

6. 太陽光と再生樹脂を活用した硝酸イオン除去法

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校 科学部水質班
2 年 織田 涼也 海老岡 すみれ 氣田 和生

1 研究目的

硝酸イオン(NO_3^-)による公共水域の汚染が全世界的に広がっている。 NO_3^- を含んだ水を飲用し続けるとチアノーゼなどの酸素欠乏症、更にはがんや糖尿病を誘発するとされている。本校付近の麻機遊水地（以降は麻機池）でも周囲からの断続的な低濃度の NO_3^- の流入によって富栄養化が進行しているため、河川や湖沼等で実施可能かつ持続的な 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。この 18 年間のデータにおいて 2001 年の 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が、下水道や浄化槽の整備地域の拡大によって 2014 年の COD 値は改善した。しかし、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 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、2014 年のデータでは、麻機池付近から大幅な増加が見られ、駿河湾に到達しても濃度は 2001 年の 3~10 倍になっている。2009 年に外来種であるホテイアオイの繁殖が進行し、麻機池の開放水面の約 3 割が覆われたのをきっかけに、本校の科学部水質班は、池の水質調査を継続してきた。麻機池に流入する水には 7~14mg/L の $\text{NO}_3\text{-N}$ が含まれているが、池内で植物プランクトン等の有機態窒素に変換され、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は 1~2 mg/L 程度に減少するが、巴川と合流する地点では 6~10 mg/L 程度に戻っている。これは、有機態窒素が分解され、 NO_3^- に変換されたと考えられる。また、麻機池付近以外においても、浄化槽から放流される処理水に関して、同様な現象があるため、現在の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巴川や麻機池で実施しなければ、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。そのため、科学部水質班では、 NO_3^- 除去法の開発に取り組み、昨年は、層状複水酸化物であるハイドロタルサイト (HT) を用いた除去法について研究を進めた。その結果、HT の基本層を構成する 2 価と 3 価の金属イオンや層間の陰イオンの組み合わせや原子比を変え、20 種類以上の HT を合成し、以下のような成果を得た¹⁾。

①原子比が $\text{Mg}/\text{Al}=4$ の HT は他の陰イオンが存在する状況下でも NO_3^- を吸着できる。

②海水から回収した Mg^{2+} と廃陶器から回収した Al^{3+} を用いて①の HT を合成できる。

今年度は、開発した HT を「麻機池での持続的な NO_3^- 除去の実現」を目標に研究を進めた。HT に吸着した NO_3^- は 400~500℃ に HT を加熱することによって、窒素ガスに還元され、再度、吸着材として使用できる。しかし、この方法では、吸着材の再生にかかるエネルギーとメンテナンスの負担が大きいため、麻機池で持続的な窒素除去を持続するための障害になり得る。そのため、HT が吸着した NO_3^- を窒素ガスに還元しながら、HT の吸着が継続できる除去材を開発した。その過程で得た成果は以下の通りである。

