

多孔質担持機能紙の適用性と窒素・リン・セシウムに対する吸着特性

梅崎健夫¹, 河村 隆¹, 西田健吾²,
早川 典³, 石井大悟⁴, 志賀信彦⁵

¹ 信州大学工学部, ² 一般社団法人グリーンディール推進協会,
³ 凸版印刷(株), ⁴ 旭化成ジオテック(株), ⁵ 三井金属資源開発(株)

Applicability of Functional Paper Supporting Porous Absorbents and Absorption Properties for Nitrogen, Phosphorus and Cesium

T. Umezaki¹, T. Kawamura¹, K. Nishida²,
M. Hayakawa³, D. Ishii⁴ & N. Shiga⁵

¹ Faculty of Engineering, Shinshu University, ² Green Deal Promoting Association,

³ Toppan Printing Co., Ltd., ⁴ Asahi Kasei Gootechnologies Co., Ltd. &

⁵ Mitsui Mineral Development Engineering Co., Ltd.

キーワード：水質浄化，富栄養化，窒素，リン，放射性セシウム，天然ゼオライト，
多孔質ケイ酸カルシウム，吸着試験

Keywords: Water quality purification, Eutrophication, Nitrogen, Phosphorus, Radioactive cesium,
Natural zeolite, Porous silicate calcium, Absorption test

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，環境省の調査結果¹⁾によれば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．また，福島第一原発事故に伴う放射性セシウムにより汚染された土壌や底質および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（三井金属資源開発（株），写真-1(a)~(c)）^{4)~7)}を用いて，閉鎖性水域の沿岸域における水質浄化対策を提案している．さらに，ジオシンセティックス（旭化成ジオテック（株））を併用することにより，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，現場実験においてその有効性を実証している^{8), 9)}．一方，リンの吸着剤として多孔質ケイ酸カルシウム（写真-2(a), (c)）に着目し，より実用的な吸着剤としての適用について

検討する．

陽イオン吸着剤として多孔質の天然ゼオライトの粉粒（写真-1(c)，粒径 $D<0.5\text{mm}$ ）および陰イオン吸着剤として多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒（写真-2(a), (c)，平均粒径 $D_{50}=48, 182\mu\text{m}$ ）をそれぞれパルプに担持させた2種類の多孔質担持機能紙（凸版印刷（株），ゼオライト機能紙¹⁰⁾（写真-1(d)），ケイ酸カルシウム機能紙（写真-2(b), (d)））を開発した．両者はいずれも軽量で加工も容易であるなどの特徴を有しており，湖沼の富栄養化対策，地下水汚染および放射性セシウムの除染対策などの用途に応じてそれぞれ適用できると考える．

本文では，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として，ゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙を用いた浄化システムについて論じる．そして，そのシステム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，リン酸態リンおよびセシウム（安定同位体）イオンを含む水溶液に対する攪拌，振とうおよび浸漬による吸着試験を実施し，天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒，ゼオライト機能紙およ



(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 ($D=1\sim3\text{mm}$)



(c)天然ゼオライト ($D<0.5\text{mm}$)



(d)ゼオライト機能紙 ($D<0.5\text{mm}$ を 250g/m^2 担持)

写真-1 天然ゼオライトとゼオライト機能紙



(a)多孔質ケイ酸カルシウム ($D_{50}=48\mu\text{m}$)



(b)ケイ酸カルシウム機能紙 ($D_{50}=48\mu\text{m}$ を 309g/m^2 担持)



(c)多孔質ケイ酸カルシウム ($D_{50}=182\mu\text{m}$)



(d)ケイ酸カルシウム機能紙 ($D_{50}=182\mu\text{m}$ を 295g/m^2 担持)

写真-2 多孔質ケイ酸カルシウムとケイ酸カルシウム機能紙

びケイ酸カルシウム機能紙の吸着特性について検討した。

2. 多孔質担持機能紙

(1) 多孔質吸着剤

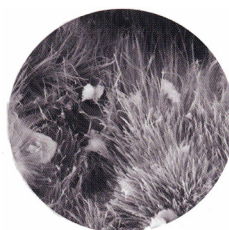
機能紙に担持させる多孔質吸着剤には、水中の陽イオンおよび陰イオンに対して、それぞれ天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムを用いた。

a) 天然ゼオライト

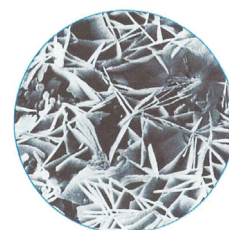
天然ゼオライト (MG イワミライト, 陽イオン交換容量: $\text{CEC}=120\sim180\text{meq}/100\text{g}$)^{5)~7)}の主成分はモルデナイトであり、鉱山より採掘される淡い翠色の天然鉱物である (写真-1(a)). 表-1 に MG

表-1 MG イワミライト^{5)~7)}および多孔質ケイ酸カルシウムの組成・成分および物性

		MG イワミライト	多孔質ケイ酸カルシウム
組成・成分	SiO_2	66.57%	50%
	Al_2O_3	12.62%	2.5%
	Fe_2O_3	1.03%	2%
	MgO	0.54%	1.5%
	CaO	2.55%	25%
	Na_2O	1.52%	—
	K_2O	2.17%	—
	P_2O_5	0.02%	—
物性	pH	6.5~7.5	9~11
	陽イオン交換容量 (CEC)	120~180 _{meq} /100g	—
	比表面積	—	平均 $50\text{m}^2/\text{g}$
	細孔径	6.7~7.0 Å	—
	吸水率	25 %	100~150%
	空隙率	—	60~80%
	嵩比重	1.0	0.6~0.8



