

平成16年度ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査結果

技術名	ジオスチーム工法（間接熱脱着＋水蒸気分解法）
実施機関	株式会社テルム
原理	汚染土壌を400～700℃で間接加熱してダイオキシン類を揮発・抽出し（間接熱脱着工程）、抽出されたガスを水蒸気雰囲気下において約1,000℃で3秒間以上間接加熱し、ダイオキシン類を水蒸気と反応させ熱分解する。（水蒸気分解工程）
結果概要	◎処理量 0.94 t ○有効性 間接熱脱着工程での土壌温度（排出時温度）660℃程度、水蒸気分解工程設定温度1,100℃、処理速度10～19kg/hrの条件下、ダイオキシン類濃度1,500～350,000pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は2.0～35pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 実証調査全体でのエネルギー効率は、5,700～19,900MJ/t、作業量は0.0009～0.0034 t/hr・人であった。 ○安定性 延べ46.2時間（最長連続8.5時間）運転し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 作業環境測定の結果、作業中のダイオキシン類濃度は前処理工程で16pg-TEQ/Nm³、間接熱脱着工程の装置周辺では0.016pg-TEQ/Nm³であった。 ○周辺環境への負荷 排気のダイオキシン類濃度は、水蒸気分解後は0.017～1.1ng-TEQ/Nm³、クエンチャー、HEPAフィルター及び活性炭処理後は0.0040～0.045ng-TEQ/Nm³となった。 クエンチャー循環水及び洗浄水はろ過処理（ガラスろ紙及び必要に応じメンブレンフィルターでろ過）後、ダイオキシン類濃度は、0.097～7.9pg-TEQ/Lとなった。 騒音は、装置に隣接する建屋屋上で、61～62dBであった。 実験施設周辺大気中のダイオキシン類濃度は、実証前0.052pg-TEQ/m³、実証中0.037pg-TEQ/m³、実証後0.050pg-TEQ/m³であった。 ○経済性 実証調査では、処理能力20kg/hrの施設で合計0.94tの土壌を処理し、その間の平均処理費用は39万円/tであった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理（処理土壌量10,000 t）を想定し、その処理費用を試算した結果は約9万9千円/tである。
検討会 概評	総体として、分解、環境負荷抑制、経済性ともしっかりした実証がなされていると評価できる。とくにPCB濃度1%以上の汚染土壌に対して、PCB分解率として99.999%以上が得られていることは特筆できる。10-40kg/hrの処理量において、ダイオキシン類主体またPCB主体等、異なる物性の汚染物質・異性体を含む汚染土壌に対して、システム全体として安定した処理結果が得られたと評価される。今後、50kg/hrから300kg/hrにスケールアップする計画を有しており、その成果を期待する。

技術名	間接加熱酸化分解法
実施機関	三井造船株式会社
原理	粗大な瓦礫等の処理不適物を除去した汚染土壌を粉碎乾燥機に投入し、無害化処理に適した粒径及び含水率に調整する。(前処理工程) 調整された汚染土壌を450～600℃、滞留時間20～40分で間接加熱し、汚染土壌中のダイオキシン類の脱塩素化、酸化による芳香族環の開環、酸素架橋の切断により無害化する。(無害化処理工程)
結果概要	◎処理量 3.19 t ○有効性 無害化処理工程での処理温度500～600℃、処理速度15kg/hrの条件(通常条件)下、ダイオキシン類濃度920～1,100pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は0.00014～0.00019pg-TEQ/gとなった。 無害化処理工程での処理温度600℃、処理速度100kg/hrとした条件(スケールアップ条件)下では、ダイオキシン類濃度710～740pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は0.047～0.074pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 前処理工程でのエネルギー効率は平均約2,400MJ/t、作業量は0.035t/hr・人であった。