

AgNO₃ および Pb(NO₃)₂ を用いた海水処理に関する基礎的実験

和嶋隆昌^{*1}, 志水倫恵^{*2}, 大和武彦^{*2}, 池上康之^{*3}

A Study on Seawater Treatment using AgNO₃ and Pb(NO₃)₂

Takaaki WAJIMA^{*1}, Tomoe SHIMIZU^{*2}, Takehiko YAMATO^{*2}, and Yasuyuki IKEGAMI^{*3}

^{*1} Akita Univ., Faculty of Engineering and Resource Science
1-1, Tegata-gakuen-cho, Akita, 010-8502 Japan

^{*2} Saga Univ., Faculty of Science and Engineering
Honjo-machi 1, Saga, 840-8502 Japan

^{*3} Saga Univ., Inst. of Ocean Energy
1-48, Kubara, Yamashiro-cho, Imari, Saga, 849-4256 Japan

In this study, we examined the treatment of seawater using AgNO₃ and Pb(NO₃)₂ for the removal of Cl⁻. Although AgNO₃ could remove Br⁻ and Cl⁻ from seawater, Pb(NO₃)₂ could remove SO₄²⁻, Br⁻ and Cl⁻. The pH of solution treated with AgNO₃ was constant at pH 8.1, but the pH of the solution treated with Pb(NO₃)₂ decreased to acidic. The reactions of AgNO₃ and Pb(NO₃)₂ in seawater were rapid. Regardless of temperature of seawater, the time for anion removal by AgNO₃ was almost same, while that by Pb(NO₃)₂ delayed with decreasing temperature of seawater. It is considered that the treatment of seawater with AgNO₃ was favorable for the application of making agricultural water.

Key Words : Seawater, AgNO₃, Pb(NO₃)₂, Anion Reduction, Agricultural water

1. 緒 言

21 世紀に入り、人口の増加、生活水準の向上、科学技術の発達による「資源の枯渇」「環境負荷の増加」が懸念されている。特に、水資源、食料資源は生物が生きる上で必要不可欠な資源であり、その持続的な確保は人類にとって永遠の課題である。そのような中、海洋温度差発電は、海洋の表層海水と深層海水の温度差により、少ない環境負荷で発電によるエネルギー供給が可能であり、かつ、汲み上げた海水を海水淡水化、海洋肥田化、リチウム資源の回収などに複合利用することで、エネルギー・水・食料・鉱物資源を供給できる複合システムとして注目されている⁽¹⁾。

食料資源の確保では、水産のみならず農業も重要である。農業による食料資源の生産では、農業用水の確保が重要となる。世界の淡水利用は、灌漑利用:70%、工業利用:23%、家庭利用:7%であり、日本においても、灌漑:66.2%、工業利用:17.8%、家庭利用:16.0%と、農業利用が最も高い

⁽²⁾。近年の水資源の減少は、土壌の砂漠化など環境問題の主要な構成要素であり、農業用水が容易に確保できない地域が増加している。水資源不足の解決策として、海水淡水化技術が注目されている⁽³⁾が、これらの技術は、主に高純度が要求される飲料水利用や工業用水利用が目的であり、農業利用に対しては高コストの方法がほとんどである。

海水は作物に必要な元素を全て含んでいるが、作物に塩害をもたらす NaCl を高濃度に含むため、直接的な農業利用が困難である。そのため、NaCl による塩害の影響のみを抑えることで、海水を農業利用できる可能性がある。

著者らは安価な天然ゼオライトにより Na⁺を減少させ、海水中で発芽しなかったカイワレが発芽することを確認した。しかしながら、天然ゼオライトによる海水処理が陽イオン交換能を用いるため、陰イオンである Cl⁻は除去されずに残存する。そのため、農業利用を行うには、天然ゼオライト処理と組み合わせる陰イオン処理法の検討が必要となる。本研究では、海水中の Cl⁻除去法として、Ag⁺、Pb²⁺による沈殿除去処理に関する基礎的検討を行ったので、その結果を報告する。

*原稿受付 2008 年 02 月 29 日

*¹ 秋田大学工学資源学部環境物質工学科
(〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

E-mail: wajima@gipc.akita-u.ac.jp

2. 実験方法

2・1 海水 海水には、伊万里湾表層より採取した海水を用いた。海水成分とpHをTable 1に示す。化学組成、pHとも、一般的な海水と同様であった。

Table 1 Chemical compositions and pH of seawater, and the solutions for Ag and Pb experiments.

