

送変電設備に用いられる PCB 処理プロセスに関する研究

指導教官 大島義人 教授

76752 荒川健吾

Keywords : CFD, Diffusion equation, Microwave, Dehydrogenation, Dechlorination

1 緒言

ポリ塩化ビフェニル(Polychlorinated biphenyl : PCB)は、その製造・輸入が禁止される 1972 年までに国内で 54,001 t 使用され、そのうち 37,156 t は送変電設備等の電器用である¹⁾。国内では PCB 特措法により 2016 年までに PCB 及び PCB 汚染物を処理するよう示達されている。特に PCB 汚染物の現行の処理技術として、高温焼却法と、国の評価委員会認証の溶媒洗浄法や真空加熱分離法等がある。一方で、新規処理技術としてマイクロ波と触媒を用いた処理法が提案されている²⁾。本処理法は、送変電設備、すなわち PCB に汚染された容器の上に触媒層及びマイクロ波発振器を設置し、溶媒を加えた容器内の

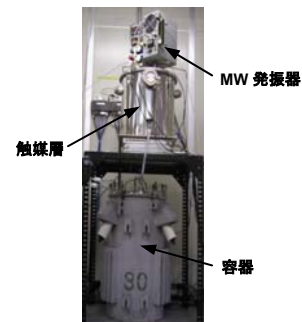


図 1 容器処理の模式図

液をポンプで吸い上げて触媒層でマイクロ波を用いた PCB 分解反応を行い、反応後の液を容器に戻すという循環型のプロセスである(図 1)。現行の処理技術と比較して、処理条件が温和であること、オンサイト処理が可能であること、容器の分解工程が不要といった利点を有する。処理の対象として、大きさや PCB 濃度の異なる容器が想定されている。

触媒層における PCB 分解反応は、アルカリとして KOH を、溶媒としてイソプロピルアルコール(IPA)を加え、マイクロ波照射下で Pd 触媒を用いて PCB をビフェニルに転化する脱塩素化反応であるが、反応メカニズムに関して十分な検討が行われていない。

また、液の吸い上げ位置や流速等の処理条件は経験的に決定されており、結果的に容器内の各部材の PCB 濃度が卒業基準値に下がるまでに 20 日間程度要する必要があるが、容器内の現象に関して十分な検討が行われていないため、処理日数についても適当な予測手段がなく、経験的に決められているのが現状である。

そこで本研究では、反応メカニズムと、容器内の流れ及び PCB 拡散のモデル化に関して検討することを目的とする。具体的には、まずクロロベンゼンの脱塩素化反応をモデルとして反応メカニズムの解明を試みた。次に、実際の処理条件における容器内の流れを定量的に理解すること及び流れの改善に向けた知見を得るため、リットル規模、低濃度の PCB を含んだ容器を例として取り上げ、熱流体解析ソフトを用いて流れ解析を行った。さらに、本処理法の処理日数を支配する主要因と考えられる変送電容器内の鉄心からの PCB 拡散過程に着目し、鉄心の構造をもとに PCB の溶媒への拡散現象のモデル化を試みることによって、処理日数と PCB 濃度の関係を予測できるような方法論の確立を目指した。

2 マイクロ波を用いたクロロベンゼンの脱塩素化反応

2.1 実験方法

装置の概要を図 2 に示す。フラスコに溶媒及びアルカリを所定量加え、反応管には触媒を充填し、溶液を 20 mL/min で循環させながらマイクロ波を照射した。反応温度は反応器の出口温度とし、60°C に制御した。また、マイクロ波加熱の比較対照として水浴を用いた加熱による検討も行った。フラスコ内を窒素パージし、クロロベンゼンを加えた時点から $t=0$ とした。各時刻にフラスコ内の水素を GC-TCD で、クロロベンゼンおよびベンゼンを GC-FID で定量した。

