

# 食糧危機・地球温暖化回避を指向した天然鉱物の改質による脱塩材の創製

和嶋 隆昌

千葉大学

## 概要

研究では、安価で豊富な天然ゼオライトからの塩分捕獲脱塩材の創製を指向し、カルシウム・アルミニウム・鉄による改質処理を行ったモルデナイト型ゼオライトの脱塩能を評価し、得られた海水からの脱塩水を用いてカイワレと豆苗の栽培試験を行った。

カルシウム、アルミニウム、鉄の溶液を用いて Na 型モルデナイトゼオライトを処理し、Ca-ゼオライト、Al-ゼオライト、Fe-ゼオライトを調製した。調製したゼオライトを用いて人工海水を処理し脱塩能を評価した。調製したゼオライトで処理した人工海水を用いてカイワレと豆苗の栽培試験を行った。

調製した各ゼオライトにおいて、Na 型ゼオライトと Ca 型ゼオライトで処理した人工海水の pH は pH 6.8~6.9 の中性であったが、Al 型ゼオライトと Fe 型ゼオライトで処理した人工海水の pH は 2 程度の強酸性になった。塩分濃度は、Fe 型ゼオライトに比べて、Na 型ゼオライト、Ca 型ゼオライト、Al 型ゼオライトで減少した。Ca 型ゼオライトと Al 型ゼオライトの混合物で Al 型ゼオライトの含有率が 0~2.5%で処理した人工海水の pH は中性で塩分濃度も同様に減少した。なお、この脱塩反応は温度により大きく変化しなかった。人工海水を Ca 型ゼオライトと Al 型ゼオライトの混合物で処理して得られた脱塩水で人工海水では発芽しなかったカイワレと豆苗が発芽した。

人工海水を処理した後の Ca 型ゼオライトや Al 型ゼオライトでは脱塩前と変化がなかったが、脱塩後の Ca 型ゼオライトと Al 型ゼオライトの混合物では、Ca・Al・Cl からなる層状複水酸化物と考えられる平板状の結晶が観察された。層状複水酸化物が効率的に生成する調製をすることで効果的な脱塩材を創製できる可能性が示唆された。

## 1. 研究目的

現在、世界の耕作地の 1/5 が塩害土壌となっており、これからの人口増加に対応する食糧の確保とともに地球温暖化対策としての緑地の確保のためにも塩害土壌を植物が生育可能な地に回復することが重要な課題となっている<sup>1)</sup>。これまでの塩害土壌の回復技術の多くは塩分を洗い流すことが前提になっており、効率的に洗い流すための暗渠廃水の設置や洗い流した塩分吸収のための湿地利用など大量の水を用いた土木的アプローチがほとんどであった<sup>2)</sup>。脱塩材として石膏などが用いられるが、土壌を団粒化して洗い流す効率を改善する方法であり、いずれにしても大量の水での洗い流しが必要となる<sup>3)</sup>。塩害土壌の大半は水が貴重な乾燥地・半乾燥地に分布

しており、貴重な水を無駄にしない新たな脱塩方法が求められている。

申請者は火山国日本に安価かつ豊富に存在する天然ゼオライト鉱物に着目し、これまで報告のなかった塩分を捕獲する脱塩反応を明らかにし、さらにイオン交換処理や他の鉱物と複合することで脱塩反応が向上することを見出した<sup>4)10)</sup>。その中で、モルデナイト型天然ゼオライトがクリノプチロライト型天然ゼオライトより高い脱塩能を持つこと<sup>11)</sup>、カルシウム型ゼオライトの脱塩能が高いこと<sup>12)</sup>、鉄・アルミニウムとの組み合わせで脱塩能が向上すること<sup>13)</sup>、海水を脱塩した処理水でカイワレなどが栽培可能であること<sup>13)</sup>、を明らかにしている。このように脱塩能が向上した天然ゼオライトを用いて高塩濃度の海水から塩分を捕

獲し、植物が栽培利用可能な処理水が得られる成果を得ており、これまでにない塩害土壌の回復技術が開発できる可能性がある。

本研究では、安価で豊富な天然ゼオライトからの塩分捕獲脱塩材の創製を指向し、カルシウム・アルミニウム・鉄による改質処理を行ったモルデナイト型ゼオライトの脱塩能を評価し、得られた海水からの脱塩水を用いてカイワレと豆苗の栽培試験を行ったのでその結果を報告する。

## 2. 研究方法

### 2.1 モルデナイトゼオライトの調製

本研究では、市販の Na 型モルデナイトゼオライト (Wako) を用いた。

Na 型モルデナイトゼオライトから Ca 型、Al 型、Fe 型ゼオライトを以下のようにして調製した。酢酸カルシウム一水和物 ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸アルミニウム九水和物 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鉄九水和物 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸鉄 n 水和物 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、塩化鉄六水和物 ( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、クエン酸鉄 n 水和物 ( $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) から調製した 0.01 mol/L の水溶液 (1 L) に Na 型モルデナイト (10 g) を添加し、50°C で 1 時間の攪拌 (500 rpm) を行った。攪拌後に濾過し、60°C で十分に乾燥させ、残渣を回収し再び 0.01 mol/L の水溶液 (1 L) に添加し、同様の操作を 4 回繰り返した。乾燥物を 80% エタノール (500 mL) に添加し、室温で 30 分の攪拌 (500 rpm) を行った。攪拌後に濾過し、残渣を回収し、再び 80% エタノール (500 mL) に添加し、同様の操作を 2 回繰り返した。その後、残渣を蒸留水 (500 mL) に加えて 80% エタノールと同様の操作を行い 5 回繰り返した後に回収した残渣を 60°C で十分に乾燥させた。得られた試料の陽イオン交換容量と交換性陽イオン量を迅速型ショーレンベルガー法<sup>1)</sup>で測定した。

