学位論文題名

モルフォロジーが制御されたリン酸マグネシウムアンモニウム結晶
による未利用アンモニアの高効率回収に関する研究

学位論文内容の要旨

湖沼等の閉鎖性水域においてアンモニアや尿素の濃度が局所的に増加すると富栄養化状態となり、赤潮やアオコ等が発生する。大きな被害をもたらすこれらの現象の発生を防止し、水質を維持するために、アンモニアや尿素の放出が厳しく規制されており、その規制値は年々厳しくなっている。そのためアンモニアや尿素を排水等から効率よく除去する技術の開発が課題とされてきた。アンモニア回収のためのプロセスは種々提案されているが、中でもリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) を回収媒体に利用するプロセスが最近注目されている。MAP は比較的低温の加熱処理でその構造内からアンモニアを放出する。また、加熱処理により生成した熱分解 MAP をアンモニアを含む水溶液と接触させるとアンモニアを取り込んで元の MAP へ戻る。この MAP-熱分解 MAP のサイクルを利用すればアンモニアを比較的高い濃度で回収することができ、回収されたアンモニアは、化学原料として利用することも可能となる。そこで本研究ではこのサイクルを利用したプロセスの構築に必要なアンモニア回収材の開発を目的とした。さらにアンモニア回収率向上のため、アンモニアと共存することが多い尿素をアンモニアに分解する固定化酵素の開発も実施した。

本論文は 7 章から構成されており、第 1 章では序論として本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では MAP の形状がそのアンモニア回収能に与える影響について調べ、回収媒体として利用する際の最適なモルフォロジーを明らかにした。MAP 粒子はその調製条件によってモルフォロジーが大きく変化する。そこでまずは MAP 粒子のモルフォロジーを制御するための主要因子を明らかにした。ついでモルフォロジーが異なる様々な粒子を調製し、その構造とアンモニア回収能の間の関係を調べた。その結果、いずれの粒子においても外表面から 0.5 μm 程度の深さまでしか有効に利用されていないことが明らかとなった。そこで粒子ハンドリングのことも考慮し、MAP の最適モルフォロジーとして短軸径が 1 μm 程度でアスペクト比が高い棒状粒子と結論した。アスペクト比が高い粒子は低濃度の原料溶液を用いることで効率よく製造可能である。

第 3 章では MAP を回収媒体に利用するアンモニア回収材を開発した。微小な MAP 粒子を通常の粒子と同様にカラムに充填して流通系で使用すると、生じる流体抵抗が非常に大きくなってしまふ。同じ粒子でも直状のマイクロ流路内に分散状態で固定化することが出来れば、流体に対する抵抗を大幅に低減可能であると予想された。そこで直状マイクロ流路が束になったような構造を有するシリカマイクロハニカムを担体に用い、二つのグループに分けられた原料の水溶液を交互に導入するという新たな手法により MAP をその流路内で直接合成することで分散固定化させた。このようにして得られた回収材は MAP を単に充填したカラムと比較して流体に対する抵抗が非常に低く、これを利用することで効率的にアンモニアを回収出来るだけでなく、水溶液中のアンモニア濃度を現行の規制値の 10% 以下に低減することも可能である。

第 4 章では第 3 章で開発した回収材の合成条件が、その内部に固定化された MAP 粒子の分散状態に与える影響について調べた。検討に用いた条件は原料導入回数、原料濃度、一回の導入液量であるが、これらを調節することで担体であるシリカマイクロハニカムの上部における粒子の過度な成長を抑制し、流体抵抗が小さくなるように MAP 粒子をマイクロハニカム全体に分散して固定化できることが分かった。

第 5 章では流体抵抗が低い尿素分解用固定化酵素を開発した。尿素分解酵素であるウレアーゼを κ カラギーナンのゲルに分散固定化したものが既に開発されているが、ゲルによる拡散抵抗のため、外表面近傍に存在する酵素しか有効に利用することができない。そこでこのウレアーゼ固定化 κ カラギーナンを方向性を持たせて凍結することでマイクロハニカム状に成形し、流体と直接接触可能な面積の増大による活性向上を図った。得られたマイクロハニカム状固定化酵素は非常に薄い壁から構成されていたが、凍結によるゲルの緻密化により十分な強度を有し、流体に対する抵抗も非常に低いことが確認できた。成形による活性の大幅な向上は確認できたが、接触面積の増大分に見合うものでは

なかった。凍結時の緻密化により、ゲルの拡散抵抗が増大したことが原因と考えられる。

第6章では第5章で明らかとなった問題点を踏まえ、薄膜状支持体を基材に利用する新たな形式の尿素分解用固定化酵素を開発した。ウレアーゼ固定化 κ カラギーナンの活性は薄膜化によっても向上させることができると考えられるが、 κ カラギーナンの強度が低いいため直接の薄膜化は困難である。そこで薄膜状の多孔質基材を利用し、その空隙内でウレアーゼ固定化 κ カラギーナンを合成すれば固定化酵素の薄膜化が可能であると考えた。この方法により実際に作製を行ったところ、固定化されていないウレアーゼと同等の尿素分解活性を有しながら、一方で耐久性のある固定化酵素が得られた。本法は非常に簡便であり、基材に利用した薄膜は単独で、あるいは組み合わせることで種々な形状を持つように加工できる事を考えると、様々な形式、さまざまなスケールに対応可能な固定化酵素が作製可能である。

第7章では第1章から6章までを総括している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 荒 井 正 彦
副 査 教 授 向 井 紳
副 査 教 授 福 岡 淳

