

貝殻を吸着剤として用いた希土類元素の除去・回収法の検討

王 玉 丹^{a)}

Study on the Sorption of Rare Earths Elements Using Shell Biomass

by Yudan WANG

近年、地球規模での環境汚染が懸念されており、重金属等による水質汚染が多数報告されている。水資源の利用や環境保全の観点から、重金属等の汚染物質を効率よく迅速に処理し、可能な限り元の安全な状態に戻す技術が重要で不可欠と考えられる。

一方で、希土類元素（REEs）等の重金属は幅広い産業分野で利用されており、近年需要が拡大している。例えば、REEsの一つであるランタン（La）は、超合金、触媒、セラミックス、有機合成など幅広い用途を有するが、その資源は、特定国に偏在しており、採掘が難しいこともあり、安定供給が課題となっている。また、ウラン（U）は天然放射性核種の一つであり、原子力エネルギー源としても注目される。

そこで、REEs、U等の金属の除去あるいは回収法の確立は、環境防護の観点からも、資源回収の観点からも重要な課題である。

環境浄化・修復技術には、物理・化学的処理、熱的処理等もあるが、本研究では、環境に低負荷で低コストである点に着目して貝殻バイオマスを用いて汚染物質を除去・回収する手法を確立して環境浄化に役立てることを目的とする。天然物質であるバイオマスの貝殻は、近年その消費拡大に伴い、大量に廃棄され、現在その処理が社会問題にもなっている。貝殻は、一般に三層の内部構造をしており、最も内側の層は、アラゴナイトからなる炭酸カルシウムできている。真ん中の厚い層は、コンキオリンと呼ばれる各種アミノ酸を含むタンパク質、そして最も

外層がキチン質で形成されていると考えられている。特に、コンキオリンの部分が、微量金属などを捕集するのに重要な作用があると考えられている。

環境にやさしい環境浄化技術のうち、生物吸着法は、重金属汚染された廃棄物の処理法として近年注目されている技術の一つである。このため、種々のバイオマスを用いた生物吸着の研究が世界各地で行われている。しかしながら、生物吸着の研究は、その対象が有害な重金属の汚染除去に関する研究が大部分で、REEs等の資源回収に着目した例はほとんどない。

上記の観点から、本論文では、主としてREEsを対象元素とし、また生物吸着の対象物質としてオオエッチュバイ、アサリ、ホタテの貝殻を用いた。本研究の目的は、貝殻バイオマスのREEs、Uの吸着除去・回収剤としての有用性を検証することである。さらに、貝殻バイオマスを用いたREEs、Uの除去・回収法を確立し、廃水中の金属処理に加え、資源回収に役立てることを目指した。

そこで、上記3種の貝殻を用いて、既知量のREEs、U含有溶液中からのREEs、U吸着実験を行った。さらに、本研究で用いた貝殻の特性を把握するため、これらの貝殻バイオマスの表面状態、結晶構造の解析や比表面積の定量も行った。

本論文は、以下の5章から成り立つ。

第1章では、本論文の背景を概観し、それをふまえて本研究の意義と社会的重要性について言及し

^{a)} 新潟大学大学院自然科学研究科

現在 新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー
〔新潟大学博士（工学）平成23年9月20日授与〕

た。

第2章では、貝殻試料の結晶構造、表面状態を粉末X線回折装置(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)で分析した後、前処理したオオエッチュバイ、アサリの貝殻試料を用いて、金属溶液(REEs, U等を $100 \mu\text{gdm}^{-3}$ 含んだ溶液)との相互作用に関する吸着モデル実験をpH(3-7)、振とう時間(10分-24時間)、バイオマス試料の投与量($0.12-10 \text{gdm}^{-3}$)等の条件を変化させながら行い、吸着・捕捉に関する最適条件を決定した。吸着後の溶液は、 $0.1 \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し、ICP-MSにより溶液中のREEsを定量した。

第3章では、煮沸や焼成(480°C あるいは 950°C 、6時間)した貝殻試料を用いて、元の貝殻試料とのREEs吸着能の比較ならびに吸着メカニズムの検討を行った。2章で求めたpH(=5)、振とう時間(5時間)、バイオマス試料の投与量(1.0gdm^{-3})の最適条件下で、溶液の初期濃度($10-500 \mu\text{gdm}^{-3}$)等の条件を変化させながら吸着実験を行い、得られたデータをLangmuirおよびFreundlich吸着等温線に適用した。また、上記の貝殻試料を粉末X線回折装置(XRD)により結晶構造を調べるとともに、金属吸着前後の貝殻の表面状態ならびに元素分布状態を走査電子顕微鏡(SEM)および電子プローブマイクロ

アナリシス(EPMA)分析を行った。さらに、吸着装置によるそれぞれのBET表面積及びLangmuir表面積の測定を行った。

第4章では、一般的な陽イオン存在下での金属吸着に及ぼす影響を検討するため、上記で求めた最適pH、最適振とう時間、最適貝殻投与量の条件下で、金属溶液(REEsを $100 \mu\text{gdm}^{-3}$ 含んだ溶液)に、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の4つのイオンをそれぞれ10、20、50、100、200および500ppm(μgcm^{-3})添加し、これらの条件でREEs吸着がどの程度阻害されるかを調べる実験を、貝殻粉砕物により行った。吸着後の溶液は、 $0.1 \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し、キレート膜(3M社製EmporeTM)により、分離・濃縮を行った。

第5章では、この論文で得られた知見の概略と結論ならびに本研究の今後の応用展開や社会に及ぼす影響について述べた。

本研究において、通常は廃棄物とされている貝殻のバイオマスが、有効なREEsの吸着物質になりうる可能性を示した点に最も大きな特色がある。本研究の成果は、微量金属元素を海洋環境から低コストで、また環境に対し低負荷で回収するための手法の開発、さらには回収装置の設計開発に向けての応用展開になりうると思われる。