

. 還元加熱法と金属ナトリウム分散体法 との組合せ処理法

(株)神鋼環境ソリューション

1. 技術の概要

(1) 技術名

「還元加熱法と金属ナトリウム分散体法との組合せ処理法」

(2) 適用濃度範囲

特に制限なし

(3) 適用土質及び性状

特に制限無し

(4) 処理能力

定格 100kg/h

(含水率・汚染対象・汚染濃度により変更)

(5) 用地面積

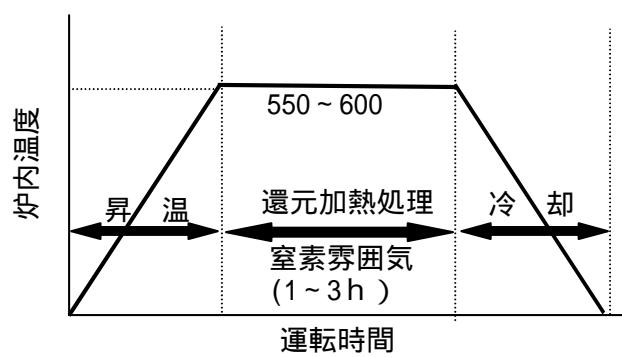
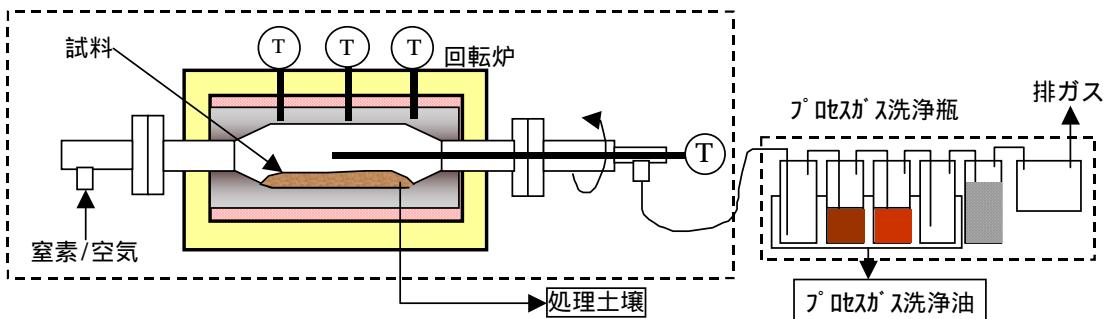
227 m² (9.2m × 24.7m)

(6) 技術の原理

1) 還元加熱技術

還元加熱法の模式図を図 1.1 に示す。還元加熱法では土壤など汚染物を炉内に投入し、内部を窒素雰囲気（酸素欠乏状態）の還元状態として加熱・恒温処理することでダイオキシン類を熱分解する。還元加熱炉のプロセスガス中に含まれるダイオキシン類は油洗浄装置（オイルスクラバー）によってトラップされる。

還元加熱法における温度履歴を図 1.2 に示す。土壤は昇温された後、窒素雰囲気下にて約 500 ~ 600 ℃、1 ~ 3 時間加熱することで、ダイオキシン類が熱分解されて無害化される。



2) 金属ナトリウム分散体法の原理

金属ナトリウム分散体法（SP法）の模式図を図1.3に示す。プロセスガス洗浄油に含まれるダイオキシン類は金属ナトリウム分散体法により浄化される。金属ナトリウムを微粒子状にして油に分散させたものを反応薬剤とし、プロセスガス洗浄油と反応槽内で混合させ脱塩素・無害化する。SP法は100℃以下と比較的低温でダイオキシン類を分解できる、実績のあるプロセスとして知られている。

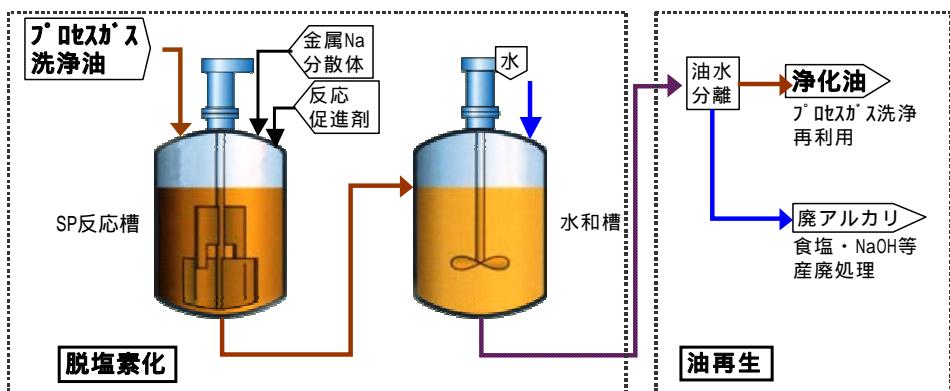


図1.3 金属ナトリウム分散体法の模式図

2. 実証調査について

(1) 実証調査の目的

本報告書は還元加熱法と金属ナトリウム分散体法の組み合わせ（以下本法）によるダイオキシン類汚染土壌の無害化の技術確立調査結果を報告するものである。

本報告書では、より実用に即した100kg/hr規模連続実証装置（以下本装置）を用いて本法の有効性を確認するとともに実証調査を通じて得られた知見に基づき、安全確実かつ低コストなダイオキシン類無害化技術の実用化検討を行った。

(2) 実証調査の方法

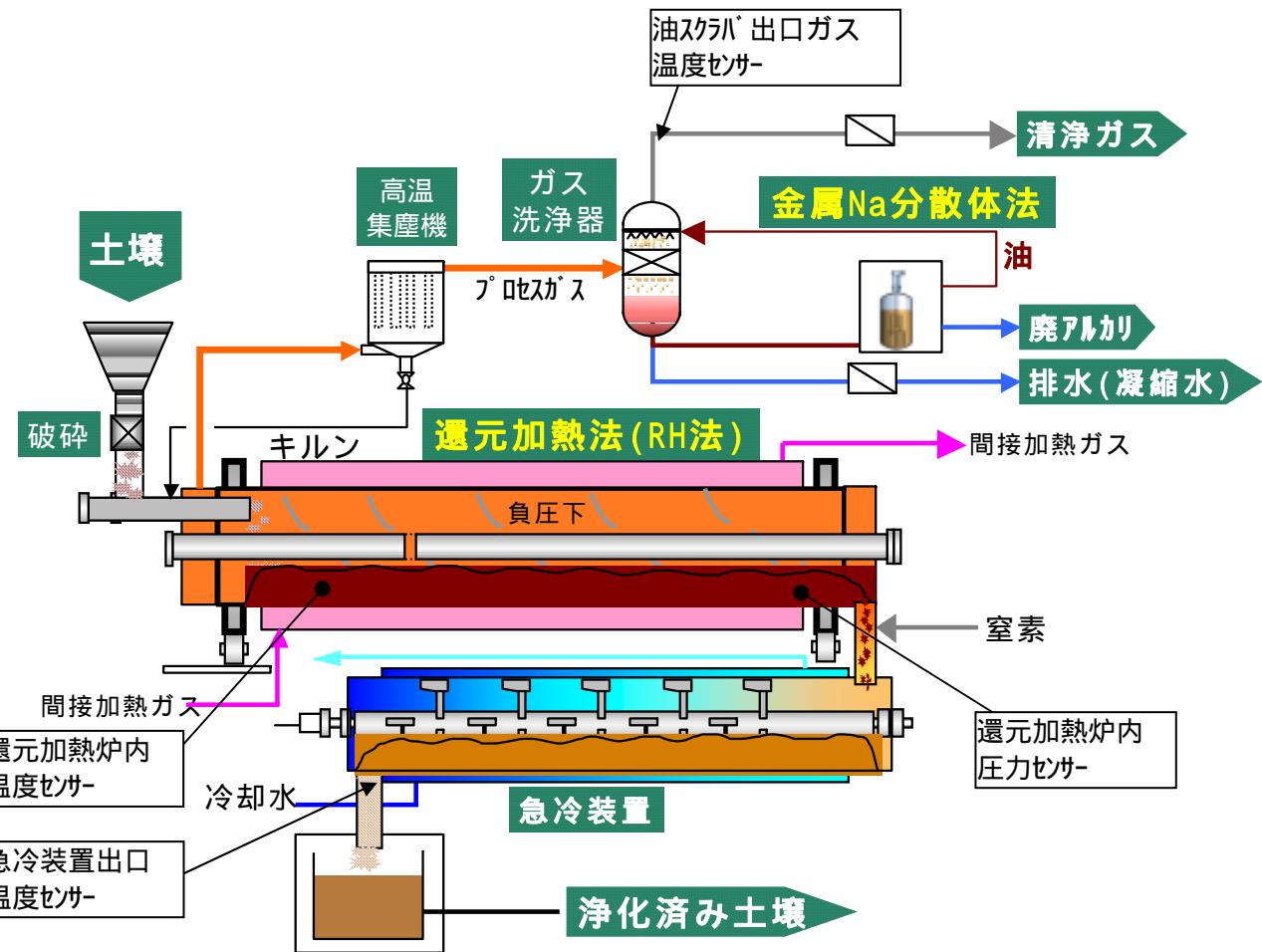
本システムは土壌や底質などを低酸素雰囲気下で加熱することによりダイオキシン類が脱離・分解されることを利用して土壌を浄化する方法である。

