

海水中におけるゼオライトのイオン交換に関する基礎的実験

和嶋隆昌^{*1}, 志水倫恵^{*1}, 岡本光^{*1}, 池上康之^{*1}

A Study on Ion Exchange of Zeolite in Seawater

Takaaki WAJIMA^{*1}, Tomoe SHIMIZU^{*1}, Hikaru OKAMOTO^{*1}, and Yasuyuki IKEGAMI^{*1}

^{*1} Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

Our study investigated ion exchange of zeolite in seawater to adjust the chemical composition of seawater. The order of cation exchange capacities for K^+ , NH_4^+ , and Ca^{2+} is Na-A > Na-X > natural zeolite, but that for Mg^{2+} is Na-X >> Na-A > natural zeolite. Ion exchange of Na-A for K^+ , Ca^{2+} , and Si^{2+} in seawater is almost same as that of Na-X, but the ion exchange of Na-X for Mg^{2+} in seawater is superior to that of Na-A. The ion exchange of zeolite K-A and Ca-A in seawater can supply K^+ and Ca^{2+} to seawater, respectively. These results can suggest that the chemical composition of seawater can be adjusted by the ion exchange of zeolite.

Key Words: Ion Exchange, Seawater, Natural zeolite, Synthetic zeolite, Water Purification

1. 緒 言

21世紀に入り、資源の枯渇、地球環境問題が深刻な課題となっている。その中で、海洋は人類にとって未開のフロンティアであり、海洋国日本において、海洋における新たなエネルギー・資源開発は重要な課題となっている。海洋温度差発電は、再生可能なクリーンエネルギーであり、汲み上げた表層海水の淡水化、深層水の放流による海洋肥沃化、海水からのリチウム回収など、エネルギー・水・食料・鉱物資源を供給可能な複合システムとして注目されている⁽¹⁾。これらの利用を含め、多くの海水利用では、海水成分の影響を受けるため、海水の組成や濃度の調整が重要である。

ゼオライトは、結晶性含水アルミノケイ酸塩の一種であり、自然界において火山灰が熱水変成作用を受けることで生成し、火山国日本に豊富に存在する資源である⁽²⁾。多孔質で比表面積が大きく、構造中に負電荷を持つため、陽イオン交換能、吸着能、触媒能をもつ機能性物質であり、その機能を模倣し人工的な合成も行われている⁽³⁾。また、近年、石炭灰、製紙スラッシュ焼却灰、廃磁器屑、砕石屑などの産業廃棄物をゼオライトに転換する技術・開発も行われており⁽⁴⁾⁻⁽¹⁰⁾、その機能を生かした河川や湖沼の水質浄化材、土壌改良

や脱臭剤としての利用も研究されている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

ゼオライトは、陽イオン交換能をもつため、硬水の軟水化などに利用されてきた。同様に海水中の陽イオンとゼオライト中の交換性陽イオンのイオン交換により海水の組成の調整が可能であり、様々な用途への利用が期待される。しかしながら、ゼオライトの海水中でのイオン交換挙動は明確にされていない。

本研究では、安価な天然ゼオライトおよび代表的な合成ゼオライトである3A, 4A, 5A, 13Xを用いて、海水中の陽イオン交換挙動について基礎的な検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 試料及び実験方法

2・1 試料 本実験では、市販の飯坂産モルデナイト型天然ゼオライト試料(日東)と合成ゼオライト3A, 4A, 5Aおよび13X(Wako)を用いた。試料は、乳鉢で粉碎し、粒径500 μ m以下に分級した後、乾燥機で十分に乾燥させて用いた。市販のゼオライトは、和嶋ら^{(10),(14)}が用いた飯坂産モルデナイト型天然ゼオライトと同一のものであり、国内の天然ゼオライトでは高い陽イオン交換容量(CEC)を持つ試料である。以後、各試料は、天然ゼオライト: NZ, 3A: K-A, 4A: Na-A, 5A: Ca-A, および、13X: Na-Xと略記する。

