

8) 水酸アパタイトの応用化研究

古田 祥知子

数種類の水酸アパタイト粉末を用いて Pb^{2+} イオンおよび Cd^{2+} イオンの除去試験を行った。 Pb^{2+} イオンの場合、除去速度のpH依存性はあるものの、高い除去率と迅速な除去速度を示し、pH 3 ~ 5の領域では、アパタイトの種類による実用上の差はないと認められた。一方 Cd^{2+} イオンの場合、pH5.04では約80~95%が除去されたのに対してpH 3では約20%の低い除去率にとどまり、除去率のpH依存性が顕著であった。両イオンが共存する系でも、 Pb^{2+} イオンと比較して Cd^{2+} イオンの除去率は低く、特に低pH領域ほど除去率の差は大きかった。また廃石膏粉末とリン酸水素二アンモニウムからの水酸アパタイトの合成プロセスを改良し、水酸化カルシウムを併用することで、アパタイト化に要する時間を短縮するとともに、使用したリン酸塩の単位量あたりのアパタイトの収量を増加させることが可能となった。

1. はじめに

県内の陶磁器産業で問題となっている廃棄物のうち、陶磁器の成形に用いられる石膏型の使用済み廃材について、平成11年度から再資源化を試み、機能性材料のひとつである水酸アパタイト $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ への転化と応用を検討している。水酸アパタイトは、医療用の材料として利用が進んでいるほか、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。廃石膏から合成した水酸アパタイトの場合、有害重金属の除去や農業用資材のような環境保全分野への利用が期待される。

本年度は、重金属捕集材としての活用法を検討するために、石膏廃材から合成した水酸アパタイト及び市販アパタイトを用い、有害重金属イオンである Pb^{2+} イオンおよび Cd^{2+} イオンの除去特性を調べ、アパタイトのCa/P比や溶液のpHが除去特性に及ぼす影響について検討した。

また、アパタイトの原料として石膏を用いた場合、反応の進行に伴い硫酸が生成するので反応溶液が酸性側にシフトし、水酸アパタイトの安定生成領域である中性~アルカリ性という条件からずれてくるため、大過剰のリン酸水素二アンモニウムを使用するか、pH調整のために余分なアルカリを添加して水酸アパタイトの安定生成領域である中性~アルカリ

性という条件を維持する必要がある、このために大過剰のリン酸水素二アンモニウムを投入した場合は投入リン源に対する水酸アパタイトの収率が低くなってコスト的に不利になったり、pH調整のためアルカリを加えた場合には反応後の廃液組成がより複雑化するなどの問題があった。そこでこれらの問題を解決するために、主原料の石膏に塩基性の強い水酸化カルシウムを併用し、合成プロセスの改良を行った。

2. 実験方法

2. 1 水酸アパタイト粉末による重金属イオン除去試験

合成した水酸アパタイト粉末と市販水酸アパタイト粉末による Pb^{2+} イオン及び Cd^{2+} イオンの除去試験を行った。使用したアパタイト粉末の一覧を表1に、これらのX線回折パターンを図1に示す。

表1 重金属除去試験に使用した水酸アパタイト粉末

試料番号	試料概要	Ca / P 比
	廃石膏から合成したHAp	1.63
	市販HAp	1.67
	市販HAp	1.66

廃石膏から合成した水酸アパタイトでは $2\theta = 31 \sim 34^\circ$ 付近のピークが重なり、ブロードなひとつのピークようになっており、低結晶性のアパタイトであることがわかる。これに対し、市販の水酸アパタイトは高い結晶性を示し、特に市販の水酸アパタイトは $2\theta = 31 \sim 34^\circ$ 付近のピークが完全に分離した、高結晶性のアパタイトであった。

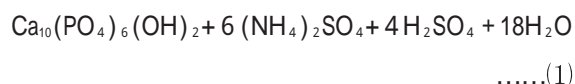
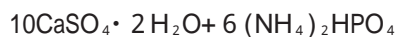
Pb^{2+} イオンについては $Pb(NO_3)_2$ を水に溶かして水溶液を作成し、 Cd^{2+} イオンについては1000ppmの標準溶液を希釈することによって水溶液を調製した。初期濃度は Pb^{2+} イオンについては100ppm、 Cd^{2+} イオンについては50ppmとした。水溶液のpHは、HClおよびNaOHを用いて3、4、5に調整した。