無害化処理工程でのエネルギー効率は、通常条件で平均約4,400MJ/t、同スケールアップ条件で平均約1,100MJ/tとなった。無害化処理工程での作業量は、通常条件で0.015t/hr・人、スケールアップ条件で0.050t/hr・人であった。 ○安定性 前処理工程では延べ49時間(最長連続6.5時間)の運転を実施し、無害化処理工程では、通常条件下延べ27時間(最長連続8.2時間)、スケールアップ条件下では延べ14時間(最長連続7.2時間)の運転を実施し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 作業環境測定の結果、作業中のダイオキシン類濃度は、前処理工程で0.13pg-TEQ/m³、無害化処理工程の通常条件下で0.21pg-TEQ/m³、同スケールアップ条件で0.11pg-TEQ/m³であった。 ○周辺環境への負荷 無害化処理工程における排気のダイオキシン類濃度は、通常条件下で除塵後0.32～1.2ng-TEQ/Nm³、活性炭処理後0.0031ng-TEQ/Nm³以下、スケールアップ条件下で活性炭処理後全て検出限界以下であった。 なお、処理を要する排水の発生はなかった。 ○経済性 実証調査では、処理能力20kg/hrまたは150kg/hrの施設で、合計3.19tの土壌を処理し、その間の平均処理費用は428万円/tであった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理(処理土壌量10,000 t)を想定し、その処理費用を試算した結果は約6万5千円/tである。
検討会概評	乾燥前処理工程が実施可能なこと、および15kg/hrと100kg/hrの異なる処理量で有効に無害化処理が実施可能なことが確認されたと判断される。処理対象土壌がPCDD/Fs主体の汚染土壌であったことから、同様の汚染原因に由来する汚染土壌に対する有効性が確認されたと考えるが、今後PCB由来等、異なる物性を持つ汚染物質・異性体を含む汚染土壌を対象とする場合には必要に応じ新たな検討が必要であると考えられる。

技術名	分級洗浄法と湿式酸化ラジカル法を組み合わせたダイオキシン類汚染土壌処理技術
実施機関	新日本製鐵株式会社
原理	汚染土壌を解砕洗浄、分離、洗浄の工程にかけ、非汚染土壌と汚染土壌スラリーに分離し、後段の分解工程で浄化处理する汚染土壌量を削減する。(分級洗浄法) 分級洗浄工程で発生した汚染土壌スラリーを、酸化剤である過酸化水素と加温・加圧下で反応させ、過酸化水素の分解で生成するOHラジカルの酸化力により、土壌中のダイオキシン類を酸化分解する。(湿式酸化ラジカル法)
結果概要	◎処理量 約256kg (乾燥重量) ○有効性 湿式酸化ラジカル法での反応温度175～200℃、酸化剤添加量250～500mgの条件下では、ダイオキシン類濃度1,700～2,300pg-TEQ/gのスラリーが、浄化後は13～39pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 実証調査全体でのエネルギー効率率は計18,360MJ/t、作業量は0.0005t/hr・人であった。 ○安定性 湿式酸化ラジカル法の試験設備では延べ120時間(最長連続約20時間)の運転を実施し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 作業環境測定の結果、作業中のダイオキシン類濃度は、分級洗浄工程中の土壌受入作業場で4.0pg-TEQ/Nm³、それ以外の箇所においては、0.075～1.6pg-TEQ/Nm³であった。 ○周辺環境への負荷 分級洗浄工程における排気のダイオキシン類濃度は、処理前は0.020ng-TEQ/Nm³、活性炭処理後は0.017ng-TEQ/Nm³、湿式酸化ラジカル工程では処理前で5.6～6.2ng-TEQ/Nm³であった。 分級洗浄後の洗浄済土壌(洗浄スラリー)上澄水中のダイオキシン類濃度は、930～1,200pg-TEQ/Lであったが、湿式酸化ラジカル処理後の浄化土壌からの脱水ろ液では、0.31～3.1pg-TEQ/Lとなった。 