

PCB, ダイオキシン類, 農薬等の POPs (残留性有害有機化合物) 浄化技術

Decontamination and Detoxification Technologies for Persistent Organic Pollutants



技術開発本部
プロセス技術開発部新規プロセス室
川井 隆夫
Takao Kawai
(工学博士・技術士)

当社では金属Na分散体をもちいたPCBの化学分解法 (SP法) をはじめとしてPCBおよびPCB汚染電気機器の処理技術開発のみならず, PCB, ダイオキシン類, 農薬に代表されるいわゆるPOPs (Persistent Organic Pollutants: 残留性有機汚染物質) 汚染土壌やコンクリート殻などの各種汚染物処理技術, すなわちSED法, SED-soil法, RH-SP法を開発してきた。これらの方法の基本は, 確実性, 非複雑性, 低環境負荷性, 低二次汚染物発生, 設備の高効率性である。本報ではSP法を基本とするPOPs汚染物処理技術について適用試験事例を交えて紹介する。

Kobelco Eco-solutions has been developing various technologies for decontamination and detoxification, namely SP process, SED process, SED-soil process, and RH-SP process, of Persistent Organic Pollutants (so-called POPs such as PCBs, dioxins, and Agricultural organic halogenide chemicals). The fundamental concept of these processes are; high reliability, incomplextiy, low environmental load bearing, low secondary contaminants production and high performance. This paper reviews these processes according to the original experimental results we have carried out.

Key Words :

残留性有機汚染物質	POPs
PCB	PCBs
ダイオキシン	Dioxins
農薬	Agricultural chemicals
無害化	Decontamination and detoxification

まえがき

POPsとは残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants) の略称であり, PCB, ダイオキシン類, BHCやDDTなどの有機塩素系農薬等毒性, 難分解性, 生物蓄積性等を有す12種類が指定されている。これらの物質は国境を越えて地球規模で汚染が広がっており, 生物環境に与える影響が大きいことからこれらの処理の必要性が叫ばれている。このため本物質の製造・使用の禁止または制限, 非意図的生成物質

の排出削減, 在庫・廃棄物の適正処理および管理に関する国際条約 (ストックホルム条約) が2002年締結された。2004年2月条約の締結国が50カ国を超えて, 5月に発効し, 日本においても対策が推進されることとなった。

POPsの代表的な化合物であるPCBやダイオキシン類の分解無害化技術は燃焼法, 超臨界水酸化法, 水熱法, プラズマ燃焼法, 還元加熱法などのほか化学分解法が開発され, そのなかでも化学分解法が実用

化されつつある。PCBを除いて単体で残存していることはまれで、非意図的に生成した汚染物や土壌・スラッジについては洗浄抽出、分離精製等の前処理を加えた処理プロセスをそれぞれの状況にあわせて組立てる必要がある。

処理方法の基本として、(1) 確実に処理できること、(2) 原理が複雑でないこと、(3) 処理温度が常温に近く、かつ圧力も大気圧に近いこと、(4) 液体あるいは個体状態で処理できること、(5) 処理にともなう容量の増加が少ないこと、(6) 二次汚染物または有害副生成物の生成がないこと、(7) 廃棄物の発生が少ないこと、(8) 完結系であること、(9) 設備がコンパクトであること、等があげられる。つまり、原理が複雑であればあるほど実用時においても瑕疵を生じやすくなり、温度圧力条件が厳しいほど設備の材質や機構に性能の高さを要求される。二次汚染物の発生はいうまでもない。また、処理にともなう廃棄物の発生や、容量の増大については完結性を求めれば設備的にも大型化せざるをえず、機動力のある設備とし難いなどの本質的課題がある。これらの条件を充たせば必然的に処理コストも低くなる。

当社では1997年よりPOPs無害化処理技術の開発に取り組み、化学分解法をはじめとする種々の環境低負荷型処理プロセスを確立してきたが、本報ではこれらの技術について紹介する。

1. 金属Na分散体 (SP) 法

SP法は、PCB、ダイオキシン類そのものの化学処理法の一つとしてガイドブック^{1),2)}に記載されており、旧3省庁(環境庁、厚生省、通産省)の技術評

価を受けた技術であるとともに高濃度ダイオキシン類汚染物処理技術の一つとして認められた方法³⁾である。

本法は、プロセスフローを図1に示すように、金属Na分散体と水素供与体を使用し、反応温度90℃においても高濃度PCBおよびダイオキシン類を無害化可能であり、水の沸点よりも低い温度でマイルドな分解処理が可能である。したがって、PCBの蒸発を非常に低くおさえることができ、重合体等の副生成物をほとんど生成しないこと、排ガス生成量が少なく大気中へのPCB等有害物質の拡散量も少ないなど、安全性に優れており、安定した処理実績を有すなどの特長がある^{4),5)}。本法は世界的にもっともPCB処理実績の多いカナダPowertech社の技術をもとに改良した技術である。Powertech社では15年にわたって15000 m³以上のPCB汚染油を無事故で処理した実績をもち、現在もなお継続して処理がおこなわれており、安全性の高さが特筆に値する。

本法による処理済み油の劣化も少なく、副生成物(重合体)がほとんど生成しないので、絶縁油や燃料油としての再生利用が可能である。以下に記述する低濃度、高濃度実証試験を経て、2002年8月から11月におこなわれた阪神溶接機材(株)殿岡山工場におけるPCB汚染廃棄物自社処理に採用され、約214 kgのPCBを処理した。