市販の水酸アパタイト粉末0.1gを各重金属イオン水溶液100 cm^3 に入れて5、10、30分間攪拌し、固液分離した後に各溶液中の Pb^{2+} イオン濃度を原子吸光分析で調べるとともに、固形分の組成をX線回折で同定した。また両イオンをそれぞれ50ppm含む共存系についても同様に Pb^{2+} 及び Cd^{2+} イオンの除去

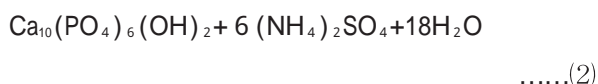
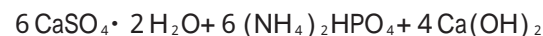
試験を行った。

2. 2 水酸アパタイト合成プロセスの検討

既報⁶⁾に示した石膏からの水酸アパタイトの合成プロセスは、(1)式で示される。



ここで、反応進行に伴う硫酸の生成とpHの低下を抑えるために、(2)式のように原料に石膏の一部を水酸化カルシウムに置き換えた。



合成の手順は以下のとおりとした。500 cm^3 のテフロン容器に廃石膏粉砕物43.04 g (0.25mol) と水酸化カルシウム粉末12.42 g (0.17mol) 及び1mol / dm^3 のリン酸水素二アンモニウム250 cm^3 (0.25mol) を入れて密栓し、これを50 または100 $^\circ C$ の恒温振とう器

