

氏名	野田修司
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成4年3月18日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和51年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻 修士課程修了
学位論文題目	高純度化天然ゼオライトによる低濃度アンモニウムイオン 除去と海水性硝化細菌を用いた再生に関する基礎的研究
論文審査委員	東北大学教授 佐藤 敦久      東北大学教授 須藤 隆一 東北大学教授 野池 達也      東北大学教授 小沢泉太郎

## 論 文 内 容 要 旨

現在、水道水源に流入して来るアンモニア性窒素は増加の一途をたどり、これが水道水の安全を脅かし、我々の社会に重大な問題を引き起こすことが懸念されている。しかし、この様な状況下、今日においてもなおアンモニア性窒素の除去技術は完全とはいえない。一方、天然ゼオライトは、若干の不純物を含むなど、高付加価値用途には不向きと思われる面もあるものの、わが国に無尽蔵といわれる量で埋蔵され、多くの特殊な機能をもった資源である。そして、この天然ゼオライトによりアンモニア性窒素除去は非常に有効であることが知られているが、その再生法にまだ問題を残していた。本論文は、ゼオライトによるアンモニア性窒素除去の実用化を目指し、天然ゼオライトの不純物除去により高純度化、及びアンモニウム交換ゼオライトの効果的かつ経済的再生法の開発を目的として行った実験研究をまとめたものである。

第1章総論、第2章既存研究の整理に続き、第3章天然ゼオライトの高純度化ではまず天然ゼオライトの純度評価の基礎となる、陽イオン交換容量（CEC）のより正確かつ簡易な測定法である浸漬法を開発した。その最適測定条件は、1N酢酸アンモニウム溶液の浸漬は80℃で1日、10%塩化カリウム溶液の浸漬は室温で1時間であった。この方法により、従来のCEC測定法であるSchollenberger法では天然ゼオライトの中でもクリノプロクロライトの正しいCECが得られないことを明らかにし、浸漬法によるCECは天然ゼオライトの純度評価に有効であると結論した。

次に、2種の島根県産ゼオライトである、天河内モルデナイト、五十猛クリノプロクロライトを各

種条件で湿式ボールミル粉碎し、その分級産物のゼオライト分を浸漬法による CEC で評価することにより、高純度化の最適条件について検討した。その結果、天河内モルデナイトは  $2\ \mu\text{m}$  以下の粒度範囲に濃集するが、同時に相当量のガラス質等の混入物もあり、純度の大幅な向上はできなかった。一方、五十猛クリノプチロライトにおいては、ボールを使用しなかった時、 $5\sim 74\ \mu\text{m}$  の分級産物は収率34.1%、CEC 2.00meq/g、純度91.7%という高純度化クリノプチロライトが得られた。これは五十猛クリノプチロライトが均質なモンモリロナイト含有による水中での膨潤作用が粒子の解膠を促進し、 $5\sim 74\ \mu\text{m}$  の結晶の大きさを持つクリノプチロライトの選択的分級を促進させたと考えられた。

第4章高純度化天然ゼオライトのペレット化とその低濃度アンモニウム交換特性では、第3章において得られた高純度化クリノプチロライト粉末の加熱による特性の変化を調べ、耐熱性を向上させる処理法について検討し、これに基づきこの粉末ゼオライトを原料としてペレットを作製した。そして、このペレットの低濃度アンモニウムイオンに対するイオン交換平衡および粒子内拡散係数の測定を行い、次の結果を得た。

未処理の高純度化クリノプチロライト粉末は、 $450^\circ\text{C}$ 以上において加熱温度の上昇に伴い、ゼオライト結晶構造は徐々に破壊される。この結晶構造の破壊は、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の位置する細孔において起こり、 $900^\circ\text{C}$ ではこのような細孔は消滅すると考えられた。一方、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ の位置する細孔は、耐熱性が高く $750^\circ\text{C}$ までは全く破壊されなかったが、 $800^\circ\text{C}$ からは崩壊する傾向が認められた。すなわち、交換性陽イオン（EC）組成中の $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ の組成率が大きい程耐熱性が良く、逆に $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の組成率が大きい程耐熱性が低下することを明らかにした。この結果を踏まえ、高純度化クリノプチロライトのNa置換率を81%とし、ワイオミング産ベントナイトを7wt%添加して混練し、水分調整、1.5mm直系ノズルからの押し出し成形、乾燥、 $600^\circ\text{C}$ で30分間の焼成とという工程を経ることにより、水に長時間浸漬しても分散せず、CECもほとんど低下しないペレット状高純度化クリノプチロライトを得た。しかしこのペレットの圧潰強度は $10\sim 17\text{kgf}/\text{cm}^2$ であり、水処理用3材としてはまだ強度不足であった。

