

石膏廃材を利用した新規多孔質素材の開発

古田祥知子

石膏廃材から合成した水酸アパタイトを用い、有害重金属イオンのひとつである Pb^{2+} イオンの除去試験を行った。水酸アパタイト粉末 0.1g で、 100cm^3 に含まれる 200~400ppm の Pb^{2+} イオン水溶液から、5~30 分でほぼ 100% の Pb^{2+} イオンを回収できた。 Pb^{2+} イオンの除去機構は、共存する陰イオン系が Cl^- イオン、 NO_3^- イオンいずれの場合にも pH4.0 のときはイオン交換が支配的であり、pH3.0 では溶解再析出によることが明らかになった。 Pb^{2+} イオン除去に要した時間は溶解再析出の方が短かった。水酸アパタイト多孔体を用いた試験では、粉末状のサンプルより Pb^{2+} イオンの除去に時間を要したが、60 分以内で 400ppm の Pb^{2+} イオンを除去できた。また、 Pb^{2+} イオンの除去速度は水酸アパタイト多孔体の気孔特性に影響された。

1. はじめに

近年、社会的に環境問題への関心が高まる中、各産業において廃棄物の再資源化技術の確立が求められている。県内の陶磁器産業では(1)天草陶土製造の際、水簸残渣として分離される粗粒シリカ粒子、(2)不良品や破損品などの陶磁器屑、(3)鋳込み成形等の型材として使用したあとの石膏廃材、などが問題となっている。昨年度より、このうち(3)の石膏廃材について再資源化を試み、機能性材料のひとつである水酸アパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ への転化を検討している。水酸アパタイトは、骨補填材や人工歯根のような医療用の材料として研究が活発に行われているほか、重金属イオンに対するイオン交換能^{1,2)}や蛋白質の吸着作用^{3,4)}など様々な特性を持っていることが知られており、今後は生体材料だけでなく広い分野における活用が期待されている。石膏廃材から水酸アパタイトが大量に合成できれば、アパタイトがこれまで使われていなかった環境浄化材として利用することがより容易になると期待される。

昨年度は石膏廃材とリン酸水素二アンモニウムを原料に用い、水熱処理またはマイクロ波水熱処理法によって水酸アパタイトを合成した。その結果、バルク状石膏のアパタイト化には石膏の気孔特性や反応温度が大きく影響すること、またマイクロ波の導入によって、石膏粉末からの水酸アパタイト微結晶の生成が加速されることなどを明らかにした⁵⁾。本年度は、石膏廃材から合成した水酸アパタイトを用いて、有害重金属イ

オンのひとつである鉛イオンの除去試験を行い、環境材料としての特性を評価した。

2. 実験方法

既報⁵⁾に示した方法で石膏とリン酸水素二アンモニウムからブロック状および粉末状の水酸アパタイトを合成した。まず $PbCl_2$ または $Pb(NO_3)_2$ をそれぞれ水に溶解し、 Cl^- イオンまたは NO_3^{2-} イオンが共存する 200 及び 400ppm の Pb^{2+} イオン水溶液を作成した。 Pb^{2+} イオンの除去特性は溶液の pH に依存するので、pH による影響をなくすため、それぞれの Pb^{2+} イオン水溶液の初期 pH を HCl または HNO_3 で調整し 3.0 または 4.0 で一定にした。次に水酸アパタイト粉末 0.1g を 200ppm の Pb^{2+} イオン水溶液 100cm^3 に投入し、5~60 分間攪拌した。この Pb^{2+} イオンの量は液中に存在する水酸アパタイト粉末で理論的に回収できる量の 10 分の 1 である。溶液中の Pb^{2+} イオンの変化を原子吸光分析で、溶液中に遊離した Ca^{2+} イオンの濃度を ICP 発光分光分析法で調べ、回収された Pb^{2+} イオンと溶出した Ca^{2+} イオンの比を求めた。また Pb^{2+} イオン回収後の粉末の結晶相の変化を X 線回折で調べた。次に、合成したブロック状水酸アパタイト多孔体 1g を 400ppm の Pb^{2+} イオン水溶液 100cm^3 に入れて攪拌し、溶液中の Pb^{2+} イオン濃度の径時変化を原子吸光分析で追跡して Pb^{2+} イオンの除去に要する時間と多孔体の気孔特性の関連を検討した。

