

有害廃棄物の水熱分解処理

Hydrothermal Treatment of Toxic and Hazardous Wastes

山崎 伸道*

Nakamichi Yamasaki

1. はじめに

有機有害廃棄物の中でも、シアンやニトリルのように反応性の高いものは酸化や還元処理をすることによって容易に分解処理をすることができる。しかしまた有毒作用を発現する目的で製造されるものには、化学兵器を起源としたもの、あるいは殺虫・殺菌剤、除草剤などは、毒性と同時に効果の持続をはかるために安定化させるなどの工夫がなされており、これらの環境汚染から現在ではその多くは使用や製造が禁止されているものも多い。一方大量に製造されたフロンやPCBなどはその安定性のために環境中でも生物分解が期待できず、むしろ環境生物に濃縮されるなどの理由から環境汚染物質として製造が禁止され、あるいはされようとしているものの、分解方法が確立されていないために社会問題化している。これらの物質の処理方法がいくつか提案されている^{1)~5)}が、どの方法も多くの難点を抱えている。

水熱条件すなわち、高温・高圧の水系の反応では図-1に示した飽和蒸気圧曲線を境にして臨界点までは水と蒸気の混合相であり、有機物質はこの両相に分配して、それぞれを反応媒体とした異なった反応が共存することになる。またこの両相の消失する臨界点を境にしてその下方領域では気相の性質が強く、また無極性有機物をよく溶解し、ラジカル反応の好適な媒体となる。また飽和蒸気圧曲線の上方では液相の性質が強く、この領域では無機化合物などの塩をよく溶解するばかりでなく、イオン化合物や結合に電子的な偏りをもつ極性有機化合物の分解によるイオンの生成反応の好適な反応媒体となる。毒性の有害有機物質の殆どは極性の高い化合物であり、従って溶液の性質のつよい溶液相の中で反応は加速される。

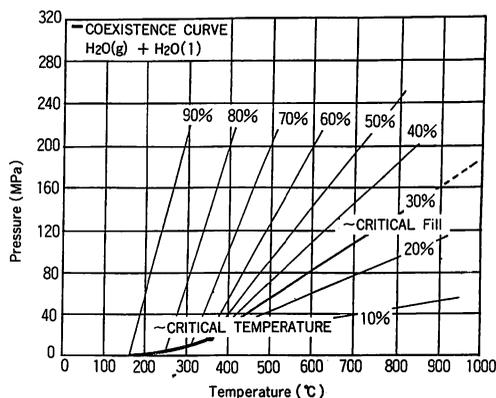


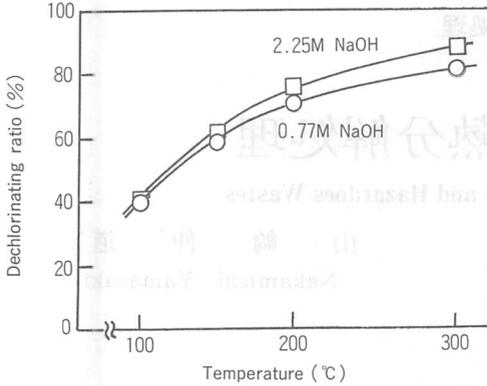
図-1 水の飽和蒸気圧曲線

バッチ式のオートクレーブを使用する場合には飽和蒸気圧下で行うことが多く、その場合にはイオン積の極大領域である 300-330°Cの温度範囲を使用すればよいことになる。またチューブリアクターによる連続処理を行う場合には圧入ポンプによる圧力調整ができるので、飽和蒸気圧よりも高い圧力で操作できるので、より低温側でより高いイオン積条件下で反応を加速することも可能である。

2. トリクロロエタン、フロンなどの水素を持つ飽和脂肪族有機塩素化合物^{6)~8)}

有機塩素系化合物の水熱分解反応はいわゆる加水分解反応として説明されるが、その詳細は不明である。結果として塩素結合位置が水酸基といれかわる場合が多いのでそう説明される場合が多い。トリクロロエタンの分解反応の例を図-2に示す。トリクロロエタンと水酸化ナトリウム水溶液をかき混ぜ用のボールとともに図-3に示した小型のオートクレーブに入れ、図-4に示した振り混ぜ式の誘導加熱炉の中でかき混ぜながら高速昇温、かつ温度到達直後に冷却、取り出し、液中の塩素イオン量を分析し、その量から分解率を求めた

* 高知大学理学部教授・附属水熱化学実験所長
〒780 高知市曙町2-5-1



1,1,1trichloroethane : 0.5g, NaOH soln : 5 cm³,
 ○ ; 0.77M-NaOH, □ ; 2.25M-NaOH
 反応時間: 到達温度で10分, 昇温速度; 50°C/min