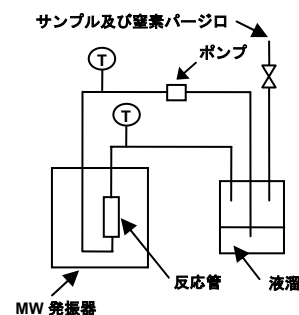


図 2 装置概要

2.2 実験結果

2.2.1 脱塩素化反応における諸因子の影響

IPA はヒドロキシル基とメチン基の水素が脱離する脱水素反応を起こして水素とアセトンを生産することが知られており³⁾、脱塩素化反応の溶媒として用いると、IPA が水素供与体として働くと考えられている⁴⁾。そこで、クロロベンゼン (CBz) 共存下、非共存下で、IPA からの水素生成速度を比較した(図 3)。なお、水素生成速度は、水素生成量を反応時間で割った値と定義する。

クロロベンゼン非共存下で水素が生成したことから、IPA は水素供与体として働くことが確認された。また、マイクロ波を照射した方が水素生成速度が大きかったことから、マイクロ波は IPA の脱水素反応を促進することがわかった。

一方、クロロベンゼン共存下で水素はほとんど生成しなかったことから、IPA から生成した水素分子、あるいは水素ラジカルのような、IPA 脱水素反応の中間体がクロロベンゼンと反応することが明らかにされた。特に、クロロベンゼン非共存下で観察された水素生成量は、共存下でのクロロベンゼン初期量に比べて非常に少ないにも関わらず、クロロベンゼンの脱塩素化反応が進行してベンゼン(Bz)が生成したことから(図 4)、クロロベンゼン共存下では IPA 脱水素反応の中間体として生成する水素種が、水素分子を生成することなくクロロベンゼンと反応したと考えられる。

2.2.2 溶媒およびアルカリの影響

IPA の代わりに、水素を生成しないヘキサンを溶媒として用いて脱塩素化反応の比較を行った(図 5)。溶媒にヘキサンをを用いるとベンゼンが全く生成しなかったのに対し、IPA を用いると反応初期にベンゼンが生成したことから、脱塩素化反応には IPA 由来の水素種が必要であることがわかった。また、KOH を添加しない場合には、ある時間から反応が進行しなくなった。すなわち KOH は、脱塩素化反応によって生成する HCl の中和剤として働き、触媒劣化を抑制する役割を果たしていると考えられる。

2.2.3 触媒の影響

クロロベンゼン共存下、非共存下で、触媒 (Pd/C) 量を変えて、脱塩素化反応速度(図 6)及び水素生成速度を比較した。触媒 0 g のとき、水素とベンゼンは生成しなかった。また、触媒を用いた場合に、マイクロ波を照射することで脱塩

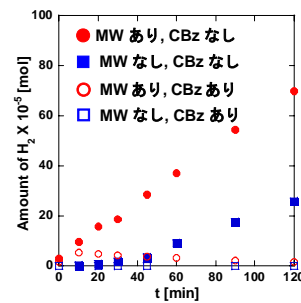


図 3 IPA の脱水素反応

Reaction conditions: Chlorobenzene, 4.9 mmol, IPA, 120 mL, Pd/C, 6 g, KOH, 415 mg.

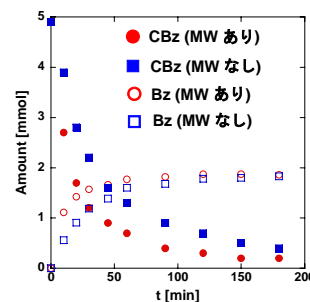


図 4 クロロベンゼンの脱塩素化反応

Reaction conditions: Chlorobenzene, 4.9 mmol, IPA, 120 mL, Pd/C, 6 g, KOH, 415 mg.

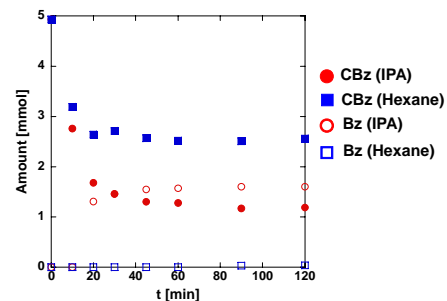


図 5 脱塩素化反応に対する溶媒の影響

Reaction conditions: Chlorobenzene, 4.9 mmol, Solvent, 120 mL, Pd/C, 12 g without KOH.

