

にがりからの高機能硝酸性窒素吸着材製造プロセスの開発

和嶋 隆昌

千葉大学大学院工学研究院

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、にがりに安価な塩化第二鉄 (FeCl_3) を添加して Mg-Fe 系層状複水酸化物を含む高機能硝酸性窒素吸着材を得る合成条件を明らかにすることができたのでその結果を報告する。

FeCl_3 をにがり中の 2 価の陽イオン ($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) に対して ($\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) / Fe^{3+} のモル比が 3 になるように添加し、混合溶液を作成した。混合溶液を 20, 50, 80 °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 8.5-12.5 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。

合成する際の反応溶液の pH を 10.5 以下にし、50°C で合成することで、Mg-Fe 系層状複水酸化物を多く含む生成物が合成できた。溶液中の硝酸性窒素は Mg-Fe 系層状複水酸化物が多く含まれる生成物で最も除去され、低濃度塩水中でも蒸留水中と同様に硝酸性窒素を除去できた。

以上のことより、安価な FeCl_3 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- H_2O 系となり SO_4^{2-} がなくなり Ca^{2+} 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

てにがりに着目し、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、前年度、にがりに塩化第二鉄 FeCl_3 を $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})/\text{Fe}^{3+}$ のモル比が 3-5 になるように添加し反応させ、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が合成できることを確認している。にがりを原料とした層状複水酸化物の合成は多く行われてきたが、そのほとんどは耐酸剤、難燃剤などの高度利用を目的としており、にがりからの硝酸性窒素除去を目的とした材料開発、特に鉄を含む層状複水酸化物の開発はこれまで行われてこなかった。

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、にがりと塩化第二鉄 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プロセスを検討した。

2. 研究方法

実験は、市販のにがりを用いて行った。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+} : 5432 mmol/L, Ca^{2+} : 1385 mmol/L は、海水の約 100 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 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、20, 50, 80 °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 8.5-12.5 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、生成物の鉱物組成を粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku) により測定した。また、ろ液中の Mg, Ca, Fe の濃度を原子吸光光度計 (AAAnalyst200, Perkin Elmer) を用いて測定した。

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

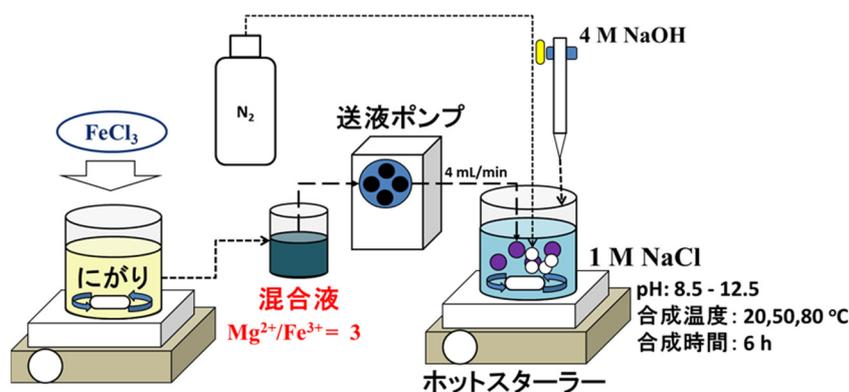


Figure 1 Experimental procedure

各条件で得られた生成物中の 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, 原子吸光光度計を用いて測定し, 生成物中の含有量を計算した。

各条件で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)。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 NaNO₃ 溶液中に吹込みバブリングさせて実験を行った。攪拌中, pH を pH メーター (C-73, As one) で測定し, 所定時間経過ごとに溶液の一部 (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¹⁰⁾で, 塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフ (IC-2010, Tosoh) 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。

各条件で得られ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⁻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。

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで, C₀ 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. 研究結果と考察

50°C で各 pH において合成した生成物について検討した。各 pH 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。すべての生成物において, Fe 系層状複水酸化物 (LDH) 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。また, pH が減少するにつれて LDH の第一ピークが低角側にシフトしていることが確認された。Mg-Ca-Fe 型 LDH 中の Mg 含有量が増えると低角側にシフトすることが報告されており¹¹⁾, 合成時の pH の減少に伴って生成物中の LDH の Mg 含有量が増加したと考えられる。

