特 別
講 演

メカノケミカル反応を利用したラジカルプラネット技術*
— PCB分解反応機構と無害化ビジネスの需要(ニーズ)—

○眞目 薫*1、出口義国*2

“Radicalplanet Method” by using of Mechanochemical Reaction

— The PCB Decomposition Reaction Mechanism and the Needs of PCB Decomposition—

○Kaoru Shimme, Yoshikuni Deguchi

はじめに

日本において悲惨極まりない結末を生んだカネミ油事件、以来30余年、国も民間も全く手をつけられなかったPCB分解浄化事業がやっと近々動き出そうとしている。

「PCB」の「P」の文字でさえアレルギーを起こしていたこの国で、どうしても分解浄化に取り組まざるを得なくなった理由の一つに、POPs条約の日本での批准がある。まさに国際社会に日本が歩を進めざるを得ない踏み絵でもある。しかしPCB問題が今までこれほどオフリミットにされてきた理由とは何か。それはPCBが工業用途は勿論のこと、昭和30年代から蛍光灯をはじめサッシのフレームパテ材、公共の塗料、電線ケーブルの被覆材など、一般市民の手に触れる身近なものに至るまで、あまりにも広く使用され、その危険性の指摘から、除去されても密かに保管され続けてきている理由とは何か、につくる。

PCBは化学的に、電氣的に、熱的に、希に見る安定した構造を持ち、難処理中の難処理化合物として、手をつけられなかった程、危険すぎる物質であるが故に、実用的、且つ実質的な分解技術の開発が見送られたことにも一因する。しかし今、諸外国との技術提携、大企業の参入によるPCB分解への事業化は、目前に迫っている。保管手続きですんだこれまでの状況も、分解処理完了目標まであと12年間という期限まで切られた今、私どもは小型ながら確実でしかも低コストという完璧に近い分解技術を手中にした。これまでオフリミットされてきたPCBの分解浄化に、私どもはここで、事業としての挑戦の意志を固めている^{1)~4)}。

* 平成15年10月23日 リサイクルビジネス技術フォーラム

本会第111回例会において発表

**1 株式会社ラジカルプラネット研究機構

**2 株式会社カネカテクノリサーチ

平成15年9月3日受理

1. 200kg実証規模でのPCB分解実験

(PCBオイル、汚染土壌、蛍光灯安定器の分解)

ラジカルプラネット技術の実規模レベルでの分解試験で、PCBが実際に分解されること、有機塩素が完全に無機塩素になること、さらに汚染土壌や、蛍光灯の安定器などをそのままの形で装入しても、そのなかのPCBを完全に分解できることを確認した。

①PCBオイル：実際のトランスから抜き取ったPCBオイル(PCB濃度51.3%、三塩化ベンゼン38.4%)をトランス油で0.4%に希釈し実証に用いた。生石灰、珪砂と共に装入したPCB濃度256mg/kgに対し、16時間処理後の粉末中にPCBは全く検出されなかった(分析下限値0.01mg/kg)。処理後の塩素は、トルエン、THFのいずれで抽出しても有機塩素化合物は全く検出されず、無機塩素化合物が、水抽出で46%、硝酸抽出で53%が抽出された。最終生成物粉末中のダイオキシン類毒性当量は、PCDDs+PCDFsが0.0020、Co-PCBが0.0043pg-TEQ/gで合計0.0063pg-TEQ/gであった。

②PCB汚染想定土壌：0.4%に希釈したPCBオイルを実証に使用した。生石灰、土壌と共に装入したPCB濃度1,283mg/kgに対し、32時間処理後で、0.12mg/kg、64時間処理後ではPCBは全く検出されなかった。処理後粉末からは有機塩素は全く検出されず、全て無機塩素として抽出された。またダイオキシン類毒性当量も合計で0.0045pg-TEQ/gであった。

③PCB含有蛍光灯安定器：蛍光灯の安定器は原型のまま装置容器に装入した。安定器中のPCB濃度は安定器重量の約1%と仮定し、生石灰、珪砂共に装入したPCB計算濃度1,262mg/kgに対し、16時間処理後の粉末中にPCBは全く検出されなかった。処理後粉末からは有機塩素は全く検出されず、ほぼ計算通りの塩素が無機化合物として抽出された。ダイオキシン類毒性当量も合計で0.00027pg-TEQ/kgであった。

