

# 博士学位論文

---

## ディオプサイドのヒドロキシアパタイト 析出特性とリン吸着性能に関する研究

---

中京大学

人工知能高等研究所

準研究員

山本 翔

# 目 次

第 1 章	序 論	1
1. 1	リン鉱石の現状	1
1. 2	環境中に拡散したリン	4
1. 3	環境中のリン除去・回収技術について	6
1. 4	晶析脱リン法に用いる種結晶の開発と歴史	8
1. 5	新たな種結晶開発の可能性	8
1. 6	本研究の目的と意義	9
第 2 章	実験方法	10
2. 1	試料作製方法	10
2. 1. 1	固相反応法による $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ 系化合物の合成	10
2. 1. 2	ゾル-ゲル法によるディオプサイドの合成	10
2. 1. 3	天然材料	11
2. 1. 4	各試料の評価	11
2. 2	リン吸着能の評価方法	12
2. 2. 1	モリブテンプルー法による水溶液中のリン濃度の測定	12
2. 2. 2	リン酸緩衝液中でのリン酸カルシウム析出実験	12
2. 2. 3	リン水溶液中でのリン吸着実験	12
2. 2. 4	炭酸イオンを含む水溶液中でのリン吸着実験	13
2. 2. 5	模擬排水中でのディオプサイドのリン吸着実験	13
第 3 章	固相反応法により合成した $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ 系化合物のリン酸カルシウム析出特性	15
3. 1	緒言	15
3. 2	結果と考察	15
3. 2. 1	各試料の同定分析	15
3. 2. 2	PBS 浸漬実験によるリン酸カルシウム析出の評価	19
3. 3	まとめ	28

第4章	ゾル-ゲル法により合成したディオプサイドの リン酸カルシウム析出特性	29
4. 1	緒言	29
4. 2	結果と考察	30
4. 2. 1	ゲル粉体の加熱変化及び試料の同定分析の結果	30
4. 2. 2	蒸留水中における各試料からのカルシウム, マグネシウム, ケイ素の溶出量	32
4. 2. 3	各試料のリン酸カルシウム析出能の評価	34
4. 3	まとめ	43
第5章	ディオプサイドのリン吸着特性	44
5. 1	緒言	44
5. 2	結果と考察	45
5. 2. 1	リン水溶液中でのリン吸着実験	45
5. 2. 1. 1	使用した各試料の比表面積	45
5. 2. 1. 2	ディオプサイドの焼成温度によるリン吸着能の評価	45
5. 2. 1. 3	ディオプサイドと他材料のリン吸着能の比較	49
5. 2. 2	炭酸イオンを含む水溶液中でのリン吸着実験	51
5. 2. 2. 1	炭酸イオンを含む水溶液中でのディオプサイドの リン吸着能	51
5. 2. 2. 2	炭酸イオンを含む水溶液中でのディオプサイド表面上の 生成物とリン吸着特性に及ぼすマグネシウムの影響	53
5. 2. 3	模擬排水中でのリン吸着実験	58
5. 2. 4	天然ディオプサイドのリン吸着実験	62
5. 2. 4. 1	天然ディオプサイドの組成	62
5. 2. 4. 2	天然ディオプサイドのリン吸着能	63
5. 3	まとめ	67
第6章	結論	69
	謝辞	71
	参考文献	72
	研究業績	77

# 第 1 章

## 序 論

### 1.1 リン鉱石の現状

リンは農作物の肥料，家畜飼料の添加剤，界面活性剤，金属製品の表面処理など我々の生活で様々な用途に利用されている [1, 2]. 特にリンは肥料の 3 要素（窒素，リン酸，カリ）の 1 つで，生産したリンの約 82%は化学肥料に使われている [1]. リンのほとんどはリン鉱石から採取され，その主成分はフッ化アパタイト，炭酸アパタイト，リン酸三カルシウムである．現在，30 ヶ国以上がリン鉱石を生産しており，2016 年の世界におけるリン鉱石の年間生産量は約 2 億 5500 万トンであるとアメリカ地質調査所（United States Geological Survey）が報告している [3].

世界人口の増加や開発途上国の生活水準改善による食糧需要の増加で世界におけるリン鉱石の生産量は Fig. 1.1 [3, 4]に示すように年々増加し，今後益々の需要増加が見込まれる．これらのことから資源の枯渇が危惧されている [1]. リン鉱石が枯渇するまでの年数を検討した文献はいくつかあるが [5-8]，一説では枯渇まで 300 年～400 年と言われている [8]. リン鉱石生産国及び地域の上位 3 地域は中国，アメリカ，モロッコ・西サハラであり，この 3 地域は全世界のリン鉱石生産量の約 74%を占めている [3]. しかし，リン鉱石の主要生産国の 1 つであるアメリカはリン鉱石の輸出制限を行っており [8], 2009 年以降は日本への輸出は皆無で近年では輸出そのものを行っていない [3, 9, 10]. また，中国もリン鉱石の輸出を度々制限している [11, 12]. モロッコ・西サハラで採掘されるリン鉱石は全世界に輸出されているがカドミウムを多く含んでいるため，環境汚染やカドミウム処理による製品生産の高コスト化が懸念されている [13]. そのためリン鉱石は入手が困難になりつつあり，価格高騰が続いている．

日本ではリン鉱石が産出されないため，その全量を輸入に頼っている．日本のリン鉱石の輸入量は Fig. 1.2 に示すように 2012 年から減少傾向となっている．これは肥料を製造する企業等が原料をリン鉱石から一部をリン酸やリン酸アンモニウムに切り替えているためであると考えられる [4]. また，リンの主な使用用途である肥料も農地縮小や施肥技術の開発によって需要が低下し，Fig. 1.3 [4]に示すようにリンの国内需給も減少傾向である．しかし，工業用原料となる黄リンの輸入量は Fig. 1.4 [4]に示すように 2014 年以降では増加傾向にあり，リン



の輸入は日本にとって未だに不可欠であると言える。現在、リン資源を有していないスイスやドイツなどでは下水や汚泥からのリン回収が義務付けられており、リンリサイクルの取り組みが積極的に行われている。日本も同様にリン資源を有していないため、将来的にはリンの入手が困難になる可能性があり早々に対策が必要であると考ええる。

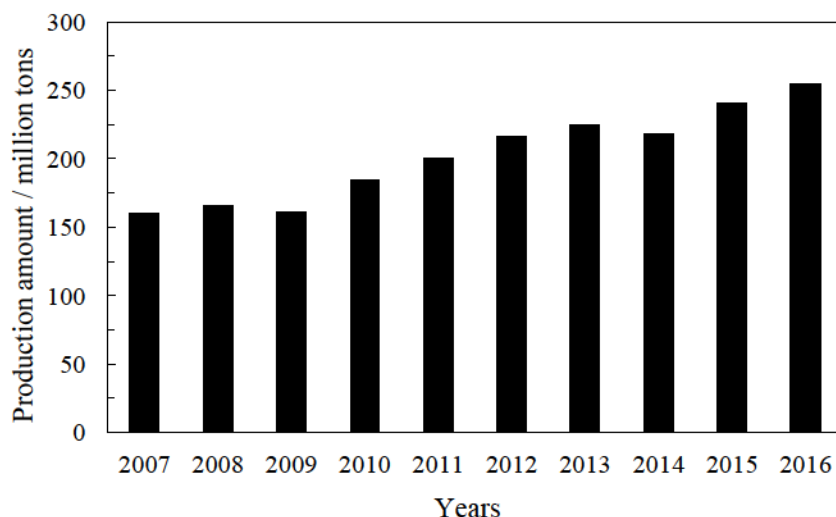


Fig. 1.1 Total world productions of phosphate rock.

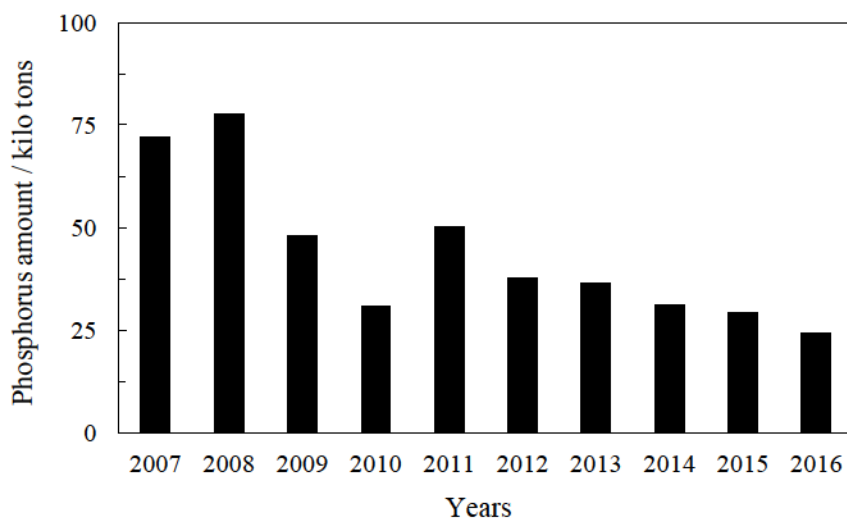


Fig. 1.2 Import volumes of phosphate rock in Japan.

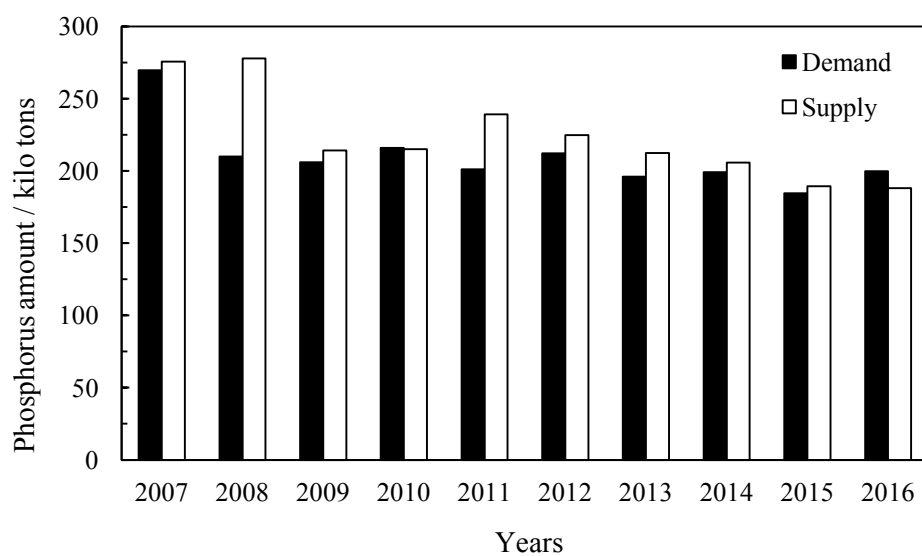


Fig. 1.3 Supply and demand changes of phosphorus in Japan.

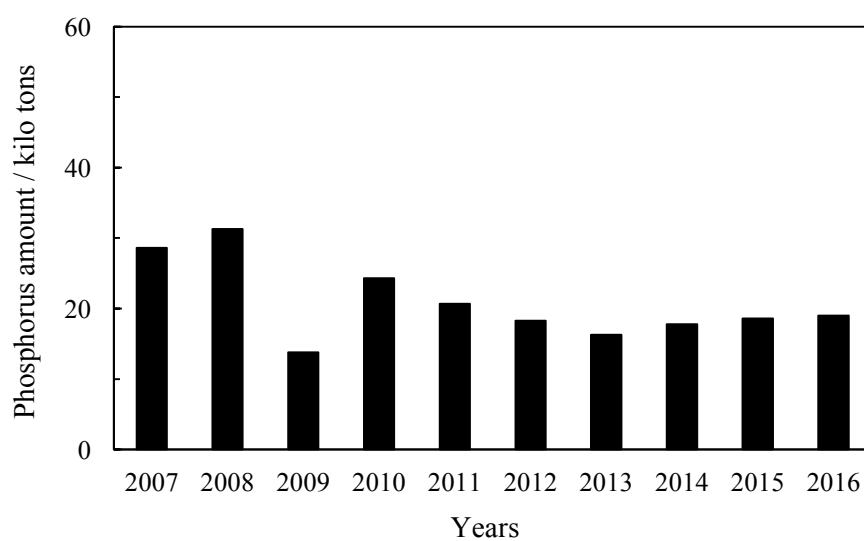


Fig. 1.4 Import volumes of white phosphorus in Japan.

## 1.2 環境中に拡散したリン

リンは水に溶けやすく，自然環境中でリン酸イオンとして存在し，温度や pH などの違いによって以下の電離式のように価数が増減する．



海や河川，湖の pH は概ね 6.5～8.5 といわれており，リンは主に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{HPO}_4^{2-}$  として水環境中に存在している．Bennett ら [14]によれば全世界で年間約 0.2 億トンものリンが川や土壌などを介して海へ流れ出ている．Fig. 1.5 に大竹ら [15]が推定した日本国内の 2017 年の下水処理施設及びし尿・汚泥処理施設に流入するリンのフローを示す．食飼料や鉄鉱石等に含まれているものと合わせる年間約 52 万トンのリンが日本に持ち込まれている．食料消費や各種産業を経由して下水及びし尿・汚泥処理施設に流入するリンは約 7.2 万トンで，そのうち約 88% のリンが再利用されずに自然環境中に放出されている．処理施設から放出する水に含まれているリンだけでなく，汚泥や産業廃棄物に含まれているリンも雨などによって土壌を介して流れ出ることが考えられ，多くのリンが水域環境に放出されていると推測する．

海や湖沼などにリンが大量に流入すると，プランクトンや藻類の増殖に大きく影響を及ぼすことで富栄養化を引き起こすこともある [16, 17]．中でも，*Microcystis* 属などに代表される藍藻類はアオコを形成し，pH の上昇，悪臭や景観の悪化，毒素生成による家畜への被害を引き起こすと報告されている [18, 19]．また，海水温の上昇により熱帯性の有毒プランクトンである *Alexandrium tamiyavanichii* などが日本の沿岸部で発見されている [20]．これら有毒プランクトンが富栄養化によって大量に増殖することで人体に直接的な被害を与える危険性もある．滋賀県の琵琶湖では赤潮やアオコが大量発生して琵琶湖を水源とした水道水の異臭や養殖産業に被害が生じ，1980 年に滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例が制定された．リンが海や川，湖沼などへ過剰に排出されることで富栄養化を引き起こすことが大きな問題となっている [21, 22]．

これらのことから水域環境に流入するリンを回収することは資源確保の問題だけでなく環境汚染の対策にもなり社会的な重要性は高いと考える．

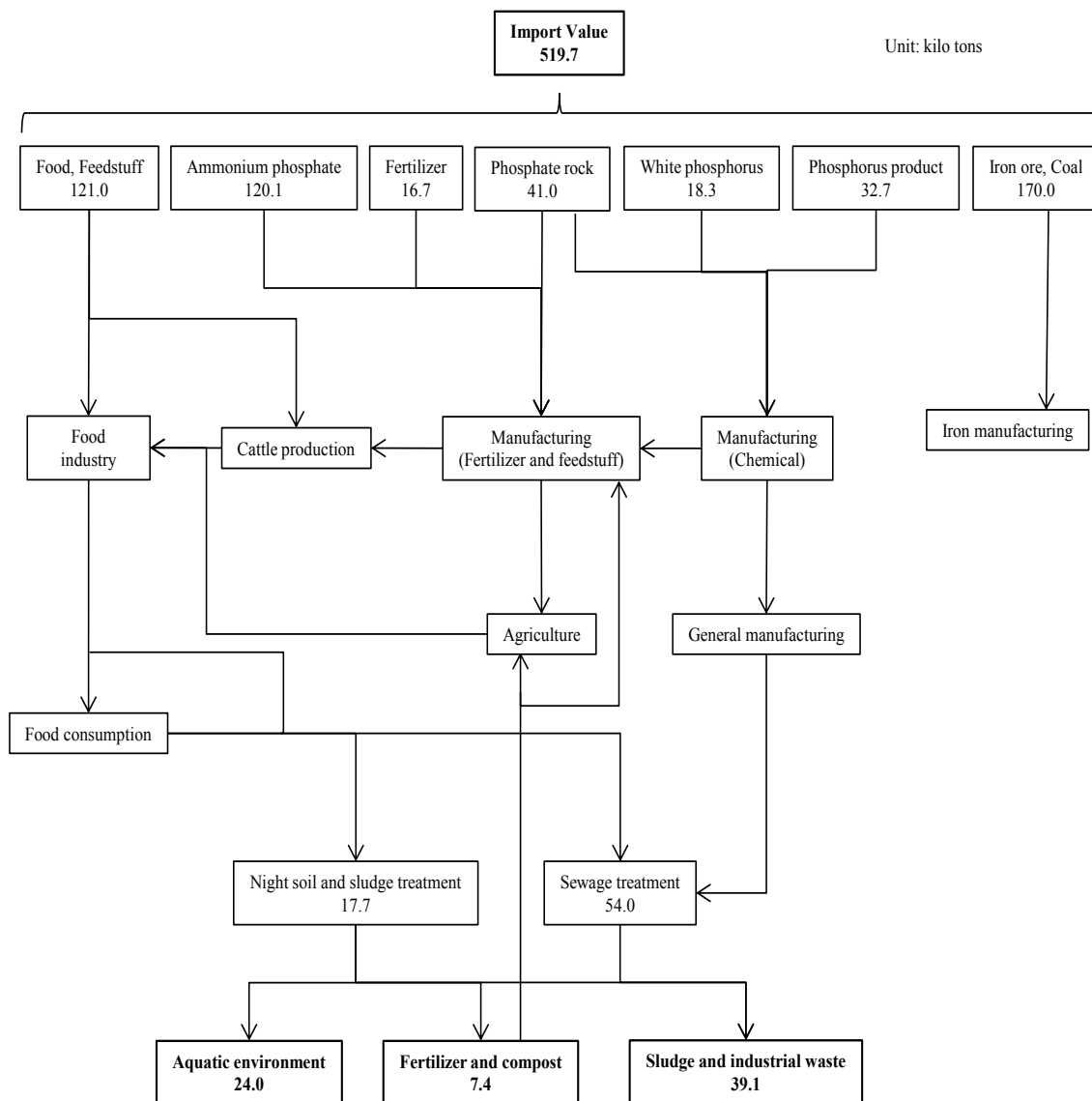


Fig. 1.5 Inflow and discharge of phosphorus in sewage, night soil and sludge treatment plant in Japan.

### 1.3 環境中のリン除去・回収技術について

環境中に拡散したリンの除去・回収法としては、生物学的リン吸着法、凝集沈殿法、吸着法、晶析法等がある。

水処理の歴史は1914年に Arden と Lockett によって活性汚泥法 [23]が開発されたことが始まりと言われている。これは好気性の微生物が水中汚濁物質である有機物質を酸化分解することを利用して水を浄化する方法である。この活性汚泥法をリン吸着に応用した嫌気 - 好気法 (Anaerobic-Oxic, 以下 A/O 法) や嫌気 - 無酸素 - 好気法 (Anaerobic-Anoxic-Oxic, 以下 A<sup>2</sup>/O 法) などの生物学的リン吸着法がある。

A/O 法はまず嫌気槽で微生物が有機物質を分解する代わりにリンを放出する。次に好気槽へ移ることで微生物が放出したリン量以上のリンを取り込むことを利用して有機物質とリンを吸着する方法である [24]。

A<sup>2</sup>/O 法は嫌気槽と好気槽の間に無酸素槽を導入することで微生物が呼吸をするために硝酸を分解し酸素を取り込み、分解された窒素は大気中に放出される [24]。これにより、排水の有機物質、リン、窒素を同時に吸着している。しかし、これらの方法は雨天などによる流入水の水質変動などでリン吸着能力が不安定になる。さらに処理後に残渣として残る汚泥量が増加するというデメリットもある。また、最終的に処理された水を返流水として他の処理施設に送るため、他の施設に与える処理負荷が大きくなってしまう。

凝集沈殿法は排水中に凝集剤を添加し、それらと反応したリンを難溶性化合物として沈殿させる方法である。凝集剤としては硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ塩化アルミニウム (以下 PAC)、石灰などが用いられている [25]。この方法では凝集剤が高価である点と汚泥の発生がデメリットとして挙げられる。

A/O 法や A<sup>2</sup>/O 法等の生物学的リン吸着法と凝集沈殿法を組み合わせたものがフォストリップ法 [26]で、これは微生物が生物学的リン吸着法によって処理された高濃度のリンが含まれている水に石灰を添加することでリン化合物を生成して沈殿させる方法である。この方法は返流水による他施設への負荷を軽減できるが、汚泥量の増加や処理能力の安定性は解決できない。

吸着法はジルコニアフェライト系などの吸着材を処理水に投入することで、吸着材にリンを吸着して回収する方法である [27-29]。吸着後の材料は水酸化ナトリウムを使用してリンを脱着させることで回収する。脱着後の吸着材は再利用されるが、吸着性能が大きく低下することに加えて高コストであるという点が課題である。

下水処理の過程で生じる焼却灰からリンを回収する灰抽出法 [30]や還元溶融法 [31]などもある。灰抽出法は酸やアルカリを用いて焼却灰等からリンを溶出



し、晶析法を用いてリンを回収する灰抽出法もあるが使用する薬剤が多いことに加え、処理工程が複雑になることや処理灰の利用方法検討などが課題として挙げられる。還元溶融法は完全還元溶融法と部分還元溶融法の 2 つがある。完全還元溶融法は焼却灰に含まれているリン酸を電気炉内で還元することで純度の高い黄リン等を得る方法であるが、黄リンは消防法の危険物第 3 類に指定されており毒性も強いいため取り扱いに注意が必要である点と運用に要するエネルギーコストが大きいことが課題である。

一方、部分還元溶融法は焼却灰にカルシウムやマグネシウムを添加し電気炉内で還元することでリン等を主成分とするスラグを生成し肥料として利用する方法である。この方法もエネルギーコストが大きいことに加え、生成物に含まれる一部の有害物質が基準値を超える可能性がある。

晶析法は反応槽に薬剤や材料を投入することでリン酸マグネシウムアンモニウム（ストラバイト）を析出する方法（MAP 法） [32]とリン酸カルシウムの一種であるヒドロキシアパタイト（HAp） [33]を析出する方法（晶析脱リン法）がある。

MAP 法はマグネシウムを薬剤によって添加し、pH 調整を行うことでストラバイトを析出させている。MAP 法は析出物の回収が容易であることに加え析出するストラバイトは純度が高く肥効性が高いため、回収したストラバイトをそのまま肥料として使用することができる。しかし返流水などのリン濃度が 100 mg/L を超えるような高濃度の処理水で高い効果を発揮するが、処理後のリン濃度が良くて 10 mg/L 程度と処理能力に不安がある [34]。添加剤であるマグネシウムが高価であるという問題点もある。

晶析脱リン法はリン鉱石や骨炭などの種結晶 [35-37]を反応槽に投入し、カルシウムや pH 調整用の薬剤を添加することで種結晶表面に HAp を析出する。この方法は MAP 法と同様に純度の高いリン化合物を得ることができ回収が容易なため、回収後はそのまま肥料として使用することができる。処理後のリン濃度も 0.5 mg/L 以下にすることが可能であり処理能力が優れている。しかし、処理水中に炭酸イオンが多く含まれていると種結晶表面に炭酸カルシウムを析出する [38]。その結果、表面が炭酸カルシウムで覆われてしまい種結晶としての役割を果たすことができないという問題がある。

現在、リン資源の再利用という観点から各自治体の下水処理施設やし尿処理施設で MAP 法や晶析脱リン法が導入され始めている。特に MAP 法は大阪府大阪市、福岡県福岡市、島根県松江市等の自治体で運用されている。一方、晶析脱リン法はドイツやオランダ等の一部の国では導入されている。日本では岐阜県下呂市、三重県熊野市、福島県北塩原村等で運用されているが脱炭酸工程を必要とすることからあまり普及していない。



## 1.4 晶析脱リン法に用いる種結晶の開発と歴史

晶析脱リン法は処理能力に優れ、リンを純度の高いリン酸カルシウムとして回収できることから非常に有効なリン除去・回収方法であると言える。当初、種結晶としてリン鉱石、骨炭などが用いられたが、炭酸イオンによって処理能力が大きく低下してしまう。一方、ドイツでは種結晶として用いられているカルサイトは炭酸イオンによる阻害を大きく抑えることができるが処理の際に多量の消石灰を必要とすることもあると報告されている。そのため、種結晶単独での炭酸イオンによる阻害の抑制に至っていない。

一方、日本では脱炭酸工程を必要としない種結晶として酸化マグネシウムやケイ酸カルシウム水和物を主成分とする種結晶が開発されてきた。これらの種結晶は処理水中に炭酸イオンが含まれていても優れたリン処理能力を発揮することが実証されているにも関わらず、いずれも実用化に至っていない。実用化に至らない要因として人工的に作製したものでは製造コストがかかるため、種結晶の価格を抑えることが難しいということが考えられる。そのため、種結晶は安価に入手できる可能性がある自然界に豊富に存在する天然材料のようなものが好ましい。

## 1.5 新たな種結晶開発の可能性

晶析脱リン法を普及させるためには低コストの種結晶の開発が不可欠である。また、種結晶に適した材料を選択する際に、①リン酸カルシウム析出能に優れていること、②炭酸イオンによる影響を受けにくいことという2点が重要になってくる。そこで本研究では以下のような理由でCaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系化合物に着目した。

