

《解説》

秋田県産非金属鉱物の新しい高度利用技術 —中小企業庁「地域技術おこし事業」—

吉田 徹, 鎌田 悟, 菅原 靖, 工藤 素

秋田県工業技術センター機械化学部

秋田県に賦存する天然ゼオライト岩, 及び珪藻土の高度利用を目的として, 不純物除去技術の開発, 並びに応用化研究を行っている。天然ゼオライト岩については, ジェットミル粉碎機と気流分級機によるゼオライト粉の分離精製を行った。さらに, 濃縮した高純度天然ゼオライト粉末を有効利用するために, ゼオライト-キトサン複合体, ゼオライト-ピリジニウム樹脂複合体等の合成と特性評価を行った。珪藻土に関しては, 不純物除去技術を確立し, また高級ろ過助材としての機能を検討した。

結果は, 下記のように要約される。

- 1) ジェットミルによる粉碎・分級により, 天然ゼオライト岩は中粉部分に濃縮し, 製品として回収された。また, 気流分級により, CECが200 meq/100 gの高純度天然ゼオライト粉が得られた。
- 2) ゼオライト-キトサン複合体は, Pb^{2+} イオンの吸着性能が高い。
- 3) ニッ井町産天然ゼオライト-ピリジニウム樹脂複合体は, ピリジニウム樹脂単体よりも効果的に大腸菌を吸着する。
- 4) 珪藻土に関しては, 修酸による脱鉄技術, 電気透析による回収した処理酸の再生技術の確立を基に, 高効率脱鉄プラントを開発した。また, 熱処理工程における不純物挙動の解析, ろ過特性の評価を基に, 高級ろ過助材としての機能を検討した。

1. はじめに

秋田県は, 農・林業, 及び非鉄金属鉱業県として知られているが, 非金属鉱物(主としてシリカ資源)の産出県としても全国有数である。特に天然ゼオライト, 及び珪藻土は共に全国の生産量の約30%を占めている。それらの埋蔵量は膨大であり, 採掘稼働状況も堅調に推移している。しかし, その用途は一次的な利用, つまり天然ゼオライトは土壤改良材, 畜産飼料, 農薬キャリアー等に, 珪藻土は耐火物原料や食品用ろ過助剤等に限られているため, 大幅な生産の伸びを示していない。その理由として, (1)天然物であるため不純物の混入や純度のばらつきがあり, 工業分野に利用されにくい, (2)採掘・製品化を行う中小企業の技術力(粉体加工技術, 評価技術等)が弱いために, 一次加工に留まっている, (3)流通・販売の営業力が弱いために, 中小企業自らが新ニーズを発見し, その商品化企画を行うことができない, 等を挙げることができる。したがって秋田県においても, これら非金属鉱物製品の一層の拡大を図るために, (1)不純物除去技術・純度制御

技術の開発, (2)中小企業の加工技術力の向上,

(3)現在よりも高度な利用分野(新用途)の開発が強く求められている。

本事業は, このような状況を打開するために, 通商産業省中小企業庁の「地域技術おこし事業」補助金の交付を受けて, 秋田県が平成2年から2年間にわたり産学官が一体となり, 天然ゼオライト岩と珪藻土の高度利用を目的として, それらの不純物除去技術を開発するものである。

本事業の研究開発は, 中核技術研究開発と応用化技術研究開発の二つから構成されており, 前者は創造的新製品開発の中核となる技術について, 公設試験研究機関(例えば, 秋田県工業技術センター)が中心となり, 大学などと協力しつつ研究を行うものである。後者は, 県が中小企業など(例えば研究開発協同組合)に対して, エンジニアリングサンプル(研究開発を進める段階で機能・性能の評価用として製作されるもの)の製作・評価, 周辺加工技術の研究開発を委託して行うものである。

本稿では, 主に天然ゼオライト岩の乾式微粉碎及

び精密気流分級による不純物除去技術の開発と、得られた高純度天然ゼオライト粉の有効利用についての事業成果を解説し、珪藻土の蔭酸による脱鉄技術の開発と処理酸の回収等についても若干の解説を加えさせていただく。

2. 秋田県産天然ゼオライト岩及び原鉱の評価

秋田県内に賦存する天然ゼオライト岩は全国有数の埋蔵量を誇り、品質も比較的良好である。現在は二ツ井町、藤里町、大森町で採掘されているほか、角館町、皆瀬村等でも鉱床が確認されている。これら鉱床の成因としては、珪長質火山ガラスの堆積物が埋没し、地層水による続成作用を受けゼオライト化したものと考えられている。成因から想像されるように、ゼオライト化していない石英、長石等の火山ガラスやスメクタイト等の粘土鉱物が天然ゼオライト岩に不純物として混在している。これら不純物は組成的に類似していることから、化学的手法で除去するのは非常に困難である。そこで、本研究では、図1に示すフローに従って、乾式法による天然ゼオライト岩の不純物除去技術の開発を行った。

秋田県内の天然ゼオライト岩の分布、種類、及び特性を明らかにし、有効活用のための基礎データを得るために、県内の5ヶ所から原鉱を採取し、化学組成、鉱物組成、陽イオン交換容量(CEC)、微細構造、及び耐熱性等の評価を行った。化学分析値及びCEC測定値を表1に示す。秋田県内には大別して2種類の天然ゼオライトが賦存する。県北地域の二ツ井町を中心に賦存する板状結晶のクリノプチロライトと皆瀬村等の県南地域に点在する針状結晶のモルデナイトである。県内の天然ゼオライト原鉱中のSiO₂とAl₂O₃の割合は、若干のばらつきはあるものの、SiO₂が68~72%、Al₂O₃が11~13%であ

