連載講義

PCB廃棄物の管理と処理の現状

第２回 PCBの化学処理技術

JW SEMINAR

東京農工大学大学院　教授
細見　正明
HOSOMI Masaaki

昭和52年国立公害研究所、平成４年東京農工大学助教授、平成９年同教授。専門は、環境生態工学、衛生工学、廃棄物管理、土壌・地下水浄化など。PCB、ダイオキシン類の化学的分解に取り組み、日本環境化学会から技術賞及び論文賞を受賞。中央環境審議会臨時委員、東京都環境審議会委員など各種委員を歴任。平成19年度環境保全功労者として環境大臣表彰を受賞。平成25年月刊「水」賞を受賞。趣味は体を動かし汗することで、週末農家を楽しむ？。



《連載にあたって》

PCBは、絶縁性、不燃性などの特性により、かつては、トランス、コンデンサといった電気機器をはじめ幅広い用途に使用されていましたが、昭和43年にカネミ油症事件を契機として、その毒性や環境汚染が社会問題化し、日本では昭和47年以降その製造が行われていません。製造されたPCBの処分については、施設の設置に関し住民の理解が得られなかったことなどから、ほぼ30年にわたりほとんど処理されず、保管されたままの状況が続いてきました。このため、中には紛失したり行方不明になったものもあることが判明し、PCBによる環境汚染が懸念されています。我が国では、平成13年7月15日に「PCB廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」（以下、PCB特措法）が施行され、ポリ塩化ビフェニル廃棄物の処理のための必要な体制を速やかに整備することにより、その確実かつ適正な処理を推進することが定められたほか、PCB廃棄物を保管する事業者は、PCB廃棄物の保管及び処分の状況を自治体に届け出るとともに、平成38年度末までにこれを適正に処分しなければならないこととなっています。本年度の連載講義は、「PCB廃棄物の管理と処理の現状」と題し、東京農工大学大学院の細見教授にご解説いただきます。

第2回は「PCBの化学処理技術」についてご解説いただきました。

私が国のPCB処理の進展を考えるとき、化学処理を抜きにして語れない。1990年代に焼却処理に替わる化学処理技術の開発は民間の努力によって実施された。今回は、その開発経緯、なぜ化学処理なのか、化学処理とは何かについて、どうしても触れておきたい。

1．PCBの化学処理技術の開発経緯[1) 2) 3) 4)]

通産省の回収指示に従って、回収された5,500トンの液状PCB（おそらく解放系で熱媒体として使用されていたPCBとこれらを洗浄した灯油などを混合した液体と考えられる）が製造者であった鐘淵化学工場（高砂市）に貯蔵されていた。地震でも起きたら大変だ、目の前にあるPCBを処理しなければという当時の高砂市長の決断で、1987年から1989年にかけて関係者が協力して住民の監視のもとで噴霧燃焼と排ガスの液中急冷装置を採用した高温焼却（高温熱分解）処理により、環境に悪影響をもたらすことなく、処理できた実績がある。

しかしながら、こうした焼却処理技術を、（財）電気絶縁物処理協会が全国39箇所の自治体に処理施設の打診をしたが、受け入れる自治体は皆無であった。すなわち、廃棄物処理法で認められた焼却処理技術は確立されていたにもかかわらず、新たな焼却処理施設の建設は受け入れられなかった。

1992年、長期間にわたってPCB廃棄物が保管された結果、厚生省は（財）電気絶縁物処理協会の台帳に基づいた調査で、高圧トランス、コンデンサの7%が不明・紛失していたことを明らかにした。一方、PCBを大量に保管している事業者はそのコスト増大が大きな問題となっていた。

