

可視光による持続的な硝酸イオン除去法の開発

学校法人 静岡理科大学 静岡北高等学校 科学部水質班

1. 序論

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18kmの2級河川である。麻機遊水地（以降、麻機池）はその上流に位置する。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（図1）。

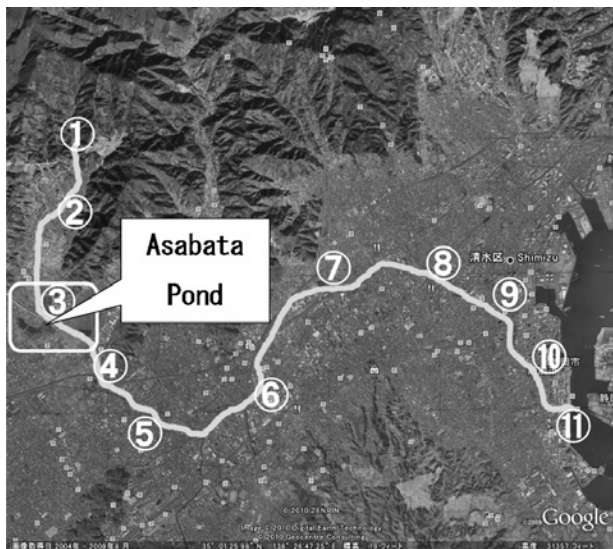


図1 巴川と麻機遊水地。
①～⑪：採水地点 ①：起点 ⑪：終点（河口）

この18年間のデータにおいて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（図2）。上流と比較して、下流のCODは下水道の整備地域の拡大によって、年々改善している傾向があるため、上流の麻機池は今後、巴川最大の有機物汚染源になる可能性がある。

水質調査の結果、麻機池付近で巴川の有機物濃度が上昇するのは連続的な低濃度の無機栄養塩が池に蓄積し、植物プランクトンが増殖し、巴川へ流出することによって上流の有機物濃度を上昇させていることが分かった。今後、麻機池が巴川流域の汚染源になることを阻止するためには、池に流入する硝酸イオン（ NO_3^- ）を持続的に除去しなければならない。

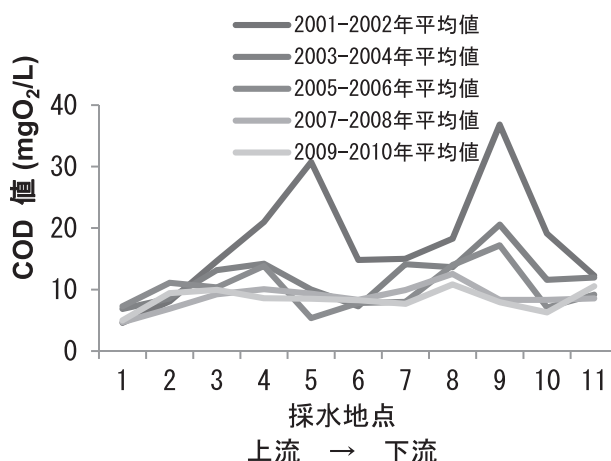


図2 巴川の地点別COD値

2. 硝酸イオンを除去できる吸着材の開発

NO_3^- は分子サイズが小さく、帯びている電荷が弱いいため、 NO_3^- を水中から除去する技術は難易度が非常に高い。物理学的な除去方法として、イオン交換法、電気透析法、逆浸透膜法、触媒脱窒法等、生物学的な除去方法として、従属栄養性脱窒法や独立栄養性脱窒法等があり、工業プラントや事業所等から排出される高濃度の NO_3^- の除去に関しては実用化されているが、湖沼等に流入する低濃度の NO_3^- を持続的に除去できる方法は確立されていない。そのため、本校の科学部水質班では、麻機池に6L/秒で流入する7~14mg/Lの濃度の硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）を含む水から持続的に NO_3^- を除去する方法の開発を続けてきたが、生物処理法では、安定した脱窒が実現しないことが明らかになった。そのため、今年度は、流入してくる NO_3^- を吸着できる素材の探索から始めた。先行研究で報告されている NO_3^- を吸着できる物質を参考に、複数種の吸着材を用いて NO_3^- の除去実験を行い、ハイドロタルサイト（HT）を吸着材として選択した。HTは層状複水酸化物である（図3）。層自体が陽電荷を持ち、層間に陰イオンを有し、陰イオン交換性を有する。

