金属 Na 懸濁液による PCB 類の脱塩素化*

川 井 隆 夫**

Dechlorination of PCBs with Sodium Particle Suspension

Takao KAWAI

The applicability of sodium particle suspension reaction as a chemical dechlorination method for the decomposition of PCBs contaminated in the electric insulation oil, soil, and wastewater is investigated. When PCBs in electric insulation oil, the sodium particle suspension was directly added and reacted. PCBs contaminated the electric devices such as transformers and capacitors and Dioxins in soil and Reverse Osmosis concentrate of contaminated wastewater were dissolved in hydrocarbon via solvent extraction and then reacted with sodium particle suspension at 90°C. Since these results show that PCBs and dioxins are decomposed and decreased in the level of lower than a few pg-TEQ/g or liter in every case, it is confirmed that the reaction with sodium particle suspension reaction method is effective for the dechlorination of PCBs and dioxins.

Keywords: Sodium particle suspension, Dioxins, PCBs, Electric insulation oil, Soil, Wastewater, Dechlorination

1. は じ め に

PCB は化学安定性、電気絶縁性などに優れていることから日本国内では約5万9千 ton 生産され、5万4千 ton が使用されてきたが、カネミ油症をきっかけとして、1972年に製造が中止され今日に至っている¹⁾。一方、PCB やダイオキシン類はゴミ焼却場などの燃焼過程でも発生する²⁾ ことから、あらたな取り組みが必要となっている。

PCB をはじめとする有機塩素系化合物は化学的に安定性が高いことから、生物分解し難い。従って、地球上を広く汚染し、生物濃縮する結果、これにともなって生殖、免疫などへの影響も懸念されている³⁾。

PCB 処理には、高温燃焼などの物理的処理法が試みられたが、排ガスの環境拡散などの懸念を払拭できず、地域住民の理解を得られないまま処理が凍結され、今日に至っている。したがって、保有者に保管が義務づけられているが、すでに25年以上が経過し、施設の老朽化による漏洩や、企業倒産などによる紛失等、環境への拡散が懸念される状況となっている。

一方で、燃焼法に代わる化学分解法や超臨界水酸化法

が提案され⁴⁾、海外でも実績をあげていることから、廃掃法を改正し、これらの方法で処理が可能となった。

そこで我々は、燃焼法にくらべ低温でしかも密閉系で処理できるため環境負荷の低減が可能である化学処理法を検討、開発した。

有機塩素化合物を分解無害化するためには、Cl を構造から抜き去って安定な化合物として固定する必要がある、Na や K などのアルカリ金属あるいはアルカリ土類元素化合物を用いた方法が試みられている^{4,5)}。しかしながら、NaOH や KOH のような水酸基を有す化合物を用いる場合、200°C 以上、あるいは1気圧以上の反応条件が必要であり、操業の維持管理上、必ずしも安全確保が容易とは言えない。また、反応条件によっては分解無害化を阻害する場合もあり⁶⁾、反応制御が複雑になりやすい。とくに、TCB (Tri-chlorobenzene) が存在する場合、NaOH と反応して、ダイオキシンが容易に生成する⁷⁾ 可能性がある。

一方、金属 Na 等を直接反応させる方法では、目的とする塩素化合物の分解反応に有害となる OH ラジカル等が系内に含まれないので酸化やヒドロキシル化を避けることができること、反応性が高いので 200°C 以下、かつ常圧で反応が進行する点が特徴である。

本報では金属ナトリウム微粒子を反応薬剤として用い、PCB 廃油、ならびに排水、土壌中に含まれるダイ

* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

** 神鋼パンテック株式会社 技術開発本部研究開発部
平成12年4月19日受理

オキシン類の除去ならびに分解無害化を検討した結果⁹⁾を報告する。

2. 分解方法, サンプルングならびに分析方法

2.1 分解方法

金属ナトリウム (Na) 微粒子を炭化水素に分散懸濁させたものを反応薬剤とし, PCB 類を溶解した炭化水素液と攪拌槽内で反応させて分解する。脱塩素部位への水素供給源として, 水, アルコール等を添加する。汚染物中のダイオキシン類は蒸留や溶媒置換により濃縮し, これを鉱油等の炭化水素に溶解する。

分解には平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属 Na 微粒子を電気絶縁油中に分散させた懸濁液を用いた。

2 l 容量の SUS 製容器に電気絶縁油 1 l と金属 Na 400 g を入れ, N_2 ガス雰囲気中で 100°C 以上に加温しながら高速攪拌することにより, Fig. 1 および Fig. 2 に示す粒度分布ならびに形状の Na 微粒子懸濁液を調製した。