①可視光応答型光触媒を HT に固定すれば、太陽光を用いて持続的な NO_3^- 除去が行える。

②HT 粉との間に微小な隙間を形成した担持法は、HT 粉の NO_3^- 除去能力を減衰させない。更に、この担体は廃ペットボトルから作製できる。

3 太陽光による持続的な硝酸イオン除去法の開発

二酸化チタン (TiO_2) は光触媒として知られている。 TiO_2 が紫外線のエネルギーによって様々な化学物質を分解することが報告されており、理論的には、 TiO_2 を用いて NO_3^- は N_2 に還元できる。HT は層状物質であり、層自体が陽電荷を持つため、金属イオンを錯イオン化して、陰電荷を持たせれば、層間に錯イオンをインターカレーションすることが可能である²⁾。インターカレーションした錯イオンを加熱等の処理により、金属に戻せば、層間に触媒として金属を固定できる。 TiO_2 を HT の層間に固定するためにペルオキシチタン酸錯体 (PTA) を用いた。先行研究³⁾を参考に PTA はチタン粉を過酸化水素とアンモニア水の混合溶液で溶解させた後、クエン酸溶液に滴下し、ペルオキソクエン酸チタン錯体 $[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4]^{8-}$ を合成した。HT を $400\sim 500^\circ\text{C}$ で加熱した後、PTA 溶液に入れ、攪拌し、HT の層間に PTA をインターカレーションした。ろ物を $400\sim 500^\circ\text{C}$ で 30 分間加熱して、 TiO_2 が層間に固定された HT を得た。この HT をメチレンブルー溶液に入れ、ブラックライトを用いて、紫外線を照射した所、溶液は透明になり、固定した TiO_2 に紫外線が届き、層間でメチレンブルーを還元したことが確認できた。更に、 NO_3^- 濃度を 0.58 mM (pH7.0) に調整した試供水にこの HT を入れ、 NO_3^- の除去率を測定した所、担持した TiO_2 量が少ない順に高くなったことから、HT の層間に担持させた TiO_2 の結晶によって、 NO_3^- を吸着できる体積が減少することと共に、 TiO_2 だけでは、 NO_3^- の吸着や還元が起きにくいことが分かった。この結果は、「HT が NO_3^- を層間に引き寄せ、層間に固定された TiO_2 が NO_3^- を除去する」ことを示したが、紫外線は太陽光にはわずかにしか含まれていない。そのため、太陽光の大部分を占める可視光波長で NO_3^- を還元できる光触媒を HT に固定できれば、太陽光による NO_3^- の除去率を高められると考えた。現在の光触媒開発の最先端では、「可視光で水を分解する」や「人工光合成」等が行われている。しかし、その触媒には白金等の高価なレアメタルや環境への排出基準が厳しく制限されている金属が使用されており、それらの触媒を麻機池の浄化に活用するのは困難であった。そんな時、ある文献⁴⁾で、「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」という記述を見つけた。蛍光するように見えるということは、可視光領域の波長に励起する、つまり、可視光応答型光触媒になり得るのではないかと考えた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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⁵⁾、簡易に合成できることにヒントを得て、メラミンを 90°C に加熱したイオン交換水に溶解させ、この溶液に HT を入れ、攪拌し、HT 粉末が拡散したことを確認後、加熱を止め、自然放熱して得た白色沈殿物をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をして 550°C で 2 時間加熱して、HT へ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を担持した。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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。反応容積は 16 mL であり、内部に 1 g 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 100 mL/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 NO_3^- の濃度 7.5 mgN/L の 10 倍である 5.8 mM 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 NO_3^- 濃度を測定し、 NO_3^- 除去量を (In における濃度 - Drain における濃度) $\times$ 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、 TiO_2 を HT に担持したときに確認できた「HT の層間に吸着した NO_3^- が担持した光触媒で除去でき、 NO_3^- の吸着と還元が同時に起きる」ことが分かった。 TiO_2 を HT に固定するために用いる PTA 溶液を合成するコストや手間と $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の可視光応答性を考慮すると、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を固定した HT を用いて一般的な湖沼で持続的な NO_3^- の除去を実現できる可能性を得た。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、

流量を 100 mL/分、 NO_3^- -N 濃度を 5.8 mM に調整した 24 L の試供水に含まれる NO_3^- を処理させた結果、実験開始から 10 日間、 NO_3^- の除去量は安定しており、HT の NO_3^- 吸着飽和容量である 1.5 mmol / 1 g 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。

