

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420717

研究課題名(和文) 焼成ホタテ貝殻によるセシウム吸着機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of mechanism for adsorbing cesium with calcined scallop shells

研究代表者

竹内 謙 (Takeuchi, Ken)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：80339134

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)：ホタテ貝殻の多くは産業廃棄物として廃棄されている。再利用される場合も、その多くは炭酸カルシウムの原料として使われるにすぎない。しかし、炭酸カルシウムは石灰岩から生産されており、その原料として貝殻を使う有意性がない。そこで、本申請者は、石灰岩には無い、ホタテ貝殻のみの持つ新たな機能性を引き出すことで、貝殻の有効利用を行うことを目標として研究を行って来た。実現すれば廃棄物の低減と、新規機能性材料の開発といった一挙両得が狙える。その中で、科学研究費を用いての本研究では、貝殻による放射性金属の除去能力に関して検討するとともに、ホタテ貝殻の微視的表面形態の解析から、除去機構を解明することを目的とする。

研究成果の概要(英文)：In Japan, scallop shells are considered to be industrial waste. Thus far, attempts for reusing these shells have been mainly limited to the commercial production of  $\text{CaCO}_3$ . Nevertheless, there are no clear economic benefits associated with the use of scallop shells as a source of  $\text{CaCO}_3$ . Hence, we are attempting to investigate a new value-added use for scallop shells as an advanced functional material. In this regard, we focused our attention on nuclear wastewater, which contains radioactive metal ion. In this study, we investigate whether scallop shells demonstrate the ability to remove radioactive metal ion from a solution. From the results obtained, scallop shells can remove metal solutes from a solution; furthermore, as compared to  $\text{CaCO}_3$ , they demonstrate superior ability for removing Sr.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ホタテ 貝殻 吸着 放射性金属

## 1. 研究開始当初の背景

日本国内におけるホタテ貝の漁獲高は年間約30万トンであり、このうち90%以上は北海道産である。これに伴い、年間15万トンのホタテ貝殻が産業廃棄物となっている。

ホタテ貝殻を資源として再利用する試みは、貝殻をその主成分である炭酸カルシウムの原料とするものがほとんどである。実用化した例としては、チョーク、融雪剤、セメント原料、土壌改良剤、道路白線用塗料などがある。しかし、採掘しやすい場所に良質の石灰が大量に存在し、ホタテ貝殻を原料とした炭酸カルシウムはコスト面で大幅に劣るため、単なる炭酸カルシウムの原料としては不利である。

申請者らはこれまでに、焼成したホタテ貝殻の粉末が、水溶液中の金属イオンを吸着する可能性があることを発表した。ホタテ貝殻の炭酸カルシウムは三方晶系の方解石 (calcite) であり、稜柱構造 (角柱構造) や葉状構造であることが知られている。炭酸カルシウムは、焼成後は酸化カルシウム、水溶液中では水酸化カルシウムとなるが、上述の特性は試薬として市販されているものには見られないことから、ホタテ貝殻の化学成分によるものではなく、微細構造に起因すると考えている。この性質を発展させれば、現在大きな問題になっている福島第一原子力発電所から拡散した放射性元素の回収に生かせる。それに加えて、これまで産業廃棄物として厄介者扱いされてきたホタテ貝殻を、資源として有効活用できることになる。また、ホタテの産地は北海道と東北地方に集中しているが、ホタテ貝殻を機能性材料として再利用するプラントを建設できれば、これらの地方に新しい産業を創成し、地域の活性化に貢献できる。

## 2. 研究の目的

汚染水中からのホタテ貝殻による放射性元素の除去を試みるとともに、その除去に拘るメカニズムを解明する。

## 3. 研究の方法

### (1) ホタテ貝殻の粉碎

北海道長万部町の水産加工会社で廃棄されたホタテ貝殻を洗浄した。その後、スタンブミル、自動乳鉢で粉碎し、ふるいで粒径を揃え、サンプルとした。対照実験で用いた石灰岩も同様の方法でサンプルとした。

### (2) 残留濃度の測定

各種濃度 (10 -1000 mg/L) の金属イオンを含んだ溶液に、粒径を揃えた貝殻粉末を入れ、マグネティックスターラーを用いて、所定時間、攪拌を行った。粉末を入れる前と入れた後の金属イオン濃度を原子吸光光度計 (Thermo, iCE3300) で測定し、入れる前の濃度に対する攪拌後の溶液の濃度の割合を算出した。

### (3) 各種表面分析

BET 測定装置 (MicrotracBEL, BELSORP-mini II) で比表面積を測定した。また、電子顕微鏡 (JEOL, JSM-6360A) で表面のモルフォロジーを観察した。

