

1. 緒言

医療機関などで発生する感染性医療廃棄物の注射器は、ダイオキシン問題などから焼却などの自家処理がしにくくなっているため、大部分の医療機関では外部委託による処理が行われている。しかし、排出から最終処理まで手間や時間がかかり、また、排出者と処理業者の間でのリスクコミュニケーションが不十分であることも少なくなく、保管・輸送中の針刺し事故等の院内外感染や悪徳業者による不適切処理・不法投棄のリスクにつながるという問題がある^[1]。こういったリスクを最小限に抑えるため、医療廃棄物の排出現場(オンサイト)で排出者が責任を持って迅速に無害化を行う原点処理が望ましい。当研究室ではこれまでに、超臨界水酸化反応によるオンサイト処理システム^{[2][3]}によって、注射器の有機物を水と二酸化炭素にまで分解できることが確認されている。しかし、実用化を考える場合、酸化剤である過酸化水素のコストが課題として指摘されている。

そこで本研究では、酸化剤を用いずに、有機性廃棄物の資源・エネルギー化技術として広く用いられている高温高压水を感染性医療廃棄物である注射器の中間処理に適用することを提案する。酸化剤を用いない処理により、急な発熱や圧力の増大が抑えられるため、より安全に処理が可能であり、かつ酸化剤のコストカットによるランニングコストの削減が期待できる。また、感染性医療廃棄物で特に問題になっているB型・C型肝炎、HIVなどのウイルスは高压蒸気 121℃、20分で消毒可能であり^[4]、450℃の高温高压水で大腸菌の完全無害化が可能である^[2]ため、高温高压水処理で十分無害化が可能であると考えられる。従来のオートクレーブや焼却による処理に替わり、大掛かりな排ガス・排水設備が不要であるコンパクトな高温高压水処理装置によって発生源に近い段階で医療廃棄物を安全に無害化・減量化し、かつ環境に害のない状態で廃液を回収することができれば、感染リスクの削減と環境負荷の低減を同時に実現する新規医療廃棄物処理法となり、社会的なインパクトも大きいと予想される。

2. 研究目的

本研究では、感染性医療廃棄物の注射器を安全に無害化・減量化する処理技術として、高温高压水を用いたポリプロピレン(PP)製注射器の新規オンサイト処理システムの開発を目指す。そのためには、注射器の主な素材であるPPを固形残渣がない状態にすることと、処理した後の廃液が環境負荷の少ない状態で回収することが重要である。その要件を満たすような条件を探るために実験的検討を行った。

3. 実験

回分式反応器による実験方法の概要を図1に示す。回分式反応器はSUS 316製、外径1/2インチ、反応器内容積約10 mLのものを用いて行った。反応器に、PP製注射器(Henke Sass Wolf、NORM-JECT 2 mL、以下PP)を切断したものを充填し、さらに所定量の水を封入し、サンドバスにおいて反応させた後、管を水冷して反応を終了させた。処理後の液について、全有機炭素(TOC)分析計を用いてTOC濃度を測定するとともに、GC-FIDで水溶性化合物の定性及び定量分析を行った。また、発生ガス成分を調べるために、反応器にバルブを取り付け、水上置換法によりガ

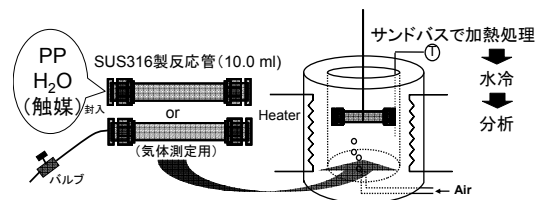


図1 回分式反応器による実験方法の概要

発生させた後、管を水冷して反応を終了させた。処理後の液について、全有機炭素(TOC)分析計を用いてTOC濃度を測定するとともに、GC-FIDで水溶性化合物の定性及び定量分析を行った。また、発生ガス成分を調べるために、反応器にバルブを取り付け、水上置換法によりガ

スの定量を、GC-TCD によりガスの定性分析を行った。なお、本実験で定量ができないものに関しては、未定量物質とし、その炭素量は充填した PP の炭素量から発生ガスの炭素量と水溶性有機物の炭素量を引くことにより間接的に求めた。油成分に関しては、油相をペンタンで抽出して GC-FID により分析を行った。