以上のようにラジカルプラネット技術によるPCB分解処理は、200kg規模の実証試験においても、処理後

粉末中のPCB濃度が、溶出試験および含有試験共に分析下限値(0.0005mg/l、10ng/g)以下にできることをはじめ、有機塩素化合物の全てが無機塩素化合物になることを、塩素収支から確認した。さらに、最終生成物中のダイオキシン類毒性当量も0.01pg-TEQ/g以下にでき、ヒドロキシPCBも十分に低い値であることを確認した。

2. ラジカルプラネット技術のPCB分解反応機構

ラジカルプラネット技術による、PCB分解処理後粉体の生成物を評価し、PCBの分解反応機構を考察するに際し、実際のPCBオイルを使用すると、オイル中の三塩化ベンゼンや他の有機化合物により、PCBが分解してできる生成物は複雑・多様化する。そこで、このラジカルプラネット技術でPCBがどのような分解生成物になるのかを評価し、反応機構を考察するため、純粋のPCB(KC300)を使用して調査した。

2.1 PCB分解実験 (分解生成物評価のための基礎実験)

実験には、200g規模の小型実験装置を用いた。

[実験条件] 試料Aは(生石灰+珪砂)の混合物に、KC300を1%配合。試料Bは(生石灰+珪砂)の混合物に、KC300を0.5%、希釈用にヘキサガン0.5%を配合した。

[実験結果] 実験結果を表1に示す。いずれも、PCB濃度は1ng/g以下となり、十分に低い値を得た。

表1 処理中のPCB濃度の推移 (単位:ng/g)

時間	0	5	20	40	70
試料A	9,872	880	170	92	0.75
試料B	4,896	-	-	-	0.66

2.2 PCB分解処理後の生成物評価

a) GC/MS-SCAN測定(成分同定)

試料AおよびBを70時間ラジカルプラネット処理した粉末を、酢酸エチルおよびトルエンで抽出し、それぞれGC/MS-TICで測定した。セプタム由来のシクロヘキサンや分析室環境由来のフタル酸エステル、分析カラム由来のシロキサンなどを除くと、検出されたピークのライブラリ検索結果、○酢酸エチル抽出では、ベンゼン環を有するものとして、Toluene(C_7H_8), Styrene(C_8H_8)、ベンゼン環のないものとして、2-Butenoic acid ethyl ester($C_8H_{10}O_2$), Butanoic acid 3-hydroxy ethyl ester($C_8H_{10}O_2$)が得られ、○トルエン抽出では、Benzene(C_6H_6), Benzaldehyde(C_7H_6O), Ethyl dimethyl benzene($C_{10}H_{14}$), Benzophenone($C_{13}H_{10}O$)が観察された。

酢酸エチル抽出物の測定結果を図1に、その時のピーク1のライブラリ検索結果を図2に、それぞれ示す。また、トルエン抽出物の測定結果を図3に、その時のピーク10のライブラリ検索結果を図4に、それぞれ示す。

いずれも、生成物中に塩素を有する有機化合物は全く検出されなかった。

図1 酢酸エチル抽出物のGC/MS測定結果(試料A)

図2 ピーク1のライブラリ検索結果(試料A)

図3 トルエン抽出物のGC/MS測定結果(試料A)

図4 ピーク10のライブラリ検索結果(試料A)

b) GPC測定(分子量推定; その1)

試料AおよびBを70時間ラジカルプラネット処理した粉末を、酢酸エチルおよびトルエンで抽出し、それぞれGPC測定をした。結果の一例を、図5に示す。

○ピークが確認された領域はポリスチレン換算分子量で、約1,400~200に相当する。○抽出液(酢酸エチル、トルエン)によらず、ほぼ同一のピークが観察され、酢酸エチル抽出物では、MP=269、トルエン抽出物では、MP=168のピークが最も大きく現れる傾向にあった。