このような状況のもとで、PCBの大量保管事業者である電力会社や新規事業としてPCB処理技術の開発を目指すエンジニアリング会社などの民間が中心になって、焼却処理に替わるPCBの化学処理技術の開発が精力的に進められた。筆者が所属する研究室でも1993年から化学処理の研究に着手した。1989年、筆者が長期在外研究員として滞在していたEPAリスク削減研究所のうす暗い実験室でアルフレッド・コーネルらが、PCB油にアルカリ剤と粉末状の触媒を加えた混合物を撹拌羽付きの丸底フラスコで300℃に加熱すると、PCBが化学的に分解するのを確認した。確かにPCBはビフェニルと塩素ガスを鉄粉のもとで反応して合成するのだから、化学的に分解できてもおかしくないと確信し、こうした化学処理が我が国のPCB問題の解決に貢献できるのではないかと考えた。一方、国の対応としては、環境庁がPCB混入機器等処理推進調査検討委員会（（財）日本環境衛生センター）、通産省が難分解性有機化合物処理技術検討評価委員会（（財）産業環境管理協会）、厚生省がPCB廃棄物適正処理技術調査検討委員会（（財）産業廃棄物処理事業振興財団）において、PCBの処理技術の評価等の体制が個別に進められた。

1996年12月に、PCBに関する国際セミナー（実行委員長　平岡正勝京都大学名誉教授）が開催された。これは、PCB問題で環境庁、厚生省、通産省が連携協力体制をとり、関連組織である（財）日本環境衛生センター、（財）産業廃棄物処理事業振興財団、（社）産業環境管理協会が主催したものである。このように3省庁が連携して、PCB問題に取り組む動きはこれまでになかったことである。これは平岡正勝先生による呼びかけが結実した結果である。このセミナーの目的は、PCB問題の早期解決に向けて、先進国を中心にPCB処理の実態を知るとともに、わが国で進められているPCB処理の技術開発の現状を報告することにあった。国際セミナーの成果として、諸外国は計画的にPCB処理を進めようとしていること、我が国の化学処理技術は世界的に見ても処理効率が高く優れたレベルにあることが示された。

PCBは、製造及び輸入の禁止、開放系での使用禁止、回収などの措置を受けてから、廃棄物処理法に係わる一連の政省令の改正を受け、1998年6月以降、PCBの処理法として焼却法に加え、脱塩素化分解法と超臨界水酸化分解法が認められ、前回において紹介したように、PCB廃棄物の処理基準（例えば、廃油（処理済油）：0.5 mg/kg油 以下）が設定された。

ようやく1999年末から2000年にかけて、PCBの自家処理として、住友電工、荏原製作所、日本曹達においてPCBの化学処理施設が許可され、PCB処理が実施された。また東京電力、北陸電力、関西電力などPCB大口保管者はPCB化学処理施設の建設が認可され、PCB処理が進められた。このように、PCBを含むトランスやコンデンサ絶縁油の化学処理に関しては、実用レベルの処理技術が確立され、大口保管事業者を中心として実施されていくと予想された。

2．化学処理技術[1) 2) 3) 4)]

2.1　オーストラリアのサクセスストーリ

PCB国際セミナーで特に興味深かったのは、オーストラリアでのサクセスストーリであった。自然保護団体も含めてPCB処理技術として高温焼却施設が適切であるとの合意が得られていた。しかし、その焼却施設の建設箇所については住民に知らせないままに、ニューサウスウエルズ州（シドニー）とビクトリア州（メルボルン）の境界に

位置する田舎町コロワに決定してしまった。このため、1週間のうちに農民（ワインの産地）をはじめ、グリーンピースも加わり、高温焼却施設の計画を中止させた。

そこで、連邦政府と上記の2つの州政府は、ベン・セリンジャー教授（オーストラリア国立大学で化学が専門）を議長とした4人の独立委員会を設立した。政府は委員会活動の資金は出すが、委員会に対する注文はつけないという、全く独立した委員会である。独立委員会は、住民との対話集会を通じて、住民は何を知りたいのか?考えているのか?要望は何か?などをまとめ、高温焼却の禁止、PCB管理計画の策定に住民の参画、環境に安全で住民に受け入れられる処理技術の開発推進、などの方針を出した。こうした方針は住民にも受け入れられ、1990年代に入って焼却以外の処理方法の模索が始まった。そこで登場してきたのが化学処理で、分散型の処理技術開発が進められた。また、PCBに関する管理計画を地域住民に公開しながら策定し、イラスト入りのわかりやすいパンフレットを作成して、地域住民の理解を得ることに成功した。インタビューをさせていただいたベン・セリンジャー教授は、その際、PCBの化学処理を家庭でフライを揚げるような温度で、ドリップ方式のコーヒーを入れるようにかき混ぜながら分解する技術だと住民の目線で説明したという。

