PFOS 含有廃棄物の処理と POPs 含有の難処理物に関する取り組み

草野 洋平　（株）クレハ環境　技術課長

1　はじめに

1.1　会社概要

当社は，1971 年に呉羽梱包株式会社として創業し，1984 年にコア事業である産業廃棄物の処理事業を開始した。現在は，株式会社クレハ環境として，福島県いわき市と神奈川県川崎市の 2 ヵ所に産業廃棄物処理施設を有する事業拠点を置き，同県いわき市には子会社のひめゆり総業株式会社が管理型最終処分場を保有している。コア事業である，産業廃棄物の処理事業は，東日本を中心に収集運搬から焼却処理施設による中間処理，管理型最終処分場での埋立処分までの一貫処理体制を構築している。

焼却処理する廃棄物としては，親会社である株式会社クレハの生産活動に伴って発生する産業廃棄物を中心に取り扱ってきた背景がある。株式会社クレハの主な生産品目である，機能製品・化学製品・樹脂製品にはポリ塩化ビニリデンやポリフェニレンサルファイド，ポリフッ化ビニリデン等があり，それらの製造工程で発生する廃棄物は塩素・硫黄・フッ素を含む有機化合物で構成され，当社で取り扱う廃棄物の特徴であるとともに，今回のテーマである PFOS 等の POPs 含有の難処理物への取り組みにつながっている。

1.2　廃棄物処理事業（ウェステックいわき）

福島県いわき市の拠点（ウェステックいわき）では，自社開発のロータリーキルン式の焼却炉を 2 基(7 号炉，8 号炉）稼働している。処理する廃棄物は，前述のとおり化学品製造業等から排出される特定有害物質を含むものをはじめとし，ハロゲンを多く含むもの，鉛や水銀等の重金属類を含むもの，一般廃棄物，感染性廃棄物等の多種多様な廃棄物を混焼処理している。事業を展開していく中で，難分解性である POPs 含有廃棄物や，温室効果ガスであるフロン類やハロン類等の，難処理物についても早期から着手し，国内における各難処理物の適正処理に対応した実プラントとして，高度な処理技術の検討に取り組んできた。

焼却処理施設としては，2 基（7 号炉・8 号炉）とも同様の設備構成となっており，一次燃焼炉はロータリーキルンで燃焼温度が 1000℃～ 1150℃，二次燃焼炉はジェットファーネス型の旋回流燃焼炉で燃焼温度が 900℃程度，ガス滞留時間は 1 次および 2 次燃焼炉の合計で約 6 ～ 8 秒である。キルン内の固形物は約 1 時間滞留した後，燃え殻として排出される。処理する廃棄物は，固形物である汚泥や廃プラスチック類・感染性廃棄物等と，液状物である廃油や廃酸・廃アルカリ等があり，それぞれの性状に適した投入経路から炉内へ投入される（図 1)。処理能力は約 250t/ 日・炉であり，2 基で約 500t/ 日の廃棄物を焼却処理している。キルンは，固形物の性状（大きさ・硬さ・粘性・含水率）や発熱量，投入量等の変動に対して自由度が大きく，安定した連続運転が特徴である。キルン内の温度は，バーナー側から燃焼ガス流れの並流方向に温度勾配があり，固形物はキルン内の耐火物から輻射熱により入熱を受ける。キルン内の空間は燃焼用空気が乱流に流れており，固形物がキルン内壁を滑り・転倒しながら，予熱・恒率乾燥・減率

