PCB 汚染物等のプラズマ溶融分解技術

Plasma Melting Technology of PCB-contaminated Wastes



技術開発本部 プロセス技術開発部廃棄物処理室 田 頭 成 能 Shigeyoshi Tagashira 技術開発本部 プロセス技術開発部新規プロセス室 髙 橋 正 光 Masamitsu Takahashi

新日本製鐵(株)
プラント・環境事業部 PCB 処理施設建設班
村 田 光 也
Mitsuya Murata
新日本製鐵(株)
プラント・環境事業部環境/リューション事業センター
長 田 守 弘
Morihiro Osada

慢性毒性が強く化学的に安定な PCB の処理方法として、「プラズマ溶融分解技術」をここに紹介する。本技術は、プラズマを熱源としたプラズマ溶融分解炉に PCB 汚染物等を投入し、プラズマアークおよび溶融スラグ浴の相乗効果により効率よく PCB 汚染物等を容器ごと溶融できる技術である。今回の実証試験にて、PCB 汚染物等を全国保管量按分で混合封入した混合試験とそれぞれ単独で封入した単独試験を実施した。これにより、安定した操業ができること、容器缶ごとプラズマ溶融分解処理が可能なこと、スラグが均質でリサイクルが可能な性状であることが確認できた。また、プラズマ溶融分解炉から排出される、スラグ、バグフィルタ固形物および排気中のダイオキシン類および PCB が規制値を下回ることを確認した。これらより、プラズマ溶融分解技術は、処理範囲が広く、かつ、作業員の PCB 汚染を最小限に抑えることができる安全な技術であることがわかった。

Plasma Melting Technology, as the thermal destruction method of PCBs (polychlorinated biphenyl) that are highly toxic and chemically stable, enables effective melting of PCB-contaminated wastes together with their container drums at one time by using plasma arc and molten slag bath in the plasma melting furnace with plasma heat source. Two sorts of verification test were executed; one was a mixed treatment test, mixing PCB-contaminated wastes based on the average components of their stockpile in Japan, and the other was a test treating waste without mixing. These results offered a stable operation and discharge of homogeneous slag to be recyclable. And furthermore, the contents of Dioxins and PCBs in the slag, fly ash and flue gas from plasma melting furnace were substantially less than the Japanese regulations. It is proved that the Plasma Melting Technology could not only treat various PCB-contaminated wastes but also minimize the PCB contamination on environment and field workers.

Key Words:

PCB (ポリ塩化ビフェニル) PCB 汚 染 物 等 プラズマ溶融分解技術 ダイオキシン類 PCB (Polychlorinated Biphenyl)
PCB-contaminated Wastes
Plasma Melting Technology
DXNs

まえがき

PCB(ポリ塩化ビフェニル)は、不燃性で高い絶縁性能を有し、かつ、沸点が高く熱で分解しにくいことなどの化学的安定性により、電気機器のトランスやコンデンサの絶縁油、熱交換器の加熱・冷却用熱媒体、ノンカーボン紙等、様々な用途に使用されてきた。

しかし、1968年のカネミ油症事件により PCB の毒性が社会問題化し、1972年には国内の PCB の製造が中止となった。鐘淵化学工業(株)(現:(株)カネカ)保有の液状 PCB(5 500 t)は高温焼却処理をおこなったが、それ以外は処理に至らず、使用が終了したPCBは、保管が義務づけられた。1)

PCB は、分解しにくいことから大気中や海洋を拡散し続け、北極圏など PCB を使用していない地域の人々の母乳からも PCB が検出されるなどの地球規模の環境汚染が問題になっているなか、この30年以上にも及ぶ長期保管での PCB 廃棄物の紛失・流出による環境汚染が懸念される状況となっている。

1. わが国の PCB 処理の現状

PCB 等による地球環境汚染を国際的に協調して廃絶・削減をおこなうため、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs 条約)が採択され、批准国が50カ国に達したことから、2004年5月に条約が発効した。

日本もこれを締結しており、2001年7月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法案」(以下、「PCB特別措置法」という)が施行され、2016年までに PCB 処理を完了することが決められるとともに、中小企業の処理費用軽減のための「ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理基金」が設立された。また、拠点的な処理施設整備・処理事