県産天然ゼオライト岩の不純物除去技術の開発

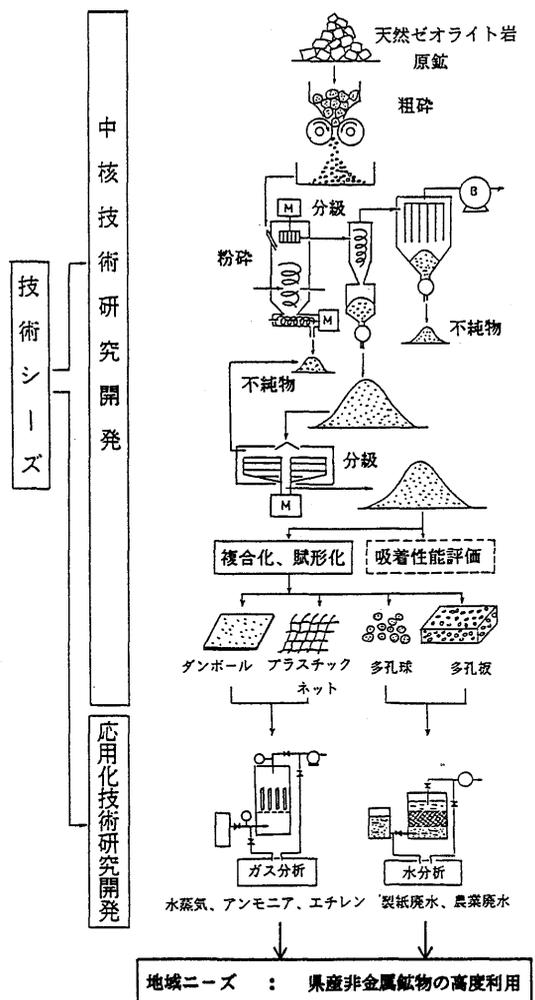


図1 研究開発のフロー

表1 秋田県産天然ゼオライト岩の化学分析値及びCEC測定値

| No | SiO ₂ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | TiO ₂ [%] | CaO [%] | MgO [%] | Na ₂ O [%] | K ₂ O [%] | MnO [%] | Ig. loss [%] | Total [%] | CEC [meq/100g] |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|--------------------------|-------------------------|------------|-----------------|--------------|-------------------|
| 1 ^{a)} | 71.5 | 11.6 | 0.65 | 0.12 | 0.69 | 0.26 | 3.18 | 3.80 | 0.02 | 7.15 | 98.97 | 174.8 |
| 2 ^{b)} | 71.5 | 11.3 | 0.71 | 0.10 | 0.94 | 0.56 | 2.47 | 3.48 | 0.00 | 8.41 | 99.47 | 166.2 |
| 3 ^{c)} | 71.6 | 12.0 | 1.09 | 0.18 | 0.87 | 0.39 | 3.42 | 3.30 | 0.04 | 6.58 | 99.47 | 163.6 |
| 4 ^{d)} | 70.6 | 12.3 | 2.28 | 0.18 | 1.75 | 2.33 | 1.51 | 3.02 | 0.01 | 5.82 | 99.80 | 84.5 |
| 5 ^{e)} | 68.6 | 11.4 | 2.67 | 0.25 | 2.83 | 0.62 | 1.54 | 1.49 | 0.01 | 10.08 | 99.49 | 170.8 |

- a): 藤里町二ノ又地区産 (淡青色)
- b): 二ツ井町切石地区産 (淡青色)
- c): 二ツ井町小掛地区産 (淡青色)
- d): 角館町中菅沢地区産 (青緑色)
- e): 皆瀬村板戸奥宮沢地区産 (白色)

り、鉱物組成による大きな違いはみられなかった。角館町のモルデナイトを除いては、いずれの原鉱も CEC が 160~175 meq/100 g と純度が高いのが特徴である。

SEM 観察と X 線回折の結果から、クリノプロチロライト結晶は 10~30 μm 程度の大きさで、不純物として石英、長石、α-クリストバライト、あるいはスメクタイト、ドロマイト等の粘土鉱物が含まれていることが判った。また、皆瀬村板戸地区の天然ゼオライト岩は、不純物の少ない良質のモルデナイト鉱床であることが判明した。

次に、耐熱温度を測定するため、ゼオライト原鉱を 600℃ 以上の各温度で焼成した後に、X 線回折により結晶構造を調べた結果を図 2 に示す。800℃ 以上ではゼオライトの結晶ピーク強度比が著しく低下し、結晶構造の崩壊が見られた。従って、600~700℃ が県産天然ゼオライトの耐熱限界温度である。

本事業では、主として県北地域に賦存するクリノプロチロライトに的を絞る、研究を進めた。

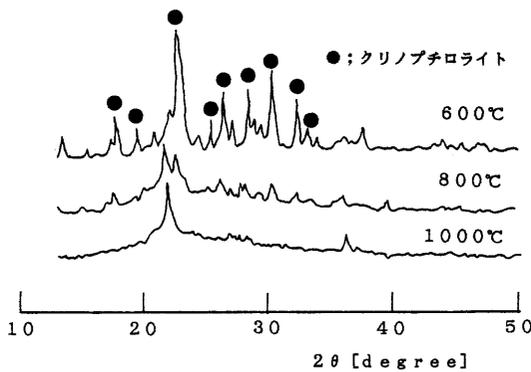


図 2 各温度で焼成した天然ゼオライトの X 線回折図

3. 天然ゼオライト岩の粉碎・分級による不純物除去

天然ゼオライトの高品質化を図るために、乾式の微粉碎、精密気流分級による不純物の偏析挙動を解析し、最適な不純物除去技術を確立することを目的として研究を行った。天然ゼオライト岩中には、前述のように不純物が含まれている。それらを粉碎したときの粒子サイズや硬さの違いに着目して、気流粉碎機を用いた乾式微粉碎と精密気流分級機を用いた分級により、天然ゼオライト結晶の濃縮を試みた。

図 3 に、使用した粉碎機であるジェットミルの構造を示す。本装置は、ミル内部に天然ゼオライト粉を供給した後に、3 方のノズルから音速の 2 倍以上の速度を持つ高速ジェット気流を原料に噴射し、その気流に巻き込まれた原料同士が、互いに衝突や摩擦により微粉、中粉、粗粉の 3 種類に分類される装置である。

図 4 に、ジェットミルのセパレータ回転数を 3600, 10800, 18000 rpm, ノズル元圧を 6 kgf/cm² に設定して天然ゼオライトの粉碎・分級を行い、得られた粉の平均粒径と CEC の関係を示す。各回転数において、平均粒径 d_{50} が 2~10 μm の中粉(濃縮製品)の CEC が 170 meq/100 g 以上になっており、 d_{50} = 1 μm 以下の微粉(バグフィルター粉), ならびに d_{50} = 30 μm 以上の粗粉(ミル内残渣)よりも高い値を示した。このことから、天然ゼオライト結晶は中粉部分に分離濃縮され、粒径の小さな微粉部分あるいは粒径の大きな粗粉部分には、天然ゼオライト結晶以外の粘土鉱物や火山ガラス成分等の不純物が多く含まれているものと推察される。微粉、中粉、粗粉部分に回収された粉末の X 線回折を行った結果、中粉部分はクリノプロチロライトに帰属される強い回