図-2 アルカリ水熱条件下でのトリクロロエタンの脱塩素分解

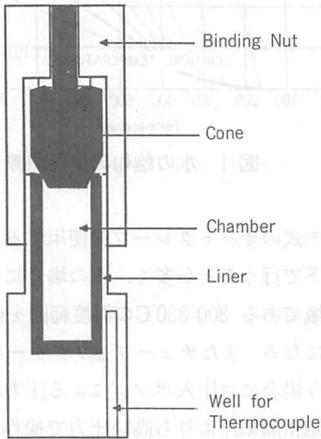
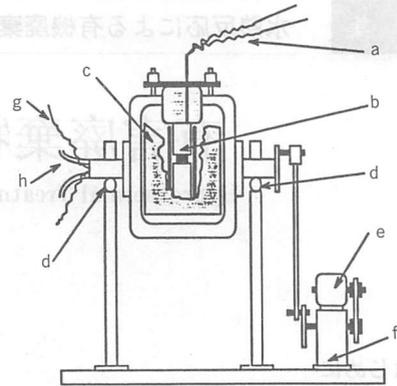


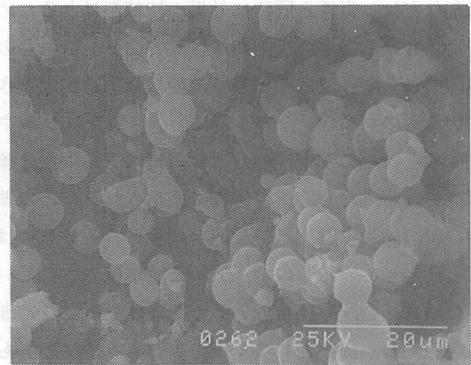
図-3 小型オートクレーブ

ものである。200°C程度の低温で完全に分解し、かつ同時に写1に示したような微小球状の炭素が生成する。このような炭素の生成は反応が単に塩素位置が水酸基に求核的に置換するようなものではなく、塩素と同時に水素も同時に引き抜かれなければならない。Bottini, Roberts⁹⁾は1957年クロロベンゼンの加水分解について反応機構を調べ、まず最初に脱塩化水素反応がおこることを立証している。この隣接位置の塩素と水素から最初の脱塩化水素反応がどのようにして起こるかは、これらに配位する水分子が作用していると考えられるが、その点は分からない。しかし、クロロベンゼンの場合には脱塩化水素反応によって生じたベンザインにさらに水が付加して、フェノールになると説明してい

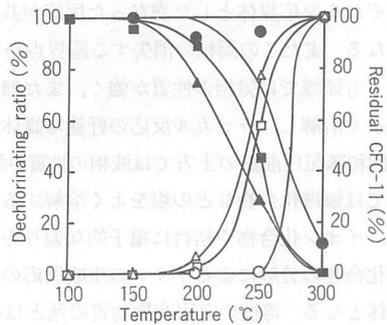


a) Thermocouple b) Autoclave c) Copper tube (induction coil) d) Ball bearing e) Motor f) Reduction gear g) Lead wire for alternating current h) Cooling water

図-4 振り混ぜ式誘導加熱炉

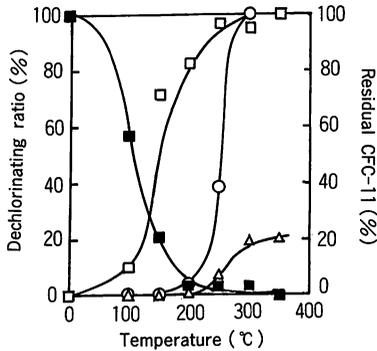


写1 トリクロロエタンの脱塩化水素によって生成した微小球状炭素



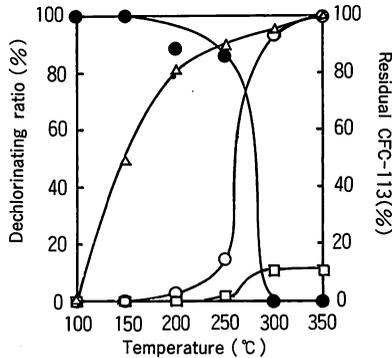
CFC-11; 5w%, 4M-NaOH; 10cm³,
 ○●: 29% □■: 58% △▲: 87%,
 反応時間; 30分, 昇温速度; 40°C/min

