

(47) 鶏ふん焼却灰から作成したハイドロキシアパタイトを用いた鉛除去に関する研究

土手 裕^{1*}・関戸知雄¹・津波古敦信¹・増田純雄¹・鈴木祥広¹

¹宮崎大学工学部土木環境工学科 (〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1)

* E-mail:dote@civil.miyazaki-u.ac.jp

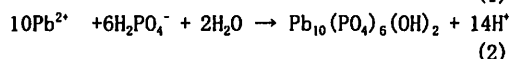
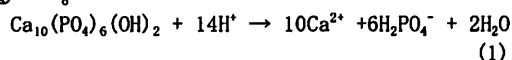
鶏ふん焼却灰から酸抽出したリン溶出液にアルカリを加えて作成されたカルシウムハイドロキシアパタイトの鉛除去剤としての利用可能性を検討した。鉛除去は概ね 0.5 時間で終了した。作成されたアパタイトは、鉛溶液 100mL あたり 0.1g 用いる場合、初期鉛濃度が 100mg/L 以下でかつ、反応後 pH が 5.5 以上であれば排水基準である 0.1mg/L を満足できることが分かった。市販のアパタイトと比較すると、除去能力は若干劣った。作成されたアパタイトの鉛除去メカニズムは溶解再沈殿であり、鉛は $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (PbHAP) として除去されていると考えられた。pH5 以下では、PbHAP の溶解平衡で鉛濃度を予測することができたが、pH5 以上では、予測値は実測値よりも低くなった。

Key Words: lead removal, calcium-hydroxyapatite, chicken manure incineration ash, lead-hydroxyapatite, dissolution/precipitation

1. はじめに

筆者等は、鶏ふん焼却灰の有効利用方法として、鶏ふん焼却灰からのリン回収を検討している。その結果、鶏ふん焼却灰を酸で抽出したリン溶出液にはリンとカルシウムが多く含まれており、アルカリを加え pH を 4.5~6 に調整することでリン酸水素カルシウムが生成し、この中に肥料として十分な可溶性リンを含んでいることを明らかにした¹⁾。さらに、リン溶出液の pH を 10 程度にすることでカルシウムハイドロキシアパタイト ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, CaHAP) が生成することが明らかにされている²⁾。CaHAP は一般に工業原材料等や重金属除去剤として利用されるが、回収物には不純物も含まれるので、工業原材料よりも重金属除去剤としての利用が適当と考えられる。

CaHAP を用いて水溶液から Cd, Zn, Fe, Cr, Co を除去する研究が行われている³⁻⁵⁾。特に鉛による水質汚染事例が多いことから、鉛除去について多くの研究がなされている⁶⁻⁸⁾。鉛の除去メカニズムはイオン交換⁹⁻¹¹⁾や次式で示される溶解再沈殿が提案されている¹²⁻¹⁴⁾。



一方、廃棄物から製造した CaHAP を用いた鉛除去の研究としては、廃石膏からの合成物、魚の骨の焼

却灰、動物の骨の焼却灰を用いたものがあるが¹⁵⁻¹⁷⁾、鶏ふん焼却灰から酸抽出して合成した CaHAP を利用した研究事例はない。

そこで、本研究では、鶏ふん焼却灰から製造した CaHAP の鉛除去能力を評価した。また、その除去メカニズムについても検討した。

2. 実験方法

(1) CaHAP の合成

実験に用いた鶏ふん焼却灰はブロイラー鶏ふんを流動床炉で焼却している A 施設の集塵灰 (バグフィルター、薬剤吹き込みなし) を用いた。焼却灰の性状を表-1 に示す。鶏ふん焼却灰 100 g に対して、1.5 M 濃度の塩酸溶液 1 L の割合で加え 1 時間攪拌後、5 B のろ紙を用いブフナーロートで吸引ろ過してリン抽出液を得た。このリン抽出液に 6 M NaOH 溶液を pH10 になるように加え、30 分間攪拌した。最終 pH は 10.4 であった。攪拌終了後 5 B のろ紙を用いブフナーロートで吸引ろ過により沈殿物を回収した。回収した沈殿物は 105℃ で 1 日乾燥後、目開き 0.125mm の篩を通過するように乳鉢を用いてほぼ全量粉碎した。この回収物には NaOH が残存していると考えられ

表-1 鶏ふん焼却灰の元素含有量 (%)

Na	Mg	K	Ca	P	Fe	Zn	Pb
1.76	4.35	11.2	22.1	9.57	0.38	0.16	0.003

たので、ポリビンにこの粉碎物とその10倍重量の蒸留水を加えて、200rpmで1時間振とうして残存NaOHを洗い出した。振とう終了後、上記と同様にろ過後、105℃で2日乾燥後、再度同様に粉碎して回収物を得た。この回収物のことをR-CaHAPと呼ぶ。

(2) 鉛除去実験

鉛除去実験には上記で作成したR-CaHAPと、比較のために市販のCaHAP試薬(和光純薬, Cat NO. 150162)を用いた。これをC-CaHAPと呼ぶ。C-CaHAPは微粉末であったので特に前処理は行わなかった。

鉛除去実験はビーカーに所定量のCaHAPと鉛溶液を加え、スターラーで攪拌させることで行った。鉛溶液は $Pb(NO_3)_2$ を蒸留水に溶解させ、所定のpHに硝酸を用いて調整した。実験終了後、pHを測定し、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、得られたろ液に濃硝酸を0.5%加えて保存した。

