

# 還元加熱脱塩素法と金属 Na 分散体法 (SP 法) による PCB 汚染土壌処理

PCB Contaminated Soil Treatment  
via Hybrid Process of Thermal Dechlorination  
Process and Sodium Dispersion Process



(技)研究開発部第2研究室  
小倉正裕  
Masahiro Ogura  
加賀城直哉  
Naoya Kagajo  
井出昇明  
Shoaki Ide  
川井隆夫  
Takao Kawai

PCB およびダイオキシン類等の POPs 汚染土壌の処理方法として、比較的低温で処理可能であり、オンサイト処理可能な処理技術の開発をめざし、「還元加熱脱塩素法+金属 Na 分散体法」複合プロセスにより PCB 汚染土壌の処理試験をおこなった。小型装置による試験の結果、還元加熱温度の上昇とともに残留 PCB 濃度は低下し、処理前濃度 27 mg/kg に対し、650 °C では 0.0038 mg/kg を示した。排ガス洗浄油には処理前土壌中 PCB 量の 1.3~16 % が捕捉されたが、SP 法により 0.1 mg/kg 未満にできることを確認した。パイロット機での実証試験により、PCB 濃度 26 mg/kg の汚染土壌を残留 PCB 濃度 0.0038 mg/kg まで処理し、PCB 濃度 9.8 mg/kg の排ガス洗浄油は 0.056 mg/kg まで処理できることを確認した。本プロセスによる PCB 分解率は 99.9 % であった。

PCBs-contaminated soil treatment were examined applying the hybrid system of reductive thermal dechlorination and sodium dispersion (SP process) to develop an easy on-site treatment process for POPs materials such as PCBs and dioxins in polluted soil at a lower temperature. The results of bench-scale test showed that the residual PCBs content decreased with increasing temperature and reduced from 27 mg/kg to 0.0038 mg/kg at a temperature of 650 °C. The gas cleaning oil of the scrubber absorbed a range from 1.3 % to 16 % of initial PCBs content of contaminated soil, and also decontaminated less than 0.1 mg/kg via SP process. The pilot-scale test confirmed the reduction of PCBs from 26 mg/kg to 0.0038 mg/kg for contaminated soil, and from 9.8 mg/kg to 0.056 mg/kg for scrubbing oil, and also PCBs decomposition rate of 99.9 %.

## Key Words

PCB 汚染土壌  
還元加熱脱塩素法  
金属 Na 分散体

PCBs contaminated soil  
Thermal dechlorination process  
Sodium dispersion oil

## まえがき

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各種の方法が実用化されはじめているが、汚染土壤などの処理にはPCB、ダイオキシン処理法をそのまま適用するには課題も多く、開発は緒についたところである。

PCB、ダイオキシンそのものの処理法の一つとしてガイドブック<sup>1), 2)</sup>に記載されているSP法は、1997年にカナダPowertech社より基本技術を導入し、日本の基準に適合するための技術改良をおこない、PCB処理技術として旧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<sup>3)</sup>。本法は、金属Na分散体と水素供与体を使用し、反応温度90℃でも高濃度PCBおよびダイオキシン類を無害化可能であり、重合体等の副生成物をほとんど生成しない、排ガス生成量が少なく安全性に優れているなどの特長がある<sup>4), 5)</sup>。

一方、ハーゲンマイヤー法として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や焼却由来の汚染土壤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ることを確認している<sup>6)</sup>。

そこで、両者の特長を活かしたPCB、ダイオキシン類等汚染土壤の処理方法として、処理温度が比較的低温で、オンサイト処理可能な処理方法の開発を目指し、金属Na分散体法（SP法）と還元加熱脱塩素法を組み合わせた複合プロセスによる検討をおこなった。本報ではPCB汚染土壤処理試験をおこなった結果について報告する。

## 1. プロセス概要

図1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。本プロセスはPCB汚染土壤処理工程と排ガス洗浄油処理工程から構成される。