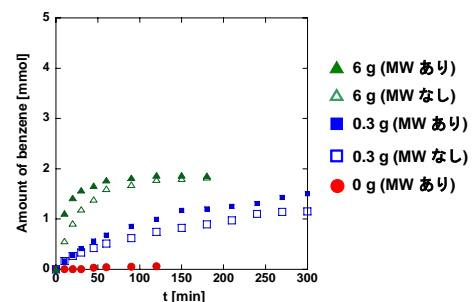


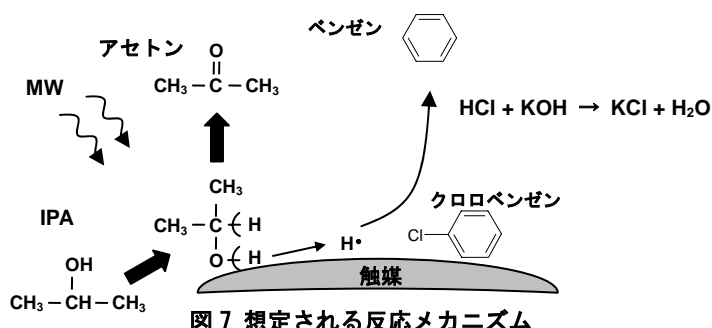
図 6 脱塩素化反応に対する触媒量の影響

Reaction conditions: Chlorobenzene, 4.9 mmol, IPA, 120 mL, KOH, 415 mg.

素化反応が促進された。マイクロ波による反応促進の理由は明らかになっていないが、反応場における局所的な温度上昇、反応分子に対する直接励起等が可能性として考えられる⁵⁾。

2.2.4 反応メカニズムに関して

以上の結果から推察される反応メカニズムを図7に示す。触媒上でIPAの脱水素反応が起こり、水素ラジカル等の水素種が生成する。それがクロロベンゼンと反応してベンゼンとHClを生成する。KOHは生成したHClを中和することで触媒劣化を抑制する。また、マイクロ波照射により、IPAの脱水素反応およびクロロベンゼンの脱塩素化反応が促進される。



3 容器処理における流れ解析とPCB拡散のモデル化

3.1 解析方法

まず流体解析プリプロセッサであるGAMBIT(ANSYS社製)を用いて容器の構造モデルを作成し(図8)、流体部分に約200万個の四面体メッシュを作成した。つぎに、熱流体解析ソフトのFLUENT(ANSYS社製)を用いて、容器内の流れを解析した。流体はIPAとし、ソルバーは熱流体計算で広く用いられているSIMPLE法を採用した。境界条件は、実際の容器処理条件に即し、inlet流量を1 L/min、2箇所あるoutlet流量をそれぞれ0.5 L/minとした。inletとoutletを同一平面上に含む断面(A面)、A面に垂直、すなわち液の吸い上げ口から離れた断面(B面)、容器の底からの高さ5 mmにおける断面(C面)、鉄心とコイルの隙間を含む断面(D面)の液流速の分布をもとに流れの状態を評価した(図9)。

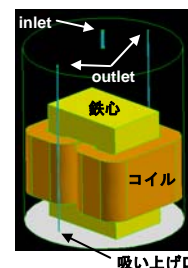


図8 容器の構造モデル

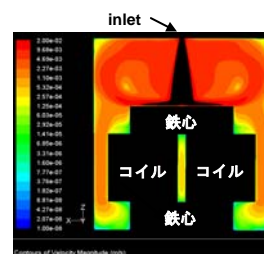


図9 液の吸い上げ口から離れた断面における液流速の分布

3.2 解析結果

容器内で比較的流れの遅い領域は、液の吸い上げ口から離れた、容器の底にあることがわかった。そこで、容器内に流れの滞りがあるか検討するためPCB模擬粒子をこの比較的流れの遅い領域に放し、粒子がoutletに到達するまでの時間を調べたところ、1~5時間程度であった。実際の処理日数が20日間程度かかることを考慮すれば、容器内に流れの滞りはないと考えられる。

つぎに、流速・液を流す方向・吸い上げ口の位置と数を変えて解析を行った。流速を大きくすることで容器内全体の流れを速くすることができた。inletとoutletを逆にした結果、容器上部の流れは遅くなったが、容器下部の流れを速くすることができた。最後に、比較的流れの遅い領域に吸い上げ口を追加することで、その領域における流れを速くすることができた。これらの検討を通して、大きさやPCB濃度の異なる容器処理の最適な処理条件を決定できると考えられる。

