【 論 文 】

超臨界水酸化による有機塩素化合物の分解・無害化

岡 島 いづみ*・野 口 博 徳*・佐 古 猛**

【要 旨】 超臨界水酸化による有機塩素系農薬とダイオキシン類の分解・無害化を検討した。有機塩素系農薬の2,4,5-Tと2,4-Dは600℃, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比1.4(2,4,5-T)および1.1(2,4-D)の条件で分解率99.99%以上とほぼ完全に分解した。また600℃, 30分の条件で2,4-Dの超臨界水酸化, 超臨界水加水分解および熱分解の分解生成物を比較したところ, 超臨界水酸化では中間生成物は検出されなかったが, 超臨界水加水分解ではフェノール等が生成し, 熱分解ではさらに多環芳香族化合物も生成した。ダイオキシン類の超臨界水酸化について, 各同族体の分解率は温度および圧力の増加とともに上昇した。一方, 毒性が強い四塩素化物や五塩素化物は化学的に安定なので, 中間生成物として残存する傾向があることが明らかになった。すべてのダイオキシン類同族体は600℃, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比10,000の反応条件で99.999%以上分解した。

キーワード: 超臨界水酸化, 分解, 2,4,5-T, 2,4-D, ダイオキシン類

1. は じ め に

近年, 環境保全の関心が高まりつつある中で, 難分解性有害物質, 中でもダイオキシン類, PCB, 農薬等の有機塩素化合物を含む汚染物の処理は早急に対応すべき最重要課題の一つとなっている。

わが国では, ベトナム戦争時に枯葉剤として散布された2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)や2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)といった有機塩素系除草剤を使用していたが, 2,4,5-Tに関しては不純物としてダイオキシン類を含んでいたために, 1971年に国有林での使用が中止となった¹⁾。その後大量の同除草剤を全国各地の国有林内に土中埋設などの方法で廃棄処分したが, 近年, 最高104 ng-TEQ/gのダイオキシン類が埋設場所の土壌から検出される等, 同除草剤中のダイオキシン類による環境汚染が明らかになっている¹⁾。一方, 2,4-Dについては, ダイオキシン含有量が規制値以下と

いうことで現在も使用されているが, 最近の非塩素系農薬への移行の中で, 2,4-Dの分解処理も近い将来必要になると予想される。

ダイオキシン類に関して, 外界への排出量の30~40%程度は一般ごみの焼却時に発生したものである。さらにごみ焼却に伴うダイオキシン類の総発生量の70~90%が焼却飛灰中に存在しており²⁾, 飛灰中のダイオキシン類の適正な処理は, ダイオキシン類の排出総量削減に大きく寄与すると考えられる。また2002年12月に「ダイオキシン類の発生防止等ガイドライン」が改訂されて, ダイオキシン類の排出に関する規制がさらに厳しくなったことから, 排出基準を達成できない旧式の焼却炉の運転停止, 解体が進みつつある。このとき, 大量のダイオキシン類が残存する解体残渣が発生することから, 固形廃棄物中のダイオキシン類の分解・無害化技術の確立が急務となっている。

本研究では, 超臨界水+酸化剤を用いた難分解性有機塩素化合物, 特に2,4,5-T, 2,4-Dといった有機塩素系農薬やダイオキシン類の高効率・完全分解技術の開発を目指している。超臨界水酸化を利用した難分解性有害物質の無害化については, PCB³⁻⁸⁾やダイオキシン類⁹⁾を対象とした研究, またフェノール¹⁰⁻¹⁵⁾, ジクロロメタン¹⁶⁻¹⁹⁾, クロロフェノール^{10, 15, 20-23)}等のモデル物質を用いた基礎的研究が報告されている。しかし, モデル物質

