

ゼオライト機能紙と ジオシンセティックスを用いた浄化システム

梅崎健夫¹・河村 隆²・西田健吾³・早川 典⁴・石井大悟⁵・志賀信彦⁶

湖沼や河川などの富栄養化対策や福島第一原発事故による放射性セシウムの除染対策などとして、ゼオライト機能紙とジオシンセティックスを用いた浄化システムを提案し、その概要および適用例について示した。ゼオライト機能紙は、パルプに天然ゼオライト(粒径0.5mm未満)を250g/m²担持させたものである。提案したシステムの有効性を検証するための端緒として、ゼオライト機能紙のアンモニア態窒素およびセシウム(安定同位体)イオンを含む水溶液に対する吸着試験を実施した。その結果、ゼオライト機能紙への吸着は短時間で生じ、同じ粒径の天然ゼオライトと同等の吸着性能を有していること、一旦吸着すると容易に剥離しないこと、不織布による被覆によって天然ゼオライトの脱落を防止できることを明らかにした。

キーワード：水質浄化、富栄養化、放射性セシウム、天然ゼオライト、吸着試験

1. はじめに

湖沼などの閉鎖性水域では、河川からの窒素・リンなどの栄養塩類および場合によっては重金属などの汚染物質が流入し、富栄養化による水質汚濁や悪臭の発生および環境汚染などが問題となっている。継続的な水質浄化対策は行われているものの、水質基準を満たしていない湖沼が半数近く残されている¹⁾。また、福島第一原発事故に伴う放射性セシウムによる汚染土壌や汚染水の処理も早急に解決すべき課題であるが、その対策は十分に進んでいない。

梅崎ら^{2), 3)}は、栄養塩類や放射性セシウムの吸着剤として用いられている天然ゼオライト(写真-1(a), (b))とジオシンセティックスを用いて、閉鎖性水域の沿岸域における囲繞堤による水質浄化対策を提案している。さらに、施工性が高く多様な水域に適用できる水域浄化フェンスを開発し、その特徴、効果および適用例を示し、現場実験においてその有効性を実証している^{4), 5)}。

凸版印刷(株)により、パルプに天然ゼオライトの粉末(粒径0.5mm未満、写真-1(c))を250g/m²担持させたゼオライト機能紙(写真-1(d))が開発されている。ゼオライト機能紙は、軽量で加工も容易であるなどの特徴を有しており、提案した水域浄化フェンスを発展させ、富栄養化対策や放射性セシウムの除染対策に有効であると



(a)モルデナイトを主成分とする天然ゼオライトの原石



(b)天然ゼオライト (粒径1~3mm)



(c)天然ゼオライト (粒径0.5mm未満)



(d)ゼオライト機能紙 (粒径0.5mm未満を250g/m²担持)

写真-1 天然ゼオライトとゼオライト機能紙

考える。

本文は、湖沼や河川などの富栄養化対策および福島第一原発事故による放射性セシウムの除染対策などとして、ゼオライト機能紙とジオシンセティックスを用いた浄化システムについて論じたものである。まず、その特徴および適用例を示す。次に、その有効性を検証するための端緒として、アンモニア態窒素およびセシウム(安定同位体)イオンを含む水溶液に対する攪拌、振とうお

¹正会員, 信州大学工学部 土木工学科, 准教授(〒380-8553 長野市若里4-17-1)

²正会員, 信州大学工学部 土木工学科, 助教(〒380-8553 長野市若里4-17-1)

³一般社団法人グリーンディール推進協会(〒133-0051 東京都江戸川区北小岩5-18-9)

⁴凸版印刷株式会社(〒110-0016 東京都台東区台東1-5-1)

⁵旭化成ジオテック株式会社(〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-39-5)

⁶三井金属資源開発株式会社(〒141-0032 東京都品川区大崎1-11-1)