	Seawater	$M_{Ag,0}$	$M_{Pb,0}$
Na^+	484	436	303
Mg^{2+}	56	50	35
K^+	10	9	6
Ca^{2+}	10	9	6
Cl^-	559	503	349
Br^-	1	1	0
SO_4^{2-}	31	27	19
pH	8.1	-	-

Unit: mM

2・2 $AgNO_3$ による海水処理 $AgNO_3$ による海水処理における $AgNO_3$ の添加量、反応時間および温度の影響を調べた。

添加量の影響は、次のようにして調べた。 $AgNO_3$ (特級試薬 Wako) を蒸留水に溶解し、0 - 10 Mの $AgNO_3$ 溶液を調整した。海水 36 mL に所定濃度の $AgNO_3$ 溶液 4 mL を添加し、往復振盪器を用いて 30 min 振盪を行った。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液のpHおよび各溶存成分の濃度を測定した。

反応時間および温度の影響は、次のようにして調べた。海水 360 mL を 5, 25, 60 °C に設定した恒温槽中で攪拌し、設定温度に達した後 5 Mの $AgNO_3$ 溶液を 40 mL 添加した。添加後、所定時間ごとに溶液の一部を採取し、濾過を行い、濾液中の各溶存成分の濃度を測定した。

2・3 $Pb(NO_3)_2$ による海水処理 $Pb(NO_3)_2$ による海水処理における $Pb(NO_3)_2$ の添加量、反応時間および温度の影響を調べた。

添加量の影響は、次のようにして調べた。 $Pb(NO_3)_2$ (特級試薬 Wako) を蒸留水に溶解し、0 - 1 Mの $Pb(NO_3)_2$ 溶液を調整した。海水 25 mL に所定濃度の $Pb(NO_3)_2$ 溶液 15 mL を添加し、往復振盪器を用いて 30 min 振盪を行った。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液のpHおよび各溶存成分の濃度を測定した。

反応時間および温度の影響は、次のようにして調べた。海水 250 mL を 5, 25, 60 °C に設定した恒温槽中で攪拌し、設定温度に達した後、0.5 Mの $Pb(NO_3)_2$ 溶液を 150 mL 添加

した。添加後、所定時間ごとに溶液の一部を採取し、濾過を行い、濾液中の各溶存成分の濃度を測定した。

2・4 分析方法 海水および溶液中の K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- はイオンクロマトグラフ (DX-120, Dionex) で、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} はICP-AES (ICPS-7500, Shimadzu) で測定した。pHはpHメーター (MA-130, METTLER TOLEDO) によって測定した。

海水処理における海水中の成分変化は、海水に 0 Mの溶液 (蒸留水) を加えたときの化学組成、 $M_{Ag,0}$ 、 $M_{Pb,0}$ (Table 1) を基準として正規化し、測定値[M]と $[M_0]$ の比により評価した。なお、 $M = Na^+$ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} である。

3. 実験結果及び考察

3・1 $AgNO_3$ による海水処理 Fig. 1 に $AgNO_3$ の添加量と組成変化を示す。 $AgNO_3$ の添加量により、一価の陰イオンである Br^- および Cl^- が減少した。除去は、 Br^- が 0.5 Mの溶液の添加で達成され、 Cl^- は 5 - 7.5 Mで達成された。また、陽イオンおよび SO_4^{2-} はほぼ一定であり、ほとんど反応は起こらず除去されないと考えられる。

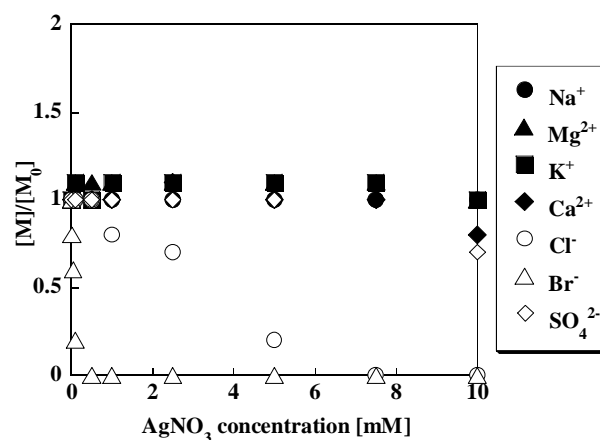


Fig. 1 Change of chemical composition of seawater with various amount of $AgNO_3$ addition.

