

湿式酸化法の研究(第2報)

— 田子の浦港ヘドロとシアンと金属イオンを含む活性汚泥の酸化 —

東京大学工学部 正会員 工博 ○近藤 準子
青藤 隆

前回、蛋白質、ミルク飼料活性汚泥、セルロース、リブニンなどの純物質の湿式酸化の結果を報告した。^(*)ここで明らかになったことは、湿式酸化には、溶解、酸化の二つのプロセスがあるが、夫々が全反応に与える影響が、物質によって異なること、一つの物質の中にも炭素は炭酸ガスとして燃え尽き、窒素はアンモニアとしてそのまま液中に存留すること、従って、窒素の処理を更に検討しなければならないことなどが明らかになった。

今回は、実際のヘドロを酸化させた場合の結果を報告する。主としてセルロースを含む田子の浦港のヘドロと、金属イオンやシアンイオンを含む東京都浮間下水処理場の返送汚泥の酸化結果である。こういう研究で何よりも重要なことは、夫々の元素についての物質収支をとることであろう。反応機構を研究する為に必要なだけでなく、他の形態での汚染のひろがりや予め防ぐことができる。分析技術・装置の不十分さから必ずしも十分、この原則を貫徹しにわけではないが、こういう方向の研究を進めたい。

§1 田子の浦港ヘドロの酸化実験

1-1. 試料採取

試料採取は6月30日と7月31日の2回行なつた。6月30日は晴天、7月31日は曇天で、7月29~30日にかけて静岡県一帯に激しい雨が降った。いずれも干潮より1~2時間後にクラム式採泥器を用いて採取した。採取地点を図-1に、その地点の岸長を表-1に示した。

1-2. ヘドロの性質

採取したヘドロの固形分指標の値を表-2に示した。ヘドロの平均的な性質としてC-2を見ればよい。大体含水率が90%に近く、残り10%のうち3割位

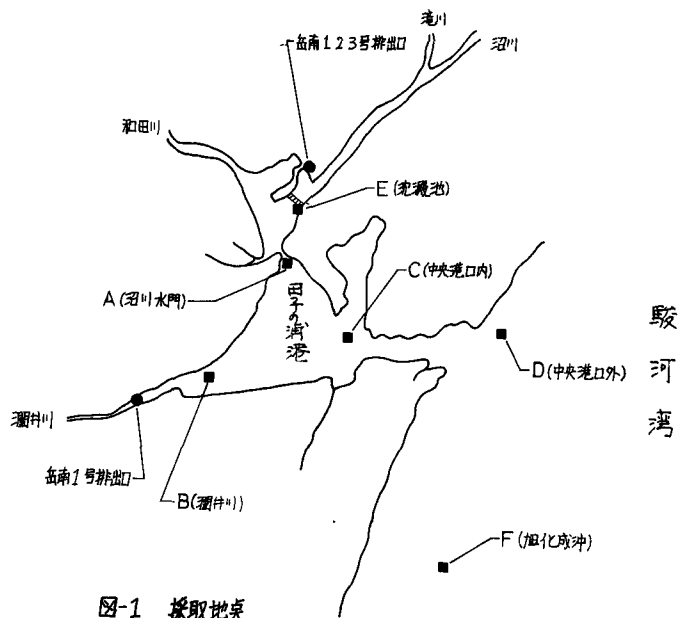


図-1 採取地点

表 I. 田子の浦港ヘドロ採取地臭

採取日 採取地臭	6 月 30 日				7 月 31 日					
	水深 (m)	ヘドロの 厚さ (m)	ヘドロ		水深 (m)	ヘドロの 厚さ (m)	ヘドロ		表層水	
			試料 番号	外観			試料 番号	外観	試料 番号	外観
田子の浦港沼川水門	4.8	4	A-1	灰色・ 硫化鉄臭	4.4	4.8	A-2		A-3	茶色・ 沈物 の落下 するの 見える。
〃 潤井川河口	1.3	4	B-1	〃	3	5.9	B-2	前回の 残り臭が Aを除き 硫化鉄 臭の 前回の 臭い	B-3	〃
〃 中央港口内	7	4	C-1	〃	6.3	4.5	C-2	〃	C-3	〃
〃 中央港口外	9.8	<1	D-1	砂が多い 真黒	—	—	—	〃	—	〃
〃 元泥濘池	1.3	<1	E-1	やや白っぽい 灰色	—	—	E-2	〃	E-3	白っぽく 混濁している 茶色
駿河湾相模湾海峡沖									F-3	薄い茶色