4. 結果及び考察

4.1 PP の高温高压水処理

まず、高温高压水の処理により PP がどのような状態になるのかについて実験的検討を行った。PP0.5 g を反応温度 450°C、圧力 25 MPa の条件で 10~60 分の処理を行った。

図 2 に 450°C 高温高压水処理後の PP の状態を示す。30 分以上の処理で PP は液体の状態になっていた。図 3 に PP を 450°C で 30 分処理した際のマスバランスを示す。約 10% がガスになり、その主成分はプロパン、プロピレン、メタンであった。水溶成分では、わずかではあるが、アセトンやプロピレンの生成が確認された。約 90% は本実験で直接定量することができなかったが、ペンタンで抽出して GC-FID で測定したところ、図 4 に示すように C20 までの炭化水素と考えられる多数のピークが見られたことから、さまざまな炭素数の炭化水素からなる油が生成していることが確認された。

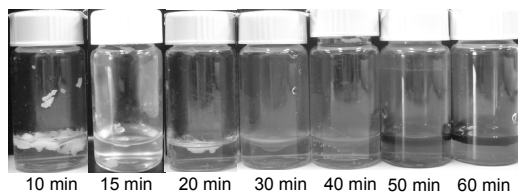


図 2 高温高压水処理後の PP の状態 (450°C)

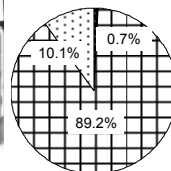


図 3 PP 処理後のマスバランス (450°C、30 min)

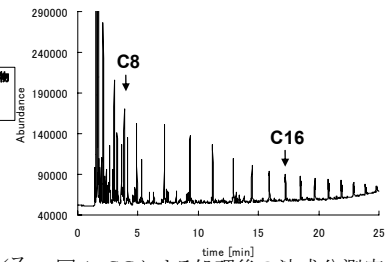


図 4 GC による処理後の油成分測定 (450°C、30 min)

4.2 PP の高温高压水処理による触媒依存性

高温高压水で PP を処理することにより固体を無くすることが可能ではあるが、大半は油の状態に残存して扱いにくいいため、クリーンな廃液で回収するために、さらに処理を進めてガスや水溶成分の状態に出来ないだろうか考えた。そこで分解や水和などの反応促進を期待してさまざまな固体触媒を用いて PP の高温高压水処理を行った。なお、PP 分解の促進効果を期待し、Ni、MnO₂、Fe₂O₃、Zn₂P₂O₇、活性炭を、加水分解や水和反応の促進による水溶性成分の生成促進効果を期待して TiO₂、Al₂O₃、MoO₃ を用いた。PP0.5 g と触媒 0.4 g を充填し、反応温度 400°C、圧力 25 MPa の条件で 30 分間処理を行った。

各触媒存在下、400°C の高温高压水で 30 分処理した後の PP の状態の触媒依存性を図 5 に示す。この条件ではすべてのケースで PP の残渣が確認されたが、Ni を用いた処理では PP の残渣が明らかに減少していることが目視で確認することができた。このことから Ni に PP の分解促進効果があると期待される。

一方、触媒による水溶性成分生成効果について調べたところ、TiO₂ のみにイソプロパノール (IPA) の生成を確認することができた (図 6)。

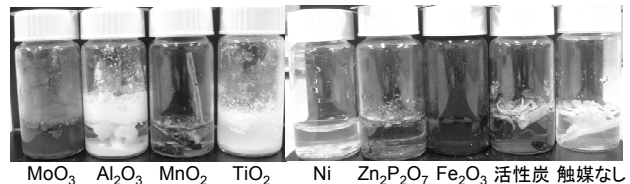


図 5 PP の状態の触媒依存性 (400°C、30 min)

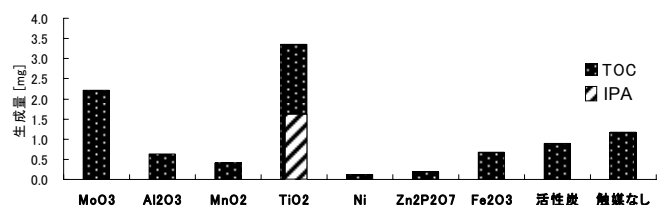


図 6 水溶性成分の触媒依存性 (400°C、30 min)