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系化合物は天然鉱物として地球上に多く存在する。天然のCaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系化合物にはディオプサイドやオケルマナイトなどマグネシウムを含んでいる化合物が存在している。もし含まれているマグネシウムを水溶液中で溶出するようなものであれば、マグネシアクリンカのように炭酸イオンによるリン吸着性能の低下を抑制できる可能性がある。また、カルシウムを多く溶出するものであればカルシウムを添加せずにリンを吸着できる可能性がある。

これらの中でも人工的に作製したディオプサイドは生体内でリン酸カルシウムの一種で歯や骨の主成分であるHApを析出し、生物学的安全性にも優れていることが多くの研究で明らかとなり、生体材料として研究が盛んに行われている。

る。したがって、ディオプサイドのような  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物は水溶液中でリン酸カルシウムを析出することでリンを吸着できる可能性が高い。

## 1.6 本研究の目的と意義

本研究では  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物に注目し、晶析脱リン法の種結晶に用いるために必要な天然材料の条件を明らかにすることを目的とし、人工的に合成した  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物を利用して基礎的検討を行った。

第2章では、以下の第3章～第5章で実施する  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物の合成方法やリン酸カルシウムの析出、リン吸着の実験方法について記述した。

第3章では、 $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物の中で晶析脱リン法の種結晶として適した化合物を特定するため、固相反応法により  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物を作製してリン酸カルシウムの析出特性を評価した。これまでディオプサイドやウォラストナイトについては生体材料等を目的としてリン酸カルシウム析出特性の評価が行われてきた。しかし、その他の組成の材料についての報告は少ない。そこで、ディオプサイドやウォラストナイトなどの各種の  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物を固相反応法によって作製し、水溶液に浸漬することで析出能を評価した。

第4章ではゾル-ゲル法によりディオプサイドを合成しリン酸カルシウム析出能を評価した。ゾル-ゲル法の大きな利点として低温焼成が可能であるということが挙げられる。Iwata らの報告ではゾル-ゲル法でディオプサイドを作製する際の焼成温度を高くするほど結晶化度は高くなると報告 [39]している。そこでゾル-ゲル法によるディオプサイド合成時の焼成温度と結晶化度の関係を調べた。そして、ディオプサイドの結晶性がリン酸カルシウム析出特性に影響を与えるのか検討した。

第5章ではディオプサイドのリン吸着特性を検討した。まず、ディオプサイドの擬似体液中のリンやカルシウムと反応してリン酸カルシウムを析出する特性を利用し水溶液中のリンを吸着できるのか検討した。さらにリン水溶液中、炭酸イオンを含有するリン水溶液中でのリン吸着能を調べた。また、天然のディオプサイドについてその結晶相、組成等を調べ、リン吸着能を評価し合成したディオプサイドとの比較を行った。また、現在使用されている他のリン吸着材とリン吸着能を比較することでディオプサイドの有用性を評価した。

最後に、第6章では本研究で得られた結論を述べた。

## 第 2 章

### 実験方法

#### 2.1 試料作製方法

##### 2.1.1 固相反応法による CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物の合成

固相反応法により CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物として CaCO<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> (試薬特級, 和光純薬工業社製) をディオプサイド, オケルマナイト, ウォラストナイト, フォルステライト, プロトーエンスタタイトの組成になるように秤量し湿式で混合し配合材とした。

配合材を 1100°C で 2 時間仮焼き後, 1300°C~1440°C の所定の温度で本焼成を行うことで試料を作製した。焼成は高速昇温電気炉 (NL-2025D; モトヤマ社製) で行った。各試料は目開き 32  $\mu\text{m}$  のふるいを全通するまで粉碎した。各試料の秤量割合と本焼成の温度を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Quantity of reagent synthesized CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> compounders. [wt%]

	CaCO <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Sintering temperature [°C]
Diopside	38.4	15.5	46.1	1300
Akermanite	55.5	11.2	33.3	1400
Wollastonite	62.5	-	37.5	1350
Forsterite	-	57.3	42.7	1400
Protoenstatite	-	37	63	1440

##### 2.1.2 ゼル-ゲル法によるディオプサイドの合成

ディオプサイドを合成するため Ca : Mg : Si のモル比が 1 : 1 : 2 になるよう Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (試薬特級, 和光純薬工業社製) を 29.52 g (0.125 mol), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (試薬特級, 和光純薬工業社製) を 25.41 g (0.125 mol) 秤量してエタノール 150 mL に溶解した後, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (和光特級, 和光純薬工業社製) を 55.4 mL (0.250 mol) 加えて 1 時間攪拌し, 80°C で 24 時間静置することによって無色透明のゲルを得た。このゲルを乾燥・粉碎してゲル粉体を得た後, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C で本焼成を 2 時間行った後, 乳鉢によって粉碎し試料とした。

### 2.1.3 天然材料

中国（山東省，2017 年）で採掘された天然材料（CND）とブラジル（Mineração São Judas 社製）で採掘された天然材料（BND）を目の開き 53 $\mu$ m のふるいに全通するまで粉碎し試料とした（以下 CND と BND を天然ディオプサイドとする）。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDXL300；リガク社製）によって CND と BND のスペクトルを 2 次ターゲット法によって測定することで定性分析を行った。2 次ターゲットは RX-9（ターゲット用結晶；リガク社製），銅，モリブデンを用いた。主な含有元素であるカルシウム，マグネシウム，鉄の定量分析を誘導結合プラズマ（以下 ICP）発光分析装置（SPECTRO BLUE FMX26；SPECTRO 社製）で ICP 発光分析法によって測定した。含有結晶相の同定分析を粉末 X 線回折（MiniFLex；リガク社製，以下 XRD）で行った。

### 2.1.4 各試料の評価

各試料について XRD による同定分析と差動型示差熱天秤（TG 8120；リガク社製，以下 TG-DTA）による熱分析，走査型電子顕微鏡（S-2600N；日立製作所社製，以下 SEM）による表面観察を行った。

比表面積測定は比表面積測定装置（モノソーブ MS-21；ユアサアイオニクス社製）を用いて，Brunauer–Emmett–Teller（BET）1 点法で窒素ガスとヘリウムガスを流して行った。



## 2.2 リン吸着能の評価方法

### 2.2.1 モリブデンプルー法による水溶液中のリン濃度の測定

モリブデンプルー法 [40]を用いて、リン濃度を測定して以下のように各試料のリン吸着能の評価を行った。サンプリングした各溶液を 20 mL 秤量し酸性アスコルビン酸溶液 0.5 mL を加え倒立混合し、2 分後に酸性モリブデン酸溶液 0.5 mL を加え倒立混合した。この溶液試料を 20 分攪拌した後に分光光度計 (U-5100 ; 日立製作所社製) を用いて 883 nm の吸光度を測定し水溶液中のリン濃度を測定した。

### 2.2.2 リン酸緩衝液中でのリン酸カルシウム析出実験

リン酸緩衝液 (Phosphate Buffered Saline, 以下 PBS) 中でのリン酸カルシウム析出能を以下のように評価した。NaCl, KCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級, 和光純薬工業社製) を秤量し, 蒸留水製造装置 (WG203 ; ヤマト科学社製) で精製した蒸留水に加えることで PBS を調製した。PBS の組成を Table 2.2 に示す。37°C に保持した 1 L の PBS に各試料 1.0 g を浸漬し 1 時間攪拌を行った。攪拌後に室温で 24 時間静置し, デカンテーションを行って各試料を回収した。回収後, 各試料表面のリン酸カルシウムの析出状況を SEM による表面観察と XRD により同定により行った。

Table 2.2 Ionic concentrations of PBS.

Ions	mmol/L
$\text{Na}^+$	145.00
$\text{K}^+$	4.20
$\text{Ca}^{2+}$	1.00
$\text{Cl}^-$	140.60
$\text{HPO}_4^{2-}$	9.60

### 2.2.3 リン水溶液中でのリン吸着実験

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (試薬特級, 和光純薬工業社製) を蒸留水に溶解し, 100  $\mu\text{mol/L}$  (9.50 mg/L) のリン水溶液を調製した。リン水溶液 100 mL 中に各試料 0.1 g 加え攪拌して 5, 10, 15, 30 分後にサンプリングしモリブデンプルー法によりリン濃度を測定した。

#### 2.2.4 炭酸イオンを含む水溶液中でのリン吸着実験

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  (試薬特級, 和光純薬工業社製) を用いて Table 2.3 の組成のリン水溶液及び炭酸水溶液を調製した.

各リン水溶液 100 mL に対し, ゼル-ゲル法で合成し  $650^\circ\text{C}$  で焼成することによって得たディオプサイドを 0.1 g 加えて攪拌し, 15, 30, 60 分経過後にサンプルリングしてリン濃度をモリブデンブルー法によって測定した.

Table 2.3  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  Concentrations of Prepared Aqueous Solutions.

Solution	Content / mg/L		
	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$
P25	25	-	-
P25C40	25	40	-
P25C100	25	100	-
P25C150	25	150	-
P25C200	25	200	-
P25C200CA	25	200	40
C50	-	50	-
C100	-	100	-
C150	-	150	-
C200	-	200	-

#### 2.2.5 模擬排水中でのディオプサイドのリン吸着実験

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  (試薬特級, 和光純薬工業社製),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (試薬特級, 関東化学社製) を Table 2.4 の組成のように調製し, これを模擬排水とした. リン濃度を  $66 \mu\text{mol/L}$  ( $6.27 \text{ mg/L}$ ) になるように蒸留水で希釈した模擬排水, および比較としてリン水溶液 ( $66 \mu\text{mol/L}$ ) それぞれ 100 mL に試料 0.1 g を加え攪拌し 5, 10, 15, 30 分経過後にリン濃度をモリブデンブルー法により測定した. また, リン濃度を  $3300 \mu\text{mol/L}$  ( $313.41 \text{ mg/L}$ ) になるように蒸留水で希釈した模擬排水, リン水溶液それぞれ 250 mL に試料 0.25 g を加え攪拌し 60, 180, 300 分経過後のリン濃度を同様にモリブデンブルー法で測定した.



Table 2.4 Ion concentrations of pseudo wastewater.

Ions	mmol/L
$K^+$	66.6
$NH_4^+$	74.2
$Ca^{2+}$	50.0
$Mg^{2+}$	27.2
$PO_4^{3-}$	3.31
$Cl^-$	99.1
$NO_3^-$	63.3
$SO_4^{2-}$	64.3

## 第 3 章

### 固相反応法により合成した

### CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物のリン酸カルシウム析出特性

#### 3.1 緒言

これまで CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物についてはディオプサイドやウォラストナイトについて生体材料として用いるために擬似体液中 [41]でのリン酸カルシウム析出能の評価が行われてきた。しかし、他の組成についての報告は少ない。そこで、本章ではディオプサイドやウォラストナイトなどの各種の CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物を固相反応法によって作製し、リンを含む水溶液に浸漬することでリン酸カルシウムの析出能を評価しリン吸着の指標とした。カルシウムのイオン濃度が低い Table 2.2 のイオン濃度に調整した PBS 中での CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系化合物のリン酸カルシウムの析出能を評価した。

#### 3.2 結果と考察

##### 3.2.1 各試料の同定分析

各試料の XRD 図形を Fig. 3.1 に示す。この結果から、いずれもディオプサイド、オケルマナイト、ウォラストナイト、フォルステライト、プロトーエンスタタイトを主成分とする試料が得られたことが分かった。

各配合剤の TG-DTA の結果を Fig. 3.2～Fig. 3.6 に示す。オケルマナイト、フォルステライト、プロトーエンスタタイトの配合材は 300°C～400°C で重量減少と吸熱反応が見られた。これは試薬を湿式混合しているため残存した水分が蒸発したためと考えられる。

また、ディオプサイド、オケルマナイト、ウォラストナイトの配合材は 700°C～850°C まで急激な重量減少が見られた。これは試薬 CaCO<sub>3</sub> の CO<sub>2</sub> が脱離したと考えられる。一方、全ての配合材の DTA 曲線で 600°C 付近に大きな発熱ピークが確認できた。フォルステライト、プロトーエンスタタイトでは重量減少を伴っていないことから、配合材に含まれている SiO<sub>2</sub> が β-石英に転移したと思われる。

Fig. 3.2 に示した固相反応法のディオプサイド組成の配合試料の TG-DTA 結果

では 1300°C 付近に緩やかな発熱ピークが確認できた. さらに, Fig. 3.1 の XRD の結果から 1300°C で焼成した固相反応で得られた粉末は高いディオプサイドの回折図形がみられた. これらのことから, 固相反応法の配合粉末試料の TG-DTA 結果にみられる 1300°C 付近の緩やかな発熱ピークはディオプサイドの結晶化によるものであると推測できる.

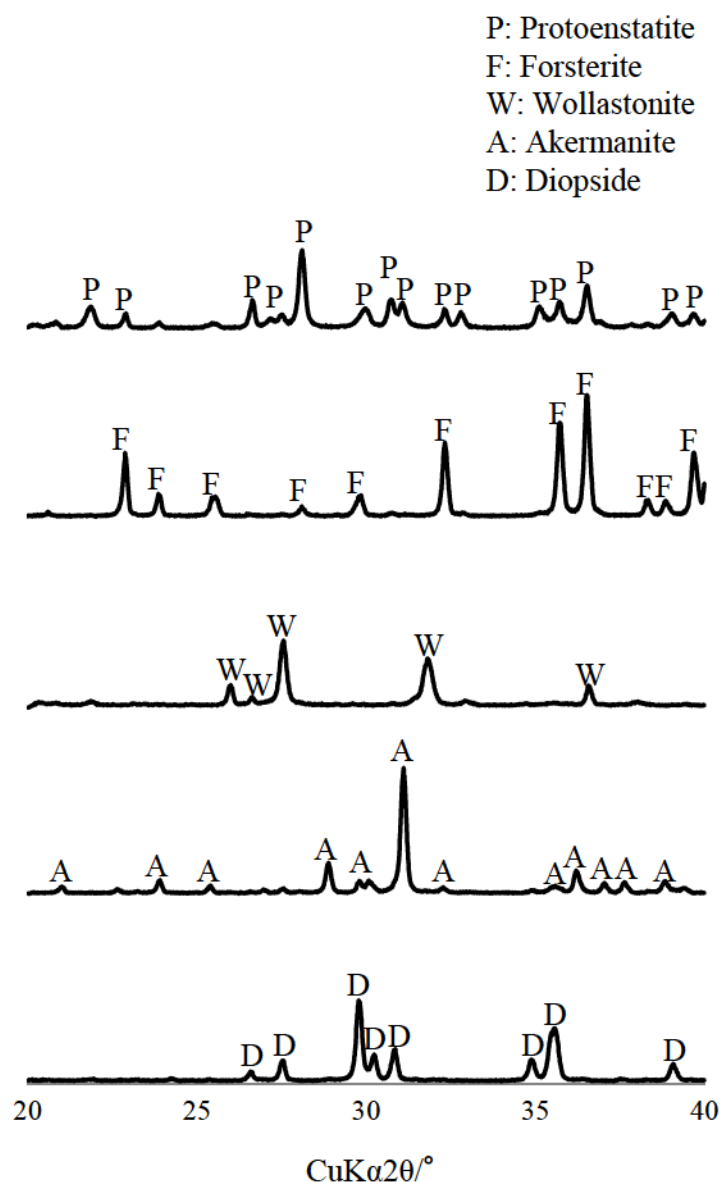


Fig. 3.1 XRD patterns of synthesized CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> compounds. Samples were synthesized by sintering compounding agents at each temperature shown in Table 2.1.

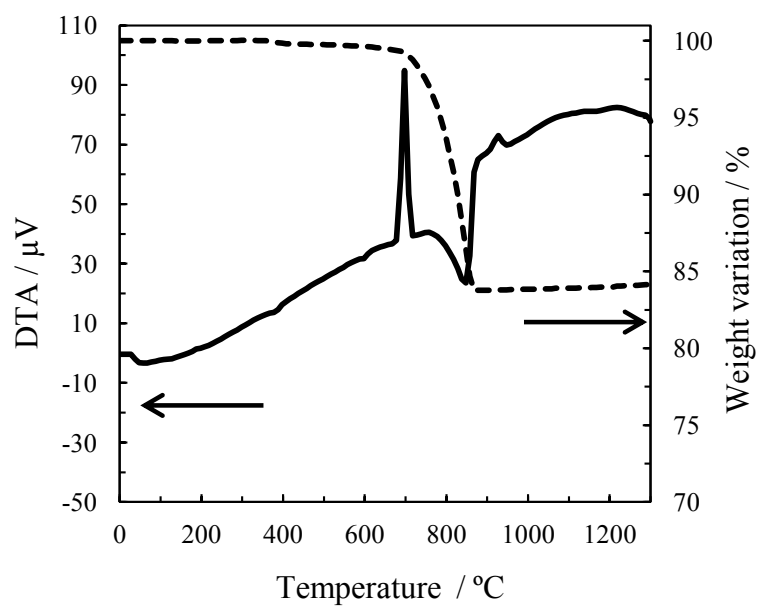


Fig. 3.2 DTA-TG curves of row material of Diopside heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

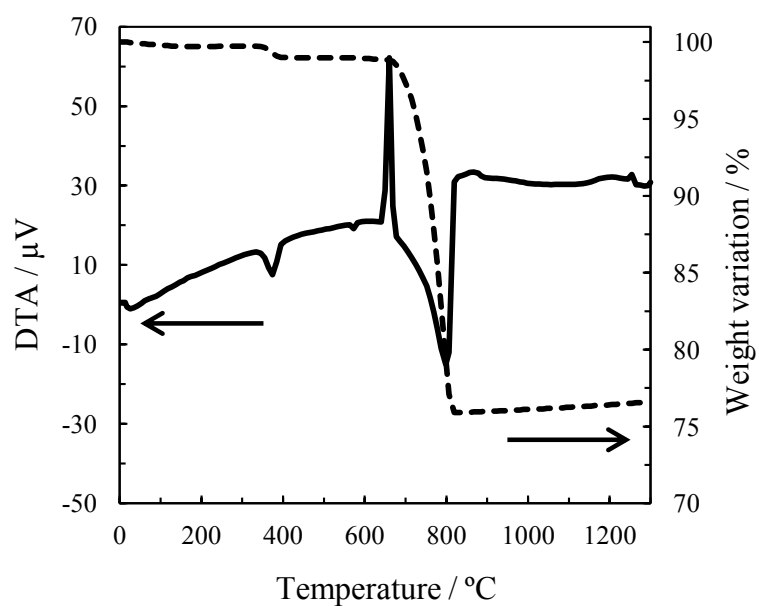


Fig. 3.3 DTA-TG curves of row material of Akermanite heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

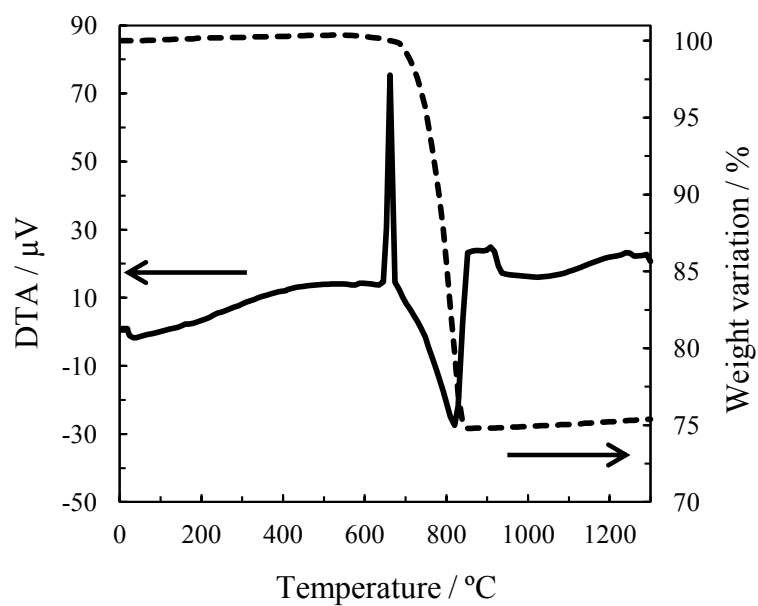


Fig. 3.4 DTA-TG curves of row material of Wollastonite heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

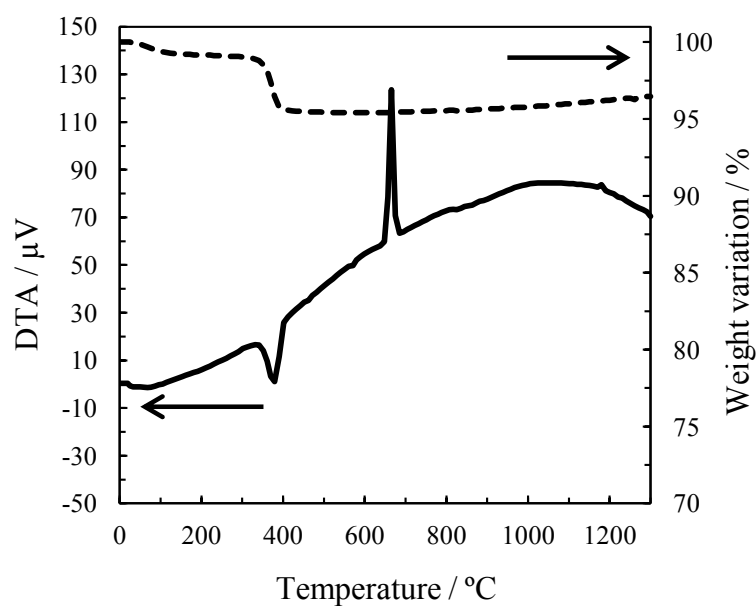


Fig. 3.5 DTA-TG curves of row material of Forsterite heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

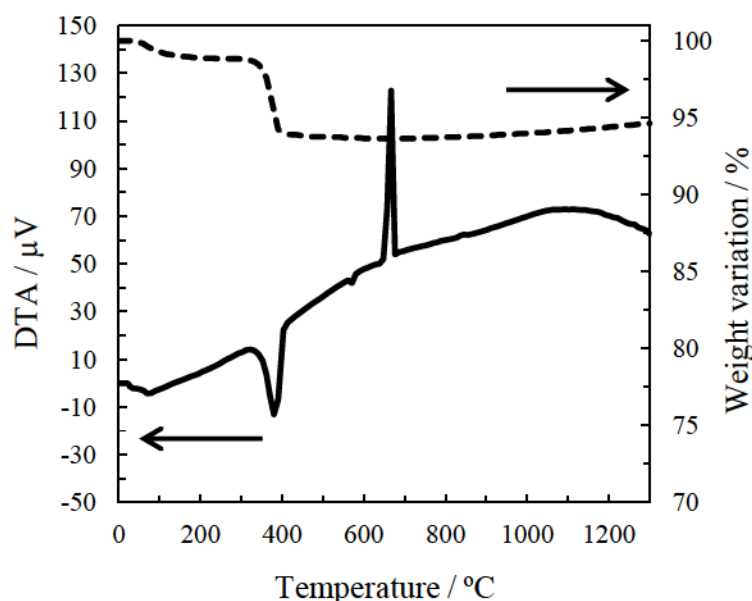


Fig. 3.6 DTA-TG curves of row material of Protoenstatite heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

### 3.2.2 PBS 浸漬実験によるリン酸カルシウム析出の評価

PBS に浸漬した後の各試料の XRD 図形を Fig. 3.7～Fig. 3.11 に、各試料の PBS 浸漬前後の SEM 写真を Fig. 3.12～Fig. 3.16 に示す。

ディオプサイドとウォラストナイトは 32°付近に新たな回折図形を確認することができ、SEM 写真によっても表面に析出物が観察できた。32°付近に特徴的な回折図形を有するリン酸カルシウムとして HAp とリン酸オクタカルシウム（以下 OCP）が考えられる。小久保らはケイ素を含有する材料は生体内や SBF 中で Ca/P モル比（以下 Ca/P）が小さい非晶質リン酸カルシウムを材料表面に形成し、これが成長することで HAp になると報告 [42]している。また、OCP は水を含む層が解離し HAp となる [43]ことからこの析出物は HAp と考えられる。フォルステライトとプロトエンスタイトは HAp と思われる明確な回折図形は確認できなかったが、SEM 写真では表面に析出物が観察できた。一方、オケルマナイトでは XRD でも SEM でも新たな析出物は確認できなかった。

以上のようにディオプサイドとウォラストナイトは PBS に 1 時間浸漬することで HAp を析出することがわかった。これは、ケイ素は水と反応することで HAp の核形成を促すと報告されていること [44]、および高カルシウム濃度の擬似体液にシリカゲルを浸漬することで HAp が析出する Li らの報告 [45]からも推測できる。すなわち本研究でも PBS 中でディオプサイドやウォラストナイトはケイ素を溶出し表面で HAp の核形成を促した結果 HAp が生成したと考えられる。



第 1 章で述べたように晶析脱リン法において水溶液中に炭酸イオンが多く含まれていると炭酸カルシウムの析出によってリン吸着能が大きく低下することがあると報告されている。PBS には炭酸イオンを添加していないが、 $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物も炭酸イオンが多く含まれている水溶液中では同様の影響を受ける可能性がある。しかし、マグネシウムを水溶液中で溶出するような材料であれば、炭酸マグネシウムカルシウムが炭酸カルシウムより優先的に析出することで炭酸カルシウムの析出を抑制することがあると報告されている。ディオプサイドはマグネシウムを含むため水溶液中でマグネシウムを溶出する可能性があり、ウォラストナイト等より炭酸イオンの影響を受けにくい可能性がある。そのため、リン吸着・回収材としてディオプサイドは他の  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物より優れていると考えることができ、以下ではディオプサイドを主成分とする材料について検討することにする。

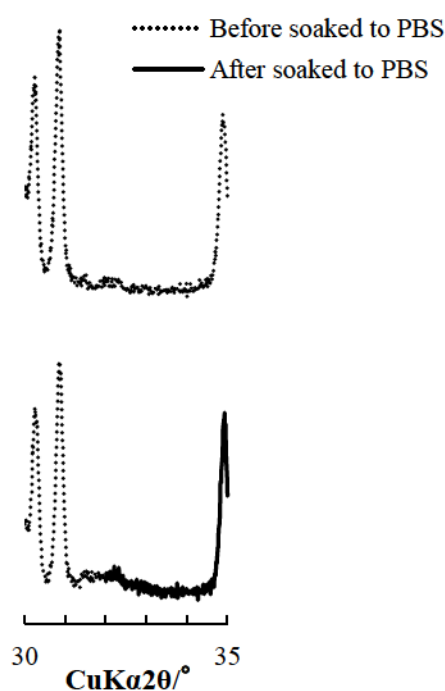


Fig. 3.7 XRD patterns of Diopside after soaked to PBS.

