

(解説)

循環調和型システムとしての超臨界水利用

佐藤政樹 (Ph. D.) *・福里隆一 (工博) **・糟谷文彦 **

*技術開発本部・化学環境研究所 **都市環境・エンジニアリングカンパニー・プロセスプラント部

Application of Supercritical Water in Environmentally Benign Circulation Systems for Chemical Waste and Contaminated Soil Recycling

Ph.D. Masaki Sato・Dr. Ryuichi Fukusato・Fumihiko Kasuya

Various recycling laws are currently in force in Japan, and this has led to a much higher demand for waste disposal alternative other than incineration and landfills. The use of supercritical water, which has unique solvent properties, could result in a system that is environmentally benign. In this paper, recent research related to the the application of supercritical water to chemical waste and contaminated soil recycling processes is described.

まえがき = 近年の日本における廃棄物処理問題を背景に、各種リサイクル法が行政施行されるとともに、循環型社会が構築されつつあり、廃棄物の再生利用への関心は急激に高まってきている。とくに、プラスチックなどの有機系廃棄物は、年間約 6 000 万トン排出され、一部は再生利用されているものの、その 80% 近くは焼却・直接埋立されており、最終処分場のひっ迫化問題とともに、焼却・埋立に起因するダイオキシンなどの有害物質に対する環境への意識も確実に高まっている。

超臨界水は、私たちの身近に存在する水を高温高压にしたものであり、常温常圧の水の性質とは大きく異なり、有機物質に対して優れた溶解性および反応性を示すため、環境にやさしい技術として各種分解技術への適用が期待されている。本稿では、環境・廃棄物処理問題に対する超臨界水の適用性について、プラスチックのケミカルリサイクルやダイオキシン汚染土壌の無害化処理に関する最近の実施例をもとに述べる。

1. ケミカルリサイクルプロセスの開発

一般的にプラスチックのリサイクル方法は、マテリアル、サーマル、ケミカル の 3 つのリサイクル方法に分類される。マテリアルリサイクルは、化学的な構造変化をとまわず、そのまま再利用できる点に優位性があるが、バージン原料と比較して品質の劣化は避けられず、最終的には廃棄物となる恐れがある。またサーマルリサイクルは、汎用性の高い方法であるが、廃棄物の性状や収集量が一定でないため、高いエネルギー回収率は期待できない状況にある。

一方、ケミカルリサイクルは、燃料源や化学原料として再利用できることから、廃棄物の再資源化が可能となる。とくに超臨界水をもちいて、原料モノマとして回収した場合には完全なクローズドシステムとなることから、理想的なリサイクル方法として期待されている。当社では東北大学・新井教授の研究グループの成果をもとに、超臨界水による廃棄物再資源化プロセスの工業化開発を推進している。

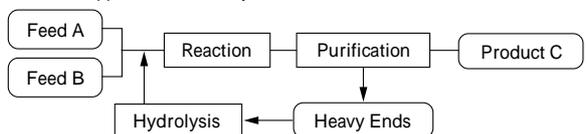
1.1 超臨界水利用のケミカルリサイクル技術の実用化展開

超臨界水の特性については、多くの文献などで述べられているが、とくにケミカルリサイクルに着眼すると水のイオン積に起因する反応溶媒特性が重要である。水のイオン積は、常温常圧の水では 10^{-14} (mol/l)² であるが、高温高压水では $10^{-11} \sim 10^{-12}$ (mol/l)² 程度となり、常温常圧の 10 ~ 100 倍もの水分子がイオンに解離する。したがって、水素イオン濃度と水酸イオン濃度が増加し、水自体に酸・アルカリ触媒効果が付与されることになる。

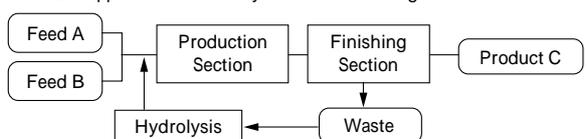
各種プラスチックの中で、エーテル結合、エステル結合、酸アミド結合を有するものは、酸加水分解、アルカリ加水分解、メタノール分解などによって容易に解重合され、モノマとして回収できる。しかし、これらの方法では、触媒や添加物が必要であり、反応時間が長いという問題がある。超臨界水を反応溶媒としてもちいることにより、これらプラスチックが容易に分解することが期待される。

