

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

The Basic Study on the Synthesis of Hydroxyapatite Using Poultry Manure Incinerator Ash

三好 益美 安藤 真由美 小島 俊男 串田 光祥
Masumi MIYOSHI Mayumi ANDOU Toshio KOJIMA Mitsuyoshi KUSHIDA

要 旨

バイオマス資源の有効利用を目的に、鶏糞焼却灰を原料としたハイドロキシアパタイトの合成について検討した。鶏糞焼却灰は約 38%のカルシウムを含有していることから、鶏糞焼却灰の水懸濁液にリン酸を滴下しハイドロキシアパタイトを合成した。反応過程及び合成したハイドロキシアパタイトの結晶構造等を調べた結果、化学量論組成のハイドロキシアパタイトを得るためには、リン酸滴下反応終了時の pH が中性であること、また、反応温度 60℃を保持することが重要である。反応温度が高くなるほど結晶化状態は良好となるが、Ca/P モル比はカルシウム欠損型からカルシウム過剰型へ移行することがわかった。

合成したハイドロキシアパタイトについて、安全性を評価するため、土壤環境基準に基づく溶出試験を行った結果、基準値を下回る結果が得られ土壤環境基準に適合することが確認された。

キーワード：バイオマス 鶏糞焼却灰 湿式合成法 Ca/P モル比

I はじめに

日本における産業廃棄物に占める家畜排泄物の発生量は約 2 割であり¹⁾、その利用は畜産業における資源として、堆肥化等にリサイクルされているが、一部は焼却、埋立処分されている。家畜排泄物をバイオマスとして再生利用することは、持続可能な循環型社会を構築するための課題のひとつである。

香川県は、全国で知られる養鶏県であり、県内でも主要な基幹産業である。養鶏農家から排出される鶏糞は、水質汚濁等の問題が発生しており、焼却処理することで、廃棄物の減容化と熱回収の利用が検討されているが、殆どが産業廃棄物として埋立処分されているのが現状である。そこで、バイオマス資源の有効利用のために、カルシウムを豊富に含む鶏糞焼却灰を原料として、ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (以後、HAP と略す) の合成を検討した。

HAP は、優れた生体親和性と組織適合性を有することから人工骨・人工歯根等へも広く応用されており²⁾、水質浄化材等への応用も期待される優れた多孔質素材である。本研究では、環境への負荷の低減を目的として、鶏糞焼却灰に多く含有される酸化カルシウムを利用し、リン酸水溶液を滴下する湿式法による HAP の合成法を検討

したので報告する。

II 方法

1 鶏糞焼却灰

鶏糞焼却灰は、香川県畜産試験場から提供されたもので、1000℃で焼成したものを合成前に 800℃、4 時間焼成後デンキケータ内で保存したものをを用いた。

2 鶏糞焼成物の化学組成

鶏糞焼却灰の性状を把握するため、鶏糞焼成物の化学組成を蛍光 X 線分析装置 (XRF) により測定した。(分析は香川県産業技術センターによる。)

重金属については、土壤環境基準に基づく含有量試験 (環境省告示第 19 号試験) に準じ、鶏糞焼成物に 1 mol/L 塩酸を L/S=100/3 となるように添加し、2 時間振とう後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した液を ICP-MS で測定した。

3 HAP の合成

中原らの合成方法³⁾ に準じ、鶏糞焼成物を水またはトリス緩衝液に懸濁し、HAP の化学量論組成 (Ca/P=1.67) となるように、鶏糞焼成物の化学組成から算出した酸化カルシウムと反応する 1 mol/L リン酸水溶液を一定温度

の水浴中で攪拌しながら滴下し、全量滴下後2時間合成反応を行い、得られた反応生成物についてX線回折装置(XRD)により結晶相の同定を行った。また、Ca, P含有量についてはICP発光分析法により測定し、Ca/Pモル比を求めた。