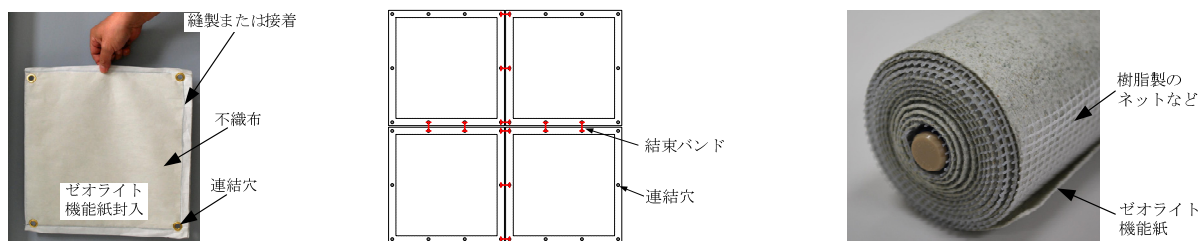
(a) MGイワミライト⁷⁾



(b)多孔質ケイ酸カルシウム

写真-3 MGイワミライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムの電子顕微鏡写真

イワミライトの組成・成分および物性を示す。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、堆肥の混合資材などであり^{5)~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 (写真-3(a))⁴⁾。この微細な空洞に水分やガスを吸着する性質があり^{5)~7)}、特に、窒素、カリウムを強力に吸着する⁵⁾。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^{5)~7)}、¹¹⁾および水中のアンモニア、硫化水素、亜硝酸の吸着除去⁵⁾のほか、触媒作用や吸湿性も



(a)浄化ユニット（シート状）の一例 (b)浄化ユニット（シート状）を連結した水域浄化フェンスの一例 (c)浄化ユニット（コイル状）の一例

図-1 ゼオライト機能紙を用いた浄化ユニットの一例

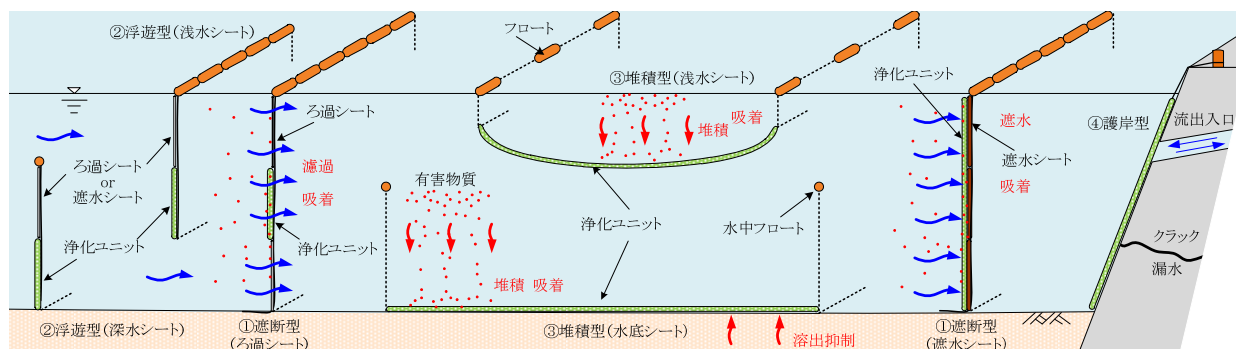
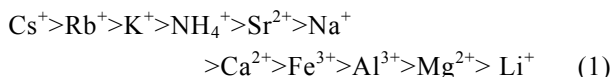


図-2 浄化ユニット（シート状）を用いた水域浄化フェンスの設置形態（文献 8，9）に加筆・修正）

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である¹²⁾。



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ため、吸着したセシウムは強力に保持される。

b) 多孔質ケイ酸カルシウム

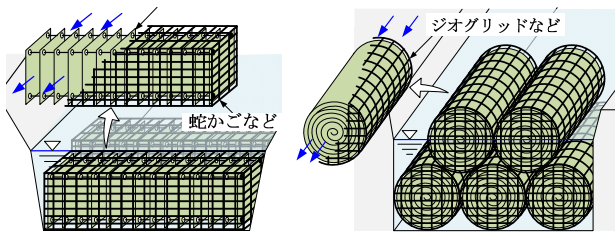
多孔質ケイ酸カルシウム（写真-2(a), (c)）は、軽量気泡コンクリートパネル¹³⁾の主成分で、珪石、セメント、生石灰に水とアルミニウム粉末を混合して発泡させたものを高温高压処理して生成される安定した性質を持つトバモライト結晶であり、非常に安価（1 トン当たり 1 万円程度）である。表-1 に多孔質ケイ酸カルシウムの組成・成分および物性を示す。完全な無機質であり、有害物質を全く含んでいない安心・安全な浄化剤である。その主な用途は、土壌改良、畜産業の消臭敷料などである。陰イオンをイオン吸着する性質があり、富栄養化の原因物質であるリン酸態リン（ $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ）に対する吸着効果も有している。また、結晶構造中には多くの気孔と細孔を有しており（写真-3(b)）、水や油の吸収性が高く、アンモニ

アなどの臭い物質も吸着する。そのほか、発酵促進、微生物の活性作用も有する。

(2) 多孔質担持機能紙の概要と特徴

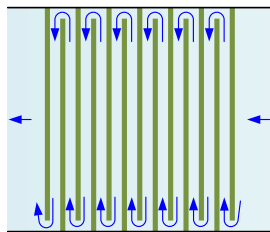
ゼオライト機能紙はパルプに天然ゼオライトの粉粒（ $D < 0.5\text{mm}$ ，担持量 250g/m^2 ）を担持（天然ゼオライトの含有重量比約 84%）させたものであり、主に陽イオンの吸着剤として用いる。一方、ケイ酸カルシウム機能紙はパルプに多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒（ $D_{50}=48, 182\mu\text{m}$ ，担持量 $309, 295\text{g/m}^2$ ）を担持（多孔質ケイ酸カルシウムの含有重量比約 82, 80%）させたものであり、主に陰イオンの吸着剤として用いる。多孔質担持機能紙の特徴は以下のとおりである。