超臨界水を利用した廃棄物のケミカルリサイクルの実用化展開として、第 1 図に示すような 4 段階を想定している。まず、最初に実用化がなされる対象領域は各種化

Case 1 Application in Heavy Ends in Distillation



Case 2 Application in Factory Waste in Finishing Section



Case 3 Application in Recycled and Returned Waste from User (Ex. PET Bottle)

Case 4 Application in Some Kinds of Industrial Waste (Ex. Car Shredder Dust)

第 1 図 廃棄物ケミカルリサイクルの実用化展開

Fig. 1 Industrial application of chemical recycling

学工場において発生する蒸留残渣などであり，すでに TDI（トリレンジイソシアネート）残渣回収プラントが世界初の実用化プラントとして稼働している。第 2 段階では，各種プラスチック加工工場などにおける格外品への適用である。第 3 段階では，PET ボトルなどの回収品が対象となり，第 4 段階ではシュレツダダストなどの産業廃棄物への適用となると予測される。

1.2 TDI 残渣のケミカルリサイクル¹⁾

TDI は，ウレタンフォームなどの原料としてもちいられるものであり，第 2 図に示すようにトルエンを出発原料とし，TDA（トリレンジアミン）を経て，最終的に蒸留によって精製され 製品となる。この蒸留工程では TDI の二量体などの TDI 由来の重合物を主成分とする蒸留残渣が排出されるが，従来はこれらを有効に利用する方法がなく，もっぱら焼却によって処理されていた。この蒸留残渣を対象に，化学中間原料として再利用可能な TDA の回収を目的としたケミカルリサイクルプロセスの工業化検討を実施した。

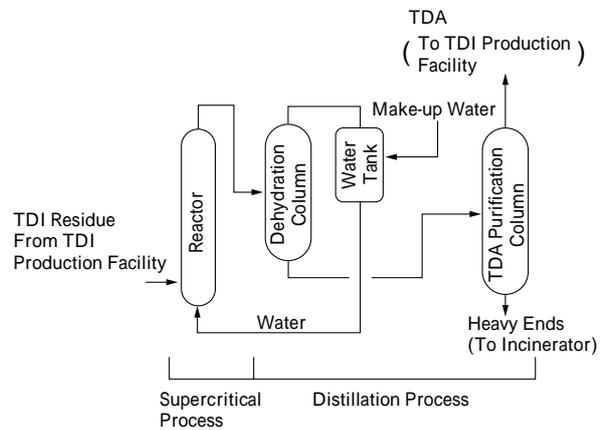
筆者らは文献¹⁾において TDA 回収率を向上させるためには，TDI 残渣がほぼ完全に加水分解され，かつ，TDA の縮合反応が進行しない温度範囲とすることが必要であることを確認した。また，回収 TDA の純度ならびに回収 TDA をもちいて再合成した TDI に対して評価した結果，現行の製造工程において製造されるものと同等の品質であることも確認した。

第 3 図に，TDI 残渣ケミカルリサイクルプロセスの概略図を示すが，TDI 残渣は連続的に処理され，最終的に回収された TDA はそのまま TDI 生産ラインへとリサイクルされる。本プロセスに基づく実機（写真 1）は武田薬品工業(株)鹿島工場内に建設され，現在順調に操業している。

1.3 廃プラスチックのケミカルリサイクル

前述したように，エーテル結合，エステル結合，酸アミド結合を有する脱水縮重合性プラスチックは高温高压水中で加水分解し，そのモノマとすることができる。第 1 表に代表的なプラスチックの加水分解反応例を示す。

