

5. 動的磁気特性を利用した排ガス処理技術の開発に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 菊川伸行

重点強化事項 大気環境

研究期間 平成 12 年度～平成 15 年度

研究予算総額 98,529 千円

研究の背景と目的

有機系有害大気汚染物質は、発ガン性等の健康被害や光化学スモッグ等様々な環境被害を引き起こすとして問題となっているが、これらのうちの相当量は、クリーニング、金属メッキ業等の中小企業から排出されている。

排ガス処理技術としては、分解・燃焼法、吸収・吸着法、生物処理法などがあり、それぞれ一長一短があるが、いずれも高価で中小企業で採用できる既存技術はない。このうち、吸着回収法は多方面に使用されているが、吸着質の脱離回収ではスチームを熱源として用いることが多いため、大規模かつ高額な装置となっており、また、廃水処理が問題となっている。したがって、廃水処理を必要としない、コンパクトで操作性が簡易、かつ安価な技術の開発が緊急の課題である。

本研究は、以上の情勢に鑑み、吸着回収装置小型化の最大の障害となっているスチーム方式に替わる、新しい直接加熱技術の開発を行うものである。具体的には、交流磁界下での磁気ヒステリシス発熱特性などの動的磁気特性等を吸着質の脱離回収に利用する新たな排ガス処理技術の開発、並びにそれに適した、磁性を有する多孔性材料の開発を目的とする。

研究の成果

本研究の遂行に当たって、大きくは以下の二つの項目に分けて進めてきた。

- 1)磁性多孔体の創製:大きな保磁力・飽和磁化、適切なキュリー温度等、必要とされる磁気特性を有する磁性多孔体の合成手法を確立する。
- 2)磁性多孔体を利用した排ガス処理システムの検討:創製された磁性多孔体の特異な性質を利用した排ガス処理システムについて工学的に検討し、簡易型排ガス処理装置のプロトタイプを提案を行う。

主な研究要素としては、以下の点が挙げられる。

・磁気ヒステリシス加熱のためには、含有される磁性微粒子は粒径 20～50nm で、良く結晶化した粒子が最も望ましい。このような磁性微粒子を含有する磁性多孔体の合成例は極めて少ない。

・本研究の主要課題は吸着技術でなく脱離技術、それも動的磁気特性というこれまで用いられたことのない原理を初めて応用した脱離技術の開発である。そのため、工学的検討に使える既存データはほとんど無い状態であるが、脱離液化回収の生命線となる一様加熱、急速加熱を達成する条件の把握が大きな研究要素である。

以下、各々の項目について、本研究で得られた成果の概略を紹介する。

1) 磁性多孔体の創製

(1) 磁気ヒステリシス発熱に適した磁性微粒子として、乾式に属する二方法(熱プラズマ法及びグリシン-硝酸塩法)を用いて、良結晶性、単相の数十 nm の Zn 置換スピネル型フェライト微粒子を調製する条件を確立した。特に、グリシン-硝酸塩法は原料溶液調製からフェライト微粒子を得るまで数十分という迅速合成法である。調製した磁性微粒子(Mn-Zn フェライト)の透過電子顕微鏡(TEM)像の一例を、グリシン-硝酸塩法(図 1)とプラズマ法(図 2)に示す。本研究においてキュリー点、保磁力の異なる数十種類以上の磁性微粒子を合成した。それらは、磁気特性と発熱特性との関係を把握するための供試材料として、また、磁性多孔体を合成するための原料として活用された。これ以外にも、既存吸着剤と物理混合することによって安価に磁性多孔体を提供するための素材としての利用も可能である。