### 2.2 脱塩能評価

調製した Ca 型、Al 型、Fe 型ゼオライトと混合物を用いて人工海水からの脱塩を行った。人工海水は MARINE ART SF-1 から調製した。

脱塩能評価は以下のように行った。蒸留水 (50 mL) に各試料 (2 g) を添加し、10 分攪拌した。その後濾過し、湿った状態の残渣を回収し質量を測定した。本実験で、試料を湿らせたのは、乾燥したゼオライトを用いると水分を吸収するため、処理溶液の量が減り、正確な脱塩能を測

るのが困難になるためである。湿らせた試料の水分量は水分計で測定した。

湿った状態の試料 (2 g) と人工海水 (20 mL) を 50 mL の遠沈管に入れ、2 時間振盪した。振盪後に濾過し、回収した濾液に各試料 (2 g) を再び添加し、同様の操作を 4 回繰り返した。操作ごとに得た濾液の pH を pH メーター (LAQUA F72, HORIBA) で、塩分濃度を塩分濃度計 (YK-31SA, マザーツール) で測定し、最終的に得た濾液量を電子天秤で量り、濾液中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度をイオンクロマトグラフ (IC-2010, TOSOH)、原子吸光光度計 (AAAnalyst200, PerkinElmer) および誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Avio 500, PerkinElmer) で測定した。脱塩処理後の残渣は 60°C で乾燥させ回収し、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6540A, JEOL) による表面観察とエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) による表面組成分析を行った。

Ca 型モルデナイトと Ca 型に Al 型または Fe 型を 1% 含めた混合ゼオライトの脱塩能の温度依存性を以下のように調べた。なお、Fe 型は塩化鉄溶液で処理したゼオライトを用いた。湿った状態の試料 (5 g) を人工海水 (50 mL) とともにビーカーに入れ、20、40、60°C の温度で 2 時間攪拌し、濾過した。濾液に再び湿った試料 (5 g) を添加し、同様の操作を 4 回繰り返した。各操作海水における pH と塩分濃度を pH メーターと塩分濃度計で測定した。

### 2.3 栽培試験

脱塩材として、Ca 型モルデナイトと Ca 型に Al 型を 0.1% または 1.0% 含めた混合試料を使用した。蒸留水 (50 mL) に各試料 (2 g) を添加し、10 分攪拌した。その後濾過し、湿った状態の試料の質量を測定した。湿った状態の試料 (2 g) と人工海水 (20 mL) を 50 mL 遠沈管に入れ、2 時間振盪した後に濾過を行った。濾液に、同様の手順で湿らした試料 (2 g) を新たに添加し、同様の操作を塩分濃度が 1% 以下になるまで繰り返した。操作ごとに得た濾液の量を電子天秤で、pH を pH メーターで、塩分濃度を塩分濃度計で測定し、最終的に得た濾液中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度をイオンクロマトグラフ、原子吸光光度計および誘導結合プラズマ発光分光分析装置で測定した。

塩分濃度 1% 以下に処理した海水を用いて栽培試験を行った。栽培する植物として、カイワレ大根と豆苗を用いた。

Ca型にAl型を0.1%、または1.0%含めた試料およびCa型モルデナイトによる脱塩水、水道水、人工海水の5種類を用いた。容器の底にコットンを入れ各溶液で湿らせ、その上に種子を撒いた。毎日霧吹きで溶液をかけ、暗い場所に置き、6日間栽培の様子を観察した。

### 3. 研究結果

#### 3.1 改質モルデナイト型ゼオライトの脱塩能

改質したモルデナイト型ゼオライトの陽イオン交換容量と交換性陽イオン量をTable 1に示す。Na型ゼオライトの陽イオン交換量の1.11 mmol/gの交換性陽イオンはNa<sup>+</sup>であり、Ca型では陽イオン交換容量は変わらず交換性陽イオンがCa<sup>2+</sup>になった。アルミニウム型では、陽イオン交換容量の1/3がNa<sup>+</sup>のままであり、Al<sup>3+</sup>は交換性陽イオンとして溶出しなかった。鉄型では、陽イオン交換容量が減少し鉄は交換性陽イオンとしては溶出しなかった。

各種溶液で改質したモルデナイトゼオライトで処理した海水のpHと塩分濃度をFig. 1に示す。人工海水のpHは8.2であるが、Na型とCa型で処理した海水は処理1回目から4回目までpH 6.8~6.9程度の中性であったが、Al型とFe型では1回目の処理でpH 2付近の

