



TDA回収プラント全景

超臨界水応用技術

有害廃棄物による環境汚染は、人類だけの問題でなく、他の生物や地球環境を含めた大きな問題となっている。ダイオキシン、PCB、環境ホルモンなどの有害廃棄物が、大きな社会問題として取り上げられ、これらの言葉がマスコミに登場しない日はない。もちろん、環境問題への意識の高まりとともに、有害廃棄物の排出規制は強化されてきた。しかし、問題となっている化学物質に共通する特徴は、微量でも強い毒性があることである。そのため、既存の処理法では分解が不完全なことや、排ガスなど副生成物の拡散の懸念が残っている。

こうしたなかで、有害廃棄物を完全かつ安全に無害化できる新たな処理法が求め続けられてきた。この要求にこたえる新技術として注目を集めているのが、超臨界水による処理法である。これは、高温・高圧下の超臨界状態の水がもつ強力な酸化分解能力を活用した処理法で、ダイオキシン類やPCBに代表される難分解性有害物質に対して、高い分解能力をもっている。また、閉鎖システムで分解処理ができ、処理後の生成物が超臨界水中に含まれるため焼却法のように排ガスが発生しない、2次汚染の可能性がきわめて少ない有害物処理法である。超臨界水による処理法は、普通（自然）に存在する水を利用したものであり、特別な薬品を使用するわけではない。処理後、常温常圧にすれば、超臨界水は無害な水に戻る。そのため、環境にやさしい有害廃棄物の新しい処理法として注目されている。

今号では、強力なパワーを秘めた超臨界水による有害廃棄物の分解・処理などの活用技術と、超臨界水反応装置用材料としての金属材料の課題を紹介する。

超臨界水とは？

物質は通常、温度と圧力の条件により固体、液体、気体の3つの相状態のいずれかで存在している。しかし、一定の温度と圧力の限界（臨界点）を超えると、液体とも気体とも区別がつかない第4の物質ともいえる状態となる。これが超臨界流体である。図1に示されるように物質が水の場合、圧力22.1Mpa、温度374℃を臨界点として超臨界水となる。この状態での特徴は、気体分子と同様の拡散性をもち、液体に匹敵する高密度を兼ね備えていることだ。また、その分子密度を温度・圧力によって連続的に変化させられるため、通常の液体にはない幅広い溶解性が得られる。

これまで、超臨界流体として多くの活用例があるのが二酸化炭素である。二酸化炭素は、比較的实现が容易な条件（臨界圧力7.38Mpa、臨界温度31.1℃）で超臨界流体が実現できるため、天然物から特定物質を抽出（コーヒー豆のカフェイン除去、植物原料からの香料成分の抽出、薬効成分の分離精製など）するための溶媒として実用化されてきた。その特徴は、自然界に普通に存在する二酸化炭素を、有機溶媒の代替として使用するため、人体にも環境にもまったく無害であるということである。また、抽出速度が非常に速いため、省エネルギープロセスによる処理が可能になっていることである。

では次に、難分解性有害物質の無害化をはじめとする、超臨界水の活用についてみていきたい。

超臨界水の特徴と有害物質の無害化とは？

超臨界水を用いた難分解性有害物質の分解・処理プロセスとして、超臨界水酸化の研究が数多くおこなわれている。超臨界水酸化とは、超臨界水中において有機物を酸化分解する処理法であるが、その説明の前に、なぜ水には塩に代表される無機物はよく溶けて、油などの有機物は溶けないのかに触れておく。

水に限らず、反応溶媒としての溶解度は誘電率^(注1)に影響される。

常温常圧の水は誘電率80と高く、電気的に偏った極性溶媒であるといえる。電解質などの無機物は、電気的に偏った物質であるため、水と電気的な結合をして安定化し、よく溶けるのである。しかし、炭化水素類などの誘電率の低い物質では、分子内に電気的な偏向がなく、常温常圧の水分子が電気的に結合できず安定化できないため、炭化水素類分子を排除しようとする。その結果、常温常圧の水には油などの有機物はほとんど溶けない。

一方、超臨界水の場合には臨界点付近で誘電率が極めて低くなり有機溶媒なみの値となる。誘電率が低い物質同士であれば、電気的な影響がなくなり相互に溶解するようになる。そ

