

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561011

研究課題名(和文) 廃貝殻の有効利用による新規晶析型脱リン材および重金属除去材の開発

研究課題名(英文) Development of a novel crystallization phosphorus and heavy metal remover by using seashell waste

研究代表者

塩見 治久 (Shiomi, Haruhisa)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：60215952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ホタテ、カキなどの貝殻の廃棄物は、海岸などに放置され腐敗臭等の環境問題の要因となっている。これらの貝殻の主成分は炭酸カルシウムであり、カルシウムを含む各種化合物の原料、あるいはセメントやプラスチックの充填剤としての再利用が期待できる。本研究では、これらの廃貝殻由来の炭酸カルシウムを生活、農業あるいは工業排水中に含まれるリンの除去材として再利用するとともに、晶析反応で炭酸カルシウム表面に生成したリン酸カルシウムを用いた鉛、カドミウムなどの重金属の除去を検討した。晶析型脱リン材の作製は、粉碎したホタテ貝殻を石膏と混合し、イオン交換水を加え硬化させることにより作成した。

研究成果の概要(英文)：Waste of oyster or scallop shell on shore is one of the reasons for the environmental problem such as foul smell. Calcium carbonate, which is major component of these seashells, is expected to reuse as calcium source of various products containing calcium or fillers of cement or plastics. In this study, we tried to reuse calcium carbonate derived from waste seashells as a raw material of a crystallization remover of phosphorus present in agricultural or industrial waste water. Crushed scallop shell powder was mixed with gypsum and then consolidated by adding deionized water. The effects of particle size and mixing ratio of scallop shell powder on phosphorus removal efficiency were investigated. Furthermore, we attempted to remove heavy metals in waste water such as Pb and Cd using calcium phosphate precipitated on the surface of scallop shell during phosphorus removal. The effect of pH of the waste water containing heavy metal ions on removal property was studied.

研究分野：無機材料化学

キーワード：晶析型脱リン材 廃貝殻 リン酸カルシウム 重金属除去 リン酸水素カルシウム二水和物

1. 研究開始当初の背景

生活排水、農業排水あるいは工場廃水が湖や内湾などの閉鎖系水域へ流入することにより窒素、リンなどの栄養塩類濃度が増加する富栄養化現象は、藻類、小生物の繁殖を促し水質の低下を引き起こす。特に、湖沼でのリン塩類の増大に起因するアオコの発生は、水処理施設運転阻害の原因となるばかりではなく、水の悪臭化、貴重な水産資源の枯渇の原因にもなりかねないため早急な対応が求められている¹⁾。

我々は以前の研究で、炭酸化処理により硬化させたケイ酸カルシウムが晶析型リン除去材として用いることが可能であることを明らかにした。この研究において、湿潤状態でケイ酸カルシウムを炭酸化することでカルシウムが溶出し、過剰となったシリカ成分が三次元的に重縮合することにより硬化が進行し^{2),3)}、同時に溶出したカルシウムが炭酸ガスと反応し炭酸カルシウム(カルサイト、アラゴナイト)が硬化体の空隙を充填するように析出し、これらの炭酸カルシウムが廃水中のリン除去時にリン酸カルシウムの晶析サイトとなることが明らかになっている⁴⁾⁻⁷⁾。

また、ホタテ貝、カキなどは食用に大量に養殖され、我が国の貴重な水産資源となっている。これらの貝類は、水揚げ地で加工され、都市圏へ出荷されるため大量の貝殻が廃棄物として排出される。しかし、これらの廃貝殻は主成分が無機物であるため焼却処理することができず、現状では海岸などに放置されており腐敗臭などの環境問題の要因となっている。貝殻は炭酸カルシウムおよびコンキオリンと呼ばれるタンパク質の複合材料であるが、貝の種類により主成分となる炭酸カルシウムの結晶構造が異なる。ホタテ貝、カキにおいてはカルサイト型の炭酸カルシウム、アワビではアラゴナイト型の炭酸カルシウムにより構成されている。資源の有効利用の観点から、これらの廃貝殻のセメント、アスファルトなどの充填剤、環境浄化材あるいは種々のカルシウムを含む化合物の原料としての有効利用が種々検討されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。

