

5. 海水を用いて合成した硝酸イオン除去材

学校法人 静岡理科大学 静岡北高等学校 科学部水質班
2 年 外岡 真 高橋 侑希 1 年 海老岡すみれ

1 研究目的

麻機遊水地（以降、麻機池）は、硝酸イオン（ NO_3^- ）の流入によって富栄養化が進行している。 NO_3^- を除去する技術は難易度が高く、湖沼等での除去法は確立されていないためテーマとした。

2 背景

巴川は静岡市を貫流する全長 18 km、流域面積 10,500 ha、17 本の支流をもつ 2 級河川である。麻機池はその上流に位置し、総面積は 86 ha である。本校では、「巴川水質調査」を 1996 年度から、延べ 1,000 人以上の生徒が 11 か所の採水地点とデータを引き継ぎながら継続してきた(Fig.1)。この 18 年間で COD の値に着目すると、上流と下流に 1 か所ずつ有機物起因の汚染源を含む区間があった (Fig.2)。上流と比較して、下流の COD は下水道の整備地域の拡大によって、年々改善している傾向があるため、上流の麻機池は今後、巴川最大の有機物汚染源になる可能性がある。

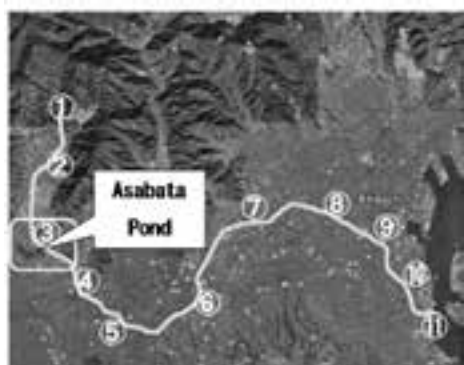


Fig. 1 巴川と麻機遊水地.

①～⑪: 採水地点①: 起点, ⑪: 終点 (河口)

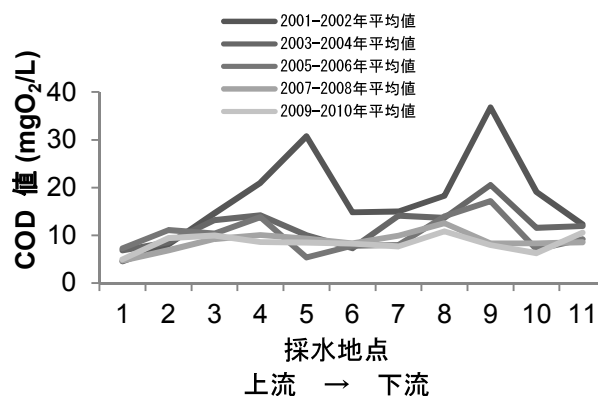


Fig. 2 巴川の地点別 COD 値.

3 吸着材の選択

NO_3^- を除去する方法としては、物理的方法として、イオン交換法、電気透析法、逆浸透膜法、触媒脱窒法があり、生物学的方法として、従属栄養性脱窒法、独立栄養性脱窒法等がある。これらの技術は高濃度の NO_3^- 除去に関しては実用化の報告があるが、本研究のテーマである湖沼等に流入する低濃度の NO_3^- の除去方法は確立されていない。 NO_3^- は負電荷を持っ

吸着材	NO_3^- の除去率	
	最大値	最小値
活性炭(昭和化学 1 級)	12%	10%
Fe^{3+} を吸着させた竹粉	20 %	17%
マグネタイト (Fe_3O_4)	35 %	28%
アルギン酸カルシウムのゲル	55 %	45%
ハイドロタルサイト $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100 %	75%

Table. 1 様々な吸着材による硝酸イオンの除去率.

ているが、他の陰イオンより弱く、沈殿物を作らないため通常の化学的処理法による除去は困難である。そのため、 NO_3^- を除去できる素材の探索から始めた。イオン交換水と硝酸カリウムを用いて NO_3^- -N（硝酸態窒素）の濃度を 7.5mgN/L、pH を 7.0 に調整した試供水（麻機池へ流入する水

質を基準に濃度を決定)を 200mL と 1g の各吸着材をビーカーに入れ、300rpm で 30 分間攪拌した後、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度を測定して、 NO_3^- 除去率を($\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の減少量÷実験開始時の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度)×100 で算出した。実験を 3 回行った際の除去率の最大値と最小値を Table1 に示す。