図-5 NaOH性アルカリ水熱条件下におけるCFC-11の脱塩素分解



CFC-11 ; 5w%, メタノール4M-NaOH等量混合溶液; 10cm³, 充填率; 58%, 反応時間; 30分, 昇温速度; 40°C/min

図-6 メタノール-NaOH混合溶液系水熱条件下におけるCFC-11の脱塩素分解



CFC-113 ; 5 w%, メタノール4 M-NaOH等量混合溶液; 10cm³, 充填率; 58%, 反応時間; 30分, 昇温速度; 40°C/min

図-7 メタノール-NaOH混合溶液系水熱条件下におけるCFC-113の脱塩素分解

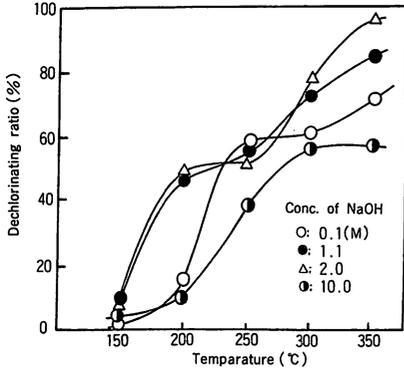
る。トリクロロエタンやジクロロメタンのように塩素と同数の水素がある場合に炭素が生成した理由は全塩素が全水素と脱塩化水素反応をおこし、その結果炭素が生成したと思われる。球状炭素を生成した理由はかき混ぜによってできる水溶液内の球状コロイドとなったトリクロロエタンと水溶液との界面での反応によってコロイド形状がそのまま残ったものと考えられる。

水素を含まないフロンのような場合には、脱塩化水素反応は起こさないが、脱ハロゲン反応によって分解する。この場合の反応機構は不明である。図-5にはCFC-11の場合の未反応CFC-11と溶液内のハロゲンから算出した脱塩素率をオートクレープ内の溶液充填比率を変化させた場合で比較したものである。ほぼ

200°Cから分解が起りはじめ、約300°Cで分解反応が完了している。脱塩素率と未反応CFC-11量変化はほぼ対照的であり、交差位置が丁度50%であり、合計が100%であることから、反応は安定な中間有機塩素化合物などをつくらず、一気に脱塩素分解が進むことを示している。また充填率が高いほど反応が進みやすいことから、反応は気相中蒸気での加水分解というよりは溶液内での反応が起こりやすいことが分かる。CFC-11の水への溶解度は非常に低く、溶液内での反応がおこる場合でも気体-液体の界面付近での反応が主体であると思われる。従って、溶液内へのCFC-11の拡散あるいは溶解量を大きくすることによって反応はさらに加速されることが予想される。フロンの溶液への溶解度を大きくさせるためにメタノールを添加し、その効果を調べた。結果を図-6に示す。○は水酸化ナトリウム水溶液のものの脱塩素率を、△はメタノールだけの脱塩素率、そして□及び■は水酸化ナトリウム水溶液とメタノールの等量混合溶液を加えた場合の未反応CFC-11と脱塩素率を示したものである。メタノールの添加によって分解温度は極度に低温度になり、メタノールの添加効果が非常に大きいことが分かる。またこの場合の未分解CFC-11曲線と脱塩素曲線はその交差位置が下方にずれ、有機塩素系中間生成物の存在を示唆している。反応溶液からは蟻酸が検出され、メタノールは単に溶解度を増加させるためだけではなく、反応に大きく関与していることを推察させた。図-7にはCFC-113の場合の同様の実験結果を示す。○および●は脱塩素率と未反応CFC-113を△はメタノールを添加した場合の脱塩素率、□はメタノールだけの場合の脱塩素率である。炭素鎖が1のCFC-11と炭素鎖2のCFC-113では分解挙動はほぼ同じであることが分かる。この場合の分解生成物として、蟻酸と同時に酢酸が検出された。反応の機構について、フロンとメタノールの間に酸化-還元反応が生じていることを推察させるがその反応機構については不明である。

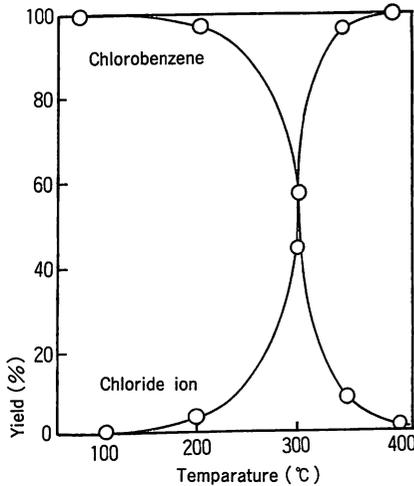
3. BHC, クロルベンゼン, 4-クロルビフェニル, PCB そしてダイオキシンなどの環状有機塩素化合物⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾

有機塩素系の化合物の中でもベンゼン環に結合した塩素は比較的分解しにくい。しかも塩素の数が少ない程分解が困難である。BHC (123456ヘキサクロシクロヘキサン) のような場合には図-8に示したように200°C以下でまず半分量の塩素が脱離するが、脱塩化



BHC-0.5g, NaOH; 5 cm³, 充填率; 50%, 反応時間; 10 分, 昇温速度; 50°C/min

図-8 NaOH性アルカリ水熱条件下におけるBHCの脱塩素分解

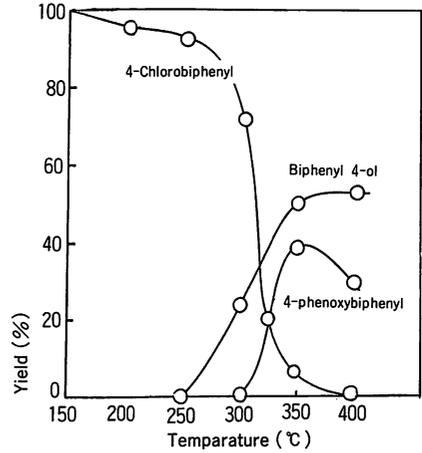


クロルベンゼン-0.5g, 5 M-NaOH; 5 cm³, 充填率; 50%, 反応時間; 10分, 昇温速度; 50°C/min

図-9 NaOH性アルカリ水熱条件下におけるクロルベンゼンの脱塩素分解

水素反応によっていわゆるトリクロルベンゼンをつくる。こうして生成したトリクロルベンゼンからの塩素の脱離は困難なために、50%塩素脱離以降は一度飽和プラトー状態をつくり、300°C以上ではじめてトリクロルベンゼンからの塩素の脱離がはじまることになる。

図-9および図-10にはクロルベンゼンおよび4-クロルビフェニルの脱塩素分解の温度変化を示す。この両者の脱塩素率はほぼ同じ挙動をとることが分かる。4-クロルビフェニルの場合はPCBの最も塩素数の少ない化合物と考えることができ、いわゆるモデル化合物として分解の過程を推論することができる。クロルベ



4-クロルビフェニル-0.5g, 5 M-NaOH; 5 cm³, 充填率; 50%, 反応時間; 10分, 昇温速度; 50°C/min

図-10 NaOH性アルカリ水熱条件下における4-クロルビフェニルの脱塩素分解

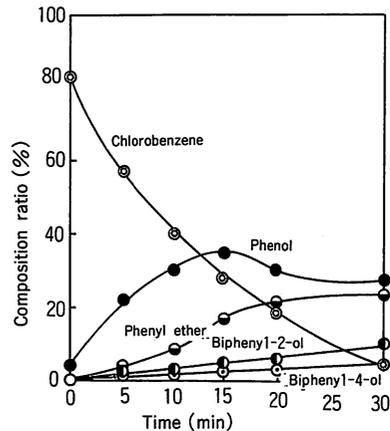
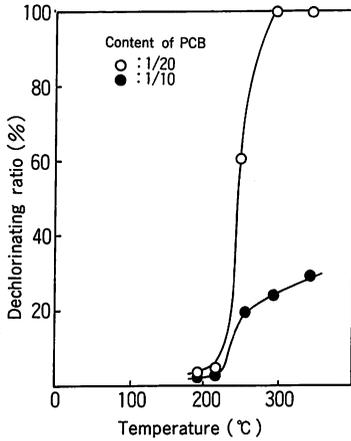


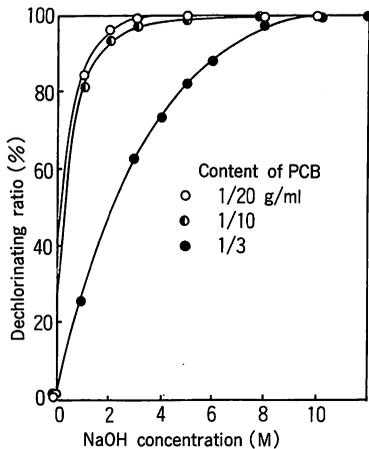
図-11 クロルベンゼンのアルカリ水熱分解生成物の時間変化

ンゼンの分解過程については、BottimiとRobertsのベンザイン機構については前述した。クロルベンゼンの分解生成物の時間変化を図-11に示す。フェノールやフェニルエーテルと同時に biphenyl-2-ol や biphenyl-4-ol の存在を確認した。また図-10に示した4-クロルビフェニルの場合にも biphenyl-4-ol や 4-phenoxybiphenyl と同様に phenylether, biphenyl-4-ol, biphenyl-ether などを確認した。これらの反応生成物から考えれば、脱塩化水素反応は分子内でのいわゆるベンザイン機構および生成フェノールの脱水エーテル化だけでは説明できず、分子間での脱塩化水素縮合反応あるいはビフェニル結合の切断などが同



