

特集 4

都市廃棄物対策の開発研究概要

Outline of Studies on Disposal System of Municipal Refuse

武藤 義一*・妹尾 学*

Giichi MUTO and Manabu SENO

都市を一つのシステムとしてみると、これは開いたシステムであり、常にシステムに入りそして出るエネルギーや物質の流れがある。このエネルギーと物質の流れこそ都市の機能を改善し維持するためのものなのであるが、その流れが円滑さを欠くときシステムの状況は変化する。とくにシステムの機能を維持するための物質変換からくるアウトプットの物質の流れがシステムの機能成長を阻害するように働くと、都市廃棄物による環境汚染の諸問題が生じる。第三グループは、都市廃棄物としてとくにプラスチック製品をとり上げ、これが都市において使用廃棄されるときに生じる諸問題をとくに環境保全の立場から処理しようとするものであり¹⁾、第一年次(昭和47年度)における重点項目であった光分解性など易処理性プラスチックの開発のあとをうけて²⁾、第二年次(昭和48年度)においてはとくに熱分解、接触分解などリサイクルシステムの設計のために必要な処理プロセスの開発に重点をおいて、研究を進めた。研究成果の概要を次に示す。

I. プラスチック中の金属成分の分析法の開発研究

(担当 早野 茂夫)

環境汚染で問題となるカドミウム、鉛を取り上げ、微分パルスポーラログラフィによって迅速微量定量を行うための諸条件を検討した。滴下水銀極の管理、水の精製、試料液を貯蔵する容器の内壁の性質、ポーラログラフ電解セルの洗浄に留意すれば、カドミウムの場合には 6×10^{-7} M (67.2 ppb)、鉛の場合には 2×10^{-6} M (0.14 ppm) までが、かなり良好な精度で分析可能であることが確認された。

本テーマについて詳細は報告³⁾を参照されたい。

II. プラスチック—無機充填剤系材料の開発研究

(担当 高橋 浩)

前年度において、プラスチック成形物に適当な無機化合物を50~60%以上配合することによって焼却処理を行う場合、現在問題となっている諸点(燃焼熱、燃焼速度、煤煙・煤じん、COガス発生など)を解決できることを認めた。しかしながらプラスチックに多量の無機化合物を配合すると一般に成形物の材料特性が劣化する。これは充填剤として用いられる無機物のほとんどが親水

性であってプラスチックに対するぬれが悪く、従って分散性がきわめて悪いためである。これを解決するために充填剤の親水性表面を疎水性または親油性に改質する必要がある。昭和47年度には各種の手法によって、各種の無機物の表面を改質して、浸せき熱、吸着、スプレッドメータなどの測定によって、それらの表面特性を評価するとともに、ポリマーマトリックスへの分散性を測定することを試みた。実験試料としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化鉄、カオリン鉱物、酸化チタンなどを、改質剤としては、種々の長鎖アルキルアルコール、ジアゾメタン、シラン系化合物、スチレンなどを用いた。一般に金属酸化物—*n*-アルキルアルコールでは、 C_4 以上のアルコールが表面改質に有効であることが見出され、炭酸カルシウムに対しては、粉碎反応によってポリアクリル酸エステルをグラフトすることが有効であることが確認された^{4)~6)}。

III. プラスチックの光化学的酸化分解の研究

(担当 本多 健一、鋤柄 光則)

ポリスチレンにキノン系芳香族化合物を添加することによって光分解性プラスチックが得られた。光分解を促進するキノン系増感剤としては種々の置換基を有するアントラキノン、ナフトキノンを使用し、赤外線吸収スペクトルや照射によるポリスチレンフィルムの強度変化からその効果を検討した。これらキノン化合物における置換基がメチル基やハロゲン基の場合、光分解速度は無置換の時よりも増大し、アミノ基や水酸基の場合、逆に減少することが明らかになった。照射により増感剤も分解されるが、それとともに生成するカルボニル化合物がさらにポリスチレンを分解するため、増感剤が照射により消失しても分解反応は進行する。またポリスチレンにカルボニル化合物を増感剤として添加した場合にも光酸化分解によりポリスチレンの分解が進行する。詳細については報告^{7),8)}を参照されたい。

