焼成貝殻を用いた高機能凝集沈殿剤の開発

寺井 章人,¹ 山本 房市,² 大橋 友孝,³ 豊原 治彦^{1*}

(2011 年 3 月 31 日受付, 2011 年 6 月 7 日受理)

¹京都大学農学研究科, ²㈱四電技術コンサルタント, ³㈱ハイドロワークス

Development of efficient precipitator composed of baked shell

AKIHITO TERAJ,¹ FUSAICHI YAMAMOTO,²TOMOTAKA OHASHI³ AND HARUHIKO TOYOHARA^{1*}¹Division of Applied Biosciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 615-8086,²YONDEN CONSULTANTS CO. INC., Takamatsu, Kagawa 761-0121, ³HydroWorks Co. Ltd., Koriyama, Fukushima 963-0207, Japan

With the aim of utilizing the oyster shells which are generally discarded in shell culture, we have developed an efficient precipitator to clarify muddy water from a baked oyster shell.

We examined the effect of baking temperature (200°C, 300°C, 400°C, 500°C, and 600°C) on the effect of precipitation and found that 400°C was the most effective baking temperature to produce a precipitator. The efficiency of precipitation was evaluated as the precipitation ability of the baked shell in muddy water containing kaolin. Precipitators made of shell baked at temperatures below 300°C were more efficient under slow stirring conditions, while those baked at temperatures above 500°C were more effective under fast stirring conditions. Precipitators made of shell baked at 400°C were effective under both stirring conditions. The specific surface area and grain size of the shell reduced with the increase in baking temperature. This is possibly because 400°C is a suitable baking temperature for both generating the small grain size that is effective for flock formation and realizing a large specific surface area necessary for the physical strength of the flock.

キーワード：貝殻, 凝集沈殿剤, 焼成, 比表面積, マガキ, 粒径

凝集沈殿剤は、土木浚渫工事や浄・下水処理などの現場において発生する濁水の固液分離に用いられている。水中の粘土粒子はマイナス電荷を帯びており、互いに反発しあって安定した状態で分散していることから、各種の陽イオン化合物が凝集沈殿反応に利用されている。¹⁾ 現在、主に利用されている凝集沈殿剤は、ポリ塩化アルミニウム (PAC) や硫酸バンドなどの無機系凝集沈殿剤とポリアクリルアミドなどの合成高分子系凝集沈殿剤に分けることができる。しかし、無機系凝集沈殿剤ではアルミニウムなどの環境への溶出、合成高分子系凝集沈殿剤ではポリアクリルアミドのモノマーであるアクリルアミドが発がん性や神経毒性を持つといった問題があり、環境への影響が危惧されている。そのため、天然由来のキトサンやアルギン酸を利用した環境低負荷型の凝集沈殿剤の研究が進められているが、^{2,3)} 単価が高いと

いう問題がある。

平成 21 年の日本における貝類養殖の生産量は 467,100 t であり、⁴⁾ 大量の貝殻が廃棄処分されている。貝殻は炭酸カルシウムの小結晶が集まった多結晶体であり、蜂の巣のような稜柱構造、薄い葉を何枚も重ねたような葉状構造、炭酸カルシウム結晶が交差し空隙の多いチョーク構造など、様々な構造を持つ。⁵⁻⁷⁾ また、貝殻にはカルシウムイオンなどの無機成分だけでなく、キチンなどの有機成分も含まれることが確認されている。⁷⁻¹¹⁾ このような構造的多様性ならびに化学的多様性から、貝殻は凝集沈殿剤の材料として好適と考えられるが、貝殻を材料とした凝集沈殿剤の開発は限られている。¹²⁾

著者らは、より低コストで低環境負荷型凝集沈殿剤を製造することを目的として研究を行い、170°C から 400

* Tel : 81-75-753-6446. Fax : 81-75-753-6446. Email : toyohara@kais.kyoto-u.ac.jp