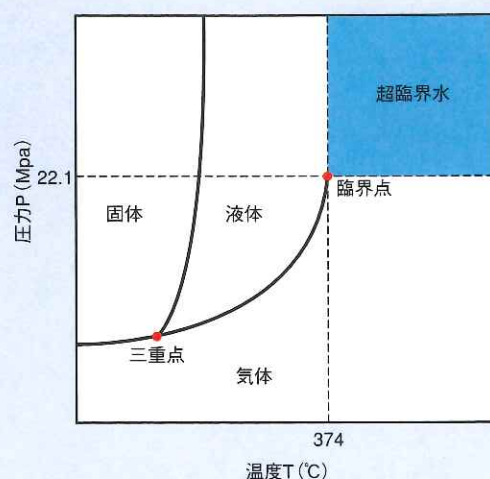


図1／水の温度＝圧力線図

の結果、ダイオキシンやPCBの有機物の溶解力が上がり、無機塩類など無機物をほとんど溶解できないという、通常の水とは逆の現象が起きる。

また超臨界水は、酸素や空気という気体と均一相を形成するために、処理される有機物と気体がともに溶解し、理想的な反応場が形成されて、高い反応率が得られる。つまり、酸化分解に必要な酸素を加えた超臨界水は、通常イメージしている水とはかけ離れた反応性をもつようになる。高温で水蒸気なみの高速の分子が、液体水に匹敵する高密度で次々と衝突するので、ほとんどすべての有機物は短時間でバラバラに分解されてしまう。既存の処理法では、分解に数時間～数十時間もかかった有害物質が、数分で処理できるようになったのが超臨界水酸化プロセスの特徴で、反応溶媒としての超臨界水の工業的な利用が着目されている。下水汚泥中の汚染物質の分解除去、工場廃液などの排水処理、廃プラスチックの分解・再利用など環境保全技術への取り組みが試みられており、特にダイオキシンやPCBなどの難分解性有害物質の分解・無害化技術は大きな注目を集めている（図2）。超臨界水を利用した廃棄物処理技術には、①無害な水で有害物質を分解する、②短時間で完全分解が可能、③閉鎖システムで分解するため2次汚染の恐れがない、という特徴があり、あらゆる有機物を二酸化炭素、水、無機塩などに分解処理し、窒素酸化物、硫黄酸化物、煤煙などを発生させないため、煙突のいらぬ環境にやさしい処理法といわれている。

加水分解反応を応用した再資源化への取り組み

超臨界水応用技術では、圧力・温度条件のコントロールにより亜臨界環境～超臨界環境と、そのパワーを制御することが可能である。そして、有害物質の無害化処理のほかにも、亜臨界環境下での加水分解反応を利用した、原料回収や高分子ポリマーのモノマー化^(注2)などの研究がおこなわれている。

