金属ナトリウム分散体法による PCBの脱塩素化とその分解挙動

有泉 彰, 大塚 哲郎, 神山 昌士, 細見 正明*

日本曹達(株)二本木工場生産技術研究所 (〒949-23 新潟県中頸城郡中郷村藤沢950)

*東京農工大学工学部応用化学科 (〒184 東京都小金井市中町2-24-16)

[平成9年5月21日受理]

Dechlorination and Decomposition Behavior of PCBs by the Sodium Dispersion Process

Akira ARIIZUMI, Tetsuro OTSUKA, Masashi KAMIYAMA and Masaaki HOSOMI*

Nippon Soda Co., Ltd.

(950 Fujisawa, Nakago, Nakakubiki, Niigata, 949-23)

*Tokyo University of Agriculture & Technology

(2-24-16 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184)

[Received May 21, 1997]

Summary

Decalin solution containing 1000ppm PCBs was treated with the sodium dispersion (SD) process under conditions at less than 100°C. PCBs in the reaction mixtures were not detected (below 20ppb) by GC analysis.

The SD process gave rate of 100% dechlorination. The decomposition products identified by GC-MS were biphenyl, phenylcyclohexadiene, and phenylcyclohexene. The latter two would be the reduction products of biphenyl formed as a result of hydrogen abstraction of decalin by biphenyl sodium which were formed during the reaction of PCBs with sodium. GPC analysis showed that oligomers of biphenyl generated in the SD process were negligibly small. About 100% of PCBs decomposed by the SD process were recovered as biphenyl, phenylcyclohexadiene, and phenylcyclohexene.

Key words: PCB, polychlorinated biphenyl, sodium dispersion, dechlorination, decomposition, GC-MS analysis, GPC analysis

1. はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は化学的に非常に安定で電気絶縁性に優れているため、コンデンサ、トランスの

絶縁油や熱媒油などとして広く用いられた。しかし、1968年のカネミ油症事件等、人体や環境に対する影響が問題となり1972年に生産は中止された。その後、焼却(高温熱分解)処理法が確立され1987~1989年にかけて

5,500t の PCB が処分された他は、諸般の事情により抜本的な処理が進まないまま現在に至っており、PCB や PCB 汚染油が各所において保管されたままの状態にある。

これら PCB や PCB 汚染油の処理は、PCB を無害化するだけでなく、できるだけ PCB 蒸気圧の低い温度領域で処理を行い、万が一の時、未反応処理液中の PCB による大気汚染の危険率を下げるのが望ましい。また、最近の資源回収の動きを考えると、低濃度 PCB 汚染絶縁油については燃料油や元の絶縁油として回収できる処理法を考えることも重要と思われる。

近年、PCB 汚染油の再資源化も可能な種々の化学的処理法が注目を集めているが、処理試薬としての活性の高さを考えると、より低温で処理し元の絶縁油として再生しやすい処理法を考えるには、金属ナトリウム分散体を用いた処理法（以下 SD 法という）が有力と思われる。

この SD 法に関する研究例として、テトラヒドロフラン（THF）を添加溶媒に 83ppm の PCB を 2～3 ppm まで分解¹⁾、620～63,000ppm の PCB を含む汚染油を 2 ppm 以下まで分解しポリマー分離後油を再生²⁾、4,500ppm の PCB を 7 ppm まで分解³⁾、高濃度 PCB を溶媒中で分解⁴⁾などがある。しかし、国内で検討されている他の化学的処理法⁵⁾と同じ低レベル（0.2ppm 以下）までの PCB 分解可能性や、低濃度 PCB 汚染油の再資源化については不明点が多い。

この SD 法を、再資源化が容易な低濃度 PCB 汚染絶縁油の処理法として確立するには、低濃度 PCB の分解に及ぼす低温度の影響や、反応における物質収支（有害副生成物の有無、重合体の生成の有無、脱塩素率）を明らかにする必要がある。

そこで、本稿では SD 法による低濃度 PCB の分解について、絶縁油と同類の飽和炭化水素系溶媒で市販試薬の純度が高く精製が容易であり、更に残存 PCB、分解生成物および重合物の分析が容易となるデカヒドロナフタレン（デカリン）を溶媒として、100℃以下の比較的低温における脱塩素化と分解生成物について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試薬

PCB には古い電力用コンデンサから抜き出したカネクロール KC-300 類似品（ガスクロマトグラフを用い PCB 標準物質と比較して推定）を、溶媒には試薬特級デカリンを更に精密蒸留し低沸点及び高沸点成分を除去した精製品を、また SD 用ナトリウムには試薬の棒状金属ナトリウムを用いた。

