

石膏廃材を利用した新規多孔質素材の開発

古田祥知子

石膏廃材の粉砕物とリン酸水素二アンモニウムを原料に用いて水酸アパタイト粉末を合成した。生成する水酸アパタイトの Ca/P 比は、原料中に含まれる Ca/P 比を変化させることである程度コントロールできた。Ca/P 比の異なるいくつかの水酸アパタイト粉末を用いて Pb²⁺イオンおよび Cd²⁺イオンの除去試験を行った。いずれのサンプルを用いた場合でも 5~30 分で Pb²⁺イオン濃度を 200ppm から 0.1ppm 付近まで低下させることができ、実用上 Ca/P 比の違いによる差はないと認められた。Cd²⁺イオンに対しては約 20~30%の除去率にとどまった。さらに Pb²⁺イオンと Cd²⁺イオンとが共存する系では、Pb²⁺イオンがほぼ 100%除去されたのに対し、Cd²⁺イオンは約 20%しか除去されなかった。

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。平成 11 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 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] への転化と応用を検討している。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¹⁻³⁾や蛋白質の吸着作用^{4,5)}など様々な特性を持っていることが知られており、生体材料だけではなく広い分野における活用が期待されている。

昨年度は、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 Pb²⁺イオンの除去試験を行い、100~400ppm の Pb²⁺イオンを 5~30 分でほぼ除去できることを確認した。また Pb²⁺イオンの除去特性は、水酸アパタイトの気孔特性・溶液の pH・共存イオン種などに影響されることが分かった。

一方、水酸アパタイトの特性は、その Ca/P 比によって左右されるといわれている。そこで本年度は、異なる Ca/P 比を持つ水酸アパタイトを合成し、その基本的

特性の違いを調べるとともに、Pb²⁺イオン除去特性に与える影響を調べた。また、Pb²⁺イオンと同様有害な重金属として知られている Cd²⁺イオンの除去特性についても調べた。

2. 実験方法

既報⁶⁾にしたがい、石膏とリン酸水素二アンモニウムを原料として水酸アパタイトの合成を行った。原料中に含まれる Ca/P の比を 1.00~1.67 まで変化させた。反応生成物はろ過回収して十分に洗浄後、乾燥し、X 線回折により同定を行った。また ICP 発光分析により、生成物中の Ca と P の含有量を定量し、Ca/P 比を算出した。また得られた水酸アパタイト粉末を 1000℃まで仮焼し、結晶構造の安定性を調べた。

次に、合成した水酸アパタイト粉末による Pb²⁺イオンの除去試験を行った。まず PbCl₂ を水に溶解し、200ppm の Pb²⁺イオン水溶液を作成し、水溶液の初期 pH を HCl で 3.5 に調整した。次に水酸アパタイト粉末 0.1g を 200ppm の Pb²⁺イオン水溶液 100cm³ に投入し、5~30 分間攪拌した後にろ過して溶液と固形物を分離した。溶液中の Pb²⁺イオン濃度の経時変化を原子吸光分析で、Pb²⁺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。同様に 50ppm の Cd²⁺イオン溶液、および Pb²⁺と Cd²⁺イオン 50ppm が共存する溶液からの各イオンの除去特性についても調べた。

3. 結果と考察

3.1 Ca/P 比の異なる水酸アパタイトの合成と特性

調合時の Ca/P 比がそれぞれ 1.00、1.17、1.33、1.50、1.67 であるときの生成物の X 線回折パターンを図 1 に示す。これからわかるように、調合時の Ca/P 比が 1.17 ~1.67 であるときはすべて水酸アパタイトの単一相となったが、Ca/P=1.00 の場合にはモネタイト (第二リン酸カルシウム) と水酸アパタイトとの混合物となった。モネタイトは CaHPO_4 という化学式で表され、その Ca/P 比が 1.00 の化合物である。リン酸カルシウムには、これらのほかにも TCP (第三リン酸カルシウム、高温型 α 、低温型 β 、Ca/P=1.50) や OCP (リン酸八カルシウム、Ca/P=1.33) など、種々の Ca/P 比の化合物がある。本実験系では調合時の Ca/P 比が 1.00 の場合には、その調合比と同じ Ca/P 比を持つモネタイトが主として生成