汚染土壌はスクリーンなどを経て間接加熱炉に投入され、低酸素雰囲気下で還元加熱処理された後、ダイオキシン類の再合成を防ぐため土壌を急冷し排出基準まで浄化する。

低酸素雰囲気を維持するために炉に入れられたプロセスガスは、炉を通過後ダイオキシン類を含むため、油を用いたプロセスガス洗浄装置で排出基準値以下に浄化した後、活性炭フィルターを介して放出する。

プロセスガス洗浄油中に捕捉されたダイオキシン類は金属ナトリウム分散体を用いて無害化する。油水分離後に金属ナトリウム分散体を添加し、ダイオキシン類とナトリウム微粒子の反応により脱塩素化される。浄化された油はプロセスガス洗浄に再利用する。

実証装置のフロー、無害化設備の概念などを以下に示す。



処理量	100 kg/h ^注
汚染対象	ダイオシン類、PCB
装置サイズ	10m × 24m × 6m
運転員	5 人
運転時間	8 時間/日
灯油	10 L/h
洗浄油	0.2 L/24h
水	1.2 m ³ /h
電気	87 kW(定格)

注:含水率によって処理量変動

項目	単位	目的
還元加熱炉内温度		無害化条件の運転監視
急冷装置出口温度		急冷装置の運転監視
オイルスクラバ 出口温度		運転監視
還元加熱炉内圧力	kPa	還元加熱炉内の気密監視(制御目標)

図 2.1 実証装置のフロー

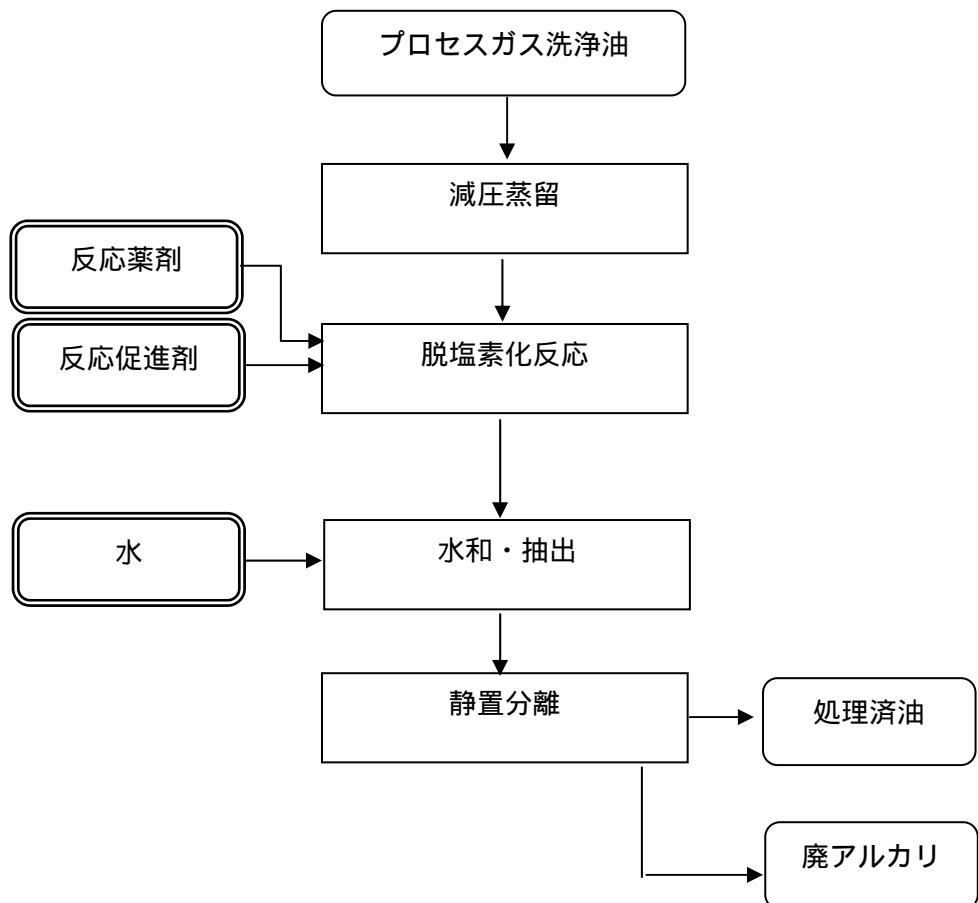


図 2.2 プロセスガス洗浄油の脱塩素化処理フロー

(3)還元加熱法

1)運転条件

表 2.1 汚染土壤の性状

対象物	ダイオキシン類汚染土壤
ダイオキシン類濃度	1,100pg-TEQ/g ~ 3,100pg-TEQ/g
含水率	10% ~ 20%

Run1 から Run4 まで加熱温度と充填量の影響を調査した。Run5 は長時間の連続試験を行った。

表 2.2 運転条件と処理サンプル量

RUN	充填量	処理温度	温度保持時間	投入時間	処理速度	総運転時間*	処理量
-	-		h	h	kg/h	h	kg
1	標準	550	1	5	65	8	325
2	標準	500	1	5	65	8	325
3	1.5倍	550	1	5	100	8	500
4	1.5倍	500	1	5	100	8	500
5	標準	550	1	12	65	15	780
合計							2,430

* : 総運転時間 : 試料土壤を炉に投入から昇温、処理、降温まで

表 2.3 運転条件の考え方

項目	設定条件		目的と期待できる成果
処理温度	500 、 550		処理温度によるダイオキシン類の分解率を確認
充填量	標準	1.5倍	還元加熱炉の充填率は過去のバッチ試験機の知見より定めたが、連続型炉の場合さらに充填率の向上が見込まれ、炉の充填率を高めることによりイニシャルコストの低減効果が期待できる

2)モニタリング

運転中は実証装置各部を監視し、設定通り安全運転管理をするとともに、供試する土壌、ならびに設備外に排出する排ガス、排水、廃油等の分析を行い各種基準を満足することを確認した。実証施設内の作業環境について、作業前、作業中、作業後についてもモニタリングを行った。

