

事業名：実験廃液処理システムの開発

事業者：国土環境株式会社

1. 技術開発担当・照会先

【技術開発担当】

代表技術開発者	国土環境株式会社環境創造研究所	執行役員所長	伊藤 光明
共同技術開発者	長崎大学環境科学部	客員教授	林 祐二
	静岡大学工学部物質工学科	教授	上野 晃史

【照会先】

国土環境株式会社 環境創造研究所 環境リスク研究センター R&D グループ
〒421-0212 静岡県志太郡大井川町利右衛門 1334-5 電話 054-622-9554

2. 技術開発の目的と開発内容

2. 1 技術開発の目的

ダイオキシン類や内分泌攪乱化学物質等、環境中の化学物質の定量分析ニーズは高まる一方であるが、分析機関では、有害化学物質を含む測定済サンプルや標準溶液をそのまま廃棄することはできず、実験室内外に保存せざるをえないのが現状である。これらの実験廃液を処理する場合、産業廃棄物業者に処理委託するか、活性汚泥法、凝集沈殿法、活性炭吸着処理等の処理設備で処理するのが一般的であるが、これらの処理では処理対象物質を汚泥や活性炭に移行させているのみで、無害化に至る適切な処理方法とはいえない。

このような実験廃液を適切に無害化・無機化する処理システムが望まれるが、有害化学物質を含んだ実験廃液をオンサイトで処理できるようなコンパクトで簡易な無害化処理装置は全くない。本技術開発は実験廃液の無害化処理システムを開発しようとするものであり、これまで、ほとんど目を向けられることのなかった分野での製品開発である。

2. 2 開発内容

化学分析機関において分析に供した有害化学物質を含む測定済サンプルや標準溶液等の高濃度の実験廃液を、実験室内で容易に無害化処理するため、プラズマ励起と触媒活性の融合技術である PACT(Plasma Assisted Catalytic Technology)を用いて、コンパクトかつ安価な「実験廃液処理システム」を開発する。

既に、ダイオキシン類を対象とした分解処理実験では無害化できることが検証済である。この実績を踏まえ、ダイオキシン類や農薬、内分泌攪乱化学物質等の分析に供した試料や標準溶液等の実験廃液を無害化するための処理システムの設計製作、操作条件の検討、副生成物の無害性の検証を行い、製品化を行う。

なお、この PACT は日本及び米国で特許が成立しているが、本法の発明者が本技術開発の共同技術開発者として参画している。

3. 廃棄物処理技術開発の成果

3. 1 機材選定及び装置の設計・製作

装置の目的、規模に合わせて電源を選定した。また、PACT 流路部を設計・製作した。

(1) 電源装置の選定

電源としては出力電圧、電流、周波数を種々に選択可能な TREK 社製 Model 20/20C 交直両用アンプリファイアを選定した。

(2) PACT 流路部（パイレックスガラス及び石英製）の設計・製作

PACT 流路部を設計・製作した。部材は大きく分けて、気化部、PACT 部、冷却回収部の 3 ブロックに分けられる。試験溶液は、定量供給ポンプにより気化部へ送液され、試験溶液溶媒及び溶媒中に溶存している有機物質はここで気化される。気化されたこれらはパージガスにより PACT 部へ導入され、PACT 部を通過後冷却回収部において冷却され溶液として回収される。

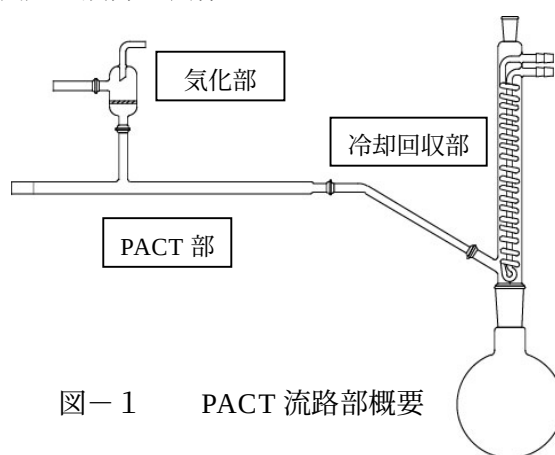


図-1 PACT 流路部概要

3. 2 装置組み立て及び作動確認

選定及び設計・製作した各部材を組み立てた。また、PC 画面にて各部の作動状態をリアルタイムでモニター可能なようにした。装置を組み立てた後、作動確認を行った。温度制御方法については追加検討を行い、最終的な制御方法を決定した。装置全体の概要図を図-2 に示す。