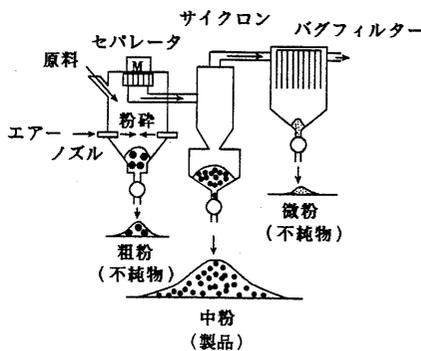


図 3 ジェットミルの構造

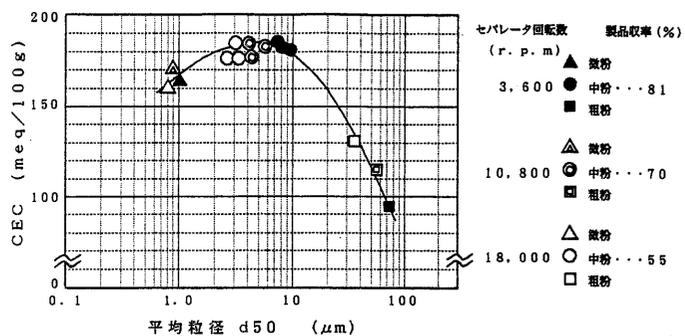


図 4 ジェットミルによる粉碎、分級粉の平均粒径と CEC の関係

折ピークが現れ、微粉(バグフィルター粉)部分ではクリストバライトのピークが、また、粗粉(ミル内残渣)部分では石英のピークが確認された。したがって、ジェットミルによる粉碎・分級により、天然ゼオライト岩中のゼオライト結晶と、不純物であるクリストバライトや石英を分離できることが明らかになった。中粉部分のCECは、ゼオライト原石の155 meq/100 gに対し、185 meq/100 gまで向上しており、クリノプチロライトのCECの理論値213 meq/100 gを純度100%とすると、約70%から85%に上昇している。純度約85% (CEC=185 meq/100 g) のゼオライト結晶粉末を80%以上の収率で回収できるこの気流粉碎は、エネルギー効率は小さいが、工業的に十分有効な方法であるといえる。

図5に、ジェットミルによる乾式粉碎粉を、さらに精密気流分級機を用いて粒度ごとに精密分級して得た天然ゼオライト粉の平均粒径とCECの関係を示す。CECが172 meq/100 gと比較的純度の高い原鉱を使用した場合は、平均粒径10~40 μm の部分でCECが約190 meq/100 gに向上した。また155 meq/100 gの原鉱では、平均粒径10~40 μm の部分で180 meq/100 gと高くなっており、さらに平均粒径34 μm で200 meq/100 g(純度約95%)を示すに至った。以上のことから、精密気流分級により天然ゼオライト粉は、10~40 μm の部分に高濃度

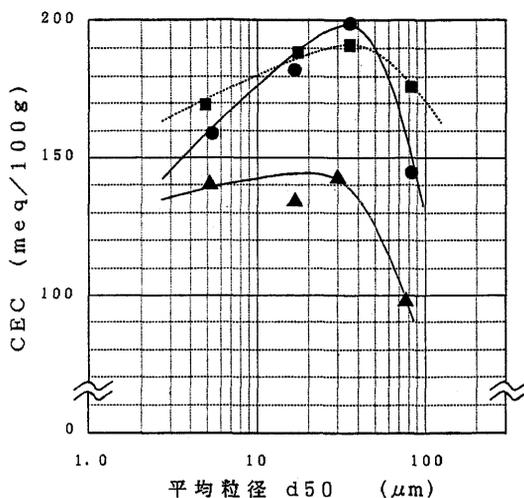


図5 気流分級機による分級粉の平均粒径とCECの関係

- ; CEC 155 meq/100 g の原鉱
 - ; CEC 172 meq/100 g の原鉱
 - ▲; CEC 129 meq/100 g の原鉱
- (いずれもクリノプチロライト)

に濃縮することが判明し、また、分級点の調節により比較的品位の高い原鉱から純度約95%の高純度天然ゼオライト粉を回収できることが明らかになった。しかし、CECが129 meq/100 gの低品位原鉱では、分級により平均粒径5~30 μm の部分でCECが135~145 meq/100 gに向上したものの、十分に不純物が除去されたとはいえず、今後効果的な除去技術の開発が課題である。

4. 高純度化された天然ゼオライト粉の有効利用

4.1 賦形化技術の開発

不純物を除去し、純度制御した天然ゼオライト微粉体を工業材料として使用するには、ハンドリングを容易にすることが重要である。本研究では、天然ゼオライト粉のガス吸着材、水処理材等の新用途開発を図るために、プレス成形による天然ゼオライト賦形体を作製し、添加するバインダーの種類や焼成条件の検討と作製した賦形体の物性を測定した。

天然ゼオライト粉に、バインダーとして各種の物質を添加、混練し、1 ton/cm²の圧力で金型プレス成形を行い、高さ約15 mm、直径約10.8 mmのプレス成形体を作製した。その後、550℃で2時間焼成して得た成形体のバインダー添加量と圧縮強度の関係を図6に示す。ポリビニルピロリドンを除いて、いずれも添加量の増加にともない圧縮強度が増加する傾向がみられたが、中でもアルミナゾルは強度の上昇が著しく、30%の添加で約2.5倍になった。本実験では、強度向上用のバインダーとしてアルミナ

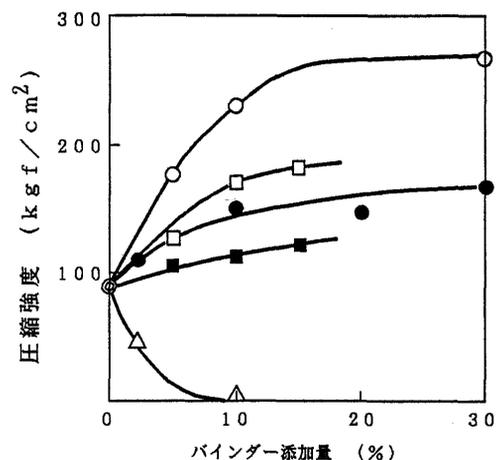


図6 バインダー添加量と圧縮強度の関係

- ; アルミナゾル, ●; ベントナイト,
- ; 酢酸カルシウム, ■; 炭酸カルシウム,
- △; ポリビニルピロリドン

ゾルが最適であったが、焼成体を工業的に利用する場合はコストを十分に考慮する必要があり、安価なベントナイトでも30%の添加で強度が無添加の1.5倍まで向上したことを考えるとバインダーはベントナイトで十分であるといえる。

