

にがりを原料とした高機能硝酸性窒素吸着剤の開発

和嶋 隆昌

千葉大学大学院工学研究科

概要 近年、地下水中の硝酸性窒素が水質基準値である 10 mg/L を超える井戸が多く確認されており、健康影響が懸念されている。地下水の処理として、生物処理、逆浸透膜、塩素注入、イオン交換樹脂などを用いた方法があるがいずれも高コストな処理になっており、簡易な処理方法として吸着法が期待されている。吸着材として硝酸性窒素に対して吸着容量・選択性の高い Mg-Fe 系層状複水酸化物が注目されているが、高価であることが課題であり、安価な製造方法が期待されている。

本研究では、にがりを原料として Mg-Fe 系層状複水酸化物を含む高機能硝酸性窒素吸着材の合成を試み、安価な塩化第二鉄(FeCl₃)の添加により硝酸性窒素吸着材を得ることができたのでその結果を報告する。

FeCl₃ をにがり中の 2 価の陽イオン(Mg²⁺ + Ca²⁺)に対して(Mg²⁺ + Ca²⁺)/Fe³⁺のモル比が 3-6 になるように添加し、混合溶液を作成した。混合溶液を 50 °C で攪拌している 1 M NaCl 溶液に滴下し、4 M NaOH の滴下により溶液の pH を 12.5 に保ちながら 6 時間攪拌することで合成を行った。攪拌後、ろ過・乾燥し、得られた生成物について硝酸イオンの吸着能を調べた。

にがりに対して FeCl₃ を(Mg²⁺ + Ca²⁺)/Fe³⁺のモル比が 3-5 になるように添加することで、Fe 系層状複水酸化物が合成できた。硝酸性窒素の吸着は Freundlich モデルに従い、計算した硝酸イオンの最大吸着量は 0.32-0.47 mmol/g であった。溶液中の硝酸性窒素は層状複水酸化物中の Cl⁻とのイオン交換で除去され、高濃度塩水中でも硝酸性窒素を除去できた。しかしながら、一度除去した硝酸イオンが放出される挙動が確認され、今後の課題となった。

以上のことより、安価な FeCl₃ を用いて、にがりから硝酸性窒素吸着材を生成できることが明らかとなった。

1. 緒言

海水利用工業である淡水化や製塩では、原料である海水の希釈・濃縮操作に膨大なエネルギーを投じて水や塩化ナトリウムなどの目的資源を得ているが、目的資源の回収後に排出される濃縮海水には溶存 Mg・Ca などの未利用資源が非常に多く残存している。海水を濃縮して食塩を採取した後に残る母液をにがりといい、食塩以外の大部分の海水成分が濃縮されている。その製法により様々な成分を持つが、よく用いられるイオン交換膜式で副産されるにがりの組成は Na-K-Mg-Ca-Cl-Br-H₂O 系となり SO₄²⁻ がなくなり Ca²⁺ が加わった系¹⁾となっている。現在のにがりの利用としては、塩化カリウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウムなどの製造²⁾や一部は豆腐などの食品製造な

どに利用されているが、海洋国である我が国の海洋資源利用を促進するためにも新たな有効利用が求められている。

一方、近年、地下水中の硝酸性窒素が水質基準値である 10 mg/L を超える井戸が多く確認されており、健康影響が懸念されている。地下水の処理として、生物処理、逆浸透膜、塩素注入、イオン交換樹脂などを用いた方法があるがいずれも高コストな処理になっており、簡易な処理方法が求められている³⁻⁵⁾。簡易な硝酸性窒素の処理方法として、硝酸性窒素吸着材による吸着除去が挙げられる。吸着材として硝酸性窒素に対して吸着容量・選択性の高い Mg-Fe 系層状複水酸化物が注目されているが^{6, 7)}、高価であることが課題であり、安価な製造方法が期待され

