

■ 技術報告 ■

触媒を用いる省資源型新規廃水の高次処理方法

Catalytic Wet Oxidation Process.—Advanced Treatment of Wastewater.

原 田 吉 明*

Yoshiaki Harada

概 要

本プロセスは、新しく開発した固体触媒を用い、高温高圧下で各種廃水中の高濃度のアンモニア、COD、BOD等の汚濁物質並びに懸濁物質を無希釈下一段の工程で、酸化、高次処理を行う接触湿式酸化法である。汚濁成分は、窒素、炭酸ガス、水等への無害な形に変えられると共に、合わせて脱色・脱臭・殺菌までを可能とする。本プロセスは、従来方法に比べ比例費の低減も含めた省資源型新規廃水の高次処理方法である。プロセスの概要、反応機構、及び新規触媒による各種廃水についての処理性能等を中心に報告する。

1. はじめに

廃水の規制については、COD総量規制の実施、または最近の開鎖性海域における富栄養化防止措置としての窒素、リン規制の動きがある。(1983年12月25日湖沼の窒素およびリンに係る環境基準の設定)。このような規制の動向に対して産業界では、規制に合わせて順次廃水の処理工程を付加して対応してきた。たとえばコークス炉工場から発生するガス液は、難分解性成分を含み、汚濁負荷も高く、従来の生物学的な方法や物理化学的な方法での直接処理による性能の限界もあり、従来技術によればCOD、アンモニアとも高度に処理する為には、図-1(A)に示すように多くの工程の工程の組み合わせや希釈等を必要とする。

これに対し本プロセスは、図-1(B)に示すように発生源の廃水を希釈することなく、一段の工程でCOD、アンモニア、BOD成分や懸濁物質等を高度に分解すると合わせ、脱色、脱臭、殺菌迄を含めた高次処理を行う事ができる。又、汚泥等を発生しない。これらより図-1(A)での活性炭工程出口の水質と同等又はそれ以上の良好な水質を得るものである。これらは昨年

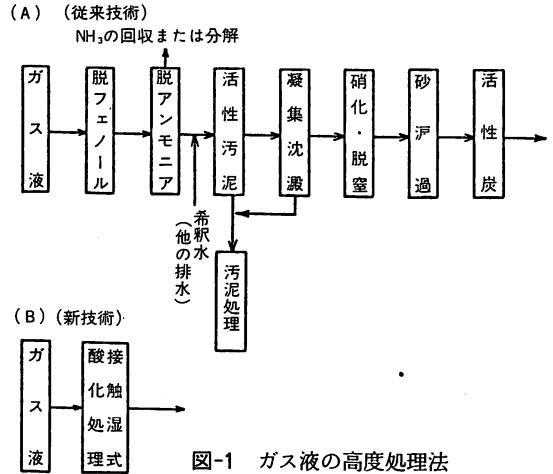


図-1 ガス液の高度処理法

の低成長時代における水の再利用や、省エネルギーの水処理技術の開発要望に対しても対応でき、廃水処理の理想形と考えられる。

この方法は、高温高圧下で汚濁成分の接触湿式酸化を行い、一段の工程で無害な窒素、炭酸ガス水等へ転換するプロセスであり、新しく開発した固体触媒を用いるのが特徴である。

廃水の処理方式を大別すると表1のように区分できる。高温、高圧のもと触媒を用いないで湿式酸化する方法として、Zimmerman Processがよく知られ、この方法は高濃度COD成分含有廃水の生物処理法の前処理あるいは、下水汚泥の脱水性向上策として過去に多く採用されてきた。しかし、前述の水質規制動向に対しては、Zimmerman Processでは、COD成分の分解性に限界(COD除去率で40~80%)があり、またアンモニア成分が分解されず2次、3次の排水処理設備を要するのと合わせ、排ガス処理等も必要とする欠点があった。

湿式酸化法において、優れた活性を有する触媒の開

*大阪ガス㈱総合研究所特別プロジェクト原田グループリーダー
〒554 大阪市此花区西島6丁目19-9

(註) 本研究会第5回研究発表会(61/4/24)にて講演
原稿受理(61/7/25)