海水には、伊万里湾表層より採水したものをを用いた。海水の化学組成をTable 1に示す。一般的な海水と同様

*原稿受付 2007年02月28日

^{*1}佐賀大学海洋エネルギー研究センター

(〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原字平尾 1-48)

E-mail: wajima@ioes.saga-u.ac.jp

の組成であり、pHも 8.1 と同様であった。なお、海水中の K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ (DX-120, Dionex) で、 Na^+ 、 Sr^{2+} は、ICP - AES (ICPS-7500, Shimadzu) で測定した。

Table 1 Chemical composition of seawater.

Concentration, mg/L	
Na^+	10753
K^+	383
Mg^{2+}	1280
Ca^{2+}	377
Sr^{2+}	7.1
Cl^-	19409
Br^-	57
SO_4^{2-}	2139

2・2 陽イオン交換能 海水中の主要陽イオンである K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} のNZ、Na-A、Na-Xとの陽イオン交換能を調べた。また、比較として NH_4^+ の陽イオン交換能も調べた。1M KCl、0.5M $MgCl_2$ 、0.5M $CaCl_2$ 、1M NH_4Cl 溶液を用い、イオン交換を次のように行った。なお、溶液作成に用いた試薬は、塩化ナトリウム (特級試薬, Wako)、塩化カリウム (特級試薬, Wako)、塩化リチウム (特級試薬, 関東化学)、塩化マグネシウム六水和物 (特級試薬, Wako)、塩化カルシウム二水和物 (特級試薬, Wako) である。ゼオライト試料 1 g と溶液 40 mL を遠沈管に入れ、振盪器で 1 時間、200 min で振盪した。その後、遠心分離 (3300 rpm, 10 min) を行い、上澄み液を取り去った後、新たに溶液 40 mL を加え再び振盪器で 1 時間振盪した。この溶液の入れ替え操作を 0 - 8 回行い、それぞれの操作回数で試料を得た。得られた試料は、洗浄操作として、80% エタノール溶液 40 mL による 1 時間の振盪を 2 回行い、60 °C の乾燥機中で一日乾燥し、陽イオン置換型ゼオライト試料を調整した。各試料の陽イオン交換能は、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は 1M NH_4Cl 溶液中で、 NH_4^+ は 1M KCl 溶液で抽出し、陽イオン交換容量として測定した。各試料 0.1 g を 10 mL の抽出液に添加し、1 時間振盪し遠心分離することで上澄み液中に交換性陽イオンを抽出した。この操作を 5 回繰り返す、陽イオン交換容量を計測した。なお、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は価数をかけてイオン当量で陽イオン交換容量を計算した。抽出液中の K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は ICP - AES で、 NH_4^+ はチモールブルー法で測定した。

2・3 Na型ゼオライトによる海水中陽イオンのイオン交換

海水中におけるNa-A、Na-X中の Na^+ と K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} とのイオン交換を調べた。ゼオライト試料 15 g と海水 150 mL を 200 mL ビーカーに入れ、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。その後、濾過し、濾液に新たにゼオライト試料 15 g を加え、再び 1 時間攪拌した。この操作を 6 回行い、それぞれの操作回数で濾液の一部を採取した。採取した濾液中の K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} はイオンクロマトグラフで、 Na^+ 、 Sr^{2+} は、ICP - AES で測定した。

2・4 陽イオン種の異なるゼオライトによる海水中陽イオンのイオン交換

海水中におけるK-A、Na-A、Ca-Aの陽イオン (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+}) と Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} のイオン交換を調べた。ゼオライト試料 15 g と海水 150 mL を 200 mL ビーカーに入れ、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した。その後、濾過し、濾液に新たにゼオライト試料 15 g を加え、再び 1 時間攪拌した。この操作を 10 回行い、それぞれの操作回数で濾液の一部を採取した。採取した濾液中の K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} はイオンクロマトグラフで、 Na^+ 、 Sr^{2+} は、ICP - AES で測定した。

