

酸あるいは塩基を用いて調製した活性炭による PCBs の触媒分解に関する研究  
The Study on Catalytic Decomposition of PCBs on Activated Carbons Modified by Acid or Base

佐々木智子 (Tomoko Sasaki)

論文要旨：活性炭の PCBs への触媒分解能を評価するために、活性炭の種類、分解温度、雰囲気などのパラメーターを変化させて、活性炭の PCBs の分解率に与える影響を検討した。活性炭は硝酸・過酸化水素水による処理、または硝酸ナトリウム・水酸化ナトリウム担持処理をおこなうことにより、性質を制御したものをを用いた。硝酸による処理、またはナトリウム担持処理によって活性炭上のフリーラジカル数が増大することが ESR 測定により分かった。また、FT-IR、ESCA による分析から、硝酸や過酸化水素水処理によって、カルボキシル基、エーテル基などの酸素を含む官能基が活性炭表面上に生成していることが推測された。流通系実験装置により、H6CB (IUPAC No.#153) の分解実験をおこなうと、空気雰囲気および窒素雰囲気にかかわらず、硝酸で処理をした活性炭、水酸化ナトリウムを担持させた活性炭は、350 °C ではほぼ 100% に近い分解率を示した。

キーワード：活性炭、ポリ塩化ビフェニル、触媒分解、フリーラジカル、ナトリウム担持、酸処理

Abstract : In this study, it is the purpose to evaluate the effect of parameters such as kind of an activated carbon, temperature, atmosphere on the catalytic decomposition of PCBs on activated carbon. The characteristic of activated carbon was controlled by the treatment of HNO<sub>3</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the impregnation with NaNO<sub>3</sub> or NaOH. According to ESR, the number of free radicals on activated carbon was found to increase by nitric acid treatment and impregnation with sodium compounds. Also, as the results of FT-IR and ESCA, it was presumed that some types of function group such as carboxyl and ether group were formed on the surface of activated carbon. Using a tube type reactor, the catalytic decomposition experiments of H6CB (IUPAC No.#153) were conducted. The activated carbons modified by HNO<sub>3</sub> or NaOH decompose PCBs completely at the temperature of 350 °C irrespective of air or nitrogen atmosphere.

Key words : activated carbon, PCBs, catalytic decomposition, free radical, sodium modification, acid treatment

## 1. はじめに

本研究では、活性炭による PCBs の触媒分解に関する研究をおこなった。活性炭自身を酸やアルカリで処理することにより、14 種の活性炭(ソックスレー抽出後活性炭、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-3 時間処理後活性炭、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-12 時間処理後活性炭、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-24 時間処理後活性炭、HNO<sub>3</sub>-3 時間処理後活性炭、HNO<sub>3</sub>-12 時間処理後活性炭、HNO<sub>3</sub>-24 時間処理後活性炭、NaNO<sub>3</sub>-1wt% 担持活性炭、NaNO<sub>3</sub>-5wt% 担持活性炭、焼成後 NaNO<sub>3</sub>-1wt% 担持活性炭、NaOH-1wt% 担持活性炭、NaOH-5wt% 担持活性炭、焼成後 NaOH-1wt% 担持活性炭、NaNO<sub>3</sub> 担持 HNO<sub>3</sub>-24 時間処理後活性炭)を作成し、その分解特性を検討した。以下に得られた知見を示した。

## 2. 活性炭のキャラクタリゼーション

FT-IR による表面官能基測定では、硝酸や過酸化水素水で処理をすることによりカルボニル基、エーテル基、水酸基と思われる酸素含有基が確認された。硝酸処理後活性炭においては、処理時間の増加にともない、スペクトル強度も強くなった。

