

間接熱脱着法(TPS法)によるPCB汚染物の浄化

Remediation of PCB Contaminated Sludge/Soil by Indirect Thermal Desorption(TPS)

中島 卓夫*1 小山 孝*2 松生 隆司*2
Takuo Nakashima Takashi Koyama Takashi Matsuike
白川 知伸*2 須原 貞義*3
Tomonobu Shirakawa Sadayoshi Suhara

要旨

PCBを含む廃棄物は平成28年までに無害化することが義務付けられており、PCB油の処理施設は一部で稼働し始めているが、PCB含有汚泥やPCB汚染土壌については今後の課題となっている。

われわれは、このようなPCBを含む汚泥等を間接熱脱着工法の一つであるTPS(Thermal Phase Separation)法で無害化処理することを目指しており、PCB廃棄物処理に不可欠な「PCB等処理技術調査検討委員会」における技術評価を受け、評価を終了した。

本報告では、PCB汚染物の処理技術としてのTPS法および技術評価の際に実施した実証試験結果について述べる。

キーワード：間接熱脱着 PCB ダイオキシン類 廃棄物

1. はじめに

PCB(塩素化ビフェニル)は、昭和49年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(昭和48年法律第117号)」において、新たな製造及び使用が原則禁止された。

それまでに製造されたPCB等を含む廃棄物(以下「PCB廃棄物」という。)は、その多くが処分されないまま関係事業場に保管されていたが、平成13年7月に施行された「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(平成13年法律第65号)」により15年以内に処理を行うことが規定された。これに基づき、現在、日本環境安全事業㈱等によりPCBを含む油の処理が進められている¹⁾。一方、汚泥等にPCBが含浸したPCB廃棄物についてはその整備が求められており、北九州市において西日本17県に保管中のPCB汚染物の処理が行なわれる予定である²⁾。

しかしながら、これらは現在登録してあるPCB廃棄物を対象としたものであり、未登録のPCB廃棄物が新たに大量に発生した場合には期間内の処理に支障をきたす可能性があり、また汚染土壌は処理の対象としていない。

鴻池組は宇部興産㈱と共同で、このようなPCBを含む汚泥や汚染土壌等を間接熱脱着工法の一つであるTPS法³⁾により無害化処理することを目指して技術開発を進め、このたび「PCB等処理技術調査検討委員会」においてPCB処理技術審査⁴⁾を受け、技術評価を終了した。

2. TPS法の概要

2.1 原理と特徴

熱脱着技術は、固形状の汚染物を加熱し汚染物質を蒸発・気化させて分離し汚染物を浄化する技術である。焼却処理のように汚染物質を直接酸化分解するものではなく、物理的に汚染物質を汚染物より分離するものである。

熱脱着には、直接熱脱着と間接熱脱着の2種類があるが、TPS法は、汚染物と燃焼部分を物理的に隔離し、伝熱により加熱する間接熱脱着法の一つであり、汚染物質の回収が容易で小型化が可能のため、オンサイト処理に適した工法である。加熱分離した汚染物質は冷却/再凝縮させ液化して回収するため、別途濃縮汚染物の処理が必要である。

図1にPCB汚染物を対象とした場合の間接熱脱着法の原理を示す。

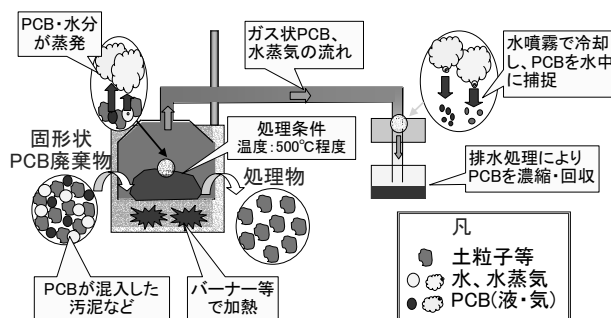


図1 間接熱脱着法の原理

*1 大阪本店 土木技術部 *2 大阪本店 土木部 *3 宇部興産㈱ エネルギー・環境部門

2.2 浄化対象物質

TPS 法は PCB 等の汚染物質を含む汚泥や土壌を加熱して汚染物質を分離する技術であり、加熱されたそれら汚泥等の温度が汚染物質の揮発温度あるいは分解温度以上であれば浄化が可能である。具体的な浄化対象物質としては表 1 に示すようなものについて実証している。