HTは $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と AlCl_3 をそれぞれ蒸留水に加え、0.6mol/Lの MgCl_2 溶液と0.2mol/Lの AlCl_3 溶液

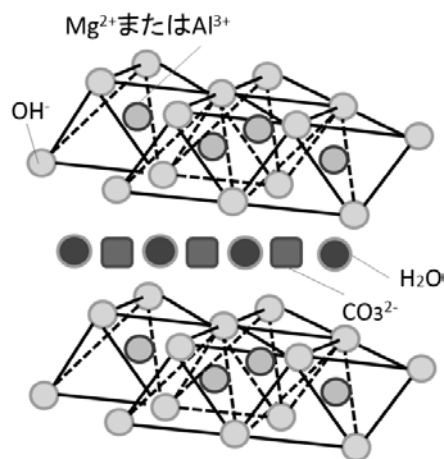


図3 Mg-Al系炭酸型HTの構造

を調整し、2つの溶液を攪拌混合することでMg/Al混合溶液を得た。スターラーでの攪拌下にある0.15mol/LのNa₂CO₃溶液にMg/Al混合溶液を一定流量で滴下し、懸濁液を得た。なお、攪拌中、反応溶液にNaOH溶液を滴下し、pHを10.5に調整した。混合溶液を2日間攪拌し、得られた白色沈殿物をデカンテーションと遠心分離によって固液分離した。得られた沈殿物を60℃で8時間乾燥させ、その後、乳鉢で粉碎し水洗を行い、固液分離後、60℃で8時間乾燥を行い、HTを得た。

合成したHTが1gで吸着できるNO₃⁻の量を測定した。イオン交換水と硝酸カリウムを用いてNO₃-Nの濃度を75mgN/L、pHを7.0に調整した試供水を1Lと1gのHTを入れ、300rpmで攪拌しながら、NO₃-Nの濃度を8時間ごとに測定した結果、1gあたりのHTのNO₃-N飽和吸着容量は19.2~20.7mgであることが分かった。水質調査の結果から、麻機池に流入するNO₃-N量は年間4~6tであると推定しているため、麻機池に流入するNO₃⁻をすべてHTで除去する場合、年間に約250tのHTが必要であることが分かった。HTを300℃に加熱することによって、吸着したNO₃⁻はN₂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と考えた。そのため、HTが吸着したNO₃⁻をN₂に還元しながら、HTの吸着が継続できる吸着材を開発した。その過程を説明する。

二酸化チタン (TiO₂) は光触媒として知られており、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。理論的には、TiO₂を用いてNO₃⁻はN₂に還元できる。前述したように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。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。TiO₂をHTの層間に固定するためにペルオキシチタン酸錯体 [Ti₄ (C₆H₄O₇)₄ (O₂)₄]⁸⁻ (PTA) を用いた。0.85g/LのPTA溶液120mLに、300℃で1時間加熱して層間の炭酸イオンをデカレーションしたHT粉1gを入れ、500rpmで8時間攪拌した。デカンテーションと遠心分離によって固液分離した後、300℃で1時間加熱し、吸着材が完成した(図4)。

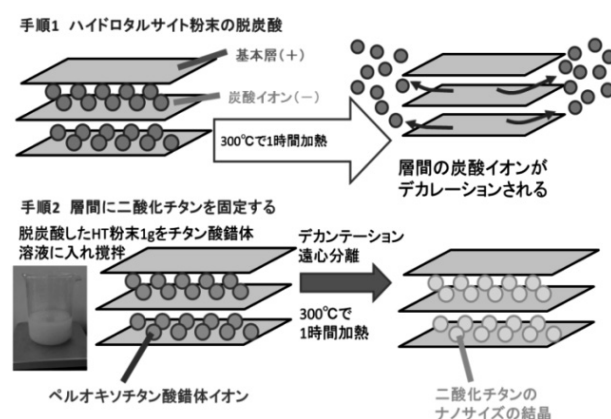


図4 HTの層間にTiO₂を組み込む方法

シャーレに30mLのイオン交換水とTiO₂を固定したHTを0.5g入れ、1g/Lのメチレンブルー溶液を滴下した後、8Wのブラックライトを用いて、紫外線を照射した。比較として、TiO₂を固定していないHTとTiO₂粉を0.5g入れ、同一の実験を行った。6時間後、TiO₂を固定したHTを入れたメチレンブルー溶液は透明になった。同様に、TiO₂粉を入れたシャーレ内の溶液も透明になり、TiO₂を固定していないHT内の溶液は青いままであったことから、TiO₂が確かにHTに固定できたことと、固定したTiO₂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。