ている。

申請者は、安価に層状複水酸化物を製造する方法としにがりに着目し、にがりを原料としてリン酸イオンと硝酸イオンの除去能を持つ Mg-Al 系層状複水酸化物であるハイドロタルサイトの合成に成功している⁸⁾。また、予備試験の結果、にがりから Mg-Fe 系層状複水酸化物であるパイロオーライトが合成できることを確認している。

これらのことを踏まえて、本研究では大量に副産されるにがりに含まれる成分、特にマグネシウムおよびカルシウムに着目し、にがり塩化第二鉄 FeCl_3 を反応させ、硝酸性窒素を除去可能な Fe 系層状複水酸化物を含む生成物を合成することを検討した。

2. 研究方法

実験は、市販のにがりをを用いて行った。イオンクロマトグラフ (IC-2010, Tosho) を用いて測定した化学組成を **Table 1** に示す。また、今回の硝酸イオンの吸着実験に用いた海水の化学組成も **Table 1** に示した。なお、海水は佐賀県

伊万里湾表層から採取した海水を濾過し用いており、一般的な海水の化学組成にほぼ等しい海水である^{2,9)}。にがりには、硫酸イオンが採取されており含まれないが、他の主要なイオンは海水に比べて高い濃度で含まれており、特に層状複水酸化物の生成に用いるにがり中の2価の陽イオンである、 Mg^{2+} : 5,432 mmol/L, Ca^{2+} : 1,385 mmol/L は、海水の約 10 倍の量を含んでいる。なお、pH はにがりが 5.4 で海水は 7.8 でいずれも中性であった。

層状複水酸化物の合成は以下のような手順で行った (**Figure 1**)。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をにがり中の2価の陽イオン ($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) に対して $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})/\text{Fe}^{3+}$ のモル比が 3-6 になるようににがり (100 mL) に添加し、室温で攪拌し混合溶液を作成した。その後、50°C に設定したホットスターラーで攪拌している 1 M NaCl 溶液 (100 mL) に混合溶液を送液ポンプにより 4 mL/min で滴下し、4 M NaOH 溶液を用いて NaCl 溶液の pH を 12.5 の一定に保ち 6 時間攪拌した。なお、攪拌中は大気中の二酸化炭素の溶解を抑制するため、窒素ガスを NaCl 溶液中に吹込みバブリングさ

Table 1. Chemical compositions of bittern sample and seawater

	Chemical Composition (mmol/L)					
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	SO_4^{2-}
Bittern	1591	926	5432	1385	16979	N.D.
Seawater	422	10	53	10	522	46

