

低濃度 PCBs 含有廃油の焼却分解技術の開発

横浜国立大学大学院 (学)O米田和正、(正)加藤みか、(正)亀屋隆志、(正)浦野紘平

1. はじめに

PCBs は、POPs(残留性有機汚染物質)の一つであり、カネミ油症事件後その毒性が問題となり 1972 年に使用禁止となったが、近年まで適切な処理技術が確立されておらず、長期間処理できないまま、保管され続けてきた。しかし、長期間の保管における漏えいや拡散などの危険性が認識され、2001 年に「PCB 特別措置法」が施行され、2016 年までに自ら処理を行うか、処理を委託しなければならないとなった。現在では、高濃度 PCBs は様々な化学分解処理が行われはじめているが、2000 年に低濃度の PCBs を含む廃油が新たに全国で大量に見つかり、これらを全て化学分解処理することは経済的にも困難である。そこで、本研究では低濃度 PCBs 含有廃油を既存の廃棄物焼却処理施設において安全、確実かつ経済的に焼却処理できる技術を開発するため、絶縁油に PCBs 等を添加して室内分解実験を行い、安全・確実に分解できることを明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料

一般に PCBs は絶縁油と混ざった状態で使用、保管されているため、本研究でも絶縁油に PCBs を添加して分解実験を行った。絶縁油は平均組成 $C_{10}H_{84}$ の PCBs を含んでいないと言われる絶縁油を用いた。PCBs は比較的使用量の多い塩素化中心の KC-500 相当である Arochlor1254 (AccuStandard, Inc) を絶縁油で希釈・調整して用いた。

2.2 実験装置と条件

実験装置の概略を図 1 に、分解実験条件を表 1 に示す。

PCB 含有絶縁油は空気と共に炉内に導入し、高温で燃焼・分解し、残存や副生成した有機物をトルエンで捕集した。

PCBs の分解実験条件は、比較的毒性が低いクロロベンゼン(1,2,3,4-TCBz)を用いて予備実験を行い、CBz が確実に分解できる条件範囲で、既存の焼却処理施設の運転条件を参考に設定した。また、PCBs の導入濃度は、現在日本に大量に存在する柱状トランス中 PCBs 濃度や、近年問題となっている微量 PCBs 混入機器の PCBs 濃度を参考に、高圧トランス・コンデンサの 40~100wt% と比較して、ごく低濃度である $300[\mu\text{g-PCBs/g 絶縁油}]$ 程度とした。

2.3 絶縁油の導入方法の検討

実験は安定した条件で行う必要があるが、炉内に絶縁油を直接導入する方法では、絶縁油の炉内での燃焼が不安定になってしまう。そこで、絶縁油を一定速度で気化させて、空気と予混合して、炉内へ導入できる気化装置を考案した。この装置は、絶縁油を一定流量で送り、ろ紙に染み込ませて気化させ、絶縁油を一定濃度で送り出すことができる。この方法で PCBs を含まない絶縁油を本装置で導入し、CO 濃度 2ppm 以下で完全燃焼できることが確認できた。

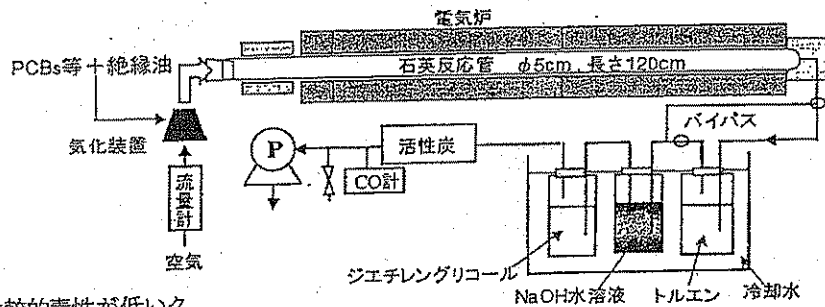


図 1 分解実験装置

表 1 分解実験条件

温度[°C]	800, 850, 900, 950
滞留時間[s]	4, 6, 8
燃焼空気中の絶縁油濃度 [$\mu\text{mol-絶縁油/mol-空気}$]	1000
絶縁油中のPCBs濃度 [$\mu\text{g-PCBs/g-絶縁油}$]	300

[連絡先] 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7 横浜国立大学大学院工学府

米田和正 Tel 045-339-4000 Fax 045-339-4001 E-mail d05ga429@ynu.ac.jp

キーワード: PCB 分解技術 焼却処理

2.4 前処理・分析方法

有機物を捕集したトルエンは、CBz はシリカカートリッジによる精製、PCBs は三層シリカカラム(無水硫酸ナトリウム、44%硫酸シリカ、シリカゲル)による精製と濃縮を行った後、CBz は四重極型 GC/MS、PCBs は磁場型 GC/MS を用いて分析した。また、より確実な安全性の評価として、捕集したトルエンを三層シリカカラムで精製後、濃縮し、揮発性や極性を持つものを除去した後に、燃焼-イオンクロマトグラフで塩素濃度を測定することでダイオキシン類縁物塩素濃度も測定した。

