

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656419

研究課題名(和文) 焼成ホタテ貝殻粉末による水溶液からの金属の回収

研究課題名(英文) Extract metals from aqueous solution by a calcined scallop shell powder

研究代表者

竹内 早苗(田村早苗)(Takeuchi (Tamura), Sanae)

東京理科大学・基礎工学部・准教授

研究者番号：90277286

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)： 研究代表者らはこれまでに、焼成したホタテ貝殻の粉末が水溶液中のナトリウムイオンやセシウムイオンを吸着することを見いだしていた。本研究では、ホタテ貝殻粉末の粉碎や焼成の最適条件を探索した。その結果、ホタテ貝殻粉末はこれらのイオンを有意に吸着するものの、ばらつきが激しく、再現性が乏しいことが明白となった。ナトリウムイオンやセシウムイオンに加えてストロンチウムイオンについても検討を行ったところ、ホタテ貝殻を粉碎しただけの未焼成の粉末を使用した場合に、再現性よくストロンチウムイオンを吸着することがわかった。

研究成果の概要(英文)： We have already found that calcined scallop shell powder adsorb sodium and cesium ions in aqueous solution. In this study, we investigated the optimal conditions for milling and calcination of the scallop shell powder. As a result, we found that the calcined scallop shell powder adsorbs significantly sodium and cesium ions in aqueous solution, however, discrepancies existed in the data obtained from multiple experiments and the reproducibility was not enough. On the other hand, we found that just milled non-calcined scallop shell powder adsorb strontium ion with good reproducibility.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・新機能材料

キーワード：吸着 ホタテ貝殻 セシウム ストロンチウム 微細構造 結晶構造 バイオミネラリゼーション

## 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、北海道だけでも年間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して使用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、道路白線用塗料原料などがある。しかし、国内には採掘しやすい場所に品質の良い石灰岩が大量に存在し、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。また貝殻を機能性材料として利用する研究は、殺菌剤、消臭剤、除菌剤等としての利用があるが、それ以外には国内外にほとんど見られない。

研究代表者らはこれまでに、焼成したホタテ貝殻の粉末が、水溶液中のナトリウムイオンなどを吸着する可能性があることを発表し、特許を取得した(竹内 謙, 竹内 早苗, 本田 宏隆, 三原 史寛, 曾我 公平, “セシウム及びナトリウム吸着剤及びその製造方法”, 特願 2011-169929, 特開 2013-033005)。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。これを発展させれば、海水中や廃水中の微量金属の回収に利用できる可能性がある。ホタテ貝殻の微細構造を機能性材料として利用できるならば、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。

## 2. 研究の目的

### (1) 吸着可能な金属の調査

ナトリウム、セシウム以外にどのような金属を吸着可能かについて、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を中心に、系統的に調査する。

### (2) ホタテ貝殻粉末の最適処理条件の探索

ホタテ貝殻粉末の粉碎や焼成の最適条件を探索する。

## 3. 研究の方法

### (1) 吸着可能な金属の調査

中身を除去したホタテ貝殻をブラシを用いて水道水で洗浄後、さらに超音波洗浄機を使用して、イオン交換水中で10分間×5回、エタノール中で10分間×1回洗浄した。これを放置乾燥後、ハンマーで粗く砕き、さらに

スタンプミルで粉碎した。続いて分級した粉末試料をアルミナるつぼに入れ、電気炉(管状炉)で焼成した(昇温速度:5℃/min、焼成温度:1000℃、保持時間:3時間、自然冷却)。焼成後のホタテ貝殻粉末をガラスカラム(内径30mm)に30g充填し、各金属の硝酸塩を用いて1000ppmに調製した水溶液を注いだ。カラムを通す前と通した後の水溶液中の金属イオン濃度の差をフレイム原子吸光分光光度計(Thermo Scientific, iCE3000)及びICP発光分析装置(依頼分析、島津テクニサーチ)にて測定し、金属イオンの吸着の有無を調べた。また、様々な段階のホタテ貝殻試料を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、以降SEMと略記、JEOL JSM-6360A)で観察した。

### (2) ホタテ貝殻粉末の最適処理条件の探索

ホタテ貝殻の粉碎及び焼成の最適条件を探索することを目的として、ここまでの研究で吸着が認められた金属種の中で、研究対象をナトリウムとセシウムに絞って、上記(1)と同様の金属イオン濃度の測定を、様々な粉碎(ハンマーのみ、ハンマー+スタンプミル、ハンマー+アルミナ乳鉢)及び様々な焼成条件(焼成温度、昇温速度、焼成雰囲気など)のもとで行った。