- ① 吸着剤として多孔質体の粉粒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および多孔質ケイ酸カルシウムとパルプだけであり、環境に優しい安価（ 1m^2 当たり 100～500 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

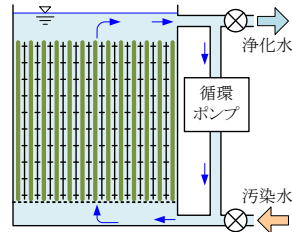


(a)河川などへの適用
(シート状・直流型)

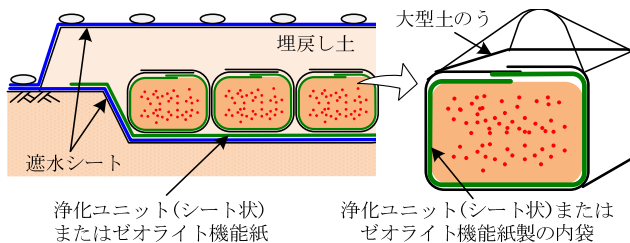
(b)農業用水路などへの適用
(コイル状・直流型)



(c)浄化槽などへの適用
(シート状・蛇行型)



(d)浄化槽などへの適用
(コイル状・直流型)



(e)放射性セシウム汚染土の一次集積場などへの適用
図-3 ゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙の適用例¹⁰⁾

ある。

⑤軽量であり、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、吸着後の多孔質体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^{8),9)}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)。

(3)適用例

a)富栄養化対策への適用

①河川、農業用水路、U字溝などへの適用(図-3(a), (b), 写真-4(a))：ゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙を用いた浄化ユニット(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



(a)農業用水路やU字溝のための浄化ユニット(15×15×50cm@2個)



(b)ゼオライト機能紙を用いた小型土のう(48×62cm)



(c)ゼオライト機能紙を用いた大型土のう(直径1.1m×高さ1.1m)

写真-4 ゼオライト機能紙の実用化の一例

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))：ゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙を用いた浄化ユニット(シート状・蛇行型またはコイル状・直流型)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、U字溝などへの適用(図-3(a), (b), 写真-4(a))：ゼオライト機能紙を用い、(2)a①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))：ゼオライト機能紙を用い、(2)a②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), 写真-4(b), (c))：汚染土を充填した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)アンモニア態窒素およびリン酸態リンに対する吸着試験

ゼオライト機能紙 ($D<0.5\text{mm}$ の粉粒を 250g/m^2 担持) と建設資材として汎用的な不織布 (表-2 参照) によって被覆したゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙 ($D_{50}=48, 182\mu\text{m}$ の粉粒をそれぞれ, $309, 295\text{g/m}^2$ 担持) を用いた. 比較のために, 天然ゼオライト ($D=1\sim3\text{mm}$, $D<0.5\text{mm}$) および多孔質ケイ酸カルシウム ($D_{50}=48, 182\mu\text{m}$) の粉粒も用いた. いずれも添加量は 6g/L とした. 上記 2 種類の多孔質担持機能紙の場合は, 同一の添加量にするために, $2\times2\text{cm}$ に裁断してそれぞれの担持量 ($250, 309$ および 295g/m^2) を考慮した枚数を用いた. 一方, 水溶液には, 純水に塩化アンモニウム (NH_4Cl) およびリン酸水素二カリウム (K_2HPO_4) を添加して所定の初期濃度に調整したアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}: 15\text{mg/L}$) およびリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}: 1.3\text{mg/L}$) の単一成分の水溶液および両者の混合水溶液 ($\text{NH}_4\text{-N}, \text{PO}_4\text{-P}: 15, 1.3\text{mg/L}$ および $30, 2.6\text{mg/L}$) を用いた.

図-4 に示すように, 水溶液 1L に多孔質担持機能紙を添加して, スターラーにより 120 分間撹拌した. 機能紙の劣化および担持している粉粒の脱落について検討するために, 撹拌速度は 22cm/s 程度 (ビーカー底部付近) とした. 所定時間毎に 5mL 程度採水してシリンジフィルター (孔径 $0.45\mu\text{m}$) 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リン酸態リンの濃度を測定した. また, 天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムの吸着強度を検討するために, 吸着試験の後, ろ紙 (保留粒子径 $1\mu\text{m}$) で吸引ろ過した天然ゼオライト ($D<0.5\text{mm}$) および多孔質ケイ酸カルシウム ($D_{50}=48\mu\text{m}$) を純水中でさらに 120 分間撹拌する試験も実施した. 試験は恒温室 ($23\pm1^\circ\text{C}$) において実施した.

(2) セシウム (安定同位体) に対する吸着試験

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 (Ca^{2+}) を含む水溶液にゼオライト機能紙を添加 (天然ゼオライトの添加量 10g/L) して振とうすることにより, 吸着試験を実施した. 所定時間毎に採水しフィルター ($1\mu\text{m}$ 程度) 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. また, 振とうを行わない浸漬するだけの同様の試験も実施した. 試験条件は表-3のとおりであり,

表-2 不織布の材料特性

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

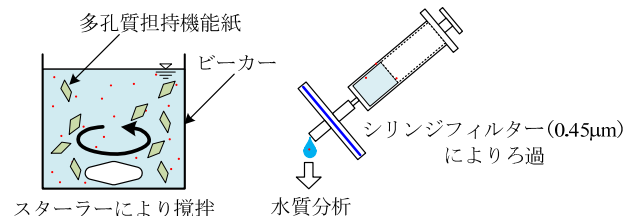


図-4 栄養塩類の吸着試験 (撹拌) の概要

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)
$5\times4\text{cm}$, 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)
$10\times10\text{cm}$, 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)

試験は恒温室 ($24\pm0.5^\circ\text{C}$) において実施した.

