

カルシウム含有廃棄物を原料としたハイドロキシアパタイトの合成及び 環境浄化材への応用

Synthesis of Hydroxyapatite using waste materials contained Ca and Development of environmental purification materials

鈴木 佳代子 本田 雄一 安藤 真由美 香西 敬子 島田 敦之
Kayoko SUZUKI Yuichi HONDA Mayumi ANDOU Keiko KOZAI Atsuyuki SHIMADA
横井 浩二 高尾 仁士 柴田 香代子 串田 光祥
Koji YOKOI Hitoshi TAKAO Kayoko SHIBATA Mitsuyoshi KUSHIDA

要 旨

バイオマス資源の有効利用を目的として、カルシウム含有率が高い鶏糞焼却灰からハイドロキシアパタイトを合成し、畜産系の臭気や汚水処理水等の浄化性能について評価した。その結果、畜産試験場で検出された臭気成分のひとつである低級脂肪酸を吸着し、汚水処理施設の処理水中のリンや着色成分を吸着する能力も有することから、合成したハイドロキシアパタイトは畜産系の臭気の低減化や汚水等の浄化材として有用であることがわかった。

Abstract

For the purpose of effective utilization of biomass resources, we examined the synthesis of hydroxyapatite (HAP) from poultry manure incineration ash contain calcium rich as a raw material. We evaluated the effect of odor control and wastewater purification from livestock excrements. As a results HAP adsorbed short-chain fatty acid that is one of the odor detected in Kagawa livestock research institute. We found that HAP could be adsorbed P and wastewater coloring components. The synthesized HAP was found to be useful as an odor control material of livestock excrements, and found to be useful as a purification material of wastewater.

キーワード：鶏糞焼却灰 ハイドロキシアパタイト 環境浄化材 バイオマス資源

I はじめに

消費型社会から持続可能な循環型社会への転換が求められている現在、廃棄物の再生利用やバイオマス資源の有効利用は重要な課題のひとつである。

養鶏は香川県の主要な基幹産業の一つであり、県内の畜産物総産出額の約64%を占めている¹⁾が、それに伴い大量の家畜排泄物が発生しており、水質汚濁、悪臭等の問題が危惧されている。家畜排泄物を焼却処理することで、減容化と熱回収の利用が検討されているが、焼却灰の処理が新たな課題となっている。

家畜排泄物の中でも鶏糞焼却灰は酸化カルシウムの含有率が高く、リン酸と反応させてハイドロキシアパタイトに転化できることが報告されている。²⁾

リン酸カルシウム的一种であるハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以降 HAP と省略する) は、歯や骨の

主成分であり、優れた生体親和性と組織適合性があることから医療分野では人工の骨や歯等の治療用材料として研究開発が進められている。また、物質の吸着性にも優れており、重金属・細菌・ウイルスなどの吸着材として多方面での応用が期待されている多孔質素材である。

前報^{3) 4)}では、鶏糞焼却灰を原料として HAP をリン酸水溶液滴下法で合成する方法について検討した。また、鶏糞焼却灰を重金属不溶化材として利用した場合の性能についても評価した。

そこで本報では、鶏糞焼却灰から HAP を量産する方法について検討し、畜産系の臭気の高減化や汚水等の浄化材としての性能を評価したので報告する。

なお、本研究は平成 24～26 年度に実施した香川県産業技術センター及び香川県畜産試験場との共同研究である。

II 方法

1 原料

鶏糞焼却灰は、香川県畜産試験場から提供されたもので、合成前に800℃または900℃で4時間焼成したものをを用いた。

2 HAPの合成

中原ら²⁾及び三好ら³⁾の合成方法に準じて、HAPの化学量論組成(Ca/P=1.67)となるために必要な量の1 mol/Lリン酸水溶液を、60℃の水浴中で攪拌しながら鶏糞焼却灰の水懸濁液に滴下してHAPを合成した。

また、量産する方法を検討するために、1 mol/Lリン酸水溶液、0.2 mol/Lリン酸二水素アンモニウム溶液(アンモニア水でpHを8に調整)の必要量を各々一度に添加して60℃または80℃の水浴中で攪拌し、得られた反応生成物を蛍光X線分析装置(XRF)による化学組成分析及びX線回折装置(XRD)による結晶構造解析により評価した。

3 HAPの形状付与

合成したHAPを環境浄化材として利用する場合、浄化後の回収を考慮し取扱いを容易にするために、産業技術センターで粒状の成形品を作成した。⁵⁾

有機バインダーとして2%メトローズ水溶液を添加し、粘土状に練り、シート状に伸ばして5mm角に切り、乾燥させた後500℃で焼成して作成した粒状の成形品につい

て、環境浄化材としての性能を評価した。

4 畜産系臭気の吸着性能評価

合成HAPの畜産系臭気に対する吸着性能について評価するために、畜産試験場畜舎等の臭気を測定し、そこで検出された臭気成分について、標準物質を用いて吸着性能評価試験を実施した。

