メカノケミカル法による有機塩素化合物の分解

Decomposition of Chlorinated Organic Compounds by Mechanochemical Methods

田中 泰光^a, 張 其武^b, 齋藤 文良^b

Yasumitsu Tanaka, Qiwu Zhang, Fumio Saito

Received 9 September 2004 ; Accepted 24 December 2004

Chlorinated organic chemicals such as 1, 2, 3- trichlorobenzene (TCB), monochlorobiphenyl (BP-Cl), and magnetic recording tape were subjected to grinding with and without an additive to decompose their structures mechanochemically. The additive was CaO, and the mill used in the experiment was a planetary mill. After the grinding, a washing operation using water was conducted to separate the soluble compound from the product by filtration. The ground product and the filtrate were characterized by ion chromatography (IC), gas chromatography (GC/MS), X- ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, electron spin resonance (ESR) and inductivity coupled plasma (ICP). The conversion of the chlorinated organic chemicals was almost 100% by prolonged grinding, where radicals played a significant role in the decomposition and the yield of the ground samples. This operation would be applicable to the decomposition of other chlorinated organic substances.

Keywords : Dechlorination, Mechanochemical, Trichlorobenzene, Monochlorobenzene, Magnetic recording tape, Recycle

1. 緒 言

人類の生活に物質科学, 材料工学の果たした役割は計り知れないが, 一方では生活活動は様々な廃棄物を生み出し, それが, 時として地球規模での環境問題を引き起こす。特に, 有毒な物質の放出は深刻な環境汚染をもたらし, 世界的に拡散しつつある現状, 改善への方策を真剣に考えるときにある。化学物質については, 世界で既に1千万種以上を数え, なお増加の一途をたどっている。もちろんこれらは有用な効果をも

たがすが, 使用方法を誤ると逆効果になり注意が必要である。特に, 著しく環境を汚染するとされる約1000種の物質の半数が塩素を含むが, その代表的なものは, ダイオキシン, PCBなど残留有機汚染物質(Residual Organic Pollutants; POPs)である。これらの有機塩素系化合物の処理方法として, (1)アルカリ触媒化学分解法, (2)化学抽出分解法, (3)有機アルカリ金属分解法, (4)触媒水素化脱塩素化法, (5)超臨界水酸化分解法, (6)バイオレメディエーションなど¹⁻³⁾があるが, これらは優れた技術である一方, 装置が大掛り, 特殊な薬品を使用, 処理時間が長いなどの課題がある。近年, 加熱・加圧することなく簡単な装置・操作で脱塩素できるメカノケミカル(MC)法が注目されている。MC法は, 主として破碎操作を利用するもので, 分子結合を破断させ, 表面積を増大する操作である。結合の破壊は物質の活性化を意味し, 化学反応の駆動力になる。したがって, 塩素と親和性の強い物質と混合してMC処理すると固相反応を起こし, 有機物から塩素が離脱する。この現象は, RowlandsらによりPCBの分解として報告されている⁴⁾。筆者らの研究グループでは, ポリ塩化ビニ

粉体工学会第40回夏期シンポジウム(2004年7月, 仙台)にて発表
a ソニー(株) MSNC RMC 開発部門

(〒985-0842 宮城県多賀城市桜木3-4-1 仙台 Tec)
TEL 022-367-2564

SONY Corporation, MSNC, RMC, Development &
Engineering Division
(Sendai Technology Center, 3-4-1 Sakuragi, Tagajo,
Miyagi 985-0842)

b 東北大学多元物質科学研究所

(〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目1番1号)

TEL 022-217-5136

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced
Materials, Tohoku University

(2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577)

ル (PVC)⁵⁾ やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)⁶⁾ にアルカリ土類金属酸化物を添加して MC 処理すると脱塩素されることを確認し、その応用研究を推進している。本研究もその一環であり、1, 2, 3-Trichlorobenzene (TCB), Monochlorobenzene (BP-Cl), および、使用済み製品として磁気テープの MC 処理を行い、これら化合物の分解のメカニズム解明を試みた。

