ゴミ焼却灰を用いた β -リン酸三カルシウムおよび カルシウムヒドロキシアパタイトの合成

Synthesis of β -Tricalcium Phosphate and Calcium Hydroxyapatite Using Waste Incineration Fly Ash

田中 秀和, 菅 信俊, 樋野 良治

Hidekazu Tanaka, Nobutoshi Kan, Ryozi Hino

Received 11 April 2005 ; Accepted 1 June 2005

β -tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: β -TCP) and calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Hap) were synthesized from waste incineration fly ash (Fa). The Fa was washed with H_2O and heated at 1000°C in air as a pretreatment. The pretreatment increased CaO molar fraction by the dissolution of NaCl and KCl as well as the decomposition of CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The β -TCP was obtained by the reaction of pretreated Fa and dicalcium phosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: DCPD) at 1000°C in air. The best molar ratio DCPD/(Ca in pretreated Fa) for synthesis of β -TCP was found to be 1.5. The Hap was prepared using β -TCP obtained from Fa by treating it in NaOH solution at 90°C for 18h. When the pretreated Fa was treated in H_3PO_4 solution at pH=9.0 and 85°C , the CaO in Fa were completely dissolved to form Hap. Based on these results, we suggest that the Fa is a useful calcium source for the synthesis of β -TCP and Hap.

Keywords : Waste incineration fly ash, β -tricalcium phosphate, Dicalcium phosphate dihydrate, Calcium hydroxyapatite

1. 緒 言

産業廃棄物の一種であるゴミ焼却灰は、現在日本ではゴミ焼却所から年間700万トン以上排出されており、年々その量は増加している¹⁾。ゴミ焼却灰は、炉内を微粒子として飛散する飛灰と、焼却炉の底に堆積する主灰に分けられる。特に、ゴミ焼却飛灰 (Fa) は、砒素、鉛、錫、カドミウムなど様々な重金属やダイオキシン類を含んでいるため、「特別管理一般廃棄物」に指定されている。そのため、セメント固化など様々な前処理をした後、最終処分場に埋め立てられている。しかし、各自治体では処分場の不足など多くの問題を抱えている。さらに、降雨などで埋め立て処理した Fa が溶解し、重金属が溶出することで深刻な土

壌汚染を引き起こす可能性がある。そこで、Fa の有効利用性、再資源化法の開発が必要とされる。

ゴミ焼却炉内での可燃ゴミ燃焼の際には、生ゴミなどに含まれている塩分は分解し、塩化水素が発生する。これを捕集する方法として、煙道に消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、消石灰スラリーまたは石灰 (CaCO_3) 粉末を吹き込んでいる¹⁾。そのため、Fa には多量のカルシウム分が含まれており、他にケイ素やアルミニウムの化合物、NaCl、KCl が混入している。しかし、これらの組成は焼却物や焼却炉の種類、焼却時期により変動し、一定ではない¹⁾。このような理由から、Fa の再資源化は困難であり、有効利用に関する研究は三宅ら、村山ら、高橋らおよび我々によるトバモライト、ゼオライト、アパタイトの合成に関する以外あまり行われていない^{2~7)}。そこで、洗浄や熱処理、酸処理することで Fa の組成を均一化することが試みられている^{2~4)}。三宅らはこの方法を用いることで、効率的にアルミニウム置換トバモライトやA型およびP型ゼオライトを合成した^{2~4)}。

第42回粉体に関する討論会 (2004年9月岐阜) にて一部発表

島根大学総合理工学部物質科学科

(〒690-8504 島根県松江市西川津町1060) TEL 0852-32-6823

Department of Material Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University

(1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504, Japan)

Table 1 Chemical composition of as-recieved and pretreated Fa (wt %)

	as-recieved Fa (R-Fa)	pretreated Fa (T-Fa)
CaO	43.0	58.6
SiO ₂	10.6	18.0
Al ₂ O ₃	6.0	10.4
Na ₂ O	1.3	0.4
K ₂ O	2.0	1.2
Cl	3.9	0.1