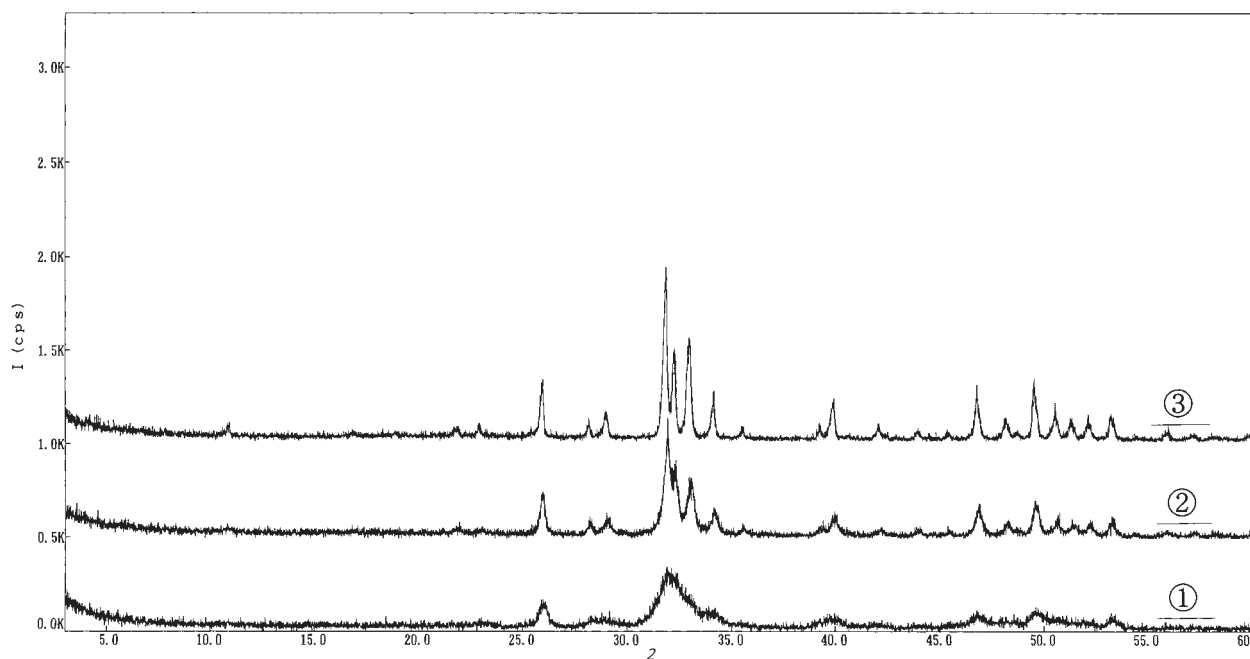


図1 重金属除去試験に使用した水酸アパタイト粉末のX線回折パターン

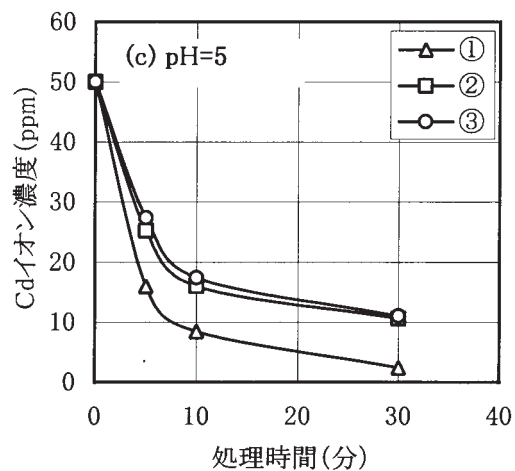
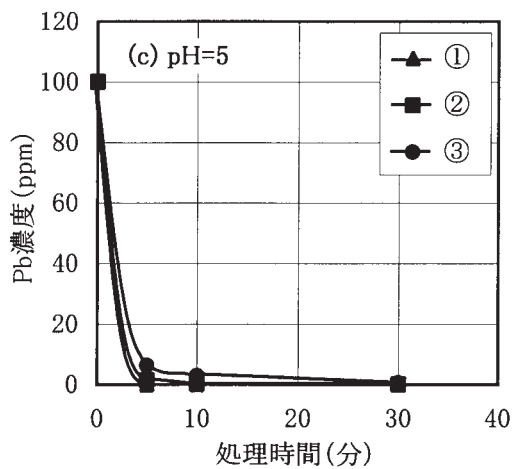
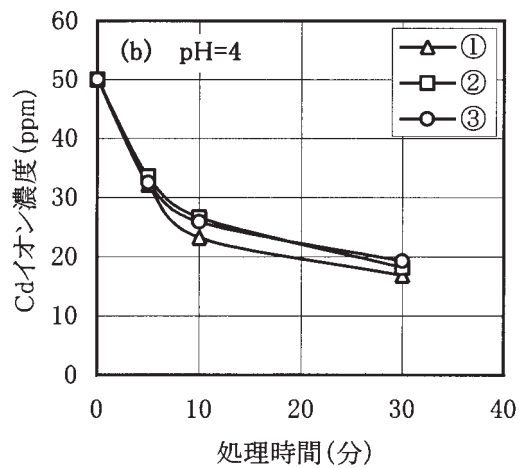
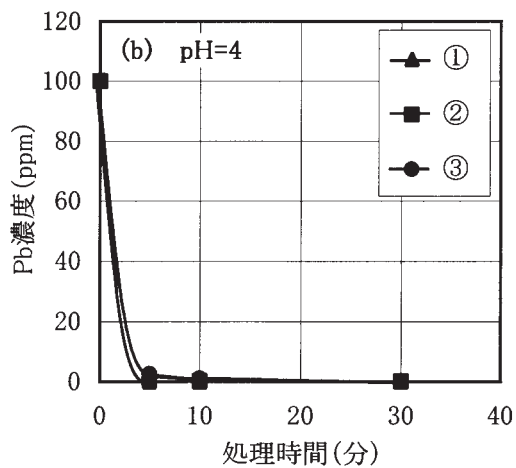
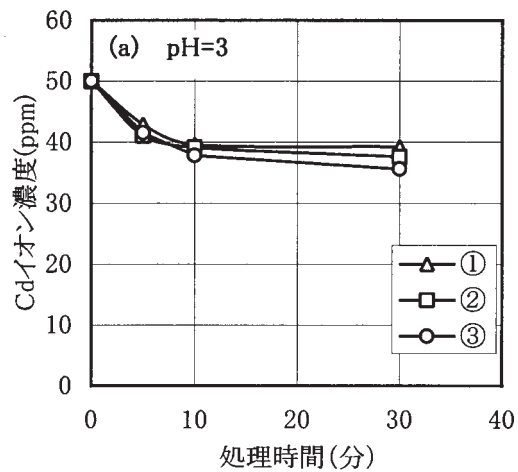
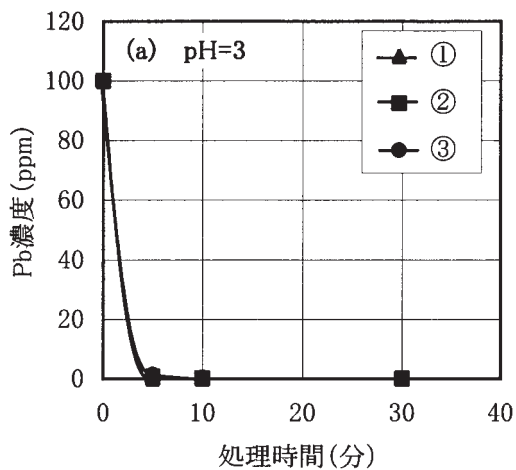


