

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	アルカリ触媒分解法 (BCD 法)
実施機関名	株式会社荏原製作所
原 理	ダイオキシン類、PCB、農薬などの難分解性有機塩素化合物に汚染された底質、土壌等をアルカリと触媒の存在下、300～500℃で間接加熱して脱塩素化処理を行い無害化する。
結果概要	<p>◎処理量 98.3kg</p> <p>◎試験条件 RUN1：試料 59.7 kg (含水率 10%)、NaOH1.8 kg、処理温度 430±40℃、反応器平均滞留時間 15 分 RUN2：試料 38.6 kg (含水率 15%)、NaOH1.2 kg、処理温度 430±40℃、反応器平均滞留時間 45 分</p> <p>①有効性</p> <p>POPs 農薬汚染土壌を BCD 法により処理した結果、反応器平均滞留時間 15 分 (Run1) 及び 45 分 (Run2) で供試土壌中 BHC370ng/g、DDT 類 130ng/g、ドリソ類 52ng/g、ダイオキシン類濃度 7.7pg-TEQ/g が Run1 と Run2 での分解率は ND 値を定量下限値として計算すると BHC99.5%、99.4% (ND 値を 0 として計算：99.5%、99.4%)、DDT 類 99.95%以上、99.94%以上 (同 99.96%、99.95%)、ドリソ類 99.98%以上、99.97%以上 (同 100%、99.98%) であった。</p> <p>Run1 と Run2 の処理後土壌における除去率は、2Run とも BHC99.7% (同 99.7%)、DDT 類 99.96%、99.95% (同 99.96%、99.95%)、ドリソ類 99.99%以上、99.98% (同 100%、99.98%) であった。</p> <p>ダイオキシン類濃度は、Run1 及び Run2 の処理後土壌でそれぞれ 15pg-TEQ/g、23pg-TEQ/g で処理前より増加していたが、いずれも土壌環境基準値以下であった。増加要因は HpCDD s、OCDD などの高塩素化物が脱塩素の過程で 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD などの毒性等価係数の高い低塩素化物に変わったことによると考えられる。</p> <p>なお、サンプリングポイント毎の測定結果は下表のとおりであり、供試土壌中の重金属類としてはふっ素 0.10mg/L、ほう素 0.01mg/L が検出されたが、いずれも環境基準値以下であった。</p>

Run1

	供試土壌	処理土壌	触媒出口	排ガス吸収液	活性炭出口
BHC	370 (ng/g)	1.6 (ng/g)	310 (ng/m ³ N)	1100 (ng/L)	0.58 (ng/m ³ N)
DDT類	130 (ng/g)	0.072 (ng/g)	<0.1 (ng/m ³ N)	<2 (ng/L)	0.74 (ng/m ³ N)
ドリソ類	52 (ng/g)	<0.006 (ng/g)	<0.1 (ng/m ³ N)	<2 (ng/L)	<0.1 (ng/m ³ N)
DXN類	7.7 (pg-TEQ/g)	15 (pg-TEQ/g)	0.00014 (pg-TEQ/m ³ N)	320 (pg-TEQ/L)	0.0000083 (ng-TEQ/m ³ N)

Run 2

	供試土壌	処理土壌	触媒出口	排ガス吸収液	活性炭出口
BHC	370 (ng/g)	1.2 (ng/g)	1200 (ng/m ³ N)	1500 (ng/L)	0.85 (ng/m ³ N)
DDT類	130 (ng/g)	0.083 (ng/g)	0.16 (ng/m ³ N)	<2 (ng/L)	<0.1 (ng/m ³ N)
ドリソ類	52 (ng/g)	0.012 (ng/g)	<0.1 (ng/m ³ N)	<2 (ng/L)	0.11 (ng/m ³ N)
DXN類	7.7 (pg-TEQ/g)	23 (pg-TEQ/g)	0.00088 (pg-TEQ/m ³ N)	330 (pg-TEQ/L)	0.000024 (ng-TEQ/m ³ N)

②効率性

Run1 では供試土壌量 59.7kg に対し投入電力量は 162kWh、電力原単位は 2.7kWh/kg、Run2 では供試土壌量 38.6kg、投入電力量は 125kWh、電力原単位は 3.2kWh/kg であった。