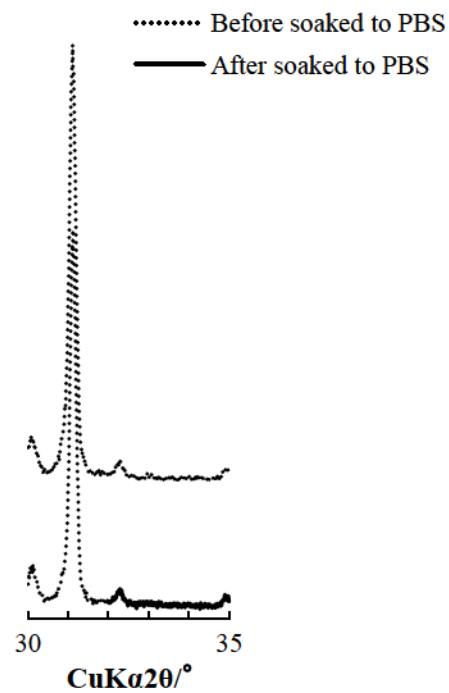


Fig. 3.8 XRD patterns of Akermanite after soaked to PBS.

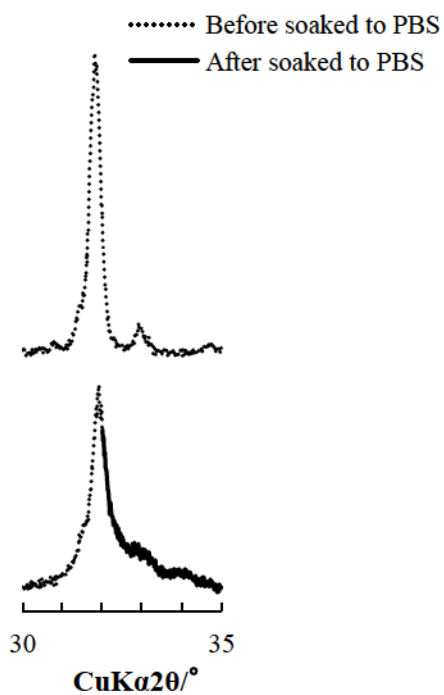


Fig. 3.9 XRD patterns of Wollastonite after soaked to PBS.

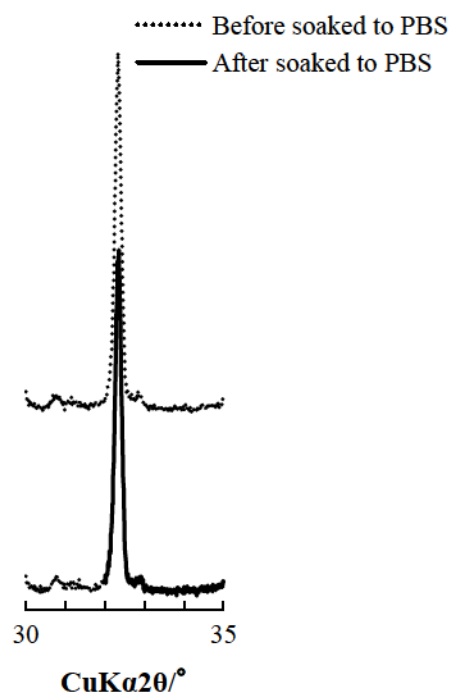


Fig. 3.10 XRD patterns of Forsterite after soaked to PBS.

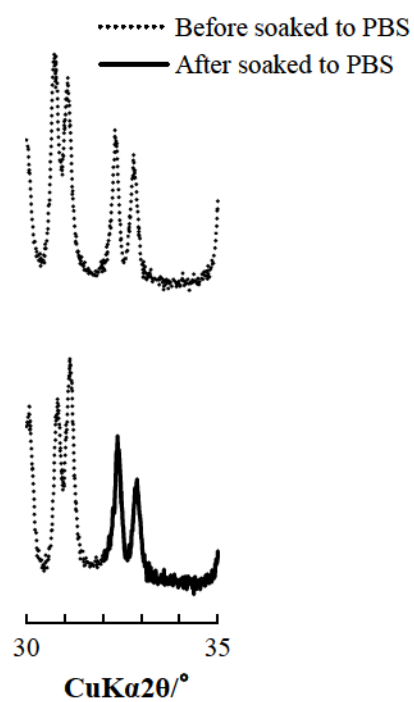


Fig. 3.11 XRD patterns of Protoenstatite after soaked to PBS.

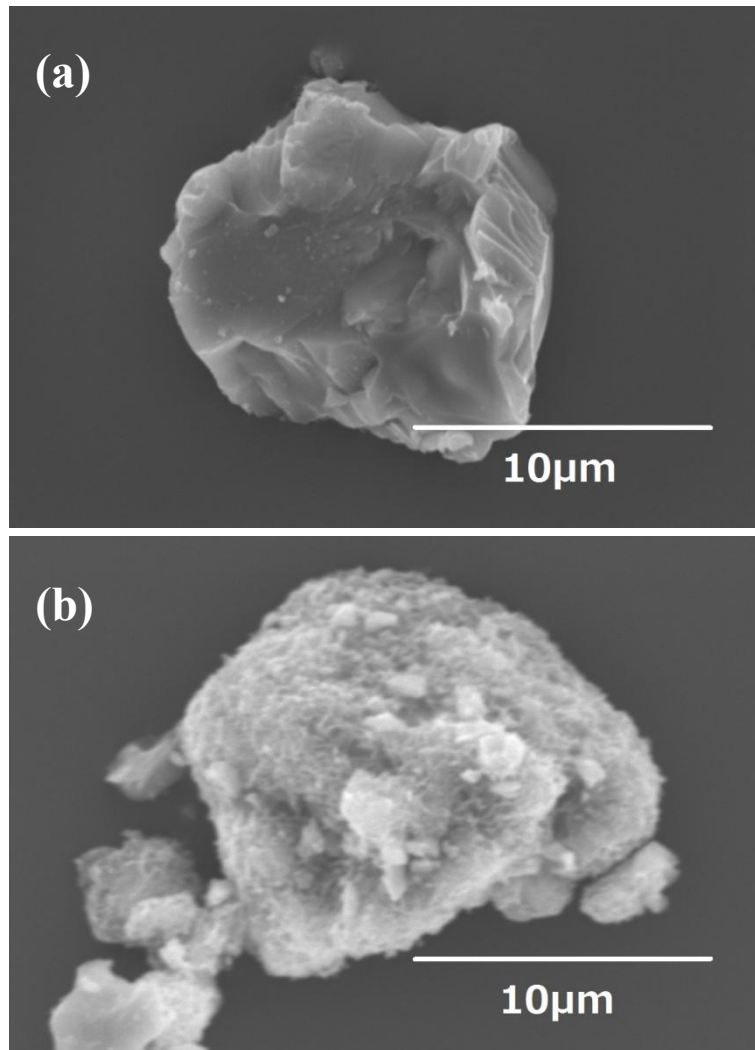


Fig. 3.12 SEM images of Diopside after soaked to PBS.

(a) Before soaked to PBS

(b) After soaked to PBS

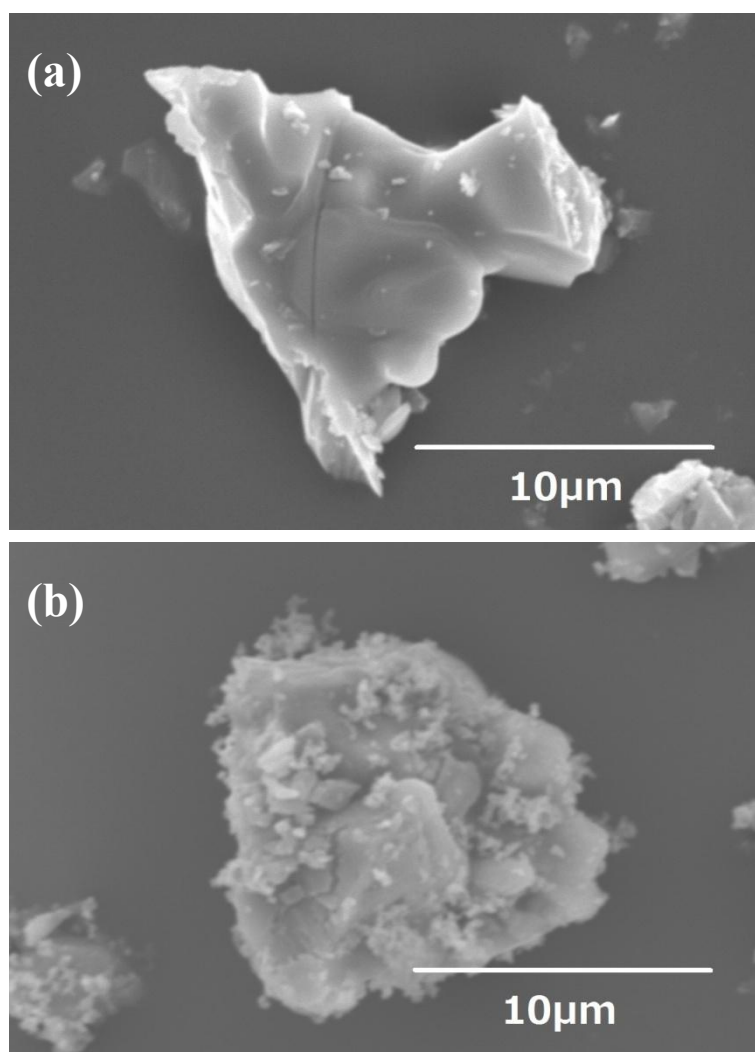


Fig. 3.13 SEM images of Akermanite after soaked to PBS.

(a) Before soaked to PBS

(b) After soaked to PBS



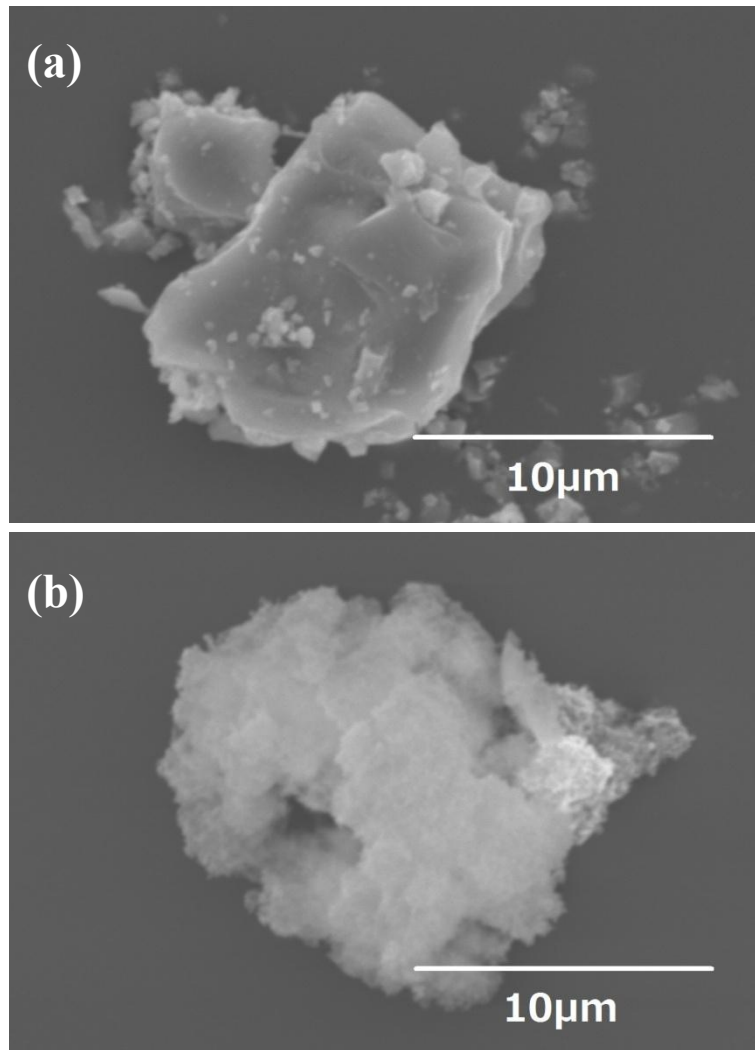


Fig. 3.14 SEM images of Wollastonite after soaked to PBS.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS

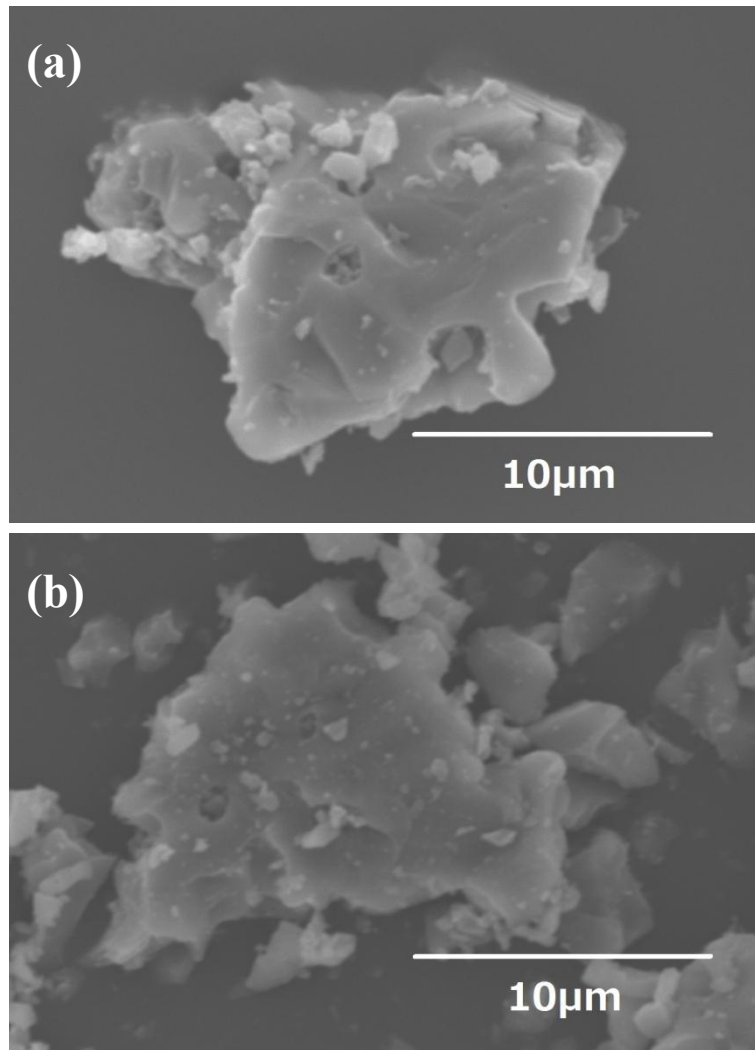


Fig. 3.15 SEM images of Forsterite after soaked to PBS.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS

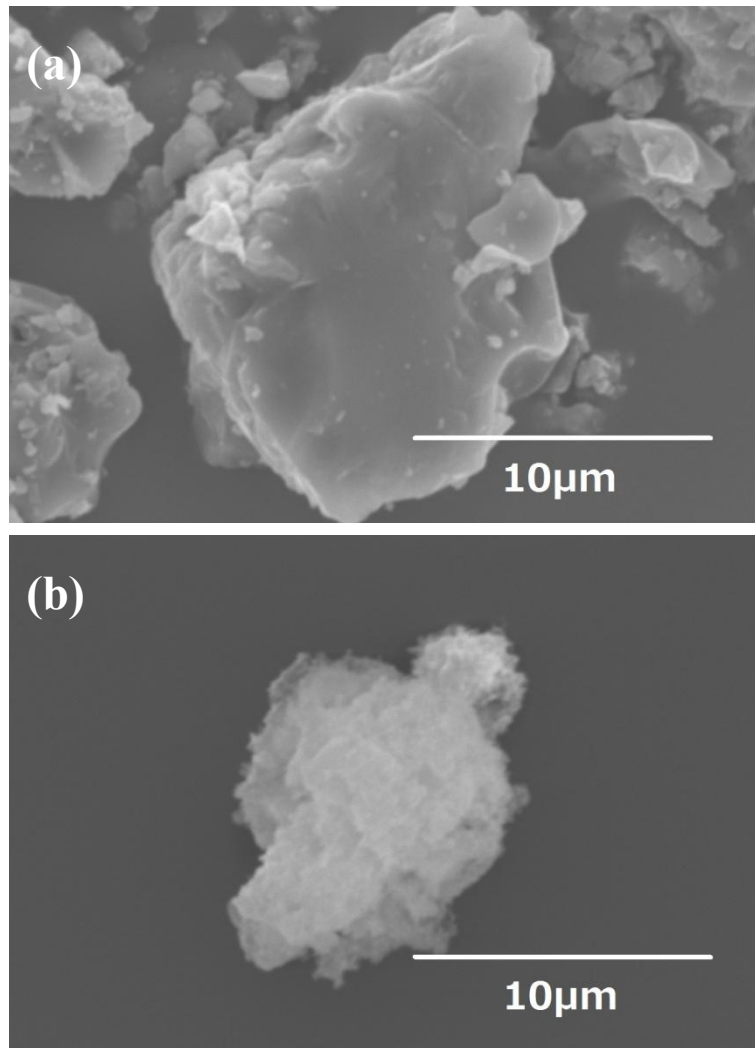


Fig. 3.16 SEM images of Protoenstatite after soaked to PBS.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS

### 3.3 まとめ

本章では、 $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物であるディオプサイド、オケルマナイト、ウォラストナイト、フォルステライト、プロトーエンスタタイトを固相反応法で作製しカルシウム濃度を調整した PBS に浸漬し、材料表面でのリン酸カルシウムの析出能を確認した。その結果、ディオプサイドとウォラストナイトの表面にリン酸カルシウムと思われる析出物を確認できた。

一方、オケルマナイトでは新たな析出物は確認できなかった。ディオプサイドはマグネシウムを含有するため、水溶液中でマグネシウムを溶出する可能性があり、炭酸カルシウムの生成を抑え炭酸イオンの影響を受けにくいことが期待できる。以上のように、リン吸着・回収材としてディオプサイドはウォラストナイト等の他の  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系化合物より優れていると考える。そこで以下ではディオプサイドを主成分とする材料についてリン吸着能を評価することとした。

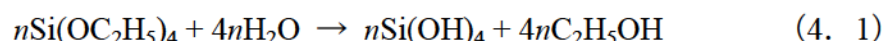
## 第 4 章

# ゾル-ゲル法により合成したディオプサイドの リン酸カルシウム析出特性

### 4.1 緒言

非晶質成分は結晶質成分と比較して酸やアルカリなどに対して成分を溶出しやすいという性質を有している。そのため、非晶質成分を多く含むディオプサイドは、カルシウムやケイ素を多く溶出することでより多くのリン酸カルシウムを析出する可能性がある。そこで、本章ではゾル-ゲル法によってディオプサイドを様々な温度で焼成することで作製し、リン酸カルシウムの析出能を評価した。

ゾル-ゲル法は金属アルコキシドなどの金属有機化合物および硝酸塩などの金属無機化合物を出発原料とする。これらの化合物が溶液中で加水分解や重縮合反応によって金属酸化物や金属水酸化物の微粒子が分散したゾルとなる。以下に例として金属アルコキシドであるテトラエトキシシランの加水分解の反応を式 (4. 1) に、重縮合の反応を式 (4. 2) に示す。



このようにして金属アルコキシドが水と反応することで酸化物になり、さらに反応が進むことでゲル化する。このようにして得たゲルを加熱することによってガラスやセラミックスを作製することができる [46]。ゾル-ゲル法で合成した粉体は、固相反応法で合成したものと比べて得られる粒子の粒径が 1 μm 以下と微細であるために焼結性が高く、低温焼成でも緻密な焼結体を得ることができる [47]。また、ゾル-ゲル法は溶液法であるため固相反応法と比較して均質な焼結体を容易に得ることができるという利点もある [48]。

Iwata らの研究ではゾル-ゲル法で作製したディオプサイドは焼成温度が高くなるにつれ非晶質成分が減少し結晶性が向上することを報告している [39]。そこでディオプサイドの結晶性や各成分の溶出量とリン酸カルシウムの析出特性の関連を明らかにするため、ゾル-ゲル法で作製した粉体を様々な温度で焼成することでディオプサイドを作製し、Table 2.2 の組成に調製した PBS に浸漬することでリン酸カルシウムの析出能を評価した。



## 4.2 結果と考察

### 4.2.1 ゲル粉体の加熱変化及び試料の同定分析の結果

ゲル粉体の TG-DTA の結果を Fig. 4.1 に、XRD の結果を Fig. 4.2 に示す。ゲル粉体は、200°C~500°C にかけて重量が約 60%減少している。また、600°C 付近では発熱が確認できた。200°C~500°C にかけての重量減少は水分やアルコール分の蒸発による重量減少と考えられる。600°C 付近の発熱ピークは結晶化によるものと推測できる。

XRD の結果から、650°C 以上で焼成したものではディオプサイドの生成を確認できた。しかし、650°C 以上で焼成した試料はディオプサイドが生成すると同時にフォルステライト ( $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ) が一部生成した。また、700°C と 800°C で焼成した試料を比較すると、800°C で焼成した試料は回折図形の強度が大きい。このことから、800°C で焼成した試料は結晶性の良いディオプサイドとなった可能性がある。一方、700°C 以下で焼成した試料の回折図形はブロードで非晶質成分を多く含んでいる可能性がある。

また、Fig. 3.1 に示したように固相反応法で合成した場合はディオプサイドの析出温度は 1300°C 以上であることから、ゾル-ゲル法では固相反応法に比べて 500°C 以上低い温度でディオプサイド結晶が生成することがわかる。

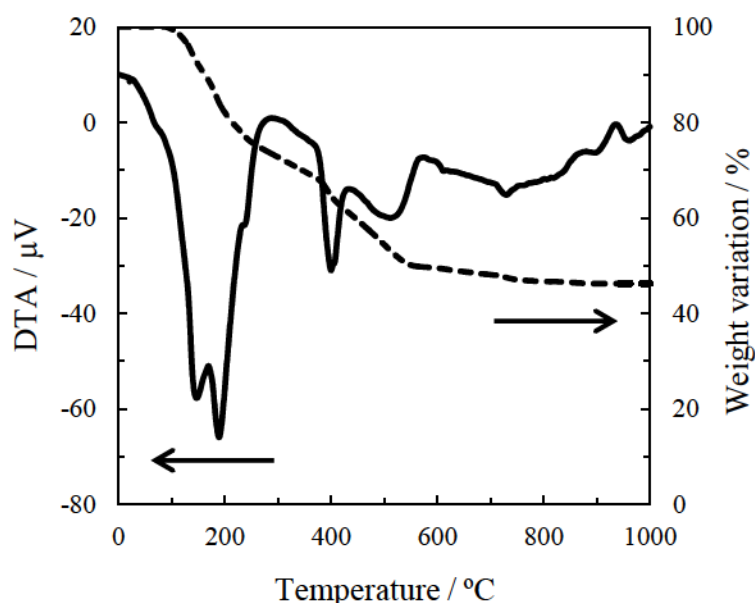


Fig. 4.1 DTA-TG curves of dried gels powder heated in air. Solid line represents DTA curves and dashed line represents TG curves.

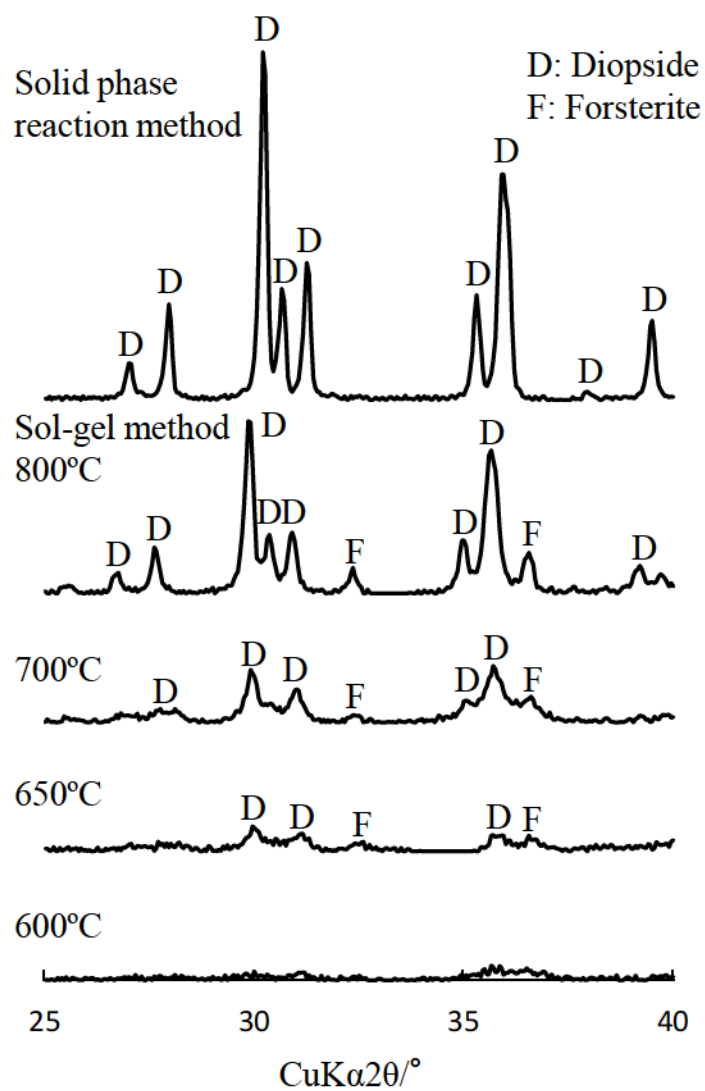


Fig. 4.2 XRD patterns of calcined dried gels powder and solid mixed powder. Dried gels powder calcined at 600°C, 650°C, 700°C and 800°C. Raw material of Solid phase reaction method calcined at 1300°C.