したが、それ以外では、調合時の Ca/P が TCP や OCP に近い場合でも生成物は水酸アパタイト単一相となった。この理由としては調合時 Ca/P が 1.17 以上の条件では反応終了時の溶液の pH がすべて 6.0 以上であったことが考えられる。すなわち、種々のリン酸カルシウム化合物のうち中性付近かそれ以上の pH 領域では水酸アパタイトが最も溶解度が小さいので、他の化合物に優先して核生成が起こり、安定的に生成したといえる。一方、調合時 pH=1.00 の系では反応終了時の pH が約 5.5 とやや酸性側に傾いていたために水酸アパタイトの溶解度が上昇し、モネタイトが生成しやすくなった。

表 1 は、調合時の Ca/P 比と生成した水酸アパタイトの Ca/P 比をまとめたものである。ただし調合時の Ca/P=1.00 の系については、生成物がモネタイトと水酸アパタイトとの混合物であったために対象外とした。表より、生成した水酸アパタイトの Ca/P 比は、必ずし

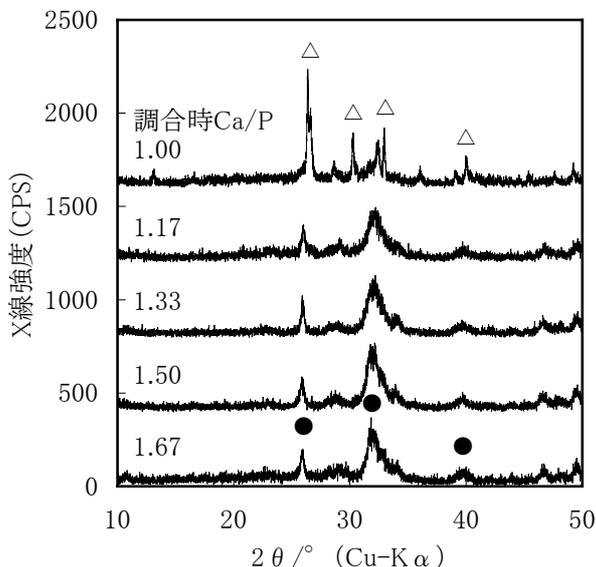


表1 調合時の Ca/P 比と生成した水酸アパタイトの Ca/P 比

調合時 Ca/P比	生成物 Ca/P比
1.17	1.49
1.33	1.51
1.50	1.54
1.67	1.59

図1 調合時の Ca/P 比がそれぞれ 1.00、1.17、1.33、1.50、1.67 であるときの生成物の X 線回折パターン
●水酸アパタイト △モネタイト

も調合比のとおりにはなっていないことがわかる。化学量論組成の水酸アパタイトのCa/P比1.67にあわせてカルシウム源とリン源を配合した場合でも生成した水酸アパタイトは量論組成とはならず、Ca/P=1.59にとどまった。生成物のCa/P比は1.49~1.59となり調合時の組成の変化幅よりも小さくなった。水酸アパタイトは化学量論比から大きく外れた化学組成であってもその結晶構造を維持できるといわれているが、本実験系においてもこのことが確認され、TCP (Ca/P=1.50)に近い化学組成であってもアパタイト構造が保たれた。

Ca/P比=1.51 および 1.59 の水酸アパタイトの、1000°Cまでの焼成加熱に伴うX線回折パターンの変化を図2~3に示す。また比較のために和光純薬より販売されているカラムクロマトグラフ用水酸アパタイト (Ca/P=1.67) についても加熱時のX線回折パターン変化を図4に示した。これらの比較より、水酸アパタイトのCa/P比の違いは結晶構造の熱安定性に大きく影響することがわかる。Ca/P=1.51である水酸アパタイトの