## 4. 研究成果

### (1) 吸着可能な金属の調査

アルカリ金属とアルカリ土類金属を中心に調査した結果、すでに吸着が認められているナトリウム及びセシウム以外に、ストロンチウムに関して、焼成ホタテ貝殻粉末を通す前と通した後で5%程度の濃度減少が見られた。リチウム、マグネシウム、カリウム、バリウムは吸着がほとんど認められなかった。なお、カルシウムはホタテ貝殻の主成分であるため、除外した。

ナトリウムとセシウムに関しては、カラムを通す前と通した後の水溶液中の金属イオン濃度に有意に差が認められた(最大99%減)ものの、得られる値のばらつきが激しく、再現性が乏しかった。これは、生体(軟体動物の外骨格)であるホタテ貝殻は、人工的に合成された材料と異なり、貝殻の貝齡(稚貝か成貝か)や、海水からあげてからの時間(生きていた状態のものを使用したか、あるいは廃棄物投棄所で風雨にさらされた状態のものを使用したか)などによって、無視できない個体差(もしくは経時変化)が存在していたためではないかと考えられる。

なお、これらのアルカリ金属及びアルカリ土類金属以外にも、銅および金に関して吸着が見られていることから、イオン化傾向や水溶液中における標準電極電位及び属やイオンの価数以外のものが吸着機構にかかわっている可能性が示唆された。