表1 廃水の処理方式

タイプ	処 理 方 法					2 次 的 処 理 の 要 否	汚 濁 物 質 分 解 能 力
	処理条件	酸化剤	接着剤	方式名	処理時間 (hr)		
酸 化	常 温 ~50°C	空気orO ₂	微生物	(酸素) 活性汚泥法	(BOD 200 p)	余剰汚泥処分	難生物分解性物あり
		O ₃		オゾン酸化	0~2	なし	
	中 温 150~320°C	H ₂ O ₂	Fe	フェントン法	0~2	なし	
		空気orO ₂		Zimmerman法	0~2	排ガス処理 (臭気)	アンモニアの分解不可, 有機酸が残る
	加 圧	同 上	均一系触媒		0~2	触媒重 金属処理	
		同 上	固体触媒	OG式接触 湿式酸化法	0~2	なし	N化合物も高度に分解, 脱色, 脱臭も可
高 温 600°C以上 常 圧	空 気		焼却法		燃焼排ガス 処理灰の処分	完 全 燃 焼	
非 酸 化	常 温 ~50°C		微生物	嫌気性消化	500~700	余剰汚泥処分	後 処 理 法
			(吸着剤)	物理吸着法		吸着剤処分	後 処 理 法
	常 圧		金属鉄	還元処理法	0~2		塩素化合物の脱塩素

発によってこの欠点を除くことができ、現在触媒を用いる湿式酸化法が、実用に供しうる段階に達したものである。

2. 湿式酸化法 (既存法—Zimmerman Process)

従来の触媒を用いない湿式酸化法は、発明者 Zimmerman の名をとりジンプロ法とよばれている。これはパルプ廃液の処理を目的としてプロセスが確立され、その後下水汚泥の処理に適用されてシカゴ等米国の諸都市で実用化された。日本においては横浜市等における下水汚泥の処理例もあるが、主として生し尿の処理法として普及し、更に石油化学工場廃水、主としてア

クリロニトリル製造工程廃水の処理に適用され高温、高圧下で処理が行われている。(国内では80基, 世界で300基以上建設, 稼動中)

しかしながらこのジンプロ法は、前記のようにCODの分解性に限界がある事、またアンモニア成分が除去されないこと等より、二次、三次処理設備を要し、最近の水質規制の動向に対応できない点やプロセス出口の排ガスについての臭気対策を必要とする等の欠点がある。以下ジンプロ法でコークス炉ガスプラントから発生するガス液についての結果を図-2, 3に示す。(y軸上の値は原水濃度を示す—以下同じ)。温度を上げても、反応時間を2~3時間と長くしてもCOD値として

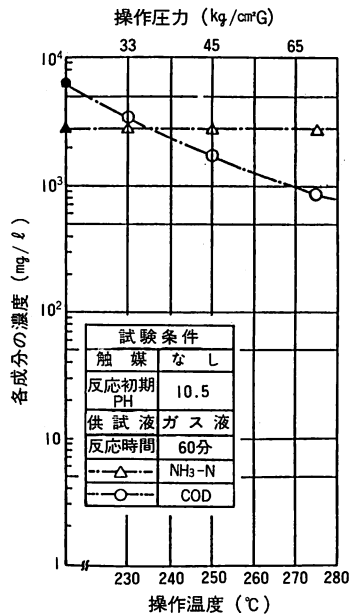


図-2 操作温度の影響 (ジンプロ法)

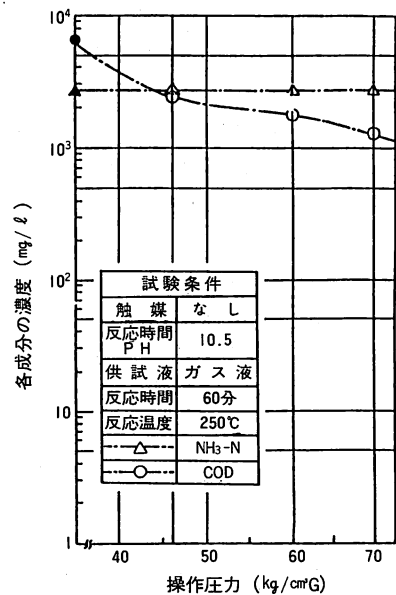


図-3 操作圧力の影響 (ジンプロ法)