は塩分である。潮の干満に依らず、ヘドロは海水に浸っている。残り7割がいわゆるヘドロであり、その7割位が有機物である。ヘドロが主として繊維質からできていることは手にとってすぐ分かるが、そのみでは不い。表-3、表-4の BOD、COD のデータからみてもセルロースだけではなく、リグニン (COD/VS = 2)、酢酸 (COD/VS = ∞) などの寄与が考えられる。全窒素と COD の比は 1:100 位で、アンモニアは存在せず、アルブミニイド窒素が全窒素の 12~15% を占めている。

1-3. 溶解成分の検討

表-5 にヘドロの上澄液及び表層水の溶解成分の分析結果を示した。各欄の上段には夫々のイオンの重量濃度を、下段には Cl⁻ を 100 としたときの重量の比 (%) で表示した。A、B、C のヘドロの上澄み液中の、Cl⁻、

Table II. Sludge in Tagonoura (1970)*3)

Sample No.	water Content (%)	TS (g/Kg)	TS/VTS (%)	SS (g/Kg)	VSS/SS (%)	DS (g/Kg)	VDS/DS (%)
A-1	89.6	104	53.6				
A-2	86.7	133	57.1	102	68.1	31.0	19.3
B-1	88.7	113	46.1				
B-2	88.0	120	45.5	91.5	53.9	28.5	18.1
C-1	89.3	107	53.0				
C-2	90.1	98.7	51.0	67.8	65.2	30.9	19.9
D-1	80.5	195	9.80				
E-1	92.4	76	59.2				
E-2	92.6	74.2	58.6	69.2	60.7	4.98	29.7
A-3				89	56		
B-3				44	70		
C-3				39	40		
E-3				57	68		

Ca²⁺、Mg²⁺ の比率はほぼ海水のそれに近いが、Ca²⁺、Mg²⁺ がやや多い。それにひきかえ、SO₄²⁻ は海水組成の 2 割位しか存在しない。十分密閉したオートフレーブ中で酸化した時生成する SO₄²⁻ (全 S として表示) は、海水中の SO₄²⁻ より多い。パルプ廃液中の SO₄²⁻、SO₃²⁻ によるのか、新しい海水から補給されたのか定か

Table III. COD Data of Sludge in Tagonoura

Sample No.	COD (g/Kg)	COD/VS (g/g)	Sample No.	COD (g/Kg)	COD/VS (g/g)
A-1	63.9	1.14	A-2	100	1.32
B-1	58.5	1.12	B-2	71.5	1.31
C-1	85.3	1.50	C-2	67.8	1.35
D-1	25.5	1.35			
E-1	70.9	1.57	E-2	67.0	1.54
Cellulose		1.09 ^(*)			

Table IV. BOD Data of Sludge in Tagonoura

Sample No.	BOD ₅ (g/Kg)	BOD ₅ /COD (%)	BOD ₂₀ (g/Kg)	BOD ₂₀ /COD (%)
A-1	15	23	48	75
B-1	14	24	36	61
C-1	16	19	66	78
E-1	21	30	58	82
Cellulose ^(*)		8		65

