

H302

難分解性アンモニアの酸化促進剤を用いる湿式酸化分解

(名大院工)○(学)中村太一*・(正)窪田光宏・(正)松田仁樹・(三進製作所)(正)福田正

【緒言】

水質汚濁防止法に基づく排出基準のうち、アンモニアについては一部の事業場で一律排水基準を達成することが困難であることから、暫定排水基準が設定されている。このため、これら事業場における安定的かつ環境調和型のアンモニア処理技術の開発が急務となっている。このような中、近年注目されているのが高温・高圧下で溶存酸素による難分解性化合物を分解する湿式酸化法である。しかし本法はアンモニアの分解率を上げるために触媒を用いるとともに、温度 230 °C、O₂ 圧力 2 MPa と高温・高圧が必要となる¹⁾。これにより装置的な課題ならびに希少金属触媒使用による高コストが問題となっている。

このような課題から、本研究では反応温度ならびに圧力を低減することによる環境負荷低減型の湿式酸化処理によるアンモニアの分解処理を目的として、湿式酸化に Na₂S₂O₈ を併用したときのアンモニア酸化分解特性を調べた。Na₂S₂O₈ は約 60 °C 以上でラジカル分解を起こし、このとき比較的高い酸化ポテンシャルを有する SO₄・⁻ を放出することから、アンモニアの湿式酸化分解促進が期待される。

【実験方法】

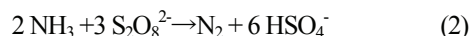
本実験では、アンモニア源として塩化アンモニウム(NH₄Cl、和光純薬製)をイオン交換水に溶解させて用いた。アンモニア水溶液は 10 M の水酸化ナトリウム(NaOH、和光純薬製)水溶液で所定 pH に調製し、酸化剤として 2 M のペルオキシ二硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₈、和光純薬製)水溶液を所定量加え、NH₄⁺ 換算で 300 mg/l の水溶液となるように調製した。この実験試料を Figure 1 に示す湿式酸化装置に投入した。反応容器内の雰囲気は常圧空気あるいは高圧 O₂ とした。反応容器密閉後、アンモニア水溶液を所定温度まで昇温加熱し、湿式酸化分解実験を開始した。反応開始から所定時間経過後、反応容器中に残存するアンモニアの濃度を JIS 規定によるイオン電極で、また副生成物である NO₃⁻、NO₂⁻ 濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。

【実験結果および考察】

Figure 2 に NH₄⁺ に対して 5 モル当量の Na₂S₂O₈ を加え、常圧空気雰囲気下、初期 pH=14、反応時間 6 h の条件で得られたアンモニア分解率と温度の関係を示す。本図より、反応温度 50 °C 以下ではアンモニアはほとんど分解されないが、60 °C 付近から急激に反応は進行し、70 °C ではアンモニアは 99 % 以上分解されることが認められる。この理由として、ペルオキシ二硫酸イオンは 60 °C 以上で次式のようなラジカル分解によって酸化ポテンシャルが高い硫酸ラジカルを生成し、この硫酸ラジカルがアンモニアの分解反応に寄与したと考えられる。



Figure 3 に温度 70 °C、常圧空気雰囲気下、初期 pH=14、反応時間 6 h の条件で得られたアンモニア分解率と酸化剤 Na₂S₂O₈ 量の関係を示す。本図より、アンモニア分解反応は Na₂S₂O₈ なしの条件ではまったく起こらないが、Na₂S₂O₈ の添加量に比例して進行することが認められる。アンモニアとペルオキシ二硫酸イオンとの反応は以下のように起こると考えられ、



アンモニア 1 mol に対してペルオキシ二硫酸は 1.5 mol が反応当量となるため、本条件ではペルオキシ二硫酸イオンの一部がアンモニア分解に寄与していると考えられる。

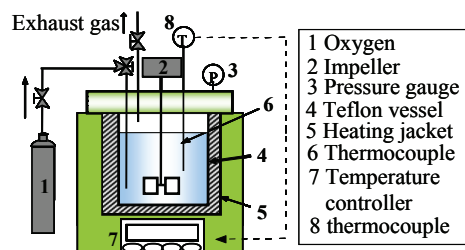
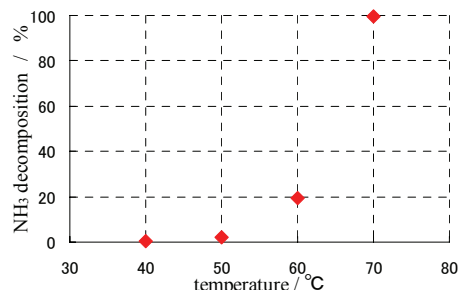
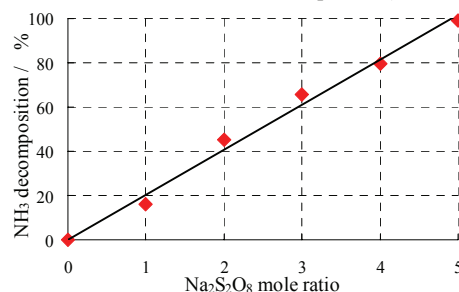


Fig.1 Experiment apparatus

Fig.2 Effect of reaction temperature on NH₃ decomposition

(initial pressure:0.1 MPa(air atmosphere), initial pH:14, reaction time:6 h, Na₂S₂O₈:5 equivalent)

Fig.3 Effect of Na₂S₂O₈ mole ratio on NH₃ decomposition

(reaction temperature:70 °C, reaction time:6 h initial pressure:0.1 MPa(air atmosphere), initial pH:14)

参考文献 1)Chang-Mao Hung; *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *163*, 180

*TEL・FAX: 052-789-3842

E-mail: nakamura-taichi09@ees.nagoya-u.ac.jp