

JAERI-Research

96-035



有機塩素化合物の脱塩素化

1996年6月

矢幡 崑昭・木原 伸二・大内 操

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

有機塩素化合物の脱塩素化

日本原子力研究所大洗研究所管理部
矢幡 脩昭・木原 伸二・大内 操[†]

(1996年5月29日受理)

トリクロロエチレンやジクロロメタン等の有機塩素化合物と鉄、アルミニウム粉末または酸化カルシウム粉末との反応による脱塩素化を試みた。反応の進行状況は質量分析計を用いて、有機塩素化合物の濃度変化より調べた。

トリクロロエチレンと鉄粉末との反応をアルゴン中350～440°Cの温度範囲で行った。380°C以上で反応は急速に進行し、約100分間の接触反応で99.5%以上が分解した。

440°Cでトリクロロエチレンとアルミニウム粉末との反応を行ったが、100分間の接触反応で分解は約60%であった。

トリクロロエチレンと酸化カルシウムとの反応をアルゴン及び空気雰囲気で、320～440°Cの温度範囲で行った。いずれも塩化カルシウムが生成するが、アルゴン雰囲気では炭素が生成し、空気雰囲気では一酸化炭素と二酸化炭素が生成した。

ジクロロメタンと鉄粉末との反応をアルゴン中380～440°Cの温度範囲で行った。塩化鉄、炭素及び水素が生成するが、反応過程でメチル基およびメタンガスが検出された。

100、150～200および250メッシュの粒径の異なる鉄粉末を用いて反応を行ったが、反応速度に影響は見いだせなかった。

Dechlorinating Reaction of Organic Chlorides

Taneaki YAHATA, Shinji KIHARA and Misao OHUCHI⁺

Department of Administrative Services

Oarai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received May 29, 1996)

Dechlorination has been examined by the reaction between iron, aluminum powder or CaO and organic chlorides such as C_2HCl_3 and CH_2Cl_2 . Progress of the reaction was analyzed with mass spectrometer. The reaction between iron and organic chloride was rapidly occurred at the temperature between 350 and 440°C in an atmosphere of argon. Above 380 °C, more than 99.5% of C_2HCl_3 was decomposed within approximately 100 minutes.

At 440°C, approximately 60% of C_2HCl_3 was decomposed by the reaction with aluminium powder within approximately 100 minutes.

At 440°C, reaction between C_2HCl_3 and CaO powder were occurred rapidly in an atmosphere of argon to form $CaCl_2$ and free carbon. Also in an atmosphere of air, nearly the same result was obtained. In this reaction, $CaCl_2$, CO and CO_2 were formed.

CH_2Cl_2 was also decomposed by the reaction with iron at the temperature between 380 and 440°C. In the reaction, $FeCl_2$, carbon and hydrogen were formed. CH_3^+ and CH_4 were observed during the dechlorinating reaction of CH_2Cl_2 . Variation in particle size of iron powder such as 100, 150 and 250 mesh did not affect the reaction rate.

Keywords: Dechlorinating Reaction, Iron Powder, Aluminum Powder, CaO, Organic Chlorides, C_2HCl_3 , CH_2Cl_2 , Mass Spectrometer, $CaCl_2$

⁺ Department of Chemistry and Fuel Research, Tokai Research Establishment

目 次

1. 序 論	1
2. 熱力学的検討	1
3. 実 験	3
3. 1 実験装置	3
3. 2 試 薬	3
3. 3 実験手順	4
3. 4 分析方法	5
4. 実験結果	6
4. 1 C_2HCl_3 と鉄粉末との反応	6
4. 2 C_2HCl_3 とアルミニウム粉末との反応	6
4. 3 C_2HCl_3 とCaOとの反応	7
4. 4 CH_2Cl_2 と鉄粉末との反応	7
5. 結論および今後の課題	8
謝 辞	9
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Thermodynamical Study	1
3. Experimental	3
3. 1 Apparatus	3
3. 2 Reagents	3
3. 3 Experimental Procedure	4
3. 4 Analytical Method	5
4. Experimental Results	6
4. 1 Reaction between C ₂ HCl ₃ and Iron Powder	6
4. 2 Reaction between C ₂ HCl ₃ and Aluminum Powder	6
4. 3 Reaction between C ₂ HCl ₃ and CaO	7
4. 4 Reaction between CH ₂ Cl ₂ and Iron Powder	7
5. Conclusion and Problems to be Resolved	8
Acknowledgement	9
References	9

1. 序 論

有機塩素化合物でトリクロロエチレン(C_2HCl_3)、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)、塩化ブチル(C_4H_9Cl)等は溶剤、洗浄剤または冷媒として優れた特性を有している。これらの有機塩素化合物は電子部品や機械部品等の洗浄、衣類のドライクリーニングと広い分野において大量に使用されている。

ポリ塩化ビフェニール(PCB) も多くの優れた物性を有していて、熱媒体、可塑剤、溶剤として、またトランスやコンデンサー等の絶縁体として使用された。しかしカネミ油症事件以来PCB の使用および製造は禁止された。

これらの有機塩素化合物の処理法は未だ確立されていないため、使用後は貯蔵されたままになっている。長期間の貯蔵中に漏洩が生じたり不法投棄等によって、これらの有機塩素化合物は土壤や地下水汚染の原因となっている。環境汚染およびオゾン層破壊物質として有機ハロゲン化合物は、現在最も関心を集めている物質の一つであり、その処理技術の開発は重要な課題となっている。

PCB はこれまでにメーカーの鐘淵化学株式会社が、通産省指導のもとに焼却試験を行った。しかし、塩素を大量に含むPCB を高温で燃焼した場合、燃焼装置に腐食が生じると、毒性の強いダイオキシンの生成⁽¹⁾、⁽²⁾ が問題となり、国内に残存する大量のPCB は未処理のままになっている。

C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 などの有機塩素化合物も、未だ有効な処理法が確立されていない。これら有機塩素化合物の処理法としては、これまでに焼却による方法が試されている。他に酸素分圧の低い状態での燃焼⁽³⁾、焼却中に水蒸気の添加⁽⁴⁾、超臨界水状態での酸化反応⁽⁵⁾、紫外線またはプラズマ等⁽⁶⁾を用いて分解する方法等が報告されている。しかし、これらの技術はいずれも開発中で実用化には至っていない。

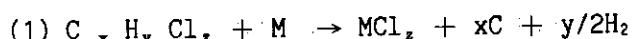
ここに紹介する方法は、従来の燃焼法と異なり有機塩素化合物中の塩素を鉄、アルミニウム等の金属粉末またはCaO 等と化学反応させることにより無機塩素化合物に変換させるものである。

即ち、有機塩素化合物に含まれる塩素を化学反応により除去し、毒性の強い有機塩素化合物の無害化を試みたものである。最適温度条件及び雰囲気などの脱塩素反応に必要な基礎データの取得を目的とした実験を行った。

2. 热力学的検討

有機塩素化合物と金属または金属酸化物を接触させたとき、化学反応が生じるか否かは自由エネルギーの変化量 ΔG° を比較することで判断が出来る。

ここで有機塩素化合物 ($C_x H_y Cl_z$) と金属 M または酸化物 MO との反応について自由エネルギーを比較する。



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{MCl_z} - \Delta G_{CxHyCl_z}$$

1. 序 論

有機塩素化合物でトリクロロエチレン(C_2HCl_3)、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)、塩化ブチル(C_4H_6Cl)等は溶剤、洗浄剤または冷媒として優れた特性を有している。これらの有機塩素化合物は電子部品や機械部品等の洗浄、衣類のドライクリーニングと広い分野において大量に使用されている。

ポリ塩化ビフェニール(PCB) も多くの優れた物性を有していて、熱媒体、可塑剤、溶剤として、またトランスやコンデンサー等の絶縁体として使用された。しかしカネミ油症事件以来PCB の使用および製造は禁止された。

これらの有機塩素化合物の処理法は未だ確立されていないため、使用後は貯蔵されたままになっている。長期間の貯蔵中に漏洩が生じたり不法投棄等によって、これらの有機塩素化合物は土壤や地下水汚染の原因となっている。環境汚染およびオゾン層破壊物質として有機ハロゲン化合物は、現在最も関心を集めている物質の一つであり、その処理技術の開発は重要な課題となっている。

PCB はこれまでにメーカーの鐘淵化学株式会社が、通産省指導のもとに焼却試験を行った。しかし、塩素を大量に含むPCB を高温で燃焼した場合、燃焼装置に腐食が生じると、毒性の強いダイオキシンの生成⁽¹⁾、⁽²⁾ が問題となり、国内に残存する大量のPCB は未処理のままになっている。

C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 などの有機塩素化合物も、未だ有効な処理法が確立されていない。これら有機塩素化合物の処理法としては、これまでに焼却による方法が試されている。他に酸素分圧の低い状態での燃焼⁽³⁾、焼却中に水蒸気の添加⁽⁴⁾、超臨界水状態での酸化反応⁽⁵⁾、紫外線またはプラズマ等⁽⁶⁾を用いて分解する方法等が報告されている。しかし、これらの技術はいずれも開発中で実用化には至っていない。

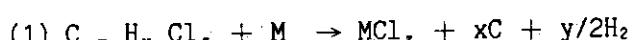
ここに紹介する方法は、従来の燃焼法と異なり有機塩素化合物中の塩素を鉄、アルミニウム等の金属粉末またはCaO 等と化学反応させることにより無機塩素化合物に変換させるものである。

即ち、有機塩素化合物に含まれる塩素を化学反応により除去し、毒性の強い有機塩素化合物の無害化を試みたものである。最適温度条件及び雰囲気などの脱塩素反応に必要な基礎データの取得を目的とした実験を行った。

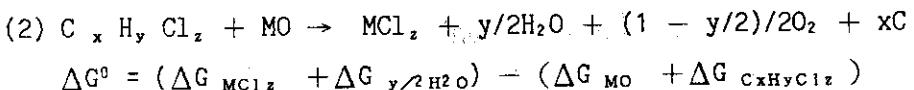
2. 熱力学的検討

有機塩素化合物と金属または金属酸化物を接触させたとき、化学反応が生じるか否かは自由エネルギーの変化量 ΔG° を比較することで判断が出来る。

ここで有機塩素化合物 ($C_x H_y Cl_z$) と金属 M または酸化物 MO との反応について自由エネルギーを比較する。

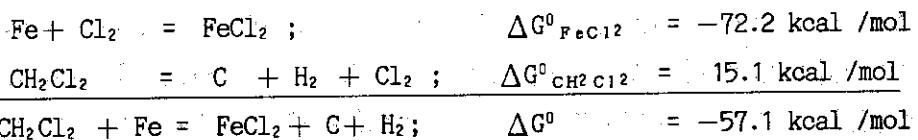


$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{MCl_z} - \Delta G_{CxHyCl_z}$$



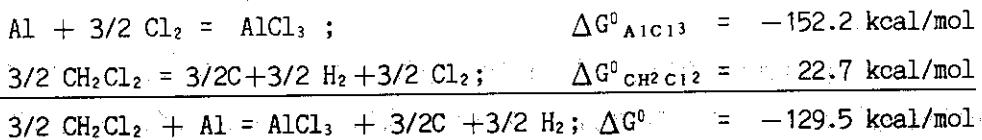
化学反応は自由エネルギーの減少する方向に進むので、反応系と生成系の ΔG^0 を比較すれば良い。 $\Delta G^0 < 0$ であれば反応が生じ、 $\Delta G^0 > 0$ であれば反応は生じない。そこで有機塩素化合物および金属、金属酸化物の生成の自由エネルギーとそれらの金属塩化物の生成の自由エネルギーを比較し、有機塩素化合物から塩素の除去が可能であるかを検討する。⁽⁷⁾