#### 4.2.2 蒸留水中における各試料からのカルシウム、マグネシウム、ケイ素の溶出量

小久保ら [42, 44, 49, 50]は, SBF 中で HAp を生成する材料の設計には, 材料からのカルシウム, ケイ素の溶出が重要であり, これらの成分が材料表面での HAp の核形成を誘起し HAp の生成を促進すると報告している.

ディオプサイドのような  $\text{SiO}_2$  を含んだ材料は水溶液に浸漬することにより, 表面に多数の  $\text{Si-OH}$  基を形成する. この  $\text{Si-OH}$  基は HAp の核形成を誘起する. 核が形成することで水溶液は HAp に対して過飽和な状態となり水溶液中のリン酸イオンと溶出したカルシウムイオンを取り込むことで HAp が成長すると報告している [44].

そこで, 各試料から溶出するカルシウム, マグネシウム, ケイ素と PBS 中でリン吸着の関係を明らかにするために, ディオプサイドのカルシウム, マグネシウム, ケイ素の溶出量を偏光ゼーマン原子吸光光度計 (Z-2300 ; 日立ハイテクノロジーズ社製, 以下原子吸光光度計) を用いてフレイム原子吸光法で測定した.

その結果, Fig. 4.3~Fig. 4.5 のように全ての試料は蒸留水中でカルシウム, マグネシウム, ケイ素を溶出することがわかった. 焼成温度が高くなるにつれてケイ素の溶出量が少なくなった. 焼成温度を高くすることで焼成した試料の焼結反応が進み結晶化度が高くなり非晶質成分が少なくなった結果, ケイ素等が溶出しにくくなっていると考えられる.

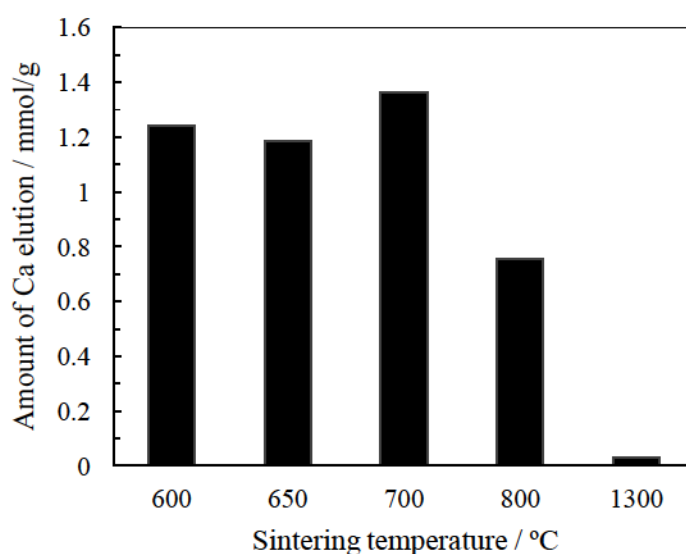


Fig. 4.3 Ca elution of Diopside calcined at each temperature.

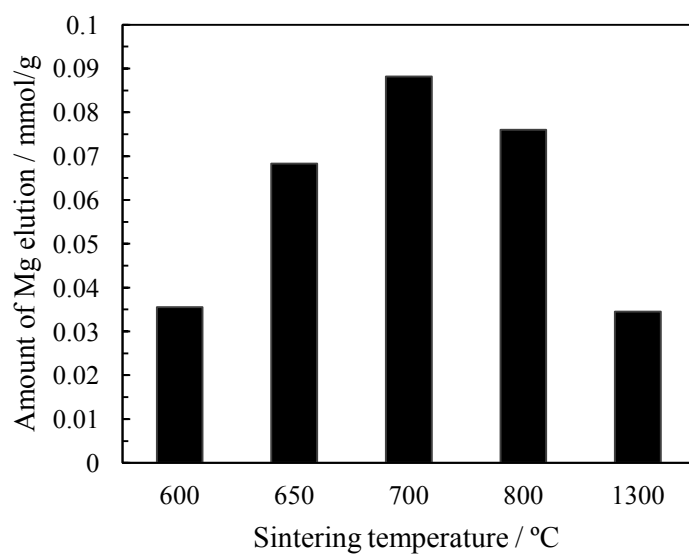


Fig. 4.4 Mg elution of Diopside calcined at each temperature.

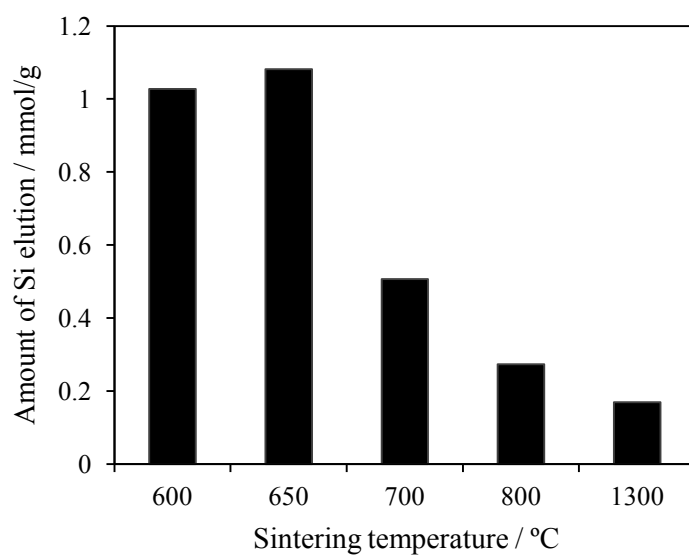


Fig. 4.5 Si elution of Diopside calcined at each temperature.

#### 4.2.3 各試料のリン酸カルシウム析出能の評価

各試料の PBS 浸漬前後の, XRD の結果を Fig. 4.6 に SEM 写真を Fig. 4.7~Fig. 4.11 に示す. SEM 写真から PBS に浸漬したすべての試料表面において析出物を確認でき, XRD から 650°C と 700°C で焼成した試料は 26°と 31°~33°に HAp の回折図形が出現した.

また, Fig. 4.12 に XRD 図形の HAp の最強ピーク付近の 31°~33°の回折図形の高さの合計値を示す. その結果, 600°C, 650°C に比べて 700°C で焼成した試料が最も多くの HAp を析出したと推定した. また, 800°C で焼成した試料では HAp の析出量は少なかったことがわかる. この試料のケイ素の溶出量は, 650°C で焼成した試料の 25%及び 700°C で焼成した試料の 54%と少ないことから水中でのケイ素の溶出量と PBS 中での HAp 析出量には関係があると考えられる.

XRD 図形のディオプサイドの最強の回折図形の高さと焼成温度の関係を Fig. 4.13 に示す. Fig. 4.2 に示したようにディオプサイド結晶は 600°C で焼成した試料では生成していないが, 650°C 以上では生成した. HAp の析出量は 650°C で 600°C の 2 倍程度となり 700°C で最も多く析出している.

ディオプサイド結晶とリン酸カルシウムの関係は, 野浪ら [51]によると, デイオプサイドを PBS に浸漬することで, デイオプサイド表面に OCP がエピタキシャル成長する. そして, あらゆる向きに成長した OCP は水を含む相を解離して HAp が析出すると報告している [43].

600°C で焼成したものは各成分を多く溶出したが XRD 図形からディオプサイドの回折図形が確認できず, リン酸カルシウムの析出も少なかった. このことからディオプサイド結晶の有無がリン酸カルシウムの析出に大きく影響していることが考えられる.

しかし, 800°C で焼成したディオプサイドは回折図形の強度が他の試料に比べて非常に高いが, HAp 析出は 700°C の試料よりも 50%少なくなっている.

Fig. 4.5 のように, 650°C, 700°C で焼成した試料ではケイ素の溶出量が多く, 800°C では少ない. Takadama ら [44]が報告しているように, 800°C ではケイ素の溶出量が少ないため HAp 析出が少ないと考えることができる. これらのことから, リン酸カルシウムの析出には, ケイ素の含有量が多いだけでなく, 適切なケイ素の溶出が必要であると予想できる.

各試料は PBS に浸漬させた際にケイ素イオンとともにカルシウムイオンを溶出し, 溶出したカルシウムイオンを取り込むことで HAp が成長すると報告されている [50]. そのため, ケイ素の溶出量が多く, さらにカルシウムの溶出量が多い 700°C で焼成した試料が 800°C に対して 2 倍以上の HAp を析出したのであろう.

Kodaira ら [52]は, PBS の Ca/P が 0.09 で HAp が生成し, それ以下の Ca/P で



は HAp が生成しないと報告している．本研究で使用した PBS の Ca/P は 0.07 であるにもかかわらず，ゾル-ゲル法で合成したディオプサイドを浸漬すると表面に HAp の析出がみられた．このことから，リン酸カルシウムの生成が起こりにくい低い Ca/P 値の PBS 中でも，ディオプサイドから溶出したカルシウムによって試料表面近傍の Ca/P が大きくなりリン酸カルシウムが析出したと考えられる．

以上のことから，カルシウム，マグネシウム，ケイ素を溶出することのでき，かつ結晶化度の低いディオプサイドが HAp の析出能が高いと考えられる．

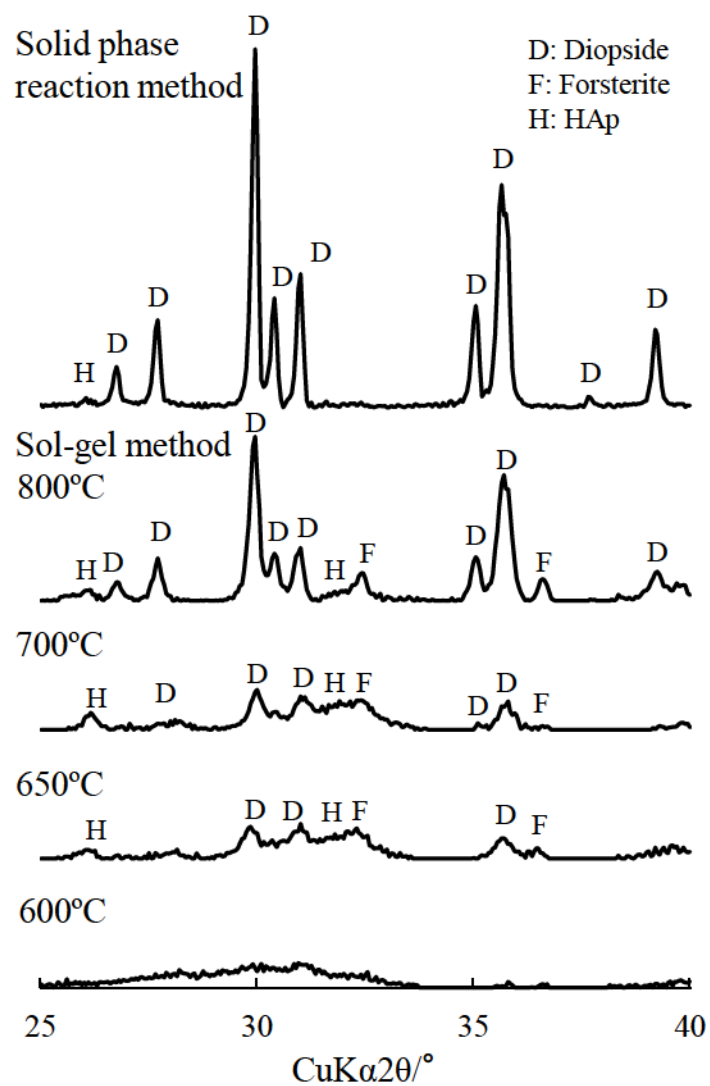


Fig. 4.6 XRD patterns of each diopside after soaked PBS. Diopside synthesized by sol-gel method is calcined at 600°C, 650°C, 700°C and 800°C. Synthesized by raw material of solid phase reaction method is calcined at 1300°C.

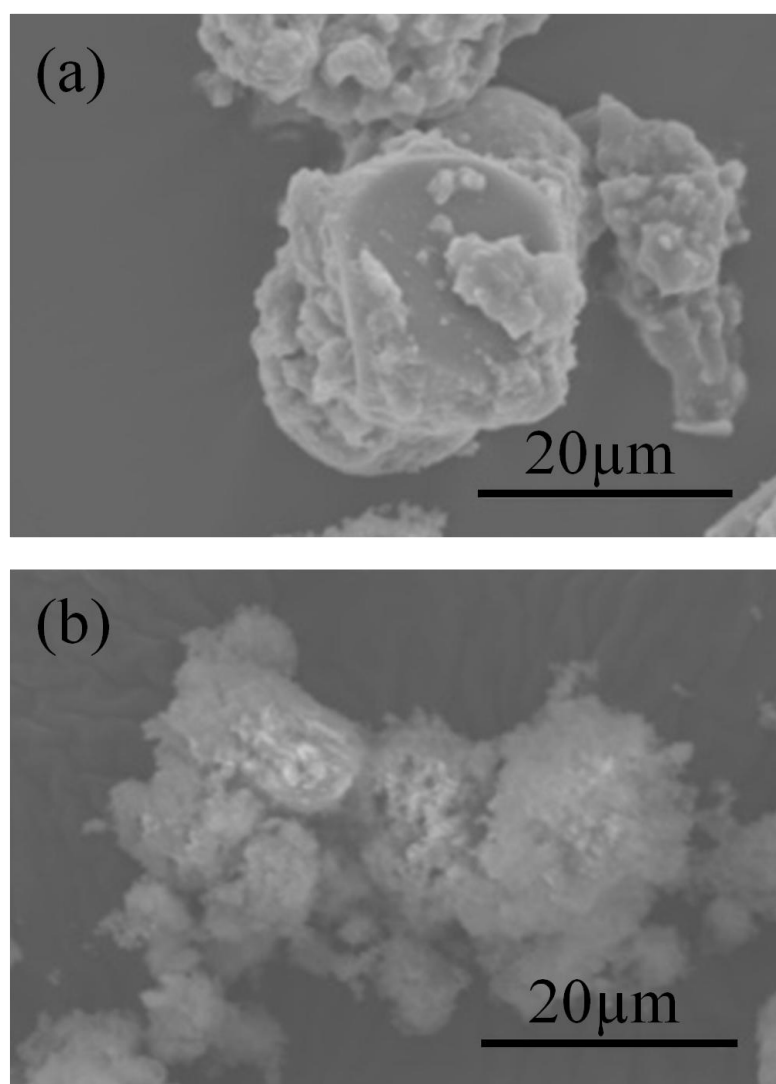


Fig. 4.7 SEM images of Diopside synthesized by sol-gel method. Calcination temperature was 600°C.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS

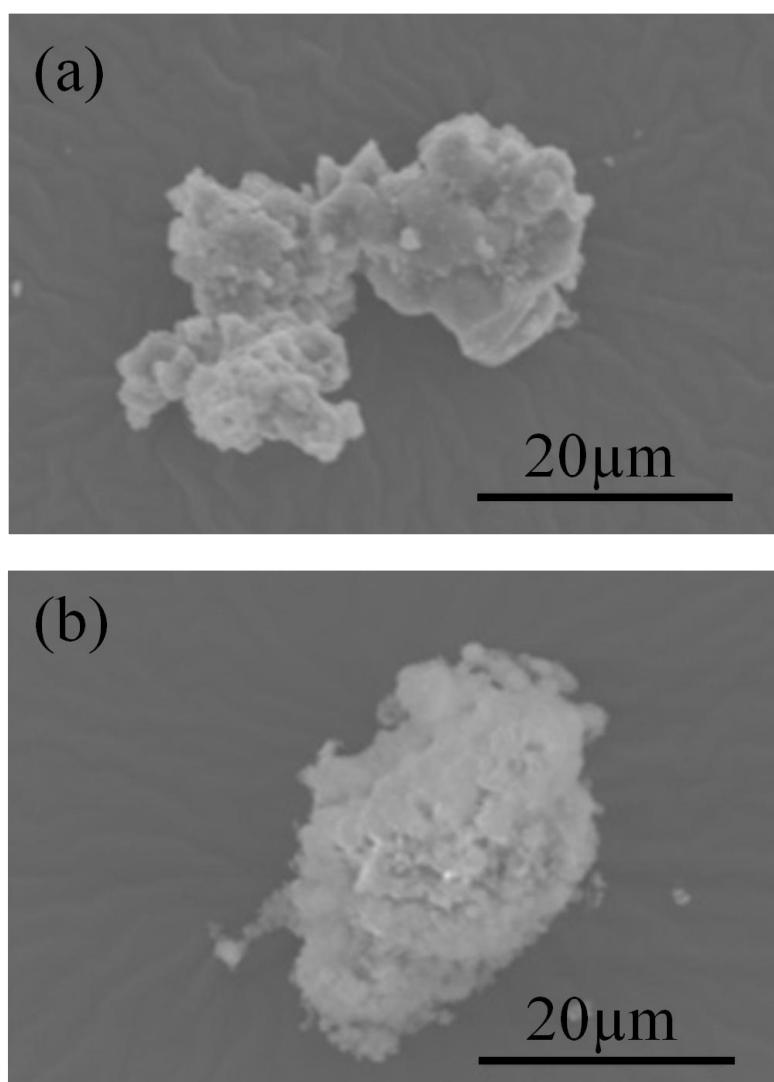


Fig. 4.8 SEM images of Diopside synthesized by sol-gel method. Calcination temperature was 650°C.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS

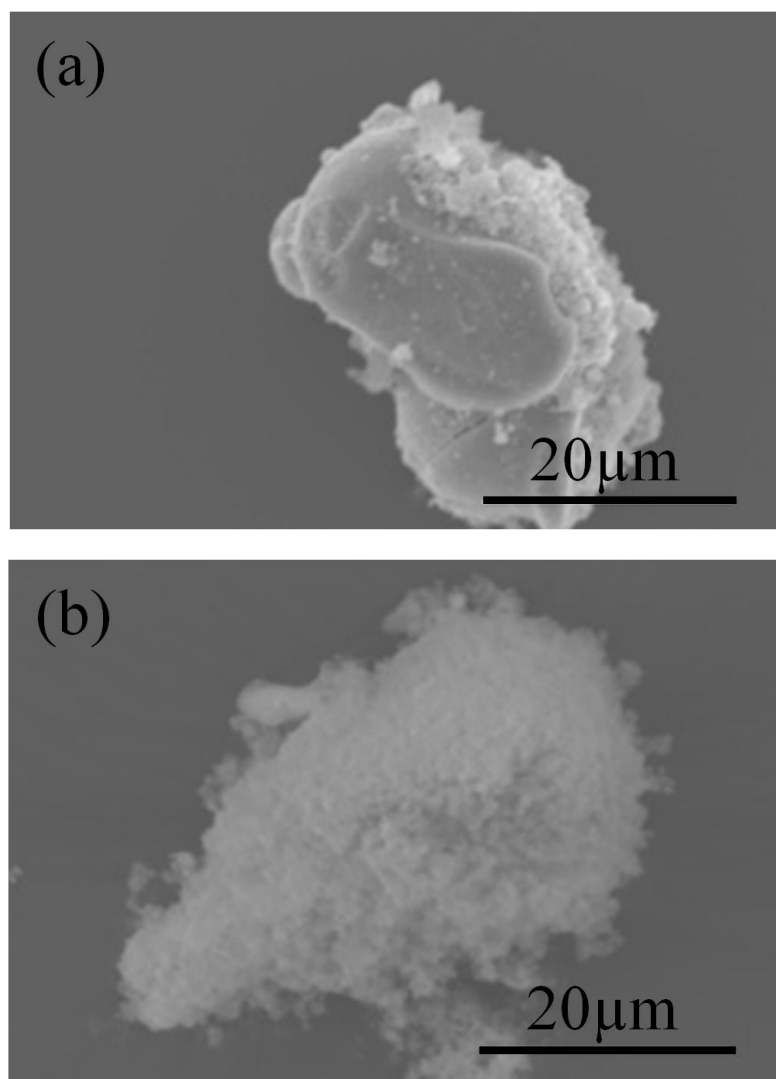


Fig. 4.9 SEM images of Diopside synthesized by sol-gel method. Calcination temperature was 700°C.  
(a) Before soaked to PBS  
(b) After soaked to PBS



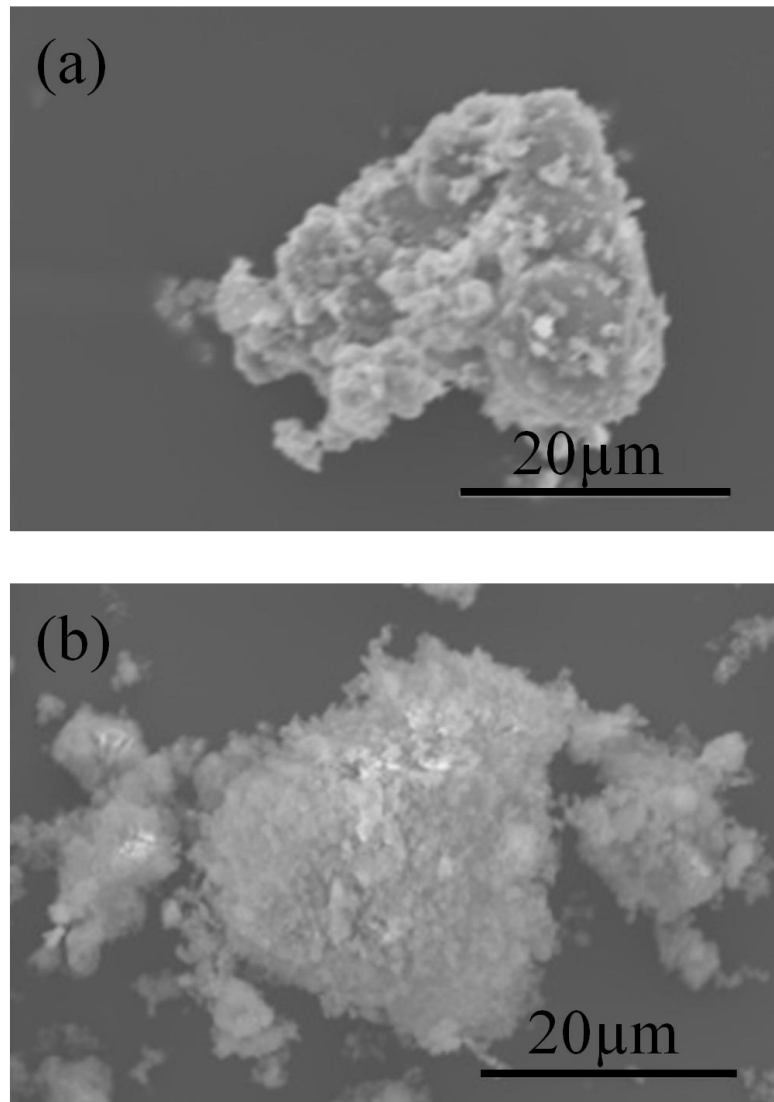


Fig. 4.10 SEM images of Diopside synthesized by sol-gel method. Calcination temperature was 800°C.

