

## 《 解 説 》

## 天然ゼオライト岩における水質浄化能の比較

岡本真琴\*, 佐藤雄星\*\*, 坂本栄治\*\*\*

\*九州国際大学地学, \*\*近畿大学大学院産業技術研究科, \*\*\*近畿大学九州工学部

本研究では、実験室規模の好気性雰囲気循環装置において、工業的に利用されているモルデナイトやクリノプチロライトを主な鉱物とした天然ゼオライト岩7種類を用いて、河川水に含まれる窒素成分の硝化および除去する方法の基礎的知見として、これら天然ゼオライト資源の諸物性と硝化および脱窒素能力について研究を行った。一般に、天然ゼオライト岩の水質浄化能力は、同一実験条件下で試験水のpH、COD、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、T-N等を測定し、対照試料としてイオン交換能を持たない竹炭及び全く吸着能を持たないガラスビーズの場合の結果と比較し、それらの諸物性と照らし合わせて評価した。

これらを様々な組み合わせで実験を行った結果、天然ゼオライトが高い陽イオン交換能をもつことから、イオン交換能を持たない竹炭や、吸着能及び交換能を全く持たないガラスよりも $\text{NH}_4^+$ の硝化によるアンモニア除去と脱窒素に有利であることが明らかになった。また、天然ゼオライト資源の水質浄化能力は、各イオン交換能が重要な役割を果たし、陽イオン交換能が高い天然ゼオライト岩ほど高い水質浄化能力を示すことが明らかになった。

## 1. はじめに

20世紀における急激な資源の大量消費と使用後の大量廃棄により、従来の地球生態系が破壊されつつある現在、様々な地球環境汚染物質による被害の拡大が社会問題となっている。例えば、近年の地方河川における環境問題では、公共下水道や合併処理槽など社会的基盤の遅れに起因した生活雑排水による水質汚染が挙げられる<sup>1)</sup>。また、生活雑排水以外にも水田や山林、道路などから流入してくる汚濁物（非点源汚濁物）の寄与も大きいと考えられている<sup>2)</sup>。この非点源汚濁物は発生源の特定が不可能であり、従来の排水システムの対応では不十分といえる。流域あるいは水域の水質管理を行うには、汚濁発生源対策や小規模・個別下排水処理施設の整備が望まれる。しかし、これらの浄化対策を早急に完結することは困難であり、早急な解決手段として考えられているのが河川の直接浄化である。これら水域の自然浄化能力の強化や浄化システムを組み合わせた総合的な汚濁防止・水質改善対策

が必要となってくる。

水域の直接浄化対策には、コスト低減かつ半永久的に維持できる方法として「礫間浄化法」<sup>3)</sup>の利用が考えられる。この方法は、各地域での汚染物質の分散処理を効果的に行うために小型の設備により簡便な方法で効果的に浄化することを目的に既に実用化されている手法である。現在、この礫間浄化法を利用した様々な試みが各地で進められている<sup>4,5)</sup>。

本研究においては、この方法を踏襲すると共に、これに添加材を加えた後、より効果の高い出来るだけ自然の力で有機的に浄化できる手法の開発に取り組む事を新規に考え、水質浄化そのものと本来河川のもつ自浄能力の強化との両方で、河川環境全体を維持・保全することを念頭に置いた。

接触剤（礫）としては、モルデナイトとクリノプチロライトを主とした7種類の天然ゼオライト岩を用いた。ここで用いる天然ゼオライト岩は、水質浄化を効果的に行うための補助材料として位置付けられるが、天然ゼオライト岩を用いた理由には以下の事が挙げられる。

いわゆる人工ゼオライトについては、河川水中におけるCODの除去<sup>6)</sup>やイオン交換能<sup>7,8)</sup>を利用した廃水処理<sup>9-11)</sup>に効果があることはよく知られている。し

〒805-8512 福岡県北九州市八幡東区平野1-6-1

九州国際大学 経済学部

e-mail: okamoto@econ.kiu.ac.jp

かし、人工ゼオライトを水処理に使用する場合には触媒的な使用と異なり、利用した後の再生が殆ど望めないため、安価で大量に使用するという観点から天然ゼオライト岩に注目した。この天然ゼオライト岩は、我が国が火山国であることから資源に恵まれているため入手し易く、モルデナイトとクリノプチロライトの2種類は、供給量、純度、特性などから資源として農林水産業に広く利用されている<sup>12)</sup>。さらに、天然ゼオライト岩を用いた水処理の報告<sup>13,14)</sup>によるアンモニア態窒素の除去とその反応機構の解明への研究によって、天然ゼオライトの有効性を挙げていることなどからである。

本研究では、水質浄化機能材料を開発するための基礎データとして、これら天然ゼオライト岩の水質浄化能力を諸物性と照らし合わせて比較検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

本研究に用いた試料は、モルデナイトやクリノプチロライトを主な鉱物とした天然ゼオライト岩7点であり、各試料の産地は以下の通りである。

- M1 福島県福島市桑折町飯坂鉦山産出 [(株) 日東粉化工業提供]
- M2 宮城県白石市川原子町白石鉦山産出 [(株) 日東粉化工業提供]
- M3 島根県瀬摩町仁摩町馬路地区仁摩鉦山産出 [(株) イズカ提供]
- M4 島根県大田市五十猛町石見鉦山産出 [三井金属資源開発 (株) 石見鉦業所提供]
- M5 島根県大田市長谷地区産出 [三井金属資源開発 (株) 石見鉦業所提供]
- M6 香川県高松市仏生山地区産出
- C1 福島県耶麻郡西会津町野沢西ノ原産出 [(株) 奥多摩工業提供]

### 2.2 物性実験

上記の試料は、粉末にしたものをX線回折装置(XRD, 理学電機製RINT1100)を用いて、その鉱物種の同定を行った。また、固体バルク成分を蛍光X線分析装置(XRF, 日本電子製エレメントアナライザJSX-3202)で求め、さらに微小粉末にしたものを炭素蒸着して埋め込み試料として分析電子顕微鏡(日本電子製JED-2001)を用いて元素組成を求めた。各試料の表面形態観察は走査型電子顕微鏡(SEM)で表