PET（ポリエチレンテレフタレート）は，エステル結合を有する代表的なプラスチックであり，飲料用ボトル，フィルム，繊維などに大量に消費されている。とくに，容器包装リサイクル法の施行とともにリサイクル技術の開発がもっとも進んでいるものの一つである。PET は，超臨界水中の加水分解により，TPA（テレフタル酸）と EG



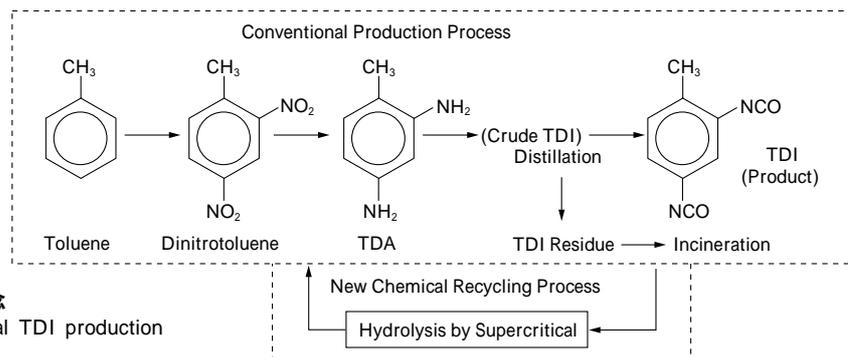
第 3 図 TDI 残渣のケミカルリサイクルプロセス概略図

Fig. 3 Schematic process flow diagram of hydrolysis for TDI residue



写真 1 TDI 残渣ケミカルリサイクルプラント

Photo 1 Chemical recycling plant for TDI residue



第 2 図 TDI 製造工程とケミカルリサイクル概念

Fig. 2 Conceptual process flow of conventional TDI production process and chemical recycling process

第1表 プラスチックの加水分解反応
Table 1 Hydrolysis of plastics

	Constitutional Formula of Plastics	Hydrolyzed Material
PET		
Polyurethane		H ₂ N-R-NH ₂ HO-R'-OH
Polycarbonate		
Nylon 6		

(エチレングリコール)が回収される。試験結果では、TPAの回収率は100%近く、また、きわめて純度が高い。一方、EGは二次分解の影響を受けて回収率が約40%程度と低くなることが確認されており、反応時間や温度の最適化により改善されるものと考えられる^{2,3)}。

ポリウレタンは、自動車シート、冷蔵庫断熱材、クッション材などに使用されている。現在商業化されているポリウレタンのモノマ化技術は、グリコール分解によりポリオールを回収する方法である。しかし、ポリウレタンをすべてポリオールとして再利用するのは、原料の供給バランスからも理想的とはいえず、反応時間(3~5時間)が長く、触媒を必要とすることから、かならずしも最適なりサイクルプロセスとはいえない。そのほかにもアミン分解法やアルカリ加水分解法などがあるが、いずれも工程が複雑であり、経済性にも大きな課題があることから、実用化されたとの報告はない。一方、超臨界水中で加水分解をおこなった場合には、ジアミンとポリオールを短時間でそれぞれ100%近い回収率でえられることが確認されている³⁾。このうちジアミンは、ジイソシアネート製造プロセス中で扱う中間原料であるため、製造ラインに返すことにより再度ジイソシアネートとして利用できる。

ポリカーボネートは、照明用グローブ、食器、コンパクトディスクなどに使用されている。このモノマ化技術として、フェノール分解法が研究開発段階にあるが、モノマとしてのビスフェノールAの回収率は約70%程度の状況である。超臨界水中で加水分解をおこなった場合は、ビスフェノールAがきわめて高い純度と回収率でえられることを確認している⁴⁾。

ナイロンは、繊維、フィルムなどに使用されている。モノマ化技術として、リン酸や硫酸などの酸触媒下、高温水蒸気を吹込む酸加水分解法があるが、酸性水溶液中からの分解生成物であるカプロラクタムの回収率向上や排水処理などが課題となっている。超臨界水中でもカプロラクタムとして回収されることが確認されている⁴⁾。

