

地下水における塩素化エチレン類の自然減衰に対する 数値解析的アプローチ¹

江 種 伸 之²

Numerical Approach to Natural Attenuation of Chlorinated Ethenes in Groundwater

Nobuyuki EGUSA

Department of Environmental Systems, Wakayama University, Wakayama 640-8510, Japan

In order to evaluate the effects of natural attenuation of chlorinated ethenes in an aquifer, first order rate constants of chlorinated ethenes, especially trichloroethylene (TCE) and dichloroethylenes (DCEs), were surveyed. The dominant degradation mechanism of TCE is reductive dechlorination. Meanwhile, under no strong reductive condition such as iron reductive condition, DCEs is degraded by anaerobic oxidation as well as reductive dechlorination. The results obtained in this study can be summarized as follows: (1) The most probable value for the first order rate constants would be at a scale of about 10⁻³/day. (2) The first order rate constant of DCEs by anaerobic oxidation would be larger than that of TCE by reductive dechlorination.

1. はじめに

テトラクロロエチレ(以下PCE)やトリクロロエチレン(以下TCE)などの塩素化エチレン類の土壤・地下水汚染問題では、MNA(科学的自然減衰)の実施や健康リスク評価が広まりつつある。それにもない、汚染物質濃度の将来予測、すなわち物質輸送数値解析の重要性が増している。しかし、帶水層中の塩素化エチレン類の分解過程は複雑で、数値解析モデルに組み込むためには未解明な点が多く残されている。特に、自然減衰に大きな影響を与える微生物分解速度に関する情報はほとんど整理されていない。また、一般的な汚染調査で汚染物質以外の項目が分析されることは少なく、帶水層中の汚染物質の分解過程に関する情報が多くの現場で不足している。

そこで、帶水層中の塩素化エチレン類の微生物分解速度について文献調査したので、その結果を報告する。ただし、今回は情報量の多いTCEとジクロロエチレン類(以下DCEs)を中心に述べる。

2. 微生物分解過程

Fig.1に塩素化エチレン類の主な微生物分解経路を示している。嫌気的な帶水層中に存在する塩素化エチレン

類は、一般に共代謝、または生物反応における酸化還元反応の電子受容体として利用されることで脱塩素化される(①還元的脱塩素化)^{1,2)}。共代謝とは、微生物が一次基質を分解する際に出す酵素によって対象物質が分解される反応であり、この反応では対象物質は微生物の増殖に関与しない。

DCEsと塩化ビニル(以下VC)はそれ自身が一次基質(電子供与体)となり、前者はMn(IV)、後者はFe(III)を電子受容体にして直接酸化される(③嫌気酸化)^{1,4)}。一方、好気的な帶水層中で生じる分解(②好気分解)には共代謝と直接酸化の2つがある。このうち共代謝はPCE以外の物質に見られ、直接酸化はVCが酸素を電子受容体にして直接酸化される反応である^{1,2)}。

以上をまとめると、嫌気条件下にあることの多い帶水層中の塩素化エチレン類の主な分解過程は還元的脱塩素化である。一般に、塩素数の多い物質ほど脱塩素化されやすい性質を持つので、PCEやTCEは帶水層中で比較的容易に脱塩素化される。一方、塩素数の少ないDCEsとVCはPCEやTCEより脱塩素化されにくいが、逆に酸化されやすいので、帶水層の還元状態が強くなければ、別過程でも分解される(嫌気酸化)。

Fig.2に文献調査で得られた実現場におけるTCEとDCEsの濃度比を示している。ただし、文献20)と21)に関しては、著者が文献中の図から読み取った値である。全体的には、TCE濃度が高くなると、DCEs濃度も高くなる傾向が見られるが、ばらつきも大きい。その中でも、円で囲

1. 平成 18 年 6 月 15 日 本会第 116 回例会において発表
2. 所属先 和歌山大学システム工学部環境システム学科
平成 18 年 4 月 1 日受理

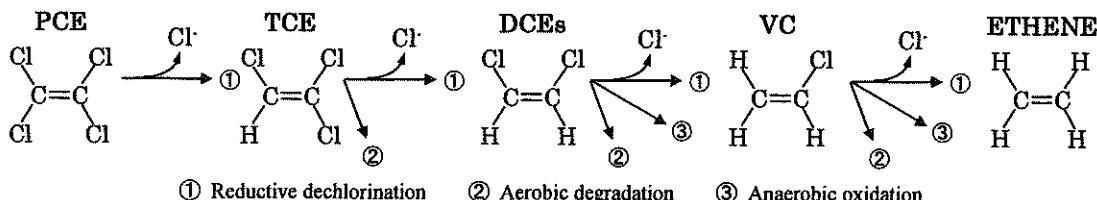
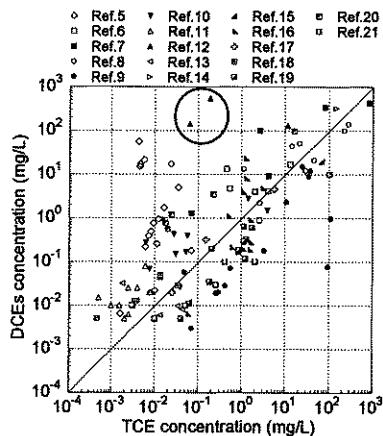


Fig.1 Biodegradation processes of chlorinated ethenes in an aquifer



なんだ現場のような硫酸塩還元条件下にある帯水層中では、DCEs濃度がTCE濃度よりも数オーダー大きくなっていることがある。このような強い還元条件下の塩素化エチレン類の分解は還元的脱塩素化が支配的になるので、塩素数の少ない物質ほど分解されにくい。このため、DCEsの蓄積が生じていたのかもしれない。

以上のように、各物質の分解速度は帯水層の状況によって左右されるので、数値解析を実施して汚染物質濃度の将来予測を行う場合には、正確な分解速度を用いることが重要になる。

3. 微生物分解を考慮した物質輸送数値解析モデル

帯水層における塩素化エチレン類の微生物作用による還元的脱塩素化を表す最も相応しいモデルは以下のMonod式と言わっている²²⁾。

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{kXC}{K_s + C} \quad (1)$$

ここに、 C ：塩素化エチレン濃度、 K_s ：半飽和定数、 k ：最大分解速度定数、 X ：微生物濃度である。

この式に含まれている塩素化エチレンの半飽和定数の正確な値を現場で得るのは難しく、また実験室で得ら

れている値にも数オーダーの違いがある^{22), 23)}。そこで、実現場では以下のような簡単な一次反応式を用いることが多い。

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad (2)$$

ここに、 λ ：一次反応速度定数である。

物質濃度が数 μM よりも大きい場合には、一次反応モデルよりもゼロ次反応モデルが適していると言われているが²²⁾、実際の現場では一次反応式が最もよく利用されている。なお、一次反応速度定数は半減期 $T_{1/2}$ に換算でき ($T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$)、微生物による分解速度を表す指標になる。

以上から、嫌気条件下の帯水層中の微生物分解を考慮したTCEとDCEsの物質輸送方程式は、流下方向 (x 方向) に沿った一次元モデルで表すと次式のようになる。

・TCEの物質輸送方程式

$$R_{dT} \frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial (u' C_T)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_T}{\partial x} \right) - \lambda_T C_T \quad (3)$$

・DCEsの物質輸送方程式

$$R_{dD} \frac{\partial C_D}{\partial t} + \frac{\partial (u' C_D)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) + Y_{DT} \lambda_T C_T - \lambda_D C_D \quad (4)$$

ここに、下付き T は TCE、 D は DCEs を表す。 R_d ：土粒子への吸着による遅延係数、 u' ：地下水の平均間隙流速、 D ：分散係数、 Y_{DT} ：TCEに対するDCEsの分子量比である。

式(3)の右辺第2項はTCEの還元的脱塩素化による分解を表している、式(4)の右辺第2項はTCEの還元的脱塩素化によって生じるDCEsの生成、右辺第3項はDCEsの分解（還元的脱塩素化and/or嫌気酸化）を表している。

4. 文献調査結果

Table1に微生物分解速度の指標となる一次反応速度定数に関する文献調査結果を示している。なお、表には一次反応速度定数だけでなく、自然減衰効果を解釈する上で重要な流速、濃度比などの情報もわかる範囲で載せている。ただし、文献24)の地下水水流速、文献19)-21)と24)-29)の汚染規模(汚染ブルームサイズ)、および文献19), 21), 25)の汚染源濃度に関しては、著者が文献中の図などから読み取った値である。

Table1 First order rate constants (field scale)

References (site)	First order rate constant ($\times 10^{-3}/\text{day}$)				Groundwater velocity [m/day]	Plume size [m]	Contaminant source concentration [mg/L]	Concentration ratio [C_p/C_t]	Remarks
	PCE	TCE	DCEs	VC					
19)	—	0.09~0.15	—	—	0.11~3.0	2000	10	<1	DO=0.1~8.7[mg/L]
20)	—	3.1	2.5	3.8	0.4	400	15.8	>1	—
21) (A site)	—	2.7	6.3	—	0.014	100	2	<1	ORP=73~356[mV]
21) (B site)	—	2.1	2.1	—	0.0017	100	100	>1	ORP=-165~48[mV]
24)	0.28~1.6	0.36~2.0	0.5~2.5	—	0.003~0.15	180	3.4(PCE)	—	—
25)	0.32~0.40	0.45~0.90	0.65~0.85	4.0~8.0	—	3000	10	<1	anaerobic \rightarrow aerobic
26)	5.0	5.0	5.0	0.6	0.15	300	—	>1	ORP=-100~50[mV]
27)	0.31	0.067	0.062	—	—	1500	—	—	anaerobic \rightarrow aerobic
28)	—	5.0~20	10~40	—	0.11~0.35	300	1.6	<1	sulfate reduction \rightarrow iron reduction
29)	—	9.0~16	—	—	0.0016~0.0024	100	0.3	—	—
30)	0.41	2.2	0.55	—	—	—	0.26(PCE)	>1	—
31)	—	1.5~2.5	3.4~5.7	—	1.0	2000	51.9	<1	—
32) (St.Joseph, MI)	—	1.0~3.8	1.4~8.5	0.49~6.0	—	855	—	—	—
32) (Picatinny Arsenal, NJ)	—	3.3	1.4~4.4	—	—	460	—	—	—
32) (Sacramento, CA)	—	3.0	2.4	8.5	—	300	—	—	—
32) (Plattsburgh AFB, NY)	—	0.63~3.6	0.19~1.6	1.3~3.2	—	780	—	—	—
32) (San Francisco Bay Area)	—	12	14	—	—	—	—	—	—
32) (Not identified)	—	2.2	2.2	2.2	—	—	—	—	—

この表から、まず帶水層中の塩素化エチレン類の一次反応速度定数は $10^{-3}/\text{day}$ 程度であることがわかる。すなわち、MNAの実施や健康リスク評価を行う場合の数値解析に利用する一次反応速度定数としては、 $10^{-3}/\text{day}$ 程度を基準に考えておけばよいだろう。また、PCEとVCについても同程度の値である。

ただし、文献19), 25), 27)では、一次反応速度定数が1オーダー小さくなっている。これらの現場の中には、帶水層が好気条件下にあるものが含まれていて、還元的脱塩素化や嫌気酸化が生じにくい状態だったためかもしれない。例えば文献19)では、溶存酸素が低いのは汚染源の一部だけで、あとは高い値を示している。

一方、各物質の分解過程は帶水層の環境条件で変化する。TCEとDCEsの嫌気条件下での分解過程は、TCEは還元的脱塩素化のみ、DCEsは還元的脱塩素化と嫌気酸化である。そこで、各物質の一次反応速度定数を整理すると、大きく $K_T \geq K_D$ と $K_T < K_D$ に分けることができた。

① $K_T \geq K_D$ の場合

18現場中5現場でTCEの一次反応速度定数がDCEsよりも大きくなり、3現場で両者の値がほぼ同じであった。このグループの現場に共通するのは、帶水層の還元状態が強いことと考えられる。たとえば、TCEとDCEsの一次反応速度定数が同じ値を示した文献21)のBサイトでは、帶水層中に溶存酸素がほとんど存在せず、酸化還元電位(ORP)は-100mV前後となっており、還元状態の強いことがわかる。同様な傾向は文献26)でも見られる。

すなわち、還元状態が強い帶水層中では還元的脱塩素化が主な分解過程となるので、前述したようにTCEがDCEsより脱塩素化されやすい。そのため、これらの現場ではTCEの一次反応速度定数がDCEs以上になっていると推察される。また、TCEに対するDCEsの濃度比を概算したところ、TCEの一次反応速度定数がDCEs以上のときに

は、1より大きくなる傾向が見られた。

② $K_T < K_D$ の場合

18現場中6現場でDCEsの一次反応速度定数がTCEよりも大きくなっていた。このグループの現場の多くに共通するのは、帶水層の還元状態が強くないことである。すなわち、帶水層の還元状態が強くなければ、DCEsは還元的脱塩素化だけでなく、嫌気酸化される。そして、このような状況では、DCEsは比較的速やかに分解され、一次反応速度定数がTCEよりも大きくなると推察される。

例えば文献28)では、実測値と解析値を比較して、硫酸塩還元状態の弱い帶水層中のDCEsの一次反応速度定数が、強い硫酸塩還元条件下におけるTCEの一次反応速度定数よりも大きくなっていることを示している。同様の結果が、酸化還元電位が高い文献21)のAサイトでも得られている。また、著者が現場データをもとに数値解析した文献31)では、数値解析より求めたDCEsの一次反応速度定数がTCEよりも大きく、TCEに対するDCEsの濃度比は1より小さくなっていた。この現場では帶水層の酸化還元状態を測定していないので正確な評価はできないが、現場は砂礫層で流速も平均 1m/day と大きいため、還元状態が強くなかったと推測される。

5. おわりに

帶水層中の塩素化エチレン類の自然減衰を評価するうえで重要となる微生物分解速度(一次反応速度定数)について文献調査を実施した。その結果、帶水層の環境条件と一次反応速度定数について、ある程度の関連性が明らかになった。しかし、帶水層の環境条件(酸化還元状態など)が微生物分解速度に与える影響に関するデータは十分揃っておらず、今後データを蓄積して整理していくことが望まれる。

References

- 1) F. H. Chapelle: *Ground-Water Microbiology and Geochemistry Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., pp.403-445(2001).
- 2) D. Reible and K. Demneroba (Eds): *Innovative Approaches to the On-Site Assessment and Remediation of Contaminated Sites*, Kluwer Academic Publishers, pp.141-181(2001).
- 3) P. M. Bradley, J. E. Landmeyer and R. S. Dinicola: Applied and Environmental Microbiology, **64**, pp.1560-1562(1998).
- 4) P. M. Bradley and F. H. Chapelle: Environmental Science and Technology, **30**, pp.2084-2086(1996).
- 5) K. E. Schilling: Groundwater Monitoring and Remediation, **19**, 1, pp.115-124(1999).
- 6) H. S. Rifai, R. C. Borden, J. T. Wilson and C. H. Ward: *Intrinsic Bioremediation* (Editors: R.E. Hinchee, J.T. Wilson and D.C. Downey), Battelle Press, pp.1-29(1995).
- 7) D. Major, E. Cox, E. Edwards and P. Hare: *Intrinsic Bioremediation* (Editors: R.E. Hinchee, J.T. Wilson and D.C. Downey), Battelle Press, pp.197-203(1995).
- 8) M. D. Lee, P. F. Mazierski, R. J. Buchanan, Jr., D. E. Ellis, and L. S. Sehayek: *Intrinsic Bioremediation* (Editors: R.E. Hinchee, J.T. Wilson and D.C. Downey), Battelle Press, pp.205- 222(1995).
- 9) P. R. Guest, L. A. Benson and T. J. Rainsgerger: *Intrinsic Bioremediation* (Editors: R.E. Hinchee, J.T. Wilson and D.C. Downey), Battelle Press, pp.233- 243(1995).
- 10) E. Cox, E. Edwards, L. Lehmicke and D. Major: *Intrinsic Bioremediation* (Editors: R.E. Hinchee, J.T. Wilson and D.C. Downey), Battelle Press, pp.223- 231(1995).
- 11) M. Ferrey, J. Lundy and P. Estuesta: *Natural Attenuation Considerations and Case studies* (Editors: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar and M.E. Kelley), Battelle Press, pp.49-56(2000).
- 12) J. H. Lee, J. A. Jackson, E. K. Gordon, T. H. Wiedemeier and M. J. Pound: *Natural Attenuation Considerations and Case studies* (Editors: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar and M.E. Kelley), Battelle Press, pp.81-88 (2000).
- 13) J. N. Clarke: *Natural Attenuation Considerations and Case studies* (Editors: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar and M.E. Kelley), Battelle Press, pp105-112 (2000).
- 14) J. T. Spadaro, C. T. Esler, P. M. Trone and M. L. Peterson: *Natural Attenuation Considerations and Case studies* (Editors: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar and M.E. Kelley), Battelle Press, pp.129-136(2000).
- 15) P. J. M. Middeldorp, M. A. van Aalst, H. H. M. Rijnaarst, F. J.M. Stams, H. F. de Kreuk, G. Schraa and T. N. P. Bosma: Water Science and Technology, **37**, 8, pp.105-110(1998).
- 16) B. S. Lollar, G. F. Slater, B. Sleep, M. Witt, G. M. Klecka, M. Harkness and J. Spivack: Environmental Science and Technology, **35**, pp.261-269(2001).
- 17) C. M. Kao and J. Prosser: Journal of Hazardous Materials, **B69**, pp67-79(1999).
- 18) M. Lenczewski, P. Jardine, L. McKay and A. Layton: Journal of Contaminated Hydrology, **64**, pp.151-168 (2003).
- 19) K. S. Sorenson Jr., L. N. Peterson, R. E. Hinchee and R. L. Ely: Bioremediation Journal, **4**, pp.337-357(2000).
- 20) Yunwei suna, J. N. Petersen and J. Bearc: Journal of Contaminated Hydrology, **51**, pp.83-95(2001).
- 21) Ito K., Kawai T. and Kawabata J.: Proceedings of the Tenth Symposium on Groundwater and Soil Contamination and Remediation (in Japanese), pp82-85 (2004).
- 22) Z. C. Haston and P.L. McCarty: Environmental Science and Technology, **33**, pp.223-226(1999).
- 23) Sato T., Kimura Y. and Takamizawa K.: Tsuchi-to-Kiso (in Japanese with English Abstract), **50**, 10, pp.19-21 (2002).
- 24) A. Barton, M. Kelley and A. Fisher: *Natural Attenuation Considerations and Case studies* (Editors: G.B. Wickramanayake, A.R. Gavaskar and M.E. Kelley), Battelle Press, pp.89-96(2000).
- 25) T. P. Clement, C. D. Johnson, Y. Sun, G. M. Klecka and C. Bartlett: Journal of Contaminated Hydrology, **42**, pp.113-140(2000).
- 26) T. P. Clement, M. J. Truex and P. Lee: Journal of Contaminated Hydrology, **59**, pp133-162(2002).
- 27) J. W. Davis, J. M. Odom, K. A. DeWeerd, D. A. Stahl, S. S. Fishbain, R. J. West, G. M. Klecka and J. G. DeCarolis: Journal of Contaminated Hydrology, **57**, pp.41-59(2002).
- 28) F. H. Chapelle and P. M. Bradley: Bioremediation Journal, **2**, 3&4, pp.227-238(1998).
- 29) M. M. Lorah, L. D. Olsen, D. G. Capone and J. E. Baker: Bioremediation Journal, **5**, pp.101-118(2001).
- 30) Nakashima M., Wu X., Shigeno T., Uchiyama H., Someya T. and Nishigaki M.: Journal of Groundwater Hydrology (in Japanese with English Abstract), **44**, 4, pp295-314 (2002).
- 31) Egusa N., Kakuo T., Hirata T., Yoshioka Y. and Nakasugi O.: Journal of Hydroscience and Hydraulic Engineering, **22**, 2, pp.105-111(2004).
- 32) J. T. Wilson, D. H. Campbell, and J. W. Weaver: Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water , pp.124-127 (1997).