3. 実験結果及び考察

3・1 陽イオン交換能 Fig. 1 にNZ、Na-A、Na-Xの各陽イオンに対する陽イオン交換容量を示す。陽イオン交換容量は、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ では、Na-A > Na-X > NZ、 Mg^{2+} では、Na-X > Na-A > NZの順に高かった。NZは天然物であるため不純物が多く、全体的に低い交換容量を示すと考えられる。 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ と Mg^{2+} で陽イオン交換容量の優劣が異なるのは、合成ゼオライトの細孔径はNa-A: 4 Å、Na-X: 9 Åであり⁽¹⁵⁾、 Mg^{2+} は水和半径が大きい (ストークス半径: 3.5 Å) ため⁽¹⁶⁾、大きな孔を持つNa-Xに入りやすいためと考えられる。陽イオン交換性の高さは、NZ: $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 、Na-A: $K^+ = Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+}$ 、Na-X: $K^+ > Mg^{2+} = Ca^{2+} = NH_4^+$ であり、 K^+ が最もイオン交換しやすい。そのため、溶液中の K^+ と Na^+ のイオン交換はNa型ゼオライトを用いて容易に行えると考えられる。一方、溶液中の Mg^{2+} を Na^+ とイオン交換する場合は、NZやNa-AよりもNa-Xを用いることが好ましいと考えられる。

