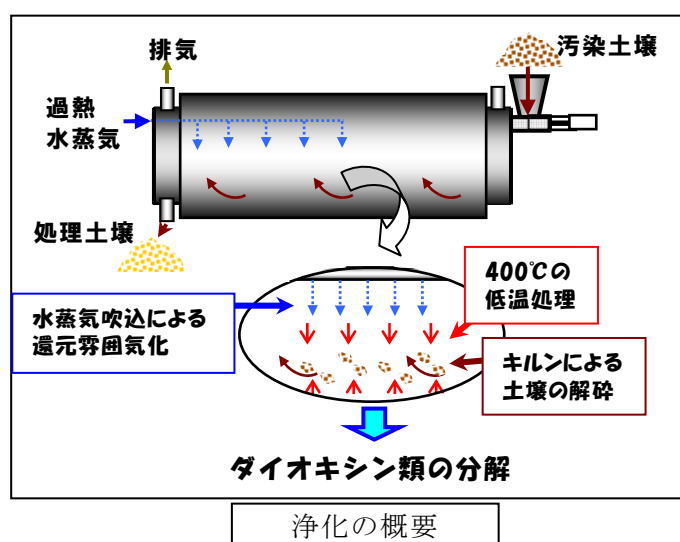


過熱水蒸気を利用したダイオキシン類汚染土壌の処理における実験的研究

岩田 将英 ・ 小口 深志 ・ 林原 茂 ・ 芝本 真尚^{*1}

Experimental Study on Purification of Dioxins Contaminated Soil by Superheated Steam (Hydro-Oxygen Activation System)

Masahide IWATA, Fukashi OGUCHI, Shigeru HAYASHIBARA, Masanao SHIBAMOTO



土壌処理実験結果

項目	分析値
毒性等量濃度	処理前土壌 15,000 pg-TEQ/g
	処理後土壌 12 pg-TEQ/g
浄化率	99.92 %

排水処理実験結果

項目	初期排水	促進酸化処理後	複合処理後 (膜+活性炭)
毒性等量濃度	24,000	5.8	0.00052 pg-TEQ/L
浄化率	—	99.98	99.99998 %

研究の目的

近年、企業の土壌汚染に対するリスク意識の高まりと環境関連法規制の強化により汚染土壌浄化への社会的ニーズが高まっている。その中でもダイオキシン類は、その毒性の高さや、環境中での残留性から大きな問題となっており、浄化対策技術の需要が高まっている。現状のダイオキシン類汚染土壌の処理技術は、高エネルギーをかけて処理を行うものが多く、高環境負荷・高コストとなっている。そのような中で、過熱水蒸気を利用した低温処理技術に注目し、低環境負荷・低コストの処理技術の開発を目的として、各種実験を実施し、その浄化効果を確認した。

技術の説明

本処理技術の浄化の概要を上図に示す。本浄化技術は、400℃に加熱した処理槽に過熱水蒸気を吹き込み、還元雰囲気にある処理槽に、汚染土壌を投入し、ロータリーキルンで土壌の解砕を行いながら、ダイオキシン類を分解処理するものである。本技術の特徴としては、水蒸気吹込により還元状態にしてあるため、400℃の低温での処理が可能となり、エネルギーコストを抑えた処理となること、ダイオキシン類の再合成が起こらないこと、薬剤等を添加しないため処理土壌をそのまま埋戻し等に使用できること等である。

主な結論

処理実験の結果を上表に示す。土壌処理実験（上表上）では、ダイオキシン類毒性等量濃度 15000pg-TEQ/g の高濃度汚染土壌に対し、浄化目標値である 100pg-TEQ/g 以下（環境基準値：1000pg-TEQ/g 以下）を満足し、99.92%という高い浄化率で処理可能であることがわかった。また、本処理では排ガスを凝縮させた排水が発生するが、この排水に対する処理実験（上表下）でも、促進酸化処理、膜処理と活性炭処理を組み合わせた複合処理の両処理法にて、目標値である排水基準値 10pg-TEQ/L 以下を満足することが可能であった。