次に、HTにTiO₂を担持した吸着材のNO₃⁻の吸着率を比較するために、シャーレに硝酸カリウムでNO₃-N濃度を7.5mgN/L (pH7.0) に調整した試供水30mLとTiO₂を固定したHTを0.5g入れ、1時間後NO₃-Nの濃度を測定して、NO₃⁻の除去率を算出した。結果を図5に示す。NO₃-Nの吸着率はHTに担持したTiO₂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TiO₂の結晶によって、NO₃-Nを吸着できる体積が減少していることが分かった。同時に、TiO₂だけでは、NO₃⁻の吸着や還元が起きにくいことも分かった。

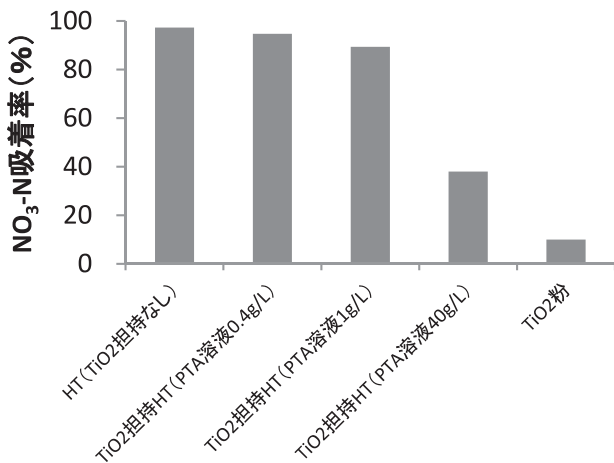


図5 HTにTiO₂を担持した吸着材のNO₃⁻の吸着率の比較

3. リン酸イオンよりもNO₃⁻を選択的に除去できる吸着材の開発

麻機池には7~14mg/Lの濃度のNO₃-Nと0.5~0.7mg/Lの濃度のリン酸態リン (PO₄-P) を含む水が6L/秒で流入する。開発した吸着材を用いて、麻機池でNO₃⁻除去を行う最大の妨害要因はPO₄³⁻である。Mg-Al系炭酸型HTに陰イオンを吸着させた場合、吸着されやすさ (選択性) は、HCO₃⁻>PO₄³⁻>SO₄²⁻>Cl⁻>NO₃⁻であり¹⁾、麻機池の流入溝においてNO₃⁻の次に濃度が高いからである。開発した吸着材のNO₃⁻選択性を検証する実験は2種類の試供水を用いて行った。試供水1はNO₃⁻とPO₄³⁻をイオン交換水に混入させた。試供水2はNO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻をイオン交換水に混入させた。試供水に混入させた陰イオンの濃度は、麻機池への流入水における平均的なNO₃-Nの濃度7.5mgN/Lに合わせて、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻の濃度をそれぞれ

れKNO₃、KH₂PO₄、Na₂SO₄、NaCl、NaHCO₃を用いて、0.58mM、pHを7.0(実際の麻機池の水よりもNO₃⁻がMg-Al系炭酸型HTに吸着されにくい水質)に調整した。実験装置の構造を説明する (図6)。反応容積は16mLであり、内部に1gの吸着材が炭素繊維で挟まっている。アクリル管の底から輸液ポンプを用いて試供水を0.8mL/分で送り、InとOutにおけるNO₃-NとPO₄-Pの濃度が同じになるまで行い、この時点のNO₃-NとPO₄-P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、1gの吸着材の吸着飽和量と定義した。