実験条件を表-2に示す。実験AはCaHAPの溶解度

を求めるために行った。実験Bは除去時間の影響を見るために行った。所定の条件でCaHAPと鉛溶液を混合後、所定の時間経過後、pHを測定し、ビーカーから約10mL採水した。実験Cは初期鉛濃度の影響を検討するために初期鉛濃度を変えて行った。実験DはCaHAP重量の影響を検討するために鉛溶液条件を固定し、CaHAP重量を変えて行った。実験Eは鉛除去メカニズムを検討するために、鉛濃度0mg/Lの溶液を用いて表-2(b)に示した条件で溶出操作を行い、ろ液を作成した。得られたろ液(CaHAP溶出液)100mLに1000mg/L鉛溶液(pH未調整、2.91)を0.5, 1, 3, 5mL加え、1時間攪拌後、ろ液を採水した。実験Fは鉛除去実験終了時の沈殿物の性状を調べるために行った。沈殿物は0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、ろ紙上の残渣を蒸留水で数回洗浄後、105℃、1日乾燥後回収した。

(3) 分析方法

表-2(a) 実験条件(実験A～実験D、実験F)

実験	CaHAPの種類	CaHAP重量(g)	鉛溶液				Pb/CaHAP重量比(-)
			液量(mL)	pH	鉛濃度(mg/L)	反応時間(hr)	
A	R-CaHAP	0.1	100	2.0	0	1	0
	C-CaHAP			2.1 2.2			
B	R-CaHAP	0.15	150	2.1	100	0.17 0.5 1	0.1
	C-CaHAP					2 6	
C	R-CaHAP	0.1	100	2.0 2.1 2.2	50 100 140 300 500	1	0.05 0.10 0.14 0.30 0.50
					50 100 140		0.05 0.10 0.14
D	R-CaHAP	0.05	100	2.1	100	1	0.20
		0.10					0.10
	C-CaHAP	0.15					0.07
F	R-CaHAP	4	4000	2.1	100	1	0.1
	C-CaHAP						

表-2(b) 実験条件(実験E)

CaHAPの種類	CaHAP溶出液作成条件				鉛除去実験			
	CaHAP重量(g)	液量(mL)	pH	反応時間(hr)	溶出液量(mL)	鉛液濃度(mg/L)	鉛液添加量(mL)	反応時間(hr)
R-CaHAP	0.5	500	2.1	1	100	1000	0.5	1
							1	
C-CaHAP							3 5	

R-CaHAP、C-CaHAP および実験Fで回収した沈殿物は約0.1gを1%硝酸に完全に溶解させて、分析用の検液を作成した。液中の金属元素についてはICP-AES(Shimadzu, ICP-8100)で分析した。Pbについては濃度が低い場合にはフレイムレス原子吸光光度法(Hitachi, Z-2000)で分析を行った。固形物の構造解析はX線回折分析装置(Rigaku, RINT-2000)で行った。構造解析のための試料は焼成を行わないとブロードなピークしか得られなかったことから、電気炉で800℃、1時間焼成を行った。ただし、C-CaHAPについては焼成しなくても明確なピークが得られたので焼成を行わなかった。

3. 結果と考察

(1) 用いた CaHAP のキャラクタリゼーション

a) 元素含有量

R-CaHAP および C-CaHAP の元素含有量と Ca/P (モル比)を表-3に示す。組成式から得られる CaHAP の理論的な Ca/P は 1.67 であり、実験に用いたいずれの CaHAP もほぼ理論値に近い値であった。いずれの CaHAP も Na を 1% 含んでおり、R-CaHAP はさらに鶏ふん焼却灰由来の Mg を 6% 含んでいた。R-CaHAP の Ca, P の含有量は CaHAP の理論含有量の 70% 程度であり、不純物を 30% 程度含んでいると考えられる。

図-1 に C-CaHAP および焼成処理を行った R-CaHAP の XRD チャートを示す。C-CaHAP と比較しやすいように R-CaHAP については強度を 10 倍にして示している。R-CaHAP と C-CaHAP のピークはほとんど重なっており R-CaHAP は大部分がカルシウムヒドロキシアパタイトであると示唆された。また、R-CaHAP では、 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ のものと思われるピークも検出されたが、 $Mg(OH)_2$ のピークは検出されなかった。Mg の全

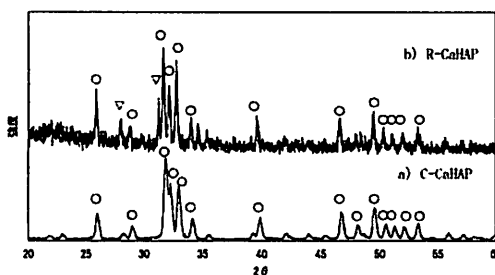


図-1 実験に用いた CaHAP の XRD 解析結果 (○ : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ▽ : $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$)