図7に、天然ゼオライトプレス成形体を、各温度で2時間焼成して得た焼成体の、比表面積とCECの関係を示す。常温で約40 m²/gの比表面積は、750℃までは徐々に低下し、その後950℃で急激に減少した。天然ゼオライト粉末のX線回折結果では、約800℃以上で結晶が崩壊することから、750℃までの緩やかな低下は焼成によるプレス成形体のマクロポア及びメソポアの減少に起因しており、950℃での急激な減少はゼオライト結晶の崩壊によるミクロポアの消滅が影響していると考えられる。CECも比表面積と同様の挙動を示したが、この原因も同様と考えられる。600℃前後で焼成して得たプレス焼成体は、ゼオライトの特性を失うことなく、かつ十分な強度を有していることから、水処理材やガス吸着材として十分に使用可能である。プレス成形による賦形化は、ゼオライト粉を工業的に有効に利用する上で効果的な技術といえる。

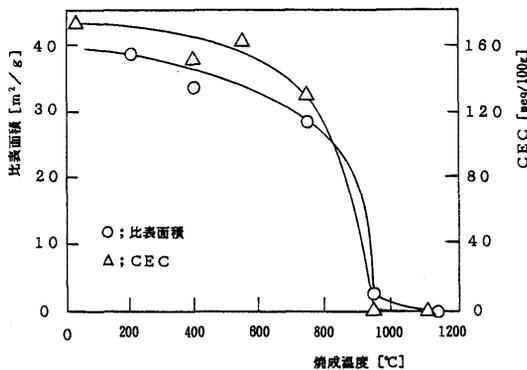


図7 プレス成形焼成体の焼成温度と比表面積、CECの関係

4.2 保温フィルムの開発

天然ゼオライト等の無機鉱物は、遠赤外線を放射することが知られている^{1~4)}。そこで、ビニールハウス用保温フィルムとして使用されているEVA(ポリエチレン-ポリ酢酸ビニル)フィルムに、天然ゼオライト粉末を混合して、より保温効果の高いフィルムを得ることを目的として、天然ゼオライト-EVA複合フィルムを作製し、その遠赤外線放射特性をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用い

て検討した。

図8に、2種類の天然ゼオライト粉末の分光放射率を測定した結果を示す。試料は、純度を向上させた高純度粉(平均粒径=8 μm, CEC=180 meq/100 g)と、実稼働工場における微粉末のバグフィルター粉(平均粒径=6 μm, CEC=143 meq/100 g)を用いた。いずれの天然ゼオライトも、1100 cm⁻¹付近で放射率の低下がみられるものの測定波数域の400~2200 cm⁻¹では全体的に放射率は高く、良好な結果を示した。特にバグフィルター粉は、分光放射率が非常に高く、遠赤外線放射材料として有望であるといえる。遠赤外線放射は、被放射体が受け取る熱エネルギーと考えることができるため、遠赤外線放射率が高いものは保温効果も高いと推定される。したがって、これらのゼオライト粉末をEVAフィルムに添加することにより、フィルムの保温効果を向上させることが可能と思われる。

図9に、天然ゼオライト-EVA複合フィルムの分光放射率測定結果を示す。遠赤外線放射効率が優れているバグフィルター粉を添加したEVAフィル

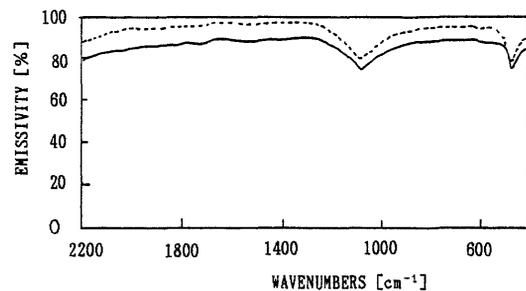


図8 天然ゼオライト粉の分光放射率

— 高純度ゼオライト粉
 - - - バグフィルター粉

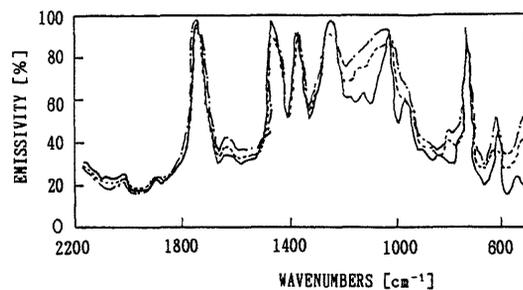


図9 天然ゼオライト-EVA複合フィルムの分光放射率

— EVAフィルム
 - - - 天然ゼオライト(2%) - EVAフィルム
 - · - 天然ゼオライト(4%) - EVAフィルム

ムは、未添加のフィルムと比較して、2%の添加で10%、4%の添加で20%、遠赤外線放射率が向上し、特に $9\mu\text{m}$ (1100 cm^{-1})付近では50%もの著しい向上がみられた。

図10に、天然ゼオライト-EVA複合フィルムを複数枚重ねて積分放射率を測定した結果を示すが、高放射率を示すバグフィルター粉を4%含有する複合フィルム1枚の積分放射率は、ゼオライト粉を添加していないフィルム2枚分の放射率と同等であった。このことから、天然ゼオライト(4%含有)-EVA複合フィルムは、1枚で従来のEVAフィルム2枚分の保温効果を持つことが明らかになった。今後、この複合フィルムを用いて、実際のビニールハウスにおける実証試験を行い、保温フィルムとしての有効性を検討する予定である。

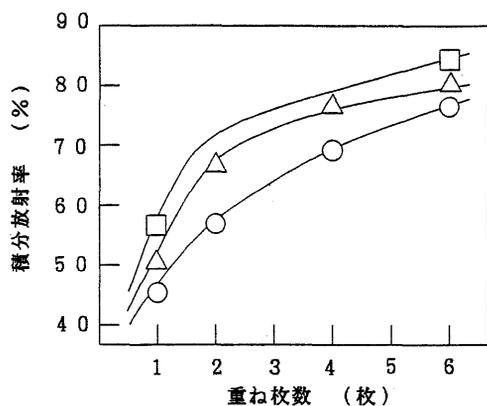


図10 天然ゼオライト-EVA複合フィルムの重ね枚数と積分放射率の関係

- : EVA 複合フィルム
- △: 天然ゼオライト(2%) - EVA 複合フィルム
- : 天然ゼオライト(4%) - EVA 複合フィルム

4.3 水処理材の開発

天然ゼオライトは、陽イオン交換能を有している。また、キトサンは、酸性水溶液中では正に帯電する高分子電解質であり、金属イオンとキレート錯体を形成することが可能である。特に、2価の遷移金属イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等と効率よく配位結合する。この両者の特性を活かすため、天然ゼオライトとキトサンの複合化技術⁶⁾をもとに、天然ゼオライト粉をキトサンで凝集し、粒子を粗大化した複合体を合成した。さらに、グルタルアルデヒドで架橋し、耐酸性の向上を図った新規水処理材として評価した。この架橋によって、pH 2の酸性液中でも膨潤することなく使用で