Table V. Inorganic Dissolved(Solid) Component of Sludge

	Sample No.	pH	Electro-conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cl ⁻ (g/l)	Ca ⁺⁺ (mg/l)	Mg ⁺⁺ (mg/l)	SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	Total Sulfur as SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	Inorganic DS	
									obs. (g/l)	calc. (g/l)
入 口 上 澄 液	A-1			16.5						
	B-1			15.9						
	C-1			17.9						
	D-1			19.5						
	E-1			0.867						
	A-2	6.45	4.255x10 ⁴	17.25 (100)	456 (2.65)	1350 (7.84)	408 (2.37)	2560 (14.8)	29.7	31.3
表 層 水	B-2	6.65	4.000x10 ⁴	15.25 (100)	456 (2.99)	1190 (7.82)	608 (3.99)	3440 (22.6)	27.2	27.7
	C-2	6.60	4.130x10 ⁴	16.55 (100)	464 (2.80)	1370 (8.28)	464 (2.80)	2320 (14.0)	28.2	30.0
	E-2	5.25	5.950x10 ³	1.835 (100)	264 (14.4)	608 (33.1)	0	1053 (57.4)	3.91	3.33
	A-3	7.10	1.540x10 ³	0.339 (100)	84 (24.8)	79 (23.3)	79 (23.3)			
	B-3	7.33	1.375x10 ³	0.331 (100)	46 (13.9)	83 (25.1)	86 (25.9)			
	C-3	7.00	3.405x10 ³	0.850 (100)	116 (137)	81 (9.6)	186 (12.1)			
表 層 水	E-3	6.92	1.040x10 ³	0.198 (100)	0	96 (48.3)	24 (12.1)			
	F-3	7.80	3.920x10 ⁴	16.2 (100)	288 (1.8)	1220 (7.50)	2300 (14.2)			
Sea Water ^(*) (Av.)				19.6 (100)	412 (2.11)	1310 (6.84)	2730 (14.0)	2730 (14.0)	35.6	

ではない。田子の浦港の硫化水素ガスのSの源は主として海水中の SO_4^{2-} であるが、E-2のデータから2割位はバルブ薬液中のSと思われる。とすれば、今後各企業が泥濘池を作った場合にも硫化水素の発生を避けられぬことになるだろう。

塩素イオン(Cl^-)のすべてが海水に起因すると仮定して、その場合海水中から混入すると推定される溶解性無機成分(Inorganic DS)の量の計算値を表-5の最後の欄に示した。この計算値はいずれも実測値よりも小さい。 Cl^- のすべてが海水に起因していないことも理由の一つとして考えられるが、多分嫌気性になったために、溶解していた塩が形態を変えて泥濘した為と思われる。

1-4. ヘドロの酸化実験の条件

オートクレーブ中にヘドロと純酸素をつめ、回分法で反応実験を行なった。酸化条件を表-6に示した。反応後直ちに冷却し、気体は乾式のガスメータで体量を測定し、水を満した容器の中に導き入れ、その中から随時注射器で気体をぬき出し、ガスフロ又は検知管によるガス分析を行なった。ガスフロでは O_2 , N_2 , CO , CO_2 の定量と検知管ではHCN, NH_3 , SO_2 , H_2S , CO の有無を調べた。

Table VI. Conditions of Oxidation.

Sample No.	Temp. ($^{\circ}C$)	Pressure (kg/cm 2)	Time (hr)	Raw materials
1201	172	82	1	C-1 Sludge 85.3 g/Kg (COD)
1202	186	85	1	
1203	206	89	1	
1204	222	100	1	
1205	249	122	1	
1301	175	92	2	E-2 Sludge 67.0 g/Kg (COD)
1302	196	98	2	
1303	221	118	2	
1304	250	143	2	
1404	250	143	2	
1401	200	96	2	A-2, 100.3
1402	200	96	2	B-2, 71.5
1403	200	96	2	C-2, 67.8 g/Kg(COD)
1501	200	107	1	KCN aq.soln. 319 mg/l(CN) KCN + Activated Sludge.
1502	200	107	1	
1503	200	107	1	
1701	200	96	1	Returned Sludge (Sunamachi) Returned Sludge (Ukima) x 2.
1702	250	131	1	
1703	250	180	3~4	
1704	276	158	1	

1-5. 生成気体

いずれの場合も数十~1万 ppmの CO が検出された。 HCN , NH_3 , SO_2 , H_2S , NO_2 の存在は認められなかった。夫々のガス検知限界は、 HCN 0.2 Ppm, NH_3 5 ppm, SO_2 1 ppm, H_2S 0.5 ppm, VO_2 0.1 ppm である。

