15508

ホタテ貝殻粉体を用いた放射線汚染水処理剤の開発 Development of Radiation Contaminated Water Treatment Agent Using Scallop Shell Powder

援助対象者 Scholarship Student: 三原 史寛 Fumihiko MIHARA

三原 史寛

東京理科大学大学院 理工学研究科 工業化学専攻
博士後期課程 1 年

Graduate school of pure and applied chemistry, Tokyo University of Science,
PhD Student (D1)

E-mail: 7216709@ed.tus.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 竹内 謙 Ken TAKEUCHI

教授, Professor

E-mail: ken@rs.kagu.tus.ac.jp

成果の概要

研究背景

ホタテガイの水揚げ量は毎年約 50 万トン（農林水産省，2016）で，その内およそ 25 万トンの貝殻が産業廃棄物となっている。ホタテガイ養殖量の多い北日本において貝殻の処理は大きな問題であり，その利用法を模索する必要がある。現在，廃棄されているホタテ貝殻の一部は CaCO_3 の原料としてチョークや土壌改良剤等に使われている。しかし，年間 2 億トン（牧雄一郎ら，2000）が産出されている石灰岩がすでに CaCO_3 の原料として用いられているため，貝殻由来の製品は普及が進んでいない。普及を促進させるためには，ホタテ貝殻特有の性質を見出し，製品に反映させる必要がある。一方で，2016 年 4 月の原発に関する報告書（東京電力，2016）によると福島第一原発周辺には約 80 万トンの汚染水が蓄積し，その処理が問題となっ

ている。汚染水には Cs や Sr 等の放射性物質が含まれており，これらを効率良く回収することがその処理の鍵となる。特に放射性物質の中でも人体に残存しやすく，より危険な Sr^{2+} を吸着する技術の開発が急がれるが，既存の吸着剤は環境負荷が高くコストがかかる。そこで我々は安価で安全なホタテ貝殻を原料とした吸着剤の作成を試み，粉碎したホタテ貝殻が水溶液中の Sr^{2+} を除去できることを見いだした（Mihara F. et al., 2015）。本報告では，ホタテ貝殻の Sr^{2+} 除去剤としての可能性を検証した研究結果について記す。

実験方法

北海道産ホタテガイから身を取り除いた貝殻を材料として用いる。貝殻から汚れを取り除き，超音波洗浄機で 60 分洗浄を行った。乾燥させたホタテ貝殻 60 g を数 cm 角に割り，スタンプミル（nitto 社，ANS-143）に入れ，ホタテ貝殻

を3 h 粉碎し粉末状にした。さらに、粉末粒径を小さくするために自動乳鉢（nitto 社、AMM-1400）を用いて3 h 粉碎し、粒径を揃えるために分級機（Retsch 社、AS2000）を用いてふるい分けした。ふるいによって分けられた25-53 μm の粒径をもつ粉末を実験に使用した。また、石灰岩もスタンプミルでの粉碎以降、同様の操作を行い粉末作成した。次にその粉体の表面積をBET 比表面積測定装置で測定した。また、粉末作成時に用いた自動乳鉢は、粉碎時間を変化させてそれらの粉末の Sr^{2+} 吸着能を調べた。作成した粉末を SrCl_2 水溶液に加え懸濁させた。所定時間毎に懸濁液を濾過し、濾液中の Sr^{2+} 濃度を原子吸光光度計(AA)で測定した。

Fig. 1 Comparison of specific surface area.

Fig. 2 Initial concentration of Sr^{2+} dependent on capability of removing Sr^{2+} .

成果詳細

表面積の測定結果 (Fig. 1) より、 CaCO_3 の市販試薬と比べ、ホタテ貝殻は約 10 倍の比表面積を有していた。

一般に、比表面積が大きいほど吸着能が高い。そこで、ホタテ貝殻を吸着剤に応用できると考え、吸着実験を行った。ホタテ貝殻粉末を様々な濃度の SrCl_2 水溶液に加えて懸濁させ、所定時間毎に採取した濾液中の Sr^{2+} 残留率の測定を行い、 Sr^{2+} 吸着能を評価した。Fig. 2 より $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下の濃度域において試薬 CaCO_3 とホタテ貝殻、石灰岩が異なる吸着性能を示した。

この濃度部分においては、試薬 CaCO_3 には

Fig. 3 Sr^{2+} residual % in the solution as a function of suspension time. Fig. 4 Grinding time dependent on capability of removing Sr^{2+} .

ないホタテ貝殻にしか発揮されない特性があると推測される。そこで、ホタテ貝殻粉末を $\text{Sr}10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の SrCl_2 水溶液に加えて懸濁させ、所定時間毎に採取した濾液中の Sr^{2+} 残留率の測定を行い、 Sr^{2+} 吸着能を評価した。

Fig. 3 のようにホタテ貝殻粉末は、濃度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の Sr^{2+} を 3 分間で AA の検出限界以下 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) まで下げることができた。ホタテ貝殻が他の 2 物質と異なる性能を示したことについて、貝殻を粉砕する工程を疑った。そこで、自動乳鉢による粉砕時間と Sr^{2+} 吸着性能の関係性を検証した。

Fig. 4 に示すように粉砕時間が増加するにつれ、 Sr^{2+} 吸着性能が向上する傾向がみられた。

今後、粉体表面の状態が Sr^{2+} 吸着性能に及ぼす影響を研究していく予定である。

参考文献

- [1] Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Idemoto Y., Kogo Y., The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Alkaline-Earth Metals, ECS Transactions, 66 (2015), 9-13
- [2] 牧 雄一郎, 松本仁之, “石灰石鉱業の現状と課題”, 地質ニュース, 547, p. 23-35 (2000).
- [3] 農林水産省, 平成 27 年漁業・養殖業生産統計, p. 3-4 (2016). http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/kaimen_gyosei/pdf/gyogyo_seisan_15_1.pdf
- [4] 東京電力, 廃炉・汚染水対策の概要, p. 5 (2016). http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/roadmap/images1/images2/d161027_05-j.pdf

外部発表成果

論文発表

1. Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Idemoto Y., Kogo Y., The Use of Scallop Shell Powder as a Method of Extracting Strontium, MRS Advances, First View Article (2016) 1-8.

口頭・ポスター発表

1. 三原 史寛, 秋山 好嗣, 竹内 謙, 井手本 康, “水溶液中におけるホタテ貝殻粉末の Sr イ

オン吸着特性”, 第 30 回日本吸着学会研究発表会 (Nagasaki, Nov.10-11, 2016) P-27.

2. 三原 史寛, 竹内 謙, “ホタテ貝殻粉末を利用した Sr イオンの回収” 平成 28 年度青函水産試験研究交流会議 (Hokkaido, Dec.12-13, 2016).
3. Mihara F., Takeuchi K., Tamura S., Kogo Y., Idemoto Y., “Mechanism of removing Sr^{2+} by using scallop shell powder” 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Lisbon, Portugal, Mar.6-10,2017) P1.108.