作業中の騒音は、実験施設周辺で45～60dBであった。 実験施設周辺大気中のダイオキシン類濃度は、実証前0.017～0.025pg-TEQ/m³、実証中0.038～0.088pg-TEQ/m³、実証後0.0087～0.012pg-TEQ/m³であった。 ○経済性 実証調査では、処理能力25kg/バッチの施設で合計約256kgの土壌を処理し、その間の平均処理費用は15,760万円/t(実証条件検討試験に係る費用を含む)であった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理(処理土壌量10,000t)を想定し、その処理費用を試算した結果は約6万～11万4千円/tである。
検討会概評	酸化剤の添加量等、運転条件について必要な知見が得られている。湿式酸化試験条件として250℃以上の高温条件に取り組むことはできないという制約がある中での実証試験としては、多大の努力がなされた結果であると評価できる。しかし、175℃で過酸化水素により酸化する条件が、最終的に望ましいかどうかは、今後詰めていく必要があり、処理温度条件については、今後のスケールアップに際し、機器の製作条件(耐圧等)とあわせて、検討の余地があるかもしれない。粗粒分への対応が本技術の一つの重要な点であり、機器による分級・分解の性能に加え、分級点の決定の方法および粗粒分への対応についての枠組み、判断基準をあわせて、「処理技術」と考えるので、分級点の決定の方法および粗粒分への対応についての枠組み、判断基準を今後さらに検討されたい。特に、粗粒分が高濃度であった場合にどう対応するかは考慮に値する問題である。

技術名	T A T T 工法
実施機関	株式会社竹中土木
原理	分級、洗浄処理した汚染土壌を乾燥後、減圧還元加熱装置を用いて低酸素（還元状態）減圧状態で、炉壁面温度600℃以上で数分から1時間程度加熱し、ダイオキシン類を還元脱塩素化及び熱分解し無害化する。
結果概要	◎処理量 6.75 t ○有効性 減圧還元加熱工程において炉壁面温度600℃以上、処理速度50～100kg/hrの条件下では、ダイオキシン類濃度1,900～27,000pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は0.39～12pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 無害化処理工程（乾燥、減圧還元加熱処理、排ガス処理）に要したエネルギー効率は8,900MJ/tであった。 減圧還元加熱処理工程の作業量は0.026t/hr・人（乾燥土壌）であった。 ○安定性 無害化処理工程では、延べ62時間（最長連続約12時間）の運転を実施し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 作業環境測定の結果、前処理ヤードでは分級土壌投入時には「廃棄物焼却施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」の第3管理区域、分級土壌投入時には同第1管理区域または第2管理区域に相当した。同様に、無害化処理中の無害化処理ヤードは同第2管理区域に相当した。 実証調査中、減圧還元加熱装置の排出コンベヤのシールが破れ、一時的に処理土を含む粉じんの発生量が増えたが、漏洩箇所を塞ぎ粉じん発生量を抑えた。 ○周辺環境への負荷 ダイオキシン類濃度0.00033～24ng-TEQ/m³であった無害化処理工程における排気が、洗浄、分解、活性炭処理により0.0031～0.079pg-TEQ/m³となった。 排水原水におけるダイオキシン類濃度は、5,200～20,000pg-TEQ/Lであったが、凝集沈殿及び活性炭処理後では、12～440pg-TEQ/Lであり、さらに、0.45μmのフィルタろ過により0.28pg-TEQ/Lとなった。 作業中の騒音は、無害化処理施設から10mの距離で60～78dB、30mの地点で54～63dbであった。 実験区域境界付近の大気中のダイオキシン類濃度は、実証前0.093pg-TEQ/m³、実証中0.013pg-TEQ/m³、実証後0.061pg-TEQ/m³であった。 ○経済性 実証調査では、合計6.75 tの土壌を処理し、その間の平均処理費用は約571万円/tであった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理（処理土壌量10,000 t）を想定し、その処理費用を試算した結果は約9万6千円/tである。