図2 0.1gの水酸アパタイト粉末 (①~③) による、100ppmのPb²⁺イオン溶液100ccからのPb²⁺イオンの除去試験
(a) pH3、(b) pH4、(c) pH5

図2 0.1gの水酸アパタイト粉末 (①~③) による、50ppmのCd²⁺イオン溶液100ccからのCd²⁺イオンの除去試験
(a) pH3、(b) pH4、(c) pH5

に入れて120rpmで回転振とうしながら10～240分間反応を行った。原料中のカルシウム源の合計モル数と、リン源の合計モル数の比は、水酸アパタイトのCa/Pの理論比である1.67となっている。反応混合物は吸引ろ過後、洗浄、乾燥してX線回折で生成物を同定した。また、水酸化カルシウムを使用しない従来の方法でも同様に水酸アパタイトの合成を行った。このときの原料の使用量は、廃石膏粉末20.66g (0.12mol)、 $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ のリン酸水素二アンモニウム250 cm^3 (0.25mol) であり、原料中のカルシウムに対するリンの量は、水酸アパタイトの生成に必要な理論量の3.5倍等量となっている。以下、カルシウム源として石膏と水酸化カルシウムを使用した系を併用系、石膏のみを用いた系を単独系と記述する。

3. 結果と考察

3. 1 水酸アパタイトの重金属イオン除去特性

図2(a)～(c)に、100ppmの Pb^{2+} イオンの除去試験結果を示す。いずれのサンプルを用いたときも、またいずれのpH条件においても Pb^{2+} イオン除去に要した時間は非常に短かった。特にpHが低いほど、 Pb^{2+} イオン濃度は急激に低下し、溶解再析出機構によって溶液中の Pb^{2+} イオンが迅速に除去されていることが示される。 Pb^{2+} イオン取り込み後のサンプルのX線回折では、いずれのアパタイトを用いたときも鉛アパタイト $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ が生成していた。pH5においてのアパタイトを用いたとき、と比べて除去速度がやや遅くなったが、大きな差は見られなかった。

一方、 Cd^{2+} イオンの除去試験では、図3(a)～(c)に示すように、除去率のpH依存性が非常に大きく、酸性が強くなるほど除去率は低くなった。pH3においては実験に用いたサンプルのうち最も結晶性の高いが除去率が高かったが、サンプル間の差は小さく、約20～25%の除去率にとどまった。pH4においてもサンプル間の差は小さいが、 Cd^{2+} イオンの除去率は80%以上を示している。一方、pH5における試験では約90～95%の Cd^{2+} イオンが

除去された。 Pb^{2+} イオンと比較して除去率のpH依存性が大きい理由としては、各イオン取り込み後のサンプルの溶解性の違いが考えられる。 Pb^{2+} イオンの場合、酸性溶液中でいったん水酸アパタイトが溶解した後に再析出した鉛アパタイトの溶解度が極めて小さいが、 Cd^{2+} イオンの場合には、鉛アパタイトと比較してイオン取り込み後のサンプルが酸性溶液中で溶解しやすかったために低い除去率にとどまったのではないかと推察される。 Cd^{2+} イオン除去試験では試験後のサンプルのX線回折の結果において、 Cd^{2+} イオンを取り込んだ結晶相の特徴的なピークは見られなかったが、鉛アパタイトと比較して溶解性の高い何らかの化合物が生成していると考えられる。

アパタイトの種類による、 Cd^{2+} イオン除去挙動の比較では、Ca/P比が理論組成の1.67に近く、結晶性の高いサンプルより、Ca/P=1.63と非化学量論組成で結晶性の低い合成水酸アパタイトの方が除去率が高く、95%以上の Cd^{2+} イオンを除去することが可能であった。この理由としては非化学量論組成のアパタイトの方が溶液中で結晶格子が緩みやすく、 Ca^{2+} イオンが容易に放出されて、イオン交換が行われたのではないかと考えられる。