経済性の検討に用いた 200 トンの処理例では、300kg/h、200kg/h の処理量でのエネルギー効率は約 2,700MJ/t、約 4,000MJ/t、作業効率はそれぞれ 90kg/h・人、60kg/h・人であった。

③安定性

1 回当たりの RUN で連続 10 時間運転を行ったが、反応器温度も管理目標値の 390～470℃の間で運転できた。

④安全性

処理装置は運転中負圧に維持された。

⑤周辺環境への負荷

処理後土壌、放出ガス、排水（排ガス吸収液）が処理装置から排出される。両 RUN における処理後土壌中の BHC 含有量は 1.6ng/g、1.2ng/g であり、溶出量は 2.7×10^{-6} mg/L、 4.1×10^{-6} mg/L であり、農薬環境管理指針値以下であった。

大気放出ガス中 BHC は 0.58ng/m³N、0.85ng/m³N、DDT 類は 0.74ng/m³N、0.1ng/m³N 未満、ドリソ類は 0.1ng/m³N 未満、0.11ng/m³N であり、農薬環境管理指針値以下であった。また大気放出ガス中のダイオキシン類濃度はいずれの Run でも大気排出基準 0.1ng-TEQ/m³N を下回っていた。

Run1 と Run2 の排ガス吸収液中の BHC は 1,100ng/L、1,500ng/L、DDT 類、ドリソ類いずれの Run とも 2ng/L 未満であった。ダイオキシン類は 320pg-TEQ/L、330pg-TEQ/L 検出されたが、凝集沈殿、活性炭処理で無害化が可能である。なお、ダイオキシン類濃度の増加原因は、当調査以前に行った PCB を含んだ汚染土壌の浄化試験による影響が考えられたため種々検討を行ったが、データ不足のため確定には至らなかった。

⑥経済性

今回の実証調査をもとに POPs 汚染土壌 200 トンの処理費用を試算した。機械設備、工事費、工事経費、運転費の総計から、POPs 土壌の処理費用は、Run1 では約 425,000 円/t、Run2 では約 547,000 円/t である。POPs 汚染土壌 10,000 トンの場合の試算は、処理費用が Run1 では約 116,000 円/t、Run2 では約 144,000 円/t となる。

検討会評価

今回の実証試験における POPs 農薬分解率は、99.4%以上であった。処理後土壌中のダイオキシン類濃度は土壤環境基準以下であるが増加した。この

要因は、高塩素化物が、脱塩素の過程で低塩素化物に変化したことによると考えられたため、高塩素化物の濃度が高い DXN 類を含む POPs 農薬汚染土壌を処理するにあたっては、事前に反応器内での滞留時間等を検討し、確実な浄化処理に向けた対応が必要である。

周辺環境への影響は、POPs 農薬については処理後土壌中、排出ガス中、排ガス吸収液中のいずれも農薬環境管理指針値以下であるが、排ガス吸収液中の DXN 類濃度 (320、330pg-TEQ/L) が、水質排出基準を超えている。これは、当調査以前に行った試料の影響が考えられたため、種々検討を行ったがデータ不足により、原因の確定には至らなかった。この排ガス吸収液は後段の水処理装置で処理されるが、この処理水を排出する場合は、凝集沈殿、活性炭処理等を行うなど排水を確実に処理できるシステムを設けることが必要である。

<参考：農薬環境管理指針値>

物質	処理後土壌(mg/L)		排出ガス(mg/m3)		排ガス吸収液(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	大気中濃度指針値
BHC	0.0027 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³	0.00058 × 10 ⁻³	0.3 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³
	0.0041 × 10 ⁻³		0.00085 × 10 ⁻³		1.5 × 10 ⁻³	
DDT	<0.00006 × 10 ⁻³	12.5 × 10 ⁻³	0.00074 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³	<0.0002 × 10 ⁻³	12.5 × 10 ⁻³
	<0.00006 × 10 ⁻³		<0.0001 × 10 ⁻³		<0.0002 × 10 ⁻³	
アルドリン	<0.00006 × 10 ⁻³	0.3 × 10 ⁻³	<0.0001 × 10 ⁻³	0.03 × 10 ⁻³	<0.0002 × 10 ⁻³	0.3 × 10 ⁻³
エンドリン	<0.00006 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³	0.00011 × 10 ⁻³	0.1 × 10 ⁻³	<0.0002 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³
デイルドリン		0.3 × 10 ⁻³		0.03 × 10 ⁻³		0.3 × 10 ⁻³