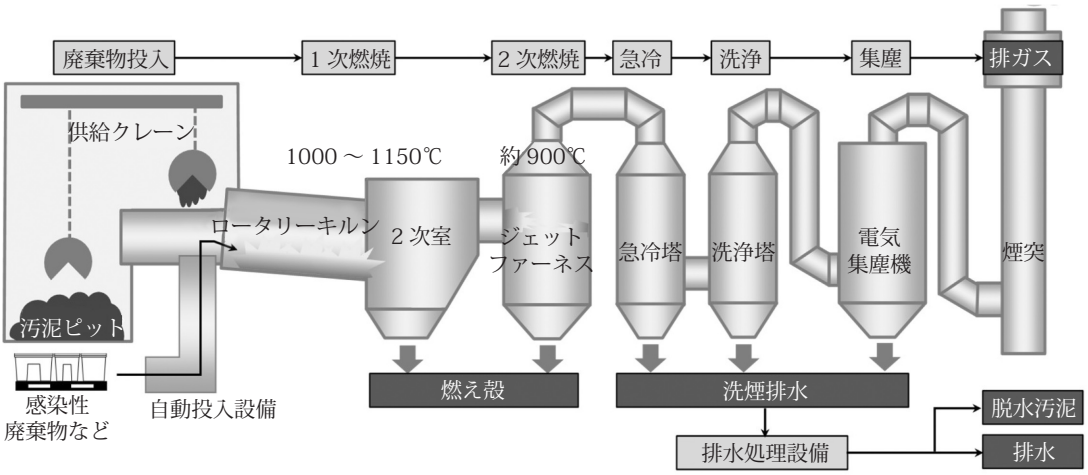


図 1　ロータリーキルン式焼却炉（ウェステックいわき）

乾燥・燃焼・後燃焼へと進行し，固形物表面での酸素移動が促進される。二次燃焼炉では，旋回流により燃焼ガスと空気が混合・撹拌されて完全燃焼および熱分解を促している。これらの燃焼工程により，POPs を含む固形物や液状物から POPs 成分が効率的にガス化し，高温下での滞留と空気の混合により，難分解性の POPs 成分が熱分解される。二次燃焼後の燃焼ガスは，アルカリ水スプレー方式の急冷塔とアルカリ水循環方式の洗浄塔，湿式の電気集塵機により，洗煙と除塵を行っている。洗煙工程においては，燃焼ガスからの DXNs 発生抑制と，熱分解した残成分の除去を行い，確実な無害化処理を達成している。

1.3　廃棄物処理事業（ウェステックかながわ）

神奈川県川崎市の拠点（ウェステックかながわ）では，当社で 2 ヵ所目の事業拠点として，キルンストーカ式の焼却炉を 2 基（1 号炉，2 号炉）と流動床炉を 1 基（3 号炉）稼働している。処理する廃棄物は，建設系廃棄物や感染性廃棄物を主な廃棄物として混焼処理している。ウェステックいわきで培ってきた難処理物への知見を生かし，汎用性の高いキルンストーカ炉においても，POPs 含有廃棄物の処理技術について検討してきた。ここでは POPs 含有廃棄物を検討したキルンストーカ炉について紹介する。

焼却処理施設としては，2 基（1 号炉，2 号炉）とも同型のキルンストーカ炉であり，燃焼炉前段のキルンでは廃棄物の乾燥を行い，ストーカ部では炉内に設置された階段状の火格子を動かして燃焼用の空気を送り込み，約 900 ～ 950℃で廃棄物の燃焼・後燃焼を行っている（図 2）。処理能力は 70t/ 日・炉であり，流動床炉を含めた 3 基で 210t/ 日の廃棄物を焼却処理している。なお，排熱利用にボイラを設置しており，熱回収および発電を行っている。POPs 含有廃棄物はストーカ上で POPs 成分が効率的にガス化し，火格子のフレームとガス混合室での滞留と空気の混合により，熱分解が促進される。洗煙工程では，消石灰スラリーを用いた減温反応塔と，粉末消石灰と粉末活性炭を用いたバグフィルターにより，燃焼ガスから生じた DXNs や熱分解後の残成分が吸着除去され，POPs 含有廃棄物の無害化処理が達成できている。