注: 41.45分はシステムピーク

	保持時間 (min)	MP	%面積	%高さ
1	34.700	1 3 5 7	5.69	8.66
2	35.033	1 1 8 8	11.81	13.92
3	36.383	6 9 4	7.85	6.32
4	37.583	4 3 0	14.43	14.18
5	38.767	2 6 9	33.45	35.95
6	39.167	2 2 9	26.76	20.97

図5 酢酸エチル抽出物のGPC測定結果例(試料A)

注: 41.45分はシステムピーク

	保持時間 (min)	MP	%面積	%高さ
1	36.700	5 7 2	1.84	2.14
2	37.933	3 4 6	7.91	7.43
3	38.883	2 3 5	25.16	33.21
4	39.250	2 0 2	39.55	35.92
5	39.900	1 5 5	17.86	17.53
6	41.333	8 6	7.69	3.77

図6 トルエン抽出物のGPC測定結果例(試料A)

c) GPC測定(分子量推定; その2)

試料Aをラジカルプラネット処理した粉末を硝酸で前処理を行った後、トルエンで抽出しGPC測定をした。5時間処理の試料を測定した結果を、図6に示す。ピークが検出された領域はスチレン換算分子量で約600以下に相当する。また処理時間とともに、ポリスチレン換算濃度ピークは、1/100以下に小さくなり(表3)、ラジカルプラネット処理により、トルエンで抽出できる有機化合物の量が低下していることが推察された。

表3 トルエン抽出有機化合物量の時間推移
(GPC分子量測定結果)

hr	ポリスチレン換算分子量	GPC測定試料溶液中のポリスチレン換算濃度(mg/ml)	指数
5	82~524	10	100:基準
20	84~538	2	20
40	73~427	0.3	3
70	64~596	0.07	0.7

d) TGA-DTA測定(炭素量推定)

試料Aの20、70時間ラジカルプラネット処理した粉末を、硝酸で前処理を行った後、トルエンで抽出した分解残渣を処理する過程で黒色の物質の存在が確認され、この抽出物をTGA測定した。その結果を表4に示す。残渣を窒素雰囲気中で燃焼加熱した場合の重量減少は有機化合物によるもの、さらに空気雰囲気中で加熱燃焼した場合の重量減少は無機化合物によるものである。測定の結果、処理時間と共に、無機の炭素(遊離炭素)量が増加していることが確認された。

表4 無機炭素量の推移

hr	燃焼雰囲気	分解開始温度(℃)	分解終了温度(℃)	重量減少(wt. %)
20	窒素	382	497	1.1
	空気	557	614	0.4
	窒素	-	-	3.2
70	空気	436	496	2.9

e) IR測定(化合物の構造推定、その1)

試料Aを20時間ラジカルプラネット処理した粉末を、酸分解後トルエンで抽出を行い、得られた抽出液をKBr板に塗布してIR測定を行った。その結果、○脂肪族炭化水素由来の吸収が、2920cm⁻¹付近と2850cm⁻¹付近に、○芳香族炭化水素由来の吸収が、1520cm⁻¹付近、760cm⁻¹付近及び700cm⁻¹付近に、○脂肪酸由来の吸収が、1700cm⁻¹付近に、それぞれ観察された。

f) NMR測定(化合物の構造推定、その2)

上記IR測定後、トルエン溶液を重クロロホルムに溶剤交換し、¹H-NMR測定を行った。その結果、クロロホルムピーク(7.3ppm付近)、水ピーク(1.6ppm付近)以外に、○脂肪族残基プロトンの吸収が、0.9ppm付近と1.3ppm付近に、○芳香族プロトンの吸収が、6.7~7.2

ppm付近に、それぞれ観察された。

これら、e)、f)の結果から、処理後の生成物は芳香族構造に加え、脂肪族残基を有することが推定された。

g) 処理中、容器内反応生成ガスの分析

試料Aを5、20時間ラジカルプラネット処理後の装置容器内の反応生成ガスを採取し、GC/MSで定性分析および定量分析を行った。その結果を表5に示す。5、20時間において、いずれもメタン、エタンの存在が確認された。さらに、これらの生成量は処理時間と共に低下する傾向が観察された。