原稿受付 2005.8.26 原稿受理 2006.9.1

* 長崎菱電テクニカ(株) 技術部制御・環境システム課

** 静岡大学工学部物質工学科

連絡先: 〒432-8561 静岡県浜松市城北3-5-1

静岡大学工学部 物質工学科 佐古研究室 岡島 いづみ

E-mail: okajima@cjr.shizuoka.ac.jp

を用いた研究では反応速度解析等を行うために幅広い温度および反応時間において測定を行っているものの、実際の分解対象物である PCB やダイオキシン類に関しては、実験や分析上の困難さのために温度、圧力、酸化剤濃度といった分解率に大きな影響を与えるパラメータの広範な検討と最適化はまだ不十分である。さらにこれまでの多くの研究が対象物の分解率のみに着目しているだけで、中間生成物の存在の有無については十分な考察が行われていない。そのために本研究では超臨界水酸化において、反応温度、反応圧力、反応時間、過剰酸素量と分解率の関係、およびそれらの反応条件と中間生成物の濃度関係を検討し、有機塩素系農薬とダイオキシン類の最適分解条件を決定した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として 2,4,5-T, 2,4-D, およびこれらを含む汚染土壌、ダイオキシン類含有焼却飛灰を使用した。農薬による汚染土壌は次のように調製した。通常の土壌を採取して、小石や草の根などを取り除き水洗いしたものを 140℃ で約 12 時間乾燥し、次にふるいにかけてさらに小石、草の根などを取り除いた後、乳鉢ですり潰して 900℃ で約 10 分間加熱することで有機物が含まれていない土壌を作った。これに純粋な試薬の 2,4,5-T と 2,4-D を所定量加えて 30 分間機械的に攪拌し実験試料とした。この時、土壌中の 2,4,5-T および 2,4-D 濃度はそれぞれ 0.13 wt% および 0.11 wt% である。ただし今回作製した試料は、大部分の農薬が土壌表面に付着していると考えられるので、通常の汚染土壌に比べて農薬-土壌間の吸着や相互作用は弱く、超臨界水により分解しやすいと考えられる。

焼却飛灰は 2 mol/dm³ 塩酸で表面の消石灰を溶解除去した後に蒸留水で洗浄し、その後乾燥したものを使用した。前処理後の焼却飛灰中のダイオキシン類濃度は実測濃度で 2,240 ng/g、毒性等価換算濃度で 78 ng-TEQ/g である。

超臨界水酸化に用いる酸化剤として過酸化水素を使用した。超臨界水酸化では、通常、有機物を完全に酸化分解するために、化学量論量よりも過剰の酸化剤を加える。有機物の完全酸化に必要な過酸化水素の化学量論量を過剰過酸化水素比 = 1 とした。たとえば、過剰過酸化水素比 = 1.5 の場合、対象とする有機物の完全酸化に必要な過酸化水素の化学量論量の 1.5 倍を加えたことになる。

過酸化水素の化学量論量は以下のようにして計算した。土壌中の有機物は 2,4,5-T あるいは 2,4-D のみ、焼却飛

灰中に含まれているダイオキシン類はすべて 2,3,7,8-TCDD (C₁₂H₄O₂Cl₄) と仮定した。これら各 1 mol を完全酸化分解するのに必要な過酸化水素のモル数を反応式 (2), (3), (4) に示す。反応式 (1) に示すように過酸化水素 1 mol から酸素原子 1 mol が生成するので、下式より、2,4,5-T 1 mol あたり 14 mol, 2,4-D 1 mol あたり 15 mol, ダイオキシン類 1 mol あたり 22 mol の過酸化水素が最低限必要である。

本研究では、2,4,5-T と 2,4-D の完全酸化分解に必要な過酸化水素量に対して 0.5 ~ 1.5 倍量を仕込んだ。一方ダイオキシン類に関しては、1 ~ 1.5 倍の過剰量では 3×10^{-4} wt% 前後という非常に希薄な過酸化水素水を約 0.7 g 仕込む必要があり、実験上正確な過酸化水素量を仕込むのは困難である。このため本研究では長期の保存が可能で取り扱いやすい 2 wt% 前後の過酸化水素水を用いてダイオキシン類の酸化分解を行った。この時の過酸化水素の過剰量は化学量論量に対して 10,000 倍だった。

