

■ 展望・解説 ■

塩素循環システムの構築

Consideration on a Recycling System of Chlorine

河村 光 隆*

Mitsutaka Kawamura



1. はじめに

塩素はソーダ工業のアルカリを製造する過程での副生成物として大量に生成する。歴史的にはアルカリの需要が非常に強いにも拘わらず塩素の需要量によってアルカリの生産量が制限されてきた時代が過去にはあった。その事情は、現代のソーダ工業界においても重要な問題であることは変わらない。塩素の日本での生産能力は年間約240万トンと見積もられており、その用途は多岐にわたる。上水の殺菌処理、薬品、農薬、冷媒、溶媒、消火剤、プラスチック等多くの物質、材料に分布、拡散して消費されている。一方PCB、フロンや非意図的の生成物であるダイオキシン類、トリハロメタン等含塩素化合物は環境毒性、生体毒性の典型物質としてその管理の必要性が叫ばれている。塩素化合物は有用な機能物質として重用される反面、有害な性質が顕在化していることから、無制限に使用することを放置することが看過出来ない状況にある。しかし、そのため塩素化合物を管理しようとするれば、それはソーダ工業に始まり、化学工業ばかりでなく水処理産業や冷媒をも含めて産業構造全体に大きな影響を及ぼす。塩素の代替物質、代替プロセスを提案するにしてもその影響を十分に評価しないと机上の空論となる。それ故勿論塩素化合物それぞれの対処方法を考えることも必要ではあるが、塩素元素の循環を目標に塩素化合物を制御してゆく視点が必要ではないかと考える。さらに代替物質、代替プロセスの提案、評価を行う基盤としての塩素循環モデルを構築することも重要である。ここでは塩素化合物の合理的な使用を行うために今まで欠落していた塩素循環システムの必要性と可能性を考察して塩素化合物使用への問題提起としたい。

2. 塩素循環の現状²⁾

世界のカセイソーダ・塩素の製造能力は1993年現在で約4,800万トン、日本では約400万トンある¹⁾。日本では塩素は食塩の電解により、ほぼ全量製造されている。製造された塩素は例えば図-1のような流れのもとに主要各物質合成へと消費される。図の括弧の中の数値は1993年の生産高(トン)を示す。しかし図においてはプロセスで消費される塩素化合物の量は示していない。塩素ベースで塩ビモノマー32%、塩酸22%、塩化第二鉄9%、液化塩素7%、1-1-1トリクロロエタン4.7%、塩化アンモニウム4%で全体の約8割を占める。それらの用途はそれぞれ塩化ビニル樹脂、試薬、凝集剤、反応原料又は水処理殺菌剤、溶剤、肥料等に主に使用されている。

使用後の処分に関しては信頼できる統計がない。樹脂関係は一部リサイクルされるものの、焼却ないしは埋め立て処分される。溶剤は回収、再生利用もされているものの、最終的には揮発あるいは水に溶解して拡散希釈されている。塩素、塩酸、肥料等も塩素イオンないしは、塩として自然サイクルの流れの中に拡散している。

3. 循環システム構築のための考慮すべき事項

3.1 物質の機能に基づく収支の考え方

塩素化合物の生産量や物性は実に多様である。有毒な物質は一般に生成量は小さくてもその管理は重要である。逆に低毒性の物質であっても量が莫大なものになればその影響は見逃すことができないものとなる。特に塩素化合物の燃焼や埋め立て処理等の廃棄過程で生成する非意図的の有毒物質は循環システムを構築する上でどのようにこれらの問題を評価すべきかという課題を突きつけている。評価軸の一つとしてはそれら個々の物質の生成量が重要である。これを基に塩素化合物の物質収支を例えば地域や国などの系全体について記

