

燃焼時の汚染物質を抑制する機能を備えたプラスチック材料の開発

A Study on spontaneous harmless materials with the aid of an additive of photocatalysts titanium dioxide

○橋本和仁*、中島 章**

○ Kazuhito HASIMOTO*, Akira NAKAJIMA**

* 東京大学先端科学技術研究センター、
** (株) 先端科学技術インキュベーションシステムズ

*The University of Tokyo and ** Advanced Systems of Technology Incubation

The formation of harmful compounds such as dioxins during the incineration of wastes is still one of current issues for environment conscious society. Keeping the combustion temperature over 800°C is an effective way to suppress the dioxin formation but it is practically impossible on many conventional incinerators. We proposed a new concept that photocatalyst precursors is mixed into plastics. The plastics can be used without any damage from the additive because it has no photocatalytic function, while the additive changes to photocatalytic TiO₂ during the combustion of the plastic. The TiO₂ promotes the incineration of the plastic and the waste around the plastic, working as a cracking agent. Since the TiO₂ adsorbs the harmful compounds, dioxins can break down into CO₂ and H₂O under the sunlight in case of that the ashes effuse to the environment. We will report the results of combustion of polyvinylchloride with photocatalytic titanium dioxide and polyethylene with the photocatalyst precursors.

1. 研究目的

近年、廃棄物焼却時に発生するダイオキシン等の有害物質が大きな社会問題となっており、排出量に関する法規制がなされている。これに対応するため、大型焼却炉においては、燃焼温度を高温管理にすることにより、ダイオキシンなどの発生を抑制することが主に行われ、また、中型焼却炉においては、バグフィルターや活性炭などにより発生したダイオキシンを捕獲し、外部環境に排出しないように対策を取っている。

一方、ダイオキシンの発生量は、燃焼温度と密接に関係し、一般的に、燃焼温度の低下と共にその発生量が大きくなることが明らかにされている。つまり、大型焼却炉においても、絶え間なく焼却物を投入し、常に高温燃焼を維持しなければならない。しかしながら、燃焼開始時、燃焼停止時、また、燃焼ガスの排気塔においては排気ガスの冷却が行われるために、ダイオキシンが発生し、環境中に排出される可能性がある。また、法規制は、ダイオキシン生成総量を管理するものであることから、バグフィルターや活性炭によるトラップされた有害物の無毒化するための焼却、化学的な処理などを含める方策が十分に採られていなければ、改善策として認知されないこととなっている。

本研究では、廃棄物中に多く含まれるプラスチック材料に光触媒機能を発現する材料を添加し、焼却時に助燃作用を発現させてダイオキシン類の発生を抑制し、更に、発生してしまった有害物質を吸着させ、環境中に流出しなかったとしても、光触媒作用により吸着した有害物質を分解するというダイオキシン問題に対する根本的対策となる方策を提案し、検討した。その結果、実用的なダイオキシン対策とするに足る結果が得られた。

2. 研究経過

2. 1. ダイオキシンの発生機構

ダイオキシンが発生しやすい温度を選定し、酸化チタンと炭酸カルシウムが存在する場合における塩化ビニル焼却時のダイオキシンの発生機構について検討した。

実験に用いた塩化ビニルは、工業的に広く、一般的に用いられているものである。光触媒酸化チタン(石原産業株式会社、いずれもアナターゼ結晶構造を持つ、表1にそれぞれの酸化チタンの含有量、平均粒子径、比表面積を示す)、炭酸カルシウム(1級試薬である)との混合物を、着火燃焼が生じないことから、十分な精度で温度管理ができる450°Cで加熱して、燃焼分解し、これにより発生する排気ガスと燃焼残灰中のダイオキシン量を測定する。また、併せて排気ガス中のHCl、CO₂、CO、O₂量、および燃焼管内の温度変化を測定した。

表1. 酸化チタンの性状

製品名	TiO ₂ 含有量 (wt%)	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)
ST-01	95	7	320
ST-41	98	180	9