表 1 PCB 廃棄物の保管状況および PCB 使用製品使用状況の集計結果

| 保管量 | 使 用 量 |
|------------|---|
| 16 496台 | 1 689台 |
| 220 345台 | 30 502台 |
| 30 412台 | 616台 |
| 1 146 383台 | 17 510台 |
| 1 713 291台 | 1 967 000台 |
| 4 170 839個 | 868 256個 |
| 12 955 t | 55 kg |
| 142 261 t | 3 kg |
| 679 t | _ |
| 215 t | — |
| 17 698 t | _ |
| 199 873台 | 42 067台 |
| | 16 496台 220 345台 30 412台 1 146 383台 1 713 291台 4 170 839個 12 955 t 142 261 t 679 t 215 t 17 698 t |

業実施を環境事業団(現,日本環境安全事業(株)) が推進している。²⁾

「PCB 特別措置法」に基づく PCB 廃棄物の保管 および PCB 使用製品の使用の届け出の全国集計結 果(2001年7月15日現在)を表1に示す。³⁾

表1の[1] 高圧トランス,[2] 高圧コンデンサ,[3] 低圧トランス,[4] 低圧コンデンサ,および,[7] PCB,[8] PCBを含む油は、日本環境安全事業(株)が全国にトランス・コンデンサの拠点的広域処理施設を建設して、期限までにPCB処理を完了する体制を整えつつある。拠点的広域処理施設では、PCB が付着した容器などはPCBを洗浄・分離し、封入された廃PCB(油状)は化学処理で分解することでPCBを無害化する。

表1の[5] 柱上トランスは、各電力会社が保管・使用していることより、自社処理の方向で処理の計画が進行している。ただし、抜き出した廃 PCB 油の一部は、拠点的広域処理施設で処理する。4)

表1の残りの,[6]安定器(1都3県は拠点的広域処理施設で処理),[9]感圧複写紙,[10]ウエス,[11]汚泥,[12]その他機器等,および,それらを保管していたピット,容器等のPCB汚染物等は,化学処理ではPCB分解処理が困難であったり,経済的に高価になることがある。また,処理の過程で発生するPCB二次汚染物等の処理も可能な幅広い処理能力が望まれる。

このような背景のなかで、化学処理とは別の方法として、「プラズマ溶融分解技術」を新日本製鐵(株)と共同開発したのでここに紹介する。

2. プラズマ溶融分解技術

2.1 基本原理

本技術は、プラズマを熱源としたプラズマ溶融分解炉に PCB 汚染物等を投入し、プラズマアークおよび溶融スラグ浴の相乗効果により効率よく PCB 汚染物等をドラム缶ごと溶融分解できる技術である。

PCB 汚染物等を密封したドラム缶は、プラズマ溶融分解炉に投入される。ドラム缶上部の PCB 汚染物等は直接プラズマを照射し、溶融分解する。ドラム缶下部の PCB 汚染物等は溶融スラグ浴に浸かり、1400 ℃以上の高温により、溶融分解する。

溶融が進み、ドラム缶が溶融した後においては、スラグより比重の軽い汚泥、コンクリート、ウエス、感圧複写紙等は、溶融スラグ浴表面に浮遊するので、プラズマの直接照射により溶融分解する。スラグより比重の重い安定器は沈み溶融スラグ浴の高温により溶融分解する。

プラズマ溶融分解炉の模式図を図1に示す。

2.2 基本フロー

図2に基本フローを示す。

PCB 汚染物等は、ドラム缶に密封され、プラズマ溶融分解処理施設に搬入される。

プラズマ溶融分解炉への投入は、ドラム缶のまま 一括投入をおこない、ドラム缶ごと溶融分解処理を おこなう。

プラズマ溶融分解炉へ投入されたドラム缶は、炉内監視カメラで確認しながらプラズマトーチを操作して溶融分解処理をおこなう。写真1に炉内溶融状況を示す。ドラム缶1缶ごと完全に溶融分解した後、次のドラム缶を投入するので、炉内にPCB汚染物等が蓄積されることなく、トラブル時の対応が容易であると同時に、確実な溶融分解処理が可能となる。

プラズマ溶融分解炉で、PCB や可燃物は、CO₂、 H₂O まで完全に分解され、不燃分は、溶融スラグと なる。

排気は、減温塔で200 ℃まで水噴霧により温度を下げ、バグフィルタで消石灰を吹き込み、HCI、SOx を除去する。触媒反応塔でアンモニアを吹き込み、NOx を除去する。排気中のダイオキシン類は、バグフィルタで粉末活性炭を吹き込み、吸着除去するとともに、触媒反応塔の触媒により分解除去する。排気処理設備のセーフティネットとして、活性炭槽を最後段に設置する。