面観察した上で、その写真を撮影した。表面積は手製の装置において液体窒素温度下(-196℃)で窒素ガスの吸着測定を行い、B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller)法によって算出した。各々試料の細孔分布は、細孔分布測定装置(Thermo Quest SORPTOMATIC 1990 SERIES)を用いて分析し、B.J.H.法<sup>15)</sup>によって算出した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>交換容量(Cation Exchange Capacity, 以下はC.E.C.と略す)は、和光一級・塩化アンモニウムを用いて調整した各濃度のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>溶液に400メッシュアンダーの試料を投入し、25℃の温度下において1時間攪拌することでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着を行い、吸着前後の溶液の濃度をキャピラリー電気泳動でそれぞれ測定し、その差を算出して求めた。

### 2.3 水質浄化実験

実験室規模の循環装置で水質浄化実験を始める前に、前処理を行った。これは、前述した試料を荒く粉砕した後、ふるいにかけて9.52~15.9 mmに粒径を揃えたものを各々容量にして500 ml用意し、水質浄化実験に用いるものと同じ尿処理排水の影響を強く受けている河川水(検水)で、25℃一定に保ったものに2週間浸した上で、微生物を固着させた。

前処理を行った試料は、市販の循環ポンプ付40 L水槽のフィルター部に充填した。実験には30 Lの検水を用意し、好気性雰囲気下で水温をヒーターで調節して25℃一定とした。流速は変圧器によって3 L/min一定とし、検水を循環させた(図1)。

24時間毎に検水を採水し、分析に供した。pHの分析はマルチモニタリングシステム、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン(M<sup>+</sup>: 金属イオン)はキャピラリー電気泳動、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>などの陰イオンはイオンクロマトグラフィー、全窒素(T-N)は紫外線吸光光度法、化学的酸素要求量(COD)はKMnO<sub>4</sub>の消費量から求めた。

これら天然ゼオライト岩の水質浄化能力は、陽イオン交換能を持たない竹炭(BBC)や、イオン交換能と吸着能を共に持たないガラスビーズ(Glass)と比較することによって評価を行った。

### 2.4 陽イオン交換樹脂を用いた有機性窒素の吸着実験

水質浄化実験に用いた検水中の有機性窒素が正電荷をもったものかどうかを確認するために、陽イオン交換樹脂(CER: Cation Exchange Resin, Dowex 50×8 100~200メッシュH型)およびモルデナイト、陽イオン交換能を持たない竹炭の3種類の試料を用いて

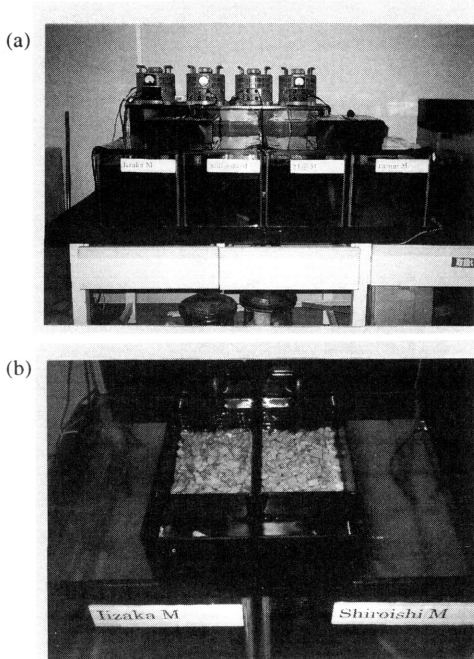


図1 Experimental apparatus. (a) Outline of all view, (b) Holer of sample cases.

吸着実験を行った。CERは塩酸でコンディショニングを行い、モルデナイトおよび竹炭の粒径はCERにあわせ200メッシュアンダーとした。これらの試料5.0 gをカラムに敷き詰め、検水200 mlをゆっくり滴下した。有機性窒素の吸着量は、吸着前後の $\text{NH}_4^+$ および $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、T-Nの濃度を測定し、T-Nと無機三態窒素( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )の差から求めた。

### 3. 天然ゼオライト岩及び比較試料の諸物性

#### 3.1 天然ゼオライト岩

ゼオライト岩のXRDパターンを図2に示す。M1はモルデナイト( $\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}^{16,17}$ )を82%含有し、その他アノーサイト( $\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$  (18%)を共生していた。M2はモルデナイトを66%含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (33%)と微量のクリノプチロライト( $\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot \sim 20\text{H}_2\text{O}^{16}$ )を共生していた。M3はモルデナイトを44%、クリノプチロライトを17%含有し、その他アノーサイト( $\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$  (9%)、ヘルシナイト $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (2%)、石英 $\text{SiO}_2$  (20%)を共生していた。M4はモルデナイトを36%、クリノプチロライトを22%含有し、その他アノーサイト( $\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si},$

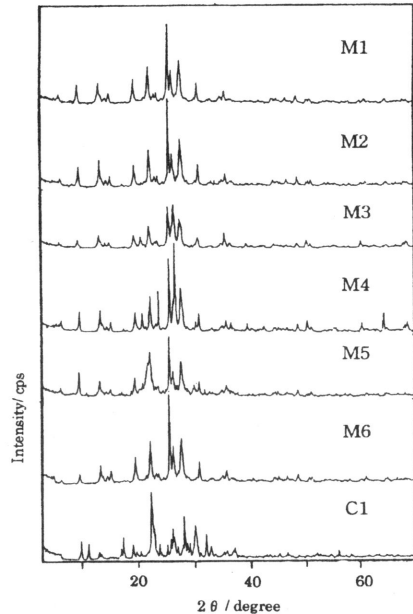


図2 X-ray powder diffraction patterns of natural zeolite.