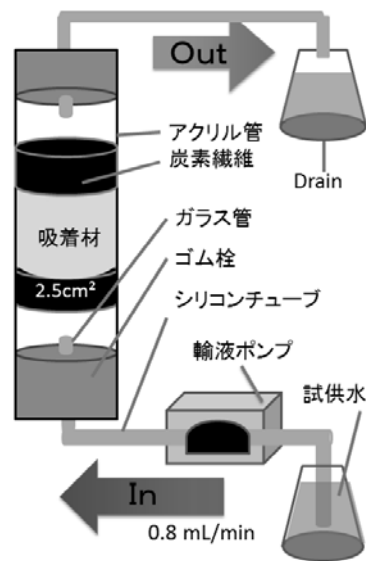


図6 NO₃⁻選択性検証用実験セット

結果を図7に示す。①はMg-Al系炭酸型HTを吸着材に用いた結果である。NO₃⁻とPO₄³⁻だけを含む試供水1においてはわずかにNO₃⁻を吸着したが、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻を含有する試供水2においては全くNO₃⁻を吸着せず、PO₄³⁻を優先的に吸

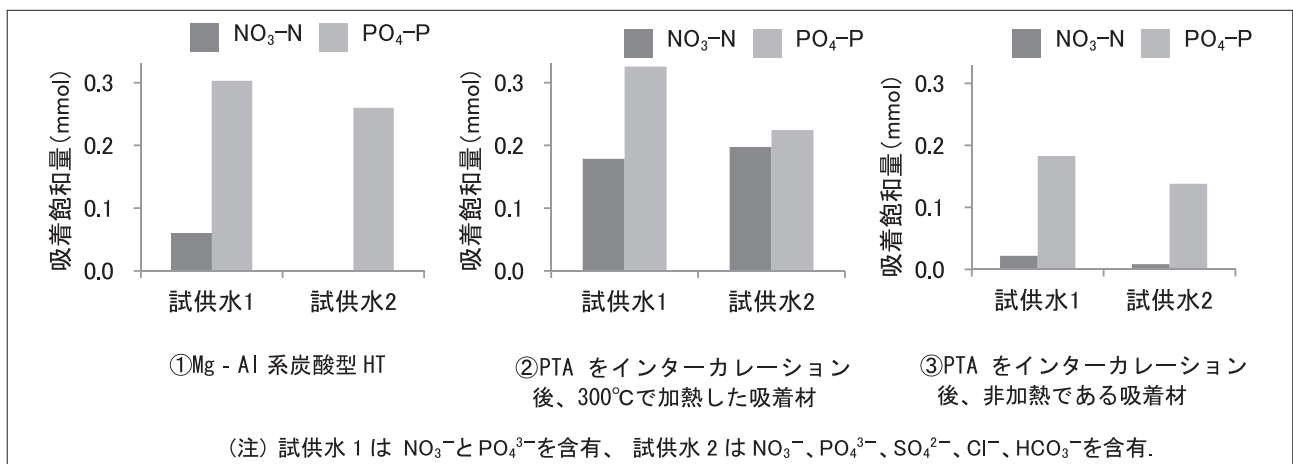


図7 Mg-Al系炭酸型HTとTiO₂を組み込んだHTにおけるNO₃⁻とPO₄³⁻除去量の比較

着した。予備実験として、NO₃⁻だけを入れた試供水での実験によってMg-Al系炭酸型HT 1gあたりのNO₃-N吸着飽和量は1.37~1.49mmolであったため、NO₃⁻とPO₄³⁻が同数個、存在する水中では、NO₃⁻の除去量は20分の1程度になることが分かった。

図7②はPTAをHTの層間にインターカレーションした後に300℃で1時間加熱して合成した吸着材を用いた結果である。①と比較すると、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻が存在する水中においてもNO₃⁻を吸着できることが確認できた。NO₃⁻以外の陰イオンが存在する水中においてNO₃⁻を吸着できたのはHTの層間に固定したTiO₂の状態が深く関与していると考えた。③は②で使用した吸着材を合成する最終段階である300℃で加熱する前のものを吸着材として用いた結果である。NO₃⁻とPO₄³⁻の選択比の傾向は①と類似しているが、NO₃⁻の選択性が微増した。この吸着材を300℃で1時間加熱すると②の吸着材が得られ、NO₃⁻の選択性が大きく増加したことから、HTの層間に固定したTiO₂の微結晶が熱によって成長し、多孔質化したことによって、HTの層間にNO₃⁻は通すが、他の陰イオンは通さない篩（ふるい）を形成したと考えた。