4. 試験結果および考察

(1) アンモニア態窒素およびリン酸態リンに対する吸着特性

吸着試験 (撹拌) 前後のゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙を写真-5に示す. 写真-5(a)に示すように, 不織布で被覆していないゼオライト機能紙の場合は, 撹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. 撹拌時間が長くなるほど劣化や粉粒の脱落が進行し, 撹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, 粉粒の残留が確認された. さらに, 写真-5(b)に示すように, 不織布で被覆していないケイ酸カルシウム機能紙の場合は, 撹拌によって崩れて原型をとどめないほど劣化する. しかし, 写真-5(c)に示すように, ゼオライト機能紙を不織布で被覆した場合には, 120分 程度の撹拌後においても, 顕著な劣

化は認められず、質量変化もほとんど無く、天然ゼオライトの粉粒はほとんど漏出しない。不織布で被覆することは、いずれの機能紙においても有効であると考えられる。

図-5(a), (b)に、アンモニア態窒素およびリン酸態リンの単一成分のそれぞれの水溶液に対して天然ゼオライトの粉粒 ($D<0.5\text{mm}$, $D=1\sim3\text{mm}$)、ゼオライト機能紙 ($D<0.5\text{mm}$ を担持) および不織布で被覆したゼオライト機能紙を、それぞれ添加した場合の攪拌時間と除去率の関係を示す。除去率は、 $\{(\text{初期濃度}-\text{所定時間攪拌後の濃度})/\text{初期濃度}\}\times 100(\%)$ として算定した。図-5(a)に示すように、アンモニア態窒素水溶液の場合、水中のアンモニア態窒素の天然ゼオライトへの吸着は短時間で生じる。 $D<0.5\text{mm}$ の粉粒への吸着が最も速く、アンモニア態窒素 (15mg/L) に対する5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、65, 80, 90%程度である。また、 $D=1\sim3\text{mm}$ の場合の5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、10, 30, 45%程度であり、吸着速度は、 $D<0.5\text{mm}$ の方が $D=1\sim3\text{mm}$ より2~6倍程度速い。天然ゼオライトは主に粒子表面に水中のイオンを吸着することから¹⁴⁾、粒径が小さくなるほど、同一質量に対する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、ゼオライト機能紙 ($D<0.5\text{mm}$ を担持) のアンモニア態窒素に対する5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、35, 65, 85%程度である。同じ粒径の天然ゼオライトの粉粒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5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、15, 40, 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。一方、図-5(b)に示すように、リン酸態リン水溶液の場合、水中のリン酸態リンの除去率は5%未満であり、天然ゼオライトにはリン酸態リンの吸着はほとんど生じない。

図-6(a), (b)にアンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液に対する吸着試験 (攪拌) の結果を示す。図-5(a), (b)に示した単一成分のそれぞれの水溶液の場合と同様に、水中のアンモニア態窒素の吸着は短時間で生じるが、水中のリン酸態リンに対する吸着はほとんど認められない。天然

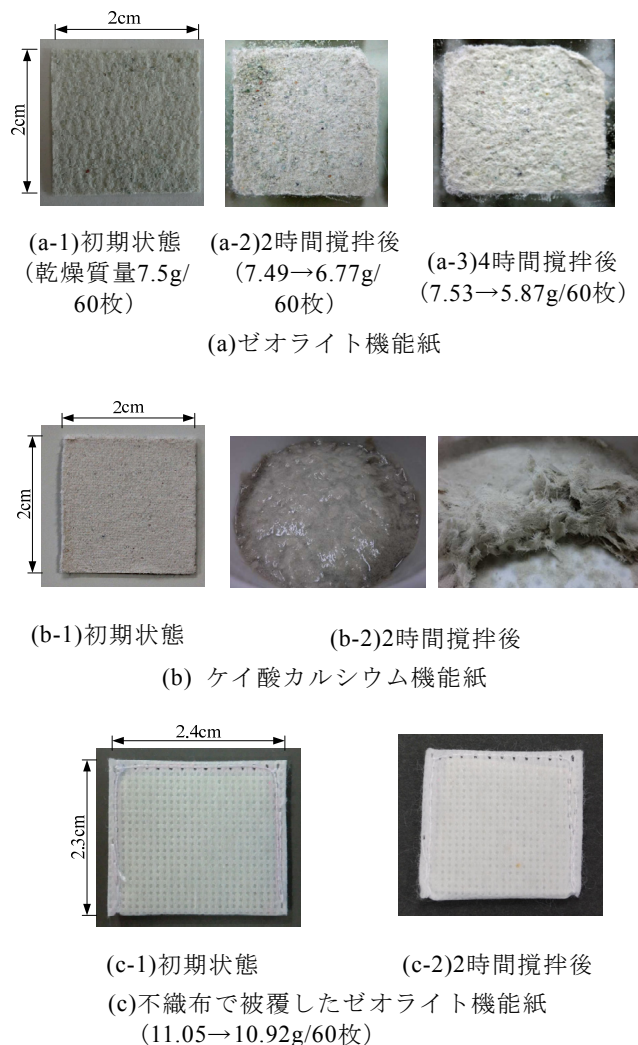


写真-5 吸着試験 (攪拌) 前後のゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙

ゼオライトの粉粒 ($D<0.5\text{mm}$) およびゼオライト機能紙 ($D<0.5\text{mm}$ を担持) のアンモニア態窒素 (15mg/L) に対する除去率は、それぞれ、5分後において20および55%程度、20分後において60および75%程度、60分後においてはいずれも80%程度であり、アンモニア態窒素の吸着はリン酸態リンにほとんど阻害されない。