強酸性になった。塩分濃度はすべてのゼオライト試料において処理するごとに減少したが、Fe型に比べてNa型、Ca型、Al型による処理で塩分濃度が減少した。人工海水と各ゼオライト試料で4回処理した人工海水の塩分濃度、pH、各成分をTable 2に示す。Al型とFe型ではAlとFeが処理水に含まれていた。

塩分濃度が減少したCa型とAl型を混合した試料を用いて処理した海水のpHと塩分濃度をFig. 2に示す。pHはAlの含有率が0~2.5%ではほぼ同様であるが2.5%以上に増加するにつれて減少し50%の含有率ではpH 2付近の強酸性の処理水になった。一方、塩分濃度はAlの含有率が0~2.5%ではほぼ同様に減少するが2.5%以上では塩分濃度の減少が小さくなった。人工海水と各混合ゼオライト試料で4回処理した人工海水の塩分濃度、pH、各成分をTable 3に示す。

Ca型、Ca型とAl型の混合物、Ca型とFe型の混合物を用いて異なる温度の人工海水を処理した海水のpHと塩分濃度をFig. 3とFig. 4に示す。すべての温度において処理海水のpHと塩分濃度は同様の減少を示した。試料における大きな差も見られなかった。

Table 1 Cation exchange capacities (CEC) and exchangeable cations of various zeolites

|                            | CEC (mmol/g) | Exchangeable cation (mmol/g) |                  |                  |                  |
|----------------------------|--------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                            |              | Na <sup>+</sup>              | Ca <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Fe <sup>3+</sup> |
| Na-zeolite                 | 1.11         | 1.47                         |                  |                  |                  |
| Ca-zeolite                 | 1.12         |                              | 0.44             |                  |                  |
| Al-zeolite                 | 1.12         | 0.40                         |                  |                  |                  |
| Fe-zeolite-NO <sub>3</sub> | 0.86         | 0.11                         |                  |                  |                  |
| Fe-zeolite-SO <sub>4</sub> | 0.83         | 0.14                         |                  |                  |                  |
| Fe-zeolite-Cl              | 0.84         | 0.10                         |                  |                  |                  |

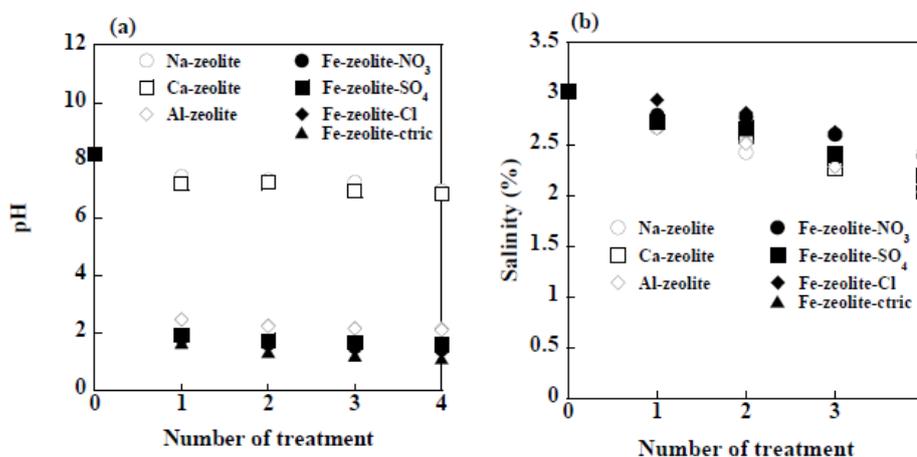
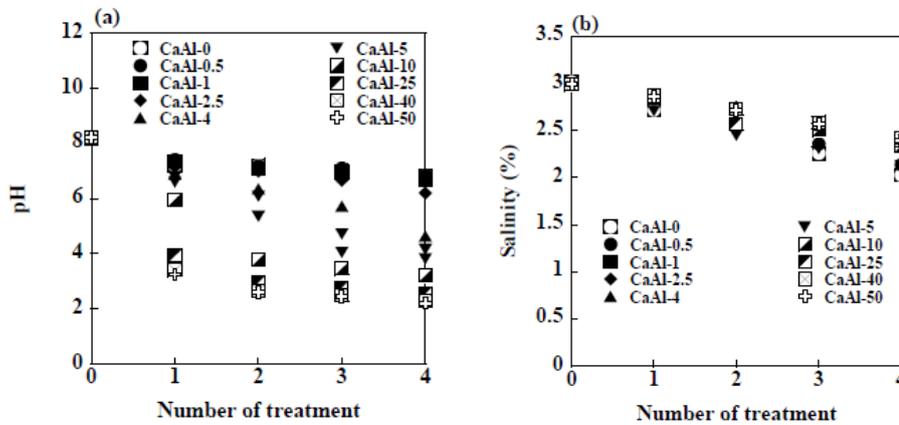


Fig.1 (a) pH and (b) salinity of seawater treated with various zeolites.