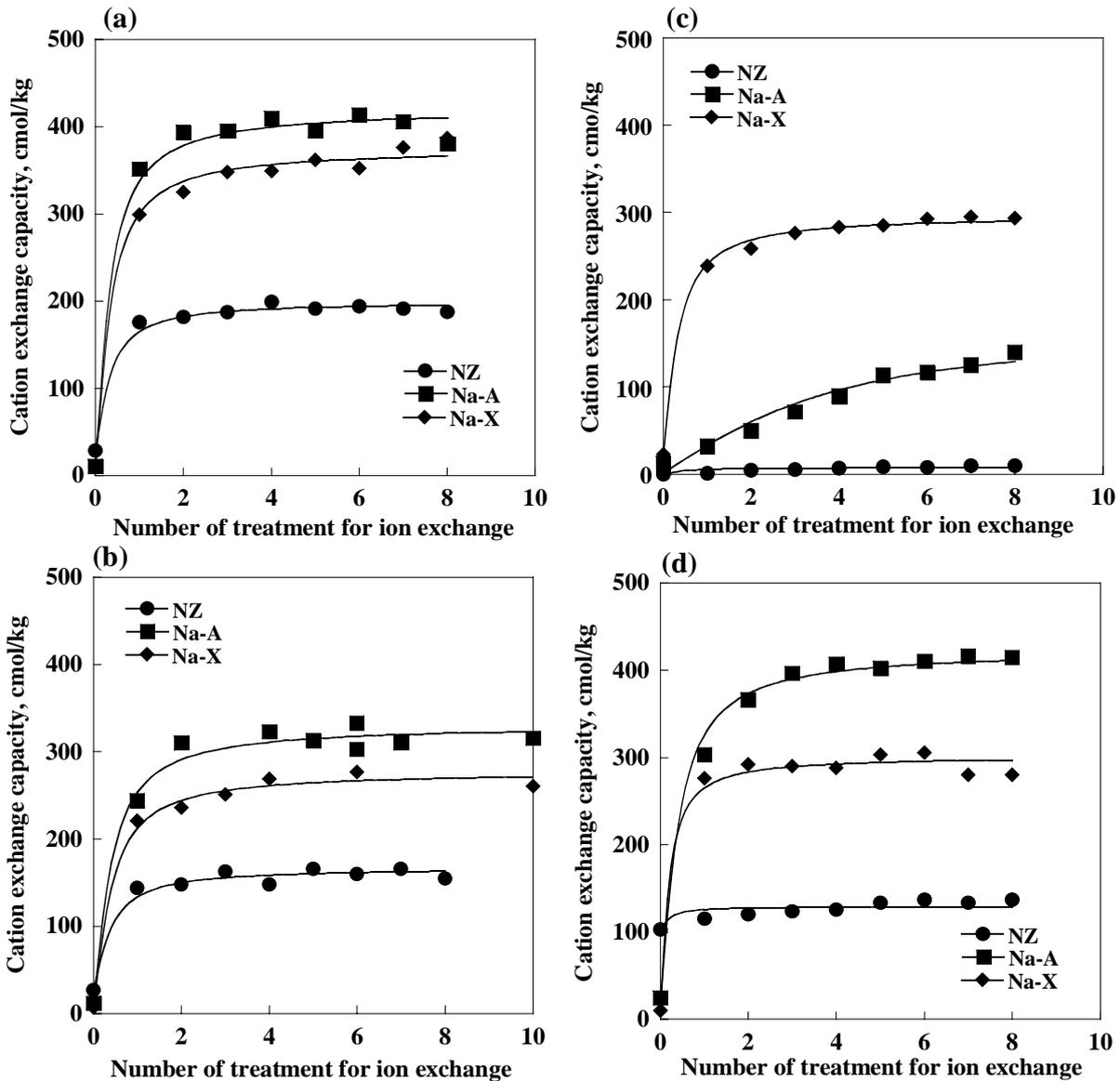


Fig. 1 Cation exchange capacities of NZ, Na-A, and Na-X for (a) K^+ , (b) NH_4^+ , (c) Mg^{2+} , and (d) Ca^{2+} .

以上のことより、Na型ゼオライトの K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ に対するイオン交換能は、天然ゼオライトより合成ゼオライトが高いことがわかった。また、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ に対してはNa-Aが高い陽イオン交換能を持つが、 Mg^{2+} に対してはNa-Xが他に比べて特に高い陽イオン交換能をもつことがわかった。

3・2 海水中での陽イオン交換の選択性 Fig 2

に、Na-A、Na-Xにより数回処理した海水中の Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} の濃度変化を示す。Na-AよりNa-Xで処理した方が、 Na^+ は大きく増加しており、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} は早く減少している。特に、 Mg^{2+} においては顕著な差が見られた。前節で述べたように、Na-XはNa-Aと比べ、 Mg^{2+} とのイオン交換量が他の陽イオンに比べ特に大きいため、 Mg^{2+} の減少に顕著な差が見られ

ると考えられる。また、 Na^+ の増加量の差は、Na-X中の Na^+ と海水中の Mg^{2+} との陽イオン交換によると考えられる。

これらのことより、海水中の K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} の組成調整にはNa-A、Na-Xでほぼ同様の減少傾向を示すが、 Mg^{2+} では、Na-XがNa-Aに比べ大きく減少し、 Mg^{2+} を選択的に調整できると考えられる。

3・3 ゼオライト中の陽イオン種の影響 Fig 3

に、K-A、Na-A、Ca-Aにより数回処理した海水中の Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} の濃度変化を示す。Na-Aで Na^+ 濃度が上昇するように、K-Aでは K^+ 濃度が、Ca-Aでは Ca^{2+} 濃度が上昇し、 Na^+ 濃度はNa-Aに比べて減少した。 Mg^{2+} では、K-A、Na-AがCa-Aに比べ早く減少し、 Sr^{2+} も同様に減少した。海水中では Mg^{2+} 、 Sr^{2+} と