加熱燃焼実験を行った塩化ビニル、酸化チタン、炭酸カルシウムの混合試料は、CMB ST-1, -2, -3, -4, -5, -6と名づけ、表2に表示された組成に調合し、燃焼実験を行った。いずれの試料においても、光触媒酸化チタンは塩化ビニルに対して、重量比で0.21強の一定値となるように配合してある。

表 2. 実験に用いた混合試料の配合比

資料名	混合比 (w t %)		
	PVC	TiO ₂	CaCO ₃
CMBST-1	100	0	0
CMBST-2	82	0	18
CMBST-3	82	ST-01	18
CMBST-4	82	ST-41	18
CMBST-5	70	ST-01	15
CMBST-6	70	ST-41	15

燃焼排ガス検量実験においては、塩化ビニルの総燃焼量は60g、燃焼残渣検量実験においては塩化ビニルの総燃焼量は100gとなるようにした。

図1に実験に用いた装置の模式図を与える。

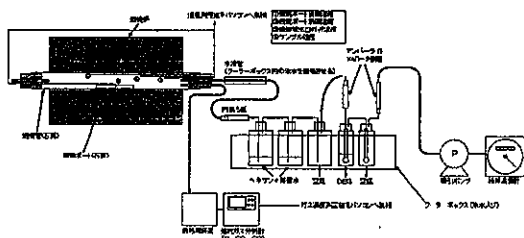


図 1. 塩化ビニルの燃焼実験装置の模式図

燃焼実験においては、燃焼管の左のパイプから、燃焼に必要な空気(15L/min)が導入される。また、燃焼管を覆うシリコン電熱ヒーターに電力が投入され、燃焼管温度が450℃に保たれる。燃焼排ガスは3系統に分岐され、それぞれ、ダイオキシン検量系、HCl検量系、CO₂/CO/O₂検量系へ導入される。これらのうち、CO₂/CO/O₂の測定については、経時変化が追えるように連続ガス分析器が用いられている。

また、混合試料燃焼用ボートの気流直前部、気流直後部、サンプル部、燃焼管排気口近傍の4か所の経時温度変化を測定した。

2. 2. 塩化ビニル燃焼排ガスの光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムへの吸着

焼却炉などでの燃焼温度に相当する700℃で燃焼させた塩化ビニルから生じる排気ガスを光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムの粉体混合物に吸着させ、ダイオキシンの吸着機構について調べた。

塩化ビニルの燃焼排ガスの吸着触媒として、光触媒活性酸化チタンと炭酸カルシウムの混合試料において、2種類の光触媒活性酸化チタンを用いたが、いずれについても、それぞれ同量を混合した。混合触媒の設定温度は200、300、400℃の3通りである。表3に示すように、各実験試料をCTLST-1からCTLST-5と名づけた。ただし、CTLST-1の実験においては、接触触媒となる光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムのいずれも用いなかった。

表 3. 光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムの混合物による塩化ビニルの燃焼排ガスの吸着実験において用いた光触媒酸化チタンの種類と触媒接触炉の設定温度

試料名	酸化チタン	触媒接触温度 (°C)
CTLST-1	なし	300
CTLST-2	ST-01	300
CTLST-3	ST-41	300
CTLST-4	ST-01	200
CTLST-5	ST-01	400

本実験において、使用された装置の模式図を図2に与える。装置は、塩化ビニル単体を700℃で燃焼させ、ダイオキシン、あるいは、その前駆体物質を発生させる燃焼炉と、燃焼炉から供給される気体を、200、300、400℃の3通りの温度に保った光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムの混合物に接触させる接触触媒炉、及び、触媒接触炉を通った後の燃焼排ガスの成分を分析する為の装置の、3つの部分により構成される。燃焼排ガス中のCO、CO₂、O₂量の経時変化、また、HClとダイオキシンの発生総量を測定した。