4 HAP 合成品の土壌環境基準への適合性

廃棄物に由来する再生品の利用については、有害物質に起因する環境安全性が懸念され、環境への負荷を低減するよう安全性について十分な確認を行わなければならない。本研究においても、再生製品としての有効利用を図るために、溶出試験を行い安全性を評価する必要がある。HAP 合成品について、土壌溶出試験(環境庁告示第46号)を行い、安全性評価を行ったので報告する。

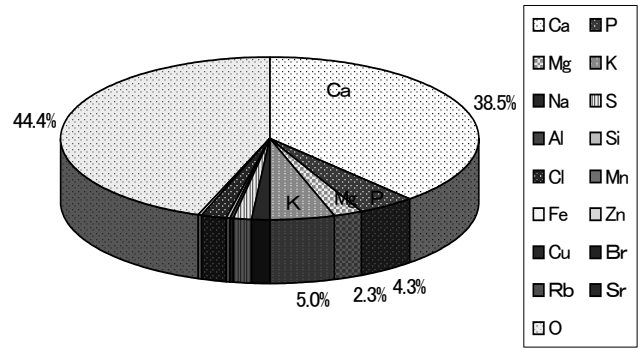


図1 鶏糞焼成物の化学組成

表1 鶏糞焼成物の含有量試験結果(環告19号試験)(mg/kg)

Cd	Pb	F	B	As	Se	Cr6+	T-Hg
<10	<10	<40	111	<10	<10	<20	<0.1

III 結果及び考察

1 鶏糞焼成物の化学組成

図1に鶏糞焼成物の化学組成を、表1に土壌含有量試験の結果を示す。図1より、鶏糞焼成物はCa;38%とP;4.3%を含有していることがわかる。また、鶏糞焼成物はNaやKなどのアルカリ金属、Mgなどのアルカリ土類金属の含有量が比較的多く、Cd, Pb, As, Seなどの重金属はほとんど含まれていないことから、再生利用の可能性が示唆された。

2 pHの影響

リン酸水溶液の滴下に伴うpHの変化、反応終点のpH値、及び生成相のCa/P比はリン酸水溶液の滴下速度に大きく依存する³⁾ことから、pHの制御が著しく困難である。

諏訪らはpHを中性付近で制御し再現性よくHAPを合成している⁴⁾ことから、トリス緩衝液を用いてHAPの合成を試みた。本法では0.2 mol/Lトリス緩衝液を作成し、塩酸でpH7.0に調整したものをを用いた。また、鶏糞焼成物の水懸濁液に化学量論組成から算出した1 mol/Lリン酸水溶液の滴下量より過剰量を滴下し、反応終点の結晶化状態を調べた。鶏糞焼成物の水懸濁液の初期pHは13.1, 12.9, 鶏糞焼成物に0.2 mol/Lトリス緩衝液(pH7.0)を添加した懸濁液の初期pHは8.1であった。60°Cで1 mol/Lリン酸水溶液を6ml/hの滴下速度で滴下したときのpHの変化を図2に示した。水懸濁液は、リン酸水溶液を化学量論組成に達する量の約80%を添加した