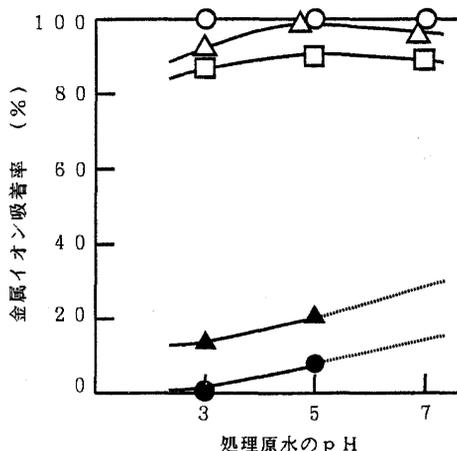


図11 天然ゼオライト-キトサン複合体によるモデル排水の吸着率とpHの関係

- (処理原水中の金属イオン濃度 50 ppm)
- : Pb²⁺ △: Cd²⁺ □: Cu²⁺
 - : Fe³⁺ ▲: Al³⁺

きるということが明らかとなった。

図11は、天然ゼオライト-キトサン複合体による金属イオン50 ppmを含有する各種モデル排水の吸着率とpHの関係を示した。天然ゼオライト-キトサン複合体は、鉛、カドミウム、銅などの2価の金属イオンに対し、優れた吸着性能を示し、特に、鉛イオンに対し抜群の吸着性能を示した。

しかし、鉄、アルミニウム等の3価の金属イオンに対する吸着能はほとんどなかった。pHが高くなるに従い、吸着率も高くなるが、これは金属イオンが水酸化物となって沈澱したためと思われる。天然ゼオライト自体に3価の金属イオンとのイオン交換が難しく、またキトサンも3価の金属イオンの捕集能力がほとんどないため吸着能が低いと思われる。

図12は、鉛イオンに対する天然ゼオライト及びキトサン単独とそれらの複合体の吸着特性を示した。天然ゼオライト及びキトサンをそれぞれ単体の水処理材とした鉛イオンの吸着能が低いのに対し、天然ゼオライト-キトサン複合体は、鉛イオンに対し特に高い吸着効率を示すことが判明した。これは、天然ゼオライトの持つイオン交換特性とキトサンの持つ金属イオン捕集効果を合わせ持った複合体としての効果が現れていると言える。

図13は、実際の半田めっき廃液への適用を目指し、半田めっき模擬廃液を用いた吸着特性を示した。半田めっき廃液中の鉛イオンは錯体を形成しているため、通常の処理方法では処理が不可能であると言

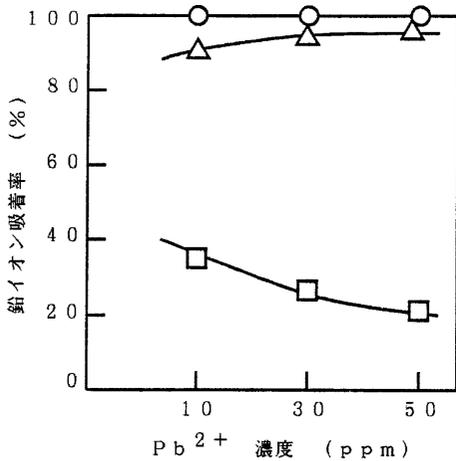


図12 各水処理材による鉛イオン吸着率と処理原水中の鉛イオン濃度の関係

- ：天然ゼオライト-キトサン複合体
- △：天然ゼオライト造粒体
- ：キトサン

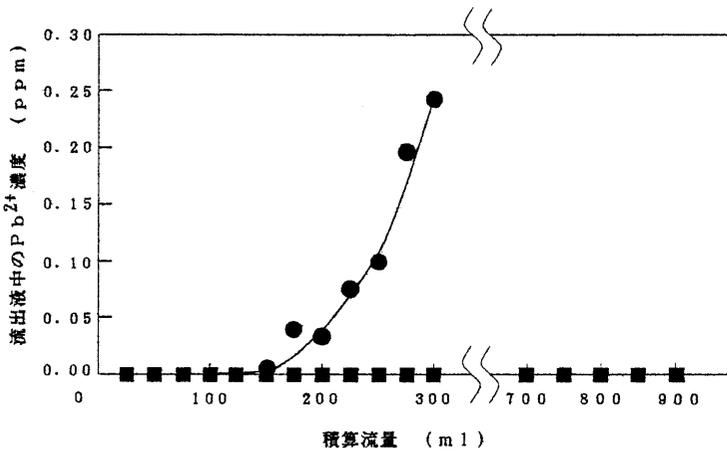


図13 カラム処理による半田めっき模擬廃液の流出鉛イオン濃度と積算流量の関係

- (処理原水中の鉛イオン濃度 10ppm)
- ：造粒ゼオライト
- ：天然ゼオライト-キトサン複合体

われている。しかし、天然ゼオライト-キトサン複合体はこれに対しても非常に高い処理能力を示し、天然ゼオライト-キトサン複合体 1g 当たり、10 ppm の半田めっき模擬廃液 3000 ml 以上の処理能力があることが判明した。この錯体を形成している鉛イオンの吸着除去は、単に天然ゼオライトのイオン交換能による吸着では限界があり、キトサンの金属イオンを選択的に、かつ効率よく配位結合するという効果が大きい。しかも、酸性溶液中でもその特

性が活かされるのは、キトサンをグルタルアルデヒドで架橋し、天然ゼオライトとの複合化を行ったことによる効果が現れていると思われる。

以上、本方法により合成した複合体水処理材は、2 価の金属イオンに対して非常に高い吸着性能を示した。また、この水処理材は水中での膨潤が少なく、機械的強度が大きく、安価である等のことから工場排水の高度処理用吸着材として適していると考えられる。この複合体は、酸性領域においても吸着性能が非常に高く、半田めっき模擬廃液の吸着性能評価の結果、錯体を形成している鉛イオンに対しても優れた吸着性能を示した。このことは、現状で処理が問題となっている金属錯体を含む排水についても高度処理が可能であることを示唆している。

