

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名・研究番号=製紙スラッジ産業廃棄物からハイドロキシアパタイト複合体の創製に関する研究 (K1854)

・国庫補助金精算所要額 (円) =39,780,000 円

・研究期間 (西暦) =2005-2007

・代表研究者名=逸見彰男 (愛媛大学)

・共同研究者名=松枝直人 (愛媛大学)、安藤生大 (千葉科学大学)、福垣内暁 (愛媛県紙産業研究センター)、浦元明 (愛媛県紙産業研究センター)、市浦英明 (高知大学)

・研究目的=現在の地球環境の悪化を招いた原因の大半は、大量生産・大量消費型の経済活動によるところが大きく、このような大量廃棄社会から環境への負荷が低減される循環型社会への転換が求められている。製紙スラッジは全国で年間約 470 万トン、愛媛県で年間約 100 万トン排出され、日本の紙パルプ業界は、製紙スラッジの多くを 1 トン当たり 6,000 ～7,000 円かけて焼却・埋立処分しており埋立場所のスペース不足等様々な問題を抱えている。こうした状況から製紙スラッジも大量廃棄する時代ではなく、新たなごみを生まないゼロエミッション再資源化方法の確立が急務となっている。本研究では、製紙スラッジをハイドロキシアパタイト (HAP) 複合体を始めとし、製紙スラッジに含まれる酸化チタンを活用した、吸着・分解能を有する酸化チタン-ゼオライト複合体として回収することで、新素材の創製という業界の活性化と同時に廃棄物の再資源化を通じた循環型社会構築技術の確立を目指す。

・研究方法=製紙工場から排出された製紙スラッジ (PS) の化学・鉱物組成分析を行った。製紙スラッジを焼却した製紙スラッジ焼却灰 (PS ash) から HAP とゼオライトを同時に結晶化し HAP-ゼオライト複合体の創製を試みた。HAP-ゼオライト複合体の複合化メカニズムを電子顕微鏡観察 (SEM) 及び分子軌道法にて解析した。酸化チタンが含まれる PS ash から光触媒活性を示すゼオライト-酸化チタン複合体の創製を試みた。また、製紙スラッジから高純度な HAP の合成を試みた。これら HAP 複合体の機能評価として、VOC 吸着試験、メチレンブルーの脱色試験、たんぱく質吸着試験、脂肪酸 (オレイン酸) 吸着試験を行い、環境浄化材料への適用について検討した。

・結果と考察=四国中央市内の製紙工場から排出された PS を電気炉で焼成することで PS ash を得た。得られた PS ash について、蛍光 X 線分析装置を用いて化学組成分析を、X 線回折法を用いた鉱物組成分析を行った。化学組成分析結果から PS ash には、約 10～40wt% のカルシウム成分が含まれていた。また鉱物組成結果からアナターゼ型酸化チタンを含有する PS ash も存在した。PS ash には大量のカルシウム成分を含むことからカルシウムを

主成分とする HAP の合成に適していることが判明した。

カルシウム成分を約 30wt%含有する PS ash を原料（試料 1）とし、リン酸水溶液を加えアルカリ処理することで HAP 複合体の合成を行った。得られた反応物について X 線回折法で分析した結果、HAP と A 型ゼオライトのピークが確認され HAP とゼオライトを同時に合成することができた(sample1)。また、合成時にシリカ源を添加することで結晶構造の異なるフォージャサイトタイプのゼオライトの造りわけも行うことができた(sample2)。これら合成された HAP-ゼオライト複合体の XRD パターン図を図 1 に示す。

