

光触媒環境材料を用いたダイオキシンの分解

Decomposition of dioxins by photocatalytic ecomaterial

セラミックス研究部門
Ceramics Research Institute

概 要

ダイオキシンは猛毒で、廃棄物の焼却施設などから多量に排出されており、深刻な問題となっている。これまで排ガス中のダイオキシンの処理方法として活性炭などによる吸着剤処理が用いられていたが、この方法はダイオキシンを吸着剤に吸着させるだけで、吸着剤をさらに無害化処理する必要があるなど、既存の技術ではダイオキシン処理が極めて難しかった。そこで、光を照射することによって強力な酸化還元力を生じ、ほぼ全ての有害有機化学物質を水や二酸化炭素などの無毒な物質に分解することができる光触媒シリカゲルを開発した。これを用いて排ガス浄化装置を開発し、焼却炉からの排ガスを通すことによりダイオキシン類を99%除去できた。

Abstract

Photocatalytic ecomaterial is prepared by coating TiO_2 transparent film on silica-gel bead. When irradiated by light, the photocatalytic ecomaterial generates strong oxidative potential and almost all organic substances are decomposed to water, carbon dioxide and others. An apparatus for decomposition of dioxins is constructed with the ecomaterial. The removal efficiency over 99% of dioxins has been obtained. The novel photocatalytic decomposition method using silica-gel beads coated by TiO_2 has been applied for the highly efficient treatment of water pollutants, acidic gases, and rank odor substances in environment.

1 はじめに

ダイオキシンは環境ホルモン(内分泌攪乱物質)の一種で発ガン性や催奇性を持ち、生殖機能障害、免疫機能障害を引き起こします。ダイオキシンの中でも2,3,7,8 - 四塩化ジオキシン(TCDD)は毒性が最も強く、わずか1gで一万人の殺傷能力があり、史上最強の毒物といわれています。ダイオキシンは廃棄物の焼却施設や、自動車、たばこ、火葬場、電気炉、小型焼却炉などが主な発生源となっており、1997年におけるダイオキシン類の排出量は毒性の最も強いTCDDの毒性に換算して6,330~6,370gにも上っています。

政府は1999年の埼玉県所沢市のダイオキシン騒動をきっかけにダイオキシン対策閣僚会議を設け、4年以内にダイオキシンの排出量を96年に比べ9割削減することを目指したダイオキシン対策推進基本指針を策定し、昨年7月、「ダイオキシン類対策特別措置法」が成立しました。この「ダイオキシン類対策特別措置法」は今年1月15日から施行され、ポリ塩化ジベ

ンゾ - パラ - ジオキシンとポリ塩化ジベンゾフランだけでなく、これまで除外されていたコプラナーPCBもダイオキシン類に含めて規制すると共に、焼却施設の排出基準を8~800倍厳しくし、未規制だった小型焼却炉や産業系の発生源にも規制の網がかぶせられることになりました。

これまで排ガス中のダイオキシンを処理する方法として活性炭や活性コークスなどの吸着剤処理が用いられていました。しかし、この方法はダイオキシンを吸着剤に吸着させるだけであり、ダイオキシンを吸着した吸着剤はさらに無害化処理することが必要でした。最近、ガス化溶融炉による処理法が注目されていますが、この方法は高温で連続運転する必要があり、処理コストが大きく、小型焼却炉に適用しにくいという欠点があります。しかも、このような化石燃料を用いた焼却処理ではエネルギー使用量が極めて大きく、化石燃料の枯渇や地球温暖化への悪影響も懸念されます。このように既存の技術ではダイオキ

シン対策が極めて難しいため、新しい有効なダイオキシン処理技術が待望されていました。

2. 光触媒技術

光触媒技術は、二酸化チタンなどの半導体に照射することによって生成する正孔と電子の酸化還元力を利用して環境汚染物質の処理を行うもので、化石燃料を用いなくてもほぼ全ての有害有機化学物質を光のエネルギーによって分解・無害化することができます。二酸化チタンは歯磨き粉や化粧品にも使用され、食品添加物としても認められている安全無毒な物質です。この二酸化チタンに光を当てると、太陽電池に使われているシリコンなどと同様、電子と正孔が生成します。

電子と正孔は非常に強い還元力、酸化力を持っており、水と溶存酸素などとの反応により、OHラジカル(水酸ラジカル)やスーパーオキサイドアニオン(O_2^-)などの活性酸素を生じます。このOHラジカルのエネルギーは、有機物を構成する分子中の炭素-炭素や、炭素-水素、炭素-窒素、炭素-酸素、酸素-水素などの結合エネルギーが100kcal/mol程度であるのに対し、120kcal/mol相当とはるかに大きいので、これらの結合を簡単に切断して水や二酸化炭素などに酸化分解することができるわけです。

このように二酸化チタン光触媒は、有毒な薬品などを使用せず、光さえあれば、ほぼ全ての有害有機化学物質を分解・無害化することができます。しかも、二酸化チタンは資源的にも豊富かつ安価で耐久性に優れた物質であり、光触媒自身は変化しないため半永久に使用できるなど、数多くの利点を持っており、有力なダイオキシン対策技術と考えられます。

3. 光触媒シリカゲル

光触媒反応は表面反応であり、環境汚染物質が光触媒の表面に接触して来なければ、分解などの反応を起こすことができないという特徴があります。したがって、比表面積の大きな光触媒ほど、環境汚染物質が光触媒の表面に接触しやすくなるため、分解性能が高くなります。そのため、これまで光触媒として粉末のもの、特に超微粒子のものが使用されてきました。しかし、粉末の光触媒を使用した場合、光触媒としての取り扱いが難しく、排気ガスの処理では光触媒が飛散し、水処理の場合には処理したものと触媒との分離や回収が困難で、連続的な処理ができないなどの欠点を持っており、実用化が困難でした。

