

## 平成16年度 POPs汚染土壌浄化技術基礎調査結果及び評価

技術名	溶剤抽出法と水熱分解法を組み合わせた POPs 農薬汚染土壌の無害化処理技術				
実施機関名	三菱重工業株式会社				
原理	前処理工程は溶剤抽出法を適用し、POPs 農薬汚染土壌に含有される POPs 農薬成分を、有機溶剤により抽出して浄化する。無害化処理工程には水熱分解法を適用し、高温・高圧の熱水中で、POPs 農薬を含有する抽出溶剤を脱塩素化・酸化分解する。				
結果概要	<p>◎処理量                  (溶剤抽出法) 約 0.6 リットル/回                  (水熱分解法) 約 25kg (土壌)                  ただし、今回試験はラボスケールであり効率の検討に適用することは困難であることから実機検討は 30,000t 処理として検討を行った。</p> <p>◎試験条件                  溶剤抽出試験                  RUN1: 洗浄回数 10 回、充填供試土壌 0.6L、試料粒径 4.7 mm 以下、洗浄溶剤 (ケトン系) 量 0.35L/回、洗浄温度室温、溶剤保持時間 2h、溶剤排出時間 3h                  RUN2: 洗浄回数 30 回、充填供試土壌 0.6L、試料粒径 4.7 mm 以下、洗浄溶剤 (ケトン系) 量 0.35L/回、洗浄温度室温、溶剤保持時間 2h、溶剤排出時間 3h</p> <p>水熱分解試験条件                  簡易抽出法*による供試薬剤、温度 370°C、圧力 26.5MPa                  ※: 抽出回数 1 回、供試土壌 25 kg、ケトン系溶剤 60 kg</p> <p>①有効性                  POPs 農薬の分解率は、前処理工程の抽出回数 10 回で評価すると BHC94% (ND 値を 0 として計算した場合: 94%)、DDT 類 95% (同 95%)、アルドリリン 77% (同 100%)、ディルドリン 90% (同 100%)、エンドリン 89% (同 100%) であった。                  処理後土壌における抽出回数 10 回と 30 回の除去率は、それぞれ ND 値を定量下限値として計算すると BHC94% (同 94%)、97% (同 97%)、DDT 類 96% (同 96%)、96% (同 96%)、アルドリリン 83% (同 100%)、83% (同 100%)、ディルドリン 96% (同 100%)、96% (同 100%)、エンドリン 98% (同 100%)、98% (同 100%)、ダイオキシン類は 87% (同 87%)、93% (同 93%) であった。                  また水熱分解法により抽出した POPs 農薬類を 99.9% 以上無害化可能であった。</p> <p>なお、サンプリングポイント毎の測定結果は以下のとおりである。</p>				
		処理土壌(溶剤抽出法)		排水	排ガス
	供試土壌	洗浄後(10回)	洗浄後(30回)	(水熱分解法)	(水熱分解法)
BHC	0.3(mg/kg)	0.018(mg/kg)	0.01(mg/kg)	$0.0033 \times 10^{-3}(\text{mg/L})$	$0.0026 \times 10^{-3}(\text{mg})$
DDT類	0.2(mg/kg)	0.009(mg/kg)	0.008(mg/kg)	$<0.00006 \times 10^{-3}(\text{mg/L})$	$<0.0004 \times 10^{-3}(\text{mg})$
アルドリリン	0.006(mg/kg)	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.02 \times 10^{-3}(\text{mg/L})$	$<0.00005 \times 10^{-3}(\text{mg})$
ディルドリン	0.028(mg/kg)	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.02 \times 10^{-3}(\text{mg/L})$	$0.0002 \times 10^{-3}(\text{mg})$
エンドリン	0.053(mg/kg)	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.001(\text{mg/kg})$	$<0.02 \times 10^{-3}(\text{mg/L})$	$<0.0002 \times 10^{-3}(\text{mg})$
DXN類	31(pg-TEQ/g)	4.1(pg-TEQ/g)	2.1(pg-TEQ/g)	1.4(pg-TEQ/L)	0.013(ng-TEQ)

②効率性

供試試料約 0.6L を洗浄塔に充填し、ケトン系溶剤で 10 回と 30 回抽出した。この抽出溶剤 46kg (56L) を 38 時間で水熱分解を行った。

今回の試験はラボスケールでの処理試験であるため、効率性を評価するのは困難であった。

なお、処理能力 30t/日 で汚染土壌 30,000t を 5 年間で処理したときのエネルギー消費量は土壌 1ton 当たり約 14,100MJ/ton であった。また、実証試験における作業量は 0.021kg/h・人であった。