製鉄スラグ系ロックウールを利用した含鉄廃水の浄化¹大石徹²・橋本晃一³
古山隆⁴

Purification of Waste Water Including Ferric Ion by Rock Wool of Blast Furnace Slag

Toru Oishi², Koichi Hashimoto³, Takashi Furuyama⁴²Shinnikkka Environmental Engineering Co., Ltd.,³Japan Oil, Gas and Metals National Corporation,⁴Department of Earth Resources Engineering, Kyushu University, Hakozaki 6-10-1, Higashiku, Fukuoka 812-8581

Usually Rock Wool is used in fireproof coating material for building and insulator. However alkaline components contained in Rock Wool can be utilized to treatment of wastewater including ferric ion. In this study, experiments on the removal of ferric ion were carried out using acid wastewater in an iron mine. It was clear that ferric ion was removed by chemical neutralization and coprecipitation reaction at pH range more 11, and by biochemical reaction from iron bacteria at pH around 4. Moreover the reaction product was found to be Schewertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$) from XDR analysis which had the excellent abilities to remove arsenic, fluorine and phosphoric acid.

1. はじめに

ロックウールは溶鉱炉から排出されるスラグを保温してそのまま遠心力などで吹き飛ばして纖維状にした人造鉱物繊維である。日本名で“岩綿”と書くためアスベスト（石綿）と混同されることがあるが、ロックウールは非晶質であり单纖維の平均径はアスベストの数十～数百倍太くなっている（通常3～5 μm）。また、国際ガン研究機関（IARC : International Agency for Research on Cancer）が公表している発がん性区分においても、お茶と同じ位置づけのグループ3（人に対する発ガン性の分類が出来ない）に分類されている。生産量は年間約27万トンであり、主に建築分野におけるアスベスト代替材料として建物用耐火被覆材、天井板、断熱材等に使用されている。一方、ロックウールはCaなどの塩基性成分が多く含まれていることから、酸性水や高濃度の含鉄廃水等に添加すると塩基性成分の溶脱による中和やpH上昇による鉄溶出の抑制といった機能も發揮する^{1,2)}。そこで本研究では、ロックウールの含鉄廃水処理性能を調べるために鉄を含む坑廃水を用いてフィールド試験を行い、その結果から鉄分除去に関する反応機構について考察を行った。

2. 試験方法

2.1 実験試料

今回は新日鐵化学㈱が開発した製鉄スラグ系ロックウール中和材「ロックエースII」を使用した。本試料は主に中和材として作用する水硬性スラグ系焼成粉末とろ過材及び中和助材の役割を担うロックウールとからなる混合物である。Table 1に中和材の化学組成を示す。この処理材に含鉄酸性水を通水するだけで、反応生成物のろ過と酸性水の中和を同時に行うことができる。Table 2に純水および希塩酸を用いた場合の中和材からの溶出成分を示す。なお、中和材の透水係数は 4.3×10^{-1} であった（土の透水試験方法（JIS A 1218）の定水位試験方法に準拠）。

Table 1 Chemical composition of Rock Wool neutralizer (%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
45.3%	2.9%	34.6%	11.1%	1.1%
TiO ₂	MnO	SO ₃	igloss	Total
0.5%	0.2%	1.7%	1.3%	98.7%

2.2 実験装置

フィールドでの実験装置は、休止硫化鉄鉱山である埼玉県の懐ニッチツ秩父鉄山の坑内に設置した。

実験装置本体は、処理槽および通過水受け桶からなる。処理槽は、高さが90cm、長さが120cm、幅が16cmで底部に網が張ってある。通過水受け桶は着脱式で、幅が14cm、

1 平成18年6月15日 本会第116回例会において発表
 2 健新日化環境エンジニアリング事業開発部
 3 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構
 鉛害防止支援業務グループ調査・技術チーム
 4 九州大学大学院工学研究院地球資源システム工学部門
 平成18年4月7日 受理

Table 2 Elution elements from Rock Wool neutralizer

Solution	Condition	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	B	Si	Al	Heavy Metal
Deionized Water	30°C	11	15	230	17	N.D.	N.D.	N.D.	27	4	N.D.
	100°C	20	31	1800	70	N.D.	N.D.	N.D.	690	170	N.D.
Dilute hydrochloric acid	0.25 N	730	1900	17×10^4	2.4×10^4	730	1100	54	4.3×10^4	3.0×10^4	N.D.
	0.5 N	730	2000	20×10^4	2.4×10^4	750	1200	56	5.9×10^4	3.1×10^4	N.D.

長さが120cmである。Fig.1に実験装置の模式図を示す。中和材は高さ60cm、長さ120cm、幅16cm、嵩比重0.174(充填量20kg)で充填した。

2.3 試験廃水

実験に使用した含鉄酸性水の水質はTable 3の通りである。フィールド実験では鉄細菌が生息しているニッチツ秩父鉄山(Fig.2)の坑内廃水を用いた。

2.4 実験方法

実験は、バッチ式で通水量 42 L/h (999 L/d)、空塔速度 21.7 cm/h、滞留時間 2.77 h (166 min) の条件で含鉄酸性水を連続的に通水して行った。

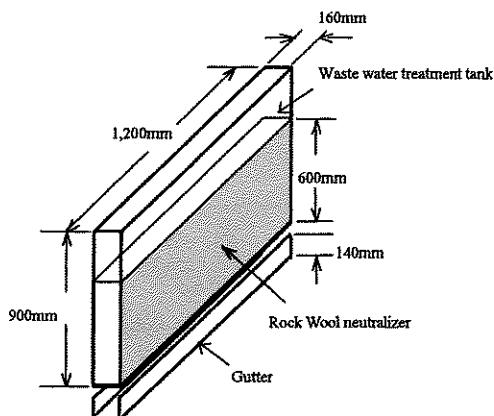


Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

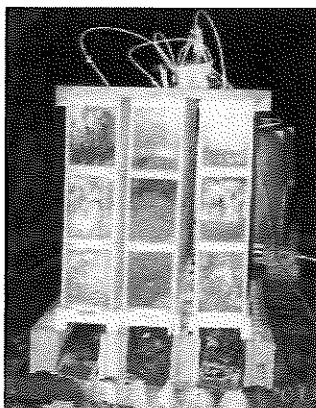


Fig.2 Experimental equipment installed in iron mine

Table 3 Analysis result of wastewater

pH	T-Fe (mg/l)	As (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
2.8	124	0.12	226	875

3. 試験結果

3.1 連続通水試験における脱鉄結果

Fig.3に中和材1kg当りの累積通過水量と原水及び処理水のpHとの関係を示す。通水開始から累積通過水量900 L/kgまでは塩基性成分の溶出が酸性水の酸度を上回るためpHが11以上となった。その後、塩基性成分の消尽に伴ってpHは急激に低下し、累積通過水量が1240L/kgを超えるとpHは4付近で平衡となった。Fig.4に中和材1kg当りの累積通過水量と脱鉄率の関係を示す。Fig.3より、累積通過水量が900 L/kgまではpHが11以上と高アルカリ性となっていることから、材中のCaによる化学的中和反応および共沈反応により鉄分が除去されていると考えられる。Fig.5に中和反応に伴うロックウール表面の変化を示す。通水後のロックウール表面は塩基性成分の溶脱により多孔質な状態になった(Fig.5 (b))。SEM-EDSを用いて成分を調べた結果、中和反応後の表面にはSiO₂が98.3%含まれており、CaOは全く無かった。一方、累積通過水量が900 L/kg以上でも脱鉄率はほぼ100%であった。これは、廃水中に生息する鉄細菌の作用によるものであると考えられる。すなわち、鉄細菌がロックウール表面で繁殖し、生物化学的反応によってFe²⁺がFe³⁺になる反応を促進させたと考えられる。

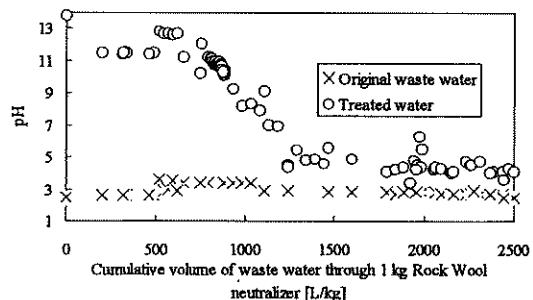


Fig.3 Relationship between cumulative volume and pH of original wastewater and treated water in field experiment

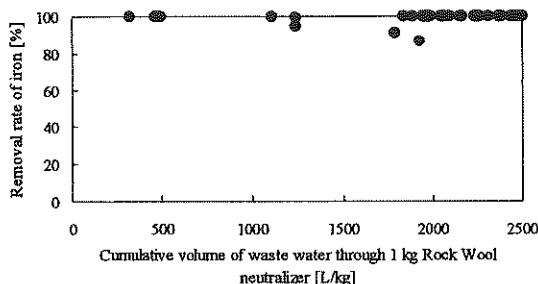


Fig.4 Relationship between cumulative volume of original wastewater and removal rate of iron in field experiment

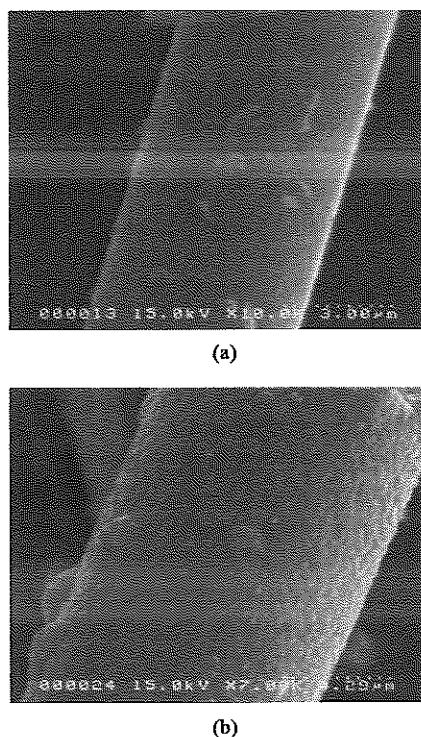


Fig.5 Transformation of rock wool surface (a: virgin rock wool, b: after experiment)

前述の反応を確認するために、合成樹脂製の円筒形カラム（直径10.4cm、長さ20cm、底部に網を設置）を用いて通水量5L/d、滞留時間2.77hの条件で模擬試験を行った。なお、模擬試験は硫酸第一鉄、2水セッコウおよび硫酸で調整を行いTable 4に示す水質のものを模擬廃水とした。模擬試験における中和材1kg当たりの累積通過水量と処理水のpHの関係をFig.6に示す。累積通過水量が500 L/kgまでは塩基性成分の溶出が酸性水の酸度を上回るためpHが10以上となったが、その後は塩基性成分の消尽によりpHは急激に低下し、累積通過水量が1240L/kgではフィールド試験の場合とほぼ同様のpHとなった。この段階で鉄

細菌を添加して試験を継続したがpHの変化はほとんど見られなかった。Fig.7に中和材1kg当たりの累積通過水量と脱鉄率の関係を示す。累積通過水量が500 L/kgまでは脱鉄率はほぼ100%であったが、pHの低下により脱鉄率は減少し、累積通過水量が1240L/kgでは6.9%まで減少した。しかし、鉄細菌を添加すると徐々に脱鉄率は上昇し、累積通過水量が2,794 L/kgでは脱鉄率が94.5%になった。

以上のことから、ロックウールを中和材として含鉄廃水に使用する場合、Caが溶脱して処理水のpHが高い時は化学的中和反応および共沈反応により鉄分が除去され、Caが消尽してしまった後は鉄細菌の生物化学的な作用により鉄分が除去されると考えられる。

Table 4 Analysis result of imitation wastewater

pH	T-Fe (mg/l)	As (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
2.5	137	—	250	1050

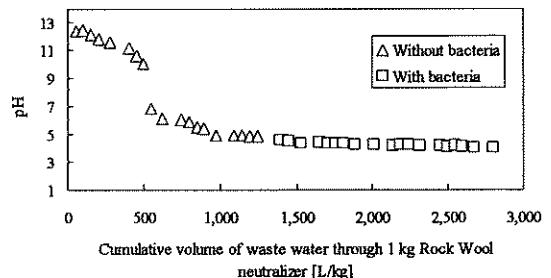


Fig.6 Relationship between cumulative volume and pH of original wastewater and treated water in laboratory experiment

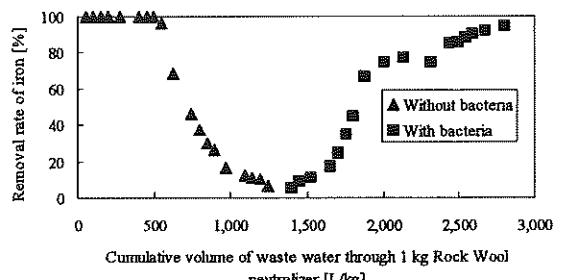


Fig.7 Relationship between cumulative volume of original wastewater and removal rate of iron in laboratory experiment

3.2 反応生成物の性状

フィールド実験使用後の中和材の性状と反応生成物の化学組成の深さ方向の変化を調べるために、5~7層に分けて採取した。その結果をTable 5に示す。使用後の処理

材の高比重は使用前とほぼ同じで、含水率は70%台であった。この含水率は従来法のフィルタープレス後の沈殿物とほぼ同等であることから、使用済み処理材の取扱いは容易であると言える。使用後の処理材は、その構成成分が溶脱して、反応生成物である鉄分に置き換わっていた。また、使用後の処理材には約14kgの鉄分が含まれていたが、原水中から除去され中和材に捕捉された鉄分は計算上6kg程度であることから、残りの鉄分は原水中の浮遊物質に由来するものであると考えられる。このことから浮遊物質のろ過性にも優れていると言える。反応生成物のSEM像をFig.8に示す。纖維の周囲に数ミクロンの瘤状の生成物が連なっており鞘状に沈積している(Fig.8(a))。また、ロックウール表面には反応生成物が析出しているが、纖維形状は保持していることが分かった(Fig.8(b))。反応生成物のX線回折結果をFig.9に示す。化学組成とX線回折結果から、反応生成の主成分はヒ素、フッ素、リン酸の吸着除去に優れているシュベルトマイト($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$)として析出しているものと考えられる。

4.まとめ

ロックウールは主に建物用耐火被覆材や断熱材等に使用されているが、Caを多く含んでいることから廃水処理用の中和材にも利用が可能である。本研究では、含鉄廃水を用いてロックウール中和材の処理性能を調べた。その結果、含鉄酸性水を通過開始した直後は、塩基性成分の溶出によりpHが11以上となり、化学的中和反応および共沈反応により鉄分が除去されるが、塩基性成分が消尽してしまった後は鉄細菌の生物化学的な作用により鉄分が除去される。また、中和材を構成しているロックウールは塩基性成分の溶脱によって珪酸に富んだ組成に変化するが、纖維形状は維持され、除去された鉄分はロックウール纖維の周囲や纖維間に沈積するため、高い濾水性を保持できる。さらに、X線回折分析により反応生成物はシュベルトマイトであることが分かった。

謝 辞

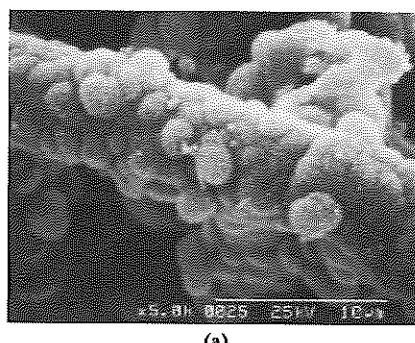
本研究において共同研究「平成14年度高効率段物造粒システム技術」(独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構)の成果を含んでいることを明記致します。

References

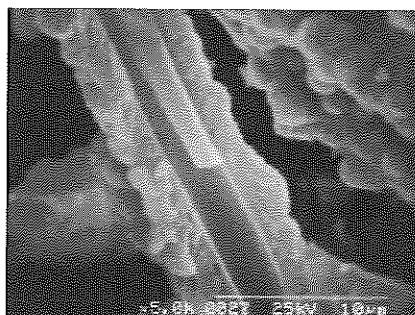
- 1) T. Oishi, et al.: Proc. of MMU Annual Autumn Meeting II (Kumamoto), C6-2, p.233-234 (2002)
- 2) T. Kobayashi, et al.: Proc. of 38 th JSWE Annual Meeting, p.502 (2004)

Table 5 Variation in vertical direction of moisture content, chemical composition and bulk density about reaction product

Depth from water supply point (relative value, %)	Moisture content (%)	Chemical composition (%)					Bulk density (kg/m ³)	
		Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
0 ~ 2	76.4	85.6	11.0	0.2	2.8	0.0	0.0	168.2
2 ~ 15	78.4	83.8	11.5	0.2	4.1	0.0	0.0	164.8
15 ~ 30	78.5	83.0	10.6	0.2	5.7	0.0	0.0	171
30 ~ 43	79.3	81.1	10.9	0.4	6.7	0.4	0.0	187
43 ~ 57	78.0	78.5	10.5	0.9	8.6	1.0	0.0	197
57 ~ 85	77.6	72.5	9.8	3.2	11.9	2.8	0.0	200
85 ~ 100	76.4	60.6	8.4	9.8	15.8	4.1	0.1	168.2
virgin rock wool	0.6	1.1	1.7	45.3	34.6	11.1	2.9	173.6



(a)



(b)

Fig.8 SEM image of reaction product (a:surface, b: section)

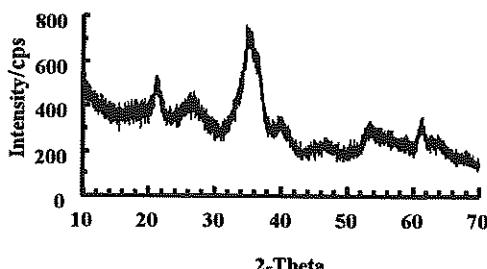


Fig.9 XRD pattern of reaction product

PCB汚染物等のプラズマ溶融分解技術¹

田頭成能²・清水由章²
梶原康司²・長田守弘³
三方信行³・山崎良³

Plasma Melting Technology of PCB-contaminated Wastes

Shigeyoshi TAGASHIRA², Yoshiaki SHIMIZU², Yasushi KAJIWARA²,
Morihiro OSADA³, Nobuyuki MIKATA³ and Ryo YAMAZAKI³

² Kobelco Eco-Solutions Co., LTD., 4-78, 1-Chome, Wakino-hama-cho, Chuo-ku, Kobe 651-0072 Japan
³ Nippon Steel Corporation, 46-59, Nakabaru, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-8505 Japan

Plasma Melting Technology, as the thermal destruction method of PCB (polychlorinated biphenyl) that is highly toxic and chemically stable, enables effective melting of PCB-contaminated wastes together with their container drums at one time by using plasma arc and molten slag bath in the plasma melting furnace with plasma heat source.