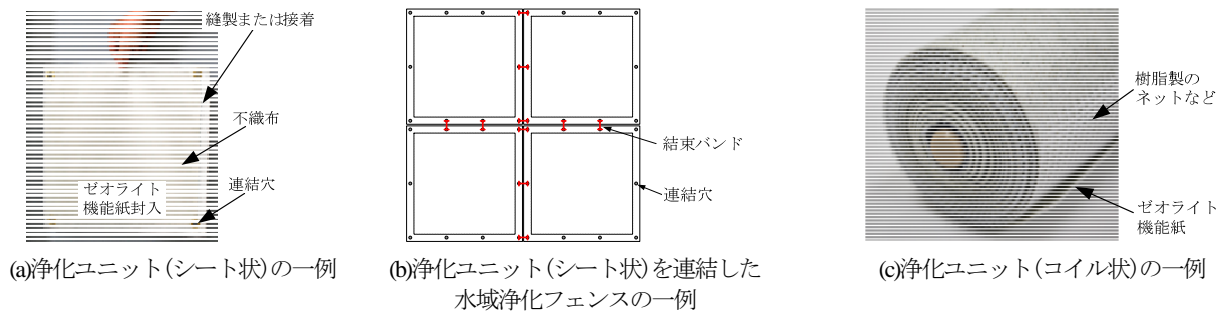


図-1 ゼオライト機能紙を用いた浄化ユニットの一例

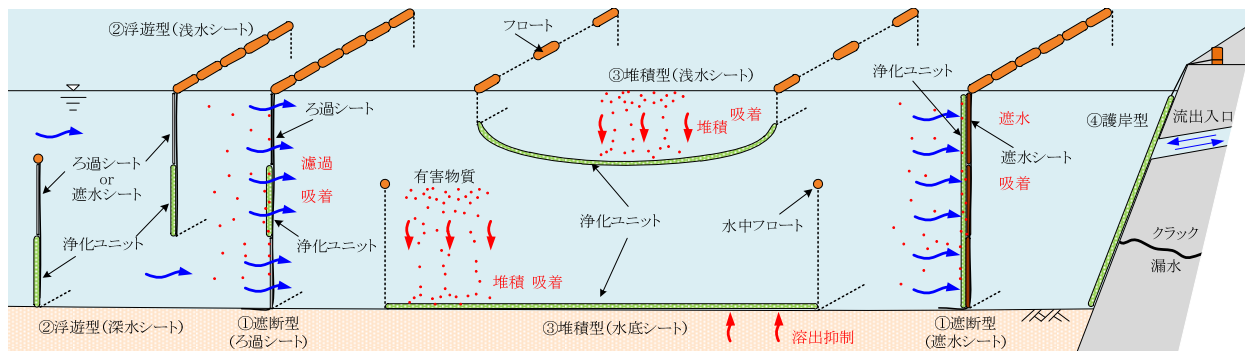


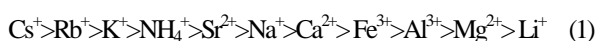
図-2 浄化ユニット(シート状)を用いた水域浄化フェンスの設置形態(文献4, 5)に加筆・修正

よび浸漬による吸着試験を実施し、ゼオライト機能紙の吸着特性について検討した。

2. ゼオライト機能紙

(1) 概要と特徴

ゼオライト機能紙に担持されている天然ゼオライト(MG イワミライト、陽イオン交換容量: CEC=120~180meq/100g)^{6)~9)}の主成分はモルデナイトであり、鉱山より採掘される淡い翠色の天然鉱物である(写真-1(a))。踏圧に耐えて崩壊しにくく、粉碎して任意の粒径に調整することが可能である(写真-1(b), (c))。その主な用途は、土壌改良、水質浄化、畜産飼料などであり⁶⁾⁷⁾、比較的安価(1トン当たり3万円程度)で安心・安全な浄化剤である。天然ゼオライトの結晶構造中には、数オングストローム程度の超微細な空洞が存在する¹⁰⁾。この微細な空洞に水分やガスを吸着する性質があり、特に、窒素、カリウムを強力に吸着する⁸⁾⁹⁾。また、固定化機能および陽イオン交換機能によって、カドミウムや砒素などの重金属の固定化⁸⁾および水中のアンモニア、硫化水素、亜硝酸の吸着除去⁶⁾⁹⁾のほか、触媒作用や吸湿性も有する。一般にゼオライトの陽イオン交換順位は次式のとおりである¹¹⁾。



福島第一原発事故において問題となっているセシウムイオン(Cs⁺)の吸着優先順位は高く、一旦吸着すると他の陽イオンとの交換が行われないため、吸着したセシウムは強力に保持される。

ゼオライト機能紙は、パルプに天然ゼオライトの粉末(粒径0.5mm未満)を250g/m²担持(天然ゼオライトの含有重量比約84%)させたものである。その特徴は以下のとおりである。