表2 ジンプロ法での処理例

		し尿			下水汚泥			下水汚泥		
温度	℃	215~235			205~245			165		
圧力	kg/cm ² G	70			84			7.5		
反応時間	Hr	1.3			1.0			1.0		
処理方法	-	ジンプロ法(無触媒系)			同 左			同 左		
成分		原水	処理水	除去率(%)	原水	処理水	除去率(%)	原水	処理水	除去率(%)
pH	-	7.9	8.0			6.7				
BOD	mg/l	7,400	6,300	14.9		9,000		21,200	7,740	63.5
COD(Mn)	mg/l	4,500	1,710	62.0				9,810	3,840	60.9
COD(Cr)	mg/l	20,800	10,400	50.0	40,000	15,600	61.0	52,700	13,100	75.1
T-N	mg/l	2,430	2,390	1.6	1,720	1,610	6.4			
NH ₃ -N	mg/l	1,790	1,910	(増加)	970	920	5.2			
SS	mg/l	9,450	165	98.3		250		26,000	984	96.2
出典		O市データ			佐藤, 田中, 下水道協会誌 Vol15, No.166, P22(1978)			大宮他, 神戸市における汚泥処理小規模プラントに関する技術調査報告書		

* 熱処理分離液といわれている。

1,000ppm以下にする事はできない。また同法によるし尿および下水汚泥の熱処理例を表2に示すが、各成分の除去率は高くなく、COD(Cr)除去率で50~75%であり、アンモニアについてはほとんど除去することができない。

3. OG式接触湿式酸化法

3.1 プロセスの概要

プロセスフローを図-4に示す。原廃水はポンプにより昇圧され、必要に応じてアルカリ液によりpHを調整した後、熱交換器により反応器からの高温処理水で予熱される。反応に必要な空気(酸素)は、圧縮機により昇圧後、廃水と混合されて加熱炉に入れられる。

なお廃水中に含まれるCOD成分の濃度が高い場合、反応に必要な高温が反応熱によって得られる為、プラント始動時以外この加熱炉はバイパスされる。

図-5に廃水中の有機物量と必要熱量の関係を示す¹⁾。これより湿式酸化法では廃水中のCOD値として10g/l以上において自燃させる事が可能である。OGプロセスにおいては、COD成分のみならず廃水中に含まれるアンモニア成分の分解による反応熱も合わせて有効に熱回収に寄与できる。表4に各物質の発熱量を示す。

所定の温度、圧力下で触媒を充填した反応器に導入された廃水中の汚濁成分(COD, アンモニア等)は、表5の反応により分解される。又、COD成分の分解機構は、表6に示すように低分子量カルボン酸である中間生成物等を経て最終的に炭酸ガス、水等に分解される。従って反応器を出た排ガス中にはNO_xやSO_xを含まず臭気もない。

反応器を出た気液混相流は、熱回収、冷却され必要

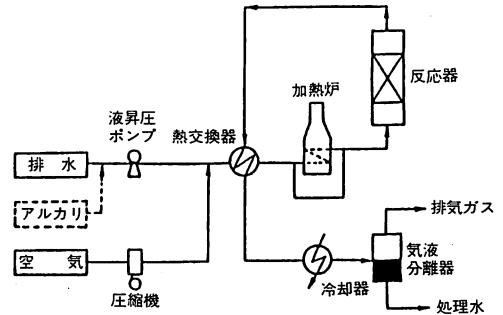


図-4 プロセスの概略フロー

表3 反応条件

	範囲
温度(℃)	200~300
圧力(kg/cm ² G)	15~100
S V(Hr ⁻¹)	0.5~10
空気比(対理論値)	1.05~1.2

に反応ガスと液に分離された後、それぞれ系外に排出される。

3.2 反応条件

反応条件は排水中汚濁成分の種類、濃度、形態あるいは目標水質により変わるが、通常は表3の条件を適用する。

(1) 温度、圧力

温度、圧力はいずれも高い程反応速度が大きくなる。(圧力は、水が液相を保つに十分な値を保持する必要がある。)

反応速度は、酸素分圧にほぼ比例するので空気の酸素富化または純酸素の使用は温度、圧力の低減につながる。

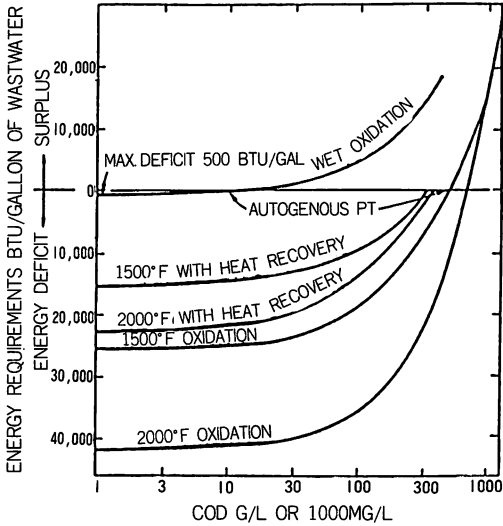


図-5 廃水中の有機物量と必要熱量¹⁾
(湿式酸化と燃焼法の比較)

