

にがりから作成した硝酸性窒素吸着材の効率的な利用プロセスの開発

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合成し、その硝酸性窒素吸着能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 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 9.5 に保ちながら 0.5 - 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。

合成時間は 0.5 時間で硝酸性窒素吸着能をもつ Mg-Fe 系層状複水酸化物を含む生成物が合成できた。硝酸性窒素除去能は二価の陰イオン共存下では低下し、一価の陰イオン共存下では影響を受けなかった。低温の溶液中の方が硝酸性窒素除去能は高かった。

以上のことより、安価な FeCl_3 を用いて、にがりから生成した硝酸性窒素吸着材を用いて効率的に硝酸性窒素を除去できる条件が明らかとなった。

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、前年度までに、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 になるように添加し、50 °C で pH 9.5 の溶液中で反応させることで、高い硝酸性窒素除去能をもつ 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 を反応させることで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し、その利用のための硝酸性窒素除去能について検討した。

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、比較として佐賀県伊万里湾表層から採取した海水の化学組成も **Table 1** に示した。なお、海水は濾過しており、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、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 9.5 の一定に保ち 0 - 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

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

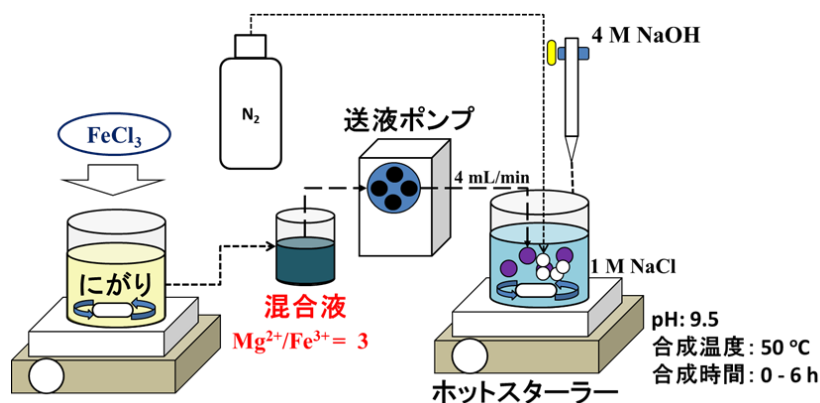


Figure 1. Experimental procedure

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 (AAnalyst200, Perkin Elmer) を用いて測定した。

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 に添加し、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で測定し、生成物中の含有量を計算した。

また、各条件で得られた生成物の硝酸性窒素除去能を以下のようにして調べた。各生成物 50 mg を 1 M NaNO₃ 溶液 40 mL に添加し 30 分振盪した後、遠心分離を行い上澄み液中の硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ (CTO-10A, Shimadzu) で測定した。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。

0.5 時間で生成した生成物を用いて硝酸イオンの除去反応を調べた。硝酸イオン除去能の選択性について以下のようにして調べた。実験には 1 mM NaNO₃ 溶液と 1 mM NaNO₃ 溶液に NaNO₃, NaCl, NaNO₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaBr, NaF をそれぞれ 1 mM になるように添加し調製した溶液を用いた。0.5 g の生成物を 500 mL の各溶液に添加し、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、塩化物イオン濃度、亜硝酸イオン濃度、硫酸イオン濃度、臭化物イオン濃度、フッ化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで、Mg, Ca, Fe 濃度を原子吸光光度計で測定した。60 分攪拌後、ろ過し、60 °C の乾燥器で乾燥した生成物

の鉱物組成を粉末 X 線回折装置で調べた。

生成物の硝酸イオン除去速度について以下のように調べた。10 – 80 °C に設定した 500 mL の 1 mM NaNO₃ 溶液に 0.5 g の生成物を添加し、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、塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフで、Mg, Ca, Fe 濃度を原子吸光光度計で測定した。60 分攪拌後、ろ過し、60°C の乾燥器で乾燥した生成物の鉱物組成を粉末 X 線回折装置で調べた。

3. 研究結果と考察

各合成時間において合成した生成物について検討した。各合成時間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、合成時間で大きな違いは見られなかった。