CH_2Cl_2 と Fe との反応;



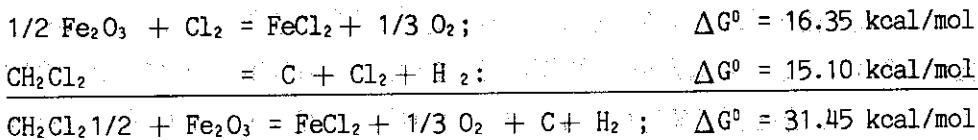
生成の自由エネルギー変化は -57.1 Kcal/mol である。これは、鉄を CH_2Cl_2 と接触させれば $FeCl_2$ と炭素および水素が生成することを示唆している。

CH_2Cl_2 と Al との反応

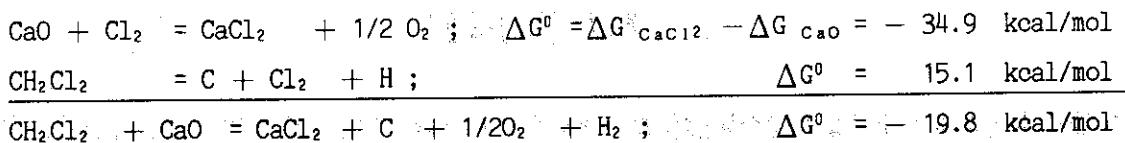


CH_2Cl_2 をアルミニウムと接触させれば $AlCl_3$ と炭素および水素が生成する。

Fe_2O_3 と CH_2Cl_2 との反応



CH_2Cl_2 と CaO との反応



このように、金属塩化物の ΔG^0 は有機塩素化合物の ΔG^0 より小さいので、有機塩素化合物を金属と接触させると金属塩化物が生成できる。ここでは、 CH_2Cl_2 のデータを用いて計算を行った。 CCl_4 、 $CHCl_3$ 、 CH_3Cl 等の同族化合物の生成の自由エネルギーの値は CH_2Cl_2 と殆ど等しい値を有するので、金属とこれらの有機塩素化合物との間で反応が生じると考えられる。従ってすべ

ての計算については省略した。^{(7), (8)} なお、反応速度については実験より求めなければならない。

3. 実験

3.1 実験装置

有害な有機塩素化合物の脱塩素反応を行う場合、実験による環境汚染を起こさない工夫が必要となる。ワンススルーワークでは滞留時間の調節が困難であるから、ループ式の反応装置を製作し滞留時間の調節を行った。装置は気密を維持できるので、実験後の有機塩素化合物は完全に分解して汚染防止を可能とした。

Fig.1 は実験装置示す。実験装置にはパイレックスガラスを用いた。一般に、液体の有機塩素化合物はグリースを溶解するので、コックおよびボールジョイントには全てグリースレスとシリカゴム製のO-リングシールを用いた。

以下に実験装置の構成を示す。

反応部：反応管は直径 40mm φ および 25mm φ の二種類、長さ 300mm のパイレックスガラスを使用した。両者とも底部より約 30mm 上方に焼結ガラス製の円板を溶着し、板上に試料粉末を設置した。反応部はヒーティングテープを用いて加熱した。

試料気化部：気化部の容積は 4.8 l で、ヒーティングテープを巻いて外部より加熱した。気化容器の上部にシリコンゴム栓を取り付け、試料は注射器を用いて注入した。

分析用容器：配管に 30ml のコック付き分析容器を 6 個取付けた。容器は真空に維持して、一定時間経過後コックを開閉してガス試料を採取した。

エアポンプ：高純度アルゴンガス中で気化させた試料を、テフロン製のダイヤフラム・エアポンプを用いて 1.5 l/min の速度で循環させた。

ガス給排気系：真空ポンプによって装置の排気を行った。アルゴンガスを供給する際、圧力は水銀マノメーターを用いて測定した。

バッファータンク：実験装置に試料供給するときまたは急激な圧力変動に対処するため、2l のパイレックスガラス製のバッファータンクを備えた。

3.2 試薬

金属試料：鉄粉末は 250 メッシュの還元鉄を主として用い、表面積の影響を調べるために 100 、 150 ～ 200 および 250 メッシュの鉄粉末を用いた。

アルミニウムは 200 メッシュの粉末を用いた。

酸化物試料：CaO の粉末は真空中 450 °C で加熱、乾燥して使用した。

有機塩素化合物：C₂HCl₃ 、 CH₂Cl₂ は特級試薬を用いた。

ての計算については省略した。⁽⁷⁾、⁽⁸⁾ なお、反応速度については実験より求めなければならない。

3. 実験

3.1 実験装置

有害な有機塩素化合物の脱塩素反応を行う場合、実験による環境汚染を起こさない工夫が必要となる。ワンススルーワークでは滞留時間の調節が困難であるから、ループ式の反応装置を作成し滞留時間の調節を行った。装置は気密を維持できるので、実験後の有機塩素化合物は完全に分解して汚染防止を可能とした。

Fig.1 は実験装置示す。実験装置にはパイレックスガラスを用いた。一般に、液体の有機塩素化合物はグリースを溶解するので、コックおよびボールジョイントには全てグリースレスとシリカゴム製のO-リングシールを用いた。

以下に実験装置の構成を示す。

反応部：反応管は直径 40mm φ および 25mm φ の二種類、長さ 300mm のパイレックスガラスを使用した。両者とも底部より約 30mm 上方に焼結ガラス製の円板を溶着し、板上に試料粉末を設置した。反応部はヒーティングテープを用いて加熱した。

試料気化部：気化部の容積は 4.8 l で、ヒーティングテープを巻いて外部より加熱した。気化容器の上部にシリコンゴム栓を取り付け、試料は注射器を用いて注入した。

分析用容器：配管に 30ml のコック付き分析容器を 6 個取付けた。容器は真空中に維持して、一定時間経過後コックを開閉してガス試料を採取した。

エアポンプ：高純度アルゴンガス中で気化させた試料を、テフロン製のダイヤフラム・エアポンプを用いて 1.5 l/min の速度で循環させた。

ガス給排気系：真空ポンプによって装置の排気を行った。アルゴンガスを供給する際、圧力は水銀マノメーターを用いて測定した。

バッファータンク：実験装置に試料供給するときまたは急激な圧力変動に対処するため、2l のパイレックスガラス製のバッファータンクを備えた。

3.2 試薬

金属試料：鉄粉末は 250 メッシュの還元鉄を主として用い、表面積の影響を調べるために 100 、 150 ～ 200 および 250 メッシュの鉄粉末を用いた。

アルミニウムは 200 メッシュの粉末を用いた。

酸化物試料： CaO の粉末は真空中 450 °C で加熱、乾燥して使用した。

有機塩素化合物： C₂HCl₃ 、 CH₂Cl₂ は特級試薬を用いた。

3.3 実験手順

有機塩素化合物で C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 の沸点はそれぞれ $86.6^{\circ}C$ 、 $40.21^{\circ}C$ である。試料を加熱しガス状にして反応を行うため試料気化部および配管を $100^{\circ}C$ に加熱した。

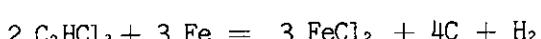
C_2HCl_3 1 ml を $100^{\circ}C$ に加熱したときの容積は約 330 ml となる。

$$131.4 \text{ g} : 22.4 \text{ l} = 1.456 \text{ g} : X \quad X = 0.248 \text{ l}$$

$$248 \text{ ml} \times 373/298 = 329 \text{ ml}$$

1 工程でガス分析に 180 ml 使用するので、採取による誤差を少なくするために装置の容積を大きくする必要がある。本装置は全容積を約 6 l とした。

C_2HCl_3 1 ml に対する鉄の必要量 = 0.93g となる。



$$131.4 \text{ g} \times 2 : 55.85 \text{ g} \times 3 = 1.456 \text{ g} : X$$

$$X = 0.93 \text{ g}$$

化学量論的には鉄の量は 0.93g である。 C_2HCl_3 1 ml に対しアルミニウムは 0.3g、CaO は 0.93g であるが、装置と比較して少量すぎるので、この実験では反応管の直径(D) と試料の層高(H) との比を $H/D=1$ として実験を行った。

鉄の場合：鉄の量は反応管の内径 40mm φ を用いた場合は 100g、内径 25mm φ の反応管を用いた場合は 28g であった。

アルミニウムの場合：アルミニウムの実験では内径 25mm φ の反応管を用いたので、アルミニウムの量は 18g であった。

CaO の場合：CaO の実験では内径 40mm φ の反応管を使用したので、その量は 28g であった。

鉄またはアルミニウムの金属粉末を用いる場合、酸化を防止するため高純度アルゴン雰囲気で反応を行った。反応管に金属粉末試料を入れ真空ポンプで排気した。次に、アルゴンガスを水銀柱で 730 mmHg まで供給した。減圧状態でアルゴンガスをエアポンプで循環させ、Fig.1 に示す気化器と配管部分を $100^{\circ}C$ に、反応管部分を反応温度 $350\sim440^{\circ}C$ に加熱した。

反応管内が所定の温度に達したら反応管部をコックで遮断した。 C_2HCl_3 を 1 ml 注入気化させ、約 30 分間エアポンプで循環させ、Fig.1 に示した分析容器(1) に初期濃度の試料を採取した。初期濃度試料を採取したら直ちに反応管部分へのコックを開き、バイパスのコックを閉じて C_2HCl_3 と金属粉末との反応を開始した。分析容器(2)～(6) には一定の反応時間を経て、順次試料を採取し C_2HCl_3 の濃度を調べた。

CaO はアルゴンおよび空気雰囲気とで行った。 $450^{\circ}C$ で乾燥した CaO を 28g 反応管に設置し、アルゴン雰囲気の場合、系を真空にし次にアルゴンガスを 730 mmHg 供給した。減圧状態でアルゴンガスをエアポンプで循環させながら $320\sim440^{\circ}C$ に加熱した。反応管内が所定の温度に達したら反応管部分をコックで遮断した。 C_2HCl_3 を 1 ml 注入気化させ、約 30 分間エアポンプで循環させ、Fig.1 に示した分析容器(1) に初期濃度の試料を採取した。初期濃度試料を採取したら直ちに反応管部分へのコックを開き、バイパスのコックを閉じて C_2HCl_3 と CaO 粉末との反応を開始した。分析容器(2)～(6) には一定の反応時間を経て、順次試料を採取し C_2HCl_3 の濃度を調べた。空気の場合も系を 730 mmHg に減圧にして、同じ手順で行った。

CH_2Cl_2 と鉄粉末との反応も C_2HCl_3 の場合と同様の手法で $350 \sim 440^\circ\text{C}$ の間で行った。アルゴン雰囲気中で CH_2Cl_2 を気化して、初期濃度の試料を採取した。次に、鉄粉末と接触反応を行い順次ガス分析試料を採取して濃度を調べた。

3.4 分析方法

3.4.1 質量分析計

質量分析計は VARIAN - MAT CH 7 型を使用した。

標準ガス試料の作成および測定: C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 の標準ガス試料はパイレックスガラス容器で作成した。先ず容器を洗浄し、乾燥後さらに 150°C で 3 時間加熱乾燥した。冷却後、試料容器の突起部に標準試料を入れ、液体窒素で凍結する。

