欠点を有している。筆者らは、この欠点の克服を目的とし、反応容器に触媒を加え、酸化度を上げ窒素を窒素ガス化することを試みてきた。その結果白金系元素に酸化・脱窒双方にすぐれたものが見い出された(注)。そこで今回は、比較的成績の良かったルテニウム(Ru)・ロジウム(Rh)の2元素を取りあげ、長期の繰り返し試験に耐えうるよう、ハニカム担体に担持させたものの触媒効果について報告する。

2. 実験方法

1) 実験条件: 実験は内容量580mlの電磁攪拌式オートクレープを使用し、バッチ式で行った。原料には処理場の実装置から得た酸化分離液を、No.5Cの濾紙で濾過した濾液を使用した。反応条件は、反応温度260°C、反応圧力75kPa/cm²で、反応時間は、オートクレープが所定温度に達してから60分、酸素添加率は1.5とした。繰り返し試験の回数は、単独元素の触媒が20回、複合触媒が16回である。

2) ハニカム触媒の性状: 担体はセル数31.4個/cm²、直径60mm×高さ50mmの円筒形で、中心に直径8mmの円孔を空け、オートクレープの攪拌軸に懸架できるようにしたものである。触媒にはRu、Rhそれぞれ単独で担持させたものと、2元素をRu:Rh=1:1, 1:3, 3:1の3つの比率で担持させたものを使用し、その担持金属量は、Ru、Rh単独の場合いずれも0.278g、複合触媒の場合、いずれもRuとRh合わせて0.417gである。

3. 単独元素ハニカム担持品の繰り返し試験結果

1) ルテニウムハニカムの場合(図1・2)

COD(Cr)の値は繰り返し回数とともに新増し、18回以降をほぼ一定と見做せば、その値は対照値(触媒無添加)の約70%である。窒素については、ケルダール窒素はほぼ100%除去されている。しかし硝酸性窒素として残る量が多く、この値は対照値の約半分である。ルテニウムハニカムを使用した場合、原料中のケルダール窒素は約半分が硝酸性窒素まで酸化され、残りの半分が脱窒反応によって窒素ガス化したと考えられる。

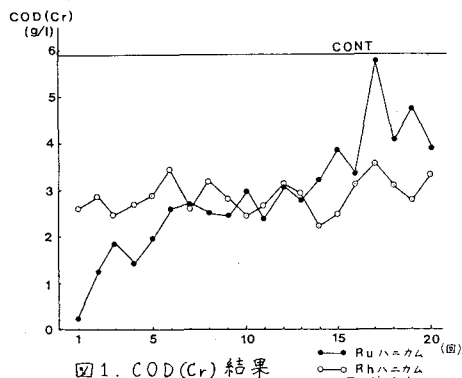


図1. COD(Cr) 結果

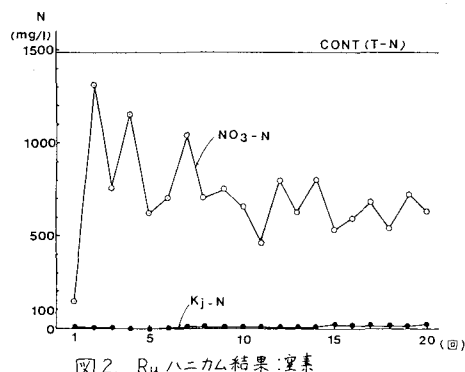


図2. Ru ハニカム結果: 窒素

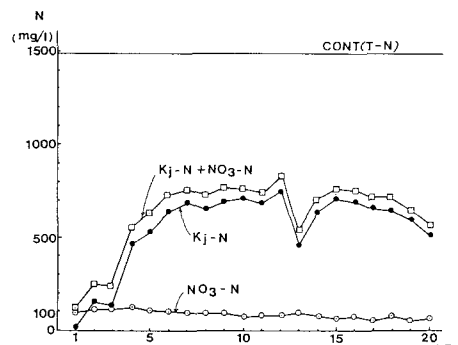


図3. Rh ハニカム結果: 窒素

2) ロジウムハニカムの場合 (図1・3)