各合成時間で得られた生成物の化学組成と生成量を **Table 2** に示す。合成時間に関わらず Mg, Ca, Fe の含有量や生成量はほぼ一定であった。

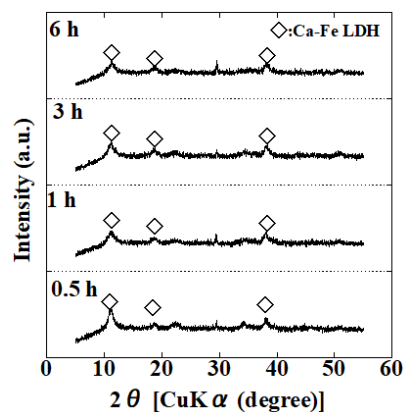


Figure 2. XRD patterns of the products synthesized from bittern in the solution at various synthesis time

Table 2. Chemical compositions of the products synthesized in the solution at various synthesis time

| Synthesis time (h) | Content (mmol/g) | | | (Mg+Ca)/Fe | Yield (g) |
|--------------------|------------------|------|------|------------|-----------|
| | Mg | Ca | Fe | | |
| 0.5 | 8.28 | 0.74 | 3.19 | 2.82 | 30.9 |
| 1 | 8.28 | 0.64 | 3.10 | 2.88 | 30.9 |
| 3 | 8.15 | 0.70 | 3.02 | 2.93 | 31.3 |
| 6 | 8.31 | 0.57 | 3.04 | 2.93 | 31.1 |

各合成時間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。合成時間に関わらず Mg^{2+} と Fe^{3+} はほとんど溶液中に残らず、 Ca^{2+} が溶液中に残った。残った Ca^{2+} の量も合成時間によりほぼ変わらなかった。

各合成時間で得られた生成物の硝酸イオン除去能を **Figure 4** に示す。合成時間に関わらず硝酸イオンの除去率は約 20% で一定であった。

以上のことより、硝酸イオン除去能をもつ生成物は 0.5 時間で十分に合成できると考えられる。

各共存陰イオンを含む硝酸溶液に生成物を添加した際の溶液の 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。用いた溶液の初期 pH は、 CO_3^{2-} が共存する溶液のみが pH 10.5 のアルカリ性で、他の溶液はすべて 5.5 - 6.0 の中性であったが、すべての溶液において添加後 15 分程度で約 pH 9.5 になり、その後一定になった (**Figure 5 (a)**)。溶液中の硝酸イオン濃度は、すべての溶液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急激に減少し、その後徐々に増加した。共存陰イオンが一価の陰イオンの溶液において二価の陰イオンの溶液に比べて硝酸イオン濃度が減少し、二価の陰イオンでも SO_4^{2-} の共存する溶液の方が CO_3^{2-} の共存する溶液よりも硝酸イオン濃度が減少した (**Figure 5 (b)**)。溶液中の塩化物イオン濃度は、すべての溶液において約 15 分まで増加し、その後一定になった。Cl の共存する溶液における初期濃度の 1 mM Cl を考慮すると、すべての溶液において Cl の放出挙動は同様の値と傾向を示すことが確認された (**Figure 5 (c)**)。溶液中への Mg, Ca, Fe の溶出挙動は、Mg は共存陰イオンがない場合に最も溶解し、共存陰イオンが、 $Cl > NO_2^- \approx F^- \approx Br^- \approx SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$ の順に溶出量が多かった。一方、Ca は CO_3^{2-} の共存する溶液でのみ低い溶解量 (他の 1/2-1/3) を示し、他の溶液は同様の値と傾向を示した。Fe はすべての溶液においてほとんど溶出しなかった (**Figure 5 (d), (e), (f)**)。なお、生成物からの Mg と Ca の溶出率を計算すると、Mg: 1.2 - 6%, Ca: 7 - 27% であり、Mg の生成物からの溶出は少ないと考えられる。

