天然ゼオライトを用いた NO_x の 硝酸化回収

九石 正美*, 竹下 健二*,
熊谷 幹郎*, 田村 孝章*, 高島 洋一*

(1992年 3月17日受理), (1992年 4月20日再受理)

Recovery of Nitrogen Oxides as Nitric Acid by Mineral Zeolite

By Masami SAZARASHI,
Kenji TAKESHITA, Mikio KUMAGAI,
Takaaki TAMURA and Yoichi TAKASHIMA

KEYWORDS : adsorption, off-gas treatment, mineral zeolite, hydrogenated zeolite, nitrogen oxides, nitrogen oxides recovery

再処理工場で発生する溶解槽オフガス(DOG)に含まれる窒素酸化物(NO_x)は、アルカリ洗浄塔で発生するスラッジ生成量を増大させ、将来的に低温蒸留による⁸⁵Kr回収が行われるとすれば、Krの回収効率を低下させる主な原因となる。また、再処理工場周辺の環境保全の意味からも、NO_xはオスガス処理の早い段階での充分除去しておくことが好ましい⁽¹⁾。

窒素酸化物の回収方法にはアルカリ洗浄法などの湿式法のほかに、アンモニア選択還元法や合成ゼオライトによる吸着法などの乾式法が研究されている⁽²⁾。アルカリ洗浄法は、1~2 mol/lのNaOH水溶液にNO_xを吸収させる方法であるが、オスガスに含まれるヨウ素やCO₂が同時に吸収されるために、後に分離回収が必要になる。アンモニア選択還元法はアンモニアを還元剤として銅担持ゼオライト触媒上でNO_xを窒素に還元する方法であるが、この方法には、アンモニア供給量をNO_xの流量に応じて制御することや未反応アンモニアの処理などの運転上難しい問題がある⁽²⁾。吸着法では、合成ゼオライトとしてLinde 13XやZeolon 200が試験されているが、ゼオライト上に硝酸が凝縮すると、Alの溶出による結晶破壊やバインダの溶解による吸着剤構造そのものの破壊が起るために、オフガスをあらかじめ

乾燥などの前処理が必要となる⁽³⁾。既存技術でNO_x回収を行うとすれば、プロセスの構成や操作が複雑になることが予想される。

本研究では、NO_x吸着剤として、耐酸性に優れた天然ゼオライトに注目し^{**}、天然ゼオライトにNO_xと水蒸気を吸着させてNO_xを硝酸として回収する方法を検討した。この方法では、吸脱着操作だけでDOG中のNO_x回収が可能である。秋田県板戸、島根県馬路、福島県二ツ井で採鉱された天然ゼオライトと、それらを水素イオン交換した水素化改質ゼオライトを用いて、NO_x、水蒸気、ヨウ素を混合した模擬オフガスによるNO_xの吸脱着試験を行い、NO_xの硝酸への転化率(硝酸回収率)を調べた。

1. 実験方法

(1) 天然ゼオライト吸着剤の調製と水素化改質

天然ゼオライトは通常、結晶構造内に水分を吸着していることから、10~20 mesh(0.84~2.0 mm)の天然ゼオライト10 gを内径18 mmのパイレックスガラス製カラムに充填し、乾燥空気気流中(露点-60°C、流速200 ml/min)において550°Cで30 min間脱水を行なった。脱水後の吸着剤はデシケータ中で密封・保存した。

水素化改質は、天然ゼオライト1 kgをカラムに充填し、1 mol/lの塩酸を100 ml/hの流量で48 h通液して行なった(カラム洗浄方式)。Na⁺、K⁺、Ca²⁺などの金属カチオン成分をプロトンにイオン交換した。カラム温度は100°Cとした。イオン交換終了後、ゼオライトはイオン交換水で洗浄し、180°Cの乾燥空気気流中で乾燥した。吸着剤の鉱物成分はX線回折法により分析した。

(2) 模擬オフガス中でのNO_x吸脱着試験

吸着試験は模擬オフガス生成部、吸着カラム部、分析部からなる流通型装置により行なった。模擬オフガス生成部には、NO₂とヨウ素、水蒸気の発生器が設置されており、乾燥空気にこれらのガス成分が定量混合される。NO₂は水蒸気との反応や空気中の酸素との平衡関係によって一部がNOになると考えられるために、NO_xと表記する⁽⁶⁾。模擬オフガス中の組成はNO_x 0.25 vol %, 水蒸気 0.5 vol %, ヨウ

* (財)産業創造研究所(Inst. of Res. Innovation)

** 天然ゼオライト、特にmordeniteやclinoptiloliteは結晶構造中のSiO₂/Al₂O₃比が高く、酸性雰囲気において結晶構造はほとんど変化しない⁽⁷⁾。

素 0.02 vol % とした。

吸着カラムは内径 15 mm, 高さ 5 cm のパイレックスガラス製であり, ゼオライト吸着剤 10 g を充填した。カラムは恒温槽中で 20°C に保った。試験ガスの流量は 4.3 cm/s (460 ml/min) とした。カラムからの流出ガス中の NO_x, 水蒸気, ヨウ素の濃度は, ケミルミネッセンス法, ガスクロマトグラフィー法, 過マンガン酸カリウム吸収法によりそれぞれ分析した。

