

22. 可視光による持続的な硝酸イオン除去

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校 科学部水質班

1 研究目的

巴川や麻機遊水地（以降、麻機池）では、硝酸イオン（ NO_3^- ）濃度の増加による富栄養化が進行しているため、河川や湖沼等で実施可能である持続的な NO_3^- 除去法の確立を目標とした。

2 背景

巴川は静岡市北部を起点とし、市内を貫流した後、駿河湾に注ぐ 2 級河川である。麻機池はその上流にある。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。18 年間のデータにおいて 2001 年の COD 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が、下水道や浄化槽の整備地域の拡大によって 2013 年の COD 値は改善した。しかし、 NO_3^- 濃度は、2001 年のデータでは下流に行くに従い、流量の増加等も加わり、駿河湾に流出するまでに大幅な濃度の低下が見られたが、2013 年のデータでは、麻機池付近から大幅な増加が見られ、駿河湾においても濃度は 2001 年の 3～10 倍である。そのため、巴川水域における有機物を起因とする汚染への配慮と同レベル以上の対策を実施しなければ、巴川の河口で過去に起きた赤潮等が再発する危険性が高い。

3 海水と廃陶器から吸着材を製造

水質班は昨年度までに、低濃度の NO_3^- を除去する場合、水中にまばらに存在する NO_3^- を集め、ある程度の濃度に高めてからでないと、脱窒処理が効率良く行えないことを明らかにした。この知見をもとに、 NO_3^- を収集する過程にハイドロタルサイト（HT）を用いた。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。巴川や麻機池で NO_3^- を除去するためには、大量な HT が必要になるため、安価に製造しなければならない。製造に必要なマグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）は次の方法で、海水から回収した。海水 1L を水槽に入れ、14 日間、室内に置いた。ろ過による固液分離を行い、白色の個体と透明な液体を得た。ろ液の Mg^{2+} 濃度は 4.2g/L であったため、海水中の 35% の Mg^{2+} を回収できた。廃陶器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できるため、廃陶器から（ Al^{3+} ）を抽出する以下の方法を開発した。廃陶器を水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に入れ、90℃に保ちながら 7 時間、混合・攪拌した結果、白色のゲル状の固形物を得た。白色のゲル状の固形物を坩堝に回収した後、電気炉内温度を毎分 2.5℃で上昇させ、450℃で 60 分間加熱し、白い固形物を得た。この固形物をイオン交換水に入れた所、完全に溶解し、廃陶器に含まれるアルミニウムの 74 %を水溶液として回収できた。この溶液に海水から回収した Mg^{2+} を原子比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ になるように加え、攪拌下にある 0.1 M の NaOH 溶液に Mg/Al 混合溶液を一定流量で滴下し、懸濁液を得た（pH を 10.5 に調整）。溶液を 1 時間攪拌し、固液分離後、ろ物を水洗し、60℃で 8 時間乾燥させ、塩化物型 HT を得た。この HT は、他の陰イオンが存在する状況下でも NO_3^- を除去できた。