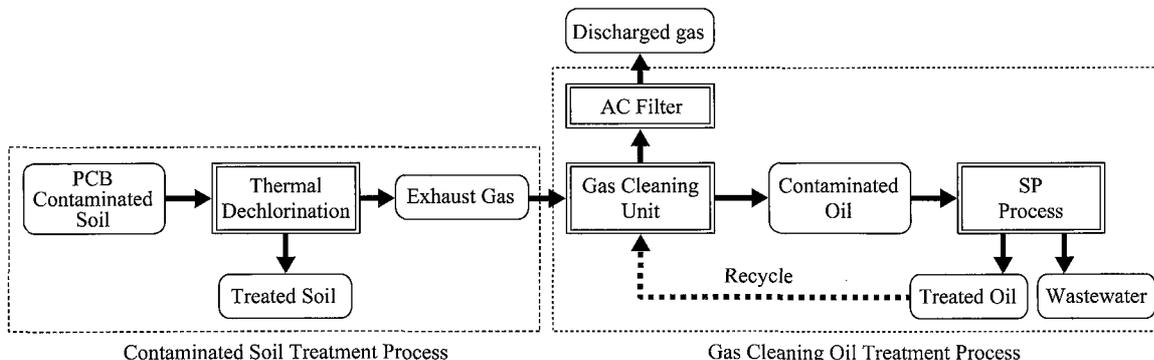


図1 「還元加熱脱塩素法+金属Na分散体法」プロセスの概要

Fig.1 Schematic diagram of combined hybrid process of thermal dechlorination and sodium dispersion processes

PCB汚染土壤処理工程では、汚染土壤を窒素雰囲気中で加熱してPCBを脱塩素無害化させ処理土壤をえる。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、活性炭フィルター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。

## 2. 試験方法

### 2.1 土壤試料

非汚染土壤の4mmふるい通過分にカネクロールKC-300のアセトン溶液を添加・混合し乾燥させて調製した模擬汚染土壤を試験に使用した。表1に試料の分析結果を示す。

### 2.2 試験方法

図2に試験装置の模式図を示す。約500gの土壤試料を6L容量の回転炉に装入し、乾燥空気パージ下で350~650℃に昇温した。所定温度に到達後、窒素パージに切り替えて1~6時間加熱後、50℃以下まで急冷し処理土壤をえた。回転炉の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、2L容量の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℃、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

表1 PCB汚染土壤の分析結果

Table 1 Analytical results of sample used

Parameter	Sample
PCBs [mg/kg] (HRGC/HRMS)	27
Moisture Content [%]	8.0
Ignition Loss [%]	1.9

表2 還元加熱試験結果

Table 2 Result of thermal reduction test

Test No.	1	2	3	4	5	6
Temperature [°C]	350	450	550	650	550	550
Heating Time [h]	3	3	3	3	1	6
Initial PCBs Content of Soil [mg/kg]	27	27	27	27	27	27
PCBs Content of Treated Soil [mg/kg]	0.17	0.028	0.0066	0.0038	0.014	0.0089
PCBs Extraction [mg/L]	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
PCBs Content of Exhaust Gas Cleaning Oil [mg]	1.51	0.80	0.18	0.87	—	—
Decomposition Rate of PCBs in Soil [%]	99.4	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

