

環境触媒「タイレックス」の溶液化と環境浄化製品への適用研究

—キラ粘土を利用した触媒担体と製造技術—

Developing Carrier Materials for the Quantum Catalyst, Tilex

津田 博洋[†], 岸 政七[‡]
Hiroumi Tsuda[†], Masahichi Kishi[‡]

Abstract In general it is well known that photo-catalyst purifies environment by decomposing VOC or NOX, and also that photo catalyst is strongly suffered from requiring such higher energy light as ultra-violet.

However, the Quantum Catalyst invented by the Tilex group is successfully examined many facilities such as decomposing VOX, NOX even in the dark space as if being ultra-violet lighted photo catalyst. So this superiority of the Quantum catalyst promises to put our developing catalyst carriers on the developing stage both with low cost and energy consumption.

1. 緒言

光触媒が、紫外線や可視光線を受けることで活性酸素（ラジカル）が発生し、周囲の有機化合物を酸化・分解し環境浄化作用が生じることは既報の論文の通りである¹。様々な企業や研究機関が、その光子収率効果を高めようと光触媒の代表的物質である、二酸化チタンに他の物質を付加させたり、酸化タングステンといったレアメタルにその効果を見出したりといった研究開発を続けている^{2,3}。

しかし現状では、可視光応答型光触媒においては、580nm程度の波長の光に反応するのが精一杯で、またレアメタル等の使用ではその希少性による安定供給問題と、製造コストが課題となっている。

本研究で使用する量子触媒タイレックスは、安価な二酸化チタンを原料に使用しているにも関わらず、波長の吸収幅が近赤外線領域にまで及び、太陽光の実に80%以上の光エネルギーを効率的に使用することが出来ることから、既存の光触媒効果の数百倍から数千倍の環境浄化効果が期待できる⁴。

本研究では、量子触媒タイレックスを製品化する際に必要な触媒担体の開発を行う。すなわち、量子触媒タイレックスの性能を阻害することなく、発揮でき、且つ低環境負荷での製造を可能にする製品開発を目的としている。

表1. 各種使用資材とその特性

種類	特性	製造業者
キラ粘土	キラ分(SiO ₂)を多く含み、含水率が高い粘土。乾燥するとサラサラになる	丸圭商店(株)
普通ポルトランドセメント(固化材)	安価で固化能力に優れるが強アルカリ性	太平洋セメント(株)
フライアッシュ(固化材)	普通セメントと比較すると固化能力に劣るがアルカリが抑えられる	エスメント中部(株)
G-スラッジ「セピオライト」	絶乾比重 0.3~0.5、含水率 70%前後の製紙スラッジ。保水・吸着力の強いセピオライト含有。	グランデックス(株)
N-ガラス	廃棄ガラス等を微粉碎したバインダー。安価で 800℃付近で熔融し、接着性が発現する。	草葉化学(株)
FB フリット	低温で熔融し接着力を発現するバインダー。500℃付近で効果発現するがホウ素分が含み、環境に配慮が必要。値段もやや高い。	草葉化学(株)
第一リン酸アルミニウム「100P」	低温で反応し耐水性を発現。環境負荷も少ないが値段が高価で吸水性が高いため注意が必要。	多木化学(株)

[†] 大有コンクリート工業株式会社 (名古屋市)

[‡] 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

2. キラ粘土と固化剤の最適配合焼成条件

2.1 材料の選定とその特性

材料としてキラ粘土を使い、固化材には普通セメント、フライアッシュ、増量材には製紙スラッジの G-スラッジ「セピオライト」焼成用バインダーに各種ガラス粉末・フリット類を使用した。

表 1 に使用原材料の主要緒元を、図 1 に代表例としてキラ粘土と製紙スラッジの外観写真を示す。

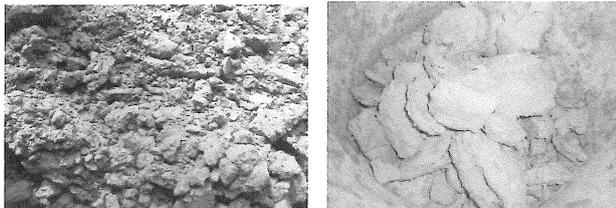


写真 1. キラ粘土

写真 2. 製紙スラッジ

図 1 代表的担体の概観
Fig1. Appearance of typical carrier material

2.2 混合・解砕・造粒方法

資材の混合・解砕・造粒は、大有コンクリート工業㈱が保有している特殊ミキサー「ペレガイア VZ-100」(㈱北川鉄工所製)を用いて実施した。使用した特殊ミキサーは、図 2 に示すように、解砕・混合(攪拌)・造粒が一台で完結できる装置であり、公転アームと自転ローターで構成される、

