

# 窯業系廃棄物の再資源化による多孔質材料の創製に関する研究

古田, 祥知子

<https://doi.org/10.11501/3180550>

---

出版情報 : 九州大学, 2000, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

## 第5章 粗粒石英残渣から作製した多孔質シリカの食品工業への応用

## 第1節 緒言

1970年代頃から、醸造業を中心とした食品工業において多孔質担体を利用したバイオリアクターの導入が盛んになってきた<sup>115, 116)</sup>。バイオリアクターとは、高气孔率の多孔質担体に酵母を固定化しカラムに充填し、原料を流通させることによって連続的に発酵食品を得る装置である。従来のバッチ式と比較して、発酵時間が短縮できるため生産効率の向上につながるという理由から、食酢やビールなどのさまざまな発酵食品でバイオリアクターが用いられている。初期のバイオリアクターでは酵母を固定化する方法としてアルギン酸カルシウムゲル包括法が主流であった<sup>117, 118)</sup>。これはアルギン酸塩のゲル化現象を利用したもので、ゲル中に酵母を固定化して担体とする方法である。アルギン酸カルシウムゲルの写真を図5-1に示す。この方法は単位体積あたりの酵母の固定化菌数が $1\text{cm}^3$ あたり $10^8$ オーダーと非常に多く高い発酵効率を得られるが、運転中に担体強度が径時変化し、数ヶ月以内で担体が膨潤、崩壊する。すなわち、一度使用した担体は繰り返し使用することができないという欠点があった<sup>119)</sup>。1980年代後半から、多孔質ガラスや多孔質セラミックスの固定化酵母担体が盛んに研究されるようになった<sup>120~124)</sup>。ガラスやセラミックスの多孔体は機械的強度が高く、リアクター内で化学的にも安定であるため、壊れにくく長期の連続運転が可能である。また、基質中の不純物が付着し担体の発酵効率が低下した場合でも、焼成処理することにより有機質の付着物を除去できるため繰り返し使用が可能である<sup>119)</sup>。

佐賀県醤油協業組合においては、超淡口醤油製造用バイオリアクターが1988年から研究されてきた<sup>125)</sup>。図5-2に一般的な醤油製造プロセスを示す<sup>126)</sup>。原料の大豆と小麦から調製された麴に塩水を加えて諸味となし、図5-3のような発酵槽で1年間熟成し、圧搾して生醤油が得られる。熟成の段階では発酵効率を高めるために、酵母が添加されることが多



図5-1 アルギン酸カルシウムゲル

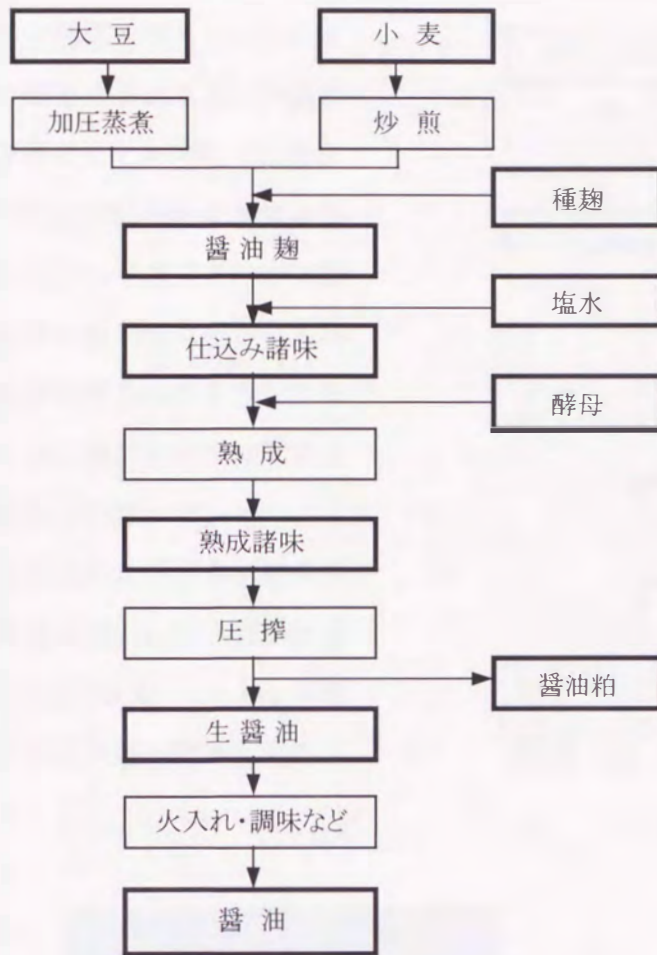


図 5-2 一般的な醤油の製造工程

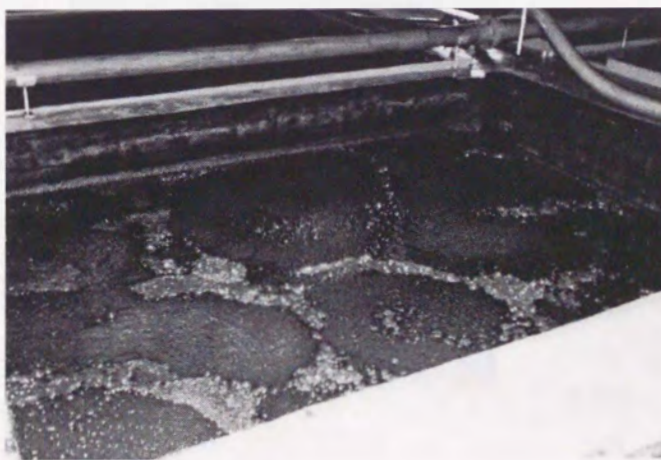


図 5-3 発酵タンクでの諸味の熟成

い。大豆と小麦の調合量および種麹の種類を変えることで、濃口や淡口などの異なる製品が製造されている。バイオリクターによる超淡口醤油製造プロセスは、従来のプロセスでいったん醸造した淡口の生醤油を除菌後、樹脂で脱色して成分調整した溶液（以下、脱色液と表記）を原料とし、醤油の香味成分を生成する酵母を固定化したリアクター内を流通させて再度発酵を行うことで、色は薄い香りの良い醤油が生産できることが特徴である。すなわち、従来の製造工程を生かしたまま付加価値の高い新しい製品作りが可能になる。図 5-4 にバイオリクターによる超淡口醤油製造のフローシートを、図 5-5 にリアクターの外観写真とモデルを示す。



バイオリアクターに固定化する酵母の種類を変えることによって、風味の異なる様々な醤油製品を得ることが可能である。1992年より図5-5に示すような100dm<sup>3</sup>のリアクターが稼動し、超淡口醤油が生産されている。担体は図5-6のようなステンレス製の籠に入れてリアクターに充填されている。

陶土製造時に生じる粗粒の石英残渣を原料として作製した多孔質シリカは、15~30 $\mu$ mの範囲で気孔径が揃った多孔質セラ

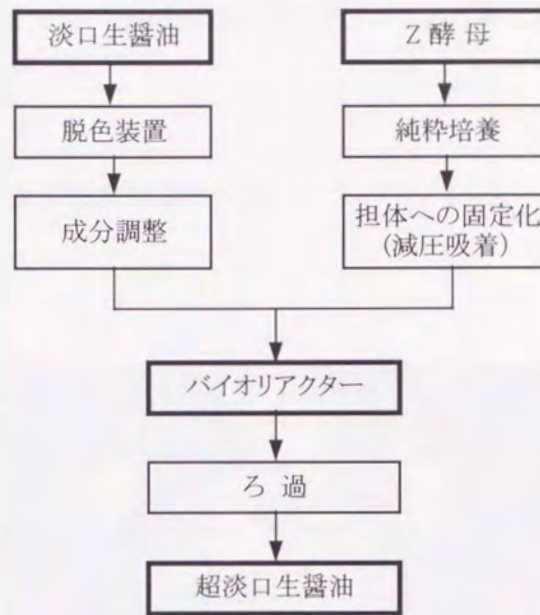


図5-4 バイオリアクターによる超淡口醤油の製造工程

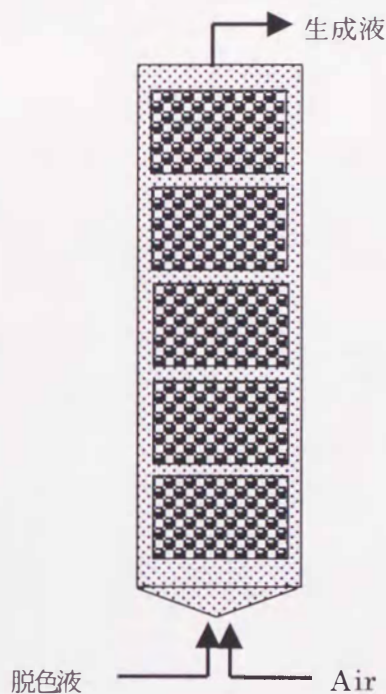
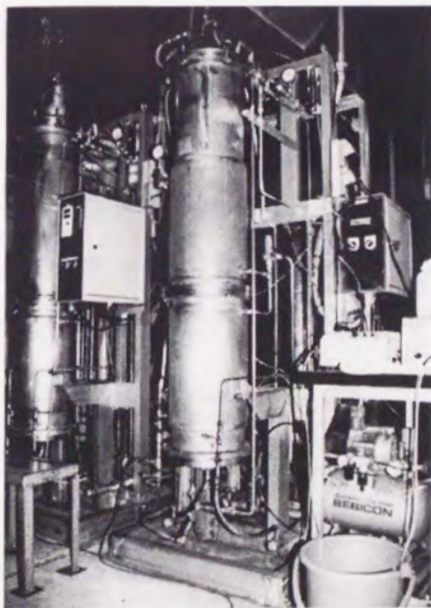


図5-5 超淡口製造用バイオリアクターの外観とモデル図



ミックスであった。本章では、醤油醸造用に用いられる酵母用担体として、この多孔質シリカが適していることに着目した。すなわち佐賀県醤油協業組合との共同で、多孔質シリカのバイオリアクター担体としての応用を試みた。

## 第2節 セラミックバイオリアクターによる超淡口醤油の製造

### 2-1 序

多孔質担体に酵母を固定化する場合、最適な気孔径は酵母の短径と長径の平均の長さの約5倍であるといわれている<sup>127, 128)</sup>。醤油特有の香り成分の生成に関わる酵母は *Zygosaccharomyces rouxii* や *Candida versatilis* などで、いずれも図5-7に示されるように直径が3~5 $\mu\text{m}$ 程度の円形に近い楕円形である<sup>126)</sup>。よって、これらの固定化に適した多孔質体の気孔径は、15~25 $\mu\text{m}$ 程度である。リアクターが開発された初期は、セラミックス材料の中では最もポピュラーで安価なアルミナの多孔体（直径5mm、長さ5mmの円柱状、気孔径18.8 $\mu\text{m}$ 、気孔率33.3%）（図5-8）が使用された。この担体は、発酵効率そのものの面では問題なく、100 dm<sup>3</sup>のリアクターで696日間の連続運転が可能であった。しかし嵩比重が2.31と大きいため、洗浄や詰め替えの



図5-6 リアクターに充填される担体  
(リアクター上部より)



図5-7 醤油酵母の顕微鏡写真

際に重く作業性が悪かった。さらに焼結性がやや悪く、耐久性の面でも十分ではないという問題があったため、より軽く強度的にも優れた多孔質セラミックス担体が要望されていた。

一方、筆者らが窯業系廃棄物である粗粒石英残渣から作製した多孔質シリカは、 $15\sim 30\mu\text{m}$ の揃った気孔径を有している。

またアルミナの比重 3.95 に対してシリカの比重は 2.65 ( $\alpha$ -

石英) と小さい。そのため同程度の気孔率を有する多孔体の場合、多孔質シリカは多孔質アルミナと比較して、嵩比重も小さくなる。第3章で作製した多孔質シリカの嵩比重は 1.00~1.80 で、アルミナと比較すると小さい値である。本節では超淡口製造用バイオリアクターの担体としての多孔質シリカの製造と特性、および多孔質シリカを用いたバイオリアクターの運転特性について検討した。



図 5-8 超淡口醤油製造用バイオリアクター担体として用いられていた多孔質アルミナ

## 2-2 実験方法

### (1) 担体の作製

バイオリアクターに使用した直径 5mm、長さ 5mm の円柱状多孔質アルミナの形状を基本にし、これと同様の担体を押出し成形法で作製することにした。まず押出し成形した 3 種類の多孔質シリカと比較サンプルの多孔質アルミナについて、リアクター内での担体が擦れあうことによる磨耗特性の差を調べた。直径 5mm、長さ 5mm の円柱状の各担体それぞれ 10g を  $100\text{cm}^3$  の蒸留水中に入れ、室温で 3 時間、マグネティックスターラーで攪拌した。担体を水中から取り出し、洗浄・乾燥後重量を測定し、攪拌前と比較した担体の重量減少を磨耗度の指標とした。この結果と多孔質シリカの気孔特性とを照らし合わせ、バイオリアクター用の担体を選定した。担体の形状による発酵特性の違いについても検討するため、多孔質シリカ担体は直径 5mm、長さ 5mm の円柱状と、外径 5mm、内径 2mm、長さ 5mm の円筒状の 2 種類を作製した。



(2) 酵母の固定化と発酵試験

酵母には、発酵によって醤油の香り成分のひとつβ-フェネチルアルコールを生産する *Zygosaccharomyces rouxii* (以下、Z酵母とする) を用いた。酵母の吸着試験のフローを図5-9のフローに示す。Z酵母を7日間純粋培養し、液中の菌数が  $1.19 \times 10^8$  になった培養液を調整した。多孔質アルミナ担体及び新たに作製した多孔質シリカ担体各  $200\text{cm}^3$  をピーカーで秤り取り、減圧ビンに入れて培養液  $200\text{cm}^3$  を注ぎ込んで浸し、 $650\text{mmHg}$  にて5分間減圧し、Z酵母を吸着させた。残液はメスシリンダーに移して計量した。担体の表面に付着している酵母を洗い流すために、10%NaCl溶液  $200\text{cm}^3$  に担体を浸し、振とうした後洗淨液をメスシリンダーに移して計量した。培養液原液、残液、洗淨液中の遊離菌数をThomaの血球計算版で計測し、[4]式に基いて固定化菌数を計測し、担体の種類による固定化菌数の比較を行った。次に東京理科製バイオリアクターMBR-021型(容量  $200\text{cm}^3 \times 1$  段)に担体を  $200\text{cm}^3$  充填し、液温を  $30^\circ\text{C}$  で一定にして、 $3\text{dm}^3/\text{min}$  の通気を行いながら流速  $0.042\text{S.V}$  (=  $200\text{cm}^3/\text{day}$ ) で7日間、連続発酵試験を行った。但し予備運転を2日間行い、3日目を開始日として7日目までの発酵に伴うアルコールの生成量を調べた。

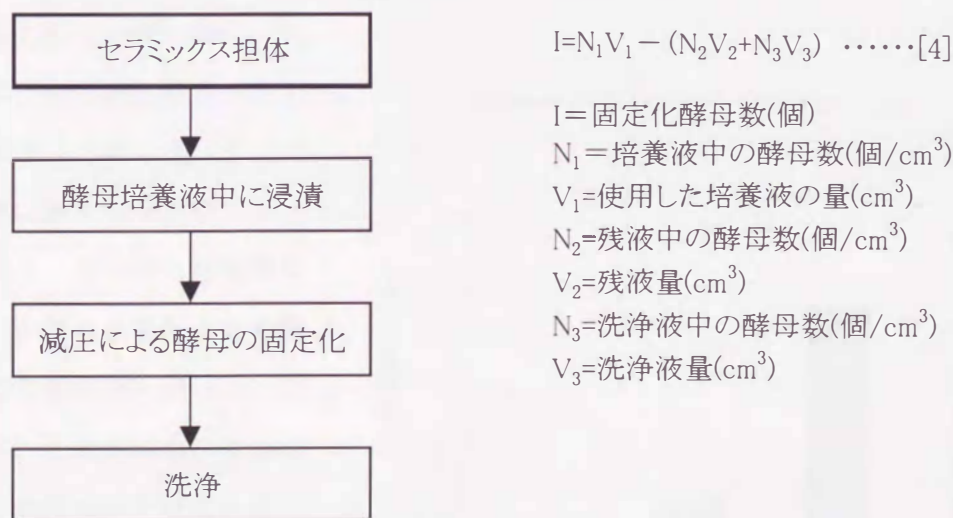


図5-9 減圧法によるZ酵母の各担体への固定化(650mmHg-5分間)

2.3 結果と考察

(1) 担体の作製

3種類の多孔質シリカおよび多孔質アルミナ担体の各特性を表5-1に示す。直径3~5 $\mu\text{m}$ 程度のZ酵母を固定化するのに適した気孔径は15~25 $\mu\text{m}$ である。したがって3種類の中では調整2と3の気孔直径の値がそれぞれ17.2 $\mu\text{m}$ と20.9 $\mu\text{m}$ で適当である。特に調合3は気孔率が高く、気孔特性の面だけで判断すれば最も有利である。また、かさ比重も1.24と小さい。

表5-1 多孔質アルミナ担体および粗粒石英残渣から試作した多孔質シリカの特性

特性	多孔質アルミナ	多孔質シリカ		
		調整1	調整2	調整3
気孔率(%)	33.3	36.5	40.3	48.7
気孔( $\mu\text{m}$ )	18.8	13.8	17.2	20.9
かさ比重	2.31	1.78	1.57	1.24

多孔質シリカ担体と、比較のための多孔質アルミナ担体それぞれ10gを100 $\text{cm}^3$ の水中でマグネティックスターラーで3時間攪拌し、共擦りさせたときの担体の重量減少を図5-10に示す。これからわかるように、担体の中では多孔質アルミナの重量減少が最も大きく、3%を超えていた。

