

Van Slyke 型反応を利用した高濃度アンモニア性窒素除去に関する基礎的研究

愛媛大学工学部 正会員 西村文武
愛媛大学大学院 学生会員 小幡行成
愛媛大学大学院 学生会員 赤瀬孝也

1.はじめに

高濃度アンモニア性窒素や硝化阻害性物質であるフェノール類等を含有した産業廃水は微生物の活性を阻害するために亜硝酸型硝化になることが知られている。そこで、亜硝酸イオンとアンモニウムイオンの共存下で加熱することにより窒素と水を生じる Van Slyke 型反応を利用し、高濃度アンモニア性窒素含有廃水からの効率的な窒素除去技術の開発を目指す。

本研究では、物理化学的処理法の影響因子とされる、温度、触媒種及び共存物質について検討し、全窒素濃度の反応速度定数を求めることを目的とした。

2.実験装置及び実験方法

本研究では、連続処理実験および回分式実験を行った。人工廃水はアンモニウムイオンと亜硝酸イオンを等モル比で混合したものをを用いた。また、共存有機物質として濃度 1000mg/L のフェノールを用いた。

連続処理実験で使用した装置の概略図を図 1 に示す。最大吐出圧力 10kgf/cm² である定量ポンプにより高压反応器内に人工廃水を流入させた。廃水は、温度制御したオイルバスに浸漬されている高压反応器内で処理される。その後、冷却槽で冷却され、気液分離槽でガスと処理水に分離される。触媒は Pt-アルミナ、Pt-カーボン及び Na 型ゼオライトを用いた。触媒は粉末状であるため高压反応器から流出しないように、脱脂綿に絡めて円筒ろ紙に入れた。

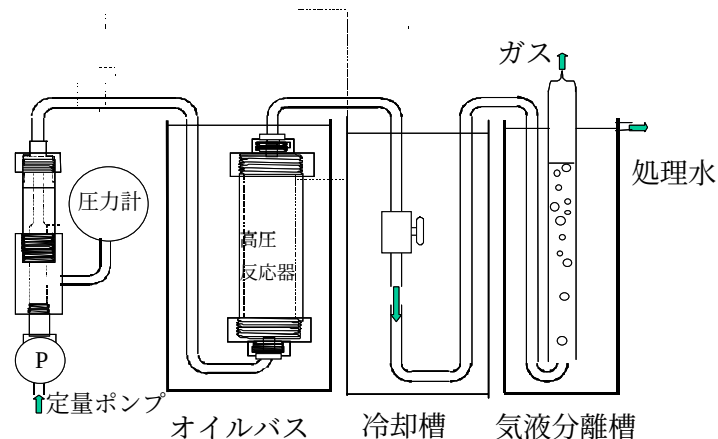


図 1 連続処理実験概略図

回分式実験装置で使用した装置の概略図を図 2 に示す。人工廃水を三角フラスコに入れ、これを温度制御したウォーターバスの中に入れて窒素濃度の経日変化を見た。触媒は粉末状のまま三角フラスコに入れ、シリコン栓にモータを固定させ、プロペラで攪拌した。

実験条件は、温度を 50～200℃で設定した。連続処理実験において、空容積に対する滞留時間は 1～30 分とした。

3.実験結果及び考察

Van Slyke 型反応における全窒素濃度の反応速度定数を以下の式より求める。



$$-dC/dt = (1/14)KC^2 \quad (2)$$

$$1/2C = (1/28)Kt + 1/2C_0 \quad (3)$$

C：窒素濃度(mgN/L)、K：反応速度定数(L/mgN・d)、C₀：初期窒素濃度 (mgN/L)、t：経過日数 (d)、

設定温度を 50℃とし、触媒を用いない条件での全窒素濃度の経日変化を図 3 に示す。図 3 のグラフの縦軸を全窒素濃度の逆数にしたグラフを図 4 に示す。これにより設定温度 50℃、触媒を用いない条件での反応速度定数は $5.6 \times 10^{-4} \text{L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まった。設定温度を 75℃としたときのゼオライト量の変化による全窒素

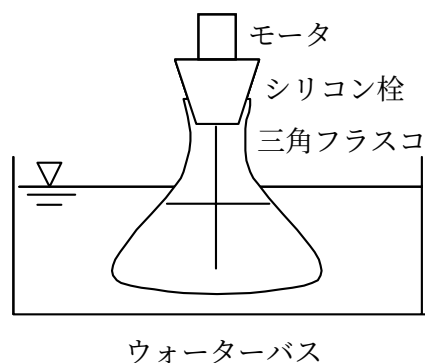


図 2 回分式実験装置概略図

キーワード：物理化学的処理、硝化阻害性物質、触媒、オイルバス

連絡先：愛媛大学工学部環境建設工学科（松山市文京町三番 Tel.&Fax089-927-9752）

濃度の経日変化を図5に示す。設定温度 75℃、触媒を用いない条件での反応速度定数は $5.6 \times 10^{-3} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まり、反応速度は設定温度が 50℃のときよりも 75℃のときの方が 10 倍大きくなった。また、設定温度 75℃において、ゼオライトの量が多いほど全窒素濃度の反応速度は小さくなり、ゼオライト 1g での反応速度は触媒を用いない条件での反応速度の 1/10 となった。設定温度 200℃での触媒種による全窒素濃度の経時変化を図6に示す。設定温度 200℃においては、触媒を用いない条件での反応速度定数は $1.21 \times 10^{-1} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、Pt-カーボンを用いたときの反応速度定数は $8.06 \times 10^{-1} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ となり、反応速度は触媒を用いない条件よりも Pt-カーボンを用いた条件の方が 6.7 倍大きいことが分かった。図5と図6を比較すると触媒を用いた場合、高温では反応速度が大きくなり、低温では反応速度が小さくなることが予測される。