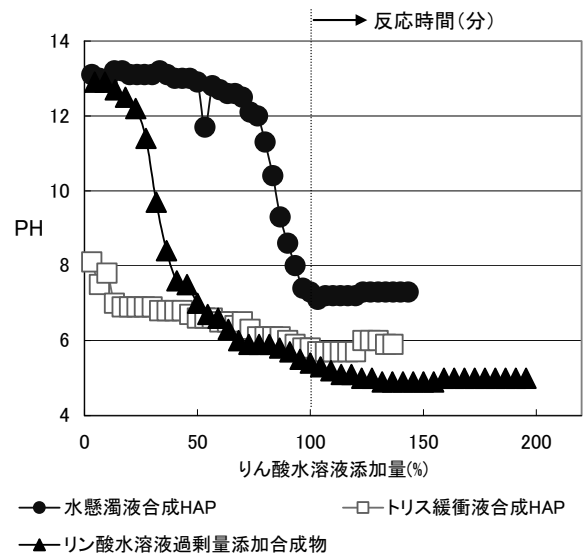


図2 反応液のPH変化

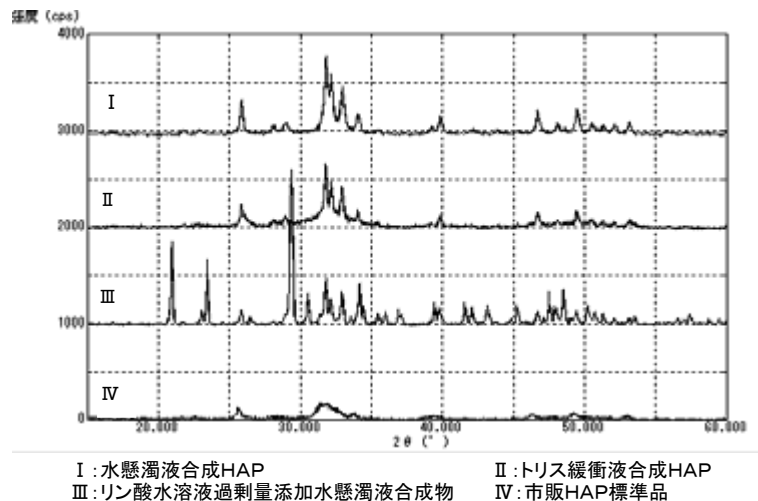


図3 反応生成物のX線回折パターン

あたりから pHは急速に下がり始めリン酸水溶液滴下終了時の pHは 7.1 であり、リン酸水溶液滴下終了後の反応過程でも僅かに上昇し、pHは 7.3 付近で推移した。また、リン酸水溶液を過剰量滴下した水懸濁液の pHは反応過程で pH5 付近で推移していた。一方、トリス緩衝液 (pH7.0) ではリン酸水溶液滴下終了時の pHは 5.7 であり、2 時間の反応過程で僅かに上昇し、反応過程終了後の pHは 5.9 であった。反応過程全体であまり pHの変化が見られず、緩衝作用がはたらいっていることを示す。反応終了時のトリス緩衝液の pHがやや酸性側で推移していることは、トリス緩衝液中の Cl 分の HAP 中への固溶化⁶⁾ が関与しているのではないかと考えた。

図3に鶏糞焼成物の水懸濁液より合成した HAP (I), 0.2 mol/L トリス緩衝液より合成した HAP (II), リン酸水溶液を過剰量添加した水懸濁液より合成した生成物(III), 及び市販標準品の HAP (IV) の XRD 回折パターンを示す。また、表2にそれらの Ca/P モル比を示す。図3より III 以外の XRD 回折パターンは、文献値による標準 HAP のピークパターンと一致したが、I の方が II に比べ結晶化状態が良好であった。市販標準品の HAP はバックグラウンドが高く結晶化状態はあまり良好ではなかった。リン酸水溶液を過剰量添加した水懸濁液の生成物は、HAP の回折パターンと大きく異なる回折パターンを示しており、反応液の pHが5 付近になると HAP ではなく別の物質が合成された。生成物の X線回折パターンは、リン酸カルシウム化合物 ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), CaCO_3 の特徴的なピークは見られなかった。

表2より鶏糞焼成物の水懸濁液より合成した HAP はほぼ化学量論比 (Ca/P=1.67) の HAP が得られたが、トリス緩衝液より合成した HAP の Ca/P モル比は、 1.45 ± 0.09 、市販品の Ca/P モル比は 1.37 であったことから、化学量論比よりも小さい Ca 欠損型であった。また、リン酸水溶液を過剰量添加した水懸濁液の生成物の Ca/P モル比を調べたところ 1.83 ± 0.08 であり、Ca 過剰型の化合物であることが分かった。

