

- ・ 研究課題名＝プラスチック類の破砕・圧縮工程（メカノケミカル反応）に伴う有害化学物質の挙動に関する研究
- ・
- ・ 研究番号＝K2001, K2174
- ・ 国庫補助金精算所要額（円）＝22,885,000 円
- ・ 研究期間（西暦）＝2008～2010
- ・ 代表研究者名＝細見正明（東京農工大学共生科学技術研究院）

・ 研究目的

メカノケミカル（MC）反応とは、固体物質に与えられた機械的エネルギー（衝撃、圧縮、粉碎など）が、固体の結合状態を変化させることにより物理化学的性質の変化を誘起し、固体を取り巻く固体、液体、気体物質に化学的変化を起こさせる一連の現象をいう。本研究では、プラスチック類の圧縮・破砕・粉碎工程で生じる化学物質の挙動を明らかにするために、各種プラスチック類を密閉式遊星ボールミルポットに入れ、圧縮・破砕・粉碎し、MC反応を誘発させ、その際に生じる化学物質（ガス状物質ならびに固体状物質）を同定・定量する。こうしたプラスチックのMC反応実験では、圧縮・破砕・粉碎の強度（ボールミルの回転数）を変化させ、その経時変化を追跡する。一方、メカノケミカル反応はPCBの処理技術として認定されていることから、臭素系難燃剤を含むプラスチック類を対象として、メカノケミカル反応による脱臭素化や分解効率を評価する。

・ 研究方法

本研究は、図1の密閉式遊星ボールミルポットと回転基盤からなるMC反応装置を用いた2つの研究からなる。

- ① 図2の密閉式V型ボールミルポットに、図3に示すようなポリ塩化ビニル（PVC）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びこれらの混合物、実際のプラスチック混合ごみを入れMC処理し、発生ガスをGC/MSで同定・定量した。このような発生ガスのサンプリングについては、平成20年度に様々な容器（テトラパックやオーバーポット）やサンプリング方法を検討した結果、密閉式V型ボールミルポットを用いて直接ガスサンプリングが最も信頼性が高いと判断された方法である。本研究では実際の家庭ごみから分別したプラスチックを代表的な組成に調整したプラスチック混合ごみの組成を表1に示す。PVC処理後残渣はFT-IRで分析した。発生ガスの定量実験では、回転速度350, 700 rpmで粉碎時間3, 6, 10 minと変化させた。また、700

rpm, 10 min 処理による発生ガスについてクロスチェックを行った（委託費：（株）島津テクノリサーチ）。さらに、図 4 の実際のプラスチック混合ごみ 1 kg を対象として、図 5 に示す圧縮試験機を用いて圧縮実験を行った（委託費：（株）島津テクノリサーチ）。

② ボールミルポットにデカブロモジフェニルエーテル（DBDE）及び反応助剤（酸化カルシウム CaO）を投入して一定時間 MC 処理し、DBDE を分解させて生成物の定性・定量を行い、さらに脱臭素化率を求めた。同様に、DBDE を含有する PS 樹脂についても実験した。同時に、適切な PS-DBDE : CaO 比を評価し、また臭素系難燃剤を含有しない PS 樹脂と CaO の処理を行い PS 樹脂の分解生成物を推測した。