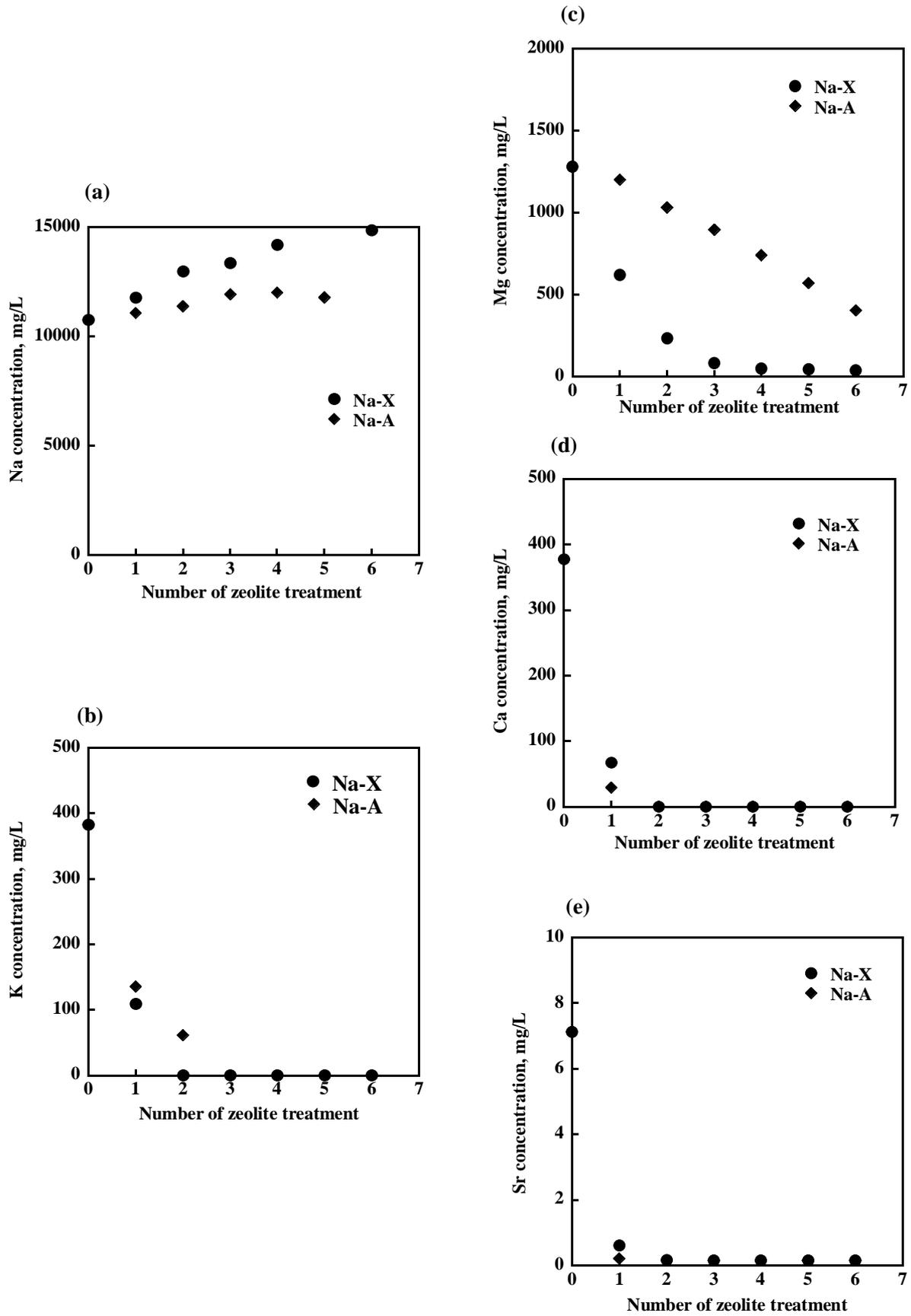


Fig. 2 Concentrations of (a) Na^+ , (b) K^+ , (c) Mg^{2+} , (d) Ca^{2+} , (e) Sr^{2+} in seawater treated with Na-X and Na-A.