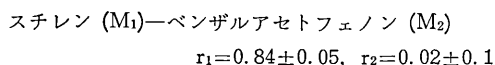
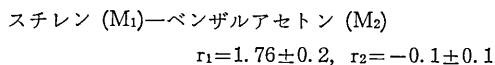
IV. 光分解性高分子化合物の開発研究

(担当 妹尾 学、白石 振作)

ポリスチレンに光分解性を付与するために、単独重合性を持たない β -置換- α, β -不飽和ケトンとスチレンとの共重合ならびにそれら共重合体の光分解性に関して検討を加えた。さきに報告したように⁹⁾、ベンザルアセト

* 東京大学生産技術研究所 第4部

ンならびにベンザルアセトフェノンとスチレンとの共重合反応性比を求め、



の値を得た。一方、実用的な観点から、それらの共重合体の重合度を高めるために界面活性剤を用いた水系重合法を適用して極限粘度 1~5.5 の共重合体が得られることを明らかにした。それらの共重合体の光分解性を種々の条件下で検討し、酸素存在下での光照射では酸化分解が起り、ポリマーは若干の着色と不溶化を示すが、窒素気流下ないしは真空下での光照射では、主として Norrish II 型の分解反応が起っているものと思われる結果を得た。これらの結果を詳細に解析するとともに、その知見を基としてコントロール可能な光分解性ポリマーの設計を進めている¹⁰⁾。

V. プラスチックの接触分解の研究

(担当 高橋 浩)

オレフィン系炭化水素およびビニル芳香族炭化水素のようなエテノイド炭化水素の高次重合物を、適当な触媒の存在の下で、有用な低分子化合物に分解することを目的として実験を進めている。まず目的に適合する装置の設計、作製、調整を行ない、予備的な実験として、分解炉、検出部を組合わせて、無触媒でのいわゆる熱分解実験を行なった。試料として、アタクチックポリプロピレンを選び、分解条件の検討と、分解生成物の各種分析法の検討を行った。アタクチックポリプロピレンを原料とする熱分解においては、分解油生成率は 350°C をこえると急激に増加して、400°C では約 85% となる。分解油の沸点範囲は、55°C~370°C、比重 0.77、Br No. 70~80 であり、組成は、オレフィン：85~95%、芳香族化合物：5~7%、パラフィン+ナフテン：5~10% であった。

VI. プラスチック廃棄物の有効利用に関する研究

(担当 山辺 武郎)

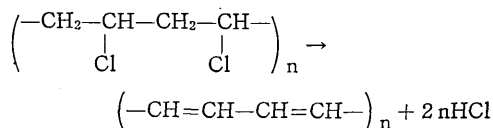
本研究は産業廃棄物の単なる廃棄でなく、これから有用物を回収することを目的としている。プラスチックとしては先ずモデル実験として主として純粋の試料を用い、種類としてはポリ塩化ビニル (PVC)、ポリアクリロニトリル (PAN) をとり上げ、熱分解により炭素材料を得る研究を行った。

PVC と PAN の熱分解の状況を示差熱分析で検討した。窒素ガス中および空気中で種々の昇温速度のもとに 800°C まで昇温し、DTA (示差熱、吸熱および発熱の有無を示す)、TGA (熱天秤、重量減少を示す)、DTG (TGA の微分) により検討した。

