

日立プラント建設(株) ○末松孝章

同 上 田中明雄

同 上 林田俊光

(株)日立製作所・日立研究所 川越 博

同 上 森 利克

1 はじめに

近年、閉鎖性水域での富栄養化が問題となっており、この原因の一つである窒素の排水規制が強化されている。このため、窒素含有廃水を排出する事業所においてはその対応に迫られており、効率的な処理方法の開発が望まれている。特に高濃度のアンモニア廃水(NH₃-N:2000mg/L以上)の処理は、これまでは大型の廃水貯留設備を設け、希釈後に生物処理する必要があった。そこで筆者らは、高効率で設置スペースの少ない高濃度アンモニア廃水の処理方法として、廃水中のアンモニアを水蒸気でストリッピング(放散)し気相に移行させた後¹⁾²⁾、副生物の少ない触媒で窒素に酸化分解する方法を検討している。本研究では、水蒸気を含有する気相中のアンモニアを酸化分解する触媒としてAg/TiO₂系触媒を試作し、この触媒のアンモニア分解性能を実験的に検討した。

2 実験方法

2.1 NH₃分解触媒

NH₃分解触媒として、0.5~1mmのTiO₂球状担体に、活性成分であるAgを含浸、焼成したものとAg及び卑金属成分を共に含浸、焼成した2種類の触媒を試作した。また、代表的な酸化触媒であるPt/Al₂O₃触媒を0.5~1mmに調整したものを比較用触媒として用いた。NH₃分解特性の評価指標は、NH₃濃度及びその時に副生するNO_x、N₂O濃度とした。

2.2 実験装置及び実験方法

図1に触媒のNH₃分解特性評価に用いた実験装置の概略フローを示す。装置は、ガス調整部、反応部、サンプリング部から構成される。ガス調整部では、NH₃ガス、水蒸気、空気を混合し模擬ガスを調製した。反応部は、ステンレス製の反応管(φ30×500L)、電気炉などから構成され、反応管中央部に充填した触媒の反応温度を調整した。出口NH₃濃度は、インドフェノール法で求めた。また、NO_x濃度は常圧化学発光法を用いたNO_x計で求め、N₂O濃度はTCD-GCを用いて分析した。

表1に標準の実験条件を示す。模擬ガスは、アンモニアストリッパ排ガスを想定し、NH₃濃度1%、水蒸気40%に調整した。また、触媒層の空間速度(SV)は10,000h⁻¹とした。

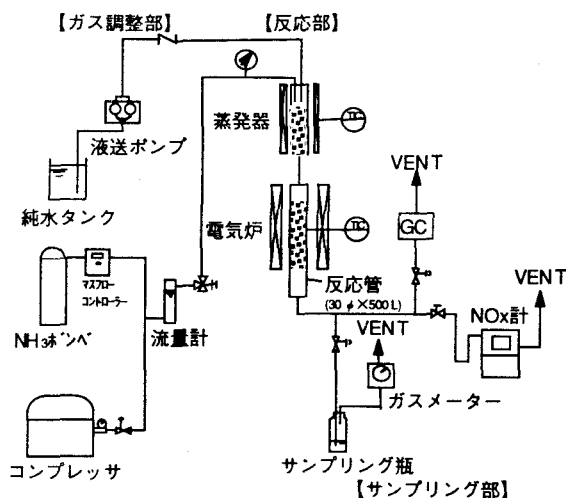


図1 実験装置フロー

3 実験結果と考察

3.1 反応温度の影響

表2に代表的な酸化触媒であるPt/Al₂O₃触媒と試作したAg/TiO₂触媒並びにAg/TiO₂改良触媒の比較を示す。ここで、Ag/TiO₂改良触媒はAg/TiO₂触媒に卑金属成分を含浸したものである。Pt/Al₂O₃触媒は、比較的低温（約300℃）でNH₃を分解できるが、地球温暖化に影響するN₂O³⁾が多量に副生する。一方、試作したAg/TiO₂触媒は、Pt/Al₂O₃触媒と比較し、NH₃分解温度（NH₃を10ppm以下に分解できる反応温度）は高くなるものの、NO_x濃度、N₂O濃度ともに低く抑制できた。また、Ag/TiO₂改良触媒は、Ag/TiO₂触媒よりも分解温度は若干高くなるが、N₂O濃度をさらに抑制できることを確認した。このことから、Ag/TiO₂系触媒は、NH₃分解反応に対しNO_x及びN₂Oの副生が少なく、適度な酸化力を有するものと考えている。図2にPt/Al₂O₃触媒とAg/TiO₂改良触媒のNH₃分解特性の比較を示す。Pt/Al₂O₃触媒は、Ag/TiO₂改良触媒より低温でNH₃を10ppm以下に分解できるが、NO_x、N₂Oの生成が多い。一方、Ag/TiO₂改良触媒はNH₃を10ppm以下に分解するためには410℃以上の反応温度が必要であるが、NO_x、N₂Oの生成をPt/Al₂O₃触媒より低く抑制することができた。また、410℃近傍では、NH₃濃度は10ppm以下、N₂O濃度は50ppm以下にできた。