本研究ではFaの再資源化の一環として、洗浄、熱処理したFa中のカルシウム成分を用い、触媒、触媒担体、イオン交換体など様々な用途に広く用いられているβ-リン酸三カルシウム (Ca₃(PO₄)₂:β-TCP) およびカルシウムヒドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂:Hap) を合成した。

2. 実験

2.1 Faの洗浄および熱処理

島根県松江市鹿島町の一般可燃ゴミ焼却施設から提供されたゴミ焼却飛灰 (R-Fa) を、粉碎、蒸留水で十分洗浄した後、空气中 1000℃ で 2 時間処理した。このように前処理したゴミ焼却飛灰 (T-Fa) を用い、β-TCP および Hap の合成を行った。

2.2 β-リン酸三カルシウムの合成

T-Fa を用いた β-TCP の合成は以下のように行った。T-Fa 2.0g にリン酸水素カルシウム二水和物 (CaHPO₄·2H₂O:DCPD) を、T-Fa 中の Ca 分と DCPD のモル比 DCPD/Ca = 0.5~2.5 になるように加え、混合した。その後、空气中 10℃ min⁻¹ で 1000℃ まで昇温し、6 時間保持した。

2.3 カルシウムヒドロキシアパタイトの合成

Hap の合成は以下の 2 通りの方法で行った。(1) T-Fa から調製した β-TCP 1.0g を 7.5mol dm⁻³ NaOH 水溶液 4.9cm³ に加え、90℃ で様々な時間処理した。その後、得られた生成物をろ過、洗浄し、空气中 85℃ で 24 時間乾燥した。(2) T-Fa 1.0g を 0~50.0 mmol dm⁻³ H₃PO₄ 水溶液 500.0cm³ に加え、HNO₃ または NH₃ 水溶液で pH = 9 に調整した後、室温で 3 時間攪拌し、85℃ で 24 時間処理した。その後、ろ過により固液分離を行い、固相を蒸留水で洗浄し、空气中 85℃ で 24 時間乾燥した。

2.4 測定

粉末 X 線回折 (XRD) 測定は理学 Rint-2100SL で行った。測定条件は管電圧 30kV、管電流 16mA で、

Fig. 1 XRD patterns of R-Fa, R-Fa washed with distilled water and T-Fa

CuKα線を用いた。窒素吸着等温線は容量法吸着装置 カンタクローム Autosorb-1-C を用い、-196℃ で測定した。試料は 170℃、1.0×10⁻³Pa で 2 時間前処理した。蛍光 X 線分析 (XRF) は、理学 RIX2000 で行った。SEM 観察は、日立 S-2500CX で行った。炭素含有量は柳本 CHN コーダー MT-6 で求めた。T-Fa へのリン酸イオン固定化量は、処理後の溶液中の PO₄³⁻ 濃度をモリブデンブルー比色法で求め、初濃度との差から算出した。

3. 結果および考察

3.1 Faの化学組成

Fig. 1 に示す R-Fa の XRD パターンには、CaCO₃ (カルサイト)、Ca(OH)₂、NaCl および KCl の回折ピークが見られた。R-Fa を蒸留水で洗浄すると、NaCl、KCl の回折ピークは消失し、Ca(OH)₂ の回折強度は大幅に減少した。さらに T-Fa では、CaCO₃、Ca(OH)₂ の回折ピークは消失し、新たに CaO および ゲーレンナイト (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) のピークが現れた。これらのことから、洗浄により R-Fa 中の NaCl、KCl、Ca(OH)₂ が溶解、さらに熱処理により CaCO₃、Ca(OH)₂ が分解し、CaO が生成することが明らかになった。また、生成した CaO の一部は T-Fa 中の SiO₂ および Al₂O₃ 成分と反応し、ゲーレンナイトが生成すると考えられる。**Table 1** に、XRF 測定で求めた R-Fa および T-Fa の化学組成を示す。R-Fa では CaO 換算で 43.0wt % が Ca 分で、それは主に CaCO₃ や Ca(OH)₂ として存在している。一方、T-Fa では Ca、Si、Al 含有量は処理前と比べ増加し、とくに Ca 含有量は約 1.4 倍になった。これは、前処理により R-