(1) 畜産試験場畜舎等の臭気測定

畜産試験場の鶏舎・牛舎・豚舎・堆肥舎において、臭気成分であるアンモニア・硫黄化合物・低級脂肪酸の測定を「環境省 特定悪臭物質の測定の方法」に準拠して行った。

(2) 畜産系臭気の吸着性能評価

畜産試験場の畜舎等で臭気成分として検出された低級脂肪酸の標準液を用いた吸着試験を行った。

図1に示したように、ガラスウールに添加した標準液を気化させてHAPに通し、出てきた気体を捕集管に捕集してGC-FIDで測定した。

(3) 破過試験

図2に示したように、低級脂肪酸標準液を積算値で5~200μgまで順次添加し、これ以上HAPに吸着しなくなる量(破過量)を調べた。

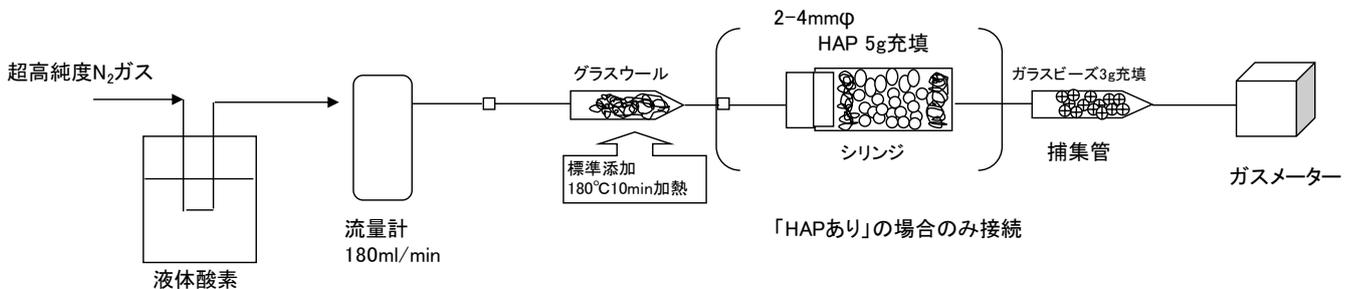


図1 低級脂肪酸の標準液を用いた吸着試験方法

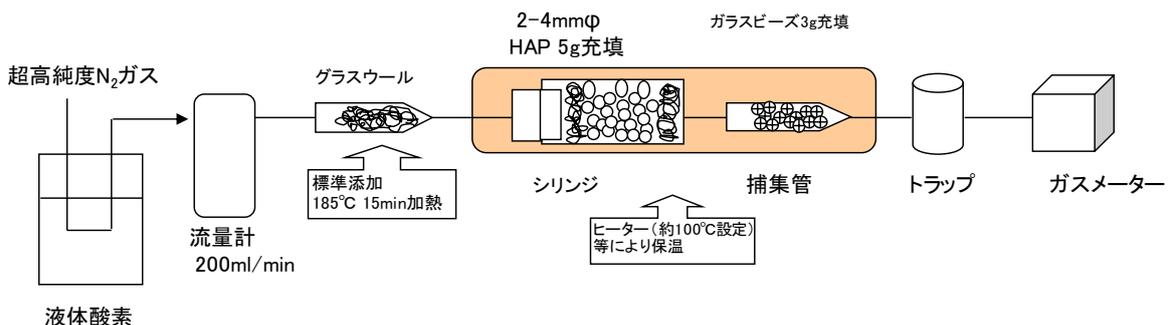


図2 破過試験方法

5 畜産系汚水の浄化性能評価

(1) リン吸着試験

畜産系汚水には、リンやアンモニアなどが比較的多く含まれていることから、リンとアンモニアの吸着試験を行った。

リン標準液(50mg/L)にHAPを0~10%の割合で添加し、攪拌後、2時間室温で静置したときと、12日間室温で静置したときのT-P濃度を測定した。

(2) アンモニア吸着試験

アンモニア性窒素標準液(50mg/L)にHAPを0~10%の割合で添加し、添加直後と、20分攪拌後、5分静置したときのアンモニア性窒素濃度を測定した。

(3) リン及び着色成分の吸着能力試験

畜産試験場汚水処理施設の処理水を使用して、畜産試験場では、リンと着色成分(色度として測定)の吸着能力試験を実施し、環境保健研究センターでは同時に着色成分の吸着能力試験を実施した。

図3に示したように、処理水400mLを入れたポリ容器を準備し、そのうちの1つには、網袋に入れたHAP(20g)を入れ、もう1つには何も入れないで20°Cで24時間静置後、HAP入り網袋をポリ容器から取り出して、各々の処理水中のT-P濃度と色度を測定した。