また、ナイロン66については、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンが回収される。

2. ダイオキシン汚染土壌の浄化

ダイオキシン汚染は、廃棄物焼却施設から出る排ガスが主要因とされ、これが周辺環境へ影響し、最終的に人体に影響を及ぼすことから、深刻な問題となっている。これにともなう対策として、一般市民によるゴミ削減努力、企業・自治体による徹底した燃焼管理、政府によるダイオキシン類対策特別措置法の施行など、様々な角度から取組まれている。こういった努力により新たなダイオキシン汚染物質の発生は減少していく方向にあると考えられるが、問題はすでに汚染された土壌、飛灰、水などの処理にある。

ダイオキシン汚染物質の浄化処理技術^{5~7)}としては、厚生省(現厚生労働省)が、大阪府豊能郡美化センター内高濃度ダイオキシン汚染物を対象として実施した分解処理実証試験や、環境庁(現環境省)が、ダイオキシン汚染土壌を対象として実施した土壌浄化実証調査などに採択された技術が挙げられる。これらの技術は、熱的処理、化学的処理、生物学的処理などに大きく分類され、海外で実績のある技術から、実験室規模の確認段階にある技術まで様々であるが、汚染対象物、処理量、環境配慮、処理物の取扱い、費用などにより、それぞれ一長一短がある。

浄化処理では、地域住民との信頼関係がもっとも重要となる。汚染土壌を他の地域へ運び出すことは非常に難しいため、汚染現場での処理が必要となるが、浄化設備を新たに導入すること自体、難しい場合もある。浄化処理によって、新たに排ガスや排水が生じ、二次汚染が引き起こされる恐れや処理後土壌の取扱いも注意する必要がある。

超臨界水技術は、自然界に存在する水を溶媒として使用するため、きわめて環境にやさしい技術であるとともに、準閉鎖系プロセスが組めることから安全面でも優れ

た技術であり、地域住民にも受け入れやすい処理方法と考えられる。

2.1 ダイオキシン汚染土壌の処理技術概要

当社では、第4図に示すような土壌浄化プロセスを提案している。本プロセスは、汚染土壌からダイオキシンを抽出する工程と抽出されたダイオキシンを分解する工程とから構成され、高温高压水の優れた溶解特性と分解特性を利用して、ダイオキシン汚染土壌からダイオキシンを効率的に除去するとともに無害化を図るものである。

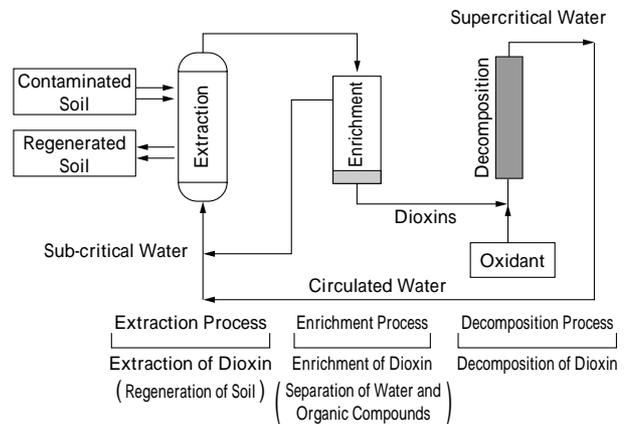
まず抽出工程では、汚染土壌に高温高压水を流通し、高温高压水にダイオキシンを溶解状態で抽出する。ここでは、水の誘電率に起因する溶媒特性を利用する。水の誘電率は常温常圧の水では、約80であるため、極性が高く、有機物質を溶解しないが、高温高压水では、2~30であるため、ヘキサンやメタノールなどの無極性あるいは弱極性の有機溶媒に相当し、有機物質を溶解するようになる。したがって、水を高温高压状態にすることにより、水に油のような性質を付与させ、ダイオキシンを溶解させることが可能となる。また、処理後土壌は水切り後、原状復帰が可能であり、汚染土壌の仕込みと処理後土壌の払出しはパッチ式でおこなわれ、抽出器を複数器持つことにより擬似連続操作が可能となる。