溶融スラグは、プラズマ溶融分解炉から払い出し、 卒業判定(PCB が含まれていないことを確認)合 格の確認後、施設外に排出し、リサイクルもしくは 最終処分する。バグフィルタで捕集した固形物も、 卒業判定合格の確認後、重金属溶出抑制の薬剤処理 をおこない、施設外に搬出し、最終処分する。



写真 1 炉内溶融状况

2.3 特 長

プラズマアーク, および, 溶融スラグ浴による溶融分解を特長とする本技術の優位点は, 以下のとおりである。

- 1) ノントランスファープラズマトーチの採用により幅広い性状の処理対象物に対し、安定運転が可能である。
- PCB の分解性能が高く、すぐれた安全性を 有している。
- 3) ドラム缶ごと一括処理が可能で、汚染物ハン ドリング時の汚染を最小化できる。
- 4) 前処理が原則的に不要である。
- 5) スラグ、固形物は均一で安定である。
- 6) 二次汚染物が発生しない, 自己完結型の処理 方式である。

3. PCB 污染物等処理実証試験

PCB 汚染物等処理設備の実機化のために、実証

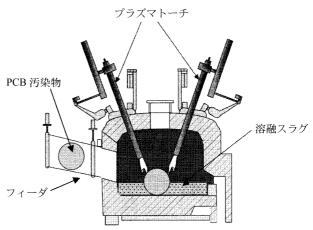


図1 プラズマ溶融分解炉の概念図

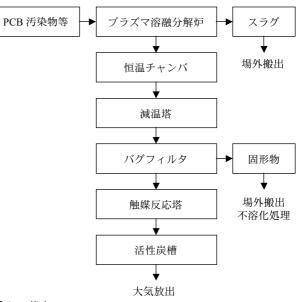


図 2 基本フロー

試験を実施した。

3. 1 試験設備

実証試験設備の規模は、1 t/d 相当である。 実証試験設備の全景を写真2 に示す。

3. 2 試験条件

実証試験は、それぞれの PCB 汚染物を全国保管 量按分で混合、封入した混合試験とそれぞれ単独で 封入した単独試験の2ケースについて実施した。

混合試験は、連続5日間同一条件で実施した。単独試験は、それぞれ1日ずつ実施した。実証試験は、午前10時から午後6時までの8時間運転した。8時間あたりのPCB汚染物等投入量は表2、3のとおりである。

試験試料は、実処理でのドラム缶を模擬した20リットル容積のペール缶に詰めた。このとき、混合試験では汚泥、ウエス、感圧複写紙は設定量を計量しながらペール缶に封入した。安定器は破砕せず、1本単位でペール缶に封入した。PCB 汚染物等を保管しているコンクリート容器ならびに樹脂容器の代替として、市販のコンクリートブロックならびに樹脂ペレット(プラスチック)を封入し、実処理対象物を模擬した。

また、単独試験ではそれぞれ単独に安定器、感圧 複写紙、汚泥、ウエスをペール缶に詰めた。

なお, この他, スラグ性状を調整するための塩基 度調整剤を封入した。

PCB 汚染物等は封入されたペール缶ごと 1 缶ず つプラズマ溶融分解炉へ投入した。午前10時に第一



写真2 実証試験設備の全景







写真4 PCB 入り感圧複写紙 写真5 PCB 汚染汚泥

缶の投入をおこない,以降等間隔にペール缶を投入した。4時間処理した段階でプラズマ溶融分解炉内に溜まったスラグを排出し、その後、残る4時間を同様に処理した。

分解炉溶融浴の温度は1 400 ℃以上とし、処理設備から排気が系外に漏出しないように、分解炉内圧力を負圧となるよう制御した。

実証試験にもちいた PCB 汚染物を写真 $3\sim6$ に示す。

3.3 実証試験結果

溶融浴温度,排気量と炉内圧力の経時変化の代表 例として図3に混合試験のRUN4の結果を示す。8時間に渡る実証処理試験中,溶融浴温度は1400℃

表 2 混合試験をおこなったPCB汚染物等の種類と投入量

| | | | | | · |
|------------|------|------|------|------|------|
| | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 | RUN5 |
| 安 定 器 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 |
| 感 圧 複 写 紙 | 4.5 | 4.3 | 4.3 | 4.4 | 4.3 |
| ウェス | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 汚 泥 | 116 | 116 | 116 | 116 | 116 |
| コンクリートブロック | 67 | 68 | 68 | 64 | 65 |
| プラスチック | 2.9 | 2.9 | 2.9 | 2.9 | 2.9 |
| ペール缶 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| 合 計 | 319 | 320 | 320 | 317 | 318 |