2.2 サンプルングならびに分析方法

土壌試料は 100~200 g の無作為サンプルングを行い, 分析に供した。排水試料は, 原試料およびメンブレン (MF) 処理試料をそれぞれ 500 ml, 逆浸透膜 (RO) 処理試料を 20 l 採取し, 分析に供した。試料のダイオキシン類分析法については公定法^{9,10)}に従った。

油中の残留 PCB 濃度については以下の方法で試料の前処理を行い分析に供した。すなわち, 被処理油のクリーンアップとして DMSO (Dimethyl sulfoxide) 処理の後多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理¹¹⁾を行った。

PCB 濃度測定はキャピラリーカラム GC-ECD 法に

Fig. 2 Microphotograph showing the figure of Sodium particle. Bar indicates $3.3\ \mu\text{m}$.

よった。キャピラリーカラムには SPELCO 社製カラム SPB-5 を用い, スプリットレスで測定した。CB%値ならびに測定条件は宮田ら¹²⁾の方法に従った。

3. 試験方法ならびに結果

3.1 PCB 汚染電気絶縁油中の PCB 分解^{13,14)}

3.1.1 試験方法

PCB 汚染電気絶縁油 (PCB 濃度 10 mg/kg) と, PCB 濃度がそれぞれ 100 mg/kg, 1%, 10% となるようにさらに PCB を添加したものを試料とし, 容量 500 l の反応装置 (Fig. 3) を用いて, 以下の手順で試験を行った。

PCB 濃度 10 mg/kg および 100 mg/kg の試料 (それ

Fig. 1 Particle size distribution of dispersed Sodium powder

ぞれ、10 ppm, 100 ppm 試料と称す) については次の方法で分解を行った。

試料約 500 l を 95°C に加熱しながら槽内を50分間 50 Torr 以下に減圧し、水分を除去した。この後、反応槽に試料を移し、90°C に保持、攪拌しながら試料の Cl モル比に対して10倍以上の Na 懸濁液を注入したのち、反応促進剤として水 100 ml を加えた。Na 懸濁液注入

時間は2分で、促進剤添加完了時点を反応開始とした。反応終了まで N₂ ガスを流し O₂ を遮断した。

1%および10%濃度試料の処理は次の手順で行った。

10 ppm 試料 100~200 l を同様に減圧蒸留後、これに Na 懸濁液 18~50 l を添加した。1%および10% PCB 濃度となるように PCB と 10 ppm 試料を混合調製したものを1%の場合 150 l, 10%の場合 100 l 用意し、こ

Fig. 3 Schematic diagram showing 500 liter scale PCB treatment system

Fig. 4 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time

Table 1 Result of dioxins, co-planar and hydroxy PCBs analysis of treated oil

PCB Content	10ppm		100ppm		1%		10%	
Item	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
Dioxins (Total PCDDs+ Total PCDFs) [pg-TEQ/g]	ND:<5	ND:<5	ND:<5	ND:<5	5,800	ND:<5	33,000	ND:<5
Co-planar PCBs [pg-TEQ/g]	1,500	0.99	12×10^3	0.70	110×10^3	2.5	$2,300 \times 10^3$	2.3
Hydroxy PCBs (mono,di) [ng/g]	150	ND:<5	440	ND:<5	300	ND:<5	400	ND:<5

れに水素供与体として IPA (Isopropyl alcohol) を添加混合したのち、Na 懸濁液に注入した。1%試料では120°C から130°C に、10%試料では170°C から190°C に加熱保温し、攪拌しながら反応させた。

各試料の反応時間は残留 PCB 濃度が 20 $\mu\text{g/l}$ 以下となるのを基準として、反応薬剤添加後3時間までとした。

3.1.2 PCB 汚染油中の PCB およびダイオキシン類分解試験結果¹⁴⁾

PCB の分解状況は Fig. 4 に示すとおり、10 ppm 試料の場合には10分後には 20 $\mu\text{g/kg}$ 以下に、100 ppm 試料では40分後に 20 $\mu\text{g/kg}$ 以下となり、1%試料では1時間後、10%試料では3時間後に 20 $\mu\text{g/kg}$ 以下となった。

PCDDs+PCDFs 濃度は、Table 1 に示すように 10 ppm および 100 ppm 試料では処理前でも 5 pg-TEQ/g 以下、高濃度試料では1%試料で 5.8 ng-TEQ/g、10%試料で 33 ng-TEQ/g であったが、処理後はいずれも定量下限値 (5 pg-TEQ/g) 以下を示した。