1-6. 生成残渣

酸化混合液を100 mlのメスシリンダーにとり、便宜的に30分泥濘率を測定したところ、1301~1304のシリーズでは、40 ml, 10.5, 9.0, 14% あった。250 $^{\circ}C$ になると却って泥濘率が悪くなる様子なので250 $^{\circ}C$ で再び実験をしたところ(No. 1401, 1402, 1403) 33.0%更に悪くなった。温度が高くなると灰の粒子が粗かくなり、却って泥濘率は低下する。CODやTSの変化は燃焼条件に敏感であるが、泥濘率は非常に敏感である。

これらの酸化汚泥をなぜか一日放置するとカラッと乾いて、塩分でベタベタするようになることがあった。

1-7. 酸化混合液、酸化分離液

酸化分離液のpHは大体4.5近くであった。

C-1とE-2のヘドロの場合のCODと温度との関

係を図-2に示した。原料のヘドロのCOD値を100%とし、それに対する割合(%)で表示してある。反応全体の様子は、前報のセルロースの場合と似ていて、溶解性成分が非常に少なく、酸化した有機分のほとんどがCOとCO₂になっている。A, B, C, Eの各ヘドロのCOD変化の様子はほとんど同じであった。

酸化分離液のCOD(C₁)とBOD₅は殆んど同じ値を示し、生物処理が極めて容易なことを示している。酢酸だけの場合のBOD₅/COD(C₁)は大体75~85%であるのに、この場合100%になる理由はわからない。

固形分指標の温度変化の様子を図-3に示した。原料のヘドロの全固形分を100%とし、それに対する割合(%)で表示した。

1-8 まとめと問題点

- (1) 田子の浦港ヘドロは湿式酸化法で極めてよく処理されることがわかった。有機物が多いので、自然のカロリーも十分である。
- (2) 酸化分離液の溶解性成分が割合が少なく、後の活性汚泥処理が容易と思われる、但し窒素は補給しなければならない。
- (3) 心配されたSO₂の発生は皆無で、S²⁻やSO₃²⁻はすべてSO₄²⁻になり液中に残る。
- (4) 容器の腐食が極めてひどく、C-1のサンプルを10回ほど焼いているうちにSUS322でできたオートクレーブは、リークで使いものにならないほど傷がついてしまった。

最初Cl⁻の影響のみ考えていたが、Cl⁻はそれほど多くないE-2のサンプルでも、やはり腐食が進行した。Cl⁻の他にパルプ薬液自体の影響もあると思われる。

- (5) 一酸化炭素の生成が多い。これを連続法に変えた時、どのようになるのか一寸わからぬが、酸

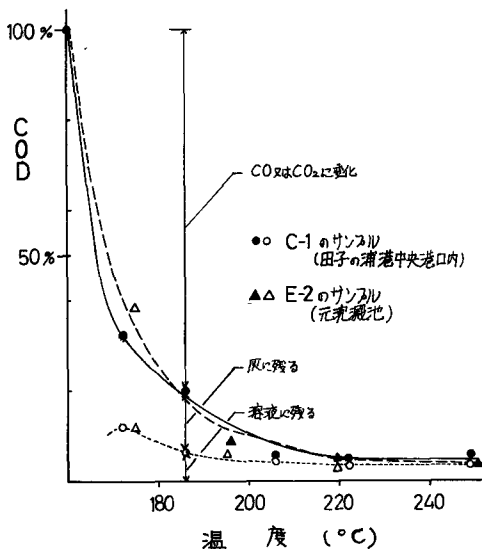


図-2. 田子の浦港ヘドロの酸化温度とCOD
(黒でつがした印は酸化混合液のCOD,
白めきの印はその上澄液のCOD)