表5 処理中の容器内の反応生成ガスの分析結果

hr	methane		ethane	
	vol. %	μ mol/L	vol. %	μ mol/L
5	1.2	490	0.07	30
20	0.85	360	ND	ND

2.3 PCB分解反応機構の推定

a) PCBを構成する原子間の結合エネルギー

(従来の知見)

PCBを構成する分子の結合エネルギーについては、例えば、2,6,2',6'-PCBの場合に、①C-Cl結合が最も弱く、次いで、②C-H結合、③ring-ring結合、④ring中のC-C結合の順に弱くなる、と報告⁷⁾されている。従って、PCBがCaOと反応する脱塩素反応で、ビフェニールが生成することが十分に考えられる。

ラジカルプラネット技術のように機械的エネルギーが付加されている場合には、C-Cl結合ばかりでなく、その他の結合も切れやすく、特にring-ring結合が切断される場合には、脱塩素過程と平行してその生成物が互いに結合し、ターフェニル、クォーターフェニルとなることが推定され、脱塩素反応が進行する初期の段階で、実際にその存在が報告⁸⁾されている。さらに、メカノケミカル反応で塩化ビニールの脱塩素反応機構では、CaO中のO²⁻が反応に寄与し、ビフェニール-酸素ラジカル(BP-O[•])の存在と、ClがCaCl₂となること、推定され、水素存在下では、ClがCa(OH)Clとなり、ビフェニールラジカル(BP[•])の存在が推定されている⁹⁾。

b) 芳香族の開環、脂肪族生成(存在確認)

本報告で、PCBからの脱塩素反応が完了した後も有機化合物の化学反応は進行し、ベンゼン、トルエン、スチレン等の存在が確認され、また同時に芳香族炭化水素以外に脂肪族炭化水素が確認された。このことからベンゼン環の一部が開環していることや、開環した後も一部の有機化合物がさらに結合から離脱し、脂肪族を構成すること、さらに、低分子量のガス成分(メタン、エタン等)も生成すること等が、実証試験から確認された。

c) 遊離炭素生成(存在確認)

長時間機械エネルギーを付加し続けると、微細な遊離炭素が生成されることが確認されたことから、ベンゼン環の開環や縮合した化合物が一部切断されて生成されたか、あるいは有機化合物中の炭素-炭素結合が切断され、水素が不足したために、遊離炭素となったものか、等が推定される。従って、この遊離炭素の量は、反応系のなかに水素を供与する化合物(水素供与体)の存在量等により変わるものと推定される。

d) 最終生成物のポリスレン換算分子量

本実験で抽出した有機化合物の分子量は、50~600(1,400)であり、高分子側では多環族から構成され、ベンゼン環が約10~20結合しているものと推定される。これはラジカルプラネット技術のように機械的エネルギー付与が長時間継続されることにより、脱塩素反応後も、さらなる有機化合物間で分解、結合が進行するものと考えられ、初期の物質種、物質量と入力エネルギー総量との関係により最終生成物が決まるものと考えられる。本報告者らは既に、ラジカルプラネット技術で高分子化合物の塩化ビニール(分子量約60,000)を脱塩素する場合、同時に低分子量化させて、分子量を約300~1,800程度にできることや、プラスチック(分子量約240,000)の場合でも分子量を10,000以下に分解できることを既に確認した。PCBの場合も、縮重合した最終生成物の分子量は約2,000(1,400)以下と推定される。

e) 最終生成物の推定

ラジカルプラネット技術によるPCB分解反応は水素の寄与により、その機構は若干違ってくるが、塩素はかなり早い時期に、Ca(OH)ClやCaCl₂として安定化合物になる。さらに、有機化合物の反応は脱塩素後も進行し、その化学構造が変化するものと推定される。最終生成物としては無機の塩素化合物以外に、塩素を含まない脂肪族、芳香族及び脂肪酸等から構成され、低分子量のメタン、エタンあるいはベンゼンなどの揮発ガス、さらに遊離炭素が同時に生成されるものと考えられる。

