

## 貝殻粉体の粒子特性がカドミウムイオンの吸着特性に及ぼす影響

著者	中島 克, 神田 康晴
雑誌名	粉体工学会技術討論会テキスト
巻	54
発行年	2019
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00010093">http://hdl.handle.net/10258/00010093</a>

「研究報告」  
貝殻粉体の粒子特性がカドミウムイオンの吸着特性に及ぼす影響

(室蘭工大院・工) ○中島克, 神田康晴, 神田康晴

## 1. はじめに

カドミウムは、光沢をもつ銀白色の軟らかい金属であり、加工がしやすく、さびにくい特徴を持つ金属である。そのため、顔料、電池、プラスチックなど様々な用途に使用されている。一方で、人体にとっては有毒な金属であり、例えば日本では、WHO の飲料水水質ガイドラインに基づいて、0.003 mg/L 以下の基準値を設けている。

重金属等の汚染物質の除去に用いられる、一般的な方法に吸着法がある。希薄溶液の処理に有効であり、副生成物が発生しない、高い除去率を持つなど多くの特徴を有するが、吸着剤として用いられる活性炭は高価である。そこで、我々は北海道特有の廃棄物である貝殻に着目した。

平成 29 年度、北海道では水産系廃棄物が 271,860 t が発生し、その約 44% に当たる 117,041 t がホタテ貝殻である[1]。廃棄された貝殻は野晒しの状態となり、悪臭や塩害の原因となっている。多くの貝殻（主成分：炭酸カルシウム）は、農業・土木資材やチョークの原料として再資源化されているものの、その用途は一部に限られ、また価格も安い。そのため、高付加価値化と利用方法の拡大が課題となっている[2-5]。

本研究では、カルサイト相のホタテ貝殻（室蘭産）、アラゴナイト相のホッキ貝殻（苫小牧産）を粉砕・焼成して、粉砕生成物の粒子特性（結晶多形、結晶子サイズ）がカドミウムイオンの吸着に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料粉体の調製方法

粗粉砕したホタテ貝殻（室蘭産）、ホッキ貝殻（苫小牧産）を、遊星ボールミル（FRISCH, P7）を用いて、3 h 粉砕した。回転数は 400 rpm とした。粉砕後の回収方法は、乾燥状態のまま試料を回収する方法（以下、Dry 回収と表記する）と、粉砕物 5.00 g に対して、蒸留水を添加して、振盪機で 10 min 振盪させ、10000 rpm で 5 min 遠心分離した後、上澄み液を取り出し沈殿物を乾燥させる方法（以下、水回収と表記す

る）の 2 通りとした。回収した試料は乳鉢で解砕し、60°C で 24 h 以上乾燥した。

回収した試料を電気炉（ヤマト科学, FO-200）で 200~800°C で焼成した。これら一連の操作により、結晶子サイズ、多形、比表面積の異なる試料を調製した。

### 2.2 粒子特性の評価

各試料の比表面積は窒素吸着測定装置（NIKKISO, Adsotrac-DN-400）、粒子形状は走査型電子顕微鏡（JEOL, JSM-6380A）、結晶構造と結晶子サイズは XRD（リガク, MultiFlex-120NP）を用いて測定した。

### 2.3 カドミウムイオンの吸着量測定

カドミウム標準液と緩衝液を用いて、pH~8 に調整してカドミウムイオンの吸着実験を行った。検量線用検液、試料溶液、およびブランク溶液を誘導プラズマ発光分析装置（セイコーインスツル, SPS7700）で測定し、除去率を定量した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 粒子特性

粉砕操作、その後の焼成操作により、多様な粒子特性の貝殻粉体を調製できた。例えば、ホッキ貝殻（アラゴナイト）を原料とした粉砕操作において、Dry 回収、水回収ともに粉砕時間の増加にともない、アラゴナイトの割合が低下した。これは、粉砕エネルギーの投入により、順安定なアラゴナイトのメカノケミカル反応が起こり、安定なカルサイトに転移したと考えられる。一方、ホタテ貝殻（カルサイト）では粉砕により、多形は変化しなかった。

焼成温度については、400°C を超えると、アラゴナイトからカルサイトへの相転移が起こり、800°C 以上では熱分解により酸化カルシウムの混在する試料が得られた。これらの操作により、アラゴナイトの割合が 0~100%、結晶子サイズが 87~1000Å の試料を得た。粉砕試料の比表面積は、Dry 回収よりも水回収の方が大きくなっており、これは我々の既往の結果と一致する[4]。

