

平成17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	
環境エンジニアリング株式会社		湿式酸化ラジカル法によるPCB汚染土壤処理技術	
技術の概要			
調査/対策	対策技術の方式	実証試験の対象物質	実証試験の場所
対策	化学分解	ポリ塩化ビフェニール (PCB)	現場外
<p>(技術の原理)</p> <p>本技術は、「湿式酸化ラジカル法」と、その「前処理」から構成される浄化技術である。</p> <p>湿式酸化ラジカル法は、汚染土壤スラリーをマイルドな加温・加圧下(150~200℃、1~2MPa)におき、土壤中の汚染物質(PCB、ダイオキシン類等)を水に溶出させ、酸化剤(H₂O₂)の分解生成物であるOHラジカルの強力な酸化力を利用して溶出した汚染物質を酸化分解する技術である。このため、前処理工程として汚染土壤に水を加えスラリー化する必要がある。</p>			
<p>図 実証試験装置のフロー図</p>			
<p>A:原土 B:解砕後土壤 C:解砕後土壤排水 D:途中経過土壤 E:処理済土壤 F:処理後上澄水 G:吸着槽入口ガス H:吸着槽出口ガス</p>			
技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方			
<p>湿式酸化ラジカル法は、土壤を200℃以下の比較的低温で加熱し、プロセス内に燃焼装置がない。そのため、加熱後の土壤を急冷する必要がなく、熱回収ができる。このような理由から、エネルギー原単位が低く、環境負荷を低くすることができる。比較的低温での処理を行うため、比較的コンパクトな設備になり、処理費の低減も可能である。</p>			
調査結果の概要			
<p>(1) 処理量 0.1967t (湿重量)</p>			
<p>(2) 試験条件</p> <p>試験の目的</p> <p>試験の目的は、PCBによる実汚染土壤に湿式酸化ラジカル法を適用する際の前処理での分級点、湿式酸化ラジカル法での反応温度、酸化剤注入量等の条件を確認し、処理条件を決定する。この処理条件でPCB実汚染土壤を処理し、浄化土壤がPCB、ダイオキシン類双方の環境基準を満たすことを確認するとともに、処理結果に基づく経済性及び環境負荷等の検証を行う。</p> <p>試験条件</p> <p>試験条件の設定は表-1に示すとおりである。</p>			

表 1 前処理実証試験 設定条件

RUN	分級径 [mm]	破砕径 [mm]	温度 []	土壌処理量	
				乾燥重量[kg]	湿潤重量[kg]
1	0.5	<0.5	常温	54.6	70.0
2				50.7	65.0
3				48.1	61.7

なお、当初の仕様では前処理後の粒径は「<2mm」であったが、実汚染土壌の沈降性を考慮して、より効率的な処理を行うため粒径を「<0.5mm」に変更した。

表 2 湿式酸化ラジカル条件確認試験 設定条件

RUN	土壌粒径 [mm]	処理温度 []	酸化剤添加量[mg-H ₂ O ₂ /g 土壌]			採取試料
			1回添加量	添加回数	総量	
1	<0.5	175	25	10	250	処理前土壌
2			12.5	10	125	
3			12.5	20	250	
4		185	25	5	125	
5			25	10	250	
6			25	20	500	
7			50	5	250	
8		50	10	500	処理済土壌	
9		200	25	10	250	
10		185	25	10	250	
11			25	10	250	
12		175	12.5	20	250	
13		200	12.5	20	250	

なお、反応温度、酸化剤注入量・回数といった各操作因子の影響についてより多くのデータを取る必要があったために、条件を変更すると共に、RUNを追加した。

表 3 湿式酸化ラジカル法実証試験 設定条件

RUN	土壌粒径 [mm]	温度 []	酸化剤添加量 [mg/g]	処理時間 [min]	土壌処理量 [kg(乾)]
1	<0.5	185	250	30	16.5
2			500	45	16.8
3		200	250	60	17.0
4			500		16.8
5		185	125		16.3
6			500		16.8
7			500		16.8
8			500		16.4

なお、加熱反応槽に堆積した未処理土壌の影響により処理効果の確認が得られなかったため、実証試験回数は当初計画より2RUN増えた。

(3) 有効性についての考察

PCB分解率、除去率

RUN8の結果、PCB濃度(含有)1,900mg/kgの処理前土壌が、浄化後は180mg/kg、PCB濃度(溶出)0.029mg/Lの処理前土壌が、浄化後は<0.0005mg/Lとなり土壌環境基準(<0.0005mg/L)を下回った。このときの分解率及び除去率はそれぞれ88.85%、89.31%であった。

また、RUN1~7において、PCB分解率は70.24%~85.62%、除去率は70.26%~85.62%となった。RUN1~7のPCB分解率及び除去率が低い要因は、加熱反応槽での