### (4) 中性子散乱測定

ホタテ貝殻が、吸着機能を発現するメカニズムを解明するために、オークリッジ国立研究所において、パルス中性子散乱施設で中性子散乱測定を行った。

### (5) 高輝度X線散乱測定

ホタテ貝殻が、吸着機能を発現するメカニズムを解明するために、SPring-8において、蛍光X線測定およびXAFS測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) ホタテ貝殻の表面分析

ホタテ貝殻の内側を電子顕微鏡により観察したところ、図1のような、微細柱状構造を有することが分かった。この構造は、炭酸カルシウム試薬や、石灰岩には見られない構造である。

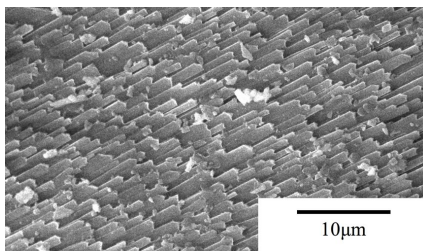


Fig. 1 SEM image of the inner surface of a scallop shell.

一般的に、比表面積が大きいほど、反応速度は大きくなる。図1のホタテ貝殻の微細柱状構造は、表面積を大きくさせている可能性がある。そこで、ホタテ貝殻粉末、石灰岩の粉末、炭酸カルシウム試薬に関して、BET法により、比表面積を測定した。その結果を図2に示す。このように、ホタテ貝殻粉末は石灰岩の粉末に比較して2倍、炭酸カルシウム試薬に比較して10倍の比表面積を有することが分かった。

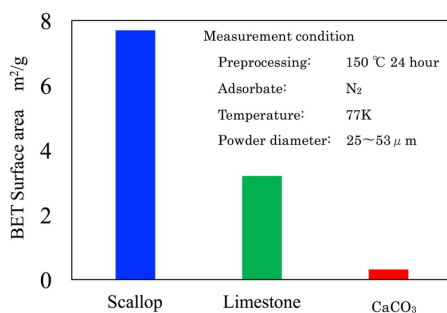


Fig. 2 Comparison of specific surface areas of scallop shell, limestone, and CaCO<sub>3</sub>.

### (2) 貝殻の放射性金属イオン除去性能

我々は、この大きな表面積が汚染水中からの放射性金属イオンの除去に大きく寄与するものと考えた。

先に我々が見いだしたセシウムの吸着は、ホタテ貝殻の焼成粉末にのみ見られたものである。しかし、焼成に必要とされるエネルギーコストが高く、可能であれば、焼成無しで、この性質が発現することが望ましい。そこで、焼成していないホタテ貝殻粉末を用いて、セシウム、ストロンチウムに関して実験を行ったところ、図3に示すように、生のホタテ貝殻粉末がストロンチウム除去能を持つ可能性を見いだした。

図3はそれぞれの粉末のストロンチウム除去能を示している。図の縦軸は、下記の式で現される溶液中のストロンチウム残留率を示している。

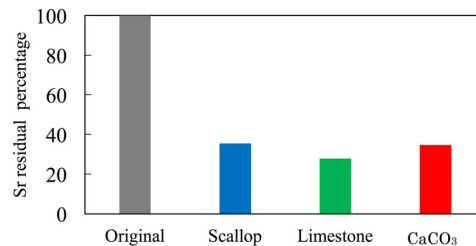


Fig. 3 Residual percentage of Sr using scallop shells, limestone, and CaCO<sub>3</sub>.

Original: Concentration of Sr from a solution stirred without powder.

$$\text{Residual percentage of Sr (\%)} = \frac{A}{B} \times 100$$

この式中でAは各粉末を溶液に投入後、所定時間攪拌し、その後、濾過して粉末を取り除いた溶液のストロンチウム濃度を示している。一方で、Bは粉末を入れずに攪拌した溶液のストロンチウム濃度を現している。すなわち、縦軸の値が低いほど、その粉末のストロンチウム除去能は高い。

図3は、1000mg/Lのストロンチウム水溶液中に60gの各種粉末を投入して15時間、室温で攪拌した結果得られたものである。このよ

うに、貝殻、石灰岩、炭酸カルシウム試薬の粉末を投入した場合、いずれもストロンチウム残留率は30%程度であった。しかし、この結果を見る限りは、石灰岩や炭酸カルシウム試薬に比較して、貝殻が特に優位性を持っているとは言い難い。すなわち、貝殻の比表面積の大きさが活かされていないと推察された。

一方で、図3は、平衡状態に達した後のストロンチウム溶液濃度を示しているが、平衡状態に達する前の状態に関しても解析した。1Lの1000mg/Lストロンチウム水溶液の中に40gのホタテ貝殻を投入攪拌し、ストロンチウム濃度の経時変化を観察した(図4)。

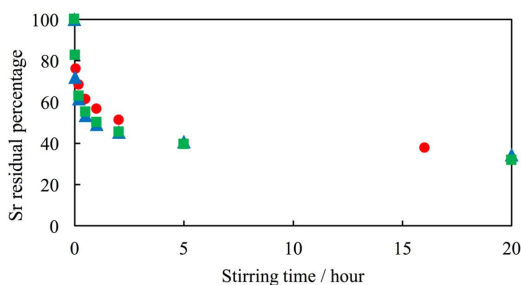


Fig. 4. Residual percentage of Sr in a solution as a function of stirring time.

