

## FCCシリカアルミナ触媒廃棄物からの アンモニウムイオン除去材料の研究

Study of the Materials for the Removal of Ammonium Ion from FCC Silica-Alumina Catalyst Waste

高橋 浩\*・西村 陽一\*

Hiroshi TAKAHASHI and Yoichi NISHIMURA

廃水中で除去の対象となる有害物質には、良く知られるように、BOD成分、浮遊物質(SS)、有害重金属イオン、リン、アンモニア性窒素などがある。有害成分の中、多くのものは活性汚泥処理などの通例の処理法によって除去され、さらに活性炭や高分子系樹脂の使用により、高次処理に対してかなりの成果が得られている。しかしながら、当面する富栄養化あるいは工業用水の再生利用など、環境維持または水資源開発の問題に関連して、これらの処理プロセスが複雑化するため、維持管理に高度な技術が必要となり、高度の処理水が要求されればされるほど、処理コストが高くなると云う経済的問題、その結果における最終的形体の処分問題など色々の難かしい問題が生じて来る。廃水中の栄養成分の中、リン除去には、二次処理水を、カルシウム、アルミニウム、鉄などの金属イオンで凝集沈澱し除去する方法がもっとも実用的かつ経済的であると云われており、この他にもリンを選択的に吸着する材料も知られている。しかしながら、他の栄養成分であるアンモニア性窒素の除去には未だに最良のプロセスが見出されていない現状である。現在提案されている窒素除去のプロセスには、1)生物的硝化脱窒素、2)アンモニアストリッピング、3)不連続点塩素注入法、4)イオン交換法、5)逆浸透膜法、6)藻類吸着、7)土地還元、などの方法があるが、それぞれ一長一短がある。たとえば1)は水中のアンモニア性窒素を好気性微生物で硝酸塩とし、続いて嫌気性のもとでメタノールなどの栄養補給により大気中に窒素ガスとして放出するもので、最終的形体の処分がなく望ましい方式ではあるが、生物的作用のため水温の影響を受け、共存する毒性物質が安定に影響を及ぼすので四季を通じて安定した高度除去を保持することが困難であると云われている。3)は廃水中のアンモニアに塩素を注入し、窒素ガスとして大気中に放出する方法であるが、塩素注入量がアンモニア性窒素の8~10倍であり、全溶解性物質を非常に増大させるし、一部副生物のクロラミンを発生させる欠点がある。4)は適当な材料が得られれば、高い除去が得られるが、再生液の処分が問題であり、

5)は膜の汚染、濃縮液の処分が問題となる。6)、7)は実用化出来る可能性は可成り少ないと考えられる。2)は大気中にアンモニアを放出するので基本的に問題がある。以上の諸方法を比べると、有効な再生法を開発する問題はあるにしても、イオン交換法に実用的可能性が見出され、選択性の高いかつ除去能の大きい材料の開発が重要な研究課題である。

水中のアンモニア性窒素の除去に対して、我が国に無償産出する、モルデナイトおよびクリノプテロライトなどの天然ゼオライトが有効なイオン交換体であることが知られているが、交換容量がやや低く、実用上の使用に耐えうるか否か、疑問が持たれている。しかしゼオライト様物質がアンモニア性窒素除去のための材料としてもっとも可能性の高い材料であることは間違いない。本研究では、シリカアルミナ触媒を出発原料として水酸化ナトリウム処理によってゼオライト物質に変え、これを用いて水中のアンモニア性窒素の除去実験を行ってかなりの成果を得たので報告する。

シリカアルミナ触媒は工業触媒としてもっとも大量に用いられている触媒であり、とくに石油精製工業において、軽質油からガソリンを得る、いわゆる接触分解工程において多量に消費される。我が国の年間使用量は約5,000tonであり、使用後の触媒は石油精製工業における一種の産業廃棄物でありその後処理も問題である。このような、石油精製工業における産業廃棄物を原料として、水中のアンモニア性窒素の除去材料を作ることは、環境対策の上からも、また、資源再利用の点からも、極めて有効な手法である。この触媒廃棄物は触媒が流動触媒であるため均一な平均60 $\mu$ の球状粒子であり、使用中の熱効果のためややシンターしており、イオン交換体原料として使用する場合水中での崩壊がなくまた、水中でダイラタンシーを示すので、水との分離が容易である。という利点を有している。

### 1. 実験

#### 1.1 試料調製

流動接触媒分解(FCC)触媒廃棄物( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 28wt.%) 50gに、所定の水酸化ナトリウム水溶液250mlを加え、95~105°Cのエアバス上で、24hrs.