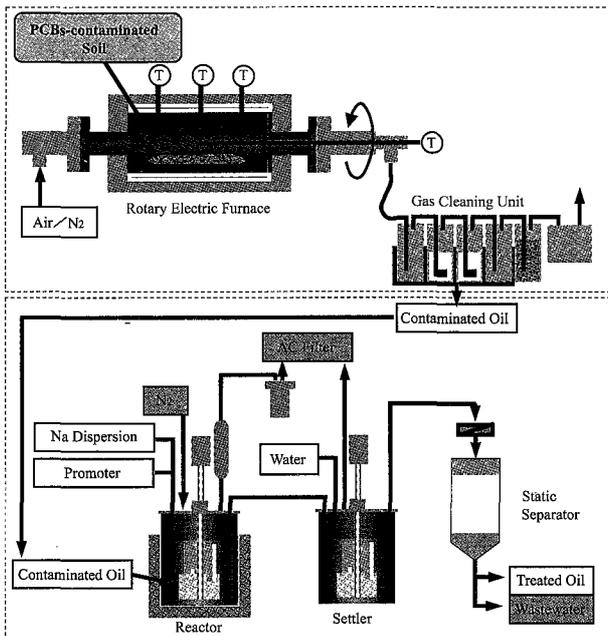


図2 試験装置の模式図

Fig.2 Schematic diagram of experimental units

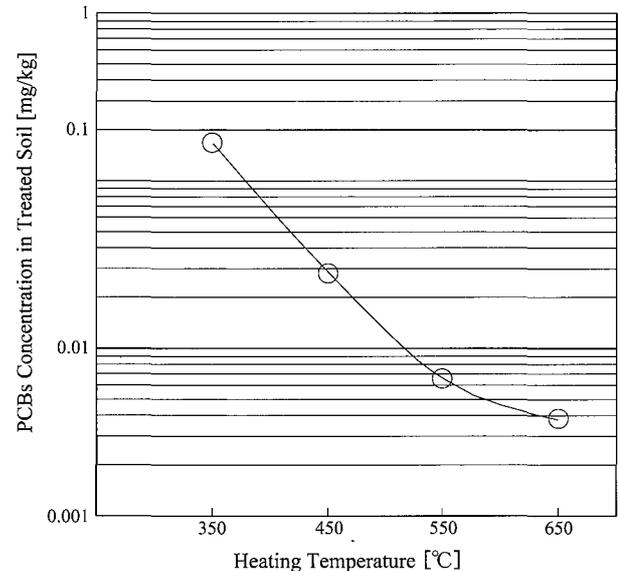


図3 還元加熱温度と処理土壤中残留 PCB 濃度の関係  
Fig.3 Relation between heating temperature and PCBs concentration in treated soil

水和抽出した後、静置分離して処理油と処理廃水をえた。

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 還元加熱試験結果

表2に還元加熱試験結果を、図3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 °Cでは大きく低下したが、550~650 °Cでは小さくなる傾向を示した。還元加熱温度550 °C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。

#### 3.2 排ガス洗浄油処理試験結果

表3に排ガス洗浄油処理試験結果を示す。排ガス吸収後の洗浄油中の PCB 濃度は、0.35~4.53 mg/kg であった。還元加熱時に揮発した PCB は SP 法により脱塩素化され、0.1 mg/kg 以下となることを確認した。

この結果、「還元加熱脱塩素法+金属 Na 分散体法」複合プロセスによる PCB 分解率は99.6~99.8 %となった。

#### 4. パイロット機による実証試験

小型装置での試験結果を踏まえ、パイロットスケールの実証試験をおこなった。

表3 排ガス洗浄油処理試験結果

Table 3 Result of gas cleaning oil treatment

Test No.	1	2	3	4
Initial PCBs Content of Oil [mg/kg]	4.53	2.42	0.35	2.32
PCBs Content of Treated Oil [mg/kg]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Decomposition Rate of PCBs Through the Process [%]	99.8	99.8	99.6	99.7

#### 4.1 実証試験装置

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。写真1に還元加熱装置、写真2に排ガス洗浄油処理装置を示す。装置の仕様は以下のとおりである。

##### 1) 還元加熱装置

- ・装置形状：横型回転円筒型，スクレーパー付
- ・寸法：φ700 mm×1 000 mm
- ・空間容積：385 L
- ・加熱方式：燃焼ガスによる間接加熱方式

##### 2) オイルトラップ

- ・トラップ缶：SUS製20 L缶，4本
- ・排ガス洗浄油：絶縁油 20 L
- ・排気プロア：0.3 m<sup>3</sup>/min，550 mmAq
- ・活性炭カラム：φ500 mm×500 mm

##### 3) 排ガス洗浄油処理装置

- ・減圧蒸留槽：20 L容量，攪拌機，油回転式真空ポンプ，ヒーター付
- ・反応槽：20 L容量，攪拌機，ヒーター付
- ・水和・油水分離槽：20 L容量，攪拌機付
- ・排気：凝縮器，活性炭フィルター

#### 4.2 土壌試料

非汚染土壌の5 mmふるい通過分にカネクロールKC-300のアセトン溶液を添加・混合し乾燥させて調製した模擬汚染土壌を試験に使用した。表4に試料の分析結果を示す。

#### 4.3 試験方法

土壌試料43.4 kgを還元加熱装置に入れ，空気雰囲気下で530℃まで昇温した。530℃到達後，窒素雰囲気中に切り替え3時間還元加熱した後，50℃以下まで急冷し処理土壌をえた。還元加熱排ガスはオイルトラップにて絶縁油に吸収させた後，活性炭を通過させた。

排ガス吸収液は，排ガス洗浄油処理装置において，金属Na分散体と反応促進剤を添加し，窒素雰囲気下，90℃，60分間の脱塩素化処理をおこなった。反応終了後，反応液を40℃以下に冷却した後，水を添加して余剰のNa分を水和抽出し，処理油と処

表4 PCB汚染土壌の分析結果

Table 4 Analytical result of sample used

Parameter	Sample
PCBs [mg/kg] (HRGC/HRMS)	26
Moisture Content [%]	2.0
Ignition Loss [%]	2.5