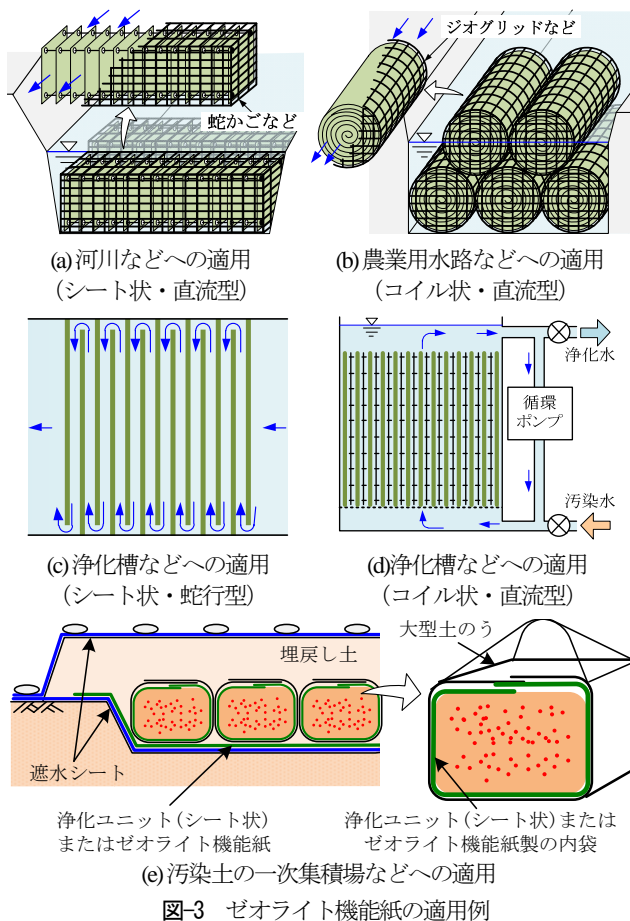
- ① 粒径0.5mm未満の粉末状の天然ゼオライトを用いることにより、その表面積を格段に増加させて吸着効率を向上させるとともに、使用後の廃棄量を削減できる。
- ② 原材料は天然ゼオライトとパルプだけであり、環境に優しい安価(1m²当たり500円程度)な材料である。
- ③ 大量生産が可能で、裁断、折りたたみ、巻き取りなどの加工が容易である。
- ④ ロール状態にしておくことにより容易に保管でき、必要時に短時間で施工することが可能である。
- ⑤ 軽量であり、天然ゼオライトを均一に敷設する施工が容易に実施できる。

さらに、不織布などで被覆した浄化ユニット(図-1(a)~(c))に加工することにより、吸着後の天然ゼオライトの飛散や脱落を防止し、容易に全て回収することができる。また、その浄化ユニット(シート状)を連結することにより(図-1(b))、提案している水域浄化フェンス⁴⁾⁵⁾の吸着能力を向上させ、軽量化することにより短時間で容易に設置・回収することを可能にする(図-2)。

(2) 適用例

a) 富栄養化対策への適用

- ① 河川、農業用水路などへの適用(図-3(a), (b))：浄化ユニット(シート状)を連結して蛇かごなどに封入したもの、浄化ユニット(コイル状)をジオグリッドなどで被覆したものを設置することにより、水中の窒素やリンなどの栄養塩類の吸着除去を行う。



- ② 浄化槽などへの適用 (図-3(c), (d)) : 浄化ユニット(シート状・蛇行型またはコイル状・直流量型)を用いて、水中の窒素やリンなどの栄養塩類の吸着除去を行う。
- b) 放射性セシウムの除染対策への適用
- ① 河川、農業用水路などへの適用 (図-3(a), (b)) : (2) a) ①と同様にして、水中の放射性セシウムを吸着除去する。
- ② 浄化槽などへの適用 (図-3(c), (d)) : (2) a) ②と同様にして、汚染水中の放射性セシウムを吸着除去する。
- ③ 汚染土の一次集積場などへの適用 (図-3(e)) : 汚染土を充填した大型土のうに浄化ユニット(シート状)またはゼオライト機能紙単体を内袋として用いる。また、それらを遮水シートとともに敷設することにより、汚染土からの漏出水に含まれる放射性セシウムを吸着する。

3. 水溶液を用いた室内吸着試験

(1) 栄養塩類に対する吸着試験

ゼオライト機能紙単体(粒径 0.5mm 未満の天然ゼオライト粉末を 250g/m² 担持)とそれを建設資材として汎用的な不織布(表-1 参照)によって被覆したものを用いた。比較のために、天然ゼオライト(粒径 1~3mm および 0.5mm 未満の粉末)も用いた。天然ゼオライトの添加量は 6g/L とした。ゼオライト機能紙の場合は、同一の添