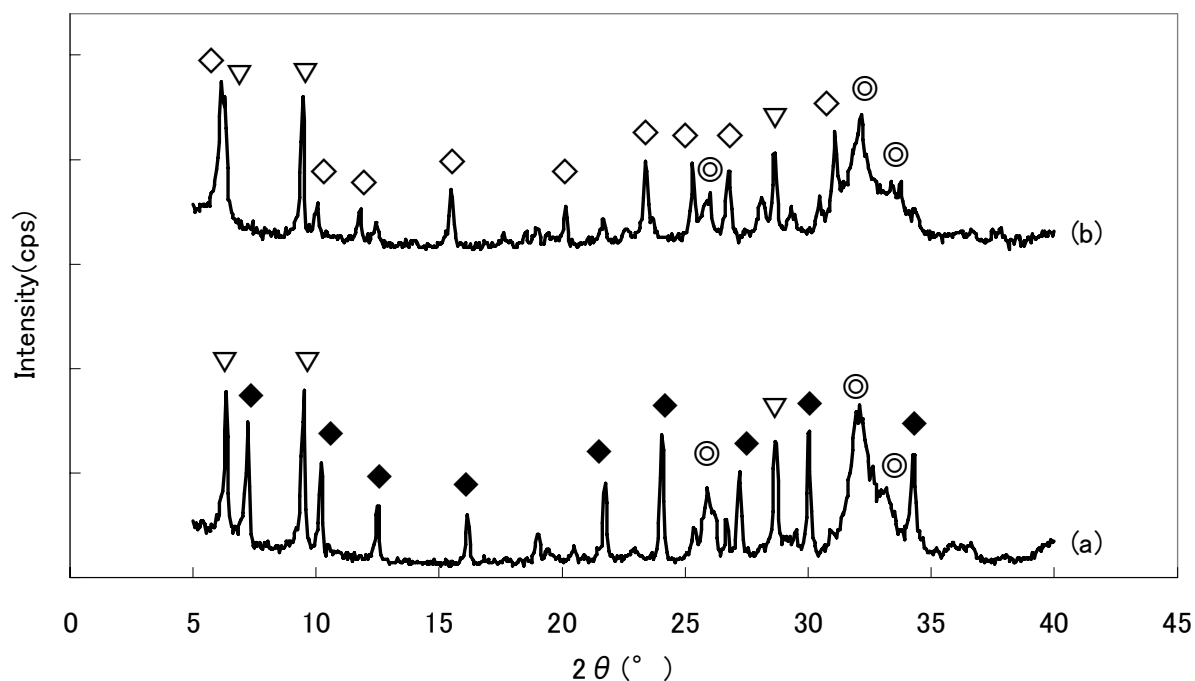


図 1 sample1 (a)、sample2 (b) の XRD パターン図
(▽ : タルク ◆ : ゼオライト A ◇ : フォージャサイト ⊙HAP)

また、電子顕微鏡にて HAP-ゼオライト複合体を観察したところゼオライト上に微結晶 HAP が生成しておりナノレベルでの複合化が示された。SEM 像を図 2 に示す。