実際のリアクター内では担体は固定床であるから、

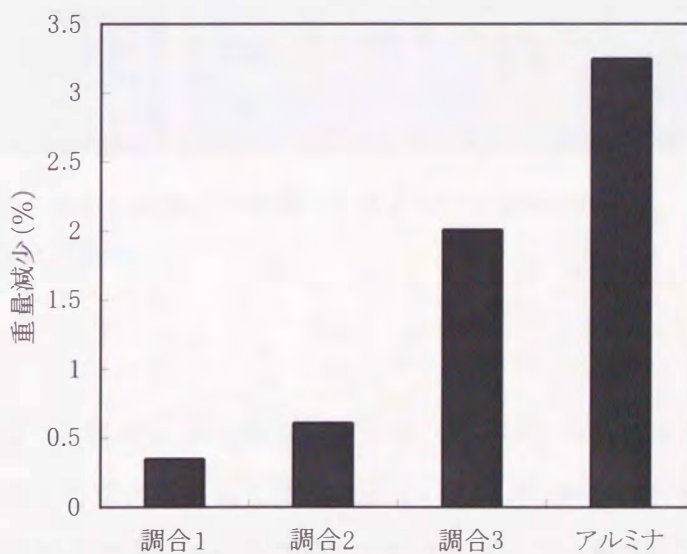


図5-10 各サンプルの水中での共擦りによる重量減少



担体同士が激しくぶつかり合うことはないが、通気により担体同士の多少の摩擦は生じる。100dm<sup>3</sup>リアクターでの実機運転においてもこのアルミナ多孔体は磨耗して粉が出やすく、長期運転の際に支障をきたしていた。3種類の多孔質シリカの中では調整3の場合が磨耗度が大きく、2%の重量減少となった。これに対し、調整1、2での試験後の重量減少が0.35%および0.61%と小さく、測定したサンプルの中では磨耗の度合いが比較的少なかった。しかしこのうち調整1のサンプルについては表5-1からわかるように気孔直径が13.8μmと、担体に適した気孔径である15~25μmの範囲から外れてくる。調整2のサンプルの場合、気孔径が15~25μmの範囲に収まる。また、かさ比重も1.57であり、従来の多孔質アルミナ担体の68%程度であるため、重量は32%減少し作業性の改善も期待される。このように気孔特性と耐磨耗性の両面を考慮し、調整2で作製した多孔質シリカ担体をバイオリアクター用の担体を使用することにした。試作した多孔質シリカ担体の外観を図5-11に示す。担体の形状の違いによる発酵効率の変化を調べるために、円柱状、円筒状の2種類の担体を試作した。

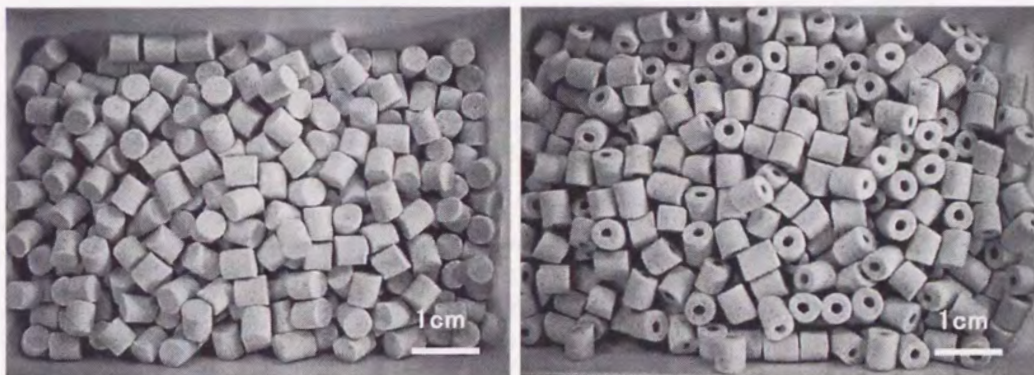


図5-11 粗粒石英残渣から押し成形法で作製したバイオリアクター担体用多孔質シリカ(円柱状および円筒状)

## (2) 酵母の固定化と発酵試験

表5-2に、多孔質アルミナ担体(円柱状)、多孔質シリカ担体(円柱状)および多孔質シリカ担体(円筒状)それぞれに対するZ酵母の固定化酵母数と、各担体200cm<sup>3</sup>の重量を示す。いずれの担体も固定化酵母数は担体1cm<sup>3</sup>あたり10<sup>7</sup>のオーダーで、担体の種類による大きな固定化酵母数の変化はなく、発酵のための固定化菌数としてはいずれも十分な値であった。200cm<sup>3</sup>の担体の重量を比較すると、多孔質シリカで円筒状の担体に対する

固定化菌数が円柱状の担体よりも若干少なくなっているのは、円筒の穴に相当する分、担体の実容積が少なくなっているためである。また、各担体の重量を比較すると多孔質シリカ(円柱状)と多孔質シリカ(円筒状)担体の重量は多孔質アルミナ担体のそれぞれ約70%、62%であった。同じ円柱状のサンプル同士で比較すると円柱状多孔質アルミナと、今回作製した円柱状多孔質シリカの重量の差はかさ比重の差にほぼ一致していた。

リアクター連続運転中に酵母のアルコール発酵で生成したアルコール濃度の変化を図5-12に示す。アルコール濃度はリアクターにおける発酵効率の指標となる数値である。原料中の糖濃度から換算したアルコール濃度の理論値は2.5%であり、液中のアルコール濃度が低くなると香気成分の主体であるβ-フェネチルアルコールの生成量も少なくなり製品の香りが損なわれる。アルコール濃度が2%以下になると香味が低下することから、生

表 5-2 多孔質シリカおよび多孔質アルミナ担体の重量と各担体へのZ酵母の固定化量

菌数と担体重量	多孔質アルミナ	多孔質シリカ(円柱状)	多孔質シリカ(円筒状)
固定化菌数/cm <sup>3</sup>	6.3×10 <sup>7</sup>	6.7×10 <sup>7</sup>	6.1×10 <sup>7</sup>
担体重量g/200cm <sup>3</sup>	242.8	170.9	149.6

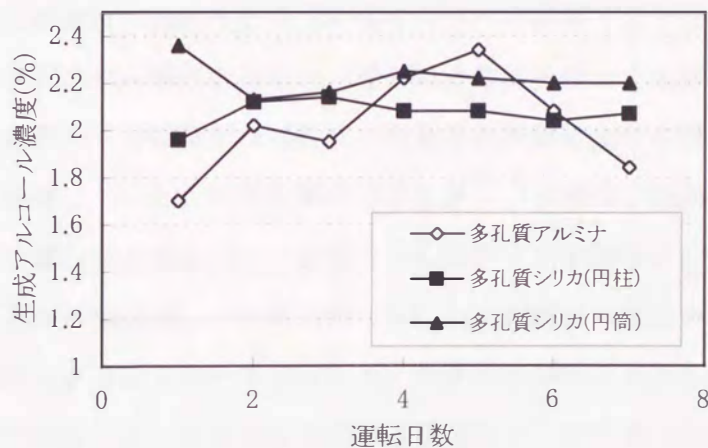


図 5-12 バイオリアクター(200cm<sup>3</sup>)を用いた連続発酵試験中の生成アルコール濃度の変化



成するアルコール濃度の目安は約 2~2.5%とされている。7 日間の連続運転の結果、多孔質アルミナでは全体的にアルコール濃度が不安定で 6 日目以降 2%以下となった。一方、多孔質シリカの場合、いずれの担体においてもアルコール濃度の目安である 2%以上を保持しており、小型リアクターにおける発酵効率の面では問題がないことが分かった。2 種類の形状の多孔質シリカ担体を比較すると、円筒状の担体を用いたときの方がエタノール生成量が全体的に高くなった。これは円筒状の方が担体の通気性、担体内部への液の拡散性に優れているからであると考えられる。また運転後の担体の磨耗度合いは、多孔質アルミナより多孔質シリカの方が少なく、耐磨耗性に優れていることが確認された。

#### 2-4 本節のまとめ

本節では粗粒石英残渣を原料に用いて製造した多孔質シリカの気孔径が醤油醸造に使用される Z 酵母の固定化に適していることに着目し、超淡口醤油製造用バイオリアクター担体としての評価を行い、以下の結果を得た。

(1) 押出し成形法で作製した多孔質シリカの気孔特性と磨耗特性を調べ、従来の担体である多孔質アルミナ担体と比較した。気孔特性と磨耗特性の両面を考慮し、気孔率 40.3%、気孔径  $17.2\mu\text{m}$  の多孔質シリカをバイオリアクター用担体とした。

(2) 多孔質シリカ担体および多孔質アルミナ担体に Z 酵母を固定化し、固定化菌数を調べるとともに  $200\text{cm}^3$  リアクターによる連続発酵試験を行った。いずれの担体においても酵母の固定化菌数は  $1\text{cm}^3$  あたり  $10^7$  のオーダーで良好であった。連続発酵試験における生成液中のアルコール濃度の推移は、従来の多孔質アルミナ担体では全体的に不安定であったが、多孔質シリカ担体では円柱状、円筒状とも発酵効率の目安となるアルコール濃度 2~2.5%を保持していた。特に円筒状の多孔質シリカ担体が優れた結果を示した。

現在佐賀県醤油協業組合では円筒状の多孔質シリカを担体として  $100\text{dm}^3$  のバイオリアクターが 2 基が稼動中で、一ヶ月に約  $2,500\text{dm}^3$  の超淡口醤油が生産されている。出荷量にあわせて流速をコントロールするため、発酵効率の低下にともなう担体交換までの期間は常時一定ではないが、最長 623 日間の連続運転が可能であった。現在のバイオリアクターには、香味成分として  $\beta$ -フェネチルアルコールを生成する Z 酵母が使用されているが、固定化する酵母の種類を変えたり新しい酵母を開発することによって、従来にない香りを付与した醤油製品を開発することも可能である。今後は、このようなリアクターの特性を生かした、付加価値の高い新たな製品の開発が期待される。

## 第3節 活性炭によるシリカ多孔体の表面改質と酵母固定化能の検討

## 3-1 序

前節では窯業系廃棄物から作製した多孔質シリカを、超淡口醤油製造バイオリアクター用固定化酵母担体として利用した。多孔質セラミックスはアルギン酸ゲル包括法と比べて担体の寿命が長く、繰り返し使用に耐えるという長所がある一方で、アルギン酸ゲル包括法と比べると表面が不活性なため単位体積あたりの酵母の固定化量がやや少ないという短所もある<sup>119)</sup>。しかし、多孔質セラミックスに生物と親和性の高い他の材料を配合し、酵母がより吸着しやすい担体を製造することでリアクターの生産効率をより高めることができ、リアクターの小型化も可能になると期待される。そこで、近年生体との親和性が注目されている炭素材料を用い、多孔質シリカ担体の改質を試みた。

わが国では古来から川底に木炭を敷いて、河川の浄化に用いていた<sup>129)</sup>。これは木炭に付着して繁殖した微生物が水中の有機物を分解することにより水が浄化されるシステムで、現代でいう生物膜法と同じ原理である。最近でも炭素材と生物との関係が再び注目され、菌類や微生物の増殖に炭素材が関与しているのではないかとの観点でさまざまな研究が行われるようになった<sup>130, 131)</sup>。例えば大谷らは炭素質の人工菌根材について研究を行い、炭素材は生体細胞の増殖を阻害せず良好な親和性があるとの結果を得た<sup>132, 133)</sup>。また黒田らによるメタン発酵菌の増殖試験や松橋らによる好炭素菌の研究では、炭素材と親和性のある菌が広く存在していることが明らかとなった<sup>134~135)</sup>。さらにエタノール発酵用の酵母では *Candida* 属の酵母について、炭素材が酵母の増殖に寄与するという結果を得ている<sup>136)</sup>。しかしながら炭素材と生物との間の本質的な関係はまだ詳細には解明されておらず、炭素材と菌体や生体との親和性は個々に研究が進められているのが現状である。醤油の醸造に関与する酵母と炭素材との親和性についてはまだ研究されていない。

本節では粗粒石英残渣を原料とした多孔質シリカ中に活性炭素源を配合することで生物親和性の高い新しい多孔質セラミックスの作成を試み、気孔特性を調べた。また多孔質シリカと比べて活性炭素の配合が酵母の固定化力にどのような影響を及ぼすか検討した。

## 3-2 実験方法

## (1) 活性炭配合多孔質シリカ（シリカ+カーボン多孔体）の作製

活性炭素を配合した多孔質シリカの作製プロセスを図 5-13 に示す。以下、多孔質シリ



かに活性炭をを配合した多孔体をシリカ+カーボン多孔体と表記する。使用した活性炭は表5-3に示す和光純薬製の粒状および粉末状活性炭である。ただし粒状活性炭は直径約5mmのペレット状であったため、あらかじめ粗粉碎し、ふるい分けして355~710 $\mu$ mの範囲の顆粒状に調整した。前節でZ酵母の担体に用いた、調整2の多孔質シリカを基本にし、顆粒状および粉末状の活性炭を表5-4の割合で混合した。原料混合物は専用ミキサー

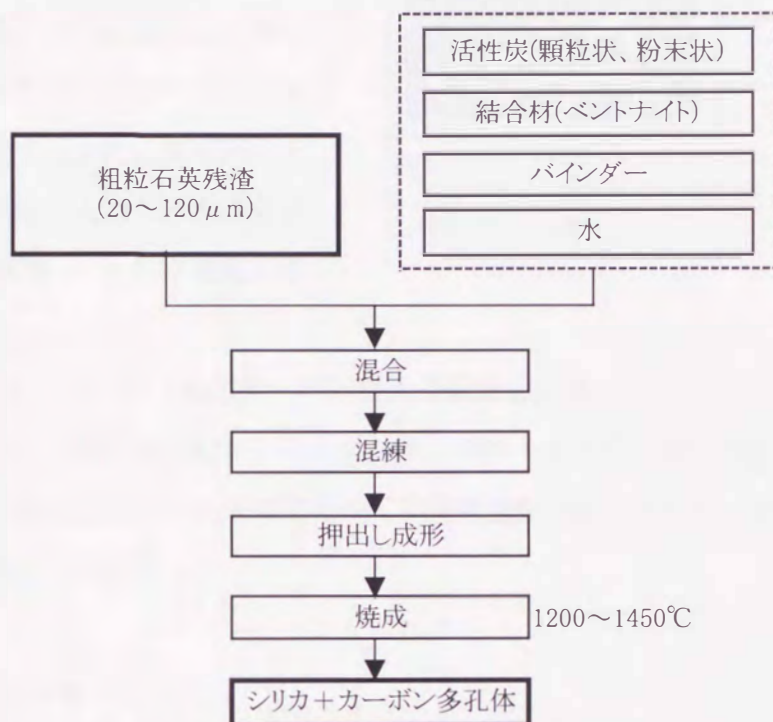


図5-13 活性炭素を配合した多孔質シリカ(シリカ+カーボン多孔体)の製造プロセス

表5-3 使用した活性炭

品名	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
和光純薬粒状活性炭	1200
和光純薬粉末状活性炭	1290

表5-4 押出し成形用杯土の配合(粗粒石英残渣100に対して)

配合材	サンプル	サンプル	サンプル
	1	2	3
バインダー	8	8	8
ベントナイト	3	3	3
蒸留水	32	30	30
顆粒状活性炭	8	3	
粉末状活性炭			3

で混合し、混練後押し出し成形機で直径 5mm の柱状に押し出し、5mm の長さに切断して円柱状成形体を作製した。成形した試料は活性炭粉末とグラファイト粉末を充填した図 5-14 のようなるつぼに詰め、酸素が供給されない不活性な雰囲気中で 1200~1450℃ の範囲で焼成を行った。焼成体の気孔特性は水銀圧入法と窒素吸着法で調べ、SEM による組織観察を行った。

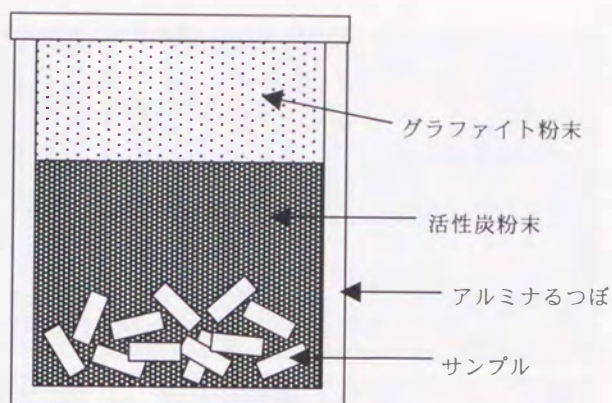


図 5-14 シリカ+カーボン多孔体の焼成に用いたるつぼ

#### (2) シリカ+カーボン多孔体への Z 酵母の固定化試験

多孔質シリカおよびシリカ+カーボン多孔体をそれぞれ 200cm<sup>3</sup> のビーカーに秤り取り、前節と同じ減圧法で Z 酵母を固定化して固定化菌数の計測を行い、酵母の吸着量に及ぼす活性炭配合の影響を調べた。

### 3-3 結果と考察

#### (1) シリカ+カーボン多孔体の作製

図 5-15 は粗粒石英残渣に顆粒状活性炭、粉末状活性炭を 8wt% 配合し、1200、1300、1400℃ で作製したシリカ+カーボン多孔体の内部組織である。写真から、いずれのサンプルにおいても、1200℃ の焼成では骨材であるシリカ粒子間に粉末状の燃え残りが多く存在していることがわかる。顆粒状活性炭を配合した系では、これらの物質は 1300℃ 以上ではほとんど見られなくなる。しかし、顆粒状の活性炭自身は 1400℃ でも多孔質組織内に残存している。粉末状活性炭を配合した系でも 1400℃ でシリカ粒子間に粉末状の燃え残りが存在し、これらは活性炭粉末であると考えられる。また 1400℃ では、いずれのサンプルもシリカ粒子表面の溶融が促進されている様子が観察される。

図 5-16、5-17 に粒状活性炭を 8wt% 配合したシリカ多孔体の気孔特性を示す。但し、気孔率及び気孔径は水銀圧入法で測定した結果で、マイクロポア及びメソポアは含まれていない。1200、1250℃ まではバインダーや活性粒子が多く存在し気孔率が小さいが、1300℃