* 1 本店 土木技術部

過熱水蒸気を利用したダイオキシン類汚染土壌の 処理における実験的研究

岩田 将英

小口 深志

林原 茂

芝本 真尚^{*1}

要 旨

近年、企業の土壌汚染に対するリスク意識の高まりと環境関連法規制の強化により汚染土壌浄化への社会的ニーズが高まっている。その中でもダイオキシン類は、その毒性や発ガン性の高さから大きな問題となっており、平成12年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行されるなど、ますます注目が集まっている。現行のダイオキシン類汚染土壌の浄化は、ダイオキシン類を高温で分解・無害化処理する技術であり、エネルギーコストが多大となる処理が大半である。そこで、従来の処理技術よりも低エネルギーコストの処理技術の開発を目的に、過熱水蒸気を利用した熱処理に着目し、ダイオキシン類汚染土壌の浄化実験を実施した。その結果、以下のことが確認された。①小型実験、大型実験ともにダイオキシン類浄化率が99.9%以上であった。②処理に際し発生する排水は、促進酸化処理、及び膜処理と活性炭処理の複合処理により、排出基準値である10pg-TEQ/L以下にまで低減させることが可能であった。

キーワード ダイオキシン類／過熱水蒸気／土壌浄化／熱処理

目 次

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. はじめに | 5. 排水処理について |
| 2. 処理方法について | 6. 実験結果について |
| 3. 小型実験 | 7. おわりに |
| 4. 大型実験 | |

EXPERIMENTAL STUDY ON PURIFICATION OF DIOXINS CONTAMINATED SOIL BY SUPERHEATED STEAM (HYDRO-OXYGEN ACTIVATION SYSTEM)

Masahide IWATA
Shigeru HAYASHIBARA

Fukashi OGUCHI
Masanao SHIBAMOTO

Synopsis:

In recent years, the soil pollution has risen serious concerns. Especially, dioxins pay to attention by the high toxicity.

Some purification technology of dioxins contaminated soil is processing that wastes energy. Therefore, to develop the processing technology that did not waste energy, the experiment on dioxins contaminated soil by the thermochemical treatment that used the superheated steam was executed. Then we found the following things:

①It was possible to have purified over 99.9% of dioxins in the contaminated soil by the continuous small-scale, and large-scale soil treatment system. ②It was possible to be decreased below 10pg-TEQ/L in the contaminated drain by advanced oxidation process and combined processing of membrane with activated carbon treatment.

* 1 本店 土木技術部

1. はじめに

近年、企業の土壤汚染に対するリスク意識の高まりと環境関連法規制の強化により汚染土壤浄化への社会的ニーズが高まっている。その中でもダイオキシン類は、毒性が高い、発ガン性がある、環境中で分解されないといった理由から大きな問題となっている。平成12年1月にはダイオキシン類対策特別措置法¹⁾によるダイオキシン類の環境基準が制定され、平成14年9月には水底底質の汚染に係る環境基準（底質環境基準）が追加されるなど注目が集まっており、ダイオキシン類に対する対策技術の需要が高まっている。

土壤の汚染に係るダイオキシン類の発生源としては、農薬等の不純物として含まれていたダイオキシン類の散布によるものや廃棄物焼却炉等の塩素存在下での有機化合物の燃焼によるものが大半である。土壤に係るダイオキシン類の環境基準値は1000pg-TEQ/g以下となっており、非常に微量でも問題となっている。pg（ピコグラム）-TEQ/gとは、ダイオキシン類の毒性を表す指標であり、1pg-TEQ/gは概ね、東京ドーム一杯（124万m³）の水に角砂糖1個を溶かした程度の濃度に相当する。土壤に曝露されたダイオキシン類は、長年の間に浸透や拡散を行い、広範囲に分布するため、比較的低濃度の汚染土壤が大量に存在していることが多い。現行のダイオキシン類の処理技術は、ダイオキシン類含有飛灰やPCB含有トランス油等を対象とした高エネルギーをかけて処理する方法が多く、少量の高濃度汚染物の無害化処理には適しているが、比較的低濃度の汚染土壤の大量処理にはエネルギーコストが大きくなり、環境負荷が大きくなる、処理費用が高くなるという欠点がある。このため、多くのダイオキシン類汚染土壤の浄化対策はあまり進んでいないのが現状である。

