

資 料

ゼオライトに吸着された有機塩素化合物の加速電子線による無害化処理

田島 政弘*・塩村 隆信*

1. 目 的

工場から排出される揮発性有機化合物は、排出規制の強化により除外施設が必要となっている^{1), 2)}。その中で、有機塩素化合物は、燃焼法による分解処理が困難であり、吸着除去が主体である^{3)~5)}。吸着処理では、溶剤回収型と吸着材廃棄型があるが、溶剤回収型は設備費・管理費が高く、中小企業での導入は困難であり、吸着材廃棄型となることが多い。また、吸着材の熱再生を行うことにより、吸着材のリサイクルが可能となるが、再生時に放出される有機塩素化合物の処理が問題となっている。

本研究では、ゼオライトを有機塩素化合物の吸着材として使用し、さらに加速電子線を利用することにより、有機塩素化合物分解処理の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 吸着材

吸着材は、活性炭(和光純薬製)および天然ゼオライト(モルデナイト：島根県産)、USY(東ソー製 HSZ-360HOA)、ハイシリカモルデナイト(東ソー製 HSZ-690HOA)を使用した。Fe 交換天然モルデナイトは、80℃、10wt% NH₄NO₃ 水溶液で NH₄⁺ 交換後、80℃、10wt% Fe(NO₃)₃・9H₂O 水溶液で Fe³⁺ イオン交換した。さらに、洗浄、乾燥後、500℃で空气中焼成して調製した。Mn-USY は、USY 250g に 5wt% 過マンガン酸カリウム水溶液 350mL を含浸させた後、120℃で乾燥、次いで 300℃で空气中 2 時間加熱処理して調製した。

2.2 電子線処理と分解性能の評価

2.2.1 分解率の測定

[1] USY, [2] 天然ゼオライト, [3] Fe-天然ゼオライト, [4] 活性炭各 1g を 20mL のヘッドスペースバイアル瓶(以下、バイアル瓶と記す)に封入後、テトラクロロエチレン 1 μL をマイクロシリンジで注入した。

ここで分解率を以下のようにする。

A：分解率(%)

B：溶液中の塩素の量(モル)

C：添加した有機塩素化合物の量(モル)

D：1 分子中の塩素の量(モル)

$$A=100 \times B / (C \times D) \dots (1)$$

吸着材とテトラクロロエチレンを封入したバイアル瓶は、原子燃料工業株式会社照射サービスに依頼し、電子加速器(ロードトロン TT300 型)において、電子線加速電圧 10MeV、処理線量 600kGy で処理した。ここで、線量は、バイアル瓶上のフィルム線量計により測定した。

[1] ~ [3] の各ゼオライト中において照射されたテトラクロロエチレンの分解率は、電子線処理後の吸着材を 10mL の純水に 1 晩浸して、溶出液中の塩素イオン量をイオンクロマトグラフで分析した。そして、分解率は式(1)を使用し算出した。

[4] 活性炭は、水との親和性が小さく、塩素イオンを全て抽出する事が困難に思われたので、水の代わりに二硫化炭素 5mL を添加し、1 晩浸して活性炭に吸着したテトラクロロエチレンを抽出した。抽出液は、ガスクロマトグラフにより分析した。

ガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-14A)の分析条件は、外径 6.2mm × 内径 3.0mm × 長さ 2.0m のガラスカラムに Silicon DC-550/Uniport HP を充填し、カラム温度 50℃、検出器 FID で行った。

2.2.2 各種有機塩素化合物の分解に及ぼす吸着材および照射線量の影響

照射線量と吸着材の関係については、ハイシリカモルデナイト、USY、Mn-USY の 3 種類のゼオライトに対し 1, 1, 1-トリクロロエタンを吸着させたものを試料とした。また、照射線量と各種有機塩素化合物の関係は、吸着材に USY のみを用い、それに各種有機塩素化合物を含浸させたものを試料とした。方法は、全て 25mL のバイアル瓶に 1g の吸着材と 1 μL の有機塩素化合物をマイクロシリンジで注入し、すぐにフタをして密封した後、線量 60kGy ~ 600kGy で処理した。

