

論文の内容の要旨

論文 題目 Decomposition of Dilute Trichloroethylene by
NonThermal Plasma Process combined with Catalysts
(触媒を併用した非熱平衡プラズマプロセスによる
低濃度トリクロロエチレンの分解処理)

名前： 韓 尚甫 (Sangbo Han)

人間活動に伴って大気中に放出される揮発性有機化合物(VOCs:Volatile Organic Compounds)や窒素酸化物(NO_x:Nitric Oxides)などのガス状の大気汚染物質は直接的・間接的に人体に悪影響を及ぼすことから環境汚染物質に関心を集め、この分解・除去の目的で多くの研究が行なわれている。VOCsの中には、オゾン層を破壊する塩素フッ化炭素(CFC)の他に多くの物質が知れており、発ガン性があるもの、地球温暖化を促すもの、シックハウス症候群を引き起こすものなど多くの有害物質が含まれる。トリクロロエチレンは半導体工場、光学部品工場やセラミック産業など広い分野で脱脂洗浄剤や溶剤分解媒体として広く使用されており、大気への放出はかぎり減らす必要がある。クリーンルームにおいても作業員への影響、製品への影響など今後解決すべき課題が多い。大気圧非熱平衡プラズマを応用したガス処理では、他の化学的方法に比べて非常に反応性が高いラジカルを利用可能ため、短時間で有害物質の除去が可能であることが知られている。反面、コストや後処理として副産物処理する必要があるなどの問題が山積している。そのため、非熱平衡プラズマのミクロな反応機構に関する研究、および触媒や添加物などを用いて効率向上を目指した研究が増加している。

本論文は非熱平衡プラズマプロセスを用いて低濃度トリクロロエチレンの分解処理に対する触媒効果を評価したものである。したがって、バリア放電リアクタを利用してトリクロロエチレン分解効率を改善すると共に酸化副産物の生成を減らす環境浄化に必要なパラメータを実験的に調べた。触媒によるオゾン分解反応を積極的に利用することで、より一層の効率向上を目指している。

本論文は全体で六章から構成される。第一章は、非熱平衡プラズマの定義、有害ガスの分解に関する最近の研究動向及び非熱平衡プラズマの基本的なパラメータ、プロセスの効率の計算方法などを紹介している。第二章では、実験の構成、バリア放電リアクタの放電特性などを説明している。それ以降の章においては、実際に行なった実験結果に関して述べている。まず、放電リアクタの下流に二酸化マンガンを設置の有無により低濃度トリクロロエチレンの分解特性がどのように変わるかについて実験的に示した。放電リアクタのみでトリクロロエチレンを処理した場合は、放電電力の増加に伴いトリクロロエチレンの分解効率が改善されるが、酸化生成物のDCAC(Dichloro-acetylchloride)が増えることと、トリクロロエチレンの分解最終生成物である酸化炭素(CO, CO₂)が少ないことがわかった。トリクロロエチレンを完全に無害化するためには中間生成物をで

きるだけ排除し、最終酸化物質の水と酸化炭素にしたい。それには、さらに強い酸化反応が必要なことが判明した。処理流量を減らして単位体積に投入するエネルギー(比投入エネルギー)を増加させて、トリクロロエチレンの分解効率をほぼ100%にしても、酸化炭素への変換は50%以下であり、酸化が不十分なことが判断した。一方、放電リアクタの下流に二酸化マンガンの充填領域を設けて、プラズマで作られたオゾン分解させた場合、放電リアクタのみの場合と比較すると、同じ比投入エネルギーではトリクロロエチレンの分解効率が改善することが分かった。これは、二酸化マンガン表面でのオゾン分解に伴って、放電リアクタで未分解のトリクロロエチレン、副産物などが酸化分解して酸化炭素への変換効率が改善されたことを意味している。この二酸化マンガン表面反応で Cl_2 、 ClO 、 ClO_2 などの中間生成物が影響している可能性は高い。したがって、放電リアクタのみの場合と比べて、二酸化マンガン併用の方がトリクロロエチレンの分解効率は改善され、副産物も大きく減少することが可能なことが確認できた。放電プラズマでトリクロロエチレンの分解率が低い場合には、トリクロロエチレンが触媒の表面でTCAA(Trichloro-acetaldehyde)に変換されることもわかった。

空気のみを放電リアクタで処理した後に、トリクロロエチレンを含んでいるガスと混合させる方法、即ち、放電リアクタをオゾナイザとして利用する間接方法がある。この場合、混合するだけではトリクロロエチレンが分解しないことから、気体中のオゾンは比較的安定であることが分かった。混合したガスを二酸化マンガンに接触させてオゾン分解に伴うトリクロロエチレンの分解を調べると、トリクロロエチレンは酸化炭素への変換は少し増加するだけで、主にTCAAという生成物に変換されていることがわかった。

放電リアクタで生成される酸化生成物(DCAC)を減らすことと共に酸化炭素へ変換する目的で、空気にアルゴンを0~25%混入した場合、酸素分圧を0~20%の間で変化させた場合、水分濃度を変えた場合のトリクロロエチレン分解効率への影響を測定した。二酸化マンガン表面のオゾン分解反応によって生成される酸素ラジカルによって、トリクロロエチレンはTCAAに酸化される。放電リアクタ内での反応は酸素ラジカルの他に電子や各種イオンの相互作用によって主にDCACに酸化されると考えられる。

そして、触媒表面の酸素ラジカルによるトリクロロエチレンの分解反応を確認することと共に放電リアクタでの球形粒子を含めた反応における相互作用を調べる目的で、放電リアクタに粒子を充填した場合について実験結果をまとめた。二酸化マンガン球形アルミナ(直径:2mm)粒子の表面に付着させたもの、あるいは球形アルミナ粒子のみをバリア放電リアクタの中に入れた場合、普通のバリア放電リアクタの粒子なしで処理した場合と比較して電界分布の変化により放電そのものが変化する。そのため、触媒の併用効果と放電変化の影響の分離が難しいことから、本研究は最終の結果のみを重視して調べた。その結果、二酸化マンガンの触媒を付着させたものと比較して、アルミナ粒子のみでは残存オゾンが多く、トリクロロエチレンの分解生成物としてはバリア放電リアクタのみの場合と同じDCACが多く生成される。分解反応はバリア放電リアクタのみの場合と

ほとんど同じであることがわかった。二酸化マンガンを付着させたアルミナ粒子の場合は、残存オゾンはかなり減少しており、また、酸化炭素への変換率も向上していた。これはオゾン分解触媒の二酸化マンガン表面反応でTCAAが多い事実とも一致する現象である。球形アルミナ粒子を充填した場合には、残存オゾンが多いため、放電リアクタの下流に二酸化マンガンを設置することで、オゾン分解反応に伴いトリクロロエチレンとDCACも分解できることを確認した。

以上これらの結果から、低濃度トリクロロエチレンの分解には、二酸化マンガンを下流に置くことで、分解効率の増加と酸化炭素への変換率の向上を実現できた。また、代表的な中間生成物であるTCAAとDCAC生成の割合が二酸化マンガンによって大きく影響させることを判明させ、プラズマと化学反応の分担が明らかにした。