Two sorts of verification test were executed; one was a mixed treatment test, mixing PCB-contaminated wastes based on the average components of their stockpile in Japan, and the other was a test treating waste without mixing. These results offered a stable operation and discharge of homogeneous slag to be recyclable. And furthermore, the contents of DXNs (dioxins) and PCB in the slag, bag filter dust and exhaust gas from plasma melting furnace were substantially less than the Japanese regulations.

It is proved that the Plasma Melting Technology could not only treat various PCB-contaminated wastes but also minimize the PCB contamination on environment and field workers.

Key words: PCB, PCB-contaminated Wastes, Plasma Melting Technology, DXNs

1. 緒 言

PCB(ポリ塩化ビフェニル)は、不燃性で高い絶縁性能を有し、かつ、沸点が高く熱で分解しにくいことなどの化学的安定性により、電気機器のトランスやコンデンサの絶縁油、熱交換器の加熱・冷却用熱媒体、ノンカーボン紙等、様々な用途に使用されてきた。

しかし、1968年のカネミ油症事件によりPCBの毒性が社会問題化し、1972年には国内のPCBの製造が中止となった。これまでに、液状PCB(5500t)の高温焼却処理を行ったが、それ以外は処理に至らず、使用が終了したPCBは、保管が義務づけられた¹⁾。

PCBは、分解しにくいことから大気中や海洋を拡散し続け、北極圏などPCBを使用していない地域の人々の母乳からもPCBが検出されるなどの地球規模の環境汚染が問題になっている中、この30年以上にも及ぶ長期

保管でのPCB廃棄物の紛失・流出による環境汚染が懸念される状況となっている。

PCB等による地球環境汚染を国際的に協調して廃絶・削減を行うため、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(いわゆるPOPs条約)が採択され、批准国が50カ国に達したことから、2004年5月に条約が発効した。

日本もこれを締結しており、2001年7月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法案」(以下、「PCB特別措置法」という)が施行され、2016年までにPCB処理を完了することが決められるとともに、中小企業の処理費用軽減のための「ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理基金」が設立された。また、拠点的な処理施設整備・処理事業実施を環境事業団(現、日本環境安全事業(株))が推進している²⁾。

「PCB特別措置法」に基づくPCB廃棄物の保管およびPCB使用製品の使用の届け出の全国集計結果(2001年7月15日現在)をTable 1に示す³⁾。

Table 1の[1]高压トランス、[2]高压コンデンサ、[3]低压トランス、[4]低压コンデンサ、および、[7]PCB、[8]PCBを含む油は、日本環境安全事業株式会社

¹ 平成18年6月15日 本会第116回例会において発表

² 株式会社神鋼環境ソリューション

³ 新日本製鐵株式会社

Table 1 Quantity of PCB-contaminated Wastes in Stock and in Use in Japan

	In Stock	In Use
[1] High Voltage Transformers	16 496	1 689
[2] High Voltage Condensers	220 345	30 502
[3] Low Voltage Transformers	30 412	616
[4] Low Voltage Condensers	1 146 383	17 510
[5] Pole Mounted Transformers	1 713 291	1 967 000
[6] Ballasts	4 170 839	868 256
[7] PCB	12 955ton	55kg
[8] Oil Contained PCB	142 261ton	3kg
[9] Copy Papers	679ton	—
[10] Cloth Wastes	215ton	—
[11] Sludge	17 698ton	—
[12] Others	199 873ton	42 067

社が全国にトランス・コンデンサの拠点の広域処理施設を建設して、期限までにP C B処理を完了する体制を整えつつある。拠点の広域処理施設では、P C Bが付着した容器などはP C Bを洗浄・分離し、封入された廃P C B（油状）は化学処理で分解することでP C Bを無害化する。

Table 1 の[5]柱上トランスは、各電力会社が保管・使用していることより、自社処理の方向で処理の計画が進行している。ただし、抜き出した廃P C B油の一部は、拠点の広域処理施設で処理する⁴⁾。

Table 1 の残りの、[6]安定器（1都3県は拠点の広域処理施設で処理）、[9]感圧複写紙、[10]ウエス、[11]汚泥、[12]その他機器等、および、それらを保管していたピット、容器等のP C B汚染物等は、化学処理ではP C B分解処理が困難であったり、経済的に高価になることがある。また、処理の過程で発生するP C B二次汚染物等の処理も可能な幅広い処理能力が望まれる。

このような背景のなかで、筆者らは化学処理とは別な方法として、「プラズマ溶融分解技術」を開発したのでここに紹介する。

2. プラズマ溶融分解技術

2.1 基本原理

本技術は、プラズマを熱源としたプラズマ溶融分解炉にP C B汚染物等を投入し、プラズマアークおよび溶融スラグ浴の相乗効果により効率よくP C B汚染物等をドラム缶ごと溶融分解できる技術である。

P C B汚染物等を密封したドラム缶は、プラズマ溶融分解炉に投入される。ドラム缶上部のP C B汚染物等は直接プラズマを照射し、溶融分解する。ドラム缶下部のP C B汚染物等は溶融スラグ浴に浸かり、1400°C以上の高温により、溶融分解する。

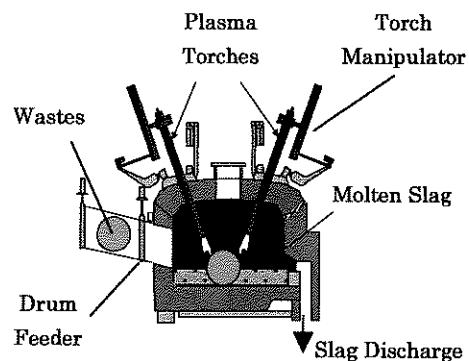


Fig.1 Schematic Illustration of Plasma Melting Furnace

溶融が進み、ドラム缶が溶融した後においては、スラグより比重の軽い汚泥、コンクリート、ウエス、感圧複写紙等は、溶融スラグ浴表面に浮遊するので、プラズマの直接照射により溶融分解する。スラグより比重の重い安定器は沈み溶融スラグ浴の高温により溶融分解する。プラズマ溶融分解炉の模式図を Fig. 1 に示す。

2.2 基本フロー

Fig. 2 に基本フローを示す。

P C B汚染物等は、ドラム缶に密封され、プラズマ溶融分解処理施設に搬入される。

プラズマ溶融分解炉への投入は、ドラム缶のまま一括投入を行い、ドラム缶ごと溶融分解処理を行う。

プラズマ溶融分解炉へ投入されたドラム缶は、炉内監

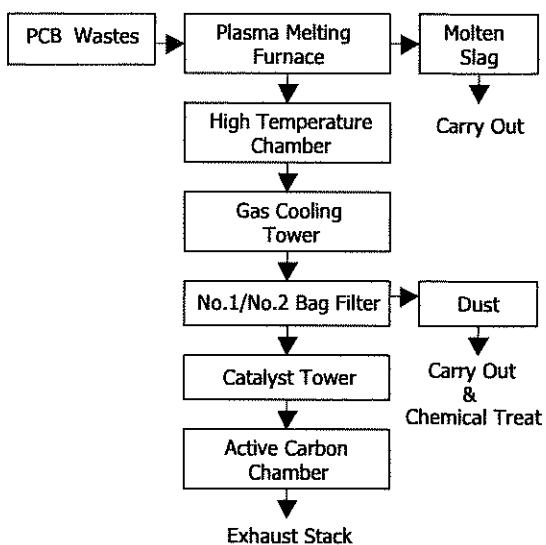


Fig.2 Schematic Flow Diagram



Photo.1 Melting Status in the Plasma Furnace

視カメラで確認しながらプラズマトーチを操作して溶融分解処理を行う。Photo. 1 に炉内容融状況を示す。ドラム缶1缶ごと完全に溶融分解した後、次のドラム缶を投入するので、炉内にP C B汚染物等が蓄積されることなく、トラブル時の対応が容易であると同時に、確実な溶融分解処理が可能となる。

プラズマ溶融分解炉で、P C Bや可燃物は、CO₂, H₂Oまで完全に分解され、不燃分は、溶融スラグとなる。排気は、減温塔で200°Cまで水噴霧により温度を下げ、バグフィルタで消石灰を吹き込み、HCl, SOxを除去する。触媒反応塔でアンモニアを吹き込み、NOxを除去する。排気中のダイオキシン類は、バグフィルタで粉末活性炭を吹き込み、吸着除去するとともに、触媒反応塔の触媒により分解除去する。排気処理設備のセーフティネットとして、活性炭槽を最後段に設置する。

溶融スラグは、プラズマ溶融分解炉から払い出し、卒業判定（P C Bが含まれていないことを確認）合格の確認後、施設外に排出し、リサイクルもしくは最終処分する。バグフィルタで捕集した固形物も、卒業判定合格の確認後、重金属溶出抑制の薬剤処理を行い、施設外に搬出し、最終処分する。

2.3 特徴

プラズマアーク、および、溶融スラグ浴による溶融分解を特徴とする本技術の優位点は、以下の通りである。

- (1) ノントランスマニアープラズマトーチの採用により幅広い性状の処理対象物に対し、安定運転が可能である。
- (2) P C Bの分解性能が高く、すぐれた安全性を有している。
- (3) ドラム缶ごと一括処理が可能で、汚染物ハンドリング時の汚染を最小化できる。
- (4) 汚染物を有姿のまま処理でき、破碎などの前処理がほとんど不要である。
- (5) スラグ、固形物は均一で安定である。
- (6) 二次汚染物が発生しない、自己完結型の処理方式

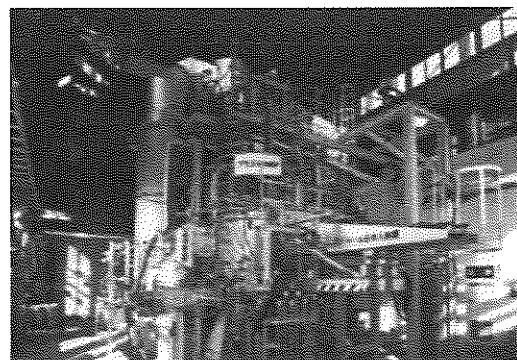


Photo.2 Overview of the Test Plant

である。

3. P C B汚染物等処理実証試験

P C B汚染物等処理設備の実機化のために、実証試験を実施した^{5,6)}。

3.1 試験設備

実証試験設備の規模は、1t/日相当である。その全景をPhoto. 2 に示す。

3.2 試験条件

実証試験は、それぞれのP C B汚染物を全国保管量按分で混合、封入した混合試験とそれぞれ単独で封入した単独試験の2ケースについて実施した。

混合試験は、連続5日間同一条件で実施した。8時間あたりのP C B汚染物等投入量はTable 2, 3 のとおり

Table 2 Weight of Each Wastes in Mixed Test unit[kg]

	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
Ballasts	96	96	96	96	96
Copy Papers	4.5	4.3	4.3	4.4	4.3
Cloth Wastes	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Sludge	116	116	116	116	116
Concrete Block	67	68	68	64	65
Plastic Pellets	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
Pail Cans	32	32	32	32	32
Total	319	320	320	317	318

Table 3 Weight of Each Wastes in Non-mixed Test unit[kg]

	Run1	Run2	Run3	Run4
Ballasts	315			
Copy Papers		140		
Sludge			208	
Cloth Wastes				130
Pail Cans	18	56	52	52
Total	333	196	260	182

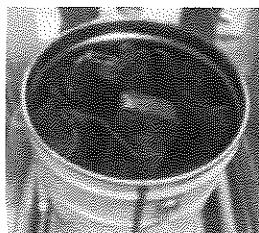


Photo.3 Ballasts

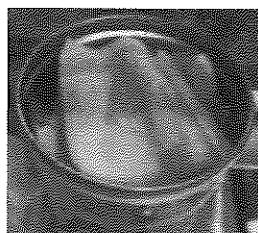


Photo.4 Copy Papers

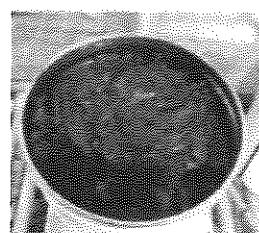


Photo.5 Sludge



Photo.6 Cloths Wastes

である。単独試験は、それぞれ1日ずつ実施した。実証試験は、午前10時から午後6時までの8時間運転した。

試験試料は、実処理でのドラム缶を模擬した20リットル容積のペール缶に詰めた。このとき、混合試験では汚泥、ウエス、感圧複写紙は設定量を計量しながらペール缶に封入した。安定器は破碎せず、1本単位でペール缶に封入した。P C B汚染物等を保管しているコンクリート容器ならびに樹脂容器の代替として、市販のコンクリートブロックならびに樹脂ペレットを封入し、実処理対象物を模擬した。

また、単独試験ではそれぞれ単独に安定器、感圧複写紙、汚泥、ウエスをペール缶に詰めた。

なお、この他、スラグ性状を調整するための塩基度調整剤を封入した。

P C B汚染物等は封入されたペール缶ごと1缶ずつプラズマ溶融分解炉へ投入した。午前10時に第一缶の投入を行い、以降等間隔にペール缶を投入した。4時間処理した段階でプラズマ溶融分解炉内に溜まったスラグを排出し、その後、残る4時間を同様に処理した。

分解炉溶融浴の温度は1400°C以上とし、処理設備から排気が系外に漏出しないように、分解炉内圧力を負圧となるよう制御した。

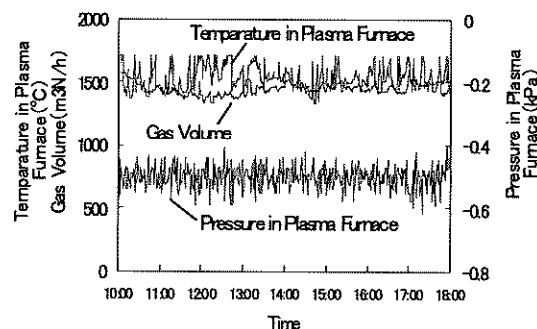


Fig.3 Time Chart of Molten Slag Temperature , Gas Volume and Furnace Pressure(Mixed Test Run4)

実証試験に用いたP C B汚染物を Photo. 3~6 に示す。

3.3 実証試験結果

溶融浴温度、排気量と炉内圧力の経時変化の代表例として Fig. 3 に混合試験のRun4 の結果を示す。8時間に渡る実証処理試験中、溶融浴温度は1400°C以上、炉内圧力は負圧が安定して保たれていることがわかる。この状態は、すべての試験において共通である。

P C B 収支を Table 4, 5 に記載する。P C B 分解率

Table 4 Balance of PCB Decomposition in Mixed Test

Note : BF = Bag Filter, Gas Volume is dry basus

				Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
IN	PCB Wastes	Amount	kg/8h	319	320	320	317	318
		PCB Content	%	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
OUT	Slag	Amount	kg/h	30.25	27.75	29.75	39.25	28.5
		PCB Content	mg/kg	0.000027	0.000023	0.000025	0.00019	0.0000072
No.1BF	Dust	Amount	kg/h	9.68	8.32	9.13	7.50	7.34
		PCB Content	mg/kg	0.00016	0.000044	0.0000043	0.00019	0.0000049
No.2BF	Dust	Amount	kg/h	11.41	8.88	9.68	8.13	7.49
		PCB Content	mg/kg	0.000069	0.000049	0.000017	0.00020	N.D.
Catalyst	Gas Volume		m³N/h	1790	1860	1790	1780	1820
	PCB Content		μg/m³N	0.0051	0.0038	0.0016	0.019	0.0016
PCB Decomposition		%	99.999998	99.999998	99.999999	99.999991	99.999999	