ポリ容器から取り出したHAP入り網袋は、次の処理水の入ったポリ容器に入れ、また24時間浸漬した後、T-P濃度と色度を測定するという操作を繰り返した。

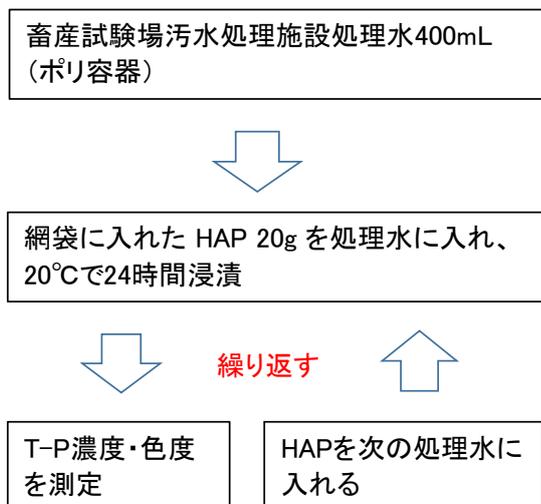


図3 リン及び着色成分の吸着能力試験方法

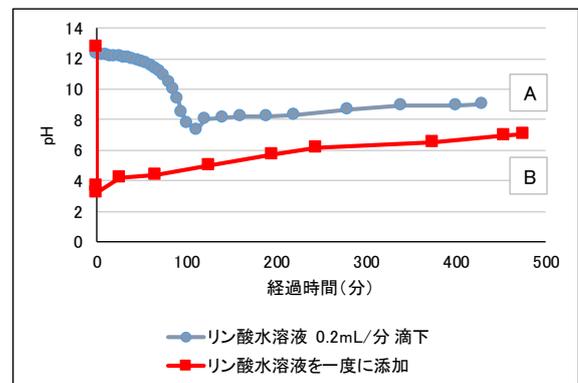
III 結果及び考察

1 HAP 合成品の化学組成分析及び結晶構造解析による評価

リン酸水溶液を0.2mL/分で滴下したときと、リン酸水溶液を一度に添加したときのpHの変化を図4に示す。

リン酸水溶液を0.2mL/分で滴下した場合は、pHの下降りが緩やかであることから、pHが高い状態で反応が起こり、HAPが生成したと考えられる。リン酸水溶液を一度に添加した場合は、リン酸水溶液を添加した直後にpHが3付近まで下がり、その後徐々にpHは上昇した。電子顕微鏡写真やX線回折による結晶構造解析の結果、反応生成物はHAPとは異なる結晶構造のリン酸塩であった。この結果は、HAPの合成には反応液のpHを中性~アルカリ性に保つ必要があるという報告^{6) 7)}と一致していた。

リン酸二水素アンモニウム溶液を一度に添加したときのX線回折パターンと化学組成分析結果を図5に示す。リン酸アンモニウム添加法で合成したHAPはCa/Pモル比が1.96で、リン酸水溶液を滴下して合成したHAPと比較するとカルシウムが過剰型のHAPであった。リン酸アンモニウム添加法は、反応時にpHが下がることもなく、短時間でHAPを量産できる方法であることがわかった。



