

焼却灰・家畜骨粉のリン酸カルシウムハイドロゲルへの再資源化と燃料電池への応用

研究代表者 広島大学大学院工学研究科 准教授 福井国博

1. 緒言

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ため、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、トバモライト [1, 2]、ゼオライト [3, 4]、アパタイト [5]への再利用などが報告されている。

また、年間 400 万トンを超える食肉残渣が産業廃棄物として排出されている。その一部は肥料として再資源化されているものの、鶏骨を始めとする骨分の処理が問題となっており、新たな再資源化法の開発が求められている。なお、鶏骨を始めとする骨分の主成分はカルシウムとリンである。

一方、リン酸カルシウムハイドロゲル [6, 7] 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、本研究では、焼却飛灰・家畜骨粉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。その第一歩として一般廃棄物焼却飛灰・家畜骨粉からリン酸カルシウムハイドロゲルの合成を試み、その特性を純粋試薬から合成したものと比較検討した。また、再資源化されたリン酸カルシウムハイドロゲルを燃料電池の MEA へと加工し、その発電特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 リン酸カルシウムハイドロゲルの合成法

賀茂環境衛生センター(東広島市)から排出された一般廃棄物焼却飛灰および食品加工場(東広島市)から排出された鶏骨粉を原料粉体として使用した。これらの性状を **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。また、鶏骨粉には不純物が非常に少なくカルシウムとリンが主成分となっている。

原料焼却飛灰・鶏骨粉 5.0 g に 85 wt%リン酸試薬を 3.4-13.6 cm³ 添加し(添加比, R=0.5-2.0)、これを

Table 1 Properties of tested incineration ash and bone powder

Metallic element	Content [wt%]	
	Incineration ash	Bone powder
Ca	66.8	80.0
P	-	14.9
K	8.0	0.3
Si	6.1	1.0
Al	5.8	-
S	4.9	-
Zn	3.0	1.0
Fe	2.1	0.2
Ti	1.9	-
Others	1.4	2.6

1200 °C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、篩い分けによって粒径を0.125-2.38 mmに調整したものをステンレス製ボールミルで粉碎した。なお、粉碎媒体は直径10.0 mm ステンレス製ボール 55 個とし、ミル回転数は125 rpm とした。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 2.0 g に純水 2.0 cm³を添加し、35 °C、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 °Cの水蒸気に6時間暴露する結晶化処理を行った。なお、この結晶化処理は作製したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率を向上させ、性能を安定させるために行うものである。また、比較対照のために、炭酸カルシウム試薬についても同様の手法でリン酸カルシウムハイドロゲルを得た。

2.2 リン酸カルシウムハイドロゲルの評価法

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、検出された全金属元素の質量に対する各金属元素の質量割合として表記した。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。なお、交流周波数は 100 Hz~10 kHz、印可電圧は 1.0 V の条件で測定した。

2.3 MEA の作製と燃料電池の発電特性評価法

白金触媒が担持されたガス拡散層付きカーボン電極にリン酸カルシウムハイドロゲルをコントロールコーター (Matsuo K101) で 50 μm の厚さで塗布した。塗布した 2 枚の電極を圧着させることで MEA を作製した。なお、この MEA の有効作動面積は 2.0 cm² である。Fig.1 に燃料電池の発電特性

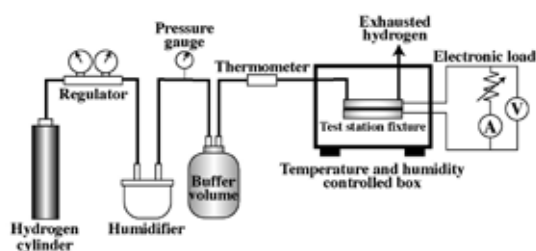


Fig.1 Schematic diagram of cell performance measurement set-up

測定装置の概略を示す。作製した MEA を恒温恒湿ボックス内に設置された試験用燃料電池セルに装着した。水素ガス供給圧は 2.0 kPa (ゲージ圧) とし、加湿加温された後にアノードに供給した。カソードには大気圧で空気が供給されるようにした。電子負荷装置 (Array 3710A) により回路の負荷を変化させることで燃料電池の電流密度を変化させて、その起電力を測定した。

3. 結果と考察

3.1 リン酸カルシウムハイドロゲルの性状

Fig.2 に各原料から得られた中間生成物の外観を示す。リン酸添加比, $R=0.5$ で焼却比灰から得られた中間生成物はガラス化していないのに対し, $R=1.0$ で得られた物は緑色透明のリン酸カルシウムガラスとなっている。また、鶏骨粉と炭酸カルシウム試薬から $R=1.0$ で創製した物は、無色透明のリン酸カルシウムガラスとなっていることがわかる。なお、ガラス化したものは完全にアモルファスであることを XRD によって確認した。

