

鉄化合物による PCBs 分解機構の解明
Destruction of Polychlorinated Biphenyls with Iron Compounds

飼沼正志 (Masashi Kainuma)

論文要旨:本研究では、各種鉄化合物を用いて PCBs 分解実験を行い、PCBs 分解機構の解明を試みた。鉄化合物として、鉄粉、 α -Fe₂O₃、Fe₃O₄、 α -FeOOH、Fe₃C を用いた。アンプル実験において 330°C、30 分で加熱を行うことにより、すべての鉄化合物において De10CB を 99.9%以上分解することができた。また、PCBs として IUPAC No.#209、#153、#167、#77 を用い、N₂、N₂+O₂、N₂+H₂ 雰囲気、180~380°C で連続流通式加熱分解実験を行った。ESCA を用いての表面分析から鉄化合物は非常に酸化された状態であり、鉄酸化物触媒と同様の挙動、すなわち脱水素触媒として作用したと考えられた。水素供給源としては、PCBs 溶媒であるヘキサンから触媒能により生成した水素が支配的であり、この発現期状態の水素はラジカルとして PCBs 分解に寄与したと考えられた。

キーワード:ポリ塩化ビフェニル、鉄化合物、鉄酸化物、脱塩素化、脱水素化、触媒

ABSTRACT ; In this study, it is the purpose to investigated the mechanism of the destruction of PCBs for various kinds of iron compounds. Fe, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, Fe₃C were used as iron compounds. De10CB was heated at the condition of 330°C with each iron compounds in a sealed glass ample, the degradation ratio was more than 99.9%. The destruction experiments of PCBs were conducted using a tube type reactor. PCBs (IUPAC No. #209, #153, #167, #77) was heated at 180-380°C with iron compounds under the N₂ and the N₂+O₂, N₂+H₂ atmosphere. The surfaces of iron compounds were very oxidized as the results of ESCA. Therefore, it was presumed that iron compounds performed as dehydrogenation catalyst, in similar to iron oxides. Main hydrogen source was hydrogen, which was produced from hexane by dehydrogenation catalyst. The nascent hydrogen contributed to destruction of Polychlorinated Biphenyls as radical.

KEY WORD : PCBs, Iron compounds, Iron oxide, dechlorination, dehydrogenation, Catalyst

1. はじめに

現在 PCBs の触媒分解処理において確立されているのはパラジウムカーボン触媒である。しかしながら、より安価で入手しやすい物質で分解することが可能であれば、PCBs 処理は促進されることが考えられる。深津は代表的な遷移金属化合物について PCBs 分解能を調べ、鉄粉が優れた触媒であることを見いだした。この鉄粉は表面組成が Fe、O、C から構成されていることがわかっている。このことから筆者はこれらの元素から構成される鉄化合物に対して、PCB 分解実験をおこない、各化合物による非制御雰囲気下の PCBs 分解特性を明らかにした。しかしながら、上記の実験は雰囲気の影響、PCBs の異性体ごとの分解機構がはっきりとしなかった。

また、PCBs のうちコプラナー PCB は、非常に強い毒性を持ち、近年ダイオキシン類対策特別措置法により、ダイオキシン類として定義されることになった。

したがって本研究では、大きく以下の 2 つのことを明らかにすることを目的とした。

- 1) 鉄化合物による PCBs 分解に与える雰囲気、温度の影響
- 2) コプラナー PCBs を代表とする塩素置換位置が異なる PCBs の分解機構

2. 実験結果および考察

各種鉄化合物を用いて、加熱温度、雰囲気を制御して PCBs を加熱分解することにより、鉄化合物の種類や温度、雰囲気が PCBs の分解に与える影響について検討した。また、コプラナー PCBs を代表とする塩素置換位置の異なる PCBs の分解機構について検討した。以下に得られた知見を示した。

(1) 今回使用した PCBs 分解試料 (鉄粉、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3C) では、アンブル実験において 330°C で 30 分の加熱を行うことにより、すべての触媒において PCBs を 99.9% 以上分解することができた。