表 2 ペレガイアミキサーの各操作条件

		解砕時	混合・攪拌時	造粒時
アーム	回転	逆	逆	正
	速度	低	中	低
ローター	回転	正	正	逆
	速度	高	中	低

均一な練り込み
スイング式のブレードにより圧縮とかき上げを繰り返し材料と添加材を完全に練り込みます。

パワフル独立駆動
ブレードとローターの回転は各々別駆動。材料や用途に合わせて回転方向・回転速度が設定可能です。

攪拌・混練・造粒
多段ローターの高速回転により材料を攪拌、均一に混練、造粒します。

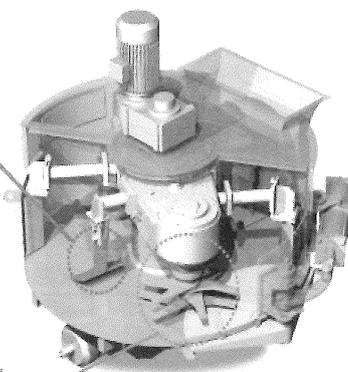


図 2 ペレガイア VZ-100 の外観・特性
Fig.2 External appearance of mixing device, VZ-100 and its facilities

二軸のパン型ミキサーと分類される。それぞれの回転方向が正転・逆転操作可能で、速度もそれぞれ三段階変則が可能となっている。

以下に、本ミキサーの外観を図 2 に、主要特性を表 2 に示す。

2.3 各配合とその実験結果

キラ粘土と無機固化材、焼成用バインダー、増量材の配合は、無機固化剤はキラ粘土に対して外割 10%、焼成用バインダーは 5%、10%、20%、増量材 5%、10% の割合で配合し、焼成条件は電気炉で 600℃~800℃付近を各々 1 時間保持して、焼成した。十分な強度と耐久性を有する骨材としての品質は、吸水率 20%以上、気孔率 30%以上の多孔質体となることを目標とした。強度や耐久性については、廃棄物の造粒で一般的な配合であるキラ粘土の外割 10%のポルトランドセメントを配合して作製した骨材強度を基準として、それより高い強度を目指した。水質浄化材として利用するには、量子触媒を塗布・染み込ませる必要があるため、水との接触も考慮すると、多孔質で、吸水性が必要であり、作業性や耐久性を考慮すると、ある程度の圧縮強度や回転強度(主としてこすり作用による破壊に対する抵抗を表す強度)や耐水性が必要となる。また、使用する原料の配合により造粒における成形性が大きくなる

ようにする必要がある。吸水率や、かさ密度や、気孔率等の試験方法は、全て JIS A 1135 に準拠した。強度試験は JIS Z 8841 を参考にした。圧縮強度の試験方法は、試料をふるいにかけて、粒径が 7mm~10mm のものを使用し、それぞれ 1mm/min の速度で圧縮し、供試体が完全に破壊するまでの荷重の最大値を供試体の圧縮強度とした。ただし、破壊するまでの最大指示値が記録されない場合で、明らかに圧縮過程が認められたときは、その破壊時での荷重を測定値とした。圧縮強度に関しては 7mm~10mm を中心に比較検討した。回転強度の試験方法は、採取した約 300cm³ の試料の質量をはかり、図 3 に示す 10mm 角の羽をつけた内径 17.5cm のポリエチレン製のポットミルに入れ、66 min⁻¹ で回転させ、15 分、30 分間ごとに、停止させ、試料を取り出