34. 5Mpa、300℃付近のいわゆる亜臨界状態の水では、加

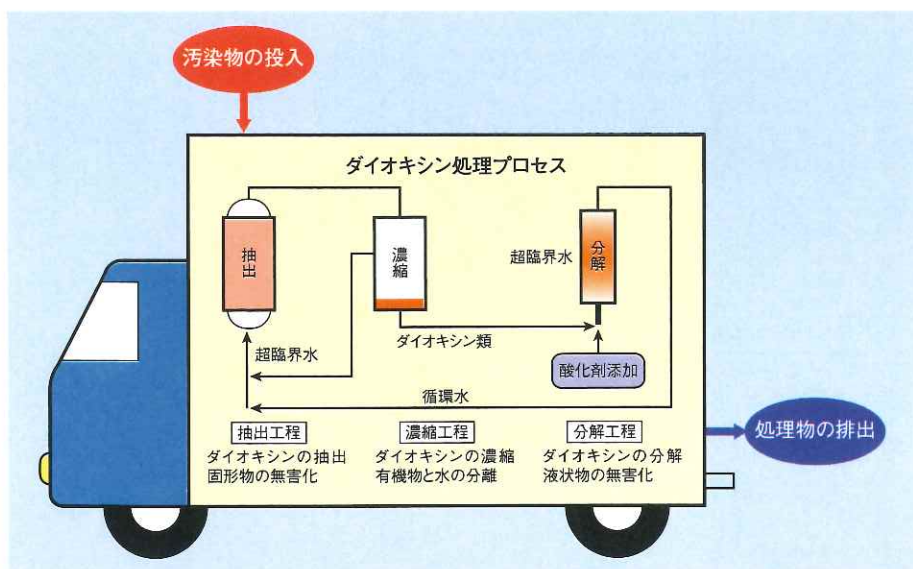


図2／
超臨界水技術によるダイオキシン処理プロセス

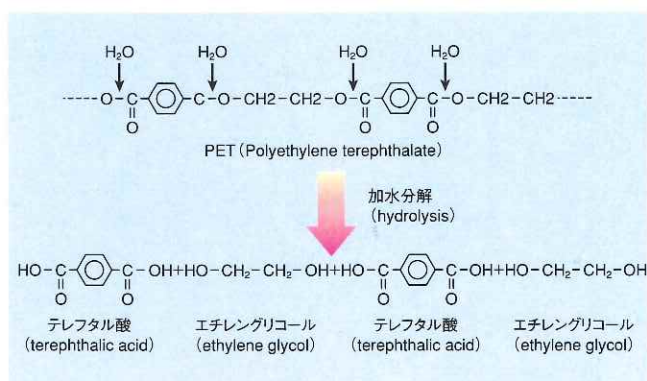


図3／超臨界水技術によるPETの加水分解モノマー化反応

水分解能力の指標となるイオン積^(注3)が最大値となり、水素イオン濃度も増大する。このことから、水自体に酸やアルカリの機能が示され、加水分解作用が大きくなっているのだ。

この加水分解反応の応用例として、ペットボトルの原料であるPET（ポリエチレンテレフタレート）の再資源化などがある。図3にPETの加水分解法を示す。PETはC（炭素）、O（酸素）、H（水素）の高分子連鎖から組成される物質だが、制御された超臨界水をその分子構造にぶつけることで、エステル結合（ $-\text{COO}-$ ）を選択的に加水分解する。その結果、テレフタル酸とエチレングリコールを生成し、再資源化が可能になった。しかも、その反応時間は数分から30分程度で、この過程での添加物は不要である。このことから、従来のPET分解法と比較しても、効率的なプロセスとして期待されている。

超臨界水利用技術の実用化

このように、超臨界水による有害物質の無害化や、ケミカルリサイクル技術が大いに注目されているが、実用化の動きはどのようなになっているのだろうか。

世界ではじめて、商業規模のプラントとして成功しているTDA^(注4)（トルエンジアミン）回収の実例を紹介する（扉頁



図4／超臨界水実験装置の実験モデル。TDA回収プラント内にこれと全く同じものが使用されている。

写真・図4)。また、このシステムフローは、図5を参照していただきたい。ポリウレタンの原料であるTDI^(注5)（トリレンジイソシアネート）の製造工程では、TDIおよびその重合物がTDI残渣として発生するが、これまでは有効な回収方法がなく焼却処分となっていた。そこで、このプラントでは超臨界水反応を利用して、この残留残渣からTDAを回収し、再びTDIの原料として利用できるケミカルリサイクル技術を開発した。このプ

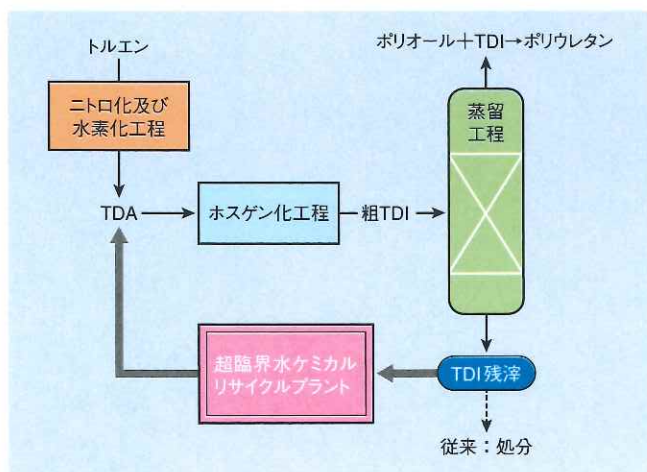


図5／TDI製造工程と超臨界水によるTDA回収

ラントでも特徴的なことは、アルカリ触媒など添加剤を一切使用せず水だけでケミカルリサイクルが実現されていることだ。また、反応時間が短く80%のTDA回収率が達成されている。しかも、プラントの建設費や維持費なども比較的安価なため、早期に投資の回収が可能なのも実証されている。