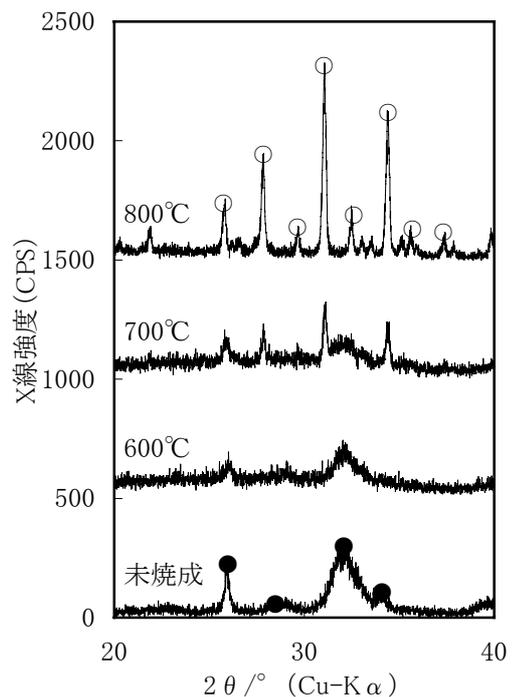


図2 Ca/P比=1.51である水酸アパタイトの、1000°Cまでの焼成加熱に伴うX線回折パターンの変化 ●水酸アパタイト ○β-TCP

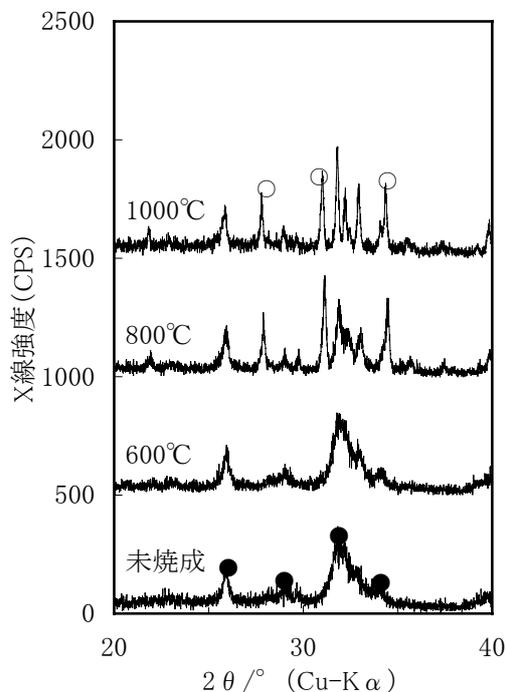


図3 Ca/P比=1.59である水酸アパタイトの、1000°Cまでの焼成加熱に伴うX線回折パターンの変化 ●水酸アパタイト ○β-TCP

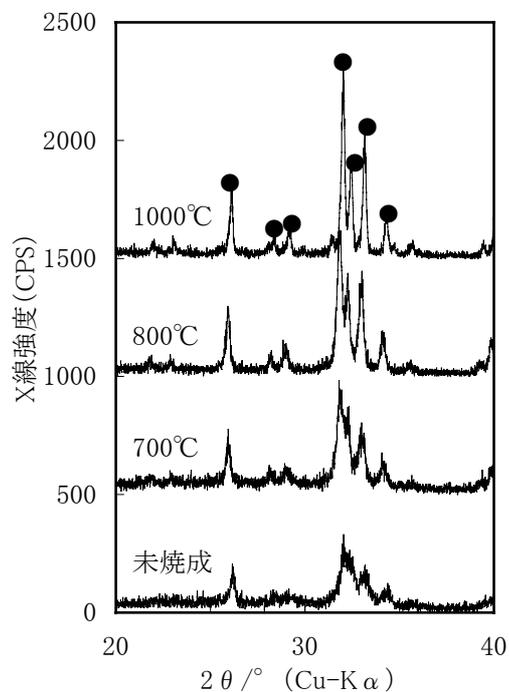


図4 市販水酸アパタイト(Ca/P=1.67)の、1000°Cまでの焼成加熱に伴うX線回折パターンの変化 ●水酸アパタイト ○β-TCP

場合、600°Cまではアパタイト構造を維持しているが、700°C以上でβ-TCPが生成し、800°Cでは水酸アパタイトの相はほとんど消失してβ-TCPの単一相となった。Ca/P=1.51という組成はβ-TCPのCa/P比=1.50にきわめて近いことから、高温でより安定な相への転移が起こりやすくなったものと思われる。Ca/P=1.59のサンプルの場合、β-TCPのピークは800°Cから現れ、その一方で水酸アパタイト自身の2θ=31~34°付近のピークの分離も進み、結晶が成長していることがうかがえる。1000°Cにおいても水酸アパタイトからβ-TCPへの転移は完全には進行せず、二つの相が共存したままとなった。