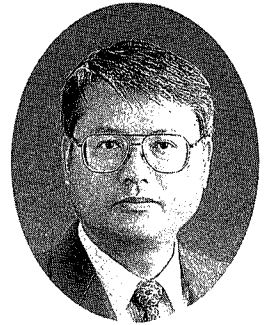


PCB 処理技術について



川井 隆 夫

技術開発本部
研究開発部
主任研究員
工学博士

まえがき

PCBは化学的、熱的に安定で変質しにくいこと、電気絶縁性が高いことから、主にトランスやコンデンサーなどの電気機器の絶縁油及び熱交換器の熱媒体、そしてノンカーボン感圧紙などに用いられてきた。化学記号で表すと第1図のような構造をしており、塩素の数や結合位置によって209種の同族体がある。

PCBはフロンや他の合成化学物質と同じように我々にとって非常に有用であったが、製品としてのPCB中に含まれる不純物が問題となること明らかになってきた。また、PCBの塩素の数と結合する位置によっては、ダイオキシンと同等の毒性を示すもの(コプラナーPCB)があることも明らかになってきた。

環境中に拡散したPCBは、微生物にとり込まれて生態系の食物連鎖により、魚や動物の脂肪に濃縮蓄積されてきている¹⁾。PCBは油によく溶解することと非常に安定で分解しにくいことから、一旦体内に蓄積されるとなかなか分解、排出されない。一方、生体に及ぼす影響に対して、他の化学物質と複合的

に作用して数十倍から数千倍と非常に強くなることも懸念されている物質の一つで、いわゆる内分泌攪乱物質に位置づけされている²⁾。従って、これ以上の環境への拡散を防止するためにもPCBを無害化することが急がれる。

日本では4年前から環境庁、通産省、厚生省がそれぞれPCBの処理技術に関する諮問委員会を設置し、技術の検討評価を進めてきた^{3,4)}。これに対応して1998年6月17日に廃掃法が改正され、検討評価を進めてきた技術が使えるようになった。

1. PCB 処理技術の種類

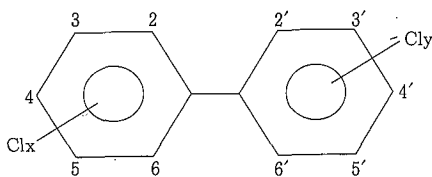
PCB処理には従来より様々の方法が開発されている⁵⁾が、開発時期によっては現状の基準を満たさないものもある。ここでは、政府の技術検討委員会によって検討されたものを記載した。このうち現時点で使用できると評価された技術は、(1)～(7)の技術である。

(1) 燃焼法⁶⁾

PCBを1450℃以上の温度で燃焼し、炭酸ガス、塩化水素、水に分解する。燃焼により発生する塩化水素(HCl)ガス、塩素(Cl)ガスは苛性ソーダ(NaOH)等により中和する。ダイオキシンのような副生成物を生成させないように温度管理ならびに排ガスの処理に注意する必要がある。

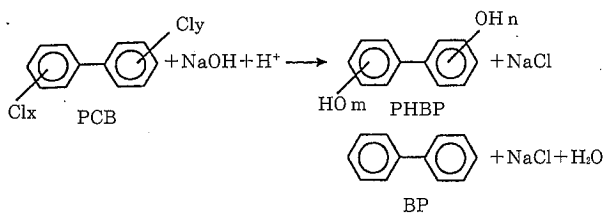
(2) 化学抽出分解法⁷⁾

PCBをジメチルイミダゾリノン(DMI)という非プロトン系溶媒中に抽出し、210℃程度の温度で苛性ソーダ(NaOH)などと反応させて食塩(NaCl)などの塩としてPCBから塩素を除去し無害化する。反応式に示すようにヒドロキシビフェニー



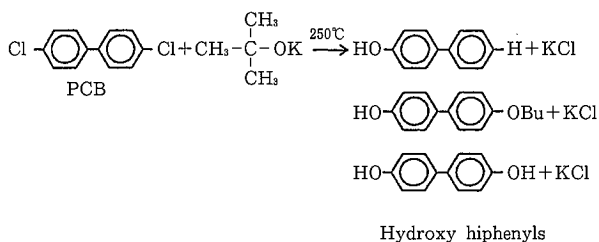
第1図 PCBの化学構造式
Fig. 1 Chemical formula of PCBs.