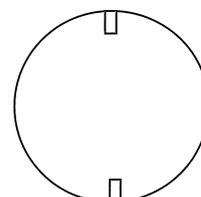


図 3 回転強度実験器具
Fig3. experiment device of measuring Rotary strength

して、ふるい枠の直径の寸法が 1mm 目の網のふるいにかけ、ふるい上に残った試料の質量を測定し、次式 1 により回転強度を求めた。

$$R = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

R : 回転強度(%)
 m : 試料の質量 (g)
 m_0 : ふるい上に残った試料の質量 (g)

耐水性の評価試験は促進試験として、オートクレーブを用いて、試料を水中に入れ、10MP で 1 時間保持した。その後、試料を取り出し、少し圧力を加え、崩壊するかを調べた。以下配合ごとに分類検討した。

なお、以降の図表において、キラ粘土の表記は省略し、ポルトランドセメントをセ、FB フリットを F、G スラッジを G、第一リン酸アルミニウムを P と略称する。

① 固化剤がポルトランドセメントのみの場合

まず、キラ粘土にポルトランドセメントを外割 10% に配合した骨材の圧縮強度、回転強度、耐水性について調べた。

図 4 に粒径と圧縮強度の関係を示す。粒径が大きくなるにつれ、圧縮強度が大きくなることが明らかになった。図 5 に回転数と回転強度の関係を示す。回転回数と回転強度は比例関係を保つ。

このことから、この骨材は外側と内側が均一であると考えられる。また、回転数が増加するにつれ、表面の形状が変化するが、この配合の特徴として、回転強度にあまり影響しないことが判明した。

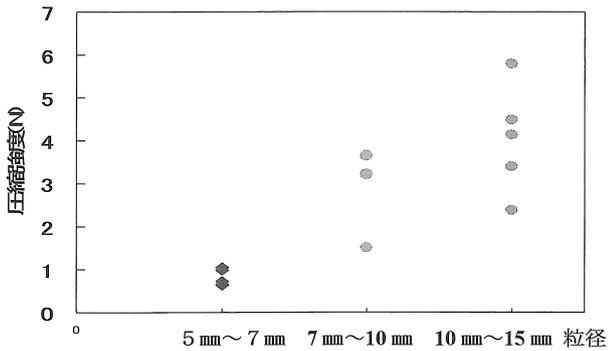


図 4 粒径による圧縮強度の変化
Fig.4 Compress strength vs. compound diameter

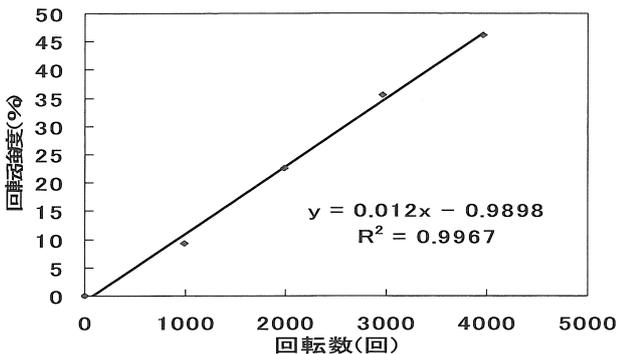


図 5 回転数による回転強度の変化
Fig.5 Rotary strength vs. rotary speed, rpm

② 固化剤がポルトランドセメントで焼結バイナーが FB フリットおよびの場合

表 3 にキラ粘土および FB フリットおよびポルトランドセメント配合し、焼成した骨材の物性値及び成形のしやすさを示す。造粒の成形性はセメントを添加することで、よくなり、FB フリットの量が増加するにつれて、成形しづらくなった。吸水率はほぼ 20% 前後で、見掛け気孔率も 30% を超え、多孔質な骨材を作製することができた。

図 6、7 に各配合及び焼成温度による圧縮強度の変化を示す。FB フリットの量が多い方が強度が大きく、セメントを添加した方が焼成後の強度が増加した。焼成温度は 800°C の時がよく、それ以上温度が高いと、発泡やひび割れがみられた。

図 8 に各配合及び焼成温度による回転強度の変化を示す。温度が高いほうが回転強度は増大するが、圧縮強度ほどの改善は観られない。FB20% と FB とセメントを配合したものの特性はほとんど変化しなかった。