てがリン酸塩であると仮定し、リン含有量から Mg と結合しているリンを除いて Ca/P を計算すると 2.82 となり CaHAP 理論値の 1.67 を大きく超えることから、全ての Mg がリン酸と結合している訳ではないと言えた。

b) 溶解度

予備的に、R-CaHAP あるいは C-CaHAP の 0.1g と pH 未調整の蒸留水 100mL (pH=5.76) を 1 時間混合したところ、反応後の pH はそれぞれ 9.76, 7.08 を示した。pH が 7 では鉛は水酸化鉛を作り、水酸化鉛の溶解度積定数を 1.1×10^{-20} として¹⁸⁾濃度を計算すると 0.23mg/L となり、鉛濃度減少が CaHAP に起因するのか水酸化鉛の生成に起因するのか判別が付きがたいことが予想された。そのため、硝酸を用いて pH を酸性側に調整した溶液を用いて R-CaHAP を用いて同様の実験をしたところ図-2 のような結果が得られた。なお、図中には反応終了時 pH に対応する、上述の水酸化鉛の溶解平衡から求めた鉛予想濃度も点線で示している。初期 pH1.9 では反応終了時 pH は 3.6 であったが、R-CaHAP は全量溶解した。また、初期 pH2.3 以上では反応終了時 pH が 7 を超えた。この結果から、用いた CaHAP が全量溶解せず、かつ水酸化鉛生成の影響を無視できる溶出 pH が得られるように、本研究では表-2 に示すように鉛溶液の初期 pH を 2.0~2.2 の間に調整して実験を行った (ただし、実験 E を除く)。なお、C-CaHAP を用いた場合、初期 pH2.0~2.2 における反応終了時の pH は 4.66~5.04 で (データは示していない)、R-CaHAP よりも反応終了時の pH の上昇は小さかった。

図-3 に実験 A (初期鉛濃度 0mg/L) での反応終了時 pH と Ca, P の溶出濃度の関係を示す。どちらの CaHAP も pH が低くなるにつれて Ca, P の濃度は上昇しており、pH が低くなるにつれて溶解することが確認できた。溶出液中の Ca/P は R-CaHAP で約 1.6、C-CaHAP

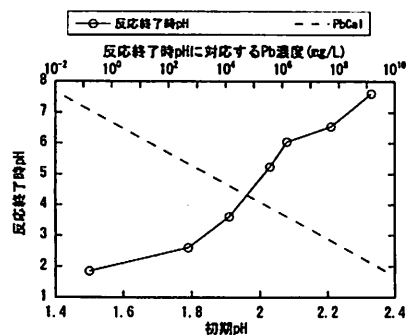


図-2 初期 pH と反応終了時 pH の関係および、反応終了時 pH に対応する鉛予想濃度 (R-CaHAP)

表-3 実験に用いた CaHAP の元素含有量(%)

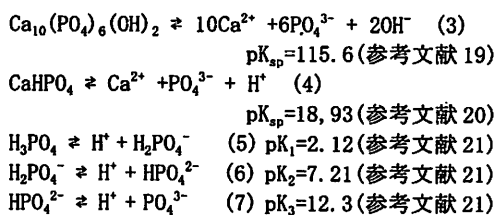
	Na	Mg	K	Ca	P	Fe	Zn	Pb	Ca/P(モル比)
R-CaHAP	1.43	5.92	1.40	28.3	12.8	0.24	0.22	ND*	1.71
C-CaHAP	1.42	ND**	ND**	35.1	19.2	ND**	ND**	ND*	1.41
理論値	-	-	-	40.0	18.6	-	-	-	1.67

ND* < 0.0002, ND** < 0.005

で約 1.5 であり、反応終了時 pH によらずほぼ一定と見なせた。すなわち CaHAP から Ca と P は同じ比率で溶出しているといえた。また、この値は含有量中の Ca/P とほぼ同程度であった。

図-4 に P の溶出率を示す。R-CaHAP, C-CaHAP とともに pH の低下と共に直線的に溶出率は増加した。結果は示さないが、Na, K はいずれの条件でも溶出率 100%, Mg は 80% 以上であった。

CaHAP の溶解平衡、およびこの pH 範囲で主に生成されると考えられる CaHPO_4 の溶解平衡とリン酸平衡を仮定し、pH, Ca 濃度の実測値から式 (3), (4) の K_{sp} を用いて計算で求めた P 濃度を P の実測値と共に図-5 示す。pH が高くなるにつれて CaHAP の溶解平衡から求めた計算値は実測値を大きく下回ったが、 CaHPO_4 の溶解平衡から求めた計算値はオーダーで実測値とほぼ一致した。この結果から、CaHAP から溶解した P は CaHPO_4 の沈澱物を作っていると考えられた。



また、どちらの CaHAP でも初期 pH を 2.0~2.2 の間で調整しているにもかかわらず、R-CaHAP を用いた場合の反応終了時 pH の方が C-CaHAP の場合よりも高くなっている。これは、R-CaHAP の方が CaHAP 以外のアルカリを示す物質の含有量が高い事を示している。図-1 の結果から R-CaHAP には $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ が含まれていると示唆されたが、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ の溶解により生じる PO_4^{3-} が加水分解することによりアルカリ性を示すので、R-CaHAP は C-CaHAP よりも高いアルカリ性を示すと考えられた。

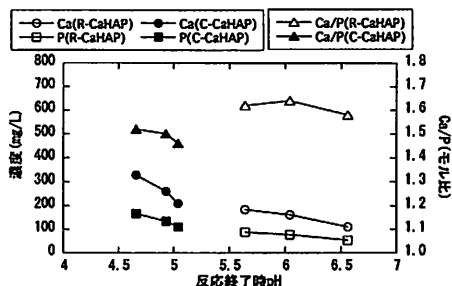


図-3 Ca, P の溶出濃度(初期鉛濃度 0mg/L) および Ca/P 比

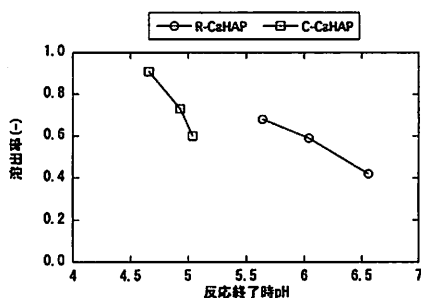


図-4 P の溶出率(初期鉛濃度 0mg/L)