(2) シリカ系の磁性多孔体として二種類の合成方法が開発された。一つは二段階合成法で、あらかじめ磁性微粒子を調製し、これをシリカ多孔体合成工程に組み込むものである。他方は、シリカ源と金属イオンを含んだ均質水溶液から直接磁性多孔体を合成できる方法である。両者とも、充填層での利用に適した球形状をしており、高飽和磁化(磁性体含有量最高 51wt%)、高比表面積(500 m²/g 以上)等優れた特性を示した。磁性多孔体の特性の一例として、図 3 に切片試料の TEM 像を、図 4 にヒステリシス曲線の二例を示す。図 3 ではシリカマトリクス中に 100nm 未満のフェライト微粒子が高分散しているのがわかる。

さらに、800m²/g 以上を維持したまま疎水性を付与することもでき、VOC 吸脱着特性の更なる向上策も得られた。図 5,6 に疎水性シリカ多孔体の H₂O 吸着等温線、ベンゼン吸着等温線を示す。疎水性とともに VOC 吸着特性 - 特に低相対圧の立ち上がり(図 6c) - も向上しているのがわかる。

(3) 炭素系磁性多孔体についても二つの方法が開発された。一つ目はキトサンの錯形成能を利用したもので、Fe, Ni, Co のキトサン錯体を炭化・水蒸気賦活するものである。Fe 錯体から合成した磁性活性炭は VOC 吸着特性に優れたものであった。もう一つの方法は、既成活性炭表面をセラミックスで被覆する方法である。この被覆活性炭の体積当たりの表面積は、図 7 に示すように、20%程度までなら表面被覆によっても減少しないことも見いだされた。表面のポアを潰すことなく被覆できるということである。また、トルエン吸着等温線測定によって吸着特性は元活性炭と変わらないことも確かめられた。

これまで開発したシリカ系、炭素系の磁性多孔体の中で、被覆活性炭が最も調製が容易でしたがって最も安価な作成法と考えられる。小型吸着回収装置の実用化開発に際しての吸着剤として当面の最適なものと結論づけられた。ただし、シリカ系磁性多孔体は難燃性、耐熱性等炭素系と相補的な特長を有するので今後とも開発を続ける必要がある。

2) 磁性多孔体を利用した排ガス処理システムの検討

(1) 交流磁界下での磁性粉末と磁性多孔体の発熱特性を把握した。用いた周波数は IH 調理器具等に使われる周波数帯の 56kHz、並びに電子レンジに使われている 2.45GHz である。どちらの周波数においても、磁性体

がそのキュリー点以下の一定温度に迅速に加熱されることを確認した。一例を図 8(高周波)、図 9(マイクロ波)に示す。これによって、動的磁気特性を利用した加熱法は特異な優れた加熱法であることが確かめられた。また、高周波磁界での発熱挙動をシミュレートできるモデル式を提案することもできた。さらに、56kHz の高周波磁界では、金属磁性体粉末や磁性体被覆活性炭のキュリー点制御も可能であることを見いだした。図 10 はグリシン-硝酸塩法で合成した Ni-Zn フェライトを表面被覆した活性炭を高周波磁界によってヒステリシス加熱したときの熱画像、及びその直径方向の温度分布図である。磁場コイル内で一様に発熱できていることがわかる。

(2)タルクやアルミナ等の絶縁体で被覆した活性炭は、マイクロ波照射下で異常放電を起こすことなく安定な発熱挙動を示すことを見いだした。図 11 の被覆無し活性炭では盛んに火花放電が起こり、温度も大きく変化しているが、タルクで被覆した活性炭は速やかに一定温度に安定するのがわかる。この到達温度はマイクロ波パワーの調節により制御可能であることもわかった。

(3)こうしてスチームを用いない吸着剤直接加熱技術が開発されたので、実際に VOC を供給して吸着脱離挙動を検討した。タルクを被覆した活性炭を用いてトリクロロエチレンを吸着させ、マイクロ波照射によって脱離させたときの一例を図 12 に、また、プラズマ合成 Ni-Zn フェライトを 21%含有したシリカ多孔体にベンゼンを吸着させたのち、高周波磁界、並びに電気炉で脱離させたときの一例を図 13 に示す。両者とも、脱離ピークが極めて鋭く、数分のうちに脱着できていることがわかる。図 12 においては、230 までの収率は平均で 93%であった。その他の条件でも行ったが、おおよそ 90%以上の収率であった。