PCB 処理原液は所定濃度になるようあらかじめ PCB をデカリンに溶解して用いた。

SD は 1 %（対 Na）のステアリン酸塩を分散助剤として加えた精製デカリンに、表面酸化層をナイフで取り除

きデカリン洗浄したナトリウムを加えた後、120℃に加熱してナトリウムを溶解し小型高速攪拌型分散器を用いて平均粒子径 10 μ m 程度とした後、冷却して用いた。PCB の初期濃度、ナトリウムの添加量に応じナトリウム濃度 10～40% の SD 液を使用した。

2. 2 反応

PCB 処理原液を 4 つ 100ml フラスコに所定量計り取り、アルゴンガスをフラスコ内に導入しながら、マグネチックスターラーを用いて攪拌し、室温もしくはオイルバスを用いて所定温度まで加熱した後、SD を添加した。反応時間は SD 添加終了時より測定した。ナトリウムの仕込量は PCB に含まれる塩素（KC-300 として計算）を理論的に脱塩素化するのに必要な 2 倍モル量のナトリウムを 1 当量とした当量数で規定した。

2. 3 分析

分解途中でサンプリングした反応液及び処理後の反応液は、それぞれに水を少しずつ加え、ナトリウムが結合したままの中間体や生成物及び残存ナトリウムを分解した後、以下に述べる分析を行った。

分解過程の追跡はデカリン層をそのまま GC-FID、GC-MS により、また残存 PCB の分析はデカリン層をシリカゲルカラム処理した後 GC-ECD で既知濃度の PCB 標準物質との係数比較法により行った。

塩素除去率の測定は水層と、デカリン層を良く水洗した洗浄液とを合わせて定容し、微量塩素イオンの吸光度法⁶⁾により水層中の塩素イオンを定量した。

処理液中の重合体の確認はデカリン層を水洗、乾燥、濃縮しテトラヒドロフラン（THF）で希釈した後、GPC 分析により行った。

使用した GC（FID、ECD）、GC-MS および GPC の分析条件は以下の通りである。

[GC]

Instrument: SHIMADZU GC-14BPF/C-R6A

HITACHI GC-263-70/C-R6A

Column J&W DB-1 (30m×0.53mm, 1.5 μ m)

Inj. temp.: 260℃

Det. temp.: 300℃

Col. temp.: at using FID

100℃ (10min hold) -8℃/min -260℃ (hold)

at using ECD

200℃

Flow rate : N₂ - 25ml/min

[GC-MS]

Instrument: SHIMADZU QP-1000

SHIMADZU GC-8B

Column :J&W DB-1 (30m×0.53mm,1.5 μ m)

Inj. temp.:260°C

Col. temp.:120°C (5min hold)-10°C/min-260°C (hold)

Flow rate :He-30ml/min

[GPC]

Instrument:SHIMADZU LC-7A

Column :Shodex GPC KF-802 (Limit M.W. 5000)

Col. temp.:40°C

Solvent :THF

Flow rate :1.0ml/min

Detector :UV 250nm

3. 結果及び考察

SD 法による PCB 処理の基本反応式を Fig. 1 に示した。この反応は、古くは各種有機合成出発原料として利用されたフェニルナトリウム生成反応⁷⁻¹⁰⁾を応用したもので、低温では目的とする主反応が支配的に進行するが、高温では副反応（ウルツ型の重合反応）が進行しやすくなると推定される。

3. 1 分解生成物

400ppm の PCB 処理原液を室温で SD 処理した時の反

応液組成の経時変化について、代表的なクロマトグラムを Fig. 2 に示した。微量ではあるが反応初期から後期にかけて存在する 2 つの中間体ピークと、条件により生成量は変化するが反応の進行と共に増加する 5 つの生成物ピークが確認され、これら化合物を GC-MS により解析した。

代表的生成物ピークのマススペクトルとライブラリスペクトルを Fig. 3 に示した。No. 3 ピークは $M^+=154$ からビフェニルと推定し試薬と比較した結果、GC のリテンションタイム、マススペクトル共に一致した。No. 1 ピークは $M^+=156$ からビフェニル二水素化体（ビフェニルが更に水素で 2 つ還元された化合物）と推定し、ライブラリ中の異性体マススペクトルとの比較を行った結果、 $m/z=77, 78$ の強度比から（1）の構造の 2-フェニル-1, 3-シクロヘキサジェンと推定された。同様に、No. 4 ピークは $M^+=158$ からビフェニル四水素化体と推定し、異性体マススペクトルとの比較から（3）又は（4）の構造が考えられたが、 $m/z=103$ の強度比から（3）の構造と推定された。試薬の 1-フェニル-1-シクロヘキサジェンと比較した結果、GC のリテンションタイム、マススペクトル共に一致した。同様手法により No. 2 ピークはビフェニル四水素化体の異性体である 4-フェニル-1-シクロヘキサジェン、No. 5 ピークはビフェニル二水素化体の異性体である 5-フェニル-1, 3-シクロヘキサ