そこで本研究では、PP を高温高压水で処理する際の触媒として、特に顕著な反応が見られた Ni と TiO₂ に着目して実験的検討を行うことにした。

4.3 Ni を用いた PP の高温高压水処理

Ni を用いた高温高压水処理により PP の分解が促進されることが期待されるため、その反応について詳しく検討することにした。PP0.1 g と Ni0.4 g を充填し、反応温度 450°C、圧力 25 MPa で、15～45 分の処理を行った。なお、処理する PP 中の炭素量における生成成分内の炭素量の割合を炭素変換率とする。

450°C の高温高压水での PP 分解による生成ガスの炭素変換率の時間依存性を Ni の有無で比較した図を図 7 に示す。Ni を用いることによりガス化が促進され、45 分処理では PP の約 80% がガスとして生成した。

その際生成したガスの組成を図 8 に示す。Ni を用いることにより特にメタンや二酸化炭素、水素の生成量が増大することが確認された。Ni は水性ガスシフト反応やメタネーション反応、水素化反応を促進する触媒としても知られている^[6]ことから、Ni を用いることにより PP の高温高压水処理でも同様の反応が促進されたと考えられる。

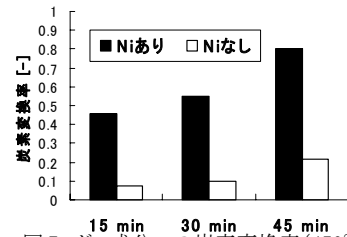


図 7 ガス成分への炭素変換率(450°C)

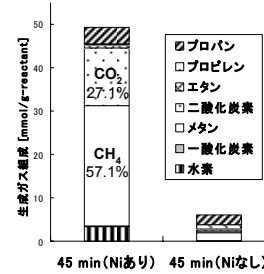


図 8 生成ガス組成(450°C)

4.4 TiO₂ を用いた PP の高温高压水処理

TiO₂ を用いた高温高压水処理により PP から IPA の生成が確認されたことから、TiO₂ を用いた PP の高温高压水処理について詳しく検討することにした。PP0.5 g と TiO₂0.4 g を充填し、270～450°C の反応温度で、30 分間処理を行った。

TiO₂ を用いた PP の高温高压水処理による生成物の温度依存性を図 9 に示す。実験結果から 280～290°C のとき IPA の生成量が最大になったものの、処理後も PP の残渣が確認された。IPA 生成に関わる反応メカニズムについて、PP のモノマーであるプロピレンと高温高压水が水和反応することにより IPA が生成することが知られており、水のイオン積の高い領域で TiO₂ を用いることにより大幅な反応促進が確認されている^[5]。このことから PP の加水分解によりプロピレンが生成し、そのプロピレンが水和反応することにより IPA が生成したと考えられる。加水分解も水のイオン積の高い領域で TiO₂ のような酸触媒を用いることにより反応が促進することが知られているが、処理後も PP の残渣が見られることから、本条件では PP の加水分解に対する TiO₂ の促進効果は小さいと考えられる。

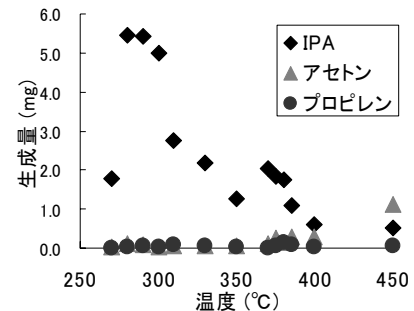


図 9 TiO₂ を用いた PP 処理による生成物の温度依存性(30 min)

4.5 流通式反応器による PP 分解過程と TiO₂ を用いた IPA 生成過程の 2 ステップシステム

TiO₂ を用いた高温高压水処理により PP から IPA が生成することが示されたが、その最適温度(280°C)では処理後も PP の固体が残ってしまった。そこで PP をまず高温で分解して固形物を無くし、得られた PP 分解物を TiO₂ を用いて処理を行うことにより、高収率で IPA にさせるシステムを考案した。PP 分解に関して、小型の処理装置で大量の注射器を処理するためには連続処理が