各 pH で得られた生成物の化学組成と生成量を Table 2 に示す。pH が減少するにつれて, 生成物中の Ca は減少

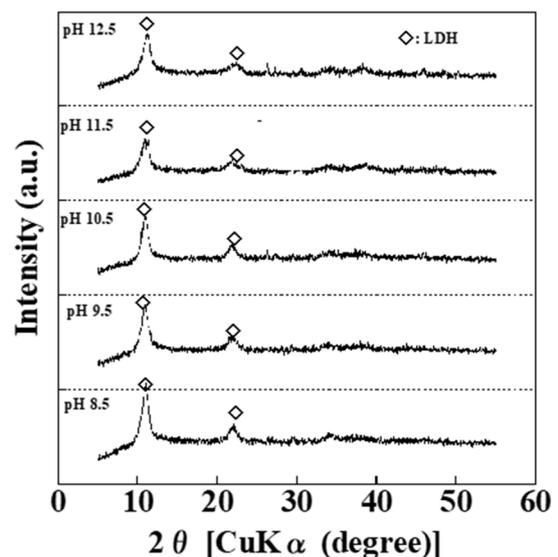


Figure 2 XRD patterns of the products synthesized from bittern in the solution at various pHs

Table 2 Chemical compositions of the products synthesized in the solution at various pHs

pH	Content (mmol/g)			(Mg + Ca)/Fe	Yield (g)
	Mg	Ca	Fe		
12.5	6.93	1.97	2.47	3.60	37.2
11.5	6.73	1.95	2.57	3.38	37.6
10.5	7.60	0.82	2.87	2.93	34.9
9.5	8.65	0.54	3.10	2.97	32.2
8.5	7.63	0.32	3.12	2.55	30.8

し、Fe は増加した。また、Mg は pH 9.5 まで増加するが、pH8.5 で減少した。全体として生成物の(Mg+Ca)/Fe 比は pH12.5 の 3.6 から pH8.5 の 2.55 まで減少した。なお、生成物の生成量は、pH が減少するにつれて減少した。

各 pH における生成物を合成した後の反応液中の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 濃度を Figure 3 に示す。pH が減少するにつれて、pH10.5 以下では Ca^{2+} が pH8.5 では Mg^{2+} が反応せずに溶液中に残る濃度が増加した。 Fe^{3+} は pH8.5-12.5 では反応液中に残らなかった。

以上のことより、pH が減少するにつれて生成物中に取り込まれる Ca^{2+} の量が減ることで、生成物の(Mg+Ca)/Fe 比、生成量の減少が起ると考えられる。また、含まれる層状複水酸化物も Mg-Ca-Fe 型 LDH から Mg-Fe 型 LDH が多くなるため第一ピークが低角側(Mg-Fe 型 LDH のピーク)に近づくと考えられる。

各 pH で得られ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 4 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 分で約 pH 10 のアルカリ性まで上昇し、その後一定になった(Figure 4 (a))。一方、溶液中

の硝酸イオン濃度の変化は、すべての生成物において減少が確認され、添加後約 15 分まで溶液中の硝酸濃度は減少し、その後一定になった。合成時の pH が低い生成物ほど硝酸イオン濃度が減少した(Figure 4 (b))。溶液中の塩化物イオン濃度は、すべての生成物において 60 分まで徐々に増加し、その後一定になった。pH12.5 で合成した生成物からの塩化物イオンの放出は少なかった(Figure 4

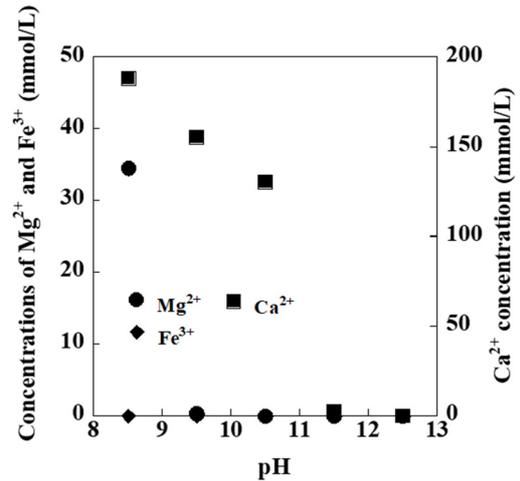


Figure 3 Concentrations of Mg^{2+} , Ca^{2+} and Fe^{3+} in the solution after synthesis