図-7(a), (b)に、アンモニア態窒素およびリン酸態リンの単一成分のそれぞれの水溶液に対して多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒 ($D_{50}=48, 182\mu\text{m}$) およびケイ酸カルシウム機能紙 ($D_{50}=48, 182\mu\text{m}$ をそれぞれ担持) を添加した吸着試験 (攪拌) の結果を示す。図-7(a)に示すように、アンモニア態窒素水溶液の場合、120分後のアンモニア態窒素の除去率は10%程度であり、多孔質ケイ酸カルシウムにはアンモニア態窒素が若干吸着するが、吸着効果は天然ゼオライトの1/10程度であ

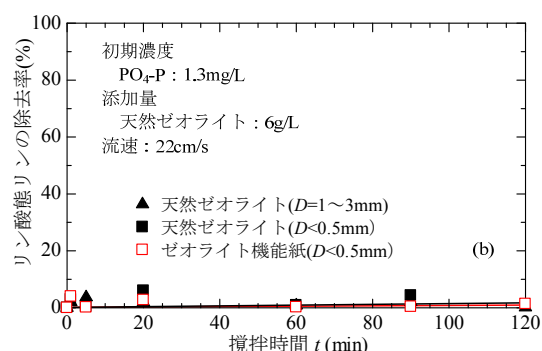
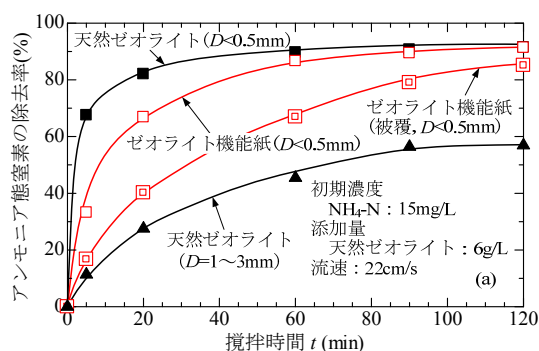


図-5 アンモニア態窒素およびリン酸態リンの水溶液に対する除去率（吸着試験（攪拌），天然ゼオライト）

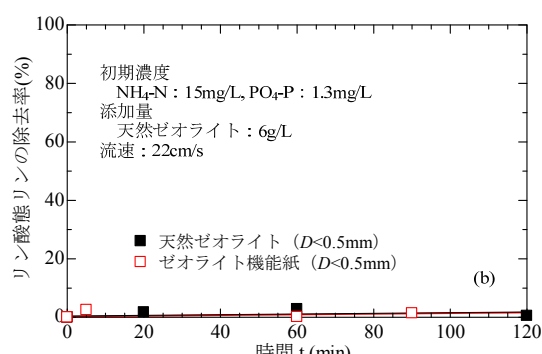
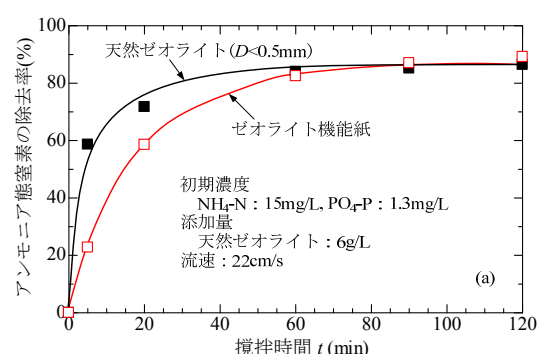


図-6 アンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液に対する除去率（吸着試験（攪拌），天然ゼオライト）

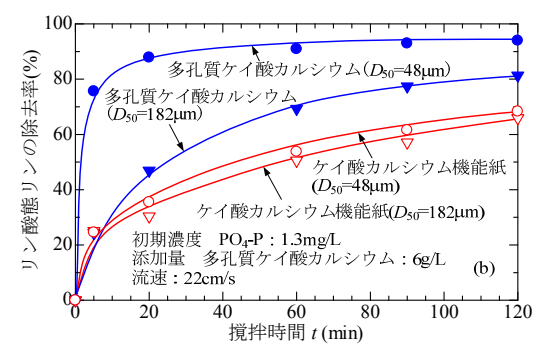
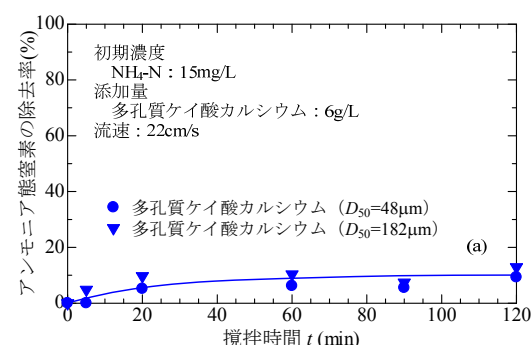


図-7 アンモニア態窒素およびリン酸態リンの水溶液に対する除去率（吸着試験（攪拌），多孔質ケイ酸カルシウム）

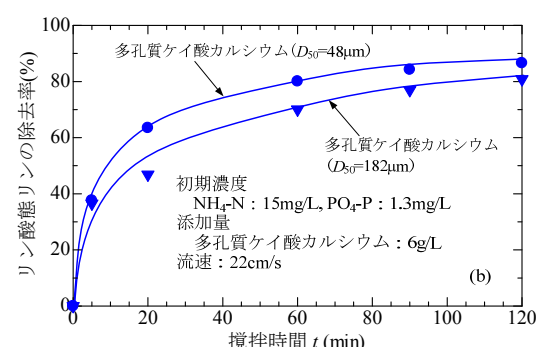
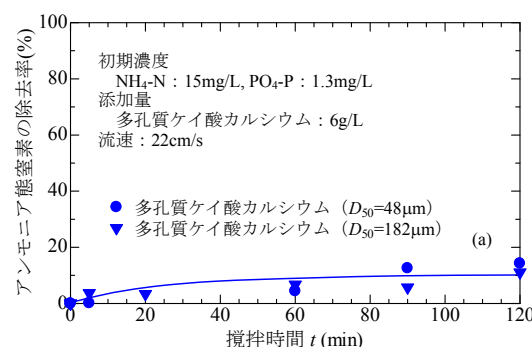