更に、②の吸着材の層間に吸着されたNO₃⁻を紫外線で還元することによって、NO₃⁻の選択性が向上することを発見した。詳細を説明する。実験は図6の実験セットと図7の試供水1と2を用い、飽和吸着量に達した吸着材を取り出し、出力16Wの紫外線灯を用いて波長が254nmの紫外線を24時間照射した後、吸着材を図6の実験セットに戻し、試供水1と2を供給し、再び吸着飽和量に達するまで実験を行った。この実験を6回繰り返した。結果を図8に示す。①はNO₃⁻、PO₄³⁻を含有

する試供水1を用いた結果である。合成後と表記した吸着飽和量は、試供水1に含まれるNO₃⁻、PO₄³⁻を吸着して、合成後の吸着材がそれ以上吸着できないNO₃⁻、PO₄³⁻の量を表している。

照射1回後と表記した除去量は、飽和吸着量に達した吸着材に紫外線を照射してHTの層間に補足されたNO₃⁻をN₂に還元後、更に供給された試供水1によって飽和吸着量に達するまでのNO₃⁻、PO₄³⁻の量を表している。以下、同様に照射2~5回目の結果を表記した。合成後の吸着材はNO₃⁻よりPO₄³⁻を優先的に吸着した。照射1回後もNO₃⁻よりPO₄³⁻を優先的に吸着したが、合成後と比較すると、NO₃⁻の選択性が高くなった。照射2回後にPO₄³⁻よりNO₃⁻を選択的に吸着するようになった。照射3~4回後はNO₃⁻の選択性が更に高まったが、NO₃⁻の除去量は減少した。照射5回後は、NO₃⁻よりPO₄³⁻を優先的に吸着したが、NO₃⁻の除去量は更に減少した。②はNO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻を含有する試供水2を用いた結果である。合成後の吸着材は①の結果よりも高いNO₃⁻選択性を示した。照射1~5回後は①よりも高いNO₃⁻の選択性を有し、合成後に近いNO₃⁻の除去量を維持したが、HTの層間に吸着されたPO₄³⁻が蓄積することにより、吸着できるNO₃⁻の量が減少することも分かった。そのため、Mg-Al系炭酸型HTよりもNO₃⁻の選択性が高いHTの層間にTiO₂を固定すれば、持続的なNO₃⁻の除去が実現できると考えた。

先行研究²⁾を参考に、Ni-Fe系塩化物型HT(Ni_{1-x}Fe_x(OH)₂Cl_{1-n-x/n}·mH₂O)を合成した結果、Ni-Fe系塩化物型HTはMg-Al系炭酸型HTと比較して他の陰イオンが混在した状況下でNO₃⁻を選択的に吸着できること