4.4 微生物吸着剤の開発

含浸重合法による機能性有機-無機複合体は、低架橋度でもゲル化膨潤による体積変化(変化率 12%)が少なく、機械的強度に優れていることが知ら

れている⁶⁾。この技術をもとに、60~100メッシュに調整した二ツ井産天然ゼオライト(ZF)に、微生物吸着作用を有するピリジニウム型樹脂⁷⁾を担持し、新規微生物吸着剤としての機能を検討した。微生物吸着特性は、大腸菌の吸着試験を行い、他の無機物複合体等の吸着試験結果と比較し評価した。表2に比較対照とした天然ゼオライト等の無機粉体及びそれらのピリジニウム型複合体を、図14に含浸重合法によるピリジニウム型複体の合成法を示した。

図15に各種微生物吸着材を添加した大腸菌液中の大腸菌残存個数の時間変化を示した。未

処理の天然ゼオライト及びシリカゲルは、ブランクと同様、5時間後でも残存大腸菌数はほとんど変化しないが、ピリジニウム型複合体を添加した液中の大腸菌は急激に減少した。特に、ZF-QP4PVでは、1時間で残存大腸菌数が 10^8 オーダーまで減少し、5時間後には20個程度まで激減した。ピリジニウム基は、水中で正に帯電しており、大腸菌の表面は負に帯電しているため、除去された大腸菌は静電相互作用でこれら複合体に捕捉されていると考え

表2 比較対照とした無機粉体及び製造した複合体

| 比較対照試料 | 略号 |
|---|----------|
| 秋田県二ツ井産天然ゼオライト (クリノプテロライト) 60~100 mesh | ZF |
| 宮城県白沢産天然ゼオライト (モルデナイト) 60~100 mesh | ZS |
| シリカゲル 60~100 mesh | SG |
| ピリジニウム型二ツ井産天然ゼオライト | ZF-QP4VP |
| ピリジニウム型白沢産天然ゼオライト | ZS-QP4VP |
| ピリジニウム型シリカゲル | SG-QP4VP |

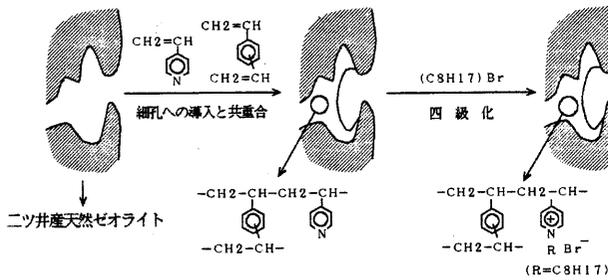


図14 ピリジニウム型複合体の製法及び構造

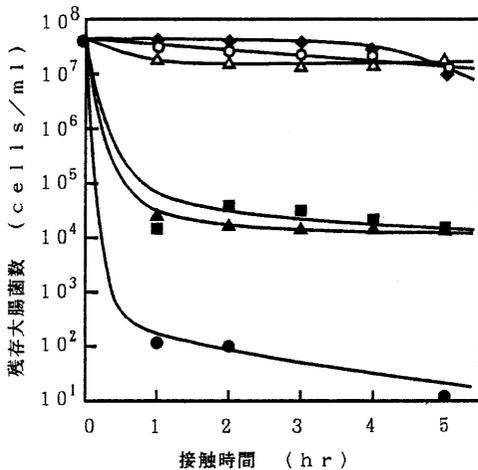


図15 吸着剤の残存大腸菌数と接触時間の関係

- ◆: Blank ○: ZF △: SG
- : ZF-QP4VP ■: ZS-QP4VP
- ▲: SG-QP4VP

られている⁷⁾。

各種微生物吸着剤の吸着速度、吸着効率を表す係数として除菌係数 (D)⁷⁾がある。これは、次式で表され、吸着した菌数の対数と時間の間に直線関係が成立する場合に適用できる。

$$\text{除菌係数 } D = (V/Wt) \log (N(0) / N(t))$$

V : 大腸菌液の容量 (ml)

W : 吸着剤の添加量 (g)

t : 接触時間 (hr)

$N(0)$: 大腸菌初菌数

$N(t)$: t 時間後の残存菌数

図15において、接触初期の段階(接触開始後1時間まで)で除菌係数が適用できると仮定して、各吸着剤について、除菌係数を比較した結果を表3に示した。

含浸重合法で無機多孔体にピリジニウム型樹脂を担持させた重合吸着剤は、いずれも、ポリマー単体の吸着剤と比較して除菌係数が大きく、きわめて吸着効率がよいことが判った。特に、二ツ井産天然ゼオライトをマトリックスとした ZF-QP4VP は、吸着剤総量基準の D 値で、非常に早い吸着速度を示した。

このことは、次の要因に起因すると考えられる。

一つは、複合吸着剤のピリジニウム型樹脂の架橋度は1%であるのに対し、ポリマー単体は、膨潤を抑制するために架橋度を上げて使用している。このため、微生物の吸着に寄与するピリジニウム基が相対的に減少し、樹脂マトリックスの膨潤性も減少するためと思われる。

二つ目は、複合吸着剤は無機物担体の細孔内表面にポリマーが被覆されているため、微生物との接触面積がポリマー単体として格段に広いためと思われる。このことは、ZF-QP4VP が他の複合吸着剤と比較してポリマー含有量が少ないにもかかわらず吸着効率が高いことにも関係している。

ZF-QP4VP と SG-QP4VP の細孔分布を水銀圧入法で測定した結果、ZF-QP4VP は、大腸菌の入り込める数 μm の細孔が SG-QP4VP に比べて相対的に多く分布していた。これらの細孔の中では、ポリマーが十分に膨潤し、効率的な微生物の吸着場を形成しているものと考えられることから、微生物吸着用の無機多孔体マトリックスとして、二ツ井産天然ゼオライトは最適と言える。

また、これらの複合吸着剤を、バイオリアクターの担体等として用いる場合、吸着量とともに微生物が生菌として吸着されていることが必要条件である。そこで、大腸菌を吸着した複合体に標準寒天 (BGLB) 培液を添加し、培養したところ、大腸菌の生理作用によるガスの発生が観察され、大腸菌の繁殖が確認された。これにより、減少した大腸菌は