Fig. 2に $AgNO_3$ の添加量と溶液のpHおよび溶液中の Ag^+ 、 NO_3^- 濃度の変化を示す。 $AgNO_3$ の添加量により、溶液のpHはほとんど変化しなかった。また、 NO_3^- は $AgNO_3$ の添加量により直線的に増加し、添加した NO_3^- がすべて溶液中に残存していると考えられる。 Ag^+ は 5 M $AgNO_3$ 添加まで溶液中に残っておらず、 Ag^+ は反応性が高くすべて反応し沈殿していると考えられる。また、5 M $AgNO_3$ 以上添加すると溶液中の濃度が増加した。Fig. 1に示すように、5 M $AgNO_3$ 以

上の添加では反応する Br⁻ や Cl⁻ が残っておらず、そのため沈殿を生成せずに溶液中に残ると考えられる。

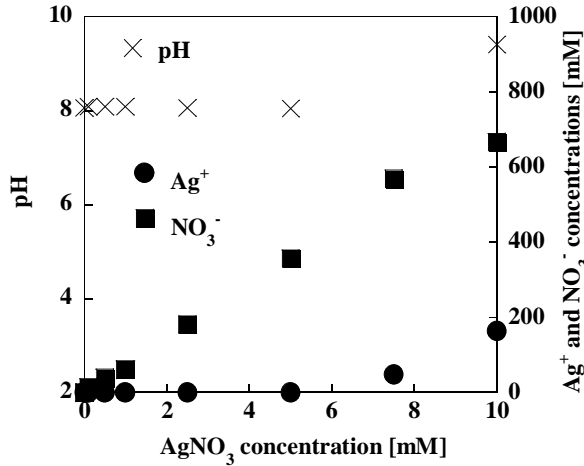


Fig. 2 Change of pH of the solution and Ag⁺ and NO₃⁻ concentrations in the solution with various amount of AgNO₃ addition.

Fig. 3 に、AgNO₃ 添加による海水からの Cl⁻ 除去率を示す。添加量とともに、ほぼ直線的に除去率が増加し 100 % に達した。直線回分は、 $y = 3.3762x + 2.0535$ ($R^2 = 0.98$) で線形近似され、添加量により除去率を見積もることが可能であると考えられる。

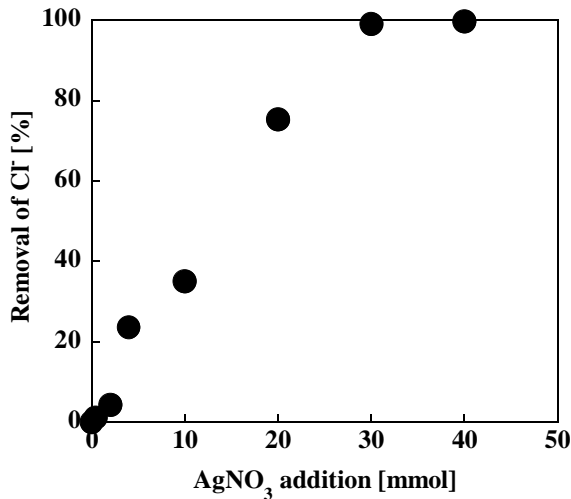


Fig. 3 Removal of Cl⁻ from seawater with various amount of AgNO₃ addition.

Fig. 4 に AgNO₃ 処理における反応時間および温度の影響を示す。AgNO₃ による沈殿反応： $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ は前述の通り、Br⁻ とともに選択的に起こり、Cl⁻ が減少し、他の元素はほとんど変化しなかった。また、Cl⁻ の減少は、AgNO₃