2.3 システム構成

処理システムの基本フローを図 2 に示す。PCB 汚染物の処理はこのフローに従い、以下のように行なわれる。

2.3.1 前処理工程

TPS 法では、汚染物を予め粒径 25mm 未満に調整するとともに処理不適物（金属くず等）を分別する必要がある。

2.3.2 間接熱脱着工程[熱分離工程]

(1) 熱分離

汚染物は、投入口から本体のチャンバー内に送られる。チャンバー内の汚染物はオーガーによって攪拌されながら移動し、その間にチャンバー内面からの伝熱により 400～600℃程度に加熱される。加熱により汚染物中の汚染物質および水分は揮発・除去され、浄化後の処理物は排出口から排出される。

(2) ガス冷却・気液分離・循環水処理

ガス化した汚染物および水分（一部の粉じんを含む）は、チャンバー上部の配管から吸引し、クエンチにおいて循環水を噴霧し急冷／再凝縮する。

再凝縮した PCB を含む循環水は循環水処理装置に流下する。循環水処理装置では、重力沈降により上澄み水と循環水中に混入した PCB および SS 分を含むスラッジに分離する。

上澄み水は熱交換器で冷却した後、循環水として再利用する。PCB および SS 分を含むスラッジは、余剰となった循環水とともに排水処理装置に排出する。

残りのガスはクエンチで十分に冷却され排ガス処理装置に送られる。

(3) 回収工程（排水処理工程）

余剰水およびスラッジは、油水分離槽で浮上油を分離した後、凝集沈殿処理により SS 分を分離し、上澄み水は高度処理を行い、排出基準以下に浄化される。なお、浮上油の分離は循環水処理装置で行う場合もある。

汚染物質の濃縮した凝集スラッジは、脱水処理し、PCB を含有する汚泥として排出される。

2.3.3 排気処理工程

汚染物質を急冷／再凝縮して分離した後の極微量の汚染物質を含んだガスは、フィルターろ過および活性炭吸着処理でガス中に残留した有害物質を取り除いた上で大気放出する。

表 1 TPS 法の対象とする汚染物質

対象物質	処理温度	浄化原理
PCBs ⁵⁾⁶⁾	400～600℃程度	分離
ダイオキシン類 ⁷⁾ (PCDD/PCDF)	600℃程度	分離（一部分解）
POPs 農薬 ⁸⁾	600℃以上	分離（一部分解）
シアン ⁶⁾	500℃程度	分解
重質油 ⁶⁾ (PAHs 含む)	500℃程度	分離（一部分解）