2.2 実験方法

分解実験に使用した実験装置を Fig. 1 に示す。反応管は内容積約 9 cm³、外径 12.7 mm、肉厚 2.1 mm、全長 150 mm のステンレス (SUS 316) 製チューブであり、両端をキャップで封じたバッチ反応器である。

実験手順を以下に述べる。2,4,5-T, 2,4-D の場合は

Fig. 1 Experimental apparatus for supercritical water oxidation

12～16 mg, 汚染土壌の場合は約1 g, 焼却飛灰では約0.5 gと、所定量の過酸化水素水および蒸留水を反応管に仕込んだ。本研究では、蒸留水と過酸化水素水中の水の仕込み量で反応圧力の調整を行った。すなわち反応温度、圧力の時の水密度を蒸気表²⁴⁾より求め、その密度と反応管内容積から水の仕込み量を計算した。その後、反応管を密閉し、あらかじめ反応温度に加熱しておいたソルトバスに入れて反応を開始した。この加熱を始めた時刻を反応開始時刻とした。ただし反応管に水のみを仕込んで25℃から600℃までの昇温時間を測定したところ、約90秒であり、今回の反応時間10～40分に比べて短かったので、実験結果に対する昇温時間の影響は少ないと判断した。その結果、本研究では反応管内の昇温に要した90秒も含めて反応時間とした。また反応温度はソルトバス中の熔融塩の温度と同一と仮定した。一定時間反応後、反応管を取り出して水に浸けて急冷し反応を止めた。そして内部の未反応物と生成物を回収した。

2,4,5-Tと2,4-Dの場合では、蒸留水を用いて反応管内の固形物と水を回収した後、ろ過により回収物の固液分離を行った。そして固形物についてはエタノールで洗浄し、固体表面に付着している有機物を回収した。さらにエタノールを用いて反応管内を洗浄し、水に不溶の有機物を回収した。一方、ダイオキシン類では、蒸留水を用いて反応管内の焼却飛灰と水を回収した。予備実験から固体細孔内に強く吸着したダイオキシン類が水に溶解し反応管の内壁に付着・残留する可能性が非常に少ないことを確かめているので、エタノール洗浄は行わなかった。

2,4,5-T, 2,4-Dおよびこれらを含む汚染土壌に関して、水およびエタノール回収液中に溶解している未分解物および分解生成物をガスクロマトグラフ-質量分析計と液体クロマトグラフで定性、定量分析を行った。さらに水中の微量の中間生成物由来の全有機炭素をTOC計で分析した。またダイオキシン類の分析に関しては、回収した焼却飛灰中の毒性等価係数を持つ異性体のみを公定法²⁵⁾に準じて分析した。

今回の反応管はガス採取用配管を持たない完全密閉型のために、気体生成物を回収できなかった。このために分解反応の前後で物質収支を取り、実験手法や分析法をより厳密に検証することができなかった。

3. 結果と考察

3.1 2,4,5-T, 2,4-Dの分解挙動

超臨界水酸化による2,4,5-T, 2,4-Dの分解挙動を検討するために、まず始めに純粋な試薬を用いて分解を行っ

た。12～16 mgの2,4,5-Tあるいは2,4-Dと超臨界水+酸化剤の混合物を500～600℃, 25 MPaで10～40分間加熱し、対象物の分解率と中間生成物のフェノールの生成率を検討した。フェノールの生成率は、

フェノールの生成率 [%]

$$= (\text{生成フェノールのモル数}) / (\text{仕込み2,4,5-Tまたは2,4-Dのモル数}) \times 100$$

で定義した。

蒸留水による回収液とエタノールによる回収液を液体クロマトグラフにより分析したところ、未分解物の2,4,5-Tや2,4-D以外に中間生成物のフェノール、ビフェニル、ジベンゾフラン等のピークが検出された。ただし今回の分解実験では、フェノールは比較的生成量が多かったので定量できたが、ビフェニル、ジベンゾフランおよびその他の微小ピークは微量でピーク面積が小さすぎたので定量できなかった。また水は加えるが酸化剤は加えない超臨界水加水分解、水も酸化剤も加えない熱分解により2,4-Dを分解し、分解率およびチャー生成について、超臨界水酸化と比較した。