の添加後すぐに起こり、30 sec 以内で反応が終了すると考えられる。温度による影響は見受けられなかった。

これらのことより、AgNO₃ により pH などの変動を与えず、Cl⁻ のみを選択的に素早く除去できることがわかった。

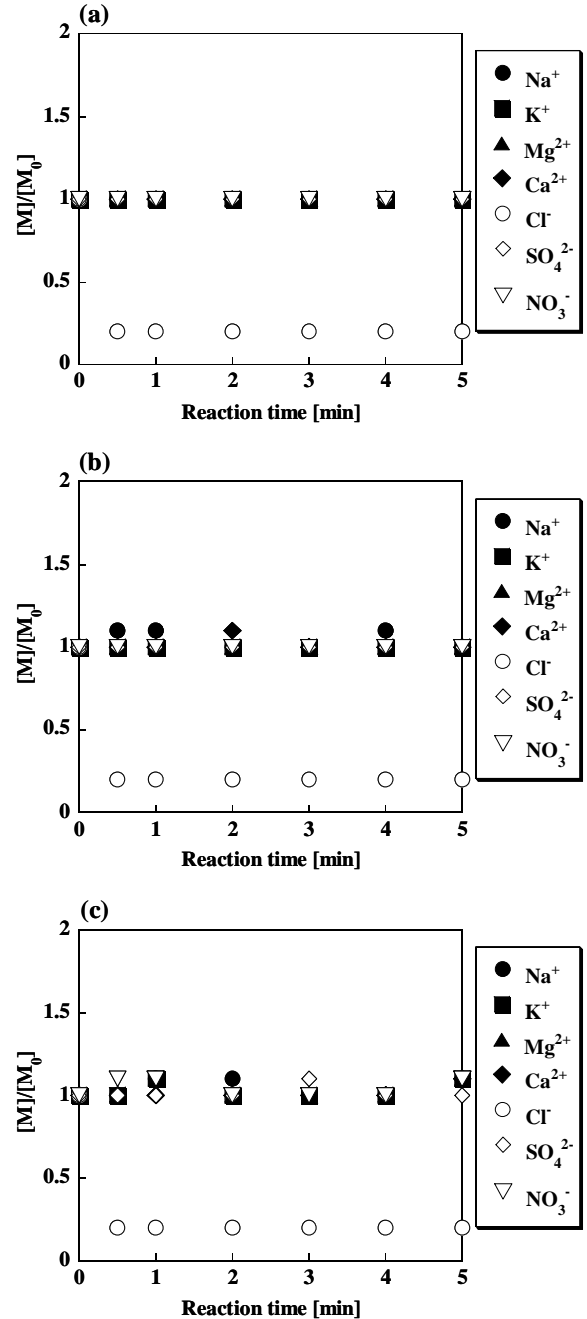


Fig. 4 Change of chemical composition of seawater with addition of 5 M AgNO₃ on reaction time at (a) 5 °C, (b) 25 °C and (c) 60 °C.

3・2 Pb(NO₃)₂ による海水処理 Fig. 5 に Pb(NO₃)₂ の添加量と組成変化を示す。Pb(NO₃)₂ の添加により、海水中的の陰イオンである SO₄²⁻、Br⁻ および Cl⁻ が減少した。除去は SO₄²⁻ が 0.2 M、Br⁻ が 0.6 M の溶液の添加で達成され、Cl⁻ は 0.6 M

以上の添加で飽和し、一定量が残った。また、陽イオンはほぼ一定であり、ほとんど反応は起こらず除去されないと考えられる。

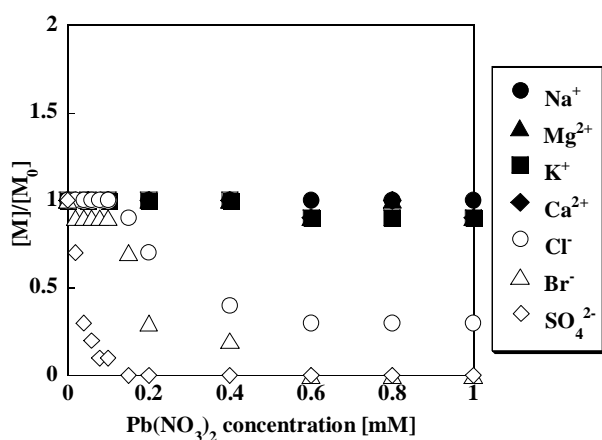


Fig. 5 Change of chemical composition of seawater with various amount of Pb(NO₃)₂ addition.

Fig. 6 に Pb(NO₃)₂ の添加による溶液の pH および溶液中の Pb²⁺, NO₃⁻ 濃度の変化を示す。Pb(NO₃)₂ の添加量の増加により、溶液の pH は酸性になっていった。また、NO₃⁻ は Pb(NO₃)₂ の添加により直線的に増加し、添加した NO₃⁻ がすべて溶液中に残存していると考えられる。Pb²⁺ は 0.6 M Pb(NO₃)₂ の添加まで溶液中に残っており、すべて反応し沈殿していると考えられる。また、0.6 M Pb(NO₃)₂ 以上添加すると溶液中の濃度が増加した。Fig. 5 に示すように、0.6 M Pb(NO₃)₂ 以上の添加では陰イオンとの反応が終了しており、そのため沈殿を生成せずに溶液中に残ると考えられる。