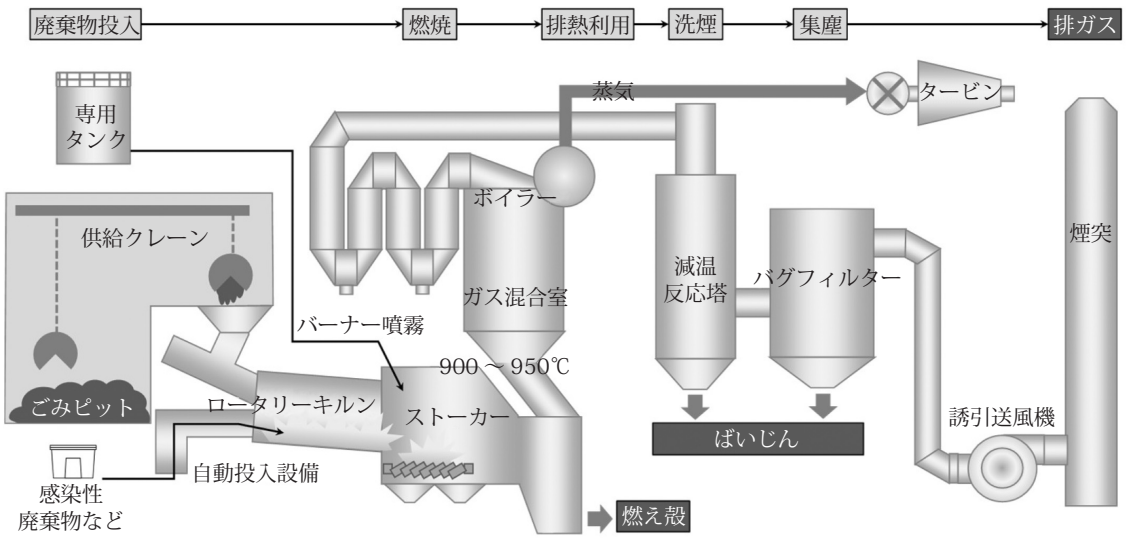


図 2　キルンストーカ式焼却炉（ウェステックかながわ）

2　PFOS 焼却処理までの経緯

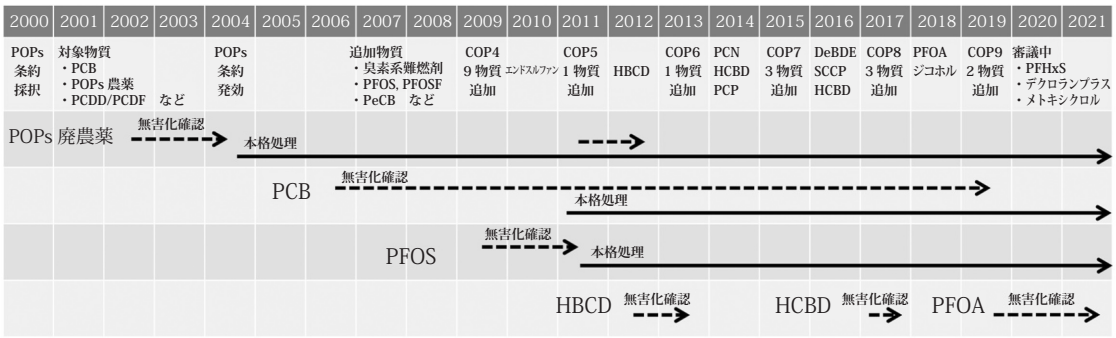
2.1　POPs 系廃棄物への取り組み

POPs については，残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants）の頭文字をつないだ略称であり，有害性・難分解性・生物蓄積性・長距離移動性があることから，国境を越えて製造・使用・輸出入・排出削減・適正処理等を規定する必要がある化学物質として，2001 年に「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）」が採択された。その後，2004 年に条約が発効し，PCB 等の 12 物質が規制対象となった。