N.D.: Not detected

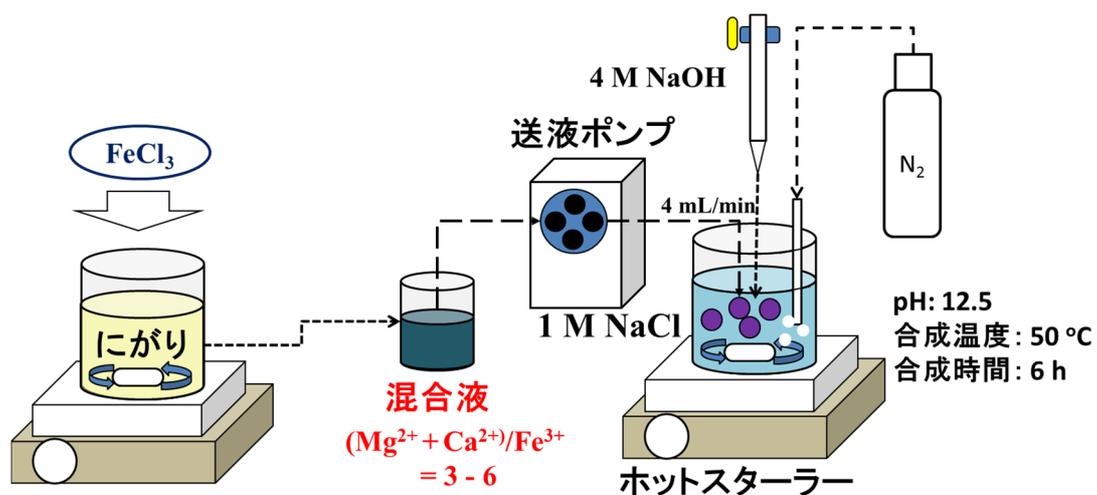


Figure 1. Experimental procedure

せて合成を行った。攪拌後、ろ過し、60°C の乾燥器で乾燥し生成物を得た。各条件で得られた生成物の重量を生成量として測定し、生成物の鉍物組成を粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku) により測定した。また、生成物中の Mg, Ca, Fe の含有量を以下のようにして調べた。各生成物 50 mg を 1 M HNO₃ 溶液 100 mL 添加し、12 時間攪拌することで生成物を溶解した。溶液を濾過し、濾液中の Mg, Ca, Fe 濃度を原子吸光光度計 (AAAnalyst200, Perkin Elmer) を用いて測定し、生成物中の含有量を計算した。

得られた生成物について硝酸イオンの吸着能を調べた。0.05 g の生成物と 40 mL の 0.01–1 mM NaNO₃ 溶液をともに 50 mL の遠沈管に入れ 30 分間振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み液中の硝酸イオン濃度を銅-カドミウム・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法¹⁰⁾を用いて測定し、振盪前後の濃度差から吸着容量 (q_e : mmol/g) を以下の式で求めた。

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{w} \quad (1)$$

ここで、 C_0 は初期硝酸イオン濃度 (mmol/L)、 C は測定した硝酸イオン濃度 (mmol/L)、 V は硝酸溶液の体積 (L)、 w は添加した生成物の重量 (g) を示す。

また、得られた生成物の硝酸イオンの除去反応を調べた。0.5 g の生成物を 500 mL の 1 mM NaNO₃ 溶液に添加し、室温にてマグネティックスターラーで攪拌した (500 rpm)。攪拌中、pH を pH メーター (C-73, As one) で測定し、所定時間経過後に溶液の一部 (4 mL) を採取し、20 μm のメンブレンフィルタでろ過した濾液中の硝酸イオン濃度を銅-カドミウム・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で、塩化物イオン濃度をイオン電極 (D-53, Horiba) で、Mg, Ca, Fe 濃度を原子吸光光度計で測定した。Mg, Ca, Fe 濃度から試料からの各元素の溶出量 (mmol/g) と溶出率 (%) を計

算した。

生成物の硝酸イオンの選択的吸着能について海水を用いて調べた。NaNO₃ の粉末を蒸留水または海水を蒸留水で 0–10,000 倍に希釈した溶液に添加し、0.1 mM NO₃⁻ の濃度の溶液を作成した。作成したそれぞれの溶液 40 mL と生成物 0.05 g を 50 mL の遠沈管に投入し、3 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い上澄み液中の硝酸イオン濃度を銅-カドミウム・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で測定し、振盪前後の濃度差から以下の式で硝酸イオン除去率 (R : %) を求めた。

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 C_0 は初期硝酸イオン濃度 (mmol/L)、 C は測定した硝酸イオン濃度 (mmol/L) である。

3. 研究結果

各 FeCl₃ 添加量で得られた生成物の化学組成と生成量を Table 2 に示す。なお、にがりに FeCl₃ を添加した混合溶液の (Mg+Ca)/Fe が 3, 4, 5, 6 の生成物を Product-3, Product-4, Product-5, Product-6 と示している。Product-3, Product-4, Product-5 は混合液中のほぼすべての Mg, Ca, Fe が生成物になり、目標とした (Mg+Ca)/Fe 比の生成物が得られたが、Product-6 のみ (Mg+Ca)/Fe 比が混合溶液より大きな値を示した。混合液中の (Mg+Ca)/Fe 比が増加する (Fe の添加量が減少する) と生成物中の Fe が減少した。また、生成物中の (Mg+Ca) の量は、Product-3, Product-4, Product-5 ではほとんど変わらないが、Product-6 で大きな値を示した。生成物の生成量は、混合液中の (Mg+Ca)/Fe 比が増加するにつれて減少した。にがり中の Mg, Ca はほとんど生成物となるため Fe の添加量の減少が生成量の減少に大きく寄与するためと考えられる。