(a) Before soaked to PBS

(b) After soaked to PBS

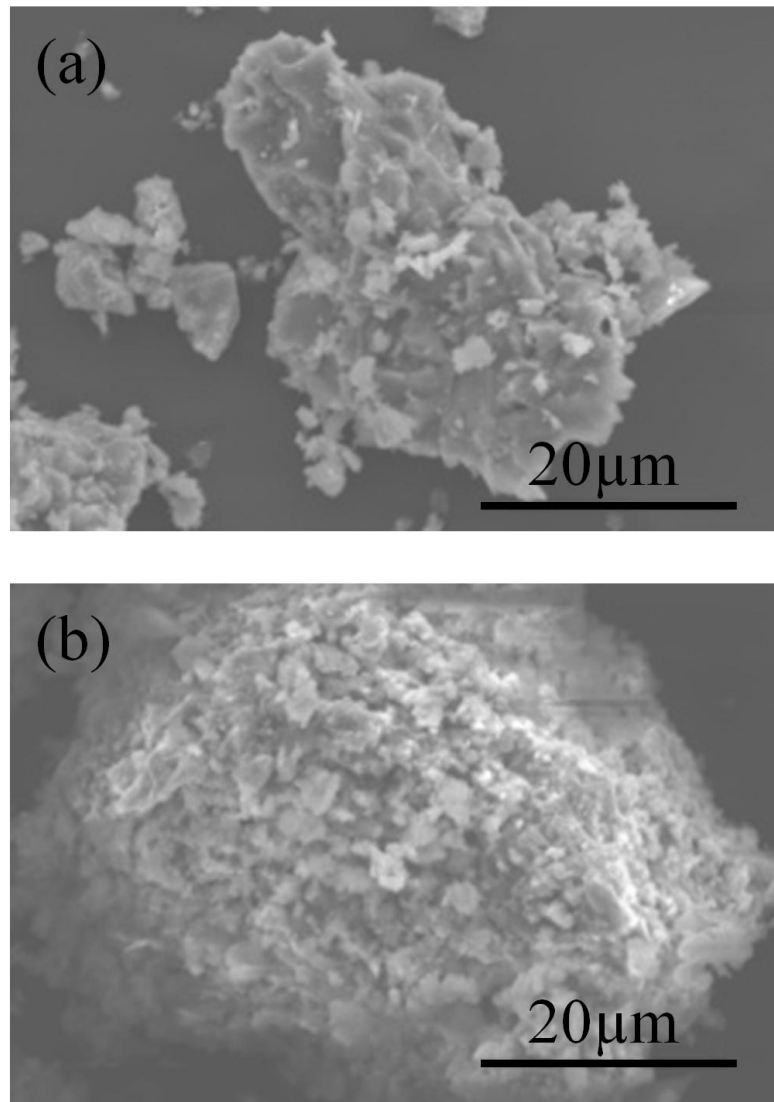


Fig. 4.11 SEM images of Diopside synthesized by solid phase reaction method.

Calcination temperature was 1300°C.

(a) Before soaked to PBS

(b) After soaked to PBS

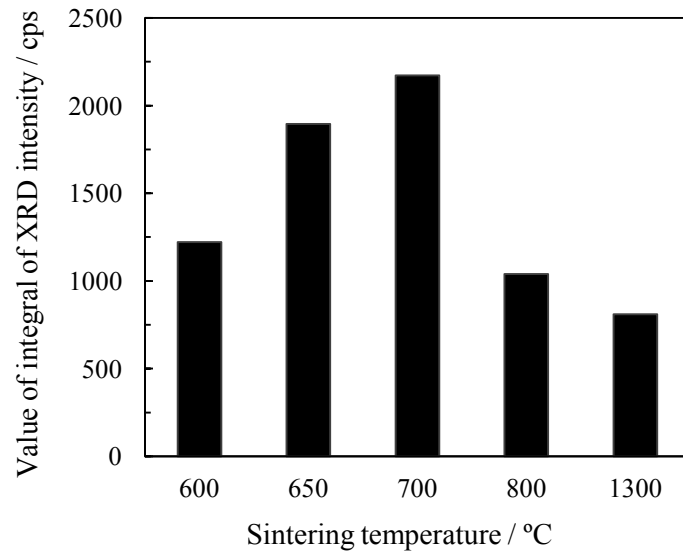


Fig. 4.12 HAp deposition of Diopside calcined each temperature. Value of integral of XRD intensity was defined as HAp deposition. Integral range is  $31^{\circ}$ – $33^{\circ}$ .

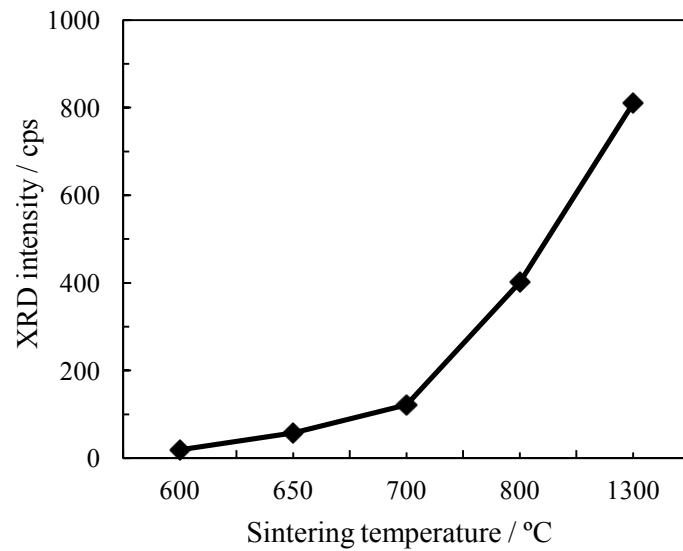


Fig. 4.13 Crystalline of diopside calcined each temperature. Peak value of XRD patterns was defined as crystalline of each Diopside.

### 4.3 まとめ

本章では、ゾル-ゲル法で作製したディオプサイドを PBS に浸漬しその表面でのリン酸カルシウムの析出能を評価した。

ゾル-ゲル法で合成した試料は、650°C 以上で焼成することによりディオプサイド結晶の析出を確認することができた。一方、700°C 以下で焼成して作製した試料の XRD の回折図形はブロードで、結晶化度は低く非晶質成分を含んでいる可能性が示唆された。

ディオプサイドを PBS に浸漬した結果、材料表面に HAp と思われる新たな析出物を確認した。ディオプサイドからケイ素が溶出することにより、表面に Si-OH 基を形成する。Si-OH 基が HAp の核形成を誘起することで PBS は HAp に対して過飽和な状態となり、この核が溶出したカルシウムイオンや PBS 中のリン酸イオンを取り込むことで HAp が成長したと考えられる。一方、固相反応法によって作製したディオプサイドは回折図形の強度が非常に高く結晶性に優れていたが、各成分の溶出量は非常に少なく HAp の析出もゾル-ゲル法で作製したものと比較して非常に少なかった。このことから各成分の溶出が HAp の析出に大きく寄与していることが推測できる。

さらに、ディオプサイド結晶が存在することで PBS 浸漬時に表面に OCP がエピタキシャル成長した可能性がある。その後、OCP は HAp に変化したと考えられる。600°C で焼成したものは各成分を多く溶出したが XRD 図形からはディオプサイドの回折図形が確認できず、PBS に浸漬時の HAp 析出量も少なかった。このことからディオプサイド結晶の有無が HAp の析出に大きく影響していることが考えられる。

以上から、低結晶性のディオプサイド結晶を有し且つ非晶質成分を多く含む試料が種結晶として優れたリン吸着能を有することが期待できると考える。

## 第 5 章

### ディオプサイドのリン吸着特性

#### 5.1 緒言

イオンの吸着には一般に細孔による物理吸着やイオン交換などによる化学吸着が挙げられる。ディオプサイドによるリン吸着もリン酸カルシウムの析出以外にこれらの吸着が関与している可能性がある。そのため、リン酸カルシウムをより多く析出するディオプサイドがリンを最も多く吸着できるとは限らない。このことから、ディオプサイドを水溶液に浸漬し、実際にリンをどれだけ吸着することができるのか検討を行った。

しかし、晶析脱リン法では水溶液中に炭酸イオンが多く含まれていると種結晶表面に炭酸カルシウムを析出し、リン吸着効率が著しく低下するという欠点がある [38]。そこで、ディオプサイドを炭酸イオンとリンが共存している水溶液に浸漬してリンの吸着能を検討した。また、実際の排水にはリン以外にもさまざまなイオンが含まれているがそのような状況下でのリン吸着能を確認するため模擬排水 [53]中でのリン吸着能を評価した。

さらに、ディオプサイドを含有する天然材料を採取し、その組成や結晶相を解析しリン吸着能を評価し天然材料を晶析脱リン法の種結晶として利用するための可能性を検討した。

## 5.2 結果と考察

### 5.2.1 リン水溶液中でのリン吸着実験

#### 5.2.1.1 使用した各試料の比表面積

各試料の比表面積測定結果を Table 5.1 に示す. ゼル-ゲル法で合成したディオプサイドは焼成温度が低いと比表面積は大きくなり, 900°C で焼成したディオプサイドに比べ 650°C で焼成したディオプサイドは約 11.1 倍の 48.5 m<sup>2</sup>/g となった. 焼成温度が 300°C を超えると有機物の燃焼に伴う細孔が出現して比表面積が増大したと考えられる [54, 55]. また, Rabinovich は焼成温度が高くなることで焼結による収縮が起こると述べている [56] ことから, 有機物の揮発に伴って生じた細孔が粒子同士の焼結の影響により消え, 比表面積が減少した可能性がある. これらのことから, 650°C で焼成した試料の比表面積が最も大きく, それより焼成温度が上昇すると比表面積が減少したと推測する. 一方, 天然ディオプサイドの比表面積は 1.98 m<sup>2</sup>/g と小さかった.

Table 5.1 Specific surface area of Diopside calcined at each temperature and comparative materials. The inside of the parentheses indicates the calcined temperature.

Sample (Sintering temperature)	Specific surface (m <sup>2</sup> /g)
Diopside (650°C)	48.5
Diopside (700°C)	14.6
Diopside (750°C)	9.58
Diopside (800°C)	8.45
Diopside (850°C)	4.79
Diopside (900°C)	4.36
Zeolite	78.3
Natural Diopside	1.98

#### 5.2.1.2 デイオプサイドの焼成温度によるリン吸着能の評価

モリブデンブルー法を用いて, 各試料のリン水溶液中でのリン吸着の評価を行った. Fig. 5.1 に示すリン吸着実験の結果より, 650°C~900°C で焼成して作製した全てのディオプサイドはリンを吸着した. デイオプサイドの焼成温度によるリン吸着実験開始 30 分後のリン吸着率を比較したところ, Fig.5.1 から 900°C で焼成したディオプサイドは 2.45%であったのに対して, 650°C で焼成したディオ

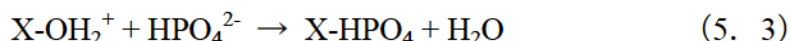


オブサイドは91.1%と最も多くのリンを吸着した。Fig. 5.2 に示すように単位表面積あたりのリン吸着量は 850°C で焼成したディオプサイドが  $4.24 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  と最も多かった。

650°C で焼成したディオプサイドの表面観察を SEM により行った結果、Fig. 5.3 に示すように微量の析出物を確認できたが、XRD 図形から HAp の回折図形は確認できなかった。これは水溶液に含まれているリンが少なかったため、析出物が非常に少なかったからであろう。

そこで、自然環境中や下水処理施設の処理水よりも高濃度のリン濃度  $10000 \mu\text{mol}/\text{L}$  のリン水溶液に浸漬したディオプサイドの XRD 図形を Fig. 5.4 に示す。浸漬後のディオプサイドからは HAp と推定される小さな回折図形が確認できた。材料の表面に生成した Si-OH 基は HAp の核形成を誘起すると報告されている [44]。一方で HAp の核が水溶液中のリンとディオプサイドが溶出したカルシウムを取り込むことで HAp が成長すると考える。よってリン濃度が高い水溶液に浸漬することでリンとディオプサイドが溶出したケイ素やカルシウムが反応し、HAp を多く析出することで新たな回折図形が確認できたと考えられる。これらのことから、Fig. 5.3 にみられるディオプサイド表面の析出物は HAp であると推測した。

酸化物表面は水と接触すると表面でプロトンの再配置が起こり水酸基を生成する [57]。この水酸基は高い反応性を持つため、溶液中のイオンや分子と結合する [57]。ディオプサイドに含まれているカルシウムやマグネシウムは陰イオン交換性がある [58]。また、本研究の実験条件ではリンは  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{HPO}_4^{2-}$  の形態で存在する [59]。そのため、カルシウム、マグネシウムとリンの関係性は以下の反応式で表すことができる。



上記の反応式に記されている X はカルシウムやマグネシウムを表す。ディオプサイドを水溶液に浸漬することで、カルシウムやマグネシウムに結合した OH 基が式 (5.1) のように  $\text{H}^+$  イオンを取り込むことで正電荷量が増加する。増加した正電荷量によりリンはカルシウムやマグネシウムに強く結合される [57-59]。このことから式 (5.2) や式 (5.3) のようにリン吸着が起こる。

以上から、比表面積が最も大きくて生成する水酸基も多いことに加え、ケイ素やカルシウムを多く溶出し、HAp 析出能が優れている 650°C で焼成したディオプサイドが最もリン吸着能に優れていたと考える。

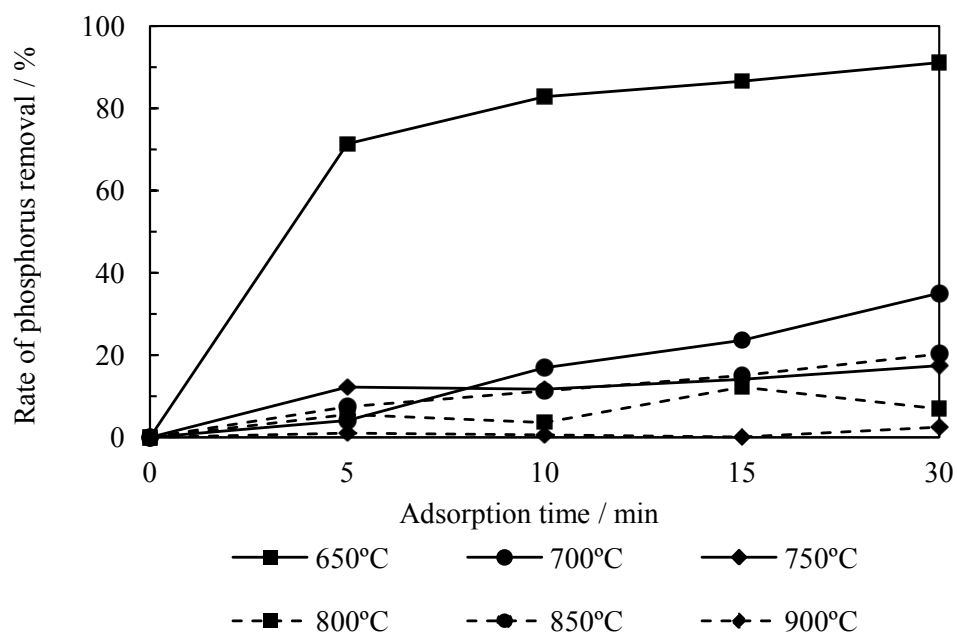


Fig. 5.1 Rates of phosphorus removal of Diopside calcined at each temperature.

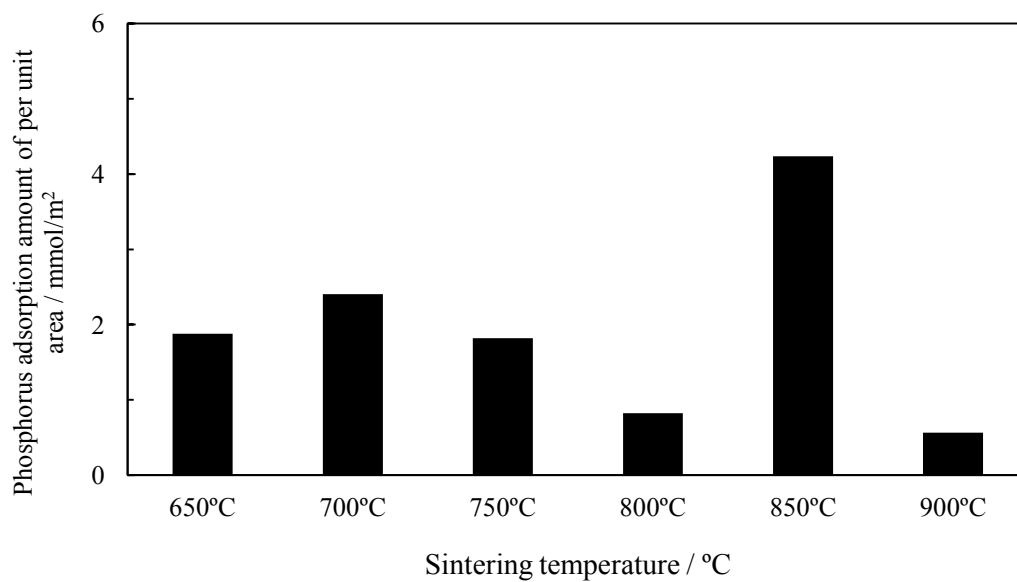


Fig. 5.2 Phosphorus adsorption per unit surface area of Diopside calcined at each temperature.

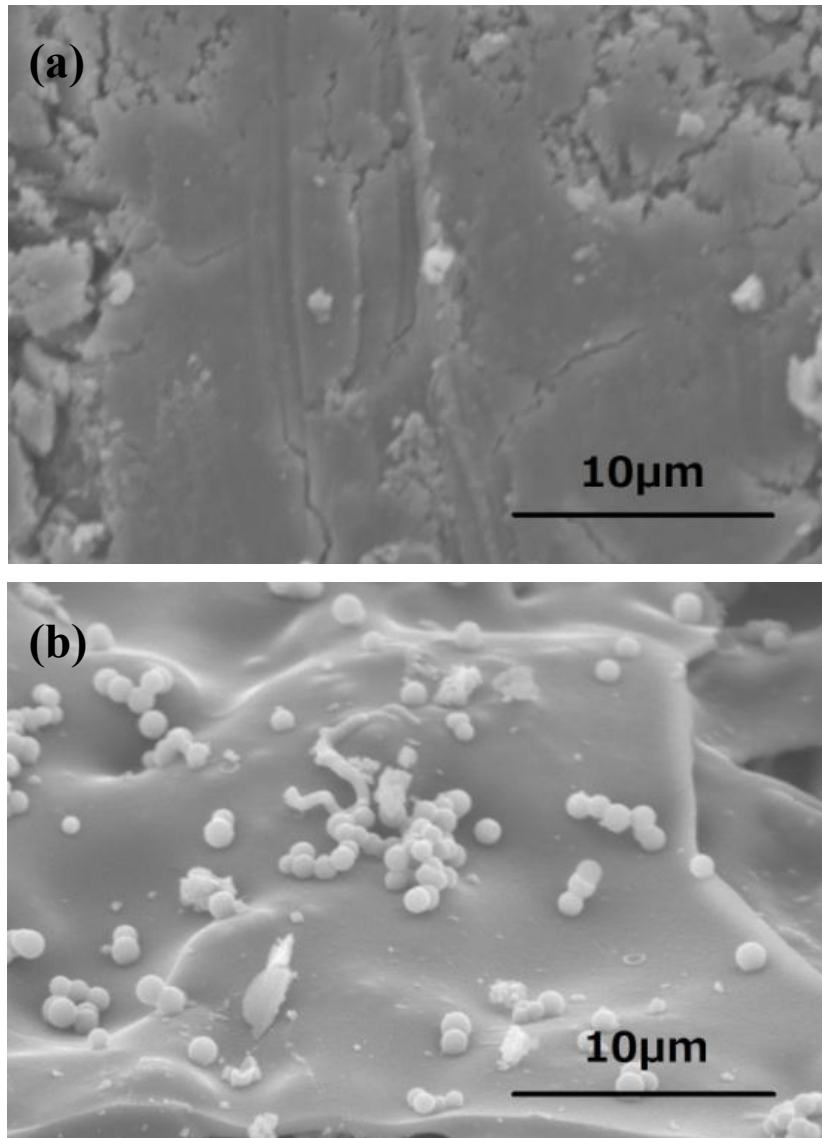


Fig. 5.3 SEM images of Diopside calcined at 650 °C. (a) is before soaked to phosphoric acid solution and (b) is after soaked to phosphoric acid solution.

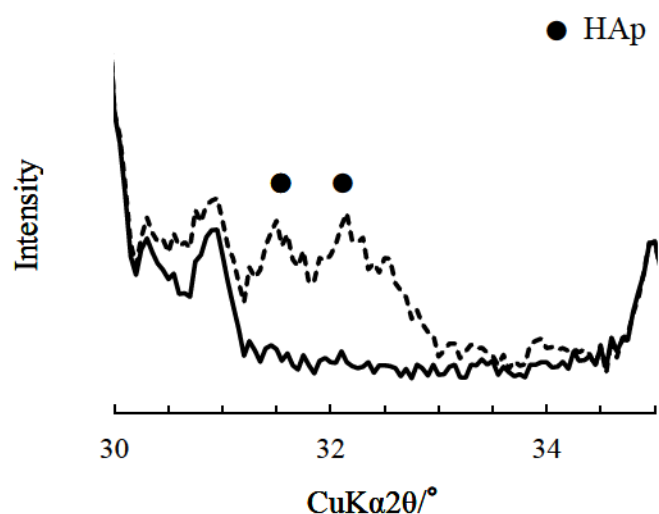


Fig. 5.4 XRD paterrens of Diopside calcined at 650°C after soaked to phosphoric acid solution. Phosphorus concentration is 10000  $\mu\text{mol/L}$ . The solid line shows the XRD is pattern before soaking and the dotted line shows the XRD pattern is after soaking.

### 5.2.1.3 ディオブサイドと他材料のリン吸着能の比較

ディオブサイドを 100  $\mu\text{mol/L}$  に調製したリン水溶液 100 mL 中に各材料 0.1 g を浸漬した。比較材料として天然ディオブサイド（Mineração São Judas 社製）、ゼオライト（日東ゼオライト 5 号，日東粉化工業社製），PAC（PAC-250A，多木化学社製）を用いた。リン吸着率を比較した結果を Fig. 5.5 に示す。

天然ディオブサイドは 10.85%，PAC は 2.92%，ゼオライトは 3.87%であったのに対して，650°C で焼成したディオブサイドは 91.1%であった。650°C のディオブサイドはゼオライトの 23.5 倍，PAC の 31.2 倍，天然ディオブサイドの 8.40 倍の水溶液中のリンを吸着した。一方，Table 5.1 から天然ディオブサイドの表面積が最も小さかったため，Fig. 5.6 に示すように単位表面積あたりのリン吸着量は天然ディオブサイドが 5.48  $\mu\text{mol/m}^2$  と最も多かった。

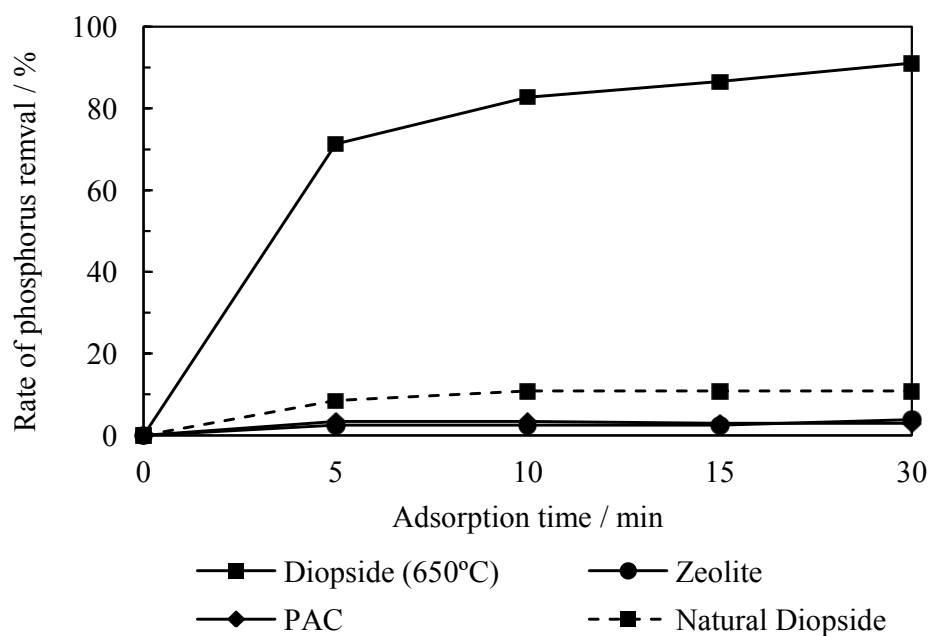


Fig. 5.5 Rates of phosphorus removal of Diopside calcined at 650°C and comparative materials.

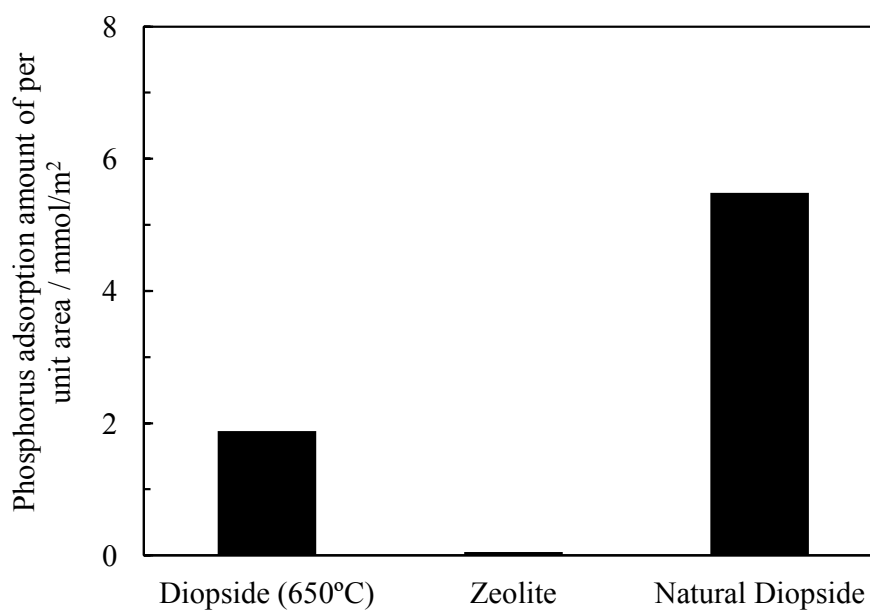


Fig. 5.6 Phosphorus adsorption per unit surface area of Diopside calcined at 650°C and comparative materials.