図-8 アンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液に対する除去率（吸着試験（攪拌），多孔質ケイ酸カルシウム）

る。一方、図-7(b)に示すように、水中のリン酸態リンの多孔質ケイ酸カルシウムへの吸着は短時間で生じる。 $D_{50}=48\mu\text{m}$ の粉粒の吸着が最も速く、

リン酸態リン（1.3mg/L）に対する5、20、60分後の除去率は、それぞれ、75、85、90%程度である。また、 $D_{50}=182\mu\text{m}$ の場合の5、20、60分後の除去

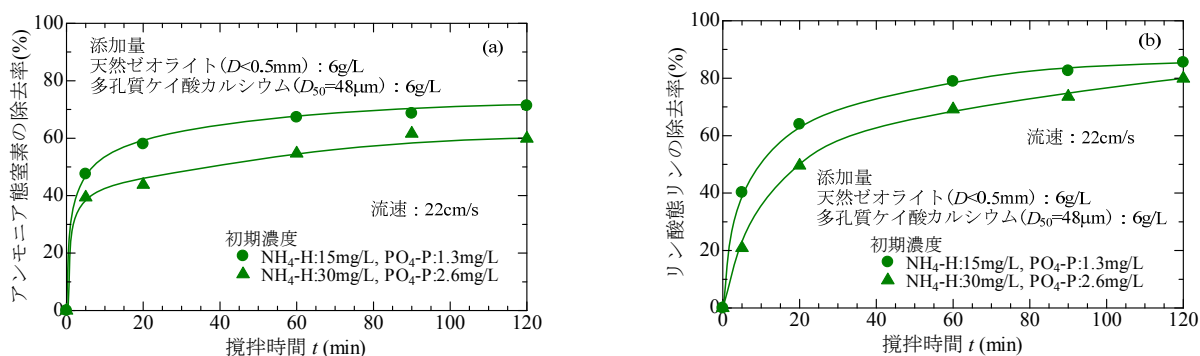


図-9 アンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液に対する除去率（吸着試験（攪拌），天然ゼオライト・多孔質ケイ酸カルシウム）

率は、それぞれ、20、45、70%程度であり、吸着速度は、粒径の小さい $D_{50}=48\mu\text{m}$ の方が $D_{50}=182\mu\text{m}$ より1.5～2倍程度速い。一方、ケイ酸カルシウム機能紙（ $D_{50}=48$ 、 $182\mu\text{m}$ をそれぞれ担持）のリン酸態リンに対する5、20、60分後の除去率は、粒径が異なる場合においてもほぼ同じであり、それぞれ、20、35、50%程度である。多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒よりもケイ酸カルシウム機能紙の方が、吸着速度は若干遅くなるが、吸着能力は高い。

図-8(a)、(b)に、アンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液に対する吸着試験（攪拌）の結果を示す。図-7(a)、(b)に示した単一成分のそれぞれの水溶液の場合と同様に、水中のアンモニア態窒素の吸着効果は低いが、水中のリン酸態リンに対する吸着は短時間で生じる。多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒（ $D_{50}=48\mu\text{m}$ ）のリン酸態リン（15mg/L）に対する5、20、60分後の除去率は、それぞれ、40、65、80%程度である。図-7(b)に示したリン酸態リン水溶液の場合よりも吸着速度が若干遅くなるが、アンモニア態窒素が存在する場合においてもリン酸態リンに対する高い吸着能力を有する。

図-9(a)、(b)に、アンモニア態窒素とリン酸態リンを混合した2種類の濃度の水溶液に天然ゼオライト（ $D<0.5\text{mm}$ ）と多孔質ケイ酸カルシウム（ $D_{50}=48\mu\text{m}$ ）の粉粒を添加した吸着試験（攪拌）の結果を示す。両者を同時に添加することにより、水中のアンモニア態窒素およびリン酸態リンを一度に短時間で吸着除去することが可能である。それぞれ6g/Lの天然ゼオライトと多孔質ケイ酸カルシウムを添加した場合のアンモニア態窒素（15mg/L）およびリン酸態リン（1.3mg/L）に

対する5、20、60分後の除去率は、それぞれ、50および40%程度、60および65%程度、70および80%程度である。水溶液中の栄養塩類の濃度が高くなると、除去率の増加は少し遅くなる。同様に添加した場合のアンモニア態窒素（30mg/L）およびリン酸態リン（2.6mg/L）の5、20、60分後の除去率は、それぞれ、40および20%程度、45および50%程度、50および70%程度である。天然ゼオライトと多孔質ケイ酸カルシウムを同時に添加した場合には、アンモニア態窒素の吸着速度は若干遅くなるが、リン酸態リンの吸着速度はほとんど変わらない。天然ゼオライトの陽イオン交換優先順位はアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）の方がカルシウムイオン（ Ca^{2+} ）よりも高いが（式(1)参照）、同時に複数の陽イオンを吸着するので（図-11参照）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）が吸着した分だけアンモニア態窒素の吸着が若干阻害されたものと考えられる。

