

マクロ/ナノ構造共役複合セラミック体の創製と環境浄化への応用

石本博三**1 小山利幸**1 溝上員章**2 矢嶋龍彦***1 管野善則***2 栗原英紀*

Development of Macro / Nano- Structural Conjugate Ceramic Compound and it's Application to Environmental Clean-up

ISHIMOTO Hiromi**1 KOYAMA Toshiyuki**1 MIZOKAMI Tadaaki**2
YAJIMA Tatumiko***1 KANNO Yoshinori***2 KURIHARA Hideki*

抄録

本研究は、流体透過抵抗が小さく、吸着に適した接触表面（性状、形状、面積など）を有するセラミック体を創製し、揮発性有機塩素化合物などの環境汚染物質の吸脱着や分解除去を高効率で実現することを目指したものである。また、作製したセラミックス体を小型マイクロ波装置に設置し、分解無害化を連続的に可能にする実証試験をおこなった。この結果、吸着保持、マイクロ波照射による瞬時分解を確認した。これにより、装置メンテナンスによる設備負担の低減と環境浄化の促進を両立することが期待できる。

キーワード：揮発性有機塩素化合物，多孔質セラミックス，マイクロ波

1 はじめに

塗装や接着、洗浄などのさまざまな生産活動の過程で、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：以後「VOC」と略記する）が大気や河川などに放出されている。こうした VOC は、人体や生態系に多大な影響を及ぼすことが懸念されている。

そこで中小企業などの経済的負担を減らす、導入可能な回収再利用あるいは分解無害化をベースとした、高効率かつ低廉な小型 VOC 除害装置や処理プロセスの開発が喫緊の課題である。

また、活性炭など再生利用できない吸着体に代わって、再利用可能であり、かつ、上記の小型装

置に適用可能な高吸着特性材料を使用すれば、全体のコスト低減を実現できる。

そこで、有害有機溶剤などの VOC 回収・再利用または分解処理において、「流体透過抵抗が小さい」、「吸着に適した接触表面（性状、形状、面積など）を有する」特徴を有するマクロ/ナノ構造共役複合セラミック体を創製し、このセラミック体を用いて分解無害化を簡易かつコンパクトに、また、迅速かつ効率的に行うことを可能にする装置およびシステムの検証をおこなった。

2 実験方法

2.1 マクロ/ナノ構造共役複合セラミック体の作成

基本材料の選定¹⁾にあたって、多孔体の骨格を構成材料として、価格と汎用性を考えてアルミナ（酸化アルミニウム）を採用した。また、触媒材料には、金属酸化物を採用し、原則として触媒材

**1 (株)日本セラテック

**2 (株)日本エイピーアイ

***1 埼玉工業大学

***2 山梨大学

* 環境技術部

料は担体の調製時に混合することとした。

2.2 実証試験

多孔体が有する気体透過性能などの特性は、使用する原料の組み合わせや処理などに影響を受ける。今回は、固体電解質燃料電池用の電極として開発した多孔体の製造方法²⁾, ³⁾を踏まえて、これに調製を加えることで目標とする特性を有する多孔体を作製することとした。図1に示す水系の組成(スラリー)製造工程により図2に示すセラミック多孔体を得た。

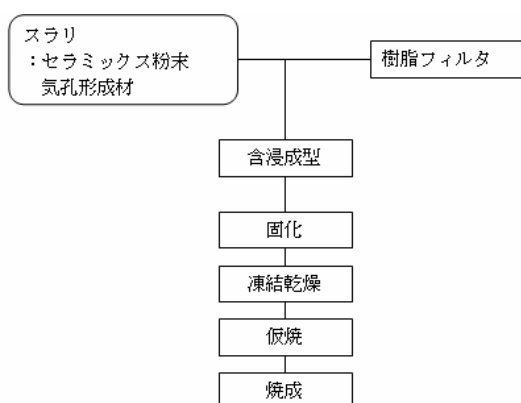


図1 セラミックス製造工程



図2 作成した多孔体の断面

このように、マクロ/ナノ構造共役複合セラミック体はマイクロレベルの気孔を有する塊状単位が互いに接触して多孔体セラミックス全体をかたちづくっている。そして、その塊状単位同士の隙間には図3に示すようにマクロレベルの気孔が形成されている。(以後和菓子のオコシに擬せられる構

造を特徴としているので“雷オコシ”と呼称する)