* 物質工学工業技術研究所 統括研究調査官
〒305 つくば市東1-1

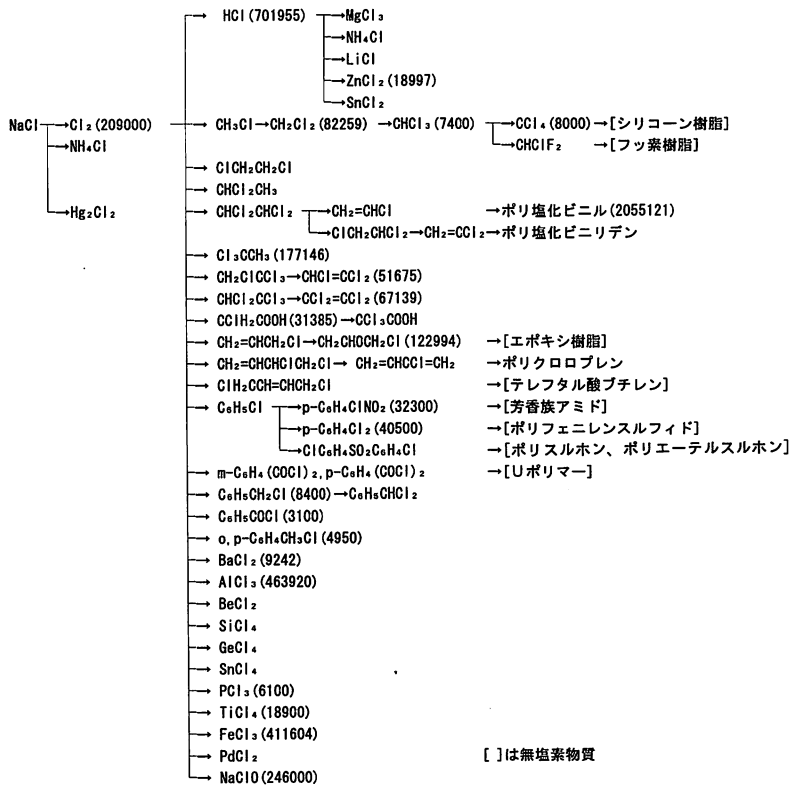


図-1 塩素元素の主要な流れ (括弧の数値は1993年生産高 [トン])

述ることが理論的には可能である。そのことによって物質動態や蓄積量を見積もることができよう。この典型的な例はオランダのRIVM (国立公衆健康環境保護研究所) で開発されたUSES (Uniform System for Evaluation of Substances)³⁾などのツールがある。ただ量的評価のみでは個々の物質の示す様々な機能の重要性を相互比較できないうらみがある。そこで一般に物質の機能を取り入れる指標として等価機能単位という評価単位を提案する。例えばこれは経済学での貨幣単位に相当するものである。経済学では貨幣価値で測った生産額が物質としての重要性を示す一つの指標となろう。けれどもこれは経済的総合指標の性格を有するので、物質の化学的有害性のような経済外的性質を含み得ない。具体的な例で考察してみる。例えば物質の機能の一つである毒性を取り上げる。毒性については急性毒性、亜急性毒性、慢性毒性など化学物質が作用する部位とその影響によって種々の毒性がある。それに応じて試験法も多岐にわたる。試験法を定めれば異なる物質に関する毒性の相互比較が出来る。しかし試験法が異なれば試験結果を相互に比較するこ

とは一般にはできない。試験法間の結果を比較するにはそれら試験法の相互変換が可能とならねければならない。このような場合の常套手段としてある特定の試験法を基準と定めそれに対する相対的加重を合意の上決めて毒性単位を決めて行くこともできよう。その単位を用いれば貨幣価値でその物質の経済収支をとると同じように物質の等価毒性量の収支を取ることがで