(2) 溶存濃度の経時変化 (実験 B)

図-6 に Ca, Mg, P, Pb の残存濃度および pH の経時変化を示す。pH は R-CaHAP では 1 時間以降、C-CaHAP では 0.5 時間でほぼ一定となった。Ca, P, Mg はいずれの CaHAP でも 0.5 時間以降でほぼ一定になった。Pb は 0.17 時間で約 7mg/L (除去率 93%) であったが、0.5 時間で 0.11mg/L (除去率 99.9%) でこれ以降ほぼ一定となった。よってこの条件では、0.5 時間で鉛除去

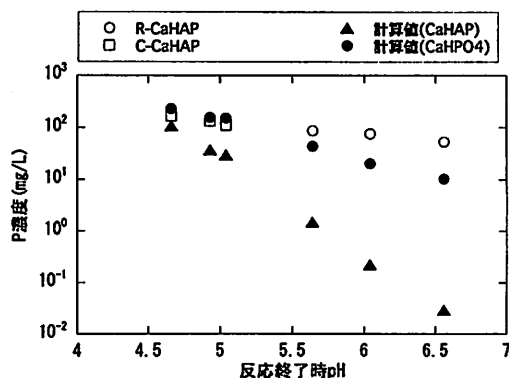


図-5 P 溶出濃度の実測値と計算値(初期鉛濃度 0mg/L)

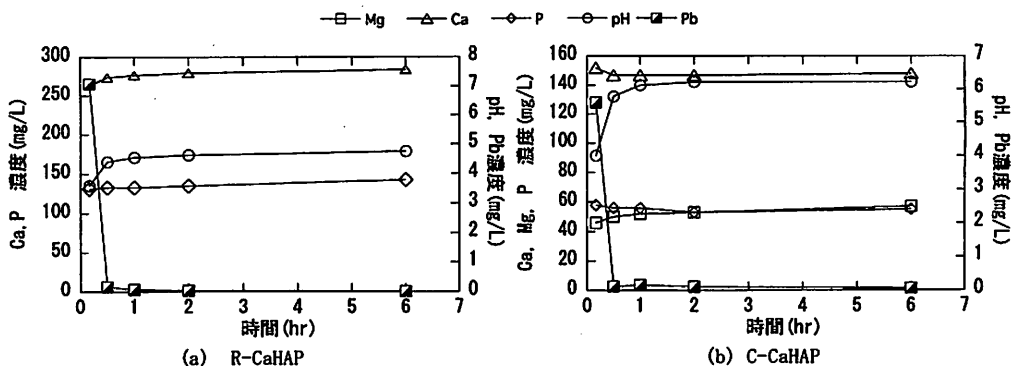


図-6 Ca, Mg, P, Pb, pH の経時変化(実験 B)

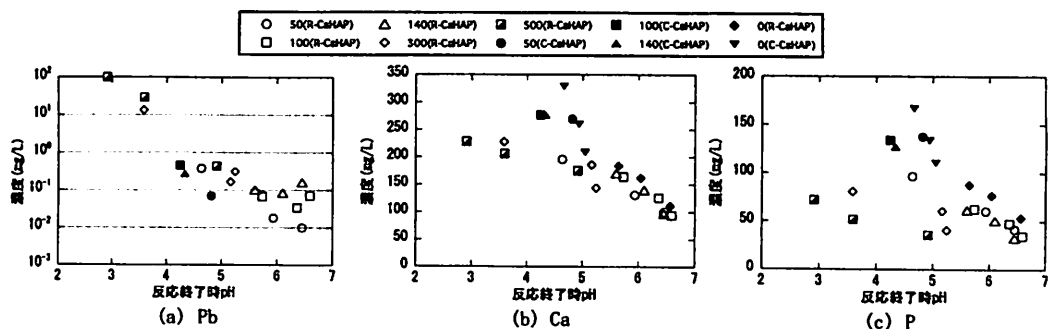


図-7 鉛除去終了時における Pb, Ca, P 濃度

反応が概ね終了すると見せた。鉛除去速度について、R-CaHAP と C-CaHAP の間に差は見られなかった。

(3) 初期鉛濃度の影響 (実験 C)

図-7 (a) に初期鉛濃度を変えた場合の鉛濃度を示す。R-CaHAP の場合、初期鉛濃度が 100mg/L 以下でかつ、反応終了時 pH が 5.5 以上であれば排水基準である 0.1mg/L を満足できることが分かった。初期鉛濃度 50mg/L の場合のみ R-CaHAP の反応終了時の pH の範囲に C-CaHAP の pH があり、R-CaHAP と比較が可能であった。R-CaHAP の初期鉛濃度 50mg/L 条件での反応終了時 pH 4.5 と 6 のデータを結んだ線に対して、C-CaHAP の初期鉛濃度 50mg/L の点が低いことから C-CaHAP の方が鉛除去能が高いと考えられた。