凍結後、試料容器を真空排気装置に取り付けて、 $2 \sim 3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ まで排気した。排気後コックを閉じ、解凍し標準試料として用いた。実験で採取した試料も同じ手法で作成した。ガス化した試料は Fig.2-1 の質量分析計のガス試料導入系を用いて導入し、スペクトルを測定した。

Fig.2-2 は分析試料調製装置の概略を示す。

感度およびパターン係数: 質量スペクトルを分析に利用する上には、各ピークの大きさを数値で表すのが便利である。そのためには適当なピーク(最も大きいピークあるいは親ピーク)を基準ピークとして、これを 100 として、他のピークをそれに対する相対的な大きさで表した。これをパターン係数という。基準ピークの大きさを表すために、ピークの大きさ(高さ)をイオン量(A: 電流値)とし、そのときの試料の圧力(ガス溜の圧力)を Torr(Hg) で除した値、 A / Torr を感度として用いた。Fig.3 はガス圧とイオン量の関係を示す。窒素、酸素、アルゴンガス試料の圧力(ガス溜の圧力)を横軸にとり、イオン量を縦軸で表した。

Table 1 は C_2HCl_3 の質量スペクトルを示し、Table 2 は CH_2Cl_2 の質量スペクトルを示す。

3.4.2 ガス成分分析

試料ガス中のガス成分分析は次のようにして求める。干渉のない単一ピークである場合、
成分 X の分圧 = (M / Z の基準ピークの高さ [A]) / (成分 X の M/Z 基準ピークにおける感度)、 $[A / \text{Torr}]$

成分 X の mol% = (成分 X の分圧) $\times 100 / \text{試料圧}$
重複しないピークが 2 個以上あるときは、感度の大きいピークを選んで分析する。ピークが 2 成分以上重複するときは、各成分の算術和となる。重複しないピークの感度及びパターン係数を用いて分析する。

3.4.3 初期濃度および循環による経時濃度変化の測定

実験装置を真空にして、高純度窒素ガス 730 mmHg を導入した。反応管および配管はテープヒー

ターで約100°Cに加熱し、試料注入部よりC₂HCl₃ 1mlを注射器で注入しエアポンプで循環させた。

C₂HCl₃の濃度変化は、予め真空に維持してある分析容器のコックを開閉によって試料を採取し、質量分析計で濃度測定を行った。

Table 3 はC₂HCl₃の初期濃度および循環による経時濃度変化を示す。

分析の結果、循環中にC₂HCl₃の濃度変化はなく、ほぼ一定であることが確認できた。

Table 4 はCH₂Cl₂の初期濃度および循環による経時濃度変化を示す。

CH₂Cl₂も濃度変化が生じないことを確認できた。これは装置に漏洩がないこと及び100 °Cで循環中にC₂HCl₃、CH₂Cl₂が熱分解しないことを示している。

4. 実験結果

4.1 C₂HCl₃と鉄粉末との反応

Fig.4 は350 ~ 440 °Cの各温度におけるC₂HCl₃の濃度変化と初期濃度との比を示す。

250メッシュの鉄粉末100 g に1mlのC₂HCl₃を反応させた。横軸は反応時間、縦軸は反応率を示す。

380°C以上での反応は急速に進行し、1 時間の反応で約90%、2 時間ではC₂HCl₃の濃度は検出限界以下になった。⁽⁹⁾

反応後、鉄の残渣を取り出し、水を加え可溶成分に硝酸銀溶液を滴下した。白濁することから塩化鉄が生成したことを示す。

溶解溶液中には、C₂HCl₃の分解で生じた炭素が浮遊していた。黄色の塩化鉄及び炭素の一部は反応管上部及び配管に同伴され付着した。

この実験を同一条件で繰り返し行い、再現性のあることを確認した。380 °C以上では反応が急速に進行するため、反応速度式を得ることは出来なかった。

反応中、急激な温度上昇は検出されなかった。反応は比較的低い温度で進行するので、使用する装置の材料の選択が容易であると考えられる。

Table 4 は380 °Cにおける鉄とC₂HCl₃との反応のガス成分変化を示す。C₂HCl₃の脱塩素反応では、メチル基や水素等の生成は見られなかった。

4.2 C₂HCl₃とアルミニウム粉末との反応

C₂HCl₃がアルミニウムに接触すると直ちに白煙が生じ、反応管および流量計の壁面に黄色の液体が付着した。反応管の付着物は水で除去できないので有機物質と考えられる。AlCl₃ が生成し、その触媒作用によりC₂HCl₃の縮重合反応が生じたことも考えられる。

アルミニウムは反応性が高いので、脱塩素反応に適していると期待した。しかし予期した成果は得られなかった。酸化皮膜の影響、反応温度の不十分等が考えられるが装置の洗浄が困難であるため追実験は行わなかった。

ターで約100°Cに加熱し、試料注入部よりC₂HCl₃ 1mlを注射器で注入しエアポンプで循環させた。

C₂HCl₃の濃度変化は、予め真空に維持してある分析容器のコックを開閉によって試料を採取し、質量分析計で濃度測定を行った。

Table 3 はC₂HCl₃の初期濃度および循環による経時濃度変化を示す。

分析の結果、循環中にC₂HCl₃の濃度変化はなく、ほぼ一定であることが確認できた。

Table 4 はCH₂Cl₂の初期濃度および循環による経時濃度変化を示す。

CH₂Cl₂も濃度変化が生じないことを確認できた。これは装置に漏洩がないこと及び100 °Cで循環中にC₂HCl₃、CH₂Cl₂が熱分解しないことを示している。

4. 実験結果

4.1 C₂HCl₃と鉄粉末との反応

Fig.4 は350 ~ 440 °Cの各温度におけるC₂HCl₃の濃度変化と初期濃度との比を示す。

250メッシュの鉄粉末100 g に1mlのC₂HCl₃を反応させた。横軸は反応時間、縦軸は反応率を示す。

380°C以上での反応は急速に進行し、1 時間の反応で約90%、2 時間ではC₂HCl₃の濃度は検出限界以下になった。⁽⁹⁾

反応後、鉄の残渣を取り出し、水を加え可溶成分に硝酸銀溶液を滴下した。白濁することから塩化鉄が生成したことを示す。

溶解溶液中には、C₂HCl₃の分解で生じた炭素が浮遊していた。黄色の塩化鉄及び炭素の一部は反応管上部及び配管に同伴され付着した。

この実験を同一条件で繰り返し行い、再現性のあることを確認した。380 °C以上では反応が急速に進行するため、反応速度式を得ることは出来なかった。

反応中、急激な温度上昇は検出されなかった。反応は比較的低い温度で進行するので、使用する装置の材料の選択が容易であると考えられる。

Table 4 は380 °Cにおける鉄とC₂HCl₃との反応のガス成分変化を示す。C₂HCl₃の脱塩素反応では、メチル基や水素等の生成は見られなかった。

4.2 C₂HCl₃とアルミニウム粉末との反応

C₂HCl₃がアルミニウムに接触すると直ちに白煙が生じ、反応管および流量計の壁面に黄色の液体が付着した。反応管の付着物は水で除去できないので有機物質と考えられる。AlCl₃ が生成し、その触媒作用によりC₂HCl₃の縮重合反応が生じたことも考えられる。

アルミニウムは反応性が高いので、脱塩素反応に適していると期待した。しかし予期した成果は得られなかった。酸化皮膜の影響、反応温度の不十分等が考えられるが装置の洗浄が困難であるため追実験は行わなかった。

4.3 C_2HCl_3 と CaO との反応

Fig.5 は各温度における C_2HCl_3 の初期濃度と濃度変化との比を示す。縦軸は反応率、横軸は反応時間を示す。

CaO は低い温度でも直ちに反応を始め、410 °C以上では1 時間で99.5% の C_2HCl_3 が分解した。空気循環雰囲気下では、反応初期に CO が生成し徐々に減少した。

Fig.6 は CO の各温度における濃度の経時変化を示す。縦軸は CO のモル%、横軸は反応時間 を示す。

Fig.7 は CO_2 の各温度における濃度の経時変化を示す。縦軸は CO_2 のモル%、横軸は反応時間 を示す。

CaO と C_2HCl_3 との反応中に CO が生成するが、反応管内の酸素と CO が反応して CO_2 に変化するものと考えられる。生成した CO_2 は徐々に減少するが、これは CaO と反応して $CaCO_3$ が生成するためと考えられる。アルゴン雰囲気で反応を行った場合は CO は生成せず炭素が遊離する。反応後、 CaO を分取し蒸留水を加えた。上澄み液に $AgNO_3$ 溶液を添加すると白色沈殿を生成することから、 $CaCl_2$ が生成していることを確認した。

4.4 CH_2Cl_2 と鉄粉末との反応

4.4.1 温度の影響

Fig.8 は250 メッシュの鉄粉末28 g ($H/D = 1$)を用いて380 ~ 440 °Cの各温度における CH_2Cl_2 の 濃度変化と初期濃度との比を示す。

横軸は反応時間、縦軸は反応率を示す。440 °Cで反応は急速に進行し、約1 時間で検出限界以下に達する。

反応後、試料の残渣を取り出して、水を加え溶解物に $AgNO_3$ 溶液を滴下した。溶液が白濁することから、塩化物が生成したことを示している。

溶解溶液中には、 CH_2Cl_2 の分解で生じた炭素が浮遊していた。塩化鉄及び炭素の一部は反応管上部にも同伴された。

CH_2Cl_2 も C_2HCl_3 と同様に鉄粉末と380 ~ 440 °Cの間で反応し塩化鉄を生成するが、反応の途中よりメチルラジカルが検出された。 C_2HCl_3 と異なり CH_2Cl_2 の場合は常に水素が生成する。

4.4.2 鉄の量の影響

還元鉄 56.30g ($H/D = 2.0$)、28.30g ($H/D = 1.0$) および 14.15g ($H/D = 0.5$) をアルゴン中で CH_2Cl_2 と 410°Cで反応させ、量による反応速度の違いを調べた。

Fig.9 は250 メッシュの鉄粉末を380 ~ 440 °Cで反応させたときの CH_2Cl_2 の濃度変化と初期濃度との比を示す。横軸は反応時間、縦軸は反応率を示す。鉄の量を増加させると反応速度は増大する。これは有効な接触面積が増加するためと考えられる。

4.4.3 粒径の影響

100、150～200 及び 250 メッシュの粒径の異なる三種類の鉄を用い 410 °C で反応させた。鉄の量はいずれも 28g 用いた。

Fig.10 鉄の粒径による CH_2Cl_2 の濃度変化と初期濃度との比を示す。

横軸は反応時間を、縦軸は反応率を示す。

図に示すように、粒径の影響は見られなかった。微粉末の鉄は表面の酸化による影響を受けることも考えられるので、粒径による反応速度の違いは見られなかった。

Table 6 は還元鉄をアルゴン中 410°C で CH_2Cl_2 と反応させたときのガス分析結果を示す。 CH_2Cl_2 の脱塩素反応では C_2HCl_3 と異なり、反応中に水素が生成する。

5. 結論および今後の課題

C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 等の有機塩素化合物の ΔG° は鉄、アルミニウムまたはカルシウム等の塩化物の ΔG° より大きい。従って、有機塩素化合物の処理法として C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 等と鉄、アルミニウム等の金属粉末または CaO 粉末との接触反応による脱塩素反応を試みた。

その結果、有機塩素化合物と鉄粉末とでは、400 °C 以上で急速に反応し 塩化鉄と炭素が生成した。塩化鉄は溶解度が大きいので、後処理は容易に出来た。鉄粉末の量を増加すれば反応速度は大きくなるが、これは接触面積の寄与によるものと考える。