2.5 分解性の評価

分解性の評価としては、バーゼル条約会合ガイド案では、導入濃度に関係なく分解率 99.999%(5-ナイン)または 99.9999%(6-ナイン)以上が議論されていた。

しかし、低濃度 PCBs(数十 μg -PCBs/絶縁油 $\cdot\text{g}$ 以下)の場合には、上記の分解率では大気中 PCBs の暫定基準 500 ng/m^3 の 1000 分の 1 以下まで分解を求めることとなり、そこまでの分解が必要だとは考えられない。そこで、本研究では PCBs の排ガスの暫定基準 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の 1/15000、大気中の PCBs の暫定基準 500 ng/m^3 の 1/50 である 10 ng/m^3 以下を分解目標とした。

3. 結果と考察

3.1 クロロベンゼン (CBz) での予備実験

1,2,3,4-T₄CBz を PCBs の場合に比べてやや高濃度の 1500[μg -CBz/g-絶縁油]で導入した。分解実験結果を表 2 に示した。導入した 1,2,3,4-T₄CBz は 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上では 99.9999%以上の分解率が得られ、他の 1~5 塩素化 CBz の排ガス中濃度は、いずれも検出限界(1~7 ng/m^3)以下であり、他の異性体も副生成されていないことが確認できた。

この結果から、800 $^{\circ}\text{C}$ 、4s 以上の条件で PCBs も分解できる可能性が示された。

3.2 PCBs の分解実験

PCBs の分解実験結果を表 3 に示す。800 $^{\circ}\text{C}$ 4s 以上の条件で目標とする分解ガス中濃度 10 ng/m^3

の 10 分の 1 の 1 ng/m^3 以下を満たすことができ、いずれも大気中暫定基準の 1000 分の 1 の濃度レベルとなった。さらに、通常の廃棄物焼却条件より悪条件の 700 $^{\circ}\text{C}$ とした場合でも、分解目標濃度 10 ng/m^3 の約 1/10 であった。なお、いずれの条件でも分解率は 99.9999%以上となった。

また、極微量検出された PCBs 同族体分布を調べたところ、導入した Arochlor1254 に比べて、低塩素化 PCBs の割合が増加する傾向がみられた。

また、排ガス中ダイオキシン類縁物塩素濃度は、いずれも PCBs を含まない絶縁油のみを分解した場合とほぼ同等であり、PCBs の分解の際にダイオキシン類縁物が副生成されていないことが確認できた。

4. 結論

室内分解実験によって、低濃度 PCBs 含有廃油を既存の優良な廃棄物焼却処理施設で十分安全・確実に分解できる可能性が実証された。今後、実施で安全・確実に分解できることを実証し、実用化を図りたい。なお、性状が多岐にわたり処理が困難とされる PCB 汚染物や POPs 廃農薬等も同様に焼却分解できると考えられる。

表 2 1,2,3,4-T₄CBz の分解実験結果

温度・滞留時間	分解ガス中濃度 [ng/m^3]	分解率 [%]
800 $^{\circ}\text{C}$ ・4s Run1	9	99.9999 ₄
800 $^{\circ}\text{C}$ ・4s Run2	6	99.9999 ₆
850 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	11	99.9999 ₁
900 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	< 1	> 99.9999 ₉

表 3 PCBs の分解実験結果

温度・滞留時間	分解ガス中濃度 [ng/m^3]	分解率 [%]	TEQ [pg-TEQ/ m^3]	ダイオキシン 類縁物塩素濃度 [$\text{ng}\text{-Cl}/\text{m}^3$]
700 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	1.1	99.9999 ₆	0.048	1050
800 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	0.3	99.9999 ₉	0.0069	377
850 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	0.5	99.9999 ₈	0.0091	472
900 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	0.4	99.9999 ₉	0.0077	620
950 $^{\circ}\text{C}$ ・4s	0.5	99.9999 ₈	0.014	642

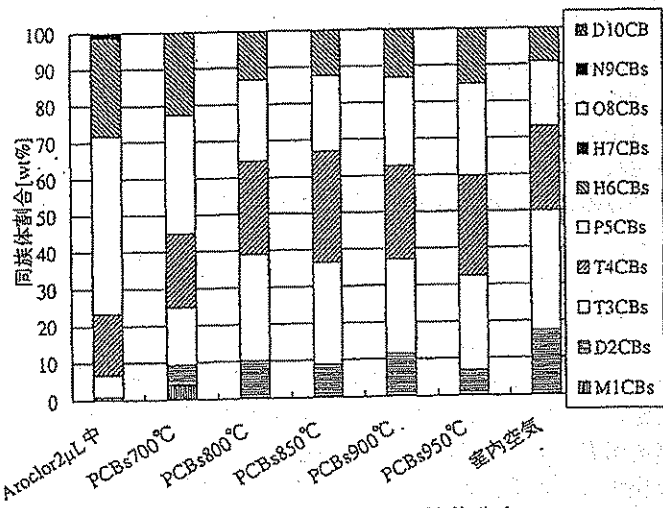


図 2 極微量検出された PCBs 同族体分布