**Table 2** pH, salinity and chemical compositions of artificial seawater and seawater treated with various zeolites

|                            | pH   | Salinity (%) | Content (mg/L)  |                |                  |                  |                 |                               |                  |                  |
|----------------------------|------|--------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------|
|                            |      |              | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Al <sup>3+</sup> | Fe <sup>3+</sup> |
| Artificial seawater        | 8.21 | 3.02         | 9240            | 360            | 1100             | 140              | 19760           | 3340                          | 0                | 0                |
| Na-zeolite                 | 6.94 | 1.98         | 6460            | 120            | 500              | 0                | 12100           | 2040                          | 0                | 0                |
| Ca-zeolite                 | 6.84 | 2.03         | 4200            | 60             | 680              | 1840             | 12700           | 2400                          | 0                | 0                |
| Al-zeolite                 | 2.09 | 2.03         | 4660            | 0              | 660              | 0                | 12200           | 2040                          | 618              | 0                |
| Fe-zeolite-NO <sub>3</sub> | 1.43 | 2.39         | 4980            | 20             | 740              | 20               | 12840           | 1380                          | 0                | 130              |
| Fe-zeolite-SO <sub>4</sub> | 1.59 | 2.20         | 4820            | 160            | 700              | 60               | 12080           | 2000                          | 0                | 38               |
| Fe-zeolite-Cl              | 1.37 | 2.44         | 4860            | 20             | 740              | 20               | 12760           | 1380                          | 0                | 82               |
| Fe-zeolite-ctric           | 1.10 | 2.42         | 5300            | 20             | 680              | 0                | 13180           | 2140                          | 0                | 642              |



**Fig.2** (a) pH and (b) salinity of seawater treated with the mixture of Ca-zeolite and Al-zeolite.

**Table 3** pH, salinity and chemical compositions of artificial seawater and seawater treated with CaAl-zeolites

|                     | pH   | Salinity (%) | Content (mg/L)  |                |                  |                  |                 |                               |
|---------------------|------|--------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|                     |      |              | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| Artificial seawater | 8.23 | 2.99         | 9240            | 360            | 1100             | 140              | 19760           | 3340                          |
| CaAl-0              | 6.84 | 2.03         | 4200            | 60             | 680              | 1840             | 12700           | 2400                          |
| CaAl-0.5            | 6.86 | 2.14         | 5720            | 0              | 876              | 2110             | 16740           | 2860                          |
| CaAl-1              | 6.73 | 2.35         | 6230            | 20             | 930              | 2016             | 17816           | 3000                          |
| CaAl-2.5            | 6.21 | 2.42         | 6470            | 0              | 952              | 1870             | 17720           | 3068                          |
| CaAl-4              | 4.64 | 2.40         | 6354            | 0              | 1010             | 2152             | 18180           | 3020                          |
| CaAl-5              | 3.83 | 2.13         | 4560            | 22             | 704              | 1884             | 14022           | 2376                          |
| CaAl-10             | 3.22 | 2.34         | 4692            | 32             | 738              | 1714             | 13628           | 2348                          |
| CaAl-25             | 2.56 | 2.40         | 4558            | 30             | 700              | 1504             | 12926           | 2226                          |
| CaAl-40             | 2.29 | 2.42         | 5186            | 24             | 782              | 1440             | 14498           | 2438                          |
| CaAl-50             | 2.22 | 2.40         | 5206            | 40             | 786              | 1344             | 14394           | 2500                          |

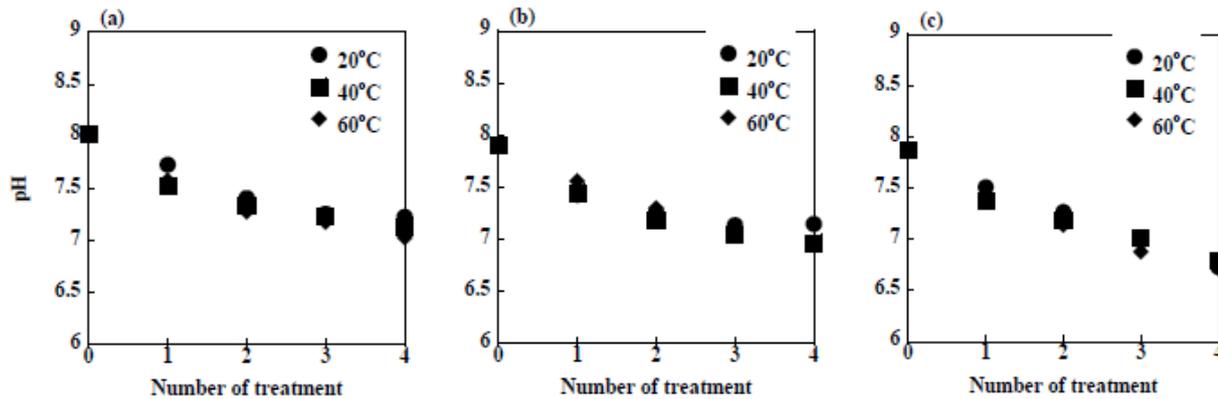


Fig.3 pH of seawater treated with (a) Ca-zeolite, (b) CaAl-zeolite and (c) CaFe-zeolite.