ESR による活性炭表面のラジカル測定において、酸処理やナトリウム担持処理によるスピン数の増加が認められた。空気雰囲気ではソックスレー抽出後活性炭ラジカ

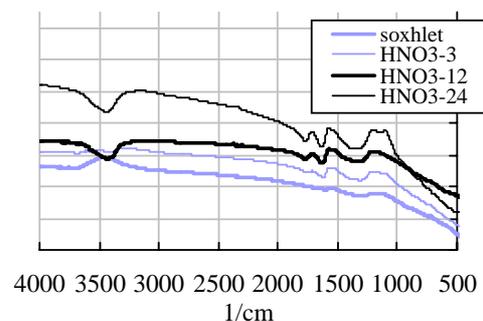


図1 硝酸処理後の FT-IR スペクトル

ルは検出されなかったが、硝酸で 12 時間、24 時間処理をすることによりラジカルが検出されるようになった。また、窒素雰囲気ではソックスレー抽出後活性炭、酸処理後活性炭、ナトリウム担持活性炭とも、全ての活性炭においてラジカルが検出されるようになり、ソックスレー抽出後活性炭と比較してスピンの数も増加した。特に、硝酸処理後活性炭に関しては、ラジカルの  $g$  値が自由電子の  $g$  値と近く、自由度の大きいラジカルであると考えられた。ナトリウム担持活性炭に関しては、硝酸ナトリウムを担持させたものよりも水酸化ナトリウムを担持させたものが、スピンの数もより増加していた。

ESCA による表面分析によると、酸処理をおこなうことにより表面酸素原子割合の増加がしていることがわかった。中でも、 $\text{HNO}_3$ -24 時間処理後活性炭では表面の酸素/炭素原子個数比は、処理前のソックスレー抽出後活性炭と比較して 2~4 倍に増加し、エッチングすることによりこの原子個数比は、ほぼソックスレー抽出後活性炭と同じになるまでに減少したことから、酸処理による表面酸素含有基の生成が ESCA によっても示唆された。

酸処理後活性炭のスピンの数と、表面の酸素と炭素の原子個数比(O/C)との間には相関が見られ、表面上の酸素含有基が多いほどスピンの数が増加した。

また、エッチングすることにより、この相関はみられなくなったことから、活性炭のスピンの数は、活性炭の表面酸素含有基に由来するものであると考えられる。

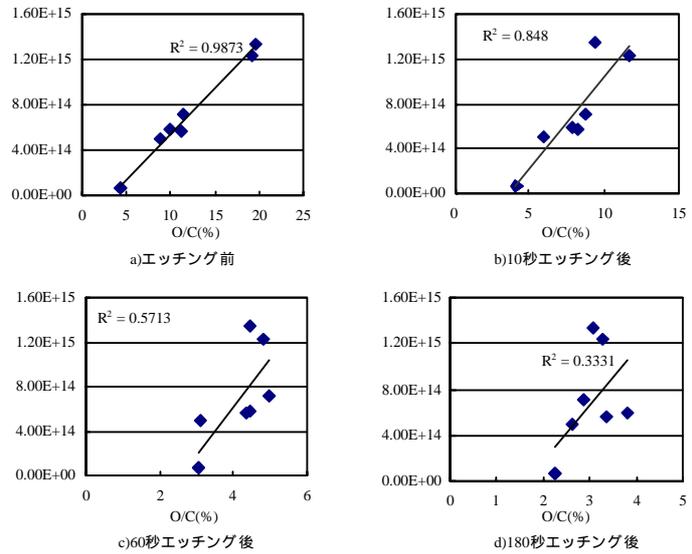


図 2 酸処理後活性炭の O/C 比とスピンの数の関係

### 3. PCBs 分解実験

活性炭に酸処理やナトリウム担持処理をおこなうことにより、PCBs の分解に対して分解率の向上がみられた。特に、 $\text{HNO}_3$ -12、 $\text{NaOH}/\text{sox}5$  による分解では、350 において雰囲気の違いによらず 99.5% 以上の分解率を示した。また、 $\text{NaNO}_3$  や  $\text{NaOH}$  をそれぞれ Na/C 比が 0.54wt%、2.60wt% となる量を、活性炭に担持することによって、300 においても、窒素、空気、両雰囲気ともに 98.5% 以上の分解率を示した。

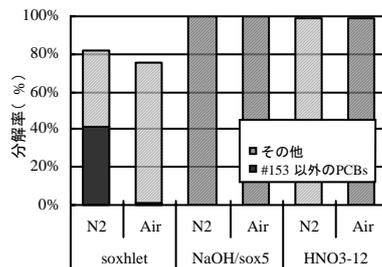


図 3 350 における#153 分解率

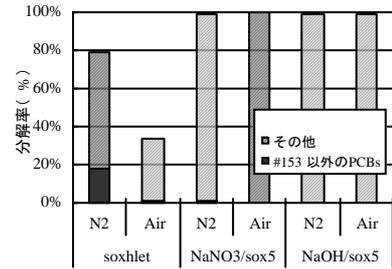


図 4 300 における#153 分解率