

紫外線／触媒分解法による PCB 処理技術

UV/Catalyst Process for Destruction of PCB Liquid Wastes

西澤 克志
NISHIZAWA Katsushi

小原 敦
OHARA Atsushi

1997年12月に廃棄物処理法が改正され、四半世紀にわたって保管されてきたPCB(ポリ塩化ビフェニル: Polychlorinated Biphenyls)の処理に向けて処理の機運が高まっている。当社では特殊な薬品を使わずに、紫外線でPCBを脱塩素反応させることにより、通常の化学反応に比べて低温度で処理する技術を開発した。紫外線照射後、さらに触媒で分解を促進させることにより、短時間で分解させることにも成功している。実用規模の装置による分解試験で、周囲環境雰囲気中にはダイオキシンなどの有害物質が発生しないことを確認し、安全性の高いシステムであることを確認した。

As a result of new provisions in the Wastes Disposal and Public Cleansing Law that were established in December 1997, there is a strong demand for the treatment of polychlorinated biphenyls (PCBs) that have been kept in storage for as long as 25 years.

Toshiba has developed a treatment process combining ultraviolet irradiation and catalyst reaction methods for the destruction of PCB liquid wastes. This process requires no special chemicals and its operating temperature is lower than that of other chemical reactions, but despite these mild conditions, it can rapidly complete the destruction of PCBs.

We have successfully operated a pilot scale facility, with no toxic byproducts such as dioxins or dibenzofurans being found in the treated oils. Safety hazards are therefore not anticipated from the operational point of view.

1 まえがき

PCBは、化学的安定性や電気絶縁性が優れていることから、世界で100万トン、国内でも6万トンが製造され、電気機器を中心に幅広く使用されてきた。図1にPCBの化学構造を示す。PCBは、ビフェニルの水素が塩素で置換されたものの総称であり、揮発性が少ない油である。その後、人体への有害性が指摘され、72年に製造禁止されたが、四半世紀たった現在でも処理が進まず保管されたままとなっている。

これまで高温焼却が唯一認められていたが、住民にダイオキシン生成の不安が大きく、処理立地が確保できないままであった。そこで、厚生省では廃棄物処理法を改正し、98年6月に住民の合意を得やすい化学的な処理法および超臨界水法による新たな処理基準を施行させた⁽¹⁾。

PCBは、化学的に安定な物質であるが、紫外線により分解が可能となる。当社では、レーザによるウラン濃縮技術を開発しており、光による分離技術をもっていることから、PCBの紫外線による処理システムの開発を開始した。その後、この紫外線分解法に触媒による分解法を組み合わせ、より効率の良い紫外線／触媒分解技術として完成させた。この方法は、実処理規模の装置によるPCB処理の試験で国の廃棄基準を達成すること、および周囲環境への影響がほとんどないことを確認している。

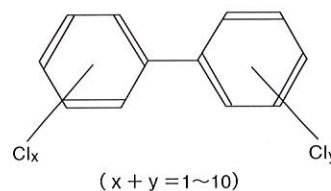


図1. PCBの構造式 ビフェニルの水素が塩素で置換した構造である。その位置、塩素数から理論的に209種類の異性体が存在する。
Structure of PCBs

2 紫外線／触媒法の特長

2.1 溶液反応としての特長

現在のPCB処理においてもっとも重要なポイントは、「住民との合意をいかに得るか」ということである。これについては、技術的には次の要件が挙げられる⁽²⁾。

- (1) 処理に付随してダイオキシン類などの有害物質を生成しない。
- (2) 小型・分散型システムである(大規模集中型の処理、すなわち“他所”のPCBを処理することへの理解が得られない)。
- (3) 大気経由の汚染がないことを確認できる、すなわち排ガスに含まれる有害物質の連続モニタを行い、問題がないことを証明できる。

紫外線／触媒法および化学法は溶液中の脱塩素反応であ

り、これらの要件をいずれも満たすことから、現在の処理法として期待が大きい。日本の各社が開発した化学法は国際的に評価が高く、国ではこの状況を踏まえ処理基準として0.5ppm(0.5mgPCB/kg油)を設定した。この値は、一般的な諸外国の基準の50ppm(もっとも厳しい基準で2ppm)よりはるかに低い値となっている⁽³⁾。