共存陰イオンの濃度変化を **Figure 6** に示す。共存陰イオンは添加後 10 分ほどで 0.8 - 0.9 mmol/L まで減少し、

その後、徐々に増加した。共存陰イオンも硝酸イオンと同様に初期に生成物に取り込まれ、徐々に放出されると考えられる。

各溶液中で 60 分間攪拌した後の生成物の粉末 X 線回折パターンを **Figure 7** に示す。各溶液中で攪拌後の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。このことより、生成物中の LDH の構造は反応前後で保たれていると考えられる。

各温度の $NaNO_3$ 溶液中に生成物を添加した場合の溶液の 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に溶液の pH は上昇し、その後一定になった。温度が上昇すると pH の上昇速度は速くなり、一定になる pH の値は減少した (**Figure 8 (a)**)。溶液

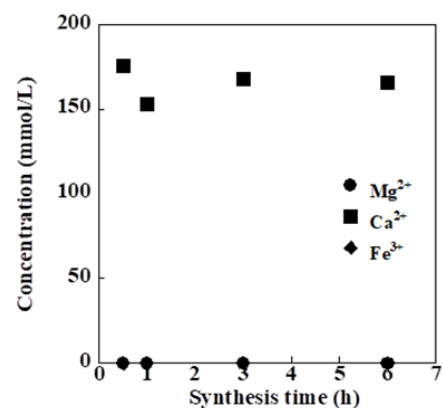


Figure 3. Concentrations of Mg^{2+} , Ca^{2+} and Fe^{3+} in the solution after synthesis

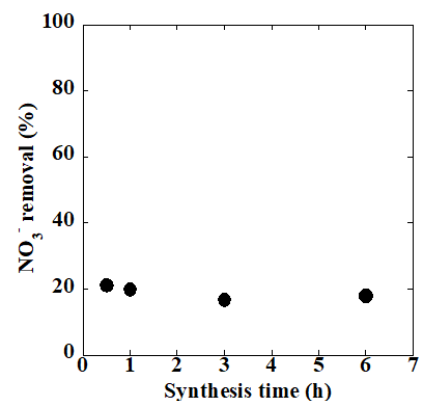


Figure 4. NO_3^- removals of the product synthesized from bitters at various synthesis time