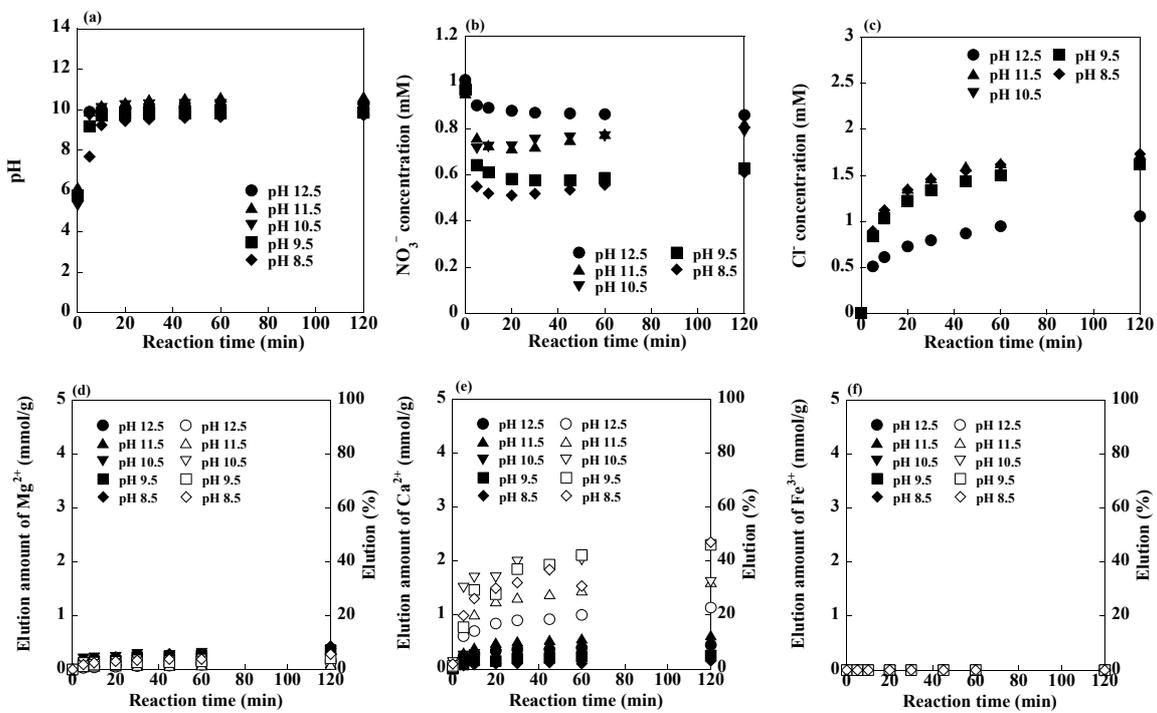


Figure 4 (a) pH of the solution, (b) NO_3^- concentration in the solution, (c) Cl^- concentration in the solution, (d) eluted Mg^{2+} , (e) eluted Ca^{2+} and (f) eluted Fe^{3+} , during the reaction after products addition

(c)。溶液中への Mg, Ca, Fe の溶出挙動は, Mg, Ca, Fe はほとんど溶液中に溶出しなかった (Figure 4 (d), (e), (f))。このことより, 生成物中の LDH は構造を保っていると考えられる。

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 5 に示す。すべての生成物において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。pH が低い条件で合成した生成物が高い硝酸イオン除去率を示しており, pH8.5 と 9.5 で得られた生成物では, 淡水域 (1/1,000) では蒸留水とほとんど変わらない 60-80% の除去率を示した。一方, 汽水域 (1/100-1/10) では約半分に硝酸イオン吸着能が抑制され, 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。