国内では POPs 条約の発効に対応すべく，過去に埋設された POPs 廃農薬の適正な処理方法を確立するため，農水省では 2000 年から，環境省では 2001 年から検討会を設置し，POPs 廃農薬の分解処理に関する検討をしてきた。当社は，環境省管轄の「POPs 農薬無害化処理技術等検討会」の調査スキームに参画し，ウェステックいわきのロータリーキルン式焼却炉にて，埋設農薬を掘削・回収した POPs 廃農薬や汚染土壌等の無害化確認試験を行った。検討会での調査スキームを経て，「POPs 廃農薬の処理に関する技術的留意事項」[1] が策定されたことで，国内の埋設系 POPs 廃農薬を適正に処理する環境が整った。当社では 2004 年から本格的に埋設系 POPs 廃農薬の処理を開始している。非埋設系農薬の廃クロルデン剤については，2012 年に国内での保管物の処理を概ね完了させた [2]。現在でも，数量・頻度ともに少ないが，埋設農薬や農家で退蔵されている POPs 廃農薬の処理を継続している。

今回のテーマである PFOS については，1950 年代以降，優れた界面活性作用から泡消火薬剤・半導体製造等の様々な用途で使用されてきた。しかし，化学的に安定な構造をしているため，環境中で分解されにくく高い蓄積性も有するため，多くの地域の河川や海域などの環境水中や，魚類や鳥類等の野性生物中に広範囲で存在していることが報告されている。2009 年 5 月に開催された POPs 条約第 4 回締約国会議（COP4）にて，PFOS は附属書 B（製造・使用・輸出入の原則制限）に追加され，2010 年 4 月より一部用途を除いて製造・使用等が禁止されたため，PFOS についても POPs 廃農薬と同様に実プラントでの無害化確認試験を行って，適正処理のための環境整備が急務となった。当社では，ウェステックいわきのロータリーキルン式焼却炉にて，POPs 廃農薬の処理実績があったことから，PFOS についても適正処理に対応できる実プラントとして検討に着手した。

表 1　POPs 条約対象物質と当社の取り組みの変遷



2.2　1100℃での無害化確認試験

POPs 含有廃棄物の廃棄にあたっては，バーゼル条約で採択された「POPs 含有廃棄物の環境上適正な管理に関する総合技術ガイドライン（改訂）」と，POPs 条約で採択された BAT/BEP（利用可能な最良の技術および環境のための最良の慣行）の指針を考慮し，POPs 成分がその特性を示さなくなるように，破壊及び不可逆的変換が必要であるとされている。既に適正処理の環境が整備された POPs 廃農薬については，「POPs 廃農薬の処理に関する技術的留意事項」の中で，焼却処理の主な要件として，焼却温度 1000℃以上，ガス滞留時間 2 秒以上を保てる構造で，次の 3 つの目標を達成することとしていた。① 処理の対象となる POPs 廃農薬毎に分解率が 99.999％（5 ナイン）以上，② 分解処理後の残渣中の POPs 廃農薬濃度が規定の数値を超えないこと，③ DXNs の排出濃度が廃棄物処理法および DXNs 対策特別措置法における基準値を超えないこと。これらの要件を参考に燃焼温度の条件を 1100℃として，2009 年 12 月に当社のロータリーキルン式焼却炉（7 号炉）にて，PFOS の代表的な用途である泡消火薬剤を用いた無害化確認試験を実施した。

試験概要としては，PFOS 濃度 0.67％の泡消火薬剤をプラスチック製密閉容器に充填したものを，図 1 に示す自動投入設備より間欠的にキルンへ投入し混焼処理した。その際に生じる排ガス・燃え殻・洗煙排水・排水・脱水汚泥を採取し，PFOS の分解率の算出および排出目標値との比較を行うことで，PFOS 含有廃棄物の無害化の達成状況を評価した。混焼処理した廃棄物には，汚泥・廃プラスチック類・感染性廃棄物・廃油等があり，それらの燃焼温度を維持するための再生油も同時に投入した。