コプラナー PCBs は初期濃度に応じて高い値を示したが、処理後は 10 ppm 試料および 100 ppm 試料処理では 0.99 pg-TEQ/g および 0.70 pg-TEQ/g、1%および10%試料で 2.5 および 2.3 pg-TEQ/g であった。

ヒドロキシ PCB はいずれも定量下限値 (5ng/g) 以下であった。

3.2 土壌汚染ダイオキシン類の抽出分解

3.2.1 試験方法

溶媒抽出分解法の処理フローを Fig. 5 に示す。

抽出溶媒として DIPA (Di-isopropyl Amine) を用いた。本溶剤は土壌等の粒子沈降分離性が良く、水との2相不混和領域を有するので、試料からの脱水および溶媒からの水の粗分離が100°C 以下で比較的容易に行うことができる。

抽出槽に土壌 1 kg を投入し、約 60°C に加温した溶媒を 2 l~3 l 加え20分間攪拌した後、20分静置し、固液分離を行った。固液分離におけるみかけの溶媒回収率は90%以上であった。処理後、試料を乾燥し、無作為サンプリングを行い、ダイオキシン類残留濃度を測定した。溶媒量を変化させ、溶媒量と残留濃度の関係を調査した。

溶媒蒸留再生後の濃縮物残渣の全量を 1 l の炭化水素系溶媒中に分散させ 90°C に加熱し、この溶液に Na 懸濁液 (40%濃度) 100 ml を加え、攪拌しながら2時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応を行い、反応後の処理物中の残留濃度を測定した。

3.2.2 土壌汚染ダイオキシン類の抽出分解試験結果

Fig. 5 Flow diagram of Solvent extraction and decomposition process

Fig. 6 Relationship between the amount of solvent consumption and residual dioxins (PCDDs+PCDFs) in soil

試料の PCDDs+PCDFs 濃度と溶媒量の関係を Fig. 6 に示す。

未処理試料中の PCDDs+PCDFs 濃度は 15 ng-TEQ/g であったが、2 l/kg-soil の溶媒を用いて抽出操作を行うことにより、0.33 ng-TEQ/g まで低下した。さらに 1 l/kg-soil の追加洗浄により試料中の PCDDs+PCDFs 残留濃度は 0.098ng-TEQ/g まで低下した。試料中の PCDDs+PCDFs 残留濃度は、溶媒量が 10 l 以上では減少傾向が低下した。

この結果をもとに 5 kg 規模の再現試験を行った結果は Table 2 に示すように一回は目標値 0.1 ng-TEQ/g よりやや高い値を示したものの、他の二回では 0.08 ng-TEQ/g 以下を示し、平均でダイオキシン類濃度が 0.086 ng-TEQ/g まで低下できた。

抽出物の分解試験の結果、抽出物中のダイオキシン類は 0.055 pg-TEQ/g まで分解された。

本試験のダイオキシン類収支を Table 3 に示すように、土壤中のダイオキシン類総量は 440,000 ng-TEQ であったが、抽出操作により 1,400 ng-TEQ (0.32%) に低下した。抽出濃縮物中のダイオキシン類総量は Na 懸濁液添加分解により 0.055 ng-TEQ (0.000013%) に低下した。

3.3 排水汚染ダイオキシン類の抽出分解

3.3.1 試験方法

処理フローを Fig. 7 に示す。装置容量 10 l、有効膜面積 530 cm²、細孔径 0.8 μm のメンブレンフィルタ (MF) を用いて操作圧力 5 kgf/cm² で、試料 (A) を 400 l、試料 (B) を 100 l 処理し、懸濁粒子 (SS) を除去した。こ

Table 2 Result of soil treatment

Sample		PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/g)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/g)	Total Dxs (ng-TEQ/g)
Before treated		15	6.8	22
After treated	Run 1	0.068	0.0027	0.071
	Run 2	0.11	0.0032	0.11
	Run 3	0.076	0.0018	0.078
	Mean	0.083	0.0026	0.086
SD treated extract		0.000055	7.4×10^{-9}	0.000055

Table 3 Total Dioxins balance sheet of soil treatment

Sample	Before Treated	After Treated	Extracts	After SD treatment
Total Dioxins conc. [ng-TEQ/g]	22	0.086	—	0.000055
Sample weight [kg]	20	16.4	210	1
Total amount [ng-TEQ]	440,000	1,400	(438,600)	0.055
Residual rate [%]	100	0.32	(99.68)	0.000013
Removal rate [%]	0	99.68	—	99.99999

*Figures in the parentheses are calculated from the substitution of Dioxins content of before and after treatment.

