

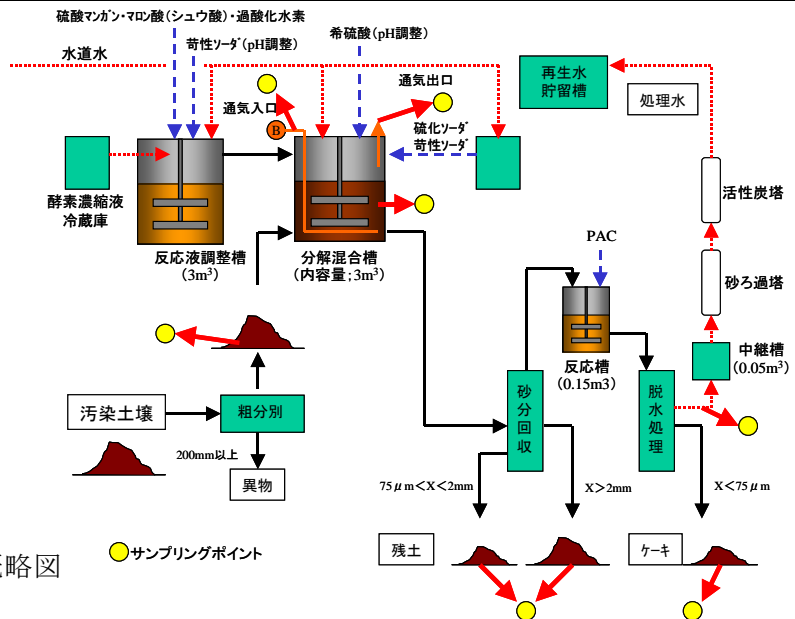
# 平成18年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査 及びダイオキシン類汚染土壤浄化技術等確立調査結果

代表機関名	技術の名称		
大成建設株式会社	3価マンガン錯体による湿式浄化方法		
技術の概要			
調査／対策	技術の区分	実証試験の対象物質	実証試験の場所
対策	化学分解	ダイオキシン類 (DXNs)・ポリ塩化ビフェニール (PCB)	現場外

**(技術の原理)**

3価マンガン錯体による湿式浄化方法は、酵素マンガンペルオキシダーゼの作用によって強力な酸化力を持つ3価マンガン錯体を生成させ、これと土壤とを常温付近で混練することにより、土壤に含まれる DXNs や PCB を短時間で分解する浄化方法である。

処理フローの概略図



**技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方**

本技術は、常温付近での低温処理であり、圧力を必要としないため、PCB や重金属を含む排ガスがほとんど発生せず、浄化に要するエネルギー費も熱分解法と比較して大幅に低減できる。また、反応液と土壤との配合費の最適化により反応効率を高め、酵素濃縮液の使用量を削減することにより低コスト化を図る。

**調査結果の概要**

**(1) 実証試験方法**

①実証試験条件；本調査での実験条件を右表に示す。反応液と土壤との配合比を変えた全4回のバッチ試験 (Run-1~4) 及び DXNs、

Run	供試土壤	土壤重量 (kg)	反応液 (KL)	処理温度 (°C)	処理時間 (時)	pH	攪拌 (rpm)	通気 (m³/min)
1、2	A	100	2.0	37	24	4.0	18	-
3	A	50	2.0	37	24	4.0	18	-
4	A	50	2.0	37	24	4.0	18	0.7
5	B	50	2.0	37	48	4.0	18	0.5

PCB 含量の高い供試土壤を用いた実験 (Run-5) を行った。

②処理状況等、モニタリング方法；各 Run 毎に供試土壤の初期濃度 (DXNs、PCB) を公定法で分析するとともに、分解混合槽での土壤中 DXNs 濃度の経時変化を迅速法により測定した。また、周辺環境及び作業環境についてもバックグラウンド及び実験中についてモニタリングを行った (DXNs 及びガス状、粒子状 PCB)。