ル類 (PHBP) やビフェニール (BP) が生成する。



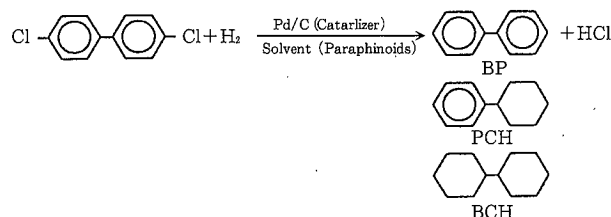
(3) 有機アルカリ金属分解法⁸⁾

t-BuOK (カリウムアルコキシド [ブトキシアルコールとの金属塩]) を、200~250 °C の条件下で PCB と反応させ、塩化カリウム (KCl) として PCB から塩素を分離させる。反応式に示されるようにヒドロキシビフェニール類が生成する。薬剤コストが高い。



(4) 触媒水素化脱塩素法⁹⁾

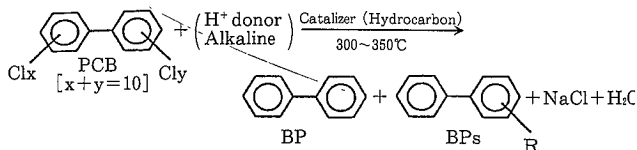
Pd を触媒として180~210 °C の条件で水素ガスを供給し、PCB の塩素を塩化水素ガスとして脱離させる方法である。高濃度の PCB を (3) の方法で処理しようとする場合の前処理法として開発された。反応式に示すようにビフェニール (BP) のほかにフェニルシクロヘキサン (PCH) やビスシクロヘキシル (BCH) などが生成する。



(5) アルカリ触媒分解 (BCD) 法⁹⁾

PCB に苛性ソーダ (NaOH)、苛性カリウム (KOH) 等のアルカリ化合物を加え、炭素系触媒 (不飽和炭化水素がよく用いられる) を用いて300~350 °C のもとで反応させ、ビフェニールと無機塩とに分解する方法である。反応式に示すように、ビフェニール (BP) やビフェニール誘導体 (BPs) が生成する。

ニール (BP) やビフェニール誘導体 (BPs) が生成する。

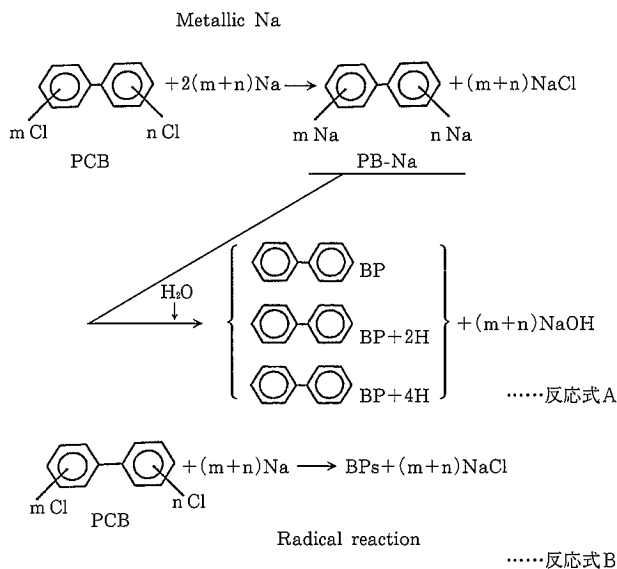


(6) 金属ナトリウム法^{10,11)}

金属ナトリウムと PCB とを反応させ、PCB の塩素を食塩 (NaCl) として脱離させる方法である。他の化学法に比べて低温で処理できること、還元反応であるのでダイオキシン類の二次生成がないのが特徴である。

世界的に最も多くの処理実績を誇っており、技術の安定性が非常に高いこと、処理コストも他に比べて安いことから、当社はこの方法に分類される技術を採用した。

反応式を示したが、反応中間体に Cl を置換したビフェニールナトリウム (BP-Na) を介して反応する場合 (反応式 A)¹⁰⁾ と、ラジカル反応による直接置換 (反応式 B)¹¹⁾ とがある。