表-1 不織布の材料特性

| | | | |
|-----|---|---------|-----------|
| 素材 | ポリエステル | 引裂強度(縦) | 2.0N |
| 目付 | 50g/m ² | 引張強度(縦) | 166N/30mm |
| 厚さ | 0.175 mm | 引張強度(横) | 66N/30mm |
| 通気度 | 18cm ³ /cm ² ·sec | 破断伸度(縦) | 34% |
| | | 破断伸度(横) | 30% |

表-2 舟渡川河川水の水質分析結果(平成23年9月12日採水)

| | | | |
|-------------|-------------|-----|----------------------|
| 溶解性 COD | 2.7 mg/L | pH | 7.45 |
| 溶解性全窒素 | 1.02 mg/L | ORP | 173 mV |
| 溶解性全リン | 0.046 mg/L | EC | 10.74 mS/m |
| 溶解性アンモニア態窒素 | 0.14 mg/L | DO | 7.93 g/L (23.2°C) |
| 溶解性硝酸態窒素 | 0.6 mg/L | 濁度 | 18.9 |
| 溶解性亜硝酸態窒素 | 0.1 mg/L 未満 | 透視度 | 42 cm |
| 溶解性有機態窒素 | 2 mg/L | | |
| 溶解性リン酸態リン | 0.035 mg/L | | |

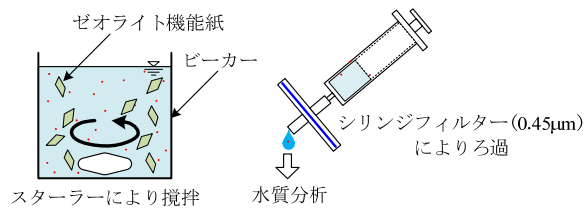


表-3 セシウム(安定同位体)イオンに対する吸着試験

| ゼオライト機能紙の寸法, 質量, 添加量 | 初期イオン濃度 | 溶液量 | 試験方法(試験時間) |
|-----------------------------|---|-------|---------------|
| 5×4cm, 0.6g, 10g/L(天然ゼオライト) | Cs ⁺ : 0.1mg/L, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ : 1mg/L | 50mL | 振とう, 浸漬(120分) |
| 10×10cm, 3g, 10g/L(天然ゼオライト) | Cs ⁺ : 3.2mg/L, Na ⁺ : 29.4mg/L, K ⁺ , Ca ²⁺ : 28.8mg/L | 250mL | 振とう(60分) |

加量にするために、担持量(250g/m²)を考慮して、2×2cm に裁断したものを 60 枚用いた。栄養塩類を含む水溶液には、長野県諏訪市の舟渡川において採取した河川水(表-2 参照)に塩化アンモニウム(NH₄-Cl)を添加してアンモニア態窒素の初期濃度を 3, 15mg/L に調整したものをを用いた。

図-4 に示すように、水溶液 1L にゼオライト機能紙を添加して、スターラーにより 120 分間攪拌した。ゼオライト機能紙の劣化および天然ゼオライト粒子の脱落について検討するために、攪拌速度は 20~25cm/s 程度(ビーカー底部付近)とした。所定時間毎に 5mL 程度採水して孔径 0.45μm のシリンジフィルターでろ過した後、多項目水質計(共立理化学研究所, デジタルパックテスト・マルチ)を用いて、アンモニア態窒素および全窒素の濃度を測定した。また、天然ゼオライトのアンモニア態窒素および全窒素に対する吸着強度を検討するために、吸着試験の後、ゼオライト機能紙または天然ゼオライト(粒径 1~3mm)を純水中でさらに 120 分間攪拌する試験も実施した。試験は恒温室(23±1°C)において実施した。

(2) セシウム(安定同位体)イオンに対する吸着試験

表-3 に示すように、セシウム(安定同位体)イオン(Cs⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)を含む水溶液にゼオライト機能