1) 窒素ガス中における熱分解状況

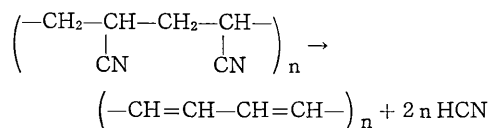
ポリ塩化ビニルでは 260~300°C で吸熱と大きな重量

減少が見られる。これはポリ塩化ビニルの脱塩化水素がおこったためと考えられる。



昇温速度を 0°C/min に外挿した結果 (実験は 1.25°C/min, 2.5°C/min, 5°C/min, 10°C/min の 4 段階で行なった)、脱塩化水素温度は 244°C となった。その後大きな吸熱、発熱はないが、350~500°C 位から重量減少がおこり、水素を放出して炭化が進むものと考えられる。

ポリアクリロニトリルでは 400~440°C で吸熱反応が見られる。これはポリアクリロニトリルの脱シアン化水素がおこったためと考えられる。



昇温速度を 0°C/min に外挿した結果、脱シアン化水素温度は 395°C となった。

両者の示差熱分析の結果を比較すると、PVC の方が PAN に比べて、吸熱ピークが大でかつ高温における変化も著しいことがわかった。

2) 空気中における熱分解状況

ポリ塩化ビニルでは 250~350°C で吸熱と大きな重量減少が見られる。これはやはり脱塩化水素がおこったためと考えられる。1) と同様に昇温速度を 0°C/min に外挿して脱塩化水素温度は 240°C となった。

ポリアクリロニトリルでも同様に 430~440°C で吸熱反応が見られ、これも脱シアン化水素と考えられ、昇温速度を 0°C/min に外挿した結果 420°C となった。

PVC の脱塩化水素温度、PAN の脱シアン化水素温度は窒素ガス中、空気中を問わず、ほぼ一定で、前者は 240°C、後者は 400°C と考えられる。空気の場合は両者共、400~700°C にかけて大きな発熱反応があり、ついで吸熱反応がおこる。これは基体の酸化について熱分解がおこっているためと考えられる。そしてさらに約 800°C から燃焼による発熱が見られる。すなわち空気中ではプラスチックは燃焼するため、炭素材料は得られない。

3) 市販ポリ塩化ビニルの熱分解状況

純粋のポリ塩化ビニルに対し、市販の硬質塩ビ管、塩ビチューブ、塩ビ電線の熱分解状況を空気中で昇温速度 5°C/min の下に示差熱分析により検討した。

まず脱塩化水素温度は PVC に対し、硬質塩ビ管はほぼ同じ温度 (270°C) であったが、塩ビチューブ、塩ビ電線はやや高温 (300~310°C) であった。しかしほぼ同じ温度で脱塩化水素が行われると考えられる。これに対し、400°C 近傍での発熱はどの試料についてもおこ

り、ついでおこる 500°C 近傍での吸熱もどの試料についてもほぼ同じ状況でおこった。しかし 600°C 以降の状況は各試料において異なり、発熱反応は PVC が最も大で塩ビ電線が最も小であり、塩ビ電線の場合は吸熱反応もおこり複雑であった。以上の結果、約 600°C まではいずれの塩ビ試料も同様の示差熱特性を示すことが明らかとなった。

VII. プラスチックの熱分解の研究

(担当 鈴木 基之)

乾留型熱分解装置¹⁾によりポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) の回分式熱分解液化実験を行った結果、以下に示す事柄が明らかとなった。

1) 分解温度 450°C 以上では分解速度は極めて速く、装置の熱的特性が全体の分解時間を支配する要因になる。

2) 分解律速の条件下から求まる PE の活性化エネルギーは 70 kcal/mol のオーダーである。

3) 留出油は分解温度が上昇するにつれ高沸点物を多く含むようになり、常温ではグリース状となる。平均の分子量は分解温度によって大きく変化しない。

4) PE, PP については炭素生成はそれほど多くはないが、PS については 20% (重量) 以上に達することもある。

5) 留出油中の炭素は分解温度の上昇につれ増すが、分解温度 500°C 程度でも 1% 以下である。

6) 留出油の沸点曲線は原油に近い幅を有している。

7) PS の場合生成物はスチレンモノマーおよびエチルベンゼンがほとんどであるが、二量体もわずかに含まれる。

8) 反応器の上部に仮設冷却部を設け、重質油のリフラックスをかける試みを行った結果、生成油の大幅な軽質化が見られた。たとえば炉温 650°C において、冷却管付きおよび冷却管なしの場合の生成油の沸点曲線から求まる中間流出温度は約 90°C の差を有する。このことから、上部冷却により留出油の沸点を効果的に制御することが可能であることがわかった。