4 太陽光による持続的な硝酸イオン除去法

合成した HT が 1g で吸着できる NO_3^- の量は 1.36～1.47mmol であることが分かった。麻機池に

流入する $\text{NO}_3\text{-N}$ 量は年間 4~6 t であると推定しているため、麻機池に流入する NO_3^- をすべて HT で除去する場合、年間に約 250t の HT が必要である。そのため、安価な可視光応答型光触媒を HT に担持することによって、太陽光を用いて HT が吸着した NO_3^- を持続的に脱窒できる除去材の作製に取り組んだ。グラファイト状窒化炭素 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) は蛍光色を有することから可視光領域の波長に励起する光触媒になり得ると考えた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は尿素やメラミン等、C と N を交互にもつ構造である物質を密閉状態で加熱することによって¹⁾、簡易に合成できる。そのため、HT に固定することによって、太陽光の大部分を占める可視光領域の波長を用いた NO_3^- の除去が実現できると考えた。HT への $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の担持は次のように行った。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を合成する原料としてメラミンを用いた。25g のメラミンを 90℃ に加熱した 1L のイオン交換水に溶解させた。このメラミン溶液に 5g の HT を投入した後、よく攪拌し、溶液全体に HT 粉末が拡散したことを確認後、加熱を止め、8 時間、攪拌を継続した。攪拌を止め、デカンテーションによって白色の沈殿物を回収した。回収した沈殿物を坩堝に入れ、蓋をして 550℃ で 1 時間加熱した後、乳鉢で粉碎し、更に 550℃ で 1 時間加熱し、黄色の粉末を得た。この粉末の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、HT 粉末の表面が $\text{g-C}_3\text{N}_4$ でコーティングされていた (Fig.1)。メラミンは熱水によく溶けるが、温水や冷水には不溶であるため、溶液の水温を自然放熱させることによって、HT 粉の表面でメラミンの析出が起き、坩堝内での加熱によって HT 粉末の表面でメラミンから $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が合成され、HT 表面へ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が固定できた。

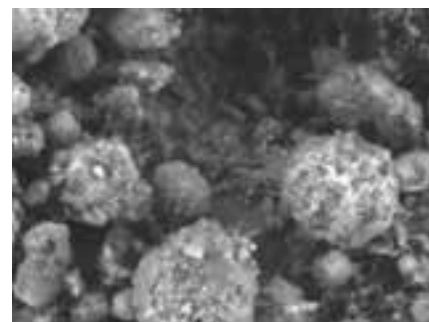


Fig.1 表面に窒化炭素を固定した HT の SEM 像 (1,500 倍).

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ を固定した HT を用いて NO_3^- を除去する実験を行った。実験装置の構造を説明する (Fig.2)。反応容積は 16 mL であり、内部に 1g の吸着材が炭素繊維で挟まれている。試供水はアクリル管の底 (In) から輸液ポンプを用いて 100mL/時で注入され、吸着材と接触した後、アクリル管の上部 (Out) から排出される。試供水は硝酸カリウムをイオン交換水に溶かし、麻機池への流入水における平均的な $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度 7.5mgN/L の 10 倍である 5.8mM に調整した。アクリル管の外側には LED 電球が設置されており、紫外線を含まない可視光が吸着材に照射される。In と Out における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を測定し、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 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) で算出した。比較として、アクリル管をアルミホイルで遮光して同実験を行った。結果を Fig.3 に示す。光ありと光なしで NO_3^- の除去量に差が出た。光ありの除去量から光なしの除去量をひいた量が $\text{g-C}_3\text{N}_4$ によって NO_3^- が還元された量を示している。

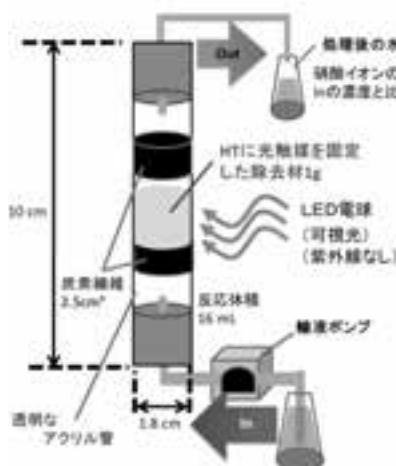
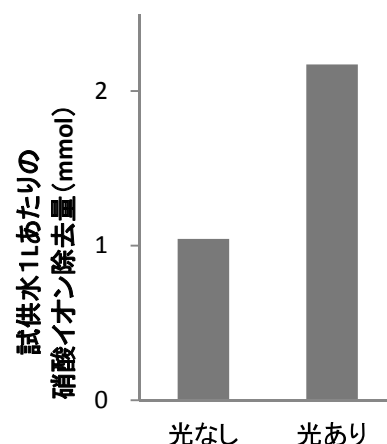


Fig.2 窒化炭素を固定した HT による硝酸イオンの吸着と還元を確認するための実験セット.



Fig.3 窒化炭素を固定した HT による硝酸イオンの吸着と還元の確認実験の結果.