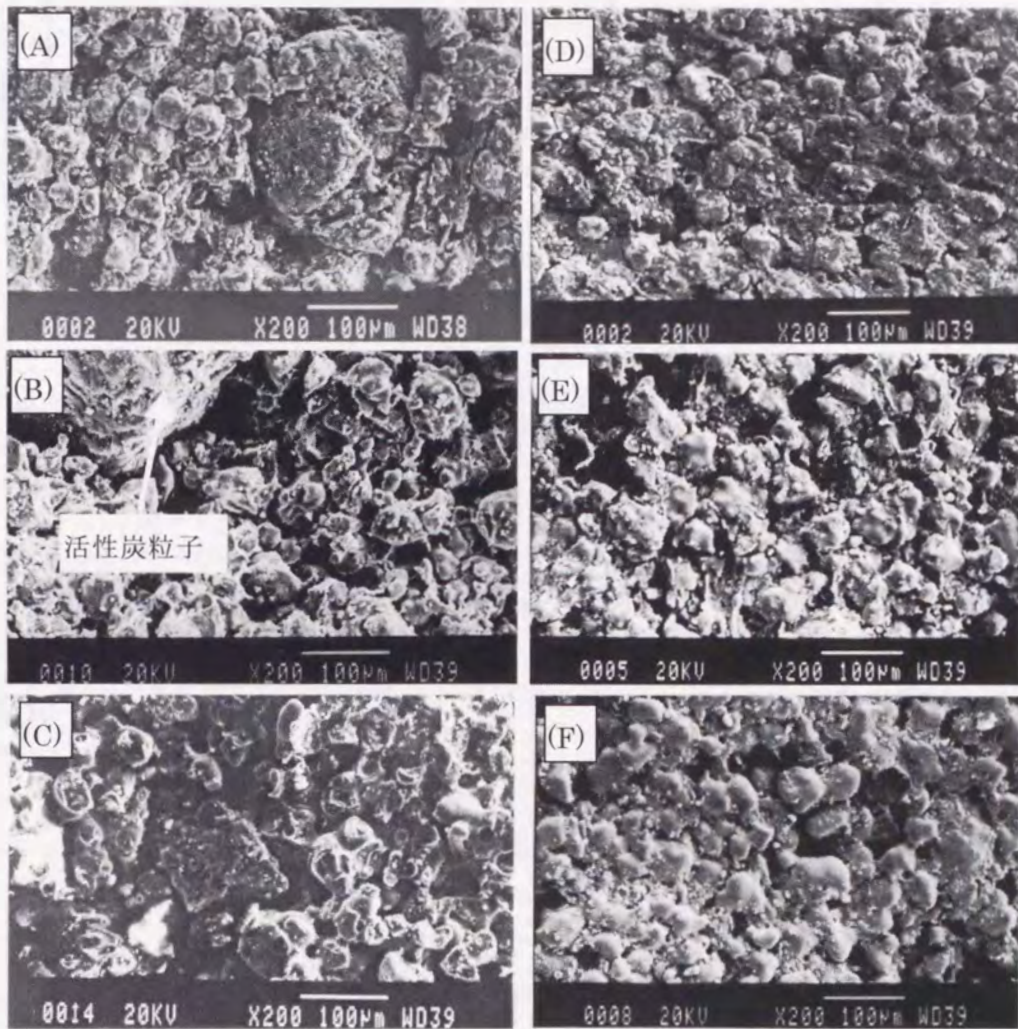


図5-15 顆粒状および粉末状活性炭を各3%配合したシリカ+カーボン多孔体の組織写真

顆粒状活性炭配合:(A)1200°C、(B)1300°C、(C)1400°C焼成

粉末状活性炭配合:(D)1200°C、(E)1300°C、(F)1400°C焼成

以上では大きな変化はない。気孔径は、焼成温度が高くなるほど大きくなった。これは、活性炭の燃焼による空隙の増加と粒子同士の結合の進行により空隙が広げられたことの両者に起因していると考えられる。

図5-18に1200~1450°Cで焼成した各サンプルの比表面積を示す。活性炭を配合しない場合の多孔質シリカの比表面積は1.0 m<sup>2</sup>/g以下である。したがって、配合した活性炭がマイクロ細孔構造を維持したまま100%残存しているならば、粒状活性炭8wt%、3wt%、



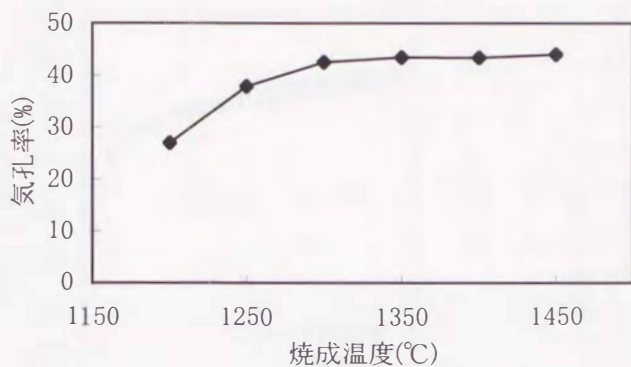


図 5-16 顆粒状活性炭を 8wt% 配合して作製したシリカ+カーボン多孔体の気孔率の焼成温度変化

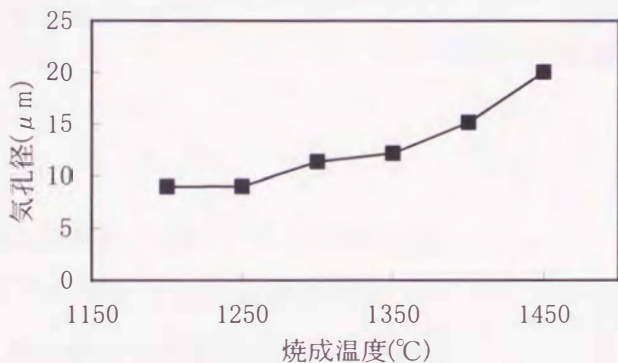


図 5-17 顆粒状活性炭を 8wt% 配合して作製したシリカ+カーボン多孔体の気孔径の焼成温度変化

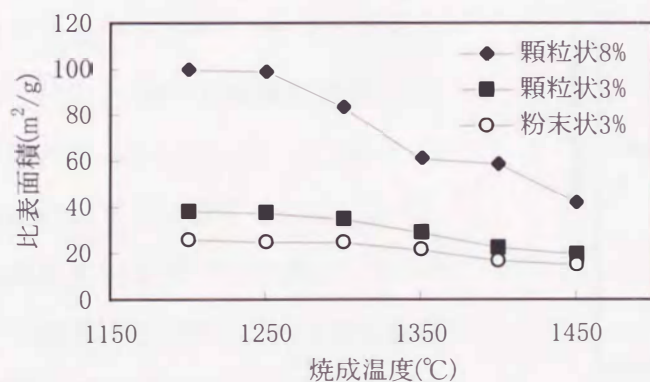


図 5-18 活性炭を配合して作製したシリカ+カーボン多孔体の焼成温度による比表面積の変化

粉末状活性炭 3wt% を配合した多孔体の比表面積は、表 5-3 と表 5-4 から算出すると、それぞれ  $96.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $36.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $38.7\text{m}^2/\text{g}$  となる。図 5-18 から、顆粒状活性炭を配合した試料で焼成温度が  $1250^\circ\text{C}$  以下のときはこれらの理論値に近い比表面積を示しているものの、焼成温度が上がるにつれ比表面積は小さくなり、少しずつではあるが活性炭が焼失していることが示唆される。しかし 8% 配合サンプルは、 $1450^\circ\text{C}$  焼成後でも  $40\text{m}^2/\text{g}$  以上の表面積を有している。一方、粉末状活性炭を配合した場合、 $1200^\circ\text{C}$  の段階ですでにサンプルの表面積は理論値の  $38.7\text{m}^2/\text{g}$  よりも小さくなっており、顆粒状活性炭と比較して焼成中に焼失しやすいことがわかる。

図 5-19、5-20 に顆粒状活性炭と、顆粒状活性炭を 3% 配合して作製したシリカ+カーボン多孔体 ( $1300^\circ\text{C}$  焼成体) の窒素ガス吸脱着等温線を示す。マイクロポアを有する活性炭の等温線の形状は、一



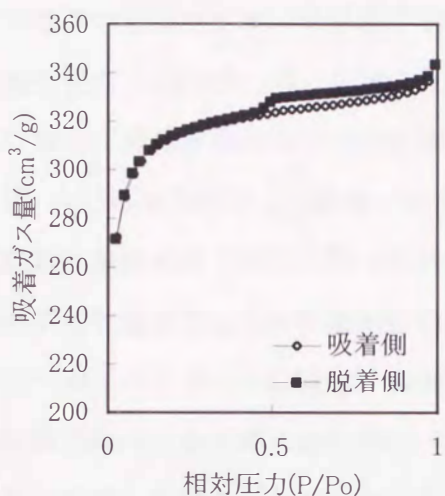


図 5-19 顆粒状活性炭の窒素ガス吸脱着等温線(-196°C)

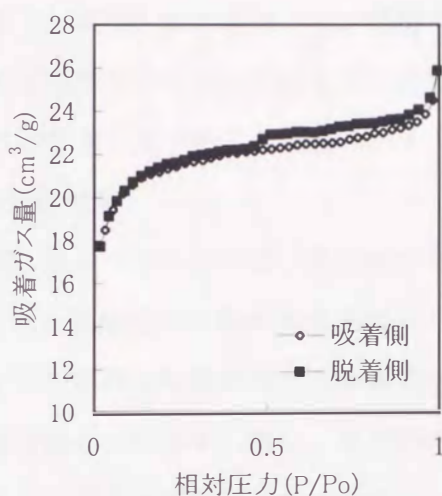


図 5-20 顆粒状活性炭を 3wt%配合したシリカ+カーボン多孔体の窒素ガス吸脱着等温線(-196°C)

一般的に図 5-21 に示される IUPAC の分類のタイプでは I に類別される<sup>137, 138)</sup>。測定試料でも基本的には I の形状に近いが、相対圧力  $P/P_0=0.42$  以上で観察されるヒステリシスはメソポアの存在を示し、相対圧力  $P/P_0=0.96$  以上の立ち上がりはマクロポアの存在を示している。一般的に活性炭試料には、ミクロポア (0.8~2nm)、メソポア (2~50nm)、マクロポア (50nm 以上) が混在しているケースが多い<sup>139, 140)</sup> が、今回用いた活性炭にも同様に幅広い範囲の気孔が存在している。シリカ+カーボン多孔体の吸脱着等温線では活性炭そのものに比べて吸着ガス量が

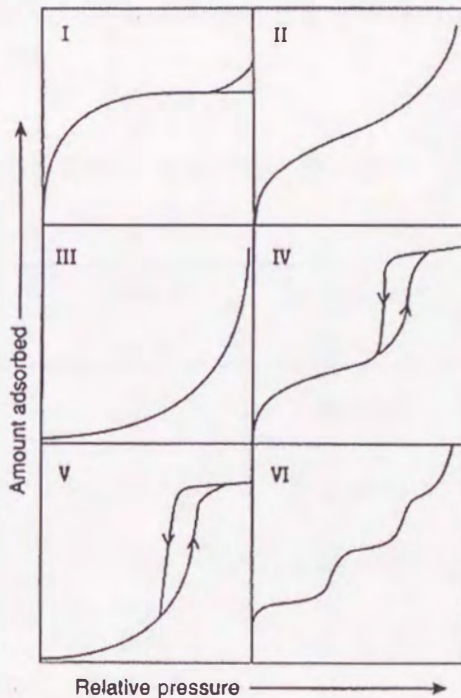


図 5-21 IUPAC による気体の吸脱着等温線の分類

非常に少なくなっているが、活性炭試料と同様のヒステリシス曲線を描いており、活性炭そのもののミクロポア、メソポア構造が焼成後も維持されていることが確認できる。また相対圧力  $P/P_0=0.96$  以上の大きな立ち上がりが観察されるのは、活性炭自体のマクロポアに加えて母体となるシリカ多孔体にもマクロポアが存在することによる。

#### (2) シリカ+カーボン多孔体への Z 酵母の固定化試験

顆粒状活性炭を 3% および 8% 配合して作製したシリカ+カーボン多孔体を用いて、酵母の固定化量に及ぼす活性炭配合の影響を調べた。減圧法で Z 酵母を多孔質シリカ及びシリカ+カーボン多孔体に吸着・固定化させたときの担体単位体積あたりの固定化菌数と各多孔体試料の気孔直径、気孔率の一覧をあわせて表 5-5 に示す。但し、気孔特性は水銀圧入法で測定した値であるからメソポアおよびミクロポア容積は含まれていない。前節でバイオリクターの運転に用いた多孔質シリカへの酵母吸着試験と比べ、固定化菌数は全体的に少ない値になっているが、これは固定化に用いた培養液中の酵母数そのものが前節の試験では  $1.19 \times 10^8$  であったのに対し、本試験では  $5.15 \times 10^7$  と少なかったことによる。このことを考慮すると、活性炭を配合した多孔体への固定化菌数は、配合していないものに比べて増加する傾向にあった。

活性炭を配合したことで固定化酵母数が増加した理由は現在のところ明らかではない

表 5-5 多孔質シリカおよび活性炭を配合して作製したシリカ+カーボン多孔体の気孔特性と Z 酵母の固定化菌数

活性炭配合量 (wt%)	焼成温度 (°C)	気孔率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	固定化菌数 (個/ $\text{cm}^3$ )
0	1300	46.9	17.0	$1.83 \times 10^7$
3	1300	41.8	12.0	$2.16 \times 10^7$
3	1400	43.0	14.9	$3.09 \times 10^7$
8	1300	42.5	11.4	$1.86 \times 10^7$
8	1400	42.9	15.2	$2.24 \times 10^7$



が、酵母が固定化されやすい気孔の大きさは  $15\sim 25\mu\text{m}$  であるからメソポア及びミクロポアの存在が酵母の固定化数の向上に寄与しているとは考えにくい。図 5-22 は多孔質シリカおよびシリカ+カーボン多孔体に Z 酵母を固定化したときの SEM 写真である。多孔質シリカ担体と比べ、活性炭を配合した担体では表面がざらついている様子が観察される。酵母などの固定化量の大きな担体には、ざらざらの表面を持つものが適しているという研究報告もあり<sup>141)</sup>、担体表面の粗さが固定化酵母数の増加の一つの要因になった可能性もある。しかし活性炭の配合量 3wt% と 8wt% で比較してみると、配合量が増えると固定化菌数は減少している。またいずれの活性炭添加率においても  $1300^\circ\text{C}$  焼成体より  $1400^\circ\text{C}$  焼成体の方が活性炭の焼失にともなって酵母の固定化菌数が増加した。この理由としては以下のことが考えられる。多孔質担体に酵母等の微生物を固定化する場合、最適な気孔径は酵母の短径と長径の平均の約 5 倍であるといわれている<sup>127, 128)</sup> ので、直径約  $3\sim 5\mu\text{m}$  の Z 酵母の場合、 $15\sim 25\mu\text{m}$  の気孔径を持つ多孔体が担体として最も適している。活性炭を配合していない多孔質シリカの気孔径は  $17.2\mu\text{m}$  であったが、活性炭を配合したことによって気孔直径は理想的なサイズより小さくなった。特に焼成温度が低く、活性炭が気孔中に多く残っているような場合に気孔径が小さい。このためにかえって酵母が固定化されにくくなったものと思われる。

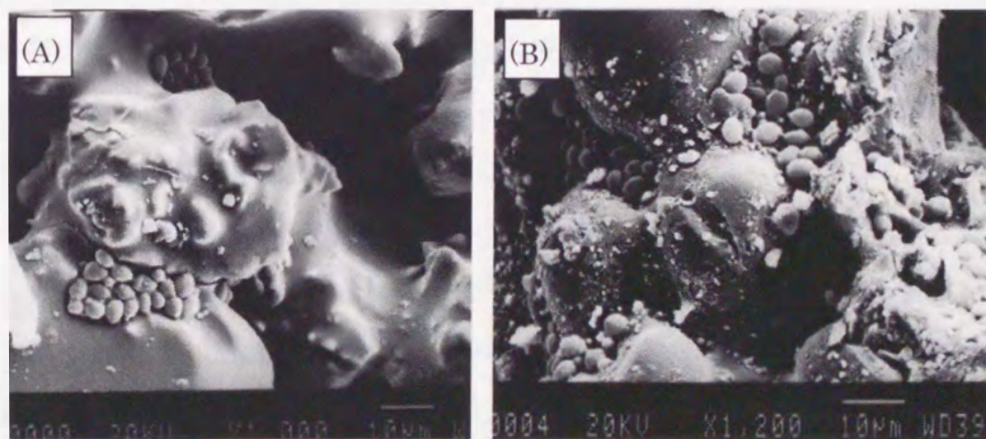


図 5-22 Z 酵母を減圧法で吸着させた (A) 多孔質シリカおよび (B) シリカ+カーボン多孔体 (顆粒状活性炭 3wt% 配合、 $1300^\circ\text{C}$  焼成) の SEM 写真

### 3-4 本節のまとめ

粗粒石英残渣を原料にして作製した多孔質シリカに顆粒状または粉末状活性炭を配合し、不活性雰囲気中で焼成することで多孔体内部に活性炭が残存したシリカ+カーボン多孔体を作製した。気孔特性を調べるとともに、担体単位体積あたりの固定化菌数を多孔質シリカと比較した。

(1) 活性炭を粗粒石英残渣に配合したサンプルにおいて、不活性雰囲気下であっても焼成温度が高くなると徐々に活性炭が消失していくが、焼成温度が1400℃であっても活性炭は完全には消失せず残存しており、1200～1400℃の焼成範囲で比表面積が約20～100 m<sup>2</sup>/gの多孔体を得られた。特に顆粒状活性炭は粉末状活性炭よりも高温まで比表面積を維持し、焼成中の焼失が少なかった。窒素吸脱着による等温線は活性炭本来のものと同様のヒステリシスを描いた。

(2) シリカ+カーボン多孔体と従来の多孔質シリカ担体に、減圧法によってZ酵母を吸着させ固定化菌数の比較を行った。その結果、活性炭を配合したことにより固定化酵母数が増加しているという結果が得られた。しかし、配合量が過剰の場合には担体の気孔サイズが酵母の固定化に適したサイズより小さくなるため、固定化菌数は逆に減少した。

### 第4節 本章のまとめ

食品工業においては、セラミックスやガラスの無機多孔質担体を用いたバイオリアクターによる製造プロセスが数多く研究されている。

本章では粗粒石英残渣を原料として製造した多孔質シリカの気孔径が醤油醸造に関わるZ酵母の固定化に適していることに着目し、超淡口醤油製造のバイオリアクター担体としての多孔質シリカの評価を行った。