そこで、環境負荷、コストに優れた技術として過熱水蒸気を利用した浄化技術に注目した。過熱水蒸気は、空気に比べ単位面積当たりの熱容量が大きく、乾燥させる能力が高い等、高温域で高活性になると言われており、エネルギーコストを抑えた処理が可能であると考えられる。本論は、過熱水蒸気を利用したダイオキシン類汚染土壤の浄化技術の開発を目的として、各種実験を実施し、この結果、有用な知見が得られたので、これを報告するものである。

2. 処理方法について

過熱水蒸気とは、大気圧下で100℃以上の状態にある高温水蒸気のことで、高い活性力、熱放射性、イオン物質との反応等の特性があることが知られている²⁾。また、過熱水蒸気は、有機性廃棄物の処理や脱臭等にも使用されており、その使用用途は広い³⁾。

本処理法は、この過熱水蒸気を使用し、ダイオキシン類の浄化に応用した技術である。ダイオキシン類汚染土

表-1 ダイオキシン類処理技術一覧

処理技術	概要
還元加熱脱塩素方式	酸素欠乏状態（窒素置換等）で熱（400℃前後）を加えて脱塩素化する
熔融方式	熔融温度（1,300℃前後）以上に加熱し、ダイオキシン類を熱分解する
高温焼却方式	高温（1,100℃前後）でダイオキシン類を酸化雰囲気中で熱分解する
気相水素還元方式	無酸素水素雰囲気中で850℃以上に加熱しダイオキシン類と水素の反応で還元分解・脱塩素化する
超臨界水酸化分解方式	超臨界水（374℃、22.1MPa以上）の持つ有機物に対する溶解性、分解性を利用しダイオキシン類を分解する
金属ナトリウム分散体方式	金属ナトリウム超微粒子を油中に分散させたものと、抽出又は濃縮したダイオキシン類を反応させて分解する
光化学分解方式	紫外線等の照射とオゾン等の酸化力を利用してダイオキシン類を脱塩素化、分解する

壤処理技術についてまとめたものを表-1に示す⁴⁾。過熱水蒸気によるダイオキシン類汚染土壤の浄化技術は、還元加熱脱塩素方式に属し、以下に挙げるような利点がある。

- ・400℃の低温処理が可能であり、エネルギーコストを抑えた処理である。
- ・土壤処理槽内が過熱水蒸気で満たされた酸素遮断状態、即ち還元状態となっているためにダイオキシン類の再合成が起こらない。
- ・窒素気流と同様あるいはそれよりも低い温度で有効に処理を行える効果がある⁵⁾。
- ・薬剤等を一切添加しないので処理土壤の性状変化が少ない。

過熱水蒸気法は、室内実験規模では、ダイオキシン類の浄化実験の代替物質として頻繁に使用されるペンタクロロフェノールや、ダイオキシン類を含む飛灰について浄化可能という知見がある^{5),6)}。そこで、本研究では、本処理法を実際の汚染サイトに対して適用する際の可否を判断すべく、ダイオキシン類汚染土壤の浄化実験を実施した。

本実験においては、まず浄化の可能性を判断するために、土壤連続投入式の小型処理装置による土壤浄化実験（以後、小型実験と称す）を行った。更に、実機を想定したシステムである大型の土壤処理装置により、土壤浄化実験（以後、大型実験と称す）を行った。また、本実験では、土壤中のダイオキシン類の一部が、排水へと移行するということが判明したため、土壤を処理する際に発生する排水の処理方法についても併せて検討を行った。