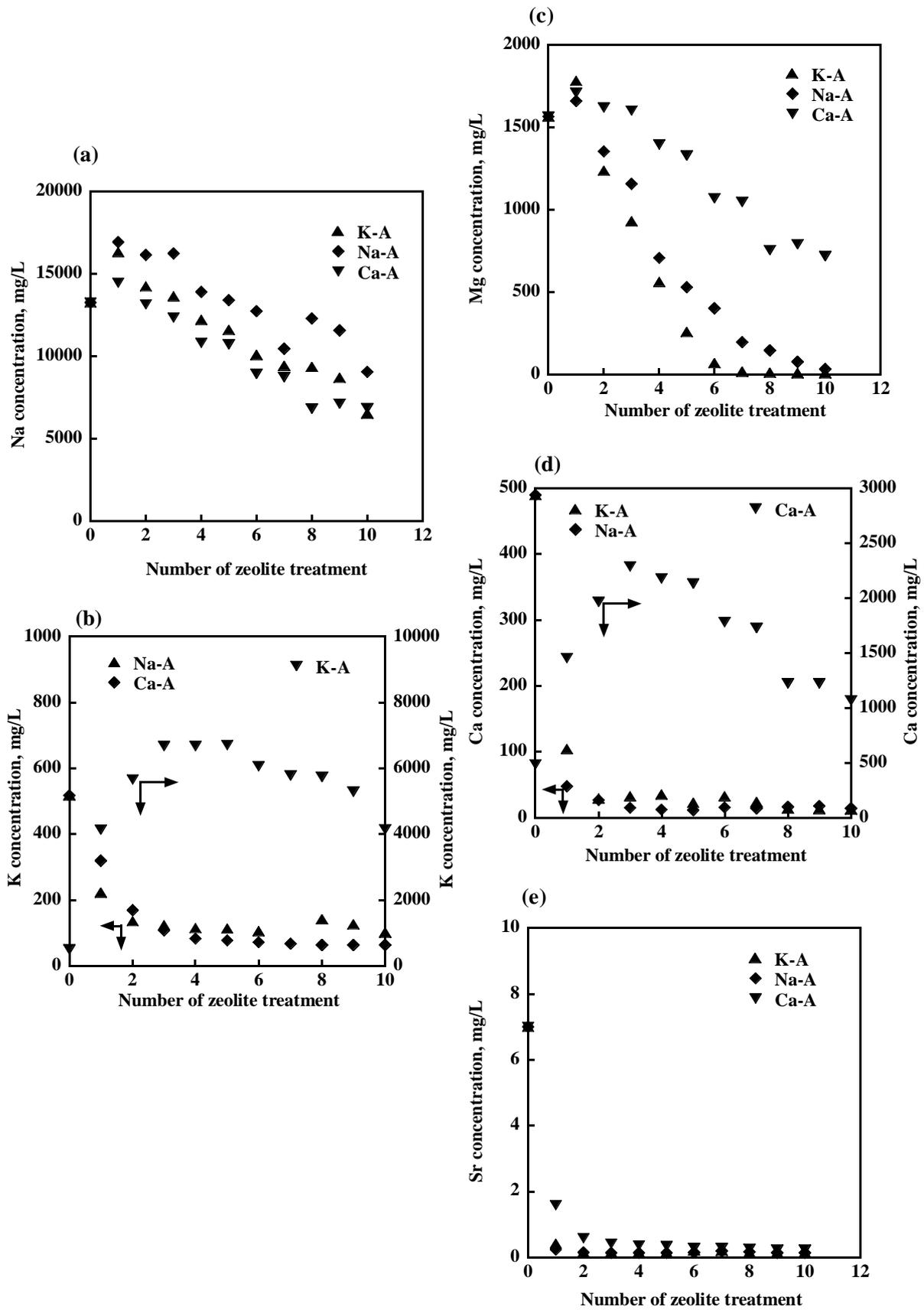


Fig. 3 Concentrations of (a) Na^+ , (b) K^+ , (c) Mg^{2+} , (d) Ca^{2+} , (e) Sr^{2+} in seawater treated with K-A, Na-A, and Ca-A.