の後、有効膜面積 0.435 m² の逆浸透膜 (RO) 膜モジュールを用い、操作圧力 20～30 kgf/cm² で処理した。

試験に伴って排出された汚染物ならびに RO 処理で発生した濃縮水は減圧蒸留および石油系溶媒による抽出置換を行った後、炭化水素系溶媒中に分散させ全量 5 l の溶液とした。この溶液を 90℃ に加熱しながら Na 懸濁液 (Na 濃度 40%) を 100 ml 加え、2 時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応を行い、反応処理物中の残留濃度を測定した。

3.3.2 排水汚染ダイオキシン類の抽出分解試験結果

排水試料の処理には 2 種類の試料を用いた。それぞれの結果をまとめて Table 4, 5 に示す。

試料 (A) は MF 処理により濃度が約 30% に減少し、RO 処理の結果、処理水のダイオキシン類濃度は 0.8 pg-TEQ/l 以下となり、RO 処理により 99.9998% 以上のダイオキシン類が除去された。

MF 処理および RO 処理で除去濃縮されたダイオキシン類を溶媒置換により炭化水素系溶媒に分散させ、Na 懸濁液 (Na 40% 濃度) で分解反応させた結果、溶媒中のダイオキシン類濃度は 0.96 pg-TEQ/g となった。処理物中のダイオキシン類総量は 4.8 ng-TEQ であり、

除去されたダイオキシン類の 99.997% 以上が分解されたことになる。

試料 (B) では MF 処理により 72 ng-TEQ/l に減少し、RO 処理では 0.8 pg-TEQ/l 以下となった。RO 処理の結果、処理水は 30 l 得られ、ダイオキシン類は 99.999% 以上が除去された。

MF 処理および RO 処理で除去濃縮されたダイオキシン類は試料 (A) と同様に処理した結果、0.05 pg-TEQ/g を示し、99.996% が分解された。

4. 考 察

本反応は金属 Na による還元反応である。脱塩素の基本となる化学反応は PCB の場合を例にとると以下の反応式で示される。

R: 炭化水素基, Bp: ビフェニル環 ((10-m) の H を含む), m=1 から 10

この反応では脱 Cl により空位となった活性基が生成するため、重合や他の官能基との結合が生じやすい。したがって、反応の進行によって脱 Cl 反応阻害が想定さ

Fig. 7 Schematic flow diagram of dioxins treatment of waste water

Table 4 Result of the wastewater treatment

Sample		PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/l)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/l)	Total Dioxins (ng-TEQ/l)
Sample(A)	Crude sample	460	3.9	460
	MF treated	140	0.33	140
	RO treated	ND:<0.0008	ND:<0.000056	ND:<0.0008
	SD reacted	0.00096	4×10^{-10}	0.00096
Sample(B)	Crude sample	91	1.0	92
	MF treated	71	0.58	72
	RO treated	ND:<0.002	ND:<0.00014	ND:<0.002
	SD reacted	0.00005	5×10^{-10}	0.00005

Table 5 Total Dioxins balance sheet of wastewater treatment

Item		Before Treated	MF Filtrate	RO Filtrate	MF Residue and RO Concentrate	Treated Residue
Sample(A)	Total Dxn conc. [ng-TEQ/l]	460	140	ND:<0.0008	—	0.00096 [ng-TEQ/g]
	Sample volume [l]	379.5	379.5	332	—	5,000[g]
	Total amount [ng-TEQ]	174,600	53,100	<0.27	(174,600)	4.8
	Residual rate [%]	100	30.4	<0.00015	(100)	0.0027
	Removal rate [%]	0	69.6	>99.9998	—	99.997
Sample(B)	Total Dxn conc. [ng-TEQ/l]	92	72	ND:<0.0008	—	0.00005 [ng-TEQ/g]
	Sample volume [l]	76.5	76.5	30	—	5,000[g]
	Total amount [ng-TEQ]	7,000	5,500	<0.06	(7,000)	0.25
	Residual rate [%]	100	78.6	<0.00086	(100)	0.0036
	Removal rate [%]	0	21.4	>99.9991	—	99.996