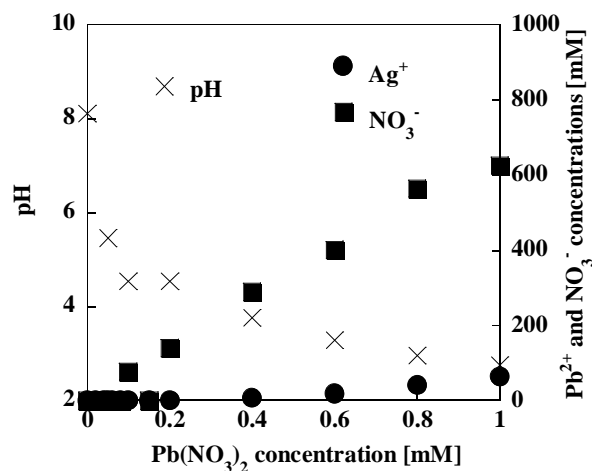


Fig. 6 Change of pH of the solution and Pb²⁺ and NO₃⁻ concentrations in the solution with various amount of Pb(NO₃)₂ addition.

Fig. 7 に Pb(NO₃)₂ 添加による海水からの Cl 除去率を示す。添加量とともに、釣鐘型に除去率が増加し約 80% で一定になった。除去率は、5 次式 $y = 0.5716 - 9.3356x + 9.003x^2 - 1.4707x^3 + 0.095532x^4 - 0.0022185x^5$ で近似することで見積もることが可能であると考えられる。

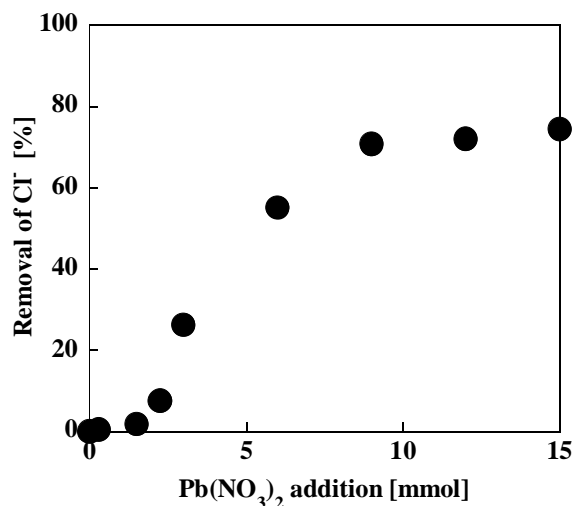


Fig. 7 Removal of Cl⁻ from seawater with various amount of Pb(NO₃)₂ addition.

Fig. 8 に Pb(NO₃)₂ 処理における反応時間および温度の影響を示す。Pb(NO₃)₂ による沈殿反応は前述の通り、SO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻ と反応を起こす。そのため、これらの成分が減少し、他の元素はほとんど変化しなかった。また、これらの減少は Pb(NO₃)₂ の添加後すぐに関起り、25 °C, 60 °C においては 30 sec 以内で反応が終了すると考えられる。なお、5 °C においては SO₄²⁻ の減少が遅くなっており、温度が低いため沈殿生成反応が遅くなっていると考えられる。

これらのことより、Pb(NO₃)₂ は pH を酸性にし、Cl⁻ はすべて除去されず、除去率は最大で 80% 程度であった。また、Cl⁻ のみならず、SO₄²⁻ も除去され、除去反応は温度の影響を受けることが確認された。

Table 2 に、AgNO₃, AgCl, AgBr, AgSO₄, Pb(NO₃)₂, PbCl₂, PbBr₂, PbSO₄ の溶解度を示す。Ag は、AgNO₃ >> Ag₂SO₄ >> AgCl > AgBr であり、そのため、AgCl, AgBr が選択的に生成すると考えられる。一方、Pb は、Pb(NO₃)₂ >> PbCl₂ > PbBr₂ >> PbSO₄ であり、そのため、SO₄²⁻ が沈殿しやすく、その後、Br⁻, Cl⁻ の除去が行われると考えられる。