2.2 化学法との比較

化学法はPCBの脱塩素によりピフェニルとする反応である。しかしながら、PCBは化学的に安定な物質であり、この反応を起こす条件が各種の方法の特長となって現れる。この条件として、特殊な溶媒(1,3ジメチル-2-イミダゾリジノンなど)を用いるか、反応性の高い物質を添加する(カリウムターシャリーブトオキサイド、金属ナトリウム分散体など)ことが提案されている。しかし、いずれも溶液を加熱して反応を促進させているものの、処理には数~10時間を要している^{(3), (4)}。

PCBに紫外線を照射するとそのエネルギーを直接吸収し塩素の分離を引き起こすので、脱塩素に反応性の高い溶媒や物質を添加する操作や溶液の加熱が不要である。また、照射した紫外線と溶媒との反応は少なく、副生成ガスが発生しないので、溶液中にパージガスを通し発生ガスを取り除く操作も不要である。ただし、PCBの分解が進みピフェニルの存在量が増加すると、これが紫外線の吸収体となり分解効率が低下してくる。

そこで、紫外線の照射を終了し、ピフェニルが反応阻害要因とならない触媒反応工程に切り換える。触媒反応は高塩素数に比べ低塩素数のPCBの分解速度が速いが、紫外線処理により多くのPCBは低塩素数になっており、速やかにPCBから脱塩素していく。試験ではそれぞれの工程を30分以内で終了できることを確認している。これを、処理に10時間程度必要な化学法と比べると、化学法で1回処理する間に20回の処理を行えるので、同じ規模の装置では20倍の

PCBを処理できる利点がある。表1に、紫外線/触媒分解法と化学法の比較をまとめた。

表1. 紫外線/触媒法と化学法の比較

Characteristics of UV/catalyst process and chemical process

項目	紫外線/触媒法	化学法
処理条件	溶液温度	50~70℃
	圧力	常圧
	処理時間	~30分
生成物質	排ガス	なし
	固体	NaCl(高純度)
	廃液	生成物質の分離が容易(溶媒はリサイクル)
		反応生成物質の分離が困難(溶媒は焼却(燃料化)するケースが多い)

3 紫外線/触媒分解システム

3.1 システムの概要

紫外線/触媒分解法によるPCB処理装置の構成を図2に示す。分解処理の前処理としてPCBをイソプロピルアルコール(IPA)中に水酸化ナトリウム(NaOH)とともに数%の質量濃度で溶解する。

溶液は紫外線を照射することによりPCBの95~99%を脱塩素反応させる。照射する紫外線の波長は、254nmで光源には水銀ランプを用いる。ランプは石英の保護管内に設置し直接溶液とは接しない構造で、ランプ管壁の汚れを防止するとともにメンテナンスを容易にしている。PCBから脱離した塩素は溶液中に溶解しているNaOHと反応し、NaClとなるが、発生後ただちにフィルタで回収するために、溶液を循環系とした。

紫外線照射工程を終了した溶液は、さらに次段の触媒反応工程で99.9995%以上まで脱塩素反応を進める。脱塩素し

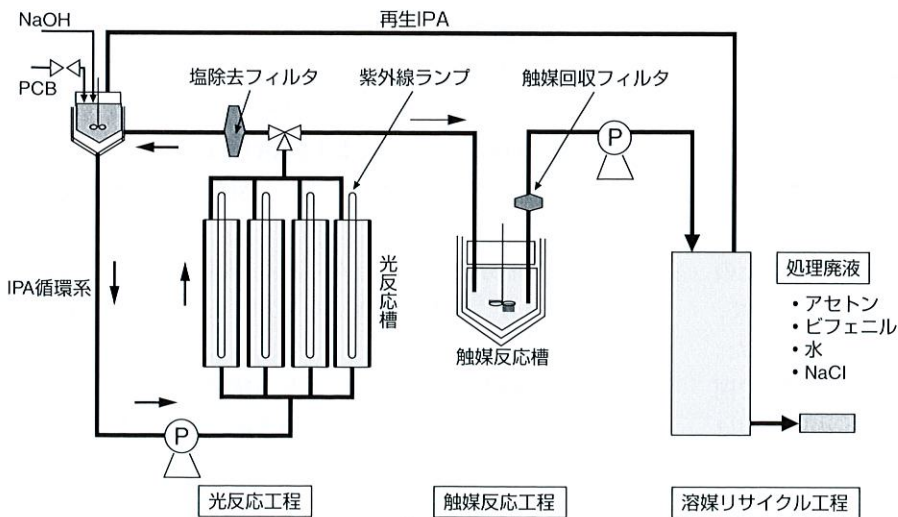


図2. 紫外線/触媒分解法によるPCB処理装置の構成 図中の左上部から投入したPCBを紫外線照射工程で95~99%分解し、脱塩素反応をほぼ終了させる。その後、触媒反応工程で99.9995%以上まで分解させる。反応後溶液は溶媒リサイクル工程で反応生成物質を分離除去し、リサイクルする。