表2 反応生成物の Ca/P モル比

反応生成物	Ca/P 比
水懸濁液合成 HAP	1.67 ± 0.02
トリス緩衝液合成 HAP	1.45 ± 0.09
リン酸水溶液過剰量添加水懸濁液合成物	1.83 ± 0.08
市販 HAP 標準品	1.37

3 反応温度及びリン酸水溶液滴下速度の影響

HAP 合成物の沈殿率 (反応生成物重量/原材料重量) と反応温度及びリン酸水溶液滴下速度について検討した。

図4に、反応温度とリン酸水溶液滴下速度による沈殿率を示す。同一滴下速度での反応温度による顕著な差はみられなかった。リン酸水溶液の滴下速度が 120ml/h の方が他の滴下速度より沈殿率が若干高かったが、XRD 回折パターンにおいて結晶化の状態について差は生じなかった。

図5に反応温度 20°C, 40°C, 60°C, 80°C における HAP 合成物の XRD 回折パターンを示す。回折パターンから、温度が高くなるほど結晶化が進むことが分かる。これは、温度上昇に伴い反応速度が速まるためであると考えられる。

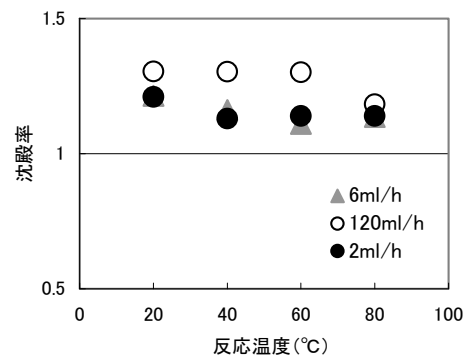


図4 滴下速度と沈殿率

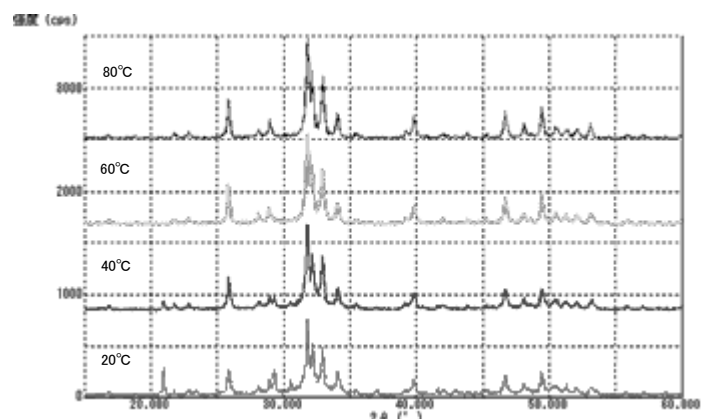


図5 反応温度による HAP 合成物の X線回折パターン

表3に反応温度と Ca/P モル比の関係を示す。反応温度が 20°C 及び 40°C の低温状態では、Ca/P モル比が化学量論比より小さい Ca 欠損型の HAP が合成されることが分かった。また、80°C の反応温度では、カルシウム過剰型の HAP が合成されたが、XRD による回折パターンから結

晶化の状態は良好であることが分かった。化学量論組成のHAPを得るためには、反応温度60°Cを保持しなければならないことが分かった。

表3 反応温度とCa/Pモル比

反応温度(°C)	Ca/P比
20	1.48
40	1.58
60	1.65
80	1.76

4 合成品の土壌環境基準への適合性

鶏糞焼成物の水懸濁液に1 mol/Lリン酸水溶液を滴下して合成したHAPについて、土壌溶出試験(環境庁告示第46号)を行った結果を表4に示す。鉛、カドミウム、フッ素、ホウ素、砒素、セレン及び六価クロム、総水銀について、いずれも土壌環境基準を下回る結果となった。