○ ; PCB 含量 1 / 20 w / v % , ● ; PCB 含量 1 / 10 w / v % ,
5 M-NaOH ; 5 cm³ , 反応時間 ; 所定温度で 0 分 ,
昇温速度 ; 50°C / min

図-12 PCBのアルカリ水熱脱塩素化率(異なった含量の比較)



NaOH soln ; 5 cm³ , 反応時間 ; 所定温度で 0 分 ,
昇温速度 ; 50°C / min

図-13 PCBのアルカリ水熱脱塩素化率に及ぼすアルカリ濃度の影響

時におこっていると思われる。また加水分解と脱水縮合によるエーテル化はおなじ水溶液内での平衡反応というよりは気相では脱水縮合によるエーテル化、そして液相では加水分解が主体となると考えられるが、反応の詳細は気相、液相の充填比変化による生成量の変化から求めることができるとされる。また分子内の脱塩化水素と分子間の脱塩化水素反応のどちらが優先するかは、溶液内における有機塩素化合物の濃度によって決まると考えられ、大量処理の場合に生成物をどう活用していくかを考慮の上では重要な因子となる。

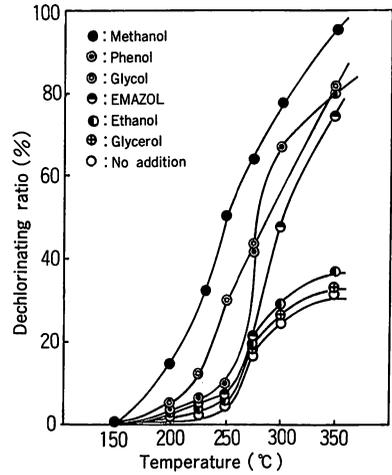


図-14 PCB水熱分解に及ぼす各種添加物の効果

PCBがアルカリ水溶液で加水分解される場合、図-12に示したようにPCBの含量で分解の程度が異なる。この図の脱塩素率は反応溶液内の遊離塩素量と出発PCB中の総塩素量の比を表したものである。この図で示したようにPCBの含量が全溶液に対して10% (g/cc) と5% (g/cc) では300°Cで前者が27%に対して後者は100%脱塩素化されることがわかる。図-13では33, 10, 5% (g/cc) のPCB含量のものについてNaOH濃度に対する脱塩素率を示したものである。PCB含量10%以下では3-4モル濃度で100%の分解が得られる。33%の含量の試料では10モル以上のアルカリ濃度が必要であることが分かる。つまりアルカリの過剰量が多いほど分解も容易にすすむことから、極く微量のPCBを含む液を処理する場合、条件の緩和がはかれることにもなる。これらの反応はNaOH水溶液とPCBのみの反応であり、PCBが水に不溶であることから、水溶液とPCBの界面での反応であることが想像される。従って、PCBと水溶液との界面を増加させるためには界面活性剤による乳化分散によって反応の加速化が期待できる。またアルコールを添加することによってPCBを水溶液に溶解させれば、反応をさらに加速させることができることも予測される。このような観点から各種の添加剤としてメタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン、フェノール、エマゾール(花王アトラスKK製)の6種について反応の加速化を検討した。図-14に示した結果からメタノールの効果が著しいことが分かる。各種温度で得られた反応溶液のn-ヘキサン抽出液のECD-

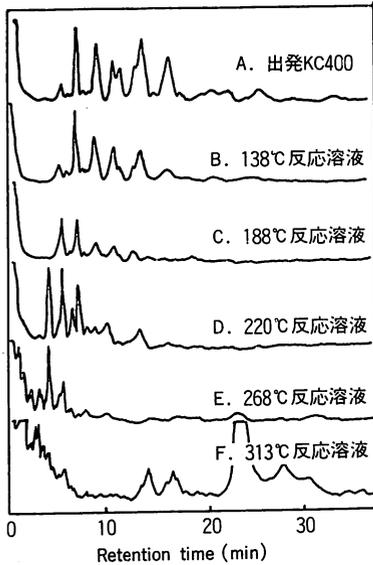
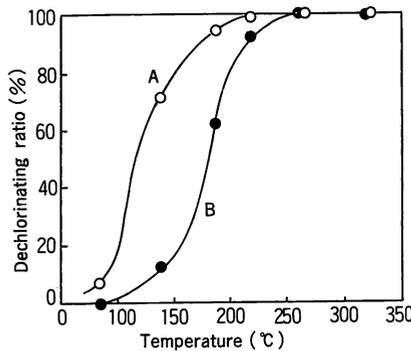
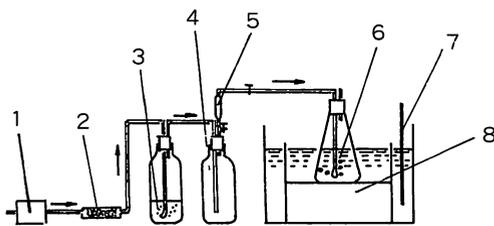