ハイドロタルサイト (HT) は、層状複水酸化物である。層が陽電荷を持ち、層間が陰イオン交換性を有する (Fig.3)。HT は以下の方法で合成した¹⁾。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 24.9 g と AlCl_3 を 5.4 g、蒸留水 200 mL に加え、攪拌溶解し、0.6 mol/L の MgCl_2 溶液と 0.2mol/L の AlCl_3 溶液を調製し、 Mg/Al 混合溶液 400 mL を得た。攪拌下にある 0.15 mol/L の Na_2CO_3 溶液 200 mL に Mg/Al 混合溶液を滴下し、水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH を 10.5 に調整しつつ、懸濁液を得た。得られた沈殿物を 60 °C で 8 時間乾燥させ、その後、乳鉢で粉碎、水洗を行い、再び固液分離および 60 °C で 8 時間乾燥を行った。HT の NO_3^- の除去率は 75~100%であったため、麻機池に流入する $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度や流速に、試した吸着材の中で最も対応できる可能性があるかと判断した。

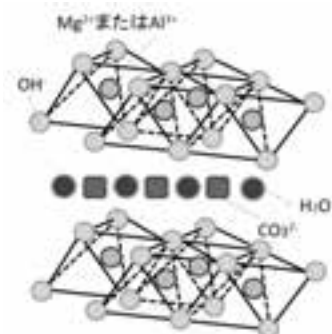


Fig. 3 Mg-Al 系炭酸型 HT.

4 リン酸イオンよりも硝酸イオンを選択的に除去する HT の開発

HT を用いて麻機池の NO_3^- を除去すると、除去率が極端に下がることがある。麻機池には 7~14mg/L の濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ と 0.5~0.7mg/L の濃度のリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) を含む水が 6L/秒で流入する。Mg-Al 系炭酸型 HT の陰イオンの除去しやすさ (選択性) は、 $\text{HCO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ である²⁾ ため、麻機池では PO_4^{3-} が妨害したと考えた。2 種類の試供水を用いて NO_3^- 選択性を検証した。試供水 1 は NO_3^- と PO_4^{3-} を、試供水 2 は NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- を混入させた。各陰イオンの濃度は、麻機池の水に含まれる平均的な $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度 7.5mgN/L に合わせて、0.58mM、pH を 7.0 (麻機池の水よりも NO_3^- が Mg-Al 系炭酸型 HT に吸着されにくい水質) に調製した。実験装置の反応容積は 16 mL であり、内部に 1g の HT を炭素繊維で挟んだ (Fig.4)。アクリル管の底から試供水を 0.8mL/分で送り、In と Out における $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度が同じになるまで行い、この時点の $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去量を(In における濃度 - Drain における濃度)×処理水体積 (Drain に溜まった水の体積) で算出し、1g の HT の吸着飽和量と定義した。結果を Fig.5 に示す。試供水 1 ではわずかに NO_3^- を吸着したが、試供水 2 においては全く NO_3^- を吸着せず、 PO_4^{3-} を優先的に吸着した。予備実験として、 NO_3^- だけを入れた試供水での実験によって Mg-Al 系炭酸型 HT 1g あたりの $\text{NO}_3\text{-N}$ 吸着飽和量は 1.37~1.49mmol であったため、 NO_3^- と PO_4^{3-} が同数個、存在する水中では、 NO_3^- の除去量は 20 分の 1 程度になることが分かった。



Fig. 4 NO_3^- 選択性検証用実験セット.

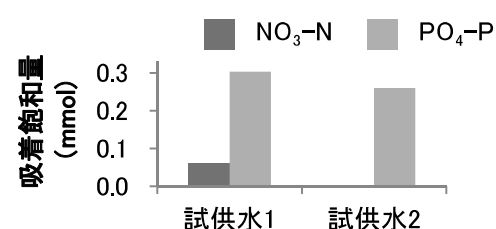


Fig. 5 Mg-Al 系炭酸型 HT による NO_3^- と PO_4^{3-} の除去量.

