

天然ゼオライトを用いた海水からの灌漑用水製造プロセスの開発

Process for Making Irrigation Water using Natural Zeolite

(秋田大¹) ○和嶋隆昌¹

Takaaki WAJIMA¹

¹ Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

【緒言】今回の東日本大震災における原子力発電所の事故では海水の放水による冷却を行ったため、炉内には多くの海水に起因する NaCl などの塩類が残っている。塩類を放置すると装置の腐食などが進むために早急な除去が望まれているが、高コストな方法が多く大量の塩類を除去するためには低コストな方法が望まれる。本研究では、火山国である日本に豊富に存在する安価な資源であり、福島原子力発電所周辺にも多く分布する資源である天然ゼオライトのイオン交換能をもちいて塩類の除去を行うプロセスを検討した。具体的には、日本国内の異なる地域で産出される天然ゼオライトの海水中での陽イオン交換特性について調べ、海水から植物の生育可能なレベルまで塩類を除去するプロセスを検討した。

【試料および実験方法】実験に用いた天然ゼオライトと海水の採取場所を Fig. 1 に示す。天然ゼオライトは、仁木産（北海道）(NZ)、二ツ井産（秋田県）(FZ)、飯坂産（福島県）(IZ)、天河内産（島根県）(TZ)、郡山産（鹿児島県）(KZ)の5種類を用いた。各天然ゼオライトのゼオライト種、含まれる交換性陽イオン量、陽イオン交換容量を Table 1 に示す。ゼオライト種は、仁木産、二ツ井産、郡山産がクリノプロチロライト、飯坂産、天河内産がモルデナイトである。陽イオン交換容量は、IZ ≒ KZ ≒ FZ > TZ ≒ NZ であり、交換性陽イオンとしては FZ のみが K⁺ を多く含み、他は Ca²⁺ を多く含んでいる。



Table 1 Exchangeable cations and cation exchange capacity of natural zeolites.

Sample	Type of crystal ^a	Exchangeable cation / mmol g ⁻¹				CEC / mmol g ⁻¹
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
IZ	Mor.	0.56	0.21	0.03	0.44	1.67
TZ	Mor.	0.70	0.11	0.06	0.24	1.27
KZ	Cli.	0.58	0.28	0.02	0.40	1.51
NZ	Cli.	0.88	0.20	0.02	0.23	1.27
FZ	Cli.	0.84	0.71	0.02	0.07	1.67

Fig. 1 Index map showing the location of Imari Bay and the deposits of natural zeolite. a. Mor.: Mordenite-type zeolite, Cli.: Clinoptilolite-type zeolite

実験は、伊万里湾表層から採取した海水を用いて次のように行った。海水 200 mL に天然ゼオライト 20 g を添加し、スターラーで 2 時間攪拌した。攪拌後、濾過し、濾液に新たに天然ゼオライト 20 g を添加し、2 時間攪拌した。このような操作を 10 回繰り返し天然ゼオライト処理液を得た。また、天然ゼオライト処理と組み合わせる処理として、市販の活性アルミナ(Merck KGaA)による処理を行った。海水または天然ゼオライトで 10 回処理した溶液 200 mL に活性アルミナ 20 g を添加し、同様の操作を 10 回繰り返し処理溶液を得た。処理溶液の pH を pH メータ (MA 130, METTLER TOLEDO) で、海水中の主成分である Na⁺、Ca²⁺濃度を ICP-AES (ICPS-7500, SHIMAZDU) で、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻濃度をイオンクロマトグラフ(DX-120, NIPPON DIONEX)で測定した。

海水、天然ゼオライト処理水(NZ-solution)、活性アルミナ処理水(AA-solution)、天然ゼオライトー活性アルミナ処理水(NZ-AA-solution)を用いて栽培試験を行った。供試作物には一般的に塩害に弱い作物に分類されるカイワレを用いた。栽培は、シャーレに発芽試験シートをのせ、種を 50 粒撒種した後、スプレーを用いて各溶液で毎日シートを湿らせ、室温にて 10 日間行った。

【実験結果および考察】各天然ゼオライトで処理した海水の pH 変化を Fig. 2 に示す。すべての処理水の pH は 5 - 8 の中性であり、モルデナイトを含む IZ、TZ がクリノプロチロライトを含む KZ、FZ、NZ より

減少した。各天然ゼオライトで処理した海水中の Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} の変化を Fig. 3 に示す。海水中の陽イオンの濃度は、 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} が減少し、 Ca^{2+} が増加した。 Na^+ の減少量は、 $\text{IZ} > \text{KZ} > \text{TZ} \approx \text{NZ} > \text{FZ}$ の順に高く、 Ca^{2+} の増加量は、 $\text{IZ} > \text{KZ} > \text{NZ} \approx \text{TZ} > \text{FZ}$ であり Na^+ とほぼ逆の傾向を示した (Fig. 3 (a), (d))。陽イオン交換容量は高いが K^+ を交換性陽イオンとして多く含む FZ が Na^+ の減少が少ないことなどを考慮すると、海水中の Na^+ は主に天然ゼオライト中の Ca^{2+} とイオン交換すると考えられ、交換性陽イオンとして Ca^{2+} を多く含む天然ゼオライトが Na^+ を多く減少できると推察される。一方で、 Mg^{2+} はクリノプチロライト型の KZ , NZ , FZ で減少し、モルデナイト型の IZ , TZ では全く減少しなかった (Fig. 3 (c))。このことより、 Na^+ とともに Mg^{2+} の減少を行う場合は、クリノプチロライト型を用いた方がよいと考えられる。また、海水中の陰イオン濃度は、天然ゼオライトが陽イオン交換体であるためほとんど変化は見られなかった (Fig. 3 (e), (f))。