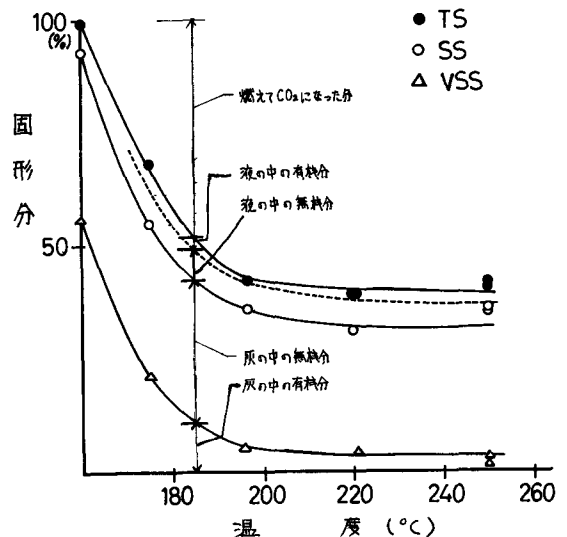


図-3. 田子の浦港ヘドロ (E-2) の酸化温度
と固形分の変化。(実線はVTSに相当
する線)

化温度をあげるか、ガスを再度燃やすしなければならぬ。

§2 金属イオンとシアンイオンを含む汚泥の酸化

2-1.

汚泥の中にシアンイオンや金属イオンが含まれている時湿式酸化させると、シアンと金属はどのような挙動を示すのか、分解するか、溶液中に溶け出すか、或いは残渣の中に固体として残存するかを調べる為に、特に金属イオン含有量の多いと思われる浮間処理場汚泥の酸化実験を行った。

2-2. 汚泥の性質

浮間処理場返送汚泥を蒸留水を用いて重量比で2倍に稀釈し、原料とした。以下これを、返送汚泥(X2)と表示する。返送汚泥は真黒で腐敗臭が強く、かなりの油がついていた。砂状物質が多く、均一な試料をぬきだすことが難しく、実験瓶のバラツキが大きくなった。2倍に稀釈して遠沈にかけると透明な液は得られないので、溶解性固形分(DS)の量は測定しなかった。

金属イオンの分析には原子吸光法を用いて、前処理は硫酸分解の後、固形分を塩酸で加熱する方法をとった。^(*) 返送汚泥(X2)の主要な特性を表-7に示した。

2-3. 酸化条件と反応気体

酸化条件は表-6に示してある。NO₁₇₀₃は、やや例外的で250℃で1時間反応させた後、反応気体を硫酸素に置換して、更に250℃で2~3時間反応させた。

反応気体中には、276℃でも尚10,000 ppmで一酸化炭素が認められた。SO₂, NH₃, HCN, NO₂は検知されなかった。

2-4. 有機成分の挙動

COD変化とNの変化のグラフを、図-4と図-5に示した。砂質がピペットで吸いあげる際に落下してしまうので、やや全体にCODや窒素が少な目に出ている傾向がある。炭素は、主として、CO₂に酸化されるが、窒素はNH₃として液中にとけ出すのは、前報のミルク銅汚泥の場合と同じである。図-4、図-5とも原料のCOD、原料のKjeldahl-Nに対する割合(%)で表わ

Table VII. Returned Sludge (x2) in Ukima Treatment Plant.

Water Content (%)	82.9
TS (g/Kg)	171
VTS/TS (%)	21.6
COD (g/Kg)	63.5
Kjeldahl-N (g/Kg)	2.18
Alb-N (g/Kg)	0.793
NH ₃ -N (g/Kg)	0.0995
Cr (mg/Kg)	106
Fe (")	1925
Cd (")	26.1
Zn (")	536
Cu (")	507
pH	6.70

Table VIII. Oxidation of Cyanide Ion.