検討会概評	前処理として、分級洗浄により無害化すべき土壌を減量化し、乾燥した後、減圧下で還元間接加熱処理し、ダイオキシン類無害化土壌（分解率99.5%以上）が得られた。間接加熱処理で生じる排ガスは触媒燃焼（300℃）してスクラバー洗浄した後、活性炭吸着後、大気に排気する。分級洗浄工程や排ガスの洗浄工程からの排水は凝集沈殿および活性炭吸着により、処理された。このときに生じる汚泥は真空脱水により濃縮汚泥として、前処理工程に入り、最終的には大部分のダイオキシン類は還元間接加熱で分解された。処理速度等、運転条件について必要な知見が得られている。今後は、土壌中に有機物が多い場合、COを含む排ガス処理における触媒燃焼に関する長期試験が望まれる。また、粗粒分も含めて処理対象と考えれば、粗粒分が高濃度であるときにどのようにコスト低下を行うかが今後の課題である。

技術名	間接加熱型土壤浄化システム（モトソック）
実施機関	日立造船株式会社
原理	汚染土壤から粒径2mm以上の石や礫を分離・洗浄し、得られたスラリーから後段の加熱分解工程処理に供する試料を作成する。（洗浄分級工程） 洗浄分級工程で得られた試料を、間接加熱キルン内で窒素置換による酸素欠乏状態での加熱によって土壤中のダイオキシン類を無害化する。（加熱分解工程）
結果概要	◎処理量 2.1 t（加熱分解処理量） ○有効性 洗浄分級後、加熱分解工程での土壤温度550℃以上、処理速度100～150kg/hrの条件下では、ダイオキシン類濃度980pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は0.0053～0.62pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 加熱分解工程に要したエネルギー効率は5,200～6,200MJ/t、作業量は0.009t/hr・人であった。 ○安定性 加熱分解工程では延べ16時間（最長連続6時間）の運転を実施し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 試料土を扱う作業箇所では、「廃棄物焼却施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」の第3管理区域に対応した防護措置のもとで作業を行ったため、作業員への曝露はないものと判断し作業環境測定は行っていない。 ○周辺環境への負荷 ダイオキシン類濃度120～620ng-TEQ/m³であったキルンからの排気が、除塵、HEPAフィルター処理及び活性炭処理により0.0004～0.044ng-TEQ/m³となった。 加熱分解工程では、集塵スクラバーからの排水においてダイオキシン類濃度が、7,200～7,900pg-TEQ/Lであったが、脱水、膜ろ過処理により、2pg-TEQ/Lとなった。 実証施設周辺大気中のダイオキシン類濃度は、実証前0.014pg-TEQ/m³、実証中0.0081pg-TEQ/m³、実証後0.015pg-TEQ/m³であり、何れも環境基準0.6pg-TEQ/m³以下であった。 ○経済性 実証調査では、合計2.1 tの土壤を加熱分解処理し、その間の平均処理費用は743万円/tであった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理（処理土壤量10,000 t）を想定し、その処理費用を試算した結果は約8万1千円/tである。