学位論文題名

モルフォロジーが制御されたリン酸マグネシウムアンモニウム結晶 による未利用アンモニアの高効率回収に関する研究

湖沼等の閉鎖性水域においてアンモニアや尿素の濃度が局所的に増加すると富栄養化状態となり、赤潮やアオコ等が発生する。大きな被害をもたらすこれらの現象の発生を防止し、水質を維持するために、アンモニアや尿素の放出が厳しく規制されており、その規制値は年々厳しくなっている。そのためアンモニアや尿素を排水等から効率よく除去する技術の開発が課題とされてきた。アンモニア回収のためのプロセスは種々提案されているが、中でもリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) を回収媒体に利用するプロセスが最近注目されている。MAP は比較的低温の加熱処理でその構造内からアンモニアを放出する。また、加熱処理により生成した熱分解 MAP をアンモニアを含む水溶液と接触させるとアンモニアを取り込み、元の MAP へと戻る。この MAP-熱分解 MAP のサイクルを利用すればアンモニアを比較的高い濃度で回収することができ、回収されたアンモニアは、化学原料として利用することも可能となる。そこで本研究ではこのサイクルを利用したプロセスの構築に必要なアンモニア回収材の開発を目的とした。さらにアンモニア回収量向上のため、アンモニアと共存することが多い尿素をアンモニアに分解する固定化酵素の開発も実施した。

本論文は 7 章から構成されており、第 1 章では序論として本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では MAP の形状がそのアンモニア回収能に与える影響について調べ、回収媒体として利用する際の最適なモルフォロジーを明らかにした。MAP 粒子はその調製条件によってモルフォロジーが大きく変化する。そこで、まずは MAP 粒子のモルフォロジーを制御するための主要因子を明らかにした。ついでモルフォロジーが異なる様々な粒子を調製し、その構造とアンモニア回収能の関係性を調べた。その結果、いずれの粒子においても外表面から $0.5 \mu\text{m}$ 程度の深さまでしか有効に利用されていないことが明らかとなった。そこで粒子ハンドリングのことも考慮し、MAP の最適モルフォロジーとして短軸径が $1 \mu\text{m}$ 程度でアスペクト比が高い棒状粒子と結論した。アスペクト比が高い粒子は低濃度の原料溶液を用いることで効率よく製造可能である。

第 3 章では MAP を回収媒体に利用するアンモニア回収材を開発した。微小な MAP 粒子を通常の粒子と同様にカラムに充填して流通系で使用すると、生じる流体抵抗が非常に大きくなってしまふ。同じ粒子でも直状のマイクロ流路内に分散状態で固定化することが出来れば、流体に対する抵抗を大

幅に低減可能であると予想された。そこで直状マイクロ流路が束になったような構造を有するシリカマイクロハニカムを担体に用い、二つのグループに分けられた原料の水溶液を交互に導入するという新たな手法により MAP をその流路内で直接合成することで分散固定化させた。このようにして得られた回収材は MAP を単に充填したカラムと比較して流体に対する抵抗が非常に低く、これを利用することで効率的にアンモニアを回収出来るだけでなく、水溶液中のアンモニア濃度を現行の規制値の 10% 以下に低減することも可能である。

第 4 章では第 3 章で開発した回収材の合成条件が、その内部に固定化された MAP 粒子の分散状態に与える影響について調べた。検討に用いた条件は原料導入回数、原料濃度、一回の導入液量であるが、これらを調節することで担体であるシリカマイクロハニカムの上部における粒子の過度な成長を抑制し、流体抵抗が小さくなるように MAP 粒子をマイクロハニカム全体に分散して固定化できることが分かった。

第 5 章では流体抵抗が低い尿素分解用固定化酵素を開発した。尿素分解酵素であるウレアーゼを κ カラギーナンのゲルに分散固定化したものが既に開発されているが、ゲルによる拡散抵抗のため、外表面近傍に存在する酵素しか有効に利用することができない。そこでこのウレアーゼ固定化 κ カラギーナゲルを方向性を持たせて凍結することでマイクロハニカム状に成型し、流体と直接接触可能な面積の増大による活性向上を図った。得られたマイクロハニカム状固定化酵素は非常に薄い壁から構成されていたが、凍結によるゲルの緻密化により十分な強度を有し、流体に対する抵抗も非常に低いことが確認できた。成型による活性の大幅な向上は確認できたが、接触面積の増大分に見合うものではなかった。凍結時の緻密化により、ゲルの拡散抵抗が増大したことが原因と考えられる。

第 6 章では第 5 章で明らかとなった問題点を踏まえ、薄膜状支持体を基材に利用する新たな形式の尿素分解用固定化酵素を開発した。ウレアーゼ固定化 κ カラギーナゲルの活性は薄膜化によっても向上させることができると考えられるが、 κ カラギーナゲルの強度が低いため直接の薄膜化は困難である。そこで薄膜状の多孔質基材を利用し、その空隙内でウレアーゼ固定化 κ カラギーナゲルを合成すれば固定化酵素の薄膜化が可能であると考えた。この方法により実際に作製を行ったところ、固定化されていないウレアーゼと同等の尿素分解活性を有しながら、一方で耐久性のある固定化酵素が得られた。本法は非常に簡便であり、基材に利用した薄膜は単独で、あるいは組み合わせることで種々な形状を持つように加工できる事を考えると、様々な形式、さまざまなスケールに対応可能な固定化酵素が作製可能である。

第 7 章では第 1 章から 6 章までを総括している。

これを要するに、著者は排水等に含まれる未利用アンモニアを効率よく回収することを可能とするアンモニア回収材、また未利用アンモニアと共存することが多い尿素を効率よくアンモニアに分解する尿素分解用固定化酵素を開発し、材料化学工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。