表1 実験条件

NH ₃ (%)	1
水蒸気(%)	40
供給ガス量(L/min)	3.4
触媒充填量(ml)	20
SV(h ⁻¹)	10,000

表2 NH₃分解性能の比較
SV=10,000h⁻¹

触媒	反応温度(℃)	出口NH ₃ 濃度(ppm)	出口NO _x 濃度(ppm)	出口N ₂ O濃度(ppm)
Pt/Al ₂ O ₃ 触媒	303	7	770	3100
	351	<1	1860	2600
	398	<1	2290	1800
	447	<1	2640	730
Ag/TiO ₂ 触媒	364	340	680	309
	379	5	700	240
	394	1	892	240
Ag/TiO ₂ 改良触媒	385	1185	390	<50
	408	2	860	<50
	447	<1	1570	200

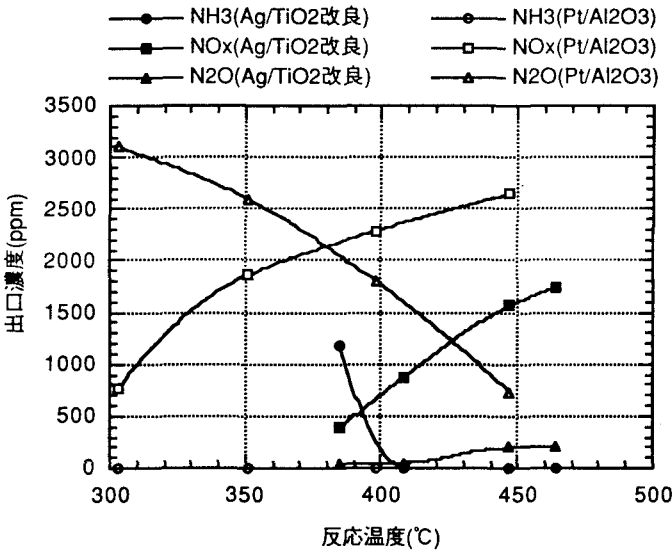


図2 NH₃分解特性の比較

3.2 アンモニア濃度の影響

Ag/TiO₂改良触媒の基本特性として、NH₃濃度の影響を調べた。図3に空間速度（SV）及び水蒸気濃度を一定とした場合のNH₃濃度と分解温度の関係を示す。NH₃分解温度は、NH₃濃度にほぼ比例し上昇する。直線の傾きは96.5(℃/%)とほぼ理論値通りであり、分解温度はNH₃濃度の影響が大きいことを確認した。したがって、NH₃濃度の変動するストリップガスに対しては、希釈空気量の制御が重要になると考えられる。

3.3 空間速度（SV）の影響

図4に供給ガス組成を一定とした場合のNH₃分解温度とSVの関係を示す。SVの増加にともないNH₃分解温度は高くなる。これはSVを高くすることでNH₃の触媒層における滞留時間が短くなり、触媒への負荷が高くなるためと考えられる。また、NH₃分解温度が高くなると、供給NH₃の酸化が進みすぎてNO_xやN₂Oが生成しやすくなる。したがって、SVはN₂O濃度を50ppm以下に抑制できる10000h⁻¹以下の条件が望ましいと考えられる。

以上の結果から、Ag/TiO₂系の触媒は、副生成物の少ない触媒としてストリップ後のNH₃の酸化分解に適用できると考えている。今後はAg/TiO₂系触媒をさらに改良するとともにシステマ的な検討を進めていく予定である。

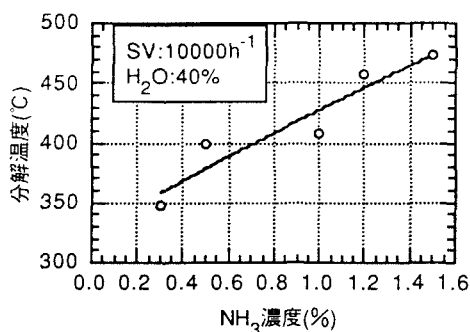


図3 NH₃濃度とNH₃分解温度の関係

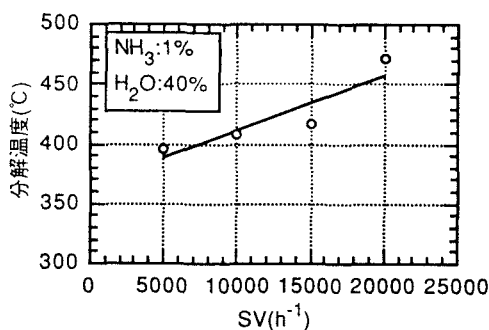


図4 NH₃分解温度とSVの関係

4 まとめ

Ag/TiO₂系触媒を用いたアンモニアガスの触媒酸化分解処理について検討し以下の結果を得た。

- (1) Ag/TiO₂触媒及びAg/TiO₂改良触媒は、Pt/Al₂O₃触媒に比較し、副生するNO_x、N₂Oを抑制できた。
- (2) Ag/TiO₂改良触媒を用いることにより、1%のNH₃を10ppm以下に分解でき、N₂O濃度を50ppm以下に抑制できた。
- (3) NH₃濃度とNH₃分解温度は、比例関係にあり直線の傾きはほぼ理論値通りであった。

〈参考文献〉

- 1)堀口忠雄他1名：アンモニアストリッピング：環境創造,2(1978)
- 2)上甲勲：アンモニアストリッピング法について：環境管理,30,4(1994)
- 3)玉置元則他3名：地球温暖化ガス・亜酸化窒素の人為的排出(3)：環境技術,23,11(1994)