一価の陽イオンがイオン交換しやすいと考えられる。Na⁺におけるNa-A, K⁺におけるK-A, Ca²⁺におけるCa-Aにおいて, イオン交換が進むにつれて濃度が減少する傾向がある。この現象については現在検討中であるが, pHによる成分の変化が考えられる。Table 2に海水処理後の溶液のpHを示す。Ca-A以外はpH 10以上の強アルカリ性になっている。今後, pHとイオン交換について更なる検討を行う予定である。

Table 2 pH of the solution after zeolite treatment.

	pH
K-A	11.4
Na-A	10.1
Ca-A	8.1
Na-X	10.2

4. 結 語

本研究では, 海水中におけるゼオライトのイオン交換に関する検討を行った。その結果, 海水中の主成分であるK⁺, Mg²⁺, Ca²⁺に対し, 天然ゼオライトに比べ, 合成ゼオライトのイオン交換能が高いことがわかった。また, Mg²⁺に対してはNa-Xが特異的なイオン交換能を持ち, 海水中でもNa-Aに比べ顕著なイオン交換による減少が見受けられた。ゼオライト中の陽イオン種をK⁺, Ca²⁺に変えることで, Na⁺とのイオン交換により海水中にK⁺, Ca²⁺を供給できることがわかった。

これらの知見より, ゼオライトの種類やゼオライト中の陽イオンを適切に選定することで, ゼオライトによるイオン交換処理による海水中の成分調整が可能と考えられる。今後, 調整法を更に検討し, 海水からの製塩技術や農業用水の作成技術に応用する予定である。

謝 辞

本研究は, 21世紀 COE プログラムによって支援されており, ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) 池上康之, 新しい海洋温度差発電の現状と展望, *エコインダストリー*, 10, (2005), p.7-16.
- (2) 日本学術振興会鉱物新活用第 111 委員会, *天然ゼオライトの特性と利用*, (1994)

- (3) Barrer, R. M., *Zeolite and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press, London (1978).
- (4) Queroa, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Solar, A., and Plana, F., Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *International Journal of Coal Geology*, 50, (2002), p.413-423.
- (5) Wajima, T., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., and Nishiyama, T., The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80 °C): optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis, *American Mineralogist*, 89, (2004), p.1694-1700.
- (6) Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., Nishiyama, T., Downs, R. T., and Rakovan, J. F., Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, B132 (2006), p.244-252.
- (7) 和嶋隆昌, 池上康之, アルカリ溶液を用いた廃磁器屑からの機能性物質ゼオライトの合成, *OIEC*, 10(2004), p.47-52.
- (8) Wajima, T., and Ikegami, Y., Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal, *Ars Separatoria Acta*, 4(2006), p.86-95.
- (9) Wajima, T., and Ikegami, Y., Synthesis of zeolitic materials from waste porcelain at low temperature via a two-step alkali conversion, *Ceramics International*, In Press.
- (10) 和嶋隆昌, 吉塚和治, 池上康之, 砂岩碎石屑の有効利用を目的としたゼオライトへの転換法の開発, *応用地質*, 47(2006), p.292-296.
- (11) 岡本真琴, 佐藤雄星, 坂本栄治, 天然ゼオライト岩における水質浄化能の比較, *ゼオライト*, 20(2003), p.55-65
- (12) Rožić, M., Cejlan-Stefanović, Š., Kurajika, S., Vancina, V., and Hodžić, E., Ammonical nitrogen removal from waste water by treatment with clays and zeolites, *Water Research*, 34(2000), p.3675-3681
- (13) Sarioglu, M., Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite, *Separation and Purification Technology*, 41, (2005), p.1-11
- (14) 和嶋隆昌, 池上康之, 天然ゼオライトを用いたアンモニア除去に関する基礎的実験, *OIEC*, 10(2004), p.53-58.
- (15) 清水博, *吸着技術ハンドブック*, NTS, (1993).
- (16) 大瀧仁志, *イオンの水と*, 共立出版, (1990).