望ましいため、熔融炉を並列に複数個設けて熔融処理の終わったものから順次後段へ送液するなどの連続処理システムに応用が可能な流通式反応器による実験を行った。

2ステップシステムの概要を図10に示す。まず、流通式反応器において、SUS 316製の管の中にPP 0.1gを封入し、450℃のサンドバス内で分解させ、分解されたPPを流量4.0 mL/minで送り、PP分解物を回収した。流通式反応器の高温処理により回収されたPPの分解物溶液5 mLを、2ステップ目の操作として回分式反応器でTiO₂を用いた280℃の高温高压水で1~4分の処理を行った。また、充填したPPが全て分解されたと仮定して、PP分解物溶液5 mLの炭素量におけるIPAの炭素量の割合を炭素変換率として求めた。

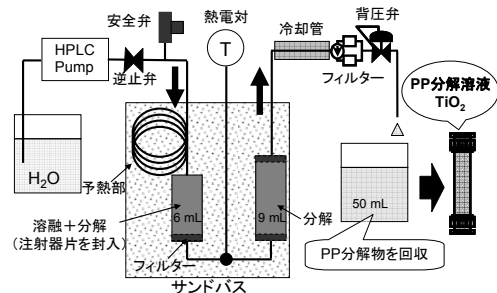


図10 2ステップシステムの概要

と仮定して、PP分解物溶液5 mLの炭素量におけるIPAの炭素量の割合を炭素変換率として求めた。

450℃で12分30秒間処理を行った流出液は、エマルジョンの状態では回収された。また、反応後の系内にPP残存物が見られなかったことから、仕込んだPPはすべて流出液中に回収されたと考えられる。

流通式処理で回収されたPP分解溶液を、TiO₂を用いて回分式処理した際のIPAへの炭素変換率を図11に示す。処理時間2分でIPA生成量がほぼ一定になり、PPからの炭素変換率は57.7%であった。このことからPPから高収率でIPAを得るためにはPP分解過程とTiO₂処理過程の各ステップを分ける必要があることが示された。

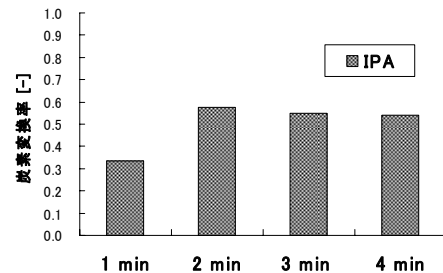


図11 TiO₂を用いたPP分解物処理によるIPAへの炭素変換率(280℃)

5. 結言

感染性医療廃棄物の無害化処理技術として、高温高压水を用いた注射器処理法の可能性を探るために実験的検討を行った。高温高压水によるPPの処理では、450℃、25 MPaの条件で30分程度の処理により固形を無くすることが可能であることが示されたが、処理後の主な生成物はさまざまな炭素数の炭化水素からなる油の状態であった。そこで、より処理を進めるためにさまざまな触媒を用いて行ったところ、Niを用いた処理によりPPの分解が促進されガス化が進行することが確認され、TiO₂を用いた処理により水のイオン積の高い条件でIPAの生成が促進することが確認された。IPA生成量が最大になった温度条件では処理後もPPの固体が残ってしまったが、PP分解過程とIPA生成過程を分けた2ステップシステムによりPPから高い収率でIPAに変換することに成功した。また、流通式反応器への展開により注射器連続処理の可能性を示すことができた。本研究では、流通式反応器を用いた処理と、触媒を用いた処理を独立に反応させていたが、実際の医療機関での運用を想定した場合、各ステップを連続的に処理できるようなシステムが望ましい。PPの分解と、触媒を用いた水和の各ステップを流通式で繋ぐことができれば、連続処理の可能性が広がると考えられ、さらなるシステムの改良が期待される。

<参考文献>

- [1] 田中勝編著, 医療廃棄物白書2007, 自由工房(2007)
- [2] 野々上友也, 東京大学大学院修士論文 (2007)
- [3] 立野良, 東京大学大学院修士論文 (2008)
- [4] WHO: AIDS Series No.2. 1989
- [5] 小野・御園生・諸岡著, 触媒の事典, P319 (2000)
- [6] K.Tomita et al., Ind.Eng.Chem.Res., 43,2345(2004)