図-10(a)、(b)に、アンモニア態窒素（30mg/L）とリン酸態リン（2.6mg/L）の混合水溶液中で120分間攪拌した天然ゼオライト（ $D<0.5\text{mm}$ ）および多孔質ケイ酸カルシウム（ $D_{50}<48\mu\text{m}$ ）の粉粒を一旦取り出し、純水中でさらに120分間攪拌した場合のアンモニア態窒素およびリン酸態リンの濃度の経時変化を示す。天然ゼオライトだけを添加した場合には、純水中の120分間の攪拌においてもアンモニア態窒素は測定範囲未満であり、一旦吸着したアンモニア態窒素は純水中の攪拌では剥離しない。すなわち、天然ゼオライトのアンモニア態窒素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

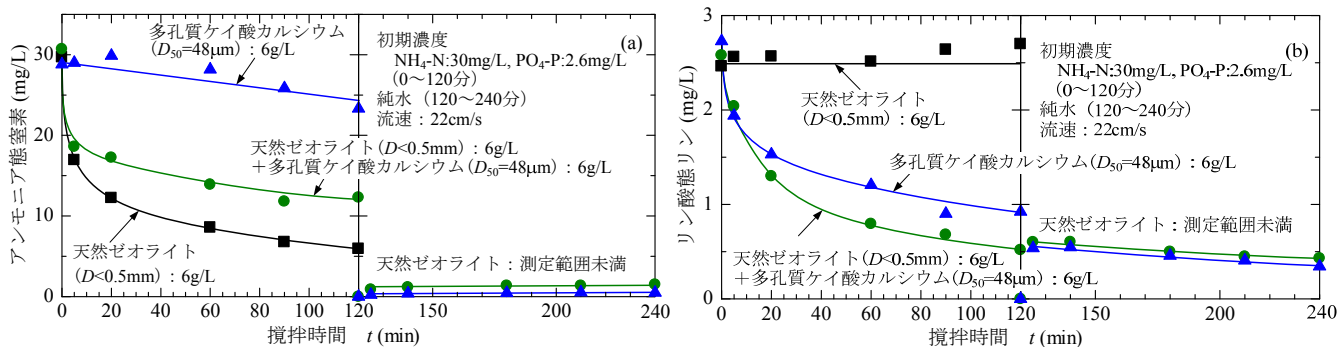


図-10 天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムのアンモニア態窒素およびリン酸態リンに対する吸着強度 (攪拌)

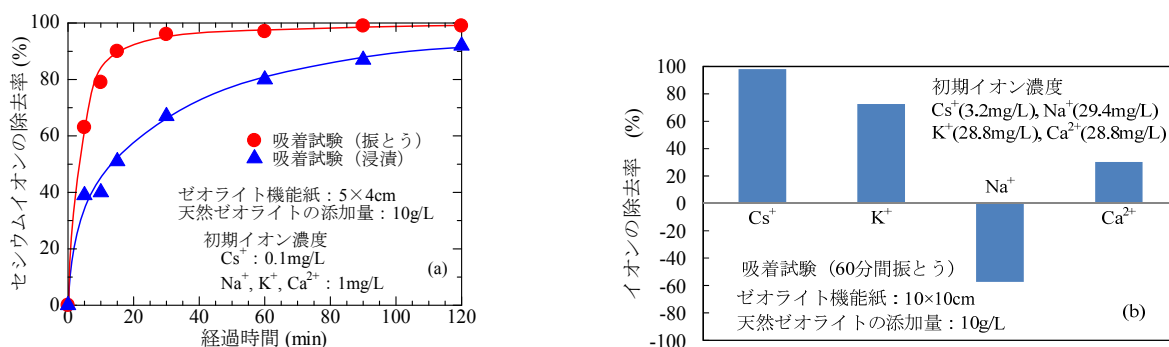


図-11 セシウム (安定同位体) イオンの除去率 (吸着試験 (振とう, 浸漬), 天然ゼオライト)

る。一方、多孔質ケイ酸カルシウムだけを添加した場合には、純水中において攪拌を開始した直後に、アンモニア態窒素およびリン酸態リンの濃度が増加し、それぞれの剥離が若干生じている。しかし、攪拌を継続すると、再吸着によってリン酸態リンの濃度は徐々に減少する。また、天然ゼオライトと多孔質ケイ酸カルシウムを同時に添加した場合においても、多孔質ケイ酸カルシウムだけを添加した場合と同様の傾向である。

(2) セシウム (安定同位体) に対する吸着特性

図-11(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15および60分後の除去率は、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。振とうした場合の方が浸漬した場合よりも吸着速度は大きいものの、いずれも短時間でセシウムイオンを吸着できる。

図-11(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が吸着除去 (98%) 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。

5. まとめ

水中の陽イオンおよび陰イオンを吸着除去する多孔質粉粒体を担持させた機能紙 (多孔質担持機能紙) として、それぞれ天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムをパルプにすき込んだゼオライト機能紙およびケイ酸カルシウム機能紙を開発した。湖沼や河川などの富栄養化対策、地下水汚染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、多孔質担持機能紙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。そして、多孔質担持機能紙の有効性を検証するための端緒として、まず、天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒とともに、ゼオライト機能紙およびケイ