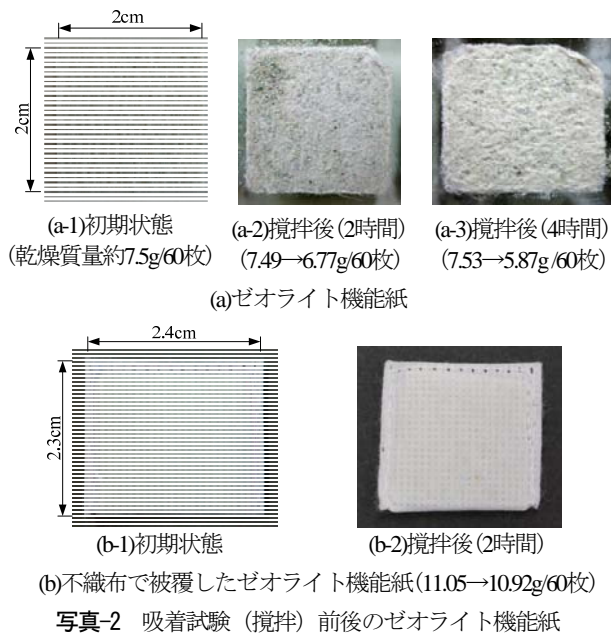


写真-2 吸着試験（攪拌）前後のゼオライト機能紙

紙を添加して振とうすることにより、吸着試験を実施した。天然ゼオライトの添加量は10g/Lである。所定時間毎に採水し1 μ m程度のフィルターでろ過して、ICP (Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)分析によってイオン濃度を測定した。振とうを行わない浸漬だけの試験も実施した。試験条件は表-3のとおりであり、試験は恒温室(24 \pm 0.5 $^{\circ}$ C)において実施した。

4. 試験結果および考察

(1) 栄養塩類に対する吸着特性

吸着試験(攪拌)前後のゼオライト機能紙を写真-2に示す。写真-2(a)に示すように、不織布で被覆していない場合は、攪拌後に鋭角な角が丸くなって周辺部分にはほぐされたような繊維が見られる。攪拌時間が長くなるほど劣化や天然ゼオライト粒子の脱落は進行し、攪拌後のゼオライト機能紙の乾燥質量は減少する。試験後のビーカー底部には、天然ゼオライト粒子の残留が確認されている。一方、不織布で被覆した場合には、120分程度の攪拌後においても、写真-2(b)に示すように、顕著な劣化は認められず、質量変化もほとんど無いことから、天然ゼオライト粒子はほとんど漏出ししない。

図-5(a-1)~(b-2)に攪拌時間と除去率の関係を示す。除去率は、{(初期濃度-所定時間攪拌後の濃度)/初期濃度} \times 100 (%)として算定した。水中のアンモニア態窒素(初期濃度15, 3mg/L)および全窒素(初期濃度20~22, 4.5~5.5mg/L)の天然ゼオライトへの吸着はいずれの場合においても短時間で生じる。天然ゼオライトの粉末(粒径0.5mm未満)の吸着が最も速く、アンモニア態窒素および全窒素に対する除去率は、いずれの初期濃度においても、それぞれ、5分後には65~80%および40~60%程度、20分後には80~90%および60~75%程度、60分後には85~95%および65~80%程度である。また、天然ゼオ