Fig. 1 Reaction schemes of trichlorobiphenyl by the SD process

Fig.2 Typical chromatograms of reaction mixtures

Fig.3 Mass spectrum analysis of reaction products

ジエンと推定された。

中間体ピークと PCB の SIM モード GC-MS クロマトグラムと、中間体のマススペクトルを Fig. 4 に示した。PCB に対するリテンションタイム及び各マススペクトルより、No. 6 ピークは 2-クロルビフェニル、No. 7 ピークは 3-クロルビフェニルもしくは 4-クロルビフェニルのどちらか、又は分離不足で重なった化合物と推定された。

3. 2 PCBの分解挙動

400ppm の PCB 処理原液を SD 処理した時の PCB の分解挙動、ビフェニル類の生成挙動についての結果を Fig. 5 に示した。室温、ナトリウム 5 倍当量でも 3 hr と時間は長い PCB は分解され、ほぼ 100% の収率でビフェニル類が生成した。PCB が分解するにつれ一旦ビフェニル生成量は増加するが PCB 残存量が減少するとビフェニル生成量も減少し、ビフェニルが更に還元されたビフェニル二水素化体やビフェニル四水素化体の生成量が増加した。また、ナトリウム添加量を増やすと PCB の分解は加速されたが、生成するビフェニル類の組成比や分解における物質収支は変化しなかった。室温では、PCB が完全に分解された後も還元雰囲気を保つと、最終的にはビフェニルはほとんど無くなり、生成物は約 80% のビフェニル二水素化体と約 20% のビフェニル四水素化体となった。一方、処理温度を 60℃ と高くすると、PCB 分解後のビフェニル類の更なる還元はほとんど無くなり、最終的な生成物はそれぞれ約 40% のビフェニルとビフェニル二水素化体及び約 10% のビフェニル四水素化体となった。

PCB 分解途中で少量のモノクロルビフェニルが生成したり、若干増加する他の低塩素化 PCB ピークも見られたが、全体として PCB ピーク群形状は経過時間に関わらず原料 PCB のピーク形状パターンと類似していた。この結果から、SD 法による PCB 処理においては一個目の塩素がナトリウムで置換されるとその後の置換は十分速いものと考えられた。

生成物としてビフェニルのみでなくビフェニルの片側

Fig.4 GC-MS analysis of reaction intermediates

Fig.5 Behavior of PCBs and main reaction products in the SD process

ベンゼン環が更に還元された化合物群が同定されたが、溶媒のデカリン以外に水素源になる化合物は反応系中には存在せず、デカリンが水素源になったものと推定された。ビフェニルのみを処理した結果を Table 1 に示したが、SD 存在下では110℃ 1 時間でビフェニルが約50%に減少して、還元体であるビフェニル二水素化体約30%とビフェニル四水素化体約20%が生成した。SD 非存在下でも100℃48時間でビフェニルが約90%減少し同様の還元体が生成したが、不明ピークも約25%生成し、より複雑な還元が起きていると考えられた。実際の PCB 分解反応でのビフェニルの還元速度はそれ以上に速く、デカリンを水素源としてビフェニルを経由しないでビフェニルナトリウム等の中間体から直接還元された可能性が考えられる。

3. 3 PCB分解の確認と重合体の生成

400ppm 及び1008ppm の PCB 処理原液を用い、室温と50℃、SD 添加量10倍当量で所定時間反応を完結させ、残留 PCB、生成物等の確認を行った結果を Table 2 に示した。いずれも残留 PCB は GC-ECD では検出されず (<20ppb)、脱塩素率も分析精度内ではほぼ100%が得られ、PCB はほぼ完全脱塩素化されることが確認できた。脱塩素率については、あらかじめ No. 2 の処理液を用いて試料調製から分析までを 5 回行い分析精度を確認したが、試料調製を含めた分析誤差は 2 % 以下であった。

分解生成物の収率（回収率）は処理温度より初期 PCB 濃度に依存し、400ppm の分解についてはほぼ100%の収率となったが、1008ppm では100%より若干低い収率であった。

PCB 分解反応により重合体が生成しているかどうかは GPC による定性分析を行った。GPC での保持時間と分子量の関係、実験 No. 1, 3 の分析結果を Fig. 6 に示した。分解生成物の収率と一致し400ppm ではほとんど重合体の生成は見られなかったが、1008ppm では少量の重合体生成が確認された。（図中では 6 のピーク）

GPC での重合体のピーク位置やピーク形状を確認する

ため、あらかじめもっと高濃度の PCB 処理原液を用いた予備実験を行ったが、その実験では処理温度、PCB 初期濃度共に重合体生成に関与していた。しかし、本報告のような低濃度 PCB を分解する場合は、温度より濃度による影響の方が大きいと云う結果が得られた。