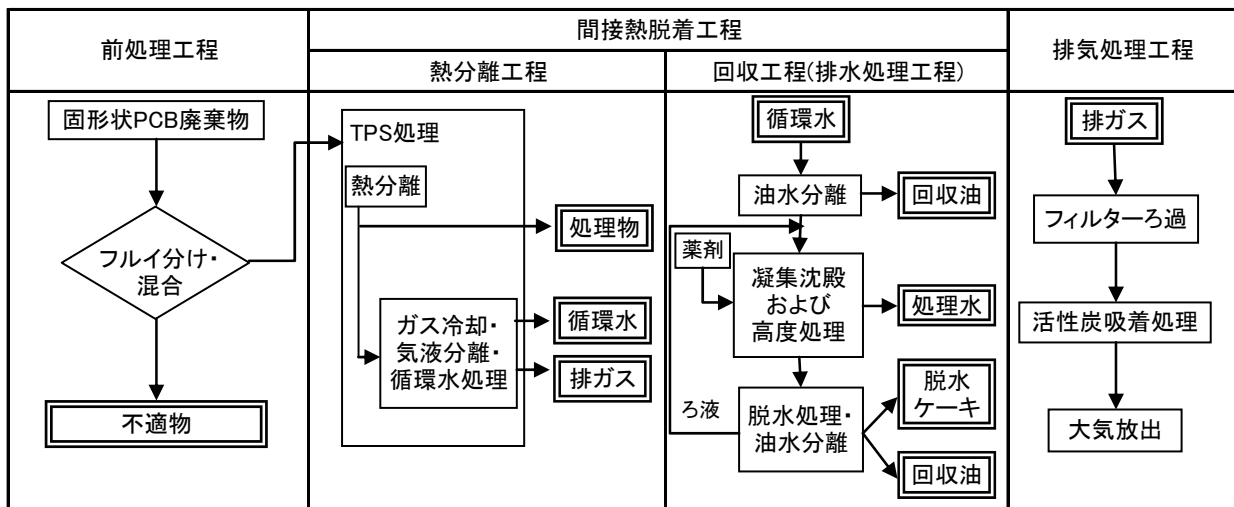


図 2 処理システムのフロー

2.4 生成物の処理

TPS 法による処理によって発生する処理後汚泥、濃縮汚染物、処理水などは、表 2 に示す方法により処理される。

3. 実証試験の概要

PCB 廃棄物の処理を行なうには「PCB 等処理技術調査検討委員会」の指導のもとで規定の手順に従った実証試験が必要である⁴⁾。TPS 法も、その手順に従い実証試験装置(処理能力：50kg/hr)を用いて PCB 含有汚泥の無害化処理試験を実施した。その概要を以下に示す。

3.1 試験装置

表 3 に TPS 法実証試験装置の諸元を、写真 1 に実証装置設置状況を示す。

3.2 試験条件

試験に用いた PCB 含有汚泥の PCB 濃度および処理の条件を表 4 に示す。試験は PCB 含有量の異なる 2 種類の汚泥についてそれぞれ 2 回実施した。

表 3 TPS 実証試験設備の諸元

	TPS 試験機 (実証試験装置)	備考
処理方式	連続式	
最大処理速度	50kg/hr	
土壌加熱温度	~700℃程度	
最大処理粒径	10mm	
滞留時間	20~60min	装置加熱部の平均的な滞留時間
加熱装置	バーナー3基 (LPG)	
加熱部寸法	φ350mm, 3,800mm	
搬送・ 攪拌機能	スクリーオーガー	
排ガス凝縮	クエンチ式	
排ガス処理	フィルタ +活性炭吸着	
排水処理	凝集沈殿+高度処理	

表 2 TPS 法における生成物の処理方法

対象物	処理方法 (実機)
処理後 汚泥	PCB 卒業判定基準に適合し、かつ土壌環境基準など再利用に関する基準に合格したもののうちリサイクル可能なものは、盛土材等土木資材として再利用し、それ以外のものは産業廃棄物として処分。卒業判定基準に適合しないものについては TPS 法により再処理を行う。
ガス 洗淨水	排水処理設備で連続処理(凝集沈殿処理等)し、濃縮スラッジと処理水に分離。濃縮スラッジは脱水処理を行い、脱水ケーキを回収する。
回収油	セパレータで回収し、別途無害化処理施設で処理
脱水ケーキ (スラッジ)	TPS 法で再処理し、更に減容化する。濃度が高くなったものや最終的に発生する少量の脱水ケーキは、他の無害化処理技術にて処理。
処理水	排水基準項目を確認し、再利用ないし放流。
排ガス	ガス処理装置で浄化後大気放出。

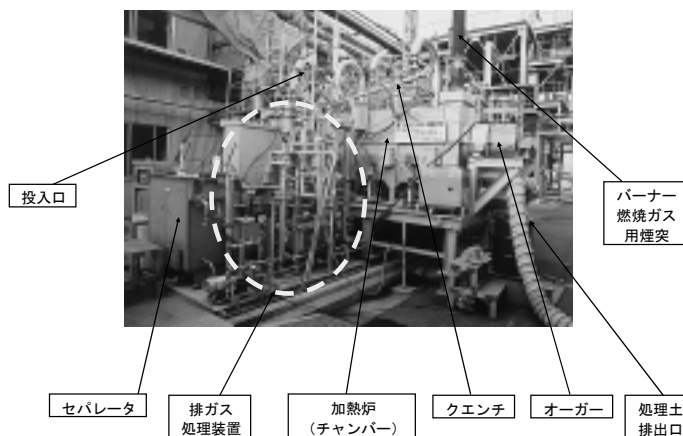


写真 1 TPS 法実証試験装置

表 4 試験条件

項目	RUN①		RUN②		備考	
	RUN①-1	RUN①-2	RUN②-1	RUN②-2		
PCB 廃棄物の種類	PCB 含有汚泥 (低濃度)		PCB 含有汚泥 (高濃度)			
PCB 廃棄物の量	241.0kg		182.0kg			
PCB 濃度	溶出(mg/L)	0.0021	0.0018	0.074	0.14	GC-ECD
	含有(mg/kg)	11	9.4	740	480	HRGC/HRMS
処理条件 (目標値)	滞留時間	40分		40分		加熱部滞留時間
	処理温度	500℃		500℃		
処理速度(目標値:kg/hr)	30kg/hr		20kg/hr			