有機塩素化合物の分解率は、測定法が簡易で精度良く分析できた二硫化炭素抽出法によった。詳細は 2.2.1 の活性炭に適用したのと同様の手法で、吸着材に残存した有機塩素化合物の量をガスクロマトグラフで分析した。

* 環境技術グループ

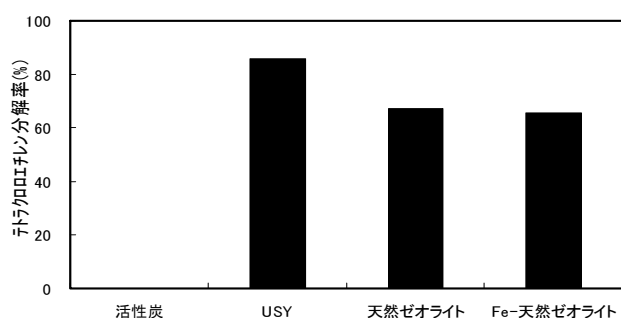


図1 各種吸着材によるテトラクロロエチレンの分解処理
(電子線処理線量 600kGy)

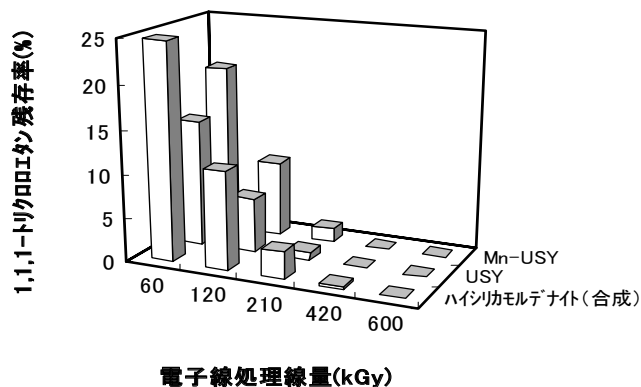


図2 1,1,1-トリクロロエタン分解における電子線処理量の効果

3. 結果

3.1 吸着材の影響

テトラクロロエチレンを活性炭、天然ゼオライト、USY、Fe 交換天然ゼオライトに吸着後、電子線処理を行った。結果は、図1に示すように、活性炭ではほとんど分解されず、USYでは86%、天然ゼオライトでは67%、Fe-天然ゼオライトでは66%の分解率が得られた。活性炭に吸着した有機塩素化合物の電子線による分解試験は、柏谷らにより行われており、吸着された有機塩素化合物を脱離させないと、有機塩素化合物が分解されないことがわかっている⁶⁾。そのため、活性炭を使用する場合は、200℃以上に加熱して、有機塩素化合物を脱離させながら電子線処理を行う必要があった。

しかし、ゼオライトを使用した場合、テトラクロロエチレンが吸着した状態で電子線処理が可能であり、分解率も高い値が得られた。したがって、電子線処理による吸着材再生では、活性炭が使用できないこと、およびゼオライトが利用可能であることが判明した。

ここで、電子線の透過力については、かさ密度で決まるため、活性炭とゼオライトではほとんど変わらないと考えられる。また、電子線処理によって空気が電離されて、寿命が短い活性酸素やヒドロキシラジカルが生成することが知られているが、さらに寿命が長いオゾンも多く生成する。寿命が短い活性酸素やヒドロキシラジカルは、その存在時間の短さにより、テトラクロロエチレンの分解への寄与は低いと考えられる。つまり、バイアル瓶内に均一に生成した活性酸素およびヒドロキシラジカルは、生成しても短時間で消滅するため、吸着材中に濃縮されたテトラクロロエチレンと接触する機会は非常に少なく、分解されるテトラクロロエチレンの量も少ないと考えられる。しかし、オゾンは寿命が長く、吸着材の中に濃縮されるため、吸着材に濃縮されたテトラクロロエチレンを分解する可能性は高い。ただし、活性炭については、オゾンの無害化に使用されており、炭素とオゾンが反応して、オゾンが急速に消費され