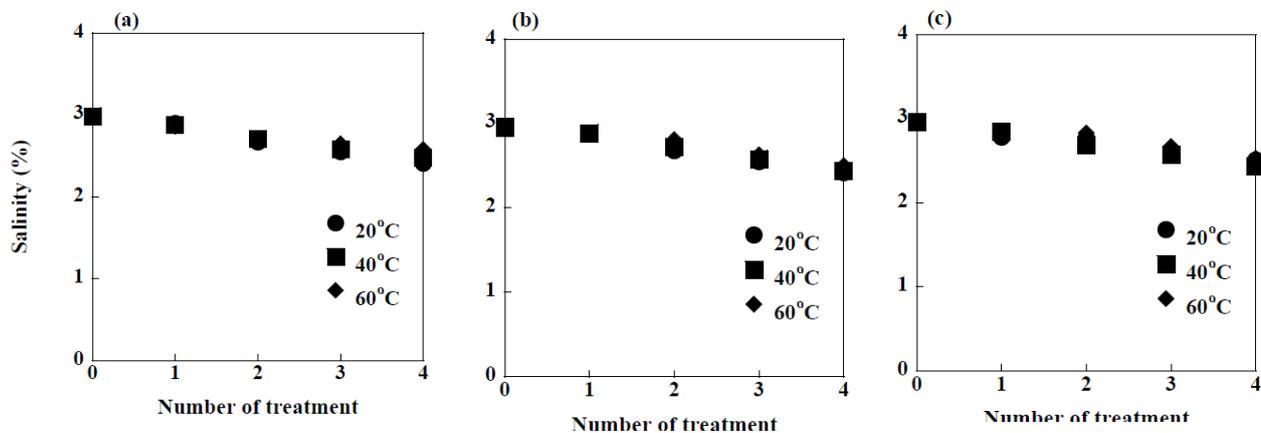


Fig.4 Salinity of seawater treated with (a) Ca-zeolite, (b) CaAl-zeolite and (c) CaFe-zeolite.

### 3. 2 脱塩水による栽培試験

各ゼオライトで海水を処理した脱塩水の pH と塩分濃度を Fig. 5 に示す。なお、8 回処理後の Ca 型の pH は 7.2, Ca 型と Al 型を混ぜたもので Al を 0.1% 含んだもので 6.0, 1.0% 含んだもので 5.4 であり、植物の生育可能 pH 内であった。8 回処理後の塩分濃度は Ca 型で 0.90%, Ca 型と Al 型を混ぜたもので Al が 0.1% 含んだもので 0.85%, 1.0% 含んだものが 0.79% を示し、農業用水として利用可能な 1% 以下の脱塩水が作成できた。なお、含水状態の試料を用いたので、含水による水の増加による希釈を考慮した塩分濃度をブランクとして示した。試料の含水量は約 55% であり、脱塩後の液量は約 17 mL であった。いずれの処理液もブランクより低い塩分濃度になっており、含水処理したすべての試料が脱塩能を持つことが示された。

Ca 型と Al 型を混ぜたもので Al を 1% 含んだもの、0.1% 含んだもの、Ca 型の順で脱塩能力が高いことがわかった。栽培試験に 8 回処理の人工海水を用いることが可能であると考えられる。栽培試験に用いる溶液の塩分濃度, pH, 各成分表を Table 4 に示す。

栽培 6 日目のカイワレと豆苗の様子を Fig. 6 に示す。カイワレ・豆苗の双方において Ca 型, Ca 型と Al 型を混ぜたもので Al を 0.1% 含んだもの, Al を 1% 含んだもので処理した脱塩水, 蒸留水では発芽が見られたが、未処理の人工海水での発芽は見られなかった。発芽率はカイワレ・豆苗の双方において、水道水 > Al を 1% 含んだ Ca 型で処理した脱塩水 > Al を 0.1% 含んだ Ca 型で処理した脱塩水 > Ca 型で処理した脱塩水の順であった。

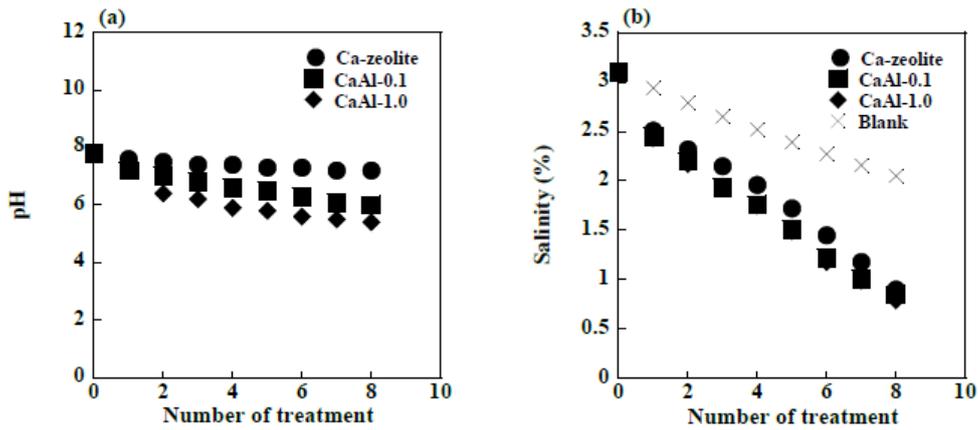


Fig.5 (a) pH and (b) salinity of seawater treated with Ca-zeolite and CaAl-zeolite.