先行研究では、 NH_3 や尿素など窒素源となる試薬を組み合わせ、特別な装置、工程を用いて、 TiO_2 に窒素原子を組み込み、可視光応答性を持つ窒素ドープ酸化チタン (N-TiO_2) を製造している。メラミンから $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が生成される過程で放出される NH_3 を用いて簡易な方法で TiO_2 に窒素ドープができれば、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と N-TiO_2 が同時に生成でき、共に可視光応答するため、より効率の良い NO_3^- の還元が実現できる。5g のメラミンを 90℃ のイオン交換水に溶解させ、HT と TiO_2 を入れ、攪拌し、溶液全体に HT と TiO_2 の粉末が拡散したことを確認後、自然放熱させて得た白色沈殿物をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をして 550℃ で 2 時間加熱して HT に後、乳鉢で粉砕し、更に 550℃ で 1 時間加熱し、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と N-TiO_2 が HT に固定されたオレンジ色の粉末を得た。流量を 100mL/分、 NO_3^- -N 濃度を 5.8 mM に調整した 30L の試供水に含まれる NO_3^- を処理した結果、12 日間、除去量は安定しており、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と TiO_2 を組み合わせの方が $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を単独で用いた場合より可視光によって NO_3^- を還元する効果が高くなることが分かった。 TiO_2 は可視光波長の光によって励起しないため、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ または N-TiO_2 が可視光によって NO_3^- を還元したか、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ または N-TiO_2 が可視光によって励起し、光電子または正孔が TiO_2 に伝達され、 TiO_2 も NO_3^- の還元に参加したと考えた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が TiO_2 の助触媒の役割をしていることを明確に示すために、 TiO_2 を微粒子化した上で $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と共に HT に固定する方法を考案した。10g の TiO_2 粉に 15mL の H_2O_2 (35 質量%) と 5mL の NH_3 (15 質量%) を入れた後、1 時間安置すると、 TiO_2 粉の表面が黄緑色に変わった。これは、 TiO_2 粉の一部がペルオキシチタン酸 (H_4TiO_8) からオキシチタン酸 (H_4TiO_4) を経て、水酸化チタンに変化したためである。次に、5g 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 と 10g の上記の処理をした TiO_2 粉を投入した後、マグネティックスターラーでよく攪拌し、溶液全体に HT と TiO_2 の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。回収した沈殿物をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をして 550℃ で 1 時間加熱した後、乳鉢で粉砕し、更に 550℃ で 1 時間加熱し、オレンジ色の粉末を得た。得た粉末を用いた除去実験を行った結果、 H_2O_2 と NH_3 を用いて TiO_2 粉を処理した後に $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と共に HT に固定した除去材の方が可視光によって NO_3^- を還元する効果が高くなった。 H_2O_2 と NH_3 を用いて TiO_2 粉の一部を錯イオンとして溶解させた後に、メラミンと混合させ、加熱によってメラミンから $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が生成する際に、微粒子化された TiO_2 が同時に生成され、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と TiO_2 と HT の密着度を高めた結果、硝酸イオン除去効率と持続性が向上したと考えられ、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ または N-TiO_2 が可視光によって励起し、 TiO_2 の助触媒として働くことが分かった。

4 廃ペットボトルを活用した担持法の開発

開発した粉状の除去材は粒径が 20~30 μm 程度の粉体であるため、池で活用するには、何かに固定して使用方法（以降、担持方法）の構築が重要である。通常、粉状の除去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貼り付ける方法が取られる。しかし、この方法ではバインダーが HT の表面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、除去材が有する本来の能力を発揮できない。調査してみると、同様な理由で、「最先端の科学技術を用いても、粉体の除去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」ことが分かった。

ポリビニルアルコール (PVA) は親水性の強い合成樹脂であり、馴染みの深い物質であるため、HT を担持する材料として、最初に PVA を試したが、PVA ゲルが HT の表面のほとんどを被覆して

しまい、 NO_3^- 除去量は激減した。次に、建材や肥料等に用いられる無機物であるケイ酸カルシウムによる担持を行った結果、HT 粉と比較して 0.5 倍、PVA ゲル担体と比較して 8 倍の除去量であった。少量の H_2O に溶出した Ca^{2+} と炭酸ガスから溶け込んだ炭酸イオンが結合して生成した炭酸カルシウムの微粒子が HT 粉と SiO_2 の隙間を埋めることによって強度を出すと共に、HT と SiO_2 と炭酸カルシウムの間に微小な隙間が形成されたために、 NO_3^- 除去量が増加したと考えられた。次に、イオン交換水で十分に湿らせた PVA 布に HT を塗り込み、乾燥炉で 200°C 、1 時間、加熱し、HT を担持した結果、表面積 16cm^2 の PVA に $0.10\sim 0.25\text{ g}$ 、表面積 100cm^2 あたりに換算すると $0.63\sim 1.58\text{ g}$ を担持した場合に HT 粉の $0.86\sim 0.89$ 倍の NO_3^- N 除去量を得た。乾燥によって PVA の体積が 5 分の 1 程度になり、HT 粉を拡散した状態で包括固定することにより飛躍的に NO_3^- 除去量が向上した。PVA 布へ担持した HT 粉の NO_3^- 除去量は良好な結果を得たが、麻機池で活用することを想定すると、強度不足が懸念された。そのため、ケイ酸ナトリウム溶液に HT 粉を混入してよく攪拌した液体を PVA 布に滴下し、加熱して、HT 粉を PVA 布へ固定した結果、HT 粉に対して 10 倍の質量のケイ酸ナトリウムを用いると NO_3^- 除去量と担体の強度が良好になることが分かった。

