

## 酸化チタンナノ材料の管状炉燃焼試験における挙動

○(正)山本貴士<sup>1)</sup>、高田恭子<sup>1)</sup>

1) (国研)国立環境研究所

## 1. はじめに

ナノ材料は工業的に製造されるナノスケール(1~100 nm)の物質やそれらの構造体である。近年、様々な種類・用途のナノ材料の製造・使用が拡大しており、国内の年間使用量が 1,000 トンを超えるものもある<sup>1)</sup>。ナノ材料の作業環境や一般環境への放出に関して、製造過程では対策が取られているが、使用や廃棄過程では知見収集が進められている段階にある。我々は廃棄過程でのナノ材料の排出挙動について、その計測手法開発も含めて研究を行っており、国内におけるナノ材料の製造や使用、廃棄の状況や生体影響等について調査し、以前本学会で報告したところである<sup>2)</sup>。今回、酸化チタンナノ材料の焼却過程における挙動について、管状炉燃焼試験により検討した結果を報告する。

## 2. 方法

## 2.1 試料

ナノ材料として酸化チタン(IV) (和光純薬、粒径 80 nm)を使用した。また、模擬廃棄物としてごみ固形燃料(RDF)を風乾後に粉碎したものを使用した。

## 2.2 燃焼試験

石英製試料ボート上に模擬廃棄物を 200 mg、ナノ材料を 2 mg (1%)または 20 mg (10%)載せ、石英製管状炉(内径 38 mm×長さ 600 mm、加熱部位の長さ 320 mm)内に挿入した。これに空気を 2 L/分の流速で供給し、電気炉(石塚製作所 IDK-A)により管状炉を 750℃または 850℃に加熱して燃焼させた。燃焼時間は 20 分とした。燃焼ガスは、吸収液として精製水 200 mL を入れたものと空のものの 2 連のインピンジャーと、セルロースエステル製メンブレンろ紙(ミリポア、直径 47 mm、孔径 0.8 μm)により捕集した。試験後、残渣と吸収液、ろ紙について、チタンの定量分析とナノ粒子の電子顕微鏡による観察を行った。燃焼試験の条件について、表 1 に示した。

表 1 燃焼試験条件一覧

ケース	燃焼温度 (°C)	RDF (mg)	酸化チタン (mg)	残渣 (mg)	吸収液 (g)
Ti-非加熱	加熱せず	200	20.1	218.6	272
Ti-750-1	750	200	2.4	21.5	319
Ti-750-10	750	200	20.7	33.3	316
Ti-850-1	850	200	2.3	18.3	319
Ti-850-10	850	200	20.5	35.7	271

## 2.3 チタンの定量

残渣中のチタンは、残渣の一部を分取してポリスチレンと混合して試料カップに充填し、蛍光 X 線測定装置(リガク Supermini 200)により測定し、FP 法により定量した。吸収液中のチタンは、硝酸酸性とした後に ICP-MS (アジレント Model 7500CX)により定量した。

## 2.4 残渣中ナノ粒子の電子顕微鏡による観察

残渣の一部を分取して 0.1 mol/L 塩酸中に超音波分散し、ポリカーボネート製ろ紙(アドバンテック、直径 47 mm、孔径 0.1 μm)でろ過した。ろ紙の薄片を切り出してコロジオン支持膜付ニッケル製 TEM メッシュ(直径 2 mm、目開きサイズ 80 μm)に載せ、カーボン蒸着を施した後にクロロホルムでろ材を溶解し、透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2010/JED-2300T)により観察した。

## 3. 結果

## 3.1 チタンの物質収支

酸化チタンを 1%添加したケースと 10%添加したケースで酸化チタン重量の差分は約 18 mg であり、残渣重量の差

【連絡先】〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 (国研)国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター  
山本 貴士 Tel: 029-850-2547 FAX: 029-850-2269 e-mail: tyama@nies.go.jp

【キーワード】ナノ材料、酸化チタン、燃焼、電子顕微鏡

分は 11.8 mg (750℃)または 17.4 mg (850℃)であった。残渣重量の差分は酸化チタン重量の差分でほぼ説明できることから、今回の試験系では酸化チタンナノ材料は残渣に残留し、燃焼排ガスに移行はしなかったと考えられた。実際、吸収液の分析ではチタンは検出されなかった(検出下限 0.2 µg/L)。Vejerano らは複数のナノ材料の燃焼試験を行っており、酸化チタンナノ材料(粒径 25 nm)についてほとんどは残渣に移行するとしている<sup>3)</sup>。但し、残渣の XRF 分析では、酸化チタンの含有率は 23.2% (Ti-750-10)または 29.4% (Ti-850-10)と残渣重量の差分に比べて相当に過小であった。これは残渣の量が XRF 分析に十分でなかった事によると考えられ、今後全分解と ICP-MS によりチタンの再分析を行い、チタンの収支をより詳細に確認する予定である。