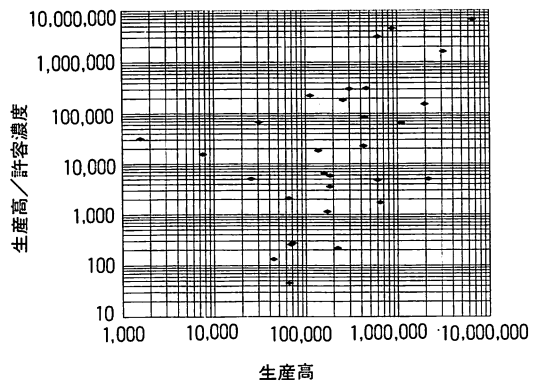


図-2 主要化学物質の年間生産量と許容濃度との相関性

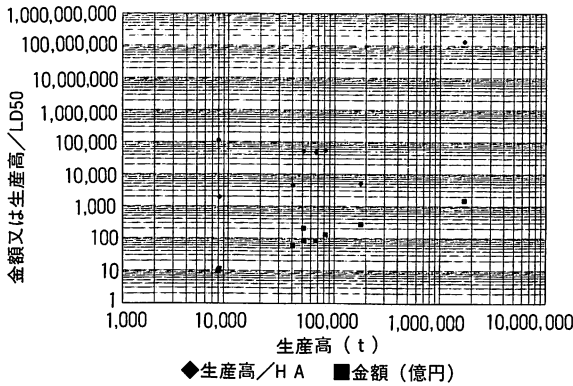


図-3 塩素化合物の生産高と金額、毒性量との相関

き、それによって毒性、より一般的には等価機能単位を指標として物質の重要性の評価が可能となる。あるいは特定の試験法の毒性値で計った毒性量に関して収支をとることも可能である。代表的な塩素化合物の等価毒性値総量と生産額の関係を図-3に示す。これを見ると毒性値総量と生産額とに有意な相関は見られない。表面的には経済価値により物質の生産が行われていることが示唆される。

3.2 エントロピーコストの導入

毒性量に関して収支がとれたとしてもある物質について毒性としての重要性は認識されるが他の機能と比較しての重要性の相対比較がこの状態ではまだ可能ではない。毒性を他の機能との関連において評価するにはリスク評価のような物質が置かれている環境や条件で物質が起因となる影響を考察してそこに客観的なものさしにより物質の種々の機能を総合的に評価して行くという考え方を導入する必要がある。すなわちその物質が出現することによって周囲に与えた影響をその物質の存在をなくして始状態へ戻すのに必要な物質・エネルギーの消費エントロピーの大きさ(エントロピーコスト)を勘定して検討するなどのような手法の確立が必要である。

例としては不適切ではあるが四塩化炭素 CCl₄ の飽和溶解した水が環境水中に拡散してその汚染を除去するために活性炭による吸着を考えてみよう。四塩化炭素の拡散による汚染を元に戻すための最小の仕事は第一次近似として

$$W_{min} = -\Delta E + W_{totalsep}$$

$$\Delta E = nRT_0 \ln(x/x_0)$$

$$W_{totalsep} = nW_0 x_0 / x \text{ (J/mol)}$$

$$W_0 = W_{trans} + W_{sep} + W_{equipment}$$

$$W_{sep} = W_{power} + W_{water} + W_{adsorbent} + W_{reagent} + W_{others}$$

で見積もることができる。ここで $-\Delta E$ は分離によるエクセルギーの減少、 $W_{totalsep}$ は分離の要する総仕事量、 x_0 は拡散前のモル分率、 x は拡散後のモル分率、 W_0 はモル当たりの分離に要する仕事原単位で輸送 (W_{trans})、分離 (W_{sep})、装置製作 ($W_{equipment}$) の仕事原単位から成り立つ。分離仕事原単位 W_{sep} は分離装置運転のための動力 (W_{power})、用水 (W_{water})、吸着剤製造 ($W_{adsorbent}$)、試薬製造 ($W_{reagent}$)、その他 (W_{others}) の仕事原単位の和として表される。また n は一定ではなく四塩化炭素に関する保存則から $n = n_0 / x \cdot x_0$ を満足するように増大する。CCl₄ の溶解度は 800mg/l であり、長期暴露の健康に関する勧告値では 0.071mg/l 以下である。CCl₄ には閾値が存在するのでこれ以下の値に希釈すれば問題とはならない場合であるが物質によってはその閾値が存在しない場合もある。CCl₄ が飽和溶解した 1 mol の水から閾値濃度まで汚染された場合、処理すべき汚染水量は当初の約 11,000 倍に達する。固定層活性炭吸着装置で除去することを考えそれを運転する動力のみを見積もると 13,000J⁴⁾ 程度となるが、これは混合エクセルギー損失 2 J より遙かに大きい。始状態に戻すにはその他の仕事を全部勘定することが必要である。この仕事をするのに要したエントロピーが消費エントロピーとして計算される。これらを計算するには LCA のインベントリーデータベースが必須である。