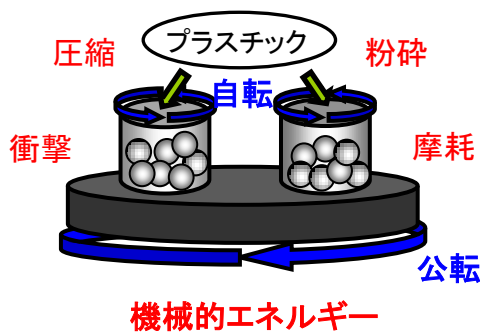


図 1 MC 反応装置の概念図



図 2 V型ポットとサンプリング方法①



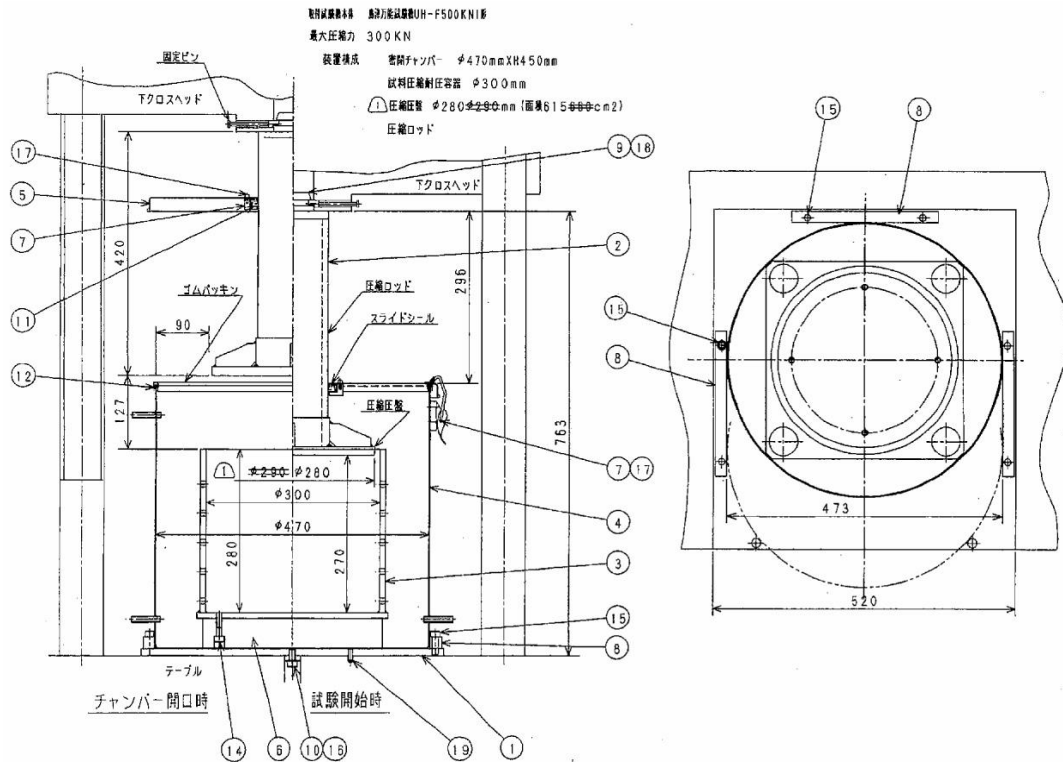
図 3 処理前の各試料の様子 ①

表 1 実際のプラスチック混合ごみ試料の組成 ①

	PE	PP	PS	PET	PVC	合計
混合比 [%]	34.4	24.1	20.2	15.7	5.6	100
質量 [g]	1.38	0.96	0.81	0.63	0.22	4.00



図 4. 圧縮試験におけるプラスチックごみ試料 (1 kg×2 サンプル) (①)



No.	部品名称
①	ベースプレート
②	圧縮ロッド
③	試料容器
④	チャンバー本体
⑤	チャンバー蓋
⑥	かさ上げプレート
⑦	シールハウジング
⑧	ガイドロッド
⑨	圧縮ロッド
⑩	位置ぎめピン

No.	部品名称
⑪	オイルシール
⑫	ガスケット
⑬	アームキャッチ
⑭	穴付きボルト
⑮	穴付きボルト
⑯	穴付きボルト
⑰	穴付きボルト
⑱	穴付きボルト
⑲	平行ピン
⑳	穴付きボルト

図 5 圧縮試験用装置 (①)