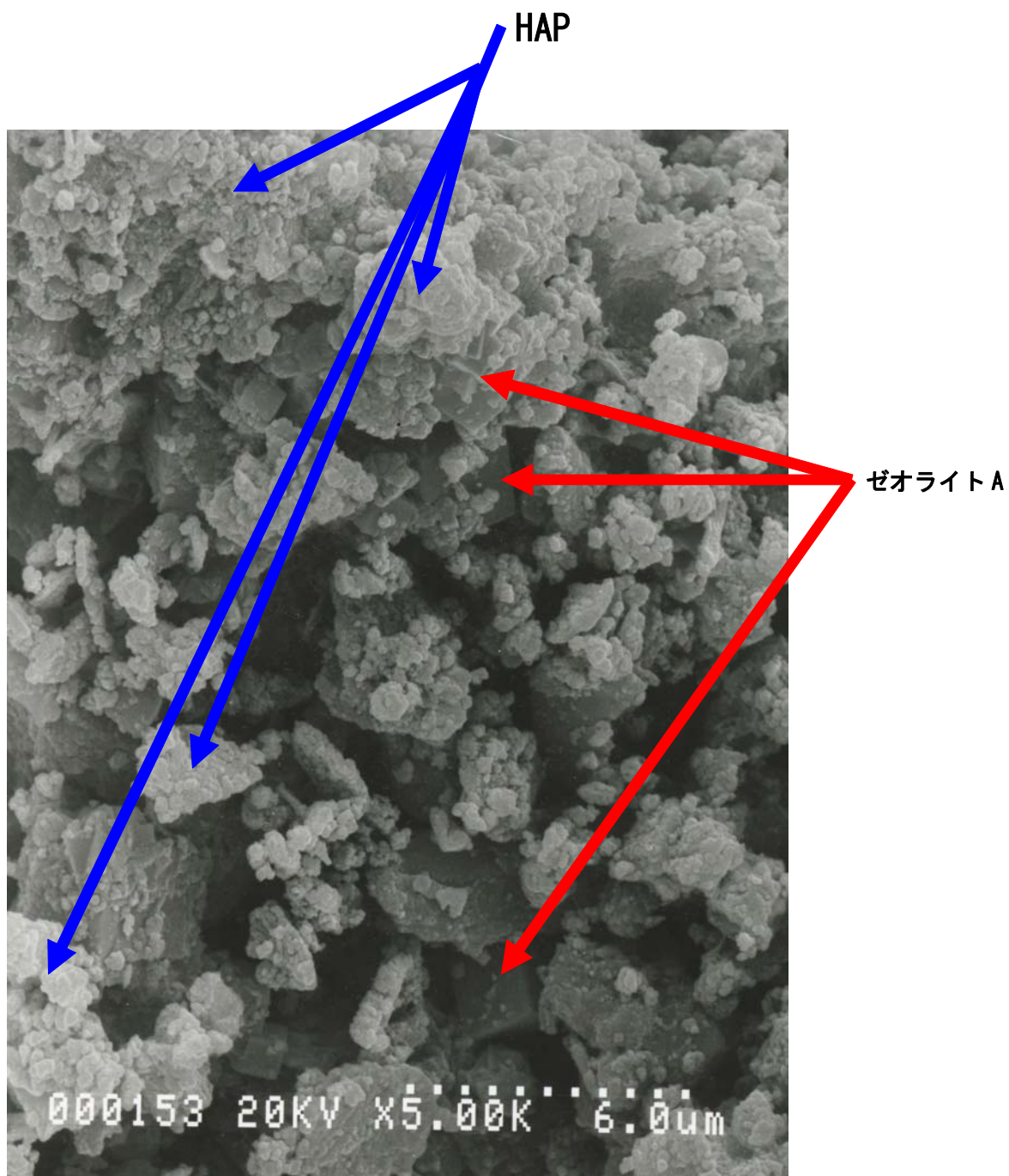


図 2 HAP-ゼオライト複合体 SEM 像

得られた HAP-ゼオライト複合体の複合化メカニズムについて分子軌道法を用いて解析を行った結果、HAP とゼオライトを分子レベルで近づけた場合でも双方が安定に存在できることが示唆された。計算に使用したモデルを図3に示す。この結果からも HAP とゼオライトがナノレベルで接近しナノ複合体を形成する可能性が示唆された。

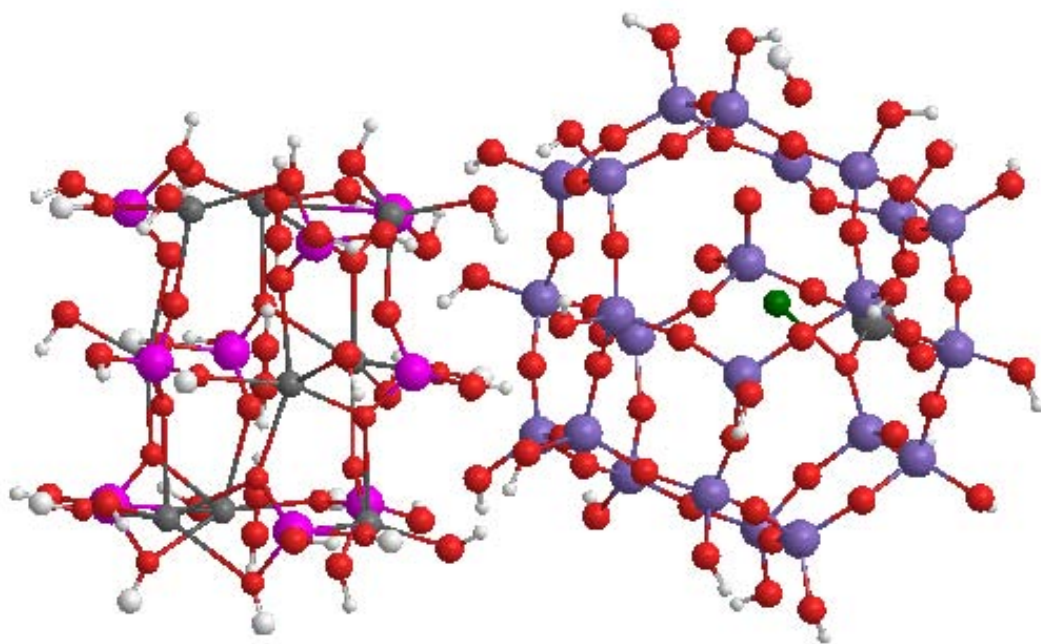


図3 HAP-Zeolite 複合体モデル

試料 1 に硝酸水溶液を加えた後ろ過し、得られたろ液にリン酸二水素アンモニウムを加えアルカリ処理することで高純度な HAP (sample3) を得ることができた。高純度 HAP (b) と市販 HAP (a) の XRD パターン図を図 4 に示す。さらに、得られた HAP について電子顕微鏡観察結果を図 5 に示す。XRD および電子顕微鏡観察結果から、微結晶の HAP のみが確認でき高純度 HAP のみを生成することができた。