(1) 従来の担体である円柱状多孔質アルミナと新たに開発した多孔質シリカの酵母固定化担体としての性能をZ酵母の固定化菌数と発酵試験によって比較した。酵母の固定化菌数は、すべての担体で大差はなかった。アルコール発酵の状況はいずれの担体も良好であり、発酵効率の目安となるアルコール濃度2～2.5%を保持していた。アルミナ担体よりもシリカ担体の方がアルコール濃度が安定して推移した。特に円筒状の多孔質シリカでは高アルコール濃度で推移し、リアクターとしての特性に優れていた。

(2) 多孔質シリカは、多孔質アルミナと比較して比重が小さいため、作業性が改善された。



(3) 菌体や微生物との親和性が注目されている炭素材料を多孔質シリカに配合し、酵母固定化能の向上を試みた結果、多孔質担体へのZ酵母の固定化量は、活性炭を配合することによって増加したが、活性炭配合量が増えると気孔径が小さくなるため、固定化菌数の大きな増加はないことがわかった。

(4) 本研究で得られた成果をふまえ、現在佐賀県醤油協業組合では円筒状の多孔質シリカを担体として100 dm<sup>3</sup>のバイオリアクターが2基稼動中で、一ヶ月に約2,500 dm<sup>3</sup>の超淡口醤油が生産されている。

## 第6章 石膏廃棄物から合成した水酸アパタイト多孔体の応用

## 第1節 緒言

水酸アパタイトの応用分野は多方面にわたる。特に生体親和性を生かした医療用材料としての実用化は最も進んでおり、多孔質の骨充填材、緻密質の人工歯根など、数多くの商品がすでに使用されている<sup>74~78)</sup>。また、生化学の分野では水酸アパタイトのタンパク質吸着能を利用し、カラムクロマトグラフィーの充填材としても使用されている<sup>79)</sup>。さらに水酸アパタイトは人体に無害であることから、歯磨き粉や化粧品の添加剤としても様々な商品に利用されている<sup>142)</sup>。

水酸アパタイトの興味深い特性のひとつに陽イオン交換能がある<sup>143)</sup>。アパタイトは $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ の一般式で表される化合物で、Mの金属イオンの部位には様々な2価の金属イオンが入り得る。水酸アパタイトの結晶構造を図6-1に示す。結晶中の $Ca^{2+}$ イオンには異なる2つの種類があり、C軸に沿って移動しやすいColumnar Caと、三角形の頂点にCaが位置するScrew Axis Caがある<sup>144)</sup>。水酸アパタイトのイオン交換特性は、結晶格子イオンである $Ca^{2+}$ イオンが、2種類のCaサイトに関わりなく溶液中の2価の重金属イオンと常温・常圧下で交換する、格子イオン交換能とも呼ぶべき特異的な性質である。この興味深い特性については、1980年ごろから主に山梨大学の鈴木らによって詳細な研究が行われ<sup>145~148)</sup>、重金属イオンの種類による交換特性の差異は、アパタイト構造中の $Ca^{2+}$ イ

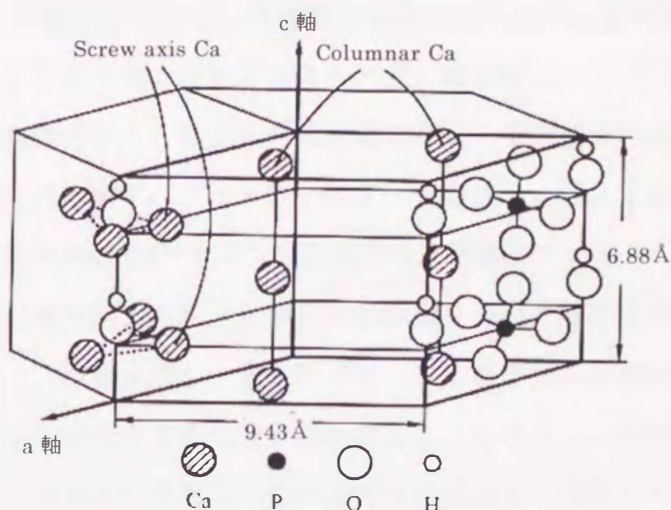


図6-1 水酸アパタイトの結晶構造



オンのイオン半径との類似性および電気陰性度の大きさに依存することが明らかにされている<sup>143)</sup>。また、 $Pb^{2+}$ イオンや $Cd^{2+}$ イオンなど、人体にとって有害とされているイオンに対する交換特性が非常に優れているといった注目すべき事実が報告されている。このような水酸アパタイトのイオン交換能を環境材料として利用する試みは、実験室レベルではいくつかの研究例がある<sup>149~153)</sup>が、未だに実用的な研究はなされていない。

本研究では、廃石膏を原料とし、簡単な水熱処理プロセスを用いて水酸アパタイト多孔体を合成した。この方法は、廃棄物を原料として大量の水酸アパタイトを比較的簡単に合成できるという点が特徴である。本章では、廃石膏を原料にして合成した水酸アパタイトを用いて有害金属イオンの除去特性を評価し、さらに実用上の問題点について検討することにした。

## 第2節 石膏廃棄物から合成した水酸アパタイトによる $Pb^{2+}$ イオンの除去

### 2-1 序

水酸アパタイトのイオン交換に関するこれまでのほとんどの研究では、粉末状のアパタイトが用いられている<sup>145~148)</sup>。粉末状水酸アパタイトは溶液との接触表面積が大きく、速やかにイオン交換反応で溶液中の重金属イオンを回収する。特に $Pb^{2+}$ イオンや $Cd^{2+}$ イオン系では溶液中からの除去速度が非常に速く、例えば $20^{\circ}C$ で100ppmの $Cd^{2+}$ 水溶液に表面積 $62.8m^2/g$ の粉末状合成水酸アパタイト(Ca/P比=1.67)1gを加えた場合、約5分で90%以上の $Cd^{2+}$ イオンが除去されたという報告がある<sup>143)</sup>。しかしながら重金属イオン回収後の水酸アパタイトの回収作業の容易さを考えれば、粉末状のサンプルよりバルク状の多孔体の方が実用面で有利である。名工大の鈴木らのグループの研究では、ドクターブレード法でシート状の多孔質水酸アパタイトフィルターを合成し、 $Pb^{2+}$ イオンを含む溶液を濾過させることによる溶液中の $Pb^{2+}$ イオンの除去特性を評価している<sup>149, 151)</sup>。一方、ブロック状やペレット状などの水酸アパタイト多孔体を調製すれば、槽型または管型の反応槽に水酸アパタイトのサンプルを充填し、重金属イオンを含む溶液を連続的に流通させることによって、重金属イオンを除去する装置を設計することができる。本研究においては、廃石膏にできるだけ手を加えずに簡単なプロセスでブロック状の水酸アパタイト多孔体を合成し、これを用いてバッチ式で $Pb^{2+}$ イオン除去試験を行い、その除去特性を評価することにした。

2-2 実験方法

(1) 石膏廃棄物からの水酸アパタイト多孔体ブロックの作製

水酸アパタイト多孔体は、基本的には第3章と同様に石膏をリン酸水素二アンモニウム中で処理して合成したものである。しかし、できるだけ簡便なプロセスで水酸アパタイト多孔体を合成するという観点から、図6-2に示すような工程でアパタイトの合成を試みた。まず気孔直径  $2.4\mu\text{m}$ 、気孔率 60%の廃石膏をハンマーで破碎し、直径約 5~10mm 程度のブロック状に調製した。次に破碎した石膏ブロック 35g を  $1000\text{cm}^3$  の三角フラスコに入れ 0.5M の  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   $750\text{cm}^3$  に浸漬し、アルミホイルで蓋をして恒温層中  $55^\circ\text{C}$  または  $80^\circ\text{C}$  で約 10 日間加熱処理を行い水酸アパタイト多孔体を合成した。得られたサンプルは X 線回折で水酸アパタイトへの転化を確認し、水銀圧入法で気孔特性の測定を行うとともに、SEM で組織観察を行った。

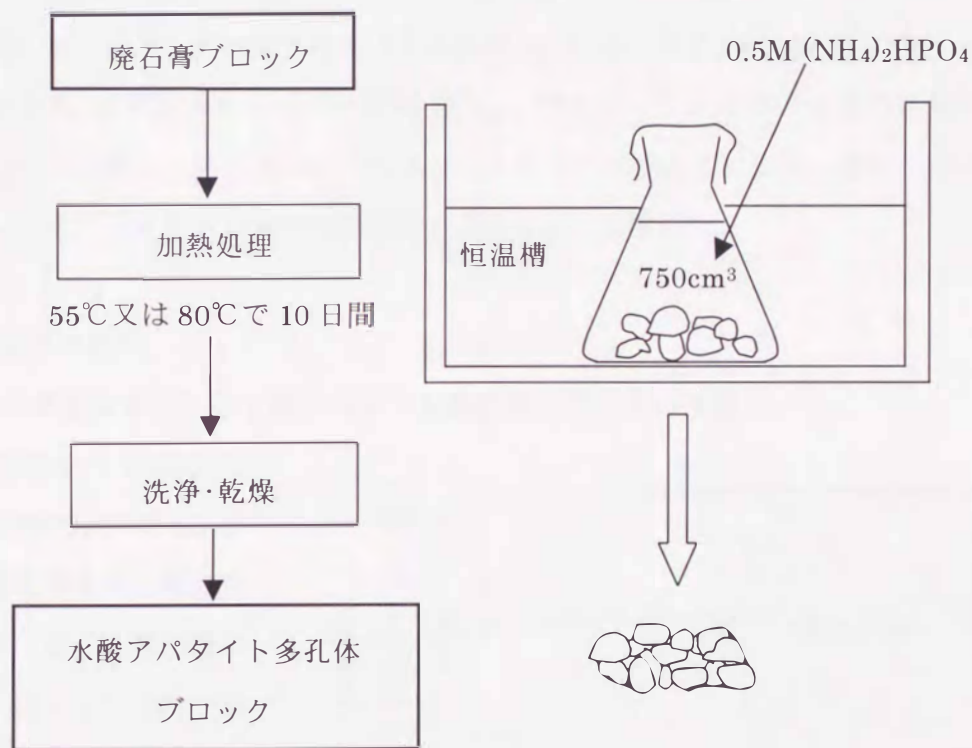


図 6-2 廃石膏を原料とした水酸アパタイト多孔体ブロックの合成プロセス



(2)  $\text{Pb}^{2+}$ イオンの回収による、水酸アパタイトの結晶構造変化

$\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後の水酸アパタイトの結晶構造の変化を調べるために、合成した水酸アパタイトを粉末状にしたサンプルを用いて  $\text{Pb}^{2+}$ イオンの回収試験を行った。まず  $\text{PbCl}_2$  または  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を水に溶解して  $\text{Cl}^-$ イオンまたは  $\text{NO}_3^{2-}$ イオンが共存する 200 及び 400ppm の  $\text{Pb}^{2+}$ イオン水溶液を作成した。 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの除去特性は溶液の pH に依存することが報告されているので、pH による影響をなくすため、それぞれの  $\text{Pb}^{2+}$ イオン水溶液を HCl または  $\text{HNO}_3$  で pH=3.0 または 4.0 に調製した。55°C で合成した水酸アパタイトを粉末状にしたサンプル 0.1g を、 $\text{PbCl}_2$  または  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  から調製した 200ppm の  $\text{Pb}^{2+}$ イオン水溶液 100 $\text{cm}^3$  に投入し、5~60 分間攪拌した。溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$ イオンの変化を原子吸光分析で調べるとともに、溶液中に遊離した  $\text{Ca}^{2+}$ イオンの濃度を ICP 発光分光分析法で調べ、回収された  $\text{Pb}^{2+}$ イオンと溶出した  $\text{Ca}^{2+}$ イオンの比を求めた。また  $\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後の粉末の結晶相の変化を X 線回折で調べた。

(3) ブロック状水酸アパタイト多孔体による  $\text{Pb}^{2+}$ イオンの除去

合成したブロック状水酸アパタイト多孔体 1g を 200 及び 400ppm の  $\text{Pb}^{2+}$ イオンを含む水溶液 100 $\text{cm}^3$  中に入れて 5~60 分間攪拌し、溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度の経時変化を原子吸光分析で追跡し、除去速度と多孔体の気孔特性の関連を検討した。また、 $\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後の水酸アパタイトの表面組織の変化を SEM で観察した。

## 2-3 結果と考察

## (1) 石膏廃棄物からの水酸アパタイト多孔体ブロックの作製

55°C および 80°C にて  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  中で 10 日間加熱処理を行った石膏ブロックは、X 線回折の結果、図 6-3 に示されるようにいずれも完全に水酸アパタイトに変化していることが確認された。

図 6-4 は水酸アパタイト化前の石膏と、水酸アパ

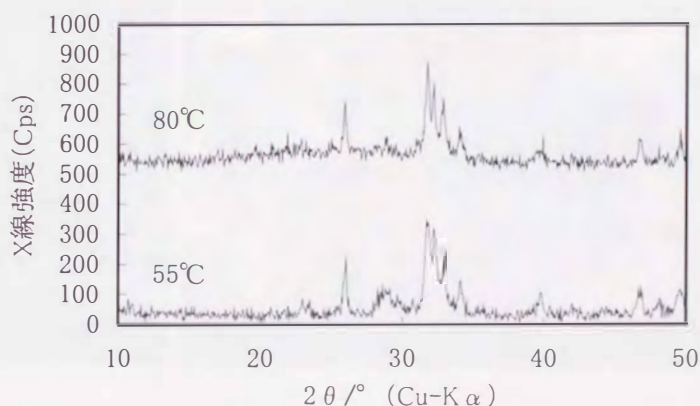


図 6-3 廃石膏ブロックを 55°C および 80°C にて  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  中で 10 日間加熱処理を行って合成した水酸アパタイト



タイトそれぞれのサンプルの写真であるが、外観上の変化はほとんどないことがわかる。合成した水酸アパタイト多孔体の気孔直径、気孔率は 55℃では 0.1 $\mu$ m、67.0%であり、80℃では 0.3 $\mu$ m、71.4%であった。合成した水酸アパタイト多孔体の SEM 写真を図 6-5 に示す。55℃で合成した水酸アパタイトでは石膏の針状結晶の形態を維持した組織となっているが、80℃では針状結晶が長く成長している様子が観察された。

(2) Pb<sup>2+</sup>イオンの回収による、水酸アパタイトの結晶構造変化

55℃で合成した水酸アパタイトを粉末状に調製したサンプルを用いて行った pH=3.0 および 4.0 における Cl<sup>-</sup>イオン系での 200ppm の Pb<sup>2+</sup>の除去試験の結果を表 6-1 に示す。Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>の構造式で表される水酸アパタイト中の Ca<sup>2+</sup>イオンが完全に Pb<sup>2+</sup>イオン

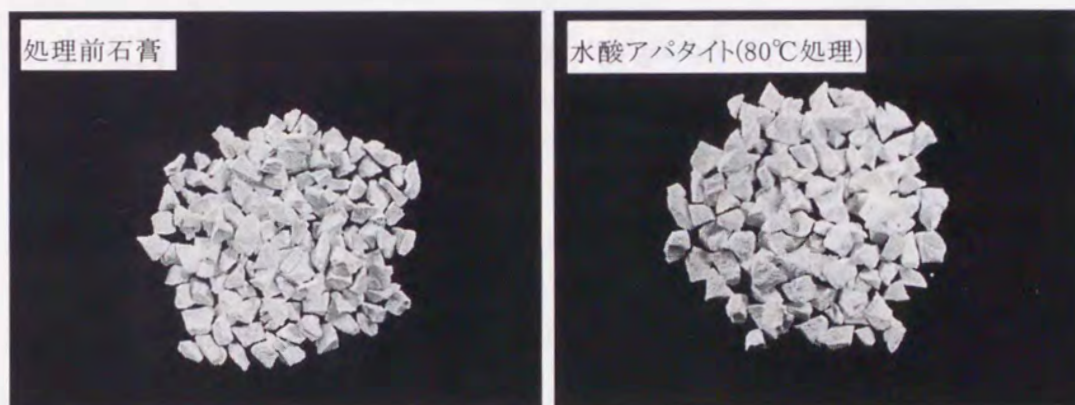


図 6-4 処理前ブロック状石膏と合成した水酸アパタイト多孔体ブロック

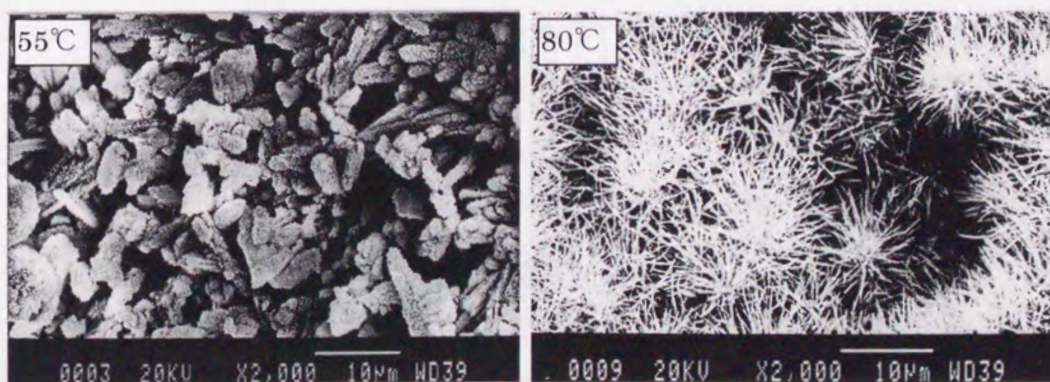


図 6-5 廃石膏ブロックを 55℃および 80℃にて(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>中で 10 日間加熱処理を行って合成した水酸アパタイトの組織写真



に置き換わるとするならば、水酸アパタイト 1 モルあたり、10 モルの  $Pb^{2+}$  イオンを回収できることになる。本実験に用いた水溶液中の  $Pb^{2+}$  イオンの量は、使用した水酸アパタイト粉末で理論的に回収できる量の 10 分の 1 である。pH=3.0 の場合には処理開始から 5 分でほぼ 100% の  $Pb^{2+}$  イオンが回収された。  $Pb^{2+}$  イオンを回収したあとの水酸アパタイト粉末の X 線回折パターンを図 6-6 に示す。  $Pb^{2+}$  イオンが回収されると水酸アパタイトのピークは小さくなり、その一方で  $Pb-Cl$ -アパタイト  $[Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2]$  の結晶が生成しているこ