合成したHAPのSEM写真 2000倍

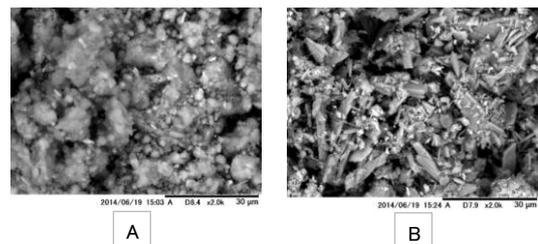


図4 リン酸水溶液を一度に添加したときのpH変化とSEM写真

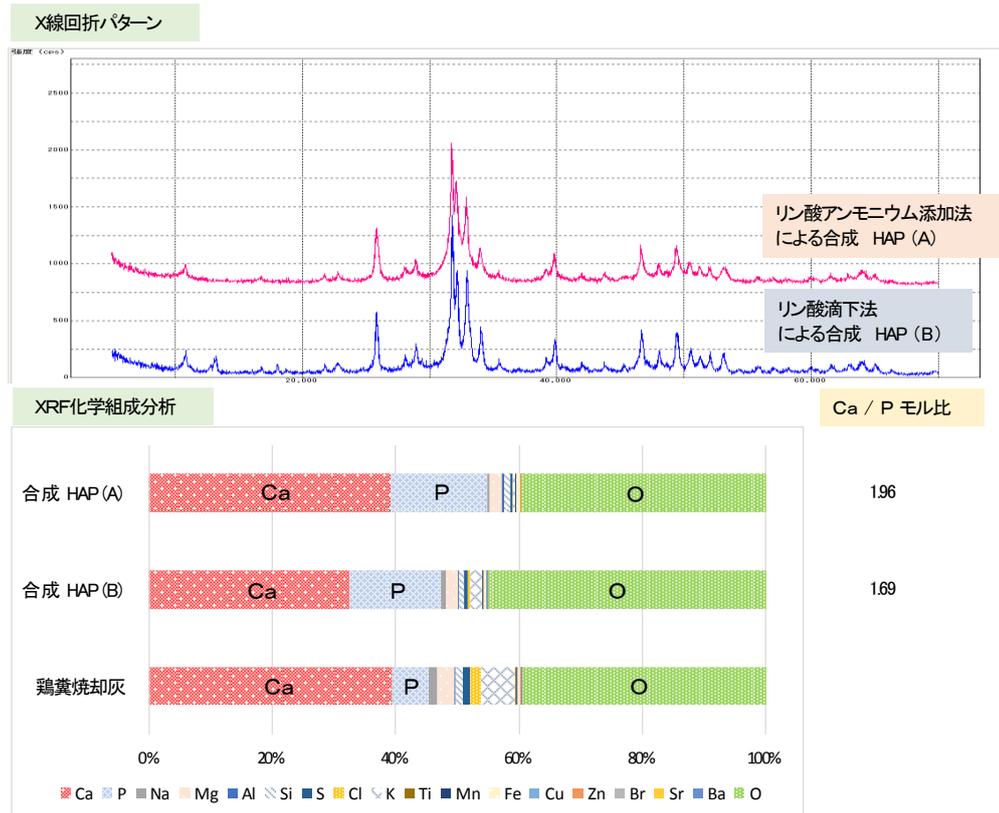


図5 合成 HAP の X 線回折パターン及び化学組成分析結果

2 畜産系臭気の吸着性能評価試験

(1) 臭気測定結果

畜産試験場の鶏、豚、牛舎及び堆肥舎において、悪臭の成分である硫黄化合物 4 種類、低級脂肪酸 4 種類及びアンモニアの濃度を測定した結果を図 6 に示す。

全体的に臭気濃度は低かったが、豚舎はメチルメルカプタン、低級脂肪酸、アンモニアの濃度が高かった。

牛舎ではアンモニアの濃度が比較的高く、メチルメルカプタンやアンモニアは、臭気強度 2.5~3 の「何のにおいであるかがわかる弱いにおい（認知閾値濃度）」から、「らくに感知できるにおい」に相当する濃度であった。

(2) 低級脂肪酸標準液を用いた吸着試験

畜産試験場で検出された臭気成分のひとつである低級脂肪酸は閾値が低く、微量でも臭気を感じるため、低級脂肪酸を吸着できれば臭気は低減化できると考えられることから、低級脂肪酸標準液を用いた吸着試験を行った。その結果を図 7 に示す。

はじめに、装置の経路での低級脂肪酸の吸着がないことを確認するために、シリンジに HAP を充填しない状態で低級脂肪酸標準液を添加した。図 7 に示したように、

添加した標準のほとんどは装置を通過し、後ろに接続した捕集管に回収された。回収率は概ね 90%程度であり、装置の経路での吸着はほとんどなかった。

次に、シリンジに HAP 5g を充填し、標準物質 0.1~0.8 μ g (プロピオン酸の標準液は 10 倍濃度であるため、添加量もこの 10 倍量となる) を添加したところ、概ね 90%以上が HAP に吸着された。

標準液を 0.8 μ g 添加し、窒素ガス (流量 180mL/min) を流しながら 10 分間加熱したとき、HAP に通したガス 1,800mL 中には各成分が 0.8 μ g 含まれている。このガス状の低級脂肪酸が HAP に吸着したことから、これを濃度に換算すると、プロピオン酸は約 1.3ppm (v/v)、n-酪酸・i-吉草酸・n-吉草酸は各々約 0.1ppm (v/v) となる。これは、畜産試験場の豚舎の濃度の約 130~670 倍、悪臭防止法の C 区域 (臭気強度 3.5) の規制基準値の約 6~20 倍であることから、HAP は高濃度の低級脂肪酸を吸着する能力を持っていることがわかった。