分解率ついては，PFOS の投入量に対する排出量の割合を百分率で算出すると，表 2 に示すとおり，99.999988％（6 ナイン）を達成した。排出目標値との比較については，事前に有識者により生活環境保全上の観点から設定された値と比較し，いずれの排出媒体も目標値を達成したことが確認できた。以上より，ロータリーキルン式焼却炉において，燃焼温度 1100℃条件での PFOS 含有廃棄物の無害化を確認した。当社を含め複数の施設で行った無害化確認試験の結果を受けて，商業規模での PFOS の分解が確認され，2010 年 9 月に「PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項」が策定された。

表 2　1100℃条件での PFOS の分解率

媒体名	PFOS 濃度	媒体量	分解率の評価	
泡消火薬剤	6,950,000 μg/kg	118 kg/h	（投入量）820,115 mg/h	（分解率）99.999988％（6 ナイン）
調整汚泥	7.2 μg/kg	2,031 kg/h		
排ガス	0.00083 μg/m^{3}N	45,300 m^{3}N/h	（排出量）0.102 mg/h	
燃え殻	＜0.068 μg/kg	929 kg/h		
洗煙排水	＜0.00006 μg/L	15,000L/h		

2.3　850℃での無害化確認試験

前述の通り，2010 年 9 月に策定された技術的留意事項により，PFOS 含有廃棄物の適正処理に関する環境は整備されたが，燃焼温度 1100℃での営業運転は，通常処理している廃棄物の燃焼状態の変化によるトラブルの発生や，耐火物等の設備を構成する部材の劣化で，運用コストの上昇が懸念された。一方で，国立環境研究所の熱処理プラントを用いた燃焼実験では，良好な燃焼条件の下では，850℃の焼却温度でも分解率 99.9999％（6 ナイン）以上を達成し，適正に処理できる可能性が示唆されていた。これらのことから，燃焼温度の条件を 850℃として，2011 年 2 月に当社のキルンストーカ式焼却炉（1 号炉）にて，PFOS 含有泡消火薬剤を用いた無害化確認試験を実施した。

試験概要としては，PFOS 濃度 0.67％の泡消火薬剤をポリ瓶に充填したものを，図 2 に示す自動投入設備より間欠的にキルンへ投入し混焼処理した。その際に生じる排ガス・燃え殻・ばいじん，シール水（燃え殻排出部）を採取し，PFOS の分解率と排出目標値について前述と同様の評価を行った。混焼処理した廃棄物には，汚泥・廃プラスチック類・紙くず・木くず・感染性廃棄物等を同時に投入した。

分解率は表 3 に示すとおり，99.999945％（6 ナイン）であり，排出目標値も達成できていたことから，キルンストーカ式焼却炉において，燃焼温度 850℃条件での PFOS 含有廃棄物の無害化が確認できた。これを受けて，2011 年 3 月に「PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項」[3] の燃焼温度が 1100℃から 850℃に改訂された 。

表 3　850℃条件での PFOS 分解率

媒体名	PFOS 濃度	媒体量	分解率の評価	
泡消火薬剤	4,550,000 μg/kg	80kg/h	（投入量）364,002mg/h	（分解率）99.999945％（6 ナイン）
ピット廃棄物	1.5 μg/kg	1,579kg/h		
排ガス	＜0.0005 μg/m^{3}N	21,720m^{3}N/h	（排出量）0.20mg/h	
燃え殻	0.077 μg/kg	525kg/h		
シール水	0.38 μg/L	356L/h		
ばいじん	＜0.02 μg/kg	494kg/h		

2.4　PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項の策定と改訂

2009 年に POPs 条約の追加物質として規制対象になった PFOS は，従来から様々な用途で使用されてきた工業化学品であるため，廃棄物として発生する形態は多岐にわたることが見込まれる。2011 年 3 月に改訂された「PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項」に示される用件は，廃棄物処理法における処理施設の技術上の基準と同等の内容であることから，国内の既存の廃棄物焼却炉にて適正処理できる環境が整備されたといえる。表 4 に技術的留意事項の主要部分を抜粋して示す。当社では 2011 年 4 月より，いわき市と川崎市の各事業拠点にて，PFOS 含有廃棄物の本格処理を開始した。