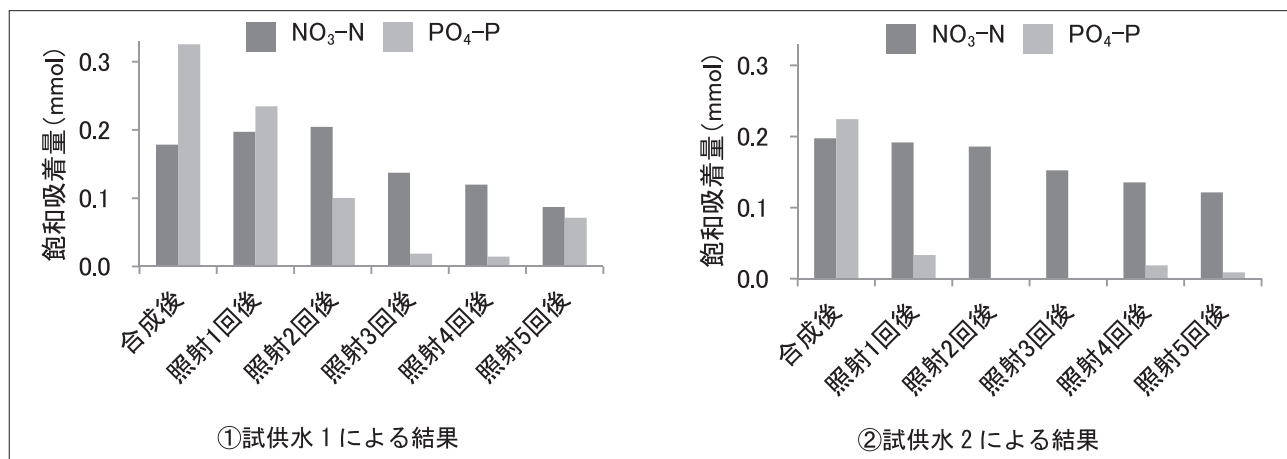


図8 紫外線の照射回数とTiO₂を組み込んだMg-Al型HTによるNO₃⁻とPO₄³⁻の除去量の変化の関係。

が分かったが、Mg-Al系炭酸型HTよりも熱に弱いいため、層間にPTAをインターカレーションすることが困難であることが分かった。

次に層間にCO₃²⁻を持つNi-Fe系炭酸型HTを合成した結果、HTの層間イオンがCl⁻よりもCO₃²⁻の方が、PO₄³⁻の選択性と陰イオンを吸着できる容量が増加することが分かった。

以上から、Ni-Fe系HTはNO₃⁻の選択性が高いが、吸着容量が小さいことや水熱処理によってHTの結晶性を高める必要性が明らかになった。Mg-Al系HTの吸着容量および合成の簡易さとNi-Fe系HTのNO₃⁻の選択性を持つHTを合成することを次の目標とした。Mg-Al系HTは焼成によりMg-Al複合金属酸化物に変化するが、その構造中にMg-Al系HTに起因する層状構造層を一部残存させ、これが引き金となり、H₂Oや陰イオンを含有する水溶液との接触により、層構造を持ったMg-Al系炭酸型HTとして再生する³⁾。この知見に基づき、Mg-Al系炭酸型HTの基本層のMgサイトの一部をNiに置き換えた。合成方法を説明する。1Mの塩化ニッケル(II)水溶液100mLに800℃で加熱した1gのMg-Al系炭酸型HTを入れ、500rpmで1時間攪拌した。懸濁液を濾過し、得られた沈殿物を60℃で8時間乾燥させ、吸着材が完成した。Ni-Fe系HTよりもNO₃⁻の除去量が大きかったことから、Mg-Al系炭酸型HTの基本層のMgサイトの一部のNiへ置き換えはNO₃⁻の選択性を増加させる簡便な方法であることが分かった。そのため、このHTを吸着材の骨格として選択した。

4. 可視光応答型光触媒の開発

Mg-Al系炭酸型HTのMgサイトの一部をNiに置き

換えたHT(以降、Ni担持Mg-Al系HT)の層間にTiO₂を固定する方法を説明する。PTA溶液に、300℃で1時間加熱して層間の炭酸イオンをデカレーションしたNi担持Mg-Al系HT粉1gを入れ、500rpmで8時間攪拌した。濾過によって固液分離した後、60℃で1日間乾燥し、緑白色の吸着材が完成した。この吸着材は可視光波長を用いてメチレンブルーを分解した。

合成した吸着材を用い、図6の実験セットと図7の試供水1と2を用い、NO₃-NとPO₄-Pの1Lあたりの除去量を測定した。1,000lmのLED電球0個、1個、2個、4個を用いて、紫外線を含まない可視光を照射して得た結果を図13に示す。Ni担持Mg-Al系HTの層間にTiO₂を固定した吸着材は、NO₃⁻以外の陰イオンが混在する状況下においてもNO₃⁻を吸着すると共に、強い可視光を照射するほどNO₃⁻除去量が増加し、12,000lux程度(LED電球4本、静岡市での快晴時の太陽光の10分の1の強度)で光触媒が活発に働き、吸着材の層間に補足されたNO₃⁻を除去する現象を連続的に起こすことが分かった。

5. 結論

本研究では、Mg-Al系炭酸型HTの基本層のMgサイトの一部をNiに置換したHTは硝酸イオンを選択的に吸着することを検証した後、その層間にPTAをインターカレーションし、微小で多孔質なTiO₂を形成することにより、太陽光の0.1倍の強度の可視光波長によって、HTの層間に吸着されたNO₃⁻除去できることを示し、NO₃⁻の吸着と除去が持続することを明らかにした。開発した硝酸イオン除去材を陽当りの良い水路や流入溝等に設置すれば、低濃度のNO₃⁻を含有する雑廃水が