(注) 試供水 1 は NO_3^- と PO_4^{3-} を含有、試供水 2 は NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- を含有。

5 ニッケルを Mg-Al 系 HT に組み込んだ吸着材は NO_3^- を選択的に除去する

PO_4^{3-} 等の陰イオンが存在する状況下で NO_3^- を吸着できる HT の手掛かりとして、先行研究³⁾

を参考に、Ni-Fe 系塩化物型 HT ($\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2\text{Cl}_{n-x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) を合成した。塩化ニッケル(II)と塩化鉄(III)を用いて、Ni/Fe の原子比が 3 と 2.5 である水溶液を調製し、攪拌された蒸留水に水酸化ナトリウム水溶液と同時に滴下(pH は 10.5 に維持、1 時間で終了)した。この懸濁液を 150℃で 8 時間水熱処理し、結晶性を高めた。沈殿物を水洗、乾燥し、2 種類の Ni-Fe 系塩化物型 HT を得た。 NO_3^- の選択性の検証は Fig.4 の実験セットと Fig.5 の 2 種の試供水を用いた。結果を Fig.6 に示す。Ni/Fe の原子比が 2~3 の HT は、他の陰イオンが存在する海水中で 0.3mmol/g の NO_3^- を除去するため³⁾、Ni-Fe 系塩化物型 HT が再現できた。Ni-Fe 系塩化物型 HT は Mg-Al 系炭酸型 HT と比較して他の陰イオンが混在した状況下で NO_3^- を選択的に吸着できることが分かった。

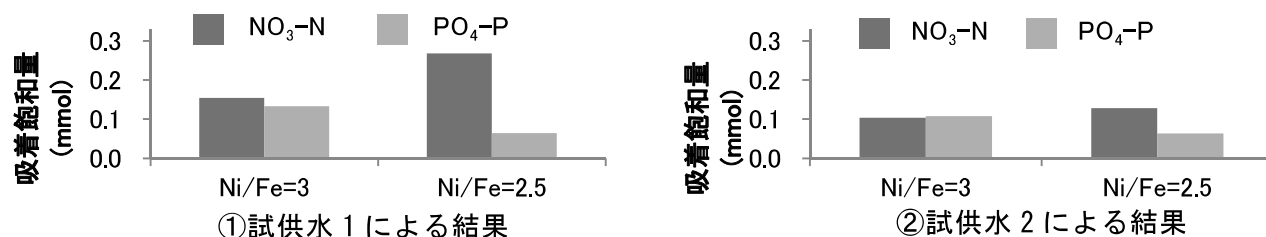


Fig. 6 Ni-Fe 系塩化物型 HT による NO_3^- と PO_4^{3-} の除去量.

次に層間に CO_3^{2-} を持つ Ni-Fe 系炭酸型 HT を合成した。塩化ニッケル(II)水溶液と塩化鉄(III)水溶液を混合し、Ni/Fe の原子比が 3 の水溶液を調製し、攪拌された Na_2CO_3 溶液に水酸化ナトリウム水溶液と同時に滴下(pH は 10.5 に維持、1 時間で完了)した後、懸濁液を 120℃で 4 時間水熱処理した場合と水熱処理をしないで 300℃で 10 分加熱した場合の 2 通りを行い、2 種類の Ni-Fe 系炭酸型 HT を得た。 NO_3^- の選択性の検証は Fig.4 のセットと Fig.5 の 2 種の試供水を用いた。結果を Fig.7 に示す。他の陰イオンが存在する状況下で NO_3^- が除去されたことから、 NO_3^- の選択性は HT の基本層を構成する金属イオンの組合せが関係し、Ni-Fe 系 HT は Mg-Al 系 HT よりも NO_3^- の選択性が高いことが検証できた。Mg-Al 系 HT の吸着容量および合成の簡易さと Ni-Fe 系 HT の NO_3^- の選択性を持つ HT を合成を目標とした。Mg-Al 系 HT は焼成により Mg-Al 複合金属酸化物になるが、その構造中に HT に起因する層構造が残存し、これが引き金となり、 H_2O や陰イオンを含有する水溶液との接触により、Mg-Al 系炭酸型 HT として再生する⁴⁾。この知見に基づき、Mg-Al 系炭酸型 HT の基本層の Mg サイトの一部を Ni に置き換えた。

