一般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の創成

Synthesis of Fast Proton Conductor from Waste Incineration Ash

05109

研究代表者 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

准教授 福井 国博 Kunihiro Fukui

共同研究者 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

教授 吉田 英人 Hideto Yoshida

Waste incineration fly ash could be successfully recycled into calcium phosphate hydrogel, a type of fast proton conductor. Various properties of the intermediate and calcium phosphate hydrogel from incineration fly ash were characterized and compared with those from calcium carbonate reagent. It was found that the intermediate from the incineration ash, calcium phosphate glass has lower strength than that from calcium carbonate reagent.

The electrical conductivity of amorphous and crystallized hydrogel obtained from any raw material increases exponentially with increasing temperature. However, the amorphous hydrogel from incineration ash shows higher electrical conductivity than that from the reagent. On the other hand, the crystallized hydrogel from incineration ash has lower electrical conductivity and lower crystallinity than that from the reagent. Moreover, the difference in electrical conductivity between these crystallized hydrogels decreases with temperature. These experimental results suggest that the incineration fly ash is a useful calcium source for the synthesis of calcium phosphate hydrogel.

研究目的

廃棄物焼却場等から排出される一般廃棄物焼却灰の排出量は増加の一途を辿っており、年間700万トンを超え、今後も増加することが予測されている。この焼却飛灰には様々な重金属やダイオキシン類が含まれているため、キレート処理やセメント固化などの処理を行った後に、最終処分場に埋立てられている。しかし、処分場の不足や重金属の溶出がもたらす土壤汚染などが社会問題となっている。また、平成12年には「循環型社会形成推進基本法」が制定され、「循環型社会形成推進基本計画」が平成15年に閣議決定されるなど、「3R (Reduce, Reuse, Recycle)」の推進が重要な社会

的要請になってきていることから、一般廃棄物焼却飛灰の再資源化法の開発は重要かつ急務の検討課題であると言える。廃棄物焼却場では、廃棄物の焼却の際に塩化水素やダイオキシンの発生を抑制するために水酸化カルシウムや酸化カルシウムを大量に添加しているので、一般廃棄物焼却飛灰の主成分はカルシウムとなっている。一般廃棄物焼却飛灰は主にセメントに再利用されているほか、ゼオライト、トバモライトへの再利用などが報告されている。

一方、リン酸カルシウムハイドロゲルは加工が容易で固体高分子に比べ耐熱性が高く、高いプロトン電導性を有することからナフィオンなどの固体高分子に代わる燃料電池の電導膜などへの利用が検討されてお

り、電気二重層キャパシタや水素センサーなどへの応用も期待されている。

そこで、本研究は焼却飛灰を高プロトン電導性材料の一種であるリン酸カルシウムハイドロゲルへ再資源化し、今後その需要が増大すると考えられる燃料電池などの新規デバイスに応用することを提案するものであり、廃棄物処理問題と水素社会の到来の促進を目指すものである。

研究成果の概要

実験方法

原料粉体として使用した焼却飛灰の性状をTable 1に示す。焼却飛灰の主成分はカルシウムであり、カリウム、ケイ素、アルミニウム、亜鉛などの金属元素が含有されていることがわかる。

原料焼却飛灰5.0gに85wt%リン酸試薬を3.4-13.6 cm³添加し、これを1200℃の炉内で30分間溶融反応させ、室温まで急冷させることで中間生成物であるリン酸カルシウムガラスを作製した。さらに、リン酸カルシウムガラスを予粉碎し、ステンレス製ボールミルで粉碎した。このようにして作製されたリン酸カルシウムガラス粉末2.0gに純水2.0cm³を添加し、35℃、相対湿度95%の条件下で48時間静置することで非晶質のリン酸カルシウムハイドロゲルを得た。さらに、この非晶質リン酸カルシウムハイドロゲルを90℃の水蒸気に6時間暴露する結晶化処理を行った。

リン酸カルシウムガラス粉末などの粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定機（Horiba LA-920）によって測定した。成分分析はEDX（Shimadzu EDX-800）で測定し、結晶構造測定にはXRD（Rigaku RINT-2000）を使用した。また、リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率は交流4端子法によってケミカルインピーダンスメータ（Hioki 3532-80）でインピーダンスを測定することで算出した。

Table 1 Properties of tested incineration ash.