表3 各種吸着剤の除菌係数の比較

| 吸着剤名 | 仕込量 ^{a)} (g) | 初菌数 (cells) | 1時間後の 残存菌数 (cells) | 吸着剤総量 基準のD値 (ml/gh) | ポリマー量 基準のD値 (ml/gh) |
|----------|--------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ZF-QP4VP | 1.0 | 2.5×10^8 | 150 | 124 | 3111 |
| ZS-QP4VP | 1.0 | 5.0×10^7 | 15000 | 70 | 371 |
| SG-QP4VP | 1.0 | 5.0×10^7 | 30000 | 64 | — |

a) 大腸菌液 20 ml に対する仕込量

死滅したのではなく、生菌として複合体に吸着されていることが立証された。

以上、本方法により合成した複合吸着剤は、ポリマー単体の吸着剤に比べて非常に高い吸着効率を示した。特に、ニッ井産天然ゼオライトをマトリックスとした複合吸着剤はポリマー単体の約70倍の吸着速度と極限に近い吸着量を示した。これらの複合吸着剤は、低架橋度でもゲル化膨潤による体積変化が少なく、機械的強度に優れているため、水中での攪拌や振とうなどに対して破壊せずに、水中に分散させて効率よく微生物を捕捉できる。また、粒度の調節が容易で堅固であることからカラム処理にも適している。今後、捕捉する微生物の種類や目的に応じた有機ポリマーを選定することにより、バイオリアクターや排水処理への応用をはじめ、バイオ農業、バイオ肥料等に展開できる新規微生物吸着剤として有望であると考えられる。

5. 県産珪藻土の不純物除去技術の開発とその利用

本事業では、天然ゼオライト岩の高度利用を目指した研究開発のほか、秋田県産珪藻土の不純物除去技術の開発とその利用についても研究を行った。その概要を簡単に紹介する。

珪藻土は、非晶質の無定型シリカを主成分とした化石資源で、その組成及び形態を利用して、食品、薬品用のろ過剤や各種充填剤、触媒担体等に用いられている。本県でも国内生産の約30%の生産量を占めている。しかし、天然堆積物であるために鉄、有機系炭素、硫黄等の不純物が混在しており、使用目的によっては不純物を除去する必要がある。特に薬品、化学工業、清酒用等の高級ろ過剤として高度利用するためには鉄の存在が大きな阻害因子となっている。そこで本事業では、県内埋蔵の珪藻土の高品質化を図るため、県産珪藻土の組成分析を行い、その不純物の除去技術、特に鉄分の酸浸出による脱鉄挙動を解析し、最適な鉄分除去技術を確立すると

ともに、処理酸の回収技術及びろ過助剤としての特性を評価した。

県内珪藻土の化学組成を明らかにするため、男鹿地区、東由利町、西仙北町周辺の県南地区、及び現在生産している森吉町、鷹巣町の県北地区の3地区を中心に珪藻土を採取し、組成分析を行った。一般に県南地区の珪藻土は、鉄分、粘土分(Al_2O_3)等の不純物が多く純度は低く、一方、県北地区の珪藻土は、鉄分が少なく、シリカ分が高く純度の高い珪藻土であることが明らかとなった。また、男鹿地区の珪藻土は、特に鉄分が少なく、シリカ分も高いことから埋蔵量によっては有望な珪藻土となりうることが予想される。

珪藻土の脱鉄処理には無機酸を用いる方法が知られているが、陰イオン(塩素、硫黄)が残留する恐れがある等の欠点を有するため、その脱鉄処理に有効性が示唆される蓚酸⁸⁾を用いて脱鉄処理を試みた。この方法で脱鉄した珪藻土は、醸造用ろ過助剤試験法のアルコール溶出鉄分試験を基に評価し、清酒用高級ろ過助剤として検討した。

蓚酸を用いた脱鉄処理は、無機酸を用いる方法より低濃度、低温度、短時間で反応が進行することが判明した。また、脱鉄処理した珪藻土を清酒用ろ過助剤として使用するためには、アルコール溶出鉄分試験(規格 $25 \mu\text{g/g}$ 以下)をクリアする必要がある。脱鉄処理後、焼成した珪藻土の溶出鉄分は規準値を超えているが、珪藻土を先ず焼成した後、脱鉄処理した珪藻土は規準値をクリアし、清酒用ろ過助剤としての使用が可能であることが判明した。予め原料珪藻土を焼成することにより、有機物、硫黄分、砒素等の不純物を除去するほか、珪藻土表面層の鉄分を活性化し、脱鉄反応を促進させるのに対し、内部の鉄分の脱鉄反応は容易に進行しないと推定される。

脱鉄処理に使用する蓚酸は、無機酸に比較して高価なため、使用した蓚酸を回収し、電気透析法により鉄分と蓚酸を分離し、蓚酸を再生した。この再生

修酸を用いて脱鉄した珪藻土もアルコール溶出鉄分試験の規準値をクリアしており、再生修酸の連続的な繰り返し使用が可能であることが確認された。

一般的な珪藻土の不純物除去は、湿式、乾式等の方法が開発されているが、いずれも処理時間、処理費等に問題がある。そこで、修酸による鉄分除去技術及び酸回収技術を基に、珪藻土の処理能力として2.5 kg/4 hrの小規模な連続酸回収式の脱鉄プラントを設計試作し、高効率、低コストに対応した珪藻土の脱鉄技術の確立を試みた。図16に脱鉄プラントのフローシートを示した。脱鉄プラントの脱鉄能力を、脱鉄修酸中に浸出する鉄分濃度で評価した結果、ビーカー試験値と同様な挙動を示し、脱鉄能力は良好であった。また、脱鉄修酸の回収及び電気透析法による再生修酸の連続繰り返し試験の結果、連続脱鉄処理が可能であることが確認された。アルコール溶出鉄分試験による脱鉄珪藻土の品質は、清酒用ろ過剤として良好であった。

珪藻土の一層の需要拡大を図った高付加価値な用途向けの高級ろ過剤を開発するため、脱鉄珪藻土のろ過剤としての能力を、純度試験（食品添加物試験）、ろ過特性について定量的に評価した。純度試験の結果、十分に食品関係に応用できることが明らかとなった。また、平均ろ過抵抗値と粒子捕捉効率から脱鉄珪藻土のろ過特性を把握できることが判明した。今後、被ろ過物に対応し、ろ過特性に優

れかつ溶出鉄分が少ない珪藻土を作成し、高級ろ過剤への対応を図ることが必要と思われる。

6. まとめ

秋田県産非金属鉱物の有効利用を目的として、産学官の共同により、天然ゼオライト岩及び珪藻土の不純物除去技術の開発及び利用技術の検討を行った。天然ゼオライトについては、乾式微粉碎及び精密気流分級による不純物の除去技術の確立を、珪藻土については、修酸による脱鉄と処理酸の回収技術の確立を目的として研究を行った。天然ゼオライト岩について、本事業で得られた研究成果を下記に示す。

