

オゾンを利用した微量環境汚染物質分解除去技術の開発研究—高効率オゾン分解触媒の開発とそのベンゼン分解特性—

機能材料工学専攻・太田能生、北山幹人

《目的》

半導体産業やドライクリーニング等で大量に用いられているトリクロロエチレン TCE 等の有機溶剤による地下水汚染を防ぐ目的で、土壤汚染対策法が平成 14 年度に発令された。また、近年、塗料の溶剤等に使用されるベンゼン、トルエン、キシレン等の揮発性有機物質 (volatile organic compound: VOC) による大気汚染 (光化学オキシダント) や、ホルムアルデヒド等によるシックハウス症候群が問題視されてきている。これを受けて、改正大気汚染防止法が平成 16 年度に施行され、VOC の排出規制が定められた。以上の理由から、TCE、ホルムアルデヒド等を含む VOC のオンサイト分解技術の開発が強く望まれている。

本研究室では、セラミックス多孔体にオゾン分解活性を有する金属酸化物を担持した、いわゆる、オゾン分解フィルターを開発してきた。触媒表面においては、オゾンの分解時に活性酸素が発生するため、種々の VOC が効率よく分解できる可能性が高い。本研究の目的は、オゾン+オゾン分解フィルターを用いた VOC 分解効率を調査し、VOC 分解効率の高い触媒を探索すること、さらに、水中で効果のある分解触媒を探索することにある。

本年度の目的は、次の2つである。

1. 種々の遷移金属酸化物を担持したオゾン分解フィルターの性能評価 (オゾン分解効率、寿命)
2. オゾン+オゾン分解フィルターを用いた VOC (ベンゼン) 分解の初期実験

《実験》

1. オゾン分解フィルターの性能評価

触媒を担持するセラミックス多孔体として、市販のアルミナ多孔体・黒崎播磨製ファインポーラス FSA-07 (アルミナ純度 98% 以上、空孔率 60~80%、セル数 7cpi (cells per inch)) を用いた。

Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^{+} のそれぞれの硝酸塩 (Mn、Co、Ni は、六水和物) を、単独、あるいは、2種類組み合わせ、その半分の重量の蒸留水に溶解し、 $50 \times 50 \times 25$ mm の大きさのアルミナ多孔体に含浸させた。余分な溶液を加圧窒素ガスで吹き飛ばした後、 $15^{\circ}C/min$ の昇温速度で昇温、 $500^{\circ}C - 1$ h 熱処理後、 $15^{\circ}C/min$ の降温速度で冷却し、硝酸塩を熱分解させ、これをオゾン分解フィルターとした。

室温下、アルミニウム製密閉容器中、上記オゾン分解フィルターに約 3000 ppm のオゾンを含含有する乾燥空気を 200 ml/min の速度で通過させ、通過後のオゾン濃度をオゾン濃度計 SC-90 (理研社製) を用いて連続で測定した。

2. オゾン+オゾン分解フィルターによるベンゼン分解実験

触媒として Ni 酸化物を担持したオゾン分解フィルターを上記と同様の方法で作成したが、本実験では、アルミナ多孔体として上記実験より細孔径の細かいファインポーラス FSA-13 (セル数 13 cpi) を用いた。

試薬特級のベンゼンから、マイクロシリンジを用いて所定量のベンゼン蒸気を採取し、5ℓ のテドラーバッグに注入後、高純度窒素ガスで内部を完全に満たすことにより、1 ppm のベンゼンを含含有する窒素ガスを作成した。

室温下、アルミニウム製密閉容器中、上記オゾン分解フィルターに 10、100、1000 ppm のオゾンを含含有する乾燥空気と 1 ppm ベンゼン含有窒素ガスを、それぞれ、5 ℓ/min と 1 ℓ/min の速度で同時に通過させ、通過後のベンゼン濃度をポータブル VOC 分析計 MS-200 (堀場製作所社製) を用いて 3 回測定し、その平均値を得た。

《結果と考察》

1. オゾン分解フィルターの性能評価

1-1. 酸化マンガン系

酸化マンガン Mn_xO_y がオゾン分解活性を有することはよく知られており¹⁾、市販のオゾン分解フィル

ターもこれを用いたものが多い。本研究では、まず初めに、酸化マンガン系のオゾン分解特性を調査した。図1は、Mn、Ag、Mn+Ag、それぞれの系のオゾン分解率の時間変化を示す。Mn 単独では、初期分解率は 100%であるが、数分で分解率が急激に劣化することが分かる。Ag 単独では、初期分解率も 100%を切っている。しかし、Mn:Ag = 1:1.7 の混合系は、それぞれの単独、あるいは、その他の割合で混合した系に比べて、極めて良好な寿命を示している。