3.1.1 2,4,5-T

Fig. 2に2,4,5-T分解率とフェノール生成率に対する反応温度と過剰過酸化水素比の影響を示す。ただし反応圧力は25 MPa, 反応時間は30分, 仕込みの2,4,5-T濃度は仕込み水に対して2 wt%である。液体クロマトグラフによる分析結果から、500℃以上において、過剰過酸化水素比<1の場合は未分解の2,4,5-T, 反応中間体のフェノールともに存在するが、過剰過酸化水素比>1になるとこれらの量は減少した。そして600℃, 過剰過酸化水素比=1.3の時のフェノール生成率は0.25%だったが、これは本実験で用いた液体クロマトグラフの検出下限付近の値である。さらに過剰過酸化水素比が1.4では、2,4,5-Tのみならずフェノールも検出されず、2,4,5-Tが

Fig. 2 Dependence of decomposition efficiency of 2,4,5-T and product yield of phenol on reaction temperature and excess ratio of H₂O₂ at 25 MPa and 30 min

水と二酸化炭素と塩化水素に分解した。また 600℃において2,4,5-Tの仕込み濃度を倍の4 wt%まで増加して分解を行ったところ、2,4,5-Tの分解率、フェノールの生成率ともに、2 wt % 2,4,5-Tの時とほとんど変わらなかった。

Fig. 3に600℃、25 MPa、過剰過酸化水素比1.2における2,4,5-T分解率とフェノール生成率に対する反応時間の影響を示す。この図からわかるように、2,4,5-T自体は反応時間10分ではほぼ100%分解した。一方、難分解性中間生成物であるフェノールの生成率は、反応時間が長くなるにつれて徐々に減少し、40分ではほぼゼロになった。

3.1.2 2,4-D

Fig. 4に2,4-Dの分解率とフェノール生成率に対する反応温度と過剰過酸化水素比の影響を示す。ただし反応圧力は25 MPa、反応時間は30分である。2,4,5-Tの実験結果から過剰過酸化水素比>1でないと完全分解しな

Fig. 3 Dependence of decomposition efficiency of 2,4,5-T and product yield of phenol on reaction time at 600℃, 25 MPa, 1.2 of excess ratio of H_2O_2

Fig. 4 Relationship between decomposition efficiency of 2,4-D, product yield of phenol and reaction temperature, excess ratio of H_2O_2 at 25 MPa and 30 min

いことが予想できたために、過剰過酸化水素比を1.0～1.5の間で変化させてその影響を検討した。図より、600℃では過剰過酸化水素比>1.1ならば2,4-D、フェノールともに完全分解することがわかった。また Fig. 2の2,4,5-Tの分解結果と比較したところ、有機塩素化合物の分解率、フェノール生成率とも大差なかった。

500℃、過剰過酸化水素比1.22では微量の中間生成物が存在した。液体クロマトグラフにより同定できたものはフェノール、ビフェニルおよびジベンゾフランであり、他にも小さなピークが存在したがいずれも微量のため定量できなかった。そのため分析不可能な微量成分も含めた中間生成物の全量を測定するために、蒸留水を用いて反応管から回収した水中の全有機炭素量(TOC)を測定した。ただしTOCの測定試料としては、同時にエタノールで回収した回収液中に有機物が検出されないものを用いた。具体的には500℃以上、過剰過酸化水素比1.0以上の実験で得られた試料を用いた。

超臨界水酸化により中間生成物を含むすべての有機物を完全に分解できたならば、回収した水中のTOC値はゼロである。Fig. 5に、2,4-DについてTOC基準の全有機物の分解率に対する反応温度と過剰過酸化水素比の影響を示す。ただし反応圧力は25 MPa、反応時間は30分である。600℃では過剰過酸化水素比1.15以上で中間生成物を含む全有機物の分解率99.99%以上が確認できた。