3.3 試験結果

3.3.1 PCB等の分離性能

PCB、ダイオキシン類(DXNs)およびヒドロキシPCB(OH-PCB)の分離性能に関する分析結果を表5に示す。

PCBの除去率に関しては、目標としていた99.5%を上回り、全てのケースで99.9%を確保できた。

DXNsに関しては、92%以上の除去率であった。

ヒドロキシPCBについては、モノヒドロキシ-PCBとジヒドロキシ-PCBを測定した。このうち、処理前汚泥で比較的高い値が検出されたモノヒドロキシ-PCBについて表中に示したが、処理後汚泥中のヒドロキシPCBは全て定量下限値以下であり、PCBと同様に分離が出来ているものと推定される。

3.3.2 処理生成物の安全性

PCB含有汚泥のTPS法による熱脱着処理により処理後汚泥、処理水、濃縮汚染物(スラッジ)、排ガス(大気放出ガス)が生じる。これらのPCBおよびダイオキシン類分析結果を表5,6に示す。

PCBに関して、処理後汚泥の溶出量は、処理基準値0.003mg/Lに対し、いずれも0.0001mg/L以下であった。また、大気放出ガスおよび処理水の濃度も、処理基準値に対し十分小さな値であった。

ダイオキシン類に関して、処理後汚泥の含有量は、処理基準値3ng-TEQ/gに対して0.016~0.026ng-TEQ/gであり、また大気放出ガスおよび処理水も、処理基準値に対し十分小さな値であった。

このように、濃縮汚染物を除き、各処理生成物のPCBおよびDXNs濃度は処理基準値(ないし目標値)を下回っており、安全な処理が可能であった。

3.3.3 物質収支

(1) 汚泥の収支

TPS装置に投入した汚泥と排出された処理汚泥および濃縮汚染物量から算出した固形物の収支を表7に示す。

乾燥重量ベースでの固形分の回収率(収支)はRUN①, RUN②とも95%程度、強熱減量を考慮した場合、RUN①, RUN②ともほぼ100%となった。

表5 PCB等の分離性能一覧表

項目	単位	RUN①-1	RUN①-2	RUN②-1	RUN②-2
PCB含有量	処理前汚泥 mg/kg	11	9.4	740	480
	処理後汚泥 mg/kg	0.0079	0.0051	0.074	0.14
	PCB除去率 %	99.93	99.95	99.990	99.97
PCB溶出量	処理前汚泥 mg/L	0.0021	0.0018	0.58	0.90
	処理後汚泥 mg/L	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
	溶出量低減率 %	>95.2	>94.4	>99.98	>99.98
DXNs	処理前汚泥 ng-TEQ/g	0.22	0.240	6.4	0.026
	処理後汚泥 ng-TEQ/g	0.016	0.018	0.00018	0.024
	DXNs除去率 %	92.7	91.7	99.6	99.6
OH-PCB [Mono-OH-PCB]	処理前汚泥 ng/g	150	150	1100	1100
	処理後汚泥* ng/g	N.D.	<2.0	N.D.	<2.0
	OH-PCB除去率* %	>98.7	>98.7	>99.8	>99.8

※()内の数値は、処理前汚泥において存在が確認された1~5塩素化物について、各同族体の定量下限値(0.8ng/g)の1/2が存在するものと仮定した場合のMono-OH-PCB濃度およびその値を用いた除去率

表6 処理生成物中のPCBおよびダイオキシン類

項目	単位	基準値	RUN①-1	RUN①-2	RUN②-1	RUN②-2
PCB	処理後汚泥(含有) mg/kg	—	0.0079	0.0051	0.074	0.14
	処理後汚泥(溶出) mg/L	0.003	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
	大気放出ガス mg/Nm ³	0.15	0.00038	0.00021	0.00015	0.000087
	処理水 mg/L	0.003	0.000023	0.000023	0.0000037	0.0000037
	濃縮汚染物(スラッジ) mg/kg	—	240	240	15,000	15,000
DXNs	処理後汚泥(含有) ng-TEQ/g	3	0.016	0.018	0.026	0.024
	大気放出ガス ng-TEQ/Nm ³	0.1	0.0003	0.0003	0.00018	0.00018
	処理水 pg-TEQ/L	10	0.018	0.018	0.024	0.024
	濃縮汚染物(スラッジ) ng-TEQ/g	—	7.2	7.2	120	120