Component	Ca	[wt%]	66.8	
	K	[wt%]	8.0	
	Si	[wt%]	6.1	
	Al	[wt%]	5.8	
	S	[wt%]	4.9	
	Zn	[wt%]	3.0	
	Others	[wt%]	13.9	
Median diameter			[μm]	60.0

Fig. 1 XRD peak charts of incineration fly ash and intermediate from phosphoric acid and incineration fly ash ((a) phosphoric acid = 3.4 cm³, (b) phosphoric acid = 6.8 cm³).

実験結果と考察

Fig. 1 に原料焼却飛灰5.0gにリン酸を3.4cm³, 6.8 cm³添加して作製した中間生成物および原料焼却飛灰のXRDピークチャートを示す。原料焼却飛灰にはKCl, SiCl₄などの塩化物とCaCO₃のピークが見られるのに対し、リン酸添加量が3.4cm³の場合、リン酸が過少であるためにCaOなどの酸化物とCa₂P₂O₇, Ca(PO₃)₂などのリン酸化合物が生成している。それに対し、リン酸添加量が6.8cm³の場合、ピークは全く観察されず中間生成物はアモルファスとなりガラス化していることがわかる。このことから、焼却飛灰を原料に使用してもリン酸カルシウムガラスを合成できることが確認できた。

また、リン酸添加量が5.1cm³以下では中間生成物がガラス化しないことが確認されたので、以降のは原料焼却飛灰5.0gに対しリン酸6.8cm³を添加してリン酸カルシウムガラスを作製した。

ステンレス製ボールミルでリン酸カルシウムガラスを粉碎した時の粉碎時間と中位径の関係をFig. 2に示す。焼却飛灰、炭酸カルシウム試薬いずれから作製したリン酸カルシウムガラスも粉碎時間が増加するにつれて、その中位径は減少し、その後、ほぼ一定となっている。しかし、その定常値は焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムガラスの方が小さくなっており、炭酸カルシウム試薬から作製したリン酸カルシウムガラスよりも機械的強度が低下していると予想される。リ

Fig. 2 Change in median diameter of calcium phosphate glass powder with pulverizing time of calcium phosphate glass powder.

ン酸カルシウムガラスはカルシウムイオンによってリン酸塩鎖が連結される構造となっていると考えられている。焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムガラスにはSi, K, Alなどの金属成分が含有されており、カルシウムイオンの代わりにイオン半径の異なるこれら金属イオンがリン酸塩鎖を連結している部分があると考えられる。このためにガラス内に歪みが残留し、機械的な強度が低下したと考えられる。このことから、焼却飛灰を原料とすることで粉碎に要するエネルギーを低減できると予想される。

次に、非晶質リン酸カルシウムハイドロゲルおよび結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲルの特性について検討する。まず、リン酸カルシウムハイドロゲルの水分保持力を測定した。すなわち、作製したリン酸カルシウムハイドロゲルを37℃、相対湿度25%の環境下で乾燥させ、その含水率変化を計測した。その結果をFig. 3に示す。非晶質ゲルの場合、乾燥開始から6時間までの定率乾燥期間では含水率変化に原料による差異は見られない。しかし、平衡含水率は焼却飛灰を原料とした場合の方が高くなっている。一方、結晶化させたゲルの場合、乾燥開始から4時間までの定率乾燥期間でも含水率の低下速度は焼却飛灰を原料とした場合の方が小さく、また、平衡含水率も高くなっている。以上のことから、焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムハイドロゲルの方が高い水分保持力を有すると言える。ハイドロゲル中の水分はリン酸塩鎖と金属元素間の結合を切断し、リン酸塩鎖中のOやリン酸塩鎖にキレート化した金属元素との電気的引力によっ

Fig. 3 Change in moisture content with drying time for amorphous and crystallized calcium phosphate hydrogel from CaCO_3 and incineration fly ash.