3. 実証調査結果

3.1 試験に用いた試料の性状

試験に用いた試料の性状を表 3.1 に示す。試料は 2 力所から採取したため、それぞれについて重金属の含有量を測定した。ただし、ダイオキシン類は微量であるためそれぞれの Run 毎に分析を実施した。重金属類は砒素、水銀がわすかに含まれていた。今回用いた試料は焼却場付近から回収された土壌であることから、焼却灰由来であると考えられた。試料のダイオキシン類濃度毒性等量値は 1,100pg-TEQ/g から 3,100pg-TEQ/g であった。

試料 1 (Run1 ~ Run3 の試料)についてのみ汚染土壌に関する溶出試験全項目を実施した。表 3.2 に示すように、有害物質の溶出試験結果は全て基準を満たした。

表 3.1 試料の性状

試料番号	-	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
試料投入時間	h	4.5	5	5	3.3	12.5
試料量	kg	185	292	495	295	700
加熱時間	h	1	1	1	1	1
処理温度		550	500	550	500	550
含水率	%	11.3	-	-	8.3	-
強熱減量	mg/kg	34,600	-	-	-	-
ジオキシム及びその化合物	mg/kg	<0.5	-	-	< 0.5	-
六価クロム	mg/kg	< 2.9	-	-	< 7.2	-
水銀及びその化合物	mg/kg	< 0.05	-	-	< 0.05	0.29
セレン及びその化合物	mg/kg	< 0.05	-	-	< 0.05	-
鉛及びその化合物	mg/kg	< 10	-	-	< 10	-
砒素及びその化合物	mg/kg	0.14	-	-	0.12	-
ダイオキシン類濃度 実測値	[pg/g]	90,000	88,000	75,000	220,000	190,000
内訳	PCDFs	70,000	69,000	59,000	170,000	150,000
	PCDDs	18,000	17,000	14,000	43,000	38,000
	コボラ-PCB	2,100	2,100	1,600	2,600	3,300
ダイオキシン類濃度 毒性等量	[pg-TEQ/g]	1,300	1,300	1,100	3,100	2,700
内訳	PCDFs	1,000	1,000	870	2,500	2,200
	PCDDs	210	210	180	520	460
	コボラ-PCB	14	15	11	28	31

表3.2 試料1の土壤汚染項目溶出試験結果

環告18号溶出試験項目	単位	土壤	溶出量基準
カドミウム及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.001	0.01
全クロム	[mg/L-検液]	< 0.005	0.05(六価クロム)
シマジン	[mg/L-検液]	< 0.0003	0.003
シアノ化合物	[mg/L-検液]	不検出(< 0.010)	検出されないこと
チオベンカルブ	[mg/L-検液]	< 0.002	0.02
四塩化炭素	[mg/L-検液]	< 0.002	0.002
1,2-ジクロロエタン	[mg/L-検液]	< 0.004	0.004
1,1-ジクロロエチレン	[mg/L-検液]	< 0.02	0.02
シス-1,2-ジクロロエチレン	[mg/L-検液]	< 0.04	0.4
1,3-ジクロロプロパン	[mg/L-検液]	< 0.002	0.002
ジクロロメタン	[mg/L-検液]	< 0.02	0.02
水銀及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.0001	0.0005
セレン及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.001	0.1
テトラクロロエチレン	[mg/L-検液]	< 0.001	0.01
チウラム	[mg/L-検液]	< 0.0006	0.006
1,1,1-トリクロロエタン	[mg/L-検液]	< 0.3	1
1,1,2-トリクロロエタン	[mg/L-検液]	< 0.006	0.006
トリクロロエチレン	[mg/L-検液]	< 0.03	0.03
鉛及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.001	0.01
砒素及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.001	0.01
ふつ素及びその化合物	[mg/L-検液]	< 0.1	0.8
ベンゼン	[mg/L-検液]	< 0.01	0.01
ほう素及びその化合物	[mg/L-検液]	0.01	1
ポリ塩化ビフェニル	[mg/L-検液]	不検出(< 0.0005)	検出されないこと
有機燐又はその化合物	[mg/L-検液]	不検出(< 0.01)	検出されないこと

3.2 土壤の浄化結果

3.2.1 処理後土壤のダイオキシン類分析結果

定常状態での処理性能を確認するため、装置運転の初期、中間、終期の3回についてサンプリングを行いダイオキシン類の分析を実施した。サンプリングタイミングのイメージを図3.1に示す。処理後aは運転開始後の試料、処理後bは運転中の試料、処理後cは運転終了時の試料である。

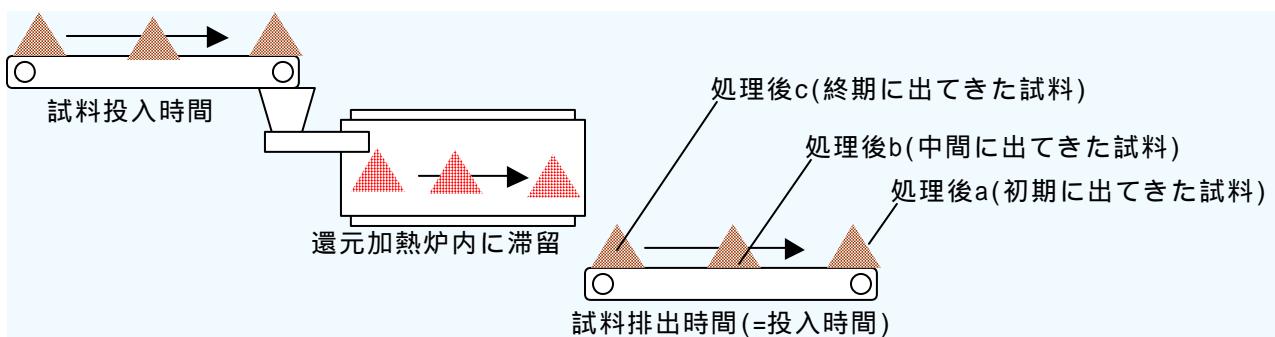


図3.1 サンプリングタイミングのイメージ

ダイオキシン類分析結果を表3.3に示す。Run1からRun5において、処理後のダイオキシン類実測濃度は0.6pg/gから12pg/gを示した。処理後のダイオキシン類濃度毒性等量値は0から0.029pg-TEQ/gを示し、環境基準値以下まで浄化できることを確認した。

表 3.3 土壤のダイオキシン類分析結果

項目		処理前	処理後a	処理後b	処理後c
Run 1	ダイオキシン類濃度 実測値 [pg/g]	90,000	0.6	1.1	0.5
	内訳	PCDFs 70,000	N.D.	N.D.	N.D.
		PCDDs 18,000	N.D.	N.D.	N.D.
		コフ [®] オ-PCB 2,100	0.6	1.1	0.5
	ダイオキシン類濃度 毒性等量 [pg-TEQ/g]	1,300	0	0	0
	内訳	PCDFs 1,000	0	0	0
		PCDDs 210	0	0	0
		コフ [®] オ-PCB 14	0	0	0
	項目	処理前	処理後a	処理後b	処理後c
Run 2	ダイオキシン類濃度 実測値 [pg/g]	88,000	3.6	1.1	0.5
	内訳	PCDFs 69,000	N.D.	N.D.	N.D.
		PCDDs 17,000	N.D.	N.D.	N.D.
		コフ [®] オ-PCB 2,100	3.6	1.1	0.5
	ダイオキシン類濃度 毒性等量 [pg-TEQ/g]	1,300	0.00033	0	0
	内訳	PCDFs 1,000	0	0	0
		PCDDs 220	0	0	0
		コフ [®] オ-PCB 15	0.00033	0	0
	項目	処理前	処理後a	処理後b	処理後c
Run 3	ダイオキシン類濃度 実測値 [pg/g]	75,000	N.D.	0.3	0.5
	内訳	PCDFs 59,000	N.D.	N.D.	N.D.
		PCDDs 14,000	N.D.	N.D.	N.D.
		コフ [®] オ-PCB 1,600	N.D.	0.3	0.5
	ダイオキシン類濃度 毒性等量 [pg-TEQ/g]	1,100	0	0	0
	内訳	PCDFs 870	0	0	0
		PCDDs 180	0	0	0
		コフ [®] オ-PCB 11	0	0	0
	項目	処理前	処理後a	処理後b	処理後c
Run 4	ダイオキシン類濃度 実測値 [pg/g]	220,000	7.2	7.9	8.5
	内訳	PCDFs 170,000	6.7	7.5	8.2
		PCDDs 43,000	N.D.	N.D.	N.D.
		コフ [®] オ-PCB 2,600	0.5	0.4	0.3
	ダイオキシン類濃度 毒性等量 [pg-TEQ/g]	3,100	0.022	0	0.021
	内訳	PCDFs 2,500	0.022	0	0.021
		PCDDs 520	0	0	0
		コフ [®] オ-PCB 28	0	0	0
	項目	処理前	処理後a	処理後b	処理後c
Run 5	ダイオキシン類濃度 実測値 [pg/g]	190,000	12	2.2	N.D.
	内訳	PCDFs 150,000	12.0	2.2	N.D.
		PCDDs 38,000	N.D.	N.D.	N.D.
		コフ [®] オ-PCB 3,300	N.D.	N.D.	N.D.
	ダイオキシン類濃度 毒性等量 [pg-TEQ/g]	2,700	0.029	0	0
	内訳	PCDFs 2,200	0.029	0	0
		PCDDs 460	0	0	0
		コフ [®] オ-PCB 31	0	0	0