酸カルシウム機能紙に対するアンモニア態窒素およびリン酸態リンの吸着特性について検討した。さらに、ゼオライト機能紙に対するセシウム（安定同位体）イオンの吸着特性について検討した。得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) 天然ゼオライトの粉粒に対する水中のアンモニア態窒素の吸着は短時間で生じる。たとえば、粒径 $D<0.5\text{mm}$ の粉粒を 6g/L 添加して攪拌した場合のアンモニア態窒素（ 15mg/L ）に対する5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、65, 80, 90%程度である。一方、水中のリン酸態リンの吸着はほとんど生じない。また、アンモニア態窒素の吸着はリン酸態リンにほとんど阻害されない。
- (2) 多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒に対する水中のリン酸態リンの吸着は短時間で生じる。たとえば、平均粒径 $D_{50}=48\mu\text{m}$ の粉粒を 6g/L 添加して攪拌した場合のリン酸態リン（ 1.3mg/L ）に対する5, 20, 60分後の除去率は、それぞれ、75, 85, 90%程度である。一方、水中のアンモニア態窒素の吸着も若干生じるが、吸着効果は天然ゼオライトの1/10程度である。また、アンモニア態窒素とリン酸態リンの混合水溶液においては、リン酸態リンの吸着速度は若干遅くなるが、高い吸着能力が保持される。
- (3) 天然ゼオライトおよび多孔質ケイ酸カルシウムは主に粒子表面に水中のイオンを吸着するので、いずれにおいても粒径が小さくなるほど、同一質量に対する表面積が大きくなり吸着速度は大きくなる。たとえば、天然ゼオライトの粉粒（ $D<0.5\text{mm}$ ）のアンモニア態窒素に対する吸着速度は、 $D=1\sim3\text{mm}$ の2～6倍程度である。また、多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒（ $D_{50}=48\mu\text{m}$ ）のリン酸態リンに対する吸着速度は、 $D_{50}=182\mu\text{m}$ の粉粒の1.5～2倍程度である。
- (4) 天然ゼオライトと多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒を同時に添加することにより、水中のアンモニア態窒素およびリン酸態リンを一度に短時間で吸着除去することが可能である。ただし、アンモニア態窒素の吸着速度は若干遅くなるが、リン酸態リンの吸着速度はほとんど変わらない。たとえば、それぞれ 6g/L の天然ゼオライトの粉粒（ $D<0.5\text{mm}$ ）と多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒（ $D_{50}=48\mu\text{m}$ ）をアンモニア態窒素（ 15mg/L ）とリン酸態リン（ 1.3mg/L ）

の混合水溶液に添加した場合のアンモニア態窒素およびリン酸態リンの除去率は、それぞれ、5分後には50および40%程度、20分後には60および65%程度、60分後には70および80%程度である。

- (5) 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は純水中の攪拌では剥離しない。一方、多孔質ケイ酸カルシウムの吸着強度は天然ゼオライトよりも低く、純水中の攪拌によってアンモニア態窒素およびリン酸態リンの剥離が若干生じる。しかし、リン酸態リンは時間の経過とともに再吸着される。
- (6) ゼオライト機能紙（ $D<0.5\text{mm}$ の粉粒を 250g/m^2 担持）への水中のアンモニア態窒素の吸着は短時間で生じる。たとえば、天然ゼオライトの添加量を 6g/L とした場合のゼオライト機能紙および不織布で被覆したゼオライト機能紙のアンモニア態窒素（ 15mg/L ）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。また、ゼオライト機能紙と同一粒径の天然ゼオライトの粉粒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。
- (7) ケイ酸カルシウム機能紙（ $D_{50}=48, 182\mu\text{m}$ の粉粒をそれぞれ $309, 295\text{g/m}^2$ 担持）の水中のリン酸態リンの吸着はいずれも短時間で生じる。たとえば、多孔質ケイ酸カルシウムの添加量を 6g/L とした場合のケイ酸カルシウム機能紙のリン酸態リン（ 1.3mg/L ）に対する5, 20, 60分後の除去率は、粒径によらずいずれも、25, 35, 50%程度である。また、ケイ酸カルシウム機能紙と同一粒径の多孔質ケイ酸カルシウムの粉粒の吸着速度を比較すると、ケイ酸カルシウム機能紙の方が少し遅いが、高い吸着能力が保持される。
- (8) 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粉粒の脱落が生じる。一方、ケイ酸カルシウム機能紙は原型をとどめないほど劣化する。しかし、ゼオライト機能

紙を不織布で被覆した場合には、吸着能力を損なうことなく、120分程度の攪拌後においても不織布の劣化および粉粒の漏出は生じない。不織布で被覆することは、いずれの機能紙においても有効であると考えられる。

- (9) セシウム（安定同位体）イオンに対するゼオライト機能紙の吸着選択性は高く、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、0.6gのゼオライト機能紙を（粉粒の添加量10g/L）を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に添加して、振とうした場合のセシウムイオンの15および60分後の除去率は、それぞれ、90および98%程度である。また、同じ条件で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。セシウムイオンに対するゼオライトの陽イオン交換優先順位は、アンモニウムイオンよりも高く、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。

謝辞 アンモニア態窒素およびリン酸態リンに対する吸着試験（攪拌）は、信州大学 工学部 土木工学科 古越省吾氏の卒業研究の一環として実施された。付記して、感謝の意を表わします。

【参考文献】

- 1) 環境省 水・大気環境局：平成23年度公共用水域水質測定結果，2012.
- 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) 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ー，pp.40-230，2006.
- 5) MINDECO IWAMI PROFILE イワミライト，三井金属資源開発株式会社，2006.
- 6) 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.
- 7) MINDECO IWAMI PROFILE イワミライト，三井金属資源開発株式会社，2012.
- 8) 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.175-182，2011.
- 9) 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.
- 10) 梅崎健夫，河村 隆，西田健吾，早川 典，石井大悟，志賀信彦：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，ジオシンセティックス論文集，第27巻，PP.25-30，2012.
- 11) 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.
- 12) L. L. Ames: The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, American Mineralogist, Vol. 45, pp.689-700, 1960.
- 13) 旭化成建材株式会社，ヘーベルの特徴，<<http://www.asahikasei-kenzai.com/akk/hebel/profile/character/index.html>>，（2013/3/10アクセス）.
- 14) 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.

（原稿受付 2013. 3. 28）