2. 実験方法

TCB は和光純薬工業 (株) 製試薬特級、BP-Cl は Lancaster (UK) 製、磁気テープは蒸着テープ; Advanced Intelligent Tape (AIT) を使用した。対象物のみと、対象物と添加物 (酸化カルシウム (CaO) など) の混合物を調製し、出発試料とした。出発試料の MC 処理には遊星ミル (Fritsch, Pulverisette-7) を用いたが、ミル容器 (45ml) に、出発試料をそれぞれの実験 (TCB, BP-Cl, AIT) により異なる量を 1~6g の範囲で秤量し、媒体 (ジルコニア製ボール (直径 15mm, 個数 7 個)) と共にミルポットに装填してミル回転速度を 700rpm 一定として大気雰囲気中で処理した。処理試料は、X 線回析 (XRD), 示差熱重量分析 (TG), 赤外分光分析 (FT-IR), ラマン分光分析, 電子スピン共鳴 (ESR) などで評価した。また、ミルポット内のガスや処理産物を液により抽出し、その液をガスクロマトグラフ (GC/MS) やイオンクロマトグラフ (IC) などで評価した。

実験方法

(1) TCB と CaO との MC 処理

実験には 1, 2, 3-TCB と CaO を用いた。特に、CaO は、Ca(OH)₂ (和光純薬工業 (株) 製試薬) を 800 °C で 2 時間、空气中で加熱して準備した。CaO と 1, 2, 3-TCB を混合して初期試料としたが、それらの混合比は、モル比で TCB : CaO = 1 : 12 (Ca/Cl = 12/3) とした。ミルポットには、出発試料 2g と直径 15mm の ZrO₂ 製ボールを入れ、ミル回転速度は 700rpm で粉砕 (MC 処理) した。粉砕操作は、ミル内の過剰な温度上昇を防ぐために、各々 15 分の運転と停止を繰り返した。

MC 処理試料 (0.5g) からの塩素、残存 TCB、有機物の抽出には、蒸留水 (100ml), アセトン, トルエン, エチルアルコール, ヘキサン, 酢酸エチル (いずれも 50ml) を用いた。抽出時間は 30 分間とし、その間攪拌した。塩素などの水溶性イオンは、IC (LC10 シリーズ, 島津製作所) を用い、また、有機化合物

は、GC/MS (Model 6890 gas chromatograph & Model 5973 mass-selective detector, Hewlett-Packard) を用いた。

(2) BP-Cl の MC 処理

BP-Cl の MC 処理による分解には、添加物としてカルシウム化合物 (CaO, Ca(OH)₂), マグネシウム化合物 (酸化マグネシウム (MgO), 水酸化マグネシウム (Mg(OH)₂) を用いた。MgO を用いた場合の方が CaO を用いた場合よりも分解効果がやや優れているので、ここではマグネシウム化合物を使用した場合の実験例を示す。MgO は Mg(OH)₂ (和光純薬工業 (株) 製試薬) を 1000 °C で 2 時間仮焼して作製した。5g の MgO あるいは Mg(OH)₂ を BP-Cl に混合したが、そのときの混合試料中の BP-Cl の質量比は 5%~30% にした。MC 処理には遊星ボールミルを用いたが、その条件は (1) の TCB の場合と同じである。

ESR 分析 (装置: Bruker ESP-380E) では、試料を直径 5mm の石英ガラスチューブに充填し測定した。MC 処理試料は、酢酸エチルあるいは蒸留水で抽出したが、その条件は TCB と同じである。抽出試料は GC/MS でろ液中の残存 BP-Cl や有機物を評価し、また、塩素などの水溶性イオンは IC で評価した。