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

および48hrs.加熱処理したのち、上澄液のpHが9になるまで水洗し、濾過、乾燥して供試々料とする。

### 1・2 アンモニアの定量

塩化アンモニウムの標準溶液を作製し、直接ネスラー法により、分光光度計を用いて、波長420m $\mu$ における吸光度を測定し、予め作製した検量線によって定量する。

### 1・3 陽イオン交換能の測定

0.1N AgNO<sub>3</sub>水溶液50ml中に試料1gを入れ、24hrs.室温に放置後、上澄液中の銀イオン量を、硫酸第二鉄指示薬を用いて、チオシアン酸カリウムによって定量する。

### 1・4 除去率の測定

50ppm、および100ppmの塩化アンモニウム溶液各に、200ml、400ml、800ml中に試料1gを添加し、室温で24hrs.放置後の液中の残留アンモニア性窒素を測定し除去率を求める。

## 2. 結果と考察

### 2・1 触媒廃棄物の水酸化ナトリウム処理による生成物の構造と物性

FCC触媒廃棄物は前述のように、シリカアルミナからなり無定形構造である。アルカリ処理によって最終的にゼオライト様物質に変化するが、生成物の構造や物性は処理条件によって異なる。表1に、生成物の灼熱減量(Ig. Loss)及び陽イオン交換能を、また図1にX線回析図形の一部を示す。表1に示すように、出発原料たるFCC触媒廃棄物はイオン交換能を示さないが、アルカリ処理により交換能が増加する。X線回析図形からは1N以下のアルカリ濃度では顕著な回析線は示さないが交換能の結果からゼオライト様前駆体が形成されているものと判断される。処理濃度が2N以上になると結晶性物質が生成するが、生成物は、P型ゼオライトおよびホージャサイト型ゼオライトであり、アルカリ濃度の低い場合は両者の混合物が、濃度の高い場合は結晶性のかなり高いP型がゼオライトが生成する。表1に示されるように生成物の陽イオン交換能はほぼゼオライト生成量と一致する。また交換容量は処理時間に関係なく、処理濃度に依存し、この傾向は、Ig, Lossにも認められる。生成物であるゼオライト種のP型ゼオライト及びホージャサイト型ゼオライトの陽イオン交換量は、3~4 meq/gであることから、生成物の交換能は生成ゼオライト量に対応するものと考えられる。

### 2・2 アンモニア除去率と交換速度

表2に、3N, 24hrs. 処理試料1gを50ppmの塩化アンモニウム溶液に入れ、攪拌時間と除去率の関係を示す。水中アンモニウムイオン除去の結果を表3および表4に示す。表3は100ppm塩化アンモニウム溶液

表1 生成物の生成条件とIg, Loss, 陽イオン交換容量

処理濃度	処理時間	Ig, Loss	陽イオン交換容量
出発原料 (FCC触媒)		4.1%	0 meq/g
0.1N	24hrs.	6.0	0.33
	48	6.3	0.30
0.5	24	8.6	1.93
	48	9.9	2.01
1.0	24	10.1	2.97
	48	11.5	2.95
2.0	24	18.1	3.97
	48	21.0	3.97
3.0	24	18.2	4.58
	48	17.0	4.52

に対する結果であり、表4は50ppmの場合の結果である。表3に見られるように、100ppm濃度の場合、2N以上の処理によって、1g/200ml条件で80%以上の除去率を示し、また表4に示すように、50ppmの場合、3N, 24hrs.処理試料では1g/200mlで99.8%、また1g/800mlにおいても、87.3%の除去率を示している。また図2には、50ppmの塩化アンモニウム水溶液に対する、3N, 24hrs.および、2N, 24hrs.処理試料による除去率および吸着量を示す。今様に図3は、初濃度を変えたときの除去率の変化を、3N, 24hrs.および0.5N, 24hrs. 処理のものを用いて示したものである。25ppmのうすい溶液の場合、それぞれ、93.4%、94.4%とほとんど差は認められないが、100ppm

表2 攪拌時間と除去率

攪拌時間	除去率
10分	97.2%
30	98.3
60	98.6
120	100.0

表3 100ppm塩化アンモニウム水溶液の場合の除去率

処理濃度	処理時間	200ml	400ml	800ml
0.1N	24hrs	19.3%	9.4%	9.4%
	48	18.8	11.5	8.0
0.5	24	55.1	35.1	26.5
	48	53.3	34.0	25.4
1.0	24	43.4	35.2	27.9
	48	44.3	43.9	27.1
2.0	24	88.2	69.3	52.6
	48	80.5	68.1	48.6
3.0	24	92.0	75.3	46.0
	48	88.0	76.3	52.3