本法は後述する溶媒抽出分解法や還元加熱法などの組み合わせにより、汚染物の性状に適した処理プロセスの中核となる技術である。

この方法は水や固形物との混合物には前処理として水分や固形物からの分離が必要となる。前処理と

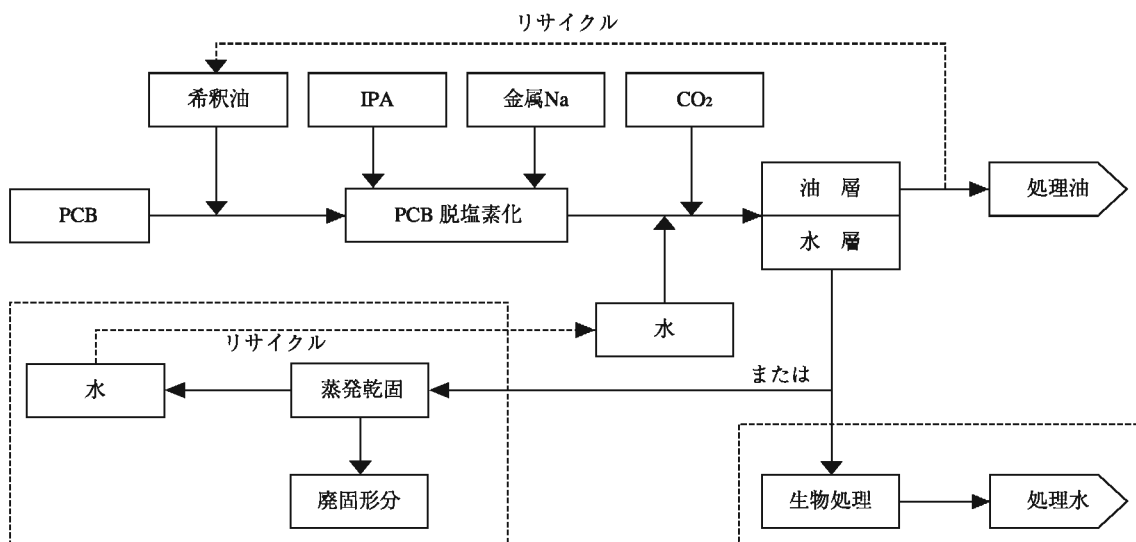


図 1 SPプロセスの概要

しての分離法としては、有機化合物のオクタノール／水分配特性に基づく有機溶媒による抽出法と熱脱着法が比較的熱エネルギー消費も少なく、適用が容易であることが多い。

1. 1 SP法によるPCB処理事例^{4),5)}

実証試験に使用した処理装置の内容を模式的に図2に示す。それぞれの処理槽の容量は約650 L、処理能力としては低濃度PCBの場合で500 L/batchである。これはコンテナサイズに装置を集約して、PCB保管場所に移動可能な可搬型処理設備として設計したもので、実作業装置とほぼ同じ規模である。

実験にもちいた試料は、希釈用の低濃度汚染トランス油と濃度調整用の高濃度PCBトランス油である。これらの試料を必要な濃度に応じて秤量し、減圧蒸留槽内で混合して濃度調整をおこなった。

希釈用トランス油のPCB濃度は10 mg/kgである。濃度調整用には高圧トランス (25 kVA) 充填のトランス油でPCB濃度は36.2 %である。反応薬剤は新しいトランス油に金属Na微粒子を分散懸濁させたもので、実験室にて調製したものを使用した。金属Na濃度40 wt%，金属Naの最大粒径10 μm，平均粒径2～3 μmである。

1. 1. 2 実験結果

PCB残留濃度測定の結果、いずれの場合も最終的にはPCB残留濃度20 μg/kg以下となった。10 ppm濃度の場合には10分後には20 μg/kg以下となった。1 %では40分後、10 %では3時間後に20 μg/kg以下となった。ダイオキシン類は10 ppmおよび100 ppmの低濃度試料では定量下限値 (0.005 ng-TEQ/g) 以下、高濃度試料では1 %試料で200 ng/g (5.8 ng-TEQ/g)、

10 %試料で690 ng/g (33 ng-TEQ/g) であったが、処理後はいずれも定量下限値 (0.005 ng-TEQ/g) 以下であった。

コプラナーPCBは10 ppmおよび100 ppm処理では8.4 ng/g (0.99 pg-TEQ/g) および5.3 ng/g (0.70 pg-TEQ/g)、1 %および10 %試料で16 ng/g (2.5 および2.3 pg-TEQ/g)であった。ヒドロキシフェノールはいずれも定量下限値 (5 ng/g) 以下であった。

塩素分析結果より塩素収支計算をおこなった結果、処理前の試料に含まれる量に対する廃液中の塩素含有量の割合は、いずれの場合も誤差範囲内ではほぼ100 %であり、しかも、廃液中の塩素は無機塩素の形態で存在することからほぼ完全にPCBの塩素はNaClとして脱塩されたと考えられた。

1. 1. 3 環境への二次的影響等の検討結果

反応生成水溶液中のPCBはGC-ECDによる分析の結果検出されなかった。コプラナーPCB (33' 44', 33' 44' 5, 33' 44' 55') も0.01 ng/g (検出限界) 以下であった。

排水としての環境基準値は重金属を除いて有機物に関して充たしていない項目 (BOD, COD, n-Hexane抽出量) があるので、生物処理によりこれら有機物の分解および分離をおこない、水質基準値を達成させたうえで系外に排水できるように生物処理による検討をおこなった。実作業プラントより排出された油分離後の反応生成液をもちいて、反応生成液の分解実験をおこなった。その結果、BODは確実に減少し、水質汚濁防止法の基準値160 ppm以下を達成した。CODについても下水放流可能な数値基準である100 ppm以下を達成し、n-Hexane抽出量も3