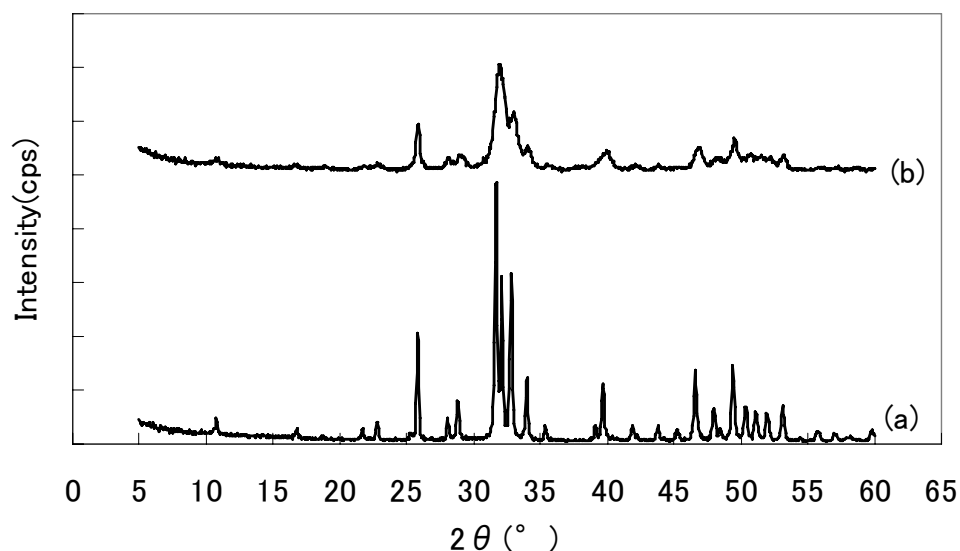


図 4 高純度 HAP (b) と市販 HAP (a) の XRD パターン図

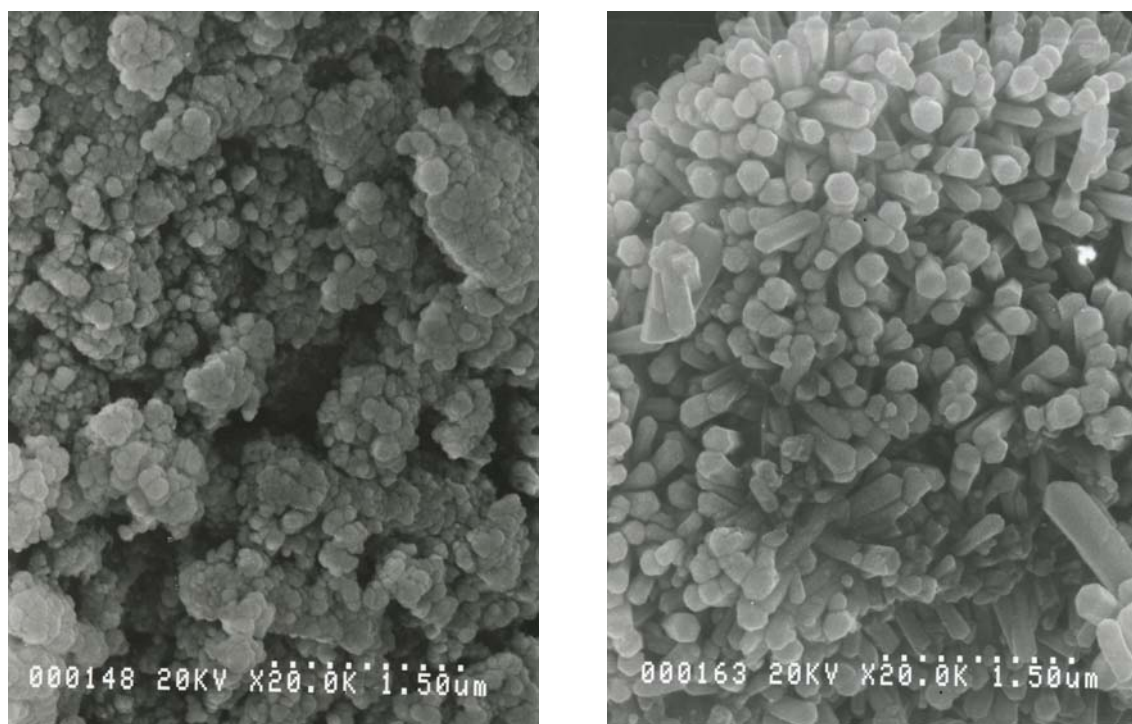


図 5 高純度 HAP (b) と市販 HAP (a) の SEM 像

酸化チタンを含有する PS ash を原料（試料 2）とし、アルカリ処理することでゼオライト-酸化チタン複合体を得ることができた。アルカリ処理の際、シリカ源として水ガラスを加えることで結晶構造の異なるゼオライトの合成が可能になった。ゼオライト種がファージャサイトである酸化チタン-ゼオライト複合体(sample4)の XRD 図を図 6 に示す。