Fig. 2 XRD patterns of T-Fa and DCPD mixed at various DCPD/Ca molar ratios and treated at 1000 °C for 6h

Faが減容したためと推察される。また、同時にNa, K, Cl含有量は減少した。さらに、CHN元素分析から、R-Fa, T-Fa中には未燃焼炭素はほとんど存在しないことが明らかになった。窒素吸着等温線にBET式を適用し求めたR-FaおよびT-Faの比表面積は、それぞれ、 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$, $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。この比表面積の低下は、熱処理による焼結のためと考えられる。また、SEM観察を行ったところ、R-FaおよびT-Faはそれぞれ、 $5\sim 100\mu\text{m}$, $20\sim 200\mu\text{m}$ の不定形粒子であった。

以上のことから、R-Faを洗浄-熱処理するとCa

Fig. 3 Plots of diffraction intensity of the products vs. molar ratio DCPD/Ca

Fig. 4 XRD patterns of T-Fa and DCPD mixed at molar ratio DCPD/Ca = 1.5 and treated at various temperatures

含有量が増加すると分かった。

3. 2 Faを用いたβ-リン酸三カルシウムの合成

Fig. 2に、モル比 DCPD/Ca = 0.5~2.5 で T-Fa と DCPD を混合し、1000 °C で 6 時間処理した物質の XRD パターンを、**Fig. 3**に、生成物の回折強度とモル比 DCPD/Ca の関係を示す。DCPD/Ca = 0.5 では T-Fa と比べ CaO のピークは弱くなり、新たに β-TCP のピークが現れた。DCPD/Ca の増加とともに β-TCP の回折強度は増加し、同時に CaO の強度が減少した。CaO の回折強度は DCPD/Ca = 1.5 で最小になることから、T-Fa 中の Ca 分と DCPD はほぼ化学量論的に反応していると考えられる。さらに DCPD/Ca = 2.0 以上では、β-TCP に加え、β-Ca₂P₂O₇ のピークが現れた。

β-TCP の生成過程を調べるため、モル比 DCPD/Ca = 1.5 で T-Fa と DCPD を混合し、種々の温度で処理した。**Fig. 4**に、それらの XRD パターンを、**Fig. 5**に、生成物の回折強度と処理温度の関係を示す。30 °C では、T-Fa と DCPD の回折ピークのみであったが、200 °C になると DCPD は消失し、新たにリン酸水素カルシウム (CaHPO₄) のピークが現れた。CaHPO₄ のピークは、処理温度の増加とともに弱くなり、600 °C ではほとんど認められなくなった。また、400~800 °C では $2\theta = 26.7^\circ$, 29.2° に新たな回折ピークが現れ、処理温度の増加とともに強度は増加した。これらは、リン酸四カルシウム (Ca₄(PO₄)₃O : TTCP) のピークと類似している。しかし、TTCP は DCPD と β-TCP を混合し、本研究よりさらに高い

Fig. 5 Plots of diffraction intensity of the products formed at DCPD/Ca = 1.5 vs. treating temperature and period

1500℃で焼成すると生成すると報告されている^{8,9)}。これらのことから、上記二つピークは、TTCPと帰属することはできなかった。 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は800℃で現れ、その強度は1000℃になると増加し、同時に β -TCPのピークが現れた。さらに2時間以上処理すると、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は消失し、ほぼ β -TCPの回折ピークだけになった。一方、CaOの回折強度は1000℃までは大きな変化は認められなかったが、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の消失、 β -TCPの生成とともに減少した。以上のことから、 β -TCPの生成過程を以下のように推察することができる。

これらは、既に報告された結果¹⁰⁾とほぼ一致する。また、上式では β -TCP生成の化学量論DCPD/Caは2.0であるが、Faから合成すると β -TCPの回折強度はDCPD/Ca = 1.5で最大になった。このことは、T-Fa中のCa分がすべて β -TCPに変換しなかったことを示唆している。また、DCPD/Ca = 2.0以上で、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の回折ピークが現れたのは、DCPDを過剰に加えたためと分かった。

