

## 廃棄物を原料としたリン酸カルシウムの作製と機能性評価

(材料設計) 中西広成

## 1. 緒言

私たちの地球は様々な環境問題に直面している。大気汚染、土壌汚染、水質汚染などといったこれらの問題は、主に私たちが排出する廃棄物が原因である。そこで廃棄物を資源化することを考えたい。これが可能であれば、環境に悪影響を及ぼす廃棄物を少しでも軽減でき、なおかつ資源の再利用や廃棄処理の削減という面でも役立つと期待できる。私は再資源化する素材として廃棄貝殻に着目した。貝類は富栄養化による大量発生を起こしやすく、また可食部分が少ないため廃棄量が多く、悪臭、景観悪化、浸水被害などの問題の原因となっている。しかし貝殻はCa含有量が多く、資源として利用しやすい。実際にセメントや肥料などとして利用されている例もあり、資源としての可能性を秘めている。本研究では、廃棄貝殻や、その他甲殻類の殻を原料としてリン酸カルシウムを作製することを目的とする。作製方法は、実用面での環境を考慮し、できるだけ低濃度のリン酸での反応を試みた。なお、貝殻は日本で一般的に食されるシジミとカキの貝殻、甲殻類にはエビとカニの殻を用いた。

## 2. 試料の作製と評価

洗浄、乾燥の後粉碎した貝殻(シジミ、カキ)2.8028 g とリン酸 280ml (0.1、0.05、0.01 mol/l) を1時間攪拌させながら反応させた後、NH<sub>4</sub> 水を用い各濃度の試料につきそれぞれ pH 調整 (5、7、9) を行った。さらに1時間攪拌し、得られた沈殿を吸引ろ過・風乾したものを試料とした。同様に、粉碎した後 400°C で1時間焼成した原料でも同様に試料を作製した。エビ殻とカニ殻についても同様の実験を行ったが、一番高濃度であるリン酸濃度 0.1 mol/l でもほとんど反応せず、沈殿は得られなかった。試薬の炭酸カルシウムでも、濃度のみを変化させた試料を作製し、比較対象とした。試料の組成評価は、X線回折装置、ICP発光分析装置、TG-DTA測定装置を用いた。また試料の粒子状態は粒度分布測定装置とSEM像観察によって行った。さらに機能性を見出すために、悪臭ガス吸着実験を行った。悪臭ガスには14.43ppmのトリメチルアミンを用いた。試料 0.01g を入れた 3l におい袋をガスで充満させ、10 分間静止の後、検知管で濃度を測定し、試料の悪臭ガス吸着能を評価した。

Table1 Yield and Ca/P of the samples

No.	Concentration of H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / mol·l <sup>-1</sup>	Ca resource	pH	Yield /%	Ca/P
1	0.1	corbicula shell	5	77.5	1.15
2	0.1	corbicula shell	7	77.1	1.22
3	0.1	corbicula shell	9	70.8	1.29
4	0.05	corbicula shell	7	69.1	1.73
5	0.01	corbicula shell	7	89.1	12.62
6	0.1	heated corbicula shell	7	93.6	1.17
7	0.1	reagent	7	96.8	1.13

### 3. 結果と考察

まず原料ごとの比較であるが、エビ殻とカニ殻については試料を作製することができなかった。貝殻に比べて Ca 含有量が少ないため反応が進まず、焼成による不純物除去を試みてもほとんどが炭化してしまった。シジミ貝殻、カキ貝殻では試料を得ることができた。特に、シジミ貝殻は有機物などの不純物が少なく、焼成無しでも反応が進んだ。カキ貝殻は、形状上洗浄では取りきれない藻や石などがあったため、シジミ貝殻と比較すると、試料の色や匂い、不純物量などで劣る部分が目立った。

シジミ貝殻原料の試料についての収率、Ca / P 比を Table 1 に示した。一見するとリン酸濃度 0.01 mol / l での収率が高く見えるが、Figure1 に示した XRD の結果と照らし合わせると、あまり反応が進まず、 $\text{CaHPO}_4$  の XRD ピークが非常に小さく検出されていることがわかる。また Ca / P 比も Ca 過剰の結果が出ており、リン酸濃度 0.01 mol / l では  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の Ca / P 比よりもはるかに大きかった。これ以外のリン酸濃度 0.01 mol / l の試料では反応せずにそのまま残った  $\text{CaCO}_3$  の XRD ピークのみ検出されたものも多かった。しかし、リン酸 0.05 mol / l 以上では総じて、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピークがはっきり検出されており、Ca 過剰下でのリン酸カルシウムの生成は成功した。また、原料の焼成によって収率は高くなった。これは貝殻に付着していた有機物などの不純物が、焼成によって除去されたためである。試料の粒子状態は SEM 像と Figure2 に示した粒度分布測定の結果より評価した。試薬原料のものと比較すると、貝殻原料のものは粒子径がかなり大きかった。その形状もまた、試薬原料のものが均一でなめらかな形であるのに対し、貝殻原料のものは不均一な板状もしくは棒状の粒子が多かった。粒子径は焼成によって小さくなった。これは収率の場合と同様に、不純物の除去による結果であると考えられる。全体の傾向として、濃度が高いほど反応がより進むため、粒子形状は統一されていき、また pH 値が高いほど粒子形が崩れていき、粒子径は小さくなっていった。

材料としての可能性を探る機能性実験より、試料に塩基性悪臭ガス吸着能があることがわかった。本研究で得られた  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は吸着材として利用が見込めた。

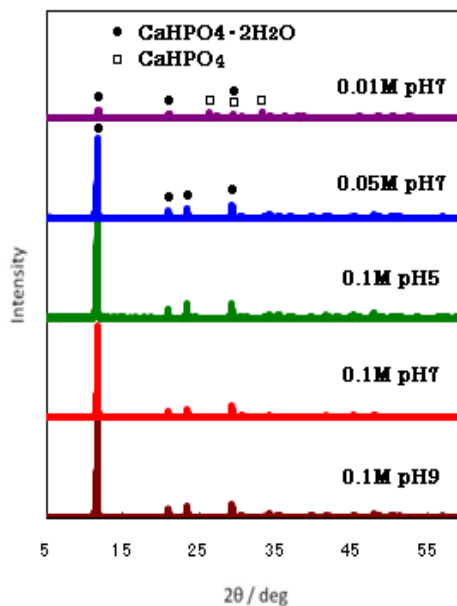


Figure1 XRD patterns of samples.

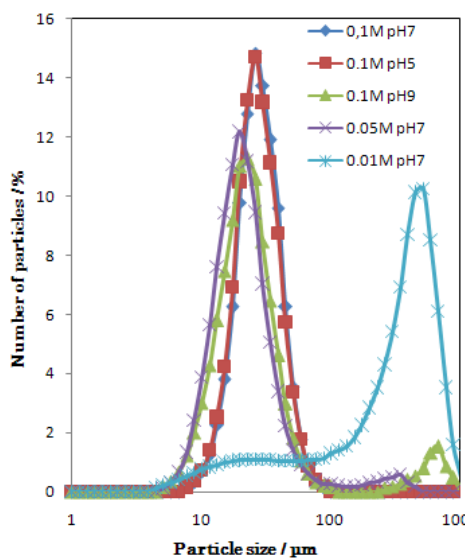


Figure2 Particle size distribution of samples.