上段：Run1、下段：Run2

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	「TPS+ジオメルト」法
実施機関名	株式会社 鴻池組
原 理	TPS 工法（間接熱脱着法）で汚染土壌を 400～700℃程度に間接加熱し、土壌中の汚染物を分解もしくは分離し、回収された濃縮汚染物をジオメルト工法（熔融固化法）により熔融処理し、汚染物を分解・無害化する技術である。
結果概要	<p>◎処理量 191 kg</p> <p>◎試験条件 TPS 実験条件 RUN①-1: 土壌処理量 80 kg、処理速度 20 kg/h、処理時間 4h、滞留時間 40 分、600℃以上 RUN①-2: 土壌処理量 80 kg、処理速度 20 kg/h+脱水ケーキ、処理時間 4h、滞留時間 40 分、600℃以上</p> <p>ジオメルト実験条件 RUN② : 処理時間 5h、処理温度 1600℃以上</p> <p>①有効性 POPs 農薬汚染土壌を TPS+ジオメルトにより処理した結果、分解率は ND 値を定量下限値として計算すると BHC99.995%以上(ND 値を 0 として計算した場合: 99.997%)、DDT 類 99.88%以上(同 99.95%)、アルドリン 99.91%以上(同 100%)、ディルドリン 99.87%以上(同 100%)、エンドリン 99.997%以上(同 100%)であった。</p> <p>試料土壌に含まれていた POPs 農薬成分はほとんどが土壌から除去され、その大部分は TPS 装置内で分解されていた。試料土壌には POPs 成分の内、BHC が比較的多く含まれ、溶出量 (0.0093mg/L) も土壌濃度指針値 (0.0025mg/L) を超過していたが、TPS 処理により含有量ベースで RUN①-1 が 99.996%以上(同 99.998%)、RUN①-2(供試土壌+脱水ケーキ)が 99.995%以上(99.996%)の除去率であった。DDT 類の除去率は、RUN①-1 で 99.94%以上(同 100%)、RUN①-2(供試土壌+脱水ケーキ)で 99.94%以上(同 100%)、アルドリンはそれぞれ 99.8%以上(同 100%)、99.94%以上(同 100%)、ディルドリンはそれぞれ 99.9%以上(同 100%)、99.87%以上(同 100%)、エンドリンは 2Run とも 99.997%以上(同 100%)であった。</p> <p>ダイオキシン類の分解率は 97.3%以上(同 97.5%)であり、除去率は RUN①-2(供試土壌+脱水ケーキ)では 98.2%以上(同 98.33%)であった。RUN①-1 で TPS 処理後に土壌中ダイオキシン類が 8.8pg-TEQ/g から 52pg-TEQ/g と 5.9 倍に増加した。これは、当調査以前に PCB を含んだ汚染土壌を TPS で処理し、その残差が処理機器中に残留していたため、PCB を含む脱着ガスを特定の条件下で加熱し TeCDF、PeCDF が生成したことによると推察される。このように PCB により TPS 処理過程が汚染されていた場合には処理の途中で特定の条件によりフランが生成されるが処理後土壌のダイオキシン類濃度は土壌環境基準 1,000pg-TEQ/g 以下であった。</p> <p>ジオメルト処理による固化体（スラグ）中のダイオキシン類は 0 であり、</p>

土壌環境基準以下であった。

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。

Run①-1

	供試土壌	処理土壌	クエンチ後ガス	大気放出ガス	循環水	脱水ケーキ	処理水
BHC	0.75 (mg/kg)	0.000017 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND
DDT類	0.066 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルドリン	0.0039 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ディルドリン	0.0060 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エンドリン	0.23 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DXN類	8.8 (pg-TEQ/g)	52 (pg-TEQ/g)	1.9 (ng-TEQ/m ³)	0.0070 (ng-TEQ/m ³)	400,000 (pg-TEQ/L)	920 (ng-TEQ/g)	3.2 (pg-TEQ/L)