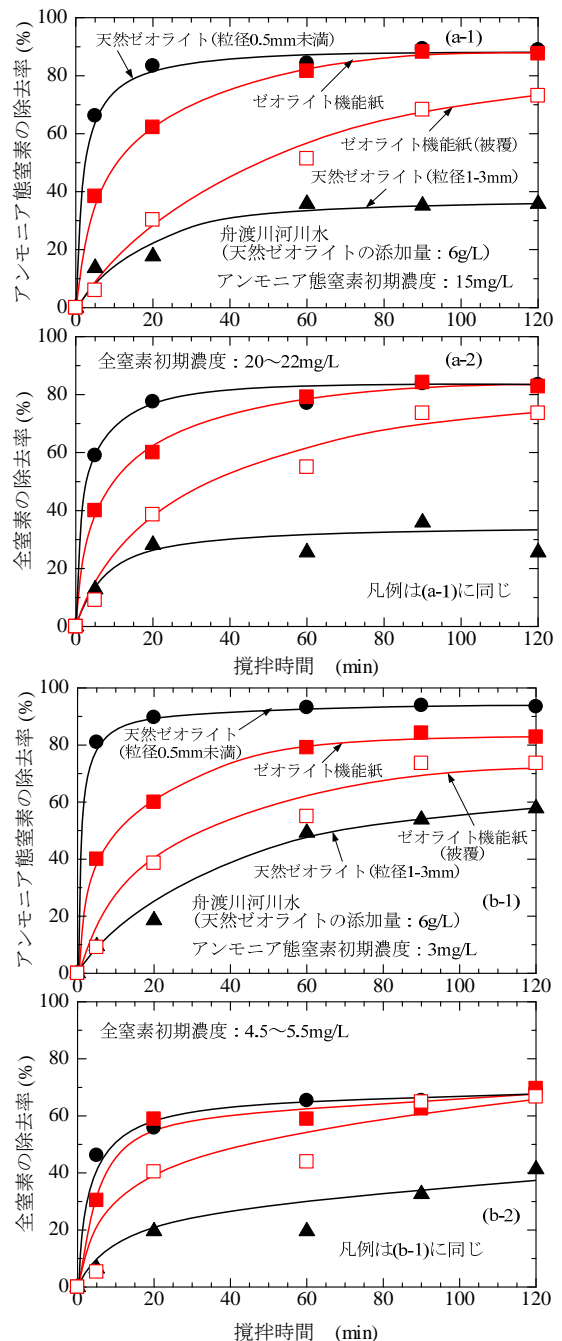


図-5 アンモニア態窒素および全窒素の除去率 (吸着試験(攪拌))

ライト(粒径1~3mm)の場合の除去率は、それぞれ、5分後には10%および10~15%程度、20分後には20%および20~25%程度、60分後には30~45%および30%程度であり、吸着速度は、天然ゼオライトの粉末(粒径0.5mm未満)の方が2~5倍程度速い。天然ゼオライトは主に粒子表面に栄養塩類をイオン吸着することから¹²⁾、同一質量に対して、粒径が小さくなるほど表面積が大きくなり、吸着速度が速くなるためである。一方、天然ゼオライト粉末(粒径0.5mm未満)を担持したゼオライト機能紙の場合における、アンモニア態窒素および全窒素に対する除去率は、いずれの初期濃度においても、それぞれ、5分後には40%程度および30~40%程度、20分後には60%および55~60%程度、60分後には80%程度および60~75%程

度である。同じ粒径の天然ゼオライト粉末よりもゼオライト機能紙の方が、攪拌開始直後の吸着速度は若干遅いが、60分以降における除去率はほぼ同じである。また、不織布で被覆したゼオライト機能紙の場合の除去率は、それぞれ、5分後には10%および10~20%程度、20分後には30~40%および40%程度、60分後にはいずれも50~60%程度であり、被覆していない場合よりも吸着速度は少し遅くなるが、攪拌時間が長くなると両者の差は小さくなり、被覆した場合においても吸着能力は高い。

図-6(a), (b)に、水溶液(河川水)中で120分間攪拌して栄養塩類が吸着した後に、ゼオライト機能紙および天然ゼオライト(粒径1~3mm)を水溶液から取り出して、純水中に添加してさらに120分間攪拌した場合の結果を示す。純水中において攪拌を開始した直後に濃度が若干増加している。これは、ゼオライト機能紙および天然ゼオライトに水溶液が若干残留していたためである。120分間の攪拌においても濃度変化は無く、一旦吸着したアンモニア態窒素および全窒素は純水中の攪拌では剥離しない。すなわち、天然ゼオライトのそれらに対する吸着強度は高い。また、アンモニウムイオン(NH_4^+)よりも陽イオン交換優先順位の高いセシウムイオン(Cs^+)に対しても(式(1)参照)、一旦吸着すると剥離しないと判断できる。

(2) セシウム(安定同位体)イオンに対する吸着特性

図-7(a)に試験時間とセシウムイオン(Cs^+)の除去率の関係を示す。ゼオライト機能紙へのセシウムイオンの吸着はいずれの場合も短時間で生じる。振とうした場合の除去率は、15および60分後において、それぞれ、90および98%程度である。一方、浸漬した場合における除去率は、それぞれ、50および80%程度である。振とうの方が吸着速度は大きいものの、浸漬しただけでも短時間でセシウムイオンを吸着できる。

図-7(b)に60分間振とう後の各イオンの除去率を示す。イオンの除去率は、セシウムイオン(Cs^+)、カリウムイオン(K^+)、カルシウムイオン(Ca^{2+})の順に大きい。式(1)に示した陽イオン交換優先順位と同じ傾向であり、セシウムイオンに対する除去率が最も高く、60分後にはほとんどすべて(98%)が吸着除去されている。水溶液中のナトリウムイオン(Na^+)が増加しているのは、天然ゼオライトに事前に吸着されていたナトリウムイオンが、他のイオンで置換されて流出したためであると考えられる。