$\text{Al})_4\text{O}_8$  (14%)、ヘルシナイト $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (2%)、石英 $\text{SiO}_2$  (26%)を共生していた。M5はモルデナイトを55%含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (15%)とアノーサイト( $\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$  (30%)を共生していた。M6はモルデナイトを52%含有し、その他アノーサイト( $\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$  (26%)、モンモリロナイト $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2%)、石英 $\text{SiO}_2$  (20%)を共生していた。C1は、クリノプチロライトを67%含有し、その他アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (26%)を共生していた。

各天然ゼオライト岩を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した表面形態(SEM)写真を図3に示す。M1, M2, M3, M4, M5, M6には、モルデナイト特有の針状もしくは繊維状の結晶が確認でき、C1にはクリノプチロライト特有の六角板状結晶が確認できた。また、M4には六角板状結晶も含まれており、クリノプチロライトとの共生がSEM写真からも確認できた。

ゼオライト岩のバルク組成を表1に示す。M1は $\text{Ca}^{2+}$ に富むものであり、M3とM5, C1は $\text{K}^+$ に富むものであることがわかる。また、M6は $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Na}^+$ に富むものであり、M2とM4は $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ がほぼ同じ割合で存在している。

ゼオライト岩の細孔分布を図4に示す。M1およびM5, M6には、細孔直径18 Å付近に共通してピーク

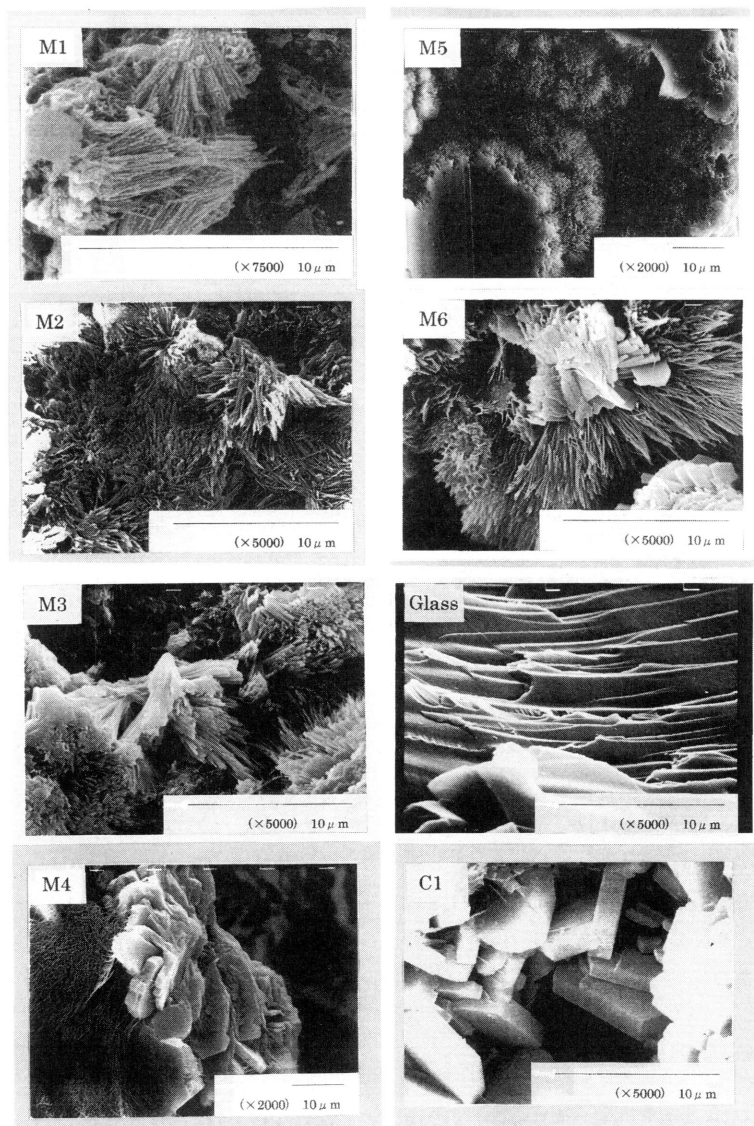


図3 SEM images of natural zeolite and glass.

が存在している。M1とM6の分布傾向は類似しているが、M6はM1よりも細孔直径18 Å付近の細孔が多く存在する。M5は、M1やM6に比べて15 Å以下、IUPACに基づくマイクロ細孔<sup>15)</sup>が少ない。

ゼオライト岩のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着等温線 (25℃, 1 h) を図5に示す。各ゼオライト岩の吸着はLangmuir型であり、Langmuir式<sup>18)</sup> ( $P/Ve = 1/s \times P + 1/sk$ , P: 平衡濃

度, Ve: 飽和吸着量, s: 吸着サイト数, k: 吸着平衡定数) によく適合した。ゼオライト岩における飽和吸着量は、M1 > C1 > M2 > M3 > M4 > M5 > M6の順に多く、またM1は低濃度のアンモニア溶液においても、多くのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を吸着していたことが判った。これらゼオライト岩におけるアンモニウムイオンの吸着機構は、各陽イオンとのイオン交換によるものであることを確

表1 Chemical bulk composition of natural zeolite by X-ray fluorescence (wt %).

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	C1
SiO <sub>2</sub>	63.30	69.34	68.84	70.09	70.67	53.24	65.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.80	10.78	12.10	11.45	10.15	10.94	11.29
CaO	5.61	2.06	1.65	1.86	1.82	7.14	2.19
K <sub>2</sub> O	2.13	1.94	2.54	1.75	2.49	0.36	3.31
Na <sub>2</sub> O	0.58	1.82	1.50	1.74	1.20	5.97	2.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.42	1.33	0.89	0.80	0.89	10.94	2.84
MgO	—	0.53	0.74	0.64	0.81	n.d.	1.27
TiO <sub>2</sub>	—	0.17	0.18	0.18	0.18	—	0.31
BaO	—	0.06	0.10	0.08	—	—	—
SO <sub>3</sub>	n.d.	0.03	0.03	—	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	0.02	0.02	0.02	0.02	—	0.02
MnO	—	0.01	0.01	—	0.01	—	0.11
SrO	—	0.01	0.04	0.04	0.02	—	0.02
Rb <sub>2</sub> O	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01
ZnO	—	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	—	0.01
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	n.d.	—	0.01	n.d.	—	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29	—	—	—	—	—	0.04
H <sub>2</sub> O	13.80	11.90	11.35	11.35	11.72	11.41	11.36
Total	99.93	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00