以上、1000ppm までの PCB 処理原液を50℃以下で SD 処理することにより、ウルツ型反応による重合体生成を最小限に抑さえ効率的に脱塩素化できることを確認した。

4. まとめ

金属ナトリウム分散体を用いた処理法（SD 法）の低濃度 PCB 汚染絶縁油処理への可能性について、絶縁油と同類の飽和炭化水素系で分解生成物等の分析が容易なデカヒドロナフタレン（デカリン）を溶媒として、100℃以下の低温における効率的な脱塩素化と分解生成物の検討を行った。得られた主要な結果は以下のとおり。

（1）SD 処理における分解生成物として

Biphenyl
2-Phenyl-1,3-cyclohexadiene
5-Phenyl-1,3-cyclohexadiene
1-Phenyl-1-cyclohexene
4-Phenyl-1-cyclohexene

中間体として

2-Chlorobiphenyl
3-Chlorobiphenyl and or 4-Chlorobiphenyl

を同定した。

（2）室温、ナトリウム 5 倍当量条件でも 3 hr と分解時間は長いが PCB は分解され、ほぼ100%の収率でビフェニル類が生成した。ナトリウム添加量を増やす、反応温度を高くする事により PCB 分解は更に加速された。

（3）1000ppmまでの PCB 処理原液を50℃以下で SD 処理することにより、ほぼ100%の収率で反応生成物が得られた。残留 PCB は GC-ECD では検出されず (<20ppb)、脱塩素率も分析精度内ではほぼ100%が得られ、PCB はほ

Table 1 Decomposition of biphenyl with SD

Init. conc. of BP	Amount of SD	Conditions	Rate of products
20, 000ppm	40eq. mol	110℃- 1hr	BP 53% BP+2H 30% BP+4H 18%
500ppm	-	100℃-48hr	BP 7% BP+2H 48% BP+4H 21% others 25%

Table 2 Decomposition of PCBs by the SD process

No.	Init. conc. of PCBs(KC-300)	Amount of SD	Conditions	Conc. of PCBs	Rate of dechlorination	Rate of products	Rate of polymers
1	400ppm	10eq.	r. t-4hr	ND<20ppb	101% (n=3)	BP 3% BP+2H 77% BP+4H 24% total 104%	negligibly small
2	400ppm	10eq.	50° C-1hr	ND<20ppb	max 102% min 98% av. 100% (n=5)	BP 20% BP+2H 64% BP+4H 19% total 103%	negligibly small
3	1008ppm	10eq.	r. t-4hr	ND<20ppb	98% (n=1)	BP — BP+2H 79% BP+4H 13% total 91%	small (oligomers)
4	1008ppm	10eq.	50° C-1hr	ND<20ppb	99% (n=1)	BP 9% BP+2H 70% BP+4H 15% total 95%	small (oligomers)

Fig.6 GPC analysis of biphenyl polymers

は完全脱塩素化されることが確認できた。400ppm ではほとんど重合体の生成は見られなかったが、1008ppm では少量の重合体生成が確認された。

要 約

化学処理法の一つである、金属ナトリウム分散体 (SD) を用いた処理法により、1000ppm の PCB 処理原液について、デカリンを溶媒として100℃以下の低温での処理を行った。その結果、残留 PCB は GC では検出されなかった (<20ppb)。

SD 法により PCB は100%脱塩素化され、分解生成物として、ビフェニル、ビフェニル二水素化体及びビフェニル四水素化体を GC-MS により同定した。溶媒として用いたデカリンを水素源として、ビフェニルナトリウム等が更に還元されたものと推定された。GPC 分析からビフェニル重合体の生成は僅かであり、ほぼ100%の分解生成物が得られた。

文 献

- 1) USP 4, 284, 516 (Aug.18,1981)
- 2) EP 0, 099, 951 (08.02.84)
- 3) USP 4, 379, 752 (Apr.12,1983)
- 4) 公報 49-82, 570
- 5) 谷口 紳, 高田 誠, 細見正明, 村上昭彦: 有機塩素化合物の化学的脱塩素処理, 第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 503-506, (1994)
- 6) 友成明久: 日本化学雑誌: 83, 6, 693 (1962)
- 7) Bockmuhl and Erhart: USP 2, 012, 372 (Aug.27, 1935)
- 8) Gilman, Moore and Baine: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2479, (1941)
- 9) Gilman, Pacevitz and Baine: *ibid.*, **62**, 1514 (1940)
- 10) Unpublished Studies, Research Division, U.S. Industrial Chemicals Co-Division of National Distillers and Chemical Corporation, Cincinnati, Ohio