**(2) 土壤の処理量及び性状等**

供試土壤の性状を右表に示す。

項目		供試土壤 A	供試土壤 B
DXNs	含有量 (pg/g)	33,000	555,000
	毒性等量 (pg-TEQ/g)	115	530
PCB	含有量 (µg/kg)	2,600	110,000
	溶出量 (ng/L)	32	1,500
一般性状	強熱減量 (%)	22.3	25.3
	有機炭素含量 (%)	10.4	-

### (3) 有効性についての考察

#### ①除去率

分解混合槽における乾燥土壌重量当たりの DXNs 及び PCB 含有量から除去率を以下の算定式により求めた。その結果を右表に示す (n=2 の平均)。

各 RUN における除去率結果

Run	DXNs			PCB		
	毒性等量 (pg-TEQ/g)		除去率 (%)	含有量 (μg/kg)		除去率 (%)
	処理前	処理後		処理前	処理後	
1	165	170	0	2,850	2,900	-1.8
2	155	160	0	2,850	3,300	-15.8
3	200	200	0	3,250	3,400	-4.6
4	160	95	40.6	3,100	3,400	-9.7
5	530	450	15.1	110,000	59,000	46.4

・ DXNs 除去率 (%) = (処理前毒性等量-処理後の毒性等量) / 処理前毒性等量 × 100

・ PCB 除去率 (%) = (処理前含有量-処理後の含有量) / 処理前含有量 × 100

#### ②分解率 (Run-5)

[処理前] 分解混合槽へ供試土壌 B (乾燥重量 50kg) 及び水道水を混合しスラリー (容量 500L、含水率 90.0%) とし、十分混合した状態で初期サンプルを採取した。これをガラスろ紙 (GS25) を用いて吸引濾過し、固形分を自然乾燥後溶媒抽出し DXNs、PCB 量を定量した。また、別途分離した固形分の絶乾重量から乾燥固形分重量当たりの含有量 (右表①) を算定した。濾液については溶媒と液/液抽出し、濾液中の DXNs、PCB 濃度を算定した (右表②)。以上の手順からスラリーに含まれる初期の DXNs 及び PCB の総量を、スラリー容量と含水率から以下のように算定した。

RUN5 分解率結果(DXNs)

処理前 スラリー-DXNs	実測値	総量換算値	処理後 スラリー-DXNs	実測値	総量換算値
	含有量/濃度	毒性総量 (ng-TEQ)		含有量/濃度	毒性総量 (ng-TEQ)
固形分 (①)	530 (pg-TEQ/g)	26,473	固形分 (③)	450 (pg-TEQ/g)	22,387
液分 (②)	0.028 (pg-TEQ/L)	2.6	液分 (④)	5.7 (pg-TEQ/L)	0.5
総計 (A)		26,476	総計 (B)		22,388
通気入口 DXNs濃度	実測値	総量換算値	通気出口 DXNs濃度	実測値	総量換算値
	濃度 (pg-TEQ/m3)	毒性総量 (ng-TEQ)		濃度 (pg-TEQ/m3)	毒性総量 (ng-TEQ)
ガス状 (⑤)	0.028	0.028	ガス状 (⑤')	0.2	0.29
粒子状 (⑥)	0.064	0.064	粒子状 (⑥')	0.092	0.13
総計 (C)		0.18	総計 (D)		0.42

RUN5 分解率結果(PCB)

処理前 スラリー-PCB	実測値	総量換算値	処理後 スラリー-PCB	実測値	総量換算値
	含有量/濃度	総量 (μg)		含有量/濃度	総量 (μg)
固形分 (①)	110,000 (μg/kg)	5,494,500	固形分 (③)	71,000 (μg/kg)	3,532,250
液分 (②)	7,200 (ng/L)	630	液分 (④)	160 (ng/L)	392
総計 (A)		5,496,120	総計 (B)		3,532,642
通気入口 PCB濃度	実測値	総量換算値	通気出口 PCB濃度	実測値	総量換算値
	濃度 (pg/m3)	総量 (μg)		濃度 (pg/m3)	総量 (μg)
ガス状 (⑤)	250,000	360	ガス状 (⑤')	26,000,000	37,440
粒子状 (⑥)	210	0.3	粒子状 (⑥')	27,000	38.9
総計 (C)		360.3	総計 (D)		37,478.9

$$A = 500 L \times (1 - 0.90) \times \text{①} + 500 L \times 0.90 \times \text{②}$$