3.1.3 超臨界水と熱分解の比較

有機塩素化合物の分解に対する超臨界水および酸化剤の効果을明らかにするために、2,4-Dを取り上げて、水と酸化剤を加えた超臨界水酸化、水は加えるが酸化剤は加えない超臨界水加水分解、水も酸化剤も加えない熱分解の分解生成物の比較を行った。反応条件は超臨界水酸化と超臨界水加水分解では600℃、25 MPa、30分、熱

Fig. 5 Relationship between decomposition efficiency of total organics based on TOC and reaction temperature, excess ratio of H_2O_2 at 25 MPa and 30 min for 2,4-D

分解では 600℃, 0.1 MPa, 30 分である。Table 1 にその結果を示す。

超臨界水加水分解の場合、フェノール、ビフェニル、ジベンゾフランといった中間生成物が存在した。そして熱分解では、フェノール等に加えて芳香環が縮合したチャー成分であるアントラセン、ピレンなども生成した。一方、超臨界水酸化では、今回の反応条件では分解対象物、中間生成物ともにほとんど存在しなかった。酸化剤を混合した高温高圧の超臨界水中では、熱分解、加水分解、酸化分解が並列して起きる。この時、超臨界水は加水分解試薬であるとともに、熱分解や酸化分解で生成したラジカルフラグメントに水素原子や水酸基を付加して安定化し、芳香環と塩素原子が再結合してダイオキシン類を再合成する反応や、芳香環同士が縮合してチャーを生成する反応を抑制する役割を果たしていると推測される。また空気や酸素ガスなどの酸化剤を溶解して均一相の酸化反応場を提供するので分解効率は非常に高くなる。その結果、超臨界水+酸化剤の大きな分解力により、2,4,5-T および 2,4-D は二酸化炭素、水、塩化水素といった無機物まで分解された。

2,4,5-T や 2,4-D と同じく芳香環を持つ塩素化合物である 2-クロロフェノールの超臨界水酸化分解に関する既往の研究では、炭素分はすべて二酸化炭素、塩素分はすべて塩素イオンとして回収されたと報告している²⁰⁾。本研究でも回収液中には有機炭素がほとんど含まれていなかったことから、2,4,5-T および 2,4-D は完全に無機物まで分解したと推測される。

3.1.4 土壌中の 2,4,5-T, 2,4-D の分解

約 0.1 wt% の 2,4,5-T, 2,4-D を含有する 1 g の土壌を 600℃, 25 MPa の超臨界水+過酸化水素中で 30 分間処理し、土壌中の有機塩素系除草剤の完全分解を検討した。Table 2 に示すように、過剰過酸化水素比 1.4 の過酸化水素を添加した超臨界水を用いると、分解後に 2,4,5-T, 2,4-D, フェノールがまったく検出されず、ほぼ完全な分解を達成できた。

3.2 ダイオキシン類の分解挙動

3.2.1 ダイオキシン類の分解率の温度依存性

超臨界水酸化による焼却飛灰中のダイオキシン類の分解について、Fig. 6 にダイオキシン類の各同族体ごとの分解率の温度依存性を示す。ただし反応圧力は 25 MPa, 反応時間は 30 分、過剰過酸化水素比は 10,000 である。ここでは分解率は毒性等価係数を持つ異性体の残存濃度の合計から計算し、分解の傾向を検討するために、濃度として実測濃度を用いた。また横軸の各化合物の先頭の接頭語の Te, Pe, Hx, Hp, O は、それぞれ四塩素化、五塩素化、六塩素化、七塩素化、八塩素化物を示す。400℃では、五塩素化コプラナー PCB を除いて、PCDD, PCDF, コプラナー PCB とともに高塩素数の同族体に比べて低塩素数の同族体の分解率が低かった。これは、特に四塩素数および五塩素数のダイオキシン類は化学的に安定であるため、高塩素数のダイオキシン類の脱塩素化反応が四塩素化物や五塩素化物になったところで止まってしまったことが考えられる。しかしさらに分解

Table 1 Comparison among supercritical water oxidation, supercritical water hydrolysis and pyrolysis of 2,4-D