9) 将来の問題として上に示した上部冷却効果の定量的把握、および各プラスチックの分解速度が大幅に異なるので、混合プラスチックに対する最適分解条件の探索が重要である。

VIII. プラスチック廃棄物の処理システム確立

のための調査研究

(担当 浅原 照三, 野崎 弘, 中村 亦夫, 武藤 義一
河添邦太郎, 熊野 裕 徒)

都市廃棄物処理の現状調査のために、前年度に引続き国内外にわたって実情調査、文献調査を進めるとともに

各種の提案について検討を行った。調査結果の概要を以下に示す。

わが国におけるプラスチック類の廃棄量は 1973 年に 180 万トンと予測されている。製造業および一次加工業からの廃プラスチックは 1972 年後半から各企業で活発な有効処理が進められるようになり、ペレット、パイプ、コンテナ、ブロック、杭、牧棚などに再生利用する試みが広く行われるようになった。しかし流通ルートから末端消費にまわったプラスチック廃棄物については、ほとんどが公共事業体による廃棄処分、焼却処理に委ねられている。

アメリカにおける都市廃棄物 (固形) の 1.4% がプラスチック類であるといわれる。このうち 84% がごみ捨て場に、9% が焼却、6% が埋立、そして 1% が選別の後リサイクルされる。処理技術の進展の著しいのは焼却法であり、大気汚染防止を考慮した熱利用の焼却炉が各地で活躍を始めている。

資源問題を同時に考慮するとき、プラスチック廃棄物の処理には、再利用を前提とするリサイクルシステムの確立が是非とも必要になっている。このための努力としては、世界的にみても熱分解による燃料油の回収がもっとも盛んであるが、注目すべき技術としては次のようなものがある。

1) リサイクルの前段技術としては選別が必要となるが、試験規模の装置として air classifier process, mechanical vacuum gravity process, electrodynamic separation process, hydrasposal process などが提案されている。

2) 燃料油回収のために Garrett pyrolysis process, Pyro-Cone incineration process, Union Carbide oxygen refuse converter system などが開発された。

3) とくに高価なものでないと原料回収は困難であるが、たとえばポリウレタンフォームからポリエーテルグリコール、トルエンジアミン、ピロールの回収などが考えられている。

詳細については後にまとめて報告する。

(1973 年 12 月 4 日受理)

参考文献

- 1) 武藤 義一, 妹尾学, 生産研究, 24, No. 3, 95 (1972)
- 2) 武藤 義一, 妹尾学, 生産研究, 25, No. 2, 73~75 (1973)
- 3) 早野 茂夫, 生産研究, 26, No. 2, 38~41, 22 (1974)
- 4) 高橋 浩, 網島 真, 堤和男, 日化誌, 1972, No. 5, 817
- 5) 高橋 浩, 網島 真, 堤和男, 日化誌, 1972, No. 10, 1794
- 6) 高橋 浩, 堤和男, 日化誌, 1972, No. 10, 1800
- 7) K. Nakamura, T. Yamada, K. Honda, Chem. Lett., No. 1, 35 (1973)
- 8) 本多 健一, 鋤柄 光則, 阿部 隆夫, 生産研究, 26, No. 2, 31~37 (1974)
- 9) 本多 健一, 妹尾学, 白石 振作, 中村 賢一郎, 生産研究, 25, No. 2, 80 (1973)
- 10) 妹尾学, 石油学会誌, 16, No. 2, 106 (1973)
- 11) 鈴木 基之, 生産研究, 25, No. 2, 49 (1973)