表4 HAP合成品の土壌溶出試験結果(環告46号試験)(mg/L)

Cd	Pb	F	B	As	Se	Cr6+	T-Hg
<0.005	<0.005	<0.8	<0.5	<0.005	<0.005	<0.05	<0.0005

IV まとめ

鶏糞焼成物を水またはトリス緩衝液に懸濁し、リン酸水溶液を滴下してHAPを合成し、合成条件の最適化と合成品の土壌環境基準への適合性について検討した。

- 1 反応温度60°Cの水浴で、鶏糞焼成物の水懸濁液にHAPの化学量論組成に相当するリン酸水溶液を滴下すると、反応終点のpHは中性であり、得られたHAPのCa/Pモル比も化学量論比とほぼ一致していた。同様に鶏糞焼成物を0.2 mol/Lトリス緩衝液に懸濁した液にHAPの化学量論組成に相当するリン酸水溶液を滴下すると、反応終点のpHは酸性側に移行し、得られたHAPはCa欠損型であることが分かった。
- 2 鶏糞焼成物の水懸濁液にHAPの化学量論組成より過剰量のリン酸水溶液を滴下すると、反応終点のpHは酸性側で推移し、HAPと組成の異なるカルシウム過剰型の物

質が合成された。

- 3 リン酸水溶液の滴下速度について、滴下速度が速いほど沈殿率が高い傾向にあったが、結晶化状態に差は生じなかった。また、反応温度が高いほどHAPの結晶化の状態は良好であった。化学量論組成のHAPを合成するためには反応温度60°Cを保持する必要がある、その他の反応温度ではCa欠損型或いはCa過剰型のHAPが生成することが分かった。
- 4 鶏糞焼成物から合成したHAPについて土壌溶出試験を実施し、土壌環境基準に適合していることを確認した。今後は水質浄化材等環境浄化への応用が期待される。

本報のとりまとめにあたり、香川県環境管理課中原理恵副主幹及び香川県産業技術センターの皆様には助言、協力をいただき深謝申し上げます。

文献

- 1) 環境省ホームページ：廃棄物処理に関する統計・状況 <http://www.env.go.jp/recycle/waste/>
- 2) 板橋孝至他：水熱合成法によるアパタイト粉末の形態制御—水熱合成法を利用した生体機能性セラミックスの作製と応用技術に関する研究(平成16~17年度)：北海道立工業試験技術情報 Vol.29 No.4, 2004-2005
- 3) 中原理栄, 柴田香代子：バイオマス(生物資源の有効利用—鶏糞廃棄物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)
- 4) 藤野治他：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
- 5) 諏訪佳子他：水酸化カルシウムとリン酸からのハイドロキシアパタイトの合成とpH制御による組成の制御：J. Ceram. Soc. Japan, 101, 659-664(1993)
- 6) 門間英毅, 金澤孝文：リン酸カルシウムから非化学量論性水酸アパタイトの湿式生成過程：窯業協会誌, 86, [2], 34-38(1978)

Abstract

For the purpose of effective utilization of biomass resources, we examined the synthesis of hydroxyapatite made from poultry manure incineration ash. Using a water suspension of poultry manure incineration ash that contained 38% calcium, we synthesized hydroxyapatite by distilling the suspension with drops of

phosphoric acid. As a result of examining the reaction process and the resultant crystalline formations of hydroxyapatite, we found that in order to obtain a stoichiometric hydroxyapatite it is important to maintain a neutral pH value once the phosphoric acid distillation has been completed and to maintain a reaction temperature of 60 °C. We found that as the reaction temperature rises, the crystallization conditions improve, but the the Ca/P molar ratio shifts from a deficiency of calcium to an excess of calcium.

In order to evaluate the safety of a synthetic hydroxyapatite, we verified that the results of the leachate test were in compliance with the soil environment quality standards as they were below the standard values.