Table 4 pH, salinity and chemical compositions of artificial seawater and seawater treated with Ca-zeolite or CaAl zeolite for growth test.

|                     | Salinity (%) | pH   | Content (mg/L)  |                |                  |                  |     | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------------------|--------------|------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----|-----------------|-------------------------------|
|                     |              |      | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> |     |                 |                               |
| Artificial seawater | 3.41         | 7.99 | 644             | 10             | 16               | 133              | 570 | 29              |                               |
| Ca-zeolite          | 0.99         | 7.2  | 344             | 1.2            | 233              | 34               | 118 | 8.5             |                               |
| CaAl-0.1            | 0.85         | 6.1  | 346             | 0.4            | 188              | 36               | 79  | 7.1             |                               |
| CaAl-1.0            | 0.79         | 5.5  | 45              | 0.2            | 144              | 41               | 56  | 6.5             |                               |

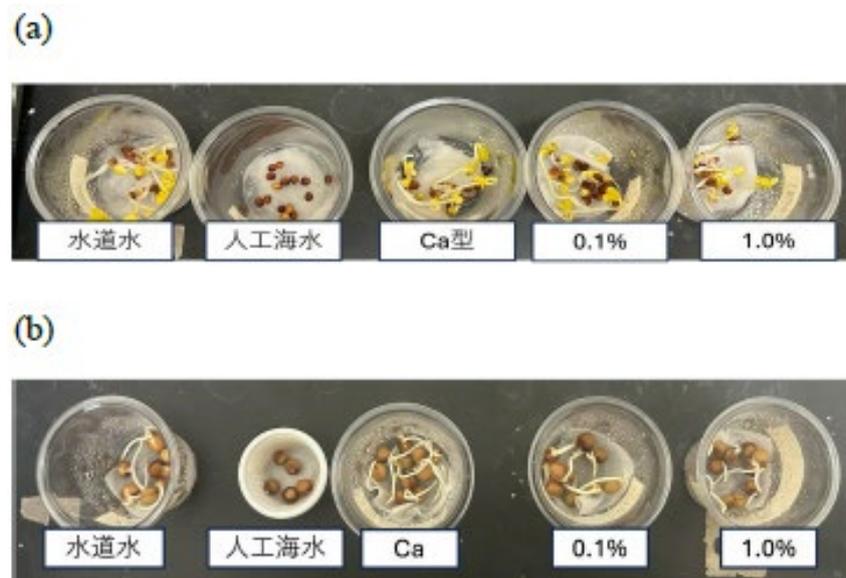


Fig.6 Observation of (a) radish sprouts and (b) bean sprouts after 6-days growth using tap water, artificial seawater, and seawater treated with Ca-zeolite or CaAl-zeolite.

#### 4. 考察

Ca 型, Al 型, Ca 型に Al 型を 10%含ませた試料により海水を脱塩した後の試料の SEM 画像を Fig. 7 に示す。すべての試料で脱塩後でもモルデナイトの斜方晶形の結晶が見られるが, Ca 型と Al 型の混合物ではモルデナイトの斜方晶形とは異なる平板の結晶が見られた (Fig. 7(c))。

Ca 型, Al 型, Ca 型と Al 型の混合試料の全体と赤丸の部分の EDS による表面組成分析の結果を Table 5 に示す。Ca 型, Al 型, Ca 型と Al 型の混合試料の全体の部分と比べて, Ca 型と Al 型の混合物における赤丸の部分は Ca, Al, Cl の量が多かった。Ca, Al, Cl からなる結晶が生成していると考えられる。

Ca 型のみ, Al 型のみ, Ca 型と Al 型の混合物のそれぞれの脱塩のメカニズムを考察する (Fig. 8)。

Ca 型の場合のみ, Na<sup>+</sup>の減少率が大きかった。Ca 型は Na 型のすべての Na<sup>+</sup>が Ca<sup>2+</sup>に置換されおり, この Ca<sup>2+</sup>が海水中の Na<sup>+</sup>と交換されたことで, Na<sup>+</sup>の減少率が

大きくなったと考える。また, Cl<sup>-</sup>の減少は, 表面にある Ca<sup>2+</sup>により表面電位がプラスになり, 表面にある Ca<sup>2+</sup>の一部が Cl<sup>-</sup>が反応するため, 減少すると考えられる。

Al 型の場合のみ, Na<sup>+</sup>の減少率は Ca 型より小さかった。Al 型は Na 型のすべての Na<sup>+</sup>が Al<sup>3+</sup>に置換されていないため, 交換による Na<sup>+</sup>の減少率が Ca 型より小さいと考えられる。また, Cl<sup>-</sup>の減少は, Al<sup>3+</sup>による表面電位のプラスが Ca<sup>2+</sup>より大きく, Cl<sup>-</sup>が表面の Al<sup>3+</sup>と反応することで, 減少すると考えられる。