図-15 PCBのアルカリ水熱分解液のn-ヘキササン抽出液のガスクロマトグラム
 検出器-ECD, カラム ; シリコングE, SE-30,



NaOH soln ; 5 cm³, 反応時間; 所定温度で 0分, 昇温速度 ; 50°C/min

図-16 未反応PCBから算出した分解率Aと脱離塩素から算出した分解率Bの分解率



1. エアポンプ, 2. 綿糸フィルター, 3. 純粋, 4. 空き瓶, 5. 流量計, 6. 試料溶液, 7. 温度計, 8. 恒温槽 (30°C)

図-17 PCB水熱処理液のバッチ式生物分解の実験構成

ガスクロマトグラムを図-15に示す。A. は出発原料のKC-400のガスクロマトグラム、B. ~F. にはそれぞれ水熱反応の温度を示す。出発原料(KC-400)は含有塩素分析からビフェニル環に平均4個の塩素が結合した混合物であり、多くの異性体とともに塩素数3と5の存在も考えられる。図-15のガスクロマトグラムA. からは5個以上の塩素原子を持ったPCBの存在によると思われる保持時間の著しく長い幾つかのピークが見られる。反応温度の上昇に伴い、塩素数のより多いと思われる保持時間の長いピークから順次消滅し、より保持時間の短い位置に新たなピークが出現し、300°C以上ではこの傾向が顕著になる。このピークの成分は加水分解によって生じた水酸基が分子間で脱水をしてビフェニル環が縮合したものであると思われる。これはフェノールがこの条件下でフェニルエーテルを生成する事実からも類推される。図-16はガスクロマトグラフによる未分解PCB量から算出した分解率と、水溶液内の塩素イオン量から算出した分解率を比較したものであり、未分解PCB量から算出した分解率はるかに大きな値をとることがわかった。これはビフェニル環に結合した複数個の塩素の加水分解が逐次進み、一個の塩素の加水分解でももとのPCBとは異なった化合物にかわることによる。また反応温度 300°Cにおける反応液中の未分解PCB量については感度 10^{-12} のGC-MSで検出されず、ほぼ100%の完全分解であることが分かった。