No. of experiment	Concn. of CN ⁻		Concn. of HCN
	Raw Sludge (mg/l)	Oxidized Liquer (mg/l)	Reacted Gas (ml/l)
1501	319	0	3
1502	319	0	—
1503	1.6~3.2	0	< 0.2
1504	0.2	0	< 0.2

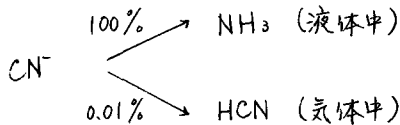
してある。

2-5. シアンの挙動

砂町処理場及び浮間処理場の汚泥のCN⁻の含有量は0.2~3.2 mg/l であったが、燃焼後の液にも反応気体中にもCN⁻は認められなかった。

シアニイオンの行方を明らかにする為に、シアニ化カリウムを蒸留水及び活性汚泥に溶かしこんで燃焼させてみた(No 1501と1502)。表-8に示される通り、いずれの場合もCN⁻は検出されなかった。No 1501の場合には、3ppmの青酸ガス(HCN)が検出されたが、これは原料中のCN⁻の0.01%が反応気体中に移行したことを示す。又、反応液中には、原料中のCNの窒素の総量に相当するアンモニア(NH₃)が生成していた。

即ち、CN⁻は湿式酸化の過程で次のように反応する。



2-6. 金属イオンの挙動

酸化混合液及びその上澄液の金属イオンの分析結果を表-9に示した。試料が少なく、10倍に稀釈して測定しているのので、この場合の各種金属の検出限界は、亜鉛21 mg/l、銅0.1 mg/l、鉄0.5 mg/l、クロム1 mg/l、カドミウム0.15 mg/lである。200℃で酸化させたNo. 1701の上澄液にはカドミウムが5 mg/l、亜鉛が94 mg/l、銅が107 mg/l、クロムが0~0.2 mg/l 溶出している。溶出量の全量に対する割合は、カドミウム16%、亜鉛15%、銅17%である。

250℃以上で酸化した液は黄色、褐色をしていったが、200℃のNo 1701は青、褐色をしていった。銅イオン溶出の為と思われる。亜鉛、カドミウム、銅は酸化温度が高くなるにつれて溶出量は減少す

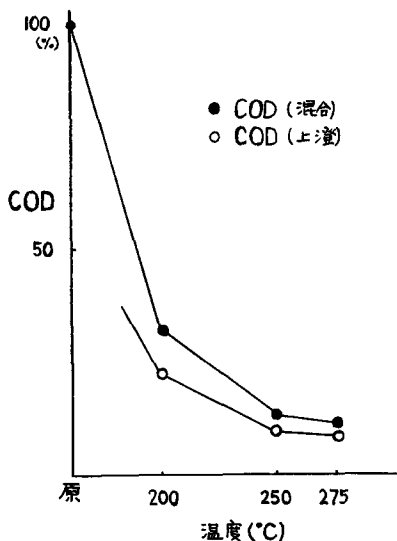


図-4. 返送汚泥(X2)の酸化温度とCOD

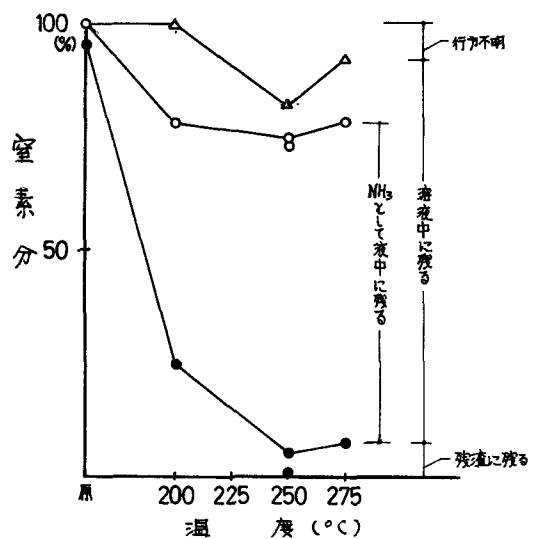


図-5. 返送汚泥(X2)の酸化温度と窒素化合物

- 残渣のKjeldahl-N
- △ 酸化混合液のKjeldahl-N

る。然し、クロムは温度が高くなる
 すると逆に溶出量が增大して

Table IX. Metal Ion in Oxidized Supernatant Liquid.