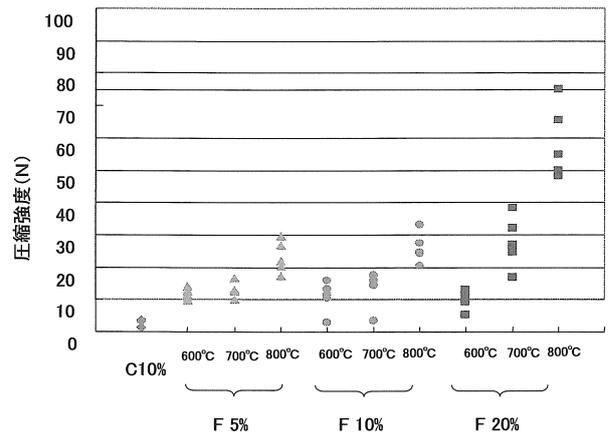


図 6 FB フリットの配合及び焼成温度における圧縮強度の変化
Fig.6 Compress strength of FB-frit compounder vs. burning temperature

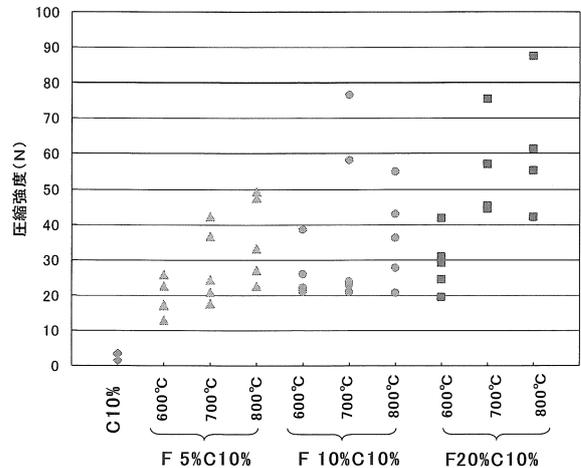


図 7 ポルトランドセメントと FB フリットの配合及び、焼成温度における圧縮強度の変化
Fig.7 Compress strength both of cement and FB-frit compounder vs. burning temperature

表 3 配合および焼成温度における成形性及び物性値

配合	造粒成形性	焼成温度(°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度	配合	造粒成形性	焼成温度(°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度
F 5%	○	600	19.6	33.4	1.70	セ 10% F 5%	◎	600	20.3	33.8	1.67
		700	20.0	34.1	1.71			700	24.0	36.7	1.53
		800	19.7	33.9	1.72			800	23.6	37.0	1.57
F 10%	○	600	20.9	35.0	1.67	セ 10% F 10%	◎	600	18.2	29.6	1.63
		700	19.8	33.5	1.70			700	21.3	33.2	1.56
		800	19.3	33.3	1.72			800	19.5	30.1	1.54
F 20%	○	600	19.8	33.7	1.70	セ 10% F 20%	○	600	26.0	39.4	1.55
		700	18.2	31.6	1.73			700	25.8	39.0	1.53
		800	19.7	33.9	1.72			800	26.6	38.7	1.46

表 4 配合および焼成温度における成形性と物性値

配合	造粒成形性	焼成温度(°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度	配合	造粒成形性	焼成温度(°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度
F 5%	○	600	19.6	33.4	1.70	F 10%	○	600	20.3	33.8	1.67
セ 10%		700	20.0	34.1	1.71	セ 10%		700	24.0	36.7	1.53
G 5%		800	19.7	33.9	1.72	G 5%		800	23.6	37.0	1.57
F 5%	△	600	20.9	35.0	1.67	F 10%	△	600	18.2	29.6	1.63
セ 10%		700	19.8	33.5	1.70	セ 10%		700	21.3	33.2	1.56
G 10%		800	19.3	33.3	1.72	G 10%		800	19.5	30.1	1.54

③ 固化剤がFB フリットまたはポルトランドセメントかつ増量剤である G スラッジを添加した場合

キラ粘土および FB フリットおよびポルトランドセメントの配合にさらに G スラッジを添加し、焼成した骨材の物性値及び成形のしやすさを表 4 に示す。造粒の成形性は G スラッジを添加することで、粘性が増し成形しづらくなった。吸水率はほぼ 20%前後で、見掛け気孔率も 30%を超え、