認した。各ゼオライト岩のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量と金属イオン溶出量の割合は、含有率の高いものでは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と他の陽イオンがほとんど1:1に近い(均等な)割合でイオン交換していたが、含有率の低いものでは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量に比べ溶出量の割合が大きかった<sup>19)</sup>。これは、天然ゼオライト岩中に共生している他の鉱物である、不純物の含有量に起因すると考えられる。

各ゼオライト岩におけるゼオライト含有率、表面積、C.E.C.および吸着平衡定数の値を表2に示す。C.E.C.は、吸着等温線(図5)の飽和吸着量から求めて、吸着平衡定数はLangmuir式から算出した。各ゼオライト岩の表面積とC.E.C.の関係は、ゼオライト含有率の高いものほど大きい事が判った。また吸着平衡定数は、M1が他のゼオライト岩に比べて、非常に大きいことがわかる。

これらから、天然ゼオライトにおけるアンモニウムイオンの吸着機構は、陽イオン交換能による選択的吸着であり、そのC.E.C.はゼオライト含有率の高いものほど大きいことが明らかとなった。

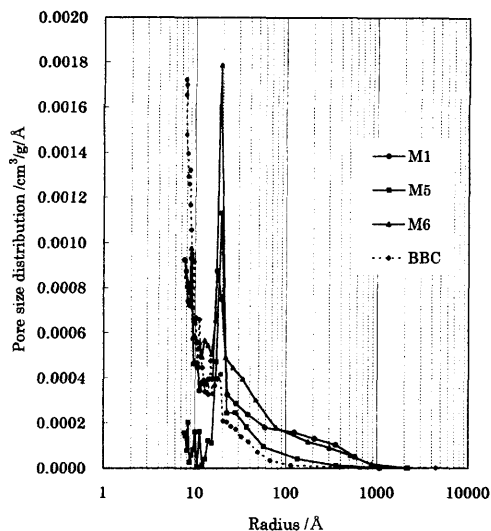
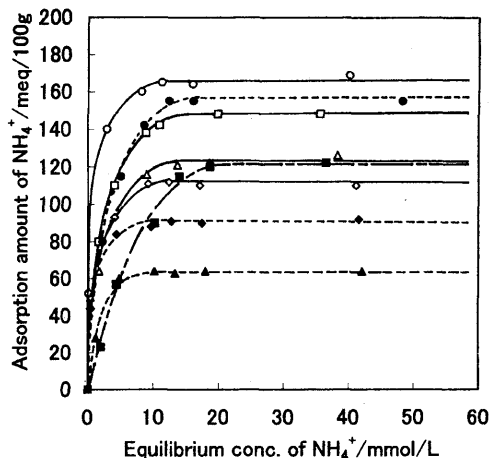


図4 Pore size distributions of natural zeolite and BBC.

図5 Adsorption isotherms of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> at 25°C. ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, ■ BBC.

### 3.2 竹炭 (BBC)

BBCのXRDパターンを図6に示す。BBCは、主に炭素から構成されていることを確認した。

また、BBCのSEM写真を図7に示す。竹炭の表面を観察すると、竹炭は10 μm以上の大きな細孔を持っていることが判った。

図4に示した細孔分布図より、BBCは細孔直径8 Å付近にピークが存在しており、SEMでは観察されなかった微細な空孔があり、IUPACに基づくスーパーミクロ細孔<sup>15)</sup>が多く存在することがわかる。BBCの

表2 The value of zeolite content, surface area, C.E.C. and equilibrium constant.

Sample / Value	M1	M2	M3	M4	M5	M6	C1	BBC
Content / %	82	66	61	58	55	47	69	—
Surface area / m <sup>2</sup> / g	375	338	307	287	295	275	335	345
C.E.C. / meq / 100 g	167	148	125	112	90	64	160	122
Equilibrium constant / ×10 <sup>14</sup>	3.0	2.3	1.7	1.8	2.2	1.7	1.3	0.2

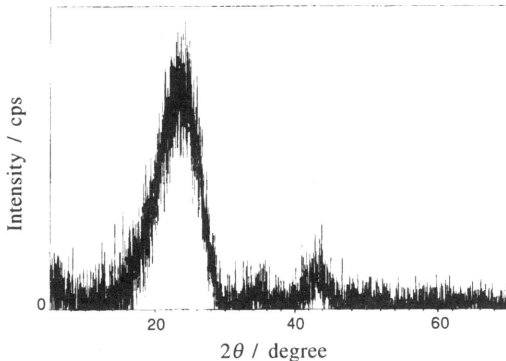


図6 X-ray powder diffraction pattern of BBC.

細孔分布は、ゼオライト岩に比べて細孔直径8 Å付近の孔が多く、18 Å以上の孔が少ない。

図5に示したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着等温線より、BBCにおける吸着はLangmuir型であることがわかる。またBBCの表面において、低濃度のアンモニア溶液中ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着量が少ないことが明らかになった。

BBCの表面積、C.E.C.、および吸着平衡定数の値は、表2に示す。これから、BBCの表面積はゼオライト岩と同様に大きい、C.E.C.では中間程度以下と言え、陽イオン交換能はほとんどない。

BBCのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着に伴う金属イオンの溶出は、純水中においても各濃度のアンモニア溶液中においても一定であり、BBCのアンモニウムイオン吸着機構が物理吸着によるものであることを推定できる。

以上より、BBCは天然ゼオライト岩と同じ程度の表面積を持っていると言えるが、アンモニウムイオン吸着機構は微細な空孔に基づく物理吸着によるものであり、ゼオライト岩とは全く異なったものであると考えられる。また、BBCの吸着平衡定数はゼオライト岩よりもかなり小さく、BBCでは低濃度のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>溶液中において、ゼオライト岩よりもNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着が非常に弱いことが明らかである。