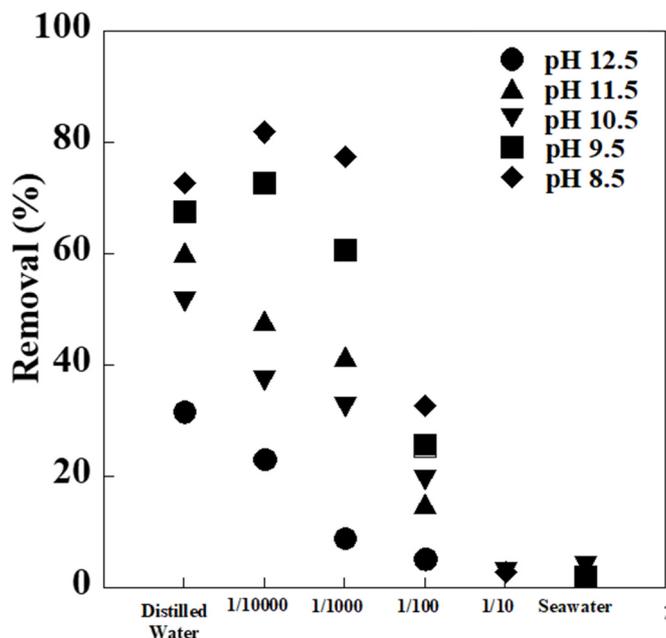


Figure 5 NO₃⁻ removal of the product synthesized in the solution at various pHs from saline water

次に pH9.5 の溶液中において各温度で得られた生成物について検討した。各温度で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを Figure 6 に示す。すべての生成物において, Fe 系層状複水酸化物 (LDH) 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。50°C の生成物が最も高いピーク強度を示した。

各温度で得られた生成物の化学組成と生成量を Table 3 に示す。温度が増加するにつれて, 生成物の (Mg+Ca)/Fe 比は増加した。生成量は, 20°C と 50°C ではほぼ同様であるが, 80°C で増加した。なお, 50°C の生成物では Mg が, 80°C の生成物では Ca が多く含まれていた。

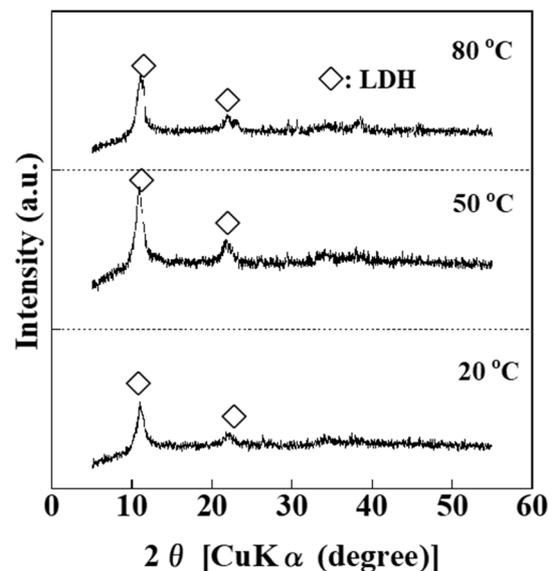


Figure 6 XRD patterns of the products synthesized from bittren at various temperatures

Table 3 Chemical compositions of the products synthesized at various temperatures

Temperature (°C)	Content (mmol/g)			(Mg+Ca)/Fe	Yield (g)
	Mg	Ca	Fe		
20	7.89	0.51	3.05	2.75	32.3
50	8.66	0.54	3.10	2.97	32.2
80	7.58	1.60	2.59	3.54	36.7

各温度における生成物を合成した後の反応液中の Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 濃度を **Figure 7** に示す。20°C の反応後の反応液中には Mg^{2+} : 20 mmol/L, Ca^{2+} : 170 mmol/L が残っているが、50°C の反応後の反応液中には Mg^{2+} は残らず Ca^{2+} : 160 mmol/L が残った。さらに温度が高い 80°C の反応後の反応液中には、 Mg^{2+} は残らず Ca^{2+} は 30 mmol/L まで減少した。なお、 Fe^{3+} は温度に関わらず反応液中には残らなかった。

以上のことより、合成時の温度が増加するにつれて生成物中に取り込まれるにがりの Mg^{2+} , Ca^{2+} の量が増えるため、生成物の $(Mg+Ca)/Fe$ 比や生成量が増加したと考えられる。

各温度で得られ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 8** 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 分で約 pH 10 のアルカリ性まで上昇し、その後一定になった。合成時の温度が増加すると pH の上昇も増加した (**Figure 8 (a)**)。合成時の温度が

高い生成物が Mg , Ca を多く含むためと考えられる。一方、溶液中の硝酸イオン濃度の変化は、すべての生成物において減少が確認され、添加後約 15 分まで溶液中の硝酸濃度は減少し、その後、50°C の生成物では一定になるが、