構造的不具合による汚染土壌の堆積と考えられる。

なお、分解率、除去率は以下に示す式により求めた。

$$\text{分解率} = [(\text{加熱反応槽入口汚染土壌中の PCB・ダイオキシン類総量} - \text{加熱反応槽処理後土壌・排ガス・処理水中の PCB・ダイオキシン類総量}) \div \text{加熱反応槽入口汚染土壌中の PCB・ダイオキシン類総量}]$$

$$\text{除去率} = [(\text{汚染土壌中の PCB・ダイオキシン類総量} - \text{加熱反応槽処理後土壌中の PCB・ダイオキシン類総量}) \div \text{汚染土壌中の PCB・ダイオキシン類総量}]$$

ダイオキシン類分解率、除去率

RUN1～8の結果、ダイオキシン類濃度 52,000～150,000pg-TEQ/g の処理前土壌が、浄化後は 9,000～18,000[9,300～18,000]pg-TEQ/g となり、いずれも土壌環境基準(1,000pg-TEQ/g)を上回った。このときのシステム全体の分解率は 74.76～93.49%に相当し、除去率は 74.77～93.51%であった。ダイオキシン類分解率及び除去率が低い要因は、PCBと同様に加熱反応槽での構造的不具合によるものと考えられる。

(注) PCB、DXNs の含有量、分解率、除去率等については、検出値が定量下限値未満の場合には 2 通りの数値を記載している。検出値を 0 として計算した値を先に記載し、検出値を定量下限値として計算した値を [] 内に記載している。(以下同じ。)

排ガス

活性炭槽入口排ガス中 PCB 濃度は 0.092～120mg/m³N、活性炭槽出口排ガス中 PCB 濃度は 0.00070～2.2[0.00076～2.2]mg/m³N であり、昭和 47 年 12 月 22 日環大企第 141 号で示されている排ガス中の PCB の暫定排出許容限界(0.15mg/m³)を超えているケースもある。

ダイオキシン類濃度は活性炭槽入口で 0.46～400[0.67～1,000]ng-TEQ/m³N、活性炭槽出口で 0.15～31[0.27～31]ng-TEQ/m³N であり、ダイオキシン類対策特別措置法における廃棄物焼却炉(4t/h 以上)の大気排出基準(0.1ng-TEQ/m³N)を上回った。この要因は、活性炭の破過によるものと考えられる。

処理後上澄水

処理後上澄水中の PCB 濃度は、0.0059～0.12mg/L であり、PCB の排水基準(0.003mg/L)を超えた。ダイオキシン類濃度は、55～1,400[55～3,400]pg-TEQ/L であり、ダイオキシン類対策特別措置法における水質排出基準(10pg-TEQ/L)を超えた。

副生成物

副生成物である水酸化 PCB、クロロベンゼンは、原土でそれぞれ 5.0～6.3mg/kg、0.027～0.039mg/kg であったが、処理済土壌ではそれぞれ 10～21mg/kg、0.073～0.14mg/kg といずれも増加した。この増加要因は不明であり、今後の課題として残った。一方、ピフェニールは、原土で 0.052～0.089mg/kg であったが、処理済み土壌では 0.037～0.051mg/kg となり減少した。

(4) 経済性等についての考察

実用性

・安定性

本実証試験では汚染土壌 196.7kg を処理し、延べ 85 時間(最長連続運転:12.5 時間)運転し、実証試験中の異常停止やその他のトラブルは見られなかった。

しかし、加熱反応槽底部(形状に起因)に沈降した土壌により処理済土壌の PCB 濃度が高くなるというトラブルがあった。このため槽内のノズル位置を変更して改善を図った。

・安全性

作業中のダイオキシン類濃度は、前処理工程の土壌受入作業、前処理を行うテント内の空気、放出槽周辺で 6.1～8.2pg-TEQ/m³ であり、「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(平成 13 年 4 月 25 日付基発第 401 号の 2)」の第 3 管理区分であったため管理レベル 3 の保護具を着用した。

経済性

・効率性

実証試験全体のエネルギー効率は、1,400MJ/t、作業量は 1.5kg/h・人であった。これに基づき実機規模での試算を行った。エネルギー効率は 846MJ/t、作業量は 1t/h・人である。

・経済性

実証試験では、処理能力 25kg/ハッチの施設で合計 196.7kg の土壌を処理し、その平均処理費用は 18.4 万円/kg であった。実証試験をもとに実規模での処理(処理土壌 10,000t)を想定し、その処理費用試算した結果は約 8.4 万円/t であった(別紙参照)。

(5) 周辺環境への負荷

環境大気

・周辺大気中濃度

試験施設周辺大気中の PCB 濃度は、実証試験前 0.00046 ~ 0.0011 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、実証試験中 0.000022 ~ 0.000080 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、いずれも昭和 47 年 12 月 22 日環大企第 141 号で示されている PCB の暫定環境濃度(0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を下回っていた。

ダイオキシン類濃度は実証試験前 0.010 ~ 0.042pg-TEQ/ m^3 、実証試験中 0.042 ~ 0.13pg-TEQ/ m^3 であり、いずれも大気環境基準(0.6pg-TEQ/ m^3)を下回った。