[処理後] 処理前に調整した 500 L のスラリーに反応液 2,000 L を加えた後、48 時間の通気攪拌を行った。48 時間後のスラリー (容量 2500L、含水率 98.0%) における固形分重量当たりの DXNs 及び PCB 含有量 (③)、濾液中の DXNs、PCB 濃度 (④) を処理前と同様の手順で定量した。また、48 時間に渡る通気 (0.5m<sup>3</sup>/min) における入口ガス状 (⑤)、粒子状 (⑥) DXNs 及び PCB、出口ガス状 (⑤')、出口粒子状 (⑥') DXNs、PCB も測定した。以上の運転及び評価で求めた DXNs 並びに PCB 濃度から以下の式で分解率を算定した。

・ 分解率 (%) = (X - B) / X × 100

X = 処理前スラリー中の総量換算値 (A) + 48 時間の通気によって供給された総量換算値 (C)

- 通気によってロスした総量換算値 (D)

以上の結果、DXNs 分解率は 15.4%、PCB 分解率は 35.3%となった。

③PCB 溶出試験；Run-5 の供試土壌 B、処理後分級した残土、脱水ケーキの PCB の溶出試験を行った。供試土壌 B からは 1,500ng/L の溶出であった。また、残土（乾燥重量の 4%）で 5,000ng/L、脱水ケーキ（乾燥重量の 96%）で 160ng/L となった。これらの値から処理土壌平均の PCB 溶出量は 354ng/L となった。

④排ガス；作業環境として実証装置運転中における仮設テント内気中 DXNs、PCB を測定した結果、DXNs で 0.088 pg-TEQ/m<sup>3</sup> [実験開始前 0.058 pg-TEQ/m<sup>3</sup>]、ガス状 PCB で 7,700 pg/m<sup>3</sup> [実験開始前 2,600 pg/m<sup>3</sup>]、粒子状 PCB で 92 pg/m<sup>3</sup> [実験開始前；110 pg/m<sup>3</sup>] であった。

⑤処理水；砂ろ過・活性炭処理前の排水について DXNs 濃度及び PCB 濃度を測定した。DXNs 濃度は 0.3～2.1 pg-TEQ/L、PCB 濃度は 9.1～30 ng/L であり、前者はダイオキシン類対策特別措置法での水質排出基準（≦10pg-TEQ/L）、後者は PCB 排水基準（≦0.003mg/L）以下であった。

#### （４）経済性等についての考察

##### ①実用性

○安定性；全工程の運転時間は 104 時間であり、トラブルなどは見られなかった。

○安全性；反応温度は 37℃でかつ湿式での浄化であるため、ガス化による飛散の危険性は少ないといえる（作業環境測定結果；0.088 pg-TEQ/m<sup>3</sup>）。

##### ②経済性

○効率性；実証調査全体でのエネルギー効率は 212 MJ/kg、作業量 1.42 kg/人・h であった。

○経済性；実証調査では 1 バッチ当たり 0.1 又は 0.05 トンの土壌を対象とした。Run-4 の条件から求めた処理費用は 146,860 円/kg であった。実証調査結果を元に、実規模処理（処理土壌量 10,000 トン）を想定し、処理費用を試算した結果は 117,335 円/トンである。（別紙参照）

#### （５）周辺環境への負荷

①環境大気；いずれも DXNs：大気環境基準（≦0.6pg-TEQ/ m<sup>3</sup>）、作業管理基準（<2.5pg-TEQ/ m<sup>3</sup>）、PCB：環境管理基準（≦100 μ g/ m<sup>3</sup>）、暫定環境濃度（≦0.5 μ g/ m<sup>3</sup>）を下回った。