リン酸添加比と得られた中間生成物中のリン含有率の関係を図.3 に示す。いずれを原料とした場合も、リン酸添加比が増加するにつれてリン含有率は増加している。また、鶏骨粉にはリンが含有されているために、同一の添加比で比較すると、中間生成物中の含有率が最も高くなっており、最も低い添加比でリン酸カルシウムガラスが得られることがわかる。このことから、鶏骨粉中のリン成分は、リン酸カルシウムガラスの生成に対して有効に利用されると言える。さらに、焼却比灰と炭酸カルシウム試薬を原料とした場合、その変化傾向がほぼ一致していることから、焼却比灰中の Si, Al, K などの不純物はカルシウムの代わりにリン酸と反応したと予想される。

Fig.4 に示すように、リン酸カルシウムガラスはリン酸塩鎖間をカルシウムが結合していると考えられており、焼却比灰を原料とした場合には、このカルシウムの一部が Si, Al, K などの不純物に置き換わった構造をしていると予想される。このため、構造内での歪みが発生し、機械的強度が低下し、粉碎処理に対する負荷を低減できる可能性が示唆される。

次に、各原料から得られた結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの性状について検討する。Fig.5 に各原料から得られた結晶化リン酸カルシウムハイドロゲル ($R=1.0$) の XRD ピークチャートを示す。いずれの原料の場合も $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を有していることがわかる。また、鶏骨粉と炭酸カルシウム試薬から得られたリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性はほぼ等しいのに対し、焼却飛灰を原料としたリン酸カルシウムハイドロゲルの結晶性は最も低くなっている。これは焼却飛灰に含まれる不純物が結晶化を阻害したためであると考えられる。

Fig.6 にリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の温度依存性を示す。いずれの場合も、温度が上昇する



Fig.2 Appearance of intermediates synthesized from various raw materials ((a) from fly ash, $R = 0.5$, (b) from fly ash, $R = 1.0$, (c) from bone powder, $R = 1.0$, and (d) from CaCO_3 reagent, $R = 1.0$)

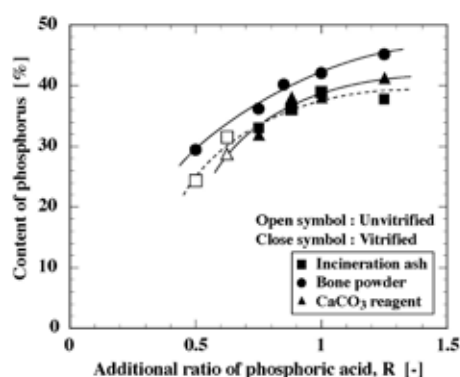


Fig.3 Relationship between the additional ratio of H_3PO_4 and the content of phosphorus in intermediate

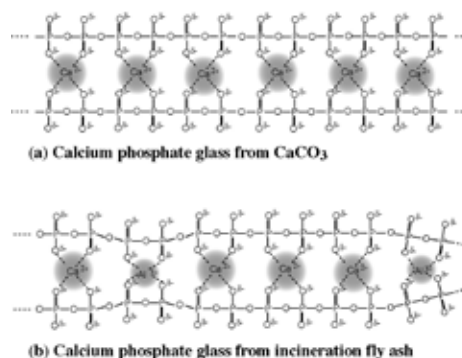


Fig.4 Structure of calcium phosphate glass

につれて、電導率は指数的に増加している。また、鶏骨粉と炭酸カルシウム試薬から得られたリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の温度依存性はほぼ等しくなっている。一方、焼却飛灰から得られたリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率は最も低くなっているものの、温度に対する依存性は最も高く、温度が高くなるにつれて、電導率の差異は減少していることがわかる。これらのことから、焼却飛灰を再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルを利用する場合には、温度の高い領域で使うことが望ましいと言える。

中間生成物であるリン酸カルシウムガラス中のリン含有率が結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率に与える影響を測定した。その結果を Fig.7 に示す。いずれの原料の場合もリン酸カルシウムガラス中のリン含有率が約 40%で結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率は最大となっている。これはリン含有率が 35%以下では結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの結晶構造が CaHPO_4 となり、45%以上では $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となるためであると考えられる。この結果と Fig.3 に示した結果より、鶏骨粉を原料とすることで、結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率を最大とするために必要なリン酸使用量を約 25%削減することが可能であることがわかる。さらに、鶏骨粉を再資源化した結晶化リン酸カルシウムハイドロゲルの電導率の最大値と炭酸カルシウム試薬から創製したその電導率の最大値はほぼ等しい。以上により、鶏骨粉はリン酸カルシウムハイドロゲルの原料として極めて有用であると結論づけられる。