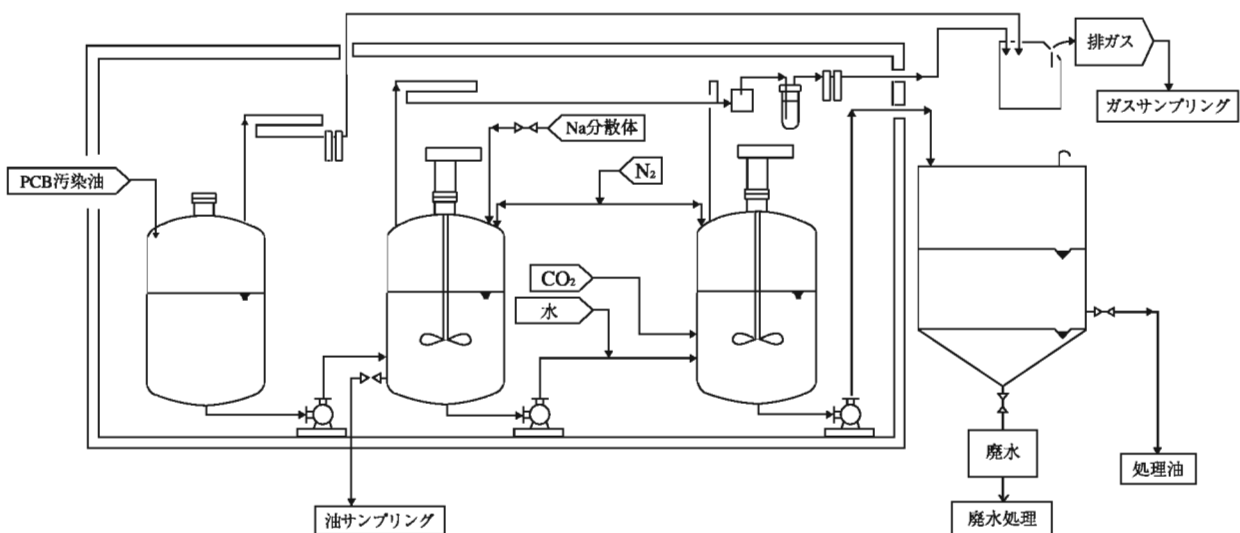


図 2 実証試験装置の模式図

表 1 BHC分析結果および収支

No.	項目	BHC	処理油	処理排水水	排ガス吸収液 AC前
1	試料量	420.61 g	7.4 kg	23.6 L	39.56 L
	BHC濃度	98.22 %	<0.04 mg/kg	<0.004 mg/L	0.0712 mg/m ³ N
	BHC量(mg)	410 930	<0.3	<0.08	0.003
	BHC割合(%)	100	<7×10 ⁻⁵	<2×10 ⁻⁵	7×10 ⁻⁷
	BHC分解率(%)	—	>99.9999		
2	試料量	420.85 g	8.8 kg	23.6 L	37.93 L
	BHC濃度	98.22 wt%	<0.04 mg/kg	<0.004 mg/L	<0.002 mg/m ³ N
	BHC量(mg)	410 930	<0.4	<0.08	<8×10 ⁻⁵
	BHC割合(%)	100	<0.0001	<2×10 ⁻⁵	<2×10 ⁻⁸
	BHC分解率(%)	—	>99.9998		

表 2 塩素分析結果および収支

No.	項目	BHC	処理油	処理排水
1	試料量	420.61 g	7.4 kg	23.6 L
	全塩素	73.5 wt%	—	—
	有機塩素	—	<1 mg/kg	<10 mg/L
	無機塩素	—	<0.1 mg/kg	12 600 mg/L
	塩素量(g)	309	<0.008	297
	塩素割合(%)	100	<0.003	96.1
2	試料量	420.85 g	8.8 kg	23.4 L
	全塩素	73.5 wt%	—	—
	有機塩素	—	<1 mg/kg	<10 mg/L
	無機塩素	—	<0.1 mg/kg	13 200 mg/L
	塩素量(g)	309	<0.01	309
	塩素割合(%)	100	<0.003	100

mg/L以下を達成した。

作業環境へのPCB揮散度評価については、反応時の揮散物はフィルター除去しており、我々がモデルとするカナダにおける実操業プラントにおける分析においても作業環境大気中への放出も基準値（50 ng/m³N）以下を充たしている。

本処理によってPCB分解処理をおこなった後、再生処理をおこなった再生油の電気的特性調査の結果、いずれの項目も十分に規格を充たしている。

1. 2 SP法によるBHC等農薬処理例⁶⁾

日本には多量の使用残農薬（BHCなど）があり、この処理方法の確立が急務である。

基礎試験の結果、BHC処理濃度3～10%について、処理油中の残留BHC濃度は定量下限値（0.04mg/kg）未満であった。BHCの分解率は99.999%以上となった。10%を超える濃度ではBHC粉末試薬が炭化水素に溶解しなかった。

処理油のGC/MS定性分析結果では処理油中からはベンゼンが検出され、シクロヘキサンは検出されなかった。このことからBHCは脱塩素化されベンゼンになったと考えられる。

基礎試験結果を踏まえ、30L試験装置による実証試験をおこなった。BHC処理濃度は5%（BHC粉末試薬420g、炭化水素7.98kg）とし、反応温度60℃、

反応保持時間60分で脱塩素化反応をおこなった。再現性確認のため同条件で2バッチ実施した。

結果を表1に示す。反応液の残留BHC濃度は、金属Na分散体を全量供給後30分で定量下限値（0.04 mg/kg）未満となった。処理油および処理排水からはBHCは検出されなかった。全BHC分解率は99.9998%以上であった。

塩素分析結果および収支を表2に示す。BHCに含まれた塩素量の96.1～100%が無機塩素として処理排水中に回収された。有機塩素は処理油および処理排水から検出されなかった。ロス分は主として反応液サンプリングによると考えられる。

ダイオキシン類分析の結果、処理排水は0.0027 pg-TEQ/Lとなり環境基準値（1 pg-TEQ/L以下）を満たした。排ガス吸収液については活性炭前0.012 ng-TEQ/m³N、活性炭後0.0020 ng-TEQ/m³Nとなり、いずれも排出基準値（0.1 ng-TEQ/m³N未満）を満たした。

作業環境大気測定の結果、BHCは不検出（<0.002 mg/m³）であり、ダイオキシン類は0.10 pg-TEQ/m³で環境基準値未満（<0.6 pg-TEQ/m³）であった。

2. 溶媒抽出分解（SED）法

PCBに汚染された電源トランスやコンデンサなどの機器処理技術については、1998年8月に拭取試験法で0.1 μg/100 cm²、部材採取試験法で0.01 mg/kg以下という処理基準値が官報にて告示された⁷⁾。この値は先進各国と比較して100倍も厳しいものであり、新たな技術開発が必要となった。

これに対応する技術として、水素により高温で還元する方法や溶融金属中で高温分解する方法⁸⁾が提案されているが、いずれも高温をとめない、環境大気への拡散対策などを含めて処置も比較的大がかりとなりやすい。そこで、比較的低温で処理可能な方

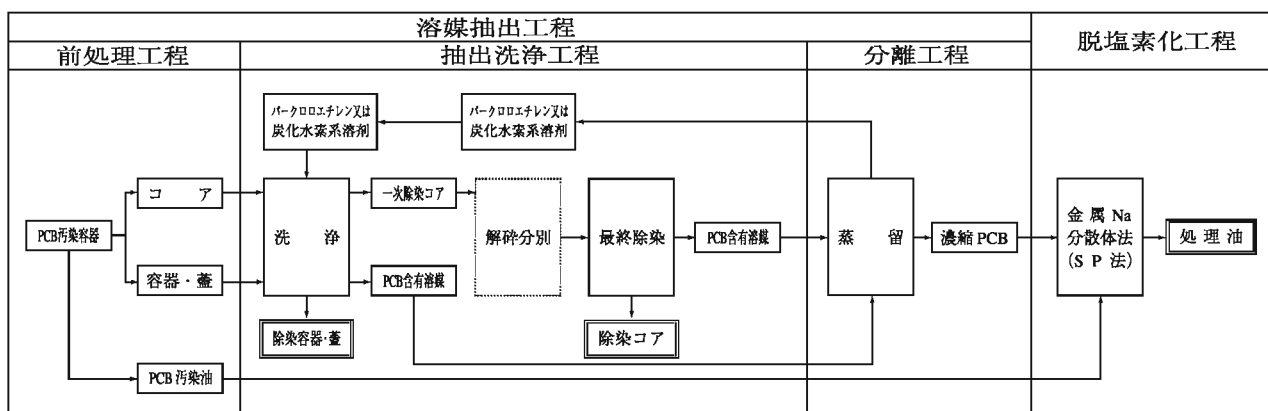


図 3 SED法の処理フロー

法として、SP法とフランスAprochim社で開発されたPCB汚染容器洗浄技術をもとに溶媒抽出分解法（SED法⁹⁾）を開発した。本技術は機器の溶媒洗浄をおこなった後、洗浄によって抽出されたPCBをSP法によって分解処理するプロセスである。