3.2.2 ダイオキシン類の物質収支

ダイオキシン類の物質収支を計算した。測定対象ポイントを図 3.2 に示す。還元加熱炉でのダイオキシン類分解率を次式で計算した。

$$\text{分解率} = \{ 1 - \text{残留 DXNs 量} / \text{汚染土壤中 DXNs 量} \} \times 100 \quad [\%]$$

$$\text{残留 DXNs 量} = \text{処理土中 DXNs 量} + \text{プロセスガス中 DXNs 量}$$

ダイオキシン類の物質収支を表 3.4 に示す。還元加熱処理による分解率は 99.99% 以上となった。

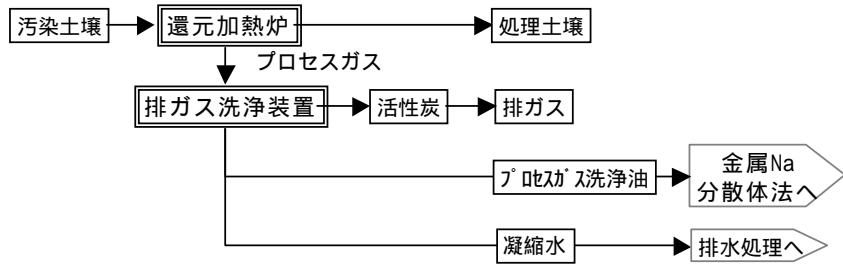


図 3.2 ダイオキシン類の測定対象ポイント

表 3.4 ダイオキシン類の物質収支

Run 1	単位	土壤 処理前	土壤 処理後	プロセスガス m ³	還元加熱 分解率	排ガス m ³	プロセスガス 洗浄油 pg/L	凝縮水 L
量	kg	185	146	440	-	440	68.8	7
ダイオキシン類	濃度 pg/g	90,000	0.73	5.3 (ng/m ³)	-	1.1 (ng/m ³)	40	420 (pg/L)
実測値	量 ng	16,650,000	107	2,332	-	484	2,752	2.94
	収支	100%	0.0006%	0.0140%	99.9854%	0.0029%	0.0165%	< 0.0001%
ダイオキシン類	濃度 pg-TEQ/g	1,300	0.0	0.031 (ng-TEQ/m ³)	-	0.014 (ng-TEQ/m ³)	0.003	1.3 pg-TEQ/L
毒性等量	量 ng-TEQ	240,500	0	13.6	-	6.16	0.21	0.0091
	収支	100%	0.0000%	0.0057%	99.9943%	0.0026%	< 0.0001%	< 0.0001%
Run 2	単位	土壤 処理前	土壤処理	プロセスガス m ³	還元加熱 分解率	排ガス m ³	プロセスガス 洗浄油 pg/L	凝縮水 L
量	kg	292	188	480	-	480	68.8	14
ダイオキシン類	濃度 pg/g	88,000	1.7	6.2 (ng/m ³)	-	0.7 (ng/m ³)	50	3,500 (pg/L)
実測値	量 ng	25,696,000	326	2,976	-	326	3,440	49.00
	収支	100%	0.0013%	0.0116%	99.9872%	0.0013%	0.0134%	0.0002%
ダイオキシン類	濃度 pg-TEQ/g	1,300	0.0	0.045 (ng-TEQ/m ³)	-	0.009 (ng-TEQ/m ³)	0.006	4.8 pg-TEQ/L
毒性等量	量 ng-TEQ	379,600	0	21.6	-	4.37	0.41	0.0672
	収支	100%	0.000001%	0.0057%	99.9943%	0.0012%	0.0001%	< 0.0001%
Run 3	単位	土壤 処理前	土壤処理	プロセスガス m ³	還元加熱 分解率	排ガス m ³	プロセスガス 洗浄油 pg/L	凝縮水 L
量	kg	495	354	460	-	460	68.8	51
ダイオキシン類	濃度 pg/g	75,000	0.27	22.0 (ng/m ³)	-	0.8 (ng/m ³)	70	1,100 (pg/L)
実測値	量 ng	37,125,000	94	10,120	-	382	4,816	56.10
	収支	100%	0.0003%	0.0273%	99.9725%	0.0010%	0.0130%	0.0002%
ダイオキシン類	濃度 pg-TEQ/g	1,100	0.0	0.120 (ng-TEQ/m ³)	-	0.010 (ng-TEQ/m ³)	0.005	0.8 pg-TEQ/L
毒性等量	量 ng-TEQ	544,500	0	55.2	-	4.60	0.34	0.0398
	収支	100%	0.0000%	0.0101%	99.9899%	0.0008%	< 0.0001%	< 0.0001%
Run 4	単位	土壤 処理前	土壤処理	プロセスガス m ³	還元加熱 分解率	排ガス m ³	プロセスガス 洗浄油 pg/L	凝縮水 L
量	kg	295	171	340	-	340	68.8	39
ダイオキシン類	濃度 pg/g	220,000	7.9	20.0 (ng/m ³)	-	1.4 (ng/m ³)	20	490 (pg/L)
実測値	量 ng	64,900,000	1,345	6,800	-	476	1,376	19.11
	収支	100%	0.0021%	0.0105%	99.9874%	0.0007%	0.00212%	< 0.0001%
ダイオキシン類	濃度 pg-TEQ/g	3,100	0.014	0.083 (ng-TEQ/m ³)	-	0.017 (ng-TEQ/m ³)	0	2.8 pg-TEQ/L
毒性等量	量 ng-TEQ	914,500	1.7	28.2	-	5.78	0	0.1092
	収支	100%	0.0002%	0.0031%	99.9967%	0.0006%	< 0.0001%	< 0.0001%
Run 5	単位	土壤 処理前	土壤処理	プロセスガス m ³	還元加熱 分解率	排ガス m ³	プロセスガス 洗浄油 pg/L	凝縮水 L
量	kg	700	601	1,200	-	1,200	68.8	72
ダイオキシン類	濃度 pg/g	190,000	4.7	6.8 (ng/m ³)	-	0.4 (ng/m ³)	70	3,600 (pg/L)
実測値	量 ng	133,000,000	2,845	8,160	-	516	4,816	259.70
	収支	100%	0.0021%	0.0061%	99.9917%	0.0004%	0.0036%	0.0002%
ダイオキシン類	濃度 pg-TEQ/g	2,700	0.010	0.032 (ng-TEQ/m ³)	-	0.00014 (ng-TEQ/m ³)	0.0050	1.1 pg-TEQ/L
毒性等量	量 ng-TEQ	1,890,000	6.0	38.4	-	0.17	0.34	0.0794
	収支	100%	0.0003%	0.0020%	99.9977%	< 0.0001%	< 0.0001%	< 0.0001%