(3) 磁気テープ (AIT) の分解とリサイクル

添加剤には、Ca(OH)₂ を 800 °C で仮焼した CaO を用いた。蒸着テープ (AIT) に関し、原材料組成より推定される塩素含有量を計算し、Ca/Cl 比がモル比で 4 : 1 まで CaO を過剰に加え予備実験を行った。予備実験の結果から、CaO と含有塩素量 (Cl₂) のモル比を 2 : 1 として実験を行った。投入量は CaO と AIT の混合試料で 1g とした。試料の粉砕実験条件は、TCB-CaO 混合系と同様である。MC 処理試料は蒸留水で抽出し、ろ液中の塩素や陰イオンを IC で測定した。また、高周波誘導結合型プラズマ発光分析装置 (ICP: PERKINELMER, Optima 3300XL) で Co の濃度を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 TCB-CaO 系混合物の MC 処理

Fig. 1 には、TCB-CaO 系混合物の MC 処理試料に残留する TCB の量と、MC 処理後の水洗後、ろ過後のろ液に含まれる塩素量を示す。まず、MC 処理時間の増加に伴い、残留 TCB 量は減少し、6 時間後に 0.02% になっており、TCB が分解していることが分

Fig. 1 Change in the yield of the remaining TCB and water-soluble Cl with grinding time
Grinding condition is as follows :
TCB:CaO = 1:12 molar ratio, 700rpm

Fig. 3 GC/MS spectra of light molecular and aromatic gases collected from mill pot head space just after 1h grinding

Fig. 2 GC/MS spectra of products extracted by acetone from ground samples
A, 1, 2, 3-TCB ; B, 1, 3, 5-TCB ; C, DCB ; D, TeCB

かる。また、TCB 分解に伴い、ろ液中の塩素量は増加し、6 時間後に 95 % に達した。このように、TCB の分解とろ液中の塩素量には良好な相関が認められる。**Fig. 2** には、未処理試料（出発試料）と、1 時間、6 時間 MC 処理産物をアセトンで抽出した液の GC/MS スペクトルを示す。1 時間処理産物の抽出液からは、TCB の他にジクロロベンゼン (DCB)、テトラクロロベンゼン (TeCB) などが検出されるが、6 時間処理産物の抽出液からは弱い TCB のピークしか検出されない。トルエン、エタノール、エチルアルコール、ヘキサンを溶媒として用いた場合も、TCB 以外の抽出物は検出されなかった。**Fig. 3** には、1 時間 MC 処理した場合の容器中気体の GC/MS スペクトルを示す。**Fig. 2** で示した 1 時間処理産物のアセトンによる抽出物と同様、TCB、DCB、クロロベンゼン (CB) が検出された。さらに、極微量ではあるが、分子量の少ないエタン (C_2H_6)、エチレン (C_2H_4)、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、水 (H_2O) が 1 時間処理した直後の容器内気体から確認できた。ここでは示さないが、同様に 6 時間処理産物の処理直後の気体成分には C_2H_6 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O が検出され、6 時間処理産物からは、微量の TCB が確認された。これ