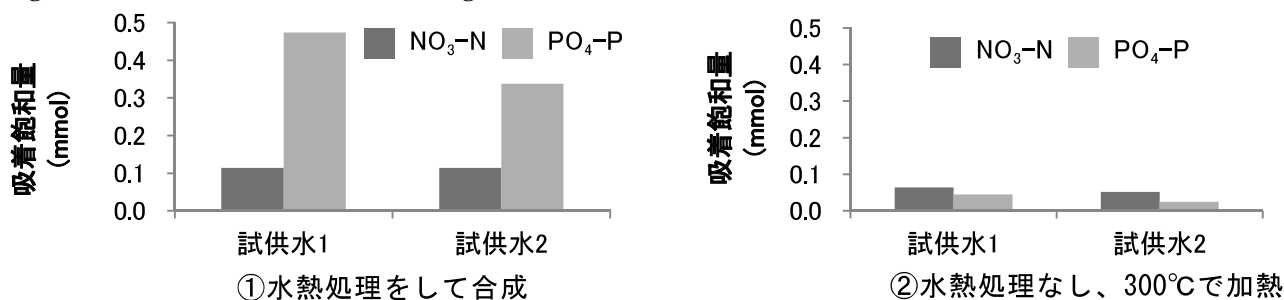


Fig. 7 Ni-Fe 系炭酸型 HT による NO_3^- と PO_4^{3-} の除去量.

1M の塩化ニッケル(II)水溶液 100mL に 800℃で加熱した 1g の Mg-Al 系炭酸型 HT を入れ、500rpm で 1 時間攪拌した。懸濁液を濾過し、得られた沈殿物を乾燥させた。 NO_3^- の選択性の検証は Fig.4 のセットと Fig.5 の 2 種の試供水を用いた。結果を Fig.8①に示す。Fig.6 と 7 の Ni-Fe 系 HT よりも NO_3^- の除去量が多い。同様の手法を用いて、1M の塩化ニッケル(II)水溶液と 1M の塩化鉄(III)水溶液を混合して調製した Ni/Fe の原子比 Ni/Fe=3 である水溶液 100mL に 1g の Mg-Al 系炭酸型 HT に入れ、攪拌した。投入した HT 粉は溶解したため、得た溶液を共沈殿させ、Mg-Al 系炭酸型 HT の一部の Mg サイトを Ni に、Al サイトを Fe に置き換えた。Fig.8②から、 NO_3^- の選択性は①よりも高いが吸着容量は②よりも低く、合成に手間がかかる。次に 1M の塩化

鉄(III)水溶液 100mL に HT 粉を投入したが、溶解した。以上から、Mg-Al 系炭酸型 HT の基本層の一部の Mg サイトの Ni へ置き換えは NO₃⁻ の選択性を増加させる簡便な方法であることが分かった。

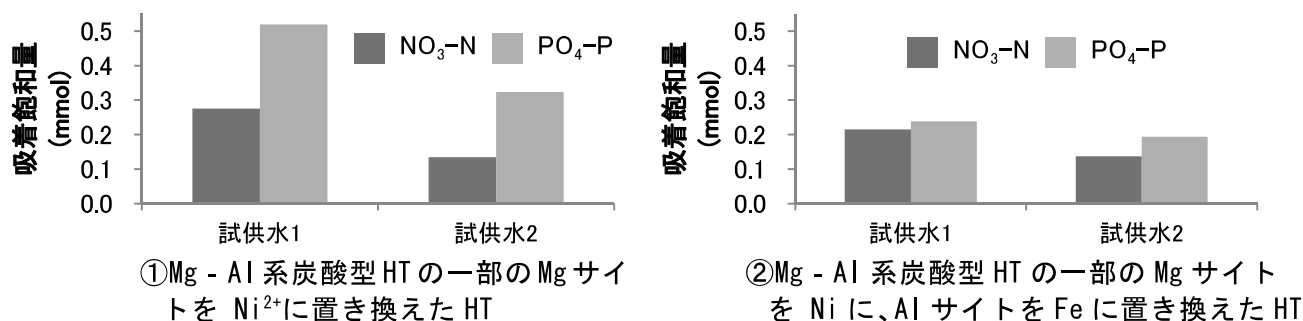


Fig. 8 Mg-Al 系炭酸型 HT の一部を Ni や Fe に置換した吸着材による NO₃⁻ と PO₄³⁻ の除去量.