2. 研究の目的

我々の以前の研究をもとにすると、リン酸カルシウムの晶析サイトとなる炭酸カルシウムとカルシウム溶出源を適正に組み合わせた複合体を作製することにより、晶析型リン除去材の作製が可能と考えられる。そこで本研究では、ホタテやカキの廃貝殻由来の炭酸カルシウムを生活、農業あるいは工業排水中に含まれるリンの除去材の原料としてとして再利用することを検討した。これらの廃貝殻の粉碎物をカルシウム溶出源としての石膏と複合化することにより硬化体を作製し、硬化体の作成条件(廃貝殻の粒子径、配合割合、熱処理条件)がリン除去能に及ぼす影響について検討した。

また、リン除去後にリン除去材の表面に析

出したリン酸カルシウムを用いた鉛やカドミウム等の有害重金属の除去の可能性についても検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 廃貝殻の熱処理条件の検討

貝殻は一般的に主成分の炭酸カルシウムと約1~2%のコンキオリンと呼ばれるタンパク質から構成されており、このタンパク質を含むままでは本研究の目的とするリン酸カルシウムの晶析反応は進行しない可能性がある。したがって、炭酸カルシウムの結晶構造を保持したまま、タンパク質を除去できる熱処理条件を決定するとともに、熱処理の必要性についても検討した。

熱処理は、空気中およびCO₂ガス気流中で行い、粉末X線回折分析による結晶構造の検討、水中に浸漬した際の時間の経過に伴うpHの変化の検討した。

また、種々の温度で熱処理した貝殻とカルシウム溶出源として石膏片を50ppmのリン溶液に浸漬し、リン除去特性を評価した。

(2) 廃貝殻粉-石膏硬化体作成条件の検討

貝殻粉の粒径の影響

自動乳鉢および振動ボールミルを用い種々の条件で粉碎後ふるい分けし、種々の粒子径に調整した貝殻粉と石膏を混合後、イオン交換水を添加して硬化させた。得られた硬化体を50ppmのリン溶液に所定の時間浸漬し、リン除去率を測定した。ここでは、廃貝殻粉の配合割合を30vol%とした。

貝殻粉の配合割合の影響

振動ボールミルを用いた微粉碎した廃貝殻を廃貝殻粉の配合割合が5、10、30、50vol%になる様混合後、イオン交換水を添加して硬化させた。得られた硬化体を50ppmのリン溶液に所定の時間浸漬し、リン除去率を測定した。

(3) 廃貝殻粉-石膏硬化体の炭酸化の検討

廃貝殻粉-石膏硬化体を長時間リン溶液に浸漬後、風乾すると硬化体表面が剥離し、繰り返しリン除去材として利用することが困難であることが判明したため、硬化体の浸漬時の耐久性を高めるために硬化体の炭酸化を行った。

廃貝殻粉を900℃で熱処理することにより完全に酸化カルシウムにしたものを未処理の廃貝殻粉、石膏と混合後、イオン交換水を添加して硬化させた。得られた硬化体を、炭酸水素ナトリウムの飽和溶液に減圧下で浸漬し含浸後、CO₂圧0.4MPa、30℃で6時間炭酸化処理を行った。炭酸化後の硬化体を50ppmのリン溶液に所定の時間浸漬し、リン除去率を測定した。また、溶液中での耐久性を評価するため、炭酸化処理を施さない硬化体を比較とし、イオン交換水を用いて煮沸試験を行い、重量減少を測定した。