次に、PVA 布と同サイズの孔径を持ち、入手しやすく、安価である担持材料を試した結果、魚の水槽の循環水の濾材が最適であった。二酸化ケイ素製とゼオライト製の濾材をケイ酸ナトリウム溶液に HT 粉を混入してよく攪拌した液体に浸し、乾燥後、 200°C で 30 分間加熱して、HT 粉の担体への固定が完了した。 NO_3^- 除去量を測定した結果、HT 粉を用いて 1 時間以上攪拌した場合と等しい NO_3^- N 除去量を 30 分間で得た。濾材は NO_3^- N を全く吸着しないことが確認できているため、HT 粉は粉状よりも粒子間をとって担体固定した方が NO_3^- 除去量速度が大きくなることが分かった。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は、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。
- ② HT 粒子間の距離が確保された状態で担持すると NO_3^- 除去量速度が大きくなる。

ここまで、多孔質の担体を利用して、HT 粉間の距離を確保した状態で固定を行ったが、バインダーを使用したため、HT 粉の一部が被覆されてしまった可能性がある。HT は自己造粒性が強く、水中では粒と粒がくっつきやすい性質を持っているからである。これらの知見をもとに、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。10 質量%の PVA ゲル溶液に対して、HT 粉と少量の界面活性剤を混合した後、型に流し込み、 60°C で乾燥させ、シート状に成形した。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。シートの表面を観察すると、マイクロサイズの球形が形成されており、球の内部には HT 粉が固定されたことが確認できた。担持した HT 粉 1 g あたりに換算した NO_3^- N 除去量は、HT 粉とほぼ等しかったことから、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。

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ため、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ためには、界面活性剤で樹脂と吸着材の接触を防止した上で、樹脂を固化させた後、界面活性剤を除去する必要がある。PET 樹脂は 250°C に加熱すると液状化するが、混合した界面活性剤が変質

または炭化してしまう。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。ビーカーに廃 PET とエチレングリコールと水酸化ナトリウムを入れ、電子レンジでマイクロ波を照射すると 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。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。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、再生不飽和ポリエステルを得た。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。担持した HT 粉 1 g あたりに換算した NO₃-N 除去量は、HT 粉末とほぼ等しかったため、PVA 担体と同等の優れた 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に成功した。

5 成果

本研究では、HT の表面に g-C₃N₄ を固定すれば、可視光波長によって HT に吸着した NO₃⁻を除去できることを明らかにし、g-C₃N₄ と共に TiO₂ を固定すれば、持続的な NO₃⁻除去が安価で簡易な方法で実施できることを明示した。更に、HT 粉を少量の界面活性剤を混入した PVA ゲルで包括固定することによって HT 粉と PVA の間に微小な隙間が形成されることを検証した後に、この原理を応用し、廃 PET から製造した再生樹脂で担持することによって HT 粉の NO₃⁻除去能力を減衰させない担体を廃棄物から製造できることを示した。以上により、開発した NO₃⁻除去材を陽当りの良い水路等に設置すれば、低濃度の NO₃⁻を含有する雑廃水が淡水域や海水域に流入・蓄積することを No energy かつ Maintenance free で持続的に阻止できる。

6 今後の課題

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. 平成 26 年度静岡北高等学校科学部水質班, 海水を用いて合成した硝酸イオン除去材, 2014, 1-9p.
2. 亀田知人.ハイドロタルサイトの水環境保全・浄化への応用, THE CHEMICAL TIMES 2005 No.1 (通巻 195 号) 11-16p.
3. 富田恒之,垣花真人.新規水溶性チタン錯体の開発. 化学工業 56 (2005) 208p.
4. 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)