表 4　PFOS 含有廃棄物の技術的留意事項（抜粋）

対象物	半導体用のレジスト，エッチング剤，業務用写真フィルム，消化器，泡消火薬剤
保管	囲い設置，掲示板，飛散・流出・地下浸透の防止措置，保管容器　等
処理委託・収集運搬	産業廃棄物管理票（マニフェスト）の交付，運搬時の飛散・流出防止措置　等
処理方法	PFOS 又はその塩が確実に分解され，分解処理に伴い生じる排出物の排出目標値を越えない方法であること。（分解率 5 ナイン以上，PFOS およびフッ素水素の排出目標値） ・本格処理開始前の分解率および排出目標値の評価（投入条件の変更時も含む） ・本格処理期間中の排出目標値の評価
処理施設の構造	廃棄物処理法における処理施設の技術上の基準を参照。焼却施設にあっては，燃焼温度が 850℃以上でガス滞留時間が 2 秒以上であること。
参考資料	処理時の分解率の算出方法，排出目標値の根拠，PFOS の分析方法

3　PFOS 含有廃棄物の本格処理の状況

3.1　受入・保管方法

当社で主に焼却処理している PFOS 含有廃棄物は，泡消火薬剤の原液や水溶液が主な品目で，それらを充填していた容器や取扱い時に生じた汚染物（ウエスや保護具類）等も該当する。廃棄物として排出される際の一例を図 3 に示す。消火装置に付帯する貯蔵タンク内の泡消火薬剤が交換期限を迎えたことで，装置から図 3 に示すような収集運搬用の容器に抜き出す。容器は排出量や排出場所の状況に応じて，ポリ缶・ドラム缶・IBC 容器・タンクローリー車等で収集運搬する。当社に搬入後は，漏洩防止対策が施された所定の保管施設にて管理する。

3.2　処理方法（ロータリーキルン炉）

2.2 で紹介したとおり，ロータリーキルン式焼却炉での PFOS 含有廃棄物の無害化確認試験を行った際は，泡消火薬剤をプラスチック製密閉容器に充填して，自動投入設備からキルンに投入した。本格処理にあたっては，より効率的で低コストに焼却処理が行えるよう，PFOS 含有泡消火薬剤を図 4 に示す汚泥ピット内に展開し，他の廃棄物と混合して，供給クレーンにてキルンに投入する方法を検討した。汚泥ピットへの展開状況を図 4 に示す。ピット内の廃棄物には，砂状の汚泥・粉砕された木質類・スポンジ状の廃プラ類等があるため，液体状の PFOS 含有泡消火薬剤は，吸収されて流動性の少ない湿潤した固形物に仕上がる。キルン内では，固形物の燃焼に合わせて，吸収保持されている PFOS 含有泡消火薬剤が徐々に気化するため，自動投入設備からの投入方法に比べて，燃焼ガス中の PFOS の熱分解反応が平準化される。汚泥ピットに展開する処理方法での無害化確認試験は，2011 年 6 月と 8 月に実施し，分解率および排出目標値ともに達成できたことを確認した。

3.3　処理方法（キルンストーカ炉）

キルンストーカ式焼却炉においても，本格処理にあたっては，より効率的で低コストな焼却処理方法を検討した。PFOS 含有泡消火薬剤を図 5 に示す専用タンクに受け入れし，付帯するポンプと配管を経由して，図 2 に示すとおり，キルン出口位置の上部からストーカ炉内の火格子に向けて霧状にバーナー噴霧する方法で無害化確認試験を行った。専用タンクへの受け入れ時は，泡立ちが激しいため空気を巻き込まないよう，タンク内に送液するホースは液面下に設置し，回転体を介すような電動ポンプでの送液は避け，サイフォンの原理で緩やかに作