Ca/P=1.67の化学量論組成の水酸アパタイトの場合、加熱にしたがって結晶成長が起こってピークがシャープになっている様子が観察され、1000°Cまでの加熱では水酸アパタイト相は全く分解することがなかった。このように、理論組成の水酸アパタイトはその結晶構造中にOH基を持っていながら1000°Cという焼成温度においても安定であるが、Ca/P比が1.67より小さいカルシウム欠損型アパタイトではより低い温度でアパタイト構造が分解することが確認された。

3.2 水酸アパタイトのCa/P比とPb²⁺イオン除去特性

Ca/P比が1.51、1.59、1.67の3種類の粉末状水酸アパタイトを用いて行ったpH3.5における200ppmのPb²⁺の除去試験の結果を図5に示す。いずれの場合も水酸アパタイトの投入直後からPb²⁺イオン濃度は急激に減少しており、5分間の処理ですべて1.0ppm以下になった。Pb²⁺イオン取り込み後のサンプル中には鉛-塩素アパタイト[Pb₁₀(PO₄)₃Cl₂]が生成していた。Ca/P比が1.51または1.59といった非化学量論組成の水酸アパタイトと理論組成の水酸アパタイトを比較すると、非化学量論組成の水酸アパタイトの方がPb²⁺イオンはより早く低濃度に達している。この理由としては、化学量論組成の水酸アパタイトと比べて非化学量論組成のものの溶解度が高いために、水溶液中にPO₄³⁻イオンが容易に放出され、鉛-塩素アパタイトが形成しやすくなったからではないかと推察される。しかしながら、いずれの組成の水酸アパタイトを用いた処理でも30分以内には0.1ppm付近までPb²⁺イオン濃度が低下しており、実用上の大きな違いはないと考えられる。

