

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。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。

平成 17 度は、種々の遷移金属酸化物を組み合わせでオゾン分解特性を評価したところ、極めて高いオゾン分解特性を示す特定の組み合わせを見出した。さらに、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 のベンゼンは、10~1000 ppm のオゾンにより完全分解できることが判った。

平成 18 年度は、VOC として現在日本国内でも大量に使用されている4つの有機溶媒、すなわち、トルエン、キシレン、トリクロロエチレン (TCE)、ジクロロメタン (DCM) 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。その結果、VOC 濃度 1 ppm の場合、オゾン濃度 1000 ppm ですべての 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 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。

上記の研究は、低濃度 VOC に対する分解特性結果であり、いわばシックハウス問題への対応策と言える。改正大気汚染防止法の規制する溶媒類の大気中への揮散は、塗装工場等の内部においては数千 ppm の高濃度に達するため、その分解処理は急務である。本年度は、オゾン+オゾン分解触媒を用いた高濃度 VOC の分解特性を評価すること、並びに、その分解生成物の同定を行うことを研究の目的とする。

《実験》

1. オゾン分解フィルターの評価

本年度より、触媒を担持するセラミックス多孔体として、昨年度まで用いていたアルミナ多孔体に替わって、市販のハニカム多孔体 (コージュエライト質、セル数 15 cpi (cells per inch)) を用いた。種々の遷移金属 (M = Cr, Mn, Co, Ni, Zn) の硝酸塩六水和物を単独で、あるいは、2 種類混合し、その半分の重量の蒸留水に溶解し、50×50×25 mm の大きさに加工した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。

室温下、ステンレス製密閉容器 (50 x 50 x 50 mm) にオゾン分解フィルターを封入し、オゾンを含む乾燥空気 (オゾン濃度 = 1000 ppm) を 1.0 l/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で連続測定した。

2. VOC 分解率の測定と分解生成物の同定

試薬特級のトルエンとキシレンから、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、VOC 濃度が 100 ppm と

1000 ppm の窒素ガスを作成した。室温下、ステンレス製密閉容器 (50 x 50 x 50 mm) にオゾン分解フィルター (Cr:Mn = 1:1) を封入し、オゾンを含む乾燥酸素 (オゾン濃度 = 1000 ppm) と、上記 VOC 含有窒素ガスを、それぞれ、4.5 l/min と 1.5 l/min の速度で同時に通過させ (計 6 l/min)、通過後のガスをテドラーバッグで捕集した。100 ml のヘキサン中に、このガスを洗気ビンに通過させることにより、残留 VOC をヘキサンにすべて溶解させた。このヘキサン溶液中の VOC 濃度をガスクロマトグラフ (日立 G-3900) を用いて定量分析した。

また、トルエン分解後のガスを 25°C 飽和水酸化カルシウム水溶液 50 ml に通過させ、生じた CaCO₃ の白色沈殿を定量濾紙で濾過後、110°C で一晩乾燥し、濾紙の重量増を精密天秤で測定した。

《結果と考察》

1. オゾン分解フィルターの評価

Fig. 1 は遷移金属単独で作製したオゾン分解フィルターの、Fig. 2 は 2 種類の遷移金属を 1:1 で混合して作製したオゾン分解フィルターのオゾン分解率の経時変化をそれぞれ示す。平成 17 年度の検討で明らかにされたように、一般にオゾン分解触媒として用いられる酸化マンガンを比べて、酸化ニッケル触媒は遥かに長寿命であることが、確認された。また、平成 17 年度の検討では全くオゾン分解活性

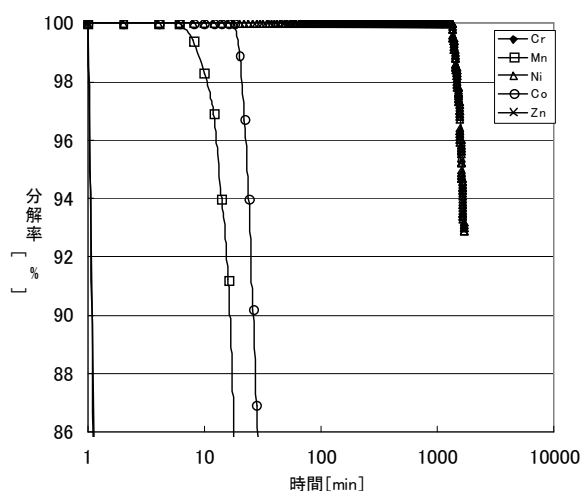


Fig. 1. 遷移金属単独で作製したオゾン分解フィルターのオゾン分解率経時変化

を示さなかった酸化コバルトが、今回の評価では、酸化マンガより長寿命を示した。これは、触媒担体がアルミナからコージエライトに変わったためと思われる。さらに、今回、平成 17 年度の検討で最も長寿命を示した Ni-Co 系よりも、Mn-Cr 系や Mn-Ni 系が長寿命を示すことが分かった。特に、単独では、極めてオゾン分解活性が低い酸化クロムと酸化マンガンを、両者を混合することにより最も長寿命を示したことは、興味深い。

2. VOC 分解率の測定と分解生成物の同定

1000 ppm のトルエンとキシレンの分解率は、それぞれ、33.5% と 34.4% であった。また、100 ppm のトルエンとキシレンの分解率は、それぞれ、42.7% と 60.7% であった。昨年度の検討から、1 ppm の低濃度 VOC はオゾンにより完全分解することが分かっているので、今回の結果は、オゾン分解触媒が高濃度 VOC により被毒することを示唆する。

VOC が完全に分解された場合に生ずる CO₂ の定量分析を行った。捕集された CaCO₃ の重量は、8.2 mg であったが、25°C における CaCO₃ の溶解度である 0.82 g/l を補正すると、生じた CaCO₃ の総量は、約 49.2 mg となる。分解したトルエンがすべて CO₂ に転換した場合の CaCO₃ の重量は約 90.1 mg であるため、オゾンによるトルエンの CO₂ への転換率は、約 54.6% となることが分かった。

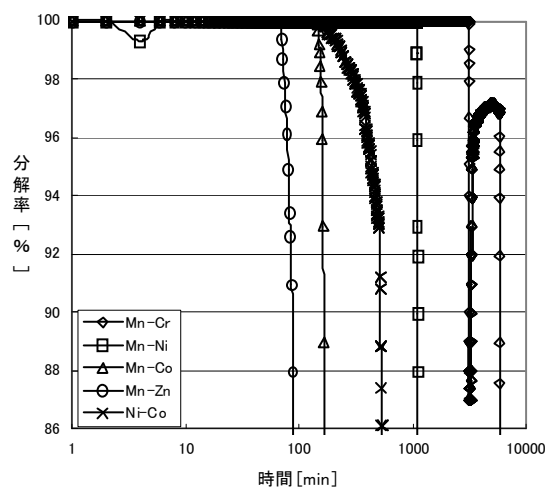


Fig. 2. 2 種類の遷移金属を 1:1 で混合したオゾン分解フィルターのオゾン分解率経時変化