表7 汚泥の収支

項目	単位	RUN①			RUN②-1			備考	
		RUN①-1	RUN①-2	RUN①全体	RUN②-1	RUN②-2	RUN②全体		
処理前	清浄土	重量 kg-wet	60.00	60.00	120.00	60.00	90.80	150.80	
		含水率 %	9.83	9.67	9.75	10.98	10.44	10.71	
		重量 kg-dry	54.10	54.20	108.30	53.41	81.32	134.73	
	処理前汚泥	重量 kg-wet	118.70	122.30	241.00	88.55	93.45	181.99	
		含水率 %	19.40	19.40	19.40	19.87	19.87	19.87	
		重量 kg-dry	95.67	98.57	194.24	70.96	74.88	145.84	
投入合計	kg-dry	149.77	152.77	302.54	124.37	156.20	280.57		
処理後	排出汚泥	重量 kg-dry	141.10	144.40	285.50	118.20	148.40	266.60	清浄土分も含む
	濃縮汚染物(スラッジ)	重量 kg-wet	—	—	15.00	—	—	14.15	
		含水率 %	—	—	60.94	—	—	67.53	
		重量 kg-dry	—	—	5.86	—	—	4.59	
	補正後重量* kg-dry	1.93	1.93	3.86	1.30	1.29	2.59	粘土2.0kgを除外	
排出合計	kg-dry	143.03	146.33	289.36	119.50	149.69	269.19		
回収率	%	95.5	95.8	95.6	96.1	95.8	95.9		
強熱減量を考慮した回収率	%	99.7	100.0	99.8	100.5	100.5	100.5		

※. 補正後重量は発生スラッジ量から水処理時に添加した粘土分を控除した数値をRUN①および②の補正後重量とした。RUN①-1,①-2およびRUN②-1,②-2の各々の発生量はRUN①およびRUN②の1/2と仮定した。

(2) PCBに関する物質収支

PCBに関する収支として、各RUN終了後に水処理を行って回収した濃縮汚染物および処理水等を基に求めた収支を表8に示す。

RUN①で77%、RUN②で79%と8割程度のPCB回収が確認できた。回収率が100%に達しない原因としては

- ・処理前汚泥の濃度のばらつきに起因する誤差
- ・分析自体の誤差

等が考えられる。

3.3.4 作業環境測定結果

PCB およびダイオキシン類に関する作業環境測定結果を表9, 10に示す。

TPS装置周辺はPCB およびダイオキシン類とも第一管理区域であった。一方、前処理作業場内はフルイ分け作業などを行うため、TPS装置周辺に比べ比較的高い値を示し、PCBに関する評価では第一管理区域であったが、DXNsに関する評価では第二管理区域となった。なお、前処理作業は第二管理区域として実施した。

表8 実証試験に伴うPCB収支一覧

項目	単位	RUN①			RUN②			備考	
		RUN①-1	RUN①-2	RUN①全体	RUN②-1	RUN②-2	RUN②全体		
処理前	処理前汚泥	mg	1,052	927	1,979	52,506	35,942	88,448	
	循環水	mg	0.0076	—	0.0076	6.2	—	6.2	RUN②はRUN①凝集沈殿処理水を再利用
	投入合計	g	1.05	0.93	1.98	52.5	36.0	88.5	
実験終了時	処理後汚泥	mg	0.71	0.48	1.2	5.0	10.0	15	
	処理水(再利用分)	mg	6.2	/	6.2	/	/	/	RUN②はRUN①凝集沈殿処理水を再利用
	処理水	mg	/	/	0.016	/	/	0.00	
	濃縮汚染物	mg	/	/	1,406	/	/	68,912	
	水用活性炭	mg	/	/	0.33	/	/	3.7	
	クエンチ後ガス	mg	46	76	122	1,013	37	1,050	クエンチ後ガスPCB濃度×排ガス量
	排出合計	g	/	/	1.53	/	/	70.0	
回収率	%	/	/	77	/	/	79		

表9 PCBに関する作業環境測定結果

		評価 (管理濃度 0.1mg/m ³)			管理区域
		第一評価値	第二評価値	B測定	
		mg/m ³			
前処理作業場	作業中	0.014	0.0049	0.00098	第一管理区域
TPS装置周辺	バックグラウンド	/	/	0.000057	第一管理区域
	RUN①-1	/	/	<0.000002	第一管理区域
	RUN②-1	/	/	<0.000002	第一管理区域