脱着試験においては, ゼオライトに模擬オフガスを所定量吸着した後, 30 ml/min の乾燥空気を流して, 流出ガス中の硝酸および未転化の NO_x 量を測定した。カラム温度は電気炉を用いて 20°C/min の割合で 400°C まで加熱した。分析部には硝酸を凝縮回収するための氷トラップと, 未回収の NO_x を吸収するための 3% 過酸化水素水 (50 ml) の入った吸収塔を 2 塔設置した⁽⁴⁾。捕集された NO_x 量は過酸化水素水にフェノールフタレイン指示薬を加え, 0.1 N KOH で中和滴定して求めた。

2. 結果と考察

(1) 天然ゼオライトへの模擬オフガスの吸着

Table 1 に各種ゼオライトの鉱物成分と NO_x, 水蒸気, ヨウ素の吸着容量の関係を示す。鉱物成分は, X 線回折ピーク強度から mordenite, clinoptilolite, quartz の含有量を調べた。表中のアステリスク(*) は鉱物成分の相対含有量を表わしている。板戸, 馬路産のゼオライトは mordenite 系であり, 板戸産のものには不純物の quartz が少ない。二ツ井産は clinoptilolite が主成分である。NO_x は mordenite が主成分の板戸産に最も多く吸着し, 不純物の多い馬路産では吸着量が低下した。clinoptilolite が主成

分の二ツ井産にはほとんど吸着しなかった。このことは, clinoptilolite の有効細孔径 (3 Å) が mordenite の細孔径 (5 Å) よりも小さく, NO と NO₂ の各分子の有効径が 4~5 Å であることから, 分子ふるい効果が大きく作用しているためと考えられる⁽⁵⁾。

ゼオライトの水素化改質によって, NO_x 吸着量は二ツ井産を除けばやや低下し, ヨウ素の吸着量はいずれのゼオライトも逆に大幅に増加した。ヨウ素のような大きな分子の吸着量が増加したのは, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ などの含有金属イオンをプロトンにイオン交換することによってゼオライトの細孔径が増加したためと考えられる。二ツ井産のゼオライトでは, 水素化改質による細孔径の増加によって NO_x とヨウ素がいずれも吸着できるようになったものと考えられる。

Fig. 1 に板戸産ゼオライトの水素化改質による模擬オフガス吸着への影響を示す。Fig. 1(a) には水素化改質していないゼオライト, Fig. 1(b) には水素化改質したゼオライトに対する結果を示した。ゼオライトの水素化改質によって NO_x, ヨウ素, 水蒸気の破過開始はいずれも遅くなるが, NO_x の破過曲線はピークを示し, 供給濃度以上の NO_x が流出した。このことは, 吸着された NO_x がヨウ素や水蒸気によって追い出されること, すなわち吸着サイト上の NO_x が水蒸気やヨウ素によって交換されることを示唆している。破過終了後の NO_x 吸着量は, Table 1 に示すように, 板戸産ゼオライトでは 78.8 mg-NO_x/g であったものが, 水素化改質によって 63.8 mg-NO_x/g に低下した。水素化改質によって破過開始までの NO_x 吸着量は増加するが, ヨウ素と水蒸気による NO_x 追出しのために, 最終的に NO_x 吸着量を増加することはできなかった。

Table 1 Effect of composition of mineral and hydrogenated mineral zeolites on adsorption capacities of NO_x, I₂ and water vapor

Zeolite	Composition			Adsorption capacity (mg/g)			
	Mordenite	Clinoptilolite	Quartz	NO _x	H ₂ O	I ₂	Total
Itado	****		**	78.8	95.3	25.1	199
Maji	***		*****	34.6	80.5	13.4	129
Futatui		****	*	4.4	108	1.1	114
H-Itado†	****		**	63.8	102	61.5	227
H-Maji†	***		*****	29.6	81.0	42.6	153
H-Futatui†		****	*	15.9	116	16.3	148

†: Hydrogenated zeolite

Fig. 1 Breakthrough curves of NO_x, iodine and water vapor in a simulated off-gas

Fig. 2 に水素化改質ゼオライトに対する NO_x の破過曲線を示す。すべてのゼオライトに NO_x の追出しが見られたが、破過開始時、吸着平衡時のいずれも NO_x 吸着量は、板戸>馬路>ニツ井の順であり、板戸産の mordenite 系ゼオライトが NO_x 吸着に最も適していると考えられる。

