

## 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, Manabu SENŌ

都市プラスチック廃棄物の有効な処理を進めるために必要な技術的問題を十分に調査、把握し、さらに基礎的な観点からの研究を通して、処理システム確立のための方策を提案することを目的として、研究を進めている。

研究組織は大きく研究班と調査班とに分かれ、研究班は熱分解研究グループと光分解研究グループに、調査班は廃棄物処理実態調査を主とするものと、処理システム調査を主とするものに分れて、活動を続けてきた。

以下に、現在までの研究の進捗状況ならびに主要な成果について、項を追って説明する。

### I. プラスチック中の金属成分の分析法の開発と処理後の重金属による汚染の予測に関する研究 (担当 武藤義一, 早野茂夫)

廃棄物として、もっとも問題の多いポリ塩化ビニル中に主要配合剤として含まれるカドミウム、鉛、クロムなど重金属類の微量分析法を確立するために、Electrochemistry System (Princeton Analytical Research) を用い、パルスポーラログラフ法による分析を行なっている。

まず、カドミウム水溶液を対象とし、支持塩として 0.1 N KNO<sub>3</sub> を加え、直接分析により  $6 \times 10^{-8}$  M までの測定を行ない、1 ppb ( $10^{-6}$  w/w) まで分析可能であることを確認した。通常のポーラログラフ分析では  $10^{-5}$  M 程度が検出限界であった。鉛、クロムについても同様の測定を行ない、それぞれ 1~10 ppb 程度の検出限界を確めた。

次に、プラスチックに含有されている重金属分析に本法を適用するために、試料調製の方法について検討を進めた。濃硝酸処理、高周波加熱による灰化処理などについて比較検討を行なっている段階である。また、プラスチック燃焼時の重金属の拡散状況について調査データの集積を進めた。さらに種々の分析法の基礎を固めるために電量滴定法、有機呈色試薬による光度定量法、イオン選択性電極による定量法について、シリカ、カルシウム、鉛、カドミウムなどの迅速微量分析法を検討した。

### II. プラスチック-無機充填剤に関する研究 (担当 高橋 浩)

プラスチック廃棄物の処理対策として、焼却、再利用、原料再生などの方法が提案されている。もっとも簡便で

汎用な方法である焼却法における一つの問題として、プラスチックが非常に大きな燃焼熱をもつということがある。この大きな燃焼熱のために、著しい温度上昇が起こり、プラスチックの焼却処理のためには耐熱性の材質の炉体を必要とするという事情がある。この問題を解決するために、無機充填剤を大量に配合して燃焼熱を下げる方法が考えられる。しかしながら、一般に無機充填剤は親水性が強く、大量配合は困難である。

当研究所では、数年来、固体の表面改質について多くの研究を行なっているが、これらの研究を基礎にして無機充填剤の表面改質を行ない、ポリオレフィンに大量配合を行なった成形物の特性の研究を行なった。無機充填剤としてシリカ、炭酸カルシウム、カオリンなどをとり上げ、また、表面改質の手法としてはコーティング、官能基改質、モノマー・ポリマーのグラフトなどの方法が考えられている。ポリオレフィン-無機充填剤系複合材料の特性、とくに燃焼特性として燃焼熱、燃焼速度、燃焼ガス組成、煤煙量などを調べた。充填剤濃度の増加に対応して、燃焼熱はほぼ直線的に低下する。充填剤濃度 60 wt% では燃焼熱はほぼ 4,000 cal/g となるが、この値は紙、木材などの値とほぼ同じである。また、燃焼ガス量は充填剤濃度の増加によって当然減少するが、ガス中の CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO 組成率も徐々に減少する。これに対して CO<sub>2</sub> は急激に増加する。さらに煤煙量も充填剤濃度の増加と共に減少する。

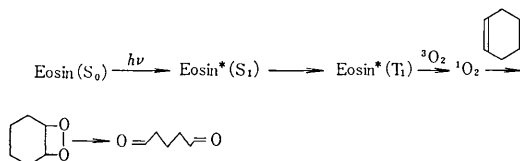
これらの実験結果から、無機充填剤を大量に配合することは燃焼熱を大幅に低下し、同時にポリオレフィンを完全に燃焼させるためにも、有用な方法であることが確認された。