Run①-2 (供試土壌+Run①-1の脱水ケーキ)

	供試土壌	処理土壌	クエンチ後ガス	大気放出ガス	循環水	脱水ケーキ	処理水
BHC	0.76 (mg/kg)	0.000028 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND
DDT類	0.062 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルドリン	0.011 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ディルドリン	0.0049 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エンドリン	0.20 (mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DXN類	3,300 (pg-TEQ/g)	55 (pg-TEQ/g)	6.2 (ng-TEQ/m ³)	0.012 (ng-TEQ/m ³)	240,000 (pg-TEQ/L)	390 (ng-TEQ/g)	2.3 (pg-TEQ/L)

Run②

	溶融固化体	ガス洗浄水	大気放出ガス
BHC	ND	0.0000037 (mg/L)	0.0000029 (mg/m ³)
DDT類	ND	0.000066 (mg/L)	0.000024 (mg/m ³)
アルドリン	ND	ND	ND
ディルドリン	ND	ND	ND
エンドリン	ND	ND	ND
DXN類	0	200 (pg-TEQ/L)	0.0061 (ng-TEQ/m ³)

②効率性

TPS 処理では、試料土壌を所定の粒径に調整する前処理が必要である。所定粒径より大きなレキについては、破碎後 TPS 処理することで処理が可能である。処理に要したエネルギー原単位は 28,300MJ/t、作業量は 0.57kg/h・人であった。

③安定性

実証調査では、TPS は RUN①-1 で約 4 時間、RUN①-2 で約 5 時間定常状態で処理を行い、ジオメルトは 9 時間の溶融処理を実施し、トラブルはなかった。

④安全性

本実証実験中、TPS 炉内の圧力は、負圧に保たれていた。

⑤周辺環境への負荷

TPS 処理およびジオメルト処理により大気排出ガス、処理水が排出される。TPS 処理による処理土壌中の BHC は 0.000017~0.000028mg/kg、DDT 類、ドリリン類は ND であり、溶出量では BHC が Run①-2 で 0.00000043mg/L、ディルドリンが Run①-1 で 0.00000017mg/L、エンドリンが Run①-2 で 0.00000014mg/L 検出された。

TPS 処理土壌中のダイオキシン類は RUN①-1 では 52 pg-TEQ/g であり供試土壌 (8.8pg-TEQ/g) よりも増えた。ジオメルト処理後の固化体中の POPs 農薬類は全て ND、ダイオキシン類は 0 であった。TPS による大気放出ガス中の POPs 農薬類は全て ND、ダイオキシン類は 0.0070~0.012ng-TEQ/m³、ジオメルトによる大気放出ガス中の POPs 農薬類は、BHC、ドリリン類いずれも ND、DDT 類 0.0000024mg/m³、ダイオキシン類は 0.00068ng-TEQ/m³ であった。処理水中の POPs 農薬類は全て ND、ダイオキシン類は 3.2、2.3pg-TEQ/L であった。POPs 類は、いずれも農薬環境管理指針値以下、ダイオキシン類は大気・水質排出基準以下であった。

⑥経済性

本実証調査における処理コストは 61,000 円/kg になった。10,000t の汚染

	土壌を処理した場合の処理コストは 108,000 円/ t である。
検討会評価	<p>今回の実証試験 (TPS+ジオメルト法) において、POPs 農薬類の分解率は、ND 値を定量下限値として計算すると BHC99.995%以上 (ND 値を 0 として計算した場合 99.997%)、DDT 類 99.88%以上 (同 99.95%)、アルドリン 99.91%以上 (同 100%)、ディルドリン 99.87% (同 100%)、エンドリン 99.997%以上 (同 100%) である。</p> <p>処理後土壌、排ガス中の POPs 農薬類の濃度は、いずれも農薬環境管理指針値以下である。TPS 処理工程の循環水 (ガス洗浄水) を処理した脱水ケーキからは当調査以前に処理をした汚染土壌中 PCB に起因する PCDF (主に TeCDF, PeCDF) と Co-PCB (主に PeCB #118, 105) を主成分とした比較的高濃度のダイオキシン類が検出されているが、この循環水から分離した汚泥はジオメルト法にて処理することが可能である。</p>