・ 結果と考察

- ① 各試料の粉碎処理に伴う発生ガスとして表 2 の物質が同定された。このうちベンゼンとクロロエチレンの定量 (SIM 法) を行い、各プラスチック試料 1 g あたりの最大発生量の原単位を求め、表 3 に示した。発生ガスのクロスチェック分析結果を表 4 に示し、表 2 中の物質と一致するものを下線で示した。表 2 と 4 で分析結果が一致しない物質が見られたが、この原因としては、分析機関へのガス試料発送の際のガスタイトシリンジの密閉性や、SIM 法と SCAN 法による分析法の違いなどが考えられる。PVC の 700 rpm 粉碎処理後残渣の分析結果を図 7、表 7 に示す。10 分処理後の残渣において C-Cl 結合原子団量が減少しており、MC 反応によって塩素の脱離が進行していると推測される。また実際のプラスチック混合ごみの圧縮試験により、次の表 8 に示す様々な有害ガスが検出された。表 8 より、廃プラスチックは静置した状態でも有害物質を排出することが示された。
- ② DBDE 200 mg と CaO 4 g の MC 処理 (700 rpm) による PBDEs の定量結果を表 9、DBDE 添加量に対する相対モル比の経時変化を図 8 に示す。これより、DBDE は 1 時間処理で 99% 以上分解することが確認された。また、各処理時間における脱臭素化率と臭素収支を図 9、10 に示した。図 10 より、未検出の有機臭素化合物の存在が示唆された。さらに、DBDE を含む PS 樹脂 (PS-DBDE) を対象とした MC 処理において、CaO 添加量を変化させると、図 14 のように添加率が大きいほど脱臭素率の増加がみられた。また、PS のみの処理では表 11 の物質が検出され、MC 反応により炭素鎖の切断が起こると推測された。

表 2 各プラスチック試料の MC 処理による発生物質

プラスチック試料	発生物質
PVC	プロピレン、ブタン、 <u>ベンゼン</u> 、 <u>クロロエチレン</u>
PET	プロピレン、ブタン、イソブテン、1-ヘキセン、ヘプタン、 <u>ベンゼン</u>
PP	プロピレン、イソブタン、イソブテン、ペンタン、2-メチルペンタン、2-メチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ヘプテン
混合物	プロピレン、イソブタン、ブタン、 <u>クロロエチレン</u> 、イソブテン、ペンタン、 <u>ベンゼン</u> 、トルエン、エチルベンゼン
実際のごみ	プロピレン、イソブタン、ブタン、イソブテン、ペンタン、 <u>ベンゼン</u> 、スチレン
PE	プロピレン、ブタン
PS	プロピレン、ブタン、 <u>ベンゼン</u> 、トルエン、エチルベンゼン、スチレン

表3 各試料からのベンゼン、クロロエチレンの最大発生量

試料	ベンゼン発生量 [μ g/g-試料]	クロロエチレン 発生量 [μ g/g-試料]	最大量発生時の 回転速度と処理時間
PS	0.66	-	350 rpm, 10 min
PVC	0.24	5.6	700 rpm, 10 min
混合試料	0.64	5.0	700 rpm, 10 min
実際のごみ	0.074	-	700 rpm, 10 min

表4 700rpm, 10分処理による発生ガス成分のライブラリ検索結果 (SCAN法)

試料	検出物質(一致率[%])
PVC	<u>クロロエチレン(84)</u> 、1-ヘキセン(88)、2,3-ジメチルペンタン(96)、イソオクタン(96)、1-ヘプテン(90)、 <u>ベンゼン(96)</u> 、3,3-ジメチルヘキサン(92)、トルエン(94)、2,2,6-トリメチルオクタン(93)、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン(94)、4-オクタデシルモルフォリン(90)
PET	3-メチルヘキサン(94)、2-メチル-1,3-ジオキソラン(90)、3-メチルシクロペンタノン(58)、 <u>ベンゼン(91)</u> 、4-オクタデシルモルフォリン(92)、ブチルエーテルヘキサデカノイックアシド(89)
PP	メタノール(97)、 <u>ペンタン(93)</u> 、イソヘキサン(90)、 <u>2-メチル-1-ペンテン(97)</u> 、 <u>2,4-ジメチル-1-ペンテン(96)</u> 、3,5-ジメチル-2-ヘキセン(90)、3,3,5-トリメチル-1-ヘキセン(91)、 <u>2,4-ジメチル-1-ヘプテン(97)</u> 、2-アセチル-2,3-ジメチルブチルアセテート(88)
PE	1-ヘキセン(90)、ブタノール(82)、ヘキサメチルエタン(95)、2,3-ジメチルペンタン(85)、1-ブタノール(90)、2,3,4-トリメチルペンタン(89)、ペンタノール(73)、2,3,3-トリメチルペンタン(91)、トルエン(96)、ヘキサノール(88)、2-フランメタノール(91)
PS	ヘキサメチルエタン(95)、 <u>ベンゼン(91)</u> 、 <u>トルエン(90)</u> 、 <u>スチレン(98)</u>
混合物	クロロメタン(90)、クロロエチレン(92)、塩化エチル(76)、(E)-2-ペンテン(87)、塩化アリル(78)、塩化ノルマルプロピル(86)、1-ヘキセン(89)、2,2,3,3-テトラメチルブタン(97)、1-ヘプテン(88)、 <u>ベンゼン(97)</u> 、1,2-ジクロロエタン(82)、1-オクテン(86)、 <u>トルエン(96)</u> 、 <u>エチルベンゼン(88)</u> 、2,5,6-トリメチルオクタン(85)、スチレン(94)
実際のごみ	N,N-ジメチル-1-ノナデカンアミン(88)