Fig. 4 Mechanochemical TCB decomposition by radical induced reaction

より、TCBのMC分解プロセスは複雑であるといえる。ここで、TCBの分解プロセスは、PVCのMC処理で見られた脱塩化水素反応⁵⁾で進行するのか、あるいは脱塩素反応かを考察した。すなわち、Fig. 2に示したようにDCBやTeCBが中間生成物となることは、TCBのCaOによる分解反応は脱塩素反応であると考えられる。つまり、塩素の脱離が起こるのは酸素により塩素が置換されると考えられ、ここからいろいろなルートでTCBの分解が始まり、その過程でCB、DCB、TeCBや他の中間生成物ができる。さらに粉碎を続けMC反応が続き、これら物質の分解が進むことにより、微量生成したDCBやTeCBも分解され、炭化水素の気体（エタン、エチレン、メタン）や二酸化炭素などが生成する。なお、最終生成物は、金属酸化物、例えば塩化カルシウム（CaCl₂）やその水和物（CaCl₂・H₂O）とアモルファス状のカーボン（C）が生成する。これらの物質の分解過程では多くの中間生成物が生じるが、上記の反応はFig. 4で示すように説明できる。すなわち、粉碎によるMC効果で活性化したCaO微粉末の表面上にラジカルが生成する。まずCaOの還元反応で生成する酸素（O²⁻）のサイトで電荷分離が誘発する。それがTCBのC-Cl結合に電荷移動して塩素の脱離を促す。TCBのベンゼン環は酸素と結合するなどして分解し、有機ラジカルが生成し、さらなる分解反応が継続する。CaO表面の酸素が脱離した酸素空孔には、TCB分解物と酸素結合後に脱離する電子が捕獲される。この様子は、Fig. 5に示す（TCB-CaO）混合系のMC処理後のESRスペクトルからも確認できる。CaO粉末の表面の酸素空孔に電子（e⁻）が捕獲された鋭いピークと、芳香族炭化水素のラジカル生成による幅広いピークが観察され、ラジカル生成がCaOによるTCBのMC分解反応と密接に関与していること、このMC分解反応は脱塩素反応であることが分かる。このMC

Fig. 5 ESR spectra of 1h and 6h ground samples of CaO and TCB mixture sample

反応は、TCBに限らず有機塩素化合物のMC反応に適用できるものと考ええる。すなわち、次に示すBP-Clの分解プロセスにも当てはまる。このMC分解反応を単純に表すことは出来ないが、PVCのMC分解のような脱塩化水素反応と仮定するとEq. (1)となり、脱塩素反応の場合はEq. (2)となる。

前述したように、実際はこの反応プロセスは複雑であり、さらに正確にEq. (2)を表現すると、Fig. 6となる。分解反応が進行するに伴い、TCBは減少し、CaCl₂・nH₂Oは増加する。その結果、Fig. 1に示した実験結果のように、水溶性の塩素量がMC処理時間と共に増加する。Cの生成は、ここでは示さないが、粉碎処理試料のラマン分光分析で確認されている。

Fig. 6 Image diagram of mechanochemically decomposition process of TCB by CaO

Fig. 7 ESR spectra of 6h ground samples of MgO and Mg(OH)₂ with 5% BP-Cl mixture and MgO 6h ground sample

3.2 BP-Cl の分解プロセス

放射線や光触媒を用いた有機塩素化合物の分解プロセスではラジカルの生成が報告されている^{7~9)}が、MC 法による処理でも有機塩素化合物の分解過程でラジカル生成が確認されている。Fig. 7 には、MgO のものと、BP-Cl に MgO や Mg(OH)₂ を添加して、MC 処理した場合の ESR スペクトルを示す。MgO のみを粉砕した試料は弱いブロードなピークが現れるが、BP-Cl-MgO 混合物に対する MC 処理試料では 2 種類の鮮明なラジカルの生成を示すピークが観察された。しかし、BP-Cl-Mg(OH)₂ 混合物の MC 処理産物からは全くラジカル生成は観察されない。この MgO と Mg(OH)₂ でのラジカル生成の違いは、BP-Cl からの塩素の脱離とそれに伴う分解反応の結果と一致する。つまり、BP-Cl は MgO との MC 処理により分解される。この場合には明らかにラジカル生成が観察されるが、Mg(OH)₂ との MC 処理では BP-Cl は分解されない。このように、MC 法による BP-Cl の分解反応ではラジカル生成を伴うことが分かる。これらは、前述した TCB-CaO 系混合物の MC 処理結果、および、張ら^{10, 11)} による報告と一致する。前述したように、MC 法による BP-Cl の分解では、固相の表面反応がラジカル生成に寄与する。すなわち、MC 処理により MgO や CaO などの金属酸化物表面における還元的な O²⁻ サイトで電荷分解が誘発され、生じた電子が有機塩素化合物の C-Cl 結合に電荷