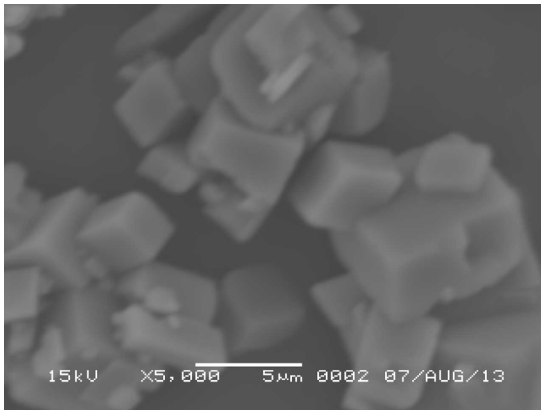


図1 市販試薬の炭酸カルシウム（熱処理なし）

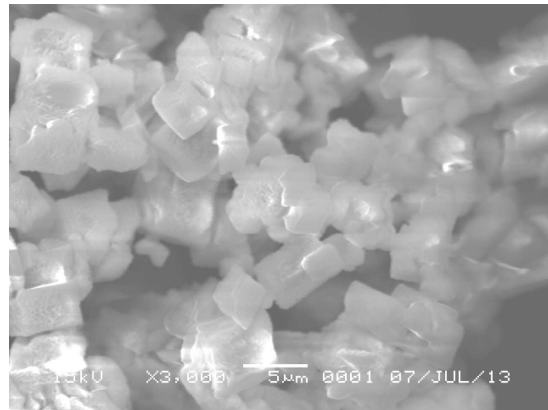


図5 市販試薬の炭酸カルシウム（熱処理後）  
（※図1と5では倍率が異なるので注意）

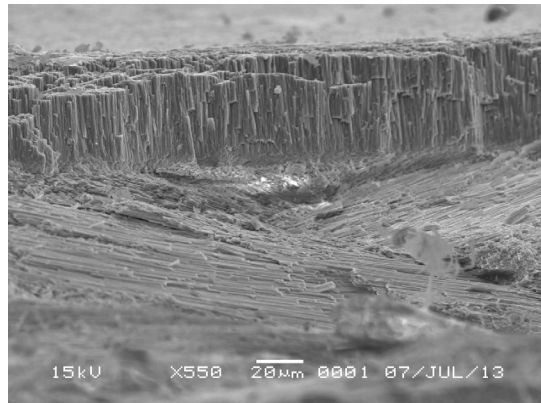


図2 未焼成ホタテ貝殻の断面  
（低倍率、上方向が貝殻表面（貝の身側））

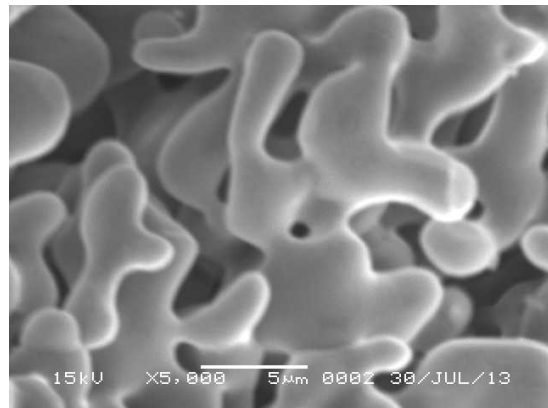


図6 1000°Cで焼成後のホタテ貝殻粉末

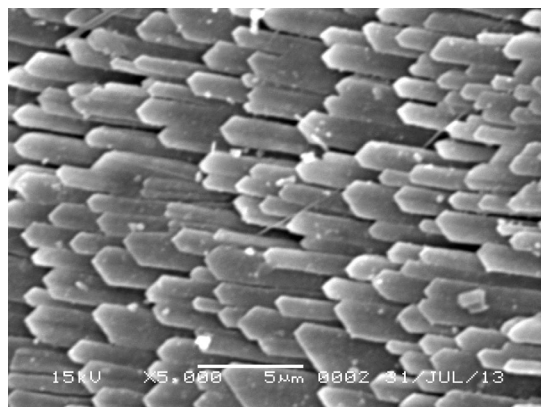


図3 未焼成ホタテ貝殻の稜柱（柱状）構造  
（図2の貝の身側の貝殻表面を  
斜め上から高倍率で観察したもの）

(2) 様々な段階のホタテ貝殻試料のSEM観察

焼成前のホタテ貝殻の主成分は炭酸カルシウムであるが、市販試薬の炭酸カルシウムをSEM観察した結果（図1）と焼成前のホタテ貝殻をSEM観察した結果（図2、3、4）は大きく異なっていた。未焼成のホタテ貝殻をハンマーで砕いてその断面を低倍率で観察すると（図2）、貝の身側の表面に近い部分には細い稜柱（柱状）構造が貝殻表面に対して垂直に並んでおり（図3）、その下にベニヤ板のようにいろいろな向きの層が重なっている様子（交差板構造）（図4）が観察された。

続いて、上記(1)と同様の熱処理を行った市販試薬の炭酸カルシウム（図5）及びホタテ貝殻粉末（図6）のSEM観察を行った。まず市販試薬の炭酸カルシウムに関しては、図1（熱処理なし）と図5（熱処理後）を比較すると、結晶の形にはほとんど変化が見られなかった。図1の熱処理なしの結晶の表面が平滑であるのに対し、図5の熱処理後の結晶の表面が荒れているのは、焼成時に炭酸カルシウムから二酸化炭素が脱離して酸化カルシウムになったものが、空気中の水分と反応して水酸化カルシウムを生成したことに伴う変化だと考えられる。これに対してホタテ貝殻粉末の場合には、図3及び4（ともに未焼成）と図6（焼成後）を比較すると、その形態は大きく異なり、焼成後の図6では柱状や交差板状の構造は消失し、溶融して焼結したよう

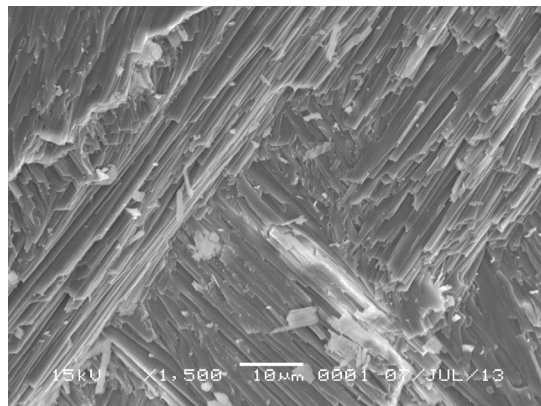


図4 未焼成ホタテ貝殻の交差板構造  
（図2の下半分を高倍率で観察したもの）

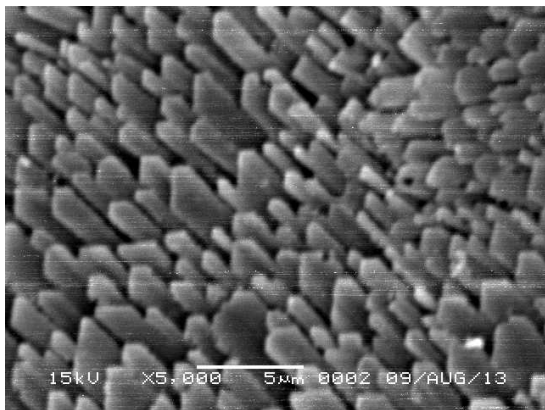


図7 低温(500°C)焼成後のホタテ貝殻粉末な形状に変化していた。

ホタテ貝殻の主成分である炭酸カルシウムは、825°C以上に加熱すると二酸化炭素を放出して酸化カルシウムに変化するので、試みとして、それより低い500°Cでホタテ貝殻粉末を焼成した。1000°Cで焼成した場合には白色の粉末であったが、500°Cで焼成したものは灰色であり、有機物成分が残っているように見受けられた。この500°Cで焼成したホタテ貝殻粉末のSEM観察を行ったところ、図3と同じような微細構造が観察された(図7)。しかし、この500°Cで焼成したホタテ貝殻粉末には、ナトリウムやセシウムの吸着は認められなかった。

さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)のエネルギー分散型X線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、以降EDXと略記)機能により、1000°Cで焼成したホタテ貝殻粉末にセシウムイオン水溶液を注いだ後の、粉末表面上の金属元素の分布状態を測定した。(特性X線を用いるEDXでは、ナトリウムのような軽元素は感度が低いため、重元素のセシウムについて測定した。)その結果、粉末表面のセシウムは、EDXの検出限界以下であった。

貝殻は炭酸カルシウムの結晶とコンキオリンと呼ばれるタンパク質を主とする物質の複合体であることが知られている。焼成時に有機質の大部分は飛散し、その部分が空隙になると考えられるため、当初、その空隙が吸着特性に大きな影響を及ぼすと予想していた。この炭酸カルシウムの結晶とタンパク質の複合体はサブミクロンからナノのスケールであると言われており、アワビ貝殻についての研究例では「高分解能透過型電子顕微鏡による格子像から、単結晶ではなく、有機物に囲まれたナノ結晶(サイズ20~180nm)の集積体である」ことが報告されている。おそらく、ホタテ貝殻についても類似の構造が存在するのではないかと予想したが、走査型電子顕微鏡(SEM)のレベルでは観察できなかった。今後の課題として、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、高分解能透過型電子顕微鏡、シンクロトロンX線回折、中性散乱などを利用して、吸着イオンの吸着部位と構造の関係を探りたいと考えている。

### (3) ホタテ貝殻粉末の最適処理条件の探索

研究期間の当初、ホタテ貝殻の粉碎及び焼成の最適条件を探索することを目的として、ここまでの研究で良好な吸着が得られていたナトリウムとセシウムに絞って、前述の(1)と同様の金属イオン濃度の測定を、様々な粉碎(ハンマーのみ、ハンマー+スタンプミル、ハンマー+アルミナ乳鉢)及び様々な焼成条件(焼成温度、昇温速度、雰囲気など)のもとで行った。しかし上記(1)でも述べたように、ナトリウムとセシウムに関しては、カラムを通す前と通した後の水溶液中の金属イオン濃度に有意に差が認められたものの、得られる値のばらつきが激しく、再現性が乏しかった。

そこで研究方針を転換し、ナトリウムやセシウム以外で、かつこれらに近い性質の金属元素で、再現性の良いデータが得られるものに関して最適条件をまず見つけ、その最適条件をナトリウムやセシウムの研究にフィードバックしようと考えた。

アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちストロンチウムに関しては、焼成ホタテ貝殻粉末を通す前と通した後で5%程度の濃度減少が見られること、また報道番組で福島原発事故で発生した放射性ストロンチウムをリン酸カルシウムのフィルターで除去しているという情報を得たことから、主成分が炭酸カルシウムである貝殻で再現性よくストロンチウムを吸着できるのではないかと考え、ストロンチウムに関して同様の実験を行った。

その結果、すなわちホタテ貝殻を粉碎しただけの未焼成の粉末を使用した場合に、再現性よくストロンチウム濃度が減少することがわかった。これは、ナトリウムやセシウムの場合とは異なる結果である。また、市販試薬の炭酸カルシウムを用いて比較実験を行ったところ、貝殻粉末を用いた場合と同様にストロンチウム濃度の減少が見られたが、減少の度合いは貝殻粉末のほうが大きかった。

### 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1件)

- ① 田村 早苗、ホタテ貝の微細構造、理大 科学フォーラム (東京理科大学 科学教養誌)、査読無、31巻、5号、2014、6-7

[学会発表] (計3件)

- ① F. Mihara, K. Takeuchi, Y. Kogo, S. Tamura, H. Honda, Adsorption assessment of scallop shell powder, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences

(PT-BMES 2013), 2013.9.7-10,  
Tokyo University of Science,  
Oshamambe, Hokkaido

- ② 田村 早苗、ホタテ貝の微細構造、  
第2回長万部シンポジウム（招待講演）、  
2013.9.29、長万部町学習文化センター
- ③ Ken Takeuchi, Hirotaka Honda, Sanae Tamura, Takashi Ishiguro, Yasuo Kogo, Hideki Koyanaka, Joerg Neufeind, Mikhail Feygenson, Alexander Kolesnikov, Extract metals by a treated scallop shell powder, 222nd ECS Meeting, 2012.10.8, Hawaii Convention Center

[その他]

ホームページ等

長万部地域社会研究部門 | 東京理科大学総合  
研究機構

[http://www.tus.ac.jp/rist/lab/lablist/  
cat-01research/1340.html](http://www.tus.ac.jp/rist/lab/lablist/cat-01research/1340.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹内 早苗 (田村 早苗) (TAKEUCHI (TAMURA), Sanae)

東京理科大学・基礎工学部・准教授  
研究者番号：90277286

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし