アーク分解に対するベンゼン環の再結合性 —ビフェニル，ベンゼンおよびクロロベンゼン—

学生員 山口 慶 高 (中央 大 学)

正 員 岩 尾 徹 (日本学術振興会 特別研究員)

正 員 稲 葉 次 紀 (中央 大 学)

Properties of recombining benzen circles for arcing decomposition
-biphenyl, benzen and chlorobenzen for decomposition arcing-

Yamaguchi Yoshitaka, Student Member (Chuo University), Iwao Toru, Member (JSPS Research Fellow), Inaba Tsuginori, Member (Chuo University)

Harmful organic air pollution matter influences ecology system. DIOXINS are main matters. The Ministry of Environment says the hazardous waste should be burned at 1,200 °C or more. This content means a benzen circle chlorine will be cut from the benzen circle. But it can't break benzen circles. Benzen circles can recombine chlorines. Therefore benzen circles should be broken. This research tried to destroy benzen circles by arc. In the first experiment biphenyl was treated by arc. In the second experiment a benzen gas and a chlorobenzen gas were treated by arc. The first one broke the biphenyl by 99.9965 %. In the second the benzen gas was treated by 45.92 % and the chlorobenzen gas by 89.95 %.

キーワード：アーク，ベンゼン環，クロロベンゼン，ビフェニル，再結合，有害廃棄物

Keywords: arc, benzen circle, chlorobenzen, biphenyl, recombination, hazardous waste

1. はじめに

現在，有害有機大気汚染物質による生態系への影響が問題となっている．有害有機大気汚染物質の発生源としては，焼却炉や自動車排ガスが考えられ，現在特にダイオキシンが主な問題となっている．ダイオキシン類は，ごみ等の焼却を不完全な燃焼状態で行った際に発生することが知られている．塩素 (Cl) は 930 °C 以上の温度でベンゼン環との結合がはずれる．また，厚生労働省の定めるゴミ処理に係るダイオキシン類発生防止のガイドライン⁽¹⁾では発生しない条件として，850 °C (900 °C 以上が望ましいと) という規定がある．これは，ダイオキシン類が発生する際にベンゼン環から塩素 (Cl) を切り離すのに必要なエネルギーを与えるためであると考えられる．よって，厚生労働省の言う分解とはベンゼン環の分解を考慮せずに塩素 (Cl) の飛散だけを考えているに過ぎない．分解されていないベンゼン環が残ったままなので，ベンゼン環は再び塩素 (Cl) と再結合する可能性がある．したがって，ベンゼン環の構造をも壊してしまえば，再び塩素 (Cl) と再結合を引き起こすことはないと考えられる．

本研究では，アークプラズマの持つ超高温性に注目する⁽²⁾．おおよそ 5,000K 以上の温度があるため，あらゆる

物質を原子状に分解し，電離・イオン化するのに十分である．このアークプラズマを用いて，ベンゼン環についてそのベンゼン環の構造が壊れた後また再結合を起こすのか否かについて，まず固体のベンゼン環を有するビフェニルで分解実験を行い，その後排ガス中に含まれる処理が急がれている物質のベンゼンについても分解実験を行う．こういった排ガス処理については，グロー放電を用いた分解⁽³⁾，誘電体バリア放電⁽⁴⁾や低温非平衡放電プラズマ⁽⁵⁾による分解が試みられておりまた，発生源となる企業に対しては規制⁽⁶⁾がなされている．本論文ではベンゼン環に結合する水素 (H) が塩素 (Cl) に置換した物質クロロベンゼンの分解実験を行い，塩素の有無で再結合性があるか否かについて研究を行った．

2. 実験 I-ビフェニルの分解⁽⁷⁾

〈2・1〉 実験方法 図1にビフェニルの化学構造を，図2にビフェニルの分解に用いた実験装置を簡略化して示す．

まず，るつぼ内に直径 60mm φ のステンレス電極を置き，その上に直径 70mm φ のカーボン電極を置く．カーボン電極の上面には直径 15mm，深さ 30mm ほどの穴を掘り，その中に実験試料を置き，そして電極に図3のように上に円柱状の蓋をかぶせ装置全体を密閉容器内に収める．