アルミニウム粉末は反応性が高いので、有機塩素化合物の脱塩素反応に適していると考えた。しかし、実験結果では油状の物質が反応管に付着し期待した結果は得られなかった。表面状態、温度条件等に問題があると考えられるが、ここでは最適条件は見出せなかった。

CaO を用いた場合、350 °C 以上で反応が急速に進行し CaCl_2 、 CO および CO_2 が生成した。 CO_2 は CaO と反応し CaCO_3 を生成する。最終生成物である CaCl_2 および CaCO_3 は、いずれも安全な物質であるので二次廃棄物としての問題は生じない。 CaO は鉄またはアルミニウム粉末と異なり、空気雰囲気で取り扱えるので操作が容易であり、しかも CaO は安価であると言う経済的なメリットを有する。

これまで、有機塩素化合物を処理するのに高温で燃焼させることが主流になっていた。しかし、この実験の結果より、化学反応による有機塩素化合物の脱塩素化は、使用的化合物、反応温度、二次廃棄物等を考慮すると極めて有効な方法といえる。

ここでは C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 等の有機塩素化合物中の塩素を化学反応によって安全な無機化合物に変換することができた。ダイオキシン、PCB 等の毒性の強い物質でも、塩素と炭素との結合エネルギーは C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 等の塩素と炭素の結合エネルギーと同程度と推定される。従って、ダイオキシン、PCB 等も同じように鉄や CaO を用いた化学反応によって無害化反応は可能と考えられる。PCB は一塩化ビフェニールから十塩化ビフェニールまでの混合体であるため分析が困難となっている。分析技術が確立されれば PCB の脱塩素反応の実験も可能となる。

4.4.3 粒径の影響

100、150～200 及び 250 メッシュの粒径の異なる三種類の鉄を用い、410 °Cで反応させた。鉄の量はいずれも28g 用いた。

Fig.10 鉄の粒径による CH_2Cl_2 の濃度変化と初期濃度との比を示す。

横軸は反応時間を、縦軸は反応率を示す。

図に示すように、粒径の影響は見られなかった。微粉末の鉄は表面の酸化による影響を受けることも考えられるので、粒径による反応速度の違いは見られなかった。

Table 6 は還元鉄をアルゴン中 410°Cで CH_2Cl_2 と反応させたときのガス分析結果を示す。 CH_2Cl_2 の脱塩素反応では C_2HCl_3 と異なり、反応中に水素が生成する。

5. 結論および今後の課題

C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 等の有機塩素化合物の ΔG° は鉄、アルミニウムまたはカルシウム等の塩化物の ΔG° より大きい。従って、有機塩素化合物の処理法として C_2HCl_3 および CH_2Cl_2 等と鉄、アルミニウム等の金属粉末または CaO 粉末との接触反応による脱塩素反応を試みた。

その結果、有機塩素化合物と鉄粉末とでは、400 °C以上で急速に反応し塩化鉄と炭素が生成した。塩化鉄は溶解度が大きいので、後処理は容易に出来た。鉄粉末の量を増加すれば反応速度は大きくなるが、これは接触面積の寄与によるものと考える。

アルミニウム粉末は反応性が高いので、有機塩素化合物の脱塩素反応に適していると考えた。しかし、実験結果では油状の物質が反応管に付着し期待した結果は得られなかった。表面状態、温度条件等に問題があると考えられるが、ここでは最適条件は見出せなかった。

CaO を用いた場合、350 °C以上で反応が急速に進行し CaCl_2 、 CO および CO_2 が生成した。 CO_2 は CaO と反応し CaCO_3 を生成する。最終生成物である CaCl_2 および CaCO_3 は、いずれも安全な物質であるので二次廃棄物としての問題は生じない。 CaO は鉄またはアルミニウム粉末と異なり、空気雰囲気で取り扱えるので操作が容易であり、しかも CaO は安価であると言う経済的なメリットを有する。

これまで、有機塩素化合物を処理するのに高温で燃焼させることが主流になっていた。しかし、この実験の結果より、化学反応による有機塩素化合物の脱塩素化は、使用的化合物、反応温度、二次廃棄物等を考慮すると極めて有効な方法といえる。

ここでは C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 等の有機塩素化合物中の塩素を化学反応によって安全な無機化合物に変換することができた。ダイオキシン、PCB 等の毒性の強い物質でも、塩素と炭素との結合エネルギーは C_2HCl_3 、 CH_2Cl_2 等の塩素と炭素の結合エネルギーと同程度と推定される。従って、ダイオキシン、PCB 等も同じように鉄や CaO を用いた化学反応によって無害化反応は可能と考えられる。PCB は一塩化ビフェニールから十塩化ビフェニールまでの混合体であるため分析が困難となっている。分析技術が確立されれば PCB の脱塩素反応の実験も可能となる。

謝 辞

本実験を行うために装置の試作・改造で分析センターの小原和弘氏に多大の援助を頂いた。厚くお礼を申し上げます。本実験に尽力された放射性廃棄物処理課の川崎正徳氏に厚くお礼を申し上げます。

分析センター渡部和男理学博士に貴重な討論を頂きましたことに対して深く感謝を申し上げます。

参 考 文 献

1. 北見 誠一ほか.PPM-1991/5 [in Japanese].
2. 浅田 正三. PPM-1992/5 [in Japanese].
3. Nielson R.K. et al. : Decontamination of PCB-contaminated soils and effective treatability test for soiltech ATP system., Proc. of Incineration Conference, 1993, May 3 - 7, Knoxville, Tennessee.
4. Hassel G.R. et al. : Emissions assessments from incineration of large volume parenteral plastic containers., Proc. of Incineration Conference, 1992, May 11-15 Albuquerque, New Mexico.
5. Neely W.C. et al. : Immobilization of ash by microwave heating., Proc. of Incineration Conference, 1992 May 11-15 Albuquerque, New Mexico.
6. Banaee J. et al. : Co-combustion of a plastic polymer: Effects of other polymeric and combustible constituents on the formation of chlorinated benzenes. Proc. of Incineration Conference, 1993 May 3-7 Knoxville, Tennessee.
7. 化学便覧: 基礎編II—日本化学会編 丸善株式会社(1975).
8. 水谷嘉之: 化学熱力学、丸善株式会社(1955).
9. 矢幡胤昭、有機塩素化合物から塩素を除去することによって無害化する方法、特許、公開番号、特開平、6-296710。

謝 辞

本実験を行うために装置の試作・改造で分析センターの小原和弘氏に多大の援助を頂いた。厚くお礼を申し上げます。本実験に尽力された放射性廃棄物処理課の川崎正徳氏に厚くお礼を申し上げます。

分析センター渡部和男理学博士に貴重な討論を頂きましたことに対して深く感謝を申し上げます。

参 考 文 献

1. 北見 誠一ほか.PPM-1991/5 [in Japanese] .
2. 浅田 正三. PPM-1992/5 [in Japanese].
3. Nielson R.K. et al. : Decontamination of PCB-contaminated soils and effective treatability test for soiltech ATP system., Proc. of Incineration Conference, 1993, May 3 - 7, Knoxville, Tennessee.
4. Hassel G.R. et al. : Emissions assessments from incineration of large volume parenteral plastic containers., Proc. of Incineration Conference, 1992, May 11-15 Albuquerque, New Mexico.
5. Neely W.C. et al. : Immobilization of ash by microwave heating., Proc. of Incineration Conference, 1992 May 11-15 Albuquerque, New Mexico.
6. Banaee J. et al. : Co-combustion of a plastic polymer: Effects of other polymeric and combustible constituents on the formation of chlorinated benzenes. Proc. of Incineration Conference, 1993 May 3-7 Knoxville, Tennessee.
7. 化学便覧: 基礎編II—日本化学会編 丸善株式会社(1975).
8. 水谷嘉之: 化学熱力学、丸善株式会社(1955).
9. 矢幡胤昭、有機塩素化合物から塩素を除去することによって無害化する方法、特許、公開番号、特開平、6-296710。

Table 1 Mass Spectra of Trichloroethylene

M/z	Pattern co-efficient	M/z	Pattern co-efficient	M/z	Pattern co-efficient
12	2.61	61	4.72	130	94.41
13	1.32	62	17.78	132	91.09
25	20.44	82	3.71	134	29.03
35	18.78	84	1.69	136	3.09
37	5.78				
47	17.55	94	10.28		
48	4.53	95	100.00		
49	5.84	96	8.86		
50	1.69	97	64.23		
59	10.33				

Standard peak ; 95
 Sensitivity ; $5.1 \times 10^{-10} \text{ A/Torr}$
 Electron Accelerated currency ; $60\mu\text{A}$

Table 2 Mass Spectra of Dichloromethane

M/z	Pattern co-efficient	M/z	Pattern co-efficient	M/z	Pattern co-efficient
12	1.83	47	20.35	88	5.92
13	3.87	48	9.16	89	0.08
14	3.92	49	100.00		
24.5	0.45	50		3.93	
35	12.65	51		30.10	
36	2.48	83		2.01	
37	4.11	85		58.07	
38	0.72	86		1.97	
41	4.04	87		36.94	
42	2.61	2.61		0.64	

Standard peak ; 49

Sensitivity ; $8.0 \times 10^{-10} \text{ A/Torr}$ Electron Accelerated currency ; $60 \mu\text{A}$

Table 3 Initial Concentration of Trichloroethylene

No.	Circulating time (min)	components (%)				
		N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	C ₂ HCl ₃
1	10	94.12	0.68	< 0.01	< 0.01	5.2
2	30	93.42	2.14	0.08	< 0.01	4.36
3	50	94.28	1.56	0.08	< 0.01	4.09
4	70	93.34	1.91	0.08	< 0.01	4.67
5	90	93.24	2.38	0.08	< 0.01	4.31

C₂HCl₃ : 1 ml

Average Concentration : 4.52 mol %

Temperature : 100 °C

Table 4 Initial Concentration of Dichloromethane

No.	Circulating time (min)	components (%)				
		N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₂ Cl ₂
1	20	95.21	0.23	0.01	< 0.01	1.99
2	50	93.94	0.78	0.01	< 0.01	4.20
3	80	94.98	0.26	0.01	< 0.01	4.81
4	110	94.41	0.30	0.01	< 0.01	5.12
5	170	94.41	0.34	0.01	< 0.01	5.07

CH₂Cl₂ : 1 ml

Average Concentration : 4.52 mol %

Temperature : 100 °C

Table 5 Results of gas analysis for the reaction
between iron powder and C_2HCl_3

No.	Reaction Time (min)	components (%)					Reaction Rate
		N_2	O_2	Ar	CO_2	C_2HCl_3	
1	0	0.26	—	95.60	0.01	4.13	0
2	30	0.76	—	98.48	0.02	0.54	86.92
3	60	0.53	—	99.31	0.01	0.01	97.58
4	90	0.36	—	99.60	0.01	0.03	99.27
5	120	0.13	—	99.85	0.01	0.01	99.76

C_2HCl_3 : 1 ml

Iron Powder : 100g (H/D = 1.0)

Reaction Temperature : 380 °C

Table 6 Results of gas analysis for the reaction
between iron powder and CH_2Cl_2

No.	Reaction Time (min)	components (%)						Reaction Rate
		N_2	O_2	Ar	CO_2	H_2	CH_2Cl_2	
1	0	0.25	0.07	95.69	—	—	3.99	0
2	20	0.50	—	97.60	0.03	0.40	1.47	63.16
3	40	0.36	—	98.88	0.04	0.47	0.25	93.73
4	60	0.80	0.11	98.53	0.03	0.50	0.03	99.25
5	90	0.46	—	98.98	0.05	0.50	0.01	99.75
6	150	0.35	—	99.09	0.06	0.49	<0.01	>99.75