この作製したペレットをほぼ100%のNa型とし、イオン交換平衡のバッチ実験の結果を基に、そのアンモニウムイオン交換平衡の数式化を行い、定量的把握を可能とした。また、Kielland plotにより、モルデナイトは1種のみイオン交換サイトを有するが、クリノプチロライトは幾つかの異なったタイプのイオン交換サイトを有すると考えられた。そして、ゼオライト相の $\text{NH}_4^+$ 交換量の当量分率が低い時、ゼオライトの $\text{NH}_4^+$ に対する選択係数はクリノプチロライトの方がモルデナイトより1.5倍大きかった。これはクリノプチロライトのマイクロ孔の入口が小さく、 $\text{Na}^+$ より水合イオン径の小さい $\text{NH}_4^+$ がイオンシープ効果を受け安いためと考えられた。

粒子内拡散係数はペレット状クリノプチロライトで $1.94\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ と天河内モルデナイトより4割程度大きい値であった。これは、拡散速度がマクロ孔律速であることから、ペレット上クリノプチロライトの半径 $0.35\ \mu\text{m}$ 付近の大容量のマクロ孔の存在に由来すると考えられた。

第5章海砂からの海水性硝化細菌の大量培養とその特性では、アンモニウム交換ゼオライトの経済的な再生法の可能性を有する生物学的再生法を、より経済的かつ効率的なシステムに発展させる

ためには、高塩濃度でも充分硝化活性を発揮する、海水性硝化細菌を利用する必要が生じた。そこで、海砂に生息する海水性硝化細菌を長期間かけて大量培養し、その硝化特性について検討した。海砂は、島根県及び鳥取県において4ヶ所から採取し、これを $\text{NH}_4^+$ 含有海水培地で培養した。その結果、期間の差はあるもののいずれの砂の実験においても $\text{NH}_4^+$ を完全に硝化したことから、海水性硝化細菌は全ての砂に存在していたと判断できた。4ヶ所の海砂のうち、最も活性が高かった砂について $\text{NH}_4^+$ 含有の海水同等塩濃度培地を用い、 $\text{NH}_4^+$ 負荷を徐々に上げながら17ヶ月間培養を継続した結果、 $\text{NH}_4^+$ を完全に $\text{NO}_3^-$ まで酸化し得るMLVSS 4640 mg/ℓの海水性硝化細菌8ℓを得た。この海水性硝化細菌の収率は0.026-vss/gNであった。

走査電子顕微鏡観察では、この海水性硝化細菌はバイオポリマーで被われた100~200 μmのグラニュール状であることが認められた。また、この硝化細菌の硝化活性の最適温度は35℃であり、これは温度の低下に伴って減少し、5℃では35℃の7分の1となった。最適pHは、8.0であり、pH 6.0、9.5ではこの7分の1に低下した。pH 8.5以上では $\text{NO}_2^-$ の蓄積が多くなるため、最適pH領域は7.5~8.0であると考えられた。塩濃度は、海水のおよそ2倍の濃度である800meq/ℓまでは硝化活性を阻害も促進もしなかったが、これより高塩濃度になると硝化活性は急激に失活し、1200meq/ℓではほとんど活性を示さなかった。硝化速度は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度40mg/ℓ以上で一定であり、30℃、pH 8.0、Na濃度450meq/ℓでの硝化速度は13.5mgN/g-vss・hrであった。この条件において $\text{NH}_4\text{-N}$ 40 mg/ℓより低濃度では、硝化速度と $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の関係はMichaelis-Mentenの式で表わせた。