3.3 リサイクル必要条件

物質の生産量の違いと毒性の強さの違いがトレードオフの関係となっている場合が多い。リサイクルを考える場合の技術について経済的判断のみではなく、例えば熱力学的な判断基準のようなものがあれば望ましい。

物質の循環システムを構築する場合の必要条件について井野⁵⁾ が考察している。まず物質の資源価値或いは材料機能の面からリサイクル可能性は評価指標 = $\Delta S_{RM} - \Delta S_{VM}$ が少なくとも負でないことが必要である。ここで ΔSVM は処女原料から合成する処理プロセスでの全エントロピー変化量、 ΔS_{RM} は市場から回収、精製、転換して得るリサイクルプロセスでの全エントロピーの変化量である。次に物質の毒性価値あるいは環境負荷からリサイクル可能性の制限が生じる。この評価軸としては予想環境濃度 (PEC) と予想環境無影響濃度 (PNEC) との比 (PEC/PNEC) や予想暴露量 (EHE) と予想無影響暴露量 (EDLC) の比 (EHE/EDLC) をとり、それらの値が 1 未満である

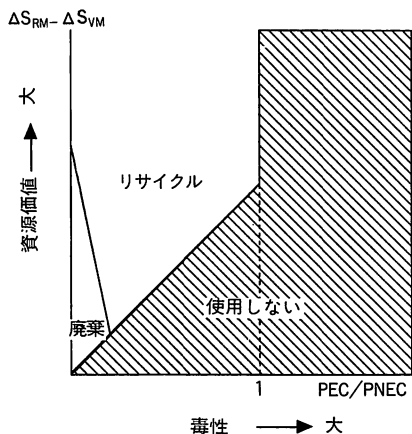


図-4 リサイクルの条件

ことが物質のリサイクルを許容する他の一つの必要条件となる。第三はリサイクルに必要なエントロピーコストと廃棄のエントロピーコストの大小からくる制限である。第四は資源価値と毒性による環境汚染の回復に必要なエントロピーコストとの比である。この四つの条件を概念的に図示したのが図-4である。斜線を施した部分に入る物質は使用しないことを原則とすべきである。またこのような図を各物質について検討することが必要である。

4. 循環システムのスキーム

具体的な塩素循環システムについて自然の塩素のプールは海水中溶けている塩素イオン、或いは地層中の岩塩等の無機物である。海水あるいは岩塩から食塩として採取された塩素は食塩水の電気分解により単離される。この電気分解の他の主生成物であるアルカリの需要は増大する一方である。しかしアルカリ、塩素の収支が電気分解の製造法から崩せないとすれば産業構造の柔軟性を維持するためにも需要が今後漸次減少すると予測される塩素を一時的に貯蔵する物質を選定し、その物質の安全総合管理を適切に行う必要がある。そこで塩素循環スキームとしては可能な限り①代替物質或いは代替プロセスを開発して置換する。この典型的な例は冷媒や洗淨剤としては性能が最も優れたフロン類を代替する物質あるいはプロセスを開発する現在進行中のプログラム⁷⁾である。次にどうしても塩素化合物を代替できる物質が見いだせない場合は②再使用、再生使用を行うシステムを創り上げることである。そして各物質の流通量が需要構造に合わない場合を調整するために塩素貯蔵溜をその中に組み込む必要がある。

