# 産地の異なる天然ゼオライトの NaCI 溶液中における

## イオン交換に関する基礎的実験

和嶋隆昌\*1,志水倫恵\*2,大和武彦\*2,池上康之\*3

## A Study on Ion Exchange of Natural Zeolites with Different Origins in NaCl Solution

Takaaki WAJIMA<sup>\*1</sup>, Tomoe SHIMIZU<sup>\*2</sup>, Takehiko YAMATO<sup>\*2</sup>, and Yasuyuki IKEGAMI<sup>\*3</sup>

 \*<sup>1</sup> Akita Univ., Faculty of Engineering and Resource Science 1-1, Tegata-gakuen-cho, Akita, 010-8502 Japan
\*<sup>2</sup> Saga Univ., Faculty of Science and Engineering Honjo-machi 1, Saga, 840-8502 Japan
\*<sup>3</sup> Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

Our study investigated ion exchange of natural zeolites with different origins in NaCl solution. Five different natural zeolites, which were obtained from the deposits of Iizaka, Tenkawachi, Koriyama, Niki and Futatsui, were used. Although mordenite-type zeolite changed the pH of solution to acidic, clinophilolite-type zeolite changed the pH to alkaline. Regardless of mineral types, Na<sup>+</sup> can be reduced by the treatment of natural zeolite, together with the increase of K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, due to the ion exchange between Na<sup>+</sup> in the solution and exchangeable cations, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, in natural zeolites. The amount of Na<sup>+</sup> reduction depended on not only cation exchange capacity of natural zeolites but also the composition of exchangeable cations in natural zeolites. With increasing the temperature of solution, ion exchange reaction was promoted.

Key Words: Ion Exchange, Natural zeolite, , Mordenite, Clinophilolite, Desalination

#### 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<sup>(1)</sup>.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う 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<sup>(2)</sup>.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<sup>(3)</sup>.また,近年,石炭灰,製紙スラッ ジ焼却灰,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<sup>(4)-(1)</sup>,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<sup>(2)-(4)</sup>.

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,産地の異なる天然ゼオライトを用いて,海水と同程度の濃度に調製した NaCl 溶液中での陽イオン交換挙動ついて基礎的な検討を行ったので,その結果を報告する.

<sup>\*</sup>原稿受付 2008年02月29日

<sup>\*1</sup>秋田大学工学資源学部環境物質工学科

<sup>(〒010-8502</sup> 秋田市手形学園町 1-1)

E-mail: wajima@gipc.akita-u.ac.jp

#### 2. 試料及び実験方法

2・1 試料 本実験では, Fg1に示す産地から得ら れた飯坂産(福島県),天河内産(島根県),郡山産 (鹿児島県),仁木産(北海道),二ツ井産(秋田 県)の5種類の天然ゼオライト試料を用いた.試料は, 乳鉢で粉砕し, 粒径 500 µm 以下に分級した後, 乾燥 機で十分に乾燥させて用いた. 各試料の鉱物組成は粉 末 X 線回折装置(XRD) (RINT-Ulima<sup>+</sup>, RIGAKU)で, 化学 組成は波長分散型蛍光 X 線測定装置(XRF) (XRF-1700, SHIMADZU)で測定を行った.また,各試料の交換性 陽イオン量,陽イオン交換容量は,迅速型ショーレン ベルガー法<sup>2</sup>を参考に以下の手順により求めた. 試料 0.1gを50mLの遠沈管に1MCH2COONH2溶液10mLと ともに入れ, 20 min 振盪を行った. 振盪後, 遠心分離 し上澄みを採取した後,再び1MCHCOONH、溶液10 mLを注ぎ,20min振盪を行った.この操作を3回繰り 返し,得られた上澄み液中のNa<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>の量を測 定することで各試料の交換性陽イオン量を求めた.次 に、1MCHCOONH」溶液による処理が終わった遠沈管 中の試料を80% EtOH 10mLで20min 振盪し,遠心分離 により取り除く洗浄操作を2回行った.洗浄後の遠沈 管中の試料に 10% KCI 溶液 10mLを注ぎ, 20min 振盪 を行い、遠心分離を行った、上澄み液を採取し、再び 10% KCI 溶液 10 mLを注ぎ, 20 min 振盪を行った.こ の操作を 3 回繰り返し,得たれた上澄み液中の NH.+ の量を測定することで,陽イオン交換容量を求めた.



**2・2 陽イオン交換** 海水中の主要陽イオンである NaCl との陽イオン交換能を 5, 25,  $60^{\circ}$ Cに設定した NaCl 溶液中で調べた. NaCl 溶液は, 32 gの NaCl (Wako)を 1 L の蒸留水に溶解し,海水中の Na<sup>+</sup>濃度に調整した溶 液を用いた. 500 mLの NaCl 溶液を 1Lのガラスビーカ ーに注ぎ, 5, 25,  $60^{\circ}$ Cに設定した恒温槽中に十分に静 置した.溶液が設定温度に達した後,各試料50 gを溶 液に添加し恒温槽中で攪拌を行った.所定時間ごとに 溶液の一部を採取し,溶液の pH および溶液中の Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>濃度を測定した.

