

湿式酸化法の研究(第2報)

田子の浦ヘッド口とシアンと金属イオンを含む活性汚泥の酸化(討 議)

京都大学 岩井 重久

一般に回分法で湿式酸化の実験を行なう場合に、実験技術として最も問題となるのは所定の燃焼条件にまで反応容器内容物を調整することが瞬間的に行ない得ないこと、とくに温度と所定の反応温度にまで上げることにかなりの時間を要することである。したがって、ある温度、ある圧力で行なった実験といっても、実際には反応はその温度に達する以前から始まっており、この影響をどのように評価するかには大きな疑問が残る。こういった問題に対応するための手法として、塩谷ら⁽⁴⁾はオートクレーブ内に酸素はいしは空気かわりに窒素を用いて所定の反応温度まで上昇せしめたのち、窒素と酸素とを置換するという手法によってこの影響を軽減しようと試みているが、これとても無酸素状態においてすらある種の変化、すなわちポーチアスプロセスにおける変化と類似の変化が起るために完全とはいえない。近藤氏らは実験条件を詳細にわたって明示されていないので、この点についてうかがい知る余地もないが、いずれにしても実験条件がある程度 *idealize* されていなければ、この実験に基づいて装置の設計を行なう上での多くの不確定要素が残ると思われる。

つぎに実験に際して 空気かわりに純酸素が使用されており、またその理由については全く触れられていないが、このことは非常に大きな意味を持つと考えられる。すなわち、現段階においては湿式酸化における律速段階がいずれにあるかということは必ずしも十分に解明されておらず、したがって酸素供給速度が反応に律速する可能性は多分にある。ゆえに、空気を用いた場合と純酸素を用いた場合とでは反応状態が非常に異なるといった可能性が否定しきれない以上、純酸素を用いるべき積極的な理由がある場合を除いては、空気を用いるべきではなかろうか。また、酸素の存在下で反応を行なわせる湿式酸化方式では反応容器の腐蝕が激しいため、無酸素状態で反応させるポーチアスプロセスが注目を集めつつある現状を考え合わせると、近藤氏らが指摘されている容器の腐蝕も純酸素の使用とある程度の関連を有するのではないかと推察される。

さらに、シアンはいしは重金属類の挙動について述べておられるが、こういった問題は反応汚泥の pH と密接な関連を有するので、pH との関連において述べなければ全く意味を持たないと思われる。シアンの場合、低 pH 領域では、シアン塩が HCN に解離し、これは容易に液中からガス中へ揮散する。pH が高くなるに従ってシアンガスの揮散速度は遅くなるが、湿式酸化の過程では、CN⁻が NH₃ に変化する反応と、反応によって生成したガスに同伴して HCN が揮散する作用とが並行して進んでいることは当然であり、両者の相対的な速度の関係がシアンの挙動を支配することは言うまでもない。したがって、NH₃ に変化するものとガス中に揮散するものとの比は一義的に定まるものではないと考えられる。また、論者らはすでに活性汚泥による重金属の除去に関して研究を行ってきたが、一般に活性汚泥による重金属の除去量のうちで、活性汚泥細胞内にまで移行するものの量は比較的少なく、相当量が重金属の水酸化物の形で活性汚泥フロックと共同沈殿を形成していることを認めた。ゆえに、こうした形の重金属は pH の低下によって容易に液中に溶出するばかりでなく、細胞内へ移行する重金属さえもが、pH の低下によって減少することが判明している。ところで、湿式酸化においては、酢酸を主体

とする有機酸の生成によりpHの低下が生じるのが通例であって、この点を考慮すれば、本研究で指摘された重金属類の溶離の現象は、何ら湿式酸化独自の作用でなく、単にpHの低下および重金属の吸着性であるSSの減少とに起因するものであるとも考えられ、またこの考察が正しければ、その防止対策も原料汚泥のpHをあらかじめ高めておきさえすればよいことになり、まして重要な問題とは思われない。

(1) 高松, 橋本, 塩谷, 小山; 第24回土木学会年次学術講演会, 昭和44年9月