検討会概評	洗浄分級工程により処理対象土壤を70%程度に減量化し、間接加熱工程でダイオキシン類汚染土壤を還元的な雰囲気下で、脱塩素化分解するシステムで、ダイオキシン類の分解効率も99.9%以上であった。環境中に排出されるダイオキシン類としては、排ガス（0.04ng-TEQ/Nm³以下）および廃棄物として活性炭やHEPAフィルターなどである。間接加熱工程の排ガス処理では、間接加熱キルンから排出された排ガスをまず集塵スクラバーで除塵した後、排ガスをHEPAフィルター、さらには活性炭フィルターで浄化するシステムで、排ガス中に含まれるダイオキシン類を分解する工程は含まれていない。排ガス中のダイオキシン類は、主にスクラバー排水に移行する。このスクラバー排水はフィルタープレスにより脱水ケーキとして、洗浄分級工程からの土壤スラリーのフィルタープレスによる脱水ケーキと共に間接加熱キルンで脱塩素化分解される。フィルタープレスからの脱水余水は膜ろ過処理される。このとき生じる膜ろ過汚泥水は、スクラバー排水と同様に処理される。汚泥の脱水技術と脱水余水の膜ろ過処理システムの組み合わせが特徴である。 約3.3 tの汚染土壤を対象として、洗浄および間接加熱による無害化処理を実施し、有効に無害化処理が実施可能であると判断される。今後、洗浄と無害化両工程の更なる有機的な最適化、また、PCB由来等、異なる物性を持つ汚染物質・異性体を含む汚染土壤を対象とする場合等について、更に検討を進めることが期待される。また、間接加熱キルンの排ガスを酸化あるいは熱分解する方法とのコストの比較により、さらなる低コスト化を期待したい。

技術名	金属ナトリウムによる脱ハロゲン化技術
実施機関	株式会社大林組
原理	粒度調整、乾燥の前処理工程を行った汚染土壌に、金属ナトリウムと触媒を添加後、タワームルを用いて粉碎、混合攪拌することで、ダイオキシン類と金属ナトリウムを接触させ、ナトリウムの持つ還元力によりダイオキシン類の塩素を水素と置換させて無害化する。ダイオキシン類から取り除かれた塩素はナトリウムと結合して塩化ナトリウムとなる。
結果概要	◎処理量 2.77 t ○有効性 金属ナトリウム添加量0.05%または0.5%、触媒添加量0.05%、粉碎・混合時間30分、養生時間30分または60分の条件下では、ダイオキシン類濃度4,700pg-TEQ/gの試料土が、浄化後は4.1～42pg-TEQ/gとなった。 ○効率性 実証調査におけるエネルギー効率5,800MJ/t、作業量は前処理工程で0.04t/hr・人、浄化作業で0.003t/hr・人であった。 ○安定性 前処理工程では延べ約276時間、脱ハロゲン化工程と後処理工程では延べ約91時間の運転を実施し、実証調査中の異常停止は見られなかった。 ○安全性 作業環境測定の結果、試料調製棟は「廃棄物焼却施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」の第2管理区域、実験棟は同第3管理区域に相当した。 ○周辺環境への負荷 排気のダイオキシン類濃度は、乾燥工程では3.2～14ng-TEQ/m³、粉碎・混合工程では6.5～27ng-TEQ/m³、養生工程では7.5～27ng-TEQ/m³であり、フィルター、活性炭処理後では0.000034～0.00045ng-TEQ/Nm³であった。 乾燥処理工程で発生した結露水中のダイオキシン類濃度は、62～90pg-TEQ/Lであったが、処理後0.022pg-TEQ/Lとなった。 実証施設周辺大気中のダイオキシン類濃度の平均は、実証前0.011pg-TEQ/m³、実証中0.026pg-TEQ/m³であった。 ○経済性 実証調査では、処理能力24kg/バッチの施設で合計1.32tの前処理後土壌を処理し、前処理工程も含めた平均処理費用は972万円/tであった。 実証調査結果をもとに、実規模での処理（処理土壌量10,000 t）を想定し、その処理費用を試算した結果は約7万3千円/tである。
検討会概評	金属ナトリウムと触媒を用いてダイオキシン類を無害化する本工法は、焼却灰のダイオキシン類処理プラントとしてすでに稼動しており、有効性が確認されている。今回は、土壌中のPCB由来のダイオキシン類処理への有効性を検討した。金属ナトリウム添加量0.05%、触媒添加量0.05%、タワームル反応時間30分、新たに追加したプロセスである後処理工程30分とした条件で、土壌中のPCB由来のダイオキシン類濃度を11pg-TEQ/g以下にすることが可能であり、有効な技術と考えられる。後処理行程は、金属ナトリウム使用量を1/80に減少させるとともに、分解効率の向上にも有効であった。10mm以上のレキやガラを分別する際に発生する粉塵対策、分離されたレキやガラに対する処理法、後処理工程でダイオキシン類が再発生しないための反応時間の管理、再処理工程で400℃を保持するための温度管理等への十分な留意が必要である。