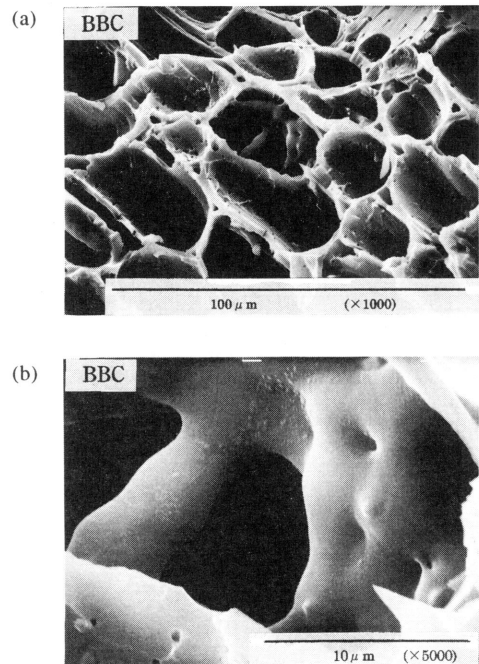


図7 SEM images of BBC.

#### 4. 天然ゼオライト岩による水の浄化

##### 4.1 天然ゼオライト岩

ゼオライト岩の中で、最もC.E.C.の高いM1とGlassにおける各成分の濃度変化を図8に示す。金属イオン濃度は、Glassでは変化が認められなかったが、ゼオライト岩では実験初期に増加し、実験終期には再び減少した。初期の各金属イオンの増加は、溶液中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が陽イオン交換によってゼオライト岩から溶出した結果であり、終期の各イオンの減少はゼオライト岩表面に吸着したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分解消滅に起因した、ゼオライト岩への再吸着によるものだと考えられる。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の減少は、M1がGlassよりも速いことがわかる。このM1におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の減少は、金属イオンとの陽イオン交換によるものである。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度についてみると、M1ではGlassほどの著しい増加が見られ

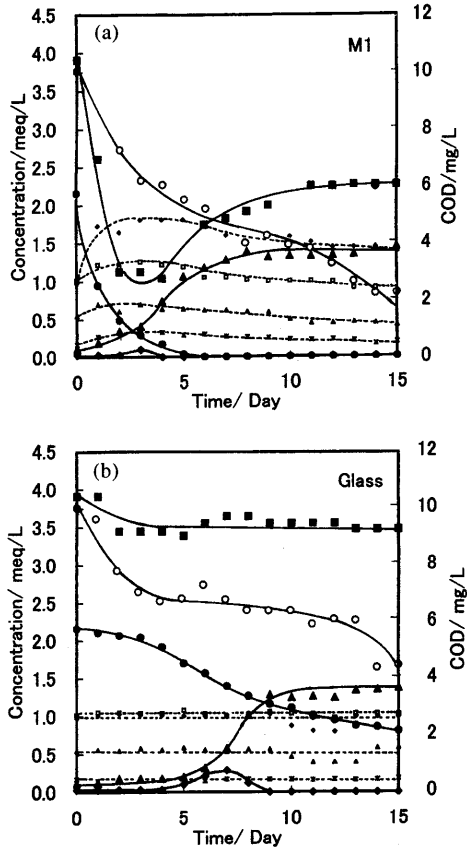


図8 Changes of Species. (a) M1, (b) Glass. ◇ Na<sup>+</sup>, ※ K<sup>+</sup>, □ Ca<sup>2+</sup>, △ Mg<sup>2+</sup>, ● NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ◆ NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ▲ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ■ T-N, ○ COD.

なかった。これは、ゼオライト岩表面での吸着による「濃度効果<sup>20-22)</sup>」を示唆しており、ゼオライト岩はGlassよりも「硝化に有利である」といえる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の増加は、M1の方が速く、全硝化の過程ではM1がGlassよりも迅速に進行していることをはっきりと示している。

T-Nについてみると、Glassでは実験の初期値と終期値でほとんどT-N濃度が変わらず、脱窒素量もわずかししか確認できないが、M1では初期値に比べて終期値で大きく濃度が低下しており、脱窒素が起きていることが明らかになった。

次に、有機物の相対量を表すCODの減少は、M1の方が減少のペースが速いことがわかる。

有機性窒素の濃度変化を図9に示した。図に示した溶液中の有機性窒素濃度、M1における有機性窒素の吸着量、脱窒素量は下記のように求めた。

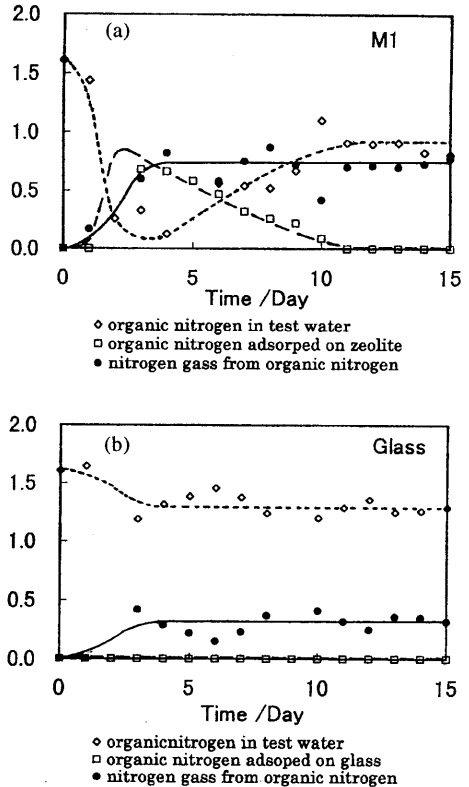


図9 Behavior of nitrogen from organic cation on the zeolite. (a) M1, (b) Glass.