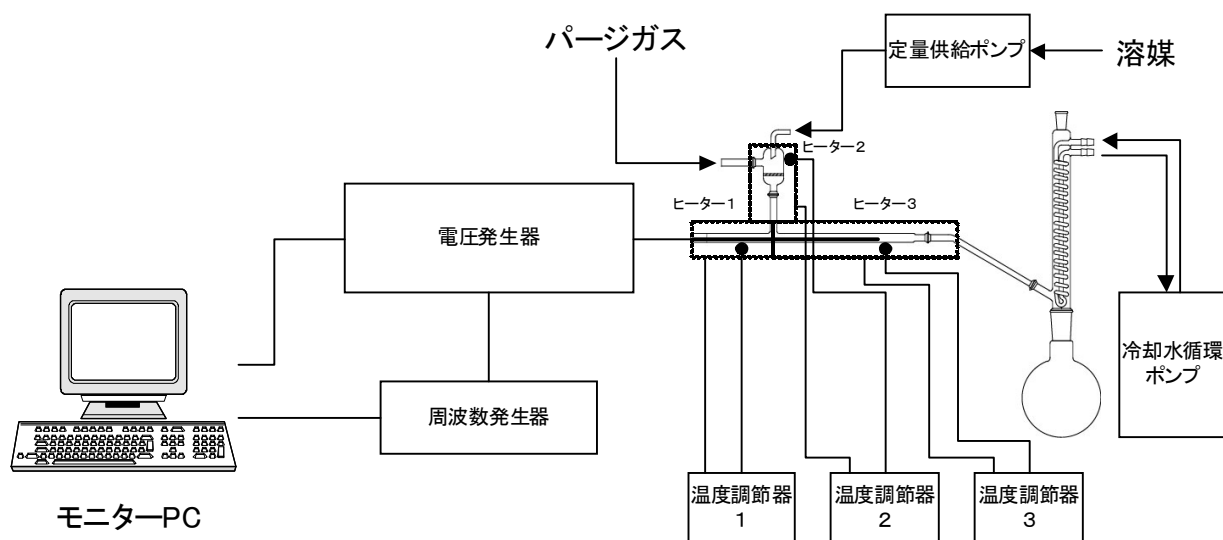


図-2 装置全体の概要図

3. 3 プラズマ照射実験及び予備実験

プラズマ照射実験により、PACT 部はパイレックスガラス製では耐性に乏しいことが判明し、石英製に変更した。また、予備実験の結果から、試験溶液溶媒にはヘキサン、パージガスには空気を使用することとした。

3. 4 本実験

ダイオキシン類含有実験廃液を用いて分解実験を実施した。実験ケース設定の一例を表－1に示す。また、ケース3のコントロール試験及びケース4から得られた結果を表－2に示す。

分解率が最も高かった異性体は 1,3,6,8-TeCDD 及び 1,3,7,9-TeCDD で 96%であった。表－2に示す結果において、分解率がマイナスあるいは、コントロール試験（ケース3）においては検出されず、ケース4において検出された異性体があるが、これらは上位塩素化物の脱塩素反応、あるいは塩素原子の転移により新たに生成した可能性が考えられる。しかし、TEFを持つ2,3,7,8-位塩素置換異性体17種類についての分解率は全てプラスであり、トータルTEQとしては、ケース3のコントロール試験において 130pg-TEQ/ L であったものが、ケース4においては 20pg-TEQ/ L まで減少（分解率：85%）した。

表－1 実験ケース設定の一例

	ケース1	ケース2	ケース3	ケース4
溶媒	ヘキサン 10mL	ヘキサン 10mL	ダイオキシン類含有 ヘキサン溶液 10mL	ダイオキシン類含有 ヘキサン溶液 10mL
溶媒流速	0.1mL/min	0.1mL/min	0.1mL/min	0.1mL/min
パージガス	空気	空気	空気	空気
パージガス流量	36mL/min	36mL/min	36mL/min	36mL/min
サンプルライン 加熱温度	280℃	280℃	280℃	280℃
プラズマ照射	なし	電圧 14kV 周波数 1KHz	なし	電圧 14kV 周波数 1KHz