②騒音；本調査では測定しなかった。

③二酸化炭素排出量；実証調査から求めた汚染土壌 1kg 当たりの投入エネルギーから求めた CO<sub>2</sub> 発生量は 7.6 (kg-CO<sub>2</sub>/kg) である（別紙参照）。

#### 検討会概評

本技術は、常温付近で強力な酸化力を持つ 3 価マンガン錯体溶液及び白色腐朽菌の細胞外酵素の作用によって DXNs 等汚染土壌を無害化するものである。このため、DXNs 等を含む排ガスがほとんど発生せず、さらに、シンプルな構造であることから、設置スペースは小さく、オンサイト処理ができるという特徴を有している。

技術の有効性については、除去率で見ると DXNs については 0～41%、PCB については -16～46% であり、その再現性にも不安があり、今回の試験で技術の有効性を実証できたとはいえない。この要因は、DXNs 及び PCB が土壌中の未燃炭素等の疎水性有機物（熱灼減量約 22～25%）へ強固に吸着しており、混合した 3 価マンガン錯体と酵素による分解反応が抑制されたことが 1 つの要因として考えられる。このような有機物の多い汚染土壌については過酸化水素などの酸化剤を注入して事前に有機物を分解するなどの前処理操作を行うことも有効ではないかと考えられる。今後、汚染土壌中の有機物濃度・酸化剤注入量・分解時間、反応温度等の関係についても十分な検討を行い、3 価マンガン錯体溶液と酵素による分解反応を確実に進めるための条件を確定するなどによって技術の有効性を実証することが必要である。

## 別紙（3価マンガン錯体による湿式浄化方法）

### 1. 費用の算出

#### ○実証対象技術のコストについて

コスト計算に当っては、Run-5 で用いた供試土壌 PCB（含有量 110mg/kg、溶出量 1,500ng/L）の浄化性能を基本に、以下の条件を前提として試算した。なお、実証調査では PCB 分解率は 35.3%であり、浄化後の溶出量は 160ng/L であった。

#### 1) 試算前提の主要諸元

汚染土壌 PCB 溶出量	: 1,500 ng/L
目標土壌 PCB 溶出量	: 500 ng/L 以下
処 理 量 (t)	: 10,000
処理能力 (t/日)	: 40
運転時間 (h/バッチ)	: 8
稼働日数 (日)	: 350
処理時間 (年)	: 1
処理条件	: 温度 37°C、時間 24 時間
減価償却期間 (年)	: 1

工費の試算範囲内： 施設使用損料、ランニングコスト、環境への二次影響防止に要する経費、環境への負荷の確認にかかわる経費、作業運転労務費

工費の試算範囲外： 浄化前の作業である汚染土壌の掘削、粗分別設備及び作業労務費、処理後の残土及び脱水ケーキの処分費（埋め戻しまたは産廃処分費）、処理水の処分費

#### 2) 処理費用の算出

上記を基に本実証試験で得られたデータから経済性を試算すると以下の様に算定された。

総費用（10,000t 処理時） 1,173,350,000 円  
処理単価 117,335 円/t

### 2. 二酸化炭素排出量の算出

#### ○実証対象技術の炭酸ガス排出量について

二酸化炭素排出量の計算に当っては、以下の前提として試算している。

実証調査で求めた 1 バッチ当たりの消費エネルギーは 688.9kW であり、単位土壌重量当りに換算すると 13,778MJ/トンとなる。また、実規模では商用電力を利用するものとし、実証試験で示したものと同様、本算定でも反応液調整槽、分解混合槽での加温は電気ヒータとして算定した。また、密閉テント内での作業としており、昼夜の連続運転であり、照明は夜間常照するものとした。上記の電気ヒータによる加温に要するエネルギー、通気に要するエネルギーは全消費エネルギーの 72 (%) を占めており、加温設備、通気設備の再考によって算定値よりも削減の余地があると考えられる。

※地球温暖化対策の推進に関する法律施行令第三条一のロ（平成 14 年 12 月 19 日一部改正）の排出係数一覧表の数値を用いて二酸化炭素排出量を算出した。

総排出量（10,000t 処理時） 76,467,900 t  
排出原単位 7,647 kg/t