(7) 超臨界水酸化法¹²⁾

水は臨界点 (温度374 °C、圧力22.1 MPa) 以上になると気体と液体のどちらでもない状態となり、油を良く溶かす特性を示し、これを超臨界水という。これに PCB と酸素とを溶解させて分解する。反応は、400~650 °C、圧力25 MPa という条件で行われ、有機炭素は水と炭酸ガスに分解される。PCB

の塩素分は塩酸となるのでアルカリ成分を添加して中和塩とするのが普通である。非常にクリーンな技術ではあるが、反応条件が高温高压で塩分濃度が高いため、耐食性にすぐれた高価な材料が必要である。

(8) 紫外線照射+微生物分解法¹³⁾

メタノールやエタノールを加え、紫外線照射により脱塩素反応を行う。PCBの塩素数が低くなったところ(4以下)で微生物により分解させる。しかし、分解にかかる時間が化学処理ではせいぜい数時間であるのに対して1週間程度かかるなど、他の方法に比べて、非常に低い残留濃度になるまで安定して分解させるのには難しいものがある。

むすび

海外では早くから、PCBの化学分解処理が進められているが、日本でも本年6月の廃掃法改正により、化学的分解法が認められ、被処理油の残留PCB濃度が0.5 ppm以下になれば特別管理廃棄物の指定が解かれることとなった。

これに対応できるように、神鋼パンテックはPCBを分解するプロセスと、そこから出る廃水を処理するプロセスを組み合わせ、脱塩素終了後に生成する廃水を分解するプロセスとを組合わせた技術(SPプロセス)を開発した。本技術の特徴をまとめると次の通りである。

- ・分析限界値(20 ppb)以下に分解する。
- ・10%の高濃度まで処理できる。
- ・反応温度が比較的低い(100 ppmで90℃, 10%で180℃)。
- ・還元反応であるので本質的にダイオキシン類の二次生成がない。
- ・カナダで10年間無事故操業の実績がある。
- ・移動可能な装置にしているため、PCB保管場所に向いて処理ができる。
- ・廃水は生物処理により下水に放流できる基準に浄化し、副生廃棄物はほとんど残らない。

本技術は通産省の技術検討委員会に実証試験結果を報告し、評価を受けたところである。今後、環境庁のヒアリングを受け、厚生省の技術指針(ガイドライン)に、当社の実証実験結果が加えられる予定である。

化学法は燃焼法に比べて大気拡散がほとんどなく、周囲環境に及ぼす影響も非常に小さいことが特徴であることから、今後化学法による処理が盛んに行われていくものと思われる。

[参考文献]

- 1) 立川涼, 田辺信介: 有機塩素化合物による地球規模の海洋汚染と影響, PCBに関する国際セミナー, テーマ講演1, (1996)
- 2) Deborah Cadbury: メス化する自然, (1998) 集英社
- 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), 平成9年10月
- 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(第二次報告) 平成10年6月
- 5) 日本化学会: PCB (1980), pp 43~47, 丸善
- 6) 海堀義一: PCB焼却処理, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演8, (1996)
- 7) 戸間敏孔: 化学抽出分解法によるPCB脱塩素無害化処理技術の開発, ECO Technology, vol. 3, pp. 5-11, (1996)
- 8) 大野正之, 平田真義: カルシウムターシャリープトオキサイドによるPCB分解, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演3, (1996)
- 9) 谷口紳: BCD法によるPCBなどの難分解性有機塩素化合物の化学分解処理, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演3, (1996)
- 10) 有泉彰, 大塚哲郎, ほか: 金属ナトリウム分散体法によるPCBの脱塩素化とその分解挙動, 環境化学, vol. 7, pp. 793-789, (1997)
- 11) 川井隆夫, 中西勉, ほか: 神鋼パンテック技報, (1998)
- 12) 鈴木明, 安生徳幸, ほか: 超臨界水酸化法によるPCBsの安全分解技術, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演6, (1996)
- 13) 金原和秀, 志村稔, ほか: 紫外線照射と微生物分解とを組合わせたPCBの無害化, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演1, (1996)