Ca 濃度を初期鉛濃度 0mg/L の結果 (実験 A) と合わせて図-7 (b) に示すが、R-CaHAP の場合、初期鉛濃度 140mg/L 以下の場合、初期鉛濃度 0mg/L の場合の Ca 濃度とほとんど同様の濃度であった。3 (1) b) で述べたように、初期鉛濃度 0mg/L の場合は、反応終了時 pH 3.6 以下では R-CaHAP は全量溶解するが、鉛溶液を用いた場合は反応終了時 pH が 2.9 の場合でさえ Ca の溶出率は 78% であった。C-CaHAP の場合、初期鉛濃度 0mg/L の場合で最も低い反応終了時 pH は 4.66 であるが、そのときの Ca の溶出率は 96% である。初期鉛濃度 100mg/L 以上では反応終了時 pH は 4.33 以下であり、初期鉛濃度 0mg/L の場合よりも反応終了 pH が低いにもかかわらず、Ca 溶出率は 78% と初期鉛濃度 0mg/L の場合よりも小さかった。以上より、いずれの CaHAP の場合でも、鉛が存在することで Ca の再沈殿あるいは不溶化が生じることが分かった。

P 濃度を図-7 (c) に示すが、R-CaHAP については初期鉛濃度 140mg/L 以下の場合、初期鉛濃度 0mg/L の場合よりも P 濃度が低下している。また、初期鉛濃度 300mg/L 以上でも、初期鉛濃度 0mg/L の時の最大溶出濃度 97mg/L を下回っている。これらのことは、鉛がリンと沈殿物を形成して除去されたことを示唆している。C-CaHAP については Ca と同様に、初期鉛濃度 0 の場合で最も低い反応終了時 pH (4.66) でのリンの溶出率は 91% であったが、初期鉛濃度 100mg/L 以上では初期鉛濃度 0mg/L の場合よりも反応終了 pH が低い (4.33 以下) にもかかわらず、リンの溶出率は 67% で小さかった。すなわち、鉛が存在することで P の再沈殿あるいは不溶化が生じることが分かった。

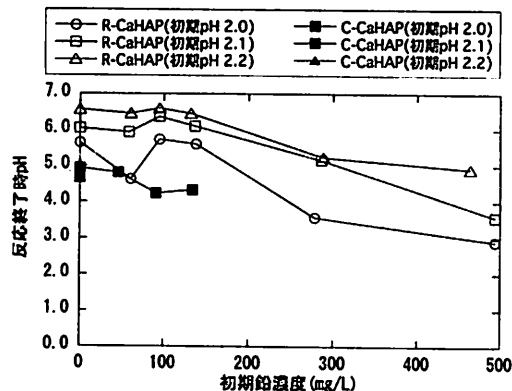


図-8 初期鉛濃度と反応終了時 pH の関係 (実験 C)

また、鉛除去後の P 濃度が排水基準 (下水道排水基準 32mg/L, 公共水域排水基準 16mg/L) よりも高かったことから、R-CaHAP を重金属除去剤として用いた場合はリン処理の必要性があることが分かった。また R-CaHAP は C-CaHAP よりも P 濃度が低いので、この点では R-CaHAP の方が有利である。

なお、初期鉛濃度と反応終了時 pH の関係を図-8 に示すが、初期鉛濃度 140mg/L を超えると、初期鉛濃度が高くなるにつれて pH が低下する傾向が見られた。これは、反応式 (2) が生じていると仮定すると、初期鉛濃度が高くなると反応が右に進み、生成するプロトンも増えるため、初期鉛濃度が高くなるにつれて反応後の pH が低くなると考えられる。初期鉛濃度 140mg/L 以下ではこのような傾向は顕著ではないが、これは初期鉛濃度が低いいため生成されるプロトン濃度が低く、pH に与える影響が小さいためと考えられた。

(4) CaHAP 添加量の影響 (実験 D)

図-9 に初期鉛濃度 100mg/L、初期 pH 2.1 の溶液 100mL を使い、加える CaHAP 添加量を変化させた場合の結果を示す。添加量が増加するに従って鉛残留濃度も減少することが分かった。また、初期 pH が同じにもかかわらず CaHAP 添加量の増加に伴い反応終了時 pH も増加した。

(5) CaHAP 溶出液への鉛添加実験結果 (実験 E)

3. (1) b) で述べたように、初期 pH 2.0 ~ 2.2 の範囲

では R-CaHAP、C-CaHAP とともに一部が溶解している。すなわち、鉛除去においてこれまで指摘されていた溶解再沈殿が生じ、反応式 (2) により $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (以後 PbHAP と呼ぶ) として鉛が除去されている可能性がある。そこで表-2 (b) の実験 E の条件で実験を行い、CaHAP 溶出液を作成し、CaHAP 溶出液に鉛溶液を加えた実験を行った。表-4 に CaHAP 溶出液の性状、鉛除去実験終了時の溶液の性状および、鉛除去実験終了時の各元素の溶存量の減少量を示す。いずれの CaHAP の場合も CaHAP 溶出液に鉛溶液を加えることで白色の沈殿が生じ、鉛の減少が認められた。

R-CaHAP の場合、Mg、Ca については鉛添加による

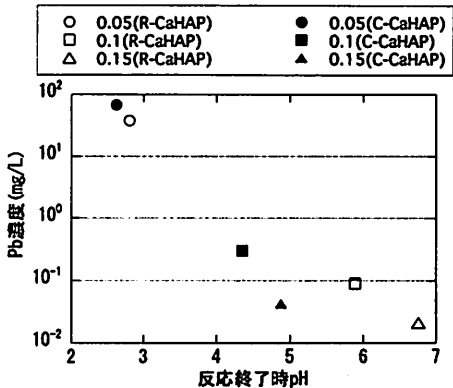


図-9 CaHAP 添加量の影響 (実験D)

