

高温高压条件下における 2,4-D の分解について

大阪産業大学 学生会員 橋本 政明

金光 大介

大阪産業大学 正会員 尾崎 博明

正会員

濱崎 竜英

1.はじめに 内分泌攪乱化学物質は難分解性であることから、分解が不完全であったり分解に長時間が必要ななどの多くの問題がある。そこで内分泌攪乱化学物質の処理対策の1つとして、強力で短時間に分解が可能な方法として注目されている超臨界水酸化法に着目し、内分泌攪乱化学物質の1つであり発がん性や染色体異常が疑われる2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)の高温高压条件下における分解挙動について検討を行った。超臨界水酸化法はエネルギー消費を伴うため省エネルギー化を目指してTiO₂/TiCセラミックが触媒として利用可能か検討した。

2.実験方法 反応装置は、耐圧硝子工業株式会社のTSC-0096型を用いた。装置は、バッチ式で反応容器(ハステロイC-22製)の内容量約96mL、最高使用圧力40MPa、最高使用温度400である。

容器内に2,4-D(100mg/L)を適量入れ、装置を100rpmで撹拌しながら容器を加熱した。目的の条件下で30分間反応させ、反応液中の2,4-DをHPLCにより分析した。また、触媒として利用できるか検討するためTiO₂/TiCセラミックを添加する実験を行った。同セラミックは、Ti粉末とC粉末をモル比で1:1に混合して、直径20mm×厚さ5mmのペレット状に成型したものを2700以上で燃焼合成した物である。合成されたセラミックの表面はTiO₂で内部はTiCで構成されている。なお同装置の圧力は反応温度と反応物の仕込み量により決まる。温度と圧力を変化させた実験(Run 1~4)の条件を表1に示す。各Runともセラミック添加(試料重量に対して10%)とセラミック無添加の2通りの実験を行った。なお、Run 4のときのみ超臨界状態である。また、別にセラミック添加量を変化させた実験を行った。

表1 実験条件別の温度、圧力

実験条件	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
温度(°C)	200	250	300	400
圧力(MPa)	1.6	4	8.8	26

3.実験結果と考察 図1に2,4-D残留濃度と各条件での実験結果を示す。温度と圧力が上昇すると2,4-D残留濃度が低くなっており、Run 4では2,4-Dは検出されなかった。また、セラミック添加と無添加とを比較すると、前者の方が2,4-D残留濃度が低くなっており、セラミックが触媒として作用していることがわかった。また、超臨界状態であるRun 4ではセラミック添加、無添加のいずれの場合も2,4-Dは検出されなかった。また、Run 3で急激に2,4-D残留濃度が低くなっていることから、300以上の条件が分解に適しているといえる。

同様に各実験の反応液中のTOC残留濃度を図2に示す。温度と圧力が上昇するとTOC残留濃度が低くなっており、セラミック添加、無添加で見るとRun 1、2ではセラミック添加の方が、また、Run 3、4ではセラミック無添加の方がTOC残留濃度が高くなっている。これは、セラミックを添加した場合はそれからの炭素の溶出がありRun 1、2ではセラミックからの溶出量の方が分解量より多く、Run 3、4では分解量の方が溶出量より多いためと考えられる。

図3にRun 3でセラミックを添加した場合のHPLCのクロマトグラムを示す。2,4-Dのピークは非常に小

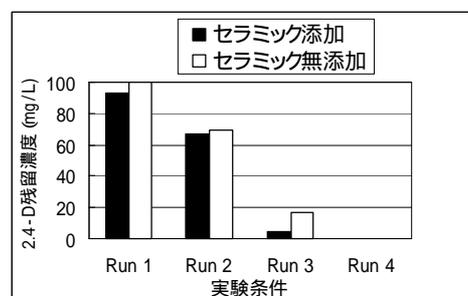


図1 各実験における 2,4-D 残留濃度

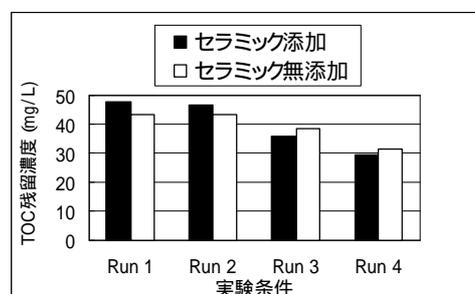


図2 各実験における TOC 残留濃度

キーワード 2,4-D, TiO₂/TiC セラミック, 触媒, 高温高压水

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1 大阪産業大学大学院工学研究科, TEL: 072-875-3001(内 3737)

さく、分解していることがわかるが、他に大きなピークが出現した。ここでは、これらのピークを A 群、B 群、C 群と呼ぶ。

図 4 に Run 3 のセラミック無添加の場合のクロマトグラムを示す。図 3 と比較して 2,4-D のピークが大きく、A 群に相当するピークはないが、とくに C 群は大きなピークを示した。このことより、セラミックは 2,4-D の分解に対して触媒として作用していると同時に、C 群に対しても触媒として作用していることがわかる。