3. 結果と考察

3.1 Pb²⁺イオン回収にともなうアパタイト結晶の構造変化

粉末状水酸アパタイトを用いて行った Cl⁻ イオン系での 200ppm の Pb²⁺ の除去試験の結果を表 1 に示す。pH3.0 の場合には処理開始から 5 分でほぼ 100% の Pb²⁺ イオンが回収された。Pb²⁺ イオンを回収したアパタイト粉末の X 線回折パターンを図 1 に示す。Pb²⁺ イオンが回収されると水酸アパタイトのピークは小さく

なり、その一方で Pb - Cl - アパタイト [Pb₁₀(PO₄)₃Cl₂] の結晶が生成している。溶液の初期 pH が 4.0 の場合には pH3.0 の場合と比べ Pb²⁺ イオンの減少速度は遅くなったが約 20 分でほぼ 100% の Pb²⁺ イオンが除去された。pH が 4.0 のケースでも、水酸アパタイトの結晶相は Pb - Cl - アパタイトに変化した。

イオン交換により液中の Pb²⁺ イオンが回収されているならば、溶液中から除去された Pb²⁺ イオンと、溶液中に放出された Ca²⁺ イオンのモル比が 1 : 1 となる。

表1 0.1gの水酸アパタイト粉末による水溶液からのPb²⁺イオンの取り込み挙動(Cl⁻イオン系)

初期pH	3.0	4.0
Pb ²⁺ イオン回収後pH	4.5	4.8
Pb ²⁺ イオン初期濃度	20mg/100cm ³ (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)	20mg/100cm ³ (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)
除去されたPb ²⁺ イオン量	19.99mg (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)	19.97mg (9.65×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)
Pb ²⁺ イオンの除去率	100%	100%
溶出したCa ²⁺ イオン量	9.71mg (2.24×10 ⁻⁴ mol)	3.80mg (9.50×10 ⁻⁵ mol)
Pb ²⁺ :Ca ²⁺ モル比	0.43 : 1	1.02 : 1
Pb ²⁺ イオンの除去に要した時間	5分	20分