(2) NO_x の硝酸化回収

NO_x はゼオライト上で水蒸気と反応して硝酸に

Fig. 2 Breakthrough curves of NO_x for hydrogenated mineral zeolite
Composition of test gas :
[NO_x]=0.25vol%, [I₂]=0.02vol%,
[H₂O]=0.50vol%

なることから、脱着時に硝酸として回収することができる⁽⁴⁾。Fig. 1(b)に示した(A)~(C)は、模擬オフガスの吸着操作を、脱着操作に切り換えた位置を意味している。すなわち、(A)は NO_x の破過開始時、(B)は水蒸気の破過開始時、(C)は水蒸気の破過終了時、に脱着操作に切り替えたことを意味している。Table 2 には、(A)~(C)における NO_x および水蒸気の吸着量と、脱着により回収された硝酸量から計算した硝酸回収率を示す。NO_x 吸着量は水蒸気とヨウ素の吸着による NO_x の追出しによって低下するが、水蒸気の吸着量が増加すると硝酸回収率は増加した。水蒸気の破過終了時(C)では、吸着されている NO_x のうち 90 %以上が硝酸として回収された。Fumoto らは、NO がゼオライト上で触媒的に酸化されて NO₂ として吸着されることを示した⁽⁴⁾。このことから、ゼオライト上での NO_x の硝酸への転化は、

Table 2 Relation of NO_x recovery as nitric acid with adsorption capacities of NO_x and water vapor

Desorption point	Adsorption capacity (ml-STP/g-zeolite)		NO _x recovery as nitric acid (%)
	NO _x	H ₂ O	
(A)	33.1	67.0	48.3
(B)	40.0	124	76.1
(C)	36.5	152	93.5

の反応によって起こると推定される⁽⁶⁾。水蒸気の吸着量が多いほど反応式(2)により NO_x の硝酸への転化が進むものと考えられる。

以上の結果から、連続的な NO_x の硝酸化回収プロセスとしては、 NO_x の吸脱着操作を2つの吸着塔の間で交互に繰り返すサーマルスイング法(TSA)が考えられる。TSAによって NO_x をほぼ完全に除去するには、 NO_x の破過以前に吸着から脱着操作への切替えを行う必要がある。この場合の硝酸回収率は50%以下と低いことから、脱着ガスを供給ガス中にリサイクルするなど、硝酸回収率を増加する工夫が必要になろう。

3. 結 論

- (1) NO_x の吸着容量はモルデナイト系の天然ゼオライトにおいて最も大きかった。ゼオライトの水素化改質によって水蒸気やヨウ素の吸着量は増加したが、それらの化学種の吸着による

NO_x 追出しのために、 NO_x 吸着量は増加できなかった。

- (2) ゼオライト上に NO_x と水蒸気を吸着することによって NO_x は硝酸として回収された。水蒸気の吸着量を増やすことにより、 NO_x の硝酸回収率は増加した。水蒸気の破過終了後に脱着操作に切り替えると、硝酸回収率は90%以上の高い値を示した。

— 参 考 文 献 —

- (1) MATSUOKA, S., et al.: *J. At. Energy Soc. Jpn.*, (in Japanese), **28**, 701 (1986).
- (2) JOITH, W., et al.: *I.E.C. Process Des. Develop.*, **11**, 434 (1972).
- (3) 特許公報 昭54-16952.
- (4) FUMOTO, H., et al.: *Nucl. Technol.*, **75**, 96 (1986).
- (5) BRECK, D.W.: "*Zeolite Molecular Sieves*", Chap. 8, (1974), John Wiley & Sons.
- (6) MILLER, D.N.: *AIChE J.*, **33**, 1351 (1987).
- (7) 原 伸宜, 高橋 浩: "ゼオライトー基礎と応用", p. 311 (1975), 講談社.

☆微小試験片材料評価技術の進歩☆

「微小試験片材料評価技術」研究専門委員会成果報告書

1992年3月末発行(限定出版) 新刊発売中

A4判オフセット印刷, 430頁, 会員6,000円(定価8,000円), 〒510円

◎ご希望の方は学会事務局へ。(10部以上まとめれば送料サービス)

「微小試験片材料評価技術」研究専門委員会では、1988年10月～91年9月の3年間にわたり、材料の照射挙動(強度特性)評価への微小試験片材料評価技術の適用を目指し、試験法の検討、試験技術開発、標準化の試行等に関する研究・開発活動を行ってきた。

本報告書は、この3年間の活動を集大成し、新たな報告も付け加えて、下記の目次で書き下ろしたものである。この分野における最新の成果が盛り込まれており、今後、核融合炉材料開発、軽水炉長寿命化等における材料強度評価を行う場合に有用と思われる。

目 次 (概 要)

1. はじめに	7. 疲労試験
2. 照射材評価技術の基礎	8. その他の試験法
3. 硬さ試験	9. ホットラボ周辺技術
4. 引張試験	10. 規格試験法との相関
5. 衝撃試験	11. おわりに
6. 小型パンチ試験法による破壊特性評価法	