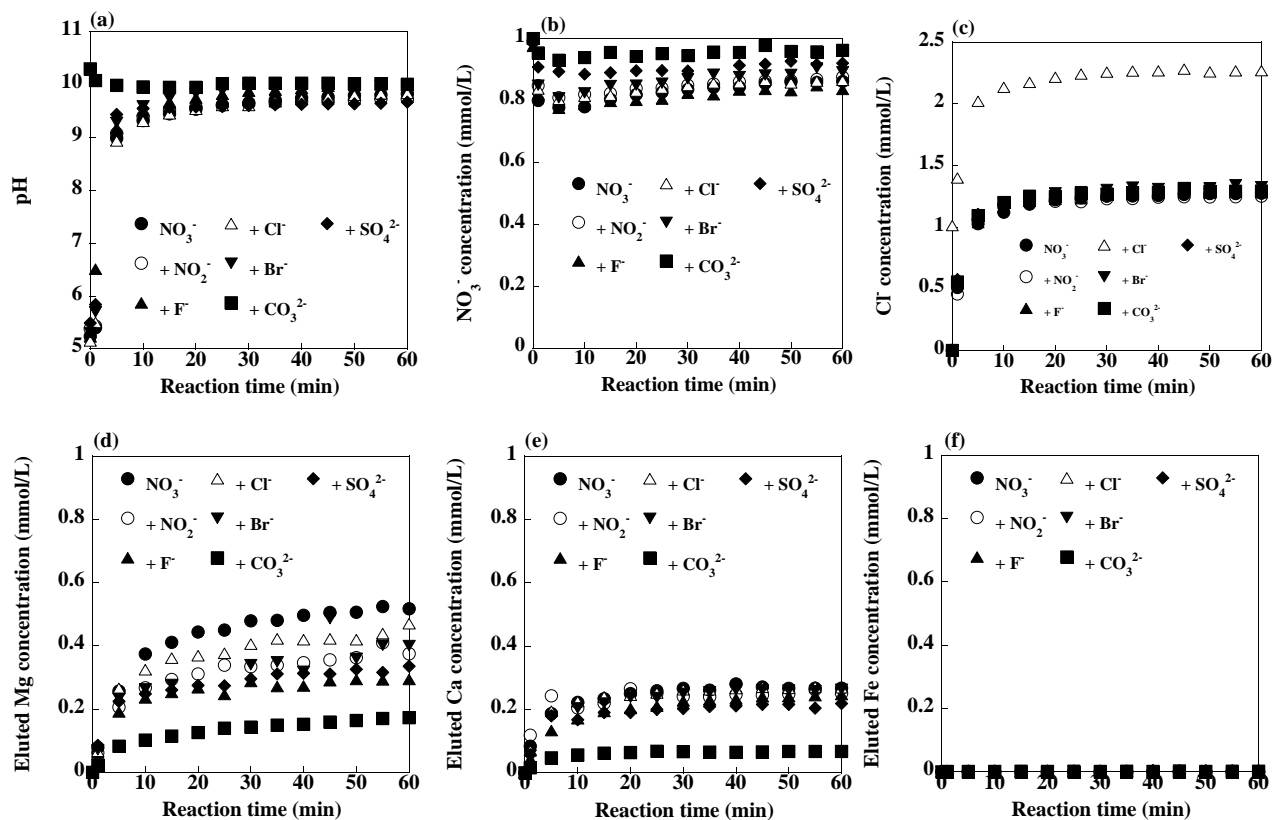


Figure 5. (a) pH of the solution, (b) NO_3^- concentration in the solution, (c) Cl^- concentration in the solution, (d) eluted Mg^{2+} , (e) eluted Ca^{2+} and (f) eluted Fe^{3+} , during the reaction in the solution with various coexisting anions after products addition.

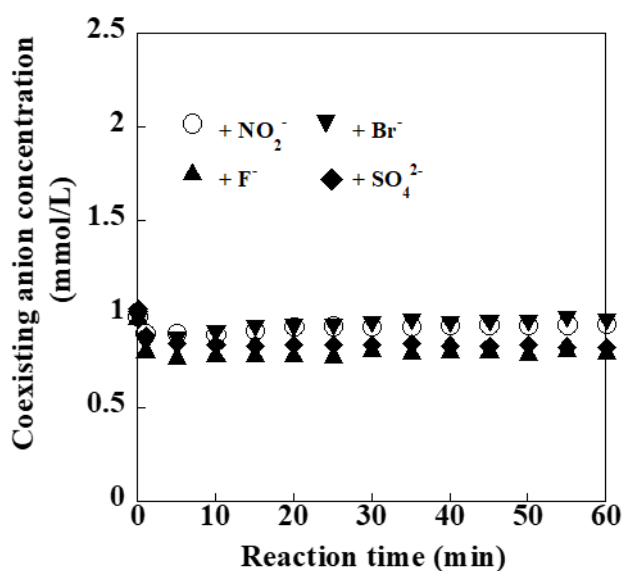


Figure 6. Coexisting anion concentrations in the solution during the reaction after product addition

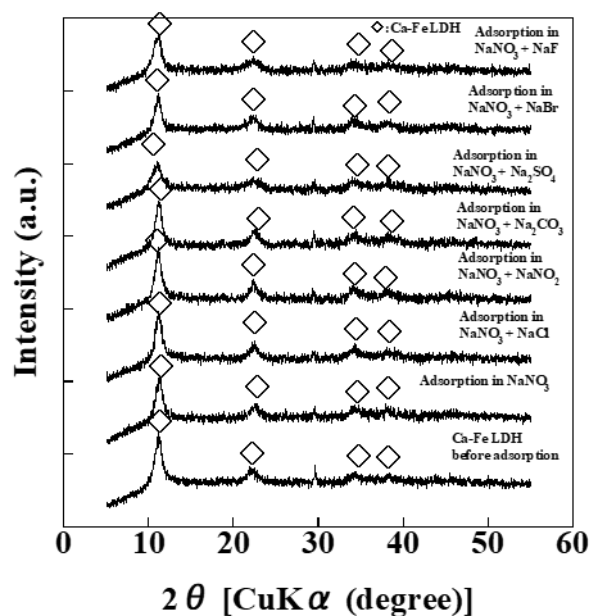


Figure 7. XRD patterns of the products synthesized from bittern after nitrate removal test in the solution with coexisting anions