当初は有機塩素系溶剤適用を考えていたが、最終的に環境負荷の見地から炭化水素系溶剤への転換を図り、洗浄後SP法にてPCBを分解無害化する方式とした。

処理システムのフローを図3に示す。コンデンサやトランスなどの汚染物は解体前に充填されているPCBあるいはPCB汚染油を外部に漏らさずに抜き取りをおこなう。その後、洗浄効果を高めるため、各部材に解体分別後、それぞれ必要に応じて適当なサイズに裁断し、金属類は複数回の洗浄をおこなう。金属類はこの後乾燥をおこない洗浄完了となる。紙やコイル、素子等は粗洗浄後プレス減容し、被洗浄物に残留した溶剤とPCBを減圧乾燥加熱して洗浄が完了する。

洗浄溶剤は蒸留再生し、系内リサイクルをおこない、濃縮溶剤はSP法にて無害化する。

本法は1999年旧通産省の技術検討評価委員会の評価を受け、「PCB処理技術ガイドブック（増補版）」に記載されている。

本技術は環境事業団豊田ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理事業の前処理工程技術に採用され、平成17年度に稼動開始予定である。

本プロセスの特長は次のとおりである。

- ① 密閉系処理および洗浄溶媒回収システムを採用し、PCBの蒸発や漏洩などによる二次汚染対策を講じた設備である。
- ② 洗浄装置は常圧で運転するため、高圧ガス法規制の対象とならない。

- ③ ダイオキシン類などの有害副生成物の発生がない。油脂系の有機物洗浄に使用可能な溶剤としては、n-ヘキサン、アルコール、炭化水素油などの炭化水素系溶剤と有機塩素系溶剤が挙げられる。塩素系溶剤は使いやすい性状を有しているが、特別管理化学物質として指定され、本溶剤の使用は本質的な解決策となりにくい⁹⁾とする意見にしたがって、炭化水素系溶剤を採用した。

2.1 安全対策

安全対策は基本的に各種法規ならびに監督庁の指導に準拠し、①施設の立入り管理、②廃棄物管理、③危険物管理、④火災予防および防火対策、⑤作業者の安全対策、⑥環境対策などの対策を講じている。

とくに重要と考えられる各処理工程での蒸発拡散や、各工程間の被処理物の移動中に起こる漏洩等による二次汚染を防止するため、次のような密閉系処理を採用した。

- ① 各工程は、外部と遮断された連絡移動空間を共有し、これを介しておこなう。
- ② 油抜き取りおよび解体分離作業は可能な限り手作業を少なくする。
- ③ 洗浄槽の開閉は、完全換気をおこなった後におこなう。排ガスは活性炭処理をおこなった後、系外へ排気する。
- ④ 解砕および分別装置は、密閉・排気制御室内に設置する。

2.2 実証試験

試験には実際のPCB汚染トランス12個とコンデンサ2個をもちいた。

最初に容器とコアとに分離し、容器、トランスコア、コンデンサコアの一次洗浄をそれぞれおこなった。一次洗浄終了後、コアを電磁鋼板で20～25 cm×15～20 cm程度、銅線で数cm程度、絶縁フィルム

は2～5 cm角程度に紙類と金属類に解砕分別した。それら試料を個別に二次洗浄槽に装入し、洗浄をおこなった。

容器および電磁鋼板は拭取り法⁷⁾、トランスコア銅線および絶縁紙、コンデンサコア試料（絶縁フィルム、アルミ箔）はそれぞれ部材採取法⁷⁾でサンプリングをおこなった。

2. 2. 1 洗浄結果

表3にSED法によるPCB汚染電気機器の処理結果を示す。

容器洗浄は一次洗浄で0.05 μg/100 cm²以下まで洗浄できた。

電磁鋼板、および銅線は一次洗浄によっておよそ0.1 μg/100 cm²および0.01 mg/kgに到達したが、さらに完全を期すため二次洗浄をおこない、基準値を確実に達成可能であることを示した。コンデンサコア（アルミ箔）は、一次および二次洗浄の併用により、基準値を確実に達成できることを確認した。

アルミ箔は洗浄前271 g/kg部材であったが、一次

洗浄後には82.4 mg/kgを、そして二次洗浄後には0.001 mg/kg以下に低下した。

絶縁フィルムは洗浄前440 g/kg部材であったが、洗浄後の溶出試験法による評価の結果、0.0005 mg/L検液以下を示し、基準値を充たした。

洗浄時間は、本試験では一次洗浄で約60～72時間、二次洗浄で約2～18時間程度であった。しかしながら、洗浄時間はPCB付着濃度、被洗浄物の量、形状および洗浄溶媒の使用量等に依存する。したがって、最適な被洗浄物の量および溶媒量を選択することにより、洗浄時間の短縮が可能である。

一次洗浄後のダイオキシン類およびコプラナーPCB分析結果から、両者が洗浄によって減少し、高い相関を示すことから、ダイオキシン類およびコプラナーPCBは本洗浄によって選択的に残留しないことが確認できた。

環境モニタリングの結果、全PCBがもっとも高いところは汚染物保管スペースであったがいずれも25

表 3 SED 法試験結果のまとめ

(A) 除染結果

種	類	初期濃度	除染時間 (h)	除染後濃度
トランス	容器	782 (mg/100 cm ²)	72	0.05 (μg/100 cm ²)
	電磁鋼板	414 (mg/100 cm ²)	60	0.007 (μg/100 cm ²)
	銅線	13.8 (g/kg)	60	0.003 (mg/kg)
	*木	5.4 (mg/L検液)	17.4	0.00044 (mg/L検液)
コンデンサ 1	容器	1.19 (g/100 cm ²)	72	0.04 (μg/100 cm ²)
	アルミ箔	271 (g/kg)	60	<0.001 (mg/kg)
コンデンサ* 2	容器	1 400 (μg/100 cm ²)	1.7	0.081 (μg/100 cm ²)
	アルミ箔	270 (g/kg)	7.7	<0.001 (mg/kg)
	紙	440 (g/kg)	7.7	<0.0005 (mg/L検液)