Flow of UV/catalyst process

たPCBへの水素供与対はIPAであり、水素を引き抜かれた結果アセトンとなる。これらの反応生成物質はアルコール中に溶解して存在する。

処理の結果、PCBが分解しビフェニル、NaCl、アセトン、水が生成することになる。溶液中の生成物質は蒸留操作により容易に主成分のIPAから分離することが可能であり、このシステムではIPAは再度PCB処理の溶媒としてリサイクルすることにより、廃棄物の削減を図っている。

3.2 実証試験

実証試験は実規模の装置で、PCBを廃棄基準まで分解できることと、周囲環境への影響の有無を確認することを目的として実施した。実処理規模の装置の外観を図3に示す。

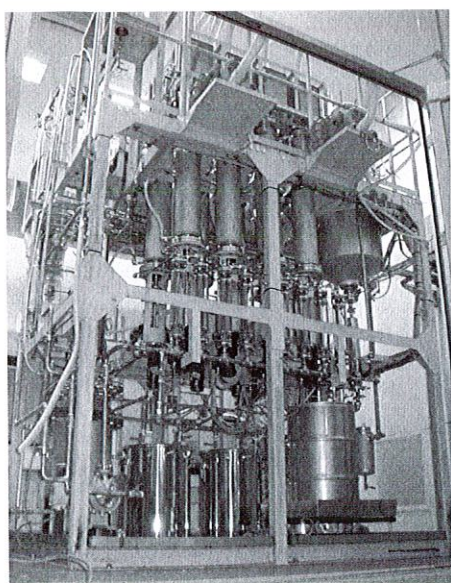


図3. 実証試験装置 紫外線/触媒分解法によるPCB処理実証試験装置で、処理基準の達成と周囲環境への影響を評価した。
Pilot scale facility

この装置の主な仕様は次のとおりである。

- (1) 処理能力 約30kg-PCB/日
- (2) 装置容量 (IPA 容量) 約0.06m³
- (3) 紫外線照射反応槽
 - ・溶液循環方式 (生成塩回収フィルタ付き)
 - ・温度制御機能付き
 - ・紫外線ランプ入力エネルギー (1kW × 8本)
- (4) 触媒反応槽
 - ・溶液は攪拌 (かくはん)
 - ・温度制御機能付き

なお、実処理装置は小型処理装置 (以下、モジュールと称す) を複数台組み合わせ、処理量を確保するとともにメンテナンスによる稼働率の低下を防ぐ計画としている。今

回の試験装置は、1モジュールの規模に相当しており、上記の目的に沿ったものである。

装置性能にかかわる試験結果を表2にまとめる。

表2. 装置性能にかかわる試験結果
Experimental data on destruction of liquid PCBs

項目		処理前	処理後	廃棄基準
処理溶液	PCB	10,000ppm (1%)	0.0014ppm	0.5ppm
	コブラナ PCB (毒性等量)	0.13ppm	<0.001ppm	—
	PCDD/PCDF (毒性等量)	220ppt	<1ppt	—
反応生成 NaCl	PCB	—	0.006ppm	0.5ppm
	コブラナ PCB (毒性等量)	—	<0.001ppm	—
	PCDD/PCDF (毒性等量)	—	<1ppt	—
反応生成物買取支	塩素	210g	208g	回収率 99%
	ビフェニル	—	4,500ppm	80%
	アセトン	—	4,900ppm	70%

毒性等量：化合する塩素の位置ごとの毒性を換算して全体の毒性として評価した結果
PCDD：ダイオキシン PCDF：フラン
ppm：全体質量中の1/10⁶ ppt：全体質量中の1/10¹²