表 6-1 0.1g の水酸アパタイト粉末による  $Pb^{2+}$  イオンの取り込み挙動 (Cl<sup>-</sup>系)

初期pH	3.0	4.0
$Pb^{2+}$ イオン回収後pH	4.5	4.8
$Pb^{2+}$ イオン初期濃度	20mg/100cm <sup>3</sup> ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )	20mg/100cm <sup>3</sup> ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )
除去された $Pb^{2+}$ イオン量	19.99mg ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )	19.97mg ( $9.65 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )
$Pb^{2+}$ イオンの除去率	≒ 100%	≒ 100%
溶出した $Ca^{2+}$ イオン量	9.71mg ( $2.24 \times 10^{-4}$ mol)	3.80mg ( $9.50 \times 10^{-5}$ mol)
$Pb^{2+} : Ca^{2+}$ モル比	0.43 : 1	1.02 : 1
$Pb^{2+}$ イオンの除去に要した時間	5分	20分

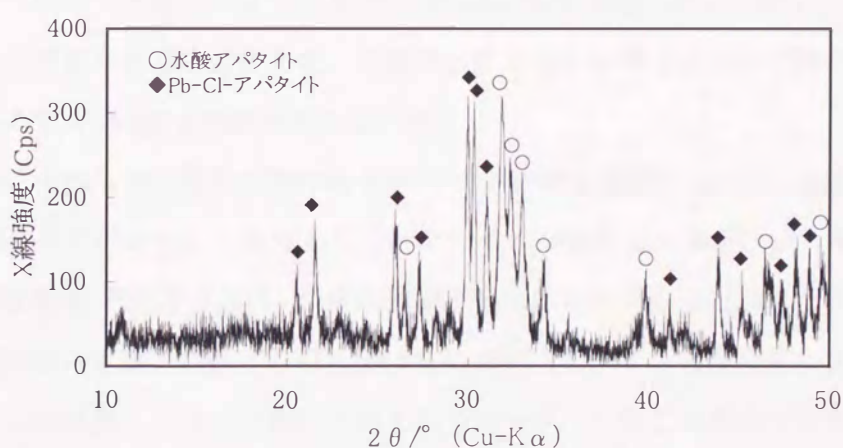


図 6-6 pH=3.0 で  $Pb^{2+}$  イオンを回収したアパタイトの X 線回折パターン (共存陰イオン:Cl<sup>-</sup>系)

とがわかる。溶液の初期の pH が 4.0 の場合には  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの減少速度は pH=3.0 の場合と比べ遅くなったが、約 20 分後にほぼ 100% の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが除去された。pH が 4.0 のケースでも、水酸アパタイトの結晶相は  $\text{Pb}-\text{Cl}$ -アパタイトに変化した。

もしイオン交換により液中の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが回収されているならば、溶液中から除去された  $\text{Pb}^{2+}$  イオンと、溶液中に放出された  $\text{Ca}^{2+}$  イオンのモル比が 1 : 1 となる。実験の結果、pH=4.0 の場合には  $\text{Pb}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$  モル比は 1 : 1 に近く、イオン交換が起こっていると考えられるが、pH=3.0 では  $\text{Pb}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$  モル比が 0.4 : 1.0 と、1 : 1 から大きくずれており、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンが過剰に溶液内に溶出していることがわかる。一般的に中性よりアルカリ側の pH では、水酸アパタイトはすべてのリン酸カルシウム化合物の中で最も溶解度が低く非常に安定であるが、酸性領域では溶解しやすい。 $\text{Pb}^{2+}$  イオンを含まない pH=3.0 の HCl 水溶液に水酸アパタイト粉末を入れた場合にも、水酸アパタイトは部分的に溶解することが確認された。したがって、pH=3.0 の条件下では  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去機構はイオン交換反応ではなく、酸性溶液中に水酸アパタイトがいったん溶解して  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンが溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$  イオン、 $\text{Cl}^-$  イオンと反応し、水酸アパタイトより溶解度積の小さい  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  として析出する、溶解析出機構によると考えられる。水酸アパタイトの溶解度積が  $2.6 \times 10^{-116} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-18}$  であるのに対し、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  の溶解度積は  $5.6 \times 10^{-159} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-18}$  である。 $\text{Pb}^{2+}$  イオン回収に要した時間は、イオン交換と比べ溶解再析出の方が短く、水酸アパタイトの溶解と  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  の析出は非常に迅速に行われていることが分かる。 $\text{Pb}^{2+}$  イオン回収後の溶液の pH は、表 6-1 に示すように 3.0→4.5、4.0→4.8 と上昇した。これは、水酸アパタイトが  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  に変化したことによって、 $\text{OH}^-$  イオンが溶液内に供給されることによる。初期の pH が 3.0 の場合には、水酸アパタイトの溶出量が多いので、pH の上昇が大きくなった。

以上のことから本実験系における  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去機構としては、pH=4.0 においては水酸アパタイトがほとんど溶解することなくイオン交換されるが、pH=3.0 では水酸アパタイトの溶解と  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  の再析出が支配的になっているといえる。山梨大学の鈴木らの研究では、水酸アパタイトは pH=3.0 においてもイオン交換反応により水溶液中から  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを捕集することが報告されている<sup>155)</sup>が、このとき使用された合成水酸アパタイトは Ca/P 比=1.67 で理論組成比である。本研究で合成した水酸アパタイトはいずれも Ca/P=1.60~1.62 のカルシウム欠損型水酸アパタイトであったために、酸性溶液中での溶解性に差が出たものと思われる。



次に  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  から調製した溶液を用いた結果を表 6-2 に示す。pH=3.0 の時は 10 分でほぼ 100% の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが除去されたが、pH=4.0 では約 30 分を要した。また  $\text{Cl}^-$  イオン系と同じように、pH=3.0 のときに  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが多く溶出し、 $\text{Pb}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$  モル比は 0.39 : 1 となっている。X 線回折パターンの結果、pH が 4.0 のときには図 6-7 に示すように Pb-アパタイト [ $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] が生成しているが、pH=3.0 のときは図 6-8 に見られるように X 線回折では同定が困難な化合物が生成していた。 $\text{NO}_3^-$  イオンは、アパタイト化合物の一般式  $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$  における X の部位には置換し得ないので、アパタイト化合物以外の何らかの物質が生成していると思われる。このことから  $\text{NO}_3^-$  イオン系での  $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去機構は、pH=4.0 のときはイオン交換反応であるのに対し、pH=3.0 の条件下では水酸アパタイトがいったん溶解したあと溶液中に存在する  $\text{NO}_3^-$  イオン、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン、 $\text{PO}_4^{3-}$  イオンから何らかの安定な化合物が生成することよると結論づけられる。 $\text{Pb}^{2+}$  イオン回収後の pH は  $\text{Cl}^-$  系と同様に上昇し、3.0→4.6、4.0→4.3 となり、初期 pH が 4.0 のときは  $\text{Cl}^-$  イオン系と比べて pH の上昇が小さかった。これは、 $\text{Cl}^-$  系では水酸アパタイトがイオン交換により Pb- $\text{Cl}^-$  アパタイトに変化するので水酸アパタイト結晶中の  $\text{OH}^-$  も  $\text{Cl}^-$  と置き換わって溶液中に  $\text{OH}^-$  が放出されるが、 $\text{NO}_3^-$  系ではイオン交換後の生成物が Pb-アパタイトであり、水酸アパタイト結晶中の  $\text{OH}^-$  は変化しないことによる。

表 6-2 0.1g の水酸アパタイト粉末による  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの取り込み挙動 ( $\text{NO}_3^-$  系)

初期pH	3.0	4.0
$\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後pH	4.6	4.3
$\text{Pb}^{2+}$ イオン初期濃度	20mg/100cm <sup>3</sup> ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )	20mg/100cm <sup>3</sup> ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )
除去された $\text{Pb}^{2+}$ イオン量	19.99mg ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )	19.99mg ( $9.66 \times 10^{-5}$ mol/100cm <sup>3</sup> )
$\text{Pb}^{2+}$ イオンの除去率	≒ 100%	≒ 100%
溶出した $\text{Ca}^{2+}$ イオン量	9.85mg ( $2.46 \times 10^{-4}$ mol)	3.78mg ( $9.43 \times 10^{-5}$ mol)
$\text{Pb}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$ モル比	0.39 : 1	1.02 : 1
$\text{Pb}^{2+}$ イオンの除去に要した時間	10分	30分

以上のように、廃石膏から合成した水酸アパタイト粉末を用いて  $Pb^{2+}$  イオンの回収試験を行った結果、本実験系では pH の違いおよび共存する陰イオン種の違いで  $Pb^{2+}$  イオンの除去機構が異なることがわかった。pH=4.0 では  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  の両イオン系でイオン交換が主体となって  $Pb^{2+}$  イオンが除去されているが、pH=3.0 では  $Cl^-$  イオン系の場合水酸アパタイトの溶解後、安定な  $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$  が生成し、一方の  $NO_3^-$  イオン系ではアパタイト構造そのものが破壊されていた。

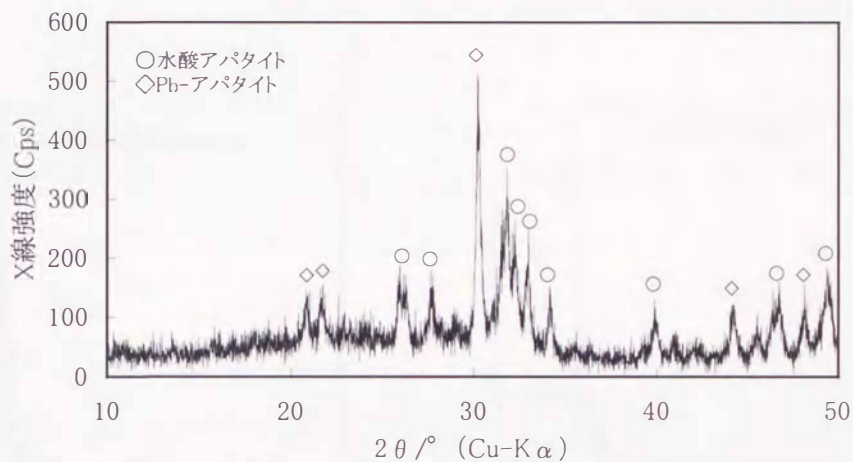


図 6-7 pH=4.0 で  $Pb^{2+}$  イオンを回収したアパタイトの X 線回折パターン (共存陰イオン:  $NO_3^-$  系)

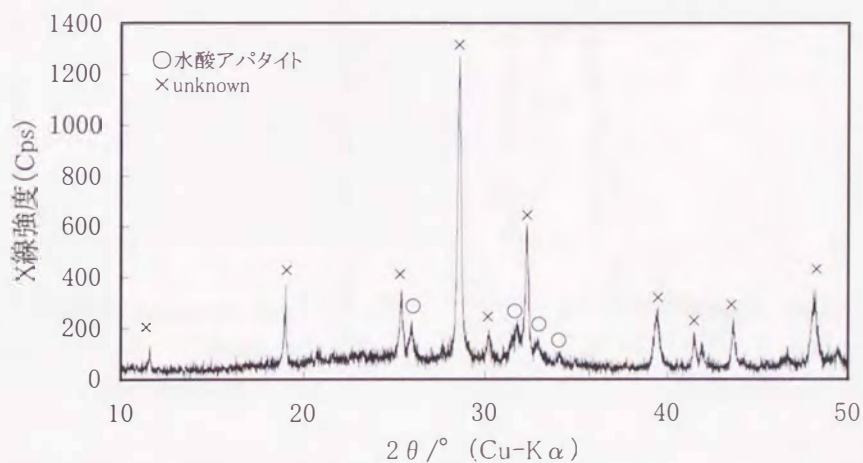


図 6-8 pH=3.0 で  $Pb^{2+}$  イオンを回収したアパタイトの X 線回折パターン (共存陰イオン:  $NO_3^-$  系)



(3) ブロック状水酸アパタイト多孔体による  $Pb^{2+}$  イオンの除去

合成した水酸アパタイト多孔体 1g を用いて行った pH=3.0 での 200ppm および 400ppm の  $Pb^{2+}$  イオン除去試験の結果を図 6-9 に示す。いずれの試験体においても処理開始直後から急激に  $Pb^{2+}$  濃度は減少している。 $Cl^-$  系と  $NO_3^-$  系で比較してみると、 $NO_3^-$  系では  $Pb^{2+}$  イオン濃度が数 ppm まで下がるのに約 60 分程度を要したのに対し、 $Cl^-$  系では約 10 分程度で  $Pb^{2+}$  イオン濃度が数 ppm まで低下した。これは、 $Cl^-$  系では安定な  $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$  が迅速に生成するためと推察される。ブロック状の水酸アパタイト多孔体の場合、粉末の水

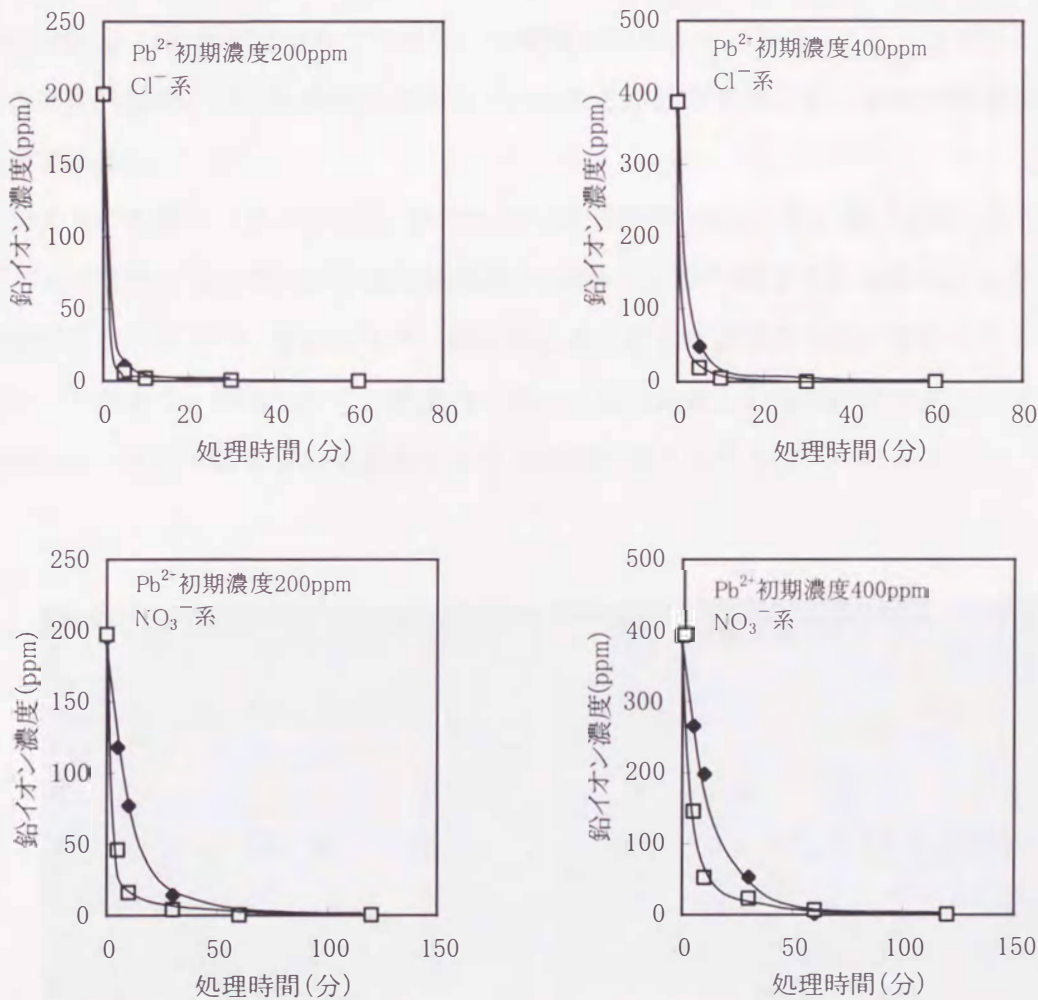


図 6-9 廃石膏から合成した水酸アパタイト多孔体 1g を、200ppm、400ppm の  $Pb^{2+}$  イオンを含む pH=3.0 の酸性溶液 100cm<sup>3</sup> に浸漬した時の水溶液中の  $Pb^{2+}$  イオン濃度の経時変化  
 ◆: 合成温度 55°C (水酸アパタイトの気孔直径 0.1  $\mu$ m、気孔率 67.0%)  
 □: 合成温度 80°C (水酸アパタイトの気孔直径 0.3  $\mu$ m、気孔率 71.4%)

酸アパタイトを用いたときよりも  $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去に要する時間が長くなったが、これはブロック状のサンプルでは粉末サンプルより水溶液中でのサンプル表面の接触面積が小さく、多孔体内部まで溶液が拡散するのに時間を要することによる。55°Cと80°Cで合成した水酸アパタイト多孔体を比較してみると、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの初期濃度、共存する陰イオンの種類に関わらず、80°Cで合成したサンプルの方が短時間で  $\text{Pb}^{2+}$  濃度が減少した。この理由としては、80°Cで合成した水酸アパタイト多孔体の方が気孔径及び気孔率ともに大きいために、多孔質組織内への  $\text{Pb}^{2+}$  イオン溶液の拡散が速くなったためではないかと考えられる。pH=3.0における  $\text{Pb}^{2+}$  イオン回収後の、55°Cで合成した水酸アパタイト多孔体の表面状態をSEMで観察した結果を図6-10に示す。 $\text{Cl}^-$  イオン系では多孔体表面に板状の  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  結晶が生成していることが観察される。一方  $\text{NO}_3^-$  イオン系では、棒状結晶の表面に放射状に伸びた結晶が生成していることが確認されたが、結晶の組成については不明である。