移動して、塩素の脱離を促すものと考えられる。この反応は TCB の CaO との MC 処理による脱塩素反応と同じように、MgO の微粉末表面で起こる電荷分離、酸素空孔の発現、電荷移動、ラジカル生成、電子の取り込みの一連のプロセスで説明できる^{10, 11)}。

3.3 磁気テープ (AIT) の分解とリサイクル

有機塩素化合物を成分として含有している製品として選択した磁気テープについて、その MC 処理による分解の結果を以下に示す。磁気テープには、少量ではあるが成分中に有機塩素と磁性体としてコバルト (Co) など貴重な金属を含んでいる。組成や構成比はメーカーで異なり詳細は明らかにされていないので、ここでは市販コバルト蒸着テープの組成分析を、塩素については硝酸銀滴定法により、また、Co については酸抽出後 ICP で行った。これらの分析により塩素と Co 含有量を確認し、磁気テープ中の塩素除去、及び、Co 回収の基礎データとした。用いた磁気テープは、約 15.8 % の塩素と 12.0 % の Co を含有していた。

まず、磁気テープ (AIT) を助剤無しでポットに入れて粉砕処理し、処理試料を水洗ろ過し、ろ液中の塩素と Co 濃度を測定した。Fig. 8 には、ろ液中の塩素と Co の抽出率を示す。Co と塩素はモル比 (Co : Cl₂) でほぼ 1 : 1 を保ちながら、粉砕時間と共に直線的に増加している。これより、MC 効果により AIT 中の Co と塩素は固相反応し、水溶性の塩化コバルト

Fig. 8 Change in the yields of water-soluble Co and Cl ground with/without SiO₂ as a function of grinding time

Fig. 9 Yield of water-soluble Cl from the ground AIT/CaO sample, as a function of grinding time

Fig. 10 Yield of cobalt extracted from the ground mixture of AIT and CaO for a different periods of time

(CoCl_2),あるいはその水和物($\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)となったと推定できる。ここでは示さないが、処理試料のXRD測定からは CoCl_2 のピークが観察された。 SiO_2 は硬度が高く安定した物質であり、有害性がないことから、MC法ではMC処理効果を促進する添加剤として使用される。そこで、MC反応を促進するために反応系に SiO_2 を添加し、AITのMC処理を試みたが、Fig. 8に示すようにわずかの効果しか認められなかった。そして、12時間のMC処理にもかかわらず、Coと塩素の抽出率はおよそ90%以下に留まっている。その理由は、AITに最初から含まれているCoと塩素が反応し、 CoCl_2 を生成する際、Co量が塩素量に対して少ないことによるものと考えられる。そこで、MC法で脱塩素剤としてCaOを加えてMC処理実験を行い、反応速度が高まることを確認した。すなわち、AITに含有している塩素量の2倍のCaOを添加し、MC処理を行うと、Fig. 9に示すように、処理時間と共に塩素の抽出量は増加し、約6時間処理で塩素抽出量はほぼ100%に達した。CaOは比較的安価な物質であり、毒性もなく、これまでの実験データからもMC法において適した粉砕助剤と考えられる。実際の製品サンプルは試薬のように単一成分ではなく、いろいろな材料が混ざっており、その反応プロセスを解明することは難しい。しかしながら、この反応は、AIT中のClがCoやCaOと固相反応すると考えられる。その結果、AIT単独の場合は水溶性の

$\text{CoCl}_2 (\cdot n\text{H}_2\text{O})$ が生成し、CaOが過剰に添加された場合は $\text{CaCl}_2 (\cdot n\text{H}_2\text{O})$ が生成し、AIT中の脱塩素が可能になる。CaOを脱塩素剤に用いた場合は、Coの回収は希酸による抽出で行うことが可能であり、その結果をFig. 10に示す。MC処理後洗浄すると、その固体は、脱塩素されているため、焼却してもダイオキシン類の発生は無く、固形燃料(RDF: Refuse Derived Fuel)として使用できる。この脱塩素とリサイクルの手法は、記録メディア製品や他の様々な有機塩素化合物や有価金属を含有している製品廃棄物などへの応用が可能であり、今後の活用が期待される。