Table 5 PCB Balance of Decomposition in Non-Mixed Test

Note : BF=Bag Filter, Gas Volume is dry basis

				Run1 Ballasts	Run2 Copy Papers	Run3 Sludge	Run4 Cloth Wastes
IN	PCB Wastes	Amount	kg/8h	333	196	260	182
		PCB Content	%	1.5	0.65	27	21
OUT	Slag	Amount	kg/h	63	5.5	5.8	3.8
		PCB Content	mg/kg	N.D.	0.0000028	0.000017	0.0000092
No.1BF	Dust	Amount	kg/h	5.7	6.1	5.5	7.5
		PCB Content	mg/kg	0.00089	0.0071	0.00074	0.0025
No.2BF	Dust	Amount	kg/h	5.2	6.2	5.3	5.8
		PCB Content	mg/kg	0.00018	0.00095	0.0013	0.0082
Catalyst	Gas Volume	m³N/h		1450	1640	1620	1700
	Tower Gas	μg/m³N		0.019	0.023	0.012	0.024
PCB Decomposition		%		99.9999944	99.999945	99.999997	99.9999978

は、すべての Run において 99.999%以上となった。

この結果より、プラズマ溶融分解処理技術で PCB 汚染物等が安全に処理できることが確認でき、搬入した PCB 汚染物等を有姿のまま、混合などの前処理なしに処理できることが確認できた。

統いて、ダイオキシン類の分析結果を Table 6, 7 に示す。スラグ、バグフィルタ固形物および排気に含まれるダイオキシン類は、すべて規制値を下回っている。

これより、プラズマ溶融分解処理技術で PCB を完全

に無害化処理できることが確認できた。

プラズマ溶融分解炉から排出されたスラグを Photo. 7 に示す。分析用試料採取のため、空冷後、破碎した状態のものであるが、溶け残りなどなく、均一な性状であることがわかる。

また、スラグ中の鉄分は、そのほとんどがプラズマにより酸化され、スラグと金属鉄の分離は見られない。全量、スラグとしてリサイクルが可能である。

Table 6 DXNs Content of Residues in Mixed Test

Note : BF=Bag Filter, Gas Volume is dry basis

		Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
Slag	ng-TEQ/kg	0	0	0	0.00000071	0
No.1BF Dust	ng-TEQ/kg	0.000031	0.00000018	0	0.0000011	0
No.2BF Dust	ng-TEQ/kg	0.00000020	0.00000016	0	0.00000079	0
Catalyst Tower Gas	ng-TEQ /m³N	0.00029	0.0000061	0.0000056	0.0046	0.0000043

Table 7 DXNs Concentration of Non-Mixed Test

Note : BF=Bag Filter, Gas Volume is dry basis

		Run1 Ballasts	Run2 Copy Papers	Run3 Sludge	Run4 Cloth Wastes
Slag	ng-TEQ/kg	0	0	0	0
No.1BF Dust	ng-TEQ/kg	0.0036	0.0038	0.10	0.068
No.2BF Dust	ng-TEQ/kg	0.0019	0.00000072	0.016	0.093
Catalyst Tower Gas	ng-TEQ /m³N	0.041	0.044	0.00023	0.068



Photo. 7 Crushed Slag

4. 結 言

今回の実証試験にて、P C B 汚染物等を全国保管量按分で混合封入した混合試験とそれぞれ単独で封入した単独試験を実施した。これにより、安定した操業が出来ること、ドラム缶ごとプラズマ溶融分解処理が可能であること、スラグが均質でリサイクルが可能な性状であることが確認できた。また、プラズマ溶融分解炉から排出される、スラグ、バグフィルタ固形物および排気中のダイオキシン類およびP C B が規制値を下回ることを確認した。これらより、プラズマ溶融分解技術は、処理対象物の適用範囲が非常に広く、かつ、作業員のP C B 汚染を最小限に抑えることが出来る安全な技術であることがわかった。

今回の検討は、P C B 汚染物等の処理設備を想定した

実証試験であり、実機化に向けた貴重なデータが入手できたものと考える。この技術を用いてP C B 処理を促進させることで、環境保全に貢献していきたい。

References

- 1) Homepage of Ministry of the Environment: *PCB toha*,
http://www.env.go.jp/recycle/poly/trans/ref_pcb.pdf
- 2) Ministry of the Environment:
PCB haikibutsu no tekisei na shori ni mukete (2004)
<http://www.env.go.jp/recycle/poly/pcb-pamph/>
- 3) Ministry of the Environment:
PCB tokubetsu sochihou ni motoduku PCB haikibutsu no hokantou no todokede no zenkoku shuukei kekka ni tsuite (2002)
<http://www.env.go.jp/jp/recycle/poly/hokan/ref01.html>
- 4) Homepage of Japan Environment and Safety Co.: *Pori enka bifeniru haikibutsu shori jigyou kihon keikaku*,
http://www.jesconet.co.jp/business/scheme/pdf/jigyokihonk_eikaku-honbun.pdf
- 5) S. Tagashira, M. Takahashi, M. Murata and M. Osada; *Plasma Melting Technology of PCB-contaminated Wastes*, Kobelco Eco-Solutions Engineering Report, 1, 2, pp.21-26 (2005)
- 6) M. Murata, M. Osada, M. Takahashi and S. Tagashira; *Plasma Melting Technology of PCB-contaminated Wastes*, Nippon Steel Technical Report, 382, pp.28-32 (2005)

有機分子を用いたスイッチングデバイスの開発¹

谷口正輝²・川合知二²

Development of Switching Devices Based on Organic Molecules

Masateru TANIGUCHI, Tomoji KAWAI

Nanoscience and Nanotechnology Center, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

We have developed two switching devices, ambipolar field effect transistor and electrochemical transistor, based on organic molecules, using cyanoethylpullulan which functions as a ferroelectric-like gate insulator and solid electrolyte. Organic field-effect transistor based on copper-phthalocyanine and cyanoethylpullulan gate insulator shows ambipolar operation using ferroelectric-like hysteresis. We have fabricated an electrochemical transistor, which employ poly(3-hexylthiophene) and cyanoethylpullulan as the semiconducting layer and solid electrolyte, respectively. The device has the same structure as field effect transistors, but can function in a different mechanism of operation whereby the doping and dedoping to polythiophene are controlled by the gate voltage and the source-drain current is modulated by the doping-dedoping process.

1. はじめに

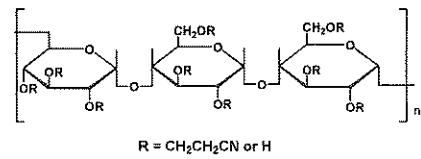
急速な発展を遂げたシリコンデバイスでは、数年後にはトランジスタの物理的・経済的限界が予測され、デバイスイノベーションが強く求められている。シリコンデバイスの製造にはクリーンルームなどの大規模な施設が必要であり、設備投資額は現在では数千億円に達し、新たなデバイス開発には大きなリスクが伴っているのが現状である。一方、有機分子を用いたデバイスは、軽量かつ柔軟性があり、低温、低コスト、低環境負荷のプロセスで製造される点において従来のシリコンデバイスに対して優位性を持つ。特に、有機分子が溶剤に可溶なため、インクジェットプリンタ等の印刷技術でデバイスを製造することができると期待されている。これらの特性を活かして、フレキシブルペーパーディスプレー、電子ペーパー、R F I D タグなどへの応用が見込まれ、活発な研究開発が行われている。

我々は有機分子を用いて、エレクトロニクスの基本素子であるスイッチングデバイスを開発してきた^{1,2)}。本研究では、1つのポリマーの特性を利用して、p型のn型の両方のデバイス特性を示す両極性有機電界効果トランジスタと、トランジスタ特性に類似のデバイス動作を示すが半導体デバイスとは全く異なる動作原理で動作する電気化学トランジスタに関して報告する。

2. シアノエチル pullulan(CyEPL)の性質

2. 1 強誘電性

シアノエチル pullulan(CyEPL, Fig. 1)は天然多糖類 pullulan の側鎖のアルコール基をシアノエチル基に置換した高分子である。この側鎖に導入されたシアノエチル基



R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ or H

CyEPL

Fig. 1. Structure of cyanoethylpullulan (CyEPL).

は大きな双極子モーメントを持つため、シアノエチル基への置換率を80%以上にすると100 Hzから1 kHzにおける比誘電率が有機物では最大の19を示す。また、10 MV/cmの高い耐電圧を持ち、優れた絶縁特性を示す。この絶縁膜の誘電特性を測定したところ、Fig. 2のようないD-E曲線がヒステリシスループを示し、CyEPLが強誘電性を持つことを発見した。自発分極(P_0)は $1.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、坑電界は $50 \text{kV}/\text{cm}$ であった。D-E特性の周波数依存性を調べてみると、1 mHzまではFig. 2のようなD-E曲線が得られたが、10 mHzではD-E曲線が橢円形になり、1 Hzでは完全に線形な常誘電性を示した。このような遅い緩和現象は、強誘電体ポリマーであるポリフッ化ビニリデンにおいても観測されている³⁾。従って、このゲート絶縁膜を有機電界効果トランジスタのゲート絶縁膜に用いれば、有機半導体層とゲート絶縁膜層の界面に多大な電

1. 平成18年6月15日本会第116回例会において発表

2. 大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター

平成18年3月15日受理

荷を誘起することが可能になる。この性質を両極性有機電界効果トランジスタに利用する。

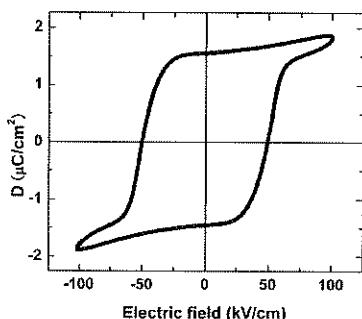


Fig. 2. D - E curve of cyanoethylpullulan.

2. 2 固体電解質

CyEPL の分子側鎖に存在する大きな極性モーメントを持つシアノエチル基が、加えられた無機塩の静電エネルギーを緩和させるため、イオンへの解離が促進され、(CyEPL+無機塩) が固体電解質になると考えられる。そこで、CyEPL をアセトンに溶解し、重量モル濃度が 5 wt% になるように LiBF₄ を加えた薄膜を作製し、電気特性を測定した。その結果、Li⁺ と BF₄⁻ が可動イオンとなり、このポリマーが約 10⁻⁴ S cm⁻¹ の高いイオン伝導度を示すことを明らかにした。つまり、CyEPL 中では、イオンが早い拡散スピードを持つ。この性質を電気化学トランジスタに利用する。

3. 両極性有機電界効果トランジスタ

有機半導体は、一般的に p 型か n 型のどちらか一方のデバイス特性しか示さないことが知られている^{4,7)}。このように有機半導体が、 p 型から n 型への極性反転を示さないのは、シリコン半導体に比べバンドギャップが大きいため、多大なゲート電圧をかけてバンドを曲げても反転層が形成されないからである⁸⁾。反転層を形成するためには、ゲート絶縁膜と半導体層の界面に多大なキャリアを誘起させればよいが、従来のゲート絶縁膜を用いる場合は高ゲート電圧により絶縁破壊を起こしてしまい、極性反転を起こすのに十分なキャリア量を誘起するのは困難だった。そこで、高耐電圧と強誘電性を有する CyEPL をゲート絶縁膜に採用することにした。

電界効果トランジスタは、熱酸化シリコン基板の上に、ゲート電極として基板上に RF スパッタ法で Ti, Au をそれぞれ 20 nm, 60 nm を蒸着した。ゲート絶縁膜として Au 表面にシアノエチルフルランを N-メチル-2-ピロリドンを溶媒とした 15 % 溶液をスピンドルコート法により作

製し、100 °C で基板の加熱処理を行い成膜 (2 μm) した。この絶縁膜の 1 mHz における静電容量は、17.7 nF/cm² であった。次に真空蒸着法により膜厚が 70 nm の銅フタロシアニン膜を作製した。銅フタロシアニンは p 型半導体として有名な有機半導体である。トップコンタクト構造を作るため、チャネルの長さと幅がそれぞれ $L = 38 \mu\text{m}$, $W = 3.9 \text{ mm}$ の金のソース・ドレイン電極をメタルマスクを用いて作製した (Fig. 3)。作製した電界効果トランジスタの電気特性評価は、10⁻⁵ Torr の真空・遮光下で行った。

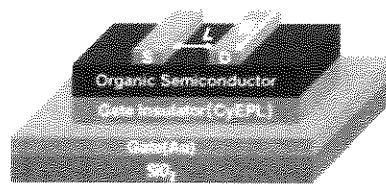


Fig. 3. Device structure of ambipolar field-effect transistor. S and D show source and drain electrodes (Au). The width and length of the source-drain channel is 3.9 mm and 38 μm, respectively.

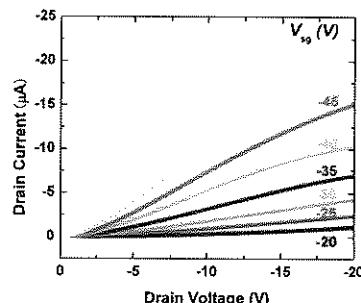


Fig. 4. I - V curves of the p -type field-effect transistor.

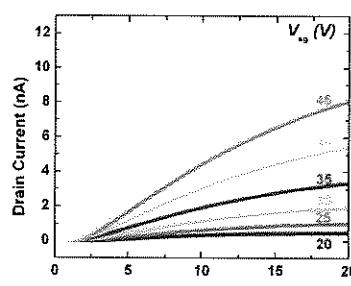


Fig. 5. I - V curves of the n -type field-effect transistor.

デバイスのソース・ドレイン電流 (I_{sd})—ソース・ドレイン電圧 (V_{sd}) 特性を室温で測定した。Fig. 4 のように、負のゲート電圧を印加した場合は、ゲート電圧の増加とともに電流値が増加していく、典型的な p 型のトランジスタ特性を示した。一方、正のゲート電圧を印加した場

合は、ゲート電圧を印加すると空乏化が進み電流値が減少して行ったが、20 V 以上では、反転層が形成され電流値が増加していく n 型の特性を示した(Fig. 5)。p 型の移動度は $4.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、酸化シリコンをゲート絶縁膜にした電界効果トランジスタにおいて得られる値とほぼ同程度であった。n 型における電界効果移動度は、p 型の約 1000 分の 1 の $3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、p 型、n 型の On/Off 比はそれぞれ 6×10^4 、70 であり、 V_t はそれぞれ -0.1 V、0.9 V であった。

4. 電気化学トランジスタ

CyEPL の固体電解質としての性質を利用して、固体電解質をゲート層に用いた FET 構造を持つデバイスを作製した。このデバイスは、ポリマー固体電解質の高いイオン伝導度と、導電性高分子の電気化学的可逆性という二つの機能を融合している。ゲート電圧により導電性高分子を電気化学的に酸化・還元させ、半導体層の電子状態を変化させることでソース・ドレイン間の電流を変調するという新しい動作原理で動作する。

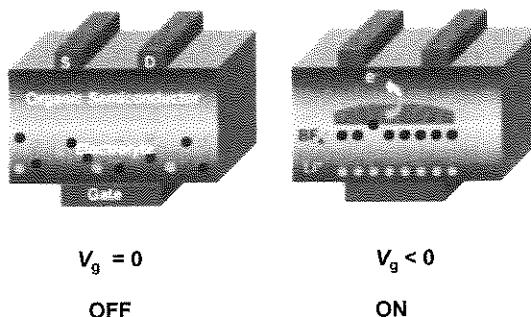


Fig. 6. The S and D are the source and drain electrodes. The left and right diagrams indicate the OFF and ON condition, respectively.

デバイスの構造は、Fig. 6 のように通常の電界効果トランジスタと同じ構造であるが、ゲート絶縁膜の変わりにポリマー固体電解質膜(CyEPL/LiBF₄)を用いている。デバイスは、SiO₂基板上にRFスパッタ法でチタン、金をそれぞれ 5 nm、20 nm の膜厚でゲート電極を作製し、ポリマー電解質、有機半導体ポリチオフェン(P3HT)の順でスピンドルコート法で成膜を行い、最後にソース・ドレイン電極を熱蒸着法で作製した。ポリマー電解質、チオフェンの膜厚は、それぞれ、700 nm、100 nm であり、ソース・ドレイン間の距離と電極幅は、それぞれ 30 μm、2 mm であった。ポリチオフェンはクロロホルムを溶媒として 0.8 wt% に調整し、200 nm のメンブレンフィルターでろ過したもの用いた。電気測定はすべて、室温、遮光、

10^{-5} Torr 以下の真空中で行った。

ポリチオフェンは、p 型の有機電界効果トランジスタを与え、高い電界効果移動度を示すポリマーとして知られている。また、ポリチオフェンは、有機溶媒中で電気化学的に酸化・還元を可逆的に行うことが知られており、電解法で作製されるドープしたポリチオフェンの電気伝導度は、中性のポリチオフェンの 1000 倍以上になることが知られている^{9,10}。このデバイスでは、従来の FET のように空乏層も反転層も存在せず、ポリマー電解質の高イオン伝導性とポリチオフェンのドーピングに対する可逆性の二つの性質を利用する。すなわち、

$\text{Polythiophene} + n\text{BF}_4^- \rightleftharpoons \text{Polythiophene}(\text{BF}_4)_n + ne^-$

のドーピング、脱ドーピングによる可逆な半導体(金属)-絶縁体転移を用いて、ゲート電圧によりこの反応、すなわち電解質層と半導体の層界面付近における dynamics を制御し、ソース・ドレイン間の電流値を変調するのが動作原理である。中性のポリチオフェンが OFF 状態、ドーピングした状態が ON 状態に対応する。酸化・還元反応を効率よく行うためには、高密度の BF₄⁻が早く界面に移動しなければならないため、このデバイスではポリマー電解質のイオン伝導が高いことが重要である。

各ゲート電圧におけるソース・ドレイン電流・電圧 ($I_{SD}-V_{SD}$) 特性を Fig. 7 に示す。 $V_{SG} > -1$ V では、 I_{SD} に変化はないが、 $V_{SG} < -1$ V では、ゲート電圧が増加するにつれて、 $-I_{SD}$ も増加した。 $V_{SG} < -1$ V では、BF₄⁻がチオフェンにドーピングされているため半導体層は p 型であり、ゲート電圧に対するソース・ドレイン電流の応答性は、電界効果トランジスタと同様である。 $V_{SD} = -30$ V における $V_{SG} = 0$ V と $V_{SG} = -20$ V の I_{SD} はそれぞれ、-4.7 nA、-0.13 μA であり、ON/OFF 比は 28 であった。

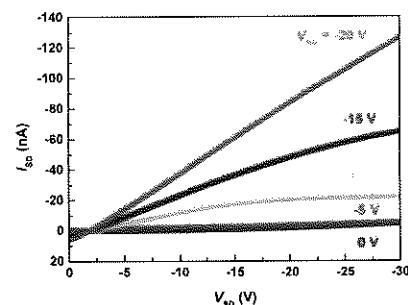


Fig. 7. $I-V$ curves of electrochemical transistor.