## 5.2.2 炭酸イオンを含む水溶液中でのリン吸着実験

### 5.2.2.1 炭酸イオンを含む水溶液中でのディオプサイドのリン吸着能

小島ら [60]は下水処理場からの放流目標の全リン濃度を 1 mg/L としている。下水中では溶解性リン（以下  $\text{PO}_4\text{-P}$ ）以外に、活性汚泥浮遊物が含有するリンと晶析処理に伴って発生する凝集物の存在を考慮する必要がある。そのため、処理水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度の目標値は 0.5 mg/L 以下が適当であると推定できる。このことから本研究においては炭酸イオンを含む水溶液中での吸着実験後のリン濃度の目標値を 0.5 mg/L 以下とした。

ディオプサイドをリン水溶液および Table 2.3 に示す様々な濃度の炭酸イオンを含むリン水溶液に浸漬し、リン濃度の変化を測定した結果を Fig. 5.7 に示す。60 分後リン水溶液中では 97%のリンが吸着されたが、炭酸イオンを含むリン水溶液中でのリン吸着量はいずれの炭酸イオン濃度下でも 10%以上低下した。炭酸イオン濃度が 40 mg/L, 100 mg/L の P25C40 及び P25C100 のリン濃度は 60 分後に 0.50 mg/L 以下にまで減少した。しかし、炭酸イオン濃度が高い P25C200 のリン濃度は 60 分後も 0.55 mg/L であった。

本実験では、HAp の析出に必要なカルシウムは溶液に添加していない。そのため、溶液中にはディオプサイドから溶出するカルシウムしか存在しない。一般的に晶析脱リン法では種結晶と共に、カルシウムイオン源として塩化カルシウム等を添加している。

Fig. 5.8 に P25C200 にさらにカルシウムを添加した溶液にディオプサイドを混合した場合のリン濃度の変化を示す。カルシウムを添加することでリン濃度は 0.24 mg/L に減少した。このように 200 mg/L より高い炭酸イオン濃度のリン水溶液中においてもカルシウムを添加することでディオプサイドはリンを吸着した。

岡田らは下水処理水には 60 mg/L~120 mg/L 程度の炭酸物質が含まれていたと報告している [35]。ディオプサイドは炭酸イオン濃度 100 mg/L 以下のリン水溶液中ではカルシウムを添加しなくてもリンを目標値以下の濃度になるまで減少させた。このことからディオプサイドは晶析脱リン法の種結晶として優れている可能性がある。

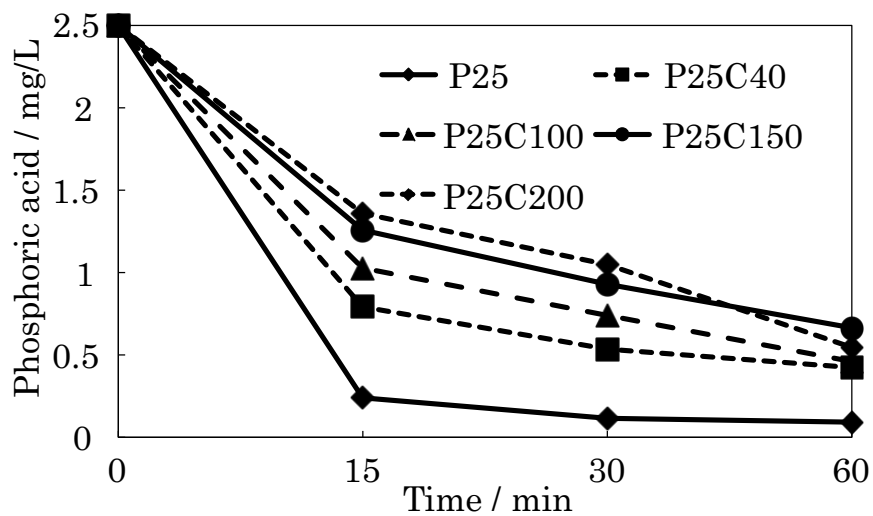


Fig. 5.7 Relationship between elapsed time and change in phosphorus concentration when 0.1 g Diopside is immersed in 100 mL of each aqueous phosphate solution.

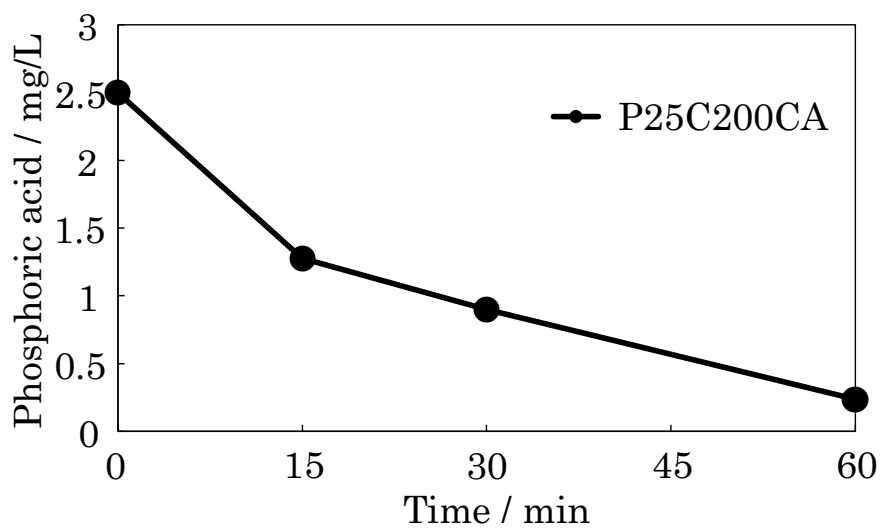


Fig. 5.8 Relationship between elapsed time and change in phosphorus concentration when 0.1 g of Diopside is immersed in 100 mL of P25C200CA.



#### 5.2.2.2 炭酸イオンを含む水溶液中でのディオプサイド表面上の生成物とリン吸着特性に及ぼすマグネシウムの影響

リン濃度 25 mg/L, 炭酸イオン濃度 200 mg/L, カルシウム濃度 40 mg/L の P25C200CA にディオプサイドを浸漬し、ろ過後の残渣の XRD 図形を Fig. 5.9 に示す。Fig. 5.9 (a) から、残渣にはディオプサイド以外に炭酸カルシウムや炭酸カルシウムマグネシウムが同定された。これらはディオプサイドの表面に生成していると考えられる。ディオプサイドから溶出したカルシウムと炭酸イオンが反応し炭酸カルシウムが生成した。また、ディオプサイドはマグネシウムを溶出することでカルシウム及び炭酸イオンと反応することで炭酸カルシウムマグネシウムも同時に生成したと想定する。したがって、炭酸イオンを含むリン水溶液中で炭酸イオンの影響を受けてディオプサイドのリン吸着量が減少している要因として、炭酸カルシウムの析出が影響していると考えられる。

炭酸水溶液にディオプサイドを浸漬し、水溶液中のカルシウム濃度を測定した結果を Fig. 5.10, マグネシウム濃度を測定した結果を Fig. 5.11 に示す。蒸留水に浸漬した時のカルシウム濃度は 115 mg/L であったのに対し、C50 では 101 mg/L, C200 では 76.3 mg/L と炭酸イオン濃度が高くなるとカルシウム濃度が減少した。このことから水溶液中ではディオプサイドから溶出したカルシウムと炭酸イオンにより炭酸カルシウムや炭酸カルシウムマグネシウムが生成した可能性がある。

マグネシウム濃度は蒸留水にディオプサイドを浸漬した時は 1.18 mg/L であったのに対し、C50 では 1.96 mg/L, C200 では 2.69 mg/L であった。炭酸イオンが多いほどディオプサイドに含まれているマグネシウムを消費して水溶性の炭酸カルシウムマグネシウムを析出したと考えられる。炭酸カルシウムマグネシウムは水に溶けるためにマグネシウムの濃度が上昇したのではないかと考える。

Ferguson ら [61-63] もリン水溶液中に炭酸イオンが存在しても、共存するマグネシウムイオン濃度が高いと炭酸カルシウムの生成開始時期が遅くなると報告していることから、これらの結果よりディオプサイドから溶出したマグネシウムが炭酸イオンのリン吸着を阻害する影響を抑制していると考えられる。

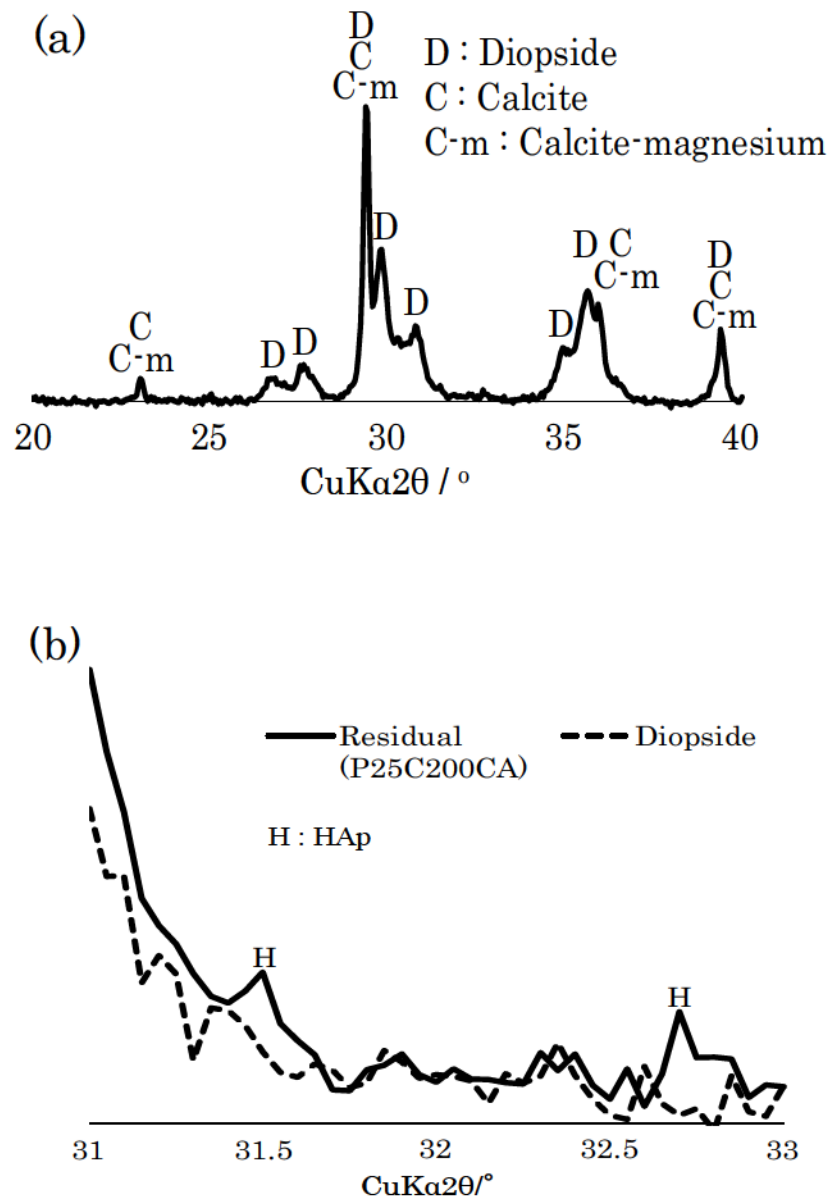


Fig. 5.9 XRD patterns of Diopside residue immersed in P25C200CA.

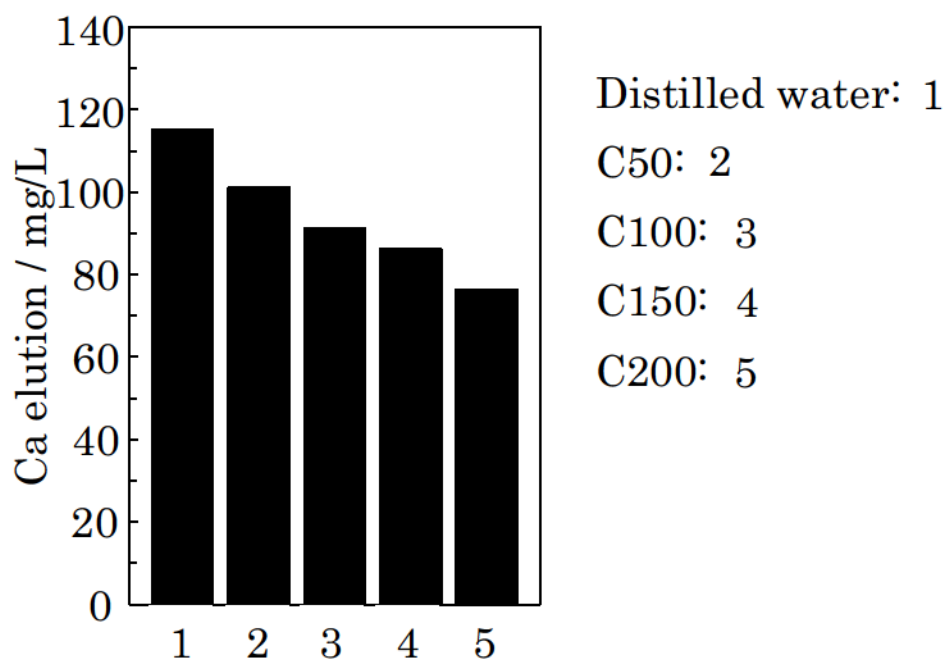


Fig. 5.10 Calcium concentration in aqueous solution when Diopside was dipped in each carbonic acid aqueous solution for 1 hour.

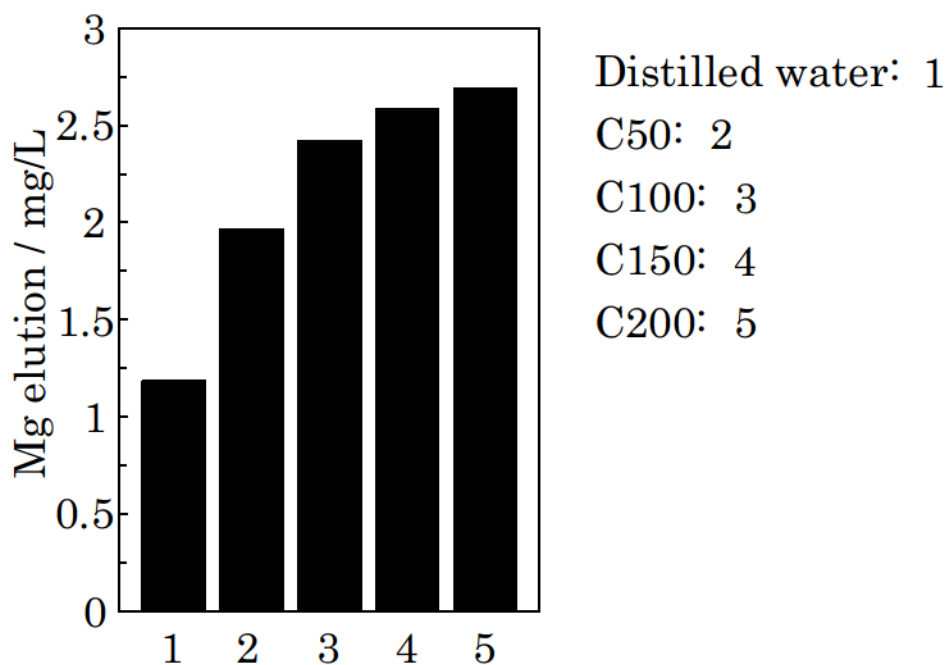


Fig.5.11 Magnesium concentration in aqueous solution when Diopside was immersed in each carbonic acid aqueous solution for 1 hour.

P25C200CA に浸漬したディオプサイド残留物の XRD 図形の拡大図を Fig. 5.9 (b)に示す. HAp と推定される小さな回折図形が確認できた. 浸漬時間は 60 分と短いので, 生成した HAp は少量で結晶性が低いと考えられる. これは, 用いたリン溶液のカルシウム濃度およびリン濃度が低いためであろう.

浸漬実験後の残渣の SEM 写真を Fig. 5.12 に, EDS によるリンの表面分析結果を Fig. 5.13 に示す. EDS の結果からディオプサイド表面にほぼ均一にリンが存在することが判明し, デイオブサイド表面にリンを含有する析出物が存在している可能性がある. 表面分析によるリン濃度は約 0.6%であった.

Table 5.2 はディオプサイド浸漬実験の前後のリン水溶液の pH を示す. pH は浸漬実験後に増加した. これはディオプサイドから溶出したカルシウムが水素イオンを消費したためと考えられる. 晶析脱リン法ではリン吸着処理のため水溶液の pH を弱アルカリ性に調整する必要があるがディオプサイドとの混合後, 全てのリン水溶液は pH9~10 に変化したので, pH 調整を必要としない種結晶材料として使用できる可能性がある.

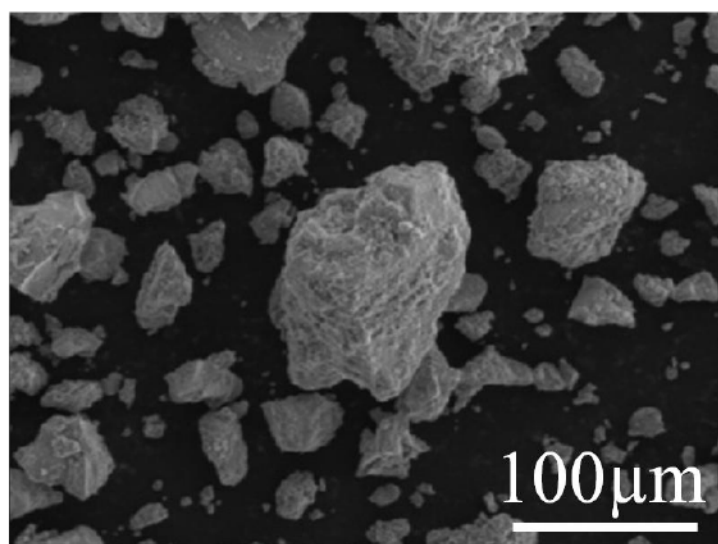


Fig. 5.12 SEM images of residue collected by immersing Diopside in P25C200CA.

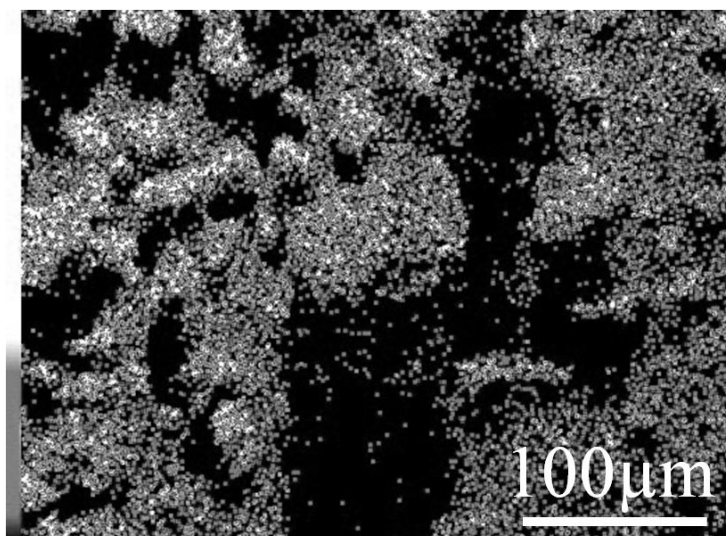


Fig. 5.13 EDS analysis result of residues recovered by immersing Diopside in P25C200CA (Regarding phosphorus).

Table 5.2 The pH of the phosphorus aqueous solution before and after immersing Diopside.

Solution	Before	After
P25	5.74	10.0
P25C40	7.66	9.67
P25C100	8.11	9.48
P25C150	8.31	9.41
P25C200	8.40	9.21

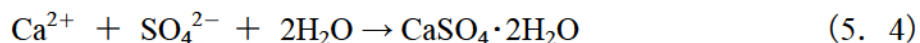
### 5.2.3 模擬排水中でのリン吸着実験

リン濃度が 66  $\mu\text{mol/L}$  のリン水溶液および模擬排水への浸漬実験の結果を Fig. 5.14 に示す。浸漬実験開始 30 分後のリンの吸着量を比較したところ、リン水溶液中でのディオプサイドのリン吸着量は 53.9  $\mu\text{mol}$  で全体の約 75% のリンを吸着したのに対して、模擬排水中でのリン吸着量は 21.4  $\mu\text{mol}$  と全体の約 31% であり、リン水溶液中より約 44% リンの吸着率が低くなった。しかし、実際の排水を処理するには十分な能力を有していると言える。

リン濃度が 3300  $\mu\text{mol/L}$  でのリン水溶液および模擬排水への浸漬実験の結果を Fig. 5.15 に示す。浸漬実験開始 300 分後のリンの吸着量を比較したところ、リン水溶液中でのディオプサイドのリン吸着量は 1570  $\mu\text{mol}$  で全体の約 47% のリンを吸着したのに対して、模擬排水中でのリン吸着量は 411  $\mu\text{mol}$  と全体の約 13% であり、リン水溶液中より約 34% リンの吸着率が低くなった。以上のように、模擬排水中でのリン吸着率はリン水溶液中でのリン吸着率より低くなる事がわかった。

ディオプサイドは表面からカルシウムイオンが溶出することで表面近傍でのカルシウム濃度が高くなり、溶液中のリンと反応してリン酸カルシウムを生成しリンを吸着したと思われる。模擬排水でのリン吸着能が低かったのはリン以外のイオンが優先的にカルシウムイオンと結合したと考えられる。

式 (5. 4) に示すように水溶液中ではカルシウムイオンと硫酸イオンが反応して二水石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が生成することがある [64]。また、Fig. 5.16 の XRD 図形と Fig. 5.17～Fig. 5.19 の SEM 及び EDS の表面の元素分析の結果よりディオプサイドの浸漬実験後には二水石膏が生成したと思われる。二水石膏が生成することで、模擬排水中のカルシウムイオンが消費され、リンと反応するカルシウムイオンが少なくなったことでリンの吸着率が低くなった可能性がある。



また、リン吸着には浮遊性固形物の影響も受ける [65]。これは模擬排水中で生成される二水石膏や浮遊性固形物がディオプサイドの表面を覆う事でディオプサイド表面にリン酸カルシウムが生成するのを阻害するためリン吸着率が低くなったと考えられる。

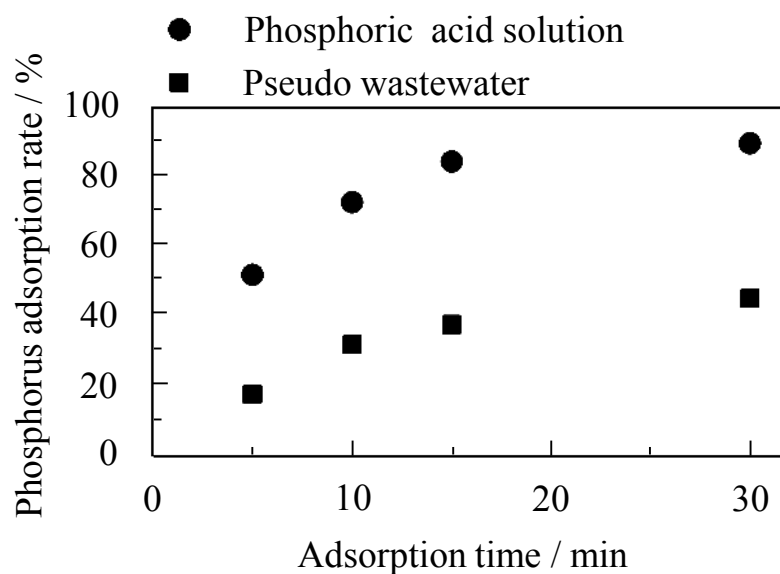


Fig. 5.14 Phosphorus adsorption rates of Diopside. Phosphorus concentration is 66  $\mu\text{mol/L}$ .

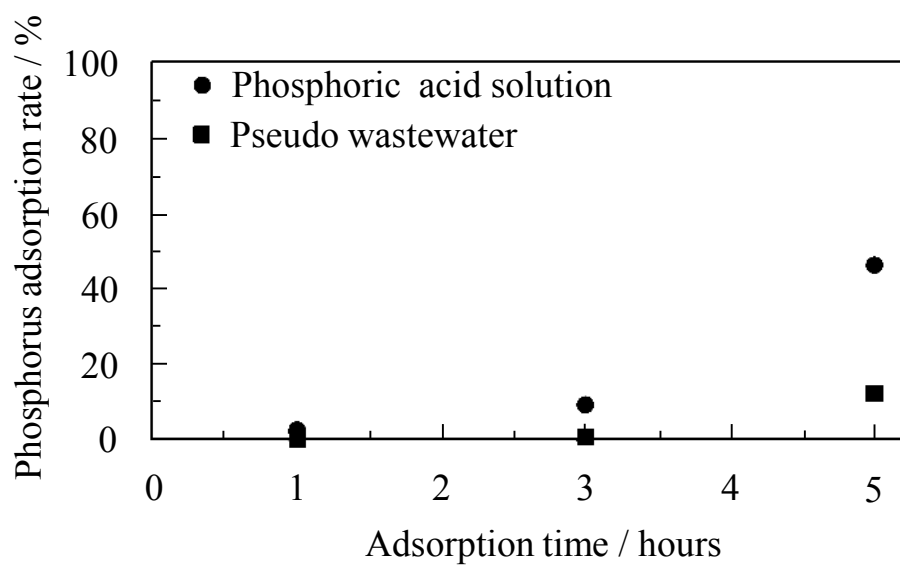


Fig. 5.15 Phosphorus adsorption rates of Diopside. Phosphorus concentration is 3300  $\mu\text{mol/L}$ .