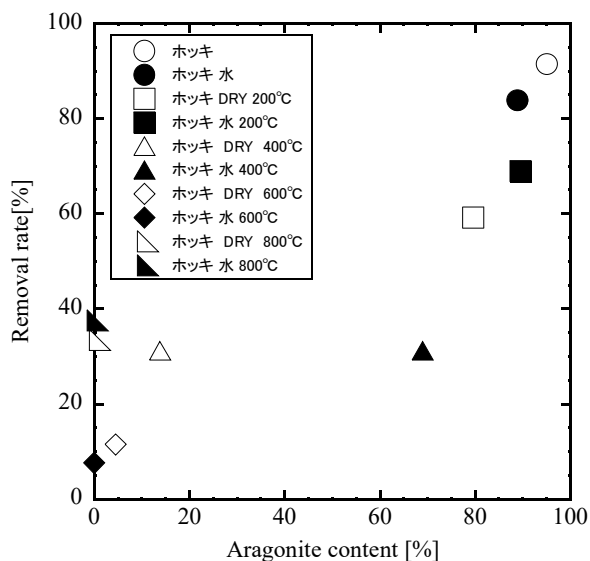


Fig. 1 Relation between aragonite proportion and removal rate of Cd ion

### 3.2 カドミウム除去率と粒子特性の関係

Fig. 1, 2 に各試料のカドミウム除去率を示す。除去率は、アラゴナイトの割合の増大とともに増加した。炭酸カルシウムに対するカドミウムイオンの吸着形態は、炭酸カルシウムの多形によって異なることが知られている。アラゴナイトでは、主として化学吸着により、カルサイトでは、主として物理吸着により吸着が進むと考えられている [6-8]。そこで、吸着前後の結晶構造を XRD により調べた。図には示さないが、XRD の測定結果から、吸着後の試料において、ホッキ貝殻（アラゴナイト）とホタテ貝殻（カルサイト）の両方で炭酸カドミウムのピークが検出されたが、ホッキ貝殻（アラゴナイト）の方がピーク強度は明らかに大きかった。

Fig. 2 に示すとおり、結晶子サイズが小さくなると、除去率は増加した。結晶子サイズが小さいほど、非晶質部分が多いと考えられるため、表面エネルギーの大きな非晶質部分に対するカドミウムイオンの吸着性が高くなり、除去率が向上したと考えられる。

比表面積、および結晶子サイズが同程度のホタテ貝殻（カルサイト）とホッキ貝殻（アラゴナイト）の吸着量を比較したところ、ホタテ貝殻（カルサイト）が  $4.1 \text{ mg/m}^2$ 、ホッキ貝殻（アラゴナイト）が  $5.4 \text{ mg/m}^2$  であった。これは、ホッキ貝殻の方が 30% 程度吸着しやすいことを示しており、アラゴナイトを主相とするホッキ貝殻の方がカドミウムイオンの吸着に有意であることが示唆された。

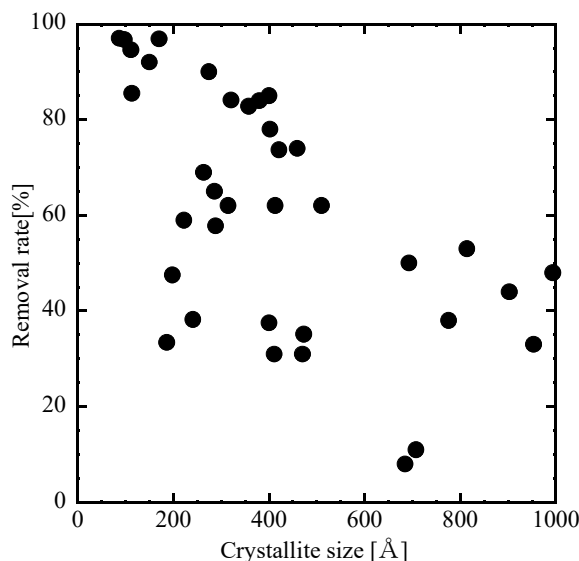


Fig. 2 Crystallite size and removal rate of Cd ion

以上のことから、北海道で廃棄されているホッキ貝殻は、安価なカドミウムイオン吸着剤として有望と考える。

### 4. 結言

アラゴナイトの割合が多い、もしくは結晶子サイズが小さいとカドミウムイオンの吸着量が向上した。また、比表面積と結晶子サイズが同程度のホタテ貝殻とホッキ貝殻の吸着量は、それぞれ  $4.1$ 、 $5.4 \text{ mg/m}^2$  となり、ホッキ貝殻の方が吸着剤として優れていた。

### 5. 参考文献

- [1] 北海道庁, 水産系廃棄物の発生状況等 <http://www.pref.hokkaido.lg.jp/file.jsp?id=1170988>(2019)
- [2] 吉田ら, 八戸工業大学異分野融合研究所紀要, 1, 113-116 (2003)
- [3] E. A. M. Abdallah et al., Can. J. Civil Eng., 36, 881-888 (2009)
- [4] S. Yamanaka et al., J. Nanoparticle Res., 15, 1573.1-1573.8 (2013)
- [5] C. G. Kontoyannis, The Analyst, 125(2), 251-255 (2000)
- [6] H. T. Van et al., J. Environ. Manage., 241, 535-548 (2019)
- [7] C. Jeon, J. Ind. Eng. Chem., 58, 57-63 (2018)
- [8] 山中真也ら, 日本海水学会誌, 71(6), 328-332 (2017)