(4) 貝殻表面に析出したリン酸カルシウムによる重金属の除去

石膏をカルシウム溶出源としたリン除去材あるいは廃貝殻の表面には、主に、リン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)が析出することが判明した。ここでは、廃貝殻片を石膏片と一緒に、種々の時間 1000ppm のリン溶液に浸漬し、DCPD の析出量と Pb の除去率との関連性を調べた。また、DCPD の析出量を一定とし、Pb 溶液の pH を 3, 5, 7 と変化させ Pb の除去率の変化を調べた。

ここでは、初期の Pb の濃度は 50ppm とした。

4. 研究成果

(1) 廃貝殻の熱処理条件の検討

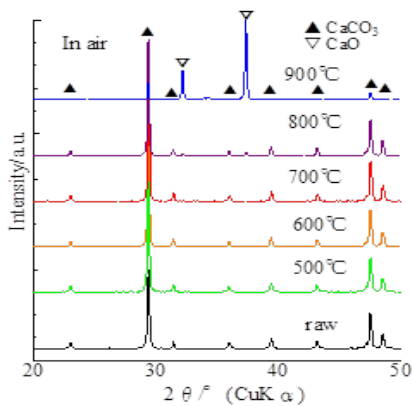


図1. 空气中で熱処理した貝殻粉の粉末X線回折結果

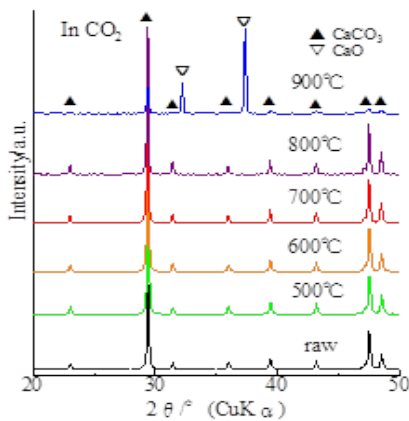


図2. CO₂ 気流中で熱処理した貝殻粉の粉末X線回折結果

図1および2に空气中およびCO₂ 気流中で熱処理したホタテ貝殻粉の粉末X線回折結果を示す。空气中で熱処理した場合には、800 で炭酸カルシウムの分解生成物である酸化カルシウムが検出できたが、CO₂ 気流中では検出できなかった。900 では、空气中CO₂ 気流中どちらも CaO の生成が見られた。このことより、空气中では700、CO₂ 気流中では、800 が炭酸カルシウムの結晶構造を維持する上では熱処理の最高温度と考

えられる。

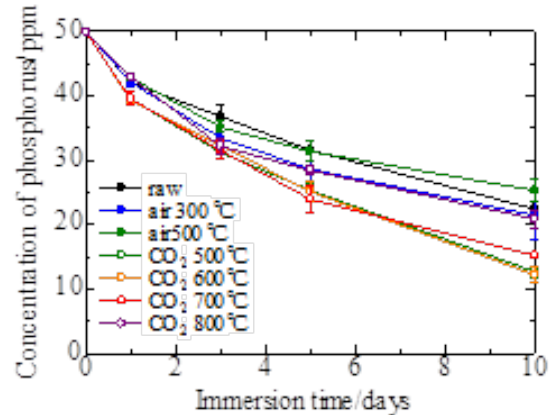


図3. 種々の条件で熱処理したホタテ貝殻を用いたリン除去結果

図3に種々の温度で熱処理したホタテ貝殻片とカルシウム溶出源としての石膏片を50ppm リン溶液に浸漬した時の浸漬時間に対するリン濃度の変化を示す。CO₂ 気流中、600~800 で熱処理した場合に若干リン濃度の低下が大きかった。しかし、空气中では、タンパク質が十分除去できる500 で熱処理した場合でも未処理の物とほとんど差は見られなかった。以上より、貝殻を粉碎し炭酸カルシウム表面が露出すれば、熱処理を施さなくてもリン除去は可能と判断できる。

