

氏名（本籍） ^み ^{はら} ^{ふみ} ^{ひろ} 三原史寛（神奈川県）
学位の種類 博士（工学）
学位記番号 甲第 1015 号
学位授与の日付 2019 年 3 月 19 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 ホタテ貝殻の水溶液中におけるストロンチウム除去に関する研究

論文審査委員 （主査）教授 井手本 康
教授 板垣 昌幸 教授 竹内 謙
准教授 藤本憲次郎 教授 永田 肇
教授 向後 保雄

論文内容の要旨

日本におけるホタテガイの漁獲量は年間約 40 万トンであるが、その貝殻は重量比にして約 50 %であるため、年間およそ 20 万トンの貝殻が生じていることになる。しかし、その多くは廃棄されており、貝殻の処理が問題となっている。そのため、ホタテ貝殻を資源として再利用する研究が行われ、アルデヒド除去剤、有害な揮発性有機化合物の吸着剤、脱リン材料の原料に貝殻を利用することなどが試みられてきた。しかし、多くの研究は気相から有害物質を除去するものであり、液相からの金属イオンの除去への応用はなされてこなかった。本研究では、原子力発電所から出る汚染水から、特に人体に有害な放射性 Sr をホタテ貝殻で除去するための基礎的知見を得ることを目的とした。

ホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 除去能を調べたところ、 Sr^{2+} 初期濃度 10 mg/L において、ホタテ貝殻粉末は約 3 分で Sr^{2+} 濃度を原子吸光光度計の検出限界以下まで低下させることを見出した。ホタテ貝殻粉末の Sr^{2+} 除去機構を検討したところ、吸着等温線と反応速度論から、化学吸着によるものであることが分かった。ここで、ホタテ貝殻粉末が Sr^{2+} を吸着する原因の一つとして考えられるものに、粉碎の有無があげられる。示差走査熱量測定を粉碎後ホタテ貝殻粉末に対して行った結果、粉碎後のホタテ貝殻粉末は非晶質を含む可能性が明らかとなった。一方、非晶質 CaCO_3 (ACC) を合成し、 Sr^{2+} 初期濃度 10 mg/L で吸着実験をし

たところ、ACC は Sr^{2+} 濃度を原子吸光光度計の検出限界以下まで低下させられた。これらの結果から、粉碎によりホタテ貝殻の一部が非晶質化することでホタテ貝殻粉末は Sr^{2+} を吸着すると考えられる。さらに、 Sr^{2+} 吸着前後の粉末の様々な微視的構造解析を行ったところ、吸着後のホタテ貝殻粉末に SrCO_3 が存在していることが示唆された。以上より、ホタテ貝殻粉末による Sr^{2+} 除去機構の基礎的知見が得られた。

第1章は、ホタテ貝殻の現状と原子力発電所の汚染水の状況について触れ、本研究の意義を述べた。

第2章は、 Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L の水溶液から、ホタテ貝殻粉末が Sr^{2+} を除去することを見出すとともに、その機構の基礎的知見を得ることを試みた。

Sr^{2+} 除去の要因として、貝殻の色や形に着目し、貝殻に残存する有機物や微細構造が除去能に及ぼす影響を解析した。ホタテ貝殻粉末と有機物が少ないとされるホタテ貝殻の化石では、 Sr^{2+} 除去能に差がほとんど無かった。また、電子顕微鏡で粉碎前後の貝殻の微細構造を観察したところ、粉碎前には微細柱状構造が存在するのに対し、粉碎後の粉末にはその構造が見られなかった。両者の Sr^{2+} 除去能を測定した結果、微細柱状構造が残っている粉碎前の貝殻は、 Sr^{2+} 除去能を有していないことが分かった。さらに、貝殻の部位ごとで結晶構造に相違があることにも注目し、部位ごとでの除去能の相違を解析した。ホタテ貝殻の貝柱部分にアラゴナイトが含まれることが分かったが、そこから得た粉末とそれ以外の部位から得た粉末の Sr^{2+} 除去能に差が無かった。これらの結果より、貝殻の有機物、微細構造、結晶構造のいずれも、 Sr^{2+} 除去能には影響しないことが明らかになり、 Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L においては、貝殻の主成分である CaCO_3 の化学的性質が Sr^{2+} 除去の要因である可能性を見出した。

第3章は、 Sr^{2+} 濃度 1.1×10^3 mg/L の水溶液から、結晶 CaCO_3 (市販) による Sr^{2+} 除去に関して、その機構の解明を試みた。

ホタテ貝殻粉末と結晶 CaCO_3 (市販) は同様の Sr^{2+} 除去能を示し、15時間で Sr^{2+} 残留率40%まで Sr^{2+} 濃度を低下させられた。両者に Sr^{2+} 除去能の相違がなかったため、 CaCO_3 の化学的性質が Sr^{2+} 除去に寄与していると考えた。この時、 Sr^{2+} を含んだ水溶液中に投入する結晶 CaCO_3 (市販) の量を変えても水溶液中の Sr^{2+} 残留率が変化せず、一方で、 Sr^{2+} 除去後に固体 SrCO_3 が生成することが分かった。 Sr^{2+} を含んだ水溶液に CaCO_3 を投入すると、溶液中の Sr^{2+} 濃度が低下し Ca^{2+} 濃度が増加したことから、 Sr^{2+} 除去の機構は、溶液内での固体 CaCO_3 (固