可視光を用いた $\text{g-C}_3\text{N}_4$ による NO_3^- の還元が継続する期間を検証するために、Fig.2 の実験セットを用いて、流量を 100mL/分、 NO_3^- -N 濃度を 5.8 mM に調整した 24L の試供水に含まれる NO_3^- を処理した結果を Fig.4 に示す（実験期間は 10 日間）。硝酸イオン除去累積量は、Drain の水質を測定する度に各回の NO_3^- -N 除去量 = (In の NO_3^- -N 濃度 - Drain の NO_3^- -N 濃度) × 処理水体積 (Drain に溜まった水の体積) をその測定回まで累計して算出した。実験開始から 10 日間、 NO_3^- の除去量は安定しており、HT の硝酸イオン吸着飽和容量である 1.5mmol /1g をはるかに超えた。これらの現象は HT の層間への NO_3^- の吸着だけでは、説明できないため、確かに HT による NO_3^- の吸着と可視光と $\text{g-C}_3\text{N}_4$ による NO_3^- の還元が連続的かつ持続的に起きることが確認できた。

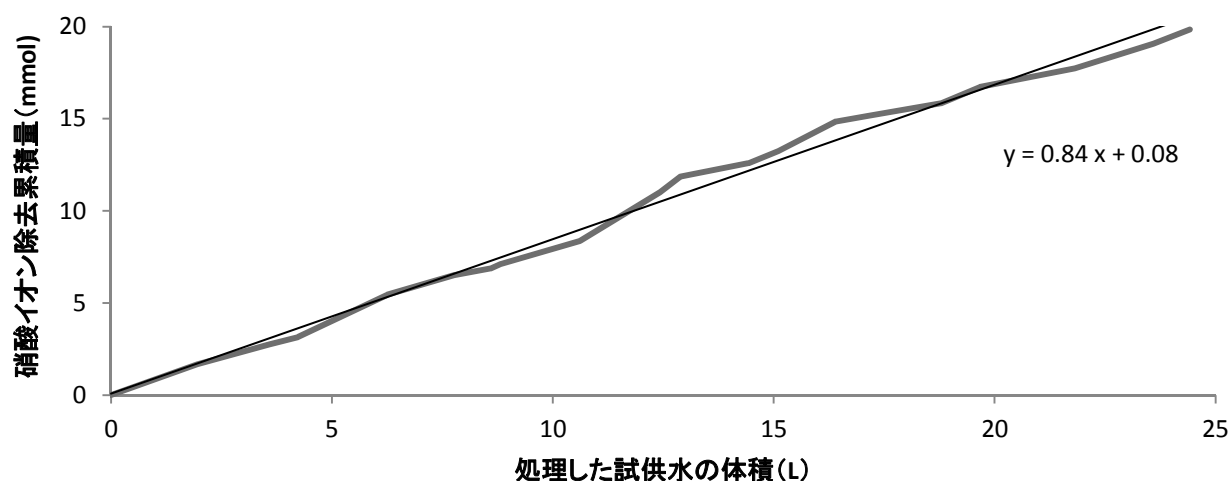


Fig. 4 窒化炭素を固定した HT による硝酸イオン還元の持続性の検証.

5 廃ペットボトルを活用した担持法

巴川や麻機池で開発した粉状の吸着材を活用するには担持方法の構築が重要である。共沈殿法によって合成された HT は 20~30 μm 程度の紛体であるため、固液分離性が悪く、実用的な陰イオンの除去や回収のためのシステムを確立するためには HT の能力を十分に発揮できる担持体の開発が重要な課題である。通常、紛体様の吸着材を活用しやすい担体に固定する場合、適当なバインダーを用いて粒状化する方法が取られる。しかし、この方法ではバインダーが吸着サイトを被覆することにより吸着能力の低下や脱離率・再生率の低下を招き、吸着材が有する本来の能力を発揮できないため、最先端の科学技術を用いても、紛体の吸着材の除去能力を減衰させない担持方法は確立していない。これまでに多孔質担体にケイ酸ナトリウムやポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol, PVA) をバインダーとして用いた担持方法を研究してきたが、HT の吸着能力と担体の強度を両立した担持方法を確立できていない。ここまでの担持方法と NO_3^- 除去量の関係で明らかになった結果を整理すると、以下の通りである。