溶液中の有機性窒素濃度 =

$$T-N - (NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-)$$

M1における有機性窒素の吸着量 =

$$\text{陽イオン総溶出量} - NH_4^+ \text{吸着量}$$

脱窒素量 =

$$\text{実験開始時の有機性窒素量} - (\text{溶液中の有機性窒素濃度} + \text{M1における有機性窒素の吸着量})$$

図より、溶液中の有機性窒素はM1に吸着されていることがわかる。また、吸着された有機性窒素の一部は再び溶液中に溶出するが、一部は初期に脱窒素が起きていることが判った。また、Glassにおいても、実験初期にわずかではあるが脱窒素が見られた。

この有機性窒素については、陽イオン交換樹脂(CER)とM1、BBCを用いた比較吸着実験を試みた。

表3 Adsorption of organic nitrogen.

	Test Water	CER	M1	BBC
T-N / mmol / L	5.90	2.08	2.34	4.91
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / mmol / L	2.52	0.00	0.00	1.60
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / mmol / L	0.10	0.09	0.09	0.10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / mmol / L	0.24	0.24	0.24	0.25
Adsorbed of organic nitrogen / mmol / L	3.04	1.24	0.98	0.08

CER : Cation Exchange Resin

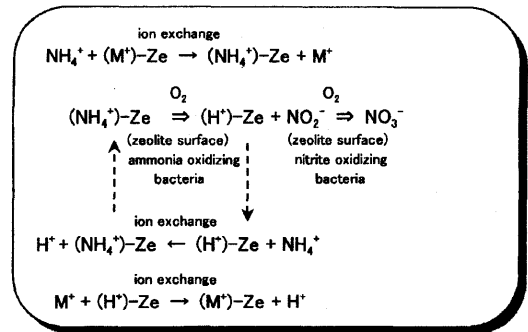
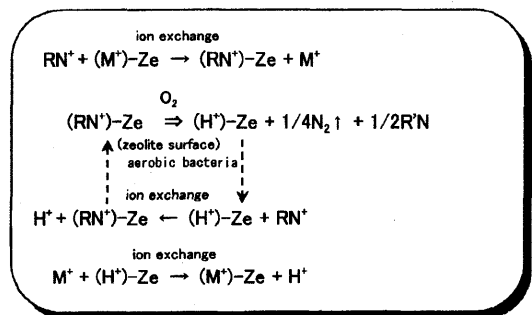
表4 Adsorption of organic nitrogen performed using the remaining test water.

	Test Water	CER
T-N / mmol / L	6.16	6.08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / mmol / L	0.00	0.00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / mmol / L	0.00	0.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / mmol / L	2.65	2.66
Adsorbed of organic nitrogen / mmol / L	3.51	0.08

CER : Cation Exchange Resin

M1の実験初期における検水を用いて、有機性窒素の比較吸着実験を行った結果を表3に示す。表において、検水の有機性窒素吸着量の欄には、検水の有機性窒素濃度を示した。BBCでは有機性窒素はほとんど吸着されなかったが、CERとM1では吸着が確認できた。このことから、実験初期における有機性窒素は正電荷をもっており、陰電荷骨格をもつCERとM1に吸着したことがわかる。

次に、M1の実験終了後における検水を用いて有機性窒素の比較吸着実験を行った結果を表4に示す。この検水をCERに通しても有機性窒素の吸着は確認できなかった。したがって、実験終期におけるM1の検水中の有機性窒素は正電荷を持っていない事が判った。以上より、天然ゼオライト岩は高い陽イオン交換能を持つことによって正電荷をもった有機性窒素を吸着し、その一部は電荷を失うことによって溶液中に溶出するが、一部は脱窒素が起きるため、全く吸着能をもたないGlassよりも窒素成分の除去に有利であることが明らかになった。また、ゼオライト岩は陽イオン交換能によって正電荷を持った有機性窒素を吸着サイトに吸

図10 Rock and Water co-reaction in this study through the medium of ion exchange between  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{M}^+$ .図11 Rock and Water co-reaction in this study through the medium of ion exchange between organic nitrogen and  $\text{M}^+$ .

着することで、CODの除去も促進している。

これらのことから、金属イオンと陽イオン交換によって $\text{NH}_4^+$ を吸着サイトに吸着し、ゼオライト表面の酸化細菌によって $\text{NO}_3^-$ まで酸化される。このように、天然ゼオライト岩表面の $\text{NH}_4^+$ は、酸化除去されることによって、溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ などの各陽イオンはゼオライト岩に再吸着されて、図10に示すようなサイクルによって、 $\text{NH}_4^+$ の除去が長期間に渡って、持続的に可能であると考えられる。

また、ゼオライト岩は正電荷をもった有機性窒素も陽イオン交換能によって吸着し、一部は電荷を失うことによって溶液中に溶出するが、一部はゼオライト岩表面の好気性細菌によって脱窒素が起き得るため、図11に示すようなサイクルによって、窒素成分の除去が長期に渡り可能であると考えられる。また、正電荷を持った有機性窒素がゼオライト岩の吸着サイトに吸着されることで、CODの除去も促進される。

次に、天然ゼオライト岩における水質浄化能につ



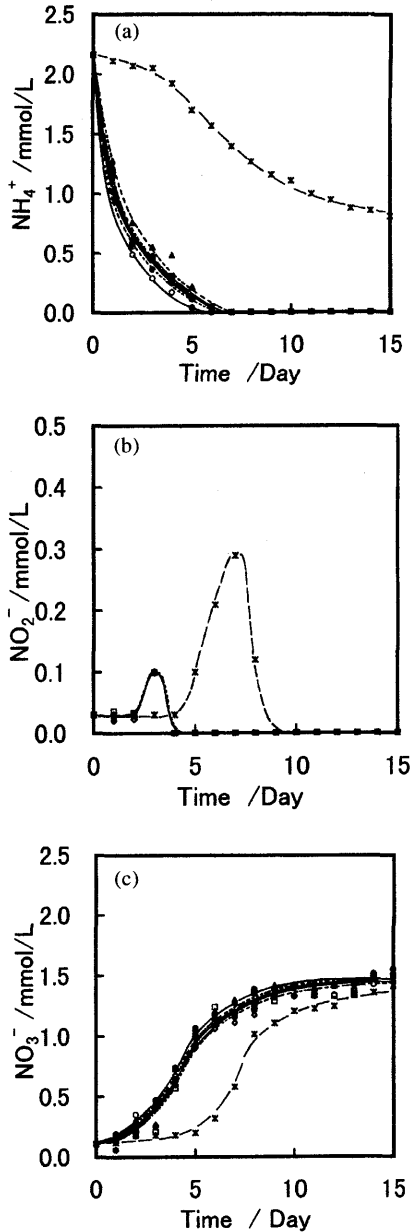


図12 (a) Changes of  $\text{NH}_4^+$ , (b) Changes of  $\text{NO}_2^-$ , (c) Changes of  $\text{NO}_3^-$ . ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, \* Glass.