表 3 単独試験をおこなったPCB汚染物等の種類と投入量単位:kg

| | | | | 1 1== 1 119 |
|-------|------|------|------|-------------|
| | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 |
| 安定器 | 315 | | | |
| 感圧複写紙 | | 140 | | |
| 汚 泥 | | | 208 | |
| ウエス | | | | 130 |
| ペール缶 | 18 | 56 | 52 | 52 |

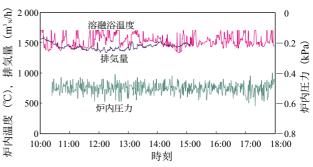


図3 実証試験中の溶融浴温度,排気量,炉内圧力の経 時変化(RUN4)



写真 6 PCB 汚染ウエス

表4 混合試験の PCB 分解率収支

| | | | | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 | RUN5 |
|----|----------------|-----------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 投入 | PCB 汚染物 | 処理物量 PCB 濃度 | kg/8h % | 319 1.3 | 320 1.3 | 320 1.3 | 317 1.3 | 318 1.3 |
| | スラグ | 発生量 PCB濃度 | kg/h mg/kg | 30.25 0.000027 | 27.75 0.000023 | 29.75 0.000025 | 39.25 0.00019 | 28.5 0.0000072 |
| | No.1 バグフィルタ固形物 | 発生量 PCB濃度 | kg/h mg/kg | 9.68 0.00016 | 8.32 0.000044 | 9.13 0.0000043 | 7.50 0.00019 | 7.34 0.0000049 |
| 排出 | No.2 バグフィルタ固形物 | 発 生 量 PCB 濃度 | kg/h mg/kg | 11.41 0.000069 | 8.88 0.000049 | 9.68 0.000017 | 8.13 0.00020 | 7.49 N.D. |
| | 触媒塔反応出口排気 | 乾ガス量 PCB 濃度 | m³ _N /h μg /m³ _N | 1 790 0.0051 | 1 860 0.0038 | 1 790 0.0016 | 1 780 0.019 | 1 820 0.0016 |
| | PCB 分解率 | | % | 99.999998 | 99.999998 | 99.999999 | 99.999991 | 99.999999 |

表 5 単独試験の PCB 分解率収支

| | | | | RUN1 安定器 | RUN2 感圧複写紙 | RUN3 汚 泥 | RUN4 ウエス |
|----|----------------|----------------|---|----------------|------------------|-----------------|------------------|
| 投入 | PCB 汚染物 | 処理物量 PCB 濃度 | kg/8h % | 333 1.5 | 196 0.65 | 260 27 | 182 21 |
| | スラグ | 発生量 PCB濃度 | kg/h mg/kg | 63 N.D. | 5.5 0.0000028 | 5.8 0.000017 | 3.8 0.0000092 |
| | No.1 バグフィルタ固形物 | 発生量 PCB濃度 | kg/h mg/kg | 5.7 0.00089 | 6.1 0.0071 | 5.5 0.00074 | 7.5 0.0025 |
| 排出 | No.2 バグフィルタ固形物 | 発生量 PCB濃度 | kg/h mg/kg | 5.2 0.00018 | 6.2 0.00095 | 5.3 0.0013 | 5.8 0.0082 |
| | 触媒塔反応出口排気 | 乾ガス量 PCB 濃度 | m³ _N /h μg /m³ _N | 1 450 0.019 | 1 640 0.023 | 1 620 0.012 | 1 700 0.024 |
| | PCB 分解率 | | % | 99.9999944 | 99.999945 | 99.9999965 | 99.9999978 |

表 6 混合試験のダイオキシン類

| | | RUN1 | RUN2 | RUN3 | RUN4 | RUN5 |
|----------------|------------------------|------------|------------|-----------|------------|-----------|
| スラグ | ng-TEQ/g | 0 | 0 | 0 | 0.00000071 | 0 |
| No.1 バグフィルタ固形物 | ng-TEQ/g | 0.000031 | 0.0000018 | 0 | 0.0000011 | 0 |
| No.2 バグフィルタ固形物 | ng-TEQ/g | 0.00000020 | 0.00000016 | 0 | 0.00000079 | 0 |
| 触媒反応塔出口排気 | ng-TEQ/m³ _N | 0.00029 | 0.0000061 | 0.0000056 | 0.0046 | 0.0000043 |