図4、図5はpH3及びpH5における50ppmの Pb^{2+} イオンと Cd^{2+} イオンの混合系での除去試験の結果である。図からわかるように、混合溶液系においても Pb^{2+} イオンはいずれのpHでも高い除去率を示したのに対し、 Cd^{2+} イオンは低pH領域では約20%程度の除去率にとどまった。

このように、廃液からの Cd^{2+} イオンの除去に水酸アパタイトを利用しようとするする場合、除去率が廃液のpHに大きく左右されるので、これを調整する必要がある。

3. 2 水酸アパタイトの合成プロセスの検討

併用系及び単独系での100及び50における水酸アパタイト化率の経時変化を図6及び図7に示す。100では、石膏が100%水酸アパタイトに転化す

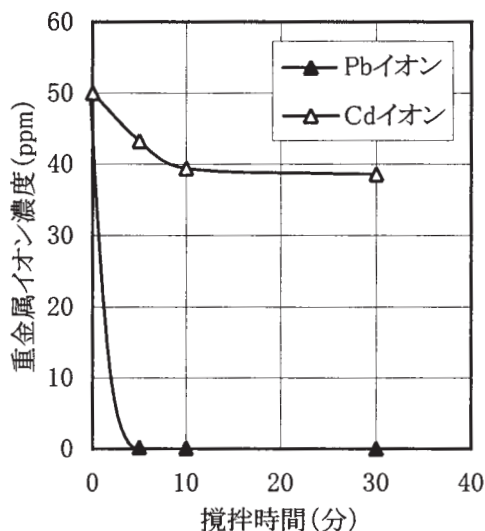


図4 0.1gの水酸アパタイト粉末 (①) による、pH3での50ppmのPb²⁺イオンとCd²⁺イオン混合溶液からの各イオンの除去試験

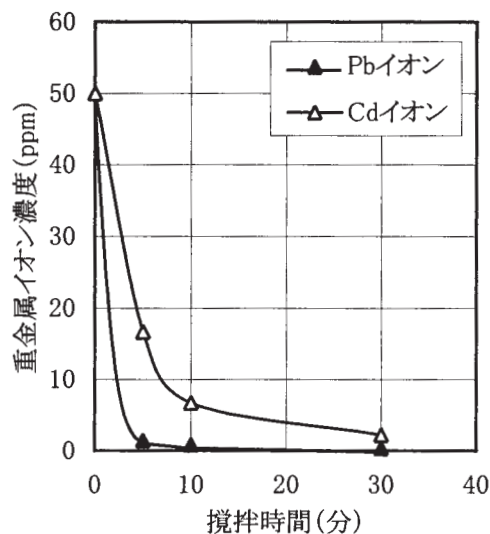


図5 0.1gの水酸アパタイト粉末 (①) による、pH5での50ppmのPb²⁺イオンとCd²⁺イオン混合溶液からの各イオンの除去試験

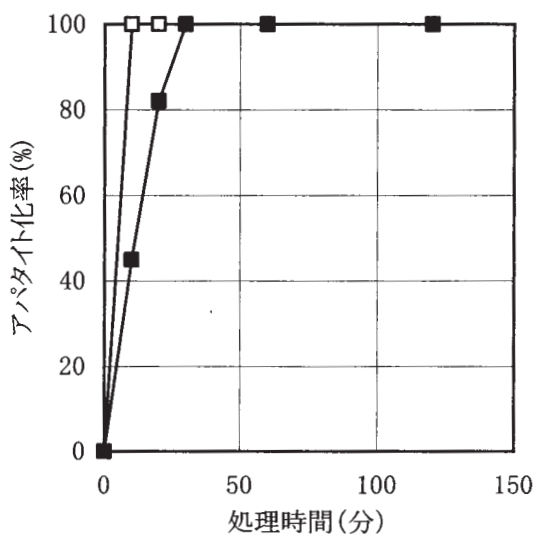


図6 100°Cにおける、単独系 (■) と併用系 (□) の水酸アパタイト化率の経時変化

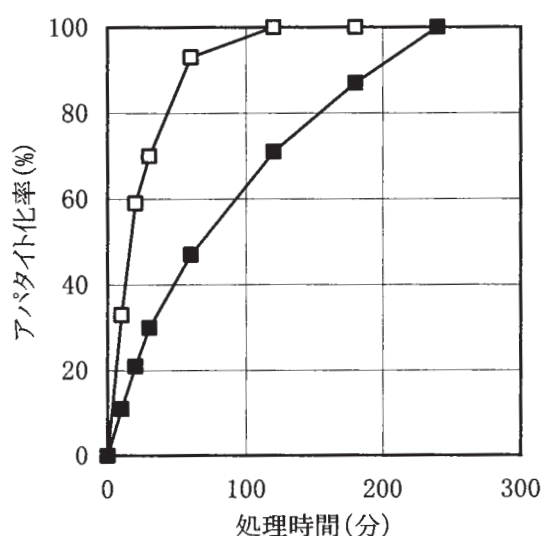


図7 50°Cにおける、単独系 (■) と併用系 (□) の水酸アパタイト化率の経時変化

るのに要した時間は単独系で30分であったのに対し、併用系では10分間でアパタイト化が完了している。反応温度が下がるといずれの系においても反応時間が長くなるが、併用系では約120分間で100%アパタイトに転化しており、単独系と比較すると約半分の時間短縮となっている。これは、水に対する水酸

化カルシウムの溶解度が石膏の約1.5倍であるため、石膏単独の系と比較して反応の初期にCa²⁺イオンが溶液中に多く供給され、これがPO₄³⁻イオンと反応して速やかにアパタイト核が形成されたからではないかと考えられる。

反応前のリン酸水素二アンモニウム溶液のpHは

8.00であった。反応終了時の溶液のpHは、単独系で6.35、併用系で7.94であり、水酸化カルシウムを併用した方が反応に伴うpHの変化幅が小さく、水酸アパタイトの安定生成領域である中性～アルカリ性という条件を得やすいことが確認された。