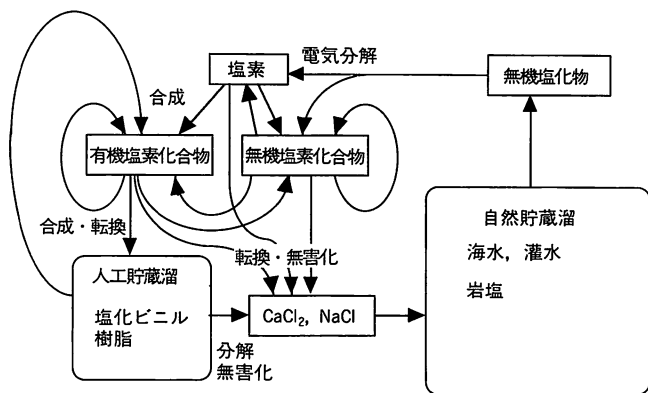


図-5 塩素循環システムの概略スキーム

③貯蔵溜から溢れた場合や、使用・廃棄過程において塩素化合物を分解・無害化ないしは転換・無害化してアルカリ塩ないしはアルカリ土類塩の形で自然のサイクル系中へ排出する、を提案する(図-5)。このスキームでの特徴はリサイクル系の中に塩素貯蔵物質を意識して持ち込むことにある。この塩素貯蔵物質の候補としては塩素の需要構造の中で塩素化合物としては毒性がなく、しかも塩素含有量が高い物質である塩化ビニル樹脂がある。塩化ビニル樹脂は可塑性に問題はあるが、塩素を貯蔵する機能としては他の含塩素有機化合物の使用寿命と比較しても長く優れている⁸⁾。一方②の過程で検討するに足る反応は表1に示すように種々の反応があるが、3章で述べた視点をもっと精密化してその評価指標を実験的に求めその値から適切なプロセスを構成すべきであろう。

生産量が小さくても毒性量収支から高得点を得た物質については本質的には使用を禁止するなどの措置が必要となろう。課題は非意図的物質の生成で而も毒性が強いものに対してである。ダイオキシン類やトリハロメタン類など一旦生成すると分解しにくく、安定であるためその毒性が長期に残存し、蓄積されてゆくことが問題となっている。これらの物質の生成は有機塩素化合物の分解ないしは、殺菌や漂白などの塩素処理過程で生成する。前者は生成しないような分解法の検討が進められており、早急に技術として確立されよう。後者は塩素を使用しない代替法の開発と採用を押し進める必要がある。

5. おわりに

有機塩素化合物は個性的でかつ安定であるが故に様々な問題を引き起こしてきた歴史がある。最近もエンド

表1 有機塩素化合物の無害化, 有効利用への適用反応例⁶⁾

<p>1 無害化反応</p> <p>高温熱分解反応 PCB >1173K, >1.5s → CO₂, H₂O, HCl, Cl₂ PCDD, PCDF</p> <p>接触分解法 CHCl₂CH₃ → SiO₂/Al₂O₃→CaO/MgO→NiO→CO₂, H₂O ↳ → CaCl₂/MgCl₂</p> <p>高温水素化反応 R-Cl+H₂→ R-H+HCl >580°C</p> <p>紫外光分解反応 CHClCCl₂+H₂O+3/2O₂→2CO₂+3H⁺+3Cl⁻ C₂Cl₄+2H₂O+O₂→2CO₂+4H⁺+4Cl⁻ 触媒活性 ZnO>TiO₂>WO₃>TiNbO₇>Nb₂O₅</p> <p>電極還元反応 C₆Cl₆→C₆HCl₅→1, 2, 4, 5-C₆H₄Cl₄→1, 2, 4-C₆H₃Cl₃→C₆H₄Cl₂→C₆H₅Cl C₁₂Cl₁₀+10H₂O→C₁₂H₁₀+10HCl C₆Cl₆+6O₂→6CO₂+3Cl₂</p> <p>過酸化による分解 C₂HCl₃+2MnO₄⁻→2CO₂+3Cl⁻+H⁺+2MnO₂ 3C₂Cl₄+4MnO₄⁻+4H₂O→6CO₂+12Cl⁻+8H⁺+4MnO₂</p> <p>オゾンによる分解 2CHClCHCl+2O₃→4HCClO+2O₂ CH₂CHCl+O₃→HCOOHCClO</p>	<p>2 有効利用</p> <p>塩素化反応 2CCl₄→C₂Cl₄+2Cl₂ 2CCl₄+C₂H₄+O₂→2C₂Cl₄+2H₂O 2CCl₄+2C₂H₄Cl₂+2O₂→3C₂Cl₄+4H₂O</p> <p>塩素増感光酸化反応 C₂H₂Cl₄→COC₂Cl₂, CO, HCl C₂Cl₄→CCl₃COC₂Cl, CCl₂</p> <p>アルコール類との共熱分解 CHCl₂CHCl₂+CH₃OH→CHClCCl₂+CH₃Cl+H₂O CH₂ClCHCl₂+CH₃OH→CH₂CCl₂+CH₃Cl+H₂O CCl₄+2CH₃CH₂OH→CO₂+2CH₃CH₂Cl+2HCl</p> <p>チオール、スルフィドの生成 2C₆Cl₆+Na₂CS₂+2NH₃→2C₆Cl₅SH+NH₄SCN+2NaCl C₆H₄Cl₂+2Me₂CHSNa→C₆H₄(SCHNe₂)₂+2NaCl C₆H₅Cl+MeSNa→C₆H₅SMe+NaCl C₆H₅SM₂+MeSNa→C₆H₅SNa+Me₂S nRX+nNaS_x→(RS_x)_n+2nNaX</p> <p>不均化、トランス塩素化反応 2C₆H₅Cl→C₆H₆+C₆H₄Cl₂ 2C₆H₄Cl₂→C₆H₅Cl+C₆H₃Cl₃ 2C₆H₃Cl₃→C₆H₄Cl₂+C₆H₂Cl₄</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