3.2.3 還元加熱処理による副生成物発生の可能性調査

ダイオキシン類の分解副生成物について HRGC/HRMS 法により調査した。処理土壤、凝縮水およびプロセスガス洗浄油の定性分析結果を表 3.5、表 3.6 に示す。

処理土壤に検出された副生成物の主成分はビベンジル、2-メチルフェニルトルエン、メチルエチルケトンなどであった。SIM 法により 2~6 塩素化のクロロベンゼン類が検出されないことを確認した。

凝縮水には主として直鎖の炭化水素が含まれた。土壤に多く含まれた化合物であるビベンジル、2-メチルフェニルトルエンも検出された。SIM 法により 2~6 塩素化のクロロベンゼン類が検出されないことを確認した。

プロセスガス洗浄油の TIC は油類のプロードなピークのため、副生成物の同定は困難であったが、2~6 塩素化クロロベンゼン類は検出されないことを確認した。

表 3.5 処理土壤の定性分析結果

ピーカー No.	物質
1~3	直鎖炭化水素
4	2-プロピル-テトラヒドロピラン
5~7	o-,m-,p-メチルエチルケトン
8	直鎖炭化水素
9	1,2,3,4-テトラヒドロ-1,1,6-トリメチルナフタレン
10	シロキサン
11	メチルヘキシリベンゼン
12	1,2,3,4-テトラヒドロ-1,4,6-トリメチルナフタレン
13、14	ジメチルビフェニル
15	ビベンジル
16	メチルフェニルトルエン
17、18	キシレン化合物
19	フルオレン類

表 3.6 凝縮水の定性分析結果

ピーカー No.	物質
1~3	直鎖炭化水素
4	1-エチル-2-メチルシクロヘキサノール
5、6	シロキサン類
7	直鎖炭化水素
8	ビフェニル
9	シロキサン類
10	直鎖炭化水素
11	安息香酸類
12	ビベンジル
13、14	メチルフェニルトルエン
15	直鎖炭化水素
16	ビフェニル類
17	キシレン化合物
18	直鎖炭化水素
19	フタル酸エステル
20	直鎖炭化水素

3.2.4 土壤中の重金属

土壤中の重金属類について「環境省告示第18号」に基づいて実施した溶出試験結果を表3.7に、「環境省告示第19号」に基づいて実施した含有量試験結果を表3.8に示す。

還元加熱処理後の土壤の重金属はいずれも溶出基準値以下を示した。含有量試験では砒素が検出された。以上から今回の試料に含まれる重金属は少ないか不溶性の物が多く、還元加熱処理により溶出しないことを確認した。

表3.7 重金属溶出試験結果

分析項目 対象	カドミウム及び その化合物 mg/L	六価クロム 化合物 mg/L	水銀及びそ の化合物 mg/L	セレン及びそ の化合物 mg/L	鉛及びそ の化合物 mg/L	砒素及び その化合 物mg/L
処理 前	Run1 ~ Run3 < 0.001	< 0.01	< 0.0001	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Run4, Run5 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
処理 後	Run1 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Run2 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Run3 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Run4 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	Run5 < 0.001	< 0.01	< 0.0005	< 0.01	< 0.01	< 0.01
溶出量 基準値	0.01	0.05	0.0005	0.01	0.01	0.01

表3.8 重金属含有量試験結果

分析項目 対象	カドミウム及び その化合物 mg/kg	六価クロム 化合物 mg/kg	水銀及びそ の化合物 mg/kg	セレン及びそ の化合物 mg/kg	鉛及びそ の化合物 mg/kg	砒素及びそ の化合物 mg/kg
処理 前	Run1 ~ Run3 < 0.5	< 2.9	< 0.05	< 0.05	< 10	0.14
	Run4 ~ Run5 < 0.5	< 7.2	0.29	< 0.05	< 10	0.12
処理 後	Run1 < 0.5	< 6.7	< 0.05	< 0.05	< 10	0.27
	Run2 < 0.5	< 6.7	< 0.05	< 0.05	< 10	0.24
	Run3 < 0.5	< 6.7	< 0.05	< 0.05	< 10	0.29
	Run4 < 0.5	< 6.7	< 0.05	< 0.05	< 10	0.30
	Run5 < 0.5	< 6.7	< 0.05	< 0.05	< 10	0.35

3.3 ガス、油、水の処理結果

還元加熱炉のプロセスガス処理フローを図3.3に示す。プロセスガス中に含まれるダイオキシン類は油洗浄装置で捕捉、ダイオキシン類を含む油は金属ナトリウム分散体法で処理し、凝縮水は活性炭処理を実施した。

プロセスガスのダイオキシン類濃度を表3.9に示す。プロセスガス洗浄装置と活性炭処理後のガス中ダイオキシン類濃度の最高値はRun4の0.017pg-TEQ/Nm³であり、すべて排出基準の0.1ng-TEQ/Nm³以下であった。

プロセスガス中の重金属類分析結果を表3.10に示す。Run1においてプロセスガス中に六価クロムが定量下限値0.005mg/Nm³検出されたが、他のRunにおいては検出されていないこと、また加熱温度からプロセスガスに含まれるとは考え難いこと、他の重金属類は含まれていないこと等から、サンプリング過程でのコンタミネーションと解釈される。

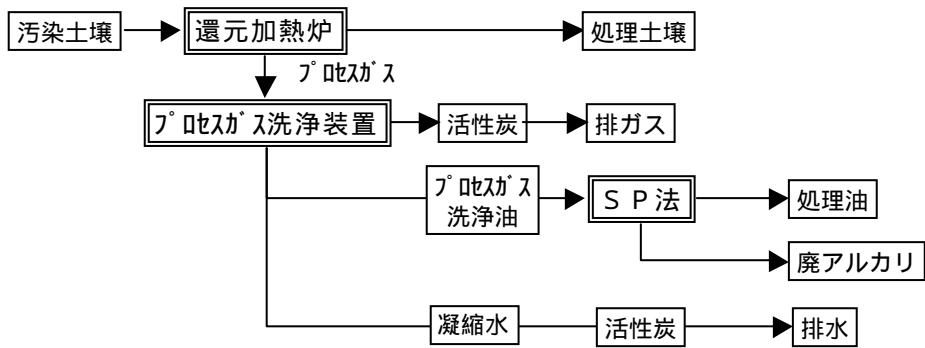


図 3.3 排出物の処理フロー

表 3.9 プロセスガス中のダイオキシン類濃度

項目	単位	Run1		Run2		Run3		Run4		Run5	
		油 洗浄前	活性炭 処理後								
実測濃度	ng/Nm ³	5.3	1.1	6.2	0.68	22	0.83	20	1.4	6.8	0.43
毒性等量	ng-TEQ/Nm ³	0.031	0.014	0.045	0.0091	0.12	0.010	0.083	0.017	0.032	0.00014

表 3.10 プロセスガス中の重金属含有量

分析項目 対象	カドミウム及び その化合物	六価クロム 化合物	水銀及び その化合物	セレン及び その化合物	鉛及び その化合物	砒素及び その化合物
	mg/Nm ³					
処理 後	Run1	< 0.005	0.005	< 0.001	< 0.005	< 0.0005
	Run2	< 0.005	< 0.005	< 0.001	< 0.005	< 0.0005
	Run3	< 0.005	< 0.005	< 0.001	< 0.005	< 0.0005
	Run4	< 0.005	< 0.005	< 0.001	< 0.005	< 0.0005
	Run5	< 0.005	< 0.005	< 0.001	< 0.005	< 0.0005