表 7 単独試験のダイオキシン類

| | | RUN1 安定器 | RUN2 感圧複写紙 | RUN3 汚 泥 | RUN4 ウエス |
|----------------|------------------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| スラグ | ng-TEQ/g | 0 | 0 | 0 | 0 |
| No.1 バグフィルタ固形物 | ng-TEQ/g | 0.0036 | 0.0038 | 0.10 | 0.068 |
| No.2 バグフィルタ固形物 | ng-TEQ/g | 0.0019 | 0.00000072 | 0.016 | 0.093 |
| 触媒反応塔出口排気 | ng-TEQ/m³ _N | 0.041 | 0.044 | 0.00023 | 0.068 |

以上, 炉内圧力は負圧が安定して保たれていることがわかる。この状態は, すべての試験において共通である。

PCB 収支を表 4,5 に PCB 分解率とともに記載する。PCB 分解率は、すべての RUN において、99.9999 %以上を確保した。また、スラグ、固形物、排気のすべてについて、PCB 濃度は、処理完了基

準(卒業判定基準:スラグ・固形物0.01 mg/kg,排 気150 μ g /m³ $_{\rm N}$) を下回った。

この結果より、プラズマ溶融分解処理技術で PCB 汚染物等が安全に処理できることが確認でき、 搬入した PCB 汚染物等をそのまま、混合などの前 処理なしに処理できることが確認できた。

ダイオキシン類の分析結果を表6,7に示す。ス

ラグ、バグフィルタ固形物および排気に含まれるダイオキシン類は、すべて目標基準値(スラグ・固形物 3 ng-TEQ/g、排気0.1 ng-TEQ/m 3 _N)を下回っている。

これより、プラズマ溶融分解処理技術で PCB を完全に無害化処理できることが確認できた。

プラズマ溶融分解炉から排出されたスラグを写真7に示す。分析用試料採取のため、空冷後、破砕した状態のものであるが、溶け残りなどなく、均一な性状であることがわかる。

また、スラグ中の鉄分は、そのほとんどがプラズマにより酸化され、スラグと金属鉄の分離は見られない。全量、スラグとしてリサイクルが可能である。む す び

今回の実証試験にて、PCB 汚染物等を全国保管量按分で混合封入した混合試験とそれぞれ単独で封入した単独試験を実施した。これにより、安定した操業ができること、ドラム缶ごとプラズマ溶融分解処理が可能なこと、スラグが均質でリサイクルが可能な性状であることが確認できた。また、プラズマ溶融分解炉から排出される、スラグ、バグフィルタ固形物および排気中のダイオキシン類および PCBが規制値を下回ることを確認した。これらより、プラズマ溶融分解技術は、処理対象物の適用範囲が非常に広く、かつ、作業員の PCB 汚染を最小限に抑えることができる安全な技術であることがわかった。

本技術については、(財)産業廃棄物処理事業振興 財団の PCB 等処理技術調査検討委員会による技術 評価を終了している。

今回の検討は、PCB 汚染物等の処理設備を想定



写真7 空冷後破砕したスラグ

した実証試験であり、実機化に向けた貴重なデータが入手できたものと考える。この技術をもちいて PCB 処理を促進させることで、環境保全に貢献していきたい。

[参考文献]

- 1)環境省ホームページ,『PCBとは』 http://www.env.go.jp/recycle/poly/trans/ref_pcb.pdf
- 環境省パンフレット、『ポリ塩化ビフェニル (PCB) 廃棄物の適正な処理に向けて 2004年度版』 http://www.env.go.jp/recycle/poly/pcb-pamph/
- 3) 環境省 廃棄物・リサイクル対策部 行政資料, 『PCB 特別措置法に基づく PCB 廃棄物の保管等の届出の全国 集計結果について』2002年10月
- http://www.env.go.jp/recycle/poly/hokan/ref01.html
- 4) 日本環境安全事業(株)ホームページ,『ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理事業基本計画』 http://www.jesconet.co.jp/p-htm/jigyokihonkeikaku-honbun.pdf