基準値：拭取試験法 0.1 (μg/100 cm²)、部材採取試験法 0.01 (mg/kg)、溶出試験法 0.003 (mg/L検液)

*木、コンデンサ 2 は、炭化水素系溶剤をもちいた洗浄または洗浄+最終除染（真空加熱乾燥）の追加試験データ。

(B) 残留物の確認結果

種	類	PCDD/F	コプラナーPCB
トランス	容器	6.2 (pg-TEQ/100 cm ²)	38 (pg-TEQ/100 cm ²)
	電磁鋼板	<2.3 (pg-TEQ/100 cm ²)	2.1 (pg-TEQ/100 cm ²)
	銅線	<0.48 (pg-TEQ/kg)	0.12 (pg-TEQ/kg)
	*木	5.0 (ng-TEQ/kg)	6.6 (ng-TEQ/kg)
コンデンサ 1	容器	<50 (pg-TEQ/100 cm ²)	36 (pg-TEQ/100 cm ²)
	アルミ箔	0.21 (ng-TEQ/kg)	1.9 (ng-TEQ/kg)
コンデンサ* 2	容器	<2.1 (pg-TEQ/100 cm ²)	0.094 (pg-TEQ/100 cm ²)
	アルミ箔	<1.8 (ng-TEQ/kg)	0.15 (ng-TEQ/kg)
	紙	<1.0 (ng-TEQ/kg)	0.49 (ng-TEQ/kg)

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、作業環境基準値 $0.1\text{ mg}/\text{m}^3$ よりはるかに低い値を示した。ダイオキシン類はもっとも高い値が $8.5\text{ pg-TEQ}/\text{m}^3$ であった。コプラナーPCBは $0.049\text{ ng-TEQ}/\text{m}^3$ 以下であり、作業環境基準値を充足する結果がえられた。

2.3 実証試験設備

実規模装置設計に必要なエンジニアリング基礎データの採取ならびにより安全性の高いハンドリング技術の確立を目的とし、ベンチ設備を建設した。図4に設備の鳥瞰図を示す。

設計コンセプトとして、環境保全ならびに安全衛生に十分に留意した設備をめざした。すなわち、密閉系処理および洗浄溶媒回収システムを採用し、PCBおよび有機溶媒の蒸発や漏洩などによる二次汚染対策を講じている。

PCB混入コンデンサのPCB抜き取り、洗浄から洗浄溶媒の回収再生まで試験できる連続処理デモンストレーション設備とし、コンデンサ解体ならびに構成素子の洗浄ならびに回収PCBの処理試験を実施し、それぞれ処理基準値を充たすことを確認した。

確立されたSED法は日本環境安全事業（株）殿豊田事業所に採用され、2005年には稼働の予定である。

2.4 ダイオキシン類汚染排水へのSED法適用⁴⁾

2.4.1 試料ならびに試験方法

処理フローを図5に示す。装置容量10L、有効膜面積 530 cm^2 細孔径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルタ（MF）をもちいて操作圧力 $5\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で、高濃度ダイオキシン類汚染試料（A）を400L、同試料（B）を100L処理し、懸濁粒子（SS）を除去した。この後、有効膜面積 0.435 m^2 の逆浸透（RO）膜モジュール