スイッチング特性を評価するため、交流ゲート電圧に対する I_{SD} の応答を測定した (Fig. 8)。 V_{SD} を -10 V に固定して、正弦波のゲート電圧を -6 V から 0 V までを、1 Hz から 1 kHz の周波数で印加して測定したところ、約

300 Hzまで I_{SD} の時間変化が観測された。しかし、50 Hzを越えると I_{SD} は V_{SG} に追従しなくなった。従って、このトランジスタのスイッチング速度は 20 msec である。50 Hzでの I_{SD} の時間変化を見てみると、 V_{SG} が 0 Vから -6 Vと減少するに従い、チオフェンのドーピングが生じるため、 I_{SD} の値は増加していった。一方、 V_{SG} が -6 Vから 0 Vへ増加する領域では、脱ドーピングが生じるため、 I_{SD} が減少した。 I_{SD} の最大値と最小値はそれぞれ、0.59 μ A、0.43 μ Aであるため、電流値の增幅率は 38 %であった。

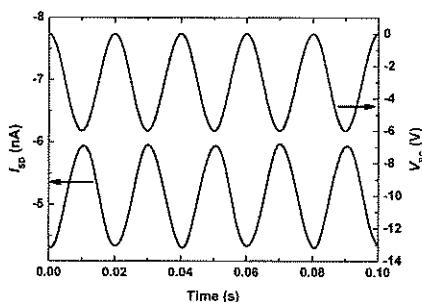


Fig. 8. Dynamic characteristics of electrochemical transistor based on P3HT and LiBF₄/CyEPL.

感謝の意を表します。

References

- 1) M. Taniguchi and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **85**, pp. 3298-3300 (2004)
- 2) E. Mizuno, M. Taniguchi, and T. Kawai: Appl. Phys. Lett. **86**, pp. 143513-143515 (2005)
- 3) H. Ohigashi, J. Appl. Phys. **47**, pp. 949-955 (1976)
- 4) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, Acc. Chem. Res. **34**, pp. 359-369 (2001)
- 5) C. D. Dimitrkopoulos, P. R. L. Malenfant, Adv. Mater. **14**, pp. 99-117 (2002)
- 6) Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, M. A. Paczkowski, Adv. Funct. Mater. **12**, pp. 526-531 (2002).
- 7) G. Horowitz, Adv. Mater. **10**, pp. 365-377 (1998).
- 8) S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley (New York) (1981).
- 9) K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, Y. Inuishi: J. Chem. Soc., Chem. Commun. pp. 382-383 (1983).
- 10) T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, J. Am. Chem. Soc. **117**, pp. 233-244 (1995).

5.まとめ

高誘電率ポリマーであるシアノエチルプルラン (Cy EPL) が強誘電性と固体電解質の性質をあわせ持つことを見出した。Cy EPLをゲート絶縁膜とする有機電界効果トランジスタにおいて、強誘電性を用いることで p 型と n 型の両方のデバイス特性を示す両極性有機電界効果トランジスタの開発に成功した。一方、無機塩を含有する Cy EPL が固体電解質になることを用いて、有機半導体と固体電解質の界面のドーピング・脱ドーピングをゲート電圧で制御し、ソース・ドレイン電流を変調する電気化学トランジスタの開発に成功した。

これら 2 つの有機デバイスは、低環境および低コストデバイス開発の可能性を示し、新たな有機デバイスの開発が期待される。特に、両極性有機電界効果トランジスタは、現在の演算素子の中心を担うインバーター回路やレーザー素子等への応用が期待される。

謝辞

本研究の一部は、関西エネルギー・リサイクル科学研究所振興財団の助成を受けて行われたものであり、ここに

環境配慮型新規高効率太陽電池開発のための InN系半導体薄膜の高品質化¹

鈴木 彰²

Improvement in Crystal Quality of InN-Group Films
for Environmentally-Friendly Novel High-Efficiency Solar Cells

Akira SUZUKI

Research Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University

InN and InGaN will be a promising material for environmentally-friendly novel solar cells of compound semiconductors free from toxic elements. RF-MBE growth using an AlN buffer layer was carried out to obtain high-quality InN films on Si substrates. Surface morphology, crystal quality, and material properties were evaluated. As a result, InN single crystal films up to around 0.3 μm thickness with flat surfaces were obtained. With increasing thickness of AlN layer, crystal quality of InN was improved and surface roughness decreased. Residual carrier density of InN, however, remained high from an analysis of Raman spectroscopy peaks. Further decrease in residual carrier density is necessary to attain p-type films by acceptor doping. InGaN films with high In compositions were also grown on sapphire substrates and their crystal quality was studied.

1. はじめに

GaN、AlGaNを中心とする窒化物半導体の、ここ10年來の研究開発の進展は著しく、青色、紫外光LED、レーザは実用化され、高周波デバイスの開発も活発化している。一方、InNは従来禁制帯幅が1.9eVとされていたが、近年の研究により、0.65eV程度であることが明らかにされ、赤外光領域のレーザ、光スイッチングデバイス、高効率太陽電池、高速電子素子等の新規な応用の可能性が提唱されている^{1,2)}。特にGaNの混晶であるInGaNとの組み合わせで、全太陽光スペクトルを吸収できるため、従来のAsやPを含まない、環境配慮型の新規化合物半導体太陽電池を開発できる可能性がある。しかしながら、太陽電池用材料としては、結晶薄膜の高品質化、p型導電膜の開発、多層ヘテロ接合構造の形成等、基礎的研究課題が横たわっている^{3,4)}。

本研究においては、これらの課題を将来的に解決するために、安価で大面積のデバイス用基板として有用なSi基板上に高品質なInN薄膜を得る手法として、AlN緩衝層を用いる成長を行い、成長膜の評価を行うとともに、従来、成長が困難であった高In組成のInGaN薄膜の成長条件依存性を検討した。

1. 平成18年6月15日本会第116回例会において発表
2. 立命館大学総合理工学研究機構

平成18年3月21日受理

2. Si基板上 InN薄膜高品質化

InN単結晶薄膜成長は、分子線エピタキシャル成長法(MBE)で行った。成長装置の概略図をFig. 1に示す。In、Ga、Alの固体ソースがクヌーセンセルに充填され、窒素ガスがRF励起で活性化され、ラジカル窒素ソースとして供給される。基板面は(111)面を用いた。

Si基板上へのInN薄膜成長では、従来Si表面を窒化処理したり、InN薄膜を直接成長する例が報告されているが、Si表面にアモルファス状窒化シリコン膜が形成されるなど、表面平坦な単結晶膜が得られていなかった。

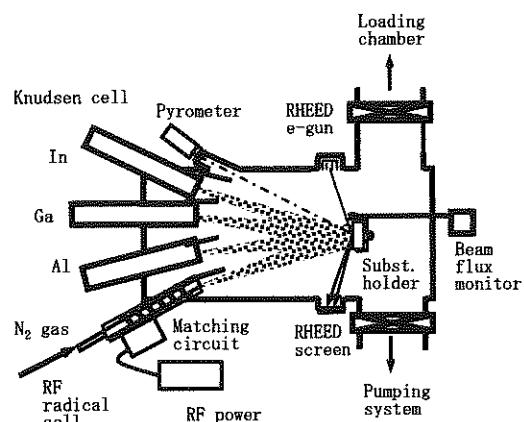


Fig. 1. Schematic outline of MBE growth apparatus

本検討では、Si 基板表面の変質を抑制するため、AlN 単結晶緩衝層を形成した後、低温で InN 膜を薄く成長した後、390°Cで約 280nm の InN 薄膜を成長した。AlN 膜厚をパラメータとして InN 薄膜の成長を行い、表面モフォロジ、結晶性、電気的性質に及ぼす影響を主として検討した。成長タイムチャートを Fig. 2 に示す。

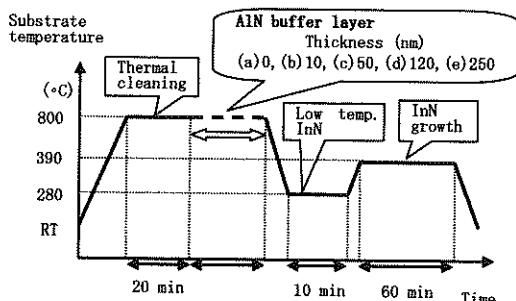


Fig. 2. Growth process of InN on Si

基板表面を 800°Cで 20 分間サーマルクリーニングした後、AlN 緩衝層の成長を 800°Cで成長時間を変えて行った。次いで、280°Cで 10 分間低温 InN 緩衝層を成長した後、InN 膜を 390°Cで 60 分間成長した。得られた InN 薄膜について、SEM、AFM による表面モフォロジ評価、RHEED、X 線回折、TEM、ケミカルエッティングによる結晶構造評価、ラマン分光による物性評価を行った。Fig. 3 に AlN 緩衝層膜厚を変えた場合の InN 薄膜の表面 SEM 像を示す。AlN 緩衝層が無い場合は、グレイン状の凹凸の有る表面モフォロジを示すが、AlN 緩衝層膜厚の増加とともに、表面平坦性が向上し、AlN 緩衝層膜厚 250nm では、ほぼ平坦な表面モフォロジが得られた。AFM 顕微鏡による微小領域の表面粗さの RMS 値も、AlN 緩衝層膜厚が、0nm、120nm、250nm と増すにつれ、それぞれ、2.1nm、1.9nm、1.5nm と減少した。

AlN 緩衝層、及びその上に成長した InN 膜とも RHEED 像はストリーム状の単結晶パターンを示した。また、TEM を用いた制限視野回折像解析より、Si 基板上の成長膜は、六方晶 AlN と六方晶 InN からのみ構成され、a 軸方向に、<11-20> InN // <11-20> AlN // <011> Si のエピタキシャル方位関係をもってエピタキシャル成長していることを確認した。

InN 膜の結晶性を X 線回折で調べた結果、Si (111) 面、AlN (0002) 面、InN (0002) 面のピークのみが得られた。Fig. 4 に、AlN 緩衝層膜厚を変えた InN 成長膜について、InN (0002) 面と AlN (0002) 面の X 線ロッキングカープ

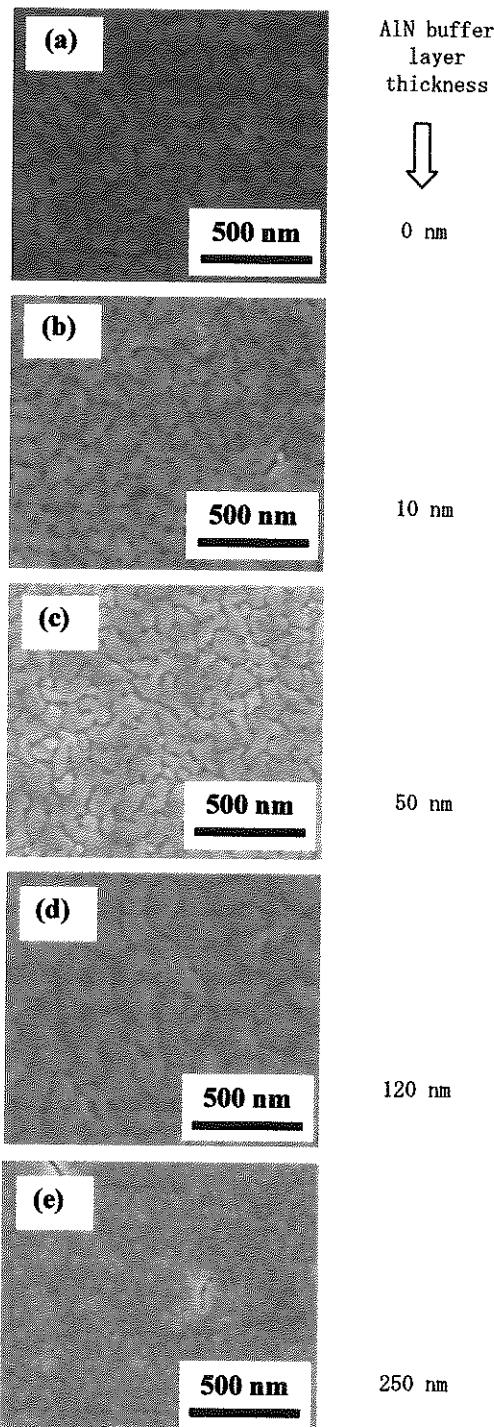


Fig. 3. SEM surface morphology of InN films with different AlN buffer layer thicknesses

半値幅を示す。AlN 緩衝層膜厚の増加に伴い、AlN の半値幅が減少し、AlN の c 軸方向に関するチルト揺らぎが改善されているのがわかる。InN 成長膜の半値幅もそれに伴い減少する傾向が見られ、InN の c 軸に関するチルト揺らぎも改善される。

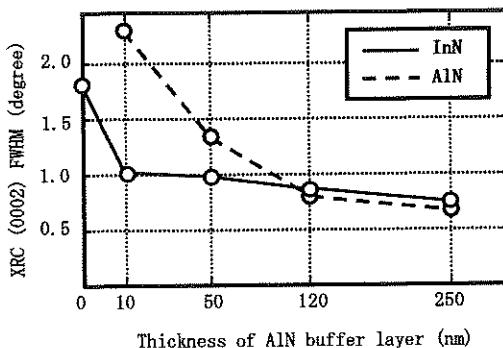


Fig. 4. FWHM of XRD rocking curve of (0002) faces of InN and AlN as a function of AlN buffer layer thickness

Fig. 5 は、AlN 緩衝層厚増加に伴う、InN (10-12) 面の X 線ロッキングカーブ半値幅の変化を示す。AlN 緩衝層厚の増加に伴う明確な依存性は確認できなかったが、AlN 挿入無しの場合に比べて半値幅は大きく減少しており、AlN 緩衝層の挿入が InN 成長膜の、c 軸回りのツイスト揺らぎの改善に有効であることがわかる。

Si (111) 面基板上の成長において、本検討の AlN 緩衝層と低温成長 InN 膜を用いる手法は、従来の Si 基板上の直接成長や、基板窒化成長、低温 InN 成長、あるいはこ

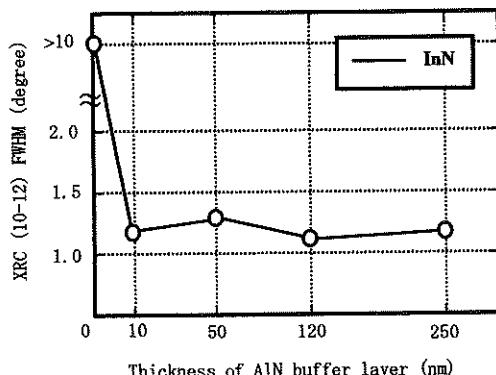


Fig. 5. FWHM of XRD rocking curve of (10-12) face of InN as a function of AlN buffer layer thickness

れらの組み合わせに比して、AlN 緩衝層の挿入により、半値幅が減少し、1 arcdegree 以下の結果が得られた。

次いで、AlN 緩衝層膜厚を変えた InN 薄膜について、Ar レーザ（波長 514.5 nm）を励起光源として、ラマン散乱光スペクトルを測定した。489 cm⁻¹ に InN の E₂ (High) フォノンモード、590 cm⁻¹ に Al (LO) フォノンモードによるピークが観測されたが、AlN 膜厚増加に対してピークシフトは見られなかった (Fig. 6)。440 cm⁻¹ 付近に、LO フォノンープラズモンカップリング (LOPC) モードのピークが見られ、AlN 緩衝層膜厚の増加とともに、ピーク位置の低波数側へのシフトが見られた。

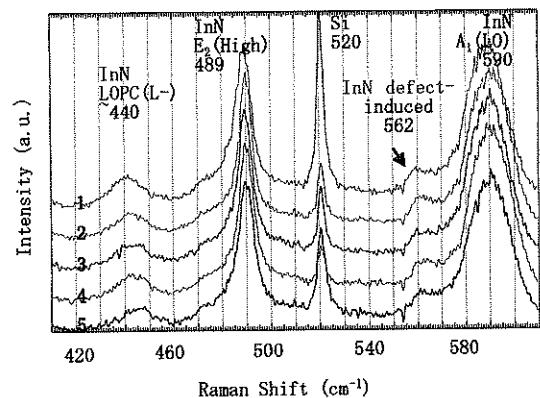


Fig. 6. Raman spectra of InN films with different AlN buffer layer thicknesses

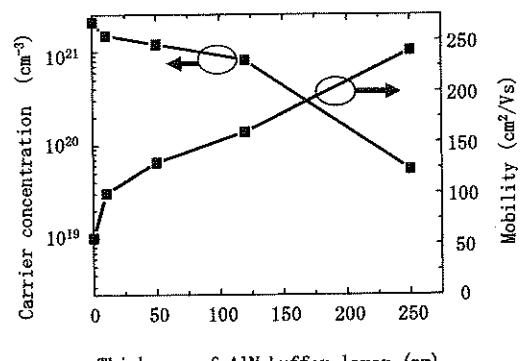


Fig. 7. Carrier concentration and mobility of InN films obtained from simulation-fitting of Raman LOPC mode peak

LOPC モードピークをシミュレーションによる計算結果とカーブフィッティングさせることにより、InN 膜のキャリア濃度と移動度を見積もることができる。Fig. 7 にシミュレーションフィッティング結果で得られた数値の AlN 緩衝層膜厚依存性を示す。キャリア濃度は、 $5.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ～ $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度であるが、AlN 緩衝層の増加とともに減少し、それに伴い、移動度は、 $56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $240 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に増加した。なお、ホール効果測定でもキャリア濃度と移動度を評価しようとしたが、AlN 緩衝層を通して Si 基板への電流リークがあり、正確な測定ができなかった。