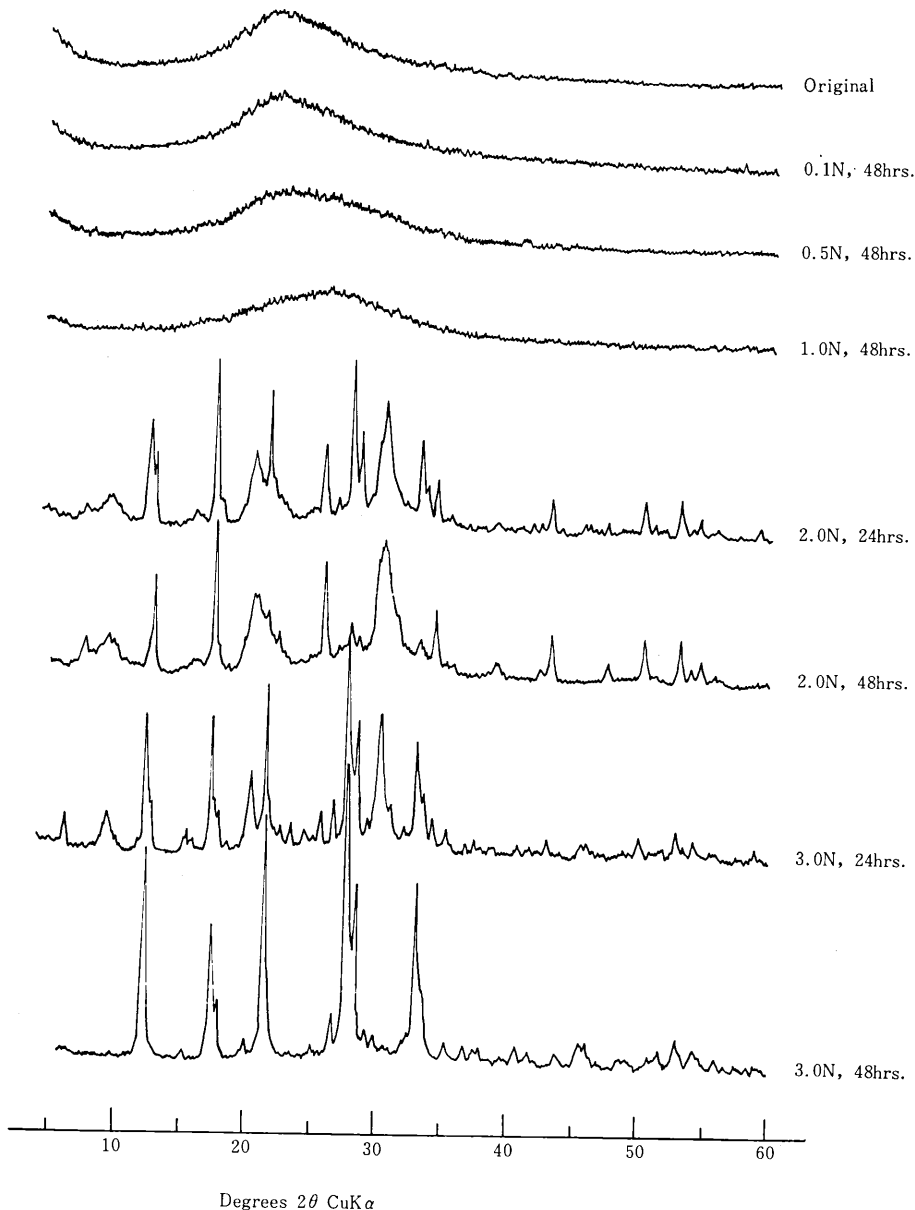


図1 FCC廃触媒の水酸化ナトリウム処理による生成物のX線回析図形

の場合、86.4%、60.2%、400ppmの場合、51.3%、32.5%と大きな差が生じて、除去率は除々に低下して行くのが認められる。また、吸着量は25ppmの場合、4.67mg、4.72mg、100ppmの場合、17.3mg、12mg、200ppmでは29.9mg、15.1mgと除去率とは逆に増加する。吸着量の変化は、除去率の変化よりも大きく、初濃度をさらに大きくすると飽和吸着量に近付くものと思われる。