(2) 廃貝殻粉-石膏硬化体作成条件の検討 貝殻粉の粒径の影響

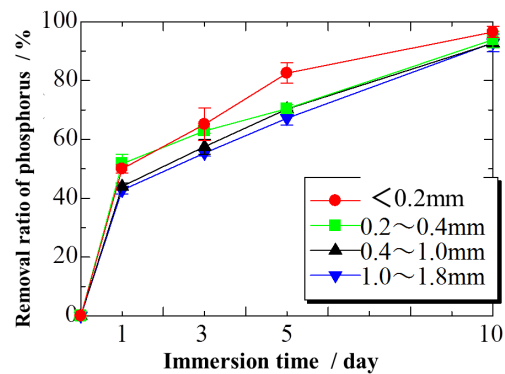


図4. 種々の粒子径のホタテ貝殻粉を30vol%添加した石膏硬化体のリン除去特性

図4に種々の粒子径のホタテ貝殻粉を30vol%添加した石膏硬化体を50ppm リン溶液に浸漬した時の除去特性を示す。差はわずかながら、粒子径の小さい貝殻粉を用いたほうが、リン除去能が高かった。これは、SEM 観察結果をもとに考えると、貝殻粉の粒子径が小さいほど、リン酸カルシウムの晶析サイトとなる炭酸カルシウムが硬化体表面に露出し易いためであると考えられる。

貝殻粉の配合割合の影響

図 5 に振動ミルで粉碎したホタテ貝殻粉 (粒子径 0.2mm) を種々の配合割合で石膏と混合し作製した硬化体を 50ppm リン溶液に浸漬した時の除去特性を示す。

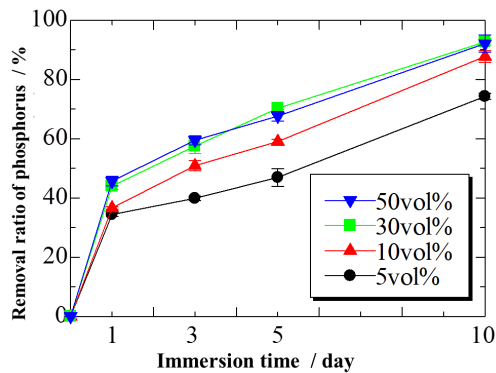


図 5 . 石膏硬化体のリン除去能に及ぼすホタテ貝殻粉配合割合の影響

30vol%までは貝殻粉の配合割合が高くなるほどリン除去率が高くなった。一方、配合割合が 30vol%以上ではリン除去率は殆ど差が見られなかった。配合割合が 50vol%では硬化体の強度が若干低下し、長時間リン溶液に浸漬した場合に表面付近に崩れが見られた。このことより、ホタテ貝殻粉の配合割合としては 30vol%が最適と判断できる。

(3) 廃貝殻粉-石膏硬化体の炭酸化的検討

これまでの実験結果で用いた、廃貝殻粉-石膏硬化体では、長時間リン溶液に浸漬すると石膏の溶解により硬化体表面がもろくなることが判明した。そこで、石膏の溶解を抑えるべく、硬化体に炭酸化処理を施した。

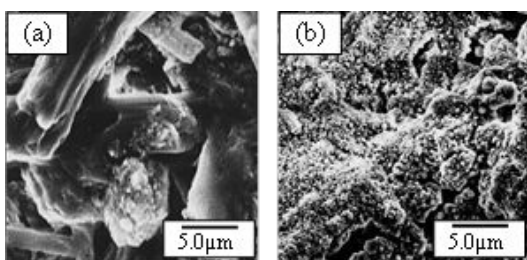


図 6 . 炭酸化前後での硬化体表面の SEM 観察結果 (a)炭酸化前 (b)炭酸化後

図 6 に炭酸化前後の硬化体表面の SEM 観察結果を示す。炭酸化を施すことで表面に微細な粒子が析出し、強固な膜を形成していた。この粒子は、粉末 X 線回折分析の結果より、炭酸化により生成したカルサイト型炭酸カルシウムであることが分かった。