No. of experiment	Degree of oxidation (%)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)	Cu (mg/l)
1701	69.7	0.2	0.3	5	94	107
1702	86.6	25	N ^(*)	N	19	0.7
1703	86.9	13	N	N	12	0.5
1704	88.9	37	4	N	19	0.5

然し、理由は不明であるが同じ
 250℃で反応させても、反応時
 間を増すとやはり減少している。
 200℃近辺での酸化度は60~
 70%である。あまり反応温度を

あげたり、反応時間を延長させても経済的に採算がとれないので、酸化度50%位で運転して、活性汚泥にかけるという方法が普通の湿式酸化法で採用されており、どちらかといえば低酸化の湿式酸化法が普及しつつあるが、この時には、金属イオンの溶出はかなり多いと思われる。汚泥の熱処理については尚更その危険性が高い。

有機物の中に金属イオンが含まれていると、有機物の処理には全然必要がないにも拘わらず、温度をあげたり、反応時間を延長させたりしなければならず、汚泥処理のコストは極めて高価になると考えられる。このことを考慮するなら、有機物と金属が混在しないような廃水処理の方法を考えなければならぬであろう。やむを得ず混入する場合には、かなり高温、高圧で運転されなければならない。

2-7. まとめと問題点

(1) 浮間処理場汚泥の有機質は湿式酸化法で極めて容易に酸化されるが、汚泥の中に含まれる無機質が多いので、スペース、熱量の点から考えて無駄が多い。

湿式酸化法のみならず、汚泥を燃焼させる場合には、汚泥の中に含まれる砂そのものを少なくするような廃水処理系統を考えるべきであろう。

(2) 脱水過程で薬注すると、燃焼中の腐蝕、大気汚染を惹起しやすい。浮間処理場の汚泥の脱水は容易だが、この砂質に因るとすれば、(1)で述べた燃焼の際のロスに覚悟して、薬注の代りに汚泥の中に砂を混入する方法も迷って考えられる。

(3) 汚泥中のシアンイオンは、殆んどすべてアンモニアに変化するが、気体中に青酸ガスが含まれる可能性もあるので、気体の再燃焼なり、水に吸収させる方法を考えなければならない。

(4) 低温で酸化するとかなりの量のカドミウム、銅、亜鉛が溶出するが、高温では溶出しにくい。

(5) 高温では逆にクロムが溶出しやすい。

(6) 金属イオンを含む汚泥での、湿式酸化の低酸化度運転は危険である。

(*) 有機物の酸分解については、山岸氏(東大、都市工科大学院)の方法に拠った。彼の研究によればこの方法による天々のイオンの回収率は、銅が76~84%、鉄が68~75%、クロムが76~87%、亜鉛が41~71%、カドミウムが82~88%であり、シリカ(SiO₂)が存在すると更に回収率は天々48、21、11、0、70%に低下するとのことである。

今回の試料は砂質を多く含み、突沸を起し、酸分解が充分行なえなから、為、回収率がより低い可能性も強い。

(*2) 近藤準子, 有藤 隆, オ6回衛生工学研究討論会講演論文集, 18頁 (1970年, 東京)

(*3) ここに用いられている略号は以下の意味である。

TS = Total Solid 全固形分量量

VTS = Volatile (Total) Solid TSのうちで 600°Cで燃えて消失する分の重量 (有機質)

SS = Suspended Solid 懸濁物質重量

VSS = Volatile (Suspended) Solid SSのうちで 600°Cで消失する分の重量 (有機質)

DS = Dissolved Solid = TS - SS 溶解性固形分量量

VDS = VTS - VSS 溶解性の有機物質

(*4) 近藤準子, 山崎康男, オ7回下水道研究発表会講演集, 215頁 (1970, 仙台)

(*5) 岡沢社好, オ6回衛生工学研究討論会講演論文集, 1頁 (1970年, 東京)

(*6) 半谷高久, 水質調査法 (丸善) の69頁, 表3.20の数値に1.03倍した。

(*7) N: 検知限界以下

試料採取に協力下さった静岡県日子の浦港管理事務所, 東京都下水道局, 浮間処理場の皆様に感謝致します。

この仕事をすすめるにあたり, 山本昂天君, 有藤彰君, 近藤安江工人の力添えがありました。重ねて感謝致します。