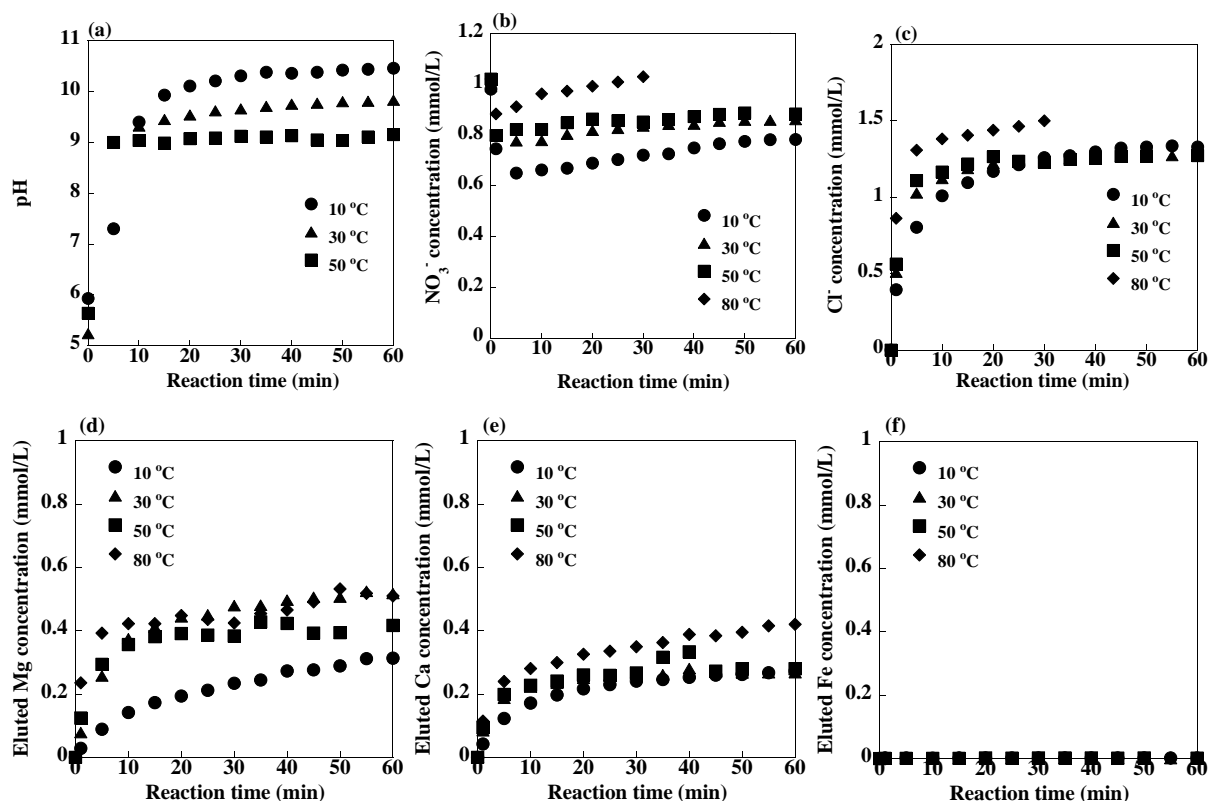


Figure 8. (a) pH of the solution, (b) NO_3^- concentration in the solution, (c) Cl^- concentration in the solution, (d) eluted Mg^{2+} , (e) eluted Ca^{2+} and (f) eluted Fe^{3+} , during the reaction at various temperatures after products addition

