

ウニ殻を利用したリン酸カルシウムの調製と鉛イオン除去作用

(材料設計学 市村 光)

1. 緒言

ウニ殻は漁業廃棄物として毎年大量に捨てられ、近年のごみ問題のひとつとなっている。具体的には、食用とされる部分はウニの生殖巣であり、最大でも重量の 20 % にしか過ぎない。そのため、食用にされないウニの大部分は大量に廃棄されているのが現状である。このことを踏まえ、廃棄物を減らすためにウニ殻に含まれるカルシウムを利用し、リン酸カルシウムを生成することを検討した。

リン酸カルシウムの用途としては、農業用肥料やハイドロキシアパタイトによる医療への応用、工業廃水に含まれる重金属の除去などがある。本研究では重金属の除去作用に注目し、リン酸カルシウムを用いた水溶液中に含まれる鉛イオンの除去作用について検討した。

2. 実験方法および評価方法

試料の調製は Fig.1 のとおりである。これらの方法により 8 種類の試料を調製した。それらの試料について以下のような評価を行った。

- ・粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて試料の定性分析を行った。
- ・高周波プラズマ発光分析装置(ICP)を用いて試料の元素比を測定した。
- ・示差熱重量分析装置(TG-DTA)を用いて約 1000 °Cまで昇温し、結晶水の特特定および昇温による試料の変化を測定した。
- ・走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて粒子の形状を観察し、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて粒子のサイズを評価した。

また、鉛イオン除去作用として、50 ppm の鉛イオンを含む水溶液にリン酸カルシウムを投入し、24 時間放置した後ろ過した。そのろ液中の鉛イオン濃度を ICP により測定した。また pH の変化による除去効果の影響も確かめた。

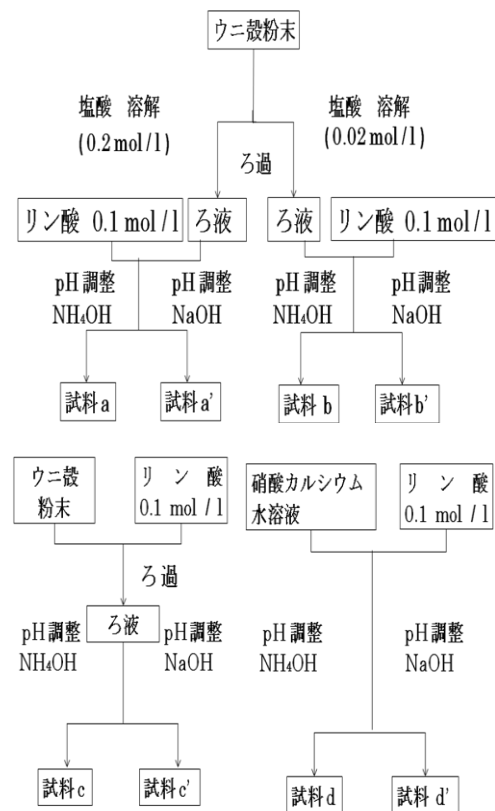


Fig. 1 実験方法.

3. 結果及び考察

XRD 測定の結果は Fig. 2 のとおりである。それぞれの試料で同じピークパターンが見られた。JCPDS カードとの比較よりすべての未加熱試料が $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であると判断できた。この

ことから塩酸を使用せずにウニ殻に含まれるカルシウム成分とリン酸を反応させることができ、試薬から調製したものと同一組成のリン酸カルシウムを調製できることがわかった。また、300℃に加熱した試料も測定した結果、加熱した試料でCaHPO₄と判断できるピークパターンが見られ、300℃までの加熱によって結晶水が揮発していることがわかった。ICP測定結果より試料中の元素比はCa/P = 1/1であり、CaHPO₄・2H₂Oが沈殿していることと対応している。

TG曲線より試料を200℃付近まで加熱すると20～23%の重量減少することがわかった。試料dに関しては付着水を他の試料よりも含んでおり、200℃付近で約33%の重量減少が見られた。DTA曲線においても100℃と200℃付近で吸熱ピークが確認されており、吸熱反応である水の揮発が起きていることが確認された。

pH調整に異なった試薬を用いたが、SEM像からpH調整に用いる試薬を変えても粒子の形状に変化はないことがわかった。また、粒度分布に関してもそれぞれの試料の粒子のサイズに変化はなく、大部分の粒子が5～30μmの大きさとなっていることが確認できた。

Fig. 3には水溶液中の鉛イオンの除去作用を示す。pH 5および3で高い除去率が得られた。しかし、pH 1では試料自体が強酸性下で溶けだしてしまうため、鉛イオンを除去できない結果となった。

以上より、塩酸を用いずにウニ殻に含まれるカルシウム成分とリン酸を反応させることで、試薬から調製したものと同一組成のリン酸カルシウムを作製することができた。さらに作製したリン酸カルシウムを用いて鉛イオンを除去することができることがわかった。

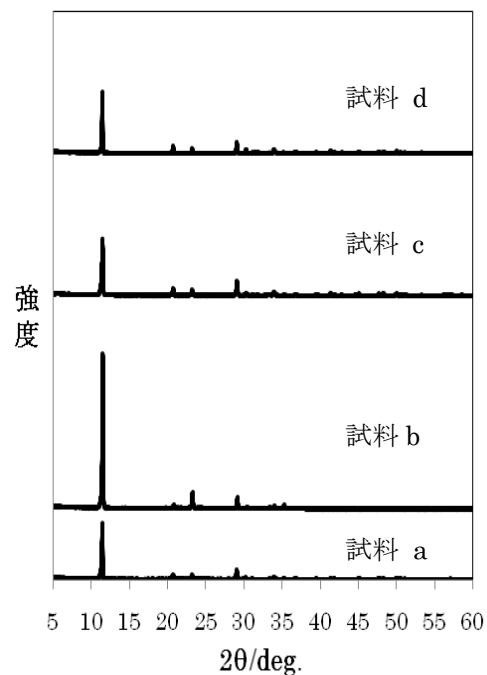


Fig.2 未加熱試料のXRD測定結果.

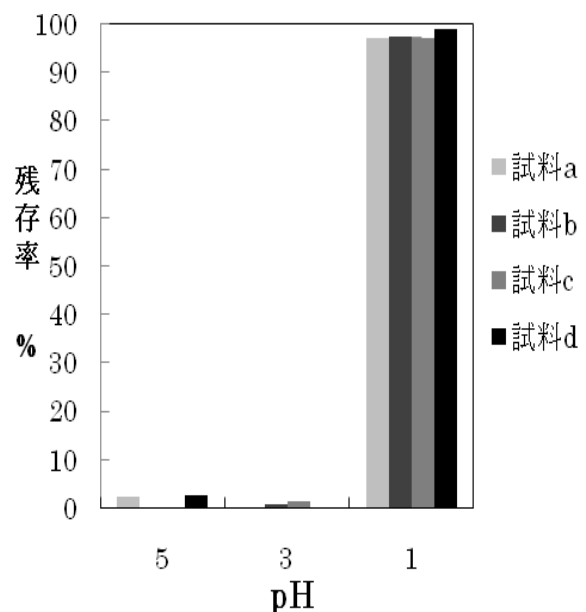


Fig.3 ICP測定による鉛イオンの残存割合.