### 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)

一重項酸素による高分子物質の光劣化反応に関する基礎的知見を得るために、エオシン (吸収:  $\lambda_{\max}=530\text{nm}$ ,  $\Delta E(S_0-T_1)=1.86\text{eV}$ ) を一重項酸素生成の増感剤とし、シクロヘキセンを反応物質としてメタノール溶液中で光照射を行なった。照射光の波長は色ガラスフィルターを用いて 450~600 nm とした。系に乾燥酸素を通じながら、0°C で約 40 時間、光照射した後、カラムクロマトグラフ (吸着剤: 活性アルミナ) によってエオシン

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

を除去した。反応生成物の UV スペクトルは 280 および 265 nm に新しい吸収帯を示し、また、IR スペクトルは  $1,660\text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークを示した。以上の結果から次のような反応経路が推定される。



計算によれば、エオシンを増感剤とした場合には  $\text{Eosin}^*(T_1)$  から  $\text{O}_2({}^3\Sigma)$  へのエネルギー移動によって、主として  $\text{O}_2({}^1\Sigma)$  が生成するはずであるが、推定される反応生成物は  $\text{O}_2({}^1\Delta)$  とシクロヘキセンとの反応によっても生成することが可能であり、現段階では  $\text{O}_2({}^1\Sigma)$  の反応であるといいきることはできない。 $\text{O}_2({}^1\Sigma)$  が失活する確率の小さい気相中での酸化反応について現在実験を進めている。

次に三重項増感剤による高分子の光劣化を検討するために、三重項状態において水素引抜反応を行なう増感剤としてナフトキノ、 $\alpha$ -ニトロナフタレン、1, 2-ベンツアントラキノ、アントラキノを選び、これを混入したポリスチレン (重合度 1,600~1,800) の膜に光照射を行ない、その劣化を IR スペクトルおよび機械的性質の変化から調べた。光照射した膜の IR スペクトルは  $3,500\text{ cm}^{-1}$  付近および  $1,700\sim 1,800\text{ cm}^{-1}$  に幅広い吸収帯を示した。また、アセトン-シクロヘキサン混合溶媒を用いて、薄層クロマトによる生成物の分離を試みたが、 $R_f$  値が純ポリスチレンでは 0.6 であったものが、 $R_f=0\sim 0.7$  の間に多数のスポットが現われ、光劣化生成物は種々の混合物から成っているものと推定される。劣化反応の機構は、しかし、さほど複雑なものではなく、光照射によって生成した三重項増感剤がポリスチレン主鎖から水素を引抜き、そこを  $\text{O}_2$  が攻撃することによって主鎖の切断と  $-\dot{\text{C}}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHOH}$  の生成に至るものと思われる。ポリスチレン膜の機械的性質は、破壊に至るまでの時間の逆数で強度を表わすと、未照射の純ポリスチレン膜が 192 に対し、10 時間光照射した純ポリスチレン膜が 97、10 時間光照射後のナフトキノ 8% 添加ポリスチレン膜が 1.8、同じサンプルで 20 時間光照射したものが 1 であった。

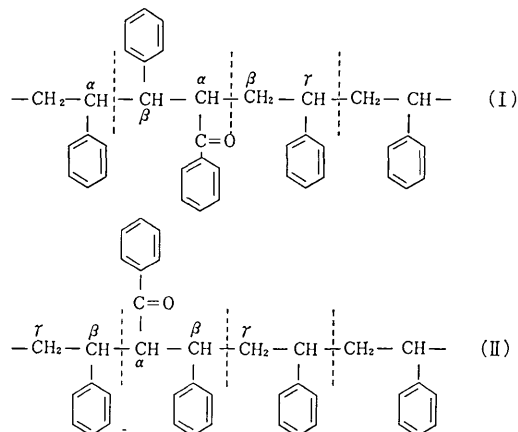
以上の研究の関連として芳香族カルボニルアジド、キノジアジドなどの光分解機構を詳細に検討し、また、市販のポリエチレンについて熱および光による分解挙動を実験的に追跡した。