表4 各物質の発熱量

物質名	燃 焼 熱	
	kcal/kg	kcal/kg-消費酸素
酢 酸	3,485	3,270
シ ュ ウ 酸	668	3,750
ピ リ ジ ン	8,310	3,280
フ ェ ノ ール	7,608	3,260
エ タ ノ ール	6,806	3,400
セ ル ロ ー ス	3,744	3,490
サルファイト廃液	4,390	3,320
下水活性汚泥	3,635	3,040
ア ラ ニ ン	4,379	3,248

表5 分解反応

1) 窒素化合物 (アンモニア、シアン化合物等の窒素化合物) →N ₂ , H ₂ O及びCO ₂ に分解 例: $NH_3 + 3/4 O_2 \rightarrow 1/2 N_2 + 3/2 H_2O$
2) 有機物 (炭化水素、一般のBOD, COD成分等) →H ₂ O及びCO ₂ に分解 例: $C_6H_5OH + 7 O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3 H_2O$
3) 硫黄化合物 (硫化物、ロタン塩、チオ硫酸塩等) →SO ₄ 塩, H ₂ O及びCO ₂ に分解 例: $(NH_4)_2S_2O_3 + 7/2 O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 2H_2SO_4$ $NH_4SCN + 7/2 O_2 \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2 + H_2SO_4$
(備 考) 可燃性S, S性分も上記と同様に分解される。

(2) 反応時間

反応時間を長くとる事により汚濁物質の分解率が
高くなる。通常0.1～2時間である。

(3) 酸素量

前記各成分の分解反応による理論酸素量の1.05～
1.2倍で十分分解できる。

(4) pH

廃水中のアンモニア化合物 (有機系窒素化合物も
含む) が窒素に、また硫黄化合物が硫酸イオンに変
化するため反応の進行に従って液のpHは酸性側に
移行する。このため反応前もしくは、反応途中でア
ルカリ液を添加し、処理水として放流可能なpH(5.8
～8.6)に調整される。

3.3 コークス炉工場からの発生排水(ガス液)の処理

12インチの反応器からなるテストプラント (廃水処
理能力6 m³/日、図-6参照) を用いガス液を処理した結
果例を表7に示す。

高濃度COD、アンモニア成分は反応時間24分 (SV=
2.5 Hr⁻¹) において共に10ppm以下まで、またフェノ
ール、シアンも検出下限値以下まで分解され、更に懸