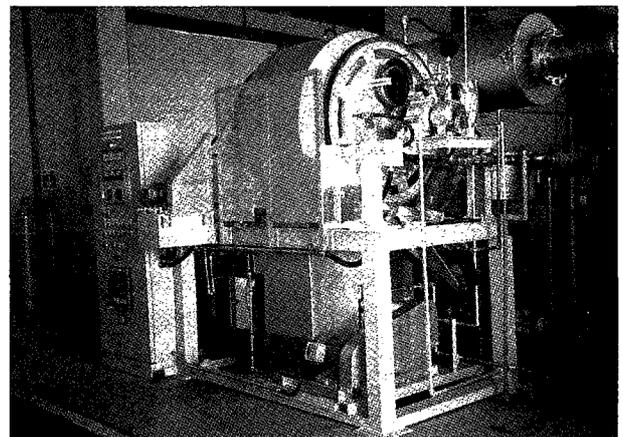


写真1 還元加熱脱塩素装置

Photo 1 Thermal dechlorination equipment

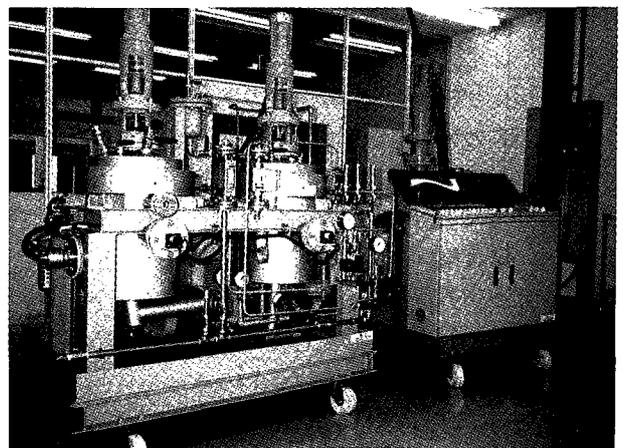


写真2 排ガス洗浄油処理装置

Photo 2 Gas cleaning oil treatment equipment

表5 パイロット機による実証試験結果  
Table 5 Result of pilot-scale test

		PCBs Contaminated Soil	Thermal Dechlorination Process			SP Process		Total Decomposition Ratio
			Treated Soil	Gas Cleaning Oil	Exhaust Gas	Treated Oil	Wastewater	
PCBs	[mg/kg]	26	0.0038	9.8	0.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	0.056	99.9 %	
	[mg]	1 100	0.15	180	0.0093	1.0		
Dioxins	[pg-TEQ/g]	130	0.93	1.7	0.038 ng-TEQ/ $\text{m}^3\text{N}$	0.22	99.3 %	
	[ng-TEQ]	5 600	36	32	0.67	3.9		

理廃水をえた。排ガスは活性炭フィルターを通して排出した。

#### 4.4 試験結果

試験結果を表5に示す。土壌中の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 に分解無害化できた。排ガス洗浄油には処理前土壌中の初期PCB量の約16%がトラップされ、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PCB 0.056 mg/kg、ダイオキシン類0.22 pg-TEQ/g に分解無害化できた。

処理土壌のPCB溶出試験結果は、不検出(0.0001 mg/L-検液未満)を示し、土壌環境基準を満たした。

#### むすび

「還元加熱脱塩素法+金属Na分散体法」複合プロセスによるPCB汚染土壌処理試験をおこない、次の結果をえた。

- 還元加熱温度の上昇とともに土壌の残留PCB濃度は低下し、処理前濃度27 mg/kg に対して処理温度650℃では0.0038 mg/kg を示した。
- 排ガス洗浄油中には処理前土壌中PCB量の1.3~16%が捕捉されたが、SP法により0.1 mg/kg 未満にできることを確認した。
- 還元加熱+SP法による土壌中PCB除去率は

- 99.4%以上、PCB分解率は99.6%以上であった。
- 土壌試料43.4 kg をもちいた大型実証試験の結果、PCB濃度26 mg/kg が0.0038 mg/kg に低減することが確認された。PCB濃度9.8 mg/kg の排ガス洗浄油は0.056 mg/kg に低減した。
- 処理土壌のPCB溶出試験結果は、全て不検出(0.0001 mg/L-検液未満)を示し、土壌環境基準を満たした。

#### [参考文献]

- (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(1999), p.321, p.340~343
- 厚生省：高濃度ダイオキシン類汚染物質分解処理技術マニュアル(1999), p.18-20, p.36-38, p.43-49
- (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(2000), p.3-5, p.5-2~5-3
- 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(2000), p.442~448
- 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(2002), p.50~55
- 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(2001), p.133~137

連絡先

小倉正裕 技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室

TEL 078-992-6525  
FAX 078-992-6504  
E-mail m.ogura@pantec.co.jp