次に濃縮工程では、高温高压水が有する熱量を利用して、大気圧にてフラッシュ蒸留させ、水蒸気相とダイオキシン含有液相とに分離される。ここでは、水とダイオキシンの蒸気圧の差を利用して分離するものであり、たとえば、100における水の蒸気圧は、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるのに対し、ダイオキシンの蒸気圧⁸⁾は $9 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ であるため、比較的簡単に分離が期待できる。分離された水蒸気相は凝縮させ、抽出槽に供給され、循環使用される。

最後に分解工程では、ダイオキシン含有液相に酸化剤を添加し、超臨界状態にて完全分解される。ここでは、超臨界状態における相挙動を利用する。超臨界状態の水は、油などの有機物質や酸素などのガスと完全に相互溶解する。したがって、ダイオキシン処理においては、水、酸素、ダイオキシンがすべて均一相となるため、瞬時にダイオキシンを酸化分解処理することが可能となる。無害化された水は再び抽出槽に供給され、循環使用される。

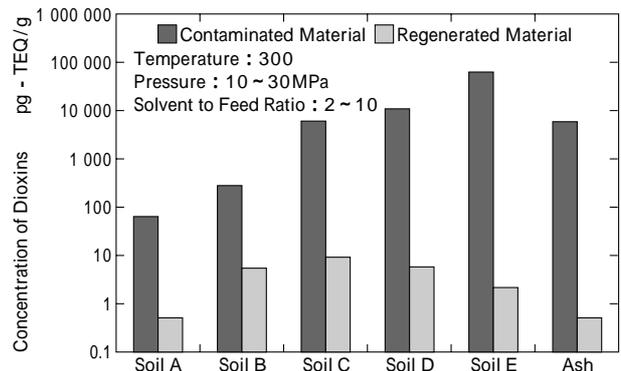
本プロセスの特徴は以下のとおりである。

- 1) 超臨界水の溶解特性と分解特性を生かした2段階プロセスであるため、技術信頼性が高い。
- 2) 大量の土壌処理を取扱う抽出操作では汎用材料を使用し、濃縮・減量化されたダイオキシンの完全分解処理に対してのみ高級材料を使用するため、低コスト化が可能である。
- 3) 排ガス発生が少なく、水を循環使用するため、準閉鎖系プロセスとなり、環境にやさしい。
- 4) 土壌中の水分、礫、植物根茎などの影響を受けない。
- 5) 再生された土壌は、原状復帰・再利用が可能である。
- 6) 可搬式装置により、現地での処理が可能である。
- 7) ダイオキシン汚染に併発される農薬、PCB、重質油



第4図 超臨界水によるダイオキシン汚染物質処理プロセス

Fig. 4 Remediation process for dioxin contaminated material with supercritical water



第5図 ダイオキシン抽出結果

Fig. 5 Results of extraction of dioxin

など、他の有機物質汚染に対しても浄化可能である。

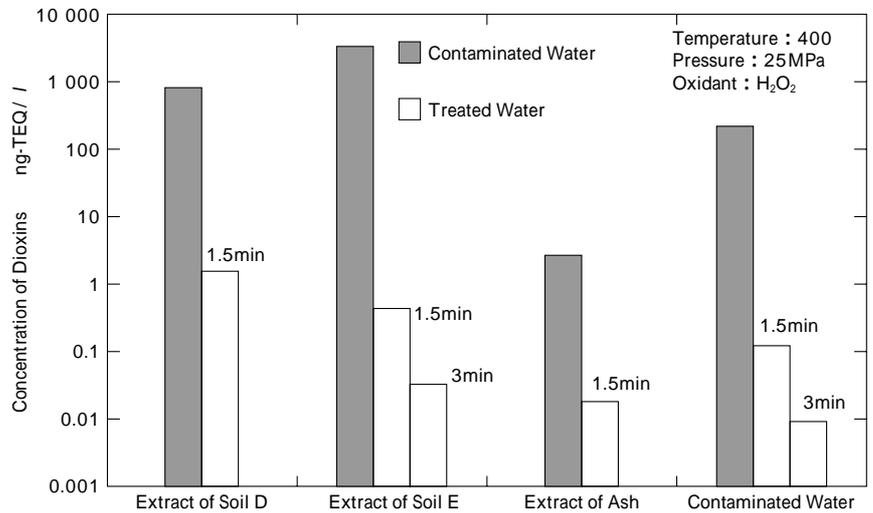
また、付加的であるが、抽出条件では、重金属に対する溶解度も高いため、重金属処理に対しても一定の効果がある。