粉末状の水酸アパタイトでは、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収後、ろ別する工程が必要である。一方、ブロック状サンプルでは溶解再析出機構で  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが回収される場合にも多孔体上に結晶が析出するため、重金属イオン回収後の多孔体と水溶液の分離が容易に行えるというメリットがある。廃液中からの重金属イオンの回収装置としては、アパタイトブロックを充填した、槽型や管型の流通装置のような形態が考えられる。

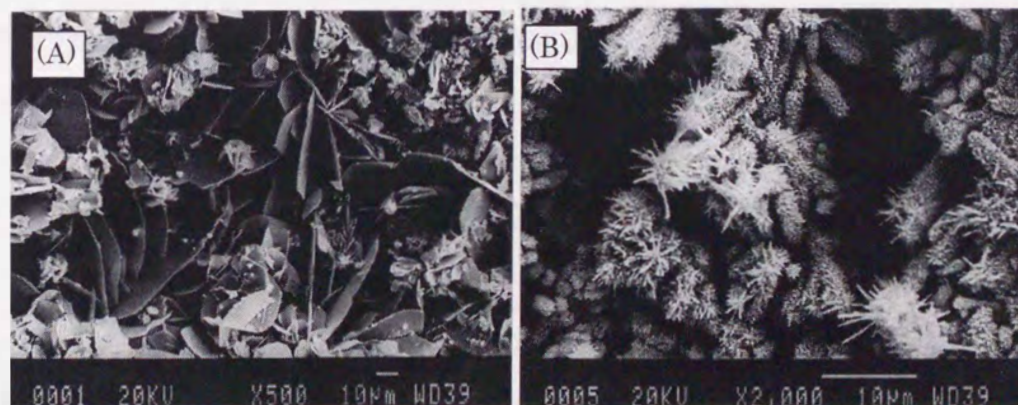


図6-10 55°Cで合成した水酸アパタイト多孔体を用い pH=3.0 で  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの回収を行った後に多孔体表面に生成した結晶  
共存陰イオン系 (A)  $\text{Cl}^-$  イオン (B)  $\text{NO}_3^-$  イオン



## 2-4 本節のまとめ

水酸アパタイトの重金属イオン交換能は広く知られている。本節では、石膏廃棄物から合成した水酸アパタイトを用いて、有害重金属イオンのひとつである  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの回収試験を行い以下の結果を得た。

(1) 直径 5~10mm のブロック状に調製した石膏廃棄物を、0.5M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  水溶液中に浸漬し、55℃または 80℃で 10 日間加熱処理することで、気孔径 0.1~0.3  $\mu\text{m}$ 、気孔率 67.0~71.4% の水酸アパタイト多孔体を得た。

(2) 粉末状の水酸アパタイトで  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの回収試験を行った場合の  $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去の機構とアパタイト構造の変化を調べた。初期の pH が 4.0 では共存する陰イオンが  $\text{Cl}^-$  および  $\text{NO}_3^-$  いずれの場合もイオン交換が支配的であるが、pH=3.0 になると水酸アパタイトの溶解と、より安定な化合物の析出により  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが除去されていることがわかった。溶液内に共存する陰イオンが  $\text{Cl}^-$  の場合には酸性条件下で安定なアパタイト化合物  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  が生成したが、 $\text{NO}_3^-$  イオンの場合には生成した化合物の同定はできなかった。 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去に要する時間は、イオン交換より溶解再析出による除去の方が短かった。

(3) 55℃、80℃で合成したブロック状の水酸アパタイト多孔体を用いて 200ppm、400ppm の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去試験を行った。ブロック状のサンプルの場合、粉末よりも  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの回収速度が遅くなったが、1 時間以内で溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンがほぼ除去された。55℃で合成したサンプルと 80℃で合成したサンプルを比較すると、80℃で合成したサンプルの方が初期の除去速度が速かった。これは、水酸アパタイト多孔体の気孔特性の差に由来するものと思われる。

第3節  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収したアパタイトからの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出

## 3-1 序

前節では、石膏廃棄物から合成した水酸アパタイト多孔体を用いて水溶液からの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去を試みた。これまでも多くの研究機関で同様に水酸アパタイトを用い、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンをはじめとする重金属イオンの除去に関する研究が行われてきた。水酸アパタイトによる重金属イオン除去の機構は、イオン交換または溶解再析出によることが明らかになっている。しかし現実に水酸アパタイトによる重金属イオンの除去能を利用した水質浄化

への実用化を考えると、回収した重金属イオンが再溶出する可能性があるかどうか調査しておくことが重要である。水酸アパタイトによる重金属イオンの回収は、アパタイトのCa部位に他の金属イオンが置換した化合物が生成することによる。ところが水酸アパタイトが重金属イオンを回収した後に生成する化合物の溶液中での安定性と重金属イオンの再溶出についてはこれまでほとんど研究されていない。本節では、廃石膏から合成した水酸アパタイトを用いてCl<sup>-</sup>イオン系およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン系でPb<sup>2+</sup>イオンの回収試験を行い、Pb<sup>2+</sup>イオンを取り込んで水溶液中に生成した化合物からのPb<sup>2+</sup>イオンの再溶出挙動について調査した。

### 3-2 実験方法

#### (1) 水酸アパタイトを用いた各種濃度のPb<sup>2+</sup>イオンの回収

イオン交換または溶解再析出により水酸アパタイト[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]のCa部位がPbに置き換わるとすると、理論上は1モルの水酸アパタイトで10モルのPb<sup>2+</sup>イオンを回収できることになる。まず、水酸アパタイトのCaのPbへの置換率がそれぞれ1%、20%、100%となるようなサンプルを次のように作製した。表6-3のA~Gに示すような共存イオン種とpH条件で、1.0×10<sup>-3</sup>M (1.0g)の水酸アパタイトが理論上回収できる量の1%、20%、120%にあたる1.0×10<sup>-4</sup>M (0.02g) 2.0×10<sup>-3</sup>M (0.42g) 1.2×10<sup>-2</sup>M (2.5g)のPb<sup>2+</sup>イオンを含む水溶液1000cm<sup>3</sup>を調製し、それぞれの水溶液中に1.0gの水酸アパタイト

表6-3 異なる濃度のPb<sup>2+</sup>イオンを含む水溶液A~Gと1.0×10<sup>-3</sup>モル(1.0g)の水酸アパタイトによるPb<sup>2+</sup>の回収条件

	陰イオン	Pb <sup>2+</sup> イオンの 使用量(M)	理論回収量に 対するPb <sup>2+</sup> イオン の割合(%)	Pb <sup>2+</sup> イオン 回収時のpH	Pbで置換される Caの割合 (予測値%)
A	Cl <sup>-</sup> 系	1.0×10 <sup>-4</sup> (0.02g)	1	4.0	1
B	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 系	1.0×10 <sup>-4</sup> (0.02g)	1	4.0	1
C	Cl <sup>-</sup> 系	2.0×10 <sup>-3</sup> (0.42g)	20	4.0	20
D	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 系	2.0×10 <sup>-3</sup> (0.42g)	20	4.0	20
E	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 系	2.0×10 <sup>-3</sup> (0.42g)	20	3.0	20
F	Cl <sup>-</sup> 系	1.2×10 <sup>-2</sup> (2.5g)	120	3.0	100
G	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 系	1.2×10 <sup>-2</sup> (2.5g)	120	3.0	100



ト粉末を入れて1時間攪拌した。粉末はろ過後、十分に洗浄し、乾燥することで、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだ7種類のサンプル粉末とした。得られたサンプル粉末についてはX線回折で結晶相の同定を行うとともに蛍光X線で含有元素の定性分析を行った。またA~Eの場合は原子吸光分析で残液中の $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度を定量し、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンの除去を確認した。

#### (2) $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだ粉末からの $\text{Pb}^{2+}$ イオンの再溶出挙動

A~Gの条件で $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだサンプル粉末各0.1gを(1) pH=3.0のHCl溶液、(2) pH=3.0の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液、(3) pH=3.0の $\text{HNO}_3$ 溶液、(4) 酸性雨試験液( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ でpH=3.5に調製した溶液)、(5) pH=12.0のNaOH溶液、(6) 蒸留水、の6種類の溶液200 $\text{cm}^3$ に1日および7日間浸漬し、溶液中の $\text{Pb}^{2+}$ イオン濃度を調べ、各粉末からの $\text{Pb}^{2+}$ イオンの溶出挙動を検討した。

### 3-3 結果と考察

#### (1) 各種濃度の $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだアパタイトの調製

表6-4に、A~Gの条件下で $\text{Pb}^{2+}$ イオンの回収を行ったあと水酸アパタイトから変化したサンプル粉末の結晶相の一覧を示す。溶液中の $\text{Pb}^{2+}$ イオン量に対して投入した水酸アパタイトの量が十分過剰なA~Eの条件下では、1時間でほぼ100%の $\text{Pb}^{2+}$ イオンが回収された。A、Bの場合は、使用した水酸アパタイトの量と比較して水溶液中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンの

表6-4 A~Gの各条件で $\text{Pb}^{2+}$ イオンを回収後に水酸アパタイトから変化したサンプルの結晶相

	陰イオン系	X線回折で同定した $\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後の組成
A	$\text{Cl}^-$ 系	水酸アパタイト
B	$\text{NO}_3^-$ 系	水酸アパタイト
C	$\text{Cl}^-$ 系	水酸アパタイト+Pb-Cl-アパタイト
D	$\text{NO}_3^-$ 系	水酸アパタイト+Pb-アパタイト
E	$\text{NO}_3^-$ 系	水酸アパタイト+不明相
F	$\text{Cl}^-$ 系	Pb-Cl-アパタイト
G	$\text{NO}_3^-$ 系	不明相

量が理論的に回収できる量の1%と非常に少なかったため、 $\text{Pb}^{2+}$ イオン取り込み後のサンプルにおいてもX線回折では水酸アパタイト以外のピークは確認されなかった。しかし、溶液中の $\text{Pb}^{2+}$ イオンは完全に除去されていることから、AとBではそれぞれ $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ と $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ が生成していると考えられる。C~Eの場合は $\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後、新たに生成した化合物と水酸アパタイトとの混合物として検出された。Cの条件では、 $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込むことで $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ が生成していた。 $\text{NO}_3^-$ イオン系で $\text{pH}=4.0$ のDでは $\text{Ca}^{2+}$ イオンと $\text{Pb}^{2+}$ イオンのイオン交換が支配的となり $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ が生成しているが、 $\text{pH}=3.0$ のEではアパタイト構造が破壊され、X線回折での同定が困難な化合物となった。Fのサンプルでは図6-11のX線回折パターンに示すように、水酸アパタイトのピークは完全に消失し、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の単一相となっている。またFでは、使用した水酸アパタイト粉末の重量1.0gが、 $\text{Pb}^{2+}$ イオン回収後には $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ への分子量の変化にほぼ対応した2.15gに増加していた。Gの条件では、 $\text{Pb}^{2+}$ イオン取り込み後のサンプルのX線回折では水酸アパタイトのピークが消失していることが確認されるが、図6-12のように非常に複雑な回折パターンを示し、同定が困難な化合物となった。この結晶相は未だに不明であるが、1.0gの水酸アパタイトが $\text{Pb}^{2+}$ イオンの回収によって2.5gに増加していることと、蛍光X線による定性分析結果でPbおよびPが主要元素として検出され、Caは

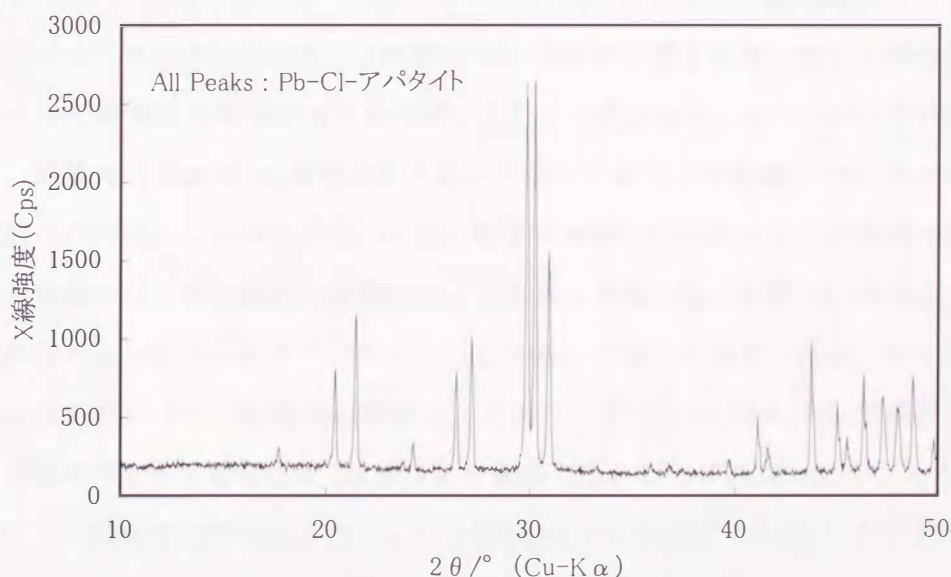


図6-11 水酸アパタイトで回収できる理論量の $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだサンプルのX線回折パターン( $\text{Cl}^-$ 系)



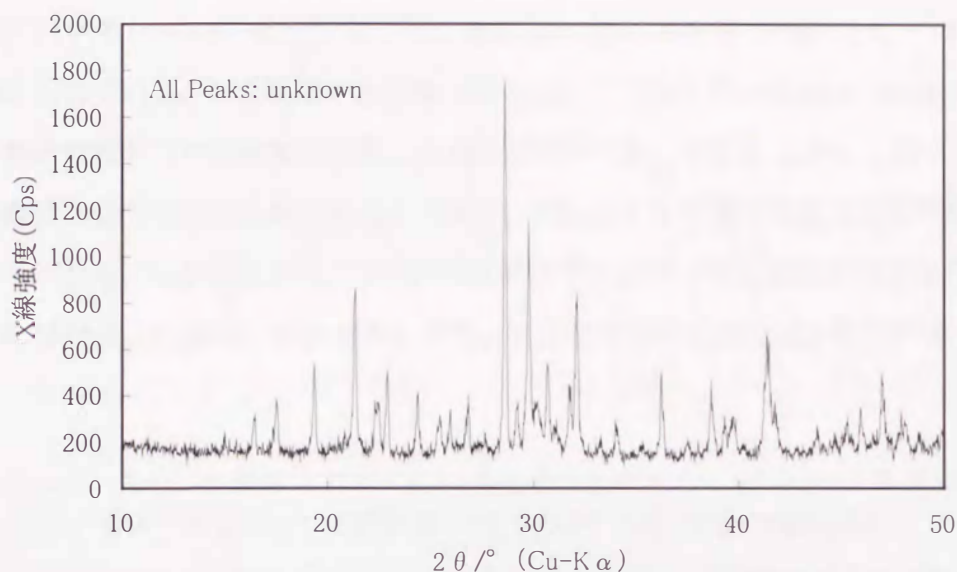


図 6-12 水酸アパタイトで回収できる理論量の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを取り込んだサンプルの X 線回折パターン ( $\text{NO}_3^-$  系)

微量しか含まれていなかったことから、原子量の大きな  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを取り込んだ何らかの化合物に変化していることは明らかである。

#### (2) $\text{Pb}^{2+}$ イオンを取り込んだアパタイトからの $\text{Pb}^{2+}$ イオンの再溶出挙動

次に A~G のサンプル粉末を、6 種類の溶出試験液中で 1 日および 7 日間浸漬したときの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出挙動を表 6-5 に示す。これらの結果から、A~G のいずれの粉末においても、蒸留水や NaOH 水溶液のような中性からアルカリ性溶液中では  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出は起こりにくいことがわかる。一方、酸性溶液中での  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出挙動は、酸性水溶液の種類やサンプル粉末の種類によって大きく異なった。まず、A、B のように、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの取り込み量が水酸アパタイトの量と比較して極めて小さい場合、いずれの水溶液中においても  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出はほとんど起こっていない。例えば A で調製した粉末の場合、水酸アパタイトの 1% の Ca が Pb に置換しているとすれば、サンプル内の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンがすべて溶液中に溶け出したとして 4.63ppm となるはずである。しかし実際の溶出量は、これよりはるかに少ない。水酸アパタイトで除去できる理論量の 20% の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを取り込んだサンプル C、D では、1ppm 未満ではあるが浸漬する水溶液の種類によって  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出挙動に差が出た。表 6-5 より、塩酸、硫酸、硝酸の 3 種類の酸性水溶

液中での  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出しやすさの順は硝酸 > 塩酸 > 硫酸となった。

水酸アパタイトと  $\text{Pb-Cl}$ -アパタイトが共存する C の場合、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出は全体的に抑えられている。この理由としては、 $\text{Pb-Cl}$ -アパタイトと比較して水酸アパタイトの方が酸性溶液中での溶解度が大きいいため、水酸アパタイト中の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{OH}^-$  イオンが先に溶け出して pH が上昇することにより、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出を抑える効果が生じていると考えられる。しかしながら、いずれの溶液中でも  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出は完全には抑えられず、0.311~0.415ppm の溶出が見られた。このときの溶液内の pH の上昇は、塩酸水溶

表 6-5 A~G の条件下で  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収したサンプル (各 0.1g) を各種溶液 200 $\text{cm}^3$  中に 1 日または 7 日間浸漬したときの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出量(ppm)

	浸漬 日数	溶出試験に用いた溶液					
		HCl (pH=3.0)	$\text{HNO}_3$ (pH=3.0)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (pH=3.0)	酸性雨 (pH=3.5)	NaOH (pH=12.0)	蒸留水 (pH=7.0)
A	1	0.015	0.021	0.007	0.016	0.008	0.005
	7	0.017	0.018	0.011	0.02	0.009	0.004
B	1	0.021	0.009	0.01	0.028	0.014	0.006
	7	0.011	0.025	0.008	0.022	0.007	0.004
C	1	0.383	0.415	0.026	0.289	0.008	0.005
	7	0.317	0.311	0.019	0.27	0.009	0.004
D	1	0.368	0.412	0.016	0.288	0.014	0.006
	7	0.345	0.425	0.025	0.305	0.016	0.004
E	1	0.409	3.857	0.034	2.263	0.022	0.007
	7	0.102	3.165	0.027	2.006	0.011	0.005
F	1	18.03	27.68	4.3	13.25	0.286	0.016
	7	36.75	48.43	5.4	34.11	0.199	0.021
G	1	14.94	64.48	6.54	24.85	0.127	0.068
	7	34.3	130.7	5.26	48.85	0.285	0.254