3.3 Faから調製した β -TCPを用いたカルシウムヒドロキシアパタイトの合成

最近、門間らは β -TCPをアルカリ溶液中で水熱処

Fig. 6 XRD patterns of β -TCP, prepared from T-Fa at molar ratio DCPD/Ca = 1.5, treated with NaOH solution for different period

理することで高い結晶性のHapを合成することができると報告した¹¹⁾。

そこで、Faから調製した β -TCPをNaOH水溶液中、90℃で様々な時間処理した。このようにして得られた物質のXRDパターンをFig. 6に示す。 β -TCPの回折ピークは6時間処理しても大きな変化は認められなかったが、18時間処理すると急激に弱くなり、同時にHapのピークが現れた。処理時間が増加すると、Hapの回折強度は徐々に大きくなり、 β -TCPのピークは弱くなった。さらに、48時間後には β -TCPは消失し、ほぼHap単相になった。これらのことから、T-Faから合成した β -TCPを用いてもHapを合成することができると明らかになった。また、副生成物である Na_3PO_4 の回折ピークはいずれの処理時間でも認められなかったことから、水洗により完全に除去できると分かった。しかし、得られたHapを単離することはできなかったため、その詳細な化学組成は明らかにならなかった。

3.4 Faのリン酸溶液中での処理によるカルシウムヒドロキシアパタイトの合成

我々は以前、R-Faはリン酸イオンの固定化剤として有用であると報告した⁷⁾。しかし、R-Fa中のCa分である CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は水に対する溶解度が低いため、リン酸イオンの固定化には高いリン酸イオン濃度およびpH調整が必要であった。これらのこと

Fig. 7 Fixed amount of PO_4^{3-} and molar ratio P/Ca vs. $[\text{H}_3\text{PO}_4]$

から、水に対する溶解性が高いCaOが主成分のT-FaはR-Faよりリン酸イオンの固定化剤として有用と思われる。Fig. 7に、リン酸イオン濃度 ($[\text{H}_3\text{PO}_4]$) とT-Faへの PO_4^{3-} 固定化量の関係を示す。 PO_4^{3-} 固定化量は $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ の増加とともに増加し、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 30.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ 以上でほぼ一定になった。

処理後のT-Faの構造を調べるため、XRD測定を行った。Fig. 8にその結果を示す。 $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0 \text{ mmol dm}^{-3}$ では、CaOの回折ピークは消失し、ゲーレンナイトのみになった。これはT-Fa中のCaOが溶解したためと示唆される。 $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 6.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ では、Hapの回折ピークがわずかに現れた。 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ の増加とともに、ゲーレンナイトの回折強度は減少し、Hapの強度は増加した。 $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 30.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ 以上では、ゲーレンナイトのピークは消失し、Hapの強度はほぼ一定になり、Fig. 7の結果と一致した。しかし、得られたHapの結晶性は、 β -TCPから調製したときよりかなり低かった。

一般に水溶液中でHapを合成すると、非化学量論性 ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{OH})_{2-x}$, $0 < x < 1$) になることが知られているが^(11~17)、T-Faから合成したHapを単離することはできなかったため、その詳細な化学組成は不明である。生成したHapを化学量論性 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) と仮定すると、Hapのモル比P/Caは0.6である。一方、 PO_4^{3-} 固定化量が飽和に達する $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 30.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ では、固定化した

Fig. 8 XRD patterns of T-Fa treated at various $[\text{H}_3\text{PO}_4]$

PO_4^{3-} とT-Fa中のCa分のモル比P/Caは0.58であった。これはT-FaのCa分の約97%がHapに変換することを意味している。以上より、洗浄、熱処理したT-FaはR-Faよりリン酸イオンの固定化剤として有用と明らかになった。