PCBの水熱分解液がさらに環境汚染をしない無害物質であることを確認する必要がある。PCBのアルカリ水熱処理液中の有機成分の構造は塩素基の水酸基

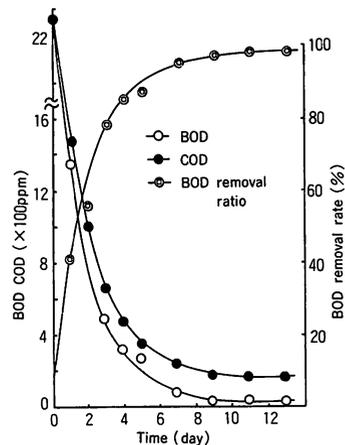


図-18 PCB水熱処理液の生物処理のBOD, COD除去率

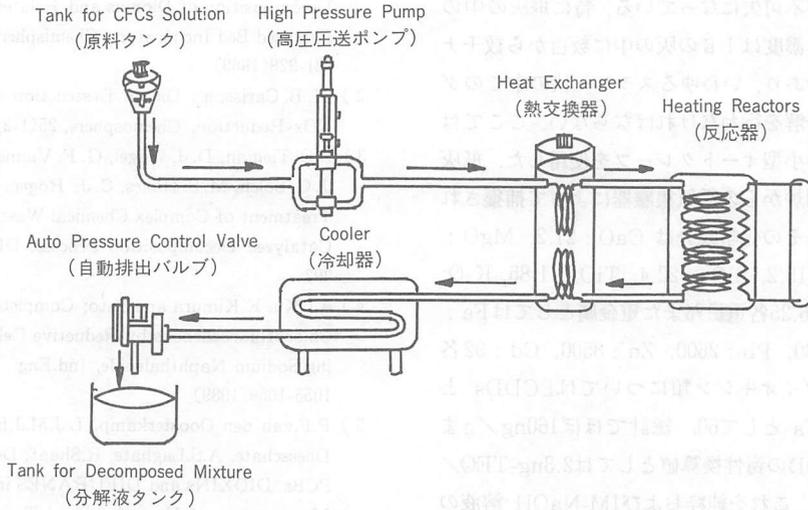


図-19 チューブリアクター連続処理システムの装置構成

カリ水熱処理液中の有機成分の構造は塩素基の水酸基置換体あるいはベンゼン、あるいはビフェニル環のエーテル結合あるいはこれらの縮合物など多種多様のものが考えられるが、塩素は殆ど食塩の形に変化する。食塩以外の有機成分は基本的にはフェノールの性質に似たものであることは臭いからも推察される。これらの物質に対する生物処理が可能であれば、PCBなどと異なり、自然界の環境汚染物質とはならないことになる。図-17は各種変異バクテリアを使用した場合のバッチ式の実験の構成を示したものである。ここで使用した変異バクテリアはアメリカエンザイム社のエンゾバック0, 1500, 2000, 3000, D & S, ペトロバックの混合物である。PCBの分解処理液はKC-400とメタノール性アルカリ溶液（メタノールと 5M-NaOHの等量混合液）に対してPCBを5%混ぜ、350℃で5分水熱処理したもので、未反応のPCBは存在していない。この生成溶液を水で希釈し、BOD-2350ppmのものを生物処理用の出発溶液とした。図-18にBOD, COD除去率を示す。BOD除去率は処理9日目まで98%に達し、かなり良好な結果を得た。水熱処理を行わない液ではBOD値は全く変化を示さず、またグルコースなどの栄養塩中に ppm 量のPCBを混ぜればまた同様にBODは殆ど減少せず、PCBの毒性が明白になると同時に水熱処理液がバクテリアによって容易に処理できることは、分解生成物の環境毒性を殆ど考慮しなくてよいことの裏付けでもある。この事実は他の活性汚泥法による処理も可能であることを示し、PCBなどの環境汚染物質の処理としてもほぼ無害化に成功したと

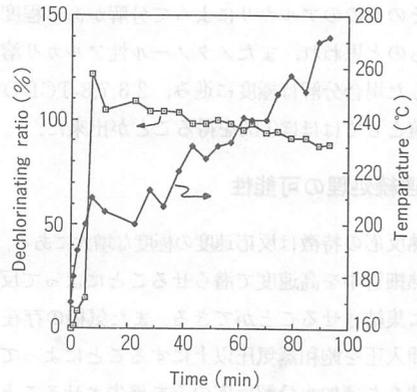
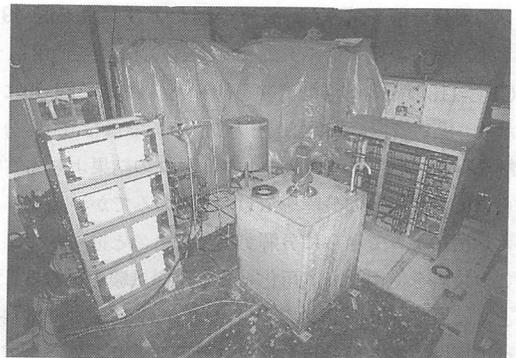


図-20 チューブリアクター連続処理装置によるフロンの分解率の温度変化



写2 チューブリアクター連続処理システムおよびその車搭載写真

言える。

ダイオキシン類はベトナム戦争の枯れ葉剤として有名であるが、わが国においては除草剤として使用され

してその処理が不可欠になっている。特に飛灰の中のダイオキシンの濃度は1gの灰の中に数百から数千ナノグラムの桁であり、いわゆるスラリー状の中でのダイオキシンの分解を行わなければならない。ここでは約60ccの容積の小型オートクレーブを使用した。飛灰は流動床型焼却炉からの電気集塵器によって捕獲されたものであり、その化学成分はCaO:21.2, MgO:4.78, Al₂O₃:15.2, SiO₂:22.4, TiO₂:1.85, K₂O:0.86, Na₂O:6.25各重量%また重金属としてはFe:13000, Cu:730, Pb:2600, Zn:8500, Cd:92各ppm, そしてダイオキシン類についてはPCDDsとして95, PCDFsとして60, 総計ではほぼ160ng/gまた2,3,7,8-TCDDの毒性換算値としては2.3ng-TEQ/gのものである。これを純粋および1M-NaOH溶液のメタノール10%溶液を使用したばあいの結果を図-20¹⁵⁾に示す。蒸留水のみでも分解が相当量進んだ理由は灰そのもののアルカリによって分解がある程度進んだものと思われる、またメタノール性アルカリ溶液を使用した場合分解は極度に進み、2,3,7,8-TCDD毒性換算値としてはほぼ0.00を得ることが出来た。