3.3 水酸アパタイトによるCd²⁺イオンの除去特性

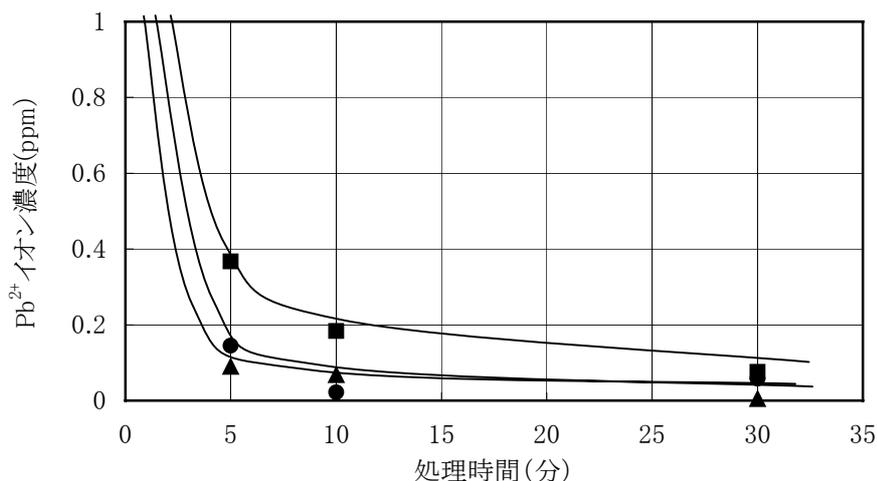


図5 pH3.5において、200ppmのPb²⁺イオン水溶液中にCa/P比が1.51(▲)、1.59(●)および1.67(■)の3種類の水酸アパタイト粉末各0.1gを添加して攪拌したときのPb²⁺イオン濃度の経時変化

50ppmのCd²⁺イオン溶液にCa/P比が1.67および1.59の水酸アパタイト各0.1gを添加して攪拌したときのCd²⁺イオン濃度の経時変化を図6に示す。これからわかるように、10分までの処理でCd²⁺イオン濃度は約35～38ppmまでは減少したが、その後はほとんど変化がなく30分後のCd²⁺イオン除去率は約20～30%に留まった。山梨大学の鈴木らの研究では、水酸アパタイトはCd²⁺イオンに対しても高い除去能を示すという結果が示されている¹⁾が、今回の試験条件下ではPb²⁺イオンと比較してCd²⁺イオンの除去効率は極めて小さいという結果となった。使用した水酸アパタイトのCa/P比、水溶液の初期pHなど実験条件に大きな違いはないので、結果の差異がどこから生じるのか不明であるが、例えば使用した水酸アパタイトの結晶構造の違いなどが原因の一つの可能性として考えられる。このことについては今後、さらに詳しく検討する必要がある。次に50ppmのPb²⁺イオンとCd²⁺イオンが共存する条件で同様に水酸アパタイト粉末を0.1g入れて攪拌したときの各金属イオン濃度の経時変化を図7、図8に示す。

いずれのサンプルを用いた場合でもPb²⁺イオン濃度は攪拌直後から急激に減少しはじめ5分後には1ppm以下になったが、Cd²⁺イオンは約40ppmまでしか減少しなかった。これはCd²⁺イオン単独のときよりさらに除去率が低いという結果となった。

4. まとめ

異なるCa/P比を持ついくつかの水酸アパタイトを用いてPb²⁺イオンおよびCd²⁺イオンの除去試験を行った。その結果、いずれのCa/P比のサンプルを用いてもPb²⁺イオンについては非常に高い除去能力があることがわかった。一方Cd²⁺イオンに関してはいずれのサンプルを用いた場合でも満足できる結果が得られず、高効率で除去できる条件があるのかどうかについては今後さらに検討していかねばならない。なお他の有害イオンに関しては、当センターで作製した水酸アパタイト粉末を用いて行った佐賀大学井上らの報告によれば、水溶液からのF⁻イオンの除去に関し、化学量論組成の市販水酸アパタイトと比べて非化学量論組成の合成水