CH_2Cl_2 : 1 ml

Iron Powder : 28g (H/D = 1.0)

Reaction Temperature : 410 °C

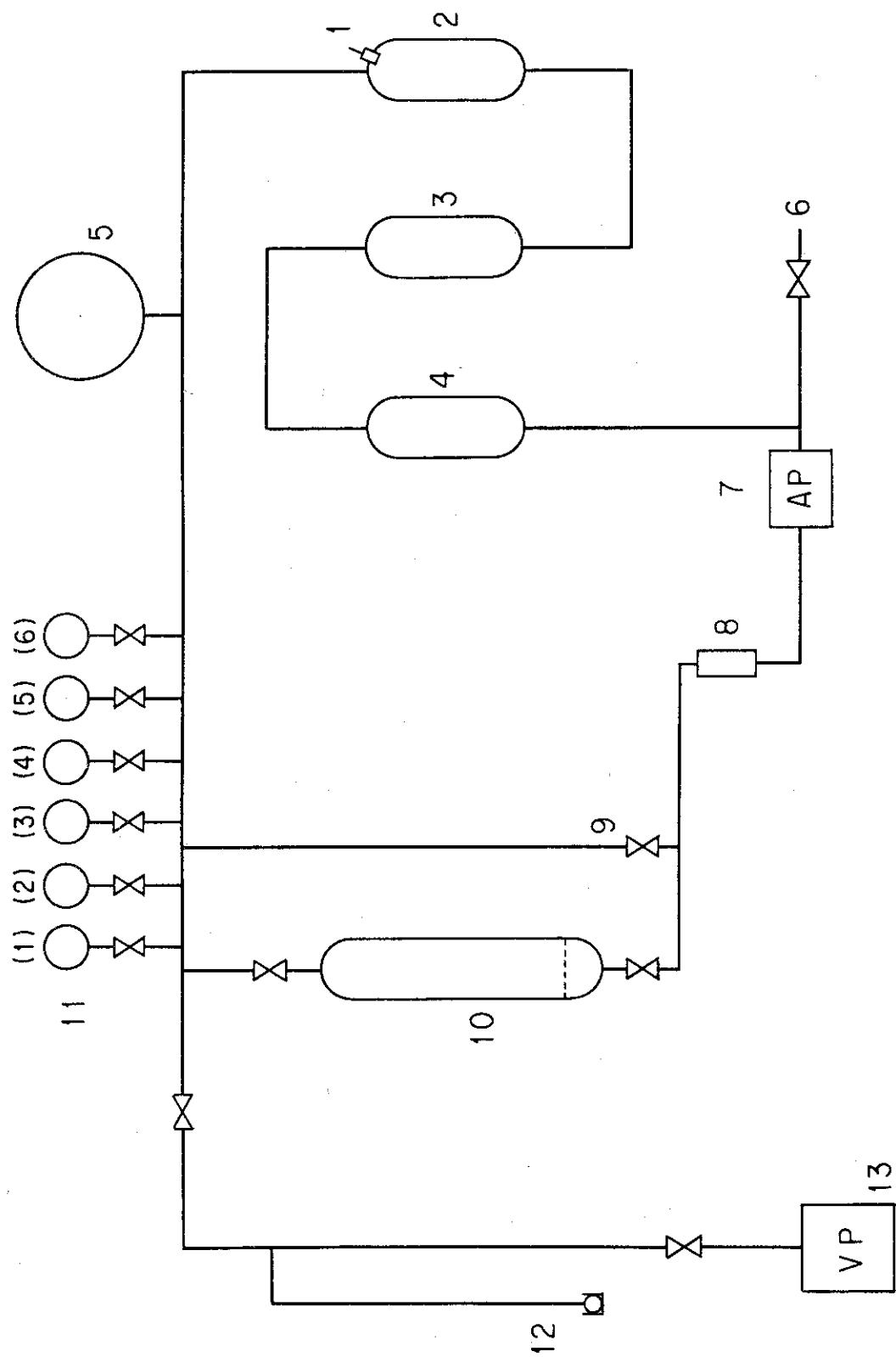


Fig. 1 Flow Diagram of Experimental Apparatus

1. Sample Injection Plug
- 2 - 4. Evaporator
5. Buffer Tank
6. Inert Gas Inlet
7. Air Pump
8. Flow Meter
9. By-pass
10. Reaction Vessel
11. Gas Sampler for Mass Spectrometer (1) ~ (6)
12. Mercury Manometer
13. Vacuum Pump

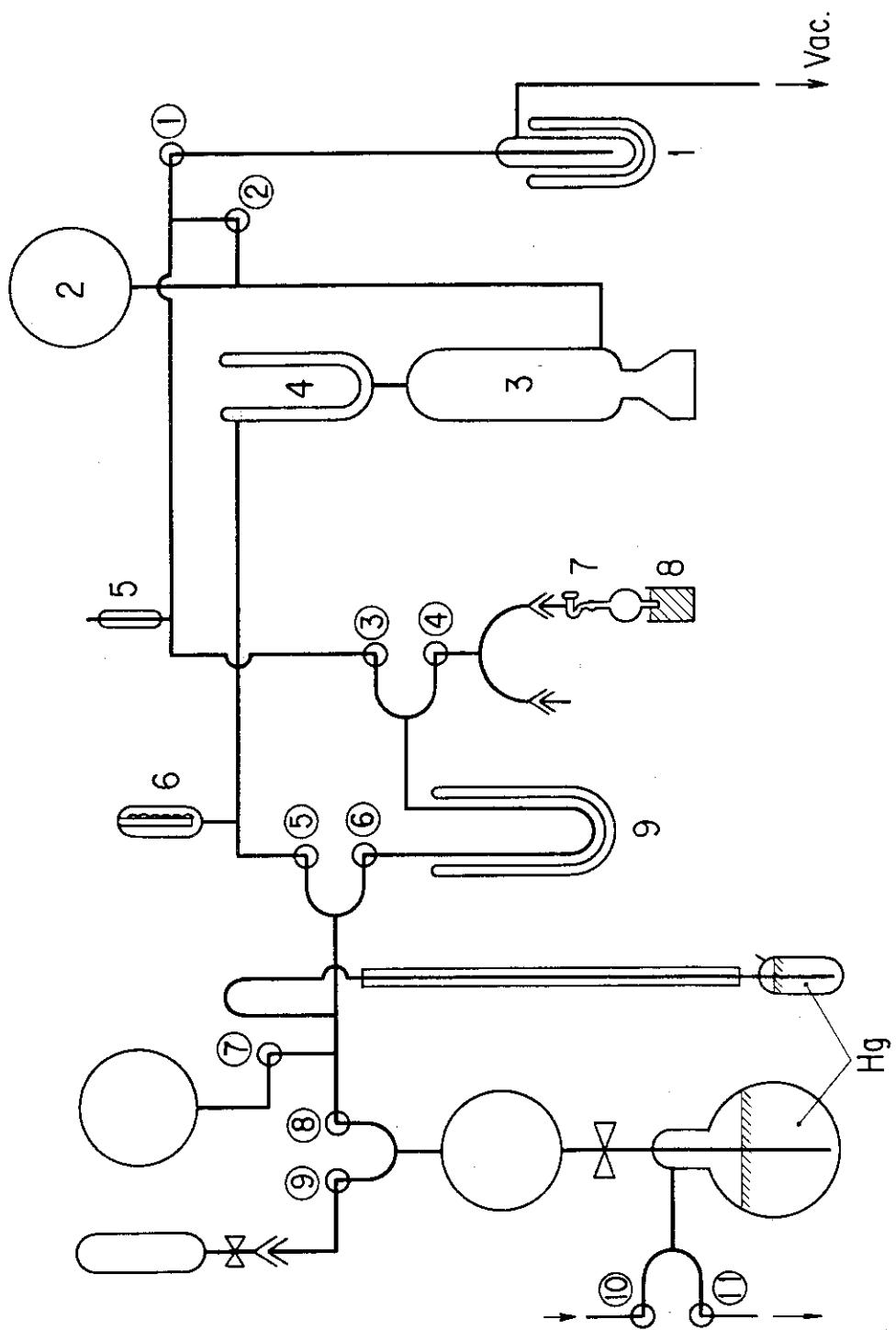


Fig. 2-1 Sample Preparation Apparatus for Mass Spectrometer

- 1. Cold Trap
- 2. Reservoir
- 3. Diffusion Pump
- 4. Cold Trap
- 5. Pirani Gauge
- 6. Ionization Gauge
- 7. Gas Sample Vessel
- 8. Liquid N₂
- 9. U-Tube
- 10. ① ~ ⑪ Valve

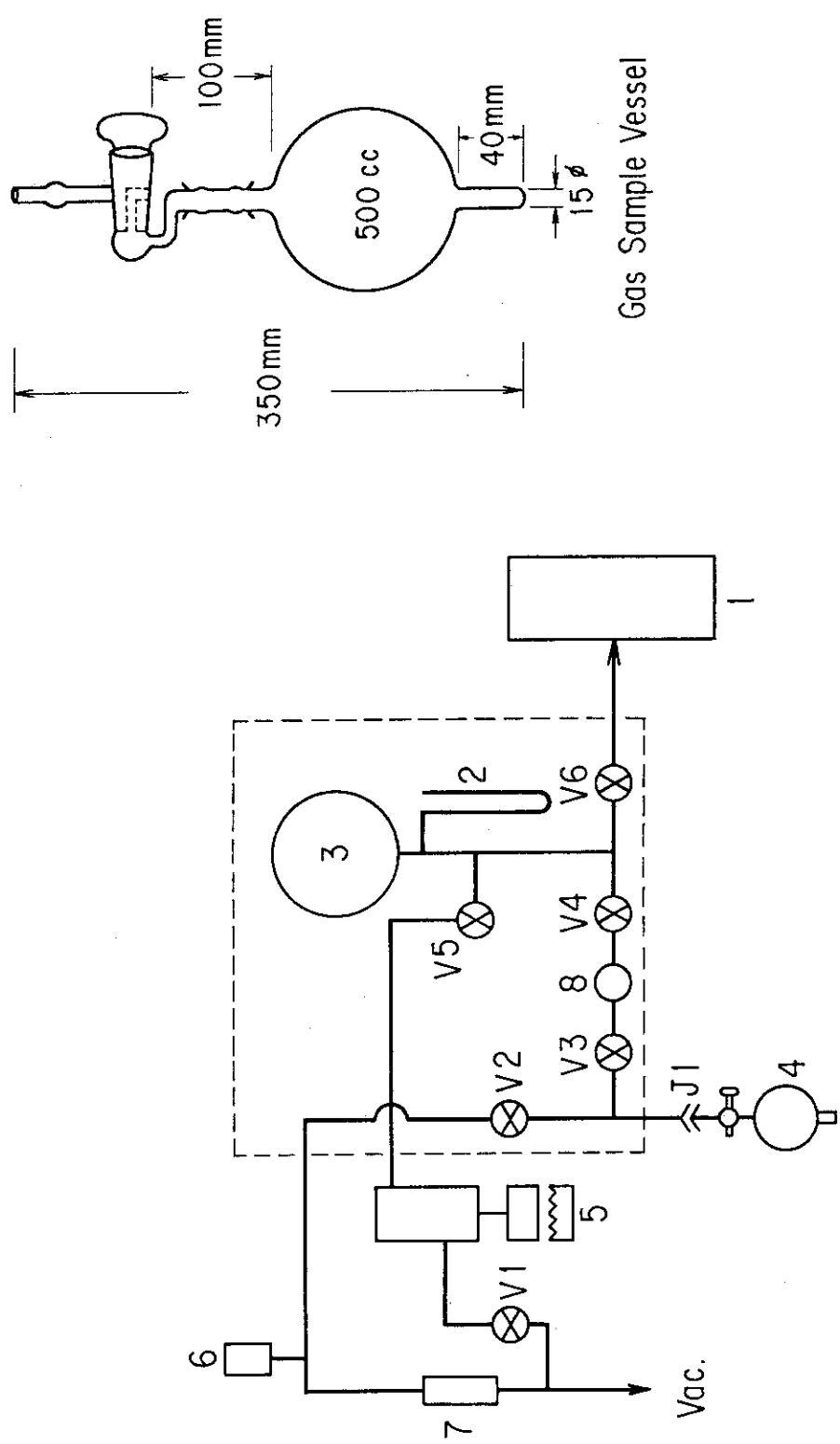


Fig. 2-2 Introducing Circuit of Gas Sample for Mass Spectrometer

- | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------|
| 1. Mass Spectrometer | 2. Manometer | 3. Gas Container |
| 4. Gas Sample Vessel | 5. Diffusion Pump | 6. Pirani Gauge |
| 7. Molecular Sieve | 8. Standard Gas Vessel | |
| V - 1 ~ V - 6 : Valve | | |