液中で 3.0→3.7、硝酸水溶液中で 3.0→3.8 であった。一方、硫酸水溶液中では  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出量は非常に小さく、7日間浸漬した場合でも 0.03ppm 以下であった。またこのときの pH 変化は 3.0→3.3 にとどまった。水酸アパタイトと Pb-アパタイトが共存する D においても、硫酸中での鉛イオンの溶出は非常に小さく 0.03ppm 以下である。しかし塩酸系、硝酸系においては 1ppm 未満ではあるが 0.345~0.425ppm の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出が起きている。さらに、未同定の化合物を含む E の場合、塩酸中、硫酸中での  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出挙動は C、D と大きな違いはないが、硝酸中での溶解が非常に大きく、3ppm を超える溶出量となった。

さらに水酸アパタイトの結晶相が完全に消失している F、G のサンプルの場合、全体的に  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出量が大きい。このうち Pb-Cl-アパタイトである F の場合、pH=3.0 の酸性水溶液中で 0.1g のサンプルから 4.30~48.43ppm の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが溶出した。塩酸中と硝酸中で溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの量はほぼ同じであった。Pb-Cl-アパタイトは水酸アパタイトと比較すると酸性溶液中でも安定であるが、今回の実験から、pH=3.0 の酸性水溶液中に単独で存在する場合には  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが溶出することが明らかになった。化合物の種類が不明な G の場合、pH=3.0 の酸性水溶液中で  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出は 5.26~130.7ppm となった。特に硝酸中での  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出が顕著で7日間の浸漬で 130.7ppm もの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが溶出した。しかし F、G の双方のサンプルとも硫酸中では比較的溶解が起こりにくいことがわかった。

以上の実験結果から、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン回収後の試料中に水酸アパタイトが十分に残存し、理論上回収できる  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが飽和していないときには、酸性溶液中では水酸アパタイトが優先的に溶解するため、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出が抑制されるが、理論量の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収し、水酸アパタイトの結晶相が消失したサンプルの場合には  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出が顕著となることが結論付けられる。

酸性雨試験液は、硝酸と硫酸の混合溶液であることから、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの溶出挙動は、いずれの条件においても硝酸と硫酸の中間の値を示している。重金属イオン除去能を有する水酸アパタイトの利用法の一つとして重金属イオンを含む汚染土壌の無害化処理などが期待されているが、今回の実験の結果より、水酸アパタイトで  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収した後の試料に含まれる  $\text{Pb}^{2+}$  の量が非常に多い場合には、酸性溶液中では  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出が十分に起こり得ること、硝酸系の溶液では特に溶出が著しいことが分かった。汚染土壌中の重金属イオンをアパタイト構造の中に封じ込めたとしても、重金属イオン濃度の高い状態で屋

外に放置されると酸性雨が降り続いた場合には有害なイオンの再溶出が起こる可能性は否定できない。したがって、水酸アパタイトを用いた重金属イオンの回収は、工場からの排水を処理するための施設のように、屋内で設置できるシステムを構築することが望ましい。

水酸アパタイトを用いた重金属イオンの回収機構は、イオン交換または溶解再析出であるが、Pb-Cl-アパタイトや Pb-アパタイトのようなアパタイト化合物が生成するだけでなく、排水中に含まれるイオンの種類によっては、重金属イオンを含む組成不明の化合物が生成する可能性がある。塩酸系の溶液中で  $Pb^{2+}$ イオンの回収を行った場合には  $Pb^{2+}$ イオン回収後の化合物はすべて Pb-Cl-アパタイトに変化した。実際に廃液中の重金属イオンの除去に水酸アパタイトを利用する場合には、廃液中の陽イオン、陰イオンの種類をコントロールできるとは考え難く、重金属イオンを含む組成不明の化合物が生成する可能性は十分にある。

しかしながら実験の結果、 $Pb^{2+}$ イオン濃度が小さい場合には水酸アパタイトで取り込んだ  $Pb^{2+}$ イオンの再溶出は起こりにくいことから、廃液中に含まれる  $Pb^{2+}$ イオンの量よりも十分過剰な水酸アパタイトを用いれば、 $Pb^{2+}$ イオンを含む廃液処理に水酸アパタイトが十分利用可能であると考えられる。今回の実験では、他の重金属イオン系での試験は行っていないが、重金属イオンをターゲットとした水質浄化への水酸アパタイトの応用を考える場合には、同様に廃液中の重金属イオンの量に対する水酸アパタイトの投入量を十分過剰にする必要があると予想される。

#### 3-4 本節のまとめ

本節では、種々の濃度の  $Pb^{2+}$ イオンを回収したあとのアパタイト粉末からの、 $Pb^{2+}$ イオンの再溶出の挙動について検討し、次のような結果が得られた。

(1) 水酸アパタイトで理論的に回収できる量の 1%程度の  $Pb^{2+}$ を取り込んだアパタイトからは、 $pH=3.0$  の酸性から  $pH=12.0$  のアルカリ性までいずれの溶液中においても  $Pb^{2+}$ イオンの再溶出量は極めて小さかった。

(2) 水酸アパタイトで理論的に回収できる量の 20%程度の  $Pb^{2+}$ イオンを取り込んだ試料で Pb-Cl-アパタイトや Pb-アパタイトを含有するものは、 $pH3$  の塩酸および硝酸水溶液中で  $0.311\sim 0.425\text{ppm}$  の溶出が起こった。また、 $Pb^{2+}$ イオン取り込み後の組成が不明の物質を含むサンプルは、硝酸溶液中で  $3\text{ppm}$  を超える  $Pb^{2+}$ イオンの溶出がみられた。

(3) 水酸アパタイト中の Ca が 100%Pb に置き換わり、Pb-Cl-アパタイトへ変化した



試料の場合、塩酸水溶液または硝酸水溶液中では 18.03~48.43ppm の鉛イオンが溶出した。また、同じく水酸アパタイトから変化した化合物が組成不明の場合、硝酸水溶液中では 1 週間で 130ppm を超える  $Pb^{2+}$ イオンが溶出した。

(4) 以上の結果から、水酸アパタイトを  $Pb^{2+}$ イオンなどの有害重金属イオンの回収に応用する場合の問題点として、重金属イオン回収後のアパタイトからの重金属イオンの再溶出が挙げられる。回収後のアパタイトからの重金属イオンの再溶出を防ぐためには、廃液内の重金属イオン濃度に対して十分過剰な水酸アパタイトの量を供給する必要があると結論付けられる。

#### 第4節 本章のまとめ

水酸アパタイトは、重金属イオン除去能を有するため水処理用担体としての利用が期待されている。本研究では、廃石膏を原料として合成した水酸アパタイトを用い、有害重金属イオンの一つ  $Pb^{2+}$ イオンの除去特性を調べた。また、これまではほとんど研究されていなかった、 $Pb^{2+}$ イオン回収後のアパタイトからの  $Pb^{2+}$ イオンの再溶出特性についても調査し、以下の結果を得た。

(1) 石膏廃棄物から合成した水酸アパタイト粉末 0.1g で、200~400ppm の  $Pb^{2+}$ イオンを含む 100cm<sup>3</sup>の水溶液から、5~30 分でほぼ 100% の  $Pb^{2+}$ イオンを回収できた。

(2) 石膏廃棄物から合成したブロック状の水酸アパタイト多孔体 1g を用いた試験では、粉末状のサンプルより  $Pb^{2+}$ イオンの濃度が減少するのに時間を要したが、200~400ppm の  $Pb^{2+}$ イオンを 60 分以内に除去できた。

(3)  $Pb^{2+}$ イオンの除去機構は、共存する陰イオン系が  $Cl^{-}$ イオン、 $NO_3^{-}$ イオンいずれの場合にも pH=4.0 のときはイオン交換が支配的であり、pH=3.0 では溶解再析出によることが明らかになった。 $Pb^{2+}$ イオンの除去速度は、溶解再析出の場合が速かった。

(4)  $Pb^{2+}$ イオンを取り込んだアパタイトからの  $Pb^{2+}$ イオンの再溶出挙動は、アパタイト中に取り込んだ  $Pb^{2+}$ イオンの割合と、浸漬する溶液の種類によって大きく異なった。アパタイト中に取り込まれた  $Pb^{2+}$ イオンの量が非常に少ない場合には、 $Pb^{2+}$ イオンの再溶出はほとんど起こりにくいが、取り込まれた  $Pb^{2+}$ イオンの量が多い場合には再溶出が起こった。特に、 $Pb^{2+}$ イオン取り込み後のサンプルが同定不可能な化合物に変化した場合には、硝酸系水溶液への  $Pb^{2+}$ イオンの再溶出量が著しく多くなった。

水質浄化を目的とした水酸アパタイトの重金属イオン除去能の検討は、これまでも研

研究室レベルでは数多く行われてきたが、実用化に関する問題点の検討はいまだ行われていなかった。本研究で石膏廃棄物を原料として合成した水酸アパタイト多孔体は、産業廃棄物を活用した材料であり、また合成プロセスが単純であることから、重金属イオンを含む廃液の浄化材としては適した材料である。しかしながら水酸アパタイトに対して、回収する  $Pb^{2+}$  イオンなどの重金属イオンの量が多くなってくると、回収後の再溶出の可能性が高くなっていくので、実用上は廃液内に含まれる重金属イオンの量に対して、十分過剰な量の水酸アパタイトを供給するなどの方法が必要である。



## 第7章 総括

本論文では、九州西北部にある肥前地区で発生する窯業系廃棄物を主原料とした多孔質セラミックスの創製とその有効活用に関して述べた。陶磁器製造プロセスでは各段階で廃棄物が発生するが、その中で特に陶土製造工程で生じる粗粒石英残渣と陶磁器の成形工程で発生する石膏廃棄物の二つを取り上げ、これらが発生する背景について述べるとともに原料としてのキャラクタリゼーションを行い、その特性を生かした多孔質素材への転換を試みた。以上を総括した結論を、次のように要約する。

(1) 天草陶石から陶土を精製する工程で排出される粗粒石英残渣は、粒径分布 20~120  $\mu\text{m}$  の丸みを帯びた粒子である。廃棄物としては比較的粒径が揃っているという粗粒石英残渣の優れた特性を生かし、焼結法を用いて多孔質シリカの創製を行った。粗粒石英残渣に結合助剤を加え、焼成時に骨材粒子同士の間にはガラス質の結合相を形成させることによって、陶磁器と同程度の焼成温度 1300~1400 $^{\circ}\text{C}$  にて、約 15~30  $\mu\text{m}$  の気孔直径を有し、気孔径分布の非常にシャープな多孔質シリカを作製することができた。曲げ強度は 14.4~22.2MPa で、一般的な陶器と同程度の強度であった。得られた多孔質シリカの気孔直径は、各種担体、ガスろ過、散気盤、など、様々な分野に応用可能な汎用性の高い気孔サイズである。

(2) 陶磁器の成形に使用されたあとの石膏廃棄物が高気孔率の難溶性カルシウム塩であることに着目し、石膏から水酸アパタイト多孔体の合成を行いその特性を調べた。通常水酸アパタイトは粉体として合成されるので、製品として使用するには成形・焼成の工程が必要であるが、本論文では石膏をリン酸水素二カルシウム水溶液中で水熱処理し、水酸アパタイトの多孔体を直接合成することができた。しかし、廃石膏の気孔特性の違いにより水酸アパタイト化に要する時間が大きく異なるという問題もあった。また近年省エネルギープロセスとして注目されているマイクロ波水熱処理を用い、石膏の水酸アパタイト化に及ぼすマイクロ波導入の効果を論じた。マイクロ波の導入による反応速度の変化は反応系によって 1~3 桁向上することが報告されているが、石膏から水酸アパタイトの合成反応においては 50~265 倍の反応速度の増加がみられた。

(3) 粗粒石英残渣から合成した多孔質シリカのもつ気孔が、食品工業に利用されている酵母類の固定化に適した孔径であることに着目し、超淡口醤油製造用バイオリクター担体として用いた実用例を紹介した。担体への Z 酵母の固定化菌数の試験では、発酵に十分

な  $10^7$  のオーダーの酵母数の固定化が見られた。アルコール発酵の状況も良好で発酵効率の目安となるアルコール濃度 2~2.5% を保持しており、特に円筒状の多孔質シリカ担体の場合には円柱状の担体よりも高いアルコール濃度で推移し、リアクターとしての特性に優れていた。本論文で粗粒石英残渣から合成した多孔質シリカは、超淡口醤油製造用のバイオリアクター担体として現在も利用されている。超淡口醤油の製造量は現在一ヶ月に約  $2500\text{dm}^3$  である。粗粒石英残渣を原料とした多孔質シリカの気孔径は酵母の固定化に適した大きさであることから、醤油醸造業のみならず、他の発酵食品への展開も可能であると考えられる。さらに、微生物との親和性が注目されている炭素材で多孔質シリカを修飾することにより、固定化菌数の増加をはかった。活性炭を配合することによって多孔質担体への Z 酵母の吸着量は増加したが、活性炭配合量が増えると気孔径が縮小し Z 酵母の固定化に理想的な気孔径より小さくなるため、固定化菌数の大きな増加はなかった。活性炭配合による酵母固定化量増加の機構については、さらに詳細な検討が必要であろう。

(4) 廃石膏から合成した水酸アパタイト多孔体の水質浄化用部材としての活用を図るため、水溶液中からの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの除去特性を評価した。 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの回収機構は水溶液の  $\text{pH}=4.0$  の場合にはイオン交換、 $\text{pH}=3.0$  の時には溶解再析出であった。鉛イオンの除去速度は溶解再析出の場合が迅速であった。廃石膏から直接合成した水酸アパタイト多孔体を用いた  $\text{Pb}^{2+}$  イオン除去試験では、粉末状の水酸アパタイトより除去速度が遅くなったが、 $1\text{g}$  の水酸アパタイト多孔体で  $400\text{ppm}$  の  $\text{Pb}^{2+}$  イオン水溶液  $100\text{cm}^3$  から 60 分以内にほぼ 100% の  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを除去できた。 $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収した後のアパタイトからの  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出について調べた結果、取り込まれた  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの量が非常に少ない場合には、再溶出はほとんど起こらないが、取り込まれた  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの量が増加してくると酸性水溶液中で再溶出が起こることがわかった。特に、硝酸系の溶液中から  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを回収したサンプルではアパタイト構造が崩壊している場合があり、このようなサンプルからは  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの再溶出量が特に多くなった。この結果は、現実に重金属イオンを含む水溶液の浄化プロセスに水酸アパタイトを用いる場合に留意すべき重要な点であるといえる。対応策の一つとして、廃液中に含まれる重金属イオン量に対して十分過剰な水酸アパタイトを供給することが考えられる。



## 参 考 文 献

- 1) 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, 建設産業調査会, p7 (1993)
- 2) 戸井朗人, セラミックス, 35, 161-165 (2000)
- 3) 再生資源の利用の促進に関する法律 (1991年4月制定)
- 4) 循環型社会基本法 (2000年5月制定)
- 5) 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, 建設産業調査会, p65 (1993)
- 6) 産業廃棄物データ厚生省発表資料 (1999年2月版)
- 7) 鬼束忠人, セラミックス, 35, 166-171 (2000)
- 8) 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, 建設産業調査会, p6 (1993)
- 9) 福元 豊, 佐賀県工業技術センター平成9年度研究報告書, 29-33 (1998)
- 10) 男成妥夫, 増山和晃, 三重県工業技術総合研究所研究報告, No.23, 104-107 (1999)
- 11) 野村賀寿雄, 西村敬一, 藤本喜久, 奈良県工業技術センター研究報告, No.25, 10-16 (1999)
- 12) 近藤幸江, 福井県工業技術センター研究報告書, Vol.15, 54-56 (1999)
- 13) 浅野俊之, 鹿島恭子, 寺門秀人, 富田文一郎, 茨城県工業技術センター研究報告書第27号, 10-11 (1999)
- 14) 梅垣高士, J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 7, 257-259 (2000)
- 15) 藤江幸一, セラミックス, 35, 153-160 (2000)
- 16) 佐々木英之, 谷藤眞一, 岩手県工業技術センター研究報告第5号, 95-98 (1998)
- 17) 北川幸治, 榎谷幹雄, 水野加奈子, 三重県窯業試験場年報, Vol.32, 47-49 (1997)
- 18) 不二門義仁, 今井町作, 田中正洋, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告第23号, 23-27 (1994)
- 19) H.Ishida, Inorganic Materials, Vol.4, 507-514 (1997)
- 20) 樹神 真, 山本剛之, 渡辺 修, 石田秀輝, J. Ceram. Soc. Jpn., 105, 660-663 (1997)
- 21) 石田秀輝, セラミックデータブック'97, 工業と製品 25, 63-66 (1997)
- 22) 五十部誠一郎, ニューセラミックス, No.8, 39-43 (1994)
- 23) 疋田晴夫, 石川治男, 分離技術, Vol.14, 232-237 (1984)
- 24) 原 伸宣, 高橋 浩, ゼオライト, 講談社, 61-64 (1975)
- 25) 橋本虎雄, 化学装置, 3, 96-102 (1983)
- 26) 小笠原貞夫, 触媒, Vol. 18, 124-134 (1976)
- 27) 是石俊文, 畠埜晴義, 船本憲治, セメント・コンクリート, No.478, 18-27 (1986)
- 28) 江口隆之, 工業材料, 31, 61-64 (1983)