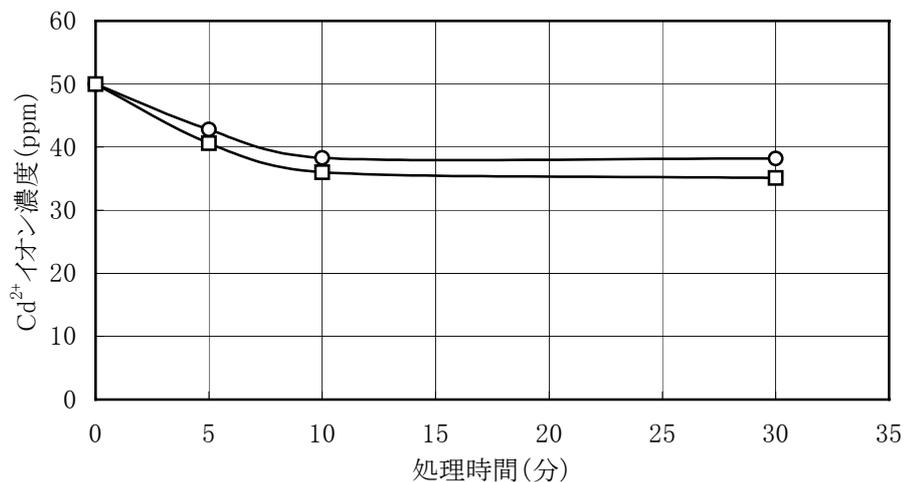


図6 50ppmのCd²⁺イオン溶液にCa/P比が1.67(□)および1.59(○)の水酸アパタイト粉末各0.1gを添加して攪拌したときのCd²⁺イオン濃度の経時変化

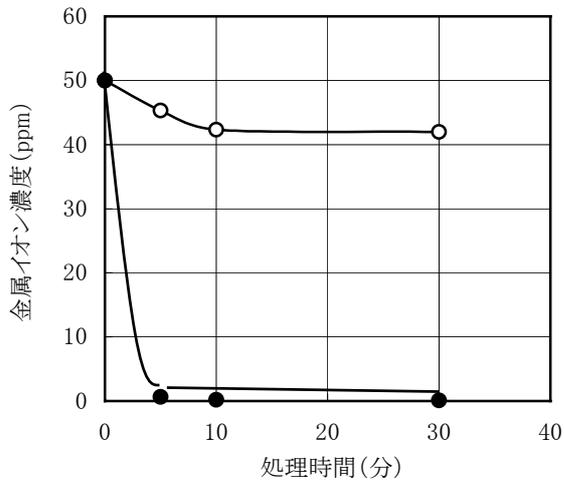


図7 50ppm の Pb^{2+} イオンと Cd^{2+} イオンが共存する条件で Ca/P 比が 1.59 の水酸アパタイト粉末を 0.1g 入れて攪拌したときの各金属イオン濃度の経時変化
○ Cd^{2+} イオン濃度、● Pb^{2+} イオン濃度

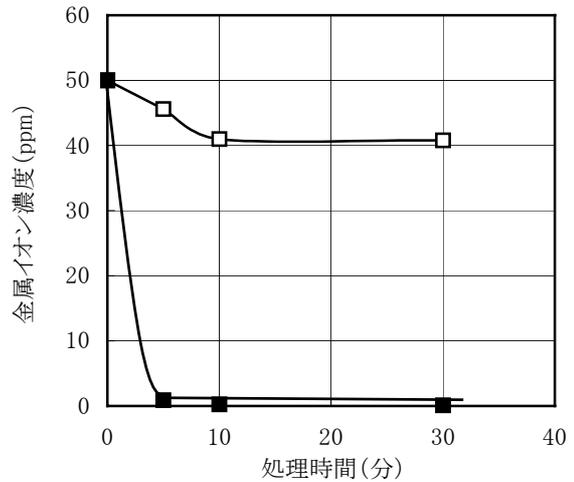


図8 50ppm の Pb^{2+} イオンと Cd^{2+} イオンが共存する条件で Ca/P 比が 1.67 の水酸アパタイト粉末を 0.1g 入れて攪拌したときの各金属イオン濃度の経時変化
□ Cd^{2+} イオン濃度、■ Pb^{2+} イオン濃度

酸アパタイトの方が広い pH 範囲で高い F⁻ イオン除去率を示すという結果が示されている⁷⁾。

今後はさらに水酸アパタイトによる各種有害物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) T.Suzuki et al., Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 1059 (1981)
- 2) S.Suzuki et al., J. Am. Ceram. Soc., 76, 1638 (1993)
- 3) J.Reichert et al., J. Mater. Sci., 31, 1231 (1996)
- 4) T.Akazawa et al., J. Mater. Sci., 33, 1927 (1998)
- 5) E.C.Moreno et al., J. Colloid Interface Sci., 168, 173 (1994)
- 6) 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)
- 7) 栗山正之ほか, 第 15 回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, 33 (2001)