- ① HT と担体との間に微小な隙間が形成しつつ担持を行うと、 NO_3^- 除去量が増加する。
- ② HT 粉を拡散した状態で、担体に固定した後、粒子間の距離を確保すると NO_3^- 除去量速度が大きくなる。

これらの知見をもとに、今年度は少量の界面活性剤を混合した樹脂によって HT 粉を包括固定した後に、担体を水洗し、界面活性剤を取り除けば、上記の①と②を達成できると考えた。作製方法を具体的に説明する。45mL のイオン交換水に 5g の PVA 粉(重合度 2,000)を入れ、5℃で 12 時間保冷し、水に馴染ませた後、80℃、300rpm で 60 分間攪拌し、PVA ゲルを作製した。この 10 質量% の PVA ゲル溶液に対して、HT 粉を 1g と界面活性剤を質量%で 2%、0.4%、0.2%、0.1%を混合した。直径 9 cm のシャーレに流し込み、60℃で乾燥させ、シート状に成形した (Fig.5 左)。このシ

ートを電子レンジで 10 秒間加熱し、PVA を熱重合させ、耐水性を高めた後、シートをイオン交換水で水洗し、界面活性剤を除去し、HT 粉の担体への固定が完了した(Fig.5 右)。界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるヤシ油洗剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸アルカノールアミド）を用いた。予備実験として、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤を用いて上記と同様のシートを作成したが、陰イオン性を使用するとシートの強度は、非イオン性>陽イオン性≒両性イオン性>陰イオン性であったため、非イオン性の中でもヤシ油洗剤は天然由来の成分のため、本実験に用いた。シートの表面を走査型電子顕微鏡で観察すると、マイクロサイズの球形が形成されており（Fig.6 左）、更に拡大すると、球の内部には HT 粉が固定されたことが確認できた（Fig.6 右）。担持した HT 粉 1g あたりに換算した NO₃-N 除去量を Fig.7 に示す。HT 粉 1g とほぼ等しい NO₃⁻除去量を得たことから、球の内部に固定された HT 粉と PVA の間にマイクロボイド（微小な隙間）が形成されたと判断した。これは、PVA が重合するまでの間、PVA 溶液に混入させた界面活性剤が HT を包み、PVA と HT 粉の接触を防止し、重合が完了した後に水洗したことにより界面活性剤が除去され、PVA と HT 粉の間にマイクロボイドを形成したことを示している。

