

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05113

研究課題名(和文) 未利用海洋資源の酸塩基特性を活かした組み合わせ生物吸着法による有価金属回収

研究課題名(英文) Recovery of valuable metals by biosorption technique based on the acidic and basic properties of unused marine resources

研究代表者

寺門 修 (Terakado, Osamu)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

研究者番号：90402487

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：マコンブ仮根部を用いた2価金属イオン混合溶液の吸着選択性について調査したところ、アーヴィング・ウィリアムス系列に従って最大で10倍程度の吸着量の違いが見られ、吸着選択性が明らかとなり、金属イオン分離の可能性が示された。ウニ殻に関しては、種々の金属イオンを固定化することだけでなく、陰イオンの固定化も可能であり、また高温処理においてもフッ素を固定化する能力があることを基礎的に明らかにすることができた。さらには、マコンブ仮根の炭化を検討したところ、高比表面積活性炭を製造することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究代表者所属機関のある北海道の主要海産物である昆布は水揚げ量が国内の97%、ホタテは同99%、ウニは同55%と極めて高い水準にある。これらの流通・加工に伴い、膨大な廃棄物が出てくることから、その有効利用を模索した本研究成果の社会的意義は大きいと考える。今後、排水処理における金属イオン回収プロセスへの社会実装につなげるために、プロセスコストなどの検討をするだけでなく、金属生産業・漁業者との新たな連携を模索する。

研究成果の概要(英文)：The selectivity of divalent metal ions uptake from mixed solutions was investigated for kelp holdfasts. The adsorption selectivity of maximum 10-fold difference was found according to the Irving-Williams series, indicating the possibility of metal ion separation. As for sea urchin shells, it was found that not only various metal ions can be immobilized, but also anions can be immobilized. The ability of fluorine fixation at high temperature treatment was also clarified. Furthermore, the carbonization of kelp holdfasts resulted in the formation of activated carbon with a high specific surface area.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：Adsorption Kelp Sea urchin

1. 研究開始当初の背景

漁業製品の加工・取り扱いにおいて多様な廃棄物が生じる。たとえば、貝殻や海藻類の仮根・加工くずである。このうち、海藻類についてはアルギン酸やフコイダンなどの粘質多糖類を多く含む。これら粘質多糖類はカルボキシ基やスルホ基などのイオン交換性である酸性官能基を多く持つため、金属イオンの吸着材として極めて有望であると考えられる。海藻など生物体による吸着現象は Biosorption 法として知られ、申請者らは、海藻中多糖量と溶液イオン量との関係など化学量論的議論に基づいた研究を科研費基盤Cなどの研究費で行ってきた。これらの研究成果から、さらなる海洋未利用資源の利用について展開するとともに、確固たる物理化学的原理に基づいた有効利用法の開発を推進する必要性を認識した。

上記酸性粘質多糖類による金属イオンとのイオン交換は溶液 pH に依存し、それぞれの金属種によって異なるイオン交換平衡を示す。したがって溶液 pH を変化させることで、金属分離が可能である。また、吸着の速度論を利用したプロセスも原理的には構築可能である。

そこで、酸性粘質多糖を含む海藻に塩基性である炭酸カルシウムを主成分とする貝類を添加し、組み合わせ生物吸着法という新しい金属分離プロセスの開発を目指した。このために、貝殻による吸着試験やその有効利用についての基礎的検討を実施する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者所属機関のある北海道の主要海産物である昆布（水揚げ量シェア国内 97%）とホタテ（同 99%）・ウニ（同 55%）殻を組み合わせ金属イオン吸着プロセスに関する基礎研究を実施し、溶液条件ならびに吸着材の相互影響を考慮しながら金属吸着量を学術的に明らかにすることを目的とした。金属イオンとしては Cu, Ni, Co などの有価金属をターゲットとした。また、研究の進展とともに漁業製品の廃棄物の多様性への認識が高まったことから、昆布や貝殻の更なる有効利用を検討するために、昆布の炭化処理や貝殻の主成分である炭酸カルシウムを用いた酸性ガス処理への展開などを図ることを目的とした。

3. 研究の方法

ホタテ、ウニ貝殻は、研究代表者所属機関のある函館市内の漁業関係者から直接入手した。ミルにより粉碎後、所定粒度にふるい分けし、蒸留水で洗浄後、乾燥させた粉末を出発物質とする。この粉末試料に対してバッチ式吸着試験を実施した。所定の濃度に調製した金属イオン含有水溶液に粉末試料を導入し、溶液中の金属イオン濃度変化を所属機関所有の原子吸光により定量した。