温度 300、圧力 8.8MPa の条件でセラミック添加量を変化させた時の 2,4-D 残留濃度を図 5 に、TOC 残留濃度を図 6 に示す。セラミック添加量の増加とともに 2,4-D 残留濃度が減少しているが、セラミック添加量を 10% 以上に増加させても 2,4-D 残留濃度はあまり減少しなくなった。

一方、TOC 残留濃度はセラミック添加量が 10% までは減少しているがそれ以上の添加量では残留濃度が増加した。これはセラミックから炭素が溶出したためだと考えられる。

図 7 にセラミック添加量 5%、図 8 に添加量 30% の時の HPLC のクロマトグラムを示す。

いずれの場合も ABC 群全てのピークが出ているが、図 8 の A 群が大きなピークを示している。そのため、A 群のピークはセラミックを添加することにより、また、B 群 C 群は 2,4-D の分解によって生成されると考えられる。

6. 結論 2,4-D を含む溶液に TiO_2/TiC セラミックを添加し高温高压下条件下で反応を行なうと 2,4-D の分解が速く進んでいることから、 TiO_2/TiC セラミックは触媒として利用できることがわかったが、2,4-D の分解及び TiO_2/TiC セラミックの投入により副生成物が生成された。2,4-D の分解は温度や圧力を高い方がより分解し、超臨界状態である 400、26MPa では全て分解したが、省エネルギー、低コスト化を考えると、2,4-D の最適分解条件は、温度 300、圧力 8.8MPa、反応時間 30 分、 TiO_2/TiC セラミック添加量 10% であった。

今後の課題として、2,4-D の分解性生物の同定とセラミックから溶出してくる物質の組成に関する検討が上げられる

参考文献 1) 超臨界流体のすべて : 荒井 康彦 監修 : テクノシステム (2002 年)

今回使用した TiO_2/TiC セラミックは大阪産業大学 山田修 教授 (株式会社 OSU 代表取締役) よりご提供頂いた。

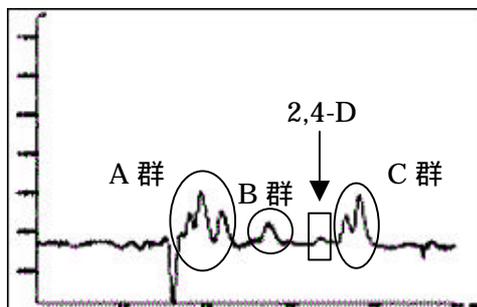


図 3 セラミック添加クロマトグラム (Run3)

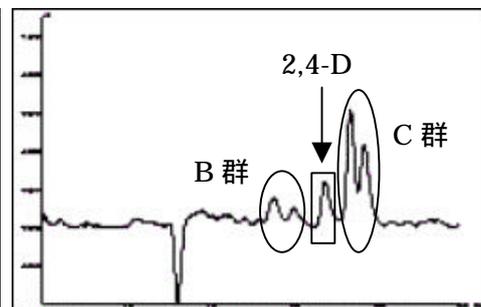


図 4 セラミック無添加クロマトグラム (Run3)

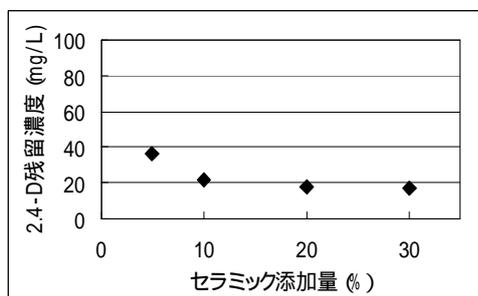


図 5 セラミック量による 2,4-D 残留濃度

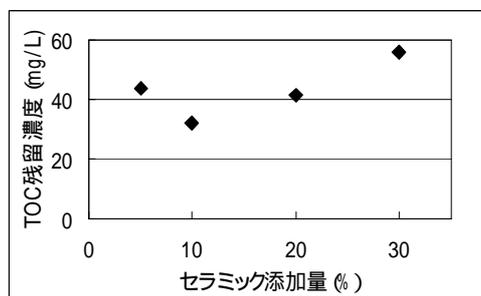


図 6 セラミック量による TOC 残留濃度

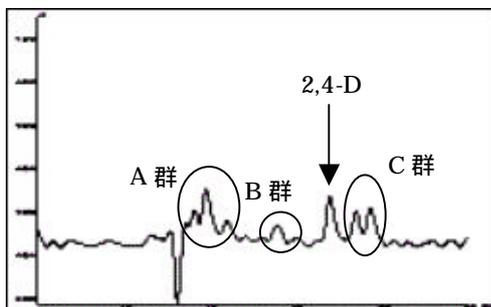


図 7 添加量 5% の時のクロマトグラム

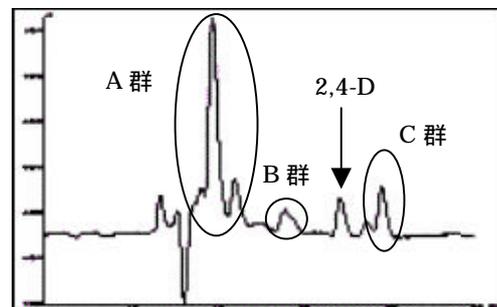


図 8 添加量 30% の時のクロマトグラム