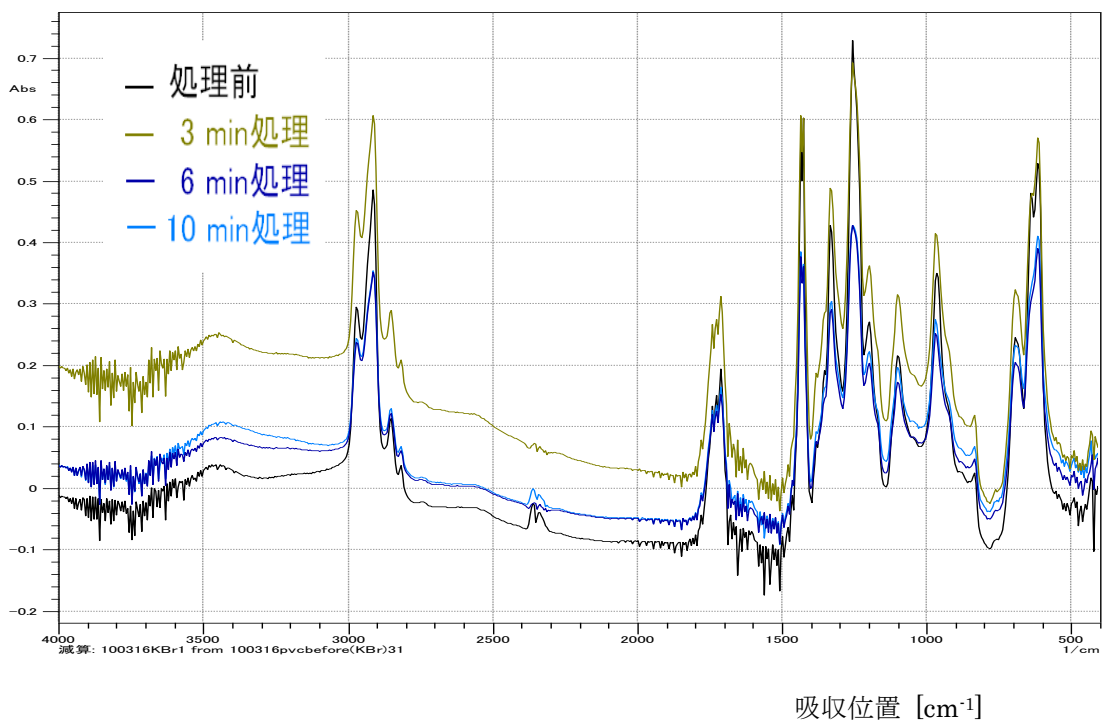


図 7 赤外吸収スペクトル

表 7 FTIR 分析結果

処理時間 [min]	吸収スペクトルから読み取れる原子団とそのピーク面積	
	① $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	② $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH-Cl} \\ \diagdown \end{array}$ or $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---Cl} \\ \diagdown \end{array}$
0 (処理前)	22.25	15.74
3	34.12	19.53
6	18.02	22.08
10	18.49	<u>7.989</u>