※Figures in the parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

れる。Na 懸濁液と同時に水素発生物質を添加し、発生期の水素を Biphenyl に供給すればこれを防止できると考えられる。即ち、次のような反応が考えられる。

本報では IPA (Isopropyl alcohol) を Na 懸濁液とともに PCB 汚染油に添加し、分解反応中の容器内 H_2 ガス分析を行った結果、水素は系外にほとんど排出されず、Reac. 2 の反応が進行していることが確認された。

また、PCB 汚染油の分解処理に際し、余剰の Na を水和により油相から水相に移行除去させた場合、水溶性有機物の生成が確認され、その中にビフェニル骨格の一部が開裂したと考えられる化合物が含まれることから、ダイオキシン類骨格からの脱塩素以外に脱酸素反応も十分進行すると考えられた。

Na 微粒子による反応は固一液反応のため、Na 粒子の表面積が反応律速となる。したがって、微粒子として液中に分散懸濁させる必要があること、反応生成物により Na 表面が覆われる結果、反応が停止することとなる

ので、薬剤量を多くする必要がある。しかし、Na 懸濁液は有機合成試薬として古くから用いられ取扱法も確立し、安全性も確保されていること、また本法は化合物の塩素と直接反応するので有害副生成物の形成が他の方法に比べて少なく、適用が容易な方法と考えられる。

本法は PCB などの有機塩素化合物の分解に非常に効果的であるが、土壌などの含水性粉体や排水などの水溶液に直接反応させることができないので、被処理対象物の残留濃度をさらに下げするために効率的な分離・濃縮方法の開発が望まれる。

5. ま と め

- (1) PCB 汚染絶縁油中の PCB は金属 Na 懸濁液による反応分解で 20 ng/g 以下に分解できることが明らかとなった。同時に含有されるダイオキシン類は最大で 33 ng-TEQ/g であったが、本法で定量下限値の 5 pg-TEQ/g 以下に分解できることが明らかになった。
- (2) 土壌試料中のダイオキシン類濃度は溶媒抽出法により平均で 0.086 ng-TEQ/g 程度まで低減できることを確認した。土壌から抽出分離されたダイオキシン類は、Na 懸濁液分解法により 0.05 pg-TEQ/g まで分解できることを確認した。
- (3) 排水中のダイオキシン類も RO 処理により濃度が 0.8 pg-TEQ/l 以下に低減できることを確認し、RO 濃縮物は溶媒置換後、Na 懸濁液分解法により 0.96 pg-TEQ/g から 0.05 pg-TEQ/g まで分解できた。

謝 辞

本報の一部は厚生省委託試験「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理実証試験」の試験結果を使用した。結果の公表を承諾いただいた勸廃棄物研究財団、大島主任研究員に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) PCB 処理技術ガイドブック，廃棄物処理事業振興財団 (1999)
- 2) 酒井伸一，高月 紘：残留性有機汚染物質 (POPs) と廃棄物，廃棄物学会誌，9，211-225 (1998)
- 3) 田辺信介：有機塩素化合物による海棲哺乳動物の汚染と影響，廃棄物学会誌，9，202-210 (1998)
- 4) 細見正明：POPs の化学的分解処理技術，廃棄物学会誌，9，235-246 (1998)
- 5) 高田 誠ほか：PCB の化学的脱塩素処理に関する速度論的解析，廃棄物学会論文誌，7，305-311 (1996)
- 6) Hoch, R.: "Process Technology for Hazardous Waste Remediation-(KPREG and Reductive Technologies)", Presented at 10th Annual Industry-University Cooperative Chemistry Symposium; Texas A & M University, March 24 (1992)
- 7) Fishbein, L.: "Mutagens and potential mutagens in the biosphere", The Science of the Total Environment 4,305-340, (1973)
- 8) 川井隆夫ほか：金属 Na 微粒子による絶縁油，土壌，排水汚染ダイオキシン類の分解無害化，粉体工学会誌，37，(2000) (掲載予定)
- 9) "ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル"，(1998)，環境庁
- 10) "ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル"，(1998)，環境庁
- 11) 高菅卓三ほか：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析法，環境化学 5，647-675，(1995)
- 12) 宮田秀明ほか：キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル (PCBs) の数値化法，環境化学，4，819-829 (1994)
- 13) 川井隆夫ほか："PCB 処理技術 (SP プロセス) について"，神鋼パナテック技報，41，90-97 (1998)
- 14) 川井隆夫ほか：SP プロセス法 (金属 Na 分散体法) による PCB 汚染油の脱塩素化，神鋼パナテック技報，42，34-44 (1998)