生成した水酸アパタイトのCa/P比は、単独系では1.49～1.51であったのに対し、併用系では1.60～1.63となった。単独系においては、原料混合物中にリン源が過剰に存在しているため、結果として水酸アパタイト中のカルシウムの比率が小さくなったと思われる。併用系では原料中のCa/P比は水酸アパタイトの理論比と等しい1.67であるが、生成物中のCa/P比はこれより小さく、理論組成の水酸アパタイトを得るまでには至らなかった。

単独系では、廃石膏の使用量に対し、3.5倍等量のリン酸水素二アンモニウムを使用しているため、過剰のリン源は無駄に使用されてしまうことになる。今回の実験においては、単独系、併用系とも、使用したリン酸水素二アンモニウムは0.25モルである。これに対する水酸アパタイトの理論生成量は、単独系で12.1g、併用系で43.2gであり、水酸化カルシウムを併用することによって、効率よく水酸アパタイトを生成させることが可能になる。100 における試験での実際のアパタイトの生成量は、単独系で13.27g、併用系で41.92gとなり、併用系では単独系の3倍以上の量の水酸アパタイトが得られることが確認された。単独系では理論量である12.1gより多い13.27gの生成物が得られているが、この理由としては、Ca/P比が理論比より小さいことが示すように、過剰の PO_4^{3-} イオンが生成物に取り込まれていることが考えられる。

4. まとめ

異なる廃石膏から合成した水酸アパタイト及び市販の水酸アパタイトを用いて Pb^{2+} イオンおよび Cd^{2+} イオンの除去試験を行った。その結果、いずれのサンプルを用いても Pb^{2+} イオンについては広いpH領域で非常に高い除去能力があることがわかつ

た。一方 Cd^{2+} イオンに関しては、溶液のpHや、使用するアパタイトのCa/P比、結晶性などに除去率が大きく左右されるので、実際の廃液からの Cd^{2+} イオンの除去を行う場合には、条件を最適化する必要があるといえる。得られた結果をもとに、平成15年度は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。

また、廃石膏粉末とリン酸水素二アンモニウムからの水酸アパタイトの合成プロセスを改良し、水酸化カルシウムを併用することで、アパタイト化に要する時間を短縮するとともに、使用したリン酸塩の単位量あたりのアパタイトの収量を増加させることができた。しかし、理論組成の水酸アパタイトはまだ得られておらず、Ca/P比を理論比の1.67に近づけるための方法については今後も検討していく必要がある。

なお、詳細については述べなかったが、農業分野で有用な微生物の増殖担体に水酸アパタイトを利用するために、現在、多孔質のアパタイト成形体を作成している。15年度は多孔質アパタイト担体を用いた微生物の増殖について、大学等に委託試験を行う予定である。

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)