残存量の減少は見られなかったが、P は鉛添加量の増加と共に減少量も増加した。リン減少量に対する鉛減少量のモル比 ($\Delta Pb/\Delta P$) を計算した結果、鉛溶液 1mL を加えた場合を除き、その比は鉛溶液添加量にかかわらず 1.7 で一定であった。 $\Delta Pb/\Delta P$ は得られた沈殿中の Pb/P と同等であると考えられるので、 $\Delta Pb/\Delta P=1.7$ という値は PbHAP の理論値 1.67 とほぼ同じであることから、鉛は PbHAP として除去されたと考えられる。

一方、C-CaHAP については $\Delta Pb/\Delta P$ は鉛溶液の添加量の増加と共に 0.66 から 0.97 へ増加した。

(6) 鉛実験除去残渣の性状 (実験F)

鉛除去残渣の性状を分析するために表-2 の実験 F の条件で鉛除去実験を行なった。R-CaHAP の場合、除去実験終了後、懸濁性の物質と比較的すぐ沈降する物質に分かれたので、反応終了後 10 分間静置した後、反応液の入った容器を傾けて、先に懸濁性の物質を含む上澄み液を回収・ろ過し、その後で沈降性の物質を含む残液を回収・ろ過した。それぞれを R-CaHAP-1、R-CaHAP-2 と呼ぶ。表-5 に沈殿物の性状を示す。R-CaHAP-1 の方が R-CaHAP-2 よりも鉛含有量が 2 倍高かった。また、いずれの沈殿にも微量ではあるが、Mg も含まれていた。焼成処理した R-CaHAP-1 および R-CaHAP-2 の XRD チャート (図-10) から、PbHAP が検出された。PbHAP 由来以外のピークも検出されたが化合物は同定できなかった。PbHAP のピーク高さは R-CaHAP-2 は R-CaHAP-1 の約半分であり、鉛含有量の

表-4 (a) CaHAP 溶出液性状 (実験E)

	pH	濃度 (mg/L)		
		Mg	Ca	P
R-CaHAP	5.94	52	140	69
C-CaHAP	5.02	0	256	148

表-4 (b) 鉛除去終了時溶液性状 (実験E)

	鉛溶液添加量 (mL)	反応終了時 pH	残存濃度 (mg/L)				減少量 (mmol)				$\Delta Pb/\Delta P$
			Mg	Ca	P	Pb	Mg	Ca	P	Pb	
R-CaHAP	0.5	5.38	53	140	65	1.34	0	0	0.013	0.023	1.73
	1	3.87	53	139	62	0.15	0	0	0.020	0.047	2.36
	3	2.99	52	137	43	3.10	0	0	0.082	0.141	1.73
	5	2.76	51	134	30	45.6	0	0	0.123	0.214	1.74
C-CaHAP	0.5	3.83	0	253	136	1.90	0	0.0052	0.034	0.023	0.66
	1	3.52	0	251	127	2.95	0	0.0064	0.062	0.046	0.75
	3	3.03	0	250	99	8.81	0	0	0.149	0.138	0.92
	5	2.78	0	244	72	22.3	0	0	0.234	0.226	0.97

表-5 実験Fで得られた沈殿物の性状

	元素含有量 (mmol/kg)				モル比		
	Mg	Ca	P	Pb	Ca/P	Pb/P	Pb/Ca
R-CaHAP-1	237	5,110	4,070	1,150	1.26	0.28	0.23
R-CaHAP-2	276	6,190	4,500	719	1.38	0.16	0.12
C-CaHAP	0	6,020	4,530	1,290	1.33	0.28	0.21

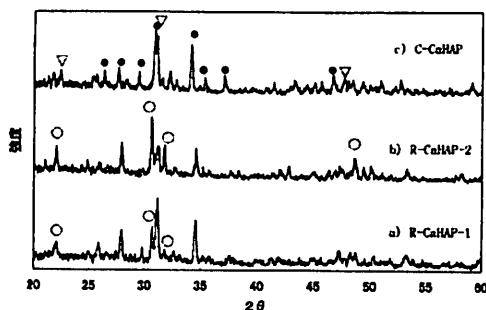


図-10 実験Fで得られた沈澱物のXRD解析結果 (○ : $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、● : $\text{Ca}_{9.5}\text{Pb}(\text{PO}_4)_7$ 、▽ : $\text{Ca}_{5.5}\text{Pb}_{4.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

関係と一致した。また、Pb/Pの値はR-CaHAP-1で0.28、R-CaHAP-2で0.12であり、PbHAPの理論値1.67よりも小さいことから、リン酸は鉛以外にCa塩としても存在していると推定される。

C-CaHAPの場合、焼成処理した沈澱物のXRDより $\text{Ca}_{9.5}\text{Pb}(\text{PO}_4)_7$ と $\text{Ca}_{5.5}\text{Pb}_{4.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ が検出された。含有量のPb/Caの比が0.21でCaが多いことから、 $\text{Ca}_{9.5}\text{Pb}(\text{PO}_4)_7$ が主な成分と思われる。これらの化合物のピークはR-CaHAP-1およびR-CaHAP-2には見られなかった。