体) および SrCO_3 (固体) と Sr^{2+} および Ca^{2+} の平衡反応によるものであると考えられる。さらに、 Sr^{2+} 水溶液に CaCO_3 懸濁後の CaCO_3 粉末表面における経時変化を観察したところ、時間とともに固体 CaCO_3 表面を SrCO_3 粒子が覆っていくことから、この平衡反応により、 SrCO_3 が沈殿皮膜を生成していることが明らかとなった。

第4章は、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の水溶液から、ホタテ貝殻粉末が Sr^{2+} を除去することを見出すとともに、その機構の基礎的知見を得ることを試みた。

その際、貝殻粉末が、 Sr^{2+} を約3分で Sr^{2+} の濃度を原子吸光光度計の検出限界以下 (0.01 mg/L) まで除去できるのに対し、結晶 CaCO_3 (試薬) は Sr^{2+} を数パーセントしか除去できないことを見出した。その要因を調べるため、ホタテ貝殻粉末と試薬 CaCO_3 の表面形態の観察、細孔に関する解析、表面積の測定を行った。その結果、ホタテ貝殻粉末の表面には細孔が存在し、試薬 CaCO_3 の約7倍の比表面積を有することが明らかとなった。ホタテ貝殻粉末と CaCO_3 の液相中における吸着等温線は、ホタテ貝殻粉末では上に凸、 CaCO_3 は下に凸となった。この結果と反応速度論的な解析より、Sr は貝殻粉末上に吸着すること、この吸着は二次反応であること、が明らかになった。さらに、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の SrCl_2 水溶液にホタテ貝殻粉末を懸濁させ、溶液中の Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度の経時変化を観察したところ、 Sr^{2+} 初期濃度からの Sr^{2+} 減少量と Ca^{2+} 増加量が一致することから、貝殻粉末への吸着が Sr^{2+} と Ca^{2+} の置換反応によることが判明した。以上より、このように Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の溶液からのホタテ貝殻による Sr^{2+} 除去は、化学吸着によるものであることを解明した。

第5章は、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の水溶液において、ホタテ貝殻粉末による Sr^{2+} 吸着機構の解明を試みた。

ホタテ貝殻粉末が Sr^{2+} 初期濃度 10 mg/L において Sr^{2+} を化学吸着し、試薬 CaCO_3 が吸着しないことから両者の相違を解析し、粉碎の有無が吸着の要因である可能性を見出した。さらに、表面積が同じホタテ貝殻粉末と結晶 CaCO_3 (試薬) で Sr^{2+} 吸着能が異なることも分かったことから、粉碎による表面積増大以外の因子が Sr^{2+} 吸着能におおきな影響を及ぼしていると推測された。文献によれば、粉碎によるメカノケミカル効果で、 CaCO_3 は非晶質化することが報告されている。粉碎による貝殻粉末の非晶質化の有無を知るため、ホタテ貝殻粉末と試薬 CaCO_3 に対して示差走査熱量測定を両者に対して行った結果、ホタテ貝殻粉末のみに、発熱ピークが観察された。これは非晶質 CaCO_3 が結晶化する際の発熱を示すものであると考えられ、粉碎後のホタテ貝殻粉末は非晶質 CaCO_3 を含む可能性があることが分かった。実際の非晶質 CaCO_3 が Sr^{2+} 吸着能を有するか知るため、結晶 CaCO_3 と非晶質

CaCO₃(ACC)を合成し、Sr²⁺濃度 10 mg/L の SrCl₂水溶液にそれぞれ懸濁させたところ、ACC は Sr²⁺濃度を原子吸光光度計の検出限界以下まで低下させられたのに対し、結晶 CaCO₃は Sr²⁺を除去できなかった。以上の結果より、Sr²⁺濃度 10 mg/L の溶液では、粉碎によりホタテ貝殻の一部が非晶質化することで、ホタテ貝殻粉末が Sr²⁺を吸着すると示唆された。

Sr²⁺吸着前後の粉末の様々な微視的構造解析を行ったところ、吸着後のホタテ貝殻粉末に SrCO₃ が存在していることが分かった。以上より、ホタテ貝殻粉末による Sr²⁺除去機構の基礎的知見が得られた。