- ① 乾式微粉碎機を用い、粉碎エネルギーとセパレータ回転数を調整することにより、純度85%の天然ゼオライト粉を80%の高収率で得る技術を確立した。
- ② 精密気流分級機を用いた精密分級により、平均粒径10~40μmの部分に天然ゼオライト結晶が高濃度に濃縮することが判明した。また、純度約95% (CEC=200 meq/100 g)の高純度天然ゼオライト粉を得た。
- ③ 賦形体作製のバインダーは、本事業で用いた物質の中では、アルミナゾルやベントナイトが良好と認められた。また、賦形体作製の焼成温度は600℃以下にすることでゼオライトの特性と強度をあわせ持つ賦形体が作製できること

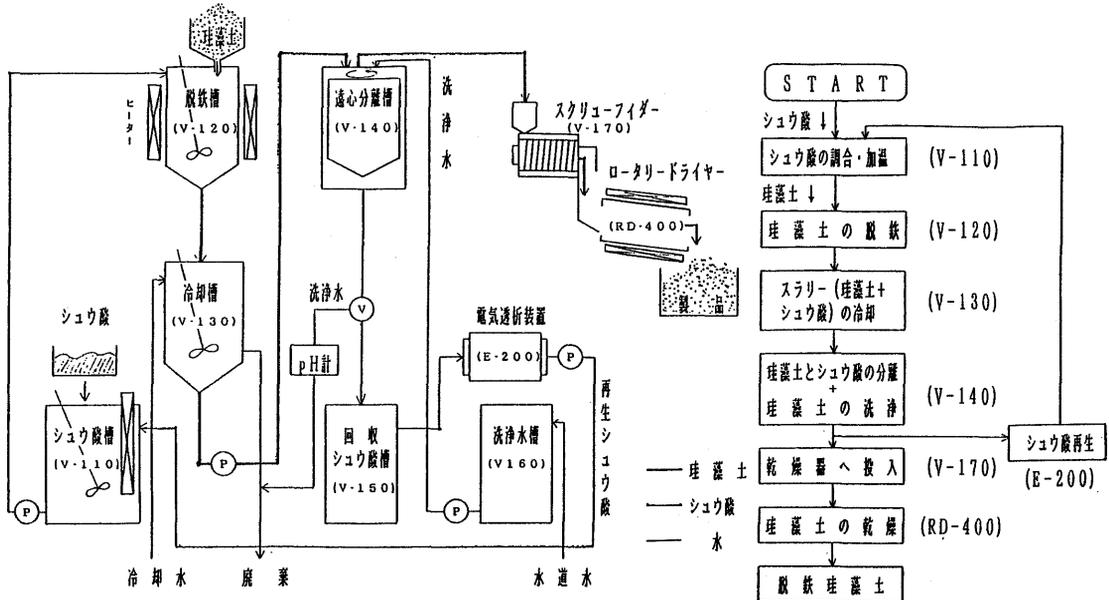


図16 脱鉄プラントのフローシート

がわかった。

- ④ 天然ゼオライトは常温付近でも高い遠赤外線放射特性を有し、天然ゼオライト-EVA複合フィルムは保温フィルムとしての応用が期待される。
- ⑤ 天然ゼオライト-キトサン複合体は、2価の金属イオンに対する吸着力が非常に強く、また錯体を形成している鉛イオンについても抜群の吸着力を示すことが明らかとなった。
- ⑥ ニッ井産天然ゼオライト-ピリジニウム樹脂複合体は、樹脂単体の吸着剤に比べ1000倍以上の大腸菌吸着効率を示した。機械的強度、耐膨潤性にも優れることからバイオリアクタや排水処理への応用、並びにバイオ肥料、バイオ農薬への展開が期待される。

本事業では、十分に実用化可能な技術を開発したと同時に、新規性の高い知見や新製品の候補を得ることができた。また、今後のこの種の研究や指導に

役立つ多くの有益な技術の蓄積がなされた。

今後は、本事業で確立した技術、並びに習得した知見をさらに発展させて、新製品開発や新用途開発を積極的に進め、秋田県産非金属鉱物資源の高付加価値化による利用拡大を図る予定である。

文 献

- 1) 高田敏一, セラミックス, **23**(4), 310 (1988).
- 2) 池上良一, セラミックス, **23**(4), 315 (1988).
- 3) “遠赤外線放射セラミックスのすべて”, オプトロニクス社(1989).
- 4) 吉村 昇, ゼオライト, **8**(4), 17 (1991).
- 5) 板橋 修, 後藤富雄, 日化東北地方大会予稿集, 136 (1990).
- 6) 板橋 修, 後藤富雄, 日化, **1989**, 443.
- 7) N. Kawabata, T. Hayashi, T. Matsumoto, APPL. ENVIRON. MICROBIOL., **46**, 203 (1983).
- 8) 菅原拓男, 菊地賢一, 平成元年度秋田県商工労働部委託事業 工業用鉱物資源開発事業 「珪藻土高度利用化基礎調査報告書」, 珪藻土高度利用化研究会.

Advances in Application of Natural Zeolites and Diatomaceous Earth in Akita-prefecture

Toru YOSHIDA, Satoru KAMATA, Yasushi SUGAWARA and Makoto KUDO
Akita Prefectural Industrial Technology Center, Machine Chemical Section

Development of purification process and application studies of natural zeolites and diatomaceous earth occurred in Akita-prefecture have been made for their highly utilization. On natural zeolites, the separation and purification were performed with jet-mill grinder and dispersion separator.

For the application of concentrated zeolite powder, preparation and characterization of composites of zeolite-chitosan and zeolite-pyridinium polymer were studied. The development of diatomaceous earth were performed by the purification process of iron removal by means of chemical treatment and valued filtration.

The results are summarized as follows;

- 1) In the classification by jet-mill grinder, natural zeolites were concentrated to middle paticle size products. And high quality zeolite power with 200 meq/100 g of CEC were obtained by using disperision separator.
- 2) Pb^{2+} was selectivity captured in the composite of zeolite-chitosan.
- 3) The Escherichia coli was more effectively captured in the composite of natural zeolites produced from Futatsui with pyridinium polymer than pyridinium polymer only.
- 4) The plant of diatomaceous earth have been developed owing to establishment of iron removal and electro dialysis process with oxalic acid. Various higher-class filter aid have been studied by analysis of impurities behavior in the heat treatment process and the estimation of filtration properties.