表 8 圧縮試験による廃プラスチックからの発生ガス分析調査結果

分析結果の単位：μg/kg 試料

		試験 1	試験 2	試験 3
試料名		Sample①	Sample①	Sample②
試験条件	雰囲気ガス	高純度空気ガス	高純度空気ガス	高純度空気ガス
	加圧時間	0 分	約 15 分	約 19 分
	静置時間	120 分	5 分	5 分
	圧縮圧	0 kg/cm ²	20 kg/cm ²	30 kg/cm ²
	圧縮荷重	0 ton	12.3 ton	18.5 ton
	圧縮回数	0 回	10 回	10 回
分析結果	ベンゼン	0.091	0.086	0.042
	トリクロロエチレン	0.01	<0.01	<0.01
	テトラクロロエチレン	0.02	<0.01	<0.01
	ジクロロメタン	11	8.1	2.9
	クロロホルム	0.10	0.12	0.038
	1,2-ジクロロエタン	<0.006	<0.006	<0.006
	アクリロニトリル	<0.006	<0.006	<0.006
	塩化ビニルモノマー	<0.006	<0.006	<0.006
	1,3-ブタジエン	<0.006	<0.006	<0.006
	トルエン	20	15	4.4
	キシレン	1.6	1.5	0.4
	エチルベンゼン	13	15	4.2
	スチレン	24	19	5.4
	ホルムアルデヒド	1.0	<0.5	<0.5
	アセトアルデヒド	1.4	<0.5	<0.5
	酸化エチレン	<0.5	<0.5	<0.5
	トリレンジイソシアネート	<0.5	<0.5	<0.5
	ベンゾ(a)ピレン	<0.2	<0.2	<0.2
	フタルジ-2-エチルヘキシル	<0.2	<0.2	<0.2
	フタル酸ブチルベンジル	<0.2	<0.2	0.5
	フタル酸ジ-n-ブチル	<0.2	0.3	1.1
フタル酸ジシクロヘキシル	<0.2	<0.2	<0.2	
フタル酸ジエチル	<0.2	<0.2	<0.2	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	<0.2	<0.2	<0.2	
シアン	<15	<15	<15	
T-VOC	9700	32000	25000	

表9 PBDEsのSIM測定結果

物質名	処理時間		
	15 min	30 min	60 min
MBDEs [μg]	<10	<10	<10
DiBDEs [μg]	<10	<10	<10
TrBDEs [μg]	<10	<10	<10
TeBDEs [μg]	<10	<10	<10
PeBDEs [μg]	<10	<10	<10
HxBDEs [μg]	<10	<10	<10
HpBDEs [μg]	1.9	3.2	(0.54)
OBDEs [μg]	180	60	4.8
NBDEs [μg]	3900	890	47
DeBDE [μg]	65000	12000	510
Total PBDEs [μg]	69000	13000	560