Table 2. Chemical compositions of the products

	Content (mmol/g)			(Mg+Ca)/Fe	Yield (g)
	Mg	Ca	Fe		
Product-3	8.08	1.88	3.24	3.07	43.3
Product-4	7.96	2.22	2.66	3.83	37.0
Product-5	8.88	1.96	2.14	5.07	33.0
Product-6	11.64	2.28	1.60	8.70	24.0

各 FeCl_3 添加量で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを **Figure 2** に示す。Product-3, Product-4, Product-5 において、Fe 系層状複水酸化物 (Pyroaurite) のピークが確認され、不純物の目立ったピークは確認されなかった。一方で、Product-6 では Calcite のピークが確認され層状複水酸化物のピークは確認されなかった。Product-6 では、Fe の添加量が少ないため層状複水酸化物が生成せず、非晶質の水酸化物等として Mg, Ca, Fe が多く沈殿していると推察される。

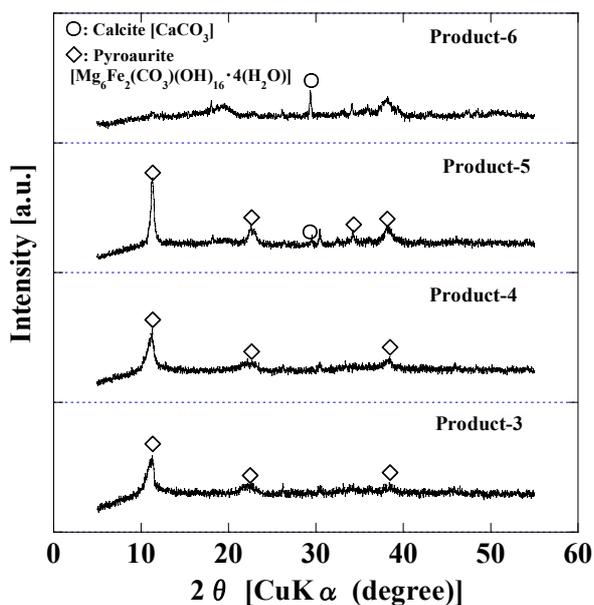


Figure 2. XRD patterns of the products synthesized from bittern

Product-5 の走査型電子顕微鏡写真を **Figure 3** に示す。Fe 系層状複水酸化物 (Pyroaurite) とされる 6 面体の板状の結晶が粒子表面に確認された。

以上のことより、にがりに対して $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{Fe}$ が 3-5 の添加で Fe 系層状複水酸化物が生成できることがわかった。

硝酸イオンに対する各生成物の吸着等温線を **Figure 4** に示す。硝酸イオン濃度の増加とともに吸着量は増加し、硝酸イオン吸着量は、Product-4 > Product-3 > Product-5 > Product-6 の順に大きかった。