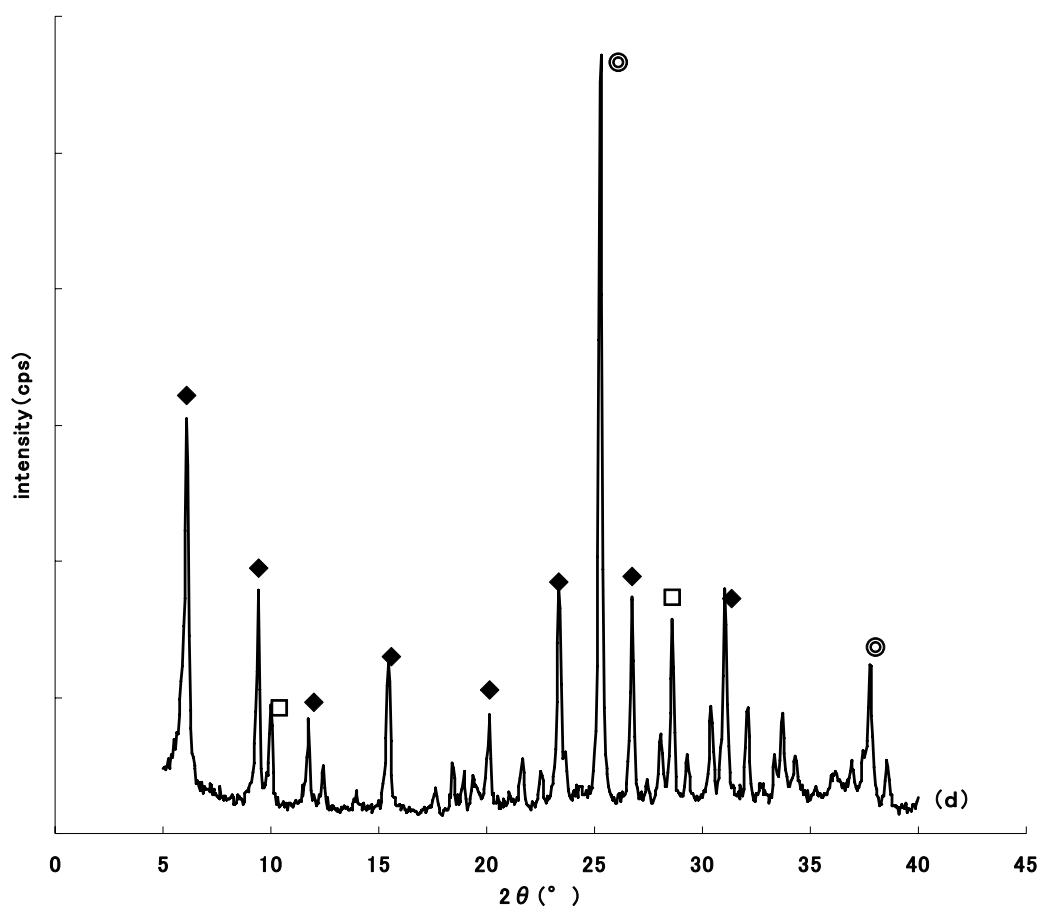


図 6 酸化チタン-ゼオライト複合体 XRD 図
(□:talc, ⊙:anatase, ◆:faujasite)

Sample4 に含まれる酸化チタンの光触媒活性を評価するためアセトアルデヒドガスの分解試験を実施した結果、UV 照射後にアセトアルデヒド濃度の減少が確認され光触媒活性を有していることが示唆された。ブランクとして試料 2 のアセトアルデヒド分解試験を行ったが、UV を照射しても濃度減少はほとんど確認されなかった。試料 2 および Sample4 のアセトアルデヒド分解試験結果を図 7, 8 に示す。さらに sample4 の SEM 像を図 9 に示す。