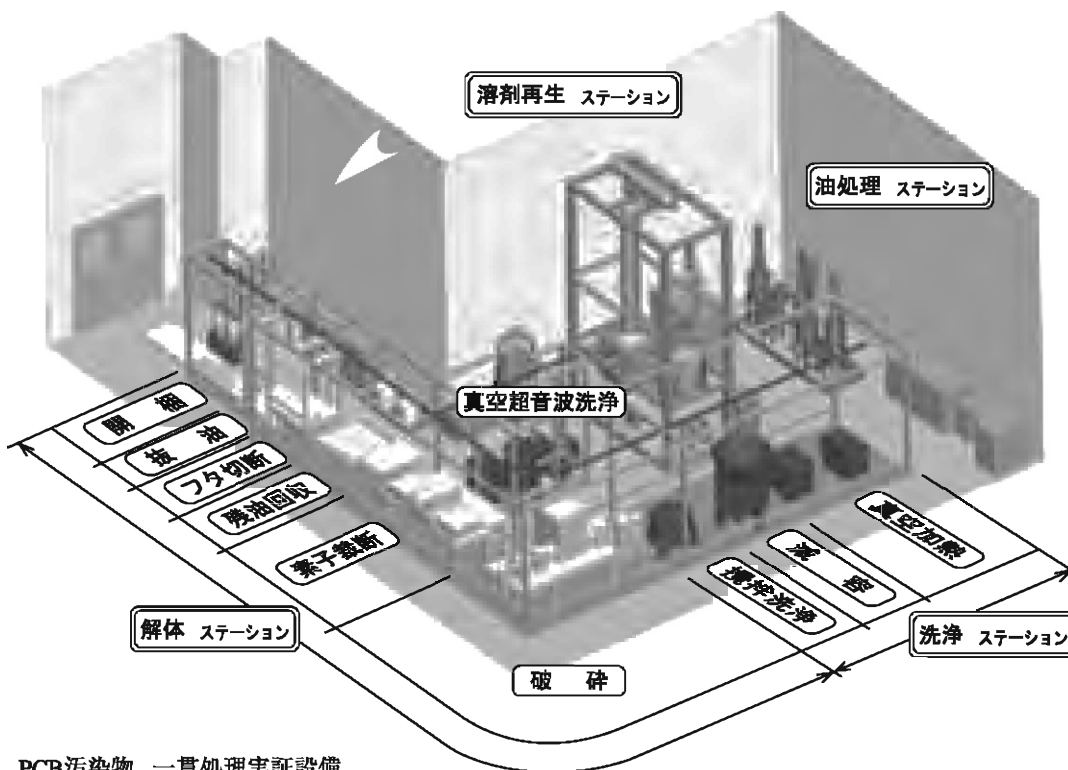


図 4 PCB汚染物 一貫処理実証設備

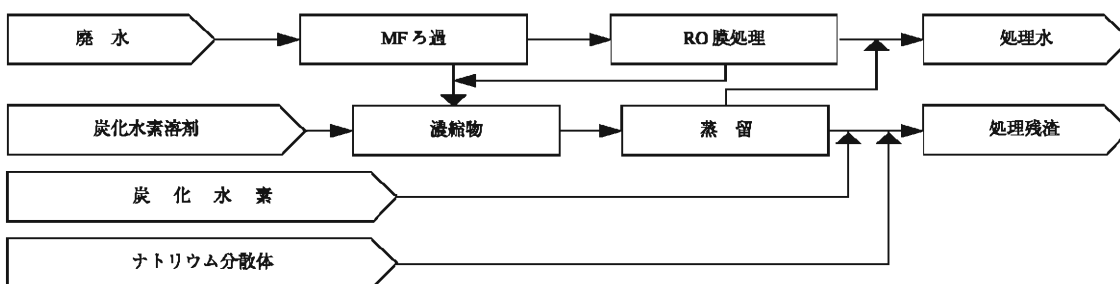


図 5 排水汚染ダイオキシン類のSED法処理フロー

をもちい、操作圧力20～30 kgf/cm²で処理した。

試験にともなって排出された汚染物ならびにRO処理で発生した濃縮物は減圧蒸留および石油系溶媒による抽出・置換をおこなった後、炭化水素系溶媒中に分散させ全量5Lの溶液とした。この溶液を90℃に加熱しながら金属Na分散体（Na濃度40%）を100mL加え、2時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応をおこない、反応処理物中の残留濃度を測定した。

2. 4. 2 排水汚染ダイオキシン類の抽出分解試験結果

排水試料の処理には2種類の試料をもちいた。それぞれの結果をまとめて表4に示す。

試料(A)はMF処理により濃度が約30%に減少し、RO処理の結果、処理水のダイオキシン類濃度は0.8 pg-TEQ/L以下となり、RO処理により99.9998%以上のダイオキシン類が除去された。

MF処理およびRO処理で除去濃縮されたダイオキシン類を溶媒置換により炭化水素系溶媒に分散させ、Na懸濁液（Na40%濃度）で分解反応させた結果、溶媒中のダイオキシン類濃度は0.96 pg-TEQ/gとなった。処理物中のダイオキシン類総量は4.8 ng-TEQであり、除去されたダイオキシン類の99.997%以上が分解されたことになる。

試料(B)ではMF処理により72 ng-TEQ/Lに減少し、RO処理では0.8 pg-TEQ/L以下となった。RO処理の結果、処理水は30Lえられ、ダイオキシン類は99.999%以上が除去された。MF処理およびRO処理で除去濃縮されたダイオキシン類は試料(A)と同様に処理した結果、0.05 pg-TEQ/gを示し、99.996%が分解された。

3. 汚染土壌溶媒抽出分解 (SED-Soil) 法

溶媒抽出分解法は図6に示すように、溶媒を被処理物に添加攪拌を繰り返して抽出除去するもので、原理としては非常に単純である。

溶剤抽出法の要点は目的に応じて適した溶剤をどう選定するかにある。目的とする被除染物質との沸点差の大きいこと、連続相溶性でないこと、随伴物質との分離を考慮することが重要であるが、除染物質の無害化までを考慮すると原理は単純で容易に想像されるのに反してたとえば防爆設備が必要であるなど制約条件が多く、蒸留再生設備が大掛かりとなり、日本では高コストとなる可能性が高く、熱抽出法が効率的であることが多い。

抽出溶媒としては親水性のアルコール系溶媒をもちいる例もあるが相溶性のため水分離が難しく再生利用が経済的に困難なので、DIPA (Di-isopropyl

表 4 廃水処理試験結果

試料	PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/L)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/L)	Total Dioxins (ng-TEQ/L)	
試料(A)	原水	460	3.9	460
	MF処理水	140	0.33	140
	RO処理水	ND:<0.0008	ND:<0.000056	ND:<0.0008
	SD反応油	0.00096	4×10 ⁻¹⁰	0.00096
試料(B)	原水	91	1.0	92
	MF処理水	71	0.58	72
	RO処理水	ND:<0.002	ND:<0.00014	ND:<0.002
	SD反応油	0.00005	5×10 ⁻¹⁰	0.00005

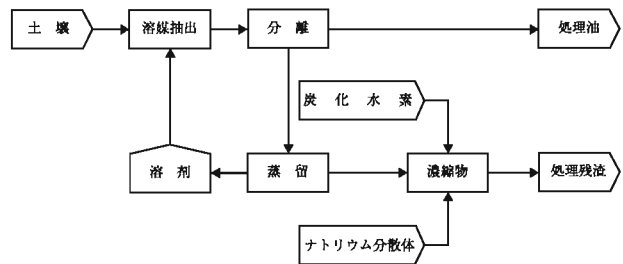


図 6 SED-Soil法の処理フロー

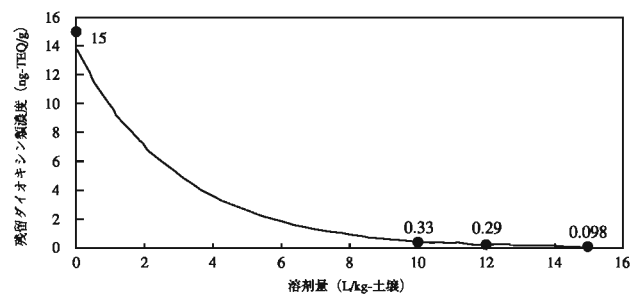


図 7 土壌中のダイオキシン類残留濃度と溶剤量の関係

Amine) をもちいた。本溶媒は土壌等の粒子沈降分離性が良く、水との2相不混和領域を有するので、試料からの脱水および溶媒からの水の粗分離を100℃以下で比較的容易におこなうことができる。

3. 1 SED-Soil法によるダイオキシン類汚染土壌処理⁴⁾

3. 1. 1 試料および試験方法

抽出槽に汚染土壌1kgを投入し、約60℃に加熱した溶媒を2L～3L加え20分間攪拌した後、20分静置し、固液分離をおこなった。固液分離におけるみかけの溶媒回収率は90%以上であった。処理後、試料を乾燥し、無作為サンプリングをおこない、ダイオキシン類残留濃度を測定した。

溶媒蒸留再生後の濃縮物残渣の全量を1Lの炭化水素系溶媒中に分散させ90℃に加熱し、この溶液にNa懸濁液（40%濃度）100mLを加え、攪拌しながら2時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応をおこない、反応後の処理物中の残留濃度を測定した。