中の硝酸イオン濃度は、生成物の添加後に急激に減少し、その後徐々に増加した。温度が上昇すると、硝酸イオン濃度の減少が速くなったが、減少量は少なくなった。最終的に 10°C で硝酸イオン濃度は 0.6 - 0.7 mmol/L まで減少するが、30°C, 50°C では硝酸イオン濃度は 0.8 - 0.9 mmol/L までの減少で、80°C では初期濃度の 1 mmol/L まで戻った (**Figure 8 (b)**)。溶液中の塩化物イオン濃度は、10 - 50°C において最終的には約 1.2 mmol/L の塩化物イオンを放出するが、温度が低いほど徐々に増加した。80°C では 10 - 50°C と比べて放出が速く放出量が多かった (**Figure 8 (c)**)。溶液中への Mg, Ca, Fe の溶出挙動は、Mg は 30 - 80°C での溶解量はほぼ同様の値と傾向であり 10 分程で溶解し一定になるが、10°C のときは 30 - 80°C に比べて溶出量が約 1/2 程度と少なく徐々に溶解する傾向が見られた。Ca は 10 - 50°C では 0.2 mmol/L の溶出があり温度が低いほど溶出が遅い傾向が見られるが、80°C では 10 - 50°C と比べて高い溶出が見られた。Fe はほとんど溶液中に溶出しなかった (**Figure 8 (d), (e), (f)**)。なお、生成物からの Mg と Ca の溶出率を計算すると、Mg: 2.4 -

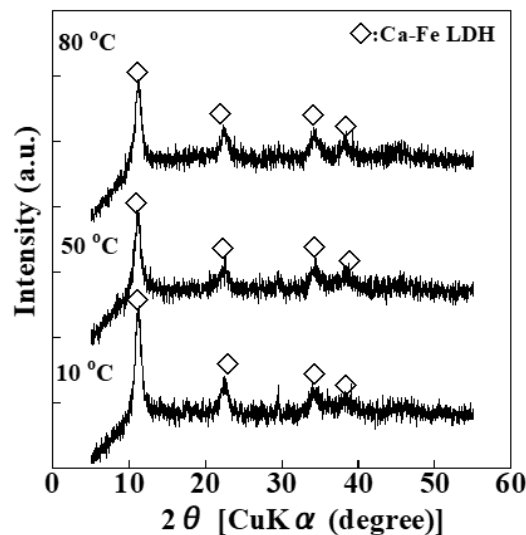


Figure 9. XRD patterns of the products synthesized from bittern after nitrate removal test at various temperatures

4.8 %, Ca: 27 - 54 %であり、Mg の生成物からの溶出は少ないと考えられる。

各温度で 60 分間攪拌した後の生成物の粉末 X 線回折パターンを **Figure 9** に示す。各温度で攪拌後のすべての

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。このことより、生成物中の LDH の構造は反応前後で保たれていると考えられる。

以上の結果より、硝酸性窒素除去能をもつ Mg-Fe 型層状複水酸化物を多く含む生成物は短時間で生成でき、生成物がもつ硝酸イオン除去能は一価の陰イオンに対して高い選択性をもち低温で除去効率が高いことがわかった。

4. 結 言

にがりを原料とした硝酸性窒素吸着材の除去能評価を試みた。その結果、合成時間は 0.5 h の短時間で高い硝酸イオンの除去能をもつ 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。得られた生成物の除去能は二価の陰イオンよりも一価の陰イオンに対して高い選択性を示し、低温で効率的な除去が可能であることがわかった。

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)

Effective Utilization Process for the Adsorbent with Nitrate Prepared 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 synthesize the adsorbent with high removal performance for nitrate from bittern with addition of cheap agent, FeCl_3 , and its nitrate removal performance was examined.

The product including Mg-Fe-layered double hydroxide (LDH) with nitrate removal can be synthesized from bittern with addition of FeCl_3 ($(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})/\text{Fe}^{3+} = 3$) within 30 min at 50 °C with keeping pH 9.5. The product has higher selective removal ability for nitrate in monovalent anion solution than in divalent anion solution. With decreasing the temperature of nitrate solution, nitrate removal performance of the product is higher and slower.