**2・3 分析方法** 溶液の pH は pH メーター(MA-130, METTLER TOLEDO)で,溶液中の K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>はイオンク ロマトグラフ(DX-120, DIONEX)で, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>は, ICP – AES (ICPS-7500, SHIMADZU)で測定した.また, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃 度は,チモールブルー法で測定した.

#### 3. 実験結果及び考察

3・1 天然ゼオライトの物性 Table 1 に各試料の化 学組成を, Fig. 2 に各試料の XRD パターンを示す.実 験に用いた試料の化学組成は, SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で約 90 %を占めており, XRD パターンでも天然ゼオライト以 外の不純物としては, quartz のみしか認められなかっ た.このことより,本実験で用いた試料は,それぞれ 不純物の少ない天然ゼオライト試料であり,イオン交 換実験における不純物の影響は少ないと考えられる.

また, XRD パターンより, 飯坂産, 天河内産天然 ゼオライトは, モルデナイト型天然ゼオライトであり, 郡山産, 仁木産, 二ツ井産天然ゼオライトは, クリノ プチロライト型天然ゼオライトであることがわかった.

Table 1 Chemical compositions of natural zeolites.

	Iizaka	Tenkawachi	Koriyama	Niki	Futatsui
SiO <sub>2</sub>	76.5	78.2	73.0	77.3	78.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1	13.7	15.5	14.0	13.1
CaO	3.6	2.1	3.4	2.7	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	1.1	1.8	0.8	0.6
Na <sub>2</sub> O	1.9	2.5	1.8	2.8	2.5
K <sub>2</sub> O	1.5	1.6	2.5	1.3	4.0
MgO	0.4	0.6	1.2	0.9	0.4
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
$SO_3$			0.3		
$P_2O_5$			0.1		
Total	99.8	100.0	99.9	99.9	100.0

Unit: wt. %

Fig. 1 Index map showing the location of natural zeolite samples.



Fig. 2 XRD patterns of natural zeolites obtained from (a) lizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui.

Table 2 に各試料の交換性イオン容量と陽イオン交換 容量を示す.交換性陽イオン量と陽イオン交換容量 は,飯坂産,郡山産天然ゼオライトがほぼ同様であっ た.飯坂産,郡山産天然ゼオライトに比べ,陽イオン 交換容量は低いが,交換性陽イオン量は天河内産,仁 木産天然ゼオライトもほぼ同様の値であった.一方で, 二ツ井産天然ゼオライトは,陽イオン交換容量は,飯 坂産,郡山産天然ゼオライトと同様に高いが,交換性 陽イオンとして,Kを多く含み他とは異なる組成を示 した.

Table 2 Exchangeable cations and cation exchange capacity of natural zeolites.

	Exchangeable cation							
	$Na^+$	$\mathbf{K}^{+}$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cation exchange capacity			
Iizaka	0.56	0.21	0.03	0.44	1.67			
Tenkawachi	0.70	0.11	0.06	0.24	1.27			
Koriyama	0.58	0.28	0.02	0.40	1.51			
Niki	0.88	0.20	0.02	0.23	1.27			
Futatsui	0.84	0.71	0.02	0.07	1.67			

以上のことより,本研究で用いた天然ゼオライト 試料は,天然ゼオライトの種類,陽イオン交換容量の 高低,交換性陽イオンの種類が異なり,5つの異なる 試料として比較できることがわかった.

**3・2 NeCl 溶液中での陽イオン交換** Fig.3 に, NaCl 溶液の天然ゼオライト処理における pH の変動を示す. モルデナイト型天然ゼオライトで処理した Fig.3 (a), (b) は酸性に, クリノプチロライト型天然ゼオライトで処理した Fig.3 (c), (d)はアルカリ性に溶液の pH が変動した. また,陽イオン交換容量の大きい天然ゼオライトで処理した Fig.3 (a), (c)では,温度により変動が異なっており, 25 °C で最も大きな変動を示した.なお,二ツ井 産天然ゼオライトでは, pH の変動はほとんどみられなかった.



Fig. 3 pH of the solution treated with natural zeolites obtained from (a) Iizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui at 5. 25 and 60  $^{\circ}$ C.

Fig.4-7 に各試料で処理した溶液中の Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>の 濃度変化を示す.