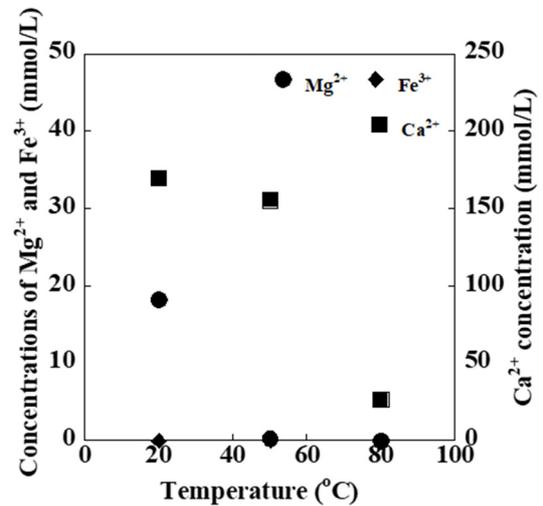


Figure 7 Concentrations of Mg^{2+} , Ca^{2+} and Fe^{3+} in the solution after synthesis

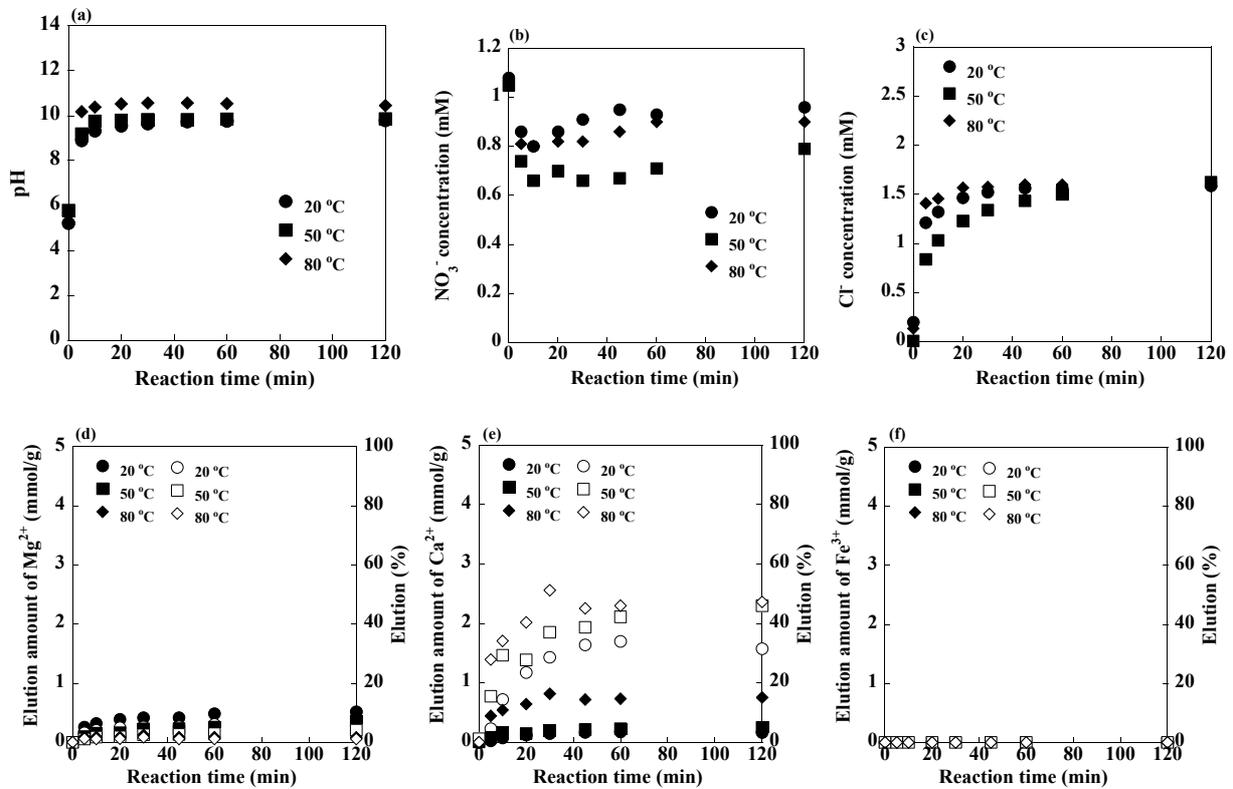


Figure 8 (a) pH of the solution, **(b)** NO_3^- concentration in the solution, **(c)** Cl^- concentration in the solution, **(d)** eluted Mg^{2+} , **(e)** eluted Ca^{2+} and **(f)** eluted Fe^{3+} , during the reaction after products addition