4. 結 論

Faを用い β -TCPおよびHapを合成した。以下に本研究で得られた結果を示す。

- (1) モル比DCPD/Ca = 1.5でFaとDCPDを混合し、1000℃で2時間以上処理すると、ほぼ単一相の β -TCPが生成する。
- (2) Faから合成した β -TCPをNaOH水溶液中、90℃で48時間処理すると、単一相のHapが生成する。
- (3) T-Faをリン酸水溶液中で処理すると、T-Fa中のCaOおよびゲーレンナイトは溶解し、Hapが生成する。また、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ の増加とともに、 PO_4^{3-} 固定化量は増加し、同時にHapの回折強度も増加する。よって、T-Faはリン酸イオンの固定化剤として有用である。

〔謝辞〕本研究の一部は、財団法人しまね産業振興財団の研究助成により行った。記して謝意を表する。

References

- 1) Kubota, H. and S. Matsuda: "Haikibutsu Kogaku", Baifu-kan, (1995)
- 2) Yao, Z., C. Tamura, M. Matsuda and M. Miyake:

"Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash: Synthesis of Tobermorite as Ion Exchanger", *J. Mater. Res.*, **14**, 4437-4442 (1999)

- 3) Tamura, C., Z. Yao, F. Kusano, M. Matsuda and M. Miyake : "Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Al-Substituted Tobermorite by Hydrothermal Treatment", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 150-155 (2000)
- 4) Miyake, M., C. Tamura and M. Matsuda : "Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash : Synthesis of Zeolites A and P", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1873-1875 (2002)
- 5) Murayama, N., Y. Yamakawa, K. Ogawa, H. Yamamoto and J. Shibata : "Evaluation of Coal Fly Ash and Incineration Ash as Raw Material for Zeolite Synthesis", *Shigen-to-Sozai*, **117**, 501-505 (2001)
- 6) Takahashi, M., S. Kato, Y. Onari and H. Enjoji : "Study on Technology to Recover Various Element from Incinerated Ashes (5) - Technology for Recovering Phosphorous Salt from Incinerated Ashes of Sewage Treatment Sludge-", *Mie Hokanken Nenpo*, **4**, 27-31 (2002)
- 7) Tanaka, H., K. Ikari and R. Hino : "Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Calcium Phosphates", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, 467-471 (2005)
- 8) Fujishiro, Y., Y. Mizutani, S. Uchida and T. Sato : "Preparation and Compressive Strength of Calcium Phosphate Based Cement Dispersed with Polycrystalline Ceria Doped Tetragonal Zirconia", *British Ceram. Trans.*, **98**, 141-145 (1999)
- 9) Kurmaev, E. Z., S. Matsuya, S. Shih, M. Watanabe, R. Eguchi, Y. Ishiwata, T. Takeuchi and M. Iwani : "Observation of Fluorapatite Formation under Hydrolysis of Tetracalcium Phosphate in the Presence of KF by means of Soft X-ray Emission and Absorption Spectroscopy", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **13**, 33-36 (2002)
- 10) Kanazawa, T. : "Mukirin Kagaku", Kodan-sha, p. 184 (1985)
- 11) Monma, H., K. Okura and S. Takahashi : "Successive Formations of Portlandite and Hydroxyapatite from Tricalcium Phosphate in NaOH Thick Solution Near the Singular Point Concentration", Abstract of the 5th International Meeting of Pacific Rim, p. 165 (2003)
- 12) Elliott, J. C. : "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates", Elsevier, Amsterdam (1994)
- 13) LeGeros, R. Z. : "Hydroxyapatites and Related Materials", CRC Press, London (1994)
- 14) Ishikawa, T. : "Surface Chemistry of Apatites", *Hyomen*, **35**, 388-397 (1997)
- 15) Tanaka, H. : "Surface Structure and Properties of Synthetic and Modified Calcium Hydroxyapatite", in Encyclopedia of Surface and Colloid Science, (Hubbard, A., Ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 5096-5107 (2002)
- 16) Tanaka, H. : "Surface Characterization and Design of Synthetic Calcium Hydroxyapatite", *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **24**, 620-624 (2003)
- 17) Tanaka, H. : "Surface Design of Synthetic Apatite Nano-Particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 369-377 (2004)