2.2 プロセスの評価

抽出工程におけるダイオキシン抽出結果を第5図に示す⁹⁾。処理前土壌は高濃度に汚染されているにもかかわらず、処理後土壌は10pg-TEQ/g以下の濃度であり、汚染土壌は無害化されたことがわかる。ダイオキシンは土壌表面に草、根、腐敗物などの有機物とともに付着・吸着されている可能性が高いため、このように高温高压水の流通により、簡単に抽出分離がおこなえる。したがって、高濃度ダイオキシン汚染土壌に対してもプロセス条件を最適化することによって、残存ダイオキシン濃度を所定の値まで下げることが可能である。

また、飛灰の処理においては、抽出操作のみで、すでに99%以上のダイオキシンが分解されていることが確認されている。これは、イオン積に起因する酸・アルカリ触媒効果のみでなく、飛灰中に含まれる重金属の影響も受けていると推察される。

分解工程におけるダイオキシン分解結果を第6図に示す⁹⁾。ダイオキシン分解率は、反応時間の増加にともない増大し、反応時間3分では、4桁近く毒性が減少していることがわかる。土壌処理の場合、これらの分解液は抽出工程へ循環使用するため環境への影響はないが、高



第6図 ダイオキシン分解結果

Fig. 6 Results of decomposition of dioxin

濃度汚染水などを対象として処理する場合は、排水基準 (0.01ng-TEQ/l) 以下まで処理する必要があり、反応時間や温度を増加させることにより、十分対応が可能である。

また、本プロセスにおいて、最終的に系外に排出されるダイオキシンは、処理後土壌として排出される土壌であり、その濃度は環境基準値 1000pg-TEQ/g を大きく下回る 10pg-TEQ/g 以下であるため、環境への影響は少ないものとする。

むすび = 最近の環境問題は、人間と地域社会と企業が共存するために課せられた社会的問題であり、生産過程や廃棄物処理過程など様々な方面において環境調和型技術への移行が進められている。こういった中、廃プラスチックのリサイクルやダイオキシン汚染物質の実処理がクローズアップされるのは、従来のように、「水に流す」、「臭い物には蓋をする」という考え方では対処できないほど、われわれの環境問題および将来に対する意識が確実に高まってきている証拠であるとする。

水は自然界に存在する流体であり、私たちの身近でも

様々な用途で使用されている。これを高温高圧とすることにより、ケミカルリサイクルや有害物質処理へ適用可能な環境調和型技術として、さらに利用価値が高くなることが実現されつつある。当社でも、地球にやさしい技術の提供を通じて、その一翼を担いたいと考えている。

参考文献

- 1) Y.Nagase et al: Proc. 5th Int. Symp. Supercrit. Fluids, Atlanta, (2000) CD-ROM.
- 2) 山本誠一ほか:R &D 神戸製鋼技報, Vol.46, No.1 (1996) p.60.
- 3) 長瀬佳之ほか:R &D 神戸製鋼技報, Vol.47, No.3 (1997) p.43.
- 4) 福里隆一:配管技術, Vol.41, No.2, (1999), p.48.
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部:高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理実証試験報告書,(1999)
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課:高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル,(1999)
- 7) 武田信生:配管技術, Vol.42, No.2 (2000) p.27.
- 8) Rordorf B.F.: Chemosphere, Vol.18 (1989) p.783.
- 9) 佐藤政樹ほか:化学装置, Vol.42, No.7 (2000) p.88.