そこで、このような欠点を改善するため、基材に固定化した酸化チタン固定化光触媒を開発しました。これを用いると取り扱いが容易になり、水処理なども連続的に行うことができ、メンテナンスフリーで使用できます。そして、光触媒の性能をさらに向上させるため、石英ガラスと同様に透明なシリカゲルを担体として使い、酸化チタン透明薄膜をコートした光触媒シリカゲル(写真)を開発しました。写真左は乾燥剤などとして使われているシリカゲル、右はそれに酸化チタン透明薄膜をコートした光触媒シリカゲルです。この光触媒シリカゲルは表面積が1g当たり300 m^2 もあり、細孔内の内壁まで酸化チタン透明薄膜でコートされています。シリカゲルは透明で光が内部まで入るため、光触媒反応が効率良く行われます。しかもシリカゲルはダイオキシンなどの環境汚染物質を吸着するため、効率良く分解処理することができます。

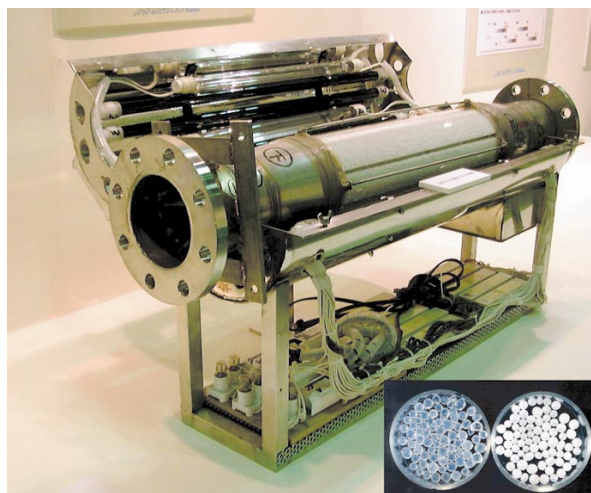


写真 光触媒排ガス浄化装置及び光触媒シリカゲル

4. 光触媒排ガス浄化装置

この光触媒シリカゲルを用いて排ガス浄化装置を作製しました。これは写真に示すように直径24cm、長さ1mの円筒形で、内部に16本の紫外線ランプ(計290W)が設置してあります。この中に直径3mmの光触媒シリカゲルが約10リットル充填されています。これを2基つないで、直接、廃棄物処理施設の焼却炉からの排ガスを1時間当たり約50 m^3 導入しました。そして、排ガスに含まれるダイオキシン類の濃度を測定した結果、焼却炉からの排ガス1 m^3 に含まれるダイオキシン類はTCDDの毒性に換算して78ngと基準ぎりぎりの値でしたが、排ガス浄化装置に通すこと

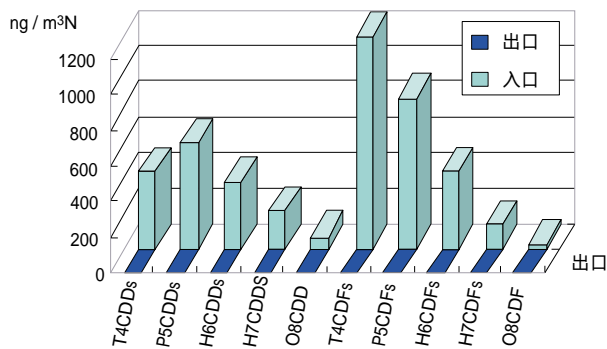


図 光触媒浄化装置入口と出口におけるダイオキシン同族体濃度

により99%のダイオキシン類を除去することができました。

実験後に光触媒シリカゲルを取り出して調べた結果、吸着しているのではなく実際に99%近いダイオキシン類が分解されていることが分かりました。そして、ダイオキシン類には塩素数の異なったいろいろな同族体がありますが、図に示すようにそれらが全て分解されていることが分かりました。しかも装置を大型化して実験を行った結果、ダイオキシン類の中でこれまで処理が難しいと言われていたコプラナーPCBも、99.99%分解することができました。

このようにダイオキシン類を効率良く分解することができたのは、透明で球状の光触媒を立体的に配置し、排ガス中のダイオキシン類と光触媒の接触面積を大きくすることができたためです。平面状の光触媒では排ガスを吹き付けても排ガスに含まれるダイオキシンが光触媒と接触しにくいいため、なかなか分解されませんが、写真に見られるように立体的に配置された構造になっていると排ガスに含まれるダイオキシンが光の当たっている光触媒に効率良く接触するため、速やかに分解が行われるようになったわけです。しかも光触媒シリカゲルは熱触媒としても働いていて、排ガスの熱を利用してダイオキシン類を酸化分解していました。

この排ガス浄化装置はヤマダ・インダストリー株式会社や新東工業株式会社など、高い技術力を持った日本の企業との連携によって開発できたものであり、排ガスを高温のまま処理することができ、省エネ

ルギーで、しかも装置が非常にコンパクトで構造も簡単であり、ダイオキシンそのものを分解するため二次処理が不要で触媒も安全無毒、これまで困難であった小型の焼却炉の排ガス浄化にも適用可能であるなど、数多くの利点を持っています。

実際の使用においては排ガスの一部を取り出して処理するのではなく、焼却炉からの排ガス全部を装置に通して処理することになります。今年、まず産業廃棄物処理施設で第一号機が、次いで地方自治体でも近々稼働する予定であり、これからの普及と環境浄化への貢献が期待されます。