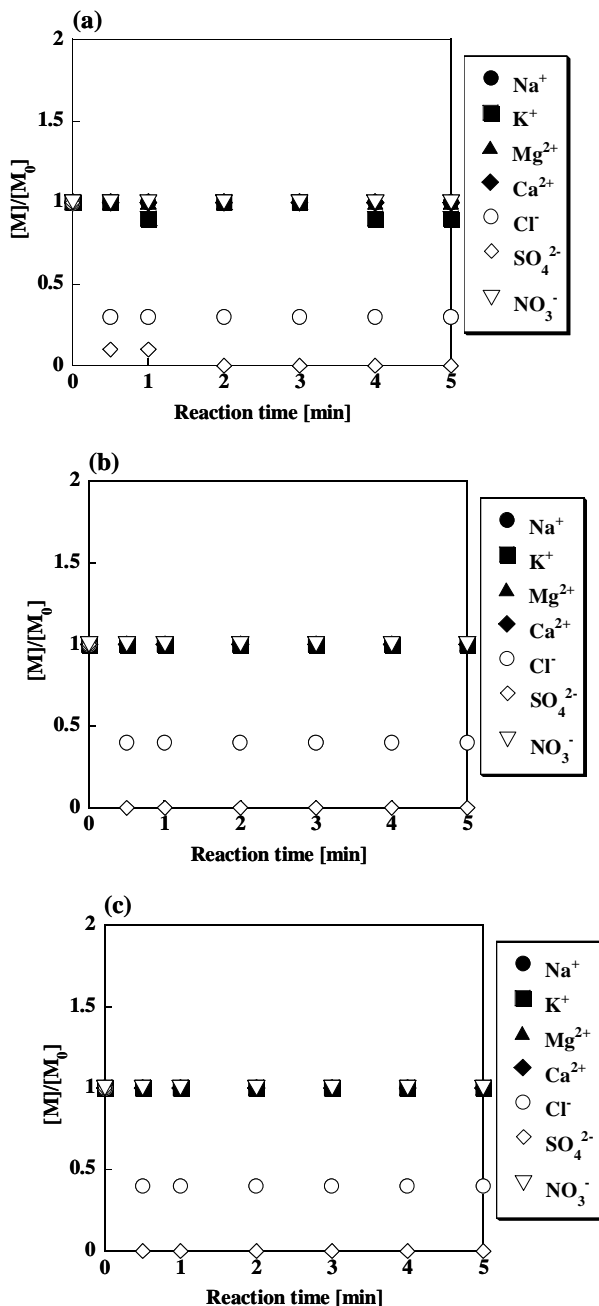


Fig. 8 Change of chemical composition of seawater with addition of 0.5 M Pb(NO₃)₂ on reaction time at (a) 5 °C, (b) 25 °C and (c) 60 °C.

Table 2 Solubility of Ag- and Pb- compounds.

Solubility [mol/kg]	
AgNO ₃	14.07
AgCl	0.000135
AgBr	0.0000072
Ag ₂ SO ₄	0.027
Pb(NO ₃) ₂	1.83
PbCl ₂	0.039
PbBr ₂	0.027
PbSO ₄	0.00149

4. 結 語

本研究では, AgNO₃ および Pb(NO₃)₂ を用いた海水処理に関する基礎的検討を行った. その結果, AgNO₃ は温度の影響を受けず, 素早く反応し, SO₄²⁻とは反応せず Br⁻, Cl⁻が反応除去された. 一方, Pb(NO₃)₂ は, 温度が低いと反応が遅くなり, SO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻の3成分と反応した. Cl⁻の除去率は, AgNO₃ では100%除去であるのに対し, Pb(NO₃)₂ では80%の除去率で飽和した. これらの傾向は, Ag および Pb の化合物の溶解度と一致した. 農業利用への適用を考慮すると, Pb は健康被害をもたらす有害物質であるが, Ag は殺菌などに用いられており, 人体への被害は報告されていない. また, Ag による海水の殺菌効果なども期待できることから, Ag を用いた処理がよいと考えられる.

これらの知見より, AgNO₃ を用いることで海水中の Cl⁻の除去処理が可能であり, 今後, 天然ゼオライト処理と組み合わせることで, 海水からの農業用水の作成技術の確立が期待できる.

謝辞

本研究は, 佐賀大学海洋エネルギー研究センター共同利用研究 (07003A) によって支援されており, ここに謝意を表す.

文 献

- (1) 池上康之, 新しい海洋温度差発電の現状と展望, *ECOINDUSTRY*, Vol. 10, No.2 (2005), p. 7-16.
- (2) Tilzer, M. M., Renewable, but not inexhaustible: The fresh water supply for a growing human population, *第二回オートアナライザーシンポジウム講演要旨集*, (2006) p. 4 - 15.
- (3) 後藤藤太郎, 海水淡水化の普及動向と技術課題, *水道公論*, Vol. 36, No. 2 (2000).
- (4) 和嶋隆昌, 志水倫恵, 池上康之, 海水の農業利用に関する基礎的実験, *OPEC*, 12, (2006), pp. 39-43.