1-2. 酸化ニッケル、酸化コバルト系

既報²⁾によると、酸化ニッケル Ni_xO_y 、および、酸化コバルト Co_xO_y もオゾン分解活性が大きいことが報告されているため、これら単独、及び、両者の混合系、さらに、上記の検討で銀の添加が飛躍的に寿命を延ばすことがわかったため、両者に銀を添加した系を検討した。図2は、Ni、Co、Ni+Co、Ni+Ag、Co+Ag、それぞれの系のオゾン分解率の時間変化を示す。既報の通り、Ni 単独のフィルターは、Mn 系に比べ、遥かに長寿命であることが分かる。Ni:Co = 1:1 の混合系は、Ni 単独に比較してさらに長寿命となることが分かった。さらに、Co 単独ではほとんどオゾン分解活性を示さないのに対し、Co:Ag = 1.1:1 の混合系は、今回の検討中、最長の寿命を示した。Co 系と異なり、Ni:Ag = 1.2:1 の混合系は Ni 単独の系より寿命が劣る。以上の実験結果より、異種の遷移金属の組み合わせが、オゾン

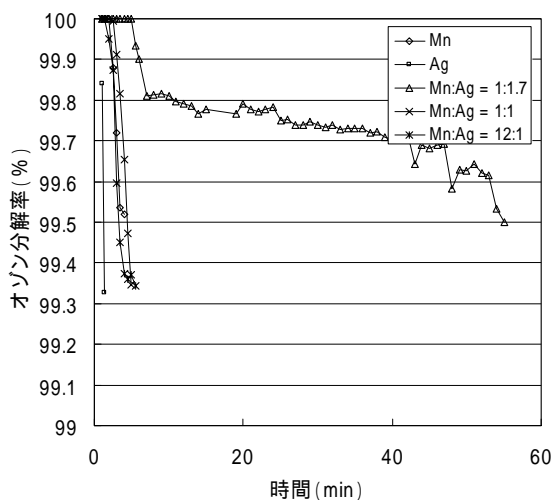


図1. オゾン分解率の時間変化 - Mn系

分解効率と寿命を向上させるために極めて効果的であることが分かったが、そのメカニズムについては今後の検討を待つ。

2. オゾン+オゾン分解フィルターによるベンゼン分解実験

触媒として Ni 酸化物を担持したオゾン分解フィルターに、10、100、1000 ppm のオゾンを含む乾燥空気と 1 ppm ベンゼン含有窒素ガスを、それぞれ、5 l/min と 1 l/min の速度で同時に通過させた結果、そのベンゼン濃度は、分解率 0% の場合の 166.6 ppb に対して、9.3、0.8、0.0 ppb と、ほぼ完全に分解されることが分かった。触媒を担持していないアルミナ多孔体を用いた場合は、ほとんど、濃度低下が観察されなかったため、オゾンが触媒表面で分解して生じるラジカルが、ベンゼンを分解したものと考えられる。

《結論》

遷移金属の特定の組み合わせにより、オゾン分解フィルターの長寿命化が可能となることが分かった。また、オゾン+オゾン分解フィルターがベンゼン分解に有効であることが分かった。

《参考文献》

- 1) 仲辻忠夫、“利用分野広がるオゾン分解触媒”、JETI, 39 [11] 98-101 (1991).
- 2) 杉光英俊、“オゾンの基礎と応用”、pp. 267-80、光琳社(1996).

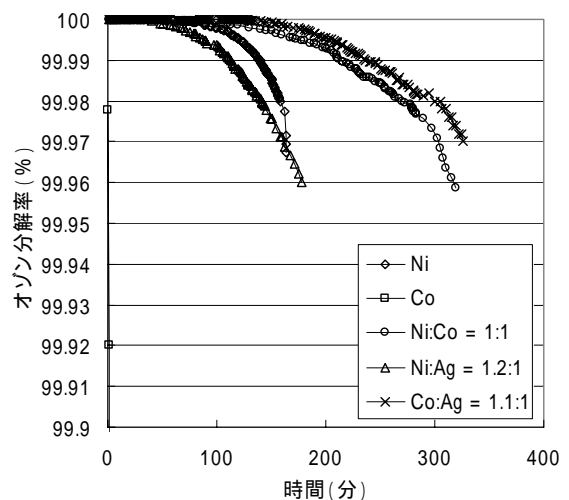


図2. オゾン分解率の時間変化 - Ni, Co系