2.2 住民が受け入れやすい処理技術の要件

高温焼却は、鐘淵化学工場（高砂市）で環境に悪影響をもたらすことなく、約5,500トンの液状PCBを処理できた実績がある。しかし、オーストラリアの例をみても、PCB処理問題は技術的な効率性というよりも、住民合意がいかに得られるかが最も重要となる。住民合意に際して、情報公開、住民とのコミュニケーション、信頼関係が重要であることは言うまでもない。オーストラリアのサクセスストーリも参照すると、住民合意を得るための技術的な要件としては、

・ダイオキシン類をはじめとした有毒物質が生成せず、環境負荷やリスクが小さい（1990年後半から2000年前半にかけ、ダイオキシン問題は喫緊の課題であった）、
・PCB汚染あるいは保管状況に応じた分散型処理システムで、かつ恒久的な処理施設ではない（大規模集中処理のように、「よそ」の地域のPCBを処理することに対する理解が得られにくい。）、
・特に大気経由の汚染がないことを確認できること、すなわち、排ガスに含まれる有害物質の連続モニタリングを行い、問題がないことを証明できる、ことである。

高温焼却は、大量のPCBを効率よく、短時間で分解することができる。しかし、温度、酸素、噴霧速度などを制御する複雑なシステムからなり、さらに大量の排ガス処理を行う必要があるため、他の保管場所からPCBを持ち込む大規模集中型装置とならざるを得ない。さらに、高温焼却は、反応が液相―気相系で進むため、排ガスが主たる反応生成物となる。この排ガスを急冷することにより、ダイオキシン類の生成の可能性は非常に低くなるが、いついかなる時も完全にゼロになっていることを証明するのは困難である。ダイオキシン類の連続モニタリングが現時点では不可能であるからである。周辺の住民は、知らない間に排ガス由来のダイオキシン類に暴露される可能性がある。

2.3 化学処理の特徴

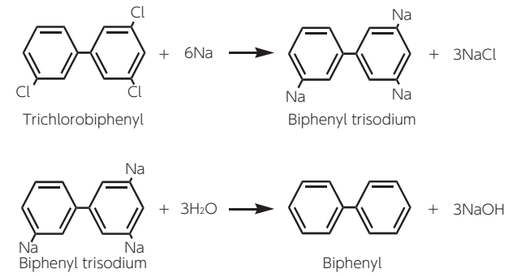
こうした問題に対応できると期待される化学処理は、以下のような特徴を持っている。高温熱分解法に比べ、反応温度が低く、かつ大気圧で反応がマイルドに進行する。その結果、制御すべきパラメータが少なく、排ガス処理及び反応装置の小型化や移動型が可能となる。基本的に脱塩素化反応であり、コプラナー PCBを含むダイオキシン類の生成がない。さらに液―液相系の反応であるため、排ガスがほとんど生成されず、モニタリングが容易である。すなわち、処理後の形態が液相であるので、処理物の一次貯留が可能である。したがって、第3者によるチェックも入りやすい。

2.4 化学処理技術の概要

ここでいう化学処理技術とは、狭い意味では化学的脱塩素化技術と言ってもよいが、広い意味では焼却処理に替わる技術である。こうした化学処理技術の評価に当たっては、分解性能のみならず、反応条件の明確化、物質収支、特に塩素収支、反応生成物の同定、ダイオキシン類の生成の有無、再現性などが重要な項目であった。

PCB廃棄物は液状と固形物状とに大別される。表1に示す液状PCBに対する分解技術として評価されたPCB処理技術（公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団による評価済PCB処理技術[6]）一覧 P.18 参照）は、脱塩素化分解（14技術）、水熱酸化分解（2技術）、還元熱化学分解（2技術）、光分解（3技術）、プラズマ分解（1技術）からなる。これらは、欧米からの技術をもとにして我が国で洗練されたものが多いが、表1の有機アルカリ金属（t−BuOK）による脱塩素化反応には、日本独自で開発されたものも含まれている。