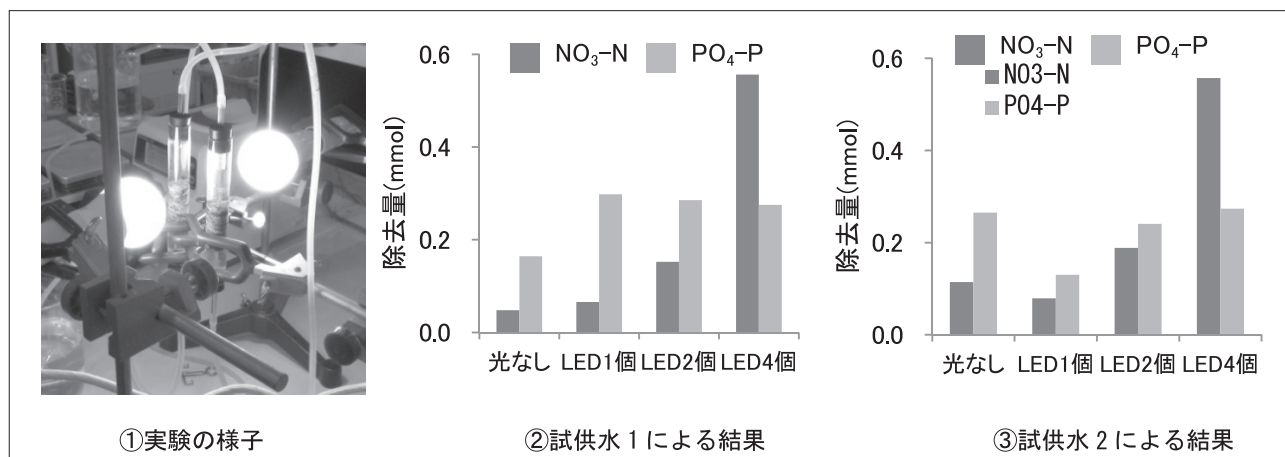


図9 Ni担持Mg-Al系HTの層間にTiO₂を固定した吸着材とLED光を用いたNO₃⁻除去実験。

閉鎖的な淡水域や海水域に流入・蓄積することを
NoenergyかつMaintenance freeで持続的に阻止で
きる。

6. 参考文献

1. 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.
2. S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi and T. Tomida, "Studies on Selective Adsorbents for Oxoanions. NO₃- Adsorptive Properties of Ni-Fe Layered Double Hydroxide in Seawater", Adsorption, 11, p.751 (2005)
3. W. T. Richle, Chemtech, 22, 58 (1986) .

<活動中の写真>

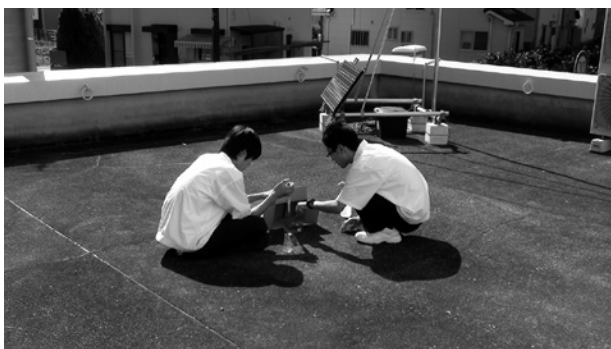


図10 硝酸イオン除去材の屋外テスト

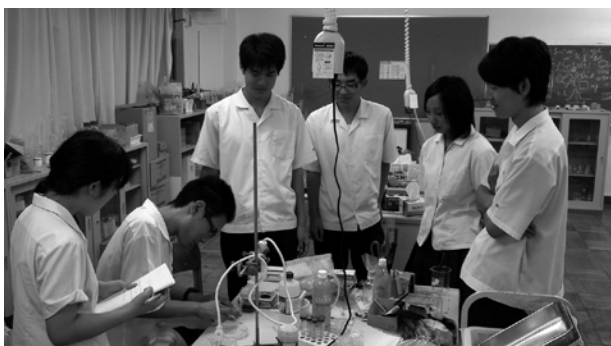


図11 硝酸イオン除去材の実験室でのテスト



図12 硝酸イオン除去材の製造



図13 水環境活動交流会でタイの方へプレゼン



図14 麻機遊水地での水質調査

学校法人 静岡理工科大学
静岡北高等学校 科学部水質班