

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—オゾン+オゾン分解触媒によるVOC分解特性の調査—

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、土壌汚染対策法が平成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。

昨年度は、VOCとしてベンゼンを選択し、オゾン+オゾン分解触媒を用いたVOC分解の初期実験を行ったところ、1 ppm以下の希薄ベンゼンは、10~1000 ppmのオゾンにより完全分解できることが判った。本年度は、VOCとして現在日本国内で最も大量に使用されている4つの有機溶媒、すなわち、

- A. トルエン： 沸点 110.626°C
- B. キシレン： 沸点約 140.6°C (*o*-, *m*-, *p*-の混合物)
- C. トリクロロエチレン(TCE)： 沸点 86.60°C
- D. ジクロロメタン(DCM)： 沸点 40.21°C

を選択し、オゾン+オゾン分解触媒による分解特性を評価したので、以下に報告する。

《実験》

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-13(アルミナ純度98%以上、空孔率60~80%、セル数13 cpi (cells per inch))を用いた。

硝酸ニッケル六水和物をその半分の重量の蒸留水に溶解し、50×50×25 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°C/minの昇温速度で昇温、500°C-1 h熱処理後、15°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。

試薬特級のトルエン、キシレン、TCE、DCMから、マイクロシリンジを用いて所定量のVOC蒸気を採取し、10 l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、2.0 ppmのVOCを含有する窒素ガスを作成した。

室温下、ステンレス製密閉容器に上記オゾン分解フィルター2個を封入し、オゾン含有する乾燥空気(オゾン濃度=1、10、100、1000 ppm)と、上記VOC含有窒素ガスを、それぞれ、3 l/minの速度で同時に通過させ(計6 l/min、SV~4114 h⁻¹)、通過後のVOC濃度をポータブルVOC分析計MS-200(堀場製作所社製)を用いて測定した。

《結果と考察》

1. VOC分解率

オゾン分解フィルター出口におけるオゾン濃度は、VOC含有窒素ガスの有無に関わらず、すべての実験において0 ppmであり、オゾンはオゾン分解触媒によって完全に分解されたことが確認された。

Fig. 1は、VOC含有窒素ガスと共にオゾン分解フィルターを通過させるオゾンの濃度と、それぞれのVOCの分解率(%)との関係を示す。トルエンとキシレンは、10 ppm以上のオゾン濃度では完全に分解され、1 ppmの低濃度オゾンでも50%以上が

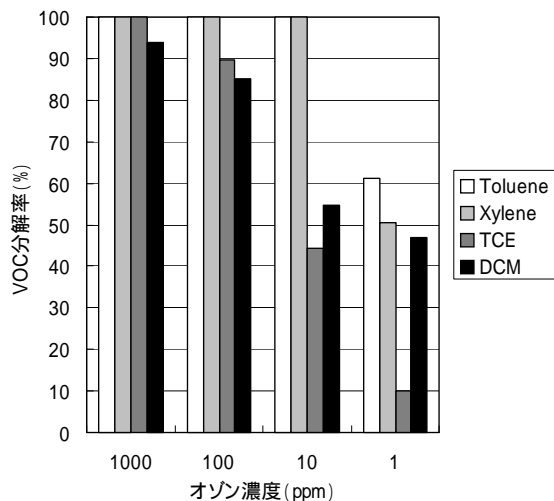


Fig. 1 オゾン濃度と VOC 分解率の関係

分解されていることが判る。1 ppm の低濃度オゾンを用いた場合の実際の混合気体中の濃度は、 $[O_3] = 0.5 \text{ ppm}$ 、 $[VOC] = 1 \text{ ppm}$ であり、オゾンと VOC の反応は、ほぼ1:1の化学量論的に起こっている。しかしながら、平成 17 年度の報告にあるように、オゾンとベンゼンを単に混合しただけでは反応が進まず、オゾン分解触媒の存在下で始めて分解反応が速やかに進行することが判っている。このことは、VOC の分解反応が固体触媒上に限定された不均一な反応であることを示唆しており、さらに、一見、化学量論的に起こっているように見える上記の反応が、実際には触媒上で発生した酸素ラジカルによる連鎖反応であることを示唆している。

これに対して、塩素を分子内に持つ TCE と DCM は、高濃度オゾンでも完全に分解することができないことが判った。これは、フロンガスによるオゾン層破壊のメカニズムと同様、VOC の分解によって発生した塩素原子が、オゾンを連鎖的に酸素分子に分解し、フリーな酸素ラジカルを発生させないためと思われる。TCE は、分子内に2重結合を持つため、高濃度オゾンでは分解率が高いが、分解によって塩素原子を発生し易いため、低濃度オゾンでの分解率は非常に低くなるものと思われる。一方、DCM は2重結合がないため、オゾンとの反応性が TCE ほど良好ではないが、TCE に比べ炭素-塩素結合が切断され難いものと推測される。

2. 分解生成物

VOC 分析計 MS-200 は、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) であるため、マススペクトルを得ることが可能である。しかしながら、質量分析計と試料ガス導入部の間には、高真空を保つためのメンブレンがあり、このメンブレンは極性分子をほとんど通過しないという特性を有するため、得られたマススペクトルは非極性分子のものに限定される。また、試料ガスは、高速電子によってイオン化されるため多数のフラグメントが生じてくる。そのためマススペクトルによる分解生成物の同定は極めて困難であるが、比較的フラグメントが少ない低分子量の DCM では、エチレンオキシド (EO) とと思われるフラグメント (質量数/相対強度: 29/1.0, 42/0.11, 44/0.55) が観察された。Fig. 2 は、各フラグメントとオゾン濃度との関係を示すが、オゾン濃度が高いほど強度が高くなっていることがわかる。EO は、極めて毒性が高く (許容濃度 1 ppm)、速やかに取り除く必要がある。他の分解生成物の同定は、今後の検討を待つ。

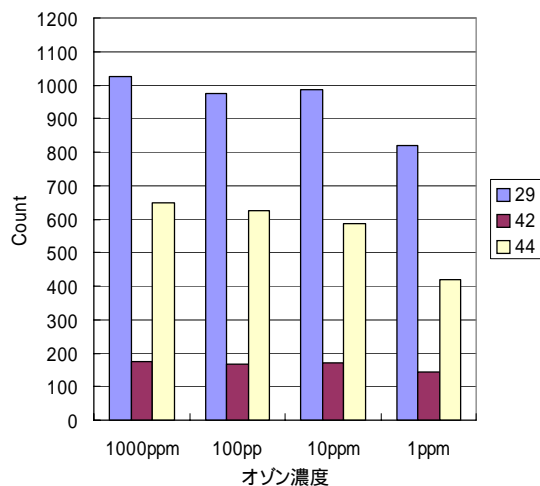


Fig. 2 オゾン濃度と EO フラグメント強度の関係

《結論》

オゾン+オゾン分解フィルターにより、トルエン、キシレン、TCE、DCM の分解を試みた。オゾン濃度 1000 ppm では、すべての VOC がほぼ完全に分解されたが、それ以下の濃度では、塩素を含む VOC である TCE と DCM の分解率が、トルエンとキシレンに比べて低くなることが判った。