また、図6は半導体工場での廃液処理システムの実装置である。半導体工場ではTMAH^(注6)（現像液）、APM^(注7)（洗浄液）、IPA^(注8)（乾燥剤）などさまざまな薬品を使用しており、これら使用済みの薬品は焼却などによって処分されてきた。しかしTMAHやAPM廃液は窒素系廃棄物であり窒素酸化物の発生が問題となっていた。このプラントのシステムフローは図7に示すが、窒素系廃液（TMAH、アンモニア）とIPA廃液を同時に処理することが可能になっている。分解率は99.9%以上を達成しており、分解生成物は二酸化炭素、窒素、そして水のみである。その水に関しても、半導体工場で使用できる純水であり、工場補給水として再利用されている。従来の方法に比べ、処理費用も安価であり98年から稼働を続けている。

超臨界水環境下での装置材料問題

これまでにみてきたように、超臨界水はさまざまな分野に活用可能な技術である。特に、超臨界水酸化を利用した難分解性有害物質の分解処理には、多くの期待が込められた研究が続いている。その理由は、これまでも紹介したように環境に無害な水を使って分解処理が可能なのことや閉鎖プロセスで分解するので2次汚染の恐れがないことである。また、短時間での処理が可能なのことに加え、設備やランニングコストが割安なため、有害物質の無害化や原材料の再資源化などに有効であると期待されている。

しかし、超臨界水酸化プロセスは装置および材料に与える問題もあげられる。①反応後の生成物の大部分は二酸化炭素と水だが、分解対象物が有機塩素化合物や硫黄原子を含む物質の場合、塩化水素や硫酸という強い腐食性を有する分解生成物を生じる。例えば、塩素やフッ素はハロゲン化水素として、



図6／工場廃液処理用臨界水酸化装置

また窒素、硫黄、リンなどは硝酸、硫酸、りん酸を形成し装置材料を激しく腐食させて損傷させるのだ。②超臨界水中では誘電率が非常に低いため無機塩類はほとんど溶解しない。そのため、分解過程で生成した塩類が超臨界水中に固体として析出し、反応器や配管などに詰まってしまうのである。生成物の回収という観点からすれば固体塩の析出分離は悪いことでもないのだが、反応器や配管内への塩類の付着は、伝熱低下と閉塞というトラブルの要因となっている。

そのうえ、腐食のメカニズムについての問題が、完全に解明されていないことも、この問題の解決をより一層難しくしている。超臨界環境においては、処理対象物の種類とその処理量の違い、また、どの程度（圧力・温度）の超臨界環境であるかによって、同じ材料でも結果が大きく異なっているからだ。そこで、この問題の動向について以下に紹介する。

有機ハロゲン化合物の加水分解、あるいは酸化によって各種ハロゲン化水素や塩類が生成し、pHの低下や塩類による反応器材料の腐食問題については、これまでの材料試験でニッケル基合金やチタンが有望視されているが、まだ実証期間が短く十分な結果は得られていない。pHが中性領域にあり、酸化剤やハライドイオンが少ない環境では、ステンレス鋼の使用で十分であるとの報告もある。また、腐食性の高い超臨界水酸化プロセスの一例としてフロン^(注9)の加水分解装置があるが、少量の水酸化ナトリウムの添加が腐食を緩和するという。ここでは水酸化ナトリウムがハロゲン化水素を中和し反応器の腐食を防ぐことに加え、加水分解触媒としての効果も確認されている。

一方、反応容器の構造を変えることで腐食に対応することも検討されている。この反応器は、内部に交換可能なカートリッジを配置し、反応器の損傷による材料交換の負担を少なくしよ

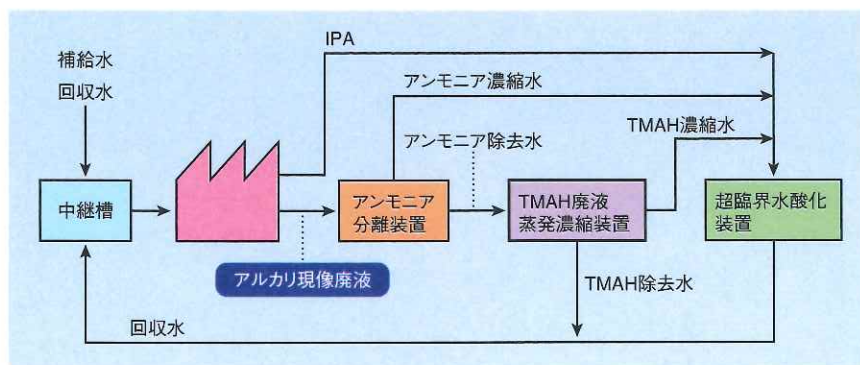


図7/半導体廃液処理システムフロー図

うとしている。また塩の析出問題については、反応器内に温度の差を設け、超臨界環境と亜臨界環境をつくりわけて析出した塩を亜臨界環境で溶解する仕組みとなっている。

セラミックスが耐食性に強い材料であることから、実用化にむけた研究がある。ただし、セラミックスは機械的性質と加工性に制約があるために反応容器全体の作製は難しく、反応容器の構造を工夫することにより、腐食および塩の析出に対応することが検討されている。

