

Catalytic Destruction of Polychlorinated Biphenyls

深津 麗 (Akira FUKATSU)

Abstract

In this study, polychlorinated biphenyls(PCBs) were destructed by low-temperature heat treatment with only metal catalyst and the mixture of metal catalyst and hydrogen source. Fe was most active catalyst for the degradation of PCBs, and the degradation mechanism was dechlorination. The analysis of degradation rate for T₃CBs to O₈CBs suggested that the degradation rate with dechlorination catalyst was controlled by the rate of the lower chlorinated congeners, and the process was well fitted to successive first-order reactions. When PCBs were heated with mixture of Fe and hydrogen source (NaBH₄) at the condition of 300°C and 30min, the degradation ratio was more than 99.9%, and the degradation rate for the lower chlorinated congeners was 10 times as fast as that of heating with only Fe. The surface analysis using ESCA suggested that Cl emitted by the dechlorination of PCBs was presumed to form NaCl in this case.

Key words : PCBs, catalytic destruction, dechlorination, degradaton rate analysis
successive reaction model

1 研究の背景・目的

わが国において、廃PCBsは各事業所での保管が義務づけられている。しかし、事故等によるリスクの増大に関心が集まっており、適切な処理が求められている。現在までに焼却法による処理が一度実施されたが、それ以降は遅々として処理が進んでいない。一方、近年、焼却法に変わる化学的処理法に注目が集まっている。なかでも、触媒分解法は穏和な条件での反応が可能であること、ダイオキシン類の生成がないことなどの特徴を有している。そこで本研究ではPCBsを金属触媒および金属触媒と水素供給源の混合物とともに加熱することにより、無害化処理することを目的とした。

2 実験方法

アンプル中に日本製のPCBs標準品であるKC-400,600の等量混合液を入れ、溶媒をとばした後、触媒や水素源を添加して加熱した。室温まで冷却した後、前処理をおこない、GC/MSにより分析した。

主な実験内容は、①触媒添加時におけるPCBsの分解率、分解中間生成物からの分解機構の推定、②ビフェニルへの転換率および無機塩素への転換率の検討、③水素源添加効果の検討、④反応速度解析である。

3 結果と考察

- (1) 今回用いた触媒 (Cu、Fe、Al₂O₃、C、MnO₂、CuCl₂) によるPCBsの分解機構は、脱塩素化反応と塩素化反応であった。Cu、Fe、Al₂O₃、Cが脱塩素化を示し、MnO₂、CuCl₂は塩素化反応を示した。一方、水素供給源についてはNaBH₄ > CaH₂ > H₂Oの順で水素供給源としての効果が大きかった。
- (2) 脱塩素化の活性が最も大きかったFeの場合でも、400℃、30分加熱時におけるビフェニルへの転換率は40%と低かった。しかし、無機塩素分析により350℃、60分加熱で90%、400℃、60分加熱で106%の脱塩素化率を確認したので、PCBsから脱離した塩素はほぼ完全に無機化しているものと考えられた。また、Feに水素源を添加することにより、300℃でも脱塩素化率の増加がみられた。
- (3) ESCAによりPCBs分解後の触媒表面を分析した。PCBsの分解反応後に生成すると考えられるClは、Feとは表面上で一部反応、MnO₂とはかなり強固に反応していた。また、FeとNaBH₄を混合して加熱した場合には、加熱後NaClとして存在していることが推測された。
- (4) 脱塩素化触媒における各同族体の分解反応は、1つの塩素置換基が連続的に脱離していく逐次反応によるものと考えられた (図1)。また、塩素化の程度の低い同族体は分解における活性化エネルギーが大きく、低温域では反応速度が小さくなったことにより、脱塩素化触媒の分解速度は、塩素化の程度の低いものの分解速度に強く依存するものと考えられた。
- (5) FeをNaBH₄を混合してPCBsとともに300℃、30分の加熱を行うことにより、PCBsを99.9%以上分解させることが可能であった。この際の分解速度はFeのみのときと比較して約12倍になった。

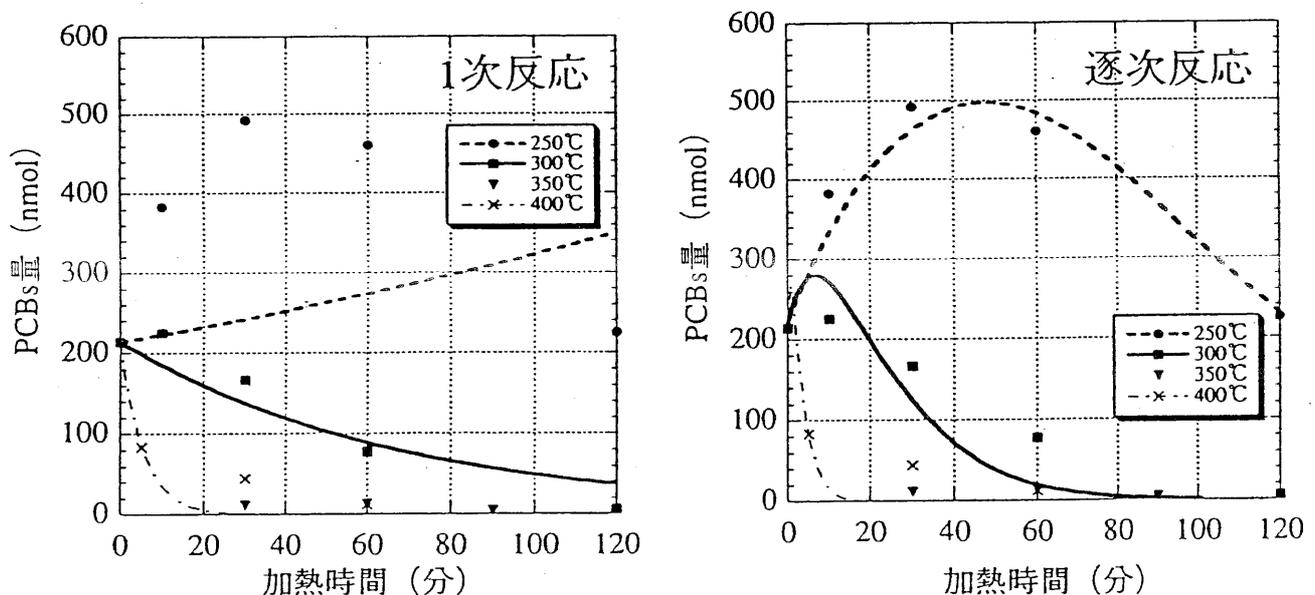


図1 1次反応と逐次反応の比較
(Cu添加時、T3CBs)