さらに、本方式ではスチーム脱離とは違ってパージガスは存在しないことに鑑み、脱離 VOC を冷却液化する新たな手法の考案も行った。これを組み込んで各構成要素の仕様を定め、吸着回収装置のプロトタイプを提案することができた。

研究のまとめ

中小発生源からの VOC 排出抑制技術をめざして、特に吸着回収装置小型化の最大の障害となっているスチーム脱着に替わるものとして、動的磁気特性等を利用した新しい吸着剤直接加熱技術とそれに適した吸着剤の開発を進めてきた。

その結果、新たな技術シーズとして、磁性を付与された吸着剤の高周波磁気加熱技術と、絶縁体被覆活性炭のマイクロ波加熱技術が開発され、吸着脱離試験において VOC の迅速・高濃度脱離が確認できた。また、そのための新たな吸着剤技術として、炭素系、シリカ系のいくつかの新しい吸着剤の合成技術・修飾技術が生み出された。さらには、既存吸着剤に表面被覆、または物理混合して用いることができる、良結晶性、高保磁力の磁性ナノ粒子の迅速・簡便な合成技術も確立することができた。

新技術としての動的磁気特性等を利用したスチームレス脱着技術が基礎研究レベルで成功したので実用化に向けて早急に取組を進めたい。そのため、ベンチャーを立ち上げて小型スチームレス吸着回収装置の開発を早急に図ることとした。本技術が実用化されれば VOC のかなりの部分を占める中小発生源における対策技術が生まれることになるので波及効果は極めて大きいものと考えている。

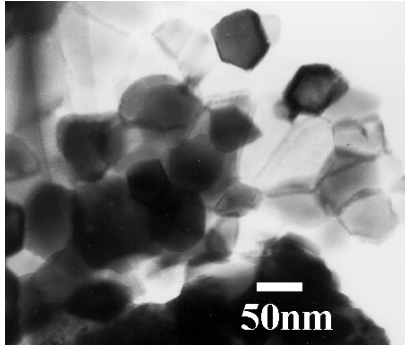


図1 グリシン-硝酸塩法微粒子のTEM像.

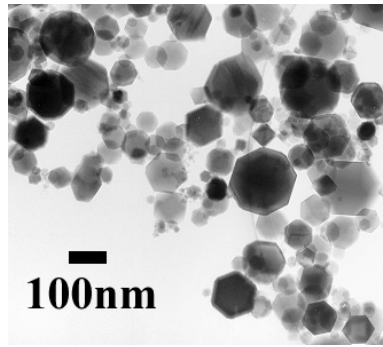


図2 プラズマ法微粒子のTEM像.

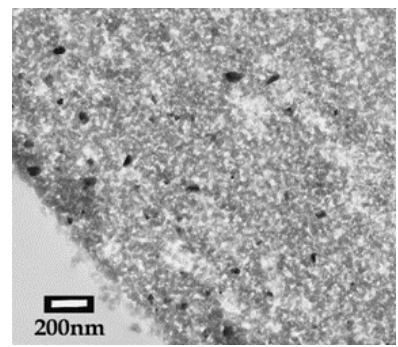


図3 磁性多孔体切片試料のTEM像.
Mn-Zn フェライト 3.30% 含有,
800 焼成, 793 m²/g.

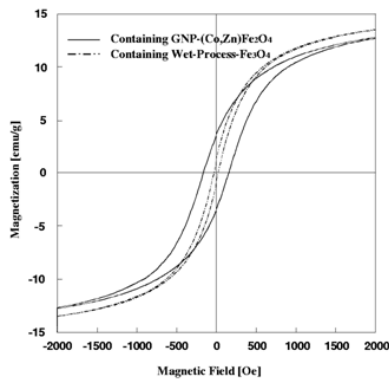


図4 磁性多孔体の磁化曲線.