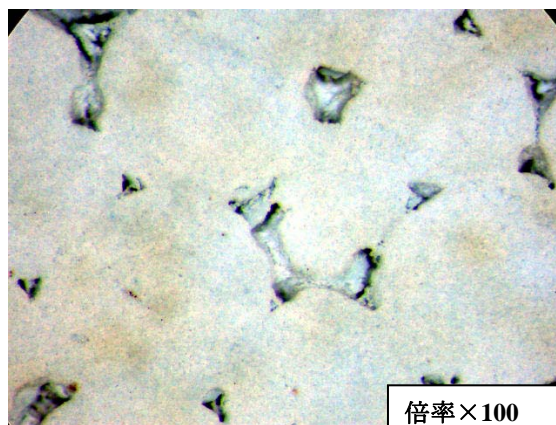


図3 断面部拡大

3 結果及び考察

3.1 諸特性

3.1.1 比重および開気孔率

比重および開気孔率の測定を水中アルキメデス法で行った。結果は表1の通りである。

アルミナ単味では、配合や製造ロットにおいても吸水率や開気孔率、比重に差異は認められなかった。酸化ニッケルを含む場合は、アルミナ単味と比較すると吸水率が小さく、嵩比重が大きくなる傾向が認められた。

表1 比重および開気孔率

	基材/触媒	吸水率 /mass%	開気孔率 /vol%	嵩比重 /-	見掛比重/-
1211-1	アルミナ/-	53	68	1.3	4.0
1212-1	アルミナ/-	52	67	1.3	4.0
1301	アルミナ/-	52	67	1.3	4.0
1302	アルミナ/-	51	67	1.4	4.0
1311	アルミナ/-	53	68	1.3	4.0
1311-1	アルミナ/-	55	69	1.3	4.0
1312	アルミナ/-	55	69	1.3	4.0
1312-1	アルミナ/-	56	69	1.2	4.0
0422-5	アルミナ/NiO	41	63	1.5	4.1
0422-7	アルミナ/NiO	46	65	1.4	4.1

3.1.2 比表面積

比表面積は窒素吸着法により測定した。(測定機器: Quantachrome 社製 Autosorb、供試重量: 約0.4g、前処理: 120°C-4hr、使用ガス: 窒素、測定法: BET 多点法) 結果は表2の通りである。

アルミナ単味では、何れの配合でも 1.0m²/g となった。それらと比較すると、酸化ニッケル触媒を含む場合は幾分か大きくなった。尚、一般的な活性炭の比表面積は 1000m²/g 以上である。

表2 比表面積

	基材/触媒	比表面積/m ² ・g ⁻¹
1211-1	アルミナ/-	0.9
1301	アルミナ/-	1.0
1302	アルミナ/-	1.1
1312	アルミナ/-	1.0
0422-8	アルミナ/NiO	1.5

3.1.3 気体透過率

気体透過率は図4の装置を用いて測定した。結果は表3の通りである。

いずれの配合でも 1.0E-7 m⁴/kg/sec 以上であった。



図4 気体透過測定装置

表3 気体透過率

	基材/触媒	気体透過率/ m ⁴ ・kg ⁻¹ ・sec ⁻¹
1211-1	アルミナ/-	3.4E-7
1212-1	アルミナ/-	4.1E-7
1301	アルミナ/-	6.8E-7
1311	アルミナ/-	5.8E-7
1312	アルミナ/-	1.6E-6
0422	アルミナ/NiO	3.9E-7

3.1.4 VOC 吸着

「雷オコシ」多孔体のトルエンの吸着性能を、APIMS (ルネサス東日本セミコンダクタ製

UG-302PN) を用い連続的にモニタリングをおこなった。トルエンを蒸発ユニットから、1.5ppm (1L/min) 程度になるように導入した。吸着結果は図5の通りである。

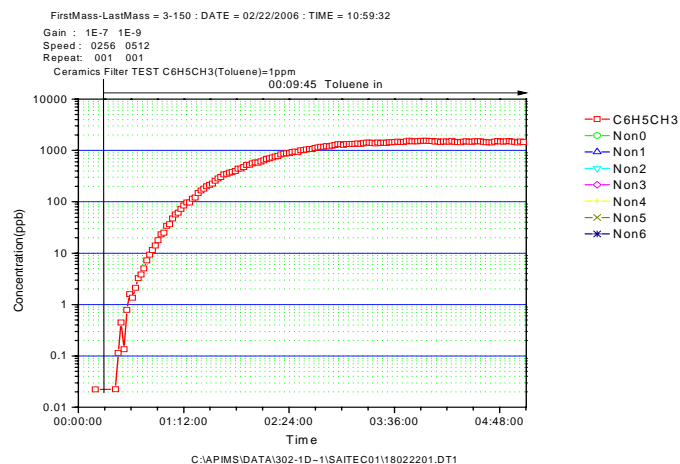


図5 トルエン吸着

トルエンを導入してから約3時間で、トルエンの検出濃度は導入濃度相当に達しており、吸着力が完全に消失することが分かった。また、破過時間は、約10分であった。一方、活性炭は3時間経過後も飽和、破過状態にはならなかった。