なお、いずれのCaHAPを用いた沈澱物中にもCaHAPのピークは認められなかった。

(7) 鉛除去メカニズムについて

R-CaHAPについては、実験Fで得られた2種類の沈澱物からPbHAPが検出されていることや、2種類の沈澱物中の鉛含有量の比とXRD回折におけるPbHAPのピーク高さの比が一致していること、また実験Eで示したようにCaHAP溶液に鉛溶液を加えた場合の溶液中の鉛とリンの減少比 $\Delta\text{Pb}/\Delta\text{P}$ がPbHAP中のPbとPの組成比の理論値1.67とほぼ同じであることから、PbはPbHAPとして除去されたと推測される。PbHAPの溶解度積($\text{p}K_{\text{sp}}=153.6^{22}$)を用いて、実験CのpH、P濃度実測値から鉛濃度を計算した結果を図-11に示すが、実測値と計算値は比較的良く一致していると言えた。ただし、pH5以上では計算値の方が実測値よりも小さく、その差は最大2桁であった。この理由として、このpH領域では鉛濃度は低濃度であり、反応時間1時間では平衡に達していない可能性が考えられた。また、実験Eで示したようにCaHAP溶液に鉛溶液を加えても沈澱を生成していることから、CaHAPが溶解してPbHAPが生成したと考えられる。また、実験Fで得られた鉛除去後の沈澱物にCaHAPが検出されなかったことから、R-CaHAPの大部分は溶解し、鉛と化合物を作らなかったリン酸はCaHAPとは別のリン酸カルシウム化合物を生成していると思われる。次に、実験C、Dの結果を用いて求めたR-CaHAPあたりの鉛除去量と反応終了時鉛濃度との関係を図-12に示すが、強い相関は見られなかった。このことからイオン交換などの吸着現象は生じていないと考えられた。

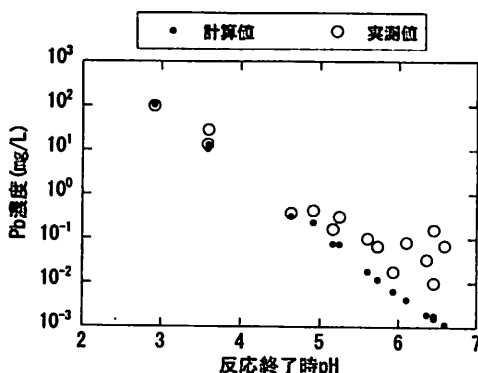


図-11 実験Cで得られた鉛濃度の実測値と、PbHAPの溶解平衡から求めた計算値の比較

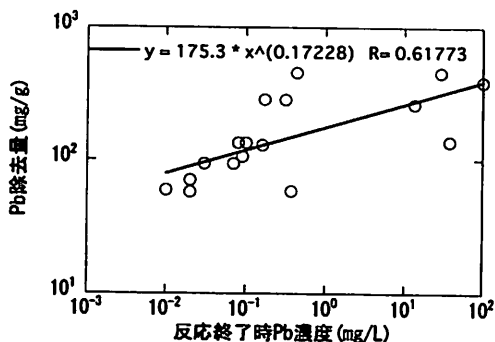


図-12 実験C、Dの結果から得た反応終了時Pb濃度とPb除去量との関係

C-CaHAPについては、実験Fで得られた沈澱中にPbHAPが検出されなかったこと、また実験Eで示したようにC-CaHAP溶液に鉛溶液を加えた場合の溶液中の鉛とリンの減少比 $\Delta\text{Pb}/\Delta\text{P}$ (0.66~0.97)がPbHAP中のPbとPの組成比の理論値1.67と一致しなかったことから、C-CaHAPを用いた鉛除去メカニズムはR-CaHAPでみられたCa-CaHAP溶解後のPbHAPの生成による鉛除去メカニズムではないといえる。PbHAPが検出されなかったことは、試薬のCaHAPを用いpH=3に制御された鉛除去実験でPbHAPを検出したというMaら¹²⁾の報告と一致しなかった。この理由は不明である。

4. おわりに

鶏ふん焼却灰から酸抽出したリン抽出液にアルカリを加えpH10に調整することで製造されたカルシウムハイドロキシアパタイトの鉛除去剤としての利用可能性を検討した。その結果以下の知見を得た。

- (1) 製造物の主成分はCaHAPであると推定された。
- (2) 製造されたアパタイトは市販のアパタイトと比較してアルカリ成分を多く含んでいた。
- (3) 鉛除去速度は製造されたアパタイトと市販のアパタイトとの間に差は見られず、概ね0.5時間で除去反応が終了した。
- (4) 製造されたアパタイトは、鉛溶液100mLあたり

0.1g 用いる場合、初期鉛濃度が 100mg/L 以下でかつ、反応終了時 pH が 5.5 以上であれば排水基準である 0.1mg/L を満足できることが分かった。市販のアパタイトと比較すると、若干除去能力は劣った。

- (5) 製造されたアパタイトの鉛除去メカニズムは溶解再沈殿であり、鉛は PbHAP として除去されていると考えられた。
- (6) pH5 以下では、PbHAP の溶解平衡で鉛濃度を予測することができたが、pH 5 以上では、予測値は実測値よりも低くなった。
- (7) 製造されたアパタイトの溶解により除去終了時の P 濃度が排水基準を超過した。今後、P 濃度について排水基準を満足しつつ鉛を排水基準以下にするための処理条件を明らかにする必要がある。