4. 連続処理の可能性

水熱反応の特徴は反応速度の極度な増大にある。従って加熱細管中を高速度で潜らせることによって反応を容易に集結させることができる。また気相の存在をポンプ挿入圧を飽和蒸気圧以上にすることによって、イオン積をあげ加水分解反応のみを優先させることもできる。筆者らは長さ50メートル内径5mmの加熱細管中を300°C, 420dm³/hrの処理装置を開発、フロンの連続分解を試みた。装置の図および写真を図-19および写2に示す。メタノール性NaOH溶液を使用し、CFC-113の5%溶液で実験を行った。結果を図-20に示す。反応管温度200°C, 圧力20MPaでほぼ100%分解を得た。バッチ型のオートクレーブの結果よりもさらに低温度領域で分解を示し、液相のみでかつ高いイオン積によってさらに分解が進んだものと推察される。この装置を使用し、実用化として基礎試験を重ねることによってトリクレンやPCBあるいはスラリー試料への展開、あるいは化学兵器の処理などほとんど全ての有毒有害物質の水熱分解に応用できると期待される。

参考文献

1) M.Tanaka, I.Watanabe, M.Hiraoka, Y.Takizawa, Y.Masuda, R.Takeshita and K.Yagome; Formation and

Decomposition of Dioxins and Related Compounds in Fluidized Bed Incinerators, *Chemosphere*, 18(1-6), 321-328(1989)

2) K. B. Carisson ; Dioxin Destruction in Catalysts for NO_x-Reduction, *Chemosphere*, 25(1-2), 135-138(1992)

3) T. O. Tieman, D. J. Wagel, G. F. Vanness, J. H. Garrett, J. G. Solch, M. S. Hanes, C. J. Rogers and A. Kornel ; Treatment of Complex Chemical Wastes with the Base Catalyzed Decomposition Process, *DIOXINE'93*, 289-292

4) A. Oku, K. Kimura and Sato; Complete Destruction of Chlorofluorocarbons by Reductive Dehalogenation Using Sodium Naphthalenide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1055-1059(1989)

5) P. F. van den Oosterkamp, L. J. M. J. Blomens, H. J. ten Doesschate, A. S. Laghate, R. Shaaf; Dechlorination of PCBs, DIOXINS and DIFURANES in Organic Liquid, *Management of Hazardous and Toxic Wastes in the Process Industries*, Ed. S. T. Kolactkowski and B. D. Crittenden, Elsevier Appl. Sci., 542-551(1987)

6) N. Yamasaki; Hydrothermal Decomposition of Polychlorinated Biphenyls, *Management of Hazardous and Toxic Wastes in the Process Industries*, Ed. S. T. Kolactkowski and B. D. Crittenden, Elsevier Appl. Sci., 503-512(1987)

7) N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Fujita; Hydrothermal Decomposition of Trichloro-fluoromethane (CFC-11) and 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane(CFC-113) 14th Inter. Symp. Chlorinated Dioxines, PCB and Related Compounds(DIOXINE'94 Vol.19, 343-347 (1994)

8) N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Fujita; Hydrothermal Decomposition of Chloro-fluorocarbons; CFC-11 and CFC-113, 1st. Int. Conf. on Solvo-thermal Reactions (ICSTR-1) 5-2(1994)

9) A. T. Bottini and J. D. Roberts; Mechanism for liquid phase hydrolysis of chloro-benzene and halotoluene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1458-1462 (1957)

10) 山崎伸道, 堅田重作, 叶原悟司, 松岡清; BHCの水熱分解, *水熱化学実験所報告*, 2, 33-35(1978)

11) N. Yamasaki, T. Yasui and K. Matsuoka; Hydrothermal decomposition of poly-chlorinated biphenyls, *Env. Sci. Tech.*, 14, 550-552(1980)

12) 山崎伸道, 細井和幸, 柳沢和道; 塩素化炭化水素の水熱分解によるグラファイトの生成, *日誌*, (11), 1909-1911(1988)

13) 山崎伸道; 環境汚染物質の水熱処理—クロードシステムとしての水熱プロセス—ALPHA, ユニ出版, No. 5(1991)

14) 山崎伸道; 水熱反応を利用した環境問題とエネルギー問題の統合, *火力原子力発電誌*43(8), 912-924(1992)

15) 山口宏, 渋谷栄一, 古野直樹, 須田昇一, 森重敦, 宇山清, 山崎伸道, 西岡守; 水熱処理による飛灰中のダイオキシンの低減, *廃棄物学会誌*, 5(5), 193-201(1994)