- 29) 永留朝朗, 榎本尚也, 黄 敬祥, 中川善兵衛, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 149-154 (1994)
- 30) 関八千穂, 児玉皓雄, 松原一郎, 谷本一美, 小倉 透, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104, 1075-1080 (1996)
- 31) L. C. Klain and N. Giszpenc, *Ceram. Bull.*, Vol. 69, 1821-1830 (1990)
- 32) C. Yu and L. C. Klain, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2615-2618 (1992)
- 33) 江口清久, *表面*, 25, 184-194 (1987)
- 34) 矢沢哲夫, 中道 弘, 田中博史, 江口清久, *窯業協会誌*, 95, 1128-1130 (1987)
- 35) 山中昭治, 服部 信, *機能材料*, 5, 1-9 (1983)
- 36) T. J. Barton et al., *Chem. Mater.*, 11, 2633-2656 (1999)
- 37) B. Gates, Y. Yin and Y. Yia, *Chem. Mater.*, 11, 2827-2836 (1999)
- 38) 中島忠夫, *月刊機能材料*, Vol.7, 24-33 (1987)
- 39) 井上耕三, H11 年度中小企業産学官技術交流会資料, 九州通産局, p27 (1999)
- 40) 北條純一, H11 年度中小企業産学官技術交流会資料, 九州通産局, p23 (1999)
- 41) 上野 覚, 吉松英之, 村岡 賢, 草野文男, 亀山研朗, 大森蕃三, 岡山県工業技術センター報告, Vol.24, 3-7 (1998)
- 42) T. Ohkubo, K. Haruta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Anzai and S. Akiyama, *J. Membrane Sci.*, 59, 73-80, (1991)
- 43) 諸岡成治, 草壁克巳, 山本健之, *FC-Report*, 11, No.1, 9-16 (1993)
- 44) Q. Xu and M. A. Anderson, *J. Mater. Res.*, 6, 1073-1081 (1991)
- 45) M. A. Alvin, T. E. Lippert and J. E. Lane, *Ceram. Bull.*, 70, 1491-1498 (1991)
- 46) 佐賀県特定中小企業集積活性化調査報告書, 平成 7 年 3 月, 野村総合研究所編 (1995)
- 47) 高嶋廣夫, *実践陶磁器の科学*, 内田老鶴圃, p63 (1996)
- 48) 河口純一, *廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック*, 建設産業調査会, p708 (1993)
- 49) 高嶋廣夫, *実践陶磁器の科学*, 内田老鶴圃, p 7 (1996)
- 50) 日本の陶磁器原料, 工業技術連絡会議窯業連合部会編, 376-385 (1992)
- 51) 高嶋廣夫, *実践陶磁器の科学*, 内田老鶴圃, p40 (1996)
- 52) *セメント・セッコウ・石灰ハンドブック*, 無機マテリアル学会編, p138 (1995)
- 53) 古屋喜作, *廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック*, 建設産業調査会, p483 (1993)
- 54) *セメント・セッコウ・石灰ハンドブック*, 無機マテリアル学会編, p327 (1995)
- 55) 第 4 次佐賀県産業廃棄物処理基本計画, 平成 11 年 5 月策定 (1997)
- 56) 山本 登, *セラミックス*, 10, 775-783 (1975)



- 57) 川瀬三雄, セラミックス, 24, 618-623 (1989)
- 58) 多孔材料, 近藤連一編, 技報堂, 75-105 (1973)
- 59) M. S. Judd and D. L. Eaton, *Ceram. Bull.*, 69, 674-676 (1990)
- 60) 多孔質セラミックスの開発と応用Ⅱ, 服部 信, 山中昭司編, シーエムシー出版, p3 (1991)
- 61) 多孔材料ハンドブック, 神沢 淳, 架谷昌信監修, アイピーシー出版, p379 (1988)
- 62) 山本 登, *化学と工業*, 31, 710-713 (1978)
- 63) 多孔質セラミックスの開発と応用Ⅱ, 服部 信, 山中昭司編, シーエムシー出版, p118 (1991)
- 64) 多孔材料ハンドブック, 神沢 淳, 架谷昌信監修, アイピーシー出版, p380 (1988)
- 65) 山崎達夫, 山口知宏, 深谷英世, 伊藤政巳, 愛知県常滑窯業技術センター報告第21号, 6-9 (1994)
- 66) 不二門義仁, 伊藤賢次, 田中正洋, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告第23号, 23-37 (1994)
- 67) 不二門義仁, 伊藤賢次, 田中正洋, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告第24号, 26-30 (1995)
- 68) 名和正博, 不二門義仁, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告第26号, 25-28 (1997)
- 69) H. Aoki(eds), *Medical Applications of Hydroxyapatite*, Ishiyaku EuroAmerica, Inc., p2 (1994)
- 70) 岡崎正之, 骨と歯をつくるアパタイトの化学, 東海大学出版会, p16 (1992)
- 71) 鈴木 喬, *化学工業*, 37, 755-760 (1986)
- 72) T. Akazawa, M. Kobayashi, T. Kanno and K. Kodaira, *J. Mater. Sci.*, 30, 1927-1931 (1998)
- 73) E. C. Moreno, M. Kresak and A. Gaffar, *J. Colloid and Interface Sci.*, 168, 173-182 (1994)
- 74) 作花済夫, 小久保正, セラミックス, 17, 342-347 (1982)
- 75) 井奥洪二, *無機マテリアル*, Vol.3, 412-418 (1996)
- 76) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, p145 (1999)
- 77) 岡崎正之, 骨と歯をつくるアパタイトの化学, 東海大学出版会, p47 (1992)
- 78) 岡田光史, 松尾康史, *FC-Report*, 18, 56-59 (2000)
- 79) 伊藤英信, *Phosphorus Letter*, No.29, 9-10 (1997)
- 80) L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout and B. Biscans, *Powder Technology*, 103, 19-25 (1999)
- 81) Y. Fujishiro, H. Yabuki, K. Kawamura, T. Sato and A. Okuwaki, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 57, 349-353 (1993)
- 82) A. L. Bosky and A. S. Posner, *J. Phys. Chem.*, 80, 40-45 (1976)
- 83) E. J. Duff, *J. Chem. Soc.(A)*, 917-921 (1971)
- 84) M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, *J. Mat. Sci*, 29, 3399-3402 (1994)
- 85) W. Eysel and D. M. Roy, *J. Crystal Growth*, 20, 245-250 (1973)

- 86) 山口俊郎, マテリアルインテグレーション, Vol. 12, 33-37 (1999)
- 87) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大, Gypsum & Lime, 210, 261-273 (1987)
- 88) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, p42 (1999)
- 89) J. G. Peelen, B. V. Rejda and K. de Groot, Ceramugia International, Vol.4, 71-74 (1978)
- 90) 藤原周太郎, 吉村昌弘, 服部豪夫, 青木秀希, 内田雅昭, 宗宮重行, 窯業協会誌, 95, 753-755, (1987)
- 91) H. Monma, Yogyo-Kyokaishi, 95, 284-285, (1987)
- 92) 門間英毅, 川崎 力, 高橋昇一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 217-220 (1988)
- 93) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, p53 (1999)
- 94) P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura and T. Yamamuro, J. Am. Ceram. Soc., 75, 2094-2097 (1992)
- 95) C. Ohtsuki, T. Kokubo and T. Yamamuro, J. Non-Crystalne Solids, 143, 84-92 1992)
- 96) 野浪 亨, FC-Report, 18, 102-106 (2000)
- 97) 萩原秀樹, 濱上寿一, 室山健治, 山下仁大, 梅垣高士, Transactions of 13th Symposium on Apatite, Dec. Tokyo Japan, 40-41 (1997)
- 98) 北本 宗, 八尾 健, The 2nd Symposium on Ceramics in Medicine, Biology and Biomimetics, Dec. Kyoto Japan, 15 (1998)
- 99) 赤澤敏之, 小平紘平, 小林正義, Phosphorus Letter, No.25, 3-8 (1996)
- 100) 澤 洋征, 青木 薫, 高分子加工, Vo.45, 386-390 (1996)
- 101) 澤 洋征, 鳥井 保, 中田北斗, 松本浩太, 青木 薫, 材料, Vol.45, 455-458 (1996)
- 102) 大下 亮, 井奥洪二, 藤森宏高, 後藤誠史, 第 13 回無機リン化学討論会, 無機マテリアル学会第 99 回学術講演会予稿集, p33 (1999)
- 103) 澤 洋征, 市川和典, 竹中敦司, 第 13 回無機リン化学討論会, 無機マテリアル学会第 99 回学術講演会予稿集, p32 (1999)
- 104) S. Komarneni, Q. H. Li, K. M. Stefansson and R. Roy, J. Mater. Res., 8, 3176-3183 (1993)
- 105) S. Komarneni, M. C. D'Arrigo, G. C. Pellacani and H. Katsuki, J. Am. Ceram. Soc., 81, 3041-3043 (1998)
- 106) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, p27 (1999)
- 107) H.Aoki(eds), Medical Applications of Hydroxyapatite, Ishiyaku EuroAmerica Inc., p 9 (1994)
- 108) 浅岡伸之, 須田洋幸, 吉村昌弘, 日本化学会誌, No.1, 25-29 (1995)



- 109) 無機材質研究所研究報告書第24号, p 17 (1980)
- 110) 牧 正雄, 日経ニューマテリアルズ, No.3,86-96 (1992)
- 111) H. M. Kingston, L. B. Jassie (eds), Introduction to Microwave Sample Preparation, ACS Professional Reference Book, Am.Chem.Soc., 7-32, (1988)
- 112) 加藤俊作, KITEC INFORMATION, No.169, 30 (2000)
- 113) S. Komarneni, Q. H. Li and R. Roy, J. Mater. Chem., 4, 1903-1906 (1994)
- 114) E. Lerner and S. Sarig, J. Mater. Sci: Mater. Med., 2, 138-141 (1991)
- 115) 実践バイオリアクター, 食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合編集発行 (1990)
- 116) 作花済夫, ファインセラミックス第13号, 14-21 (1987)
- 117) 佐伯明比古, 日本食品工業学会誌, Vol.37, 191-198 (1990)
- 118) 佐伯明比古, 日本食品工業学会誌, Vol.37, 722-725 (1990)
- 119) 檜原 忠, セラミックス, 28, 662-667 (1993)
- 120) 池上 徹, 鋤本峻司, 松本 清, 九州工業技術研究所報告, No.52, 3254-3257 (1994)
- 121) F. Shiraishi, K. Kawakami, A. Tamura, A. Tsuruda and K. Kusunoki, Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol., 5011-5013 (1989)
- 122) F. Shiraishi, K. Kawakami, A. Tamura, A. Tsuruda and K. Kusunoki, Biotech.Bioeng., 33, 1413-1418 (1989)
- 123) 岩崎賢一, 上野信幸, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 1186-90 (1990)
- 124) 柏木 亨, 三好潔治, 三国 彰, 椎木幹夫, 公害, Vol.24, 421-428 (1989)
- 125) 因 健夫, 高橋英昭, 松本 学, 北村元樹, 角 正輝, 村瀬孝一, 山口義巳, 杉山敏雄, 草場英治, 日本醤油研究所雑誌, Vol.18, 97-103 (1990)
- 126) 村尾澤夫, 藤井ミチ子, 荒井基夫共著, 暮らしと微生物, 培風館, p47 (1987)
- 127) R. A. Messing and R. A. Opperman, Biotech. Bioeng., 21, 49-58 (1979)
- 128) R. A. Messing, R. A. Opperman and F. B. Kolot, Biotech. Bioeng., 21, 59-67 (1979)
- 129) 大谷杉郎, 炭素, No.183, 162-167 (1998)
- 130) 杉浦銀治, 醸造協会誌, 79, 479-484 (1984)
- 131) 小川 眞, 農業技術, 9, 400-405 (1985)
- 132) 小島 昭, 大谷杉郎, 柳沢定勝, 大島宗之, 窯業協会誌, 95, 810-813 (1987)
- 133) 柳沢定勝, 西連寺永康, 人工臓器, 10, 880-888 (1981)
- 134) T. Fuzita, O. Shida, H. Takagi, K. Kunugita, A. N. Pankrushina and M. Matsuhashi, Int.I. Sys. Bact., 46, 116-118 (1996)

- 135) M. Matsushashi, A. N. Pankrushina, K. Endoh, H. Watanabe, Y. Mano, M. Hyodo, T. Fuzita, K. Kunugita, T. Kaneko and S. Ohtani, *J. Bact.*, 177, 688-693 (1995)
- 136) 池上 徹, H10 年度九州沖縄地域産学官共同研究成果発表会講演論文集 p1 (1998)
- 137) 金子克美, *炭素*, 186, 50-53 (1999)
- 138) 多孔質セラミックスの開発と応用Ⅱ, 服部 信, 山中昭司編, シーエムシー出版, p9 (1991)
- 139) H. Juntgen, *Carbon*, 15, 273-283 (1977)
- 140) 萩原茂示, 改訂炭素材料入門, p187-198
- 141) K. Kida, S. Morimura et al., *J. Ferm. Bioeng.*, 69, 354-359 (1990)
- 142) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, p169 (1999)
- 143) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬, イオン交換～高度分離技術の基礎, 講談社サイエンティフィック, p141-151 (1991)
- 144) 岡崎正之, 骨と歯をつくるアパタイトの化学, 東海大学出版会, p7 (1992)
- 145) T. Suzuki, K. Ishigaki and M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 80, 3157-3165 (1984)
- 146) T. Suzuki, T. Hatsushika and M. Miyake, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78, 3605-3611 (1982)
- 147) T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, 1059-1062 (1981)
- 148) 三宅通博, 小林智雄, 鈴木 喬, *窯業協会誌*, 94, 832-834 (1986)
- 149) S. Suzuki, K. Itoh, M. Ohgaki, M. Ohtani, M. Ozawa, *Ceramics International* 25, 287-291 (1999)
- 150) J. Reichart and J. G. P. Binner, *J. Mat. Sci.*, 31, 1231-1241 (1996)
- 151) S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama, M. Takahashi and Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1638-1640 (1993)
- 152) H. Sawa et al, *J. Inorg. Phosphorus Chem.*, 8, 55-58 (1998)
- 153) 青木 薫, 中田北斗, 松本浩太, 澤 洋征, *材料*, Vol.48, 1009-1010 (1997)
- 154) 鈴木 喬, 三宅通博, *セラミックス*, 27, 406-410 (1992)
- 155) 鈴木 喬, *日本海水学会誌* 第43巻 第2号, 93-100 (1989)
- 156) 鈴木 喬, *化学工業* Vol.37, 755-760 (1986)



## 謝 辞

本研究を遂行し論文をまとめるにあたり、多大なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学工学府 若林勝彦教授に心から深甚の謝意を表します。

本論文の執筆にあたり、多くの有益なご教示を頂きました九州大学工学府 荒井康彦教授、諸岡成治教授に心から感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始適切なご指導と激励を頂きました佐賀県窯業技術センターファインセラミックス部長 勝木宏昭博士に厚く御礼申し上げます。

また本研究の実験において格別なるご協力とご配慮を頂きました、佐賀県醤油協業組合高橋英昭工場長はじめ職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

さらに本研究の実験において適切なご指導を頂きましたペンシルバニア州立大学 シュリダー・コマナーニ教授に深く感謝いたします。

最後に、本論文をまとめる機会を与えて頂き、研究の遂行に際して多大なるご協力とご理解を頂きました佐賀県窯業技術センターの山田信彦所長はじめ職員の皆様方に心から御礼申し上げます。

## 参考論文 14 編

1. 針状ムライトからなる多孔質セラミックスシート of 作製とその特性  
日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.96, No.11 (昭和 63 年 11 月)  
共著者 勝木宏昭, 一ノ瀬弘道, 中尾 浩
2. ニュージーランドカオリンから生成した針状ムライトの高温特性  
日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.97, No.12 (平成元年 12 月)  
共著者 勝木宏昭, 川原昭彦, 一ノ瀬弘道, 吉田秀治
3. 針状ムライトを用いた多孔質セラミックス of 作製と諸特性  
日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.99, No.8 (平成 3 年 8 月)  
共著者 勝木宏昭, 川原昭彦, 一ノ瀬弘道, 松田應作
4. アルギン酸アンモニウム of ゲル化反応を利用した多孔質アルミナセラミックス of 作製  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.2 (平成 4 年 2 月)  
共著者 川原昭彦, 一ノ瀬弘道, 勝木宏昭
5. Preparation of Porous Ceramics from Industrial Waste Silica Mineral  
Journal of Materials Science Letters, Vol.12 (平成 5 年 3 月)  
共著者 中尾 浩, 勝木宏昭
6. Preparation and Properties of Fibrous Boehmite Sol and Its Application for Thin Porous Membrane  
Journal of Materials Science Letters, Vol.13 (平成 6 年 4 月)  
共著者 勝木宏昭, 高木弘義
7. Porous Mullite Honeycomb by Hydrothermal Treatment of Fired Kaolin Bodies in NaOH  
Journal of Porous Materials, Vol.2, No.4 (平成 8 年 4 月)  
共著者 勝木宏昭, 白石敦則, Sridhar Komarneni



8. 粘土鉱物の熱分解によるアルミナ粒子上へのムライトウィスカーの生成  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.104, No.8 (平成8年8月)  
共著者 勝木宏昭, 一ノ瀬弘道
  
9. Conventional-Versus Microwave-Hydrothermal Leaching of Glass from Sintered Kaolinite to Make Porous Mullite  
Journal of Porous Materials, Vol.3, No.2 (平成8年10月)  
共著者 勝木宏昭, Sridhar Komarneni
  
10. Novel Honeycomb Structure : A Microporous ZSM-5 and Macroporous Mullite Composite  
Journal of Materials Chemistry, Vol.8, No.11 (平成10年11月)  
共著者 Sridhar Komarneni, 勝木宏昭,
  
11. Porous Hydroxyapatite Monoliths from Gypsum Waste  
Journal of Materials Chemistry, Vol.8, No.12 (平成10年12月)  
共著者 勝木宏昭, Sridhar Komarneni
  
12. Microwave- Versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum  
Journal of the American Ceramic Society, Vol.82, No.8 (平成11年8月)  
共著者 勝木宏昭, Sridhar Komarneni
  
13. Removal of Lead Ions Using Porous Hydroxyapatite Monoliths Synthesized from Gypsum Waste  
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.108, No.3 (平成12年3月)  
共著者 勝木宏昭, Sridhar Komarneni
  
14. Formation of Novel ZSM-5/Porous Mullite Composite from Sintered Kaolin Honeycomb by Hydrothermal Reaction  
Journal of the American Ceramic Society, Vol.83, No.5 (平成12年5月)  
共著者 勝木宏昭, Sridhar Komarneni







inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch 1]	[Patch 2]	[Patch 3]	[Patch 4]	[Patch 5]	[Patch 6]	[Patch 7]	[Patch 8]	[Patch 9]
[Patch 10]	[Patch 11]	[Patch 12]	[Patch 13]	[Patch 14]	[Patch 15]	[Patch 16]	[Patch 17]	[Patch 18]

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