光触媒活性メカニズムを検証したところ、ゼオライトと酸化チタンがナノレベルで複合化することにより酸化チタンの分解効率が向上している結果が得られた。

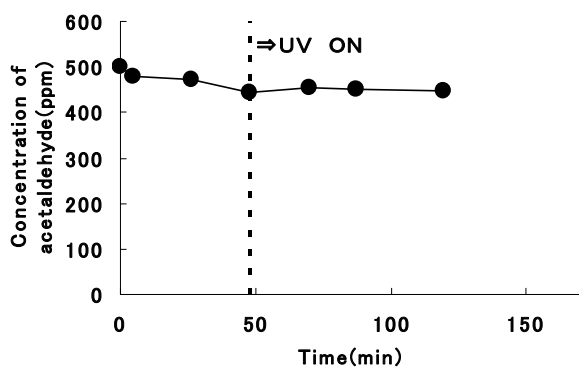


図 7 試料 2 のアセトアルデヒド分解試験結果

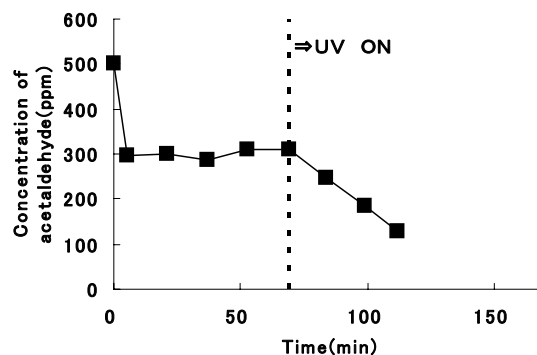


図 8 Sample4 のアセトアルデヒド分解試験

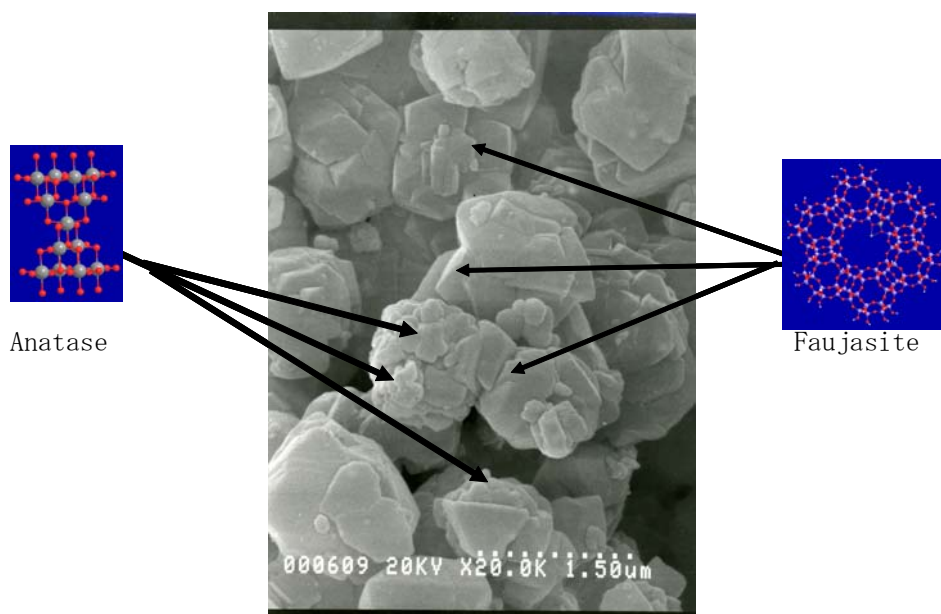


図 9 酸化チタン-ゼオライト複合体(sample4)SEM 像

得られた HAP-ゼオライト複合体の評価試験としてメチレンブルーの脱色試験を行った。用いた試料は、原料の PSash (試料 1)、HAP(sample3)、HAP-ZA(sample1)、ZA(ゼオライト A)の各 1g を使用した。メチレンブルーの濃度は $50\mu\text{M}$ とし、30ml を 2 回通した。結果を図 10 に示す。これらの結果より、原料の PSash はメチレンブルーの吸着力を示さないが、HAP をはじめとした PSash から合成した機能材料は脱色効果が大きい結果が得られた。

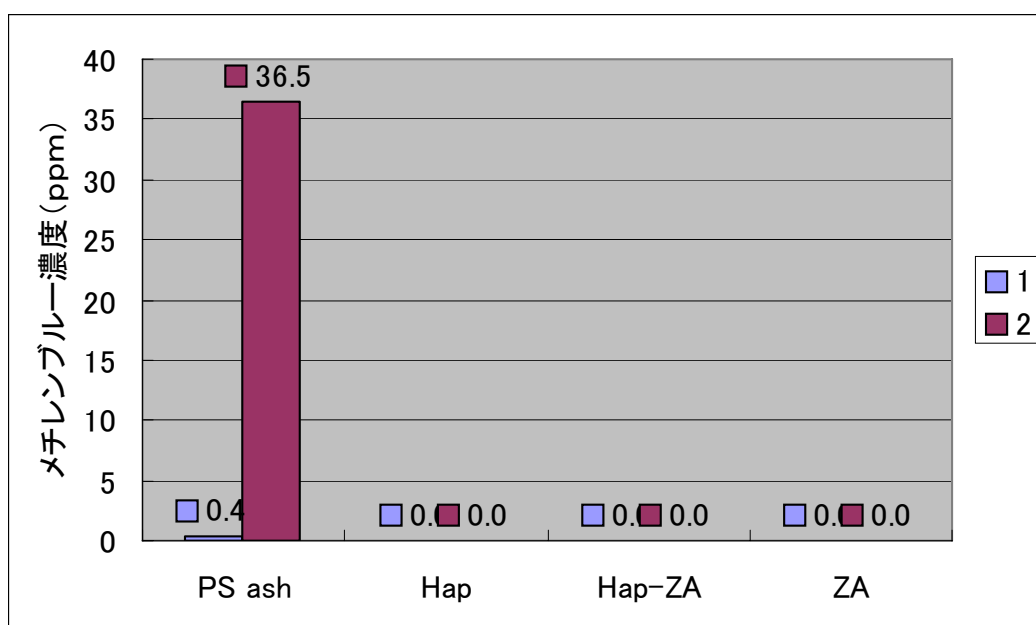


図 10 メチレンブルー吸着試験結果

得られた HAP の評価試験としてたんぱく質の吸着試験を行った。たんぱく質は、アルブミンを用いた。用いた試料は、原料の PSash (試料 1)、HAP(sample3)、市販 HAP (WAKO)、HAP(sample3 を焼成)、Na 型ゼオライト (Na-ZA)、Ca 型ゼオライト (Ca-ZA) の各 1g を使用した。結果を図 11 に示す。これらの結果より、ゼオライトはたんぱく質をほとんど吸着しないことが判明した。しかし、PSash から合成した高純度 HAP はアルブミンを強固に吸着しており、市販 HAP よりも吸着量が優れている結果が得られた。