	Supercritical water oxidation	Supercritical water hydrolysis	Pyrolysis
Temperature [℃]	600	600	600
Pressure [MPa]	25	25	0.1
Time [min]	30	30	30
Excess ratio of H ₂ O ₂ [—]	1.4	None	None
By-product	Trace	Phenol, Biphenyl Dibenzofuran	Phenol, Biphenyl Dibenzofuran Anthracene, Pyrene

Table 2 Supercritical water oxidation of 2,4,5-T and 2,4-D in solid at 600℃, 25 MPa, 30 min and 1.4 of excess ratio of H₂O₂

	Loaded weight	Initial concentration in solid [wt%]	Remaining weight [mg]	Decomposition efficiency [%]
2,4,5-T	1.3 mg of 2,4,5-T and 1 g of solid	0.13	ND	More than 99.99
2,4-D	1.07 mg of 2,4-D and 1 g of solid	0.11	ND	More than 99.99

温度が上昇するとすべての同族体の分解率が上昇し、600℃ではPCDDとPCDFのすべての同族体の分解率が99.999%以上に達することが明らかになった。

Fig. 7 に 25 MPa, 30 分, 過剰過酸化水素比 10,000 における全ダイオキシン類の分解率の温度依存性を示す。400℃ではダイオキシン類の分解率は実測濃度ベースで99.9%, 毒性等価換算濃度 (TEQ) ベースでは99.05%と低かった。これは、400℃では塩素数が少ない, すな

Fig. 6 Temperature dependence of decomposition efficiency of dioxin homologues at 25 MPa, 30 min and 10000 times H_2O_2

Fig. 7 Temperature dependence of decomposition efficiency of total dioxins at 25 MPa, 30 min and 10000 times H_2O_2

わち毒性等価換算係数が高い異性体の残存が目立ったために実測濃度に比べて毒性等価換算濃度ベースの分解率が低くなった。分解率は温度の上昇とともに上昇し、600℃で実測濃度, 毒性等価換算濃度ベースともに分解率は99.999%以上となった。またダイオキシン類の残存濃度について、400℃では実測濃度で2.1 ng/g, 毒性等価換算濃度ベースで0.74 ng-TEQ/gであり、環境基準の1 ng-TEQ/gを下回ったが、土壤中の残留ダイオキシン類濃度に対する監視・調査すべき基準濃度の0.25 ng-TEQ/gを上回る結果となった。一方、600℃では実測濃度, 毒性等価換算濃度ベースの残存ダイオキシン類はそれぞれ0.004 ng/g, 1.8×10^{-5} ng-TEQ/gとなり、土壤の監視・調査すべき基準濃度以下になった。これらの結果から、25 MPa, 30 分, 過剰過酸化水素比 10,000 の条件で、ダイオキシン類をほぼ完全に分解するためには600℃の温度が必要であることがわかった。

3.2.2 ダイオキシン類の分解率の圧力依存性

次に99.999%以上の分解率が得られた600℃の温度条件において、ダイオキシン類の分解に対する圧力の影響を検討した。Fig. 8 に、600℃, 30 分, 過剰過酸化水素比 10,000 における各同族体ごとの分解率の圧力依存性を示す。圧力の上昇に伴って各同族体の分解率は増加

Fig. 8 Pressure dependence of decomposition efficiency of dioxin homologues at 600°C, 30 min and 10000 times H_2O_2

Fig. 9 Pressure dependence of decomposition efficiency of total dioxins at 600°C, 30 min and 10000 times H_2O_2

した。特に圧力が低い時は、PCDDやPCDFに比べてコプラナーPCBが残存する傾向が見られた。

Fig. 9に600°Cにおける全ダイオキシン類の分解率の圧力依存性を示す。実測濃度に関しては圧力の上昇とともに分解率は上昇し、15 MPaで99.988%, 25 MPaで99.999%を達成した。また毒性等価換算濃度ベースで見た場合、15 MPaで99.999%以上の分解率を示した。この時のダイオキシン類の実測濃度で表した残存濃度について、10 MPaでは1.4 ng/g, 15 MPaでは0.25 ng/g, 25 MPaでは0.004 ng/gと圧力増加とともに急激に減少した。また毒性等価換算濃度で表した残存濃度の場合では、10 MPaで0.03 ng-TEQ/gと環境基準の1 ng-TEQ/gの30分の1以下だった。そして25 MPaでは 1.8×10^{-5} ng-TEQ/gとほぼゼロに近い値となった。