多孔質な骨材が作製できた。図 9 に各配合及び焼成温度による圧縮強度の変化を示す。G スラッジを添加すると、圧縮強度はかなり低下した。なお、回転強度に関しては、図 9 に示すように圧縮強度ほど大きな差がみられなかった。

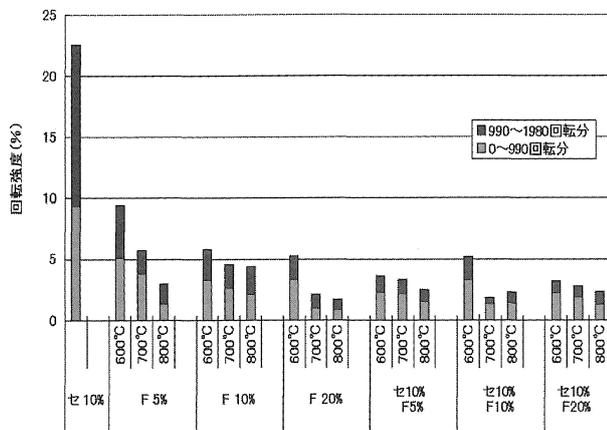


図 8 配合及び焼成温度における回転強度の変化
Fig.8 Rotary strength of cement FB-frit compounder vs. burning temperature

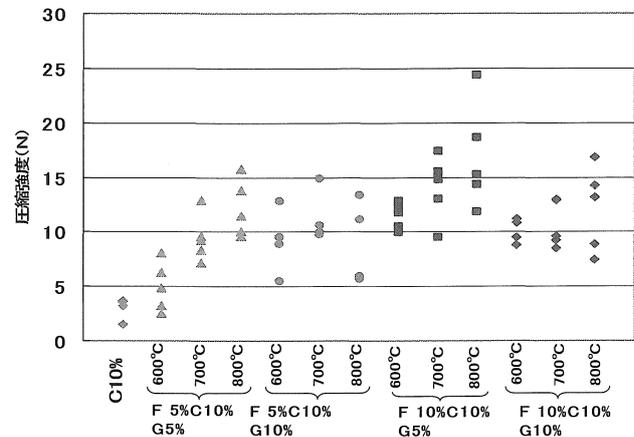


図 9 G スラッジの添加及び焼成温度における圧縮強度の変化
Fig.9 Compress strength of G-sludge compounder vs. burning temperature

表 5 配合および焼成温度における成形性及び物性値

配合	造粒成形性	焼成温度 (°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度	配合	造粒成形性	焼成温度 (°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度	
P 3%	◎	600	25.7	39.7	1.54	P 3%	○	600	26.9	41.1	1.52	
		700	23.7	41.1	1.73			G 5%	700	23.0	36.9	1.61
		800	23.9	37.4	1.56				800	26.3	39.8	1.51
P 5%	○	600	20.1	34.4	1.71	P 3%	×	600	26.0	39.1	1.50	
		700	21.2	34.0	1.60			G 1	700	29.3	42.6	1.45
		800	23.0	37.0	1.61				800	22.3	35.6	1.60
P 6%	△	600	27.0	41.1	1.52	P 5%	○	600	23.7	37.38	1.59	
		700	21.5	33.8	1.57			G 5%	700	23.0	36.9	1.61
		800	24.1	38.1	1.58				800	23.5	37.0	1.58
P 7.5%	×	600	22.5	35.9	1.66							
		700	21.7	35.2	1.62							
		800	27.8	42.9	1.54							
P 10%	×	600	22.6	36.1	1.61							
		700	21.3	34.8	1.63							
		800	22.4	35.9	1.62							

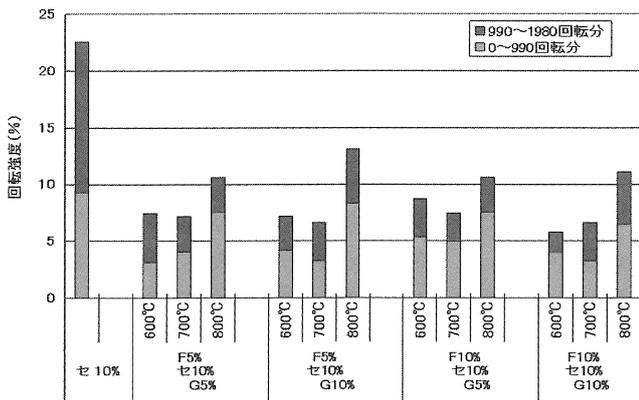


図 10 配合及び焼成温度における回転強度の変化
Fig.10 Rotary strength of FB-frit compounder vs. burning temperature