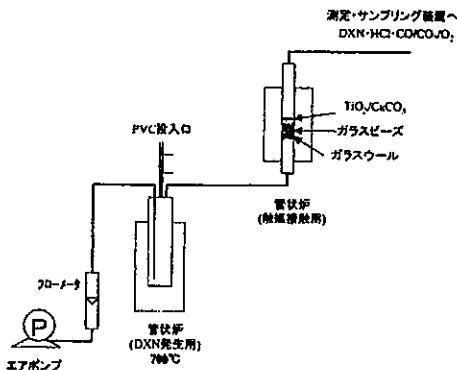


図 2. 光触媒活性酸化チタンと炭酸カルシウムの混合物による燃焼排ガス吸着実験装置の模式図

2. 3. 光触媒活性酸化チタン前駆体の作成との共燃焼

プラスチックの使用時には光触媒活性が発現しないことが必要とされ、また、焼却時に、助燃作用を発現し燃焼温度を上昇させる事が可能となると、ダイオキシンの発生量そのものを抑制する事が出来ることになる。更に、焼却時の熱により、添加物を光触媒活性酸化チタンとする事が出来れば、ダイオキシンの吸着作用と、太陽光下での光触媒分解を達成する事が可能となる。

この考えに基づき、表面を過酸化チタンに変質させた酸化チタン微粒子(光触媒前駆体)の検討を行った。

表面を過酸化チタンに変質させた酸化チタン微粒

子は以下の手順により作成した。30%過酸化水素（和光純薬工業株式会社、試薬特級）に蒸留水を加え、1%過酸化水素水を調製する。得られた過酸化水素水5gに対して、1gの酸化チタン粉末（石原産業株式会社、光触媒酸化チタンST-01、平均粒径7nm、アナターゼ型）を投入し、常温下でスターラーにより1時間攪拌する。その後、反応瓶を120℃に設定した乾燥炉（ISUZU ASF-113S Drying Oven）に4時間静置することにより完全乾燥する。得られた白色粉末をメノウ乳鉢を用いて粉碎する。

また、酸化チタン表面に過酸化チタンゾル液（株式会社エコート、中性酸化チタンコーティング剤Rainbow）を用いて、過酸化チタンを被覆させたサンプルを作成した。

過酸化チタンゾル液を乾燥し、過酸化チタン微粒子を作成した。

上記の方法により作成された3種類の光触媒前駆体粉末の助燃効果を調べるために、クォーツガラス円筒管を電気円筒炉に内接させた管状燃焼炉を作成した。被燃焼試料はクォーツガラス燃焼ボートに乗せられ、クォーツガラス円筒管に挿入される。クォーツガラス円筒管には乾燥空気（日本酸素株式会社、純空気B）が毎分7.5リットル導入され、燃焼管の他端から燃焼排ガスと共に排気される。電気炉の投入電力は燃焼管の近傍にある温度コントロール用熱電対により制御される。また、試料の温度は燃焼管内に置かれた燃焼ボートの近傍に設置された熱電対により測定する。用いた燃焼炉の模式図を図3に示す。燃焼実験には中心粒子径5.3μmの高密度ポリエチレンパウダー（旭化成株式会社、サンファインXLH451）を用いた。ポリエチレンパウダー1gに対して触媒粉末0.1gを混入するように燃焼ボートに充填し、温度曲線を求めた。

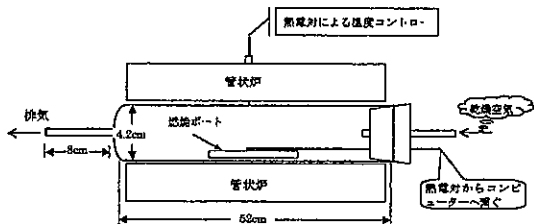


図3. ポリエチレンとの共燃焼実験装置の模式図

3. 研究成果

3.1. ダイオキシンの発生機構

塩化ビニルの450℃における燃焼に関し、以下の結果が得られた。

- 塩化ビニルは急速に熱分解するが、単体で存在する時、その分解は不十分である。
- 光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムの作用により、3つの異なった反応が発現し、塩化ビニルの自発的熱分解の残渣を更に分解する。
- 光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムは塩化ビニルの分解により生じたCOの酸化を促進する。
- 光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムが共存す