(▲) Scallop shell (■) Limestone (●) CaCO<sub>3</sub>

貝殻、石灰岩、炭酸カルシウムを投入した溶液はいずれも、似たような経時変化を示し、これを見る限り、1000mg/Lの初期濃度のストロンチウム溶液では、平衡に達する前でも、比表面積の大きさが効いていないことが分かった。

そこで、表面積による相違を際立たせるために、1000mg/Lよりも小さなストロンチウム濃度で、同様の実験を行った。図5は、粉末を投入攪拌する前の溶液のストロンチウム濃度を横軸に、投入攪拌後のストロンチウムを縦軸に、プロットしたものである。

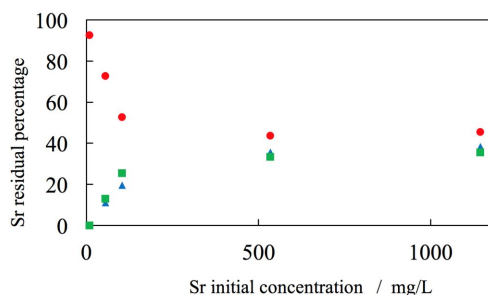


Fig. 5. Residual percentage of Sr in a solution as a function of the initial Sr concentration.

(▲) Scallop shell (■) Limestone (●) CaCO<sub>3</sub>

図5は、10mg/Lから1000mg/Lのストロンチウム溶液1Lに60gの粉末を加えて、15時間攪拌することで得たものである。

初期ストロンチウム濃度が500mg/L以上では、貝殻、石灰、炭酸カルシウム試薬、ともに、ストロンチウム残留率は40%程度であった。一方で、500mg/L以下の初期ストロンチウム濃度では、その濃度が下がるに従って、ストロンチウム残留率は、炭酸カルシウムでは増加する一方で、貝殻と石灰では減少した。

初期ストロンチウム濃度が10mg/Lでは、貝殻と石灰では、ストロンチウム残留濃度が0%になった。

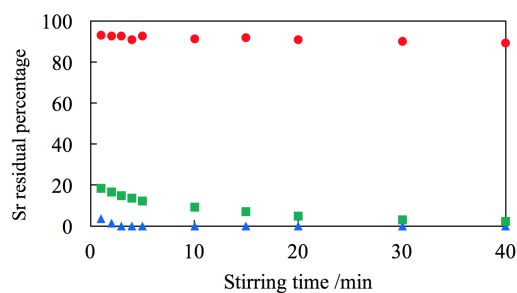


Fig. 6. Residual percentage of Sr (10 mg/L Sr) as a function of stirring time.

(▲) Scallop shell (■) Limestone (●) CaCO<sub>3</sub>

図6に10mg/Lのストロンチウム水溶液1Lに粉末60gを投入攪拌し、経時変化を観察した結果を示す。石灰岩の場合は、およそ40分で、ストロンチウム残留濃度が0%になったのに対して、貝殻の場合、3分間で0%になった。このことは、10mg/Lのストロンチウム水溶液

からの除去能に関して、貝殻に優位性があることを明確に示している。

ストロンチウム溶液濃度が10mg/L付近において、貝殻の優位性は、貝殻の表面積に起因していると考えられる。そこで、除去のメカニズムを知る第一歩として、吸着等温線による解析を行うこととした。

10mg/Lから200mg/Lのストロンチウム水溶液50mgに3gの粉末を加えて15時間攪拌し、吸着等温線をプロットした(図7)。

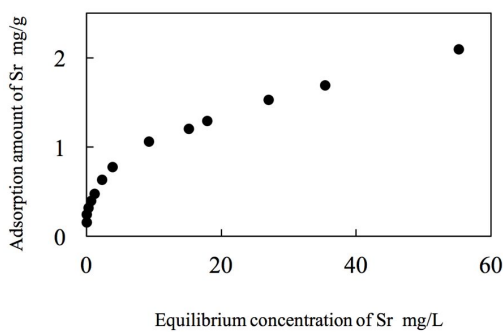


Fig. 7. Adsorption isotherm of scallop shells in a Sr solution.