いて、各ゼオライト岩の種類による比較をした。  
 pHは時間と共に低下してpH 5.5付近で一定になったが、各ゼオライト岩の間でもその変化に差はなかった。 $\text{NH}_4^+$ の濃度変化を図12(a)に示す。全てのゼオライト岩で、Glassよりも濃度の減少が速いことは

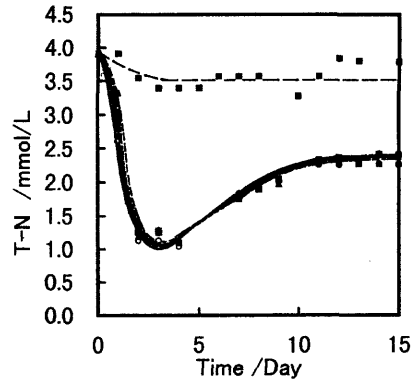


図13 Changes of T-N. ○ M1, □ M2, △ M3, ◇ M4, ◆ M5, ▲ M6, ● C1, ■ BBC.

明らかであり、ゼオライト岩におけるその減少はM1およびC1、M2が速く、C.E.C.の高いものほど速い傾向にある。 $\text{NO}_2^-$ の濃度変化をFig.12(b)に示す。各ゼオライト岩はGlassに比べて濃度の増加が少ないことがわかる。これは、ゼオライト岩表面での吸着による濃度効果<sup>20-22)</sup>を示唆しており、ゼオライト岩はGlassよりも硝化に有利であるといえる。各ゼオライト岩における $\text{NO}_2^-$ 濃度の変化に差異はほとんど見られない。 $\text{NO}_3^-$ の濃度変化を図12(c)に示す。各ゼオライト岩における $\text{NO}_3^-$ 濃度の増加は、Glassよりも速く、C.E.C.の高いものほど速いことが判った。以上から、全硝化の過程は、 $\text{NH}_4^+$ イオン濃度の変化、及びそれが持つイオン交換能によって左右されると推定できる。

T-Nの濃度変化を図13に示す。全ての天然ゼオライト岩において、脱窒素反応を確認できたが、各ゼオライト岩において脱窒素量に差異はほとんどなかった。これらのことから、各ゼオライト岩では、 $\text{NH}_4^+$ の硝化速度に相違があって、それらのC.E.C.が高いものほど速いことが明らかになった。

以上より、高い陽イオン交換能をもつ天然ゼオライト岩は、全く吸着能をもたないGlassよりも $\text{NH}_4^+$ の硝化促進および正電荷を持つ窒素成分の除去、有機物の除去に有効であると言える。また、これら天然ゼオライト岩における硝化能力は、C.E.C.の高いものほど優れることが明らかである。

4.2 天然ゼオライトと竹炭の比較

ここでは、天然ゼオライト岩のうちで、最もC.E.C.の高いM1を竹炭との比較検討に用いた。

pHの変化は、M1とBBCの間に差はなかった。BBCにおける金属イオンは、 $\text{NH}_4^+$ が減少しても変化がなかった。これは、BBCが物理吸着のみで $\text{NH}_4^+$ を吸着保持していると考えられる。M1においては、「4.1 天然ゼオライト」で前述した通り、陽イオン交換能によるものであり、BBCとは異なった $\text{NH}_4^+$ の吸着機構であることは明白である。

$\text{NH}_4^+$ の濃度減少は、BBCよりもM1の方が速かった。 $\text{NO}_2^-$ の濃度変化はM1とBBCに差異がなく、共に著しい増加は見られなかった。 $\text{NO}_3^-$ の濃度増加はM1の方が速く、全硝化過程はBBCよりもM1が迅速に進行していたことが判った。BBCにおけるT-Nの変化(図13)はGlassと同じ挙動を示し、脱窒素はほとんど確認できなかったが、M1では脱窒素が確認できた。このM1におけるT-Nの減少は、陽イオン交換能により検水中の正電荷をもった有機性窒素を吸着することで、その一部が窒素ガスとして除去されるためであり<sup>23)</sup>、ゼオライト岩は竹炭よりも窒素成分の除去に有利である。

CODの減少は、BBCよりもM1の方が速かった。これは、ゼオライト岩の陽イオン交換能によって吸着サイトに正電荷をもつ有機性窒素が吸着されることで、CODの除去も促進されるためである。

以上より、ゼオライト岩は竹炭よりも高い $\text{NH}_4^+$ 吸着能(C.E.C.)と大きな吸着平衡定数をもつことで、 $\text{NH}_4^+$ の硝化促進に非常に有利である。また、天然ゼオライト岩は陽イオン交換能をもつことによって、物理吸着能のみをもつ竹炭よりもCOD除去と窒素成分の除去に優れることが明らかである。