表10 DXNsに関する作業環境測定結果

		併行測定		D値	評価 (管理濃度 2.5pg-TEQ/m ³)			管理区域
		DXNs濃度	総粉塵		第一評価値	第二評価値	B測定	
			デジタル粉塵計					
		pg-TEQ/m ³	cpm		pg-TEQ/m ³			
前処理作業場	作業中	1.5	54.4	0.0276	4.5	1.9	1.6	第二管理区域
TPS装置周辺	バックグラウンド	0.088	46.1	0.00191	/	/	0.088	第一管理区域
	RUN①-1	0.078	22.2	0.00351	/	/	0.078	第一管理区域
	RUN②-1	0.070	26.8	0.00261	/	/	0.070	第一管理区域

4. おわりに

実証試験の結果、TPS 法は PCB 含有汚泥中の PCB 分離除去を可能にする処理システムであることが認められ、平成 17 年 11 月 30 日に PCB 等処理技術調査検討委員会より技術評価の終了通知を受領した。

本技術は汚泥や土壌などの無害化処理に適した技術である。環境省の公表資料⁹⁾によれば、平成 16 年 3 月時点で PCB 廃棄物に該当する汚泥は、全国で 15,411 t が保管中であり、これ以外にも PCB やダイオキシン類、POPs 農薬などに汚染された汚染土壌の存在が知られている。これらの難分解性物質は、その地球規模での移動性や生物濃縮による生態への影響から厳密な管理もしくは分解・無害化処理することが求められている。

今後は、本技術によりこれら難分解性物質を回収し、濃縮汚染物を別途適切に分解処理することで、環境中に存在する難分解性汚染物質の廃絶に助力していきたいと考えている。

一方、本実証試験の前処理作業時の作業環境測定において PCB に関する作業環境が第一管理区域であったのに対し、ダイオキシン類に関する作業環境は第二管理区域に相当した。PCB のダイオキシン類濃度 (KC-300 で 3,500ng-TEQ/g, KC-500 で 16,000ng-TEQ/g)¹⁰⁾を考慮すると、PCB に関する管理濃度：0.1mg/m³ は、ダイオキシン類濃度で 350pg-TEQ/m³ ～ 1,600pg-TEQ/m³ に相当し、ダイオキシン類の管理濃度 (2.5pg-TEQ/m³) を大幅に超過する。このことから、PCB を含有する汚泥や土壌の処理作業に当たっては、ダイオキシン類濃度に関する管理も重要であるといえる。

最後に、PCB 含有汚泥を用いた実証試験実施に当たり、PCB 等処理技術調査検討委員会ならびに(財)産業廃棄物処理事業振興財団からの確なご指導を賜った。これにより、安全・確

実かつ有意義な実証試験を行なうことが出来たと考えており、同委員会および同財団に対し、感謝の意を表する。

参考文献

- 1) たとえば 日本環境安全事業株式会社ホームページ：<http://www.jesconet.co.jp/> など
- 2) 北九州ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理施設 (第 2 期) について (平成 17 年 11 月 ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理事業検討委員会北九州事業部会報告書)：
<http://www.jesconet.co.jp/facility/kitakyushu/pdf/kitakyu2rep.pdf>
- 3) 中島他：間接加熱式熱脱着工法による汚染土壌の浄化：鴻池組技術研究報告 Vol14, pp.1-6, 2004.9
- 4) PCB 等処理技術調査検討委員会他：PCB 処理技術審査提出書類作成要領、(財)産業廃棄物処理事業振興財団、2003.9
- 5) (株)鴻池組、宇部興産(株)：PCB 処理技術審査 実証試験成果報告書[分離/間接熱脱着法(TPS 法)]、2005.3
- 6) 平成 14 年度環境省請負業務 平成 14 年度低コスト低負荷型土壌汚染調査対策技術実証調査-間接加熱式熱脱着システム-実証試験結果報告書、2003.3
- 7) 平成 15 年度環境省請負業務 ダイオキシン類汚染土壌浄化技術実証調査報告書、2004.3
- 8) 平成 16 年度環境省請負業務 平成 16 年度 POPs 汚染土壌浄化技術基礎調査「TPS+ジオメルト法」報告書：2005.3
- 9) 環境省ホームページ：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 (<http://www.env.go.jp/recycle/poly/hokan/index.html>)
- 10) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術ガイドブック (改訂版) p.407、ぎょうせい、2005.8