ると、塩化ビニルに強く結合した塩素までも遊離させる（表4）。

表4. 塩化ビニル、光触媒酸化チタン、炭酸カルシウム混合体の燃焼時のHCl総生成量

試料名	総燃焼ガス中のHCl量 (g)
CMBST-1	21.4
CMBST-2	210
CMBST-3	919
CMBST-4	195
CMBST-5	8930
CMBST-6	8620

また、塩化ビニルの450℃における燃焼時に、燃焼排ガスとして排出されたダイオキシンの量と燃焼残渣中に存在するダイオキシンの量を表5にまとめた。表5より、以下の様にまとめる事が出来る。

- 燃焼残渣中のダイオキシンは燃焼排ガス中のそれに比べて少ないことが読み取れ、この結果から、ダイオキシンの生成は気相での合成によるものが殆どであると推測される。
- 燃焼残渣中のダイオキシン量については有意な差があり、分解の進まない塩化ビニル単体の燃焼残渣中にダイオキシンが極めて少ない。

炭酸カルシウムや光触媒酸化チタンの存在下では、燃焼残渣中のダイオキシンの量がかえって増えている。これは、塩化ビニルの分解が進むことにより、残留分の粘度が低くなり、これに併せて、液相中の拡散が大きくなり、反応が進みやすくなる可能性があることと、分子量の小さいものの方がダイオキシン構造を構築するための材料となり易いことが原因であると考えられる。しかし、この現象は低温燃焼の際に、液体状残存物が存在するときにしか成立しないことから、液相が存在しない高温燃焼時には、炭酸カルシウムと光触媒酸化チタンの存在による分解促進効果による燃焼促進効果により、ダイオキシンの発生量が減少するものと推察される。

表5. 塩化ビニル、光触媒酸化チタン、炭酸カルシウム混合体燃焼時のダイオキシン発生量

試料名	ダイオキシン発生量 (ng-TEQ)		
	排ガス中	残渣中	計
CMBST-1	67	0.0045	67.0
CMBST-2	44	0.414	44.4
CMBST-3	43	0.064	43.1
CMBST-4	188	0.178	188.2
CMBST-5	43	10.5	53.5
CMBST-6	81	2.42	83.4

3. 2. 塩化ビニル燃焼排ガスの光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムへの吸着

酸化チタンと炭酸カルシウムへの吸着を図4, 5に与える。これら二つの図から以下の様にまとめる事が出来る。

- 400℃以下の低温では、光触媒活性酸化チタンと炭酸カルシウムの混合物は、ダイオキシン生成触媒としても働き、温度の上昇と共にその生成量は増加する事が分る(図4)。
- 光触媒酸化チタンと炭酸カルシウムの混合物は、単に吸着剤としての働きだけではなく、酸化触媒である同時に、特に、低温においては合成反応触媒としても働くことが分る(図5)。

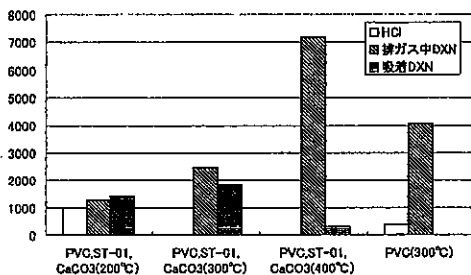


図4. 酸化チタン ST-01 と炭酸カルシウムを触媒としたとき、触媒を経由して排出された燃焼ガス中の HCl とダイオキシンの量、及び、触媒に吸着されたダイオキシンの量