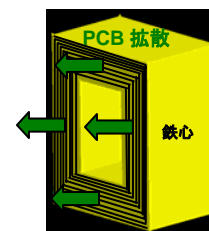


図10 鉄心構造モデル

3.3 PCB 拡散のモデル化とその検証

容器処理の処理日数を決める重要な要因である鉄心からの PCB 拡散について、その拡散を分子拡散のモデルに基づく拡散方程式で表現し、鉄心を構成する鉄板表面における PCB 濃度の経時変化を予測した。実際の鉄心は筒状の鉄板が重ね合わさった構造をしているので、PCB 拡散は一次元の平板拡散であると考えてよい(図 10)。

3.2 の流れ解析において、鉄心とコイルの隙間における流れをペクレ数を用いて評価したところ、鉄心の外側における流れは鉄心内の PCB 拡散に比べて十分に速かった。したがって、鉄心の内側から端まで到達した PCB は IPA によって速やかに運び去られるため、鉄心の端における PCB 濃度はゼロと見なすことができる。また、PCB 分解反応開始前には鉄心の間には PCB が一様に存在し、鉄心の中の中心部において濃度勾配はゼロと仮定する。これらの初期条件及び境界条件より、PCB の拡散方程式は(1)式のように表される。

$$C/C_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} (1 - \cos n\pi) \sin n\pi \xi \times e^{-\left(\frac{n}{2}\right)^2 \theta} \quad \dots(1)$$

但し、 C は PCB 濃度、 C_0 は PCB 初期濃度、 ξ は鉄心の無次元距離、 $\theta(=t \cdot D/R^2)$ は無次元時間である。(1)式より、ある時間が経過したときの PCB 濃度を計算できる。Wilke-Chang 式より推算した相互拡散係数 $D=6.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、PCB 拡散方向に対する鉄心の中心から端までの長さ $R=8.25 \times 10^{-2} \text{ m}$ を用いて処理日数 4,20 日後の PCB 濃度を計算し、28 個の実験結果の中で鉄心からの PCB の溶出が特に遅い二つの実験結果と比較した(図 11)。PCB の拭き取り箇所は鉄心の外側から 5 枚目の鉄板表面である。20 日後においては実測値との差が大きいものの、4 日後においては実測値を比較的良好に再現できることがわかった。

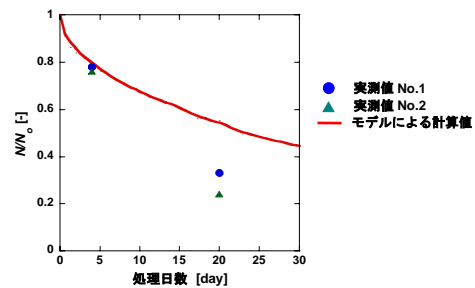


図 11 PCB 濃度の比較
(N_0 :PCB 初期量、 N :PCB 量)

4 結言

実験的検討に関しては、クロロベンゼンの脱塩素化反応をモデルとして取り上げ、IPA, Pd/C, KOH, マイクロ波それぞれの、反応における役割を調べることで反応メカニズムを推察した。理論計算に関しては、熱流体解析を行い、実際の処理条件における容器内の流れに滞りがないことがわかった。鉄心からの PCB 拡散が遅い場合に、分子拡散のモデルに基づく拡散方程式で表現することで、今回検討した容器に関して PCB 濃度を予測できることがわかった。本研究によって、より大型あるいは高濃度 PCB を含む容器に対しても拡散モデルを用いて PCB 濃度を予測すること、および熱流体解析で最適処理条件を決定できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 産業廃棄物処理事業振興財団, PCB 処理技術ガイドブック, ぎょうせい(2005)
- 2) K. Amano et al., *Proceeding of international symposium on microwave science and its application to related fields*, Takamatsu, Japan(2004)
- 3) 山下勝ら, 触媒, 33(6), 368-371(1991)
- 4) Y. Ukisu, T. Miyadera, *J. Mol. Catal. A*, 125, 135-142(1997)
- 5) 和田雄二, 竹内和彦, マイクロ波化学プロセス技術, シーエムシー出版(2006)