るため、活性炭内部では、オゾンはテトラクロロエチレンの分解に寄与しないと考えられる。このため、ゼオライトの方が活性炭より高い分解率を得たと考えられた。

3.2 電子線処理線量の影響

テトラクロロエチレンの分解処理で効果が高かった合成ゼオライトを吸着材として1,1,1-トリクロロエタンの分解について、電子線処理線量の影響を検討した。吸着材として、ハイシリカモルデナイト、USYおよびMn-USYを使用した。Mn-USYは、Mnがオゾンによる有機物の分解触媒として使用されていることから、触媒効果による分解の効率化を狙ったものである。

電子線処理の結果を図2に示す。1,1,1-トリクロロエタンは、全ての吸着材で、60kGyの電子線処理で残存率25%以下となり、210kGy以上で残存率が5%以下となった。また、分解性能は、USY > Mn-USY > ハイシリカモルデナイトの序列となった。

さらに、Mnの触媒効果は、分解性能が、USY > Mn-USYであったことから、Mnのオゾンによる有機物分解触媒としての効果は認められなかった。

以上の結果より、吸着材としての効果を考察した。まず、ハイシリカモルデナイトとUSYを比較すると、細孔径はそれぞれ0.6nm、0.9nmであり、USYの方が大きい。したがって、生成したオゾンの拡散には、細孔径が大きなUSYが有利であると推測された。オゾンの生成は、ゼオライト細孔内よりも、バイアル瓶内での方が多いと考えられ、そのため、生成したバイアル瓶中のオゾンを如何に効率よく細孔内に取り込み、1,1,1-トリクロロエタンと反応させるかが重要である。細孔内奥に吸着している化合物をオゾンで分解するには、オゾンが分解する前に、化合物に到達する必要があるため、拡散速度が大きいほど、分解性能が高いと推測された。したがって、細孔径が大きなUSYが、1,1,1-トリクロロエタンの分解性能が高いことは、オゾンの拡散速度に関係すると考えられた。

3.3 種々の有機塩素化合物の分解

細孔径がもっとも大きいので、有機塩素化合物の構造によらず吸着できることが期待される USY を吸着材として、種々の有機塩素化合物の電子線処理を行った。電子線処理線量と各種有機塩素化合物の残存率の関係を図 3 に示した。

化合物の種類によって差はあるが、全ての化合物において処理線量 210kGy で 2% 以下の残存率になることが判明した。特に、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、*o*-クロロフェノールは処理線量 60kGy の少ない線量で 5% 以下しか残存せず分解しやすいことが判明した。

以上の結果から次の事がいえる。3.1 項においてテトラクロロエチレンの分解率が 100% 近くまで達しなかったと記述した。これは、分解率を塩素イオンにより算出したため、実際には分解し生成した塩素イオンを水で完全に抽出できなかったか、もしくは塩素原子の一部が塩素ガスとなって揮散し、塩素イオンの回収率が低下したためであると考えられた。