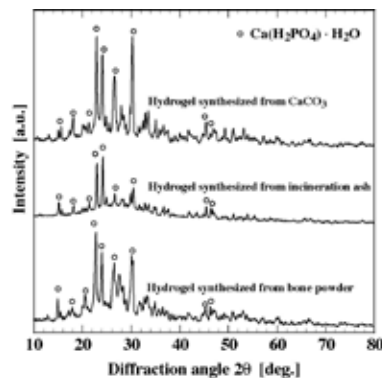


Fig.5 XRD peak charts of crystallized calcium phosphate hydrogel synthesized from various raw materials

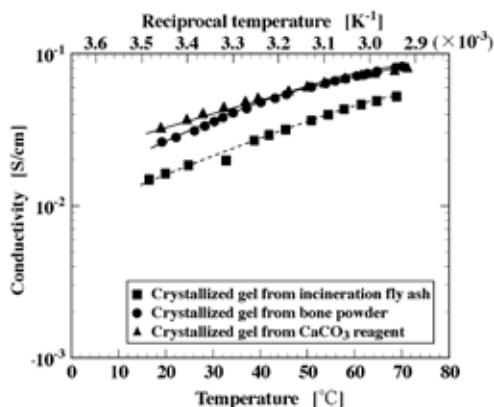


Fig.6 Conductivity of crystallized calcium phosphate hydrogel as a function of temperature for various raw materials

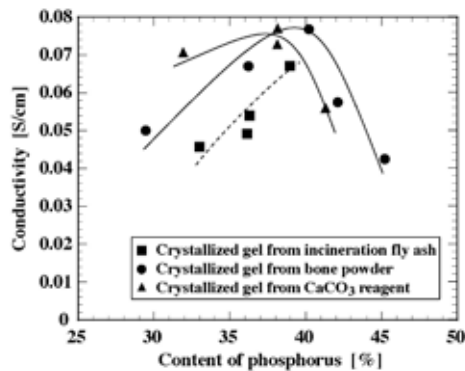
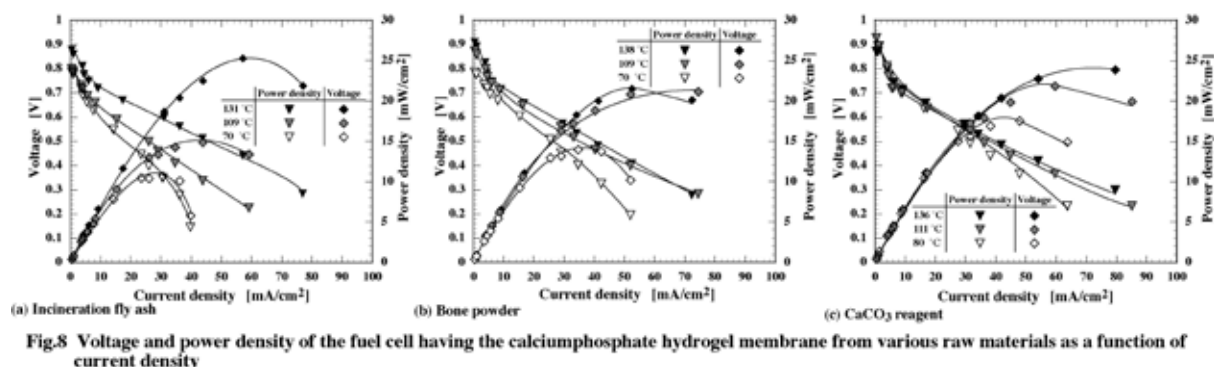


Fig.7 Relationship between the content of phosphorus phosphate glass powder and the conductivity of crystallized calcium phosphate hydrogels for various raw materials

3.2 燃料電池の発電特性

結晶化させたリン酸カルシウムハイドロゲルをプロトン電導膜に加工し作製した MEA を持つ燃料電池の発電特性の一例を Fig.8 に示す。いずれを原料とした場合も発電することに成功しており、電流密度が増加するにつれて起電力は減少し、電力密度は増加後、最大値となった後に減少している。焼却飛灰を再資源化したハイドロゲル膜を用いた場合の発電特性は、炭酸カルシウム試薬や鶏骨粉を原料とした場合よりも低くなっている。これは、Fig.6 に示したように、焼却飛灰を再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率が、炭酸カルシウム試薬や鶏骨粉から合成したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率よりも低い

ことに起因すると考えられる。さらに、いずれの場合も温度が増加するにつれて、発電特性は向上しており、特に、焼却飛灰を原料とした場合にその傾向は顕著に見られる。このような傾向もまた、Fig.6に示した温度と電導率の関係と非常に類似している。



