

共同研究報告

1. テーマ

H. 環境汚染物質（ダイオキシン、PCB等）の化学的処理について

2. メンバー

杉谷嘉則、天野力、武井尊也、藤原鎮男、渡邊弥生

3. 研究期間

平成9年4月1日－平成10年3月31日

4. 概要

ダイオキシンの環境への影響とポリ塩化ビフェニル（PCB）の処理技術の現状について調査した。第一種特定化学物質に指定されている PCB [Polychlorinated biphenyl] は、焼却によりダイオキシン類 [Dioxin (PCDD) と Dibenzofuran (PCDF) の総称] が発生するため、現時点では各事業所が保管している。しかし、長年の保管は、紛失、漏出、事故等の危険性があるため、ダイオキシン類を生成又は増大させないような処理法が現在求められている。人体に摂取されるダイオキシン類は、主に魚介類経由であることから、ここでは、ダイオキシン類の海洋生物への影響が問題である。

ダイオキシン類はガンや奇形を始め、ヒトに様々な影響を与える。ヒトの場合、PCB とダイオキシン類の摂取は、その 98 %が食物経由であり、中でも魚介類が約 60 %を占め、海洋汚染がヒトに大きな影響を与えている。海洋生物への影響も深刻で、大量変死や奇形、抵抗力減衰などが生じている。海洋に流出したダイオキシン類は生物の体内で濃縮され、食物連鎖により海洋で高次に位置する魚類に高濃度に蓄積される。ダイオキシン類の蓄積量は、異性体によって異なるが、2,3,7,8-ダイオキシンが最も体内に蓄積される。また、脂肪の多い魚類に蓄積されやすい。特に海棲哺乳動物はダイオキシン類を高濃縮し、長期蓄積する。これは、皮下に厚い脂肪組織があり、これが貯蔵庫になっていることや、一旦脂肪組織にはいると簡単に出ていかないことなどによるものである。

分解処理法には様々あるが、現在、日本で認められている PCB 処理法は高温熱分解処理のみである。しかし、この方法は、PCB に微量に含まれているダイオキシン類の濃度の増大の恐れや、焼却処理することによって、ダイオキシン類がまた新たに発生してしまう可能性があるため、PCB 焼却処理場を建設しようとしても地元住民などの反対が強く、処理への道が開けずにいる。