・作業環境中濃度

作業環境測定の結果、作業中のダイオキシン類濃度は、前処理工程の土壌受入作業、前処理を行うテント内の空気、放出槽周辺で 6.1 ~ 8.2pg-TEQ/ m^3 であり、「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(平成 13 年 4 月 25 日付基発第 401 号の 2)」の第 3 管理区分、集塵機出口周辺では 0.14pg-TEQ/ m^3 で同第 1 管理区分であった。実機では、前処理は第 3 管理区分対応の装備で作業を行い、湿式酸化ラジカル法は加熱反応槽圧力弁噴出ガスの流路を密閉構造とし、外部に漏洩させることなく活性炭処理することで第 1 管理区分とする。

騒音

騒音は敷地境界で 49.5 ~ 54.2db(A)、振動は <30 ~ 34db であった。なお、本装置は平成 16 年度ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査と同一装置であるため、測定値はそのときの値である。

二酸化炭素排出量

エネルギー使用量等から求めた本技術の炭酸ガス排出量は土壌 1t あたり 89kg/t であった(別紙参照)。

検討会概評

本技術は、汚染土壌に水を加えてスラリー化し、このスラリー土壌をマイルドな加温・加圧下で汚染物質を水に溶出させ、過酸化水素から生ずる OH ラジカルの強力な酸化力を利用して汚染物質を酸化分解する技術である。

実証試験結果をみると、処理済土壌中の PCB 濃度は、<0.0005 ~ 0.012mg/L、ダイオキシン類濃度は 9,000 ~ 18,000pg-TEQ/g であり、RUN8 以外はいずれも PCB 土壌環境基準、ダイオキシン類土壌環境基準(1,000pg-TEQ/g)を上回った。この要因は加熱反応槽での構造的不具合による汚染土壌の堆積と考えられ、加熱反応槽ノズル噴出位置を変更して試験を行った結果、RUN8 では、PCB は土壌環境基準以下となった。しかしながら、ダイオキシン類は 9,000pg-TEQ/g(処理前土壌 150,000pg-TEQ/g)とダイオキシン類土壌環境基準には適合せず、ダイオキシン類への十分な効果は確認できなかった。さらに、処理後上澄水中の PCB、ダイオキシン類濃度についても PCB 排水基準(0.003mg/L)及びダイオキシン類水質排出基準(10pg-TEQ/L)を上回り、汚染土壌の浄化が十分に実証できなかった。

実機にあたっては加熱反応槽内での酸化剤との反応効率のアップ及び底部への堆積と側面への付着防止を図る等さらなる検討を行い、確実に汚染土壌を浄化できる技術とすることが必要である。

別紙（湿式酸化ラジカル法によるPCB汚染土壌処理技術）

費用の算出

実証対象技術のコストについて

コスト計算に当たっては、以下の試算前提を置いている。

1) 試算前提の主要諸元

処理量：年間 10,000t

処理能力：40t（掘起基準）/日

土壌性状：掘起時比重 1.0、含水率 40%、PCB含有量 2,000mg/kg

運転時間：稼働時間 8時間/日、稼働日数 250日/年

処理条件：反応温度 185、酸化剤量：250mg/g、反応時間 60min

試算範囲内：設備フロー記載の機器、必要用役機器、左記機器の制御・電気装置、前記項目の設計・製作・据付・試運転・撤去、運転に係わる人件費、用役・モニタリング費用等の運転費用、前記項目の運転に係わる土木建設施設

試算範囲外：汚染土壌・処理済土壌の輸送費用・再埋立費用、土地取得費

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）	843 百万円
処理単価	8.43 万円/t

炭酸ガス排出量の算出

実証対象技術の炭酸ガス排出量について

炭酸ガス排出量の計算に当たっては、以下の試算前提を置いている。

湿式酸化ラジカル法で使用するエネルギー源は電力であり、一般電気事業者より購入するものとする。電力使用量は実機規模におけるエネルギー効率を試算し、前処理：147MJ/日（1,633kWh/日）、湿式酸化ラジカル法：699MJ/日（7,767kWh/日）とした。設備稼働は 250 日/年とした。

前処理 $1,633[\text{kWh}/\text{日}] \times 0.378(\quad) = 617.274[\text{kg-CO}_2/\text{日}]$

湿式酸化ラジカル法 $7,767[\text{kWh}/\text{日}] \times 0.378(\quad) = 2,935.926[\text{kg-CO}_2/\text{日}]$

合計 $3,553.2[\text{kg-CO}_2/\text{日}]$

原単位 $: 3,553.2[\text{kg-CO}_2/\text{日}] \div 40[\text{t}/\text{日}] = 88.83[\text{kg-CO}_2/\text{t}]$

地球温暖化対策の推進に関する法律施行令第三条一の口

総排出量（10,000t 処理時） 888.3t

排出原単位 88.83kg/t