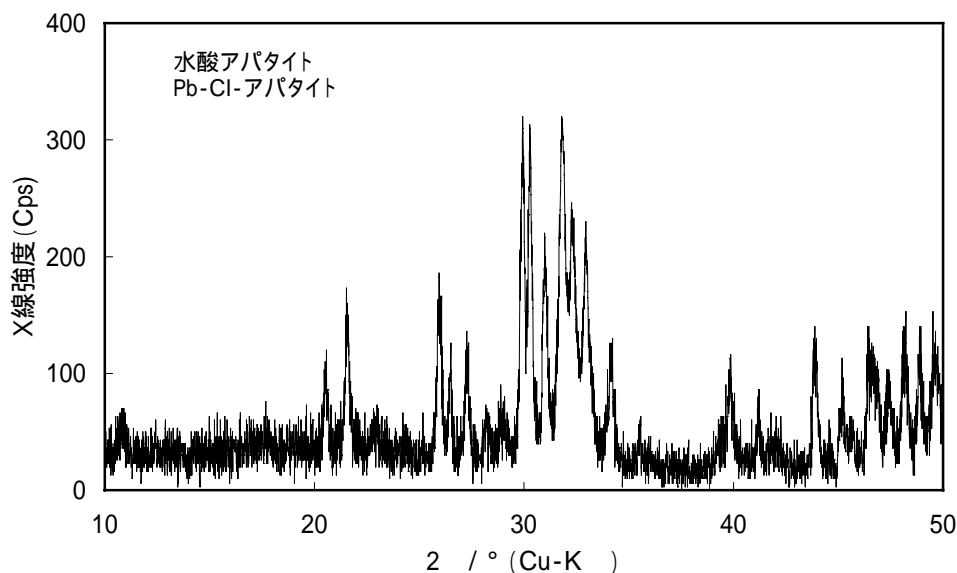


図1 Cl⁻イオン系における、Pb²⁺イオン回収後のアパタイトの X 線回折パターン

実験の結果、pH4.0 の場合には $Pb^{2+} : Ca^{2+}$ モル比は 1 : 1 に近く、イオン交換が起こっていると考えられるが、pH3.0 では $Pb^{2+} : Ca^{2+}$ モル比が 0.4 : 1.0 となり、 Ca^{2+} イオンが過剰に溶液内に溶出していることがわかる。一般的に中性からアルカリ性の水溶液中では、水酸アパタイトはすべてのリン酸カルシウム化合物の中で最も溶解度が低い酸性領域では溶解しやすい。したがって、pH=3.0 の条件下では Pb^{2+} イオンの除去機構はイオン交換反応ではなく、酸性溶液中に水酸アパタイトがいったん溶解して PO_4^{3-} イオンが溶液中の Pb^{2+} イオン、 Cl^- イオンと反応し、より安定な $Pb_{10}(PO_4)_3Cl_2$ として析出する溶解再析出機構と考えられる。 Pb^{2+} イオン回収に要した時間は、イオン交換と比べ溶解再析出の方が短かった。 Pb^{2+} イオン回収後の溶液の pH は、表 1 に示すように 3.0 4.5、4.0 4.8 と上昇した。これは、水酸アパタイトから $Pb_{10}(PO_4)_3Cl_2$ への変化にともなって、 OH^- イオンが溶液内に放出されたことによる。初期の pH が 3.0 の場合には、水酸アパタイトの溶出量が多いので、pH の上昇が大きくなった。

次に $Pb(NO_3)_2$ から調製した溶液を用いた実験では表 2 に示すように、pH3.0 の時は 10 分でほぼ 100% の Pb^{2+} イオンが除去されたのに対し、pH4.0 では除去に

約 30 分を要した。また Cl^- イオン系と同様、pH3.0 のときに Ca^{2+} イオンが多く溶け出し、 $Pb^{2+} : Ca^{2+}$ モル比は 0.39 : 1 となった。X 線回折パターンの結果、図 2、図 3 に示すように pH が 4.0 のときには Pb - アパタイト $[Pb_{10}(PO_4)_3(OH)_2]$ が生成しているが pH3.0 のときは X 線回折では同定困難な化合物が生成した。 NO_3^- イオンは、アパタイト化合物の一般式 $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ における X の部位には置換し得ないので、アパタイト化合物以外の何らかの物質が生成していると思われる。これらのことから NO_3^- イオン系での Pb^{2+} イオン除去機構も、pH4.0 のときはイオン交換反応であるのに対し、pH3.0 の条件下では溶解再析出機構であると推測される。 Pb^{2+} イオン回収後の pH は Cl^- 系と同様に上昇し 3.0 4.6、4.0 4.3 となったが、初期 pH が 4.0 のときは Cl^- イオン系と比べて pH の上昇が小さかった。これは、 Cl^- 系では水酸アパタイトがイオン交換により Pb - Cl - アパタイトに変化するので水酸アパタイト結晶中の OH^- も Cl^- と置き換わって溶液中に OH^- が放出されるが、 NO_3^- 系では結晶中の OH^- は変化しないからである。

以上のように、石膏廃材から合成した水酸アパタイト粉末を用いて Pb^{2+} イオンの回収試験を行った結果、

表 2 0.1gの水酸アパタイト粉末による水溶液からの Pb^{2+} イオンの取り込み挙動 (NO_3^- イオン系)

初期 pH	3.0	4.0
Pb^{2+} イオン回収後 pH	4.6	4.3
Pb^{2+} イオン初期濃度	20mg/100cm ³ (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)	20mg/100cm ³ (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)
除去された Pb^{2+} イオン量	19.99mg (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)	19.99mg (9.66×10 ⁻⁵ mol/100cm ³)
Pb^{2+} イオンの除去率	100%	100%
溶出した Ca^{2+} イオン量	9.85mg (2.46×10 ⁻⁴ mol)	3.78mg (9.43×10 ⁻⁵ mol)
$Pb^{2+} : Ca^{2+}$ モル比	0.39 : 1	1.02 : 1
Pb^{2+} イオンの除去に要した時間	10分	30分

pH の違いおよび共存する陰イオン種の違いで Pb^{2+} イオンの除去機構が異なることがわかった。pH4.0 では Cl^- 、 NO_3^- の両イオン系でイオン交換が主体となって Pb^{2+} イオンが除去された。pH3.0 では Cl^- イオン系の