3. 小型実験

3.1 目的

汚染土壤の浄化可能性を判断するために、小型処理装置による土壤処理実験を実施した。なお、この小型処理装置は実機での処理においては、汚染土壤の浄化可能性についての判断、各種パラメータの決定を目的としたトリタバリティテストの位置付けとなる。

表- 2 小型実験供試試料物性値

項目	単位	分析値
粒度組成	礫分	15.4
	砂分 (%)	78.6
	シルト分以下	6.0
含水率	(%)	17.8
有機物含有量 (強熱減量)	(%)	7.4
毒性等量濃度	(pg-TEQ/g)	9,500

表- 3 分析方法一覧

項目	分析方法
粒度組成	JIS A1204 土の粒度試験方法
含水率	JIS A1203 土の含水比試験方法
強熱減量	JIS A1226 土の強熱減量試験法
pH	JIS K0102-1998 12.1 ガラス電極法
SS	JIS K0102-1998 14.1 懸濁物質
COD	JIS K0102-1998 17 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
土壌におけるダイオキシン類濃度	ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (平成12年1月環境庁水質保全局土壌農業課)
排水におけるダイオキシン類濃度	JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法 (平成11年9月)
排ガスにおけるダイオキシン類濃度	JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法 (平成11年9月)

3.2 供試試料

小型実験における供試試料はダイオキシン類の実汚染土壌を使用した。試料の物性値を表-2 に示す。この表から本試料が砂質土であることが分かる。また、表-3 に本実験において実施した分析法の一覧を示す。

3.3 実験装置

小型処理装置の写真を写真-1 に、装置概要図を図-1 にそれぞれ示す。小型処理装置は処理槽上部の蒸気吹込管より、過熱水蒸気を吹き込み、処理槽内をダイオキシン類の再合成が起こらない還元状態として、汚染土壌をスクリュー式の攪拌機にて攪拌・移動しながら処理を行うものである。この際、処理槽内の温度は、還元状態にて脱塩素を行うために必要な温度である 400℃以上と設定し、外部ヒーターで加熱することにより温度を維持してある。排気口から排気する前に凝縮器が設置してあり、排気ガスを凝縮させ、凝縮水として排水が回収される構造となっている。小型処理装置の処理能力は、最大 5kg/h であり、10 分程度の間隔で、連続的に土壌を投入しながら処理を行うものである。

3.4 実験条件

小型実験では、土壌処理量を 1.6kg/h とし、12 分間隔で 320g の投入を行った。これは、ダイオキシン類の分解に要する滞留時間を 30 分と設定し、この値と処理槽内土壌滞留時間から処理する土壌量を決定したものである。



写真- 1 小型処理装置

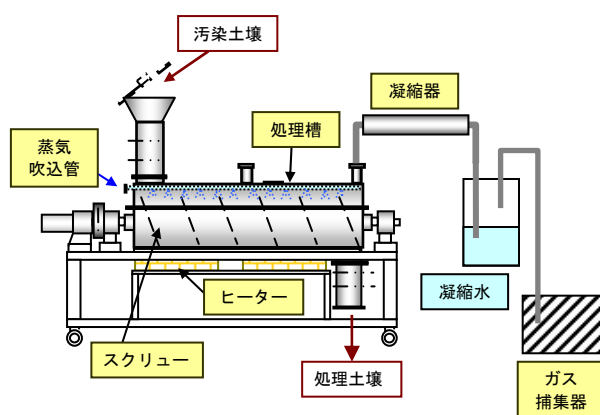


図- 1 小型処理装置概要図

表- 4 小型実験結果

項目	単位	分析値
毒性等量濃度	(pg-TEQ/g)	8.3
毒性等量浄化率	(%)	99.91

3.5 実験結果

処理後の土壌のダイオキシン類毒性等量濃度、浄化率を表-4 に示す。この表より、処理後の土壌においてダイオキシン類の毒性等量濃度は、浄化目標値である 100pg-TEQ/g 以下を満足できた。また、浄化率においても、99.91%と非常に高い値を示し、本処理法にて十分に浄化できることが確認できた。