6 原子比 Mg/Al=4 の Mg-Al 系 HT は NO₃⁻ を選択的に吸着する

ここまでの成果「炭酸型 HT より塩化物型 HT の方が NO₃⁻ 選択性が高い」と「3 価イオンに対する 2 価イオンの原子比を高くした HT は NO₃⁻ 選択性が高い」をもとに原子比が Mg/Al=4.0 である塩化物型 HT を合成した。MgCl₂・6H₂O を 1.63 g と AlCl₃ を 0.48 g をそれぞれ蒸留水 78.7 mL と 19.5 mL に加えた 2 つの溶液を混合し、Mg/Al 混合溶液 100 mL を得た。攪拌下にある 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液 10mL に Mg/Al 混合溶液を滴下し、懸濁液を得た (pH は 10.5 に調整)。得られた白色沈殿物を固液分離、水洗、乾燥後、乳鉢で粉碎し、Mg/Al=4.0 である塩化物型 HT を得た。比較として、Mg/Al=5.0、3.0、2.0 である塩化物型 HT を合成した。NO₃⁻ の選択性の検証は Fig.4 のセットと Fig.5 の 2 種の試供水を用いた。Mg/Al 比が大きくなるほど、NO₃⁻ の選択性が高くなり、Mg/Al=4.0 のとき、他の陰イオンの存在下で NO₃⁻ の選択性が最大になった。吸着容量が小さいことも明らかになったが、水熱合成や炭酸塩を必要とせず、これまでの HT 合成の時間と比較して 10 分の 1 以下で合成できたため、この HT を麻機池で用いることにした。

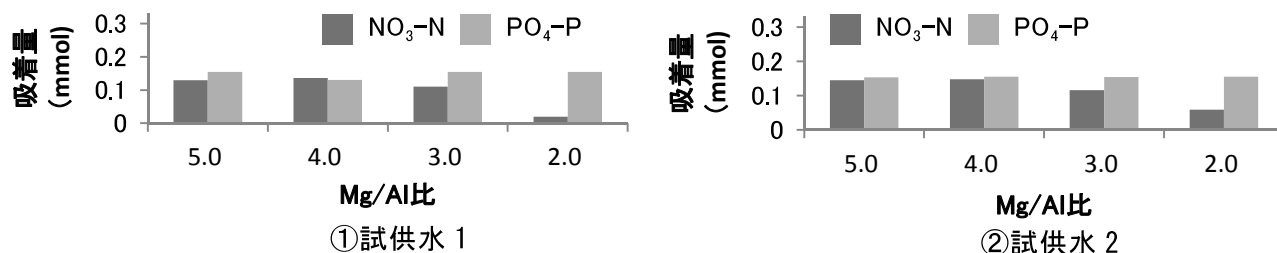


Fig. 9 Mg-Al 系塩化物型 HT の Mg/Al 比と NO₃⁻ と PO₄³⁻ の除去量の関係.

7 海水から回収した Mg²⁺ で HT を製造する

麻機池に流入する NO₃-N 量は年間 4~6 t であるため、HT は安価に製造する必要がある。そのため、海水中のマグネシウム塩から HT を製造する方法を開発に取り組んだ。海水には 1.28g/L の Mg²⁺ が存在する⁵⁾。最初に、煮沸して体積を 20% にした濃縮海水を用いた。Mg²⁺ 濃度は 15.5g/L であった。濃縮海水 100mL に原子比が Mg/Al=4 となるように AlCl₃ を 2.2g 加え、アルカリ溶液に滴下し、白色の沈殿を得た。固液分離、水洗、乾燥後、白色の粉体を得た。NO₃-N の濃度を 7.5mgN/L、pH を 7.0 の試供水 200mL と HT を 1g 入れ、300rpm で 30 分間攪拌した後、NO₃-N 濃度を測定して、NO₃⁻ の除去率を算出した (Fig.10 左)。除去率は 11.2% であり、濃縮海水に含まれる Mg²⁺ の 1 割程度しか、Al³⁺ と結合しなかったため、Mg²⁺ だけを抽出してから、HT を合成する工夫をした。Mg-Al 系 HT は焼成により Mg-Al 複合金属酸化物に変化するが、H₂O や陰イオンを含有する水溶液との接触により、Mg-Al 系炭酸型 HT として再生する性質から Mg(OH)₂ と Al(OH)₃ の混合

物を加熱すれば、HT が安価に合成できるという仮説を立てた。原子比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ となるように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の粉末を乳鉢で混合後、坩堝に入れ、 550°C で 1 時間加熱し、白色の粉末を得た。上述した方法による NO_3^- 除去率は 20.4% (Fig.10 中央左) であった。比較として、原子比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ となるように MgO と Al_2O_3 の混合物を同じ条件で加熱して得た粉末を用いた NO_3^- 除去率は 18.8% (Fig.10 中央右) であった。海水から取り出した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を Mg^{2+} にしなくても、Mg と Al の水酸化物を混合して加熱するだけで HT が合成できることが明らかになった。しかし、水酸化物の混合物中の Mg の 2 割程度しか、Al と結合していないことも明らかになった。