③安定性

水熱分解法による無害化試験では、約 38 時間の運転を行い、運転中は抽出溶剤投入量、反応器圧力、温度とも安定していた。

トラブルについて、前処理工程では充填土壌の目詰まりといった不具合は認められず、無害化処理工程では運転を阻害するようなトラブルは発生しなかった。

④安全性

前処理工程は各種保護具の着用により対処する。また無害化処理工程は自動化により遠隔操作が可能であり安全性には十分配慮されている。

ガスの漏洩について、高圧部分は耐圧を考慮した機器設計となっているが、さらに防護壁で囲うことにより万一の場合も系外への漏洩を防止している。

⑤周辺環境への負荷

前処理工程について、溶剤抽出を適用した実機では充填建屋内を負圧とし排気はバグフィルタ+HEPAフィルタ+活性炭フィルタで除塵している。土壌中の水分は溶剤抽出の過程で蒸留、さらに活性炭処理し、有害物質を除去している。また、溶剤抽出後の土壌に残留する溶剤は蒸気を吹き込み、溶剤を気化させ回収する。

30 回抽出後処理土壌の溶出量は BHC のみが 0.0002mg/L と検出されたが、農薬環境管理指針値以下であった。

排水中の BHC 類は  $0.0033 \times 10^{-3}$  mg/L、ダイオキシン類は 1.4pg-TEQ/L であり、排ガス中の BHC は  $0.0026 \times 10^{-3}$  mg/m<sup>3</sup>、ディルドリンは  $0.0002 \times 10^{-3}$  mg/m<sup>3</sup>、ダイオキシン類は 0.013ng-TEQ/m<sup>3</sup>N であった。BHC、ディルドリンは農薬環境管理指針値以下であり、ダイオキシン類は大気排出基準 0.1ng-TEQ/m<sup>3</sup> 以下、水質排出基準 10pg-TEQ/L 以下であった。

⑥経済性

溶剤抽出と水熱分解を組み合わせたシステムで、実機建設（減価償却費）及び運転費用を試算したところ、土壌 1 トンあたり約 16 万円であった。

検討会評価

本試験はラボスケールで行われたものである。試料土壌中の BHC は有機溶剤に 94~97%、DDT 類は 96%抽出された。水熱分解では POPs 農薬を 99.9% 以上の分解率を得られたが、システム全体での分解率（前処理工程除去率×無害化工程分解率）は ND 値を定量下限値として計算すると BHC94%（ND 値を 0 として計算した場合：94%）、DDT 類 95%（同 95%）、ドリリン類 71~90%（同 100%）である。

処理後土壌、排ガス、排水中の POPs 農薬の濃度は、いずれも農薬環境管理指針値以下である。

今回のラボスケールでの実証調査では、土壌から POPs 農薬を有機溶剤によ

り抽出でき、さらに抽出溶剤を水熱分解で無害化できることを確認できた。

<参考：農薬環境管理指針値>

物質	処理後土壌(mg/L)		排ガス(mg/m3)*		排水(mg/L)*	
	分析結果	土壌濃度指針値	分析結果	大気中濃度指針値	分析結果	環境水中濃度指針値
BHC	$0.5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$0.0026 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$	$0.0033 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$
	$0.2 \times 10^{-3}$					
DDT	$<0.1 \times 10^{-3}$	$12.5 \times 10^{-3}$	$<0.0004 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$<0.00006 \times 10^{-3}$	$12.5 \times 10^{-3}$
	$<0.1 \times 10^{-3}$					
アルドリン	—	$0.3 \times 10^{-3}$	$<0.00005 \times 10^{-3}$	$0.03 \times 10^{-3}$	$<0.02 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$
エンドリン	$<0.03 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	$<0.0002 \times 10^{-3}$	$0.1 \times 10^{-3}$	$<0.02 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$
	$<0.03 \times 10^{-3}$					
ディルドリン	$<0.03 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$	$0.0002 \times 10^{-3}$	$0.03 \times 10^{-3}$	$<0.02 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$
	$<0.03 \times 10^{-3}$					
総水銀	$<0.5 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	$<0.1 \times 10^{-3}$	$0.04 \times 10^{-3}$	$<0.5 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$
	$<0.5 \times 10^{-3}$					

\*：測定は1回、上段：10回抽出、下段：30回抽出