最後に、InN 膜の断面 TEM 観察を行った。厚さ 120nm の AlN 緩衝層上の InN 膜の TEM 像を Fig. 8 に示す。サファイア基板上の InN 膜にしばしば見られるような、エアーブリッジ構造は、AlN 層と Si 基板の界面には観測されず、AlN と Si の界面、InN と AlN の界面とも急峻な界面が得られていることが分かった。AlN 層、InN 膜とも膜内に高密度に貫通転位が存在し、AlN 表面には凹凸が確認される。貫通転位密度は、 10^{10} cm^{-2} 台と推定される。AlN 層は柱状構造を有する可能性もある。なお、KOH 水溶液を用いたケミカルエッチングにより、成長面は、AlN 層は Al 極性、InN 膜は In 極性を示した。

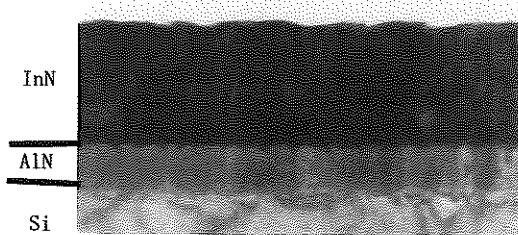


Fig. 8. Cross-sectional TEM image of InN films on AlN buffer layer (120 nm thick)

従来、InN 単結晶膜は、 10^{18} cm^{-3} 以上の高濃度の電子濃度を示し、そのオリジンの解明が必要であった。しかしながら、SIMS 分析が可能な、表面が十分に平坦な十分に厚い膜が得られず、InN 膜に関する SIMS 分析の報告は、ほとんど皆無と言ってよい。本研究により、表面平坦で、約 $0.3 \mu\text{m}$ の厚さを持つ InN 単結晶膜が得られたため、AlN 緩衝層膜厚が 10nm と 250nm の 2 種類の試料につき、主要な不純物として可能性のある H、C、O、及び Si について深さ方向分析を行った。しかしながら、GaN 等の窒化物等と比較して、InN 膜のスパッタエッチング速度が数倍も速く、AlN 界面に急速に達するため、約 $0.3 \mu\text{m}$ の膜厚

では、薄すぎて正確な分析ができなかった。これらの正確な定量化と検討には、InN 膜領域で平坦な不純物プロファイルが得られるように、少なくとも $1 \mu\text{m}$ の厚さの InN 膜が必要である。

3. 高 In 組成 InGaN 薄膜

InGaN 系薄膜で太陽電池用ヘテロ接合デバイスを作製するには、全太陽光スペクトルを効率良く吸収するため、幅広い混晶組成の InGaN 薄膜の結晶成長技術の開発が必要である。しかしながら、低 In 組成の InGaN 薄膜の成長については、LED や LD 用に十分な技術が開発されているが、高 In 組成の InGaN 膜は以下の様な困難さがあり、研究は遅れている。

- (1) InN と GaN の格子定数差が大きい
- (2) InN の解離温度が低い
- (3) InN と GaN の最適成長温度差が大きい
- (4) 相分離が起きやすい

本研究では、InN 薄膜上に、成長温度と V / III 原料供給比を変えて InGaN 薄膜の成長を行い、表面モフォロジ、結晶性に及ぼす影響を調べた。成長タイムチャートを Fig. 9 に示す。基板にはサファイアを用い、800°C で基板サーマルクリーニングを 10 分間行った後、550°C で 60 分間、ラジカル窒素を照射することにより、基板表面窒化を行った。ついで、300°C で低温成長 InN を 10 分間形成した後、520°C で、まず InN 薄膜を 60 分間成長した。その上に、基板温度を 430°C、480°C、530°C と変え、また窒素ガス励起のプラズマパワーを 400W、430W と変え

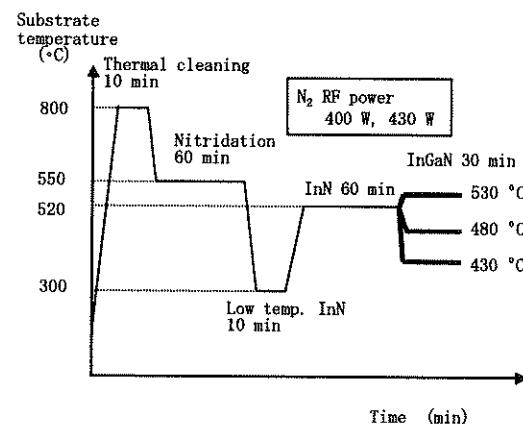


Fig. 9. Growth process of InGaN on sapphire

て InGaN 薄膜の成長を 30 分間行った。膜厚は InN 薄膜が約 400nm、InGaN 薄膜は約 200nm である。また、InGaN の In 組成は 0.7 になるよう、In と Ga の原料セル温度を調整した。

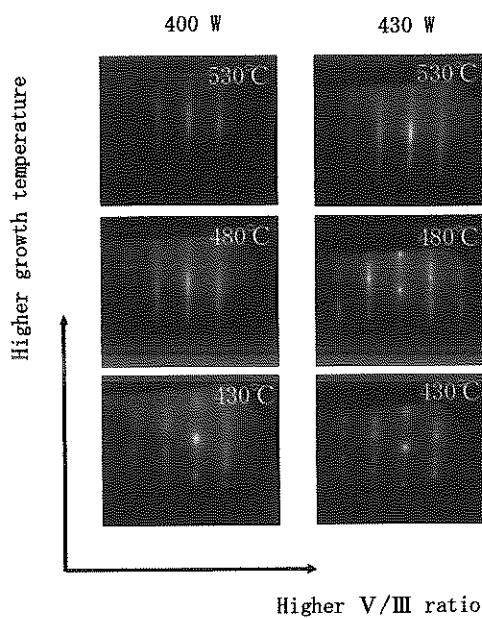


Fig. 10. RHEED patterns of InGaN films

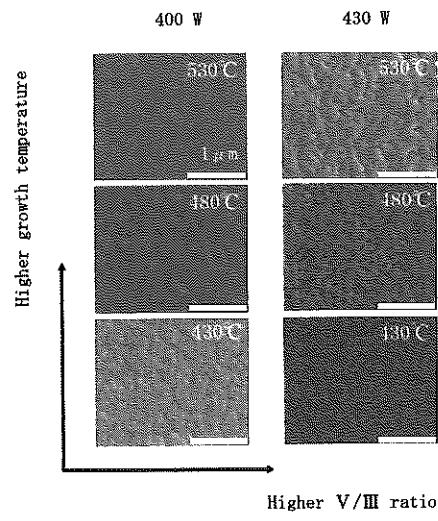


Fig. 11. SEM surface morphology of InGaN films by different growth temperatures and RF powers

Fig. 10 に作製した InGaN 薄膜表面の RHEED パターンを示す。いずれも成長温度の上昇で、ストリークなパターンとなり、表面形状の改善を示している。しかしながら、成長温度 430°C では、いずれのプラズマパワーでも立方晶構造のパターンであり、プラズマパワー 430W では、成長温度 480°C でも、六方晶 InGaN 以外に立方晶 InGaN が混在している。

Fig. 11 に得られた InGaN 薄膜の表面 SEM 像を示す。いずれのプラズマパワーでも、成長温度の上昇とともに、表面モフォロジの改善が確認され、Ⅲ族原子の表面マイグレーション増加の効果が確認された。窒素励起プラズマパワーの増加に伴う、V/III 比の増加は、同じ成長温度で表面モフォロジが悪化しており、窒素リッチ条件下での核形成密度の増加による 3 次元成長促進の影響と考えられる。

Fig. 12 に、各薄膜の X 線回折 $\omega-2\theta$ スキャンの結果を示す。窒素励起プラズマパワーが 400W の場合、480°C、530°C の成長膜で明瞭な In のピークを観測した。温度上昇による窒素の離脱により成長に寄与しない In が析出

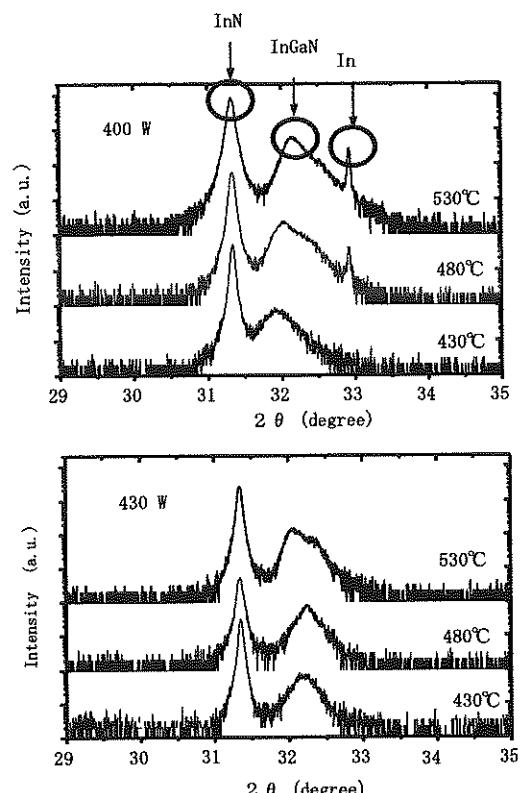


Fig. 12. XRD patterns of InGaN

したものと考えられ、プラズマパワーを430WとしてV/III供給比を上げることによりIn析出は抑制されている。しかしながら、プラズマパワー430Wで530°Cの成長膜には、InGaNのピークが分離され、相分離が生じていることが分かる。成長温度の上昇により相分離の生じる可能性を示している。InGaN薄膜の各ピークの半価幅はいずれの成長温度においても、プラズマパワーの増加に伴い、減少する傾向を示しており、V/III比の増加に伴うc軸配向性の改善が見られる。

4. おわりに

本研究により、Si基板上にRF励起ラジカル窒素を用いたMBE法で、AlN緩衝層を用いて表面平坦なInN単結晶膜を0.3μm近い膜厚まで成長できる条件を得ることができた。Si基板は将来の太陽電池製作の基板としても有望で、その意義は大きい。しかしながら、ラマン散乱分光ピークのカーブフィッティングより得た残留キャリア濃度は未だ高濃度であり、Mgアクセプタ添加によるp型化のためには、残留キャリア濃度低減のための更なる基礎研究が必要である。ホール測定によるキャリア濃度の評価も試みたが、基板へのリーク等のため十分なデータには至らず、また残留不純物のSIMS分析を試みたが、正確な評価には、更に厚膜の試料が必要であることがわかり、これらは今後の課題である。

また、従来十分な研究がなされていないが、太陽電池用のヘテロ接合構造を形成するのに重要な高In組成のInGaN薄膜成長の基礎実験を行った。In組成が約0.7のInGaN膜について、相分離のない六方晶InGaNの成長の目処を得たが、成長温度、V/III供給比等、条件最適化の研究が今後とも必要である。

謝 辞

本研究は、立命館大学理工学部 名西憲之教授、荒木努講師との共同研究成果であり、同大学COE推進機構研究員 直井弘之氏、及び同大学理工学部大学院生 森岡千晴、田中岳利、高堂真也、宮原学の各氏の研究協力によりなされた。また、本研究のラマン分光測定・解析は京都工芸繊維大学 播磨 弘教授によって行われた。ここにあわせて感謝いたします。

本研究の一部は、関西エネルギー・リサイクル科学研究所振興財団の平成16年度研究助成によって行われた。

References

- 1) Y. Nanishi, T. Araki, and T. Miyajima: Oyo Buturi, 72, 5, pp. 565-571 (2003)
- 2) A. Yamamoto, T. Tsujino, M. Ohkubo, and A. Hashimoto: Solar Energy Materials and Solar Cells, 35, pp. 53-57 (1994)
- 3) C. Morioka, T. Yamaguchi, H. Naoi, T. Araki, A. Suzuki, and Y. Nanishi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 798, pp. 237-242 (2004)
- 4) S. Gwo, C.-L. Wu, C.-H. Shen, W.-H. Chang, T. M. Hsu, J.-S. Wang, and J.-T. Hsu, Appl. Phys. Lett., 84, pp. 202-204 (2003)

高機能ポリオレフィンの環境調和型の精密合成プロセスの提案¹

野 村 琴 広²・長 谷 川 喜 一³

Environmentally Benign Process for Precise Synthesis of Functionalized Polyolefin

Kotohiro NOMURA^a, and Kiichi Hasegawa^b

^aGraduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology (NAIST), and ^bOsaka Municipal Technical Research Institute

Polymerization of 1,5-hexadiene (HD) by $Cp^*TiCl_2(OAr)$ (**1**, Ar = 2,6-'Pr₂C₆H₃), [Me₂Si(C₅Me₄)(N'Bu)]TiCl₂ (**2**), [Me₂Si(Ind)₂]ZrCl₂ (**3**), and Cp^*ZrCl_2 (**4**) were explored in the presence of methylalumininoxane (MAO). Both **1** and **3** exhibited the remarkable catalytic activities, and the resultant poly(HD)s were insoluble and possessed a sole glass transition temperature. It was revealed that **1** favored repeated 1,2-insertion rather than cyclization affording polymer containing olefinic double bond (butenyl group) in the side chain with uniform distribution, whereas the polymerization by metallocenes (**3,4**) favored cyclization. ('BuC₅H₄)TiCl₂(OAr) (**5**) exhibited lower activities with favored the repeated insertion, and the Cp^* -ketimide analogue, $Cp^*TiCl_2(N=C'Bu_2)$ (**6**), also favored the repeated insertion but the degree of the subsequent cross-linking was significantly higher than that by **1**. Both cross-linking and cyclization occurred in the polymerization by $Cp^*TiCl_2(N=C'Bu_2)$ (**7**), and the distribution was not uniform. These results suggest that nature of ligands directly affect selectivity for the repeated insertion and the microstructure in the poly(HD)s.

1. 緒 言

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンは、高分子製品の全生産量の約半分以上を占め、我々の日常生活にとても身近な存在になっている。近年、「廃棄プロセスでの有害物質の発生防止や製品リサイクルの配慮から、原料が入手容易（シンプル）でリサイクル可能なオレフィン系ポリマーに統一しよう」との考えに基づき、従来技術で合成困難な新しいオレフィン系高分子機能材料の創製や環境調和型の製造プロセスの構築を目指した研究が盛んである。いずれの目的も、高分子の特異な物性・機能の発現の基盤となるポリマーのミクロ構造を緻密に制御する高性能分子触媒や、画期的な合成プロセスを構築可能とする高性能分子触媒の創製が目的を達成する重要な鍵と認識されている¹⁾。

疎水性のポリオレフィンに親水性の極性官能基を導入すると、従来にはない新しい機能発現が大いに期待される²⁾。この極性官能基を有するオレフィン系共重合体は、1)極性モノマー（酢酸ビニルなど）との共重合や³⁾ポリマーを直接官能基化する手法がある²⁾。前者は超高温・

高圧(ca. 1000 atm)条件下でのラジカル共重合³⁾、後者は飽和炭化水素主鎖をフリーラジカル反応により変性（グラフト化）する手法²⁾であるが、いずれの場合も分子量・組成制御が極めて困難で、革新的な手法が切望されている⁴⁾。特にラジカル共重合では直鎖状かつ均一組成の材料の精密合成は不可能で、グラフト化ではγ線などの光照射を必要とする場合もある²⁾。分子量・組成の揃った、さらにミクロ構造の制御された（両親媒性機能を有する）共重合体を精密合成できれば、従来より高い機能の付与や新しい機能発現が大いに期待される。

本研究は機能化ポリオレフィンの環境調和型の新規精密合成手法の開拓を目的とし、具体的には官能基化ポリマーの新しい精密合成ルートを提案・確立しようとするものである。我々は、非共役ジエンの重合によりポリマー鎖中に二重結合を導入できれば、続く化学反応により任意の極性官能基が温和な条件下で容易に導入できる点に注目した（Scheme 1）。この手法が確立できれば、温存的な条件下で、組成や分子量の揃った、任意の極性官能基を有するオレフィン系ポリマーが創製でき、使用後はポリエチレンやポリプロピレンとしてリサイクル・再使用も可能となると考えた。一方で、Ziegler-Natta触媒やメタロセン触媒などの従来触媒では環化が優先する⁵⁾ことから、反応の選択性を大きく変える、新しい高性能錯体触媒の設計・創製が必要不可欠である。

1.平成 18 年 6 月 15 日 本会第 116 回例会において発表

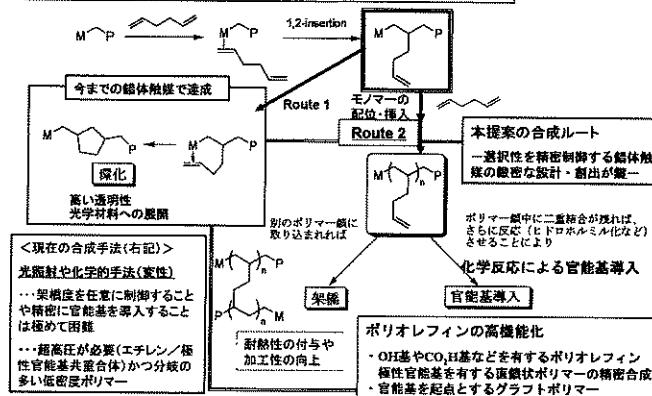
2.奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究所

3.大阪市立工業研究所加工技術課

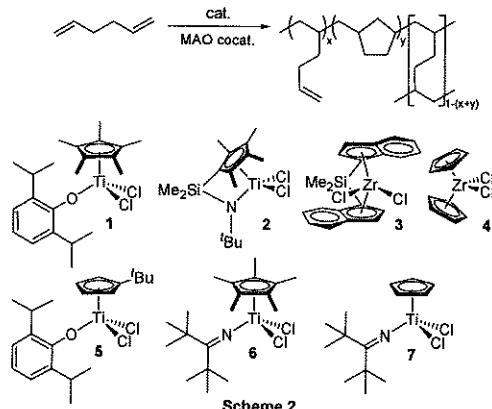
平成 18 年 3 月 20 日受理

**高機能ポリオレフィンの新規合成ルートの提案
—非共役ジエンとの共重合を利用した効率的な官能基化ポリマーの合成—**

Scheme 1



本研究では、上記背景を鑑み、特に初期の基礎研究として、基本構造の異なる各種遷移金属錯体触媒(1-4)による非共役ジエン(1,5-ヘキサジエン、HD)の重合を検討し、触媒活性や選択性への触媒の分子構造や配位子の効果に関する知見の確立の取得や、得られるポリマーの構造や組成の特長に関する知見を得ようと考えた(Scheme 2)。さらに、初期スクリーニングより有効と判断した非架橋ハーフメタロセン型チタン錯体(1)に焦点を絞って、配位子の異なる各種錯体触媒(1,5-7)を用いる HD の重合を検討し、活性や選択性への配位子効果に関する知見を得ようと考えた(Scheme 2)。



2. 実験方法

錯体の合成は既報^{6,7)}に基づいて行った。1,5-ヘキサジエン(HD)や1,7-オクタジエン(OD)の重合は、窒素気流下グローブボックス内で、触媒(トルエン溶液)、オレフィン及びメチルアルミニノキサン(MAO 東ソーファインケム PMAO-S より別途調製)の存在下で行った。

生成ポリマーは、所定の精製操作の後、¹H,¹³C NMR, GPC, DSC により分析した。なお、ポリマーの官能基化は窒素気流下にて行った。

3. 実験結果および考察

3-1. チタンやジルコニウム錯体触媒を用いる1,5-ヘキサジエンの重合－選択性への錯体構造や配位子効果－

触媒1-4を用いる1,5-ヘキサジエン(HD)の重合を検討した(Table 1)^{8,9)}。1や3は高い触媒活性を示し、その活性の序列は3>1>>4>2であった。1を用いると低HD濃度では、溶媒可溶分子量分布が単峰性の高分子量ポリマーが得られるが、他の条件では溶媒に不溶性のポリマーが生成した。3を用いると高HD濃度下を除き溶媒に可溶な高分子量ポリマーを与え、4を用いると溶媒に不溶・可溶なポリマーが混在した。一方、2では内部オレフィンを有する低分子量ポリマーが生成した。

DSC測定(Fig. 1)より、3,4で得られたポリマーにはガラス転移点(T_g)に加えて融点(T_m)が観測され、主

Table 1. Polymerization of 1,5-hexadiene by 1-4 - MAO catalysts.^a - Effect of 1,5-hexadiene concentration -.