【謝辞】

本研究は、先端技術を活用した農林水産研究高度化事業によって行われた。ここに記して感謝します。

【参考文献】

- 1) 関戸 知雄, 土手 裕, 貝掛 勝也, 増田 純雄, 鈴木 祥広: 家畜ふん焼却灰からのリン回収方法の開発と回収物性状、土木学会論文集 G、Vol. 62, No. 2, pp. 88-95, 2008.
- 2) 津波古敦信: 家畜ふん焼却灰由来のリン回収物による鉛除去特性、宮崎大学工学研究科修士論文、2008.
- 3) M. Peld, K. Tõnsuaadu, and V. Bender: Sorption and desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} ions in apatite-aqueous systems, Environ. Sci. Technol., Vol. 38, pp. 5626-5631, 2004.
- 4) I. L. Shashkova, A. I. Rat'ko, and N. V. Kitikiova: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkali-earth metal phosphates, Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 16, No. 3, pp. 207-215, 1999.
- 5) J. A. G. del Río, P. J. Morando, and D. S. Cicerone: Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the reaction of Cd, Zn, Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments, Journal of Environmental Management, Vol. 71, pp. 169-177, 2004.
- 6) Y. Hashimoto and T. Sato: Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites, Chemosphere, Vol. 69, No. 11, pp. 1775-1782, 2007.
- 7) J. Bailliez, A. Nzihou, E. Bèche, and G. Flamant: Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 82, B2, pp. 175-180, 2004.
- 8) E. Mavropoulos, N. C. C. Rocha, J. C. Moreira, A. M. Rossi, and G. A. Soares: Characterization of Phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite, Materials Characterization, Vol. 53, pp. 71-78, 2004.
- 9) T. Suzuki, T. Hatsushika, and M. Miyake: Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: Part 2, J. Chem. Soc., Faraday Trans, Vol. 78, pp. 3605-3611, 1982.
- 10) T. Suzuki, K. Ishigaki, and M. Miyake: Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: Part 3, J. Chem. Soc., Faraday Trans, Vol. 80, pp. 3157-3165, 1984.
- 11) Y. Takeuchi, T. Suzuki, and H. Arai: A Study of Equilibrium and Mass Transfer in Processes for Removal of Heavy Metal Ions by Hydroxyapatite, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 21, pp. 98-100, 1988.
- 12) Q. Y. Ma, S. J. Traina, and T. J. Logan: In situ lead immobilization by apatite, Environ. Sci. Technol., Vol. 27, pp. 1803-1810, 1993.
- 13) Y. Xu, and F. W. Schwartz: Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution, J. Contam. Hydrol., Vol. 15, pp. 187-206, 1994.
- 14) P. Zhang, J. A. Ryan, and L. T. Bryndzia: Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead, Environ. Sci. Technol., Vol. 31, pp. 2673-2678, 1997.
- 15) 古田 祥知子: 石膏廃材を利用した新規多孔質素材の開発、平成 12 年度佐賀県窯業技術センター業務報告書、2001.
- 16) M. Ozawa, and S. Kanahara: Removal of aqueous lead by fish-bone waste hydroxyapatite powder, Journal of Materials Science, Vol. 40, pp. 1037-1038, 2005.
- 17) E. Deydier, R. Guilet, and P. Sharrock: Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: "an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent", Journal of Hazardous Materials, B101, pp. 55-64, 2003.
- 18) 日本化学会 編: 化学便覧 基礎編 II、丸善、2003.
- 19) J. Greaves, P. Hobbs, D. Chadwick, and P. Haygarth: Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: a review, Environmental Technology, Vol. 20, pp. 697-708, 1999.
- 20) B. S. Crannell, T. T. Eighmy, J. E. Krzanowski, J. D. Eusden Jr., E. L. Shaw, C. A. Francis, Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate, Waste Management, Vol. 20, No. 2-3,

- pp. 135-148, 2000
- 21) R. A. デイ. Jr, A. L. アンダーウッド (鳥居泰男、
康智三 訳) : 定量分析化学、培風館、1994.
- 22) J. O. Nriagu: Lead orthophosphate I.
Solubility and hydrolysis of secondary lead

orthophosphate, Inorg. Chem. Vol. 11, pp.
2499-2503, 1972

(2009. 5. 22 受付)

Removal of aqueous lead by hydroxyapatite produced from chicken manure incineration ash

Yutaka DOTE¹, Tomoo SEKITO¹, Atsunobu TSUWAKO¹, Sumio MASUDA¹, and
Yoshihiro SUZUKI¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Miyazaki

Calciumhydroxyapatite (CaHAP) was produced from chicken manure incineration ash. The capability of the produced CaHAP (R-CaHAP) to remove aqueous lead was evaluated. The time to achieve the reaction equilibrium between R-CaHAP and lead in solution was 0.5 hr. R-CaHAP could reduce lead concentration less than 0.1 mg/L, which is the Japanese Effluent Standard when an initial lead concentration was less than 100 mg/L, final pH was over 5.5, and the addition of R-CaHAP was 0.1 g in 100 mL of the lead solution. The ability of R-CaHAP to remove aqueous lead was slightly less than that of commercial hydroxyapatite. The mechanism of lead removal by R-CaHAP would be dissolution/precipitation, and lead removed as $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PbHAP). In the case of final pH below 5, lead concentrations after lead removal could be calculated using PbHAP dissolution equilibrium model. However, the calculated concentrations were lower than observed concentrations when final pH was over 5.