場合溶解再析出により安定な $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$ が生成し、一方の NO_3^- イオン系ではアパタイト構造そのものが破壊され、アパタイト構造ではない他の物質にが生成した。

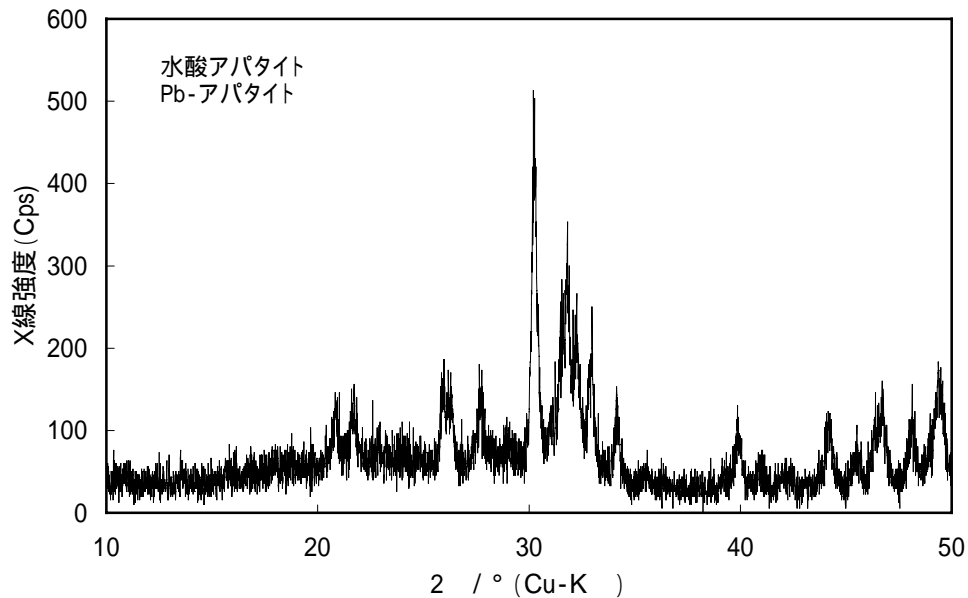


図2 Pb^{2+} イオン回収後のアパタイトのX線回折パターン（初期pH=4.0、 NO_3^- イオン系）

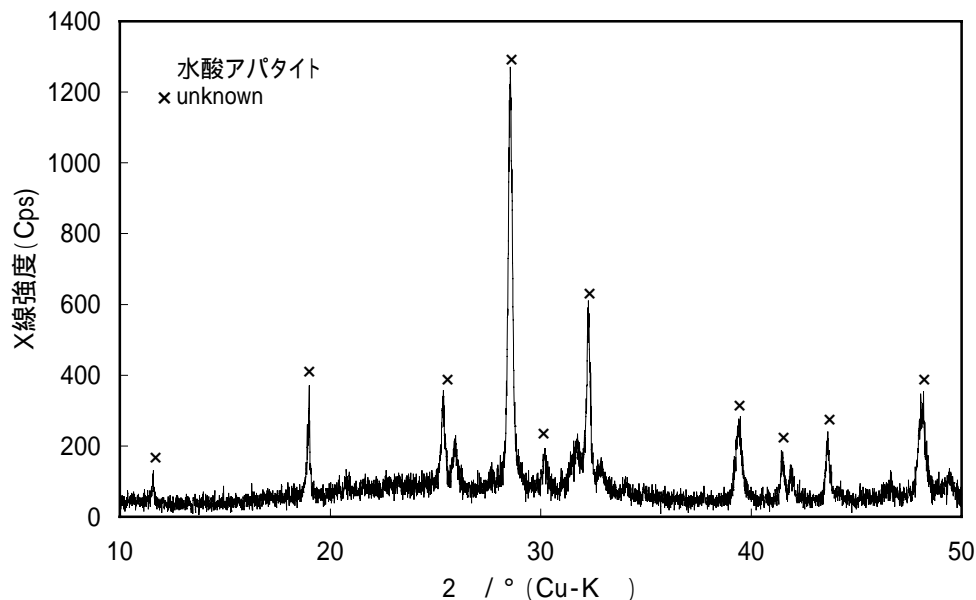


図3 Pb^{2+} イオン回収後のアパタイトのX線回折パターン（初期pH=3.0、 NO_3^- イオン系）

3.2 水酸アパタイト多孔体の気孔特性と Pb^{2+} イオン除去速度

合成した水酸アパタイト多孔体 1g を用いて行った 400ppm の Pb^{2+} イオン除去試験の結果を図 4 に示す。いずれの試験体でも処理開始直後から急激に Pb^{2+} 濃度は減少している。 Cl^- 系と NO_3^- 系と比較すると、 Cl^- 系では約 10 分程度で Pb^{2+} イオン濃度が数 ppm まで下がったのに対し、 NO_3^- 系では Pb^{2+} イオン濃度が数 ppm まで下がるのに約 60 分程度を要した。この傾向は粉末状水酸アパタイトを用いた試験と同様であった。ブロック状水酸アパタイト多孔体の場合、粉末の水酸アパタイトを用いたときよりも Pb^{2+} イオン除去に要する時間が長くなったが、これはブロック状のサンプルでは水溶液中でのサンプル表面の接触面積が粉末サンプルより小さく、多孔体内部まで溶液が拡散するのに時間を要するからである。異なる気孔特性を持つ水酸アパタイト多孔体同士を比較してみると、共存する陰イオンの種類に関わらず気孔径および気孔率の大きなサンプルの方が短時間で Pb^{2+} 濃度が減少した。これは多孔質組織内への Pb^{2+} イオン溶液の拡散速度の差によるものと考えられる。

4. まとめ