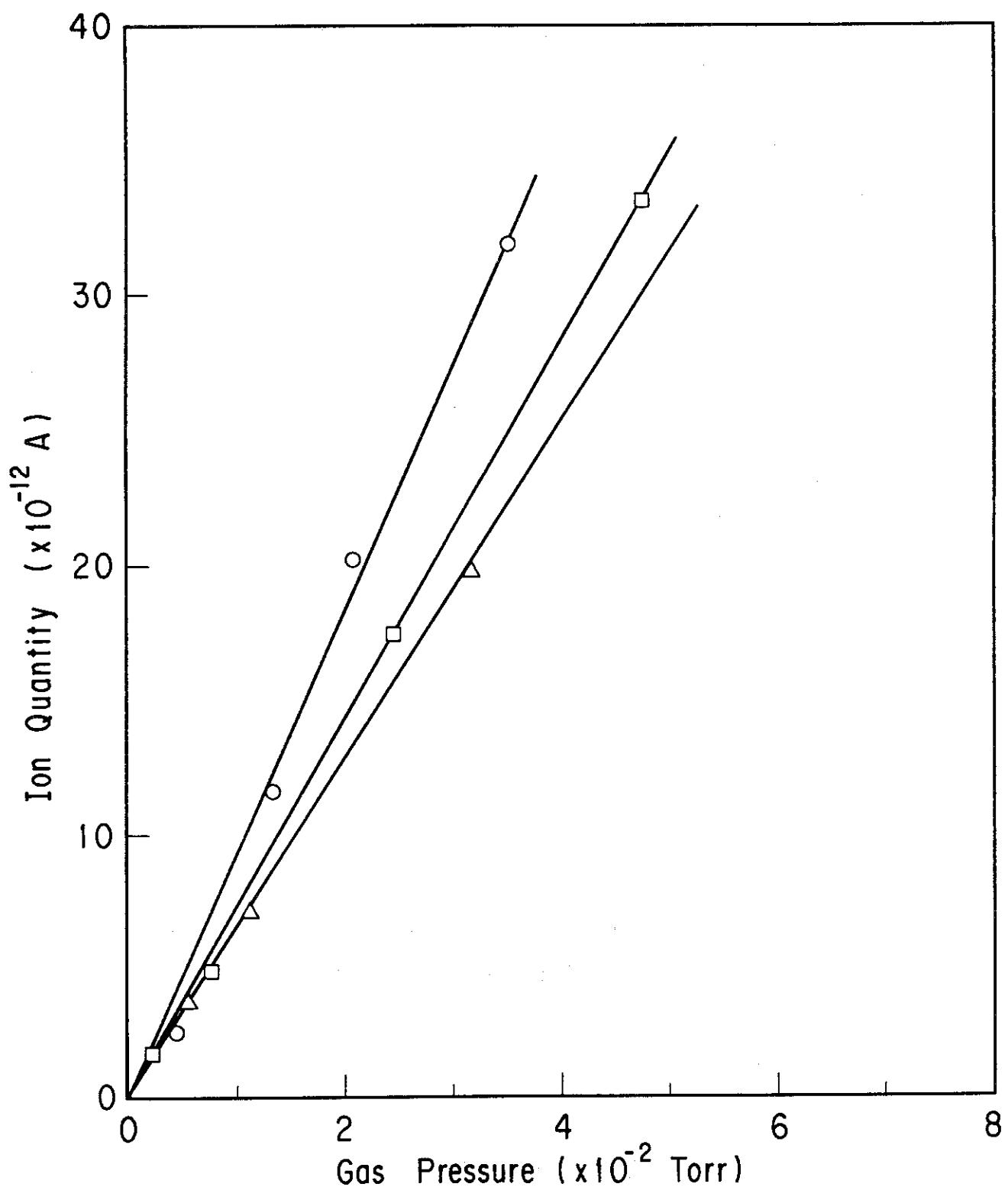


Fig. 3 Relationship between Gas Pressure and Ion Quantity
Argon (Circles), Nitrogen (Squares), Oxygen (Triangle)

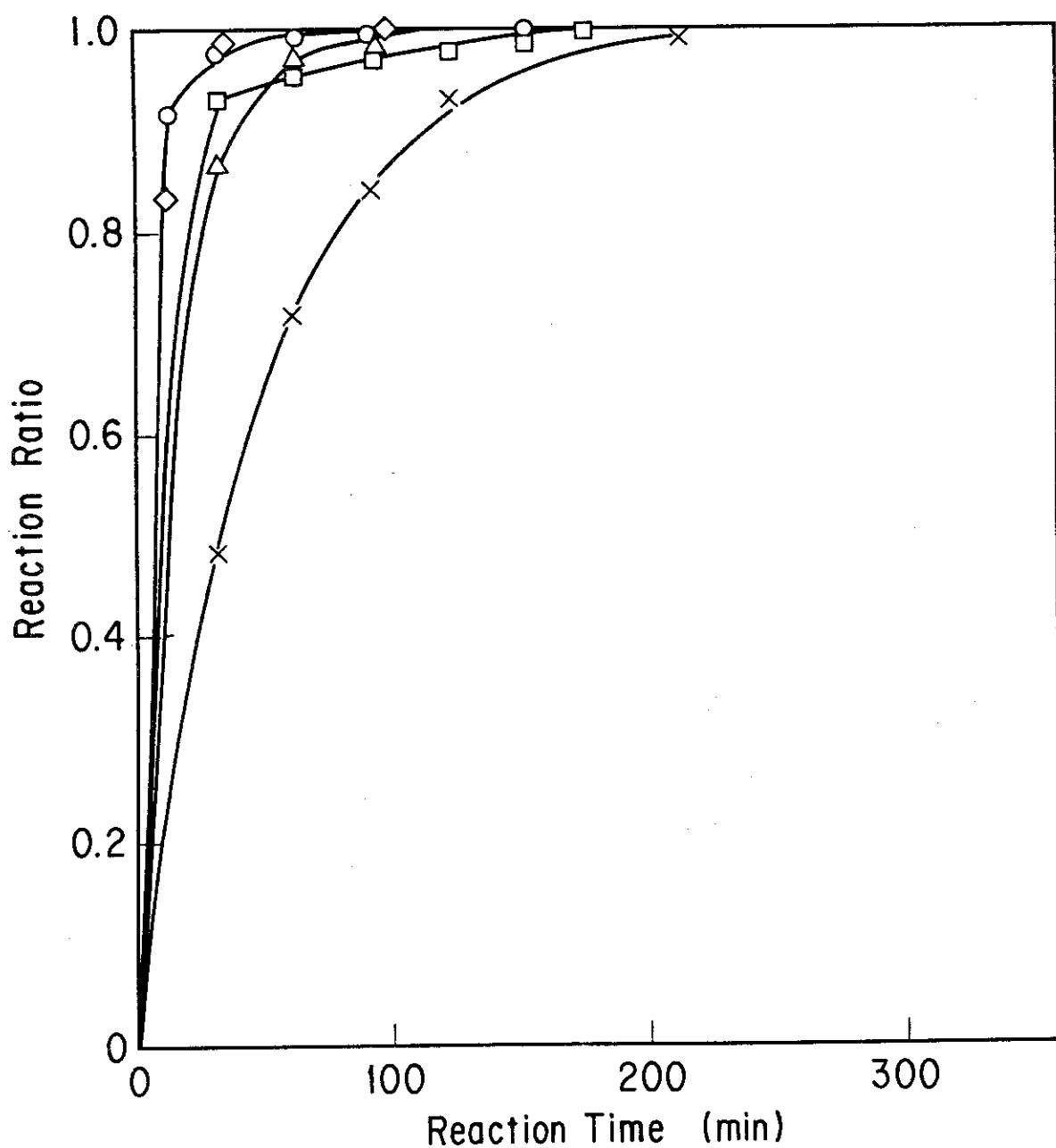


Fig. 4 Relationship between Reaction Time and Reaction Ratio

Conditions : Argon Atmosphere

C_2HCl_3 : 1 ml

Iron Powder : 100 g, 250 mesh

Reaction Temperature : 440°C (Circles and Diamonds),
410°C (Squares), 380°C
(Triangles), 350°C (X's)