4. 結 論

乾式混合粉砕を基本としたメカノケミカル(MC)法により、有機塩素化合物あるいはそれを含む製品廃棄物からの塩素除去と分解、並びに有価金属回収の可能性を試みた。その結果、次のことが確認された。

- 1) TCB-CaO系混合物の混合粉砕によりTCBはMC効果で分解でき、この分解は脱塩素反応であり、ラジカルが生成する。分解による生成物は、無機化合物(CaCl_2 あるいは $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)やアモルファスカーボンなどであり、中間生成物としてDCB、TeCBなどであり、また、低分子量の各種ガスが生成する。
- 2) BP-Clは、MgOとのMC処理により分解できる

が、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ では分解できない。 MgO との MC 処理による分解反応も脱塩素反応であり、ラジカルが生成した。

3) MC 法による塩素除去処理は磁気テープなどの有機塩素化合物を含有する製品にも応用可能であり、例えば、蒸着テープ中の Co は塩化物となり、水洗ろ過によって回収可能である。この反応において 100 % の塩素除去が不可能な場合は、 CaO などの

脱塩素剤を添加して MC 処理すると効果的であった。

[謝辞] この研究は、東北大学多元物質科学研究所とソニー株式会社、MSNC (Micro Systems Network Company), RMC (Recording Media Company) との共同で行われたものであり、ここに記して支援いただいた関係各位に感謝の意を表します。

References

- 1) Ukisu, Y., S. Iimura and R. Uchida : "Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls with Carbon-Supported Noble Metal Catalysts under Mild Conditions", *Chemosphere*, **33**, 1523-1530 (1996)
- 2) Hatakeda, K., Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa and N. Saito : "Supercritical Water Oxidation of Polychlorinated Biphenyls Using Hydrogen Peroxide", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3070-3084 (1999)
- 3) Roth, J. A., S. R. Dakoji, R. C. Hugghes and R. E. Carmody : "Hydrogenolysis of Polychlorinated Biphenyls by Sodium Brohydride with Homogeneous and Heterogeneous Nickel Catalysts", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 80-87 (1994)
- 4) Rowlands, S. A., A. K. Hall, P. G. MacCormick, R. Street, R. J. Hart, G. F. Ebell and P. Donecker : "Deconstruction of Toxic Materials", *Nature*, **367**, 223 (1994)
- 5) Saeki, S., J. Kano, F. Saito, K. Shimme, S. Masuda and T. Inoue : "Effect of Additives on Dechlorination of PVC by Mechanochemical Treatment", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **3**, 20-23 (2001)
- 6) Zhang, Q. W., H. Matsumoto and F. Saito : "Decomposition of Polytetrafluoroethylene by Grinding with Strontium Oxide", *Chemistry letters*, 148-149 (2001)
- 7) Mao, Y. and J. K. Thomas : "Photochemical-Reactions of Biphenyl and its Chlorinated Derivatives on the Surfaces of Gamma-Alumina and Silica-Alumina", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3079-3086 (1992)
- 8) Balko, B. A. and P. G. Tranyek : "Photoeffects on the Reduction of Carbon Tetrachloride by Zero-Valent Iron", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1459-1465 (1998)
- 9) Zacheis, G. A., K. A. Gray and P. V. Kamat : "Radiation Induced Catalytic Dechlorination of Hexachlorobenzene on Oxide Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4715-4720 (2001)
- 10) Zhang, Q. W., F. Saito, T. Ikoma and S. Tero-Kubota : "Effect of Quartz Addition on the Mechanochemical Dechlorination of Chlorobiphenyl by Using CaO ", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4933-4935 (2001)
- 11) Ikoma, T., Q. W. Zhang, F. Saito, K. Akiyama and S. Tero-Kubota : "Radicals in the Mechanochemical Dechlorination of Hazardous Organochlorine Compounds Using CaO Nanoparticles", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **74**, 2303-2309 (2001)