## 5. おわりに

本研究における諸物性実験と水質浄化実験の結果、以下の知見が得られた。

- ① 天然ゼオライト岩は、正の電荷をもった有機性窒素を吸着し、その脱窒素を促進した。このように、陽イオン交換能をもつ天然ゼオライト岩は、物理吸着のみをもつ竹炭や、イオン交換能および吸着能を持たないGlassよりも、窒素成分の除去にはるかに優れている。
  - ② COD除去能力は、天然ゼオライト岩が陽イオン交換能を持つことによって、正電荷をもつ有機物を吸着することで除去が促進されて、物理吸着のみを持つ竹炭よりも優れている。
  - ③ ゼオライト岩は、竹炭よりも大きなC.E.C.と高い吸着平衡定数をもつことで、 $\text{NH}_4^+$ の硝化促進に非常に有利である。
  - ④ ゼオライト岩における $\text{NH}_4^+$ の硝化能力は、C.E.C.の大きなものほど優れており、そのC.E.C.はゼオライト含有率の高い天然ゼオライト岩ほど大きい。
  - ⑤ 天然ゼオライト岩は、高い陽イオン交換能をもつことで、陽イオン交換能を持たない竹炭よりも $\text{NH}_4^+$ の硝化およびCODの除去、正電荷を持った窒素成分の除去に有利である。
- これら天然ゼオライト岩が持つ水質浄化能力は、それらの陽イオン交換能が重要な役割を果たしており、高い陽イオン交換能を持つゼオライト岩ほど窒素系の水質浄化能力が高いといえる。

## 文 献

- 1) 建設省九州地方建設局遠賀川工事事務所、遠賀川水質保全事業 パンフレット (1998).
- 2) 世良力、環境科学要論-現状そして未来を考える、66-93、東京化学同人 (1999).
- 3) 須藤隆一、用水と廃水、24、397 (1982).
- 4) 高知県自然循環方式水処理技術研究会、「四万十川方式」報告書 (1996).
- 5) 村澤浩一郎、納村和美、森崎久雄、佐野明美、寺田剛史、田井中善雄、高脂肪酸を水素供与体として用いた水路の直接浄化、日本水環境学会誌、25[12]、737-742 (2002).
- 6) 逸見彰男、坂上越朗、人工ゼオライトが地球を救う、ジャパントイムズ、132-137 (1999).
- 7) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの科学と工学、講談社サンエンティフィック、111-114 (2000).
- 8) H. Eichhorn, *Proggendorf Ann. Phys. Chem.*, **105**, 126 (1856).
- 9) 富永博夫編、ゼオライトの科学と応用、講談社、216-217 (1987).
- 10) H. Minato, T. Morimoto, *Remediation Techniques for Polluted water and Soils by Minerals "Sealing Soil Methods"*, International Symposium on Application of Natural Materials for Enviromental Geotechnology (Abstract Book), 12-13 (2001).
- 11) 原 伸宜、高橋 浩、ゼオライト-基礎と応用、講談社、123-125 (1975).
- 12) "ゼオライトとその利用"編集委員会、ゼオライトとその利用、技報堂、56-96 (1967).
- 13) M. Okamoto, E. Sakamoto, Application of natural zeolite to purify polluted water, Proc. 6th International

- Conference of Applied Mineralogy, Vol.1, 197-200 (2000).
- 14) M. Okamoto, E. Sakamoto, Application of natural zeolite to purify polluted Onga river water, International Symposium on Application of Natural Materials for Environmental Geotechnology (Abstract Book), 56-57 (2001).
- 15) 宮澤浩司, Matthias Thommes, 森本昌文, ガス吸着法による細孔構造解析の進展, ゼオライト, **19**, 151-157 (2002).
- 16) 松原 聡, 沸石の種類, 岩石鉱物科学, **31**, 261-267 (2002).
- 17) E. Passaglia, *The crystal chemistry of mordenite*, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **50**, 65-77 (1975).
- 18) 慶伊富長, 吸着, 共立出版, 26-29 (1965).
- 19) 佐藤雄星, 岡本真琴, 坂本栄治, 天然モルデナイトの吸着特性とイオン交換能, 第17回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 75 (2001).
- 20) M. Okamoto, Y. Sato, E. Sakamoto, Application of natural mordenite to purify polluted river water, 6th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Book of Abstracts), 261-262 (2002a).
- 21) M. Okamoto, Y. Sato, E. Sakamoto, Properties of natural zeolite for application to purify the polluted water, 18th General Meeting of The International Mineralogical Association (Abstracts), 197-198 (2002b).
- 22) 佐藤雄星, 岡本真琴, 津村佳延, 坂本栄治, 天然岩石資源における水質浄化能の比較, 第12回環境地質学シンポジウム, 地質環境国際シンポジウム論文集, 127-132 (2002).
- 23) 佐藤雄星, 岡本真琴, 坂本栄治, 天然モルデナイトと竹炭の水質浄化能における相違, 第18回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 94 (2002).

## Comparison of the Ability on Water Quality Purification in Natural Zeolite Rocks

Makoto Okamoto\*, Yusei Sato\*\*, and Eiji Sakamoto\*\*\*

\*Division of Earth Science, Kyushu International University

\*\*Graduate School of Industrial Technical Research, Kinki University

\*\*\*Faculty of Engineering at Kyushu, Kinki University

We inquired per removal capability with many physical properties of natural zeolite as fundamental knowledge of the method of removing the nitrogen ingredient contained in river water. In this research, it inquired per removal capability with many physical properties of these natural zeolite resources in the aerobic atmosphere circulation equipment of a laboratory scale using seven kinds of natural zeolite rocks which used Mordenite and Clinoptilolite as the main mineral as fundamental knowledge of the method of removing the nitrogen ingredient contained in river water. We measured pH, COD,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and T-N, etc. of examination water under the same experiment conditions. We have also compared purification ability of the water quality in natural zeolite with BBC without ion exchange ability, and Glass which does not have adsorption ability at all. Moreover, the water quality purification capability of natural zeolite was evaluated also including many of those properties.

We showed clearly that natural zeolite was more advantageous to the removal of ammonium ion by oxidization of  $\text{NH}_4^+$  and the removal of nitrogen than BBC without ion exchange ability, and Glass which does not have adsorption ability and exchange ability at all, when natural zeolite had high positive ion exchange ability as the result of various experiments. We showed clearly that the water quality purification capability of natural zeolite resources is excellent as it with high ion exchange ability.

Keywords: water quality purification, natural zeolite, ion exchange, ammonium ion, organic nitrogen