クリン類似化合物として長期低暴露時の害が話題となっている。図-6に示す如く物質の機能の作用する時空スケールとそれが汚染となってフィードバックしてくるスケールとは後者がはるかに遅く、大きい。それ故特異な機能を示す含塩素有機化合物について塩素を主役としてその生産、消費から廃棄まで含めLCAの枠を拡大して循環の視点から物質の流れを制御して行くことが将来に禍根を残さないために必要だと考える。ここでは具体的なデータに基づく議論をしなかったのは現時点では問題意識のみで研究にも着手していない現状の現れであり、その点に関してはご容赦をお願いしたい。

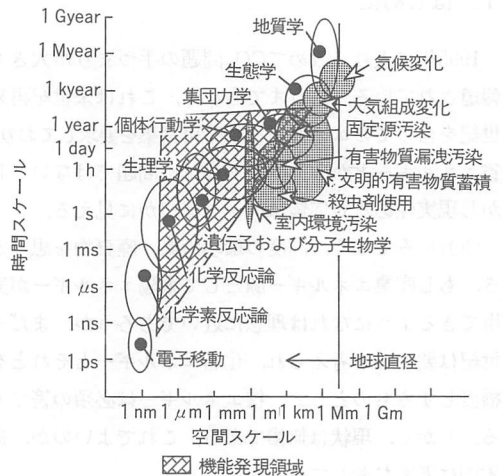


図-6 汚染の時間的・空間的スケール

参考文献

- 赤松伸一；世界のクロール・アルカリ産業の中長期ビジョンと日本のクロール・アルカリバランスとの相関について，ソーダと塩素，Vol.47 (1995)，100-110
- 日本ソーダ工業会；塩素使用等の実態に関する調査研究報告書—環境負荷低減技術等の現状と展望，ソーダと塩素，Vol.44, No.521 (1993)，207—280
- T. G. Vemeire et al.; Chemosphere, Vol.29, (1994)，23 / D. T. Jager et al., ; ibid, Vol.29, (1994)，p319 p353
- 化学工学協会；化学工学便覧(1968)，798
- 井野博満；まてりあ，Vol.33, (1994)，909-912
- 篠田清徳，中村忠；有機塩素化合物の反応—無害化処理と有効利用—，ソーダと塩素，Vol.47, (1995)，303-319
- 圧縮式ヒートポンプ用新規冷媒研究開発評価報告書，(1996)，新エネルギー・産業技術総合開発機構
- 塩化ビニル樹脂製品のライフサイクル評価報告書 (1995)，塩化ビニルリサイクル推進協議会
- ホルモンに化ける化学物質，NEWSWEEK 199.4.3 p56
- 河宮信郎；高度技術社会のパースペクティブ研究成果報告書 (1995)
- 平成5年工業統計表 (1993)，通商産業大臣官房調査統計部