図 1 ビフェニルの化学構造

Fig. 1. Chemical structure of biphenyl

図 2 トーチ形実験装置

Fig. 2. Experimental torch type device

図 3 カーボン電極の構造

Fig. 3. Structure of carbon electrode

図 2 の雰囲気気をまず真空にした後、周囲を Ar ガスで置換して Ar ガスで満たす。次いで、プラズマトーチを動作させてアークプラズマを発生させて、それを試料に当てることにより試料を溶融する。ここで電極の周囲を流れるプラズマガスに Ar ガスを用いる理由は、酸化による電極損耗と試料中成分の酸化を防ぐためである。

溶融後、実験試料はるつぼ上で自然冷却し、排ガスについてはフィルターを通した後、洗浄集塵装置を通して処理する。

〈2・2〉 実験結果 実験条件は、ガス圧力 0.1MPa、電流 150A、ガス流量 12Nl/min、通電時間 15min である。実験後は、図 4 に示すように、カーボン電極の周囲は炭素と思われる黒い膜に覆われた。

図 4 カーボン電極実験後の外観

Fig. 4. Outlook of carbon electrode after experiment

〈2・3〉 分析方法 分析は、図 4 の黒い膜に関してまず示差熱重量分析法 (TG/DTA) による熱重量変動測定を実施し、分解物中の有機物の有無を確認し、有機物の存在が確認された場合には、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) によって有機化合物の定性・半定量分析を実施した⁽⁸⁾。

〈2・4〉 分析結果

1) TG/DTA 法による示差熱重量変動の測定

図 5 に分解物の TG/DTA 測定チャートを示す。同チャートは、横軸が時間 (時間)、左縦軸が重量変化率 (%), 右端縦軸が温度 (°C) そして右から二本目の縦軸が熱量 DTA (μv) である。温度直線は時間と温度の関係を示し、TG 曲線は重量変化率を、DTA 曲線は熱量変化をあらわしている。

- (a) DTA 曲線は、445 °C を開始温度とし、484 °C にピークを持つ大きな発熱反応が見らる。
- (b) TG 曲線は、537 °C までで重量減少率が約 47 % に達した。979 °C で約 63 % までも減少した。
- (c) 537 °C 以下での温度域での重量減少は、有機物の分解によって生成した無定形炭素 (アモルファスカーボン) である可能性が大きい。
- (d) TG/DTA 分析より有機物の重量変化とビフェニルの検出量に差異が認められる。

これより有機物の存在が示唆された。

2) GC/MS 法による有機化合物の分析

Model : TG 8120
 Sample : Carbon
 Weight : 1.799 mg
 Reference : α -Al₂O₃
 Sample Pan : Pt
 Atmosphere : Air 200ml/min
 Rate : 10°C/min
 Sampling : 0.70 sec
 Operator : Analysis Center
 Directory : /20641
 Meas File : DEC
 DTA Temp.

図5 TG/DTA 測定チャート

Fig. 5. TG/DTA chart

前項の結果より、分解物中には有機化合物が存在することが示唆されたため、まず GC 法により分解物中の有機化合物の存在を分析した。図6に GC 法における分解物クロマトグラムを示す。この結果、分解物中には1成分の化合物が存在することが確認された。

本 MS 法により分解物中に存在する有機化合物はビフェニルであることが確認され、分解物中にはアーク放電により分解されなかったビフェニルが存在することが確認された。

図6 GC/MS クロマトグラム

Fig. 6. GC/MS chromatogram

図7 マスペクトル

Fig. 7. Mass spectrum

次いで、図7にマスペクトルを示す。
 また、ビフェニルの検出量を表1にまとめた。

表1の注1にあるように、ビフェニルはトルエン換算で試料 1g あたり 35 μ g の発生量であることより、%表示で 0.0035%といえる。

表 1 分解物の GC/MS 法による
定性・半定量分析

Table 1. Result of qualitative and half quantitative analysis by GC/MS method

No.1	成分名	検出量 ($\mu\text{g/g}$) ¹⁾
1	ビフェニル	35

1) トルエン換算での半定量値で、試料 1g あたりの発生量。

したがって、全体 100 % から、記述の 0.0035 % を引くことにより、99.9965 % 分解できているといえる。この分解率は、排ガス中の成分を含まず、図 4 に見られる黒い膜のみの分析である。従って、排ガス中の成分も加味されれば、分解率は若干変動する可能性がある。

3) まとめ

TG/DTA 法により有機化合物の分解によって無定形炭素 (アモルファスカーボン) が生成したと考える。しかし、有機化合物の重量減量とビフェニルの検出量に際があることにより、有機物の存在が示唆された。GC/MS 法によって分解物中に有機化合物が極微量存在することがわかった。その有機化合物について分析したところ、ビフェニルのみが検出された。

したがって、分解物中には分解されずに残った有機化合物はビフェニルであると考えられる。これに関連して筆者らはビフェニルのプラズマ分解例として、ダイオキシンを模擬したビフェニルを、中空電極から生じるプラズマを用いて分解実験しており、レーザーラマン分光法により、そのフィルター残留物から、アモルファスカーボンを検出している⁽⁹⁾。このことよりビフェニルの分解によりアモルファスカーボンが生成したといえる。

3. 実験 II-ベンゼン環含有ガスの分解-

前項の結果より電極に付着した成分の中のビフェニルのベンゼン環についてはほぼ分解できたと考えられる。しかし、実験後に残ったガス中に分解できていないものがある可能性がある。だが、図 2 のトーチ形実験装置では実験後炉内のガスは廃棄してしまうので今回は図 8 の密閉フリー形実験装置で実験を行った。

ビフェニルは、融点が 69-71 °C で沸点が 254-255 °C⁽¹⁰⁾ であることより気化させるのにやや困難と考えられるので、ベンゼン環を有しビフェニルより融点・沸点の低いベンゼン (融点 5.5 °C, 沸点 80.1 °C⁽¹¹⁾) 及びクロロベンゼン (融点 -4.5 °C, 沸点 132 °C⁽¹²⁾) を用いた。これによって、ガスについても塩素の有無の関係によってベンゼン環の分解及び再結合性についてわかると考える。

〈3・1〉実験装置 密閉フリー形実験装置を図 8 に示す。本実験装置は、装置内を真空にしその後雰囲気とするガ

スを入れ、封じ切る仕組みになっており、排ガスの廃棄は行わない。

したがって、実験後装置全体を分析することができ、装置の内壁、装置内のガスおよび電極すべてを分析することができる。装置内の圧力は、0.1MPa を標準として 0.15MPa 程度まで圧力を上昇できる。両電極は水冷しているが、装置全体は水冷していない。

図 8 密閉フリー形実験装置

Fig. 8. Experimental free close type equipment

〈3・2〉電 極 この実験に使用した陽極を図 9 に示す。

SUS430 の円板中央に穴を開け、その穴にタングステン電極を入れその穴空き円板の下に同じく SUS430 をおき、電極を固定する。その 2 枚を陽極の上におくが、円板を電極の上に置く際固定はしない。

このタングステン電極を陽極として陰極のタングステン電極間でアークを発生させて実験を行う。

タングステン電極を陽極に採用した理由は、陽極には電子が高速で突入するため高温になり溶損しやすいのに対処して、高融点材を用い、陽極損耗の抑制効果を見込むこと、また、硬度が高いため電極表面の均一化、ひいては長寿命化が図れることなどによる。

図 9 タングステン陽極

Fig. 9. Positive tungsten electrode

〈3・3〉 実験方法 実験装置内を真空にした後雰囲気ガスとして本実験の分解対象であるベンゼンガスを入れる。この時装置内の圧力を 0.08MPa～0.09MPa 程度に満たす。その後アーク放電行いアークプラズマを発生させてガスを分解する。実験条件は、50A でアーク発生時間を 500 秒で分解を行った。ガスの気化は、ベンゼンをフラスコに入れフラスコごと湯せんをして気化させる。