< 参考 : 農薬環境管理指針値 >

物質	処理後土壌 (mg/L)		固化体 (mg/L)		(TPS) 排出ガス (mg/m ³)		(ジオメルト) 排出ガス (mg/m ³)		(TPS) 排水 (mg/L)	
	分析結果	土壌濃度指針値	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	大気中濃度指針値	分析結果	環境水中濃度指針値
BHC	ND	2.5 × 10 ⁻³	ND	2.5 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³	ND	2.5 × 10 ⁻³
	0.00043 × 10 ⁻³		—		ND		—			
DDT	ND	12.5 × 10 ⁻³	ND	12.5 × 10 ⁻³	ND	1.7 × 10 ⁻³	0.0024 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³	ND	12.5 × 10 ⁻³
	ND		—		ND		—			
アルドリン	ND	0.3 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³	ND	0.03 × 10 ⁻³	ND	0.03 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³
	ND		—		ND		—			
エンドリン	ND	0.5 × 10 ⁻³	ND	0.5 × 10 ⁻³	ND	0.1 × 10 ⁻³	ND	0.1 × 10 ⁻³	ND	0.5 × 10 ⁻³
	0.00014 × 10 ⁻³		—		ND		—			
ディルドリン	0.00017 × 10 ⁻³	0.3 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³	ND	0.03 × 10 ⁻³	ND	0.03 × 10 ⁻³	ND	0.3 × 10 ⁻³
	ND		—		ND		—			
総水銀	<0.2 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³	<0.2 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³	<0.006	0.04 × 10 ⁻³	<0.001	0.04 × 10 ⁻³	<0.5 × 10 ⁻³	0.5 × 10 ⁻³
	<0.2 × 10 ⁻³		—		<0.006		—			

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	還元加熱法と金属 Na 分散体法との組合せ処理法
実施機関名	株式会社 神鋼環境ソリューション
原 理	<p>汚染土壌を窒素ページ下（低酸素雰囲気）、550～600℃程度で間接加熱し、農薬を分解・除去する。</p> <p>排ガス中に含まれる未分解の農薬類は、油洗浄装置によって油中に回収し、金属 Na 分散体により脱塩素・無害化する。</p>
結果概要	<p>◎処理量 1,519.4 kg</p> <p>◎試験条件</p> <p>[還元加熱工程]</p> <p>RUN1:処理温度 550℃、充填率 標準、温度保持時間 1h、供給時間 7h、処理速度 50 kg/h、運転時間 10h、処理量 341.0 kg</p> <p>RUN2:処理温度 550℃、充填率 1.5 倍、温度保持時間 1h、供給時間 6.5h、処理速度 75 kg/h、運転時間 9.5h、処理量 486.1 kg</p> <p>RUN3:処理温度 550℃、充填率 1.5 倍、温度保持時間 1h、供給時間 5h、処理速度 100 kg/h、運転時間 8h、処理量 497.0 kg</p> <p>RUN4: 処理温度 500℃、充填率 標準、温度保持時間 1h、供給時間 4h、処理速度 50 kg/h、運転時間 7h、処理量 195.3 kg</p> <p>[SP 法処理工程]</p> <p>RUN1～4:処理温度 90℃、処理時間 1 時間</p> <p>①有効性</p> <p>POP s 農薬汚染土壌を（還元加熱法+金属 Na 分散体法）により処理した結果、分解率は ND 値を定量下限値として計算すると BHC 93%以上 (ND 値を 0 として計算した場合: 99.998%～100%)、アルドリン 80%以上、ディルドリン 50%以上、エンドリン 89%以上 (同: 100%)、DDT 類 24%以上 (同: 99.95%) であった。</p> <p>本試験により試料土壌に含まれていた POP s 農薬成分はほとんどが土壌から除去され、溶出量は BHC 0.0006mg/L 未満、DDT 類 0.0004mg/L で、農薬環境管理指針値 (BHC: 0.0025mg/L、DDT 類: 0.0125 mg/L) を下回っていた。</p> <p>処理後土壌における除去率は BHC99.989%以上 (同: 99.99%～100%)、アルドリン 99.976%以上、ディルドリン 99.76%以上、エンドリン 99.97%以上 (同: 100%)、DDT 類 99.86%以上 (同: 99.95%) であった。</p> <p>ダイキシン類については、Run4 において処理前の試料土壌が 6.3pg-TEQ/g であったが、その処理土が 11pg-TEQ/g、処理油 (SP 法) が 0.95 ng-TEQ/g 未満、廃アルカリが 0.083 pg-TEQ/L、処理後ガスが 0.0082 pg-TEQ/m³N、処理水が 0.0042pg-TEQ/L であった。処理前の試料土壌と処理後土壌を比較するとダイキシン類が増加 (PCB 残留による) している。この原因としては、それぞれの異性体分布パターンより、以前に実施した PCB 汚染物処理実験時のコンタミネーションによるものと判断できる。なお、処理後土壌のダイキシン類濃度は土壌環境基準 1,000pg-TEQ/g 以下であった。</p>