Cat. (μmol)	HD conc. ^b	Time / min	TON ^c x10 ⁻³	T _g ^d / °C	T _m ^e / °C	M _n ^f x10 ⁴	M _w /M _n ^f
1 (0.10)	8.0	20	151	2	---	---	---
1 (0.10)	2.0	20	20.3	23	28.3	2.3	
2 (0.50)	8.0	20	9.0	2	8.1	3.0	
2 (0.50)	4.0	20	2.5	33	3.3	1.6	
3 (0.05)	8.0	10	213	-4	---	---	---
3 (0.05)	6.0	10	72.9	0	99 ^g	8.71	1.8
4 (0.50)	6.0	30	13.1	-8	79	---	---
4 (0.50)	2.0	30	6.0	-9	85	---	---

^aReaction conditions: 1,5-hexadiene-n-hexane 20 mL, d-MAO 3.0 mmol, at 25 °C; ^bConcentration of HD, mol/L; ^cMolar amount of HD consumed/mol-Ti; ^dBy DSC measurement; ^eGPC data vs polystyrene standards; ^fContained insoluble gel polymer; ^gSmall peak was observed.

鎖に環構造を有することが示唆された。固体NMR (Fig. 2)による構造解析の結果も同様で、特に4から得られたポリマーはオレフィン二重結合が残存しておらず、ほぼ環化のみが起こっていた。DSCやNMR及び動的粘弾性測定 (Fig. 3) の結果より、ポリマー中の環構造の割合は $4 > 3 > 1$ で、1では環化より次のモノマーの挿入が優先して起こり、側鎖に二重結合を有する架橋ポリマーが得られた。また1で得られたポリマーにはポリマー鎖間で均質に架橋構造が存在するのに対し、3や4で得られたポリマーではその分布は不均一で、架橋が局所的に存在することが明らかとなった。

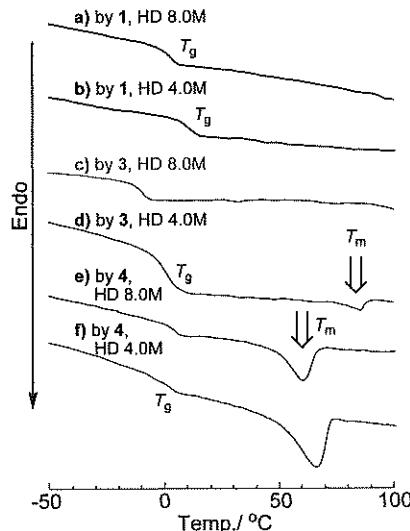


Fig. 1 DSC thermograms for poly(HD)s prepared by 1,3,4 - MAO catalyst systems. a) HD 8.0 M (by 1), b) 4.0 M (by 1), c) HD 8.0 M (by 3), d) 4.0 M (by 3), e) HD 8.0 M (by 4), f) HD 4.0 M (by 4).

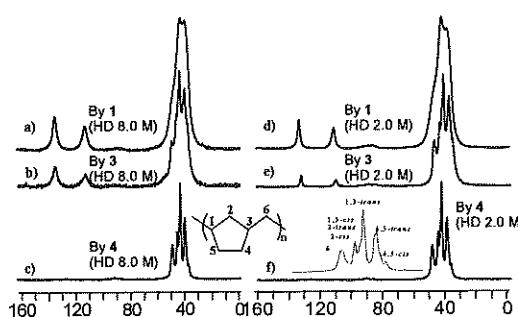


Fig. 2 ^{13}C CPMAS spectra for poly(HD)s by 1,3,4 - MAO catalyst systems. a) 1 (HD 8.0 M), b) 3 (HD 8.0 M), c) 4 (HD 8.0 M), d) 1 (HD 2.0 M), e) 3 (HD 2.0 M), f) 4 (HD 2.0 M).

以上の結果より、HDの重合における環化・架橋の選択性は、使用する錯体触媒の構造（配位空間やモノマーと

の反応性）により制御できることが明らかとなった^{8,9)}。

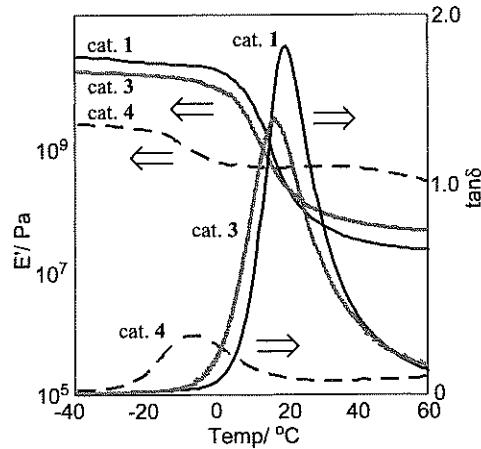


Fig. 4 Temperature dependence in storage module (E') and loss factor, $\tan\delta$, for poly(HD)s prepared by 1, 3, 4 (HD 8.0 M) - MAO catalyst systems (measured by DMA, 1.0 Hz).

特に非架橋のハーフメタロセン型チタン錯体触媒を用いるHDの重合では、従来触媒で見られる環化ではなく、モノマーが連続してポリマー鎖に取り込まれたので、配位子の異なる各種チタン錯体 1,5-7 を用いて HD の重合を行った (Table 2)⁹⁾。

錯体 1 や 7 は高い触媒活性を示し、同条件下での触媒活性の序列は $7 > 1 > 6 > 5$ となった。錯体 1 の C_5Me_5 配位子を 'Bu₂C₆H₅' とすると (錯体 5)、触媒活性は低下し、得られるポリマーの分子量も低下した。またフェノキシン配位子の 'Pr' 基を 'Bu' 基とすると、触媒活性が極端に低下することから、HD の重合における触媒活性への配位子上の置換基効果が強く現れた。

Table 2. Polymerization of HD by catalyst 1,5-7.^a

Catalyst (μmol)	HD mol/L	Activity ^b kg-polymer/mol-Ti-h	M_n^c $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^c	Double bond ^d (%)	T_g^e / °C
1(0.05)	8.0	23000	f	f	36.6	-3
1(0.10)	2.0	1400	25.0	1.77	25.0	22
5(0.50)	7.9	2000	f	f	40.9	-5
5(0.50)	2.0	1500	6.61	1.65	19.4	12
6(0.10)	7.9	7700	f	f	19.1	5
6(0.10)	2.0	2400	f	f	6.6	19
7(0.10) ^g	7.9	42000	f	f	49.1	7
7(0.10)	2.0	1700	22.1	3.27	21.7	44

^aReaction conditions: 1,5-hexadiene + hexane total 15 mL, MAO 2.0 μmol, 20 min at 25 °C. ^bActivity in kg-polymer/mol-Ti-h. ^cGPC data in THF vs polystyrene standards. ^dEstimated by ^1H NMR, ^{13}C -CPMAS spectra. ^eBy DSC measurement. ^fContained THF insoluble parts. ^g10 min

錯体**1**を用いる低モノマー濃度条件下での重合では、分子量分布が単峰性で高分子量の溶媒可溶ポリマーが得られたが、錯体**7**を用いるとその分布は広くなつた。また、固体NMR(Fig. 5)や動的粘弾性(Fig. 6)の測定結果より、錯体**1**や**5**ではモノマーの連続挿入次いで架橋が優先的に進行し、側鎖に二重結合を有する均一組成のポリマーが生成した。錯体**6**では高モノマー濃度下では主として架橋が進行し、低モノマー濃度下では環化が混在した不均一組成のポリマーを与えた。また錯体**7**で得られたポリマーは不均一組成で、GPCの結果と良い一致が見られた⁹⁾。

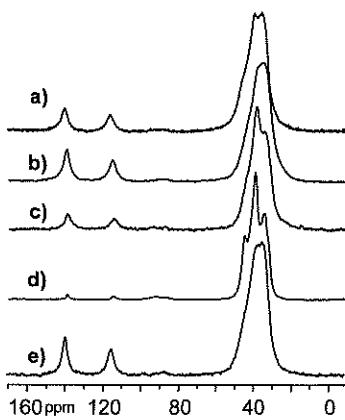


Fig. 5 ^{13}C CP/MAS spectra for poly(HD)s by 1,5-7 - MAO catalyst systems. a) 1 (HD 8.0 M), b) 5 (HD 7.9 M), c) 6 (HD 7.9 M), d) 6 (HD 2.0 M), e) 7 (HD 7.9 M).

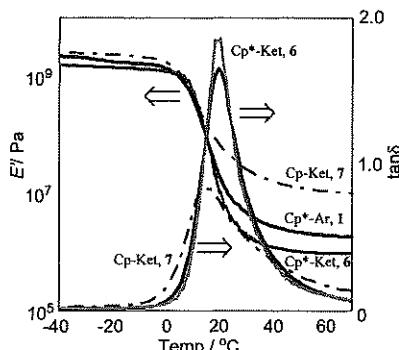


Fig. 6 Temperature dependence in storage module (E'') and loss factor, $\tan\delta$, for poly(HD)s prepared by 1,6,7 - MAO catalyst systems (measured by DMA, 1.0 Hz).

3-2. 非架橋ハーフチタノセン錯体触媒を用いる1,7-オクタジエンの重合－ポリオレフィンの官能基化－¹⁰⁾

Cp環上の置換基やアニオン性配位子の異なる錯体触媒**1,5-7**を用い、MAO助触媒の存在下、1,7-octadiene(OD)

の重合を検討した結果をTable 3にまとめた¹⁰⁾。

錯体**1**はODの重合に高い触媒活性を示し、分子量の揃った高分子量ポリマーを与えた。一方で、 $^4\text{BuC}_5\text{H}_4$ 配位錯体**5**では、HDの重合結果と同様に、活性や生成ポリマーの分子量が低下した。錯体**1**のフェノキシ配位子をケチミド配位子とした錯体**6**は高い触媒活性を示しが、得られたポリマーは溶媒不溶で、架橋反応の進行が示唆された。また錯体**7**では活性が低下し、生成ポリマーの分子量分布は広くなつた。いずれの錯体を用いても、活性はOD濃度に依存した。

この重合で得られたポリマーは、高い割合で未反応のオレフィン二重結合が残っており(Fig. 7)、特に錯体触媒**1**を用いるとその選択性はほぼ100%となった。また、選択性は使用する錯体触媒やモノマー濃度の影響を強く受けた。

Table 3. Polymerization of 1,7-octadiene by 1,5-7^a

Cat.	MAO /μmol /mmol	OD /mol/L	Activity ^b kg-polymer/mol-Ti-h	M_n^c $\times 10^4$	M_w/M_n^c	Double bond(%)
1(0.30)	3.0	6.3	1600	66.4	1.89	98.3
1(1.0)	5.0	3.2	850	38.8	1.92	91.3
5(1.0)	5.0	6.3	490	6.69	1.70	74.4
5(1.0)	5.0	3.2	300	4.30	1.56	67.6
6(0.20)	2.0	6.3	2400	— ^d	— ^e	—
6(0.20)	2.0	3.2	1000	14.1	1.76	66.1
7(1.0)	5.0	6.3	440	17.0	2.27	84.5
7(1.0)	5.0	3.2	340	16.2	2.20	75.2

^aReaction conditions: 1,7-octadiene+hexane total 15 mL, 25 °C, 20 min, MAO. ^bActivity in kg-polymer/mol-Ti-h. ^cGPC data in THF vs polystyrene standard. ^dEstimated by ^1H NMR spectra. ^eContained THF insoluble parts.

生成ポリマー中のオレフィン二重結合の割合を変える目的で、錯体触媒**1**を用いて1-octene(OC)とODとの共重合を検討した。錯体**1**は高い触媒活性を示し、分子量の揃った高分子量ポリマーを与えた。得られた共重合体の分子量分布は単峰性で、 ^1H NMRの結果から得られたポリマーにはオレフィン二重結合が存在し、その割合は使用するOD量に依存した。

得られたポリマーを9-BBNによりヒドロホウ素化し、続く H_2O_2 による酸化で水酸基の導入を試みた(Scheme 3)。この反応は高収率で進行し、反応終了後の生成ポリマーの ^1H NMRスペクトルより、オレフィン二重結合のピークが消失し、水酸基由来のピークの生成が確認できた。GPC測定の結果より、この反応の前後で分子量・分子量分布はほとんど変化しなかつた。

共重合体に導入した水酸基をトリエチアルミニウムで処理し、次いでε-カプロラクトン(CL)の重合・グラフト化を試みた(Scheme 3)。得られたポリマーのGPC

データや¹³C, ¹H NMRスペクトルの結果より、グラフト化の進行が強く示唆された。これは、今回のアプローチであれば、温和な条件下であっても定量的な収率で極性官能基の導入や、グラフト化が進行することを強く示唆するものである。

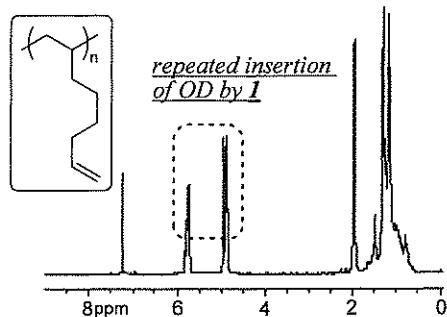
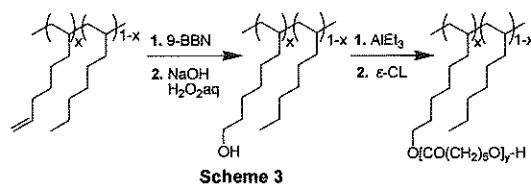


Fig. 7 ¹H NMR spectrum (in CDCl_3) for poly(1,7-octadiene) prepared by I - MAO catalyst (OD 6.3 M).



4. 結 言

極性官能基を有するポリオレフィンの精密合成新手法として、非共役ジエンの重合機構に注目して、ポリマー側鎖に反応性のオレフィン2重結合を導入する手法を開発を試みた。従来触媒では環化が優先するが、非架橋のハーフメタロセン型チタン錯体触媒Iを用いると、環化よりもつづくモノマーの挿入が優先し、側鎖にオレフィン2重結合を有する目的ポリマーが効率よく合成可能となつた。特に1,7-オクタジエン(OD)の重合では、非常に高い選択率でモノマーが連続して挿入し、続く化学反応により従来温和な条件下で、かつほぼ定量的な収率で、水酸基化や水酸基を起点とするグラフト化が可能となった。この成果を基盤に、現在各種ポリマーの合成や特性解析を行っているところである。

謝 辞

本研究の一部は、関西エネルギー・リサイクル科学研究所振興財団・平成15年度研究助成および日本証券奨学財団・平成16年度研究調査助成の助成金により行われまし

た。また、固体NMR(CPMAS, DDMAS)は住友化学(株)石油化学品研究所で測定いただき、重合の助触媒であるメチルアルミノキサン(MAO)は東ソー・ファインケム(株)よりご提供いただきました。ここに深く感謝の意を表します。

References

- 1) Reviews, a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, p1143 (1995). b) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **98**, p2587 (1998). c) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, p1223 (2000). d) G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **100**, p1223 (2000). e) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **103**, 283 (2003).
- 2) T. C. Chung, *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press (SanDiego), 2002.
- 3) K. W. Doak, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark (Ed.), John Wiley and Sons (New York) 1986; Vol. 6, p386 (1986).
- 4) For example, M. Tanaka, J. Amano, S. Yamada, Shokubai (Catalyst & Catalysis), **44**, p296 (2002).
- 5) a) L. Resconi, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, p4953 (1990). b) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, p6270 (1991). c) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 91 (1993). d) L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, L. Resconi, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **26**, p260 (1993). e) O. R. de Ballessteris, V. Venditto, F. Auriemma, G. Guerra, L. Resconi, R. M. Waymouth, A. L. Mogtad, *Macromolecules*, **28**, p2383 (1995). f) N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules*, **32**, p1348 (1999).
- 6) K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, *Macromolecules*, **31**, p7588 (1998).
- 7) K. Nomura, K. Fujita, M. Fujiki, *J. Mol. Catal. A*, **220**, p133 (2004).
- 8) K. Nomura, Y. Hatanaka, H. Okumura, M. Fujiki, K. Hasegawa, *Macromolecules*, **37**, p1693 (2004).
- 9) K. Nomura, A. Takemoto, Y. Hatanaka, M. Fujiki, H. Okumura, K. Hasegawa, submitted for publication.
- 10) a) A. Takemoto, K. Nomura, Abstract in 52nd Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, p464, PB249 (2005). b) K. Nomura, A. Takemoto et al. submitted for publication.