4. まとめ

ダイオキシン類を高濃度に含有した実験廃液を用いた本実験結果から、本技術がダイオキシン類の分解に有効であることが確認出来た。また、本実験での操作条件は分析機関における必要処理量に十分に対応できる実用的な条件であり、製品化の見通しを得たといえる。一方で、分解率の更なる向上、処理速度の更なる増大、様々な化学物質及び溶媒への対応、装置耐久性の検証といった製品化に向けての課題がいくつか残されている。まずは、電圧値、電流値、周波数、波形（サイン波、三角波、矩形波等）等電源設定条件の詳細な検討が必要である。また、処理対象物質と電極との接触時間の増大による分解率の向上、より早い流速の設定が可能となるように電極を長くすることも現在検討中である。最終的には分解産物を可能な限り無機物とすることを目標とする。パージガスの組成についても検討を行いたいと考えている。その他、電極部白金の物理的耐性の強化、PACT流路部各部材の接続部の形状変更等についても装置製作コストとのバランスを取りながら検討を行い、製品化を目指していく予定である。

次頁【表－2】注釈

[注1] 1,2,8,9-TeCDD 及び 1,2,8,9-TeCDF については、結果に含んでいない。

[注2] “Isomer”欄中において複数の異性体名を記載してあるものは、本実験における HRGC-HRMS による測定において使用したキャピラリーカラムでは分離不可能な異性体である。

表－2 実験結果

Isomer	実測濃度 (pg/μL)		TE F	分解率 (%)
	分解前	分解後		
TeCDD _s	1368	40	1.6	96
	1379	38	1.5	96
	1369	0.32	0.44	-38
	1247-1248 -1469	7.2	0.91	87
	1246-1249 -1378	36	4.0	89
	1268	0	0.45	-
	1279-1478	22	2.2	90
	1234-1236 -1269	24	1.3	94
	1237-1238 -1239	1.3	0.91	29
	2378	39	4.1	¹ 90
	1267-1278	34	3.3	90
TeCDFs	1368	28	8.6	69
	1468	0.65	6.7	-930
	2468	31	14	57
	1246-1247			
	-1346-1347 -1378	160	34	78
	1248-1348 -1367-1379	140	26	82
	1268-1467	32	15	54
	1478	29	10	65
	1237-1369 -2467	75	13	83
	1234-1236			
	-1238-1469 -1678-2368	140	33	77
	1278-1349	60	14	77
	1267	35	6.5	82
	2346	25	3.9	85
	1249-1279 -2347-2348	74	7.4	90
	2378	56	17	^{0.1} 69
	2367-3467	57	9.3	84
	1269	0	0.15	-
	1239	10	0.83	92
PeCDD _s	12468-12479	8.3	1.7	80
	12469	0.27	0.57	-109
	12368	4.0	0.98	75
	12379-12478	34	3.9	89
	12369-12467 -12489	1.2	2.5	-104
	12346-12347	1.6	0.52	68
	12378	46	5.4	¹ 88
	12367	0	0.84	-
	12389	0.85	1.7	-100
Isomer	実測濃度 (pg/μL)		TE F	分解率 (%)
	分解前	分解後		
PeCDFs	12468-13468	39	22	43
	12368-12467 -13467-13678	94	21	78
	12478-13478 -13479-23469	130	36	72
	13469	20	2.6	87
	12346-12347 -12469-12479 -23468	65	17	73
	12348	28	5.7	80
	12378	36	7.9	^{0.05} 78
	12367	19	7.8	59
	12678-12379	11	1.1	90
	12369-12679 -23467	25	6.1	76
	12489- 23478	37	9.7	^{0.5} 74
	12349	13	1.1	91
	12389	14	1.2	91
HxCDD _s	124679-124689	29	3.3	89
	123468	7.3	2.0	73
	123679-123689	5.0	5.3	-7
	123469	0.33	0.56	-69
	123478	20	3.2	^{0.1} 84
	123678	16	2.2	^{0.1} 86
	123467	20	2.4	88
	123789	15	3.1	^{0.1} 80
HxCDF _s	123468	24	8.8	63
	124678-134678	46	18	61
	134679	16	1.9	88
	124679	0.89	0.93	-4
	124689	26	4.4	83
	123467	29	5.1	82
	123478	26	7.3	^{0.1} 72
	123678	24	6.8	^{0.1} 71
	123479	18	2.3	87
	123469	0.25	0.40	-64
	123679	3.8	0.72	81
	123689- 234678	40	8.3	^{0.1} 79
	123489- 123789	30	3.5	^{0.1} 88
HpCDD _s	1234679	24	9.7	60
	1234678	28	9.5	^{0.01} 66
HpCDF _s	1234678	28	7.1	^{0.01} 74
	1234679	6.1	1.2	80
	1234689	20	3.4	83
	1234789	12	1.7	^{0.01} 86
OCDD	12346789	130	14	^{0.0001} 89
OCDF	12346789	15	1.7	^{0.0001} 88
合計		2500	540	