℃での低温度で焼成した貝殻を用いて新規な高性能凝集沈殿剤を開発した。¹³⁾ 本研究では低温度焼成が貝殻の物理性状に与える影響を調べる事により, 焼成処理が凝集沈殿効果に与える効果を明らかにすることを目的とした。

材料および方法

材料 マガキ貝殻 (2010 年 7 月に本学付属舞鶴水産実験所において採集) を洗浄後, 乾燥した物をワンダーブレンダー (大阪ケミカル株式会社 WB-1) を用いて粉碎した。その後 250 μm の篩を通過した粉碎貝殻を電気炉 (小糸工業 KCA-10A) を用いて, 200, 300, 400, 500 及び 600℃において 90 分間焼成したものを焼成貝殻粉末とした。また, 焼成していないものを未焼成貝殻粉末とした。

凝集沈殿剤の調製 上記の焼成貝殻粉末または未焼成貝殻粉末 90%, PAC (大明化学工業) 7%, アクリルアミドポリマー (SNF 社) 3% を混合し凝集沈殿剤を調製した。

濁水の凝集沈殿実験 ビーカー (300 mL 容) に 1 g/L の濃度のカオリン (ナカライテスク) 懸濁水を 200 mL 注ぎ, そこに上記の凝集沈殿剤を 50 mg 加え, 攪拌機 (IKA EUROSTAR) を用いて 90 秒間攪拌 (200~800 rpm) した。その後 10 秒間静置し, 上澄みの 660

nm における吸光度を分光光度計 (SHIMADZU UV1240 mini) を用いて測定した。カオリン濃度 10~1000 ppm の範囲におけるカオリン懸濁水の吸光度 (Abs) を測定し, 検量線を作成したところカオリン濃度 [C (ppm)] に対して以下の式が得られた。

$$\text{カオリン}; \text{Abs} = 0.0009 \times C + 0.01 \quad (R^2 = 0.9994)$$

上記のように, 吸光度とカオリンの濃度に高い相関が確認されたため, 本研究では 660 nm の吸光度の値を濁度の指標とした。

カオリンの除去率は以下の式により計算した。

$$\text{除去率}(\%) =$$

$$\{(\text{処理前の値} - \text{処理後の値}) / \text{処理前の値}\} \times 100$$

外観観察 目視による外観の観察および走査型電子顕微鏡 (HITACHI, TM3000 Miniscope) を用いてマガキ貝殻の観察を行い, 焼成条件が貝殻の表面構造に与える影響を比較した。

粒度分布測定及び比表面積測定 粒度分布はレーザー式粒度分布測定器 (日機装製 Microtrac MT3300) により, 比表面積測定は比表面積計 (日本ベル社製 BEL-SORP 28SA) により行った。比表面積測定の結果から BET 理論により比表面積を求めた。¹⁴⁾

結 果

焼成条件が凝集沈殿効果に与える影響 200 rpm の攪

Fig. 1 Effect of baking temperature on precipitating effect. A: Stirring at 200 rpm, B: Stirring at 400 rpm, C: Stirring at 600 rpm, D: Stirring at 800 rpm. Different superscripts are significantly different at $p < 0.05$ (multiple comparison). No 227 significant difference was observed in D.

Fig. 2 Scanning electron microscopic observation of baked shell. A: Unbaked, B: Baking at 200°C, C: Baking at 300°C, D: Baking at 400°C, E: Baking at 500°C, F: Baking at 600°C.

Fig. 3 Effect of baking temperature on the grain size of shell. A: Unbaked, B: Baking at 200°C, C: Baking at 300°C, D: Baking at 400°C, E: Baking at 500°C, F: Baking at 600°C.