図 7 に炭酸化処理を施した硬化体と未処理の硬化体をイオン交換水中で煮沸した時の煮沸時間に対する重量減少率の変化を示す。炭酸化処理を施すことにより、煮沸時の重量

減少が大きく減少した。このことより、炭酸化処理により表面に炭酸カルシウムの被膜を生成することで、硬化体の水中での耐久性が大幅に向上すると考えられる。

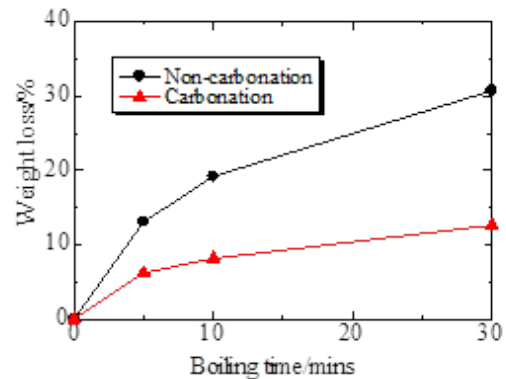


図 7 . 硬化体の煮沸による重量変化

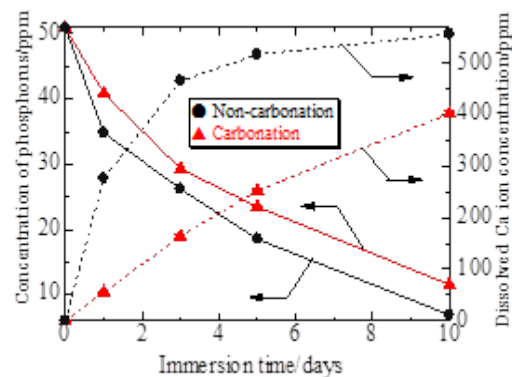


図 8 . 硬化体からのカルシウム溶出量およびリン除去特性に及ぼす炭酸化の影響

図 8 に硬化体からのカルシウム溶出量および 50ppm リン溶液に浸漬した時の除去特性に及ぼす炭酸化の影響を示す。炭酸化処理を施すことによって、カルシウム溶出量は著しく減少したが、リン除去能はわずかに低下しただけであった。

以上の結果のように、ホタテ貝殻粉-石膏硬化体の作製において、貝殻粉の一部を炭酸カルシウムに置き換え硬化後炭酸化処理を施すことにより硬化体表面に炭酸カルシウムの被膜が生成し、石膏の溶解が抑制でき、水中での耐久性が向上することが判明した。石膏の溶解が抑制されることにより、溶出するカルシウムイオンの濃度は減少するが、十分なリン除去能は維持できることが確認できた。

(4) 貝殻表面に析出したリン酸カルシウムによる重金属の除去

これまでのリン除去実験より、硬化体表面には主に DCPD が析出することによりリン除去が進行することが分かった。ここでは、ホタテ貝殻片に析出した DCPD を用いた鉛

の除去について検討した。

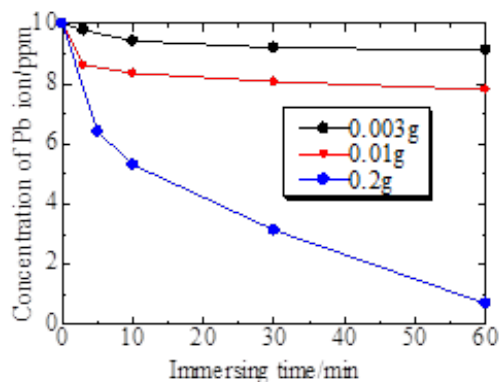


図9 .DCPDの析出量が異なるホタテ貝殻片を用いた鉛の除去

図9に,DCPD析出量が異なるホタテ貝殻片を pH2, 鉛濃度 10ppm の溶液に浸漬した場合の鉛除去特性を示す. 図中, に表示した重量はホタテ貝殻片 1g に析出した DCPD の重量である.