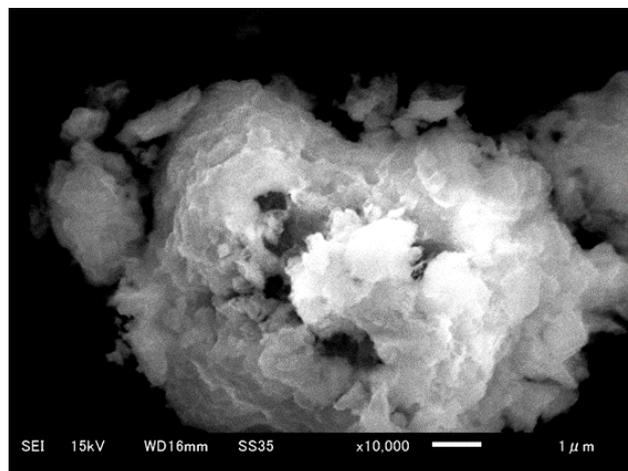


Figure 3. SEM photos of Product-5

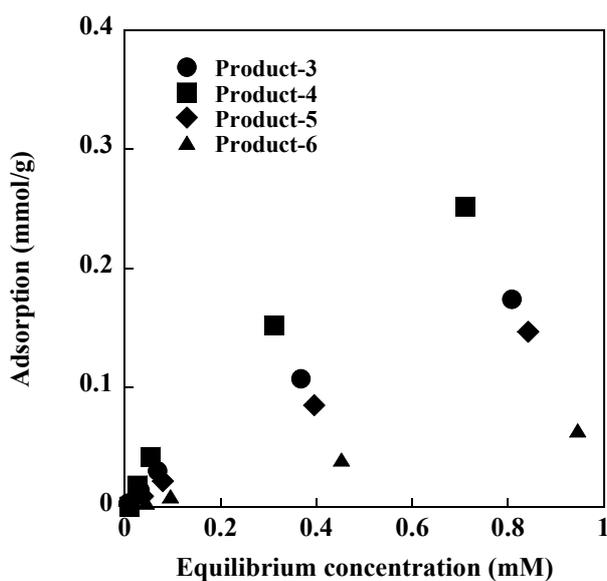


Figure 4. Isotherm of NO_3^- for the products

Figure 4 の結果を、次の Langmuir および Freundlich モデルで解析した。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (3)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (4)$$

ここで、 q_{max} は最大吸着量 (mmol/g)、 K_L はラングミュア定数 (L/g)、 K_F, n はフロイントリッヒ定数である。

解析結果を Table 3 に示す。 R^2 から Freundlich モデルによく従うと考えられる。また、Product-3, 4, 5 における最大吸着量は 0.32-0.47 mmol/g であり、Halajnia ら¹¹⁾ が示した Mg-Fe 層状複水酸化物の硝酸イオン吸着量 0.55-0.62 mmol/g より低い値となった。

生成物を添加した硝酸溶液の pH、溶液中の硝酸イオンと塩化物イオンの濃度、生成物からの Mg, Ca, Fe の溶出挙動を Figure 5 に示す。用いた硝酸溶液の pH は 5.5-6.0 の中性であったが、すべての生成物において添加後 10-15 分で pH 10-11 のアルカリ性まで上昇し、その後一定であった (Figure 5 (a))。一方、溶液中の硝酸イオン濃度の変化は、Product-3, 4, 5 において減少が確認されたが、Product-6 では減少が確認されなかった (Figure 5 (b))。Product-3, 4, 5 は生成物中に層状複水酸化物を含むのに対し、Product-6 は生成物中に層状複水酸化物が含まれないためと推察される。Product-3, 4, 5 における硝酸イオンの減少は添加後 30 分で起こり、その後徐々に濃度が増加する傾向がみられた。なお、30 分における Product-3, 4, 5 の硝酸イオン除去能は、Product-4 > Product-3 > Product-5 であった。溶液中の塩化物イオン濃度は最初の 30 分で増加し、その後一定になった (Figure

5 (c))。塩化物イオン濃度の増加量は、Product-4 > Product-3 > Product-5 であり、溶液中の硝酸イオンの減少量の傾向とはほぼ一致した。層状複水酸化物中の陰イオンである塩化物イオンと溶液中の硝酸イオンがイオン交換することで、硝酸イオンを除去していると考えられる。溶液中への Mg, Ca, Fe の溶出挙動は、Mg, Fe はほとんど溶出しないが Ca は最初の 30 分で生成物中の 20-30% が溶出することがわかった (Figure 5 (d), (e), (f))。Ca の溶出により pH が上昇すると考えられる。

硝酸イオンが 30 分以降で溶液中に放出される挙動については、現在のところ pH の上昇により大気中の二酸化炭素が溶液中に溶解し、層状複水酸化物に取り込まれた硝酸イオンと炭酸イオンがイオン交換し、硝酸イオンが溶液中で増加すると推察している。今後、改善策を含めて検討を重ねる必要がある。