3. 1. 2 土壤汚染ダイオキシン類の抽出分解結果

試料のPCDDs+PCDFs濃度と溶媒量の関係を図7に示す。

未処理試料中のPCDDs+PCDFs濃度は15 ng-TEQ/gであったが、2 L/kg-soilの溶媒をもちいて抽出操作をおこなうことにより、0.33 ng-TEQ/gまで低下した。さらに1 L/kg-soilの追加洗浄により試料中のPCDDs+PCDFs残留濃度は0.098 ng-TEQ/gまで低下した。試料中のPCDDs+PCDFs残留濃度は、溶媒量が10 L以上では減少傾向が低下した。

この結果をもとに5 kg規模の再現試験をおこなった結果は表5に示すように一回は目標値0.1 ng-TEQ/gよりやや高い値を示したものの、他の二回では0.08 ng-TEQ/g以下を示し、平均でダイオキシン類濃度が0.086 ng-TEQ/gまで低下できた。

抽出物の分解試験の結果、抽出物中のダイオキシン類は0.055 pg-TEQ/gまで分解された。土壤中のダイオキシン類総量は440 000 ng-TEQであったが、抽出操作により1 400 ng-TEQ (0.32 %) に低下した。抽出濃縮物中のダイオキシン類総量はNa懸濁液添加分解により0.055 ng-TEQ (0.000013 %) に低下した。

4. 還元加熱+金属Na分散体 (SP) 法

図8に「還元加熱脱塩素法+金属Na分散体法」プロセスの概要を示す。

低濃度ダイオキシン類汚染焼却飛灰の分解処理適用実績のある還元加熱脱塩素法は、最終埋立処分場の凝集沈殿汚泥に含まれるダイオキシン類の分解試験により99 %以上の高い分解率がえられている¹⁰⁾。

本法はPCB汚染土壌処理工程と排ガス洗浄油処理工程からなり、PCB汚染土壌処理工程では汚染土壌を窒素雰囲気中で加熱してPCBを脱塩素無害化し処理

土壌をえる。還元加熱時に発生する排ガスは排ガス洗浄装置を経由した後、活性炭を通して排出される。排ガス洗浄油処理工程では排ガス洗浄油に金属Naおよび水素供与体を添加してPCBを脱塩素無害化した後、処理油は排ガス洗浄油として再利用のため余剰のNaおよびNaClを油中から水洗除去し処理油および処理排水とする。

4. 1 還元加熱+金属Na分散体 (SP) 法によるPCB汚染土壌処理¹¹⁾

4. 1. 1 試料および試験方法

基礎試験として、約500 gの土壌試料を3 L容量の回転炉に装入し、乾燥空気雰囲気下で350 ~ 650 °Cに昇温した。所定温度に到達後、窒素雰囲気中に切替えて1 ~ 6時間加熱後、50 °C以下まで急冷し処理土壌をえた。排ガスは洗浄瓶にて絶縁油に吸収させた後、活性炭を通過させて排出した。

排ガス洗浄油は2 L容量セパラブルフラスコ内で金属Na分散体と水素供与体を添加攪拌しながら90 °C、1時間で脱塩素化反応後、水を添加して反応生成物であるNaClおよび余剰の金属Naを水和抽出し、処理油と処理廃水をえた。

試験結果はいずれの試料も処理基準値以下であった。

なお、小型試験結果にもとづいて大型装置による実証試験をおこなった。実証試験装置は、還元加熱装置、オイルトラップ、排ガス洗浄油処理装置からなる。

装置の仕様は以下のとおりである。

- 1) 還元加熱装置：横型回転円筒型、スクレーパ付、サイズ：φ700 mm×1 000 mm (空間容積：385 L)。ガス間接加熱方式
- 2) オイルトラップ：トラップ：SUS製20 L容量×4。洗浄油として絶縁油20 Lを使用。排気ブローア：

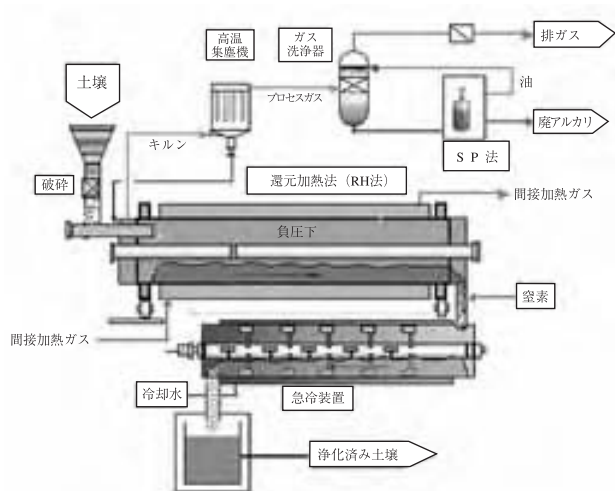


図 8 還元加熱+SP法のフロー

表 5 土壌処理結果

試料	PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/g)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/g)	Total Dioxins (ng-TEQ/g)	
処理前土壌	15	6.8	22	
処理土壌	Run 1	0.068	0.0027	0.071
	Run 2	0.11	0.0032	0.11
	Run 3	0.076	0.0018	0.078
	平均	0.083	0.0026	0.086
SD処理抽出物	0.000055	7.4×10 ⁻⁹	0.000055	

0.3 m³/min, 550 mmAq, 活性炭カラム φ 500 mm × 500 mmを設置。

3) 排ガス洗浄油処理装置：減圧蒸留槽，反応槽，水・油分離槽：20 L容量。排気系に凝縮器および活性炭フィルターを設置。

4. 1. 2 試験結果

図9に還元加熱温度と処理土壤中の残留PCB濃度の関係を示す。

処理土壤の残留PCB濃度は還元加熱温度の上昇とともに低下した。その低下率は温度に依存し、350～550℃では大きく、550～650℃では小さくなる傾向を示した。還元加熱温度550℃において土壤中残留PCB濃度に及ぼす処理時間の影響を調査した結果、処理土壤の残留PCB濃度に顕著な違いは認められなかった。

土壤中PCB除去率は99.4～99.9%であったが、排ガス洗浄油中には0.18～1.51 mgの揮発PCBが含まれた。したがって、還元加熱試験によるPCB分解率は88.2～98.6%となった。