表6 COD成分の分解機構

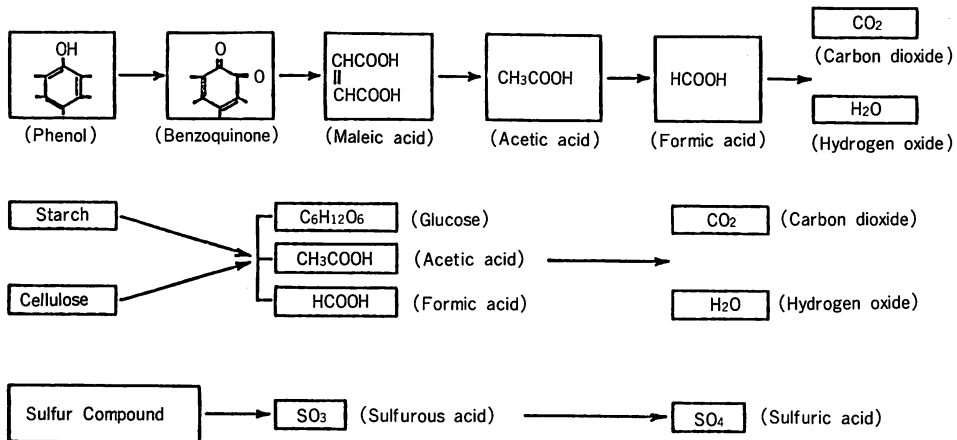


表7 本法によるガス液の処理結果例

処条 理件	温 度	圧 力	液 量	空気量	S V	触 媒					
	(°C)	(kg/cm ² G)	(ℓ/Hr)	(Nm ³ /Hr)	(Hr ⁻¹)	貴金属触媒					
	250	70	200	14.4	2.5						
原 処 理 水 及 水 び 質	分析項目	pH	NH ₃ -N	COD	TOD	フェノール	T-N	CN	S.S	臭 気	
	原 水 (mg/ℓ)	10.5	3,080	5,870	17,500	1,700	3,750	15	60	アンモニア フェノール臭	
	処理水 (mg/ℓ)	6.4	3	<10	N. D	N. D	160	N. D	N. D	臭気なし	
	分解率 (%)	-	99.9<	99.8<	99.9<	99.9<	95.7	99.9<	99.9<	-	
排組 ガ ス 成 組	成 分	N ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO _x (mg/Nm ³)	SO _x (mg/Nm ³)	NH ₃ -N 臭 気 (mg/Nm ³)				
	組 成	83.1	9.9	7.0	N. D	N. D	N. D	なし			

濁物質 (SS) 成分も完全に除去できた。一方排ガス中の NO_x, SO_x は定量下限値 (それぞれ 0.5 および 2.0 mg/Nm³) 以下で生成が認められない。

反応機構、とくに COD の接触反応機構は表 6 に示すように低分子量カルボン酸を中間生成物とする複雑な逐次競争反応と推定されるが、実験結果によく合致する反応速度式は下式であった。

$$-d(XNH_3)/dt = K_1(CNH_3)(PO_2)$$

$$-d(XCOD)/dt = K_2(CCOD)^2(PO_2)$$

なお無触媒でのガス液についての結果は図-2、図-3 に示すようにアンモニアの分解は全く見られず、COD の分解速度は触媒存在時の約 1/100 で、反応時間を 2 ~ 3 倍と長くしても処理水中の残留 COD 値が約 1,000 ppm のままほとんど変化がなかった。

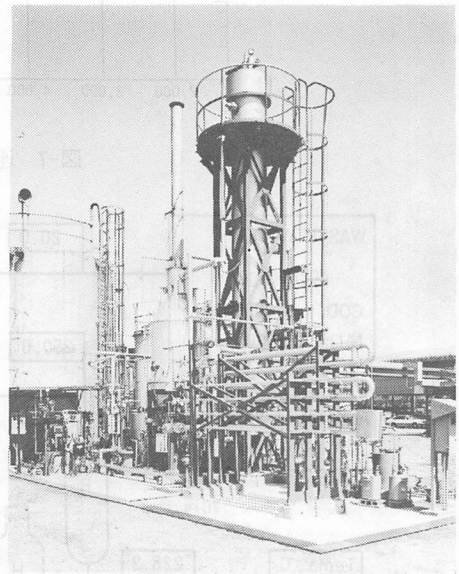
当社の開発触媒は非常に安定で、コークス炉ガスをを用いた約 11,000 時間経過の寿命テストにおいても活性に変化がないことを確認している。(図-7 参照)

図-8 にガス液 40 m³/Hr 処理におけるケーススタディーとしての物質収支、熱収支例を示す。

その他コークス炉工場におけるコールタールプラントでのタール安水、アンモニア洗滌塔排水等の結果^{2,3)} については省略する。

3.4 重質油のガス化に伴う生成廃水の処理

現在当社は、国の補助金の交付を受け重質油のガス化 (SNG) プラントを建設し、運転を進めている。これらプラントからの廃水を本プロセスで処理するに当たり、事前にミニプラント (廃水処理能力 1~30ℓ/Hr) で確認した一例を図-9 に示す。汚濁負荷はガス液等に比べ低く、低温、低圧かつ短い反応時間で処理される事を確認した。現在先の図-6 で示したテストプラントが廃水処理能力 60 m³/日に改造され、これらプラントからの排水を、190°C、25kg/cm²G、反応時間 8 分の条件で昭和



処理能力 6 m³/日 (*)
(*) 現在 60 m³/日の能力に改造し運転
(昭和 54 年度通産省工業技術院重要技術開発費の補助金交付を受け成功認定済)

図-6 テストプラント外観

58 年 9 月以来セミコマーシャルプラントとして連続運転処理され、初期の目標水質を維持している。

3.5 石炭のガス化、液化廃水への適用

エネルギー需要増への対応また新エネルギーソースの開発の観点から国内外で石炭のガス化、液化の技術が開発されている。

図-10 に石炭液化廃水を本プロセスで処理した結果を示す。これらの結果も今後石炭のガス化、液化に伴う生成廃水についての効率的な処理方法として本プロセスの適用が十分可能である。