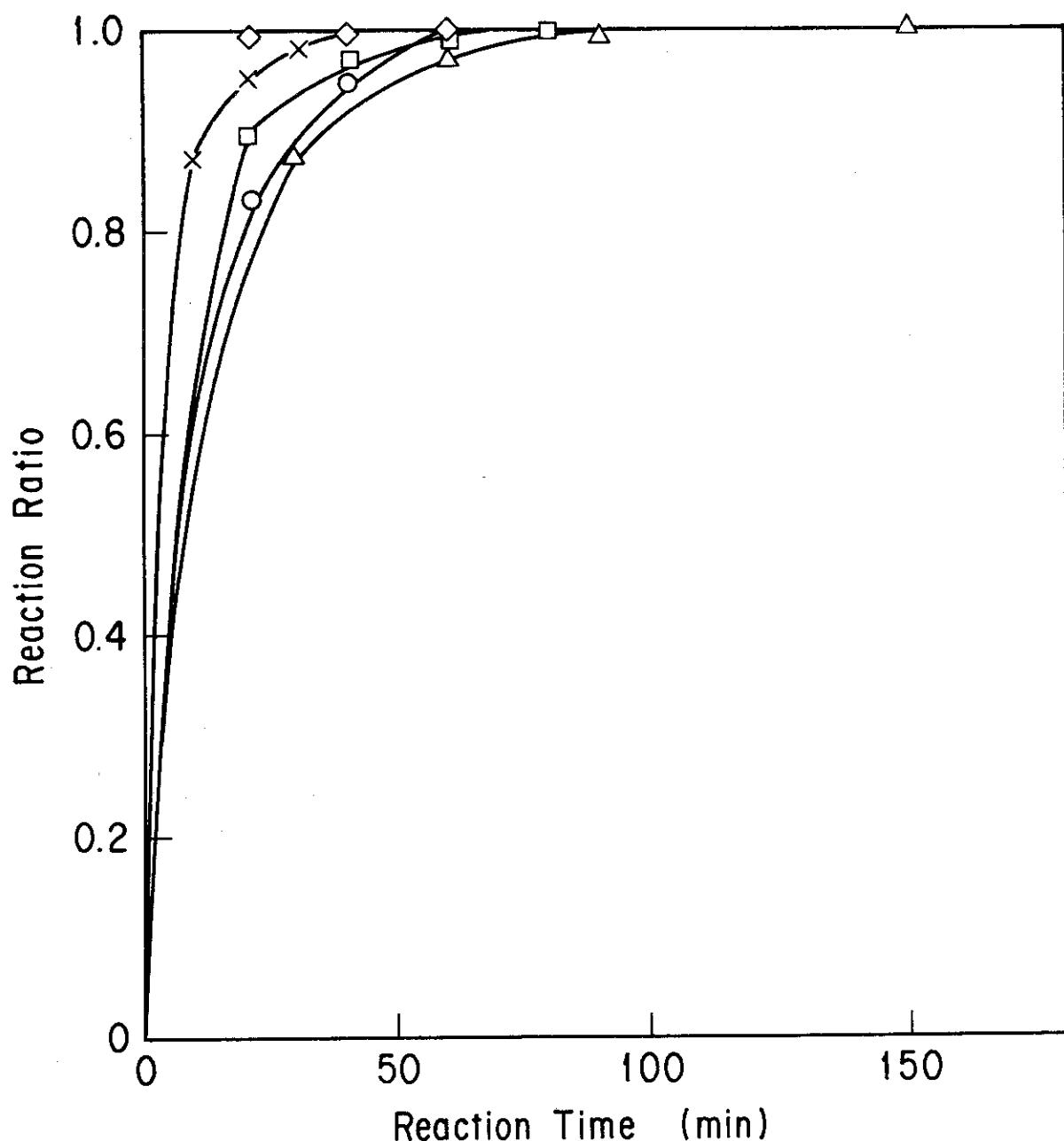


Fig.5 Relationship between Reaction Time and Reaction Ratio

Conditions : in the Air

C_2HCl_3 : 1 ml , CaO (H/D = 1) : 28g

Temperature : 440°C (Diamonds), 410°C (X's),
380°C (Squares), 350°C (Circles),
320°C (Triangles)

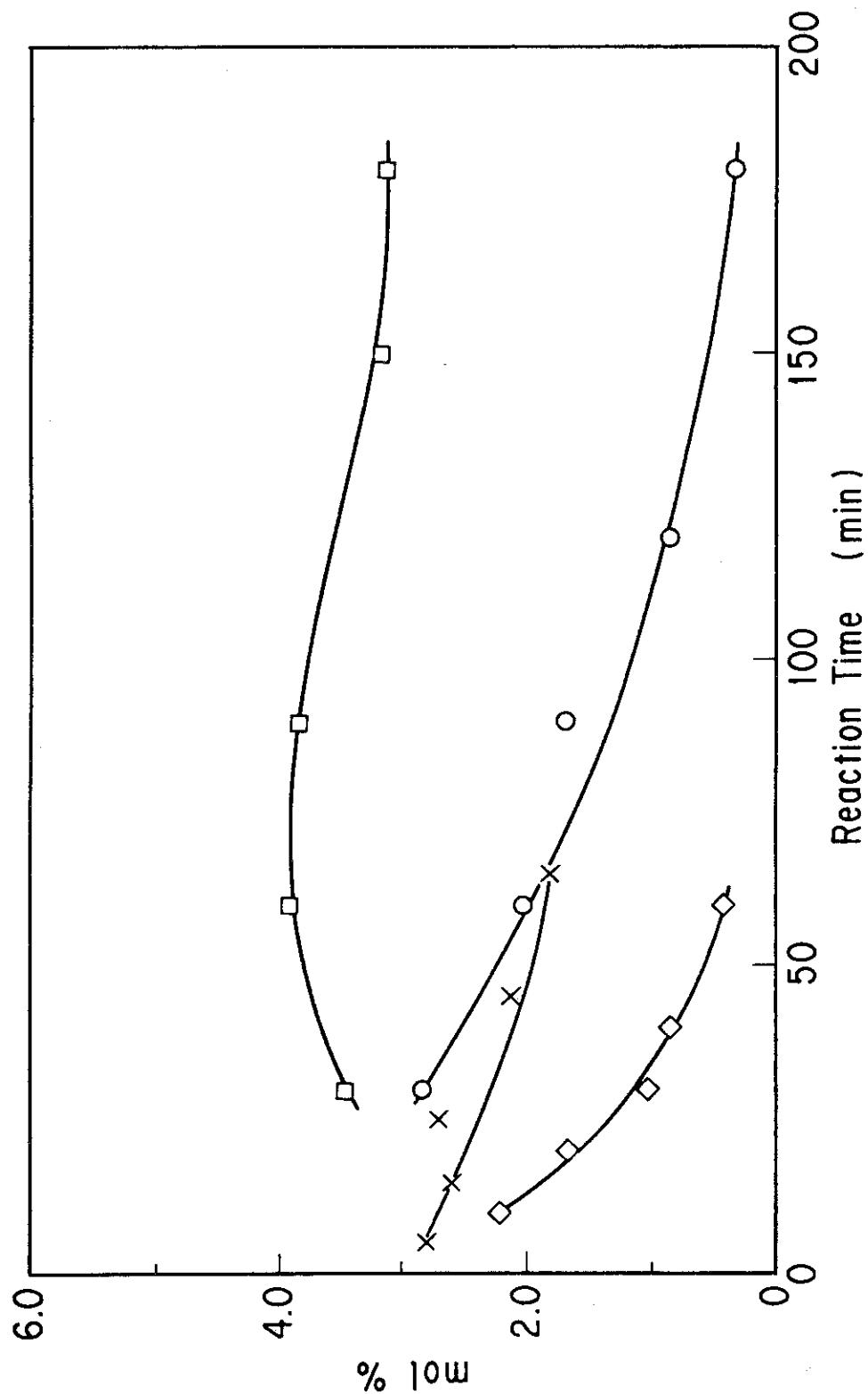


Fig. 6 Variation of CO Concentration during the Reaction between Calcium Oxide and Trichloroethylene
Conditions : in the Air
 $C_2HCl_3 : 1\text{ ml}$, $CaO(H/D = 1) : 28\text{ g}$
Temperature : 410°C (Diamonds), 380°C (X's), 350°C (Circles), 320°C (Squares)

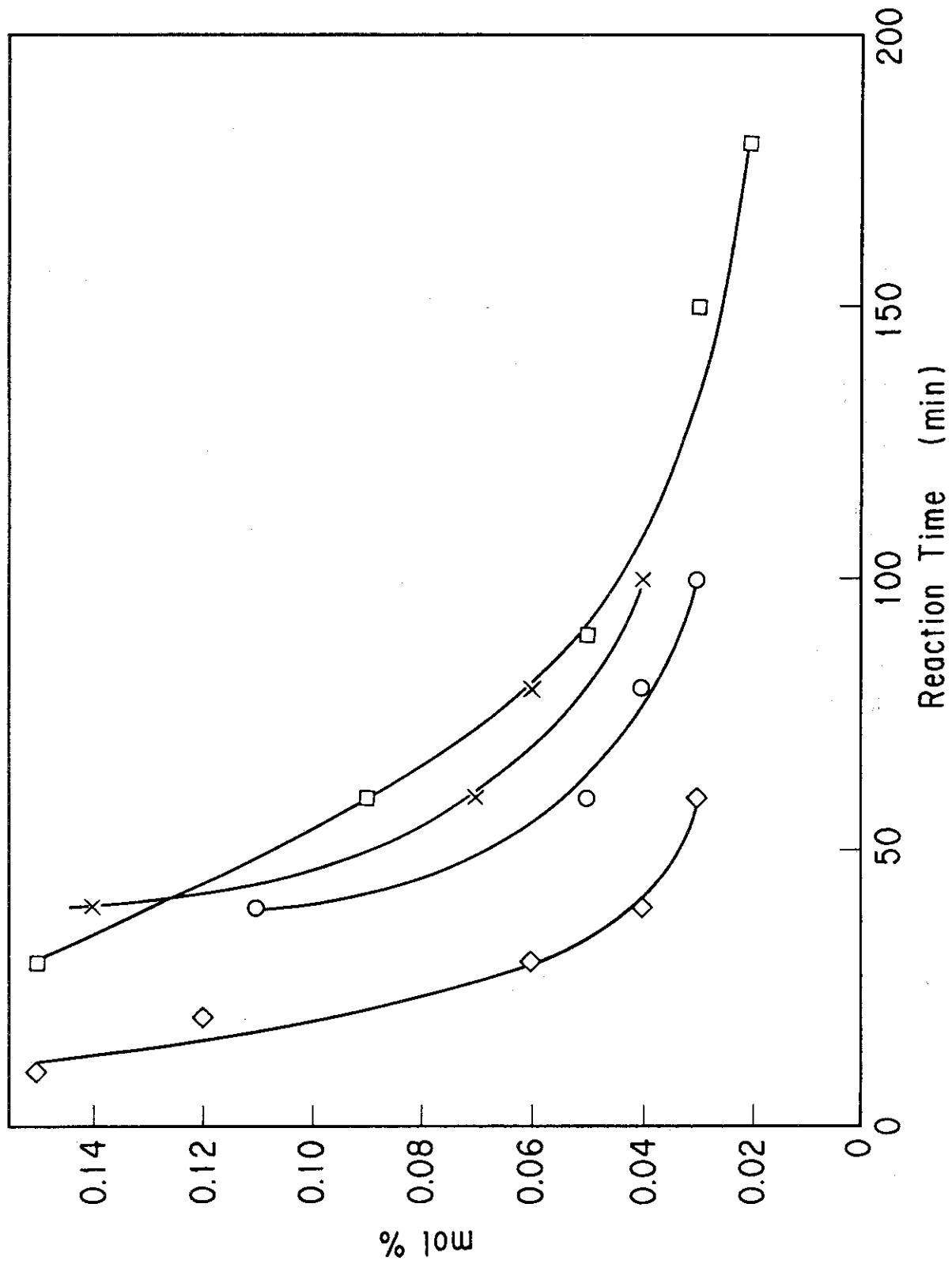


Fig. 7 Variation of CO₂ Concentration during the Reaction between Calcium Oxide and Trichloroethylene
 Conditions : in the Air C₂HCl₃ : 1 ml, CaO (H/D = 1) : 28 g
 Temperature : 410°C (Diamonds), 380°C (X's), 350°C (Circles), 320°C (Squares)