海水を用いた硝酸イオンの選択的吸着能評価の結果を Figure 6 に示す。蒸留水中の硝酸イオンに対しては 30% の除去率を示すが塩分濃度が上がるにつれて徐々に除去能が減少することがわかった。現時点で得られた生成物では、淡水・汽水域で半分、海水中では 10 分の 1 に硝酸イオン吸着能が抑制されることがわかった。

4. 結言

にがりを原料として高機能硝酸性窒素吸着材の開発を試みた。その結果、塩化第二鉄をにがりに添加することで、硝酸イオンの除去能を持つ Fe 系層状複水酸化物を含む生成物が得られた。得られた生成物は塩水中でも硝酸イオンの除去能を示すことがわかった。現状では、溶液中へ硝酸イオンを放出するため、今後の検討が必要である。

Table 3. Isotherm constants for the products from bittern

	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mmol/g)	K_L (g/L)	R^2	n	K_F	R^2
Product-3	0.320	1.449	0.992	1.290	0.220	0.994
Product-4	0.468	1.613	0.972	1.271	0.357	0.988
Product-5	0.459	0.567	0.872	1.117	0.185	0.992
Product-6	0.337	0.262	0.519	1.044	0.076	0.992

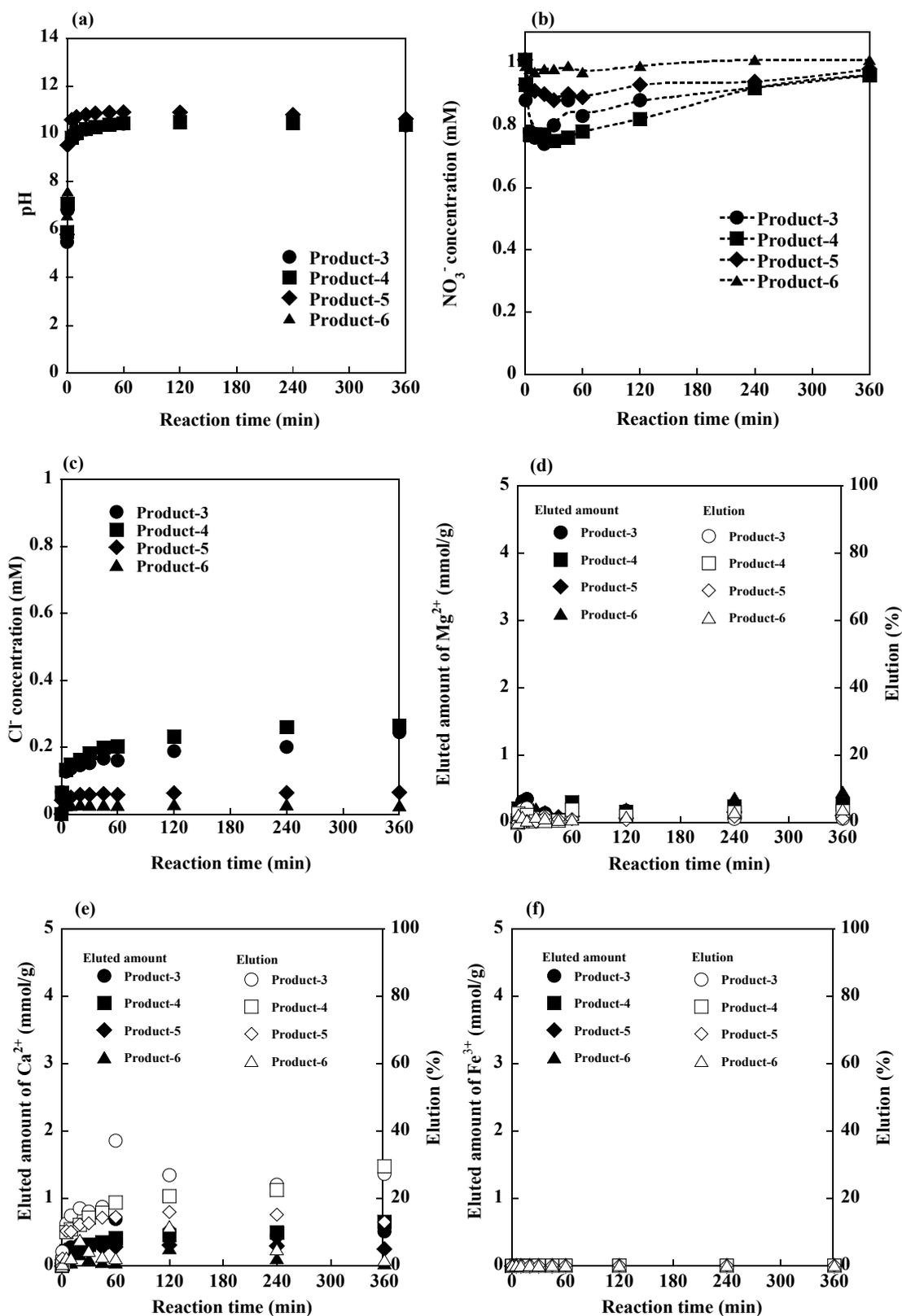


Figure 5. (a) pH of the solution, (b) NO_3^- concentration in the solution, (c) Cl^- concentration in the solution, (d) eluted Mg^{2+} , (e) eluted Ca^{2+} and (f) eluted Fe^{3+} , during the reaction after products addition

参考文献

- 1) 中山道夫, *日本海水学会誌*, **33**, pp. 96-97 (1979)
- 2) 日本海水学会・ソルトサイエンス研究財団共編, ”海水の科学と工業”, 東海大学出版会 (1994)
- 3) G. Tchobanoglous, “Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse”, McGraw-Hill (1979)
- 4) B. Bae, Y. Juang, W. Han and H. Shin, *Water Res.*, **36**, pp. 3330- (2002)
- 5) K. Kimura, M. Nakamura and Y. Watanabe, *Water Res.*, **36**, pp.1758-1766 (2002)
- 6) S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi and T. Tomida, *Chem Lett.*, **32**(8), pp.722-723 (2003)
- 7) R. Sakai, W. Norimitsu and Y. Matsumoto, *J. Hazard. Mater.*, **215-216**, pp.311-314 (2012)