また、貝殻やマコンブの有効利用を模索するために、仮根部の炭化処理や、貝殻の主成分である炭酸カルシウムを用いて、リチウムイオン電池のバインダーに使われ

るフッ素系ポリマー中フッ素の固定化処理などの検討などを行った。

4 . 研究成果

マコンブ仮根部を用いた 2 価金属イオン混合溶液の吸着選択性について調査したところ、アーヴィング・ウィリアムス系列に従って最大で 10 倍程度の吸着量の違いが見られ、吸着選択性が明らかとなった。本結果から、昆布など、海藻類の廃棄物を用いた金属イオン分離の可能性が示された。

ムラサキウニ殻による水溶液中の銅 (II) イオン除去についての検討などを行ったところ、750 ℃ において焼成すると、銅 (II) イオン除去が速やかに進行することがわかった。濃度が急激に下がった要因として、ウニ殻の焼成、すなわち脱炭酸反応が関係していると考えられる。また、吸着試験前後のウニ殻に対する XRD 分析結果から、塩基性硫酸銅が沈殿物として生成されていると考えられた。さらに他のイオンについて比較検討したところ、硫酸銅の除去が他のイオンないし硫酸銅イオン以外の銅イオンと比べて $10^2 \sim 10^3$ 倍程度除去されることが明らかとなった。すなわち、塩基性硫酸銅が沈殿物として生成し、結果として銅イオンが除去される影響が極めて強いことが明らかとなった。さらに水溶液中の陰イオン除去についても検討し、共存カチオンの影響について検討を行った。その結果、フッ化物イオン吸着も可能であることを基礎的に示すとともに、共存するカチオンについて、 $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順で吸着量が増えることなどが明らかとなった。

その他の有効利用として、貝殻の構成成分である炭酸カルシウムについて、フッ素を含むポリマーを加熱する際に発生するフッ化水素を固定することも見出した。昆布に関しては、マコンブ仮根の炭化を検討したところ、塩化亜鉛賦活法により、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の高比表面積活性炭を製造できることが明らかとなった。これより、マコンブ仮根から新たな吸着剤の製造が可能であることを基礎的に示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Osamu Terakado, Futoshi Tanaka, Yuki Tsunamori	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation of Activated Carbon from Holdfasts of Kelp, Large Brown Seaweed, Saccharina japonica	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Engineering	6. 最初と最後の頁 71-81
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4236/eng.2021.132006	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Futoshi Tanaka, Lkhagvasuren Gungaajav, Osamu Terakado, Shunsuke Kuzuhara, Ryo Kasuya	4. 巻 702
2. 論文標題 Dehydrofluorination behavior of poly(vinylidene fluoride) during thermal treatment using calcium carbonate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Thermochimica Acta	6. 最初と最後の頁 178977
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tca.2021.178977	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三好舞美, 今津遼也, 寺門修
2. 発表標題 道南産漁業系廃棄物を用いた金属イオン吸着
3. 学会等名 第26回高専シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今津遼也, Moudhak Fatima, 寺門修
2. 発表標題 道南産昆布の仮根を用いた金属イオンの吸着平衡
3. 学会等名 第30回廃棄物資源循環学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部大和, Nour Marhabi, 寺門修
2. 発表標題 ウニ殻を用いた水溶液中有害金属イオンの回収
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今津遼也, 寺門修, Fatima Moudhak
2. 発表標題 道南産真昆布の非可食部を用いた金属イオン吸着
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中太, 今津遼也, 寺門修
2. 発表標題 昆布非可食部を原料とした活性炭製造の検討
3. 学会等名 第30回廃棄物資源循環学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中太, ゲンガージャワルハグワスレン, 寺門修, 粕谷亮
2. 発表標題 塩基性化合物によるフッ素系ポリマーからのフッ化水素捕捉
3. 学会等名 第26回高専シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Futoshi Tanaka, Lkhagvasuren Gungaajav, Osamu Terakado, Shunsuke Kuzuhara, Ryo Kasuya
2. 発表標題 Emission control of hydrogen fluoride during thermal treatment of poly(vinylidene fluoride), a representative binder material in LIBs
3. 学会等名 Sustainable Minerals '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	葛原 俊介 (Kuzuhara Shunsuke) (60604494)	仙台高等専門学校・総合工学科・准教授 (51303)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------