実線:GNP 法 Co-Zn フェライト 20%, 980 m²/g.
破線:湿式合成マグネタイト 30%, 860 m²/g.

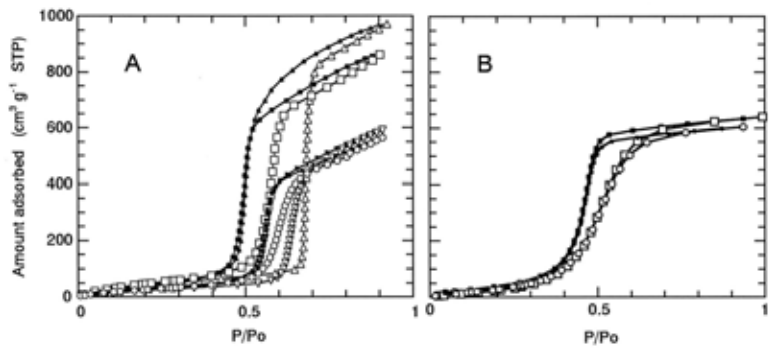


図5 (A)疎水性シリカ多孔体 H₂O 吸着等温線 .

(), () 有機修飾 Si 原子 18%; (), () 同 39%.
, は 1 次, , は 2 次吸着等温線. (B) 市販活性炭素繊維の H₂O 吸着等温線. は 1 次, は 2 次吸着等温線. 塗りつぶしは脱着等温線を示す.

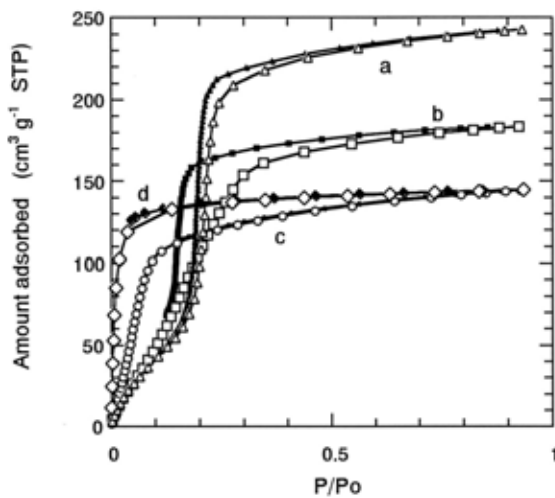


図6 有機官能基修飾多孔性シリカ粒子の C₆H₆ 吸着等温線. (a)有機修飾 Si 原子 9%, (b)同 18%, (c)同 39%, 及び(d)市販活性炭素繊維. 塗りつぶしは脱着等温線を示す.

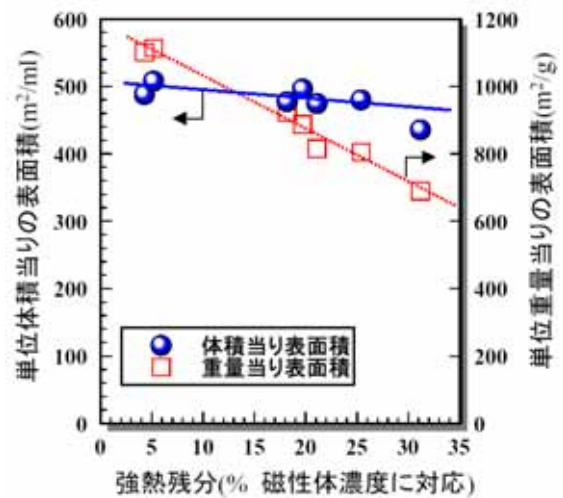


図7 被覆活性炭の表面積と被覆量との関係.