4. 大型実験

4.1 目的

小型実験により過熱水蒸気法がダイオキシン類に対して、十分な処理能力を有していることが確認できた。そこで、実機を想定したシステムである大型処理装置を使

表- 5 大型試験供試試料物性値

項目	単位	分析値
含水率	(%)	22.8
毒性等量濃度	(pg-TEQ/g)	15,000



写真- 2 大型処理装置

用したスケールアップ効果による処理能力の確認と、より実証的なデータ取得のためにダイオキシン類汚染土壌の浄化試験を実施した。

4.2 供試試料

供試試料については、小型実験のものと同様の汚染土壌を用いた。表-5 に供試試料のダイオキシン類毒性等量濃度、含水率を示す。この表において、表-2 の小型実験時の供試試料と比較すると、ダイオキシン類濃度、含水率が変化しているが、ダイオキシン類濃度については、土壌中でのばらつきが原因であると考えられ、含水比については保存時における乾燥の影響を除去し、より実際の処理条件に近づけるために幾分かの水を追加したことに起因する。

4.3 実験装置

大型処理装置の写真を写真-2 に、装置概要図を図-2 に

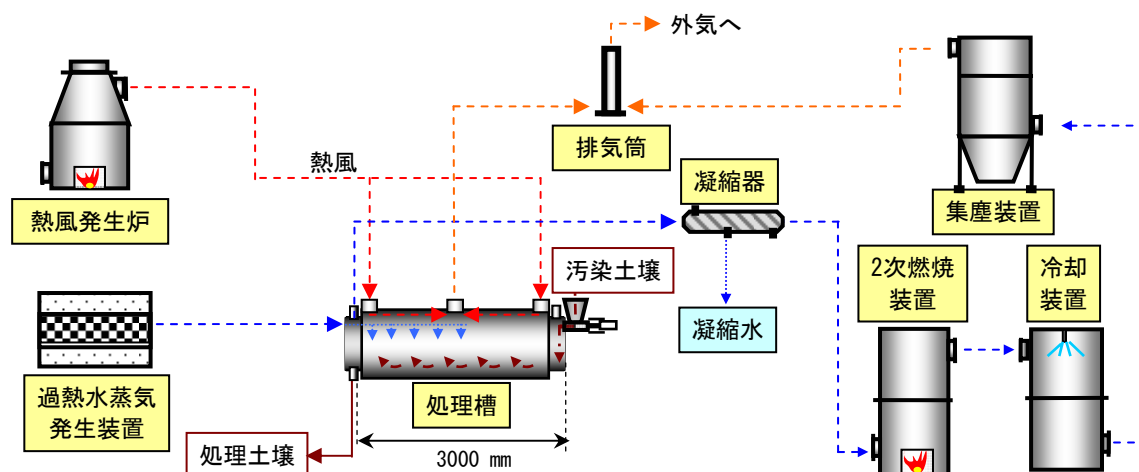


図- 2 大型処理装置概要図

表- 6 大型実験結果

項目	単位	処理後土壌
処理量	(kg-dry)	62.7
毒性等量濃度	(pg-TEQ/g)	12
浄化率	(%)	99.92

それぞれ示す。大型処理装置において、小型処理装置と大きく異なるのは、攪拌方式がスクリー式からキルン式になったこと、処理槽が外筒・内筒の2重構造になり装置の昇温を外筒への熱風送風により行っていること、排気筒を設けていることである。なお、大型処理装置の処理能力は最大 50kg/h であり、小型処理装置の 10 倍程度である。