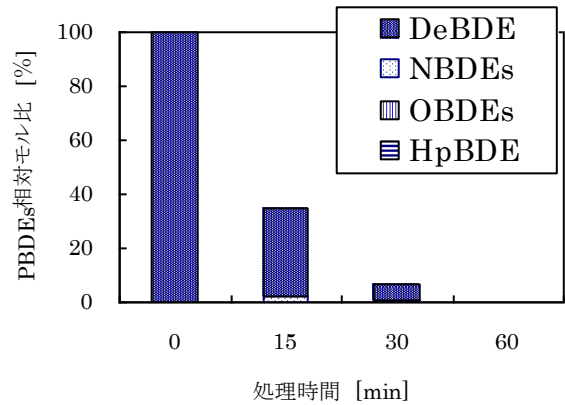


図8 PBDEsの相対モル比変化

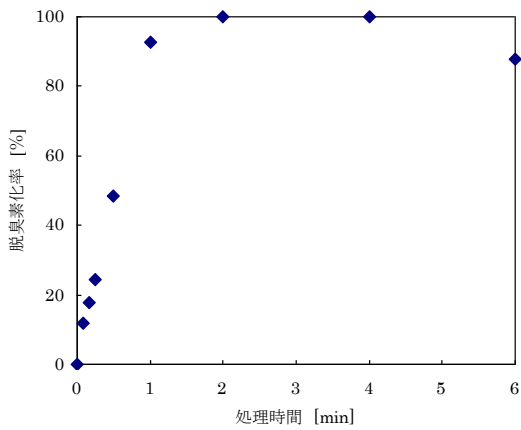


図9 脱臭素化率の経時変化

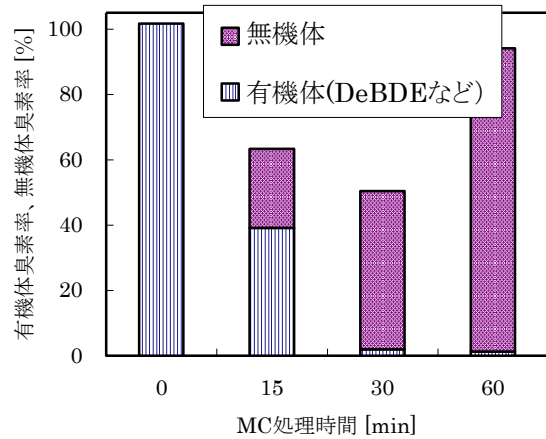


表 10 PBDEs 同位体濃度

処理時間	0 h	1 h	2 h	4 h
単位	μg/Total	μg/Total	μg/Total	μg/Total
MoBDEs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DiBDEs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TrBDEs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TeBDEs	N.D.	N.D.	41	N.D.
PeBDEs	N.D.	21	103	N.D.
HxBDEs	N.D.	164	454	N.D.
HpBDEs	N.D.	637	452	N.D.
OBDEs	N.D.	3080	413	N.D.
NBDEs	4167	7803	846	764
DeBDE	111111	32856	26813	24114
Total PBDEs	115079	45178	28875	24114

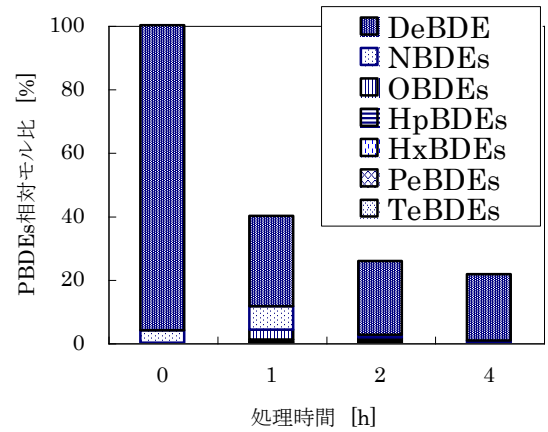


図 11 PBDEs 相対モル比の経時変化

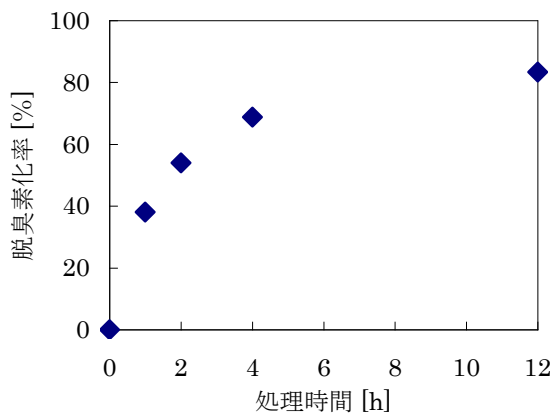


図 12 脱臭率の経時変化
(PS-DBDE 1 g-CaO 3.0 g)