この吸着等温線を、下記に示すFreundlich式を用いて解析した。

$$W = KC^n$$

Freundlich式は吸着の型を解析する場合に、一般に用いられる式である。ここで、 $W$ は吸着量、 $C$ は平衡濃度、 $K$ と $n$ は吸着に拘る係数である。

測定から得た図7の吸着等温線をFreundlich式を用いてフィッティングしたところ、式中の $n$ の値が0.36となった。Freundlich吸着等温線では、 $n$ が1以下であると、低濃度において吸着現象が起きていることを示唆するとされている。

したがって、図7より、ストロンチウム濃度が10mg/Lから200mg/Lの間では、吸着によ

ってストロンチウムが除去されていると考えた。

現在、解析中であるが、オークリッジ国立研究所のパルス中性子散乱施設で測定した中性子回折結果では、1000mg/L以上の濃度のストロンチウム水溶液に浸漬した貝殻粉末には、炭酸ストロンチウムが含まれていることが分かっている。

また、10mg/Lの濃度のストロンチウム水溶液に浸漬した貝殻粉末の表面解析に関しては、SPring-8の蛍光X線とEXAFSの測定を行ったが、Sr-Sr間の相関は見られず、Sr-O間の相関が見られた。このことから、10mg/Lの濃度でも炭酸ストロンチウムが生成していると考えている。これらに関しては、現在も解析中であり、まとめ次第、論文として発表する予定である。

以上の結果は、元来、産業廃棄物として廃棄されていたホタテ貝殻を、福島第一原子力発電所から排出する汚染水中に放射性金属イオンの吸着に使用できることを示しており、安価で環境負荷の小さな、吸着剤開発に繋がるものである。

今後は、現在解析中の結果と併せて得られる詳細な吸着メカニズムを基礎として、さらに吸着能の高いホタテ貝殻材料の開発へと繋げて行く。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Fumihito Mihara, Ken Takeuchi, Sanae Tamura, Yasushi Idemoto and Yasuo Kogo, The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Strontium, MRS Advances, 査読有, in press

Fumihito Mihara, Ken Takeuchi, Sanae Tamura, Yasushi Idemoto, Yasuo Kogo, The Use of Scallop Shell Powder as a

Method of Extracting Alkaline-Earth Metals, ECS Transactions, 査読有, Vol.66(39), p.9-13(2015)

竹内 謙、三原史寛、田村早苗、向後保雄、ホタテ貝殻の有効利用, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 査読有, Vol.22, p.85-91(2015)

竹内 謙, ホタテ貝殻の研究動向, 科学フォーラム, 査読無, Vol.359, p.4-5(2013)

〔学会発表〕(計9件)

Fumihito Mihara, Ken Takeuchi, Sanae Tamura, Yasushi Idemoto, Yasuo Kogo, The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Strontium, 2016 MRS Spring Meeting, March 27, 2016, Phoenix(USA)

三原 史寛, 竹内 謙, 田村早苗, 秋山好嗣, 井手本康, 向後保雄、ホタテ貝殻粉末を用いた Sr 吸着性能評価、第 29 回日本吸着学会研究発表会、2015 年 11 月 20 日、徳島大学(徳島県・徳島市)

三原史寛, 竹内 謙, 田村早苗, 井手本康, 向後保雄, ホタテ貝殻粉末を用いた金属イオンの吸着性能評価, 長万部地方創生サミット, 2015年9月5日~6日, 東京理科大学(北海道・長万部町)

竹内 謙, ホタテ貝殻の吸着性を利用した資源化, 長万部地方創生サミット, 2015年9月5日, 東京理科大学(北海道・長万部町)

Fumihito Mihara, Ken Takeuchi, Sanae Tamura, Yasushi Idemoto, Yasuo Kogo, The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Alkaline-earth Metals, 227th ECS Meeting, May 26, 2015, Chicago(USA)

三原史寛, 竹内 謙, 田村早苗, 向後保雄, ホタテ貝殻と石灰岩による金属イオン収着の性能評価, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 28 日, 北海道大学(北海道・札幌)

竹内 謙, ホタテ貝殻の新しい利用方法の研究, 第 2 回長万部シンポジウム, 2013 年 9 月 29 日、東京理科大学(北海道・長万部町)

Fumihito Mihara, Ken Takeuchi, Yasuo Kogo, Sanae Tamura, Hiroataka Honda, Adsorption assessment of scallop shell powder, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), September 7-10, 2013, 東京理科大学(北海道・長万部町)

古屋仲秀樹、大木久光、佐原 猛、竹内 謙、笠井利浩、古屋仲茂樹、社本真一、フロンテーション法による放射性廃液処理、第 2 回環境放射能除染研究発表会、2013 年 6 月 5 日、タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 謙 (TAKEUCHI KEN)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号 : 80339134