3.2 マイクロ波を用いた VOC 分解

「雷オコシ」多孔体を図6の小型マイクロ波装置内に設置し、トリクロロエチレンを吸着飽和させ、マイクロ波照射により反応管内をプラズマ状態にして分解性能の確認をおこなった。測定には性能及び分解性能への影響について APIMS を用いて調べた。結果は図7の通りである。

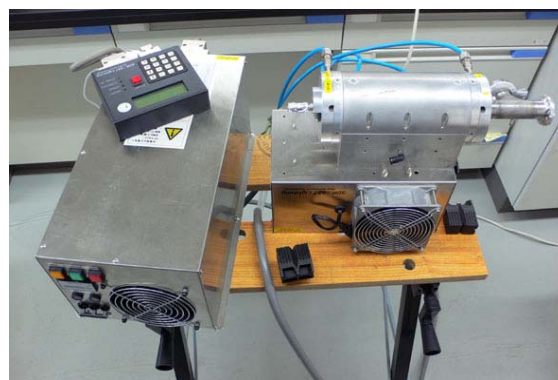


図6 小型マイクロ波装置

図7のマイクロ波 Off 時には吸着飽和状態で観測されたトリクロロエチレンの分子量に相当する質量数 130、131、132 のピークが、マイクロ波 On 時に大気下でプラズマ放電により瞬時に消失することが示された。このことより、飽和吸着時間または、破過時間とマイクロ波照射（プラズマ）のマッチングにより分解無害化と消費電力や装置消耗度の向上の両立が可能になると考える。

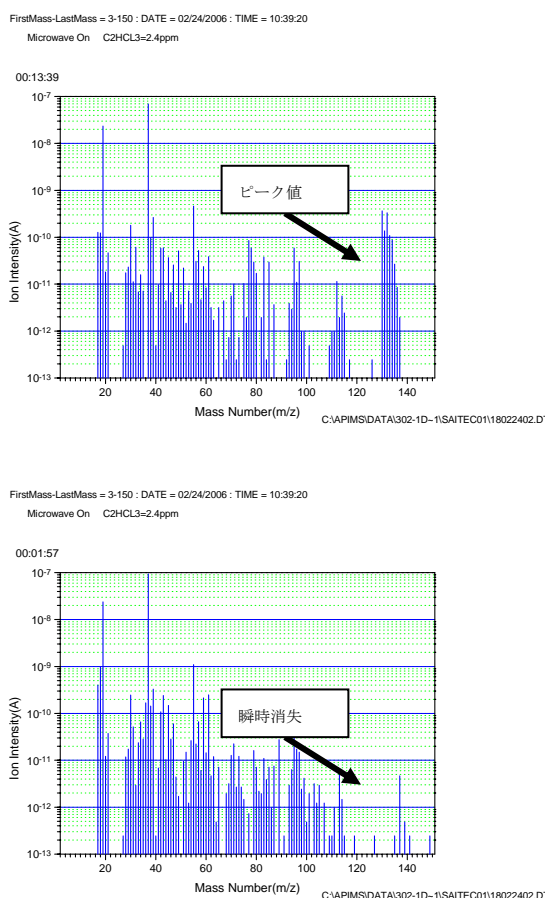


図7 マイクロ波 On/Off による分解

4 まとめ

「雷オコシ」多孔体の吸着性能は活性炭に及ばなかったが、マイクロ波を照射し、プラズマ状態を形成すれば、「雷オコシ」多孔体に吸着させた VOC 成分を瞬時に分解できることが分かった。吸着飽和に達する前にマイクロ波を照射、プラズマ状態にすることで吸着体のインラインでの再生が可能となる。一方、大気雰囲気においては、活性

炭を同様の装置システムで使用すること困難である。また、単にプラズマ雰囲気を発生させることで VOC 成分の分解は可能であるが、吸着濃縮を行わない場合には連続してマイクロ波を照射する必要があり、消費電力や装置寿命の観点から実際の運用は絶望的となる。

以上から、今回の開発により雰囲気を問わない高効率かつコンパクトで安価な VOC 処理装置システムの開発が可能であることが示された。

謝辞

本研究を進めるに当たり、ご指導いただきました埼玉工業大学の岡部芳雄教授並びに東京工業大学岡田・中島研究室の亀島欣一助手に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 岩本正和監修：環境触媒ハンドブック，エヌ・ティー・エス（2001）.615-632
- 2) 小山ほか：“ゲルキャスティングによるNi/YSZサーメットの作製”，粉体および粉末冶金，47[1]，（2000）78-85
- 3) 小山利幸：塊状多孔体およびその製造方法，特開 2002-293661