

# 論文内容の要旨

論文題目 Study on Adsorption and Decomposition of Water-dissolved Ozone and Organics on High Silica Zeolites

(ハイシリカゼオライトにおける水中溶存オゾン・有機物の吸着と分解に関する研究)

氏名 藤田洋崇

(要旨)

オゾン処理は脱臭、脱色、殺菌、有害有機物の酸化分解等の多様な機能を担い、現在、浄水・排水をはじめとする水処理の分野で必要不可欠な単位操作のひとつとなっている。しかしながら、処理対象有機物の種類(例えばTCE(トリクロロエチレン)、アセトアルデヒド、エタノール等)によってはオゾンとの反応速度が小さく実プロセスにおける短時間の処理ではほとんど分解が不可能であったり、オゾン処理によって意図しない有害副生成物(例えばブロム酸、アルデヒド類、ケトン類、臭化有機物)が生成する等の問題点が指摘されている。これらの問題を解決する方法は現在のところ十分に確立しているとは言いがたい。特に後者の問題は人の健康に悪影響を及ぼす意味で非常に深刻であり、有効な手法の開発が望まれる。以上のような背景から本研究ではハイシリカゼオライトのマイクロ細孔を反応場としたオゾン処理プロセスに着目した。ハイシリカゼオライトは強い疎水性を有し、オゾンと分子サイズの小さい処理対象有機物に対して優れた吸着能力を有している(後述)ため、その細孔内にオゾンと処理対象有機物が高度に濃縮された反応場を形成することができ、処理対象有機物の分解速度を著しく増大することができる。また用いるハイシリカゼオライトの種類によって表面疎水性及び、細孔径が異なることからオゾン、処理対象有機物のハイシリカゼオライト上への濃縮度合いもそのハイシリカゼオライトに固有なものとなる。従ってハイシリカゼオライト上にはゼオライト種に固有で且つバルク水中とは全く異なった新たな反応速度の分布が発現することとなる。すなわち処理の対象とする系に対して適切な吸着剤を選定、導入することにより、

好ましい反応（例えば有害有機物の分解）を促進させると共に、好ましくない反応（主にオゾンによって有害副生成物を生成する反応）の抑制が期待できる。

以上のような新しいオゾン処理プロセスの開発及びその構築を目指し、本論文では現状のオゾン処理の抱える問題点を整理したうえで(Chapter 1)、水中溶存オゾンの吸着と分解 (Chapter 2)、吸着相でのオゾンと処理対象有機物の反応とそのメカニズム (Chapter 3、Chapter 4)、本プロセスの可能性と限界 (Chapter 5) といった本提案プロセスの構築に必要な基礎的事項の解明を目的とした。各章の詳細は以下の通りである。

Chapter 2 では研究の第一歩としてまず、水中溶存オゾンの吸着特性について検討を行った。吸着剤充填カラムに一定濃度のオゾン水を流通し、破過曲線の測定を行いその吸着特性を調べた。また、十分に破過に到達した後に同カラムに蒸留水を流通することにより脱着特性も調べた。吸着剤としては上記のハイシリカゼオライト (ZSM-5、モルデナイト、US-Y) の他に、比較のためシリカゲル、活性炭を用いた。活性炭はオゾンを実安定に保持することなく、瞬時に分解した。また低温気相での優れたオゾン吸着剤として知られているシリカゲルは液相では全くオゾンを実着しなかった。これに対しモルデナイトや ZSM-5 といったハイシリカゼオライトは優れた吸着能力を示し、新たな溶存オゾンの吸着剤として非常に有望であることが示された。また吸着されたオゾンはオゾンのまま脱着されることから、ハイシリカゼオライト細孔内にオゾンはある程度安定に吸着保持されることが示され、従ってこのような ZSM-5、モルデナイトの細孔には高度にオゾンが濃縮された反応場が実際に形成されることが証明された。しかしながら US-Y は殆どオゾンを実着せず、ゼオライト種により大きく吸着能力が異なることがわかった。種類別に整理するとオゾン吸着能力は ZSM-5>モルデナイト>>US-Y であった。また同種類のゼオライトでもシリカアルミナ比が大きくなるほど（疎水性が高い程）、溶存オゾンの吸着能力は増大した。従って溶存オゾンの吸着に関して、細孔構造、シリカアルミナ比が支配的因子であることが分かった。

Chapter 3, 4 では以上のような ZSM-5、モルデナイトを用いて実際にハイシリカゼオライト導入下での処理対象有機物の分解について検討を行った。吸着剤充填管型反応器を用いてバルク水中でオゾンとの反応が遅い TCE、アセトアルデヒド、エタノールとオゾンの反応を観察した。反応速度は TCE、アセトアルデヒド、エタノール

ール共にハイシリカゼオライトを導入することによりバルク水中での反応と比べて著しく増大した。また最もオゾン及び TCE の吸着能力が高い ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3000) を導入することにより TCE とオゾンの見掛けの反応速度は境膜での拡散が完全に反応を律する、理論上の最大値に到達することが示され、吸着相での反応速度は非常に大きいことが示唆された。実際、アセトアルデヒドやエタノールとオゾンの吸着相 (ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 30、80、 3000)) での反応速度はバルク水中の  $10^4 \sim 10^5$  倍程度大きいことが分かった。更に反応速度増大のメカニズムに対してより詳細な検討を行った。TCE とオゾンの見掛けの反応速度は TCE とオゾンの吸着能力が高いハイシリカゼオライトを用いる程大きいことから、本提案プロセスにおける反応速度増大は上記のようにオゾンと処理対象有機物がハイシリカゼオライト上に高度に濃縮された反応場を形成するためであることが定性的に示された。また反応の活性化エネルギーをアレニウスプロットによって求めたところ、吸着相とバルク水中での値は殆ど変わらず、従って吸着相での反応メカニズムはバルクでの反応メカニズムと基本的に同じであることが示唆された。このことから頻度因子の増大、すなわち吸着による濃縮が反応速度の増大に大きく寄与していることが示された。そこで高濃度反応場のオゾン、処理対象有機物の仮想的な濃度を吸着容量をもとに算出することにより、ハイシリカゼオライト細孔中での反応速度をある程度定量的に説明、もしくは予測することを試みた結果、予測値と実測値はおおまかな一致を見せ、提案した方法の妥当性が示された。実際にこの予測法を用いて様々な処理対象有機物の反応速度を調べたところ、吸着相中にはバルク水中とは全く異なった新たな反応速度の分布が現れることがわかった。反応速度の値が吸着剤を導入することによって、相対的に大きく逆転する場合も示され、目的とする系に適切なハイシリカゼオライトを導入することにより好ましい反応の促進、好ましくない反応の抑制が同時に可能であることが示唆された。以上から本研究で提案したハイシリカゼオライト吸着相を利用したオゾン処理プロセスは処理速度、有害副生成物といった従来のオゾン処理の問題の双方を同時に解決できる非常に有望な処理であることが示された。

Chapter 5 ではその適用範囲の明確化を上記の書く速度論的検討をもととして行い、本提案プロセスの可能性と限界について検討を行った。