RUN1										
	供給土壌	処理土	集じん排ガス	スクラバー排ガス	処理後排ガス	ガス洗浄油	SP法処理油	廃アルカリ	凝縮水	処理水
BHC	0.40 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0.05 (mg/m ³ N)	(mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
アトリン	< 0.55 (mg/kg)	< 0.000075 (mg/kg)	< 0.14 (mg/m ³ N)	< 0.12 (mg/m ³ N)	< 0.0003 (mg/m ³ N)	< 0.12 (mg/kg)	< 0.12 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
ダイオキシン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
フイバトリン	< 0.050 (mg/kg)	< 0.000015 (mg/kg)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 0.000015 (mg/m ³ N)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg)
エントリン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
DDT類	< 0.20 (mg/kg)	< 0.00009 (mg/kg)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.0024 (mg/m ³ N)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
RUN2										
	供給土壌	処理土	集じん排ガス	スクラバー排ガス	処理後排ガス	ガス洗浄油	SP法処理油	廃アルカリ	凝縮水	処理水
BHC	1.15 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0.04 (mg/m ³ N)	(mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0.225 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0.0001 (mg/l)	0 (mg)
アトリン	< 1.25 (mg/kg)	< 0.000075 (mg/kg)	< 0.13 (mg/m ³ N)	< 0.12 (mg/m ³ N)	< 0.0003 (mg/m ³ N)	< 0.285 (mg/kg)	< 0.12 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
ダイオキシン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
フイバトリン	< 0.050 (mg/kg)	< 0.000015 (mg/kg)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 0.000015 (mg/m ³ N)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg)
エントリン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
DDT類	< 0.20 (mg/kg)	< 0.00009 (mg/kg)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.0024 (mg/m ³ N)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
RUN3										
	供給土壌	処理土	集じん排ガス	スクラバー排ガス	処理後排ガス	ガス洗浄油	SP法処理油	廃アルカリ	凝縮水	処理水
BHC	0.80 (mg/kg)	0.00003 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	(mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0.24 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0.0001 (mg/l)	0 (mg)
アトリン	< 0.95 (mg/kg)	< 0.000075 (mg/kg)	< 0.12 (mg/m ³ N)	< 0.12 (mg/m ³ N)	< 0.0003 (mg/m ³ N)	< 0.30 (mg/kg)	< 0.12 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
ダイオキシン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
フイバトリン	< 0.050 (mg/kg)	< 0.000015 (mg/kg)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 1.5 (mg/m ³ N)	< 0.000015 (mg/m ³ N)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.03 (mg/kg)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg/l)	< 0.0001 (mg)
エントリン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
DDT類	< 0.20 (mg/kg)	< 0.00009 (mg/kg)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.27 (mg/m ³ N)	< 0.0024 (mg/m ³ N)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.36 (mg/kg)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg/l)	< 0.0004 (mg)
RUN4										
	供給土壌	処理土	集じん排ガス	スクラバー排ガス	処理後排ガス	ガス洗浄油	SP法処理油	廃アルカリ	凝縮水	処理水
BHC	2.354 (mg/kg)	0.00031 (mg/kg)	0.00341 (mg/m ³ N)	0.00019 (mg/m ³ N)	6.5E-06 (mg/m ³ N)	0.003 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0.00000026 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
アトリン	< 2.454 (mg/kg)	< 0.00033 (mg/kg)	< 0.00019 (mg/m ³ N)	< 0.00019 (mg/m ³ N)	< 1.25E-05 (mg/m ³ N)	< 0.012 (mg/kg)	< 0.012 (mg/kg)	< 0.00000056 (mg/l)	0 (mg/l)	< 0.0000004 (mg)
ダイオキシン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
フイバトリン	< 0.050 (mg/kg)	< 0.000015 (mg/kg)	< 0.003 (mg/m ³ N)	3E-06 (mg/m ³ N)	< 0.000002 (mg/m ³ N)	< 0.003 (mg/kg)	< 0.003 (mg/kg)	< 0.0000001 (mg/l)	0 (mg/l)	< 0.0000001 (mg)
エントリン	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/m ³ N)	0 (mg/kg)	0 (mg/kg)	0 (mg/l)	0 (mg/l)	0 (mg)
DDT類	< 0.217 (mg/kg)	< 0.000355 (mg/kg)	< 0.00021 (mg/m ³ N)	< 0.00021 (mg/m ³ N)	< 0.000017 (mg/m ³ N)	< 0.080 (mg/kg)	< 0.080 (mg/kg)	< 0.0000007 (mg/l)	0 (mg/l)	< 0.0000007 (mg)
ダイオキシン類	6.3 (pg-TEQ/g)	11 (pg-TEQ/g)	0.0082 (pg-TEQ/m ³ N)	0.0082 (pg-TEQ/m ³ N)	0.0082 (pg-TEQ/m ³ N)	0.052 (pg-TEQ/g)	0.052 (pg-TEQ/g)	0.083 (pg-TEQ/L)	0.083 (pg-TEQ/L)	0.0042 (pg-TEQ/L)