以上のように、FCC触媒廃棄物のアルカリ処理生成

物は、水中のアンモニウムイオンの除去能は非常に高く、またその交換速度も大きい。処理濃度により、その能力は異なり、2N以上の処理によって除去能の大きなイオン交換体が得られることが確認された。一般にFCC廃触媒アルカリ処理試料の場合、無定形のもは低濃度では除去率が高いが吸着能は低い。また結晶性試料は吸着能が高く同時に200ppm前後の高濃度の場合にも高い除去能を示す特徴を有する。

以上述べたように、本実験で用いた試料の出発原料

表4 50ppm塩化アンモニウム水溶液の場合の除去率

処理濃度	処理時間	200ml	400ml	800ml
0.1N	24hrs.	33.5%	20.2%	14.3%
	48	33.8	24.4	14.3
0.5	24	76.3	47.7	
	48	81.0	59.2	
1.0	24	72.1	60.0	
	48	73.7	63.1	
2.0	24	89.6	82.2	67.6
	48	88.9	81.4	63.8
3.0	24	99.8	94.9	87.3
	48	97.6	92.3	87.0

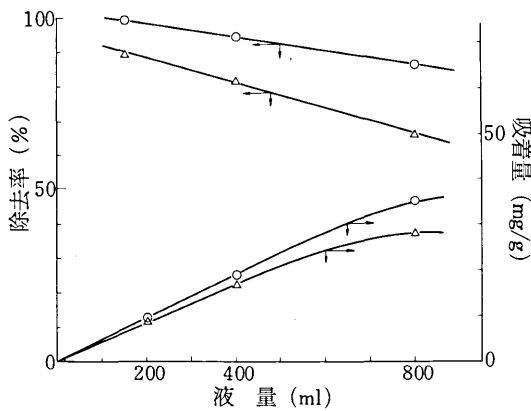


図2 塩化アンモニウム水溶液 (50ppm) に対する除去率と吸着量  
 —○— : 3N, 24hrs., —△— 2N, 24hrs.

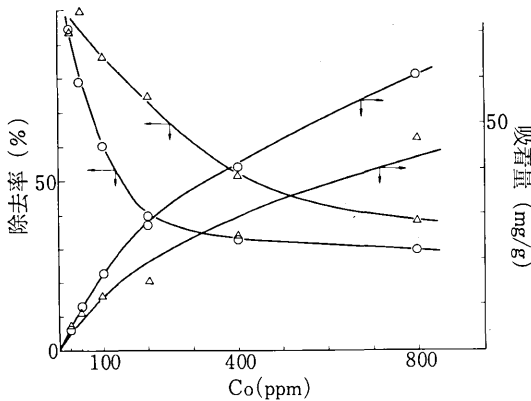


図3 塩化アンモニウム水溶液の初濃度と、除去率、吸着量の関係  
 —○— : 3N, 24hrs., —△— : 0.5N, 24hrs.

は大量に排出される石油精製工業からの産業廃棄物であり廃棄物の再生利用と同時に環境対策材料の開発と云う両面を有している。これは、アルミニウム精錬廃棄物である赤泥を環境対策機材、とくにリン酸および、重金属イオン除去材料あるいは脱硝触媒として利用する試みが研究されているが、これと軌を一にするものであり、今後益々重要性を増すものと考えている。もちろん冒頭に述べたように、各種のアンモニア性窒素除去法の中で、イオン交換法は再生法あるいは再生液の処理法が実用上のポイントである。本研究においても、各種の再生法を試みており、たとえば塩化ナトリウムによる再生、水酸化ナトリウムによる再生、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウムの両者を同時に使用する再生法などいくつかの方法を研究しており、実用的に成立つ再生法の見出される可能性も近いと判断される。  
 (1976年1月12日受理)

参考文献

- 1) 三箇, 高橋, 吉岡, 下水道協会誌, 9, 18 (1972)
- 2) 三箇, 高橋, 吉岡, 下水道協会誌, 10, 2 (1973)
- 3) 三箇, 高橋, 倉田, 川南, 水処理技術, 14, 37 (1973)
- 4) 三箇, 高橋, 倉田, 川南, 水処理技術, 14, 1151 (1973)
- 5) 三箇, 倉田, 高橋, 下水道協会誌, 11, 2 (1974)
- 6) 三箇, 倉田, 西村, 高橋, 水処理技術, 16, 63 (1975)
- 7) 原, 高橋編著, "ゼオライト, 基礎と応用", 講談社サイエンスフィック, (1975)