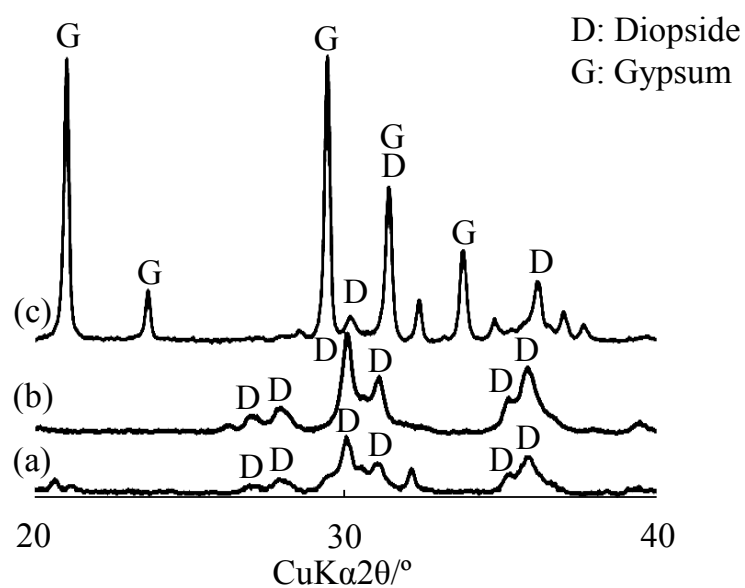


Fig. 5.16 XRD patterns of Diopside after soaked phosphoric acid solution and pseudo wastewater. (a) is Diopside before soaking. (b) is after soaked to phosphoric acid solution. (c) is after soaked to pseudo wastewater. Each phosphorus concentrations were 3300  $\mu\text{mol/L}$ .

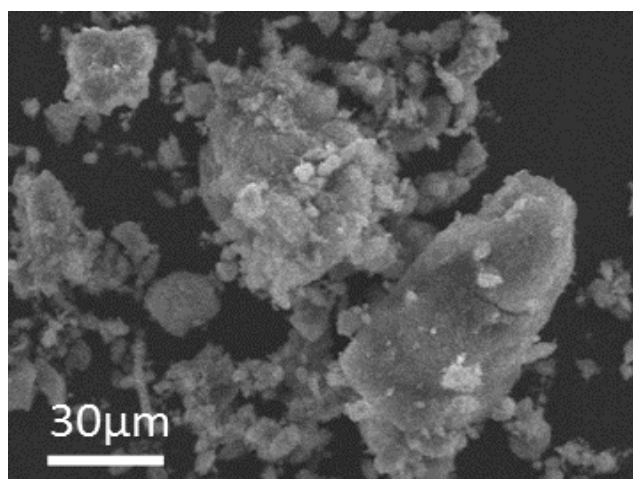


Fig. 5.17 SEM images of Diopside after soaked to pseudo wastewater. Phosphorus concentration is 3300  $\mu\text{mol/L}$ .

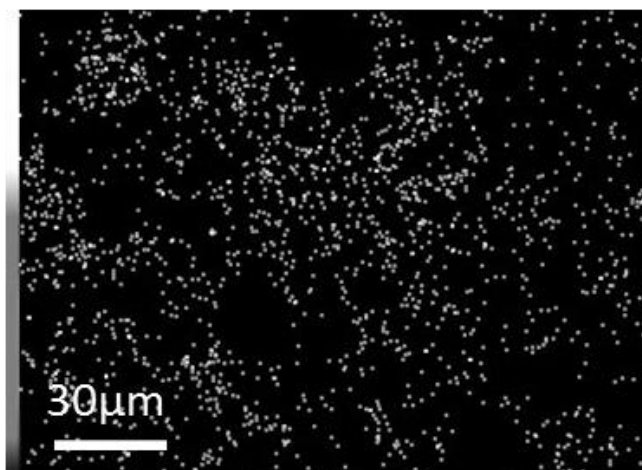


Fig. 5.18 EDS analysis of Diopside after soaked to pseudo wastewater. Phosphorus concentration is 3300  $\mu\text{mol/L}$  (phosphorus mapping).

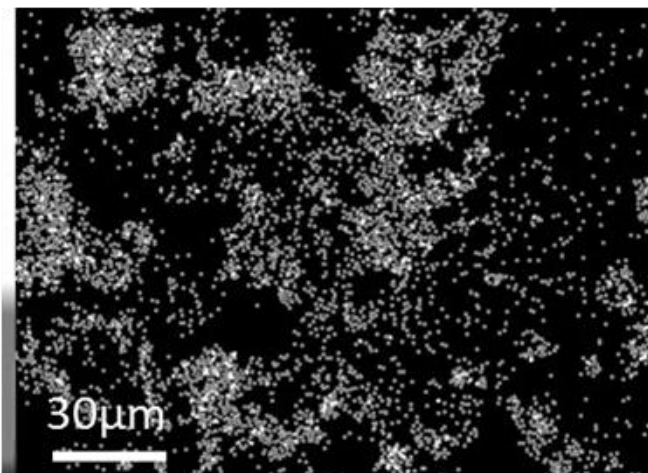


Fig. 5.19 EDS analysis of Diopside after soaked to pseudo wastewater. Phosphorus concentration is 3300  $\mu\text{mol/L}$  (sulfur mapping).

## 5.2.4 天然ディオプサイドのリン吸着実験

### 5.2.4.1 天然ディオプサイドの組成

Table 5.3 に示すように定量分析の結果では，天然ディオプサイドの CND（中国産），BND（ブラジル産）ともにカルシウム，マグネシウム，ケイ素，鉄，アルミニウム，カリウム等を含有していた．それぞれの，カルシウム：マグネシウム：ケイ素のモル比はカルシウムを 1.0 とすると，CND で 1.0 : 0.8 : 1.95，BND で 1.0 : 1.0 : 2.1 であった．これらのすべての元素がディオプサイドを構成しているとは限らないが，この比率はディオプサイドの基本組成 1 : 1 : 2 に近い．また，これらの元素がすべてディオプサイドを構成していると仮定すると CND，BND のディオプサイド含有量は約 90%程度になる．

天然材料の XRD 図形を Fig. 5.20 と Fig. 5.21 に示す．いずれの試料でも主な回折図形はディオプサイドと一致した．CND では回折角度が 26.5°付近の(0 1 1)面のクォーツと(0 2 1)面のディオプサイドのピーク強度が強かったことから，この天然材料はクォーツとディオプサイドが含まれていることが示唆される．これらの試料をリン吸着実験用の試料として用いた．一方，BND の XRD 図形は CND に比べて半価幅が小さいことから比較的結晶性の良いディオプサイドであることが示唆された．

Table 5.3 Quantitative analysis of the main components of the natural minerals by ICP luminescence analysis. [wt%]

	Ca	Mg	Si	Fe
CND	15.7	7.7	22.0	0.17
BND	16.3	10.6	24.3	0.36

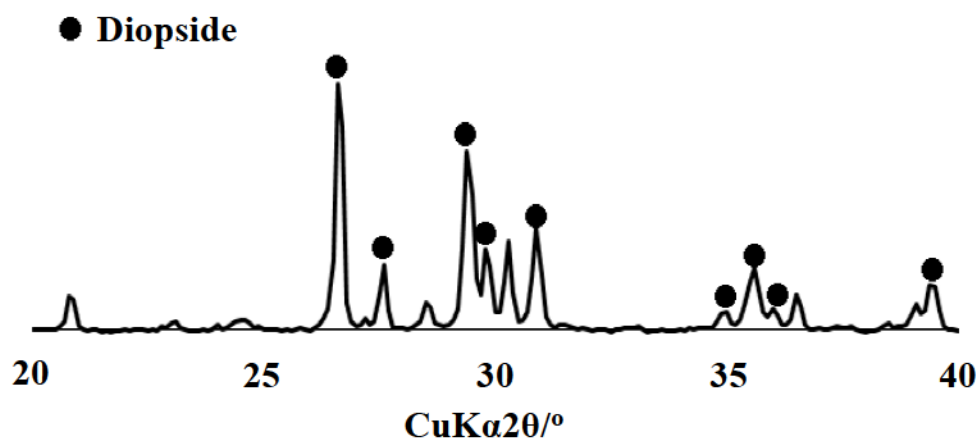


Fig. 5.20 XRD patterns of CND.

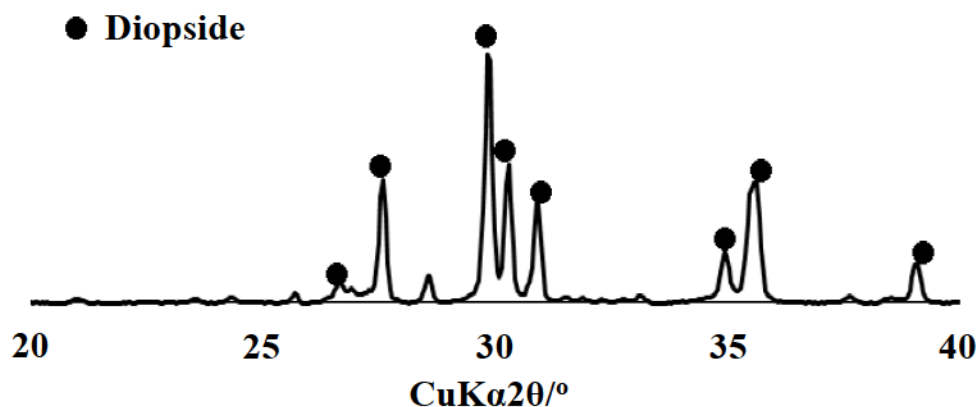


Fig. 5.21 XRD patterns of BND.

#### 5.2.4.2 天然ディオプサイドのリン吸着能

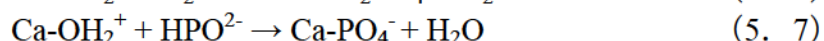
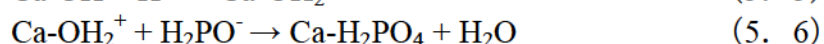
Fig. 5.22 はリン濃度 100  $\mu\text{mol/L}$  のリン水溶液, リン濃度 100  $\mu\text{mol/L}$ , カルシウム濃度 0.10  $\text{mmol/L}$  のリン水溶液に各天然ディオプサイド試料およびゾル-ゲル法で 650°C で焼成して合成したディオプサイド (以下 AD) を 0.1 g 混合し攪拌した後のリン吸着実験の結果を示す. 吸着量に差はあるが全ての試料がリンを吸着した. またすべての試料でカルシウムを添加するとリン吸着率が 2%~7% 向上した. AD のリン吸着率は約 90%であったのに対し天然ディオプサイドのリン吸着率は 5%~20%と劣っていた.

各試料のカルシウム溶出量を調べるため, 蒸留水もしくはクエン酸緩衝液中に CND を 0.1 g 混合して 1 時間攪拌し, 溶液のカルシウム濃度を原子吸光光度計で測定した. Fig. 5.23 は蒸留水中での CND からのカルシウム溶出量とリン水溶液中でのディオプサイドのリン吸着率の関係を示している. 点線は近似線を表している.

蒸留水中でのカルシウムの溶出量が多いディオプサイドがリンを多く吸着する傾向があった. この傾向はリン水溶液中でも, それにカルシウムを添加したもののでも同じであった. 一方でカルシウムを添加してもリン吸着率は大きく向上しなかった.

カルシウムの溶出量とディオプサイドのリン吸着率との間には相関があった. すなわち, 溶出したカルシウムは, ディオプサイド表面付近の溶液中のリンと反応し, リン酸カルシウムが析出することで溶液中のリンが減少すると考えられる. カルシウムを添加したリン水溶液では, カルシウム濃度がさらに上昇するため, リン酸カルシウムに対する飽和度の上昇により, リン酸カルシウムが形成されやすくなると考えられる. したがって, Fig. 5.22 に示すようにカルシウムを添加したリン水溶液ではディオプサイドのリン吸着率が増加した.

pH の異なるリン酸緩衝液中での CND のリン吸着実験の結果を Fig. 5.24 に示す. CND は pH が低いほどリンを吸着する結果となり pH が異なることで吸着量に 2%~9%の差があった. リン酸は, この実験で使用された溶液中に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  および  $\text{HPO}_4^{2-}$  の 2 つの化学形態で存在すると推測する [66-68]. 式 (5. 5) に示すように, 溶液中の OH 基と結合したカルシウムは, 溶液中で  $\text{H}^+$  を取り込み, 正電荷量が増加すると考えられる.



式 (5. 6) と式 (5. 7) に示すように, 増加した正電荷を有するカルシウムは, 負に荷電したリン酸イオンを引きつけ, リンと結合すると考えられる.

pH が異なるクエン酸溶液中での CND からのカルシウム溶出量を Fig. 5.25 に示す. Fig. 5.24 と Fig. 5.25 に示すように, ディオプサイドから溶出するカルシウムの量は pH が低い溶液で増加したため, リンの吸着量が増加したと考えられる. すなわち, ディオプサイド表面上のカルシウム濃度が増加するにつれて, リン酸カルシウムに対して準安定または安定となりリン酸カルシウムを形成し溶液中のリンを吸着すると考えられる.

以上のように天然ディオプサイドはリン吸着能を有していた. しかし, ゼル-ゲル法により合成したディオプサイドと比較するとリン吸着率は劣っていた. また, カルシウムを水溶液中に添加してもリン吸着率は大きく向上しなかった. これは天然ディオプサイドのカルシウム溶出量が少ないため, ゼル-ゲル法により合成したディオプサイドと比較して材料表面のカルシウム濃度が大きく増加しなかったためと考える.

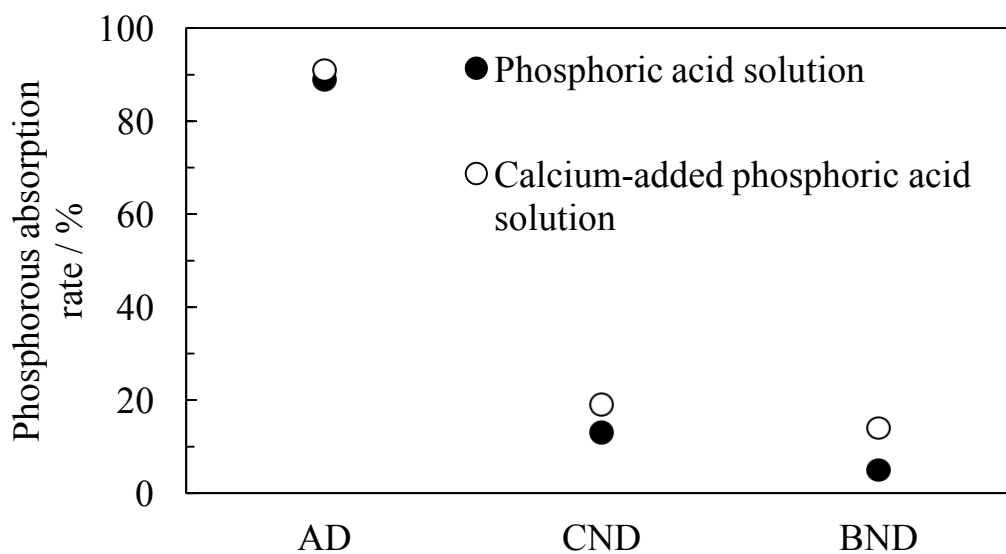


Fig. 5.22 Phosphorus adsorption rates of each Diopside sample in a phosphoric acid solution with and without calcium.

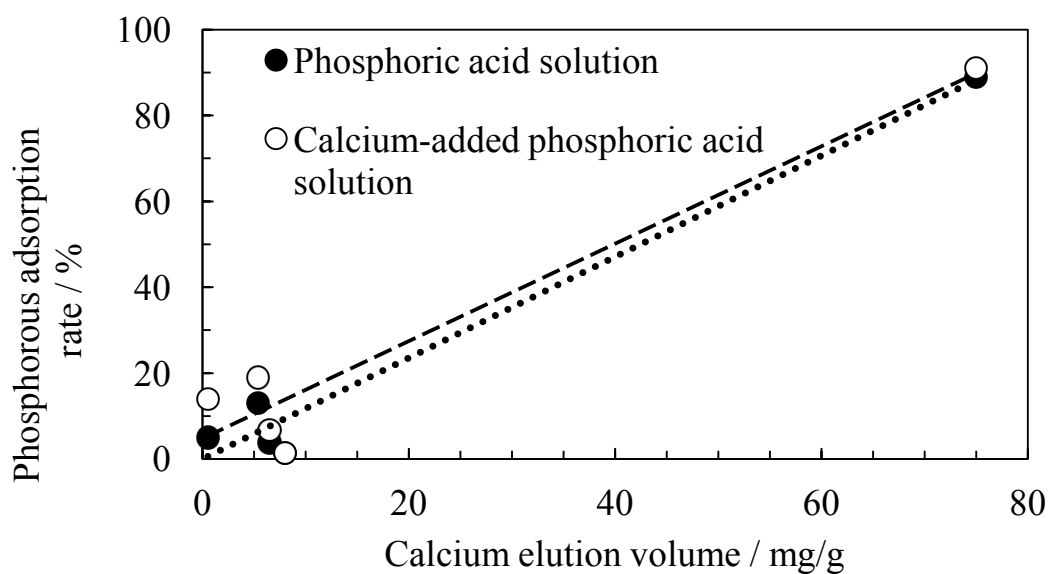


Fig. 5.23 Relationship between the calcium elution from the CND in distilled water and phosphorus adsorption rate of CND in a phosphoric acid solution.

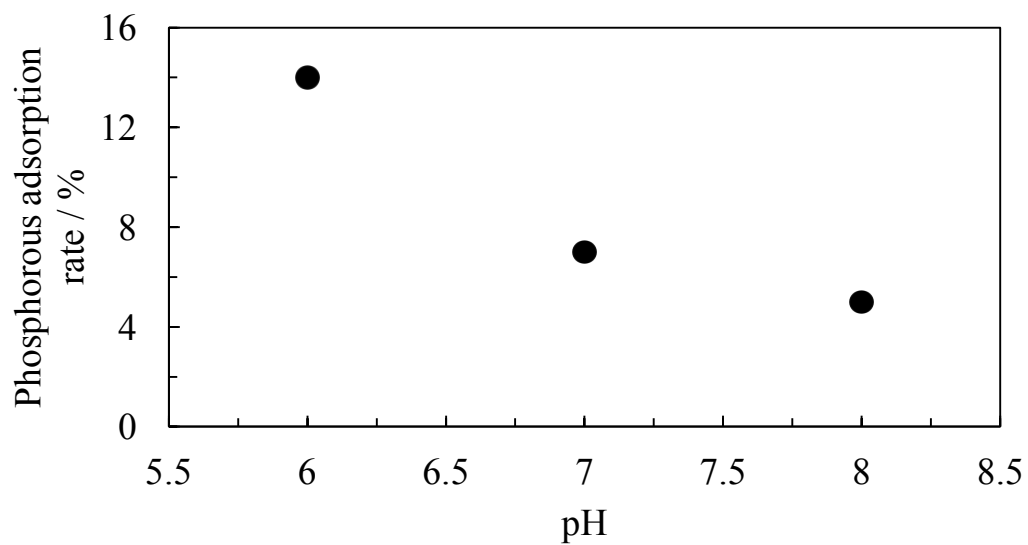


Fig. 5.24 Relationship between the pH of the phosphate buffer and phosphorus adsorption rates of CND.

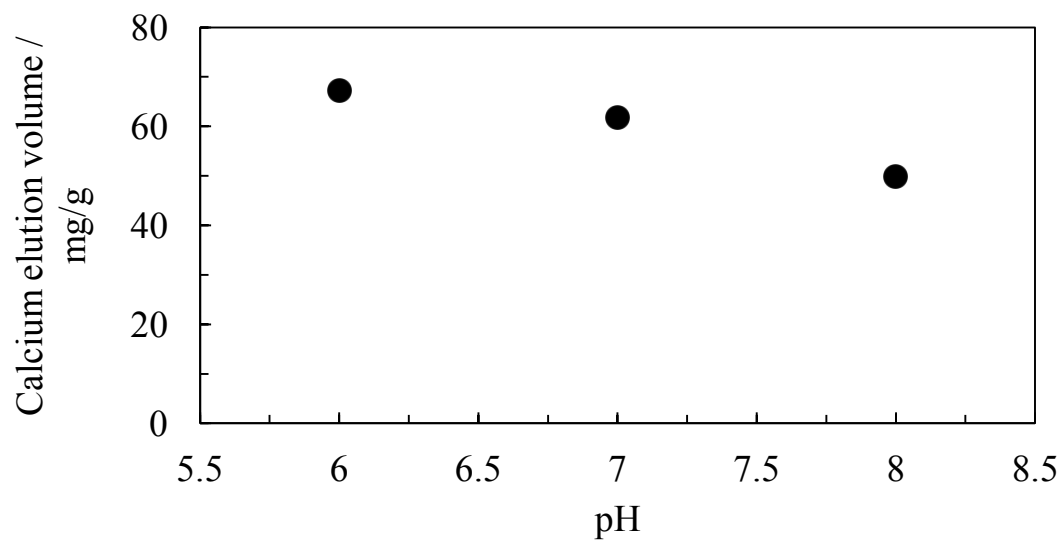


Fig. 5.25 Relationship between the pH of the citric acid solution and calcium elutions of CND.



### 5.3 まとめ

本章ではディオプサイドを晶析脱リン法の種結晶として用いるため、ゾル-ゲル法で作製したディオプサイドをリン水溶液や模擬排水に浸漬してリン吸着能を評価した。さらに、水溶液中に存在する炭酸イオンの影響を調べることを目的に検討を行った。また、ゼオライト、PAC 等、他のリン吸着材料との比較を行った。

ゾル-ゲル法によって作製したディオプサイドは焼成温度によってリンの吸着率に変化があり、650°C で焼成して合成したディオプサイドが吸着率 91.1% と最もリンを吸着した。ディオプサイドはリン酸カルシウムの析出と同時に含水することで表面水酸基を生成し、溶液中で陰イオン吸着を行うと推測した。そのため比表面積が最も大きい 650°C で焼成したものがリンを多く吸着したのであろう。

このことから、ディオプサイドによるリン吸着は第 4 章で述べた PBS 中でのリン酸カルシウム析出特性だけでなく、比表面積が大きいことも重要であることが示唆された。他材料とディオプサイドのリン吸着率を比較した結果、650°C で焼成したものはリン吸着率が非常に大きく、ディオプサイドは他材料よりもリン吸着能に優れた材料であると考えられる。また、650°C で焼成したものはカルシウムを多く溶出する。そのため、従来の種結晶では水溶液中にカルシウムを添加することでリン酸カルシウムの析出を促すことが必要であったが、ディオプサイドはカルシウムの添加を必要としないリン吸着剤として使用することができる可能性がある。

ディオプサイドを 100 mg/L の炭酸イオンを含む水溶液中に浸漬しても、リン濃度は 60 分後に 0.50 mg/L 以下に減少した。ディオプサイドから溶出したカルシウムと水溶液中に含まれている炭酸イオンが反応することで表面に炭酸カルシウムを析出し、同時に溶出したマグネシウムが反応することで炭酸カルシウムマグネシウムを析出することがわかった。この炭酸カルシウムマグネシウムの析出が、炭酸カルシウムの析出を抑制し、その結果、炭酸カルシウムがディオプサイドの表面を完全に覆わず、リン吸着能を維持できたと推測する。炭酸カルシウムマグネシウムは再溶解するためリン吸着能をほとんど損ねない。リン吸着実験後の EDS の結果ではディオプサイドの表面にリンが存在した。

晶析脱リン法ではリン吸着処理のため水溶液の pH を弱アルカリ性に調整する必要があるが、ディオプサイド浸漬後のリン水溶液の pH は 9~10 と増加したため、pH 調整を必要としない種結晶材料として使用できる可能性がある。

ゾル-ゲル法で作製したディオプサイドの模擬排水中でのリン吸着能を評価した結果、リンのみが含まれている水溶液に浸漬した時より模擬排水の方がリン吸着能は劣化した。XRD と EDS の結果より、模擬排水に浸漬することで他の

イオンの影響を受けディオプサイドの表面に二水石膏が析出したと考えられる。しかし、実際の排水を処理するには十分な能力を有していると言える。

天然ディオプサイドは水溶液中のリンを吸着することができた。しかし、本研究で用いた天然ディオプサイドはカルシウムの溶出が少ないためリン吸着性能がゾル-ゲル法で合成したディオプサイドと比べて劣っていた。水溶液中にカルシウムを添加してもディオプサイドのリン吸着率が向上したが著しい向上は見られなかった。

## 第 6 章

### 結論

本研究では安価な天然材料を晶析脱リン法の種結晶として用いるため、CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系材料について検討した。PBS 中でのリン酸カルシウム析出特性を評価し、ディオプサイドが最も好ましいことを見出した。

そこでディオプサイドのリン酸カルシウム析出特性を利用したリン吸着について検討を行った。その結果、結晶化度の低いディオプサイドがリン吸着特性に優れ、リン吸着の阻害物質である炭酸イオンの影響を受けにくいことが明らかになった。

天然ディオプサイドもリンを吸着したが、ゾル-ゲル法で作製したディオプサイドより劣っていた。この要因として本研究で使用した天然ディオプサイドはゾル-ゲル法で低温焼成したものと比較して、結晶性が高くカルシウム、マグネシウム、ケイ素の溶出が少ないことと比表面積が非常に小さいという点が考えられる。そのため、これらの問題点を克服した天然材料であればリン吸着に効果を発揮する可能性がある。