注)各下段の数値は定量下限値を考慮した数値

②効率性

投入電力量は各 RUN とも 34kWh で、投入電力原単位は 0.34~0.70kW/kg であった。また、灯油消費量を加えたエネルギー効率 は 土 壌 1 t 当 たり、RUN1 で 10,000MJ/t、RUN2 で 6,500MJ/t、RUN3 で 4,900MJ/t、RUN4 で 9,300MJ/t であり、作業効率は 11.3kg/h・人であった。

③安定性

本調査において、連続 10 時間を含む延べ 34.5 時間の運転で、安定した負圧制御ならびに炉内温度制御が行われることを確認した。

④安全性

装置は安定して負圧に維持され、試料供給及び破碎作業時は管理された独立室にて防護具を着用することにより、粉じん暴露を防止した。

⑤周辺環境への負荷

本システムからは排ガス、処理油、廃アルカリ、処理水が排出される。

処理土中の BHC は 0.00003~0.00031mg/kg (溶出: <0.6 μg/L)、DDT 類は 0.00004mg/kg (溶出: <4 μg/L)、ダイオキシン類濃度は 11pg-TEQ/g であり、それ以外は定量下限値未満であった。

処理後排ガス中の BHC は 0.0000065mg/m³N、水銀は 0.002~0.004mg/m³N、ダイオキシン類濃度は 0.0082pg-TEQ/m³N であり、それ以外は定量下限値未満であった。

処理油 (SP 法) 中の POPs 農薬は全成分ともに定量下限値未満で、ダイオキシン類濃度も定量下限値未満であった。

廃アルカリ (SP 法) 中の BHC は 0.00000026mg/L、ダイオキシン類濃度は 0.083pg-TEQ/L であり、それ以外は定量下限値未満であった。

処理水中の POPs 農薬は全成分ともに定量下限値未満であり、ダイオキシン類濃度は 0.0042pg-TEQ/L であった。

	<p>処理後の各 POPs 農薬類はすべて農薬環境管理指針値以下であり、また、ダイオキシン類も大気・水質排出基準値以下であった。</p> <p>⑥経済性 汚染土壌 25,000t を処理規模 24t/日で 5 年間で処理することを想定したときの処理コストは 139,000 円/ t である。</p>
検討会評価	<p>試料土壌から POPs 農薬成分は BHC、エンドリン、DDT 類の 3 物質のみが検出された。4RUN を行ったが、分解率は、BHC 93%以上(定量下限値未満を 0 として計算：99.998%~100%)、エンドリン 89%以上(定量下限値未満を 0 として計算：100%)、DDT 類 24%以上(定量下限値未満を 0 として計算：99.95%)であった。</p> <p>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。ダイオキシン類については、土壌環境基準以下であるが処理後増加した。この要因は、処理前後の異性体分布パターンより、以前に実施した PCB 汚染物処理実験時のコンタミネーションによるものと判断された。</p>