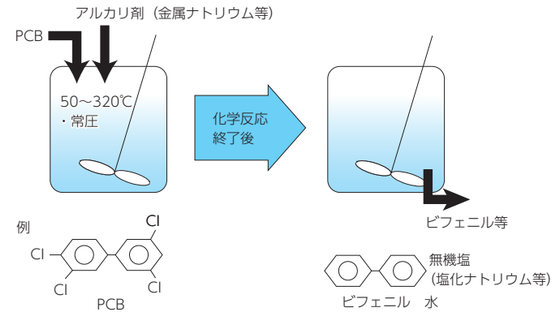
日本環境安全事業株式会社（JESCO）によって採用された液状PCBの処理技術の多くは、金属ナトリウム分散体を用いた脱塩素化分解技術である。代表的な反応[5]を紹介する。低濃度PCB汚染油の場合、常温から100℃程度の温度範囲で、常圧で空気と触れないよう窒素ガスでパージした反応槽内でPCB汚染油に金属ナトリウム分散体（接触面積を大きくして反応速度を上げるために、10μm程度の分散体とする）を添加して混合すると、塩素原子はナトリウム原子と置換されてフェニルナトリウムが生成する。その後で水を加え残存する金属ナトリウムをNaOHとする。生成物は油に溶けたビフェニル類（ビフェニル水素化体を含む）とNaCl、NaOHを含む水溶液でこれらは簡単に分離できる。水に溶解した塩類は蒸発分離により除去するとともに、水は再利用されるので、排水のゼロエミッション化が可能である。パージした窒素ガスはごく微量のPCBを含む可能性があるため、活性炭カラムで吸着処理する必要がある。



高濃度PCBの場合、160℃から200℃の温度範囲で、金属ナトリウム分散体液に高濃度PCBを滴下させた後、さらに1時間程度で脱塩素化反応を終了させる。その後、低濃度と同様に、水を加え残存金属ナトリウムをNaOHとする。この場合、ポリフェニレン型のビフェニル重合体が固形物として生成し、絶縁油と分離される。この固形物中には塩素が含まれていないことが実証されている。

PCB の処理方法の概要

PCB とアルカリ剤等を 50～320℃、常圧で混合し、化学反応により PCB の塩素を水素と置換してビフェニル等に分解（米国、カナダ、フランス、日本などで処理を実施）



参考文献
1）細見正明（1998）POPsの化学的分解技術，廃棄物学会誌，9（3），235-246.
2）（財）産業廃棄物処理事業振興財団（1999）廃棄物処理法新基準に基づくPCB処理技術ガイドブック、ぎょうせい、pp 347.
3）細見正明（2000）PCBの処理技術－化学処理を中心として，廃棄物学会誌，11（3），197-209.
4）細見正明（2001）PCB処理の必要性と処理技術，季刊　環境研究，No.122, 74-82.）
5）有泉彰、大塚哲郎、神山昌士、細見正明（1997）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、7（4），793-799.
6）（公財）産業廃棄物処理事業振興財団　評価済PCB処理技術一覧
URL：http://www.sanpainet.or.jp/service/doc/24-3.pdf