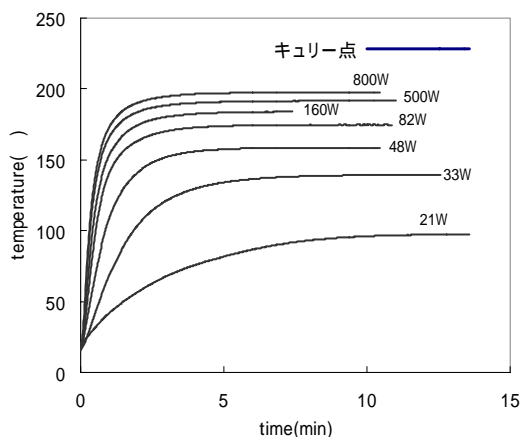


図8 高周波磁界(56kHz)による磁性微粒子の温度-時間曲線. Mn-Znフェライト, キュリー点:228

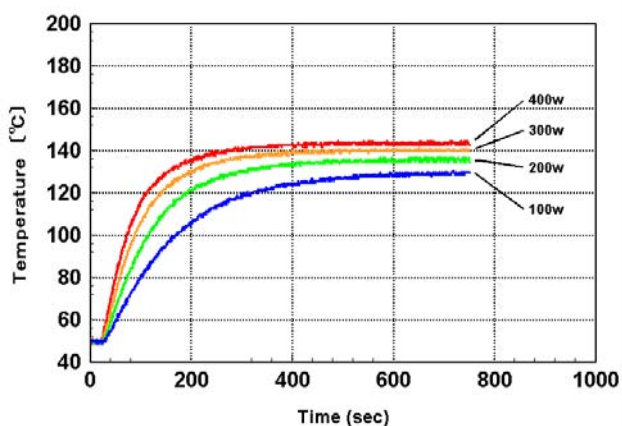


図9 マイクロ波(2.45GHz)による磁性粉の温度-時間曲線. Ni-Znフェライト, キュリー点:152

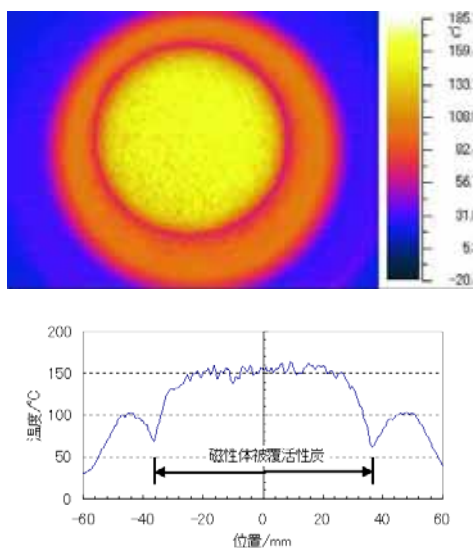


図10 磁性体被覆活性炭の高周波加熱時の熱画像(上)と温度分布(下)