### 3.2 残渣中ナノ粒子の電子顕微鏡による観察

残渣の溶出物について透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果を図 1 に示す。750℃で処理したケースと 850℃で処理したケースで、酸化チタンナノ粒子は凝集体として観察された。凝集体のエネルギー分散 X 線分析において模擬廃棄物由来とみられるカルシウムが検出されたが、凝集体の表面にカルシウム化合物が皮膜状に成長したもので、ナノ粒子や凝集体自体の化学組成に変化は起きていないと考えられた。処理温度の違いによる凝集傾向の違いは特に確認できず、一般廃棄物が通常焼却される温度ではナノ粒子の構造が著しく変化する可能性は小さいと思われた。今後、吸収液やろ紙等、燃焼排ガス捕集物の電子顕微鏡による観察を進める予定である。

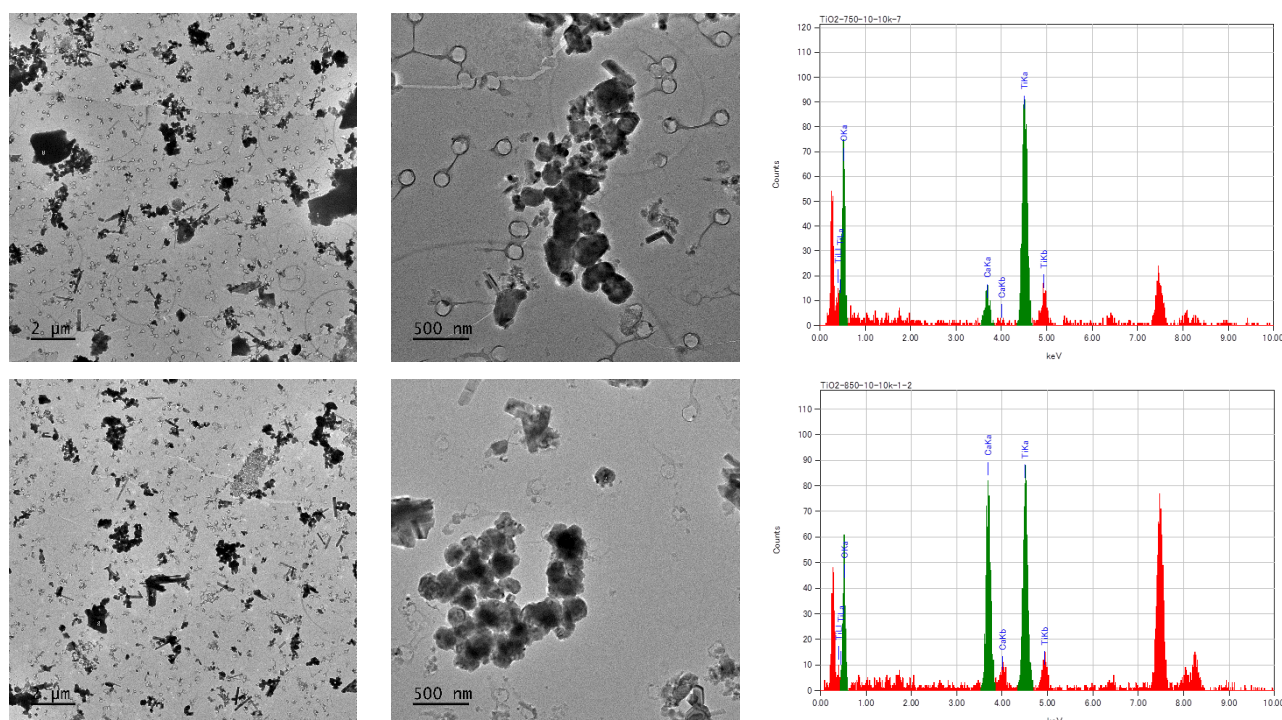


図 1 残渣溶出物の TEM 画像及びエネルギー分散 X 線スペクトル

上段は Ti-750-10 の残渣溶出物。左から 2,000 倍、10,000 倍、エネルギー分散 X 線スペクトル。下段は Ti-850-10 の残渣溶出物。左から 2,000 倍、10,000 倍、エネルギー分散 X 線スペクトル。

## 4. まとめ

酸化チタンナノ材料を 1%または 10%の濃度となるように模擬廃棄物に添加した試料を管状炉中で 750℃または 850℃で燃焼した。酸化チタンは燃焼残渣中に残存し、燃焼排ガス中にはほとんど移行しなかった。電子顕微鏡による残渣の観察では、酸化チタンは凝集体として存在し、処理温度と凝集傾向の関係は特に確認できなかった。

## 謝辞

燃焼試験の実施にあたっては株式会社環境管理センターにご協力頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

## 【参考文献】

1) 環境省 (2008) 工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン、2) 山本ら(2017) 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会発表論文集、3) Vejerano et al. (2014) Environ. Sci. Nano, 1, 133-145