表1　評価済PCB処理技術一覧（平成26年2月現在）

対象物	分類	処理方式	処理技術名	開発企業名
廃PCB等（液状PCB廃棄物）	分解	脱塩素化分解	アルカリ触媒分解法（BCD法）	㈱荏原製作所
			化学抽出分解法	東京電力㈱、三井物産㈱、㈱ネオス
			有機アルカリ金属分解法（t-BuOK法）	関西電力㈱、㈱かんでんエンジニアリング
			触媒水素化脱塩素化法（Pd/C法）	
			金属ナトリウム分散油脱塩素化法（OSD法）	原子燃料工業㈱、住友商事㈱
			金属ナトリウム分散体法（SD法）	日本曹達㈱
			金属Na分散体法（SP法）	㈱神鋼環境ソリューション、沖縄プラント工業㈱
			金属Na脱塩素法（PCB Gone法）	オルガノ㈱
			金属Na脱塩素化法（MC法）	㈱共栄技建、東京工業大学、㈱NTRK
			触媒水素還元法	日興リカ㈱、㈱高岳製作所、昭和エンジニアリング㈱、㈱カナエ
			金属Na脱塩素法（MR法）	㈱日立製作所
			オンサイト型マイクロ波分解法	東京電力㈱
			金属ナトリウム添着セラミックス脱塩素化法（SMCC法）	㈶電力中央研究所、ゼロ・ジャパン㈱
			水素化脱塩素精製法（HDR法）	㈱神鋼環境ソリューション、HYDRODEC GROUP PLC
		水熱酸化分解	超臨界水酸化分解法	オルガノ㈱
			水熱分解法	三菱重工業㈱
		還元熱化学分解	溶融触媒抽出法（CEP法）	㈱荏原製作所、三菱化学㈱
			気相水素還元法	日本車輌製造㈱、東京貿易㈱
		光分解	紫外線分解・生物処理法	㈶鉄道総合技術研究所、三菱重工業㈱
			紫外線分解・蒸留分離法	㈶鉄道総合技術研究所、三菱重工業㈱
			UV／触媒分解法	㈱東芝
		プラズマ分解	プラズマ分解法（PLASCON法）	伊藤忠商事㈱
PCB汚染物（固形状PCB廃棄物）	分解	水熱酸化分解	超臨界水酸化分解法	オルガノ㈱
			水熱分解法	三菱重工業㈱
		還元熱化学分解	気相水素還元法	日本車輌製造㈱、東京貿易㈱
			溶融還元熱分解法	三井造船㈱、住友金属工業㈱、ゼロ・ジャパン㈱
			真空加熱アルカリ分解法	㈱豊栄商会
			熱脱着水蒸気分解法（ジオスチーム法）	㈱東芝、㈱テルム、㈱鴻池組
		機械化学分解	ラジカルプラネット法（RP法）	㈱ラジカルプラネット研究機構
		溶融分解	ジオメルト法	㈱アイエスブイ・ジャパン、宇部興産㈱、㈱鴻池組、㈱日本総合研究所、㈱間組
			プラズマ拡張溶融炉法（PEM炉法）	エフアイティー㈱、川崎重工業㈱
			プラズマ溶融分解法	新日本製鐵㈱、㈱神鋼環境ソリューション
	除去	洗　浄	S－DEC法	原子燃料工業㈱
			溶媒抽出分解法（SED法）	㈱神鋼環境ソリューション
			溶剤洗浄法（Decontaksolv法）	㈱荏原製作所
			溶剤洗浄法（SD Myers法）	オルガノ㈱
			MHI化洗法	三菱重工業㈱
			溶剤洗浄法（電中研法）	㈶電力中央研究所、電気事業連合会
			精密再生洗浄法	東京電力㈱、三井物産㈱
			溶剤洗浄法	㈱東芝
			溶剤抽出法	三菱重工業㈱
			オンサイト型マイクロ波抽出・分解法（微量PCB汚染機器）	東京電力㈱
			オンサイト型マイクロ波抽出・分解法（高濃度PCB使用機器）	東京電力㈱
			溶剤循環洗浄法	関西電力㈱、㈱かんでんエンジニアリング
			溶剤循環洗浄法（常温条件）	関西電力㈱、㈱かんでんエンジニアリング
			加熱強制循環洗浄法	㈶電力中央研究所、電気事業連合会
			課電自然循環洗浄法	㈶電力中央研究所、電気事業連合会
			金属ナトリウム添着セラミック分解・洗浄法	ゼロ・ジャパン㈱、JFEメカニカル㈱、北海道旅客鉄道㈱
			オンサイト式加熱強制循環洗浄法	（一財）電力中央研究所、電気事業連合会
			オンサイト式課電自然循環洗浄法	（一財）電力中央研究所、電気事業連合会
			気化溶剤循環洗浄法	東京電力㈱
		分　離	真空加熱分離法（VTR法）	ゼロ・ジャパン㈱
			真空加熱分離法（電中研法）	㈶電力中央研究所、電気事業連合会
			真空加熱分離法	愛知電機㈱
			BCD加熱分離法	㈱荏原製作所
			無酸素熱分離法	新日本製鐵㈱
			還元加熱分離法（RH-SP法）	㈱神鋼環境ソリューション
			間接熱脱着法（TPS法）	㈱鴻池組、宇部興産㈱