処理土壤のPCB溶出試験結果は全て不検出(0.0001 mg/l-検液未満)を示し、土壤環境基準を満たした。

排ガス洗浄油処理試験結果は排ガス吸収後の洗浄

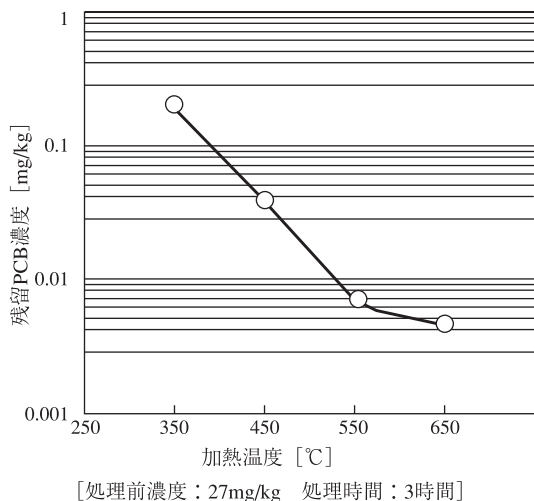


図 9 加熱温度と土壤中残留 PCB 濃度との関係

油中のPCB濃度0.35～4.53 mg/kgを示し、SP法により0.1 mg/kg以下に脱塩素化されることを確認した。本複合プロセスによるPCB分解率は99.6～99.8%であった。

大型装置試験の結果、表6に示すように、土壤中のPCB濃度は26 mg/kgから0.0038 mg/kgに、ダイオキシン類は130 pg-TEQ/gから0.93 pg-TEQ/gに分解無害化された。排ガス洗浄油には処理前土壤中の初期PCB量の約15%が捕捉され、コプラナーPCBが1.7 pg-TEQ/g, PCDDs+PCDFsは不検出であった。SP法により処理油はPCB0.056 mg/kg, ダイオキシン類0.22 pg-TEQ/gに分解無害化された。

4. 1. 3 連続式処理装置の概要と試験結果

上記の結果をもとに連続式処理装置を製作した。装置の外観を写真1に示す。

装置は原料供給系，還元加熱処理系（間接加熱方式キルンおよび冷却器），プロセスガス処理系からなる。

装置の仕様は、処理量100～300 kg/h, 処理温度550℃である。プロセスガスはバグフィルターおよびスクラバ洗浄を経由して系外に排気される。スクラバで洗浄の結果捕捉されたPCB, ダイオキシン類等の有害有機物質はSP法にてバッチで無害化される。



写真 1 実証施設の外観

表 6 ベンチスケールテストの結果

	処理前土壤	還元加熱処理			SPプロセス		全分解率	
		処理土壤	排ガス洗浄油	排ガス	処理油	排水		
P C B	[mg/kg]	26	0.0038	9.8	530 ng/m ³ N	0.056	0.0002 mg/L	99.9 %
	[mg]	1 100	0.15	180	0.0093	1.0	0.00015	
ダイオキシン類	[pg-TEQ/g]	130	0.93	1.7	0.038 ng/m ³ N	0.22	—	99.3 %
	[ng-TEQ]	5 600	36	32	0.67	3.9	—	

表 7 RH-SP 法試験結果の一例

試料 項目	土壌 1	土壌 1	土壌 2	底質 1	底質 2	コンクリート等
主な汚染物	PCB	PCB	ダイオキシン類	PCB	ダイオキシン類	PCB
処理前PCB濃度 (mg/kg)	3 400	3 400	—	26	—	14
処理前ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)	57 000	57 000	3 100	130	7 000	460
処理温度 (°C)	550	550	550	550	550	550
処理時間 (h)	6	1	1	3	3	3
処理後PCB濃度 (mg/kg)	0.019	10	—	0.0038	—	0.085
処理後 PCB 溶出量 (mg/L-検液)	ND	ND	—	ND	—	ND
処理後ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)	0.0075	70	0.02	0.0026	58	0.029

試験結果の一例を表 7 に示すが、能勢ダイオキシン類汚染土壌（土壌 2）処理でも、小型装置による基礎試験結果と同じく土壌は十分無害化された。さらに、処理土壌の重金属溶出試験結果でも溶出は認められず、処理土壌は十分再利用できることが明らかとなった。

む す び

以上、当社の開発してきた PCB、ダイオキシン類等 POPs 汚染物の処理技術、すなわち SP 法、SED 法、SED-soil 法、RH-SP（還元加熱＋金属 Na 分散体）法による無害化処理法について試験例をもとに紹介した。

現在も引続いて各種汚染物の試験をおこない、汚染物の性状に対して最適な処理技術の確立に取り組んでいる。これから実用化される PCB 処理施設や、ダイオキシン類、農薬等の顕在化する汚染物処理法としてそれぞれの特長を活かした処理を実地に移し、皆様のご要望に応えられるよう努力していきたいと考えている。

なお、SED 法、SED-soil 法は平成 11 年厚生省受託試験、BHC 農薬の SP 法処理は平成 13 および 14 年度残留農薬研究所（農水省）受託試験、RH-SP 法の連続実証試験設備は平成 15 年度経産省補助事業および平成 15 年度環境省受託試験として実施したものである。

【参考文献】

1) (財) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術

- ガイドブック, p.321, p.340-343 (1999)
- 2) (財) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術資料集増補版, p.3-5, p.5-2～5-3 (2000)
- 3) 厚生省：高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル, p.18-20, p.36-38, p.43-49 (1999)
- 4) 川井隆夫, 大塚剛樹, 小西嘉雄, 西村裕太：金属 Na 微粒子による絶縁油, 土壌, 排水汚染ダイオキシン類の分解無害化, 粉体工学会誌, Vol.37, No.6, p.442-448 (2000)
- 5) 井出昇明, 小倉正裕, 川井隆夫：“新” SP 法（高濃度 PCB 処理）における水素供与体の作用効果, エコインダストリー, Vol.7, No.9, p.50-55 (2002)
- 6) 小倉正裕, 加賀城直哉, 井出昇明, 川井隆夫：金属 Na 分散体法による有機塩素系農薬処理, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p.1295-1297 (2003)
- 7) 官報告示：特別管理物に係る基準の検定方法の一部を改定する件, 平成 10 年 8 月 27 日
- 8) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理事情米国・カナダ調査報告書 (1997), PCB 容器処理事情米国・カナダ調査報告書 (2000)
- 9) 川井隆夫ほか：神鋼パテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.16., Vol.41, No.2 (1998), p.90., Vol.42, No.1 (1998), p.34.
- 10) 小林哲男, 牛越健一, 児島大：浸出水および汚泥中のダイオキシン類処理, 資源処理技術, Vol.48, No.2, p.133-137 (2001)
- 11) 小倉正裕, 加賀城直哉, 井出昇明, 川井隆夫：還元加熱法＋金属 Na 分散体法による PCB 汚染土壌処理技術, 土壌環境センター技術ニュース No.6 (2003)