第 6 章は、本研究の総括と今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

福島第一原子力発電所からの放射性汚染水の漏洩が大きな問題になっている。特に、人体中の骨に蓄積しやすい Sr の除去は重要な課題である。これまでに、酸化アンチモンによる Sr 吸着、酸化タングステンによる Sr 吸着などが試みられている。しかし、これらの吸着材料はレアメタルを使用しているため、製造コストが高く大量の汚染水処理には不向きである。これに対し、本論文では、安価で環境負荷の低いホタテ貝殻に着目し、貝殻粉末による水溶液中の Sr²⁺除去を試みている。この貝殻を原料とした Sr 除去材料が実用化されれば、大量廃棄貝殻の問題と放射性汚染水漏洩の両者を同時に解決できると期待されるが、その除去能はまだ実用化レベルではない。そこで、本論文では、除去能向上のために、貝殻の Sr²⁺除去機構に関して基礎的知見を得ることを目的としている。

第 1 章は、ホタテ貝殻の現状と原子力発電所の汚染水の状況について触れ、本研究の意義を述べている。

第 2 章は、Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L の水溶液から、ホタテ貝殻粉末が Sr²⁺を除去することを見出すとともに、その機構の基礎的知見を得ることを試みている。Sr²⁺除去の要因として、貝殻の色や形に着目し、貝殻に残存する有機物や微細構造が除去能に及ぼす影響を解析している。さらに、貝殻の部位ごとで結晶構造に相違があることにも注目し、部位ごとでの除去能の相違を解析している。

それらの結果より、貝殻の有機物、微細構造、結晶構造のいずれも、除去能には影響しないことを明らかにし、Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L においては、貝殻の主成分である CaCO₃の化学的性質が Sr 除去の要因である可能性を見出している。

第 3 章は、Sr²⁺濃度 1.1×10^3 mg/L の水溶液から、結晶 CaCO₃(市販)による Sr²⁺除去に関して、その機構の解明を試みている。Sr²⁺を含んだ水溶液中に投入する結晶 CaCO₃(市販)の量を変えても水溶液中の Sr²⁺残留率が変化しないことや、Sr²⁺除去後に固体 SrCO₃が生

成することから、 Sr^{2+} 除去の機構は、溶液内での CaCO_3 (固体)および SrCO_3 (固体)と Sr^{2+} および Ca^{2+} の平衡反応によるものであることを見出している。さらに、この平衡反応により、固体 CaCO_3 表面に SrCO_3 が沈殿皮膜を生成していることを明らかにしている。

第4章は、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の水溶液から、ホタテ貝殻粉末が Sr^{2+} を除去することを見出すとともに、その機構の基礎的知見を得ることを試みている。その際、貝殻粉末が、 Sr^{2+} を約 3 分で Sr^{2+} の濃度を原子吸光光度計の検出限界以下 (0.01 mg/L) まで除去できるのに対し、結晶 CaCO_3 (試薬)は Sr^{2+} を数パーセントしか除去できないことを見出している。また、吸着等温線の解析より、Sr は貝殻粉末上に吸着する一方で、結晶 CaCO_3 (試薬)には吸着しないことを示している。さらに、反応速度論により、貝殻粉末への吸着が Sr^{2+} と Ca^{2+} の置換反応によることを明らかにしている。このように Sr^{2+} 濃度 10 mg/L の溶液からのホタテ貝殻による Sr^{2+} 除去は、化学吸着によるものであることを解明している。

第5章は、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L において、ホタテ貝殻粉末による Sr^{2+} 吸着機構の解明を試みている。貝殻粉末が化学吸着し、結晶 CaCO_3 (試薬)が吸着しないことから、両者の相違を解析し、粉碎の有無が Sr^{2+} 濃度 10 mg/L における吸着に大きな影響を及ぼしていることを見出している。ここで、表面積が同じホタテ貝殻粉末と結晶 CaCO_3 (試薬)で Sr^{2+} 吸着能が異なること、ホタテ貝殻粉末には非晶質が存在することを明らかにしている。さらに、非晶質 CaCO_3 を合成し吸着実験を行ったところ、結晶 CaCO_3 よりも Sr^{2+} 吸着能が大きいことを示している。これらより、 Sr^{2+} 濃度 10 mg/L においては、粉碎によるホタテ貝殻粉末表面の非晶質化が Sr^{2+} 吸着の要因であることを解明している。

第6章は、本研究の総括と今後の展望について述べている。

以上のように、本研究では 10 mg/L から 1.1×10^3 mg/L といた広い Sr^{2+} 濃度範囲においてホタテ貝殻粉末が水溶液から Sr^{2+} を除去することと、その際の機構の基礎的知見を明らかにしている。その際、高濃度 (500mg/L 以上) と低濃度 (500mg/L 以下) では Sr^{2+} 除去機構が異なり、高濃度では水溶液中での平衡反応により、また低濃度では化学吸着により、 Sr^{2+} が除去されていることを見出している。さらに、この化学吸着は粉碎により貝殻粉末に生じる非晶質が重要な役割を担っていることも解明している。このように、本論文では、貝殻の Sr^{2+} 除去機構に関して基礎的知見を示すことで、より高い Sr 吸着材の設計指針を提案しており、工学的に貢献度が高いものであると確信する。

よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分に価値のあるものと認める。