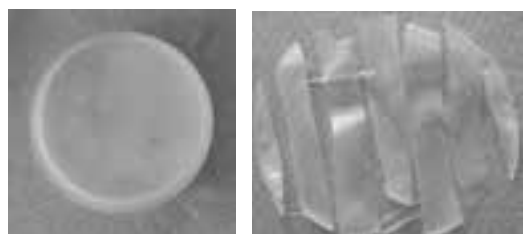


Fig. 5 PVA ゲル溶液に HT 粉と界面活性剤を混合して作成したシート。
左：熱重合前、右：熱重合後

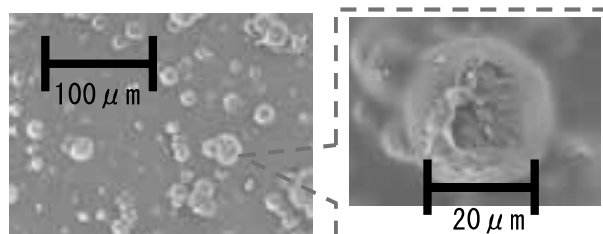


Fig. 6 PVA ゲル溶液に HT 粉と界面活性剤を混合して作成したシートの電子顕微鏡（SEM）による画像。
左：300 倍、右：1,500 倍

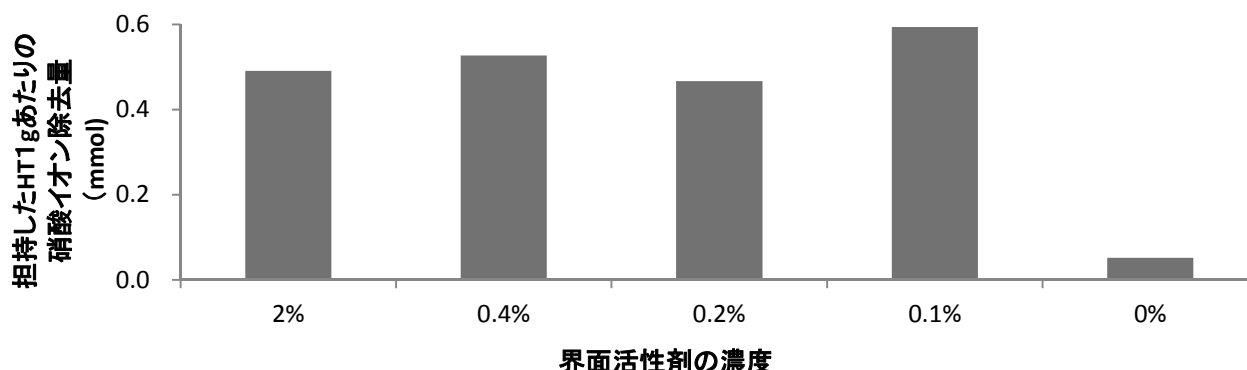


Fig. 7 PVA ゲル溶液に界面活性剤を混合して作成したシートに担持した HT 粉 1g あたりの硝酸イオン除去量。

ペットボトルは、軽量で透明性、ガスバリア性に優れ、強度も高いことから使用量が急増している。それに伴い、廃棄方法は社会問題化しており、リサイクル等についての検討が盛んに行われている。しかし、現状は、回収したペットボトルの一部がペットボトルへの再生や繊維分野や産業用資材分野等での利用に留まっており、大半が埋め立てや焼却によって処分されている。そのため、再生ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂の新たな有効な活用法が求められている。このような社会的な背景から、吸着材を PET 樹脂で固定して水質浄化に活用する方法の開発に取り組んだ。マイクロボイドを形成する方法をそのまま PET 樹脂に応用するためには、250℃に加熱した PET 樹脂に混在させた界面活性剤の変質または炭化を防ぐ必要がある。そのため、PET 樹脂から再生不飽和ポリエステル樹脂の合成を行った。合成した再生不飽和ポリエステル樹脂は常温で液状であり、重合促進剤等を加えて、常温で硬化する樹脂である。合成方法を説明する。最初に廃 PET からテレフタル酸とエチレングリコールを回収する工程を述べる（Fig.8）。ビーカーに 0.96g の廃 PET

(5.0mmol) と 10g のエチレングリコールと 0.50g の NaOH (12.5mmol) を入れ、電子レンジでマイクロ波を 1 分間照射すると PET は完全に溶解し、懸濁液になった。ろ過による固液分離を行い、ろ物としてテレフタル酸ナトリウム、ろ液としてエチレングリコールを得た。テレフタル酸ナトリウムをイオン交換水に入れると溶解し透明な液体になった。塩酸を用いて pH を 2.0 にすると、白色の沈殿物としてテレフタル酸を回収できた。次に不飽和ポリエステルを合成する工程を述べる (Fig.9)。無水フタル酸と無水マレイン酸とエチレングリコールのモル比が 1:1:2 (酸とグリコールのモル比が同等) になるように配合した後、最初の 1~2 時間は 170~180℃で、次の数時間は 200℃で加熱することによってマレイン酸はフマル酸に転位し、エステル結合と不飽和結合をもつ不飽和ポリエステルを得た。続いて、廃 PET から回収したテレフタル酸とエチレングリコールと不飽和ポリエステルを重合して再生不飽和ポリエステルを合成する工程を述べる (Fig.10)。回収したテレフタル酸とエチレングリコールの質量の合計の 10~30 質量%の不飽和ポリエステルを加え、加熱によって脱水縮合した。酸価が 15~30 になった所で温度を 100℃前後に下げ、スチレンを加え、ポリエステル骨格とスチレン骨格をもった再生不飽和ポリエステルを得た。