<参考：農薬環境管理指針値>

物質	処理後土壌(mg/l)		排ガス(mg/m ³)		処理水(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	<0.6×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	<0.075×10 ⁻³	0.3×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³
	<0.6×10 ⁻³		<0.075×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.6×10 ⁻³		<0.075×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.6×10 ⁻³		0.0065×10 ⁻³		<0.0001×10 ⁻³	
DDT類	<4×10 ⁻³	12.5×10 ⁻³	<0.6×10 ⁻³	1.7×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	12.5×10 ⁻³
	<4×10 ⁻³		<0.6×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<4×10 ⁻³		<0.6×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<4×10 ⁻³				<0.0002×10 ⁻³	
アルドリ	<0.1×10 ⁻³	0.3×10 ⁻³	<0.015×10 ⁻³	0.03×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	0.3×10 ⁻³
	<0.1×10 ⁻³		<0.015×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.1×10 ⁻³		<0.015×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.1×10 ⁻³		<0.002×10 ⁻³		<0.0001×10 ⁻³	
エンドリン	<0.5×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	0.1×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³
	<0.5×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.5×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.5×10 ⁻³		<0.008×10 ⁻³		<0.0004×10 ⁻³	
デイルドリ	<0.1×10 ⁻³	0.3×10 ⁻³	<0.015×10 ⁻³	0.03×10 ⁻³	<0.1×10 ⁻³	0.3×10 ⁻³
	<0.1×10 ⁻³		<0.015×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.1×10 ⁻³		<0.015×10 ⁻³		<0.1×10 ⁻³	
	<0.1×10 ⁻³		<0.004×10 ⁻³		<0.0002×10 ⁻³	
総水銀*	<0.5×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³	2×10 ⁻³	0.04×10 ⁻³	<0.5×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³
	<0.5×10 ⁻³		2×10 ⁻³			
	<0.5×10 ⁻³		4×10 ⁻³			
	<0.2×10 ⁻³		4×10 ⁻³			

* 土壌濃度：土壌環境基準、大気中濃度：環境中の有害物質による健康リスクの低減を図るための指針、環境水中濃度：水質環境基準

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 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 0.0033×10^{-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 0.0026×10^{-3} mg/m³、ディルドリンは 0.0002×10^{-3} mg/m³、ダイオキシン類は 0.013ng-TEQ/m³N 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/m³ 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	0.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	0.0026×10^{-3}	0.3×10^{-3}	0.0033×10^{-3}	2.5×10^{-3}
	0.2×10^{-3}					
DDT	$<0.1 \times 10^{-3}$	12.5×10^{-3}	$<0.0004 \times 10^{-3}$	1.7×10^{-3}	$<0.00006 \times 10^{-3}$	12.5×10^{-3}
	$<0.1 \times 10^{-3}$					
アルドリ	—	0.3×10^{-3}	$<0.00005 \times 10^{-3}$	0.03×10^{-3}	$<0.02 \times 10^{-3}$	0.3×10^{-3}
エンドリン	$<0.03 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}	$<0.0002 \times 10^{-3}$	0.1×10^{-3}	$<0.02 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}
	$<0.03 \times 10^{-3}$					
ディルドリン	$<0.03 \times 10^{-3}$	0.3×10^{-3}	0.0002×10^{-3}	0.03×10^{-3}	$<0.02 \times 10^{-3}$	0.3×10^{-3}
	$<0.03 \times 10^{-3}$					
総水銀	$<0.5 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}	$<0.1 \times 10^{-3}$	0.04×10^{-3}	$<0.5 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}
	$<0.5 \times 10^{-3}$					

*：測定は1回、上段：10回抽出、下段：30回抽出