Ca 型と Al 型の混合物の場合には Ca 型の Ca<sup>2+</sup>が Na<sup>+</sup>に交換され, Al 型からも Al<sup>3+</sup>が交換されるが, 放出された Ca<sup>2+</sup>と Al<sup>3+</sup>によって Ca と Al からなる Cl を含んだハイドロカルマイト (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) のような層状複水酸化物が生成し, Ca, Al, Cl からなる結晶の生成による Cl の減少が起こるため Ca 型, Al 型に比べて脱塩能が高かったと考えられる。溶液中の Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>の減少により Na<sup>+</sup>のイオン交換反応も進むと考えられる。

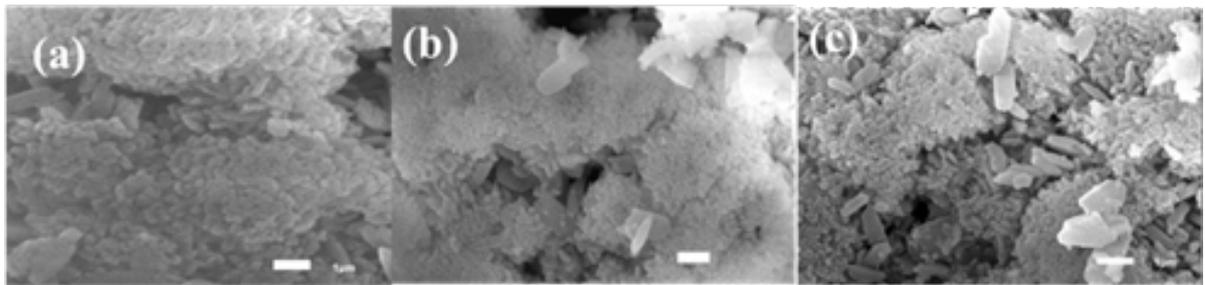


Fig.7 SEM photos of (a) Ca-zeolite, (b) Al zeolite and (c) CaAl-zeolite after seawater desalination.

Table 5 Qualitative analysis of surface elemental composition on Ca-zeolite, Al zeolite and CaAl-zeolite after seawater desalination.

|                    | Na   | Al  | Ca  | Si | Cl   |
|--------------------|------|-----|-----|----|------|
| Ca-zeolite         | 0.97 | 4.1 | 5.7 | 37 | 0.53 |
| Al-zeolite         | 0.52 | 8.3 | 0.3 | 69 | 1.83 |
| CaAl-10            | 0.93 | 5.1 | 3.8 | 37 | 0.53 |
| CaAl-10 Red circle | 0.20 | 18  | 15  | 24 | 17   |

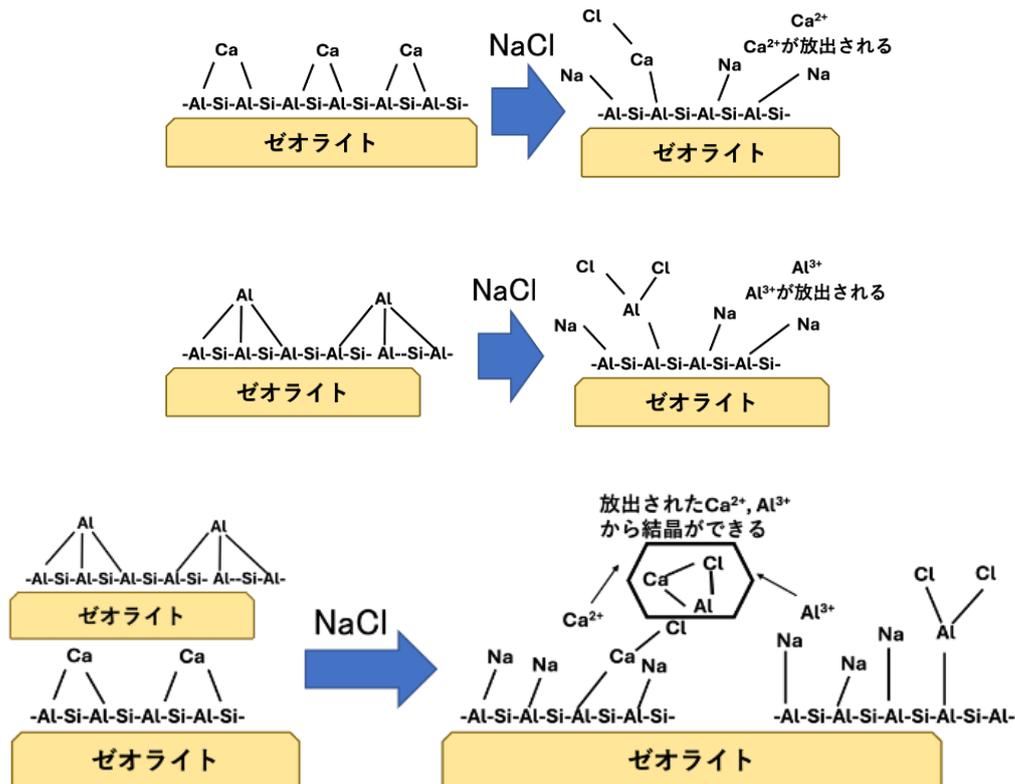


Fig.8 Proposed mechanism for desalination using modified zeolites.