同様にクロロベンゼンについても行う。

実験に用いたベンゼンおよびクロロベンゼンの化学構造は図 10,11 に示す。

図 10 ベンゼンの化学構造
Fig. 10. Chemical structure of benzen

図 11 クロロベンゼンの化学構造
Fig. 11. Chemical structure of chlorobenzen

〈3・4〉 実験結果

〈3・4・1〉 実験後の外観 ベンゼン実験終了後実験装置内は、真っ黒になり中の様子がまったく見えなくなった。しかし、クロロベンゼンについては、実験終了後、中はかろうじて見える程度であった。また、ベンゼンと違い真っ黒ではなく、少し青みがかった黒になった。

〈3・4・2〉 分析結果 各分解ガスについて GC 法による揮発性有機化合物の定性・半定量分析を実施した⁽¹³⁾。

図 12、図 13 にベンゼン分解ガス及びクロロベンゼン分解ガスのガスクロマトグラムを示す。

図 12 ベンゼンガスクロマトグラム
Fig. 12. Benzen gas GC/MS chromatogram

図 13 クロロベンゼンガスクロマトグラム
Fig. 13. Chlorobenzen gas GC/MS chromatogram

表 2,3 にベンゼン分解ガス及びクロロベンゼン分解ガスの定性・半定量分析結果を示す。

[vol %] は、体積百分率を示している。(各成分体積)/(全体積)の百分率である。

〈3・5〉 分析結果の解析

〈3・5・1〉 ベンゼンガスの分解 表 2 より (ベンゼン以外の成分の検出体積百分率)/(各検出成分百分率の合計)≒45.92 より 45.92%分解できたと考える。図 12 より、ベンゼンの大部分は分解できずに残っている。しかし、ベ

表 2 ベンゼン分解ガスの定性・半定量分析

Table 2. Result of qualitative and half quantitative analysis of broken benzen gas

TIME	AREA	HEIGHT	CONC [vol %]
1.051	11083755	2309123	0.0573(メタン)
2.300	20707714	99951	0.1070(アセチレン)
2.405	119653576	23862011	0.6183(エチレン)
3.009	1235690	263385	0.0064(エタン)
6.782	36869483	4297761	0.1905(プロピレン)
17.277	223272235	25843998	1.1537(ベンゼン)

表 3 クロロベンゼン分解ガスの定性・半定量分析

Table 3. Result of qualitative and half quantitative analysis of broken chlorobenzen gas

TIME	AREA	HEIGHT	CONC [vol %]
1.118	308536	60920	0.0016(メタン)
17.543	7313436	1434822	0.0378(ベンゼン)
21.562	527079	95611	0.0027(クロロベンゼン)

ンゼンの分解物と思われるメタン、アセチレン、エチレン、エタン及びプロピレンガスが検出されている。

以下のいずれかの分解過程が起こったと考えられる。ベンゼンから直接メタン、アセチレン、エチレン、エタン及びプロピレンに分解した。もしくは、プロピレン、エタン、エチレン、アセチレン、メタンと段階的に分解をした可能性もある。

表 2 の検出された各成分体積百分率を足しても 100%にならないのは、GC 法で検出される成分はすべて有機物であるためである。したがって、分解して無機物になった成分については検出されない。100-(検出各成分体積百分率の合計)≒97.87 なので 97.87%は、無機物になったと考えられる。ベンゼンガス注入時に若干の空気が入っている可能性があるため、ベンゼンから分解した C が酸素 (O₂) と結合して二酸化炭素 (CO₂) または一酸化炭素 (CO) になった可能性もある。検出されたベンゼンについては、実験後実験装置内圧力が急激に下がらなかったため再結合によるベンゼンの生成は考えにくい。

〈3・5・2〉 クロロベンゼンガスの分解 表 3 よりベンゼンの場合と同様な計算より 89.95%分解したと考える。図 13 よりクロロベンゼンが分解してベンゼンとメタンが生成したと考えられる。ベンゼン同様クロロベンゼンが一部分解されずに残っている。しかし、ベンゼンのときとは違いクロロベンゼンの残留検出量は少ない。