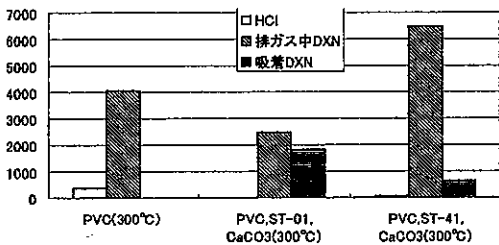


図5. 触媒温度を300℃とした時、触媒を経由して排出された燃焼ガス中の HCl とダイオキシンの量、及び、触媒に吸着されたダイオキシンの量

また、図4, 5のいずれから、HClの生成量とダイオキシン生成量との相関は見出されなかった。

3. 3. 助燃性光触媒酸化チタン前駆体とポリエチレンとの共燃焼結果

ポリエチレンのみを燃焼した場合の時間積分温度上昇(試料を燃焼ボートに充填した場合と空の燃焼ボートを用いた場合との温度差を燃焼開始から燃焼終了まで時間積分したもの)を基準とし、助燃性光触媒前駆体との共燃焼による得られた時間積分温度上昇の比を時間積分温度上昇率と名づけた。燃焼開始温度と時間積分温度上昇率を表6にまとめる。

燃焼開始温度が低く、かつ、時間積分温度上昇比の大きいものが優れた助燃添加物である事が出来る。表6を見て分かるように、酸化チタン前駆体のいずれを混入したのも2倍以上の温度上昇比

を示しており、助燃機能を持つことが明らかである。また、過酸化水素水により表面を過酸化チタンに変質させた酸化チタンは、約30°の燃焼開始温度の低下を実現していることが分かる。

表6. 燃焼開始温度と時間積分温度上昇率

	燃焼開始温度(℃)	温度上昇率
ポリエチレンのみ	383	1.0
酸化チタン	348	1.3
過酸化チタン	368	2.4
過酸化チタンを被覆酸化チタン	374	2.6
表面を過酸化チタン改質酸化チタン	350	2.5

4. 今後の課題と発展

本研究により、助燃機能により、ダイオキシンの発生を抑制する事が出来、しかも、光触媒分解機能を持つ光触媒酸化チタン前駆体が開発し得た。

本前駆体は実際にプラスチックに混練し、使用時、焼却時、廃棄時に対応し、光触媒活性抑制機能発現、助燃による温度上昇、太陽光によるダイオキシン分解機能を検証して行く必要がある。これらの検証後、応用化の段階に進めて行く事が出来る。

【参考文献】

1. 「ダイオキシン類特別措置法」、1999年7月制定、2000年施行。
2. 厚生省：「ゴミ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」、1997年1月策定、1997年12月実施。
3. H. Fiedler, Environ. EngineeringSci., 15 (1998) 49.
4. Autooxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO₂ Photo under Weak UV Illumination, Y.Ohko, Donald A.Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, Phys.Chem. B, 102, 2699-2704, 1997
5. Photocatalyson TiO₂ Surfaces Investigated by Atomic Force Microscopy: Photodegradation of Partial and Full Monolayers of Stearic Acid on TiO₂(110), P.Sawunyama, A.Fujishima, K.Hashimoto, Langmuir, 15,3551-3556,1999.
6. Light-indeuced Amphiphilic Surfaces, R.Wang, Khasimoto,Fujishima,M.Chikuni,E.Kojima,A.Kitamura,M.Shimohigashi,T.Watanaba, Nature,388,431-432,1997.

【発表論文リスト】

7. 有害物質の排出抑制機能を持つ新規酸化チタン添加材料、松原秀宜、中島章、渡部俊也、橋本和仁、第5回光触媒シンポジウム、p 84(1998).
8. 光触媒を用いた自動無毒化材料の開発、斎木千恵子、中島章、渡部俊也、橋本和仁、第7回光触媒シンポジウム、p 64 (2000).
9. 環境浄化光触媒材料の開発、斎木千恵子、大崎寿、渡部俊也、橋本和仁、第8回光触媒シンポジウム、p 152 (2001).