石膏廃材から合成した水酸アパタイトを用いて Pb^{2+} イオンの除去試験を行った。その結果、イオン交換または溶解再析出機構によって水溶液中から Pb^{2+} イオンを除去することができた。ブロック状の水酸アパタイト多孔体を用いて行った Pb^{2+} イオンの除去試験では、気孔径および気孔率の大きなサンプルの方が短時間で Pb^{2+} イオンを除去することができた。今後はさらに他の有害重金属イオンやハロゲンイオンの除去特性を検討するとともに、水質浄化への水酸アパタイトの実用に向けて検討していく予定である。

参考文献

- 1) S.Suzuki, T.Fuzita, T.Maruyama, M.Maruyama and Y.Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1638 (1993)
- 2) J.Reichert and J.G.P.Binner, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1231 (1996)
- 3) T.Akazawa, M.Kobayashi, T.Kanno and K.Kodaira, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1927 (1998)
- 4) E.C.Moreno, M.Kresak and A.Gaffar, *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, 173 (1994)
- 5) 古田祥知子, 平成 11 年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, **70** (2000)

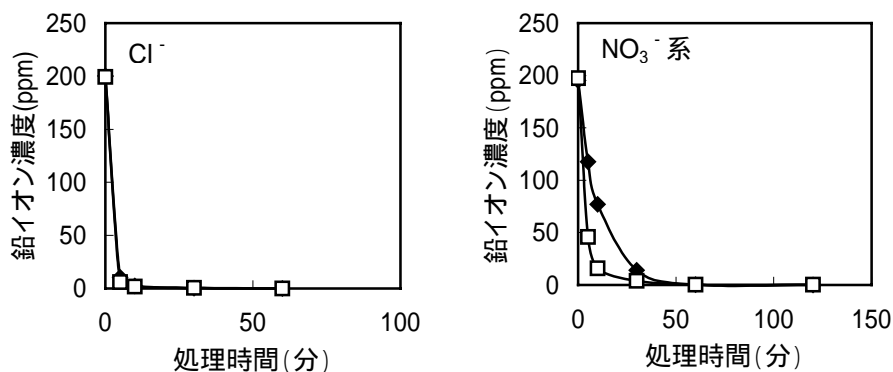


図 4 廃石膏から合成したブロック状の水酸アパタイト多孔体 1g を、400ppm の Pb^{2+} イオン水溶液 100cm^3 に浸漬した時の水溶液中の Pb^{2+} イオン濃度の経時変化 (溶液の初期 pH = 3.0)
: 水酸アパタイトの気孔直径 $0.1\ \mu\text{m}$ 、気孔率 67.0%
: 水酸アパタイトの気孔直径 $0.3\ \mu\text{m}$ 、気孔率 71.4%