クロロベンゼンもベンゼン同様以下のような分解が起こったもしくは、段階的に分解が起こったと考えられる。

ベンゼン同様直接メタン等に分解したのではなく、段階的に分解した可能性もある。表 3 の検出された各成分体積百分率を足しても 100%にならないのは、ベンゼンと同様の理由と考えられる。

4. ベンゼン環の再結合性

(1) ビフェニルの分解に関しては実験後若干ビフェニルが陽極表面に残留した。これは、膜中に有ることから、分解できずに残留したものと考えられ、再結合したとは考えにくい。

(2) ベンゼン環含有ガスの分解に関しては、ベンゼンおよびクロロベンゼンの分解実験後実験装置内圧力は 0.1MPa 以上に上昇していた。再結合を起こしているのであれば急激に炉内圧力は下がっていくと考えられる。しかし、実験装置内圧力は急激に下がらなかったため、検出されたベンゼンおよびクロロベンゼンは分解できずに残留したものと考えられる。

5. ま と め

〈5・1〉 ビフェニルの分解

- (1) ビフェニルは、超高温アークプラズマによって分解できる。
- (2) ビフェニルは、排ガスを含まず、周辺への固形付着物の形で 99.9965%分解できた。
- (3) 実験装置に付着した黒い膜中に、極微量ながらビフェニルが存在する可能性がある。
- (4) 電極に円柱状の蓋をかぶせることにより、アークによる試料の吹き飛びを抑えることができ、より効果的に分解ができたと考える。

従って、ベンゼン環を有する固体物質をアークプラズマによって分解することができることが確認できた。

(5・2) ベンゼン環含有ガスの分解

- (1) 密閉フリー形実験装置を用いることにより、実験後の炉内ガスの分析が可能になった。
- (2) タングステン電極を陽極に用いることにより、高融点化による陽極損耗の抑制効果などが見込め、これにより非導電性物質ガス中で効率よく分解ができたのではないかと考える。
- (3) ベンゼンガスを 45.92% 分解できたと考える。
- (4) ベンゼンガスの分解物として、メタン、アセチレン、エチレン、エタン及びプロピレンが生成した。
- (5) クロロベンゼンガスを 89.95% 分解できたと考える。
- (6) クロロベンゼンガスの分解物として、ベンゼン及びメタンが生成した。
- (7) 密閉フリー形実験装置と一緒に空気が混入したため、分析結果時に検出される有機物質成分が相対的に減少したと考えられる。

謝 辞

本研究の実施にあたり、本学卒論生峯島宏明、松原康樹の両氏に実験測定の方でのご協力いただき感謝いたします。

なお、本研究は中央大学理工学研究所先端技術研究センター（文部省私立大学ハイテクリサーチセンター）における“超高温プラズマ式環境破壊物質無害化・有効活用技術の研究”の一環として行われた。