ホタテ貝殻表面への DCPD 析出量が多いほど, 鉛除去能が高くなった.

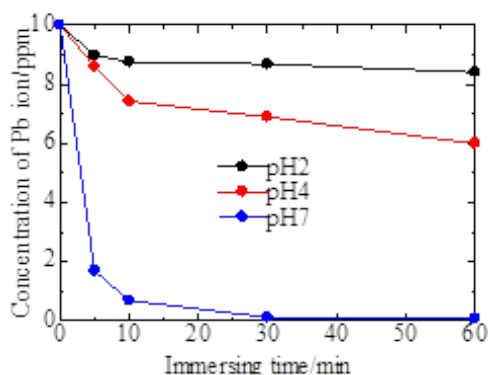


図10 .鉛除去能に及ぼす溶液 pH の影響

図10に, DCPD析出量を 0.008g/1g 貝殻片として, pH の異なる 10ppm 鉛溶液に浸漬した場合の鉛除去能を示す. 鉛溶液の pH が高いほど鉛除去能が高かった. pH が低い領域では貝殻表面へのヒドロキシパイロモファイト ($Pb_5(PO_4)_3OH$) の析出, pH が高い領域では, DCPD がヒドロキシアパタイトへの転移し, カルシウムとのイオン交換により鉛除去が進行すると考えられる.

(5) 総括

ホタテ貝殻は微粉碎することにより熱処理を施さなくても炭酸カルシウム露出面が生成するため, リン除去材の原料として用いることが可能であった.

ホタテ貝殻粉-石膏硬化体をリン除去材と用いる場合, 貝殻粉の粒径は小さいほどリン除去能は高くなった. また, 配合割合は,

30vol%以下が望ましい. しかし, 長時間リン溶液に浸漬すると, 硬化体表面が剥離する問題点が明らかになった.

ホタテ貝殻粉の一部を酸化カルシウムで置換し, 石膏で硬化させた後, 炭酸化処理を施すことで長時間リン溶液に浸漬しても表面の剥離もなく水中での耐久性が向上し繰り返し使用が可能となった.

リン除去材表面に析出した DCPD を用いて鉛の除去が可能であり, 鉛溶液の pH が高い場合に, 鉛除去能は高くなった. この結果より, リン除去後の硬化体は鉛除去材と使用できることが分かった.

引用文献

稲森悠平他, NTS, 水循環社会に向けた排水・汚水処理技術の取り組み 排水汚水処理技術集成, 2007 3-28

塩見治久, 高田優子, 塩野剛司, 北村 真, 大杉高志, 神谷昌岳, 炭酸ガス処理による $CaSiO_3$ の固化に及ぼすメカノケミカル効果, 材料, 51 巻, 2002, 610-616

高田優子, 塩見治久, 一色俊之, 塩野剛司, 北村 真, 大杉高志, 神谷昌岳, CO_2 処理による $CaSiO_3$ の固化機構, 材料, 52 巻, 2003, 571-575

塩見治久, 向井仁志, 増井睦美, 橋詰良美, 秋田有紀子, メカノケミカル処理したケイ酸カルシウムを用いたリン吸着剤の開発, 材料, 53 巻, 2004, 618-622

白川末緒, 塩見治久, 加圧流動床石炭灰のケイ酸カルシウム系リン吸着剤への応用, 材料, 55 巻, 2006, 688-692

福井良太, 倉橋智彦, 塩見治久, 北口聡子, 白川末緒, ワラストナイト系脱リン材のリン除去特性に及ぼす石膏添加の効果, 材料, 56 巻, 2007, 516-520