COD(Cr)の値は繰り返し回数に無関係にほぼ一定であり、その値は対照値の約半分である。ロジウムは酸化触媒として有効であることがわかる。窒素については、ケルダール窒素は繰り返し初期によく除去されるが、次第に除去されなくなり、7回目以降はほぼ一定の値を示す。またその値は対照値の半分程度である。硝酸性窒素は対照値の10%程度でほぼ一定である。ロジウムハニカムを使用した場合、原料中のケルダール窒素は約半分が窒素ガス化され、硝化はごくわずかしき起こらないことがわかる。

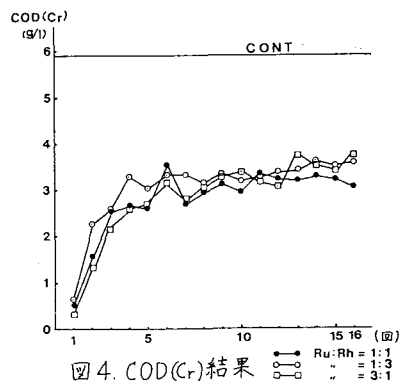


図4. COD(Cr)結果

4. Ru・Rh複合担持品の繰り返し試験結果 (図4~7)

COD(Cr)の値は3つの比率とも似た傾向を示し、繰り返し初期には低い値であるが、8回目以降対照値の約50%でほぼ一定となる。窒素については、ケルダール窒素は3つの比率ともほぼ100%除去されている。硝酸性窒素はルテニウムは比率が多いほど多く残存し、値は繰り返し回数に無関係にそれぞれほぼ一定である。ただし、最も硝酸性窒素の多いRu:Rh=3:1の場合でも、対照値の20%程度である。残りの80%は脱窒反応により窒素ガス化したと考えられる。

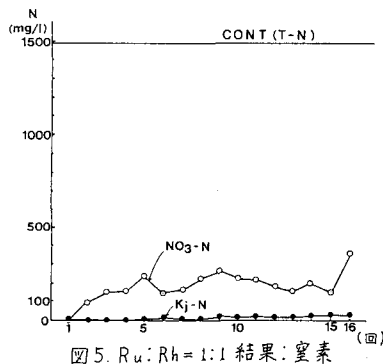


図5. Ru:Rh=1:1 結果:窒素

5. まとめ

下水汚泥湿式酸化法の酸化度・脱窒率を高めるために、ルテニウムとロジウムの触媒効果を調べた。COD(Cr)除去率については、Ru、Rh単独元素担持品でも、複合担持品でも殆んど変わりなかった。窒素については、Ru単独の場合は硝酸性窒素が、Rh単独の場合はケルダール窒素がそれぞれ対照値の半分残ってしまった。複合担持品を使用した場合は、ケルダール窒素・硝酸性窒素ともよく除去されており、単独元素にはない効果が現れることがわかった。今後は高い脱窒率を示すと共に、酸化度も高める触媒の検索を行い、また長期間の連続使用に耐えうる触媒を作っていくことが課題である。

(注)

触媒を使用した下水汚泥の湿式酸化法について、高橋・佐藤第1回土木学会新研究会研究調査発表会論文集(1983)

現在 * 川田工業(株)

** 建設省中部地方建設局

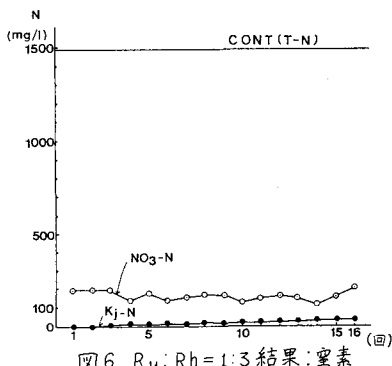


図6. Ru:Rh=1:3 結果:窒素

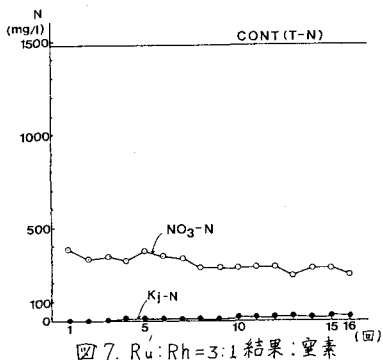


図7. Ru:Rh=3:1 結果:窒素