4. まとめ

ゼオライト機能紙とジオシンセティックスを用いた浄化システムを提案し、その概要および適用例について示した。研究の端緒として、ゼオライト機能紙および天然ゼオライトの吸着試験を実施した。得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) 天然ゼオライトへの水中のアンモニア態窒素および全窒素の吸着は短時間で生じる。たとえば、天然ゼ

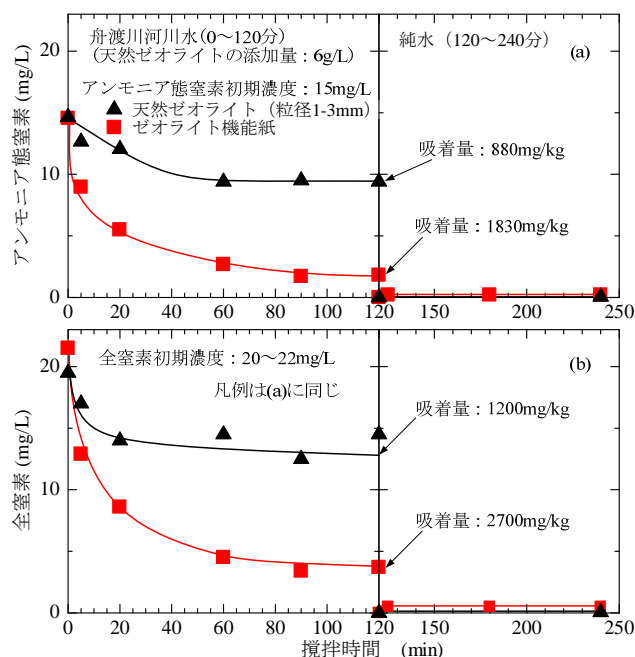


図-6 アンモニア態窒素および全窒素に対する吸着強度(攪拌)

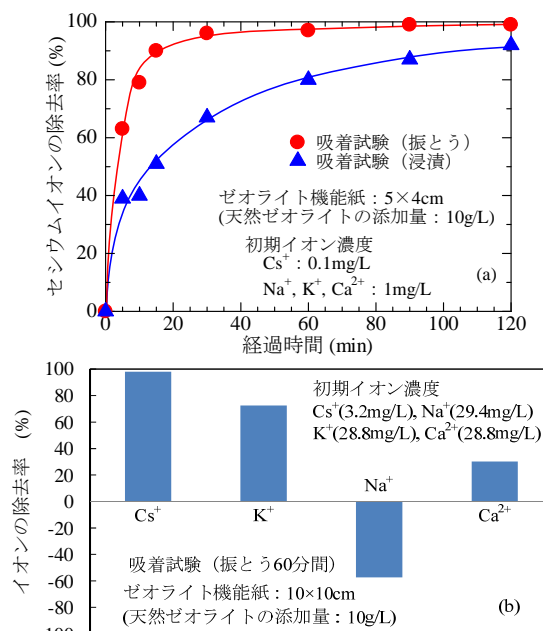


図-7 セシウム(安定同位体)イオンの除去率(吸着試験(振とう, 浸漬))

オライト(粒径0.5mm未満の粉末)を6g/L添加して攪拌した場合の初期濃度15mg/Lのアンモニア態窒素に対する除去率は、5分後には65%程度、20分後には80%程度、60分後には85%程度である。

- (2) 天然ゼオライトは主に粒子表面に栄養塩類をイオン吸着するので、同一質量で粒径が小さくなるほど、表面積が大きくなり吸着速度は速くなる。天然ゼオライト粉末(粒径0.5mm未満)のアンモニア態窒素に対する吸着速度は、天然ゼオライト(1~3mm)の2~5倍程度である。
- (3) ゼオライト機能紙への水中のアンモニア態窒素および全窒素の吸着は短時間で生じる。たとえば、ゼオ

ライト機能紙(粒径0.5mm未満の天然ゼオライト粉末を250g/m²担持)およびそれを不織布で被覆したものの(天然ゼオライトの添加量6g/L)の初期濃度15mg/Lのアンモニア態窒素に対する除去率は、それぞれ、5分後には40%および10%程度、20分後には60%および30%程度、60分後には80%および50%程度である。