Pt-カーボンを用いたときの温度による全窒素濃度の経時変化を図7に示す。反応速度定数は設定温度 100℃のとき $8.06 \times 10^{-2} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、150℃のとき $8.06 \times 10^{-1} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、200℃のとき $1.21 \times 10^0 \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まった。次にフェノールが共存している条件における設定温度での触媒種による全窒素濃度の変化を図8に示す。図6と見比べると、Pt-アルミナ 1g と Pt-カーボン 1g を用いた場合、窒素除去率が小さくなっていることが見られる。ゼオライト 1g、滞留時間 30 分においては、フェノールが共存している条件での全窒素濃度は 1344mgN/L、フェノールが共存していない条件での全窒素濃度は 1200mgN/L であり、共存物質の影響を受けていないと考えられる。つまり、フェノールが存在すると貴金属系触媒は活性を失うが、ゼオライトには影響しないと考えられる。

4. まとめ

触媒を用いない条件において反応速度定数は設定温度が 50℃のとき $5.6 \times 10^{-4} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、75℃のとき $5.6 \times 10^{-3} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まり、反応速度は 50℃よりも 75℃の方が 10 倍大きくなることが分かった。また、触媒を用いた場合、設定温度 150℃、200℃のとき反応速度が大きくなるが、100℃以下では逆に反応速度が小さくなることがわかった。Pt-カーボンを用いたとき、反応速度定数は設定温度 100℃のとき $8.06 \times 10^{-2} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、150℃のとき $8.06 \times 10^{-1} \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ 、200℃のとき $1.21 \times 10^0 \text{ L/mgN} \cdot \text{d}$ と求まった。共存物質としてフェノールが存在すると、貴金属系触媒を用いたケースでは窒素除去率が小さくなったが、ゼオライトには影響がなかった。貴金属系触媒を用いたケースで窒素除去率が小さくなった原因は、フェノールが存在することで Van Slyke 型反応以外の何らかの反応が優先して起こったものと考えられる。

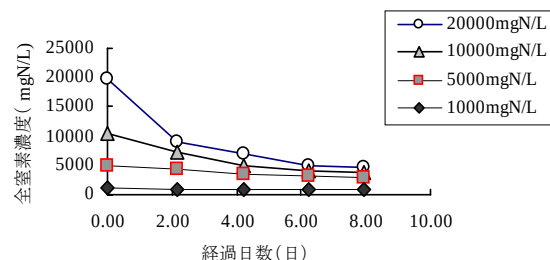


図3 温度条件50℃、触媒なしでの経過日数と全窒素濃度の関係

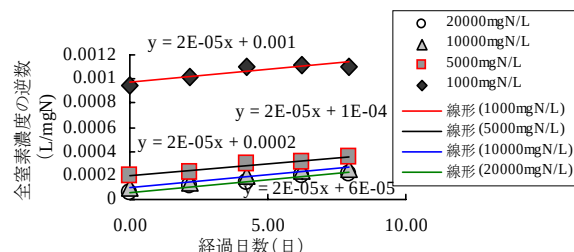


図4 50℃触媒無しでの経過日数と全窒素濃度の逆数の関係

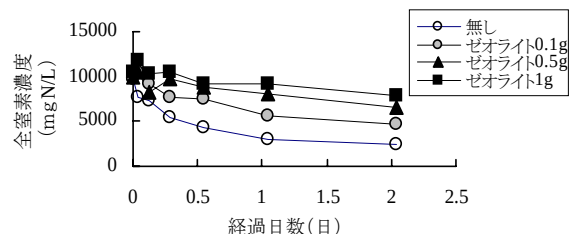


図5 温度75℃での経過日数と全窒素濃度の関係

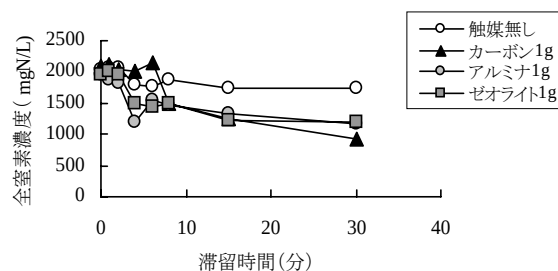


図6 200℃での触媒種による全窒素濃度の変化

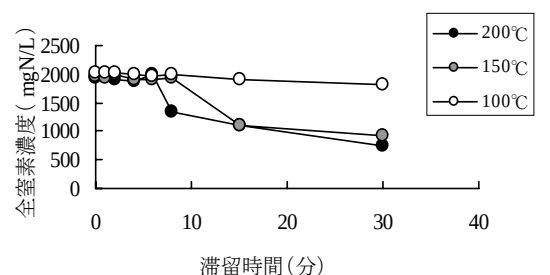


図7 Pt-カーボンでの滞留時間と全窒素濃度の関係

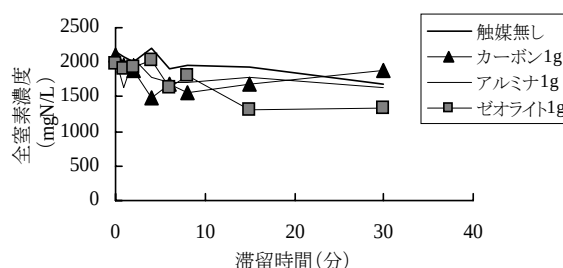


図8 フェノール共存における200℃での触媒種による全窒素濃度の変化