（平成 13 年 7 月 30 日受付、同 14 年 1 月 17 日再受付）

文 献

- (1) 厚生労働省：ゴミ処理に係るダイオキシン類発生防止のガイドライン，<http://www1.mhlw.go.jp/houdou/0901/n0123-1.html>，平成 9 年 10 月 23 日
- (2) T.Inaba, T.Iwao: *Treatment of Waste by dc Arc Discharge Plasmas*, Trans.IEEE DEI, Vol.7, No.5, pp.684-692, 2000
- (3) 佐藤 孝紀, 林 押忍, 工藤 伸宏, 伊藤 秀範, 田頭 博昭, 下妻 光夫: 窒素直流グロー放電におけるベンゼン分解特性, 2001 年電気学会基礎・材料共通部門大会, 6-7, pp.165-170
- (4) 工藤 昭一, 戸田 憲二, 高木 浩一, 加藤 昭二, 藤原 民也: 誘電体バリア放電によるディーゼル発電機の排ガス処理, 電学論, 120-A, pp.553-559, 2000
- (5) 水野 彰: 放電による排ガス処理技術, 静電気学会誌, Vol.19, No.4, pp.289-295, 1995
- (6) エヌティー・ティー: 環境ホルモン汚染対策-測定・評価から企業対応まで, 1999 年
- (7) 山口 慶高, 本庄 康史, 岩尾 徹, 稲葉 次紀: トリブチルスズ化合物 (TBT) のアークプラズマによる無害化処理 (1) -模擬物質ビフェニルの処理-, 平成 13 電気学全国大会, No.1-151, 2001
- (8) 株式会社分析センター: 報告 No.72757, 平成 12 年 7 月 21 日
- (9) Y.Liu, Y.Kanazawa, T.Iwao, H.Yoshida, H.Aoki, H.Shindo, T.Inaba: *Decomposing Biphenyl with a Hollow Cathode Plasma*, Trans.MRSJ, Vol.25, No.1, pp.381-384, 2000
- (10) (財) 化学物質評価研究機構: 既存化学物質安全性 (ハザード) 評価シート (要約版), <http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/S98-17.pdf>
- (11) (財) 化学物質評価研究機構: 既存化学物質安全性 (ハザード) 評価シート (要約版), <http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/S96-01.pdf>
- (12) (財) 化学物質評価研究機構: 既存化学物質安全性 (ハザード) 評価

シート (要約版), <http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/S96-06.pdf>
(13) 株式会社分析センター: 報告 No.74797-1, 平成 13 年 3 月 22 日

山口 慶高 (学生員) 1976 年 10 月 23 日生。2000 年 3 月関西大学工学部電気工学科卒業。同年 4 月中央大学大学院理工学研究科電気電子情報通信工学専攻博士前期課程入学。2002 年 3 月同大学博士前期課程修了。同年 4 月富士電機株式会社入社。現在に至る。主として学部では、回転磁場による逆磁場配位プラズマの生成に関するシミュレーションを研究。博士前期課程では、ベンゼン環含有有害有機化合物の処理。高温気体の輸送特性の研究に従事。E-mail:yoshiran@aas.club.ne.jp

岩尾 徹 (正員) 1974 年 2 月 15 日生。1997 年 3 月中央大学理工学部電気・電子工学科卒業。1997, 1998 年中央大学理工学研究所準研究員。1998 年 3 月同大学博士前期課程修了。1998 年米国 CWU 留学。1999 年同大学理工学研究所 R.A. 2000 年 3 月同大学博士課程後期修了。2000 年 4 月同大学理工学研究所ポスドク。2001 年 4 月日本学術振興会特別研究員 PD (所属中央大学)。中央大学理工学研究所客員研究員。大阪大学接合研究所客員研究員。米国 Texas Tech 大学客員研究員。現在に至る。2000 年工学博士。2000 年電気学会論文発表賞。熱プラズマ (アーク放電)、雷放電、パルスパワーに関する研究。プラズマによる有害物処理等に従事。電気学会, IEEE, 応用物理学会, プラズマ・核融合学会, 廃棄物学会, エネルギー・資源学会, 日本鉄鋼協会, 放電学会, 日本工学教育協会, プラズマ応用科学会の各会員。E-mail:toru@iwa-net.com

稲葉 次紀 (正員) 1941 年 2 月 18 日生。1966 年名古屋工業大学卒業。1968 年同大学大学院修士課程修了。1971 年名古屋大学博士課程満了。1959 年三菱電機, 1965 年アデカ・アークガス化学, 1971 年電力中央研究所を経て, 1994 年中央大学教授。現在に至る。1971 年工学博士。主として、アークプラズマ現象, 電力・エネルギー, 大電流・環境技術, 限流技術に従事。1978~79 年西ドイツ Braunschweig 工科大学客員教授。1988 年電気学会評議委員。現在, 静止器技術委員会委員長。ヒューズ標準化委員会委員長。IEC TC32 (ヒューズ) 国内委員会委員長。大電流環境応用技術 (専) 委員。1976, 1988, 1995 年電気学会論文賞, 1994 年同著作賞受賞。放電学会副会長, 低温工学会, 日本金属学会, IEEE の各会員。E-mail:inaba@elect.chuo-u.ac.jp