第6章海水性硝化細菌を用いたアンモニウム交換ゼオライトの再生では、大量培養した海水性硝化細菌を用いて、アンモニウム交換ゼオライトを再生する方法について検討した。NaCl、海水性硝化細菌混合溶液により、ペレット状アンモニウム交換ゼオライトは800meq/ℓ以下のNa濃度で100%再生が可能であり、その速さはNa濃度が濃いほど速く、アンモニウム交換ゼオライトの添加量が多いほど効率的であった。また、粉末状アンモニウム交換ゼオライトは、ペレット状のものより、大幅に速く再生された。これは粉末状ゼオライトではイオン交換が速やかに進行することに起因すると考えられ、粉末状ゼオライトを透水性ゲル状物質等で固定化する必要性が示唆された。

本研究で得られた種々のデータを基に、 $\text{NH}_4\text{-N}$  0.78mg/ℓを含有した水道原水10000 m<sup>3</sup>/dayを、高純度化クリノプロチロライトペレットにより処理し、このアンモニウム交換ゼオライトを海水性硝化細菌を用いて再生するシステムについて、理想状態を想定した仮定の基に設計を試みた。その結果、再生設備の曝気槽容量は4.9 m<sup>3</sup>とかなり小規模なものとなり、720meq/ℓの硝酸ナトリウム廃液が、0.79 m<sup>3</sup>/day 排出するものの、原水当たり薬品費は水酸化ナトリウム使用の場合0.45円/m<sup>3</sup>であり、ソーダ灰使用の場合0.26円/m<sup>3</sup>と見積もられ、これは塩化ナトリウムによる化学的再生法と比較するとおよそ10分の1であった。

以上、天然ゼオライトを高純度化し、そしてこれをペレット成形体とし、さらに再生システムに海水性硝化細菌を用いると、経済的かつ効率的な天然ゼオライトによる水道水源のアンモニウムイオン除去法が可能であることが示唆された。

## 審査結果の要旨

天然ゼオライトによる水道水源中のアンモニア性窒素除去法の実用化を図るには、装置の縮小化・経済的かつ効率的再生法の開発が必要不可欠の課題である。本論文は、天然ゼオライトを高純度化することにより、装置の縮小化を目指すと共に、ゼオライトの再生法として生物学的再生法に着目し、高塩酸濃度環境においても高い硝化活性を維持する海水性硝化細菌を用いた再生法について実験検討を行いその有用性を明らかにしたもので、全編7章よりなる。

第1章は総論で本研究の意義について述べている。

第2章では既往の研究の整理を行っている。

第3章では、2種の島根県産ゼオライトを各種条件で湿式ボールミル粉砕し、その分級産物のゼオライト分を測定するという手法により、高純度化条件の検討を行い、1種のゼオライトからは高収率の高純度ゼオライトが得られることを見出している。

第4章では、高純度化ゼオライト粉末はナトリウム処理によって耐熱性が向上することを見だし、これを基にペレットを作製し、その低濃度アンモニウムイオンに対するイオン交換平衡の定量化及び粒子内拡散係数の測定を行っている。これらはいずれも重要な知見である。

第5章では、海砂に生息する海水性硝化細菌を長時間培養することにより大量培養を行い、その硝化活性の温度、pH及び塩濃度の影響について検討を行い、多くの重要な知見を得ている。

第6章では、海水性硝化細菌を用いゼオライトを再生する方法について検討し、再生は塩濃度が濃いほど速く、ゼオライトの添加量が多い程効率的であることを見いだしている。そしてこれに基づき、アンモニア性窒素除去に関する1つのプロセスを提案し、再生設備の縮小化、薬品費の大幅な節減が図れるなどの実用的な観点において有用な結果を導いている。

第7章は総括及び結論である。

以上要するに本論文は、天然ゼオライトを高純度化し、再生に海水性硝化細菌を用いることにより、天然ゼオライトによる水道水源中のアンモニア性窒素除去法の実用面への応用に有用な指針を示したもので、衛生工学の発展に寄与するところがすくなくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。