分子量としてはベンゼン環の縮環した分子量約2,000以下の化合物と低分子量のガス成分となり、有機溶媒で抽出される分子量50~1600の化合物は処理時間と共にその濃度は低下するものと推定される。

以上の解析結果から、PCBの分解機構を次のように推定した。分解機構を図7に示す。ラジカルプラネット技術による、PCBからの主たる脱塩素反応は、ベンゼン環から塩素が離脱し、安定な無機塩化物(CaCl₂、Ca(OH)Cl、等)を生成し、無害化される。さらに、塩素が離脱したビフェニールはベンゼン、ターフェニル、クォーターフェニル等になる。

すなわち、ラジカルプラネット技術では、PCBからの脱塩素無機化合物化を完了してからも、さらに機械的エネルギーの付加により、ベンゼン環(ring)が開環し、脂肪族炭化水素が生成する。さらにこれらの炭素-炭素結合が切断、結合を繰り返し、水素分子が少ない場合には、より分子量の多い脂肪族やベンゼン環の縮環が引き起こされ、同時に、分子量の少ないガス

成分、メタンやエタンが生成される。ラジカルプラネット技術で活性(ラジカル)状態になっている化合物は、より安定な化合物になるべく反応を繰り返し、分子量2000程度之多環族になることが推定される。この時、初期の水素存在量により、多環族の生成量、低分子炭化水素の生成量と共に遊離炭素の生成量も異なるものと推定される。

図7 ラジカルプラネット技術におけるPCB分解機構の推定

結言

PCBの分解浄化に至る技術は、以上の実証及び反応機構の通りである。

私どもの事業化の意図は、特別管理産業廃棄物を一般産業廃棄物にするという次元のものではない。最終処分場ゼロへの構図である。

あらゆる危険極まりない難処理化合物でさえ、脱塩素化し完全無害化後、有機化合物・無機化合物に分離抽出すれば、それらは単なる残渣ではなく、化学反応を起こした故の全く組成の変わった新資源として生まれ変わってしまう。リサイクルやエコ商品といった手あかの付いた言葉でなく、私どもは従来製品よりさらに新しい機能を付加した新商品製造への道程へと歩を進めている。勿論、私どもはこれらの商品開発、そのための機能のデータ集積に至るまで手を染めて、時代のニーズにより即した新事業(難処理化合物分解後の新商品開発)への光明を見いだしている。むしろそれが、ラジカルプラネット技術の本命といえるかも知れない。

そのためには、従来の技術では不可能とされた、様々な汚染物、異素材混合物(図8)を同時に分解処理で

きる技術が必須不可欠である。私どもの技術はこれを可能としたが為に、次への一步が踏み出せるのである。

人間の欲望がより商品の高機能化を望む限り、異素材高機能添加物混入による機能性アップへの道はもう後戻りできない。ならばこそ、それらの混合物を前処理することなく分解・浄化、無害化、それらを一括して再組成化、新商品化することこそ時代の真なる要請となるに違いない。

参考文献

- 1) 眞目薫：資源処理技術、48、238-243(2001)
- 2) 眞目薫：粉体粉末冶金協会講演春季大会(2001)p226
- 3) 眞目薫：化学工学会関東支部講演会(2002)pp. 29-37
- 4) 眞目薫：“地球を守環境技術100選”公害対策同友会、編集協力 環境庁(2000)pp120-121
- 5) 眞目薫：「金属」vol. 72(2002)pp. 1130-1135
- 6) 眞目薫：「セラミックス」vol. 37(2002)pp. 936-940
- 7) 田中泰光、張其武、加納純也、齋藤文良：東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報、vol. 58, No. 1, 2(2002)
- 8) 細見正明、私信
- 9) Tadaaki Ikoma, Qiwu Zhang, Fumio Saito, Kimio Akiyama, Shozo Tero-Kubota and Tatsuhisa Kato: Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 2303-2309(2001)
- 10) Qiwu Zhang, Fumio Saito, Tadaaki Ikoma and Shozo Tero-Kubota: Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 4933-4935

図8 ラジカルプラネット技術で処理できる異素材混合物