洗浄油の金属ナトリウム分散体法処理結果を表 3.11 に示す。実際に連続的に長時間処理する場合は処理前濃度が高くなり分解率も向上するはずであるが、今回の実証調査ではプロセスガス中のダイオキシン類が少ないため、処理前油に含まれるダイオキシン類量が少なくなり、SP 法の分解率が低くなかった。

処理後の油のダイオキシン類濃度は 0.012pg-TEQ/g と管理基準（特別管理産業廃棄物）3ng-TEQ/g 以下であった。生成廃アルカリに含まれるダイオキシン類は 30pg-TEQ/L と管理基準（特別管理産業廃棄物）100pg-TEQ/L 以下であった。

処理後油の重金属分析結果を表 3.12 に、生成する廃アルカリの重金属分析結果を表 3.13 に示す。

凝縮水の活性炭処理結果を表 3.14 に示す。分析に必要な試料量の関係から、処理については Run1 から Run5 の凝縮水を混合し、活性炭処理した。処理前濃度については各 Run の濃度と量から算出した。処理排水は 0.0015pg-TEQ/L と排水基準 10pg-TEQ/L 以下であった。処理排水の水質分析結果は表 3.15 に示すように排水基準値を充たし、放流可能な水質であることを確認した。

熱風炉（灯油バーナー）排ガスの大気汚染防止項目分析結果を表 3.16 に示す。窒素酸化物、硫黄酸化物ともに低濃度であり、排出基準を満足した。

表 3.11 油のダイオキシン類分析結果

項目	単位	処理前油	処理後油	廃アルカリ
実測濃度	ng/g	0.25	0.12	2.2 ng/L
毒性等量	pg-TEQ/g	0.019	0.012	30 pg-TEQ/L

表 3.12 S P 法処理油の重金属分析結果

分析項目	単位	処理油	基準値
カドミウム及びその化合物	mg/kg	< 0.02	1
六価クロム化合物	mg/kg	< 0.1	5
水銀及びその化合物	mg/kg	< 0.05	0.05
セレン及びその化合物	mg/kg	< 0.1	1
鉛及びその化合物	mg/kg	< 0.1	1
砒素及びその化合物	mg/kg	< 0.1	1

表 3.13 S P 法の廃アルカリに含まれる重金属の分析結果

分析項目	単位	廃アルカリ	基準値
カドミウム及びその化合物	mg/L	< 0.01	1
六価クロム化合物	mg/L	< 0.1	5
水銀及びその化合物	mg/L	< 0.0005	0.05
セレン及びその化合物	mg/L	< 0.005	1
鉛及びその化合物	mg/L	< 0.1	1
砒素及びその化合物	mg/L	< 0.005	1

表 3.14 凝縮水のダイオキシン類分析結果

項目	単位	処理前	活性炭処理後
実測濃度	pg/L	2,100	12
毒性等量	pg-TEQ/L	1.6	0.0015

処理前濃度は各Run毎の凝縮水を合算し、濃度は算術値

表 3.15 処理排水の水質分析結果

排水基準	単位	処理排水	基準
カドミウム及びその化合物	[mg/L]	< 0.01	0.1
シアン化合物	[mg/L]	< 0.005	1
有機燐化合物	[mg/L]	< 0.1	1
鉛及びその化合物	[mg/L]	< 0.1	0.1
六価クロム化合物	[mg/L]	< 0.04	0.5
砒素及びその化合物	[mg/L]	< 0.001	0.1
水銀及びアルキル水銀及び その他の水銀化合物	[mg/L]	< 0.0005	0.005
アルキル水銀化合物	[mg/L]	不検出 < 0.0005	検出されないこと
ポリ塩化ビフェニル	[mg/L]	< 0.0005	0.003
トリクロロエチレン	[mg/L]	< 0.03	0.3
テトラクロロエチレン	[mg/L]	< 0.01	0.1
ジクロロメタン	[mg/L]	< 0.02	0.2
四塩化炭素	[mg/L]	< 0.002	0.02
1,2-ジクロロエタン	[mg/L]	< 0.004	0.04
1,1-ジクロロエチレン	[mg/L]	< 0.02	0.2
シス-1,2-ジクロロエチレン	[mg/L]	< 0.04	0.4
1,1,1-トリクロロエタン	[mg/L]	< 0.3	3
1,1,2-トリクロロエタン	[mg/L]	< 0.006	0.06
1,3-ジクロロベンゼン	[mg/L]	< 0.002	0.02
チウラム	[mg/L]	< 0.006	0.06
シマジン	[mg/L]	< 0.003	0.03
チオベンカルブ	[mg/L]	< 0.02	0.2
ベンゼン	[mg/L]	< 0.01	0.1
セレン及びその化合物	[mg/L]	0.001	0.1
ほう素及びその化合物	[mg/L]	0.13	10(海域以外)
ふつ素及びその化合物	[mg/L]	0.33	8(海域以外)
アンモニア、アンモニウム化合物、 亜硝酸化合物及び硝酸化合物	[mg/L]	20	アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計 100mg/L
水素イオン濃度 [pH]	-	7.5	5.8 ~ 8.6
生物化学的酸素要求量 [BOD]	[mg/L]	< 5	排水基準 160(1日平均120)
化学的酸素要求量 [COD Mn]	[mg/L]	1.1	排水基準 160(1日平均120)

表 3.16 熱風炉排ガスの大気汚染防止項目分析結果

項目		Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
窒素酸化物	ppm	< 5	8	7	14	7
硫黄酸化物	ppm	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
ばいじん	g/Nm ³	< 0.001	< 0.001	-	-	-

3.4 作業環境及び周辺環境測定結果

(1) 作業環境測定結果

作業環境のダイオキシン類モニタリング結果を表3.17に示す。

試料の篩い分級や破碎を行う詰替室とコンテナ(1)内は作業内容からレベル3を想定し保護具を着用していたが、作業中の空気中ダイオキシン類濃度が7.3pg-TEQ/Nm³、16pg-TEQ/Nm³とレベル3の濃度であった。モニタリングを実施したRun1の試料(ダイオキシン類濃度1,300pg-TEQ/g)が詰替等の前処理により粉じんとして発生したと考えられた。作業終了後は0.12pg-TEQ/Nm³と大気環境基準値以下まで低下した。

プロセスガス処理室は第2管理区域に設定していたが、実際は作業環境基準及び大気環境基準以下の濃度であった。

粉じんの作業環境については詰め替え室、コンテナ(1)、還元加熱炉付近が高い値を示した。還元加熱炉付近の粉じん濃度が高い理由として、処理後の土壌がベルトコンベアカバーから一部漏洩したためと考えられることから、実際の処理においては搬送装置の密閉化に加え、局所排気を設けることで作業環境中粉じん濃度の低減を図る必要がある。

表3.17 作業環境のモニタリング結果

項目	作業 エリア	M1 詰替室	M2 コンテナ(1) 粉碎・前処理室	M3 コンテナ(2) 粉碎・前処理室	M4 制御室	M5 還元加熱炉付近
D	作業前濃度 [pg-TEQ/m ³]	-	0.13	0.11	-	0.067
X	作業中濃度 [pg-TEQ/m ³]	7.3	16	0.1	0.066	0.086
N	作業後濃度 [pg-TEQ/m ³]	0.12	0.096	0.065	0.066	0.066
S	管理区域	第3管理区域はLv.3保護具を着用して作業実施		第2管理区域	第1管理区域	
粉 じ ん	作業前濃度 [mg/m ³]	-	0.25	0.23	-	0.19
じ	作業中濃度 [mg/m ³]	2.93	4.19	0.33	0.13	1.57
ん	作業後濃度 [mg/m ³]	0.11	0.03	0.14	0.18	0.59