以上の結果から、600°C, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比10,000の反応条件では99.999%以上のダイオキシン類を分解できた。

4. 結 論

超臨界水酸化により有機塩素系農薬およびダイオキシン類の分解を行ったところ、以下の知見が得られた。

- (1) 純粋な2,4,5-T, 2,4-Dは超臨界水酸化によりフェノール、ピフェニル、ジベンゾフランなどの中間生成物を経て二酸化炭素、水、塩化水素まで分解したと推測される。2,4,5-Tは600°C, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比1.4, 2,4-Dは600°C, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比1.1の条件ではほぼ100%分解できた。また土壌中の2,4,5-Tと2,4-Dも600°C, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比1.4の条件では

ほぼ100%分解・無害化できた。

- (2) 焼却飛灰中のダイオキシン類は、実測濃度および毒性等価換算濃度ベースの両方において600°C, 25 MPa, 30分, 過剰過酸化水素比10,000の超臨界水酸化条件で99.999%以上分解・無害化できた。

[謝 辞]

本報中の「超臨界水酸化によるダイオキシン類の分解挙動」は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの助成を得て行った。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 植村振作, 河村 宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静雄: 農薬毒性の事典, 三省堂, pp.195-198 (1997)
- 2) 平岡正勝: 廃棄物処理におけるダイオキシン類削減対策の手引き, 環境新聞社, p.173 (1993)
- 3) K. Hatakeda, Y. Ikushima, S. Ito, N. Saito and O. Sato: Supercritical Water Oxidation of a PCB of 3-Chlorobiphenyl Using Hydrogen Peroxide, Chem. Lett., pp.245-265 (1997)
- 4) K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa and N. Saito: Supercritical Water Oxidation of Polychlorinated Biphenyls Using Hydrogen Peroxide, Chem. Eng. Sci., Vol.54, No.15-16, pp.3079-3084 (1999)
- 5) G. Anitescu and L.L. Tavlarides: Oxidation of Aroclor 1248 in Supercritical Water: a Global Kinetic Study, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.39, pp.583-591 (2000)
- 6) 鈴木 明, 川崎慎一郎: 超臨界流体のすべて, テクノシステム, pp.461-464 (2002)
- 7) W. Zhou, G. Anitescu, P.A. Rice and L.L. Tavlarides: Supercritical Fluid Extraction-oxidation Technology to Remediate PCB-contaminated Soils/sediments: an Economic Analysis, Environ. Prog., Vol.23, No.3, pp.222-231 (2004)
- 8) G. Anitescu, V. Munteanu and L.L. Tavlarides: Co-oxidation Effects of Methanol and Benzene on the Decomposition 4-Chlorobiphenyl in Supercritical Water, J. Supercrit. Fluids, Vol.33, pp.139-147 (2005)
- 9) T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, M. Sato, M. Tsugumi, T. Hiaki and M. Hongo: Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation, J. Chem. Eng. Japan, Vol.30, No.4, pp.744-747 (1997)
- 10) R. Li, T.D. Thornton and P.E. Savage: Kinetics of CO_2 Formation from the Oxidation of Phenols in Supercritical Water, Environ. Sci. Technol., Vol.26, No.12, pp.2388-2395 (1992)