最近、ダイオキシン類を発生させない PCB の化学的処理法の開発が進められており、これを推進する動きがある。その化学的処理法とは、アルカリ触媒分解法、化学抽出

分解法、 t -BuOK 法（カウム・ターシャリー・ブトキサイト法）、金属ナトリウム法、超臨界水酸化法、紫外線・生物分解法などである。

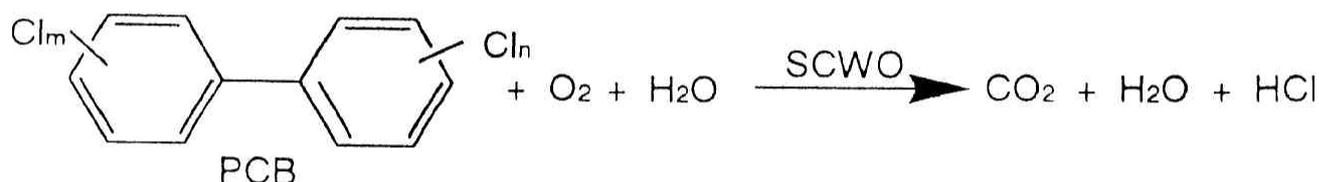
これらの中で、特に超臨界水酸化（SCWO）法が今後有望であると考えられる。

超臨界水酸化（SCWO）法の概要を以下に簡単にまとめる。

a) 方法

水中に溶解あるいは浮遊している有機物を水の超臨界条件下での分解性の高さを利用して完全に酸化分解するものである。

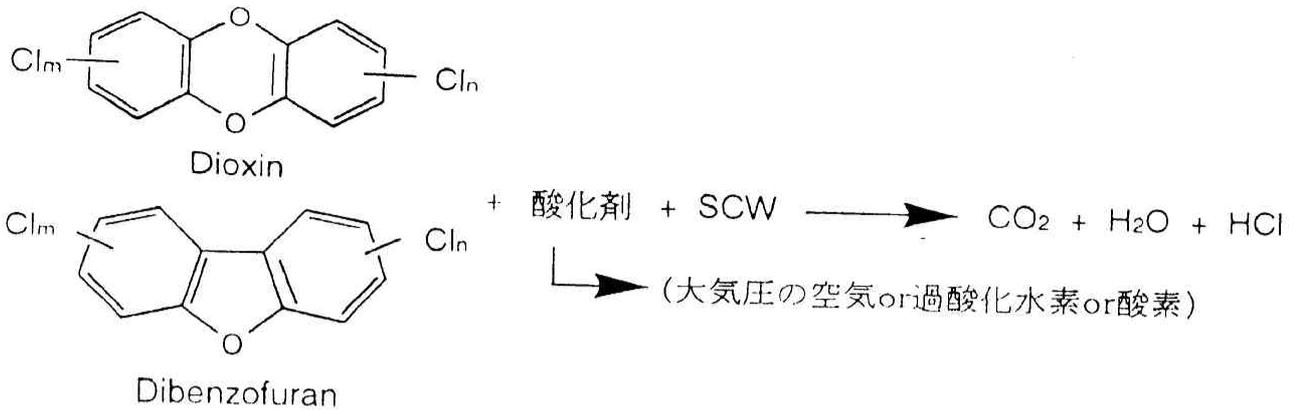
超臨界水は、酸素や窒素などのガスをほぼ均一に溶解する特性を持つことから、PCB などの有機物の酸化反応溶媒として優れている。この超臨界水を溶媒とし、酸素と PCB を接触させ、酸化分解を行うと、数分以内に完全分解され、PCB は二酸化炭素、水、塩化水素になる。すなわち、超臨界水中では、高温の水蒸気なみの高速の水分子が、液体水に匹敵する高密度で次から次へと衝突するので、PCB は短時間でバラバラになってしまうのである。PCB の分解反応式は以下の通りである。



b) 特徴

箇条書きで示すと、

- ① PCBs の完全分解が可能である。
- ② 反応速度が速い（1～10分）ため、反応器の小型化、省スペース化が図れる。
- ③ 処理水はその安全性を確認した後、放流が可能である。
- ④ ダイオキシン類に代表される有害な副生成物を生じない。
- ⑤ ガス状生成物は、二酸化炭素のみであり、NO_x や SO_x、煤塵を生成しないため、焼却処理では必要となる排ガス処理施設を要しない。
- ⑥ 高濃度 PCB 廃液にも十分対応できる。
- ⑦ PCBs 以外の有機物に対しても完全分解が可能であり、ダイオキシン類も完全分解できる。400℃、30MPa の超臨界水+酸化剤を用いて飛灰中のダイオキシン類（ダイオキシン類の濃度 184ppb、すなわち 1t の飛灰中に 184mg 含有）をほぼ 100% 分解したという報告もある。酸化剤には大気圧の空気や、過酸化水素、酸素などが用いられた。ダイオキシン類の分解反応式は次の通りである。



c) 問題点

- ①スケールアップ時に効率の低下が見られる。
- ②反応器が酸によって腐食しやすく、特別の材質を検討する必要がある。
- ③高圧に保つために運転費用が高い。

d) 実績

- ①米国 MODAR 社がベンチスケールでテストを行った結果、PCB1242、0.3 %、PCB1254、2.41 %の混合物を滞留時間 1.3 分で処理し、分解率 99.97 %を得た。
- ②米国 MODAR 社のパイロットプラント規模で約 600 °C、230 気圧で分解率 99.995 %以上の結果が得られた。
- ③通産省工業技術院東北工業研究所における研究で、ラボスケールにおいて、0.33 mmol / cm³濃度の 3-クロロピフェニルを圧力 30 ~ 50MPa、温度 390 °C、反応器滞留時間 12.2 秒の条件下で連続的に供給した場合、2 次的な有機塩素化合物も検出されず、完全に分解された。

以上、超臨界水酸化法は、実験段階において 100 %に近い分解率が得られているが、少なくとも現時点ではまだ実用化には至っていない。今後の研究開発が期待される。