サンプリング: Run1 (取扱汚染試料ダイオキシン類濃度1,300pg-TEQ/g)

(2) 騒音測定結果

騒音測定は通常その施設の敷地境界における騒音を測定し、評価した。しかし、本実証装置は工場建屋(24時間操業)内に設置しているため、敷地境界上の騒音測定をしてもバックグラウンドの工場騒音が遙かに高くなることが予想された。そのため、本調査においては主要音源となる間接加熱炉の機側における騒音レベルを測定した。

間接加熱炉の機側1mにおいて3ヶ所について測定し、測定点の騒音レベルが最高値87dBを示した。騒音の距離減衰式より推定した結果、昼間の騒音環境基準値55dB(主に住宅地の場合の基準値)となる音源からの距離は40mと推定される。

実際の操業においては、本調査結果をもとに周囲環境への騒音を考慮した施設設計とすること、間接加熱炉をなるべく無害化工業の中央に配置することや遮音仕切りの確保などの配慮が必要と考えられる。

表3.18 騒音測定結果

	時刻	測定値(1m) [dB]	推定値(40m) [dB]
Run2	12:19	87	54
	~12:56	84	51
		86	53

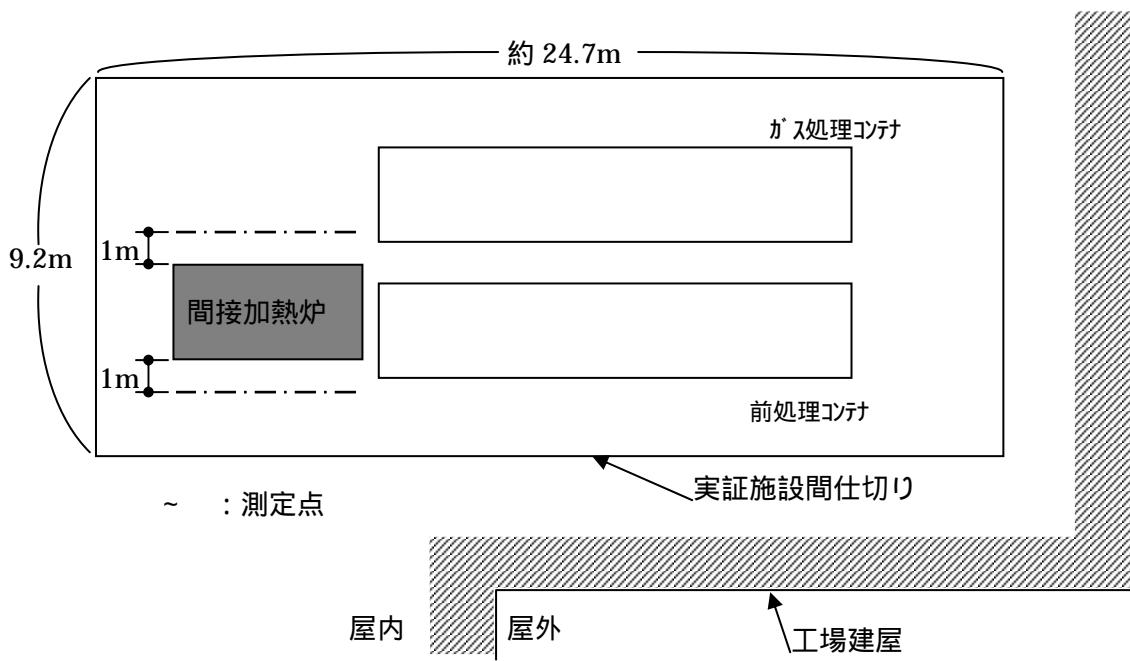


図 3.4 騒音測定ポイント

4. 経済性・効率性に関する検討結果

4.1 効率性

本調査においては、複数の条件下で無害化運転を実施し、いずれの条件においても処理土壤のダイオキシン類は 0.1pg-TEQ/g 以下を達成し、高い無害化率が得られたので、消費エネルギーと運転条件の観点から効率を検討した。

表 4.1 本調査における各運転条件下でのエネルギー効率

Run	-	Run1	Run2	Run3	Run4	Run5
土壤処理速度	kg/h	42	59	99	90	56
加熱時間	h	1	1	1	1	1
処理温度(平均値)		561	518	564	520	580
エネルギー消費率 ¹	MJ/h	514	468	534	457	563
エネルギー効率 ²	MJ/kg	12.2	7.9	5.4	5.1	10.1

1：電力消費率と灯油消費率の合算値。電力は 3.6MJ/kWh、灯油は 36.7MJ/L で換算した。

2：土壤処理量あたりのエネルギー消費量

土壤の処理速度は 42kg/h ~ 99kg/h、エネルギー効率は 5.1MJ/kg ~ 10.1MJ/kg であった。本調査での汚染土壤の無害化を考えた場合、今回の運転条件内で効率的である条件は Run4 (処理速度 90kg/h、処理温度 520) であり、その際のエネルギー効率は 5.1MJ/kg であった。

土壤処理速度とエネルギー消費率の関係を図 4.1 に示す。エネルギー消費率は処理温度の影響を受けており、土壤処理速度の影響は小さいと言える。これは炉内充填物の量が炉全体の熱消費に影響しなかったためであり、エネルギー効率上は炉内充填率は少なくとも 2 倍以上の余裕があると考えられる。本結果から炉内充填率アップによる土壤処理速度の向上により、エネルギー効率は 2.5MJ/kg を見込むことができる。

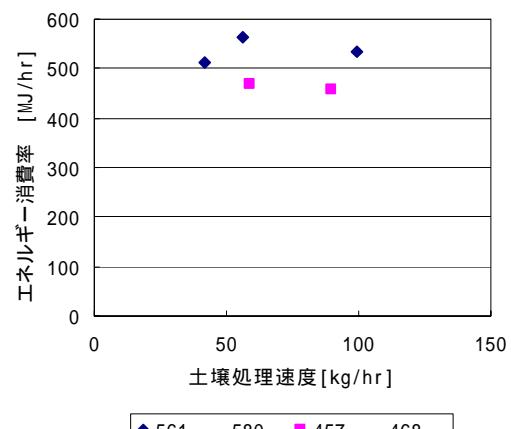


図 4.1 土壤処理速度とエネルギー消費率

4.2 経済性

今回の実証調査の経済性算出条件を表4.2に、実証調査の経済性を表4.3に示す。今回の実証調査では5日間の運転を行い、1日あたりの操業時間を12時間とすると合計で5日間60時間の運転時間となった。

実証調査費用の総処理量が1.97ton、総計は17,795千円、実証調査単価は9,033千円/tonとなった。本実証調査では精度の高い分析を実施したためモニタリング費用が高くなっているが、モニタリング費用を除いた本調査費用の単価は2,031千円/tonであった。

本試験は実証試験であるため処理条件毎に装置の立ち上げと終了を繰り返すことになり、処理効率が非常に悪くなっている。本装置を連続で処理した場合、1.97tonを処理するのに必要な時間は約20時間であり、立ち上げと終了操作を含めると26時間で処理が可能となる。その場合のモニタリング費用を除く処理単価は1,236千円/tonである。

本法を用い実際に汚染土壌の無害化操業を行う場合、

適正な市場価格の作業員確保

装置処理能力の適正化

連続処理操業による処理原単位の大幅向上

定常操作に伴う環境モニタリング間隔の適正化

により、実際の無害化処理単価は本調査費用単価に比べて大幅に低下する。

さらに本調査結果では、本法は通常の想定する運転条件（加熱温度550、加熱時間3時間）よりも大幅に効率的な条件（加熱温度500、加熱時間1時間）で高い無害化率が得られることが確認できたことから、さらなる低コスト化が可能である。