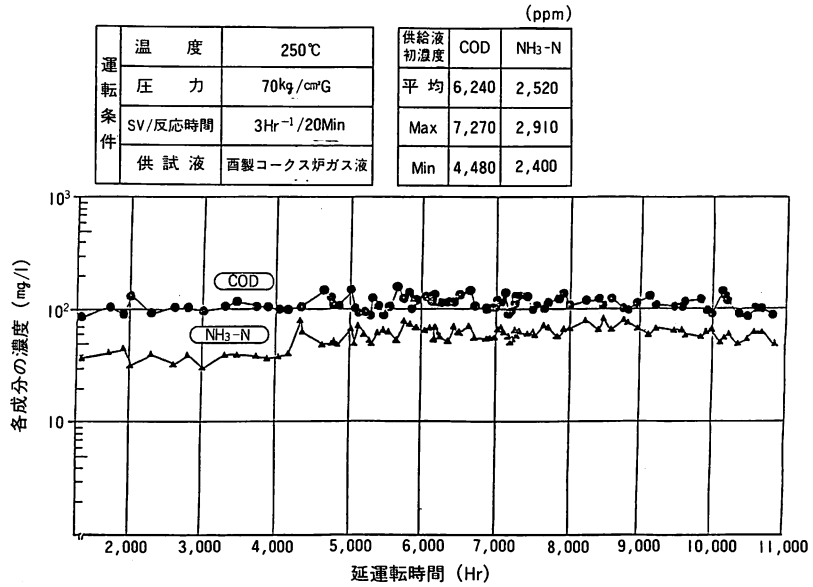
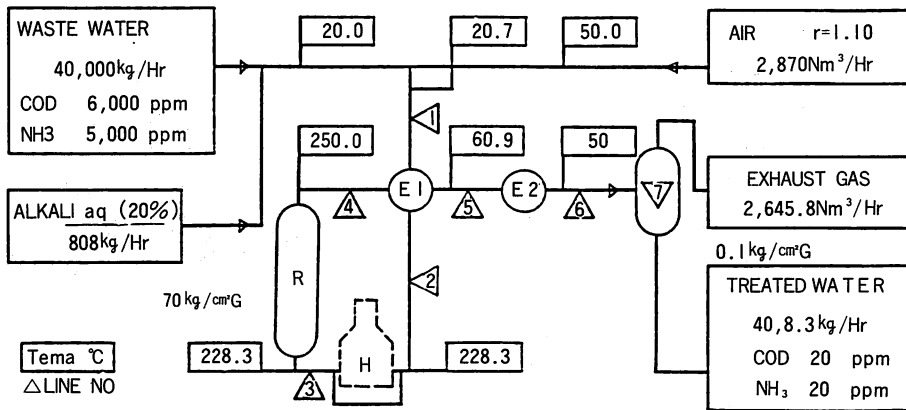


図-7 連続活性テスト結果—ガス液



LINE NO	1	2	3	4	5	6
WATER kg/Hr	40,807.2	39,047.6	39,047.6	37,353.5	40,801.9	40,804.4
STEAM kg/Hr	0.8	1,760.4	1,760.4	3,454.5	6.1	3.6
GAS Nm³/Hr		2,870			2,645.8	
O ₂ %		20.99			2.0	
N ₂ %		78.98			91.7	
CO ₂ %		0.03			6.3	

図-8 ガス液についてのケーススタディー(物質収支, 熱収支)

3.6 し尿処理

し尿処理については、前記表2で示したジンプロ法での処理を始め、生物学的な処理を含めて各種の方法が検討され実用化されている。ここにおいて、T市より生し尿を受け入れ本プロセスで処理を行った結果を図-11に示す。これらよりし尿についても希釈する事な

く一段の工程でCOD, アンモニア, 懸濁物質等共10ppm以下迄除去されると共に、処理水は十分に脱色, 脱臭, 殺菌もされほぼ完全に処理する事ができた。汚泥等も発生せず二次処理設備を必要としない。無希釈法による処理法としての本プロセスは、今後これらし尿分野への適用性拡大のための施策を進めていく予定である。