- (4) ゼオライト機能紙と同一粒径の天然ゼオライト粉末の吸着速度を比較すると、ゼオライト機能紙の方が、攪拌開始直後において若干遅いが、60分以降においてはほぼ同じである。さらに、ゼオライト機能紙を不織布で被覆した場合には、吸着速度は少し遅くなるが、高い吸着能力が保持される。
- (5) ゼオライト機能紙を水中で攪拌した場合は、機能紙の劣化および天然ゼオライト粒子の脱落が生じる。しかし、不織布で被覆した場合には、120分程度の攪拌後においても、不織布の劣化および天然ゼオライト粉末の漏出は生じない。
- (6) ゼオライト機能紙のセシウム(安定同位体)イオンに対する吸着選択性は高く、他の陽イオンが混在する場合においても優先的に吸着除去する。また、セシウムイオンの吸着は短時間に生じ、水流がある場合の方が吸着速度は大きい。たとえば、0.1mg/Lのセシウムイオンおよび1mg/Lのナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオンを含む水溶液50mLに対して、ゼオライト機能紙を0.6g(天然ゼオライト粉末の添加量10g/L)添加して15および60分振とうした場合のセシウムイオンの除去率は、それぞれ、90および98%程度である。また、浸漬した場合のセシウムイオンの除去率は、それぞれ、50および80%程度である。
- (7) 天然ゼオライトの吸着強度は高く、一旦吸着したアンモニア態窒素および全窒素は純水中の攪拌では剥離しない。ゼオライトの陽イオン交換優先順位がアンモニウムイオンよりも高いセシウムイオンも一旦吸着すると、剥離しないと判断される。

参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局：平成22年度公共用水域水質測定結果，2011.
- 2) 梅崎健夫，河村隆，河野剛志，河崎彰，野村忠明，大寺正志，藤森徳雄，細野武久，西井淳，境大学，松永斉，岡村昭彦，近藤誠二：ジオテキスタイルと天然ゼオライトを用いた人工なぎさの水質浄化実験，ジオシンセティックス論文集，第23巻，pp.119-126，2008.
- 3) 梅崎健夫，河村隆，境大学，松永斉：諏訪湖における天然ゼオライトなぎさの実証実験(その3)，環境科学年報 第32号，pp.36-45，2010.
- 4) 梅崎健夫，河村隆，西田健吾，石井大悟，境大学：ジオシンセティックスを用いた水域浄化フェンスの開発，ジオシンセティックス論文集，第26集，pp.175-182.
- 5) 梅崎健夫，河村隆，西田健吾，石井大悟，志賀信彦：天然ゼオライトを用いた水域浄化フェンスの試験施工，土木学会第67回年次学術講演会(VII)，pp.17-18，2012.
- 6) 日本学術振興会鉱物新活用第111委員会・天然ゼオライト利用研究分科会：天然ゼオライトー利用にあたっての品質評価基準一，pp.40-230，2006.
- 7) MINDECO IWAMI PROFILE イワミライト，三井金属資源開発株式会社，2006.
- 8) 三井金属資源開発株式会社の天然環境資材 イワミライト，三井金属資源開発株式会社，2011.
- 9) ハイブリッド浄化工法&シーリングソイル工法，“水”と“天然鉱物”によるon site環境修復技術，シーリングソイル協会.
- 10) 水づくりをーイワミライトで！！池用総合水質管理材，三井金属鉱業株式会社.
- 11) L. L. Ames: The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, American Mineralogist, Vol. 45, pp.689-700, 1960.
- 12) 梅崎健夫：天然ゼオライトを用いた湖沼の水質浄化実験と水質・底質浄化対策について，ヘドロ，No.109，pp.18-27，2010.

PURIFICATION SYSTEM USING ZEOLITE FUNCTIONAL PAPER AND GEOSYNTHETICS

Takeo UMEZAKI, Takashi KAWAMURA, Kengo NISHIDA, Masaru HAYAKAWA, Daigo ISHII and Nobuhiko SHIGA

The purification system using zeolite functional paper and geosynthetics was proposed for the countermeasures against eutrophication in a lake and river and decontamination of radioactive cesium due to Fukushima Daiichi nuclear disaster. Zeolite functional paper is supporting 250g/m² of natural zeolite (less than 0.5mm of particle diameter) to pulp. Adsorption tests of zeolite functional paper were carried out to the solution containing ammonia nitrogen and stable isotope cesium ion. Main conclusions are as follows. The adsorption to zeolite functional paper causes for a short time and adsorption performance is equivalent to the case of natural zeolite powder. Once it adsorbs, it does not exfoliate easily. Omission of natural zeolite can be prevented by covering with a nonwoven fabric.

KEYWORDS: Water quality purification, Eutrophication, Radioactive cesium, Natural zeolite, Adsorption test