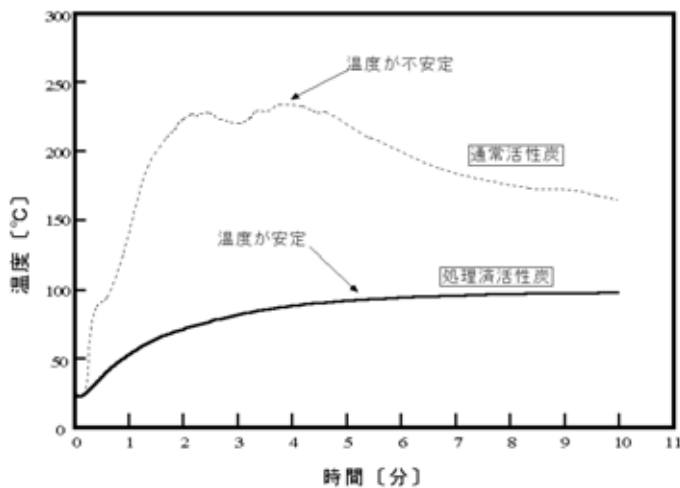


図11 活性炭のマイクロ波照射時における表面被覆の効果

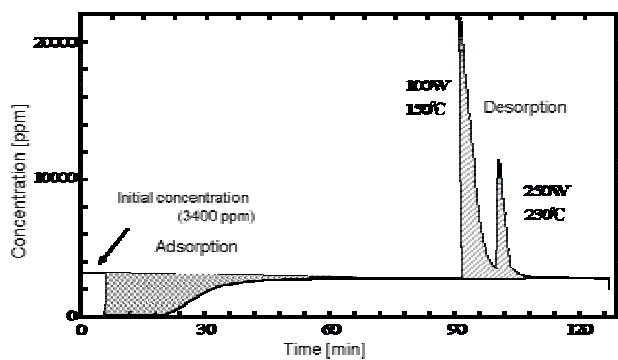


図12 タルク被覆活性炭によるトリクロロエチレン吸着脱離特性. マイクロ波(2.45GHz)照射.

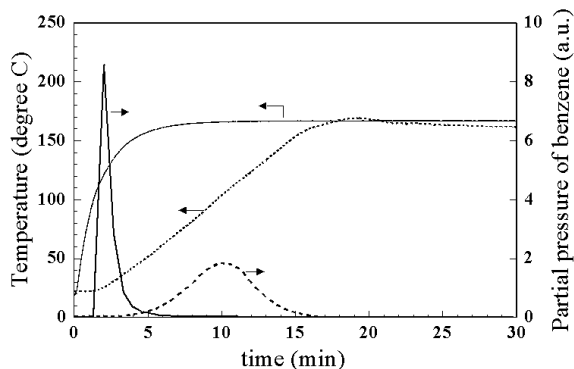


図13 シリカ磁性多孔体によるベンゼンの脱離特性. 実線:高周波加熱. 破線:電気炉加熱.

研究発表

発表題名	掲載誌/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表)			
・ Mesoporous silica spheres via 1-alkylamine templating route	Microporous and Mesoporous Materials Vol.44-45	2001.5	小菅、P.S. Singh
・ Preparation of Spinel-Type Ferrite Fine Particles via Plasma Route Using Amorphous Citrate Gel as a Precursor	Japanese Journal of Applied Physics Vol.41	2002.10	菊川、菅澤、小林
・ Direct Synthesis of Porous Pure and Thiol-Functional Silica Spheres through the S ^X I ⁺ Assembly Pathway	Chemistry of Materials Vol.15	2003.9	小菅、村上、菊川、竹森
・ Morphological Control of Rod- and Fiberlike SBA-15 Type Mesoporous Silica Using Water-Soluble Sodium Silicate 他	Chemistry of Materials Vol.16	2004.3	小菅、佐藤、菊川、竹森
(口頭発表)			
・ GNP 法によるナノ構造スピネル型フェライト粒子の合成と磁気特性	日本化学会第 79 春季年会	2001.3	菊川
・ 吸着脱離へのマイクロ波の応用	マイクロ波効果応用シンポジウム in 高松	2001.7	小林
・ Novel VOC Treatment Technique Using Magnetic Heating Effects under Microwave or High-Frequency Magnetic Fields (1) Magnetic Hysteresis Heating Characteristics under High-Frequency Magnetic Fields.	International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields	2002.11	菊川、小林、菅澤、長野
・ Novel VOC Treatment Technique Using Magnetic Heating Effects under Microwave or High-Frequency Magnetic Fields (2) Magnetic Heating Characteristics under Microwave Irradiation	International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields	2002.11	小林、菊川、菅澤、金、長野
・ マイクロ波を用いた加熱脱離の基礎的検討	第 68 回化学工学会年会	2003.3	小林、菊川、菅澤、長野、毛利、柳、金
・ Preparation of Composites of Plasma-Synthesized Fine Ferrite Particles Dispersed in Porous Silica and its Application to a New VOC Treatment Technique 他	16th International Symposium on Plasma Chemistry	2003.6	菊川、小林、菅澤、小菅、竹森、長野