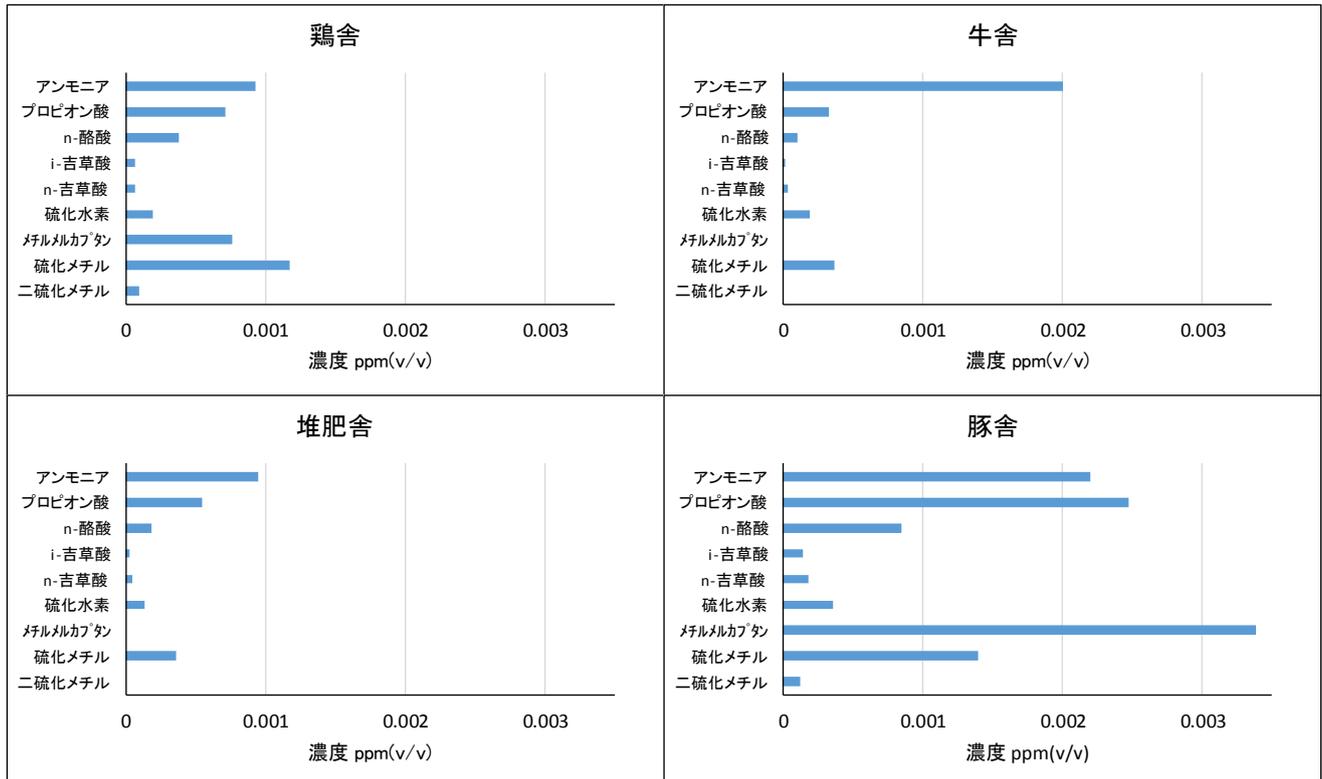
(3) 破過試験

吸着試験に続いてシリンジに標準液を順次添加し、HAP の破過量を調べた。図 8 に示したように、添加標準液の

積算量が $100 \mu\text{g}$ までは、後ろに接続した捕集管から低級脂肪酸はほとんど検出されず、ほぼ全量が HAP に吸着されていた。 $150 \mu\text{g}$ 以降はプロピオン酸が急激に検出され始めたことから、 $100 \sim 150 \mu\text{g}$ の間で HAP の吸着能力の限界を超え、破過したものと考えられる。

この結果より、HAP 5g で低級脂肪酸標準液を $100 \mu\text{g}$ (プロピオン酸のみ $1,000 \mu\text{g}$) まで吸着できたことにな

る。HAP の低級脂肪酸に対する吸着能力が4成分とも同じであると仮定すると、4成分の合計 $16.6 \mu\text{mol}$ が HAP 5g に吸着できることになる。図6の臭気測定結果より、低級脂肪酸の濃度が最も高かった豚舎の低級脂肪酸濃度は、4成分を合計すると約 $0.16 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ となることから、HAP 5g で豚舎 104m^3 中の低級脂肪酸を吸着できると考えられる。



※ 平成26年5月21日採取
アンモニアのみ、グラフ中の濃度の1,000倍濃度

硫黄化合物(硫化水素・メチルメルカプタン・硫化メチル・二硫化メチル)
低級脂肪酸(プロピオン酸・n-酪酸・i-吉草酸・n-吉草酸)