- 8) T. Wajima, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **6**(4), pp. 228-231 (2015)
- 9) 中嶋敏光, ”海洋深層水の利用”, 緑書房(2002)
- 10) 奥修, “吸光光度法ノウハウ”, 技法堂出版 (2002)
- 11) A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A. R. Khataee and A. Lakzian, *Appl. Clay Sci.*, **70**, pp.28-36 (2012)

Preparation of Adsorbent with High Performance for Nitrate from Bittern

Takaaki Wajima

Chiba University

Summary

Nitrate contamination of surface and groundwater is one of the main problems associated with agricultural activities in many part of the world, and there is an urgent need to develop effective materials and process for efficiently removing excess nitrate from aquatic environment. On the other hands, bittern is one of the resources from seawater to be desired for a new utilization.

In this study, we attempted to prepare the adsorbent with high removal performance for nitrate from bittern. The product including Fe-layered double hydroxide was synthesized from bittern with addition of cheap agent, FeCl₃.

Fe-layered double hydroxide can be synthesized from bittern with addition of FeCl₃, and the product from the bittern has removal ability for nitrate ion. The equilibrium adsorption capacity of the product for nitrate were measured and extrapolated using Langmuir and Freundlich isotherm models, and experimental data are found to fit Freundlich than Langmuir. The calculated maximum adsorption capacity for nitrate is 0.32 - 0.47 mmol/g. Adsorption of nitrate increase within 30 min and then gradually decrease, due to the ion exchange reaction of Fe-layered double hydroxide.