Na<sup>+</sup>濃度は, すべての天然ゼオライト処理により減 少しており,約1-2時間で一定濃度になった.特に, 陽イオン交換容量の高い飯坂産,郡山産の天然ゼオラ イトで処理した Fig. 4 (a), (c)での減少が大きかった.二 ツ井産天然ゼオライトは,高い陽イオン交換容量では あるが,減少量は少なかった.温度による顕著な差は 見られなかった.

K<sup>\*</sup>濃度は, すべての天然ゼオライト処理により, 添加後急激に増加した後,徐々に減少し,1-2時間後 ほぼ一定になった.特に,交換性陽イオンとして,K<sup>+</sup> を多く含む二ツ井産天然ゼオライトの処理において大 きな増加が見られた(Fig. 5 (e)).また,高い温度ほど増 加量が多かった.



Fig. 4 Na<sup>+</sup> concentration in the solution treated with natural zeolites obtained from (a) Iizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui at 5, 25 and 60  $^{\circ}$ C.



Fig. 5 K<sup>+</sup> concentration in the solution treated with natural zeolites obtained from (a) Iizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui at 5, 25 and 60  $^{\circ}$ C.

Mg<sup>2</sup> 濃度は, すべての天然ゼオライト処理により, 添加後,徐々に増加し,約1-2時間で一定になった. また,高い温度ほど増加量が多かった.クリノプチロ ライト型天然ゼオライトでは,5℃,25℃に比べての ℃で顕著な増加が見られた.

Ca<sup>2+</sup>濃度は,全ての天然ゼオライト処理により,添加後,増加し,1-2時間で一定になった.また,高い温度ほど増加量が多かった.

これらのことより,溶液中の Na<sup>+</sup>は,天然ゼオライ ト中の交換性陽イオンである K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>とイオン交 換することで減少しており,そのため,天然ゼオライ トの陽イオン交換容量が大きいほど Na<sup>+</sup>は減少すると 考えられる.しかしながら,二ツ井産天然ゼオライト で見られるように,同様のイオン交換容量の場合でも 交換性陽イオンの組成により Na<sup>+</sup>の減少量が変わると 考えられる.また,イオン交換反応は温度の上昇とと



Fig. 6  $Mg^{2+}$  concentration in the solution treated with natural zeolites obtained from (a) Iizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui at 5, 25 and 60 °C.



Fig. 7  $Ca^{2+}$  concentration in the solution treated with natural zeolites obtained from (a) Iizaka, (b) Tenkawachi, (c) Koriyama, (d) Niki and (e) Futatsui at 5, 25 and 60 °C.

もに促進されると考えられる.しかしながら,今回の 実験では,高濃度の Na<sup>+</sup>を含む溶液で行ったため,温 度の上昇により交換性陽イオンの放出による K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>濃度の増加は確認されたが,取り込まれた Na<sup>+</sup>の 減少量の違いは確認できなかったと推察される.また, 今回の実験においては,モルデナイト型,クリノプチ ロライト型の鉱物種の違いによる顕著な差は見られな かった.

### 4. 結 語

本研究では, NaCl 溶液中における産地の異なる天 然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,溶液中の Na<sup>+</sup>と天然ゼオライト中の K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>がイオン交換することで Na<sup>+</sup>を減少させ,鉱物種 に関わらず高い陽イオン交換容量の天然ゼオライトを 用いたとき, Na<sup>+</sup>の減少量は大きいことがわかった. しかしながら,二ツ井産天然ゼオライトのように交換 性陽イオンの種類により陽イオン交換容量が高くても Na<sup>+</sup>の減少量が小さくなる場合があることがわかった.

これらの知見より,産地に関わらず陽イオン交換容量の高い天然ゼオライトを用い,天然ゼオライト中の 交換性陽イオンを適切に選定,調整することで,天然 ゼオライトを用いた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,天然ゼオライトの 調整法や実海水での実験により更に検討を行い,海水 からの脱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, 佐賀大学海洋エネルギー研究センター共 同利用研究(07003A)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,OTEC, 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*, 33, (2007), p. 1269-1274.
- (10) 和嶋隆昌, 吉塚和治, 池上康之, 砂岩砕石屑の有 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) Wajima, T., Yoshizuka, K., Hirai, T. and Ikegami, Y., Synthesis of zeolite X from waste sandstone cake using alkali fusion method, *Materials Transactions*, accepted.
- (12) 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
- (13) Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajika, S., Vanćina, V., and Hodžić, E., Ammonical nitrogen removal from waste water by treatment with clays and zeolites, *Water Research*, 34 (2000), p. 3675-3681
- (14) Sarioglu, M, Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite, *Separation* and Purification Technology, 41, (2005), p. 1-11
- (15) 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.
- (16) Wajima, T., Shimizu, T.and Ikegami, Y., Synthesis of zeolities from paper sludge ash and their ability to simultaneous remove NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3</sup>, *Journal of Environmental Science and Health-A*, 42, (2007), p. 345-350.