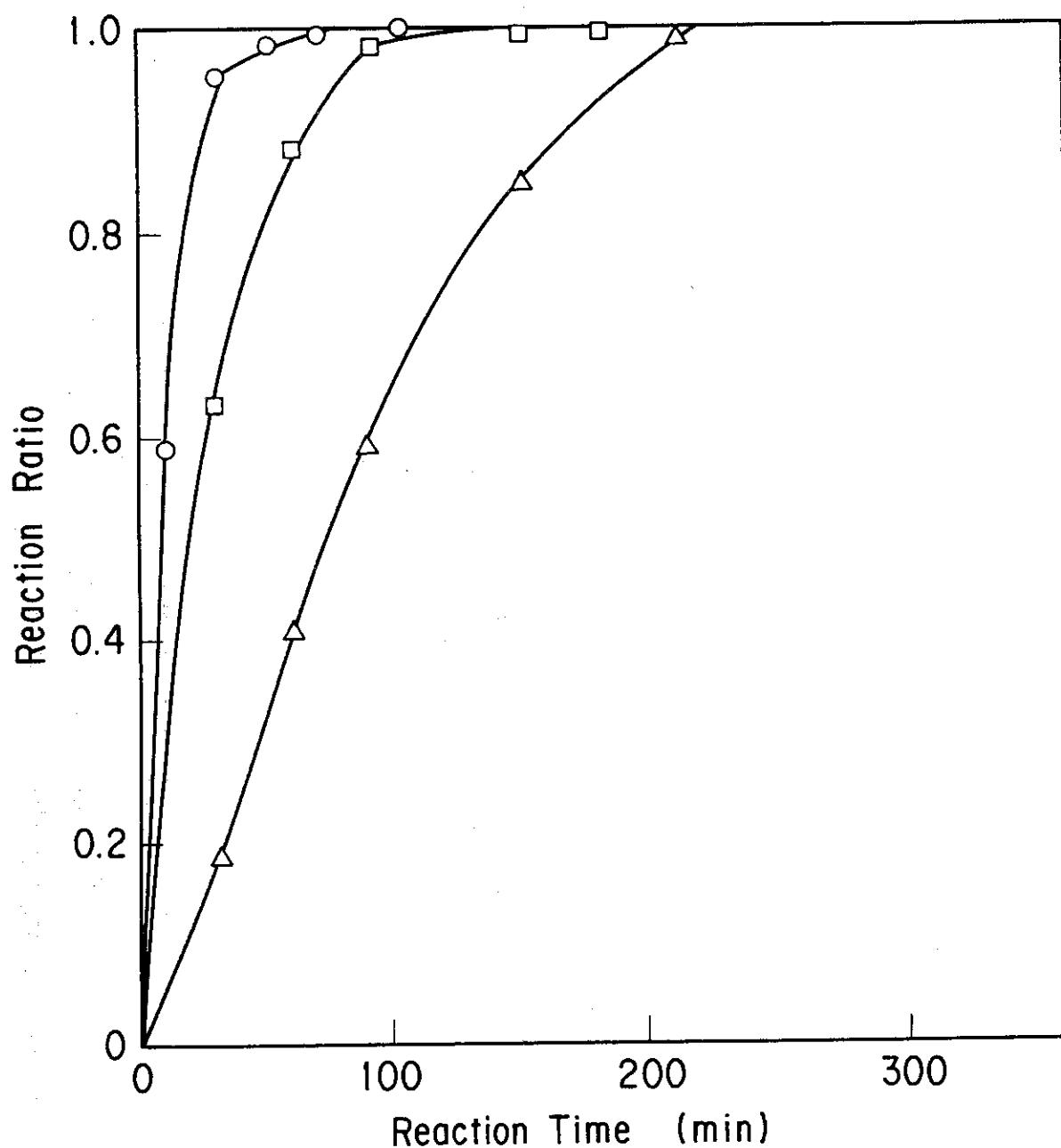


Fig. 8 Relationship between Reaction Time and Reaction Ratio

Conditions : Argon Atmosphere

CH_2Cl_2 : 1 ml

Iron Powder : 28 g , 250 mesh

Temperature : 440°C (Circles), 410°C (Squares),
380°C (Triangles)

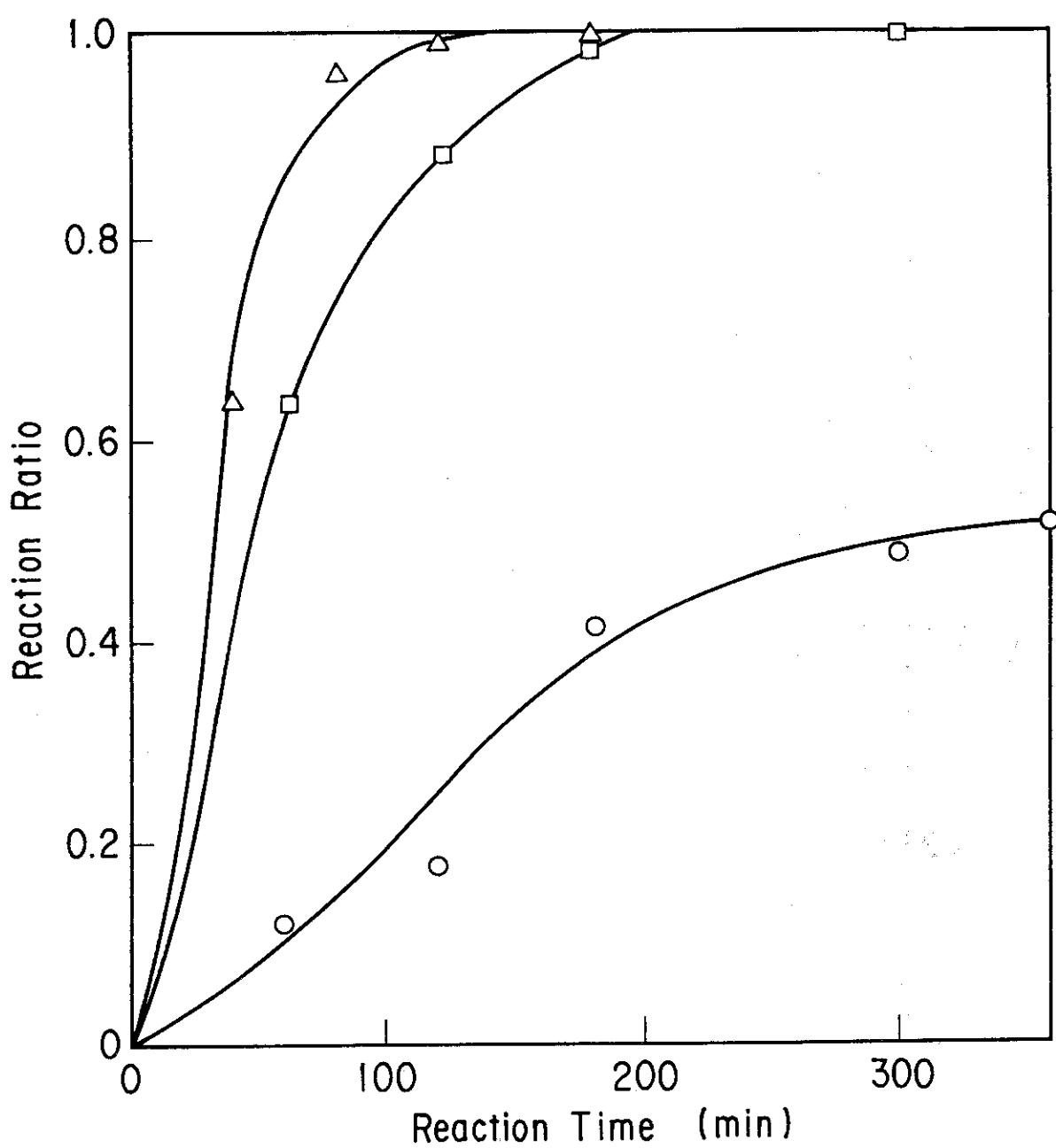


Fig. 9 Relationship between Reaction Time and Reaction Ratio

Effects of Iron Powder Quantity

Conditions : Argon Atmosphere

CH_2Cl_2 : 1 ml

Temperature : 410 °C

14 gr (Circles), 28 gr (Squares) and 56 gr (Triangles)

Iron Powder : 250 Mesh

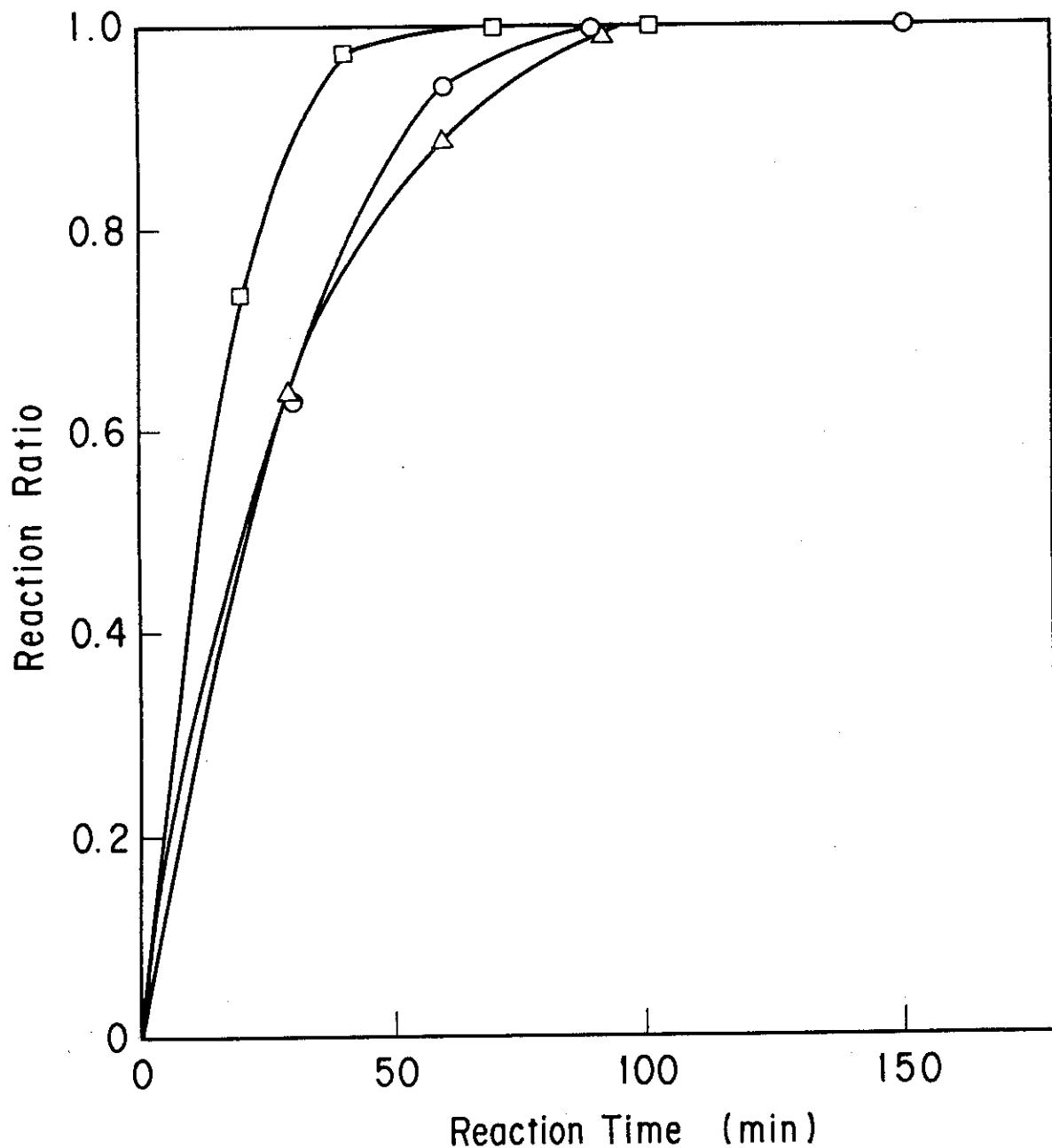


Fig.10 Relationship between Reaction Time and Reaction Ratio

Effects of Iron Particle Size

Conditions : Argon Atmosphere

CH_2Cl_2 : 1 ml

Temperature : 410°C

100 mesh (Circles), 150-200mesh (Squares),
250 mesh (Triangles)