PCBは、当社で保管していたPCB (事前の分析結果からコンデンサ絶縁油と推定している) を使用し、1回の処理で0.6kg (試験条件により最大3kg) を処理した。いずれの試験結果も国の処理基準 (0.5ppm) 以下の0.001ppmまで分解しており、再現性も良好であった。また、PCB中には極微量であるがダイオキシン類が含まれているが、これも処理後には検出限界以下まで分解していることを確認した。さらに、その他の有害物質とし有機塩素化合物全般を測定したが処理溶液中には検出下限以下であった。

生成物質は反応メカニズムから予想したとおりの収支を得ている。脱塩素反応であり、塩素については十分な追跡が必要であるが、PCBに化合していた塩素は処理後のNaClの質量測定により、ほぼ100%回収した。

NaClはフィルタ回収後にIPAで洗浄する操作をしている。回収したNaCl中のPCBおよびダイオキシン類は、いずれも処理基準以下または検出限界以下であった。

この結果から、このシステムによるPCB処理は十分な性能であったと考えている。

試験中の周囲環境の測定結果を表3に示す。試験実施中

表3. 周囲環境の測定結果
Results of monitoring of hazards around facility

項目		処理中	備考
装置周囲環境	PCB	<0.0005mg/m ³	(a)
	PCDD/PCDF (毒性等量)	<0.8pg/m ³	(b)
実験室換気出口	PCB	<0.0005mg/m ³	(a)

pg：10⁻¹²g mg：10⁻³g
(a)：検出限界。環境庁の暫定排出基準値は0.15mg/m³
(b)：環境庁の大気環境指針値 (97/9 環境庁大気保全局長通知)

に装置周辺の環境測定を実施し、PCB、ダイオキシン類とも処理基準以下または検出限界以下であり、周囲環境への影響が小さく作業にも安全なシステムであることを確認している。

4 今後のPCB処理の課題

PCBは電気機器のまま保管されているケースが大多数である。実際に処理するためにはトランス、コンデンサからPCBを抜き取ることになる。抜き取った後の電気機器はPCB汚染しており、何らかの処理が必要となる。抜き取り操作の検討によると、トランス、コンデンサからは、それぞれ装荷したPCBの90%および50%しか回収できない。残りは内部の構成材料に付着または含浸したままである。金属、セラミックスについては洗浄で付着したPCBを除去できることは確認されているが、紙・木などの多孔質材料は内部までPCBが含浸しており、通常の洗浄ではPCB除去が困難である。また、多孔質材料はPCB除去について分析判定も難しく、国の廃棄基準は検討段階にある⁽⁵⁾。

各研究機関で特殊な洗浄技術や真空加熱方式により、十分に除染できることが示され始めたが、まだ処理に多くの時間がかかり課題として残っている。しかしながら、国ではできるところから処理を進めるよう方針を打ち出しており、まずはPCBの処理を開始することが求められている。

5 あとがき

PCBは、93年の厚生省の調査ですでに約7%が不明・紛

失していた。近年では企業の倒産、担当者の移動の際の情報伝達不足による紛失や不適正処分が指摘され、環境への流失の増加が懸念されている。環境庁では“リスクコミュニケーション”を推進し、処理推進者と住民との対話により処理のコンセンサスを作ろうとしている⁽³⁾。

しかしながら、現在、国内ではまだPCBの処理が実現しておらず、一刻も早く処理が開始できることを期待している。

文献

- (1) 平岡正勝. 日本におけるPCB処理の現状と将来動向. PCBに関する国際セミナー. 1996, p.B-1-27.
- (2) 細見正明. POPsの化学的分解処理技術. 廃棄物学会誌. 9, 3, 1998, p.12-17.
- (3) PCB混入機器等処理推進調査検討委員会. PCB処理の推進について(中間報告). 1997.
- (4) PCB混入機器等処理推進調査検討委員会. PCB処理の推進について(第2次報告). 1998.
- (5) 片山徹. 6月17日に基準施行. 地球環境. 3, 1998, p.20-23.



西澤 克志 NISHIZAWA Katsushi, D.Sci.

電力システム社 原子力事業部 原子力システム設計部主務, 理博。PCB処理技術開発に従事。日本物理学会, レーザー学会, 日本機械学会会員。
Nuclear Energy Div.



小原 敦 OHARA Atsushi

電力システム社 電力・産業システム技術開発センター 原子力技術研究所主査。化学システムの開発設計に従事。日本原子力学会, 化学工学学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center