- 11) T.D. Thornton and P.E. Savage: Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, *AIChE J.*, Vol. 38, No. 3, pp.321–327 (1992)
- 12) M. Krajnc and J. Levec: On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, *AIChE J.*, Vol. 42, No. 7, pp.1977–1984 (1996)
- 13) M. Krajnc and J. Levec: Oxidation of Phenol over a Transition Metal Oxide Catalyst in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.36, pp.3439–3445 (1997)
- 14) J. Yu and P.E. Savage: Catalytic Oxidation of Phenol over MnO_2 in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp.3793–3801 (1999)
- 15) G. Lee, T. Nunoura, Y. Matsumura and K. Yamamoto: Comparison of the Effects of the Addition of NaOH on the Decomposition of 2-Chlorophenol and Phenol in Supercritical Water and under Supercritical Water Oxidation Conditions, *J. Supercrit. Fluids*, Vol. 24, pp. 239–250 (2002)
- 16) P. A. Marrone, P. M. Gschwend, K. C. Swallow, W. A. Peters and J. W. Tester: Product Distribution and Reaction Pathways for Methylene Chloride Hydrolysis and Oxidation under Hydrothermal Conditions, *J. Supercrit. Fluids*, Vol.12, pp. 239–254 (1998)
- 17) P. A. Marrone, T. A. Arias, W. A. Peters and J. W. Tester: Solvation Effects on Kinetics of Methylene Chloride Reactions in Sub- and Supercritical Water: Theory, Experiment, and Ab Initio Calculations, *J. Phys. Chem. A*, Vol.102, pp.7013–7028 (1998)
- 18) V. Casal and H. Schmidt: SUWOX—a Facility for the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons, *J. Supercrit. Fluids*, Vol.13, pp.269–276 (1998)
- 19) Y. Oshima, B. Bijanto and S. Koda: Kinetics of Methylene Chloride Hydrolysis and the Salt Effect Under Hydrothermal Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, pp.1026–1031 (2001)
- 20) R. Li, P.E. Savage and D. Szmukler: 2-Chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global Kinetics and Reaction Products, *AIChE J.*, Vol. 39, No. 1, pp.178–187 (1993)
- 21) H. H. Yang and C. A. Eckert: Homogeneous Catalysis in the Oxidation of *p*-Chlorophenol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.27, pp. 2009–2014 (1998)
- 22) K. S. Lin and H. P. Wang: Rate Enhancement by Cations in Supercritical Water Oxidation of 2-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No. 18, pp.3278–3280 (1999)
- 23) P. Muthukumaran and R. B. Gupta: Sodium-carbonate Assisted Supercritical Oxidation of Chlorinated Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.39, pp. 4555–4563 (2000)
- 24) 日本機械学会編: 蒸気表, 丸善 (1999)
- 25) 厚生省: 厚生省告示第192号, 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法

Decomposition and Detoxification of Chlorinated Organic Compounds Using Supercritical Water Oxidation

Idzumi Okajima*, Hironori Noguchi* and Takeshi Sako**

* Nagasaki Ryouden Technica Co., Ltd.

** Department of Materials Science, Shizuoka University

† Correspondence should be addressed to Idzumi Okajima :
Nagasaki Ryouden Technica Co., Ltd.
(Johoku 3-5-1, Hamamatsu, Shizuoka, 432-8561 Japan)

Abstract

Decomposition and detoxification of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as organochlorinated agricultural chemicals and dioxins in fly ash were examined using supercritical water oxidation (SCWO). The decomposition efficiencies of chlorinated herbicides were more than 99.99% at the conditions of 600°C, 25 MPa, 30 min and an excess hydrogen peroxide ratio of 1.4 (for 2,4,5-T) and 1.1 (for 2,4-D). The decomposition products of 2,4-D for SCWO, supercritical water hydrolysis and pyrolysis at 600°C and 30 min were compared. SCWO did not produce any organic products. On the other hand, phenol and other compounds were formed using supercritical water hydrolysis, and polycyclic aromatic compounds along with phenol and others were generated using pyrolysis. For the decomposition of dioxins with SCWO, the decomposition efficiency of each homologue increased along with increased reaction temperature and pressure. Furthermore, there was the possibility that highly toxic tetra- and penta-chlorinated dioxins remained as stable intermediates after treatment. More than 99.999% of all kinds of dioxin homologues were decomposed at 600°C, 25 MPa, 30 min and an excess hydrogen peroxide ratio of 10000.

Key words : supercritical water oxidation, decomposition, 2,4,5-T, 2,4-D, dioxins