(2) ESCA による鉄化合物の表面分析を行ったところ、どの鉄化合物表面もかなり酸化された状態にあることがわかった。このことから、鉄化合物は鉄酸化物触媒と同様の機能を持つと考えた。

(3) N_2 雰囲気と N_2+H_2 雰囲気の分解率および分解生成物を比較したが、両雰囲気間に差はみられなかった。これは鉄酸化物の触媒作用により、PCBs 溶媒のヘキサンあるいは PCBs の分解物から生成された水素が水素供給源として支配的であったためである。

(4) N_2+O_2 雰囲気で著しく分解率が減少したが、これは触媒作用により有機物質から脱離した水素供給源となる発生期状態の水素が、雰囲気中の酸素によって消費されたためと考えられる。

(5) 脱塩素化反応における分解経路は、確率的脱塩素化経路と酷似していた。このことから、触媒作用により生成した水素は、選択性を持たず無差別に攻撃するラジカルとして反応に寄与したと考えられる。

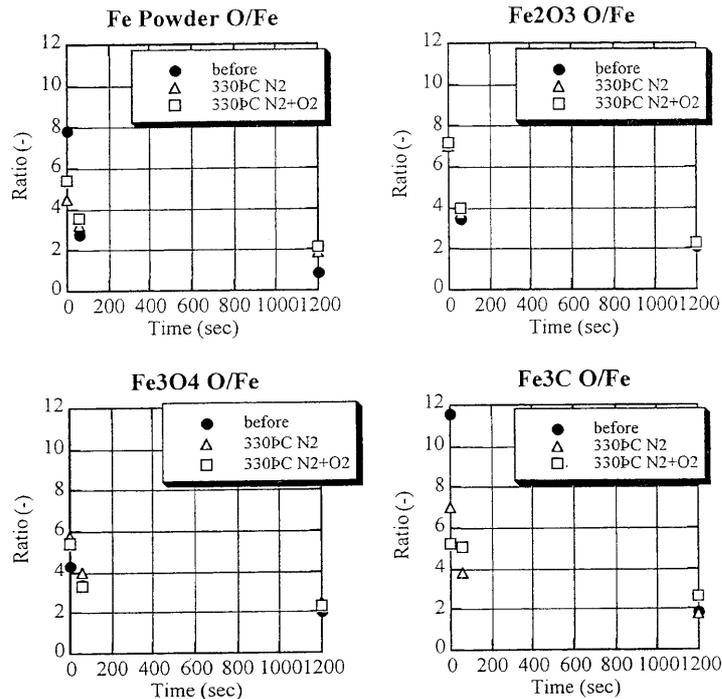


図1 鉄表面における O/Fe 比

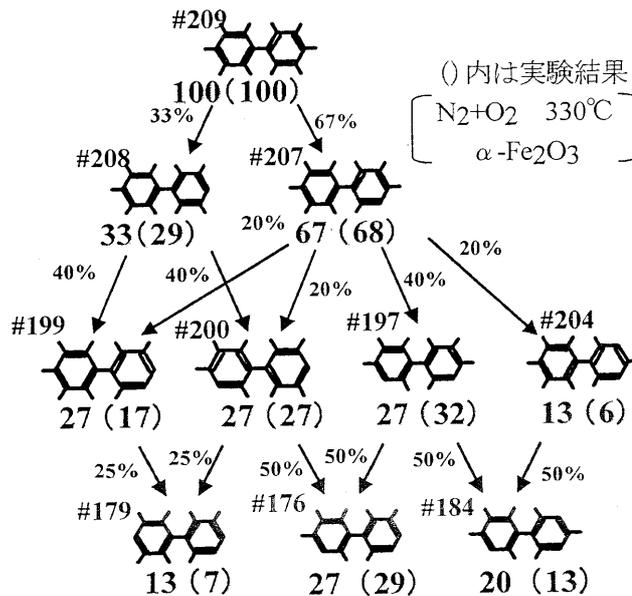


図2 確率的計算による De10CB 脱塩素化経路