4.4 実験条件

大型実験では、ダイオキシン類の分解に要する滞留時間を小型実験と同様に 30 分と設定し、土壌処理量を 20kg/h として実験を実施した。

4.5 実験結果

処理後の土壌のダイオキシン類毒性等量濃度、浄化率を表-6 に示す。この表より、浄化率 99.92% という高い値を得ることができた。小型処理装置と大型処理装置では処理能力が 10 倍異なるが、同等の浄化率であったことからスケールアップ効果による影響は無く、本処理法にて、ダイオキシン類汚染土壌を十分に浄化できることが確認できた。

5. 排水処理について

5.1 目的

本処理法においては、処理中に未分解のダイオキシン類の一部が排水中へと移行することが確認されている。そこで、このダイオキシン含有排水の有効な処理方法を検討するために、排水処理実験を行った。排水処理実験

表- 7 排水処理方法概要

処理方法	概要	備考
凝集沈殿処理	薬剤による凝集処理で、懸濁態として存在しているダイオキシン類を分離除去する。	高濃度廃液に対し、単独での処理完了は困難。SS分が存在しないようなものには効果が無い。
膜処理	微細孔を持つ膜によりろ過し、不純物を除去する。懸濁態として存在するダイオキシン類の除去に有効。	膜の孔の大きさにより、MF、UF、RO等の種類がある。
活性炭処理	溶存態として存在しているダイオキシン類を、活性炭にて吸着除去する。	排水の性状（SS等）によっては、前処理が必要。
促進酸化処理	オゾンと紫外線を併用し、ダイオキシン類を酸化分解する。	排水の性状（pH、COD、SS）に影響を受けやすく、前処理が必要となることがある。

はまず、室内予備実験により処理法の絞り込みを行い、その後、大型実験で発生した実排水に対して有効な処理法の処理能力の確認を行った。

5.2 処理方法

ダイオキシン類含有排水の処理技術は数多くあるが、本研究における排水処理技術として、底質ダイオキシン類対策技術指針⁷⁾に記載されている排水処理技術である凝集沈殿処理、活性炭処理に加え、廃棄物最終処分場浸出水の処理技術として使用されている膜処理、促進酸化処理⁸⁾を選定した。これらの処理法はいずれもダイオキシン類含有廃水に対し、処理実績があるものである^{9)~14)}。上記 4 方法に加え、膜処理と活性炭処理を組み合わせた複合処理について実験を実施した。本実験にて実施した排水処理法の特徴について、表-7 に示す¹⁵⁾。

5.3 排水処理室内予備実験

(1) 目的

表-7 に示した処理法の中で、過熱水蒸気法において発生する排水に対し、処理効果の高い方法を選定することを目的とし、室内予備実験を実施した。

(2) 供試試料

供試試料には、ダイオキシン類濃度 50 pg-TEQ/L の排水を用いた。供試試料の水質を表-8 に示す。この表より、予備実験に供した試料は、SS が 16.5mg/L と低く、COD が 271mg/L と高いという特徴的なものであった。なお、この排水は、小型処理装置にて模擬汚染土壌を処理した際に発生したものである。

(3) 実験方法

各処理を、供試試料 20L に対して実施した。凝集沈殿処理の薬剤として PAC を使用し、膜処理では精密ろ過（MF）膜相当の 0.20 μ m のメンブレンフィルターによるろ過を行った。活性炭処理は所定の割合の活性炭を添加、攪拌混合し、促進酸化処理は処理時間を 5 時間として処理を行った。複合処理では、膜処理後の試料に対し活性炭処理を行った。

表- 8 予備実験供試試料水質

項目	単位	分析値
pH	(-)	4.9
SS	(mg/L)	16.5
COD	(mg/L)	271
実測濃度	(pg/L)	22,000
毒性等量濃度	(pg-TEQ/L)	50