電流密度が 30.0 mA/cm^2 となる時の電力密度を発電特性の評価値とし、発電特性の温度依存性を測定した。その結果を Fig.9 に示す。いずれの場合も温度が上昇するにつれて電力密度は増加しており、炭酸カルシウム試薬を原料とした場合が、いずれの温度においても、最も高い発電特性を有していることがわかる。しかし、発電特性の温度依存性は最も小さく、温度が上昇するにつれて原料間の電力密度の差異は小さくなり、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ではほとんど見られなくなる。このことから、再資源化によって得られたリン酸カルシウムハイドロゲル膜を燃料電池として使用するには $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域が適切であると言える。

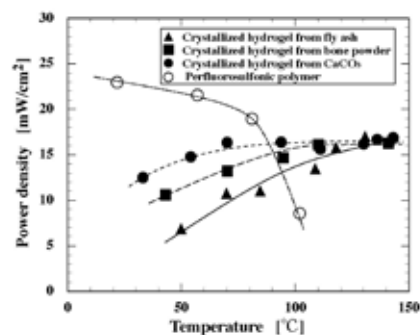


Fig.9 Power density of the fuel cell having various types of MEAs as a function of temperature (at current density = 30.0 mA/cm^2)

一方、固体高分子の一種であるナフィオン膜を用いた燃料電池では、温度が上昇するにつれて電力密度は減少し、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で急速に発電特性は低下している。また、 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上でハイドロゲル膜を持つ燃料電池の発電特性がナフィオン膜を持つ燃料電池の発電特性を凌駕していることがわかる。よって、焼却飛灰や鶏骨粉を再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルを燃料電池に使用した場合でも、固体高分子型燃料電池で発電不可能な温度域において発電可能であることが確認された。

4. 結論

焼却飛灰および鶏骨粉をリン酸カルシウムハイドロゲルに再資源化し、その性状を評価した。また、再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池を作製し、その発電特性を評価した結果、以下のような知見が得られた。

1. 鶏骨粉を再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率は、炭酸カルシウム試薬から創製したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率とほぼ等しい。

2. 焼却飛灰を再資源化したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率は、炭酸カルシウム試薬や鶏骨粉から創製したリン酸カルシウムハイドロゲルの電導率よりも低いが、その温度依存性は大きい。
3. 鶏骨粉をリン酸カルシウムハイドロゲルの原料として使用することで、純粋原料である炭酸カルシウム試薬を使用する場合よりもリン酸使用量を 25%削減可能である。
4. 焼却飛灰を再資源化したハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池の発電特性は、炭酸カルシウム試薬や鶏骨粉を原料とした場合よりも、低温域では低いが、120 °C 以上ではほぼ等しくなる。
5. 鶏骨粉を再資源化したハイドロゲルを電導膜に持つ燃料電池の発電特性は、炭酸カルシウム試薬を原料とした場合とほぼ等しくなる。

【参考文献】

- [1] Z. Yao, C. Tamura, M. Matsuda, M. Miyake, Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash : Synthesis of Tobermorite as Ion Exchanger, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 4437-4442.
- [2] C. Tamura, Z. Yao, F. Kusano, M. Matsuda, M. Miyake, Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Al-Substituted Tobermorite by Hydrothermal Treatment, *J. of Ceram. Soc. Jpn.*, 108 (2000) 150-155.
- [3] M. Miyake, C. Tamura, M. Matsuda, Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash : Synthesis of Zeolites A and P, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 1873-1875.
- [4] N. Murayama, Y. Yamakawa, K. Ogawa, H. Yamamoto, J. Shibata, Evaluation of Coal Fly Ash and Incineration Ash as Raw Material for Zeolite Synthesis, *Shigen-to-Sozai*, 117 (2001) 501-505.
- [5] H. Tanaka, , K. Ikari and R. Hin, Conversion of Waste Incineration Fly Ash into Calcium Phosphates, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 42 (2005) 467-471.
- [6] T. Kasuga, M. Nakano, M. Nogami, Fast Proton Conductors Derived from Calcium Phosphate Hydrogels, *Adv. Materials*, 14 (2002) 1490-1492.
- [7] T. Kasuga, M. Kawase, Y. Daiko, M. Nogami, Preparation of Fast Conductors by a Chemicovectorial Method Using Hydration of Calcium Phosphate Glass, *J. of Ceram. Soc. Jpn.*, 112 (2004) 800-803.

【謝辞】

本研究は、JFE21 世紀財団 2007 年度技術研究助成（環境技術研究）の助成によって行われた。記して謝意を表す。

【本研究助成による成果の論文発表】

1. 福井国博, 直原健司, 木戸口聡, 有満直樹, 山本徹也, 吉田英人 : "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に与える前処理の影響", *粉体工学会誌*, 45(10), 684-689 (2008)
2. Fukui, K., N. Arimitsu, S. Kidoguchi, T. Yamamoto and H. Yoshida : "Synthesis of Calcium Phosphate Hydrogel from Waste Incineration Ash and Bone Powder," *J. of Hazardous Materials*, 163, 391-395 (2009)