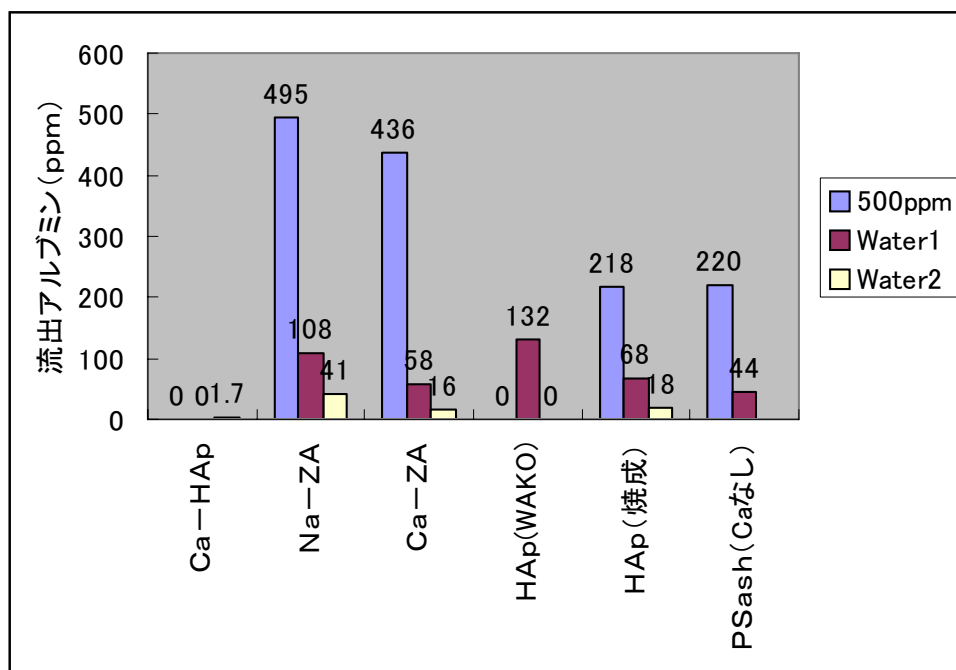


図 11 アルブミン吸着試験結果

得られた HAP(sample2) の評価試験として脂肪酸の吸着試験を行った。脂肪酸は、オレイン酸を、溶媒にはヘキサンを用いた。試料は、原料の PSash (試料 1)、HAP(sample3)、市販 HAP (WAKO)、HAP-Z(sample1 を焼成)、HAP-Z を Ca 処理した Ca-HAP-Z の各 1g を使用した。結果を図 12 に示す。PSash から合成した高純度 HAP はオレイン酸を強固に吸着しており、市販 HAP よりも吸着量が優れている結果が得られた。