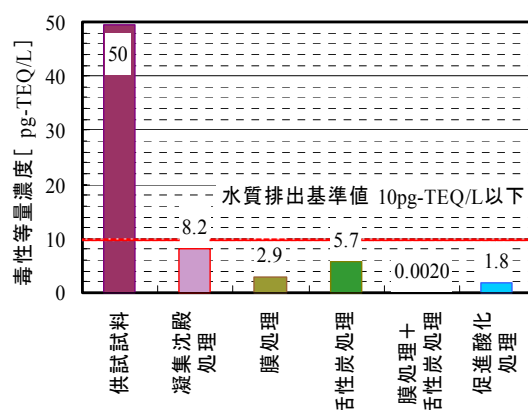


図- 3 排水処理予備実験結果

(4) 実験結果

処理前後の排水中のダイオキシン類の毒性等量濃度の結果を図-3 に示す。この図より、全ての処理法で水質排出基準値である 10pg-TEQ/L 以下を満足でき、特に複合処理、促進酸化処理で効果が大きいという結果であった。凝集沈殿処理で効果が小さかった原因としては、供試試料は SS が低かったため、凝集沈殿処理においては懸濁粒子が少なく分離効率が悪かったことが考えられる。また、複合処理では膜処理後の毒性等量濃度 2.9pg-TEQ/L からその後の活性炭処理で 0.0020pg-TEQ/L まで低減し、大きな効果があったが、活性炭処理単独では、処理後の毒性等量濃度 5.7pg-TEQ/L と顕著な効果は見られなかった。

活性炭処理は、活性炭の細孔にダイオキシン類を吸着し、水中からダイオキシン類を除去する処理法である。ここで、活性炭の単独処理で顕著な効果が確認できなかった理由として、供試試料の COD が 271mg/L と高く、排水中に有機物が多く存在しており、活性炭の細孔の大部分がこの有機物の吸着に使用されてしまい、ダイオキシン類の吸着が不十分であったと考えられる。これは、数百 mg/L の有機物に対してダイオキシン類の実測濃度は数十 ng (ナノグラム) /L であり、その濃度に 10,000,000 倍程度の差があるためである。

5.4 排水処理実験

(1) 目的

予備実験で効果が見られた膜処理と活性炭処理の複合

表- 9 排水処理実験供試試料水質

項目	単位	分析値
pH	(一)	7.5
SS	(mg/L)	1,470
COD	(mg/L)	85.6
毒性等量濃度	(pg-TEQ/L)	24,000

表- 10 排水処理実験処理条件

処理条件		備考
凝集処理	凝集剤としてPACを使用	
複合処理	UF中空糸膜にてろ過後、活性炭を添加、混合	前処理として、凝集処理を実施
促進酸化処理	180分間のオゾン、UV処理を実施	

処理、促進酸化処理の両処理法について、高濃度実排水に対する処理効果を確認するため、排水処理実験を実施した。

(2) 供試試料

供試試料は、大型実験における実排水とし、そのダイオキシン類毒性等量濃度は、24,000pg-TEQ/L であった。その排水の水質について、表-9 に示す。表-8 の予備実験と比較すると、ダイオキシン類毒性等量濃度は約 500 倍高く、SS は約 90 倍高いものであった。

(3) 実験方法

供試試料に対し、前述の 2 種類の処理方法で処理を行った。処理条件について、表-10 に示す。なお、大型実験にて発生した排水は、SS が高く、前処理無しでは処理効率が悪化すると考えられたため、事前に凝集沈殿処理を行った。

(4) 実験結果

排水処理後のダイオキシン類毒性等量濃度、浄化率を表-11 に示す。この表より、両方法共に、水質排出基準値である 10pg-TEQ/L 以下を満足し、両方法ともに本処理における排水処理方法として有効であることが確認できた。