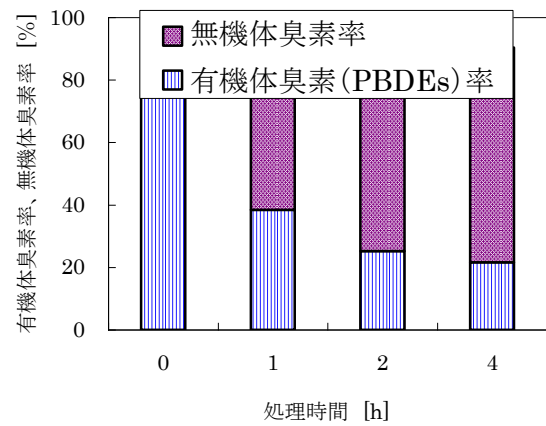


図 13 臭素収支

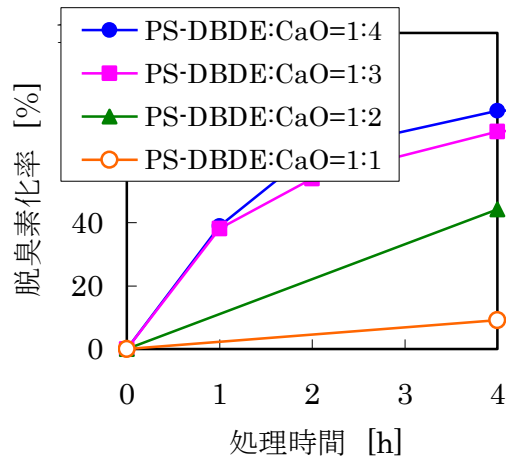


図 14 CaO 添加率による脱臭素化率の変化

表 11 PS 処理による生成物のライブラリ検索結果

ライブラリ検索結果	一致率	構造式
diphenylmethane	72	<chem>c1ccccc1Cc2ccccc2</chem>
bibenzyl	76	<chem>c1ccccc1CCc2ccccc2</chem>
benzene,1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis	72	<chem>Cc1ccc(cc1)CCc2ccccc2</chem>
benzene,1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	94	<chem>c1ccccc1CCCCc2ccccc2</chem>
benzene,1,1'-(1,2-cyclobutanediyl)bis-	78	<chem>c1ccccc1C2CCc3ccccc32</chem>
benzene,1,1'-(1,4-butanediyl)bis	95	<chem>c1ccccc1CCCCC2c3ccccc32</chem>
naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2-phenyl	93	<chem>c1ccc2c(c1)C3CCc4ccccc43</chem>

- ・ 結論

- ①□ PVC、PET、PP、PE、PS、混合試料、実際のプラスチックごみ試料の粉碎処理に伴う発生ガスとして様々な揮発性有機化合物が同定され、ベンゼンとクロロエチレンの定量により各試料 1 g あたりの最大発生量の原単位を算出した。また、700 rpm、10 分処理による発生ガスの依頼分析によりさらに様々な物質が検出され、プラスチックごみ 1 kg の圧縮実験では静置状態でも様々な有害物質が検出された。
- ②□ PS-DBDE の MC 処理により DBDE の分解が確認され、また DBDE のみの実験結果から、粉碎された PS-DBDE 中の DBDE は 99%以上分解すると示された。また、PS 樹脂に関しても分解が起こり、炭素鎖の切断に伴う複数の有機化合物が検出された。さらに PS-DBDE への CaO 添加量が多いほど脱臭素化し易く、PS-DBDE : CaO = 1 : 3 ~ 1 : 4 (重量比) が妥当であると推測された。

- 【 英語概要 】

- ・ 研究課題名 = 「Investigation of behavior of toxic chemicals generated by mechanochemical reaction of plastics」

- ・ 研究代表者名及び所属 = MASAOKI HOSOMI (Institute of Symbiotic Science and Technology in Tokyo University of Agriculture and Technology)

- ・ 要旨

Reportedly, numerous unidentified substances are potentially produced during plastic compression and fracture procedures and they are discharged from plastic compression/packing and recycle facilities. This, indeed, leads to campaign against construction of plastics treatment facilities, especially at a residential area adjacent to the potential facility site. During a compression/pulverization process for plastics, mechanochemical reaction is likely to occur. This study, hence, investigated: (1) identification/quantification of produced gases during mechanochemical treatment of various plastics by using a planetary ball mill; (2) estimation of basic unit of the maximum polluted gas production per plastic weight; and (3) estimation of polluted gas production during compression procedure for plastic garbage. The result revealed the detection of various volatile organic compounds from all plastic samples. Given that mechanichemical reaction is granted as a PCB treatment technology, this study also evaluated debromination and decomposition efficiencies of plastics containing decabromodiphenylether (DBDE) as a brominated flame retardant. The mechanochemical treatment of DBDE with CaO as a reaction additive achieved a DBDE decomposition efficiency of more than 99% in an hour.

• キーワード

Mechanochemical reaction, plastic, polluted gas, decabromodiphenylether, brominated flame retardant