拌条件では 300°C 以下の焼成貝殻を用いた凝集沈殿剤の除去率は低く、特に未加熱ではほとんど効果が見られなかったが、400°C 焼成の貝殻を用いた凝集沈殿剤は除去率が最も高く、焼成温度の上昇とともに除去率は低下

する傾向が見られた (Fig. 1A)。400 rpm の攪拌条件では、未加熱も含め 300°C 以下の焼成貝殻を用いた凝集沈殿剤の除去率はすべて 50% 前後と焼成温度間で差は見られなかったが、400°C 焼成の貝殻を利用した凝集沈

殿剤は最も高い除去率を示し、焼成温度の上昇とともに除去率は再び低下する傾向が見られた (Fig. 1B)。600 rpm の攪拌条件では未加熱も含め 400°C までは 50–60 % の除去率を示したが、500°C 以上では除去率は低下した (Fig. 1C)。800 rpm の攪拌条件では、焼成温度にかかわらず除去率は 10 % 以下であった (Fig. 1D)。

外観観察 各焼成温度のマガキ貝殻粉末の目視および走査型電子顕微鏡による外観観察 (4000 倍) をおこなったが、焼成温度の違いによる貝殻の表面構造に顕著な違いは見られなかった (Fig. 2)。

粒度分布測定 Fig. 3 より未焼成のマガキ貝殻粉末は粒径が 150 μm 付近に最大の粒度分布を示したが、焼成温度の上昇とともに頻度のピークが小さい粒径へとシフトしたことから、焼成温度の上昇にともない粒径が小さくなることが示唆された。(Fig. 3)。また、300°C までの焼成条件では粒径 100–200 μm の間に分布頻度の鋭いピークが見られたが、400°C 以上の焼成条件ではこのピークは見られなくなった。

比表面積測定 BET 理論¹⁴⁾により算出した表面積は、未加熱、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C でそれぞれ、3.15 m²/g、2.26 m²/g、3.30 m²/g、3.02 m²/g、2.06 m²/g、2.17 m²/g となった。この結果から、比表面積は、500°C 以上の焼成温度において著しく値が低下することが示された。

考 察

400°C 焼成の貝殻粉末を原料とした凝集沈殿剤が、いずれの攪拌条件でも高い凝集沈殿効果を示した。400°C 以下の焼成温度では 400 rpm と 600 rpm の攪拌条件においては高い除去率が得られたが (Fig. 1B, Fig. 1C)、200 rpm では他の回転数と比較し除去効果が低かった (Fig. 1A)。特に、未加熱貝殻を原料とした凝集沈殿剤は、200 rpm ではまったくフロックを形成しなかった。また、800 rpm では未加熱及び 200°C 焼成から 600°C 焼成の貝殻すべてにおいて除去効果が低かった (Fig. 1D)。300°C 以下の焼成条件においては、200 rpm の攪拌条件において除去能力が低下する傾向がみられた。それに対し 500°C 及び 600°C の焼成条件においては、200 rpm の低速攪拌条件においても能力の低下が見られなかった。この理由としては、高温焼成条件では貝殻の粒径が小さくなり (Fig. 3)、そのため水中への分散速度が高く、低速攪拌条件においても速やかにフロックが形成されたためであると推察された。それに対し 400 rpm と 600 rpm の攪拌条件においては、300°C 以下の低温焼成のほうが 500°C 及び 600°C の高温焼成にくらべて高い除去率を示した (Fig. 1)。野呂、加藤の報告によれば、¹⁵⁾ 表面積の拡大は粒子表面に存在する細孔の数が増加することを意味する。本沈殿剤を用いたフロック形成

過程においては、粘土粒子表面の負電荷を PAC などの陽電荷で中和し、次に貝殻粒子及びポリマーとの連鎖反応がおこるものと考えられる。¹⁶⁾ これらの反応の詳細な分子機構は今のところ不明であるが、低温焼成により貝殻粒子上の細孔数が増えることでフロック形成を促進する何らかの化学反応が促進されることが推測される。一方、500°C 以上の焼成温度においては比表面積が著しく低下し細孔数が減少するため、フロック形成反応がおこりにくくなり、フロック強度が低下するものと推察される。