このように、超臨界水酸化プロセスの実用化にむけて装置材料の研究は手探りの状況であるといえる。これまでに報告された耐食性に優れた材料が、わずかの条件の差により腐食が大きく変化するということもあるからだ。これらの問題を解決するには、超臨界状態の流体の物性特性の変化の解明と、腐食・損傷機構の解明が急がれている。また、その研究を支えるために超臨界状態で使用できる測定機器とそれを可能にする技術の開発が待たれているのも事実なのである。

超臨界水技術がもたらす未来図

これまでみてきたように、超臨界水はその応用により難分解性有害物質の無害化処理や、廃棄物の再資源化に大きな期待がよせられている技術である。今後、この技術がより多くの場面で活用され、われわれの社会を変えていく可能性は高い。

たとえば、生産ラインに超臨界水技術を組み込むことで、あらゆる生産工程から排出される不要物が、水と二酸化炭素一廃棄物とはいえない概念のもの—だけになるということも可能である。また、超臨界環境下での気化・蒸発を活用した原材料の形態制御もおこなわれており、通常の環境下では不可能だった微粒子物質の製造も可能になっている。こうした技術の活用がさらに進んでいけば、現状では想像もしなかったような物質が、省エネルギー・省プロセスで実現されることになるであろう。

もちろん、それらが現実のものとなるためには、装置材料問題に代表される技術的な課題や実装置を稼動させるにあたっての採算性の確保がクリアされなければならない。特に、コストの問題については、なんらかの形で公的な補助なども待たれるところだ。また、有害物質の無害化や原材料の再資源化

についても、より広く社会のすそ野までこの技術が活用されるためには、廃棄物の分別回収の徹底など、われわれ一般が広く取り組まなければいけないことも多い。環境問題に貢献する技術を効率的に推し進めていくためには、社会全体でのあと押しが不可欠なのだから。

【注釈】

注1 誘電率/電場Eのなかにある誘電体内部の電束密度Dは、Eに比例する ($D = aE$)。その比例定数aが誘電率である。また真空の誘電率0との比/a0を比誘電率という。ちなみに有機物の比誘電率はヘキサンが1.8、ベンゼンが2.3、アセトンが20.7で、メタノールが32.6である。

注2 モノマー/モノマーとは、高分子（ポリマー）をつくるものとなる低分子化合物のこと。単量体ともいう。高分子はモノマーの繰り返し構造単位で成っており、たとえば、ポリエチレンのモノマーはエチレンである。

注3 イオン積/水素イオン濃度と水酸イオン濃度の積。水の場合、 K_w （水の場合のイオン積の単位） $= [H^+][OH^-]$ で定義され、常温常圧下の濃度は共に $1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ となり、 K_w の値は $1 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ となる。イオン積の最大値は $1 \times 10^{-11} (\text{mol/l})^2$ で、この時の水素イオン濃度は $3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ となり常温常圧下の約30倍。このことから、酸触媒の効果が示される。

注4 TDA/TDI組成の中間原料。

注5 TDI/ウレタン樹脂・フォームの原料。ポリウレタンについては、ポリオールと反応させることで製造する。

注6 TMAH/水酸化テトラメチルアンモニウムのこと。有機の強アルカリ物質で、半導体表面処理やリソグラフ用の現像液として広く使用されている。

注7 APM/アンモニア過酸化水素混合液のこと。半導体製造プロセスで、基板表面の粒子状の汚れを除去するために使用される。刺激性が強く、有毒である。

注8 IPA/イソプロピルアルコールのこと。表面張力低下剤として優れており、水切れ速度が速い。そのため、洗浄～乾燥のプロセスで使用されることが多い。労働安全衛生法有機溶剤中毒予防規則の規制対象物質に指定されている。

■参考文献

- 「まてりあ」日本金属学会
- 「初歩から学ぶ水処理技術」工業調査会
- 「エッセンシャル化学辞典」東京化学同人

[取材協力・写真提供：(株)神戸製鋼所、オルガノ(株)]