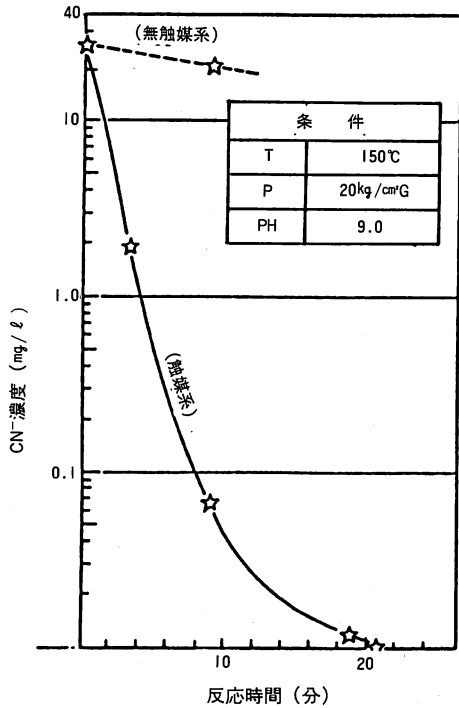


図-9 重質油のガス化に伴う生成排水中のCN⁻の分解

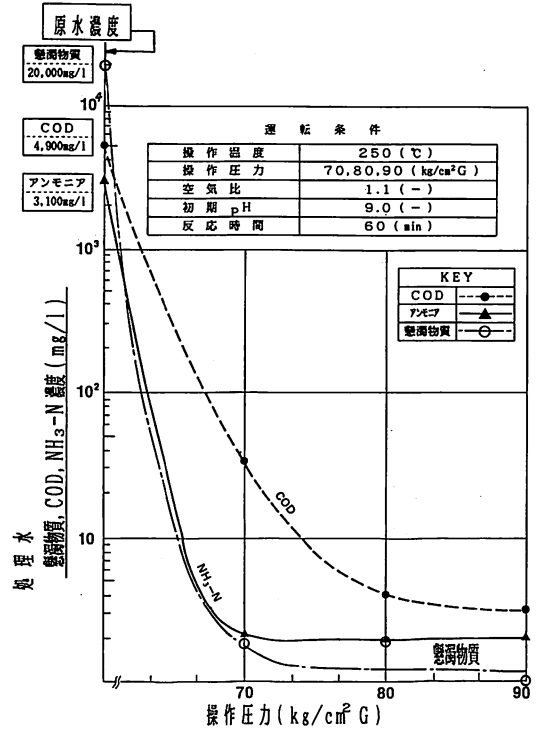


図-11 し尿テスト結果

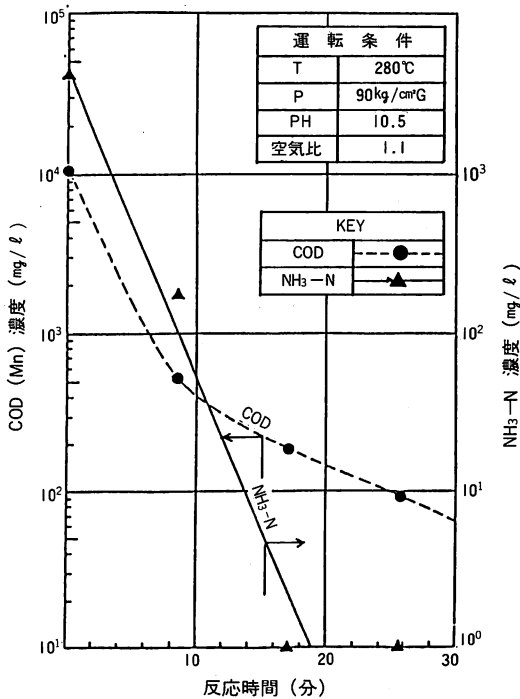


図-10 石炭の液化排水テスト結果例

3.7 下水汚泥熱処理分離液の処理

表記排水は、従来の生物学的処理法によっては、COD除去率が約50%と限界がある。我々は、横浜市と

表 8 従来技術によるコストの割合

	比例費	固定費	合計
脱フェノール	5.7	1.2	6.9
脱アンモニア	31.4	6.8	38.2
活性汚泥	4.3	4.2	8.5
凝集沈殿	3.2	3.1	6.3
小計	(44.6)	(15.3)	(59.9)
硝化, 脱窒	17.8	11.4	29.2
砂ろ過, 活性炭	4.6	6.3	10.9
小計	(22.4)	(17.7)	(40.1)
合計	67	33	100