④ 固化剤が第一リン酸アルミニウムで、増量剤であるGスラッジを添加した場合

このシリーズでは、第一リン酸アルミニウムは酸性物質であり、セメント類は塩基性物質のため反応し、急激に固化し、ハンドリングが困難なため固化材配合量を完全に0にした低温焼成用配合を検討した。さらに、増量材であるGスラッジによる強度・性能検証を行った。

造粒成形性について、第一リン酸アルミニウムが増加するにつれて、粘性が非常に高くなり、6%を超えると、造粒が難しくなった。また、Gスラッジが増加すると、さらに成形性が悪くなった。

吸水率や見掛け気孔率はFBフリットより、大きく、目標値をそれぞれ超えた。図10に各配合及び焼成温度による圧縮強度の変化を示す。第一リン酸アルミニウムを配合

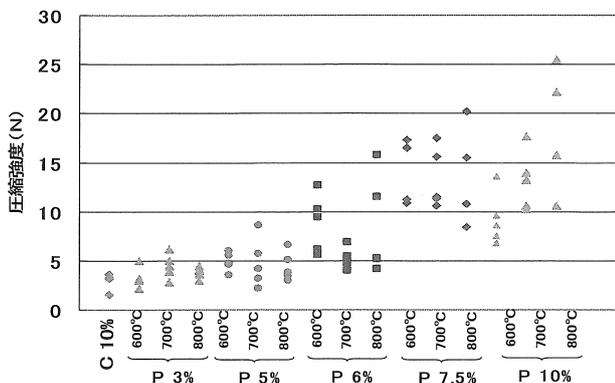


図 11 第一リン酸アルミニウムの配合及び焼成温度における圧縮強度の変化
Fig.11 Compress strength of $AlPO_4$ compounder vs. burning temperature

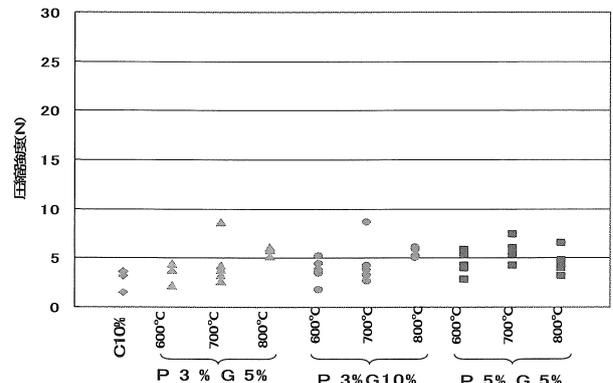


図 12 Gスラッジの添加及び焼成温度における圧縮強度の変化
Fig.12 Compress strength of G-slug compounder vs. burning temperature

表 6 配合および焼成温度における成形性及び物性値

配合	造粒成形性	焼成温度 (°C)	吸水率	見掛け気孔率	かさ密度
N ガラス .5% G 10%	○	800	32.2	45.9	1.42
		900	28.8	42.8	1.49
		1000	28.6	42.9	1.50
		1100	20.9	34.9	1.67
ベントナイト 5% G 10%	◎	800	37.4	49.5	1.32
		900	36.9	49.3	1.34
		1000	37.3	49.3	1.32
		1100	20.9	35.3	1.69
ベントナイト 10% G10%	◎	800	37.5	49.5	1.32
		900	37.5	49.5	1.32
		1000	38.1	50.0	1.31
		1100	23.8	38.1	1.60