20°C, 80°C の生成物では硝酸イオン濃度が徐々に増加した後一定になった。最終的に 50°C の生成物では硝酸イオン濃度を 0.6-0.7 mmol/L まで減少させるが, 20°C, 80°C の生成物では硝酸イオンが 0.8-0.9 mmol/L 残った (Figure 8 (b))。溶液中の塩化物イオン濃度は, すべての生成物において最終的には 1.5 mmol/L の塩化物イオンを放出するが, 50°C の生成物では 120 分で徐々に増加するのに対し, 20°C の生成物では 60 分, 80°C の生成物では 30 分と短い時間で放出が終わっていた (Figure 8 (c))。溶液中への Mg, Ca, Fe の溶出挙動は, Mg, Ca, Fe はほとんど溶液中に溶出しなかったが, 80°C の生成物からの Ca 溶出量のみ他と比べて高い値を示した (Figure 8 (d), (e), (f))。これは 80°C の生成物は Ca を多く含むが安定した構造で取り込んでいないためと考えられる。

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 9 に示す。すべての生成物において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。各塩分濃度において除去能は, 50°C の生成物 > 80°C の生成物 > 20°C の生成物の順に高く, 最も高い硝酸イオン除去能を示す 50°C の生成物では, 淡水域 (1/1000) では

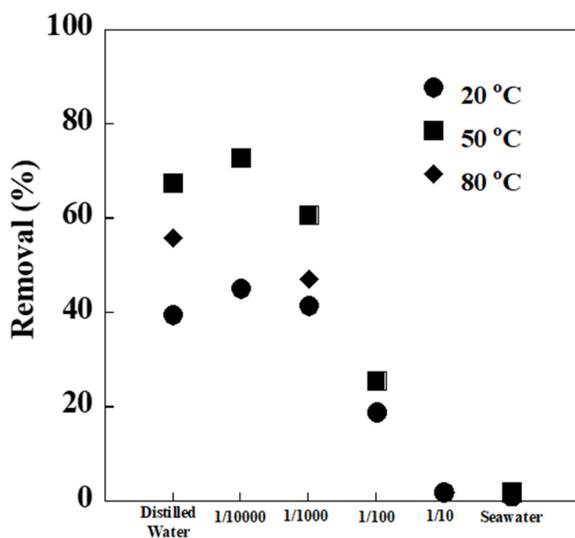


Figure 9 NO₃⁻ removal of the product synthesized at various temperatures from saline water

蒸留水とほとんど変わらない 60-80%の除去率を示した。一方, 汽水域 (1/100-1/10), 海水中では大きく硝酸イオン吸着能が抑制されることがわかった。

以上の結果より, 生成物に Mg-Fe 型層状複水酸化物を多く含む pH 9.5 で温度 50°C において合成した生成物が最も高い硝酸イオン除去能をもつことがわかった。

4. 結 言

にがりを原料とした高機能硝酸性窒素吸着材の製造プロセスの開発を試みた。その結果, 合成時の pH を 10.5 以下にし, 50°C で加熱して合成することで高い硝酸イオンの除去能を持つ Mg-Fe 系層状複水酸化物を含む生成物が得られることが明らかとなった。得られた生成物は低濃度塩水中で硝酸イオンの除去能を示すことがわかった。

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) W. Ma, Y. Chen, W. Zhang and W. Zhao, *J. Fluor. Chem.*, **200**, pp.153-161 (2017)

New Process for 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 develop a new process for preparation of the adsorbent with high removal performance for nitrate from bittern with addition of cheap agent, FeCl_3 .

Mg-Ca-Fe-layered double hydroxide (LDH) can be synthesized from bittern with addition of FeCl_3 , and the products synthesized in the solution at lower pH (8.5-9.5) contains higher Mg in the form of Mg-Fe LDH than those synthesized in the solution at higher pH (10.5-12.5) in the form of Mg-Ca-Fe LDH. In addition, the product synthesized at 50°C contains higher Mg than those at 20°C and 80°C. The product has the removal ability for nitrate ion, and the product including high amount of Mg-Fe LDH indicates effective and selective removal of nitrate ion.