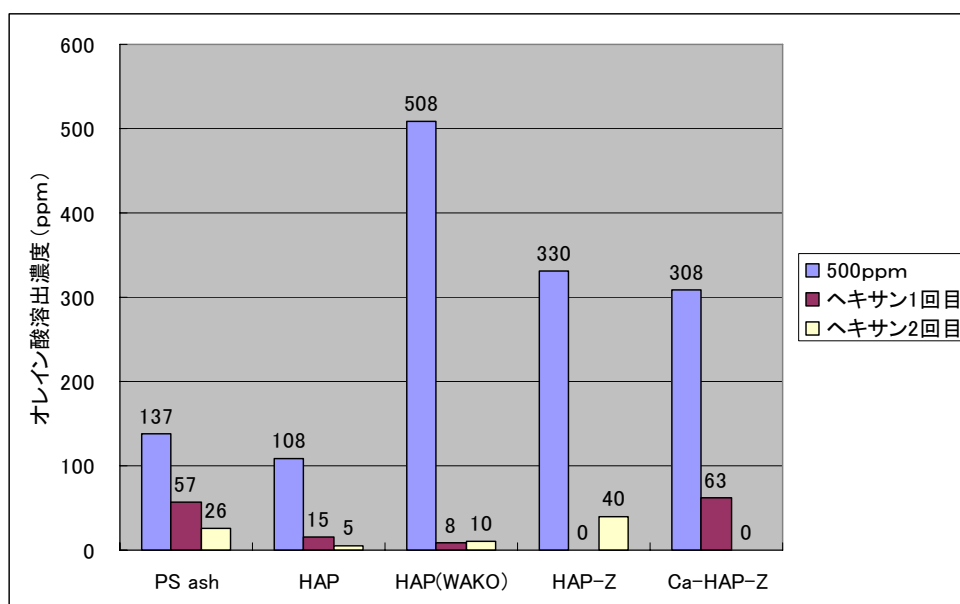


図 12 オレイン酸吸着試験

得られた HAP 複合体の評価試験として VOC の吸着試験を行った。VOC は、アセトアルデヒドおよびトルエンを用いた。アセトアルデヒド、トルエン双方とも HAP 複合体に強く吸着されることが示唆された。アセトアルデヒドの吸着試験結果を図 13 に示す。

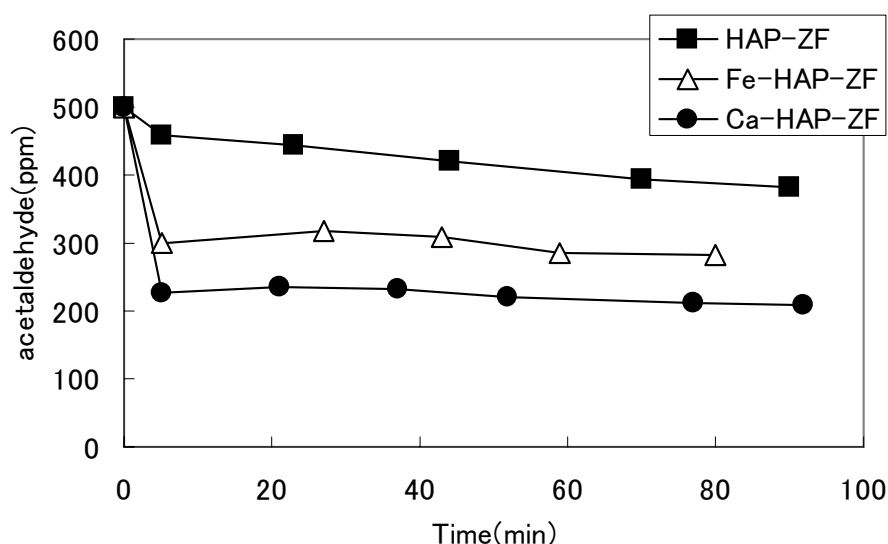


図 13 アセトアルデヒド吸着試験結果

HAP-ZF (sample2)、Ca-HAP-ZA (sample2 を Ca 処理)、Fe-HAP-ZF (sample2 を Fe 処理)

・ 結論=①カルシウム成分を大量に含有する製紙スラッジ焼却灰にリン酸を加えてアルカリ処理することで、ハイドロキシアパタイトーゼオライト複合体を合成することができた。②酸化チタンを含有する製紙スラッジ焼却灰から、アルカリ処理を行うことで酸化チタンーゼオライト複合体を合成することができた。③ハイドロキシアパタイトーゼオライト複合体について、量子化学計算を用いて検証したところ、ハイドロキシアパタイト、ゼオライトがそれぞれ単独で存在するよりもナノレベルで複合化するほうが安定である結果がえられた。④得られた各複合体について、メチレンブルーによる脱色試験、たんぱく質吸着試験、脂肪酸吸着試験、VOC 吸着試験を行い、いずれに対しても合成されたハイドロキシアパタイト複合体は吸着能が高い結果が得られた。

英語概要

Title:

Preparation of a Hydroxyapatite nano-composite material from paper sludge ash

Satoru Fukugaichi¹, Akira Uramoto¹, Hideaki Ichiura², Takao Ando³, Naoto Matsue⁴
and Teruo Henmi⁴

1 Ehime prefectural paper industrial research institute 127, Mendori-cho,
Shikokuchuo-shi, Ehime, 799-0113, Japan

2 Faculty of Agriculture, Kochi University

3 Department of risk and crisis management system, Chiba Institute of Science

4 Faculty of Agriculture, Ehime University

Abstract

The PS was collected from paper mill in Shikokuchuo-shi.

The PS was calcined at 600°C to be converted to PS ash. The PS ash was subjected to an examination by XRD for determination its mineralogical properties. The chemical composition of PS ash were determined by XRF. We synthesized both hydroxyapatite and zeolite from calcium carbonate and meta-kaolin in PS ash in the one batch system. The products were analyzed by XRD and the main component of product is hydroxyapatite and zeolite. Electron microscopy revealed that two components are incorporated in molecular level, showing a possible nano-composite materials. The products have will been tested for ability in adsorption and decomposition of VOC(volatile organic compounds).

Paper sludge, Anatase, Artificial zeolite, Nano-composite, Photocatalyst