した場合は、圧縮強度比較的小さいが、回転強度は G スラッジを添加した骨材を以外は比較的良好であった (図 11)。

⑤ 焼成バインダーが N ガラスやベントナイトで、増量材 G スラッジを添加した場合

ソーダ石灰ガラスである N ガラスやベントナイトは一般に 800°C 以下では強度が出にくいので、800°C 以上で焼成する。配合および焼成温度における成形性及び物性値を表 6 に示す。造粒成形性は比較的良好で、ベントナイトを添加した場合は、特に良好であった吸水率や見掛け気孔率。図 12 に各配合及び焼成温度による圧縮強度の変化を示す。焼成温度をあげると、1000°C 以下では、ほぼ同程度であるが、1100°C 以上でかなり強度が増加した。

ベントナイトを配合した骨材は、1100°C 以上になると、配合量に伴い、強度の増加も顕著である。回転強度も同様の結果が得られた (図 13)。

表 7 使用光触媒材料

光触媒名称	粒径 (nm)	分類	形質	固形分濃度 (%)
A-100	100	紫外光型	粉体	約 5
P-25	25	紫外光型	液体(水溶液)	20
Et-10	非晶質	紫外光型	液体(アルコール)	約 10
V-10	25	可視光型	液体(水溶液)	10

⑥ 総括と考察

耐水性の試験は、セメントのみの配合だけが、試験直後の試験体に圧を加えると容易に崩壊した。

他配合で焼成した試験体はどれも形状を保ち十分な耐久性を有すると考えられる。

今回、キラ粘土と無機固化剤 (フライアッシュ・セメント・フリットバインダー) の配合割合を検討して、耐水性・耐久性を有する骨材の実験を行ったが、当初基準となる定量的数値を正確に把握していなかったため、実施配合内での相対的検証となった。

圧縮強度変化は、図 14 に示すように、フリットとセメント配合での 800°C 焼成が最も耐久性が得られた。又、リン酸 (P100) の 7.5-10% 配合の造粒物も、強固な結果が出たが、G スラッジと呼ばれる廃パルプ増量材をわずか 5% 混合したのみでも耐磨耗が一気に下がるのが判明した。セピオライトという保水性や吸着性を持つ物質を含むこの G スラッジは、混入することで付加価値が上がるが、強度が下がるという点で、実用に供する場合には、その配合量比率に十分留意する必要がある。また、回転強度を測定する際に、造粒物の粒度や形状の違いにより、同配合でもやや強度結果にばらつきがあることから、今

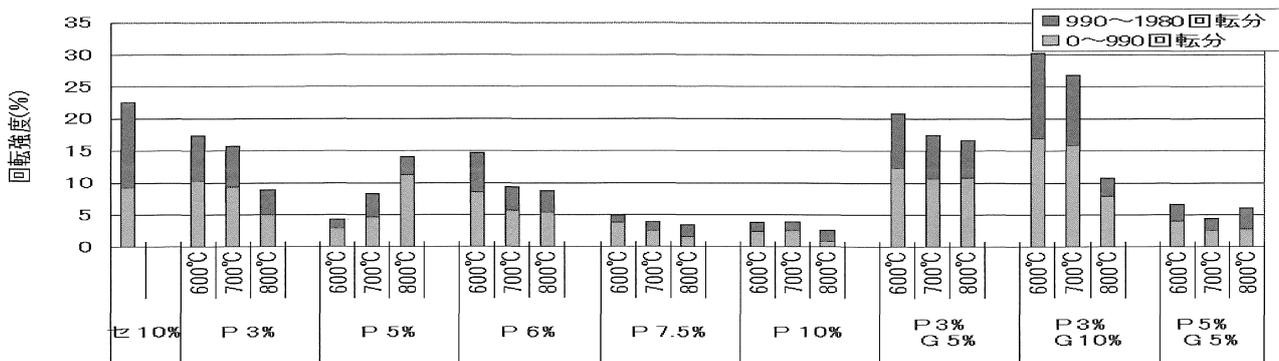


図 13 リン酸アルミ配合割合及び焼成温度における回転強度変化
Fig13. Rotary strength of AlPO4 + G-slug compound vs. burning temperature

後、実験する際にはその点にも十分留意して行う必要 づく測定方法で、照射開始から 20 h 後の除去・分解率を計

表 8 光触媒によるガス分解性能 (アセトアルデヒド)