採取地点図

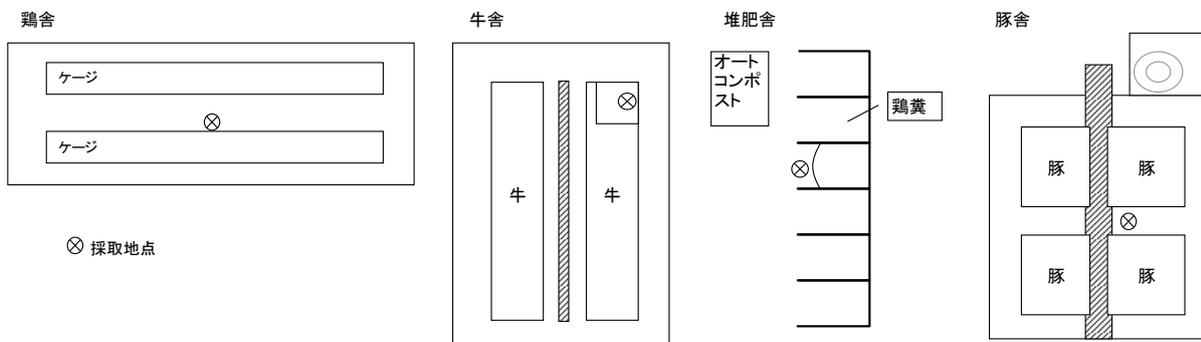
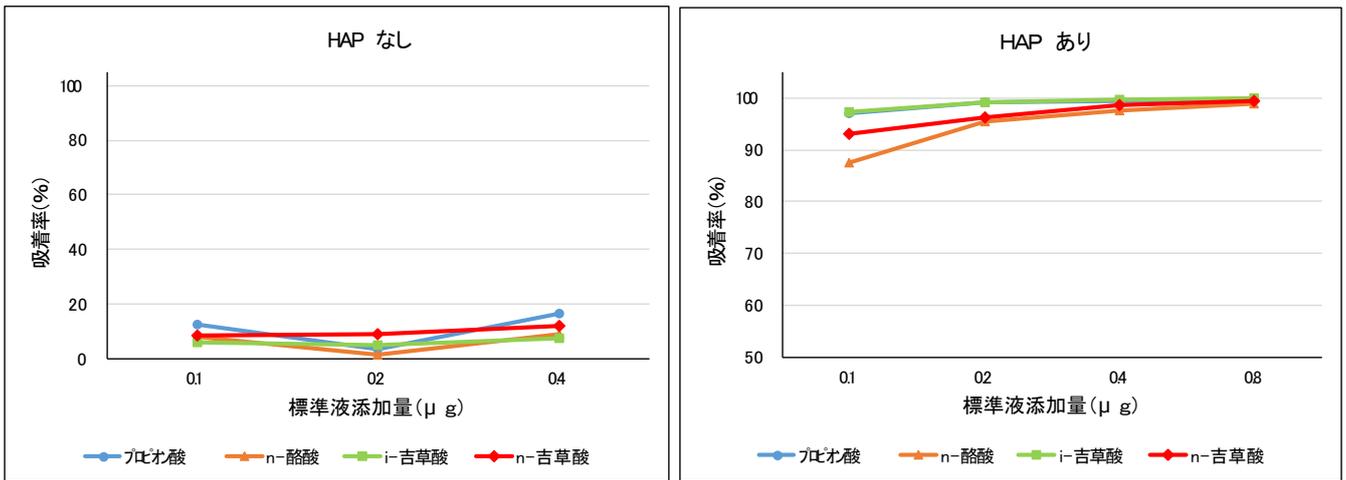
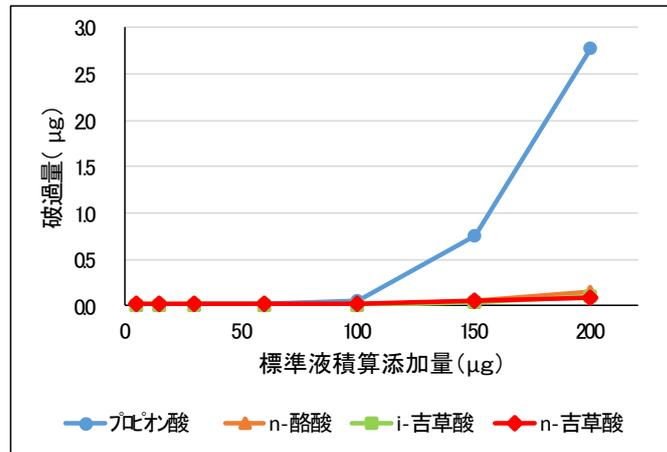


図6 臭気測定結果



※標準液はプロピオン酸のみ10倍濃度であるため、添加量も10倍量となる。

図7 低級脂肪酸標準液による吸着試験結果



※標準液はプロピオン酸のみ10倍濃度であるため、添加量も10倍量となる。

図8 破過試験結果

3 畜産系汚水の浄化性能評価試験

(1) リン吸着試験

リン吸着試験の結果を図9に示す。

HAP をリン標準液に添加攪拌後、2時間室温で静置した場合、リンの吸着率はHAPの添加量に比例しており、HAPを10%の割合で添加したときのリン吸着率は44%であった。