従って本調査で得られた処理条件に基づいて実機規模での処理経費の試算を実施した結果を4.3節に示す。

表4.2 算出条件

総処理量（投入量ベース）	1.97	ton
運転日数（無害化運転のみの日数）	5	日
1日操業時間（立ち上げと終了含む）	12	時間

表4.3 実証調査の経済性

項目	単位	数量	計(千円)
人件費	人	240	2,712
灯油	L/h	600	4
水(水道及び下水道)	m ³ /h	5	4
電気	kW/h/h	2040	31
洗浄油(絶縁油)	L	70	35
金属Na分散体・他薬剤	式	1	10
フィルター・紙タオル等使い捨て類			100
モニタリング費用	式	1	13,794
設備費			1,085
実証調査費用 総計			17,795
実証調査費用 単価 (ton当たり)			9,033

4.3 実機規模での処理経費の試算

本調査の実証結果を基に実機規模の処理経費を試算した。

(1) 処理経費試算の前提

試算の前提を表4.4に、概略フローを図4.2に示す。詳細フローは実証調査と同じ(図2.1)とした。ダイオキシン類の濃度10,000pg-TEQ/g、容量10,000トンの土壌を2年間の処理期間中に所定の濃度以下に無害化することを前提とし、運転条件として1年間250日稼動、24時間運転とした。

表4.4 処理の前提

項目	単位	条件
処理仕様	汚染土壌濃度	pg-TEQ/g 10,000
	目標処理濃度	pg-TEQ/g 50
	処理量	ton 10,000
	処理期間	年 2
	運転日数	日/年 250
	運転時間	時間/日 24
	処理量	ton/h 1.0
備考		加熱温度 500 滞留時間 1時間

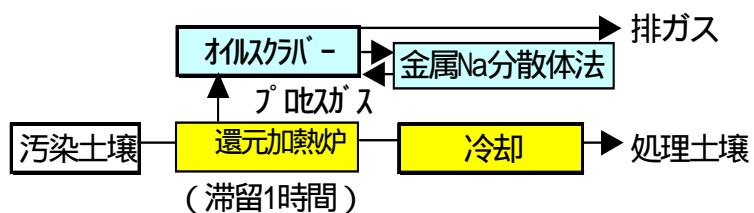


図4.2 設備の概略フロー

(2) 設備の機器構成

無害化処理装置の構成機器を表4.5に示す。

表4.5 設備の構成機器

	モニタリング箇所	頻度
処理前 ・処理後	大気	2回/処理
	環境土壌	2回/処理
	敷地土壌	2回/処理
	水質	2回/処理
処理期間中 (月1回)	大気	1回/月
	環境土壌	1回/月
	水質	1回/月
発生源	排ガス	2回/年
	排水及び下水	2回/年
工程管理	処理対象土壌等	2回/年
	処理済み生成物(同上等)	2回/年

(3) 想定スケジュール

本書で想定するスケジュールを図 4.3 に示す。住民説明、官庁申請手続き終了から装置据付、操業(2年間)、撤去まで2.5年間で処理が完了するとした。



図 4.3 想定スケジュール

(4) 必要運転員

必要運転員数を表 4.6 に示す。操業体制は基本的に 24 時間で、4 直 3 交替勤務(管理、保守作業を含む)とした。

表 4.6 必要運転員数

	人数/シフト	シフト	小計	備考
運転管理・統括	1	1	1	常昼夜勤務
運転・交代勤務	3	4	12	4 直 3 交替勤務
合計		13		

(5) 環境モニタリングの仕様、その他

操業開始前、操業開始後、操業期間中を通じた環境モニタリングの想定仕様を表 4.7 に示す。

表 4.7 環境モニタリング(想定)

	モニタリング箇所	頻度	モニタリング回数
			(2年間)
処理前 ・処理後	大気	2 回/処理	2
	環境土壤	2 回/処理	2
	敷地土壤	2 回/処理	2
	水質	2 回/処理	2
処理期間中 (月1回)	大気	1 回/月	24
	環境土壤	1 回/月	24
	水質	1 回/月	24
発生源 工程管理	排ガス	2 回/年	4
	排水及び下水	2 回/年	4
	処理対象土壤等	2 回/年	4
	処理済み生成物(同上等)	2 回/年	4

(6) 工費の概略試算の範囲

本試算は図 2.1 に示すプロセスフローに示された範囲の設備について工費の概略試算を行なった。

(a)概略試算に含まれる設備

図 2.1 に示すプロセスフロー図中の機器

必要ユーティリティ設備

制御装置、電気装置

(b)概略試算に含まれる業務

設備費：設計、製作、検査、輸送、据付、撤去

運転費：ユーティリティ、副資材、労務費

その他：組立保険、運転時の労災保険、官庁申請資料作成など

(c)除外項目

以下のものは本概略試算の除外項目とする。

図 2.1 以外の設備・機器の設計・製作・運転

基礎、建屋

土地取得費

処理済み土壌処理費

(7) 工費の概略試算

前節までの前提、機器仕様、設備運転方法をベースにした工費の概略試算結果を表 4.8 に示す。

低コストで実用性の高い処理単価となることが明らかとなった。

表 4.8 処理費の概略試算結果

項目	単位	費用
処理仕様	汚染土壌濃度	pg-TEQ/g 10,000
	目標処理濃度	pg-TEQ/g 50
	処理量	ton 10,000
設備費	設置・撤去・減価償却等	60
運転費 (ランニングコスト)	人件費	27
	ユーティリティ、廃棄物処理等	23
	小計	50
排ガス処理費等の環境へに二次影響防止措置	上記に含む	
モニタリングに要する費用		10
処理単価	千円/ton	120

5. 総合評価

(1) 有効性

本技術は、実際のダイオキシン類汚染土壌を用いた本調査において、処理後土壌のダイオキシン類濃度が 0.1pg-TEQ/g 以下、分解率 99.99% が得られたことから、処理技術として有効であると判断できる。

(2) 効率性

原料土壌のダイオキシン類汚染濃度が 2,700pg-TEQ/g の土壌に対し、処理能力 90kg/h において、加熱温度 500 ℃ 1 時間でダイオキシン類分解率 99.99% が得られた。処理後土壌のダイオキシン類はほぼ全ての異性体で検出下限まで分解された。本結果から 3,000pg-TEQ/g 程度の汚染濃度に対して今回の条件で無害化運転をすることは過剰品質であったといえ、充填量アップや、処理温度の低減等によるさらなる低コスト化を計ることが可能であることが明らかとなった。

(3) 安定性

本実証調査において、処理温度や処理速度などの無害化条件、炉内負圧やブロア吸引量など安全のための運転条件ともに安定していることが確認された。

(4) 安全性

本技術は土壌を投入するまでの前処理部のみを管理区域レベル 3 とし、適切な保護具を着用することで、安全に作業することが可能である。

(5) 周辺環境への負荷

処理後の土壌、排水、廃油はダイオキシン類の分解副生成物のうち有害（と考えられる）成分は含まれていなかった。プロセスガス、排水、廃アルカリ、廃油は全て排出基準を満足していた。

(6) 経済性

還元加熱法 + 金属ナトリウム分散体法の標準運転条件は加熱温度 550 ℃ 、加熱時間 3 時間としていたが、本調査の結果、加熱温度 500 ℃ 加熱時間 1 時間でダイオキシン類の無害化が可能であった。このことから加熱温度の約 1 割低下分に相当するエネルギー費削減が可能であり、加えて加熱時間が 1/3 と運転費用の大幅な削減が可能である。

(7) まとめ

上記結果より、本技術の有効性、安定性、安全性は高いと評価できる。効率性と経済性については現時点でも高いと言えるが、さらに向上の余地が大幅にあると見込まれる。しかし、現実的な効率性ならびに経済性検討のためには操業条件を実機規模とした装置による追加実証が必要である。