ここまでの海水を用いた HT の合成方法の問題点として以下が整理された。

- ①海水から Mg^{2+} だけをできる抽出した方が HT を合成しやすい。
- ②海水から Mg^{2+} を抽出するには、煮沸による熱エネルギーや消石灰が必要になる。
- ③水酸化物や酸化物からも HT は合成できるが、合成の際に熱エネルギーが必要になる。

これらの問題点を解決すべく、以下の方法を用いた。海水 1L を底面積 $2,000\text{cm}^2$ の水槽に入れ、7 日間、室内に置いた。固液分離を行い、白色の個体と透明な液体 16mL を得た。液体中の Mg^{2+} 濃度は 4.2g/L であり、もとの海水中の 35% の Mg^{2+} を回収できた。また、NaCl の溶解度は 100mL に対して $35.9\text{g}(25^\circ\text{C})$ であり、 Ca^{2+} 濃度は 0mg/L であったため、白色の個体は NaCl とカルシウム塩であると考えられた。そのため、液体中に Mg^{2+} が濃縮されたことが分かった。この苦汁にモル比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ となるように AlCl_3 を加え、アルカリ溶液に滴下し、白色の沈殿を得た。上述した方法による硝酸イオン除去は 93.1% (Fig.10 右) であった。

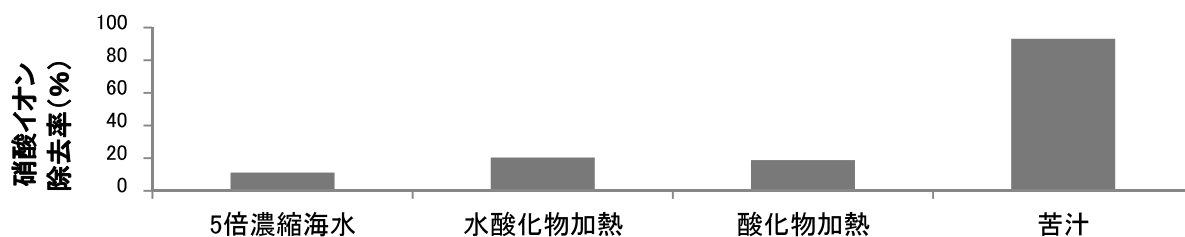


Fig. 10 海水を用いた HT による NO_3^- 除去率。

苦汁で合成した HT の NO_3^- の選択性の検証を Fig.4 の実験セットと Fig.5 の 2 種の試供水を用いた。結果を Fig.11 に示す。Fig.9 に示した原子比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ の Mg-Al 系塩化物型 HT の NO_3^- の選択性を得たことから、他の陰イオンが存在する状況下で NO_3^- を吸着できる HT を海水から合成できたことが明らかになった。

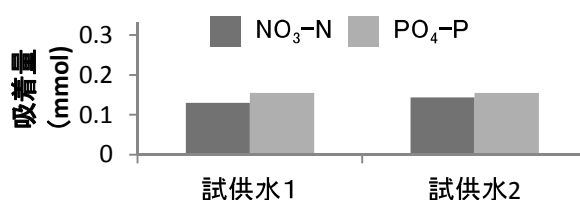


Fig. 11 苦汁で合成した HT と NO_3^- と PO_4^{3-} の除去量。

8 今後の課題

HT 合成に用いるアルミニウム塩も廃棄物から回収する研究を進めている。陶器やセメントにはアルミナ (Al_2O_3) が含まれており、廃陶器や廃コンクリートは埋め立て処分が主であるため、HT を製造する際のアルミニウム源としてリユースする効果的な方法の構築に取り組んでいる。

9 参考文献

1. 和 嶋隆昌, 池上康之. ハイドロタルサイト様化合物を用いた地熱水からのホウ素除去, 2008,4p.
2. 亀田知人. ハイドロタルサイトの環境保全・浄化への応用, THE CHEMICAL TIMES 2005 No.1 (通巻 195 号) 11-16p.
3. 榎田洋二. イオン交換吸着剤の吸着技術. 日本海水学会誌 第 60 巻第 3 号(2006). 167-169p.
4. W. T. Richle, Chemtech, 22, 58 (1986).
5. 野崎義行. 最新の海水の元素組成表(1996 年版)とその解説. 日本海水学会誌 第 51 巻第 5 号(1997). 302-308p.