図 3　PFOS 含有廃棄物の収集運搬の状況

図 4　汚泥ピットへの投入状況

図 5　専用タンクへの受け入れ状況

業する必要がある。バーナー噴霧する処理方法での無害化確認試験は，2011 年 12 月と 2012 年 3 月に実施し，分解率および排出目標値ともに達成できたことを確認した。

3.4　本格処理期間中の処理実績と維持管理状況

PFOS 含有廃棄物の本格処理を開始した 2011 年から 2021 年度までの累計の処理実績は，ウェステックいわき（ロータリーキルン式焼却炉）が 1300 トン，ウェステックかながわ（キルンストーカ式焼却炉）が 2700 トンとなっており，当社としては合計で約 4000 トンの PFOS 含有廃棄物を無害化処理してきた。取り扱った PFOS 含有廃棄物のほとんどは，消火装置から抜き出した薬剤の原液と希釈した水溶液だった。なお，防衛省および消防庁からは，PFOS 含有泡消火薬剤の早期処理に関する通知が発せられており，防衛省は 2021 ～ 2023 年度末 [4]，消防庁は 2022 年度末 [5] までが目標期限であることから，今後は泡消火薬剤に関する廃棄物の増加が予想される。なお，本格処理の期間中は，技術的留意事項に示されている通り，6 か月ごとに排ガス等の分析を行い，排出目標値の達成を確認している。

4　他の POPs 廃棄物への取り組み

4.1　低濃度 PCB 廃棄物の処理

低濃度 PCB 廃棄物については，表 1 に示すとおり，2006 年より微量 PCB 汚染絶縁油をはじめとする，各種汚染物の無害化確認試験を重ね，2011 年より廃棄物処理法に基づく無害化処理認定制度のもと，本格処理を開始した。現在は，PCB 特措法に該当する微量 PCB 汚染絶縁油・廃電気機器類・廃塗膜・廃感圧複写紙等と，特措法外の化成品製造時に副生する低濃度 PCB 廃棄物の処理を行っている。ウェステックいわきのロータリーキルン式焼却炉において，7 号炉で 10％以下，8 号炉で 0.5％以下の低濃度 PCB 廃棄物を取り扱っている。

4.2　その他の POPs 含有廃棄物

当社における他の POPs への取り組みとしては，表 1 に示す HBCD, HCBD, PFOA 等はロータリーキルン式焼却炉にて無害化確認が出来た物質であり，将来的に廃棄物としての発生が見込まれる流通市場が存在している。特に，PFOA については，PFOS と同様に泡消火薬剤への用途が主であるため，現在の泡消火薬剤の本格処理を進めている中で，PFOA に関する技術的留意事項の策定が待たれる。

5　おわりに

当社は創業以来，化学品製造業等から排出されるハロゲン等を含む燃焼負荷の高い廃棄物処理を行ってきた。POPs 条約との歩みがそのまま歴史になり，ノウハウの構築に繋がっている。今後の新たな規制対象物質についても，物質の特性だけでなく廃棄物の形態も考慮した適正処理に向けて尽力したい。

参考文献

1）POPs 廃農薬の処理に関する技術的留意事項（平成 21 年 8 月改訂）
環境省廃棄物・リサイクル対策部 適正処理・不法投棄対策室

2）小林正喜，大岡幸裕，草野洋平　産業廃棄物焼却施設における廃クロルデン剤の分解処理について
第 23 回廃棄物資源循環学会講演論文集 2012 595-596

3）PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項（平成 23 年 3 月）
環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部

4）防衛省における PFOS 処理実行計画について（通達）　防官文（防）第 52 号 令和 2 年 2 月 6 日

5）PFOS 又はその塩を含有する泡消火薬剤の更新について（通知）消防消第 164 号 令和 2 年 6 月 1 日