光触媒材料	付与条件	ガス濃度 (ppm)	初期濃度 (ppm)	1h後濃度 (ppm)	5h後 (ppm)	20h後 (ppm)	除去率 (%)
A-100	550°C焼成	483	40	50	50	10	80
P-25	含浸のみ	686	80	80	75	30	62.5
Et-10	550°C焼成	450	20	20	20	12	40
V-10	含浸のみ	650	110	85	10	0	100

がある。

3. 骨材への光触媒・量子触媒塗布条件確立

3.1 触媒種類と塗布条件

出来上がった骨材造粒物に、紫外線対応型及び可視光応答型光触媒を付与して、ガス分解効果等の検証を行った。触媒の付与方法は、焼成前塗布 (粉体・液体)、焼成後塗布 (液体) と大きく分けて二通りの方法で行い、効果測定は、SITPA に準じたガスバッグ B 法にて実施した。

光触媒水溶液の製造には、ドイツ・ヒールッシャー社製の超音波分散装置「UIP-1000 (DKSH ジャパン)」を用いた。使用した光触媒材料名称及び試験結果を、表 7 および表 8 に示す。

3.2 総括と考察

今回の実験では、光触媒の性能とその付与方法による VOC ガス (アセトアルデヒド) 分解性能の検証を行った。付与方法は主として 550°Cでの低温焼成 (二度焼き) と、焼成後の水溶液含浸の二通りで実施。基材自体がかなり多孔質で吸着性を有していることから、500~600ppm 程度の高濃度 VOC ガスはすぐに吸着されることがわかった。実験

測している。

結果として、可視光型触媒が最も良い性能を示した。遮光環境でも十分強力な光触媒活性を示す量子触媒を用いればさらなる優れたガス分解結果を得られるものと推量できる。今回、設備の都合で NO_x ガス分解性能の評価も実施できなかったが、今後継続して残された性能評価を実施する。

4. 結言

今回、光触媒担体として、キラ粘土を利用した、低温焼成セラミックスの開発を行い、セメントと FB フリットを各 5~10%、ペーパースラッジを 5%配合させ、焼成温度 800°C程度のものが圧縮強度・耐磨耗性といった点で実用に供することが判明した。ただし、これはあくまで試作実験結果についての判断であり、様々な自然条件化下、また長期間での耐用検証自体は行っておらず、今後の課題となる。

焼成温度ももう少し下げることがある。また担体のガス吸着性能は優れているが、分解性能にはばらつきがあり、安定して性能を発揮させるための検証を行う必要もある。

5. 謝辞

本研究において、焼成や各種物性性能実験に関しては、愛知県産業技術研究所・瀬戸窯業技術センター、そして、光触媒性能評価においては、(独)産業技術総合研究所・中部センター瀬戸サイトのご協力を賜りました。ここに関係者各位の皆様方に、深く感謝を申し上げます。

文献

- (1) 埴田博史, トコトンやさしい光触媒の本, 日刊工業新聞社
- (2) 橋本和仁, 藤嶋昭・監修, 図解 光触媒のすべて, 工業調査会
- (3) 光機能材料研究会会報 光触媒, vol.31, pp.6-22, Apr.2010
- (4) 岸政七, 量子触媒タイレックスとその特性, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, No.11, pp.113-126, Sep.2009

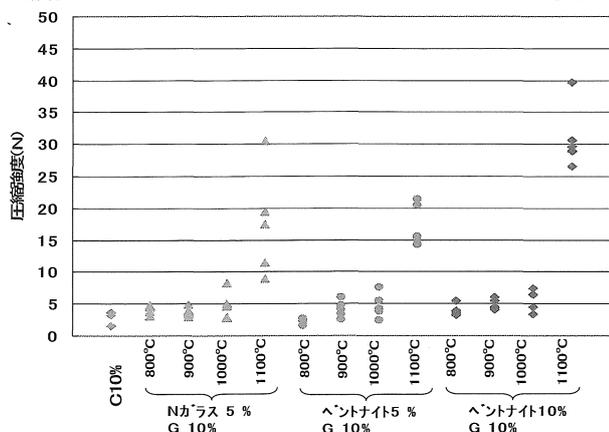


図 14 配合及び焼成温度における圧縮強度変化
Fig.14 Compress strength of Bent-nite N-glass compounder vs. burning temperature