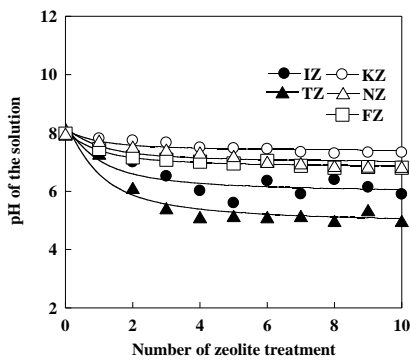


Fig. 2 pH of the solution treated with various natural zeolites as a function of the number of natural zeolite treatments.

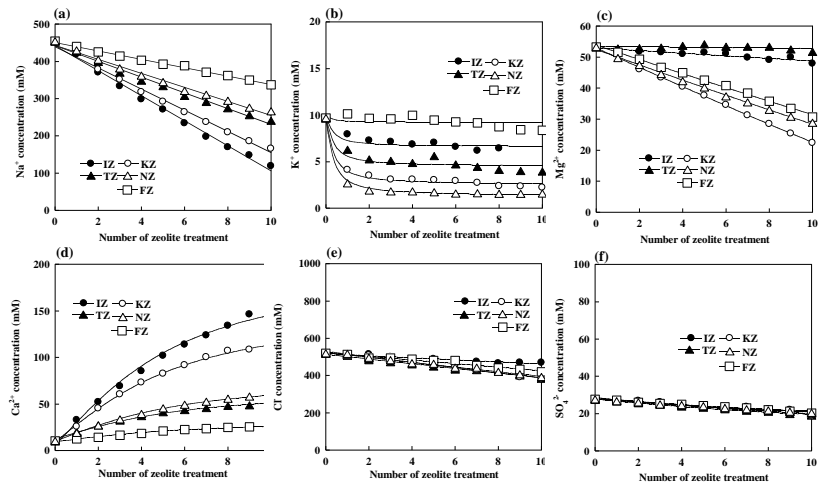


Fig. 3 Concentrations of (a) Na^+ , (b) K^+ , (c) Mg^{2+} , (d) Ca^{2+} , (e) Cl^- and (f) SO_4^{2-} in the solution treated with various natural zeolites as a function of the number of natural zeolite treatments.

海水と各天然ゼオライトで 10 回処理した溶液の化学組成と pH を Table 1 にまとめて示す。

海水と IZ で 10 回処理した海水からの活性アルミナによる除去率を Fig. 4 に示す。両溶液中からのイオン除去は、陰イオンでは、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 、陽イオンでは、 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ と価数が高い方から除去される傾向が見られた。そのため、天然ゼオライトで価数の低い Na^+ を Ca^{2+} とイオン交換することは効果的と考えられる。Table 2 に活性アルミナ処理を加えた溶液の化学組成と Fig. 5 に栽培試験の結果を示す。活性アルミナ処理では、陽イオンのみならず陰イオンも減少し、pH も中性であった。Seawater, NZ -solution, AA -solution では、カイワレの発芽が確認されなかったが、天然ゼオライト処理と活性アルミナ処理を組み合わせて効果的に Na^+ や Cl^- を減少できた NZ-AA -solution では発芽が確認された。

Table 1 Chemical compositions and pH of seawater and the solution treated with natural zeolites.

Samples	Chemical composition (mg/L)						pH
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	
Seawater	10417	375	1262	375	17653	2591	7.41
IZ	2736	175	1164	6040	16626	1941	5.90
TZ	5518	153	1257	1984	13577	1825	4.98
KZ	3816	86	545	4481	13613	1806	7.33
FZ	7748	327	746	1054	14854	1941	6.81
NZ	6115	61	700	2365	13896	1969	6.84

Table 2 Chemical composition and pH of seawater, NZ -solution, AA -solution, and NZ-AA -solution.

Samples	Chemical composition (mg/L)						pH
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	
Seawater	10417	375	1262	375	17653	2591	7.41
NZ -solution	2736	175	1164	6040	16626	1941	5.90
AA -solution	7406	86	14	51	10934	0	6.74
NZ-AA -solution	2020	0	1277	1218	8294	0	6.48

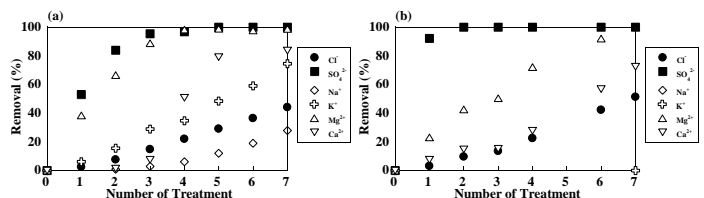


Fig. 4 Concentrations of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} in (a) seawater and (b) the solution after 10-times treatment with IZ during the activated alumina treatment as a function of the number of activated alumina treatments.



Fig. 5 *Raphanus sativas* after 10 days of growth using (a) seawater, (b) NZ -solution, (c) AA -solution, and (d) NZ-AA -solution.