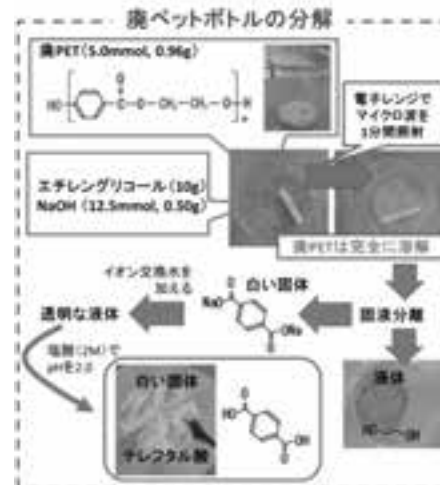


Fig. 8 廃ペットボトルからテレフタル酸とエチレングリコールを回収する工程。

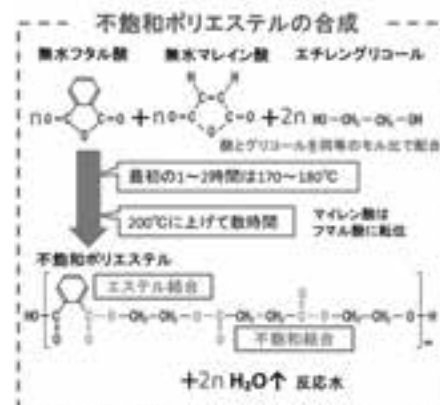


Fig. 9 不飽和ポリエステルの合成工程。

再生不飽和ポリエステルを用いた HT 粉の担持方法を説明する。再生不飽和ポリエステル樹脂に少量の界面活性剤と HT 粉を混合した後、硬化剤としてメチルケトンパーオキシサイト、重合促進剤として 6%ナフテン酸コバルトを加え、混合した。シート状に成形し常温で乾燥した後、水洗によって樹脂内の界面活性剤を除去し、担体が完成した。HT 粉 1g とほぼ等しい NO₃⁻除去量を得たことから、PET 樹脂の内部に固定された HT 粉と PET の間にマイクロボイドが形成されたと判断した。PVA 担体と同等の NO₃⁻除去量を有し、強度・耐水性・耐久性に優れた高い担体が製造できた。

6 今後の課題

NaOH の代替として消石灰やセメント等の塩基を利用できる可能性を得ているため、最終的には、原料費 0 で NO₃⁻高選択性 HT を合成できると考えている。また、メラミンの代替として、尿素から g-C₃N₄ を合成すると、メラミンから合成したものより活性が劣るが、合成した g-C₃N₄ をアルカリ溶液で洗浄すると精製され、可視光に対する活性が高まる傾向を得ているため、より安価な g-C₃N₄ の合成法を開発する。更に、開発した NO₃⁻除去材を麻機池で長期的に活用し、富栄養化防止のモニタリングの実施と吸着材の耐久テストを行う。

7 参考文献

1. 井上敦, 田島政弘. 窒化炭素蛍光体の調整と発光特性, 島根県産業技術センター研究報告, 第 45 号 (2009)

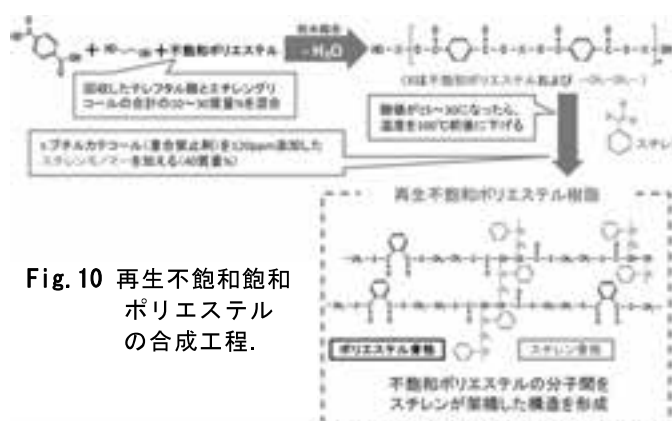


Fig. 10 再生不飽和ポリエステル
ポリエステルの合成工程。