HAP 添加後12日間室温で静置した場合は、HAPの添加量が2%以上で96%以上のリンが吸着された。水にHAPを2%添加したときには、いずれの場合もHAPからのリンの溶出は認められなかった。

この結果から、リンを吸着させるためには、HAPとの接触時間がある程度必要であると考えられる。

(2) アンモニア吸着試験

HAPをアンモニア性窒素標準液に添加直後と、添加後20分攪拌5分静置した後のアンモニアの濃度を測定したところ、HAPを10%添加しても添加前の濃度と変わらず、アンモニアは吸着されなかった。

水にHAPを5%添加したときには、いずれの場合もHAPからのアンモニアの溶出は認められなかった。

(3) リン及び着色成分の吸着能力試験

リン及び着色成分の吸着能力を調べるために、処理水にHAPを浸漬し24時間後に取り出したHAPを次の処理水に浸漬するという操作を繰り返した結果、リン吸着率は、処理回数30回目までは平均約39%であったが、それ以降、徐々に吸着能力は低下し、54回目では約16%になっ

た。処理水に浸漬した HAP 20g が吸着したリンの量は、54 回分の合計で 173.5mg (HAP に対する重量比で 0.87%) であった。

着色成分 (色度) の吸着率も、処理回数 30 回目までは平均約 20% であったが、それ以降、徐々に低下し、56 回目では約 10% になった。

また、HAP 浸漬日数と色度との関係を調べたところ、相関関係が認められ、浸漬時間が長いほど色度の吸着率は高く、7 日間浸漬したときの吸着率は 59% であった。着色成分もリンと同様に HAP との接触時間がある程度必要であると考えられる。

合成した HAP はリンや着色成分を吸着する能力を持っていることから、畜産系の汚水処理水の浄化に有用であると考えられる。

HAP は特有の結晶構造を持っており、このためイオン交換能、イオン吸着能など多くの機能を持つ多機能材料であることが知られている。HAP の結晶中のカルシウムイオンは他の陽イオンと置換し、水酸化物イオンも他の陰イオンと置換する。

また、HAP の結晶中のカルシウムイオンは負の電荷を持つ物質を吸着し、水酸化物イオンは正の電荷をもつ物質を吸着することが報告されている。^{8) 9)}

HAP はこのような特有の機能を持っていることから、合成した HAP も処理水中のリンや着色成分だけではなく、様々な物質を吸着できる可能性があると考えられる。HAP は畜産系の環境浄化材としての利用が期待されるだけではなく、畜産系以外の分野での応用についても期待できると考えられる。