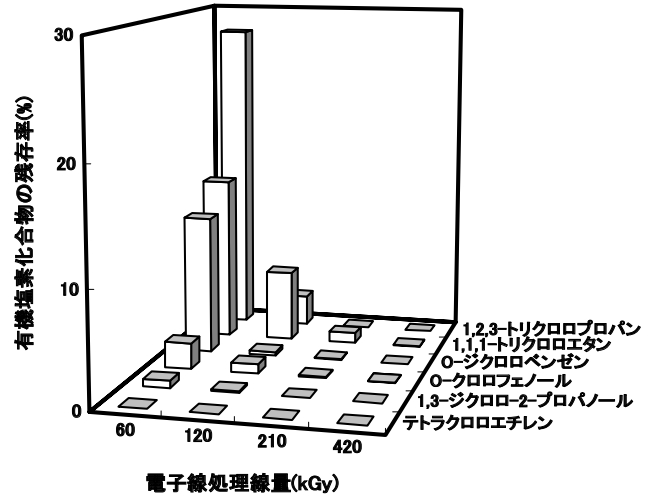


図 3 電子線処理による各種有機塩素化合物の分解

り環境保全に適したリサイクル体制を整えることができる。

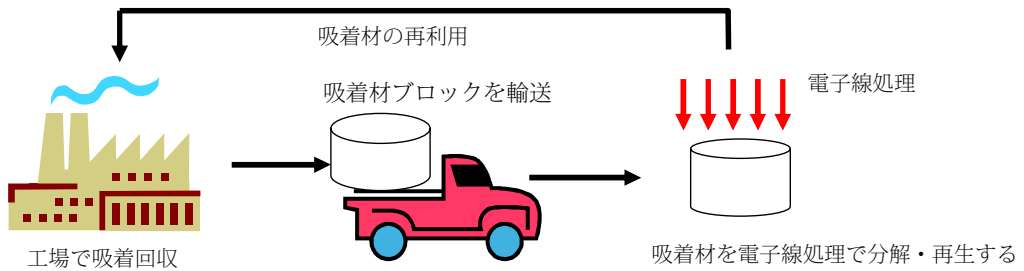


図 4 ゼオライト吸着材と電子線処理装置による有機塩素化合物処理システム

クロロフェノール、クロロベンゼンは、ダイオキシンの代替物質として分解試験に使用されている。クロロベンゼンが分解可能であったので、ダイオキシンの分解にも適応できると思われる。したがって、電子線処理が、吸着したダイオキシンの分解処理にも適応できる可能性は高いと考えられる⁷⁾。

3.4 ゼオライト吸着材と電子線処理装置による有機塩素化合物処理システムの構築

ゼオライト吸着材に吸着された有機塩素化合物が電子線処理により、極めて容易に分解除去できることから、図 4 に示す吸着材のリサイクルシステムを構築することが可能である。

最初に、工場（有機塩素化合物発生源）で有機塩素化合物をゼオライト吸着材ブロックに吸着して除去する。この吸着材ブロックを電子線処理施設に輸送する。電子線処理施設で、電子線処理により吸着している有機塩素化合物を分解・無害化する。吸着材内に残っている塩素は、水洗により除去する。乾燥した吸着材ブロックは、再び工場に輸送して吸着材として再利用する。

このようなシステムを構築することにより、工場では、熱処理を伴わない運転コストが安価な吸着装置だけの設置でよく、また、吸着材も廃棄物にせず、再生することによ

文 献

- 1) 環境省環境管理局. 新しい揮発性有機化合物 (VOC) 排出抑制の制度. 大気環境学会誌. 2004, vol. 39, no. 4, p. A79-A82.
- 2) 大気汚染防止法 (昭和四十三年六月十日法律第九十七号)
- 3) 土井潤一. 産業洗浄施設における VOC 排出抑制対策. 資源環境対策. 2005, vol. 41, no. 8, p. 57-62.
- 4) 産業洗浄による自主的取組マニュアル. 環境省・日本産業洗浄協議会・(株) 旭リサーチセンター. 2007, 29p.
- 5) 環境省: 揮発性有機化合物 (VOC) 対策関係資料, VOC 排出抑制技術の概要.
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials.html>, 2007.7.19.
- 6) 柏谷衛. 電子線を利用する下水処理技術の開発. 日本アイソトープ・放射線総合会議論文集. 1994, vol. 21, p. 293-304.
- 7) 平成 10 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構速効型提案公募事業研究成果報告書「ダイオキシン等分解用多機能集積化触媒の開発」. 大阪ガス(株)・(株) KRI・(独) 産業技術総合研究所. 1998.