その結果、以下のような材料がリン吸着に効果を発揮すると考えられる。

1. ディオプサイド結晶を含有すること。
2. 結晶性が低く非晶質成分を含有すること。
3. 比表面積が大きいこと。

ディオプサイドは輝石に分類される造岩鉱物であり多くの岩石に含まれている。岩石はマグマの成分や冷却過程、晒される環境などによって構成する鉱物や結晶性、物性が異なる。特に軽石はマグマが急冷されたときにガスが噴出し多孔質となった非晶質成分を多く含む岩石である。また、軽石は風化の進行具合によって含まれている成分の溶出度合いが変化するという報告もある。そのため、ディオプサイド結晶を多く含む風化した軽石は水溶液中で成分として含まれているであろうカルシウムやマグネシウム、ケイ素を溶出し、炭酸イオンの影響を受けにくくリン吸着能が高い可能性がある。

これらのことから天然材料としてディオプサイド結晶を多く含み、且つカルシウムやマグネシウム、ケイ素を多く溶出する軽石等がリン吸着能に優れ晶析脱リン法の種結晶として理想的であると考えられる。

例えば鹿児島県と宮崎県の県境にある霧島山の岩石は輝石安山岩が主体であると言われている。産業技術総合研究所の調査では霧島山新燃岳から噴出した

軽石は輝石安山岩質であり、マグネシウムやケイ素を含んでいるものがあると報告している [69]. そのため、このような軽石にはディオプサイド結晶が含まれている可能性がある. 今後、このような軽石のリン吸着能を評価することで、優れたリン吸着能を持つ天然材料の発見に繋がり晶析脱リン法の種結晶として用いることができる可能性がある.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり，中京大学情報科学研究科の野浪 亨教授には長きに渡りご指導，ご鞭撻を賜りました．ご迷惑をお掛けすることも多々ありましたが，常日頃より厳しくも優しくご教授くださると同時に数多くの金言を賜りました．心より深く感謝します．またご多忙にも関わらず副査を快くお引き受けいただき，本論文の作成にあたりご指導，ご鞭撻を賜りました中京大学情報科学研究科の種田行男教授ならびに石原彰人教授，中京大学人工知能高等研究所の河村典久博士，産業技術総合研究所の寺岡 啓博士に心より深く感謝します．

天然ディオプサイドを提供してくださいました株式会社ナチュラルの中村利治社長に深く感謝します．また，原子吸光光度計を使用させていただきました金城学院大学薬学部にも深く感謝します．天然ディオプサイドの定性分析をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置によって行っていただきました名古屋大学分子・物質合成プラットフォームの方々，定量分析を ICP 発光分析装置によって行っていただきましたあいち産業科学技術総合センターの方々に深く感謝します．

お会いした際に御声かけをしていただき激励のお言葉を賜りました中京大学工学部の諸先生方に深く感謝します．さらに本研究を進めるにあたりご助言や激励の言葉を賜りました株式会社シャロームの長谷博子博士に深く感謝します．また，これまで研究を共に行いました中京大学工学部野浪研究室の卒業生ならびに学生の皆様に感謝します．最後に，日頃から私を支え続けてくださった家族に謝意を表します．



## 参考文献

- [1] R. W. Scholz, A. E. Ulrich, M. Eilittä, A. Roy: Sustainable use of phosphorus: A finite resource, *Science of the Total Environment*, Vol. 461-462, pp. 799-803 (2013).
- [2] J. J. Schröder, D. Cordell, A. L. Smit, A. Rosemarin: Sustainable Use of Phosphorus, *Plant Research International of Wageningen University & Research centre*, Wageningen, pp. 9-29 (2010).
- [3] United States Geological Survey: Mineral commodity summaries 2018. United States Geological Survey, Virginia, pp. 122-123 (2018).
- [4] 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構；鉱物資源マテリアルフロー2017 リン (P), 東京 (2018).
- [5] 黒田章夫, 滝口昇, 加藤純一, 大竹久夫；リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発, *環境バイオテクノロジー学会誌*, Vol. 4, No. 2, pp. 87-94 (2005).
- [6] D. A. Vaccari: Phosphorus: A Looming Crisis, *Scientific American*, Vol. 300, pp. 54-59 (2009).
- [7] J. D. Edixhoven, J. Gupta, H. H. G. Savenije: Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique, *Earth System Dynamics*, Vol. 5, pp. 491-507 (2014).
- [8] S. J. V. Kauwenbergh: World Phosphate Rock Reserves and Resources, *International Fertilizer Development Center*, Alabama, pp. vii-viii (2010).
- [9] 越野正義；リンの循環利用とその展望, 再生と利用, Vol. 26, No. 98, pp. 6-12 (2003).
- [10] 財務省貿易統計,  
URL : <http://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm?M=79&P=0>
- [11] M. D. Ridder, S. D. Jong, J. Polchar, S. Lingemann: Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market, *The Hague Centre for Strategic Studies*, Hague, pp. 21-36 (2012).
- [12] 大竹久夫；リンのバイオテクノロジーに関する先導的研究, *生物工学会誌*, Vol. 92, No. 1, pp. 3-11 (2014).
- [13] 大竹久夫；わが国におけるリン資源の持続的利用を促進するための戦略構築, *リンの科学と技術*, No. 2, pp. 1-5 (2017).
- [14] E. M. Bennett, S. R. Carpenter, N. F. Caraco: Human Impact on Erodable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective: Increasing accumulation of phosphorus in soil threatens rivers, lakes, and coastal oceans with eutrophication, Vol. 51, pp. 227-234 (2001).
- [15] 大竹久夫, 常田聡；リン最前線-リサイクルはどこへ-, 再生と利用, Vol. 42,

No. 156, pp. 6-12 (2017).

[16] U. Sommer: Comparison between steady state and non-steady state competition: Experiments with natural phytoplankton, *Limnology and Oceanography*, Vol. 30, pp. 335-346 (1985).

[17] D. Tilman: Resource competition between algae: an experimental and theoretical approach, *Ecology*, Vol. 58 No. 2, pp. 338-348 (1977).

[18] W. W. Carmichael: Cyanobacteria secondary metabolites-the cyanotoxins, *Journal of Applied Bacteriology*, Vol. 72, pp. 445-459 (1992).

[19] W. J. Fischer, D. R. Dietrich: Pathological and biochemical characterization of microcystin-induced hepatopancreas and kidney damage in Carp (*Cyprinus carpio*), *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 164, pp. 73-81 (2000).

[20] 長井敏, 小谷祐一, 板倉茂; 熱帯性の有毒プランクトンの新たな出現と貝類の毒化問題, *日本水産学会誌*, Vol. 74, No. 5, pp. 880-883 (2008).

[21] S. R. Carpenter, E. M. Bennett: Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus, *Environmental Research Letters*, Vol. 6, No. 1, pp. 1-12 (2011).

[22] J. A. Thornton, W. R. Harding, M. Dent, R. C. Hart, H. Lin, C. L. Rast, W. Rast, S. O. Ryding, T. M. Slawski: Eutrophication as a 'wicked' problem, *Lakes & Reservoirs: Research & Management*, Vol. 18, pp. 298-316 (2013).

[23] E. Arden, W. T. Lockett: Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters, *Journal of the Society of Chemical Industry*, Vol. 33, pp. 523-539 (1914).

[24] G. W. Levin, J. Shapiro: Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms, *Journal (Water Environment Federation)*, Vol. 37, No. 6, pp. 800-821 (1965).

[25] G. K. Morse, S. W. Brett, J. A. Guy, J. N. Lester: Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Sci. Total Environ.*, 212, (1998) 69-81.

[26] 広岡永治, 高橋一太, 齊藤京一; フォストリップシステムとわが国における実証試験, *用水と廃水*, Vol. 24, No. 10, pp. 1141-1148 (1982).

[27] 浦野紘平; 吸着法によるリン除去技術, *水質汚濁研究*, Vol. 11, No. 10, pp. 19-23 (1988).

[28] 俣木幸三, 丹羽健太郎, 毛利元哉, 稲盛悠平, 松村正利; 生活排水の高度処理における吸着法による脱リンと資源回収のシステム化, *生物利用新技術研究シンポジウム論文集*, pp. 195-198 (1998).

[29] 岡山安幸, 神代和幸, 鈴木学, 金子朝俊; ハイドロタルサイト系リン吸着剤の下水処理への応用, *第37回下水道研究発表会講演集*, pp. 524-526 (2000).

[30] 守屋由介, 坪井博和, 池田裕一; アルカリ抽出法による下水汚泥焼却灰からのリン回収システム, *用水と廃水*, Vol. 51, No. 10, pp. 833-838 (2009).



- [31] 中原啓介；下水汚泥焼却灰のリン回収プロセス，資源処理技術，Vol. 50, No. 2, pp. 68-73 (2003).
- [32] J. Borgerding: Phosphate deposits in digestion systems, Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 44, No. 5, pp. 813-819 (1972).
- [33] J. Zoltek, Jr.: Phosphorus Removal by Orthophosphate Nucleation, Journal of the Water Pollution Control Federation, Vol. 46, No. 11, pp. 2498-2520 (1974).
- [34] 津野洋；下水道におけるリン回収技術の動向と展望，第46回下水道新技術セミナー基調講演 (2009).
- [35] 岡田和夫，星野芳生，嶋田和夫，長内睦子，平沢泉；接触脱リン法による下水中のリン除去に関する研究 (II) -リン除去に影響を及ぼす因子-，下水道協会誌，Vol. 18, No. 204, pp. 12-21 (1981).
- [36] 上甲勲，小泉求，渡辺敦，阿部脩；晶析法による下水中のリンの除去に関する研究 (第1報) -晶析反応条件の検討-，下水道協会誌，Vol. 17, No. 197, pp. 43-49 (1980).
- [37] 中川四郎，鈴木秀男；骨炭を用いた2次処理水の晶析脱リン法によるリン除去 (II)，下水道協会誌，Vol. 20, No. 231, pp. 26-34 (1983).
- [38] 砂原広志；晶析法によるリン除去技術，水質汚濁研究，Vol. 11, No. 10, pp. 617-622 (1988).
- [39] N. Y. Iwata, G. H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, N. Kawashima: Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 33, pp. 1-6, (2004).
- [40] J. Murphy, J. P. Riley: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, Analytica Chimica Acta, Vol. 27, pp. 31-36 (1962).
- [41] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro: Solutions able to reproduce in vivo surface - structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 24, pp. 721-734 (1990).
- [42] 小久保正，金鉉敏；生体活性材料設計のための表面構造制御，表面科学，Vol. 20, No. 9, pp. 621-628 (1999).
- [43] W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr: Octacalcium phosphate and hydroxyapatite, Nature, 196, pp. 1048-1055 (1962).
- [44] H. Takadama, H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura: Mechanism of apatite formation induced by silanol groups -TEM observation-, Journal of the Ceramic Society of the Japan, Vol. 108, No. 2, pp. 118-121 (2000).
- [45] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura, T. Yamamuro: Apatite Formation Induced by Silica Gel in a Simulated Body Fluid, Journal of American Ceramic Society, Vol. 75, pp. 2094-2097 (1992).

- [46] 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利 ; シリコンテトラエトキシドからのシリカガラス繊維及び透明シリカガラスの調製, 窯業協会誌, Vol. 88, No. 11, pp. 552-559 (1978).
- [47] 作花済夫 ; ゴルージュル法の科学, 株式会社アグネ承風社, 東京, 1988, 4-16.
- [48] S. J. Day, S. P. Thompson, A. Evans, J. E. Parker, L. D. Connor, C. C. Tang: Thermal processing and crystallization of amorphous Mg-Ca silicates, *Meteoritics & Planetary Science*, Vol. 48, No. 8, pp. 1459-71 (2013).
- [49] T. Kokubo, M. Shigematsu, Y. Nagashima, M. Tashiro, T. Nakamura, T. Yamamuro, S. Higashi: Apatite- and Wollastonite-Containing Glass-Ceramics for Prosthetic Application, Vol. 60, No. 3-4, pp. 260-268 (1982).
- [50] C. Ohtsuki, T. Kokubo, T. Yamamuro: Mechanism of apatite formation on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in a simulated body fluid, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 143, pp. 84-92 (1992).
- [51] 野浪亨, 見明康雄, 尾崎健一, 大里齊 ; ディオプサイド表面に析出するハイドロキシアパタイトの成長機構, 素材物性学雑誌, Vol. 8, No. 2, pp. 85-92 (1995).
- [52] A. Kodaira, T. Nonami, H. Hase: Synthesis of micro-spherical porous hydroxyapatite particles by wet method, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 47, No. 1, pp. 1-5 (2011).
- [53] 平野浩二, 吉田克彦 ; 団地浄化槽処理排水による盛花時における花卉の水耕栽培と栄養塩除去に関する研究, 日本水処理生物学会誌, Vol. 29, pp. 11-18 (1993).
- [54] P. F. James: The gel to glass transition: Chemical and microstructural evolution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, pp. 93-114 (1988).
- [55] F. Orgaz-Orgaz: Gel to glass conversion: Densification kinetics and controlling mechanisms, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, pp. 115-141 (1988).
- [56] E. M. Rabinovich: Preparation of glass by sintering, *Journal of Material science*, Vol. 20, pp. 4259-4297 (1985).
- [57] J. I. Drever: *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, Prentice-Hall, New Jersey 1997.
- [58] W. Stumm, J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Wiley-Interscience, New York 1996.
- [59] M. Abe: *Inorganic Ion Exchange Materials*, A. Clearfield ed., CRC Press, Florida, 1982, 161.
- [60] 小島利広 ; 下水処理における晶析法を用いたりん回収技術の開発, 博士学位論文, 佐賀大学 (2004).
- [61] J. F. Ferguson, P. L. McCarty: Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation, *Environmental Science & Technology*, Vol. 5, pp. 534-540

- (1971).
- [62] J. L. Bischoff, W. S. Fyfe: Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem; [Part] 1, The aragonite-calcite transformation American Journal of Science, Vol. 266, No. 2, pp. 65-79 (1968).
- [63] D. R. Simpson: Effects of magnesium on the formation of apatite, American Mineralogist, Vol. 51, pp. 205-209 (1966).
- [64] Michel Murat, 飯田貴也 ; 硫酸カルシウムの構造, 結晶化学と反応性 (I), 石膏と石灰, Vol. 1979, No. (158), pp. 36-40 (1979).
- [65] F. Kato, M. Takaoka, K. Oshita, N. Takeda: Present state of phosphorus recovery from wastewater treatment, Japan Society of Civil Engineers, Vol. 63, No. 4, pp. 413-424 (2007).
- [66] 門間英毅 ; 環境素材の化学 (VI) -石灰による排水中のリン酸イオンの固定-, Inorganic Materials, Vol. 3, pp. 607-614 (1996).
- [67] 加藤義重, 松岡功 ; カルシウム塩を用いた排水中のリンの除去に関する研究, 資源と素材, Vol. 107, No. 9, pp. 627-632 (1991).
- [68] 三谷知世, 市村綾香, 下村耕平, 小池奈緒子, 大城英俊, 柳田友隆, 江耀宗 ; 焼成火山灰土壌によるリン酸イオン除去, 化学工学論文集, Vol. 26, No. 6, pp. 877-881 (2000).
- [69] 国立研究開発法人産業技術総合研究所ホームページ, URL : [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2011/pr20110128/pr20110128.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110128/pr20110128.html)

## 研究業績

### 本論文に関連する業績

#### 原著論文

1. S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: Diopside Synthesized by Sol-gel Method as Phosphorus Adsorption Material: Evaluation of Apatite Deposition in Pseudo Body Solution, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 44, No. 1, pp. 17-23 (2019).
2. 山本翔, 柴田浩史, 畑奏一朗, 小柳亮樹, 野浪亨; ディオプサイドのリン酸カルシウム析出特性を応用したリン酸吸着の検討, バイオインテグレーション学会誌, Vol. 8, No. 1, pp. 109-114 (2018).
3. S. Yamamoto, K. Osakabe, T. Nonami: Effect of Carbonate Ions on the Adsorption of Phosphorus by Diopside in Aqueous Solution, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 43, No. 3, pp. 129-133 (2018).
4. Y. Egami, H. Soichiro, S. Kato, S. Yamamoto, T. Nonami: Evaluation of the Phosphorus Adsorption Capacity of Natural Diopside in Aqueous Phosphoric Acid, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 43, No. 2, pp. 97-100 (2018).
5. S. Yamamoto, T. Nonami, H. Hase, N. Kawamura: Fundamental Study on Apatite Precipitate Ability of CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Compounds Employed Pseudo Body Solution of Application for Biomaterials, Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 48, No. 2, pp. 180-184 (2012).
6. H. Hase, T. Nonami, S. Yamamoto, N. Kawamura: Fundamental Study on Relation between Elution of Calcium from System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> Synthesis in Pseudo Body Fluid and Apatite Deposition for Incipient Dentin Caries Treatment, Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 47, No. 1, pp. 14-17 (2011).

#### 国際学会発表

1. S. Yamamoto, K. Osakabe, T. Nonami: Effect of containing the carbonate ion in aqueous solution on phosphorus adsorption of diopside, International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), (2017. 8- 9), Kyoto, Japan.
2. S. Yamamoto, H. Hase, N. Kawamura, T. Nonami: Diopside synthesized by sol-gel



method for phosphorus adsorption material: Evaluation of apatite deposition in pseudo body solution, Water and Environment Technology Conference 2016 (WET 2016), (2016. 8), Tokyo, Japan.

3. S. Yamamoto, T. Nonami, T. Taniguchi: Adsorption amount evaluation of phosphorus in diopside, 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013), (2013. 6-7), Marina, Singapore.
4. S. Yamamoto, T. Nonami, H. Hase, N. Kawamura: Fundamental study on apatite precipitate ability of CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> compounders employed pseudo body solution of application for biomaterials, The 9th International Meetings of Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PacRim 9), (2011. 7), Cairns, Australia.
5. H. Hase, T. Nonami, S. Yamamoto, N. Kawamura: Fundamental study on relation between elution of calcium from system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> synthesis in pseudo body fluid and apatite deposition for incipient dentin caries treatment, The 5th International Symposium on Apatite and Correlative Biomaterials (ISACB 2010), (2010. 10), Cairns, Australia.

## 国内学会発表

1. 片山真久寿, 山本翔, 野浪亨 ; ディオプサイドによる水溶液中のリン酸除去の検討, 第 24 回日本アパタイト研究会, pp. 36, (2018. 11), 沖縄.
2. 畑奏一朗, 柴田浩史, 山本翔, 野浪亨 ; 天然ディオプサイドの水溶液中のリン吸脱着能の評価, 日本材料学会東海支部第 12 回学術講演会, pp. 53-54, (2018. 3), 岐阜.
3. Y. Egami, S. Hata, S. Kato, S. Yamamoto, T. Nonami ; Evaluation of phosphorus adsorption capacity of Diopside in phosphoric acid solution with different pH, 第 27 回日本 MRS 年次大会, (2017. 12), 神奈川.
4. 江上祐樹, 加藤誠健, 荒川皓, 刑部圭祐, 山本翔, 野浪亨 ; 天然ディオプサイドの水溶液中でのリン吸着能の評価, 資源・素材学会平成 29(2017)年度春季大会, pp. 1-7, (2017. 3), 千葉.
5. 加藤誠健, 江上祐樹, 荒川皓, 刑部圭祐, 山本翔, 野浪亨 ; ゼル-ゲル法で合成したディオプサイドの模擬排水中でのリン吸着能評価, 日本材料学会東海支部第 11 回学術講演会, pp. 209-210, (2017. 3), 愛知.
6. 刑部圭祐, 山本翔, 野浪亨 ; ディオプサイドの水溶液中でのリン吸着特性に及ぼす共存炭酸イオンの影響, 第 33 回疲労シンポジウム 第 1 回生体・医療材料シンポジウム, pp. 132-135, (2016. 11), 兵庫.
7. 山本翔, 荒川皓, 刑部圭祐, 江上祐樹, 加藤誠健, 野浪亨 ; ゼル-ゲル法で

合成したディオプサイドのリン吸着特性, 人間-生活環境系学会 若手フォーラム, (2016. 10), 愛知.

8. 宇田川亮太, 山本翔, 野浪亨, 焼成温度が異なるディオプサイドをリン溶液に浸漬したときのリン吸着特性, 日本セラミックス協会 2014 年年会, (2014. 3), 神奈川.
9. 山本翔, 野浪亨, 長谷博子, 前田憲吾; ゼル-ゲル法で合成したディオプサイドの焼成温度と結晶化の関係性についての検討, 日本セラミックス協会 2012 年年会, pp. 218, (2012. 3), 京都.
10. 坂井丈治, 野浪亨, 長谷博子, 山本翔; ソフト溶液法によって合成した  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系材料の擬似体液中におけるハイドロキシアパタイト析出に関する研究, 第 33 回日本バイオマテリアル学会大会, pp. 475, (2011. 11), 京都.
11. 山本翔, 坂井丈治, 長谷川博一, 野浪亨, 長谷博子, 河村典久;  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  系合成物から擬似体液への Ca および Mg 溶出量とアパタイト析出量との関係, 第 71 回分析化学討論会, pp. 96, (2010. 5), 島根.
12. 山本翔, 川崎愛, 間下暁応, 野浪亨, 長谷博子; デイオプサイドと擬似体液を用いた初期う蝕の修復に関する研究, 平成 21 年度(第 54 回)日本歯科理工学会学術講演会, pp. 89, (2009. 10), 鹿児島.

## その他の業績

### 原著論文

1. S. Hayakawa, S. Matsubara, Y. Sumi, S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: Caesium and strontium adsorption ability of activated bamboo charcoal, *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 15, No. 8/9/10, pp. 683-688 (2018).
2. S. Matsubara, S. Hayakawa, Y. Sumi, S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: The caesium and strontium adsorption properties of bamboo charcoal-containing concrete blocks, *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 15, No. 8/9/10, pp. 721-728 (2018).
3. 渡邊大成, 山本翔, 小平亜侑, 長谷博子, 野浪亨; 球状多孔質ヒドロキシアパタイトの油脂吸着能と光反射特性, *バイオインテグレーション学会誌*, Vol. 8, No. 1, pp. 69-73 (2018).

### 国際学会発表

1. S. Matsubara, S. Hayakawa, Y. Sumi, S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: Observation of mineral content distribution in cuticular layer of bamboo charcoal depending on atmospheres in carbonization, *International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017)*, (2017. 8), Kyoto, Japan.
2. S. Hayakawa, S. Matsubara, Y. Sumi, S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: Caesium and strontium adsorption ability of activated bamboo charcoal, 8th *International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN8)*, (2017. 2), Queenstown, New Zealand.
3. S. Matsubara, S. Hayakawa, K. Hukumori, Y. Sumi, S. Yamamoto, N. Kawamura, T. Nonami: The caesium and strontium adsorption properties of bamboo charcoal-contained concrete block, 8th *International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN8)*, (2017. 2), Queenstown, New Zealand.



## 国内学会発表

1. K. Suzuki, S. Yamamoto, T. Nonami ; Apatite formation ability in artificial saliva of diopside prepared by sol gel method, 第 28 回日本 MRS 年次大会, (2018. 12), 福岡.
2. 畑奏一朗, 山本翔, 野浪亨 ; ディオプサイドを用いた自然由来の重金属吸着実験, 資源・素材学会関西支部第 15 回若手研究者・学生のための研究発表会, (2018. 12), 滋賀.
3. 山本翔, 小平亜侑, 野浪亨 ; 球状多孔質ヒドロキシアパタイトの合成 第 2 報 : 生成過程の考察, 第 24 回日本アパタイト研究会, pp. 23, (2018. 11), 沖縄.
4. 古田愛音, 長谷博子, 柴田浩史, 山本翔, 野浪亨 ; 球状多孔質ヒドロキシアパタイトの合成 第 4 報 : 量産実験, 第 24 回日本アパタイト研究会, pp. 25, (2018. 11), 沖縄.
5. 渡邊大成, 山本翔, 小平亜侑, 長谷博子, 野浪亨 ; 球状多孔質ヒドロキシアパタイトの油脂吸着能と光反射特性の評価, バイオインテグレーション学会第 8 回学術大会・総会, (2018. 5), 東京.
6. 小柳亮樹, 松原綜一郎, 山本翔, 河村典久, 野浪亨 ; 竹炭粉末を電気蒸着した不織布のセシウム及びストロンチウムの吸着特性, 日本材料学会東海支部第 12 回学術講演会, pp. 41-42, (2018. 3), 岐阜.
7. 松原綜一郎, 鷺見佑介, 早川慎吾, 山本翔, 河村典久, 野浪亨 ; 竹炭入りコンクリートブロックのセシウム・ストロンチウム吸着特性, 第 43 回炭素材料学会年会, (2016. 12), 千葉.
8. 荒川皓, 山本翔, 早川慎吾, 松原綜一郎, 刑部圭祐, 野浪亨 ; ディオプサイド入りコンクリートブロックのリン吸着特性, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会, pp. 41, (2016. 11), 宮城.
9. 松原綜一郎, 早川慎吾, 福盛啓師, 鷺見佑介, 山本翔, 河村典久, 野浪亨 ; 孟宗竹を炭化した竹炭のセシウム・ストロンチウム吸着特性, 人間-生活環境系学会 若手フォーラム, (2016. 10), 愛知.
10. 早川慎吾, 福森啓師, 松原綜一郎, 鷺見佑介, 山本翔, 河村典久, 野浪亨 ; ロータリーキルンで作製した竹炭の水溶液中のセシウム・ストロンチウムの吸着特性, 第 26 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム秋季大会 (MES2016), pp. 323-326, (2016. 9), 愛知.