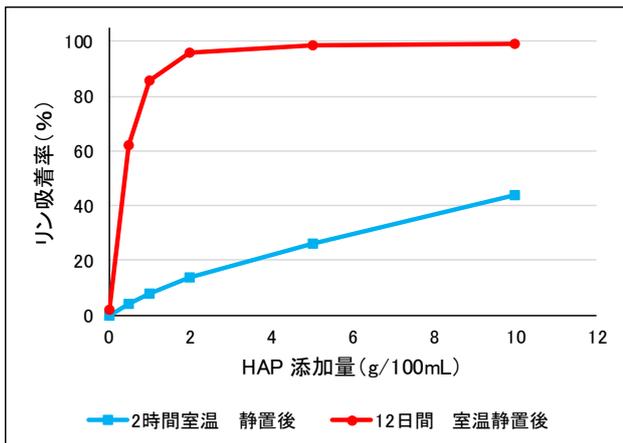


図9 リン吸着試験結果

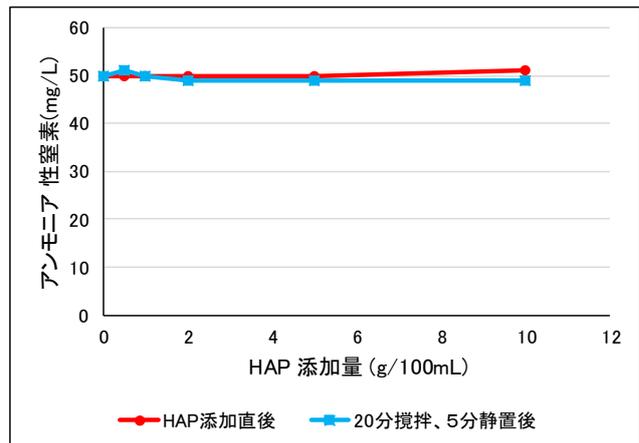


図10 アンモニア吸着試験結果

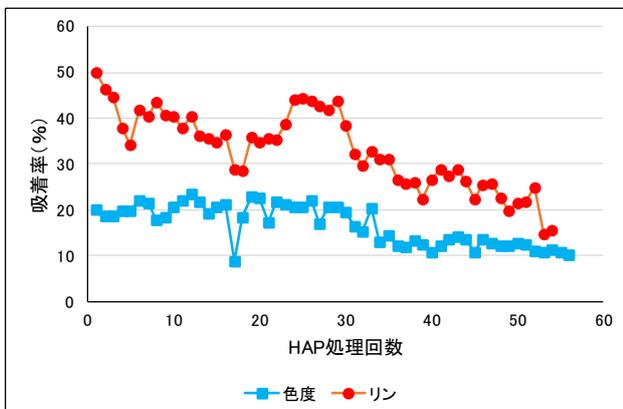


図11 リン及び着色成分 (色度) の吸着率

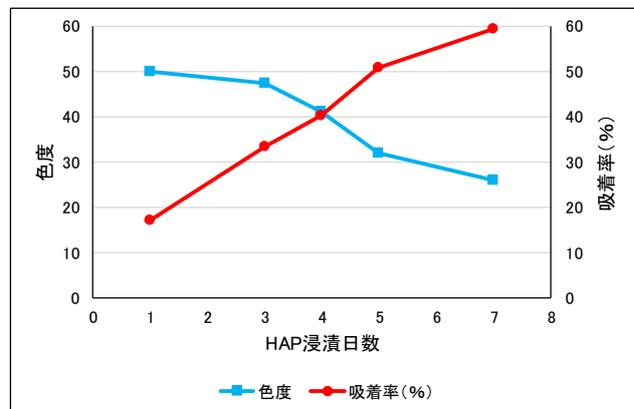


図12 HAP 浸漬日数と色度

V まとめ

- 1 鶏糞焼却灰とリン酸二水素アンモニウム溶液を混合し攪拌するという方法で、HAP を短時間に実験室レベルで量産することができた。
- 2 合成したHAPを環境浄化材として利用する場合、浄化後の回収を考慮し取扱いを容易にするために粒状のHAPを作成した。
- 3 HAPは、畜産試験場で検出された臭気成分のひとつである低級脂肪酸を吸着できることがわかった。HAPの低級脂肪酸に対する吸着能力は、悪臭防止法C区域の規制基準値の約6～20倍に相当する濃度の低級脂肪酸を吸着できるものであった。
- 4 リン吸着試験の結果から、HAPはリンを吸着する能力を持っており、リンを吸着させるためにはHAPとの接触時間がある程度必要であることがわかった。
- 5 畜産系污水では処理水中の着色成分が問題となっている。HAPは着色成分に対する吸着能力を持っているが、リンと同様にHAPとの接触時間がある程度必要であることがわかった。
- 6 リン及び着色成分の吸着能力試験の結果、リンや着色成分の吸着能力は処理回数とともに低下するが、長期間にわたって持続することがわかった。

以上のことから、鶏糞焼却灰から合成したHAPは、畜産系の臭気の低減化や污水等の浄化材として有用であると考えられ、環境浄化材として多方面での利用が期待できることがわかった。

文献

- 1) 中四国農政局：平成24～25年 香川農林水産年報
- 2) 中原理栄, 柴田香代子：バイオマス(生物資源)の有効利用—鶏糞焼却灰を利用したハイドロキシアパタイトの合成—, 香川県産業技術センター研究報告 No. 7, 17-19 (2006)
- 3) 三好益美 他：鶏糞焼却灰を利用したハイドロキシアパタイトの合成に関する基礎的研究について, 香川県環境保健研究センター所報, 10, 51-55 (2011)
- 4) 三好益美 他：鶏糞焼却灰による重金属不溶化特性について, 香川県環境保健研究センター所報, 11, 52-58 (2012)
- 5) 中原理栄, 藤沢茜：鶏糞焼却灰から合成したハイドロキシアパタイトの形状付与性に関する検討, 香川県産業技術センター研究報告 No. 15, 56-58 (2014)
- 6) 藤野治, 田村浩之, 合田四朗：水溶液からのハイドロキシアパタイトの合成に関する基礎的研究, 理工学総合研究所研究報告, 15, 39-46, 2003-02-28
- 7) 古田祥知子：石膏廃材を利用した新規多孔質素材の開発, 平成11年度佐賀県窯業技術センター業務報告書, 70(2000)
- 8) 田中智, 町長治：ヒドロキシアパタイトとその前駆体結晶の構造類似性, 日本大学生産工学部研究報告 A, 38(2), 35-39 (2005)
- 9) S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama, M. Takahashi, and Y. Hikichi: Cation-Exchange Characteristics of Sintered Hydroxyapatite in the Strongly Acidic Region, J. Am. Ceram. Soc., 76(6), 1638-40 (1993)