仁谷友香, 塩見治久, ワラストナイト系晶析型脱リン材におけるリン除去メカニズムに関する研究, 材料, 61 巻, 2012, 500-504

廣瀬孝, 菊池徹, 横澤幸仁, 内沢秀光, 櫛引正剛, 奈良岡哲志, 廃ペットボトルとホタテ貝殻を原料とした複合材料の基本的特性, 廃棄物学会論文誌, 19 巻, 2008, 310-317

由井浩, 工業調査会, 初歩から学ぶ複合材料, 1997, 114

下野功, 保坂知世子, 都木靖彰, 小林淳

哉,高村巧,ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体製造プロセスに関する研究開発、ノーステック財団 研究報告書,2005 65-73

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

堤 龍馬,塩見治久,廃貝殻由来 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化による晶析型脱リン材の作製,材料,64巻,2015,印刷中(査読有)

吉村晃平,塩見治久,晶析型リン除去材として利用した廃ホタテ貝殻による鉛除去,材料,63巻,2014,442-445(査読有)

吉村晃平,塩見治久,ホタテ廃貝殻の有効利用による晶析型リン除去材の開発,材料,62巻,2013,373-376(査読有)

仁谷友香,塩見治久,ワラストナイト系晶析型脱リン材におけるリン除去メカニズムに関する研究,材料,61巻,2012,500-504(査読有)

[学会発表](計11件)

川原啓輔,塩見治久,廃ホタテ貝殻を用いた水質浄化材の作製,第58回日本学会材料工学連合講演会,2014年10月27-28日,京都テルサ(京都府・京都市)

井原 風,塩見治久,Zn-Al系ハイドロタルサイト様化合物の合成条件がリン除去能に及ぼす影響,第58回日本学会材料工学連合講演会,2014年10月27-28日,京都テルサ(京都府・京都市)

川原啓輔,塩見治久,廃ホタテ貝殻を用いた水質浄化材の作製,第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会,2014年7月25日,大阪府立大学(大阪府・堺市)

堤 龍馬,塩見治久,廃貝殻由来 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化による晶析型脱リン材の作製,144回セラミック材料部門委員会学術講演会,2014年7月15日,京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

堤 龍馬,塩見治久,吉村晃平,ホタテ貝殻の晶析型脱リン能に及ぼす熱処理の影響,第57回日本学会材料工学連合講演会,2013年11月25-26日,京都テルサ(京都府・京都市)

吉村晃平,塩見治久,水産系廃棄物を用いた水質浄化セラミックスの開発,第8回日本セラミックス協会関西支部学術講演会,2013年7月26日,龍谷大学(滋賀県・

大津市)

吉村晃平,塩見治久,晶析型リン除去剤として用いた廃ホタテ貝殻による鉛除去,141回セラミック材料部門委員会学術講演会,2013年7月19日,京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

吉村晃平,塩見治久,ホタテ廃貝殻の有効利用による晶析型リン除去剤の開発,138回セラミック材料部門委員会学術講演会,2012年7月10日,京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

久世賢明,塩見治久,ハイドロタルサイト様化合物を用いたリン酸イオン除去・回収に関する研究,第7回日本セラミックス協会関西支部学術講演会,2012年7月13日,神戸大学百年記念館(兵庫県・神戸市)

吉村晃平,塩見治久,水産系廃棄物を用いた晶析型脱リン材の開発,第7回日本セラミックス協会関西支部学術講演会,2012年7月13日,神戸大学百年記念館(兵庫県・神戸市)

倉本卓治,塩見治久,種々の陰イオンをインターカレーションしたMg-Alハイドロタルサイトのリン除去特性,第7回日本セラミックス協会関西支部学術講演会,2012年7月13日,神戸大学百年記念館(兵庫県・神戸市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩見 治久 (SHIOMI, Haruhisa)
京都工芸繊維大学大学院・工芸科学研究科・准教授
研究者番号:60215952

(2)研究分担者

塩野 剛司 (SHIONO, Takeshi)
京都工芸繊維大学大学院・工芸科学研究科・准教授
研究者番号:30178850