#### IV. 光分解性高分子化合物の開発研究 (担当 後藤信行, 妹尾 学, 白石振作)

プラスチックの材料としての寿命と商品としてのライフサイクルの関係との改善をはかるために、光分解性高

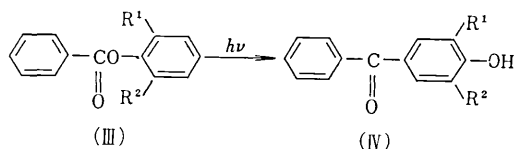
分子化合物の開発を進めた。まず、Norrish 型の光分解反応を利用して、含カルボニルポリマーの合成を行なった。含カルボニルビニルモノマーとして、単独重合性をもたないベンザルアセトン (BA) およびベンザルアセトフェノン (BAPh) を用いてスチレン (St) との共重合を行なった。その結果、共重合反応性比は  $r_1=0.84(\text{St})$ ,  $r_2=0.02(\text{BAPh})$  となり、所期の目的を達成することができた。

生成ポリマーの構造としては次の二つが考えられ、その構造の相違により分解挙動、分解生成物の性質などにも若干の相違が見られると考えられるので、その点について検討を進めている。



得られた共重合体のベンゼン溶液中における光分解を 100W 高圧水銀灯を光源として検討した。照射後数分で顕著な粘度低下が起こり、分解が進行することが確かめられた。分解は 2~3 時間でほぼ完了する。粘度低下、赤外スペクトル変化、メタノール不溶部の追跡から、St-BA に比べて St-BAPh の方が分解は顕著に進行することが示される。以上の検討から、光分解は Norrish II 型の反応によると考えられるが、さらに詳細な反応解析を進めている。

実用性光分解型高分子としては、材料の要耐用期間が重要な材料性能となる。その意味で初期には分解促進挙動を示さないが、適当な時間経過の後に分解促進作用を示す化合物に変化するような添加剤を見出すために、光転位反応を主体にした研究も行なっている。その一つは次式で示す光フリース転位反応である。



この反応で  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=t\text{-Bu}$  の場合、約 20% の収率で IV が得られることを確認すると共に、その IV をポリスチレン中に添加するとベンゾフェノンを添加した

場合と同様の光分解が起こることを認めた。

#### V. プラスチックの接触分解の研究(担当 高橋 浩, 鈴木基之)

本研究は予備的段階にあり, 各種ゼオライト触媒の表面活性を ESR, 吸着熱などの測定によって究明するとともに, クメンなどの炭化水素材料のクラッキング挙動などについて検討を進めている。プラスチック処理に接触分解の方法を応用するためには, プラスチックを触媒表面に有効に接触させるための方策がまず必要である。考えられるいくつかの方法をとりあげ, 装置設計のための基本的データの調査を行なっている。

#### 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)

プラスチック廃棄物を付加価値のあるものに変換し, 再利用するための一つの方法として, プラスチック廃棄物を炭素材料の原料として使用する可能性について検討を進めている。廃棄物を出発原料とするとき, 一定性能の製品を得ることは難しいと考えられるので, ここでは主として吸着剤としての利用を検討した。

まず, プラスチックの熱分解挙動を調べるために, 示差熱天秤を用いて窒素気流中でのポリ塩化ビニルの熱分

解過程の追跡を行なった。その結果, 220°~300°C で吸熱ピークがみられ重量変化を伴う。それ以上の温度ではなだらかな重量減少が続く。この結果は, 220°C 以上で脱塩化水素が起こり, その後複雑な構造変化を経て炭化が進むことを示している。実際には安定剤, 可塑剤の寄与があるので, 分解過程は一層複雑になると考えられる。

次に, このようにして得られた炭素質残渣から管状炉を用いて炭化の実験を行なった。得られた製品についての吸着特性については, 現在測定を進めている。

#### VII. プラスチック廃棄物の処理システムの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)

都市廃棄物処理の現状調査のために, 東京, 千葉, 神戸などの処理施設の調査, および四日市, 瀬戸内, 東京周辺, 大阪周辺での都市ならびに産業系廃棄物の実情調査を行なった。

また, 廃棄物処理システムの確立のために必要と思われる種々のユニットプロセスについて調査を進め, それぞれのプロセスの長短の比較検討, システム化の方策などについて検討した。