## 5. 今後の課題

Ca型ゼオライトにAl型ゼオライトを混合することで高い脱塩能をもつ脱塩材が調製できる可能性が示唆された。しかしながら、脱塩のメカニズムは不明瞭である。今後、海水中でのCa型ゼオライトからのCaの放出速度、海水中でのAl型ゼオライトからのAlの放出速度、放出されたCaとAlの海水中での反応、などを段階的に調べることで、脱塩反応を明確にし、高機能脱塩材の開発に繋げていきたい。

## 6. 文献

- S. Wood, K. Sebastian, S. J. Scherr, Soil Resource Condition, Pilot Analysis of Global Ecosystems, IFPRI and World Resources Institute, Washington, DC, 2000 (<http://www.wri.org/wr2000>).
- 日本土壤肥料学会編, 塩集積土壌と農業, 博友社, 東京, 2000
- 松本聰, 湿潤地域で発生する農地の塩害と乾燥地における農地の塩類集積-まったく異なる被害の機構とそれらの修復をめぐる課題-, 34, 2011, pp. 2-10.
- T. Wajima, Desalination behavior of calcined hydrotalcite from seawater for preparation of agricultural cultivation solution using natural zeolite, Energy Environ. Res., 4, 2014, pp. 3-10.
- D. Tsutsui, T. Wajima, Desalination of seawater using calcined hydrotalcite with different Mg/Al ratio, ESTEEM Acad. J., 13, 2017, pp. 195-204.
- T. Wajima, Selective removal of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  from seawater using Ag- and Pb-exchanged natural clinoptilolite zeolites, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 72, 2018, pp. 332-333.
- T. Wajima, Desalination properties of a natural zeolite and calcined hydrotalcite mixture in seawater, Int. J. Chem. Eng. Appl., 9, 2018, pp. 128-134.
- F. Sekihata, T. Wajima, Preparation of desalination agent from Ca-type Clay minerals, Int. J. GEOMATE, 19, 2020, pp. 123-129.

9. F. Sekihata, T. Wajima, Desalination behavior of natural zeolite in seawater, *Int. J. GEOMATE*, 20, 2021, pp. 82-88.
10. T. Wajima, F. Sekihata, Desalination behaviors from seawater using natural zeolite and calcined Ca-Fe layered double hydroxide for cultivation, *Int. J. GEOMATE*, 24, 2023, pp. 33-40.
11. T. Wajima, Ion exchange properties of Japanese natural zeolites in seawater, *Anal. Sci.*, 29, 2013, pp. 139-141.
12. T. Wajima, Desalination of seawater using natural zeolite for agricultural utilization, *Int. J. GEOMATE*, 16, 2019, pp. 21-26.
13. T. Wajima, Desalination of seawater using Ca-A zeolite for agricultural utilization, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 72, 2018, pp. 325-328.

## Creation of Desalination Materials by Modification of Natural Minerals to Avoid Food Crisis and Global Warming

Takaaki Wajima

Chiba University

### Summary

This study aimed to create a new desalination material from a low-cost, abundant natural zeolite for salt capture. The desalination performance of mordenite-type zeolites modified with calcium, aluminum, and iron was evaluated, and conducted cultivation experiments using seawater desalinated with modified zeolites for the cultivation of radish sprouts and bean sprouts.

Na-type mordenite zeolite was treated with solutions of calcium, aluminum, and iron to prepare Ca-zeolite, Al-zeolite, and Fe-zeolite. The desalination capacity of the prepared zeolites was evaluated by treating artificial seawater. Cultivation experiments of radish sprouts and bean sprouts were conducted using artificial seawater treated with the prepared zeolites.

The pH of artificial seawater treated with Na-type and Ca-type zeolites was neutral at pH 6.8 – 6.9, while the pH of artificial seawater treated with Al-type and Fe-type zeolites became strongly acidic at around pH 2. The salt concentration decreased in Na-type zeolite, Ca-type zeolite, and Al-type zeolite compared to Fe-type zeolite. When artificial seawater treated with a mixture of Ca-type including 0 – 2.5% Al-type zeolites was used, the pH remained neutral, and the salt concentration decreased. It is noted that this desalination reaction did not change significantly with temperature. Radish and bean sprouts, which did not germinate in artificial seawater, germinated in artificial seawater treated with a mixture of Ca-type zeolite and Al-type zeolite.

After treatment of artificial seawater, Ca-type zeolite and Al-type zeolite showed no changes compared to before desalination, but in the mixture of Ca-type zeolite and Al-type zeolite, plate-like crystals consisting of a layered complex hydroxide of Ca, Al, and Cl were observed. This suggests the potential for developing effective desalination materials by optimizing the preparation conditions to efficiently generate layered complex hydroxides.