の共同研究を進め、本プロセスにより十分に満足しうる結果を^{4,5)}得た。

3.8 その他いろいろな排水に対する適用性

染色工業⁶⁾、酒精工業、繊維工業、製薬工業^{7,8)}、製紙工業、食品工業、肥料工業、石油化学工業、都市ゴミの熱分野に伴う廃水、その他各種の化学工業廃水についての適用性を確認している。

反応条件によって、活性汚泥処理の効率的な前処理法としても、また一挙に高度処理し直接放流する装置

表9 経済性の比較(相対値)

	処理コストの割合		
	比例費	固定費	合計
従来技術	67	33	100
本プロセス	31	27	58

表10 単位液量(1 m³)当りのコスト

	処理コスト(円/m ³ -ガス液)		
	比例費	固定費	合計
従来技術	2,425	1,170	3,595
本プロセス	1,140	955	2,095

表11 処理コスト比較例 排水量: 25 m³/日

	比例費		固定費		合計	
	億円/年	相対値	億円/年	相対値	億円/年	相対値
OG式湿式接触酸化法	0.162	100	0.725	100	0.887	100
Z製薬会社既存処理法	1.25	770	0.420	58	1.670	190

としての適用も可能である。

3.9 経済性

接触湿式酸化法は、排水を高圧・高圧下で汚濁物質を分解させるので汚濁負荷の高い廃水ほど経済的であり補助燃料が不要となる。圧送の電力が主な比例費となるが、この高圧を利用してエネルギー回収も可能である。

前記図-1のガス液の処理において1,000 m³/日の廃水をCODは6,000 ppmから20 ppm以下に、かつアンモニアは5,000 ppmから20 ppm以上迄浄化する時の経済性を、従来法と本プロセスについて比較した。

表8に従来技術による場合の各工程でのコストの割合を示す。従来技術では、比例費が約6.5割、固定費が3.5割を占め、今後共ユティリティ単価の上昇につれ処理コスト増の傾向にある。

ここで本プロセスとの比較例を表9に示す。トータルコストにおいて従来法による場合を100とすると本プロセスでは、60程度となり比例費で約1/2、固定費で2割減となる。以下にガス液1 m³当りのコストを示す。(表10参照)

本プロセスでは廃水(ガス液)中のCODおよびNH₃-N各1 kgを合わせて処理するのに必要なトータルコストは、約200円となる。

$$〔200 \text{円}/(\text{kg}-\text{COD} + \text{kg}-\text{NH}_3-\text{N})〕$$

又、製薬工場廃水についての処理コスト^{7,8)}比較例を表11に示す。

3.10 本プロセスの特徴

まとめとしてこのプロセスの特徴を以下に列挙する。

(1) プロセスは、単一工程の高次処理法で、廃水中のアンモニア、COD、BODおよびSSなどの汚濁成分が無希釈下で同時に除去される。脱色、脱臭が同

時に行われ、NO_x、SO_xを発生せず、無害な窒素、炭酸ガス、水となる。汚泥などの副産物が発生せず、処理液は殺菌処理される。

- (2) 処理コストが、従来方式に比べ低廉である。
- (3) 運転性はスタートアップ後、通常3時間ほどで定常状態となり、水質変動があっても安定して連続自動運転を行うことができる。
- (4) 装置がコンパクトであり、敷地が少なくすむ。
- (5) 処理水の再利用が可能で、排気の処理は不要となる。反応熱の有効利用により、加熱用の燃料が不要となる。

引用文献

- 1) A. R. WILHELM, C. E. P. August P46 (1979)
- 2) 原田吉明;第28回コークス部会共同研究会(日本鉄鋼協会)S59. 6. 11 (1984)
- 3) 木本実美, 原田吉明, 上田僚則, 片桐勝雄;接触湿式酸化法の各種産業廃水への適用, アロマティックス, 第36巻, 第7, 8号, P161~172 (1984)
- 4) 横浜市, 中村, 桐原;第21回下水道研究発表会講演集P242(昭和59年度)
- 5) 横浜市, 大場, 中村, 桐原;下水道協会誌VoL 22, No.249 (1985/2)
- 6) 山田 博, 木本実美, 原田吉明;染色研究, Vo 128. No.3 7月号, P7~19 (1982)
- 7) 原田貞昭, 片桐勝雄, 原田吉明;化学装置Vo27, No. 8, P91~95 (1985)
- 8) 日本製薬工業協会環境対策検討会;新しい技術をたずねて, そのⅢ, 新規湿式接触酸化プロセスについて, 製薬協かんきょうニュース, No. 6, 1983年10月