これらの結果から、400°C 焼成の貝殻粉末を原料とした凝集沈殿剤がいずれの攪拌条件でも高い凝集沈殿効果を示したのは、400°C 焼成では速やかなフロック形成に必要な分散性を得るのに十分なほど粒径は小さく、かつ高速攪拌に耐える強度をもったフロック形成に必要な比表面積が得られるからと考えられる。また、カキ養殖は日本各地で行われているが、そのほとんどはマガキ (*Crassostrea gigas*) であり、その貝殻を低温焼成することにより高機能凝集沈殿剤の作成が可能と考えられる。

著者らはスタティックミキサーを用いた攪拌装置をすでに開発し、¹⁷⁾ 本研究で開発した高性能凝集沈殿剤はすでに実用化の段階にある。今後の課題としては、火力発電所の余熱を利用した焼成法を検討するなど、より環境負荷の少ない焼成方法の開発があげられる。

文 献

- 1) 和田洋六. 水と不純物. 「水のリサイクル」(和田洋六著) 地人書館, 東京. 1992; 15–52.
- 2) Wibowo S, Velazquez G, Savant V, Torres JA. Effect of chitosan type on protein and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan-alginate complex. *Bioresour. Technol.* 2007; **98**: 539–545.
- 3) 榎 牧, 佐藤道佑, 金田航大, 関山亮太, 中川 明, 浦木康光, 兼廣春之. 海藻ペーストを用いた浚渫用凝集剤の開発. *日水誌* 2008; **74**: 688–693.
- 4) 平成 21 年漁業・養殖業生産統計. 農林水産省. 2010.
- 5) 渡部哲光. バイオミネラルおよび硬組織形成の仕組み. 「バイオミネラル化・生物が鉱物を作ることの不思議」(渡部哲光著) 東海大学出版, 東京. 1997; 105–118.
- 6) 和田浩爾. 殻体と外套膜. 「軟体動物学概説上巻」(波部忠重, 奥谷喬司, 西脇三郎編) サイエンス社, 東京. 1994; 135–158.
- 7) 大越健嗣, 大越和加. マガキの貝殻形成. 「カキ・ホタテガイ・アワビ生産技術と関連研究領域」(野村正編) 恒星社厚生閣, 東京. 1995; **193**: 207–218.
- 8) Nudelman F, Chen HH, Goldberg HA, Weiner S and Lia Addadi L. Lessons from biomineralization: Comparing the growth strategies of mollusc shell prismatic and nacreous layers in *Atrina rigida*. *Faraday Discuss.* 2007; **136**: 9–25.
- 9) Suzuki M, Sakuda S, Nagasawa H. Identification of chitin in the prismatic layer of the shell and a chitin synthase gene from the Japanese pearl oyster, *Pinctada fucata*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2007; **71**: 1735–1744.
- 10) Weiss IM, Schonitzer V. The distribution of chitin in lar-

- val shells of the bivalve mollusk *Mytilus galloprovincialis*. *J. Struct. Biol.* 2006; **153**: 264–277.
- 11) Lee SW, Choi CS. The correlation between organic matrices and biominerals (myostracal prism and folia) of the adult oyster shell, *Crassostrea gigas*. *Micron* 2007; **38**: 58–64.
 - 12) 中津和夫, 笠原雅治. 排水処理方法及び排水処理装置. 特開 2007–130545, 2007.
 - 13) 大橋友孝, 豊原治彦. 凝集促進剤, 凝集剤及び凝集促進剤の製造方法. 特開 2009–125712, 2009.
 - 14) Brunauer S, Emmett PH and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938; **60**: 309–319.
 - 15) 野呂純二, 加藤 淳. 比表面積, 細孔分析, 粒度密度分析, ふんせき 2009; **7**: 349–355.
 - 16) 加藤 勇, 北川幹夫, 古川征弘, 吉村二三隆 (栗田工業株式会社). 排水中の汚染物質の物理的・化学的な処理技術. 「よくわかる水処理技術」日本実業出版社, 東京. 2006; 66–104.
 - 17) 大橋友孝, 豊原治彦. 攪拌装置. 特開 2009–12571, 2009.