Fig. 4 Conductivity of amorphous and crystallized calcium phosphate hydrogel as a function of temperature.

て保持されていると考えられる。焼却飛灰から作製されたリン酸カルシウムハイドロゲルにはカルシウムよりも大きなイオン価数を持つAlなどが含まれており、金属元素と水との電気的引力が大きくなっていると考えられる。このために、焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムハイドロゲルの方が高い水分保持力を有すると思われる。

非晶質および結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲルについて電導率の温度依存性を測定した結果をFig. 4に示す。いずれの場合も電導率は温度に対して指数的に増加していることがわかる。また、非晶質ゲルでは焼却飛灰を原料としたハイドロゲルの方が高い電導率を示すのに対し、結晶化させたゲルでは炭酸カルシウム試薬から作製したハイドロゲルの方が電導率

Fig. 5 XRD peak charts of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from CaCO_3 and incineration fly ash.

は高くなっている。さらに、焼却飛灰から作製した結晶化ゲルの電導率の増加勾配は炭酸カルシウム試薬から作製した結晶化ゲルのそれよりも高く、両者の電導率の差異は温度が上昇するに従って小さくなることがわかる。このことから比較的温度的高い条件でリン酸カルシウムハイドロゲルを使用する場合、焼却飛灰から作製したハイドロゲルで純水試薬から作製したハイドロゲルを代替することも可能であることが示唆される。

Fig. 5 に結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲルのXRDピークチャートを示す。焼却飛灰、炭酸カルシウム試薬いずれを原料とした場合も $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ のピークが観察される。しかし、そのピーク強度は炭酸カルシウム試薬から作製した結晶化ゲルの方が焼却飛灰から作製した結晶化ゲルより強くなっている。このために、炭酸カルシウム試薬から作製した結晶化ハイドロゲルの方が高い電導率を示したと考えられる。また、焼却飛灰から作製した結晶化ゲルの結晶性が低いのは、焼却飛灰に含まれる金属成分が結晶化を阻害したためであると考えられる。

結言

- 1) カルシウム含有率66.8 %の焼却飛灰からリン酸カルシウムガラス、非晶質および結晶質のリン酸カルシウムハイドロゲルを合成できる。
- 2) 焼却飛灰から作製したリン酸カルシウムガラスの方が炭酸カルシウム試薬から作製したリン酸カルシウムガラスよりも機械的強度が小さい。
- 3) 炭酸カルシウム試薬から作製した結晶性リン酸カルシウムハイドロゲルの方が焼却飛灰から作製したそれよりも高い結晶性を有し、このために高い電導率を示す。
- 4) 炭酸カルシウム試薬を原料とした場合と焼却飛灰を原料とした場合の結晶性リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の差異は温度が上昇するにつれて減少する。

謝辞

本研究に助成頂いた(財)ホソカワ粉体工学振興財団に心からお礼申し上げます。

発表論文と学会発表

- 1) 焼却飛灰及び家畜骨粉の高プロトン電導性材料への再資源化とその利用 木戸口聡, 有満直樹, 福井国博, 山本徹也, 吉田英人 化学工学会山口大会 2007.11.22.
- 2) 焼却灰からの高プロトン電導性材料粉体の合成と利用 福井国博, 木戸口聡, 有満直樹, 山本徹也, 吉田英人 化学工学会第72年会 (京都) 2007.3.19-21.
- 3) 一般廃棄物焼却灰からの高プロトン電導性材料の創製 木戸口聡, 有満直樹, 福井国博, 山本徹也, 吉田英人 第44回粉体に関する討論会 (北九州) 2006.9.20-22.
- 4) 一般廃棄物焼却飛灰のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化 福井国博, 木戸口聡, 有満直樹, 山本徹也, 吉田英人 化学工学論文集 in Press.