ハロゲン含有プラスチック混合物の熱分解と資源化技術課題¹

阪田祐作² 武藤明徳² Thallada Bhaskar²

Applied Pyrolysis of halogenated mixed waste plastics and
technological issues for resources recycling

Yusaku SAKATA, Akinori MUTO and Thallada BHASKAR

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
3-1-1 Tsusima Naka, Okayama, 700-8530, Japan

The chemical or feedstock recycling of waste plastics is an important research area due to the environmental problems by synthetic polymeric materials alone. Naturally available crude petroleum feedstocks are going to vanish in the course of time and prices are increasing rapidly. In this context, chemical recycling of synthetic polymers was studied. The presence of various halogenated mixed plastics in the waste plastics stream produces the corrosive acids and halogenated hydrocarbons in the liquid products. The development of suitable catalysts/sorbents is essential for the utilization of waste plastics derived oil obtained from the halogenated mixed waste plastic.

1. 緒 言

プラスチックは石油化学製品である。したがって廃棄されたプラスチック製品を石油資源に戻せば、また広範な用途の化学製品となって社会で循環することになるだろう。すでに1972年に、(元)大阪大学教授、堤¹⁾はポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)などを念頭にして、これらは炭素と水素からなる、イオウ(S)を含まない立派な固体状の石油資源であり、産業廃プラスチックなどは貴重な国産原油であるとの主旨を述べられている。1972年は第一次石油危機の直前であり、大気汚染物質としてのイオウ酸化物(SO_x)が社会的関心を集めていたので、石油代替物質としてはイオウ成分の有無が重要因子であった。

実際、第一次オイル危機による石油価格の急騰直後から、副生プラスチックなど産業廃プラスチックを熱分解して燃料油に変換する技術開発は、わが国でもかなり進んだが、石油価格の下落安定化とともに、再資源化意欲は沈静化していった。

1. 平成18年6月15日本会第116回例会において発表

2. 所属先 岡山大学大学院自然科学研究科

平成18年4月11日受理

さてPEの工業化は1935年頃に始まったとされるが、エチレン($CH_2=CH_2$)が重合するなら、その水素1ヶが塩素(Cl)に置き換わった塩化ビニル($CH_2=CHCl$)は重合するのかという等価変換の発想により、PE開発の数年後にはポリ塩化ビニル(PVC)の工業化が始まっている。PVCはパイプ、容器、板などから、フィルムやシート、レザーなどあらゆる成形品にすることのできる汎用性樹脂であり、機械的性質や耐薬品性に優れている。

PVCのように、塩素やフッ素(F)、臭素(Br)などを含んだハロゲン化合物は、医薬、農薬をはじめ絶縁材、難燃剤、熱媒体など工業製品として、その優れた数々の特性の故に、人類が努力のすえに人工的に化学合成を重ねて作り出したものがほとんどであり、その利便性のゆえに、社会が積極的に受け入れ、生活のいろんな局面で幅広く利用してきたものである。したがって天然には、ハロゲン化合物を含むものは海産物にわずかに見られるが、陸生動植物ではほとんど見られないようである。石油という天然資源にも有機ハロゲン化合物はほとんど含まれず、したがって長い技術経験をもつ石油精製プロセス(プラント)においても、今日まで数百ppmの有機ハロゲン化合物を含んだ石油に類似した炭化水素混合物というものに対しては、無防備であり、石油類似の炭

化水素油に混ざった有機ハロゲン成分の除去・分解精製の対策は基本的に必要なかったものと考えられる²⁾。

さて、1990年代に入ると、プラスチック廃棄物の焼却処分による炉損傷やダイオキシン問題、さらに埋立処分場の逼迫などの観点と、資源循環型社会の構築機運と相俟って、再び産業廃プラスチックの再資源化（リサイクル）のみならず、都市ごみに含まれる一般廃プラスチックを対象として再資源化するべきとの社会的な要請がつよくなつた。そして PVCなどを含んだ PE, PP, PS などの混合プラスチックを対象とする熱分解油化技術の開発が始まった。通常の熱分解では塩素を含む PVC やポリ塩化ビニリデン（PVDC）から生成する塩化水素（HCl）を介して、有機塩素化合物を数百 ppm の高濃度に含んだ液状炭化水素（油）が得られる。しかし、このまま液体燃料として酸化燃焼させると条件によっては塩素ダイオキシンの生成が懸念されるし、また還元雰囲気での処理である石油系化学プロセスの原料としても、含有する有機塩素化合物のために受け入れてもらえない。

したがつて、熱分解による一般廃プラスチックの油化あるいは化学資源化の技術開発においては、生成する液状炭化水素および炭化水素ガスからの脱塩素（脱ハロゲン）精製プロセスの技術の開発が鍵となる

2. 廃プラスチック有効利用の現状

2004 年度におけるプラスチック製品の廃棄物とその再資源化についての最新の統計³⁾によると、プラスチック生産量は 1446 万トンに対して、その 70%に相当する 1013 万トンは廃棄・排出される。これらが「産業廃棄物」ならびに家庭などからの「一般廃棄物」となつて社会に出るが、両者はここ数年間ほぼ等量で推移している。

近年社会的に高い廃棄物の再資源化の観点からすると、1013 万トンの廃プラスチック総廃出量のうち、60%が何らかの方法で有効に利用されている。熱利用焼却と発電焼却を合わせて 34%であり、マテリアルとしての再生利用は 18%で年々伸びている。固体燃料利用が 5%（55 万トン）、化学リサイクル技術として開発の進むガス化利用、油化利用、高炉原料利用やコークス原料化を合わせてもまだ 30 万トン（3%）にすぎない。そして残る 40%（402 万トン）は、単純焼却（14%）と埋立（26%）により処分されている。

3. 廃プラスチック液化技術の課題

都市ごみから分別回収される一般廃プラスチック（Municipal Waste Plastics: MWP）は、約 75%を PE, PP, PS が占め、PVC など塩素系が約 8%、ポリエチレンテレフタレート（PET）が約 13%であるが、分別しやすいボトル以外にシート成形技術の進歩につれて混入が増えている。その他に窒素（N）を含む ABS 樹脂や、時に洗剤ボトルの金属バネやプラスチックがラミネートされたアルミニウム箔（Al）などを含む複雑な組成の異種プラスチック混合系である。またテレビやパソコンなどで熱を佩びるプラスチック筐体には臭素系難燃剤成分と難燃助剤 Sb₂O₃ を含む耐衝撃性ポリスチレン（HIPS-B r）が使われているため、これら家電系廃プラスチックが混入する可能性も無視できない。したがつて廃プラスチック分解生成物には、液状・ガス状の炭化水素以外に、塩素や臭素、窒素などの無機性・有機性化合物、有機酸、金属（Al, Fe, Cu など）、そして炭素残渣などが含まれる。

これらの課題対策は、異種プラスチックの分別技術に期待されるが、たやすくはない。特に PVC や PVDC などの分別が仮にできたとしても、回収される PVC/PVDC の有効な処理技術は開発の途次にある。金属類は有機質部分の熱分解による炭素残渣とともに回収できる。

しかし、異種プラスチックが夫々独自の分解温度を持つため、分解反応による生成物同士の複雑な二次的化学反応（プラスチック混合物間の相互作用）があり、その究明が混合物分解の理解には重要である^{2, 4)}。

4. 有機塩素化合物野の生成機構

Fig. 1 に示すガラス製反応着を中心とする装置での回分式熱分解操作を考える。反応器を分解槽と精製槽の 2 段に分離したものも用いた。

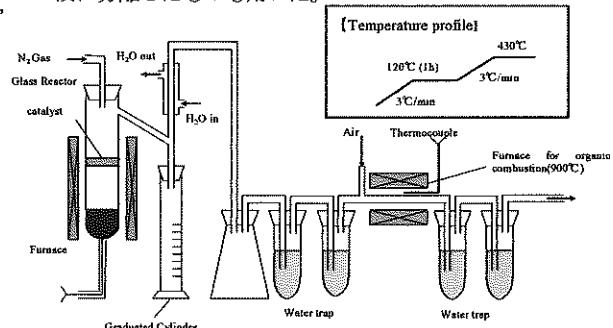


Fig. 1 Experimental setup for plastic

PVC や PVDC は他のプラスチック類に比べて、熱分解開始温度が低く、180~300°Cで基本的に塩素は塩化水素(HCl、無機成分)として放出される。

塩化水素は PE や PP, PS などの分解生成物の末端オレフィンに付加反応して、有機塩素化合物 (R-X) を生成する。PET では分解物生成物である有機酸と反応して酸塩素化物を生じる。

どのような有機化合物 (R-X) を生成するか、その生成する R-X 類の詳細については既報^{4,5,6,7)}に譲る。R-X 生成の巨視的な機構は、上に述べた塩化水素のオレフィンへの付加反応である。熱分解液化でプロセスで、最も重要なことは、①どのように分解液中への R-X 生成を抑制するか、②分解液中に生成した低濃度な R-X からハロゲン成分を触媒的に水素化脱ハロゲンできるかである。

4.1 有機塩素化合物の系内生成抑制法

課題①に対しては、反応系(反応器)中での HCl の量と濃度を低く保って、付加反応を抑制する。そのために一つの方法 (a) は、HCl を含む分解生成蒸気を急激冷却操作により、付加反応速度を低下させる装置工学的方法である。二つ目の方法 (b) は、熱分解反応器内において HCl を吸着(固体・気体間反応による吸収・吸着除去)^{5,7,8)}させて反応器(反応系)内での HCl 濃度を下げるこことである。三つ目 (c) は、PVC や PVDC が他のプラスチック類と比べて低温域で熱分解はじめ、塩化水素を放出する点に注目して、反応系の 2 段階温度操作である。低温域で系を保持して HCl 放出を優先させて反応器内 HCl 濃度をさげてから、PE 分解にも十分な 430°Cまで分解槽温度を上げて他のプラスチック分解を貫徹させるものである。反応器の温度操作による有機ハロゲン (R-X) 生成を抑制・抑制するものであり、これはまた R-X 生成機構の実証実験にも相当する⁹⁾。

4.2 生成有機塩素化合物の吸着・触媒水素化脱塩素¹⁰⁾

次は系内で生成して炭化水素液と共に存在する有機塩素化合物を低減するために、塩化水素を吸着除去能の大きなカルシウム Ca(OH)₂—多孔質炭素複合材(吸着材; Ca-C と略記)と、高価な水素ガス供給することなく有機塩素化合物を水素化脱塩素する触媒能力に優れた酸化鉄 Fe₂O₃—多孔質炭素複合材吸着材(触媒; Fe-C と略記)を、単独または同時に用いる方法である。詳細は成書¹⁰⁾に譲る。以下に臭素を含む HIPS-Br と塩素を服務 PVC が PE/PP/PS が共存するモデル混合プラスチックの精製を

検討した結果の概略を記す。

4.2.1 塩素・臭素含有プラスチックの熱分解油化における分解油の脱ハロゲン精製 (Cl・Br 共存系)

実廃プラスチックの処理方法を考える上で、実廃プラスチック中に家電品等 (HIPS-Br) が混入してきた場合などを想定し 3P[8g]+PVC[1g]+HIPS-Br[1g] (Cl:5.24wt%, Br: 1.08 wt%) の塩素・臭素共存系混合プラスチックの熱分解油化における分解油の脱ハロゲン精製について検討した。

分解温度 430°Cで所定試料 PE[3g]+PP[3g]+PS[2g]+PVC[1g]+HIPS-Br[1g] (10 g) の熱分解を行い、各生成物(液・ガス・残渣)へのハロゲンの分配率(Table 1 & 2)および分解油中のハロゲン濃度を検討した(Fig. 2)。

脱塩素精製に非常に有効であることを見出した Ca-C をハロゲン精製材として使用した。用いた精製材量は全てのハロゲン成分を処理するために必要な量論値の約 2.5 倍(2g)、約 5.0 倍(4g)である。

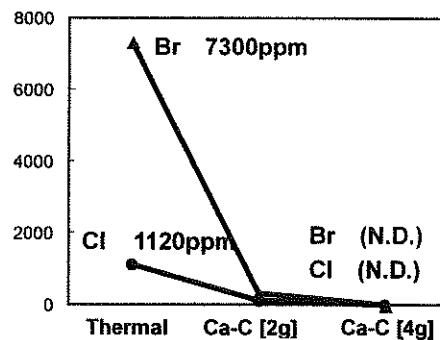


Fig.2 Halogen content in oil [ppm]

PE/PP/PS/PVC/HIPS-Br=3/3/2/1/1[10g]

Table 1 Cl distribution and total Cl concentration in PDO.

Method	Total Cl in oil (ppm)	Chlorine distribution (w%)				Total(T)
		Liquid(L)	Inorg Gas(I)	Org Gas(O)	Residue(R)	
Thermal	1120	1.5	93.0	1.96	0.62	97.1
CaCO ₃ -Cl[2g]	115	0.13	0.80	0.11	4.0	—
CaCO ₃ -Cl[4g]	0	0	0.16	0.05	1.44	—

Table 2 Br distribution and total Br concentration in PDO.

Method	Total Br in oil (ppm)	Bromine distribution (w%)				Total(T)
		Liquid(L)	Inorg Gas(I)	Org Gas(O)	Residue(R)	
Thermal	7300	48	1.4	0.75	0.98	51.3
CaCO ₃ -Cl[2g]	320	1.8	0.32	0.24	4.74	—
CaCO ₃ -Cl[4g]	0	0	0.11	0.72	3.37	—

これらの結果より、ハロゲン精製材 (Ca-C) によってハロゲン含有プラスチックの熱分解油化における分解油からの塩素・臭素の同時除去が可能であることを実証することができた(4g)。また、それと同時に無機ハロゲン化水素 HX も除去できることが分かる。(Ca-C の HX 収着能・RX の触媒分解能)

一方ここで問題となるのは、Table 2 より、混合プラスチックの熱分解油化において、臭素分の物質収支が約 50% と非常に低い値を示していることである。この一番の原因は(1)の HIPS-Br 単独系の熱分解時と比較して分解油の SbBr₃ 含有率が量論値より極めて低い値となっていたことより、臭素分 SbBr₃ の大部分が未回収であることが挙げられる。この臭素分収支を合わせることが急務である。

5. おわりに

大学で高分子分解の基礎研究を実施しつつ、一般廃プラスチックの回分式小型分散型液化装置 (250kg /batch・日) を産官学での共同研究開発に携わり、ザックリと液化分解し石油精製プロセスが受けいってくれるハロゲン成分 100ppm 以下にまで精製する化学資源化問題を産業界(企業)の方々と、その実用化について議論を重ねてきた。その間、多くのことを学ばせていただいた。そこで得た廃棄物再資源化技術の特徴や技術開発上の留意すべき事柄を以下に整理してみた。

- ① 触媒や収着材など機能材料の性能評価は、少量を用いた研究室的な基礎実験だけでなく、工業的にある規模で製造した材を用い、また実用を意識した規模のプラントに組み込んでの性能評価が不可欠である。
- ② 再資源化技術コストは、その技術を取り入れる地域の自治体規模(人口)はもちろん、その地域の経済特性(農林山間地/商業地/住宅市街地/工業地/都市部・地勢)など、いわゆる地域性への依存度が極めて強い。さらに廃棄物の遠隔輸送はエネルギー〔経済性〕からも環境側面(CO₂発生)からも馴染まない。最適な再資源化技術は、それが立地する地域(社会システム:法制度)によって異なる。
- ③ 再資源化技術にもまして、再資源化商品の用途開発と利用促進が重要である。再資源化商品が消費者(市民・企業)側に受け入れられるためには、質的

に優れていることは当然であり、さらに定常的に安定して量的に供給できる保証が重要である。

- ④ 再資源化技術では、従来の一般化学工業プロセスのように、大規模処理ほどコストが下がる効果(スケールメリット)は、期待できない場合が多い。
- ⑤ 再資源化・再商品化技術の選択基準は、単に資源化変換プロセスのコストだけではなく、市民のリサイクルへの参加意識を含めた消費者の利便、行政のコスト(廃棄物の回収システムと法制度)も含めた「社会コストミニマム」の観点が重要である。
- ⑥ 最後になるが、資源循環のための技術進歩はきわめて早い。それに見合うスピードで持って、新技術を支援する法制度(社会システム)の整備促進が必要である。

References

- 1) 堀 繁, 工業材料, 20, No. 2, pp. 55-59 (1972)
- 2) 阪田祐作, Md. A. Uddin, 武藤明徳, ケミカル・エンジニアリング, 45, 138-147 (2000)
- 3) 社団法人 プラスチック処理促進協会 PWMI Japan (2005年12月)
- 4) E. Jakab, Md. A. Uddin, T. Bhaskar, Y. Sakata, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68/69, 83-99 (2003)
- 5) Y. Sakata, T. Bhaskar, Md. Azhar Uddin, A. Muto, T. Matsui, *J of Material Cycles and Waste Management*, 5, pp. 113-124 (2003)
- 6) T. Bhaskar, K. Murai, T. Matsui, M. Brebu, Md. A. Uddin, A. Muto, Y. Sakata, K. Murata, *J of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 2 pp. 369-381 (2003)
- 7) Md. Azhar Uddin, Y. Sakata, Yoshitaka Shiraga, A. Muto and K. Murata, *Ind. Eng. Chem. Research*, 38, 4, pp. 1406-1410 (1999)
- 8) 松井敏樹, 沖田朋子, 藤井泰彦, 博多俊之, 今井知之, Md. Azhar Uddin, 阪田祐作, 化学工学論文集, 28, 8, pp. 539-544 (2002).
- 9) 根来里江, Thallada. Bhaskar, 武藤明徳, 阪田祐作, 化学工学会第8回学生研究発表会、講演番号 I105, p. 21, 広島大学、2006年3月4日
- 10) 阪田祐作, プラスチックの化学再資源化技術、プラスチック化学リサイクル研究会監修, CMC出版(東京) pp. 176-188 (2005)