表- 11 排水処理実験結果

項目	単位	凝集沈殿処理後	促進酸化処理後	複合処理後(膜+活性炭)
毒性等量濃度	(pg-TEQ/L)	460	5.8	0.00052
浄化率	(%)	98.08	99.98	99.999998

6. 実験結果について

6.1 土壌中のダイオキシン類について

過熱水蒸気法にて、ダイオキシン類汚染土壌を十分に浄化できることは既に述べたが、本項では、処理前後の土壌中のダイオキシン類の成分に着目し、過熱水蒸気法による処理の特徴について考察を行った。

表-12 に大型実験における処理前後の土壌のダイオキシン類の塩素数ごとの異性体分布を示す。この表中においては、ポリクロロジベンゾパラジオキシンを PCDDs、ポリクロロジベンゾフランを PCDFs、4 塩素化物であるテトラクロロジベンゾパラジオキシンを TeCDD、テトラクロロジベンゾフランを TeCDF、以下、5 塩素化物は接頭語ペンタ (Pe) を用いて PeCDD、PeCDF、6 塩素化物は接頭語ヘキサ (Hx) を用いて HxCDD、HxCDF、7 塩素化物は接頭語ヘプタ (Hp) を用いて HpCDD、HpCDF、8 塩素化物は接頭語オクタ (O) を用いて OCDD、OCDF とそれぞれ略称で標記している。なお、PCB はポリクロロビフェニルの略称である。また、表中の値は、毒性等量濃度では無く、実測濃度と処理量から計算した総量で示しており、単位は ng で標記している。

表より、塩素数が多い 7,8 塩素化物 (HpCDD、HpCDF、OCDD、OCDF) は初期土壌に対する総量割合が少なく、浄化率が高い。逆に塩素数の少ない 4,5 塩素化物 (TeCDD、TeCDF、PeCDD、PeCDF) は、十分に浄化はできているものの、浄化率が低いことが分かる。本処理法は低温で処理を行う還元加熱脱塩素法であり、主要な分解反応が脱塩素化であると考えられる。室内実験規模において、ダイオキシン類を含有している飛灰を処理した過去の知見^{5),16)}では、高塩素化物から順に脱塩素化していくという現象を示しており、本実験においても同様の反応であったと考えられる。

6.2 排水・排ガス中のダイオキシン類について

過熱水蒸気処理においては、土壌中に含まれるダイオキシン類の一部が、排水、排ガス中へと移行する。そこで、このダイオキシン類の移行の特徴を把握するために、排水、排ガス中に含まれるダイオキシン類の成分に注目し考察を行った。

大型試験において発生した排水、排ガスのダイオキシン類の塩素数ごとの異性体分布を表-13 に示す。この表中においても表-12 と同様に、物質名を略称で標記しており、表中の値についても同様に総量で標記した。

表より、土壌と同様に、排水、排ガス中には、低塩素数の異性体および、コプラナーPCB が多く存在していることが分かる。低塩素数の異性体が多いのは、土壌と同様に本処理では、高塩素数化物から順に脱塩素化していき、排水や排ガスへと移行したためと考えられる。また、コプラナーPCB は、PCDDs や PCDFs に比べ、その融点が低く¹⁵⁾、PCDDs や PCDFs よりも速くガス化したこと

表- 12 処理前後土壌の塩素数ごとの異性体分布

		処理前土壌		処理後土壌
		処理量	77.2 kg-dry	77.2 kg-dry
		実測濃度	960,000 pg/g	750 pg/g
		毒性等量濃度	15,000 pg-TEQ/g	12 pg-TEQ/g
		(ng)	(ng)	(%)
P C D D s	TeCDD	62,000	1,300	2.1%
	PeCDD	500,000	1,800	0.36%
	HxCDD	2,100,000	2,600	0.12%
	HpCDD	4,600,000	1,300	0.028%
	OCDD	4,600,000	4,100	0.089%
	Total PCDDs	12,000,000	11,000	0.092%
P C D F s	TeCDF	1,200,000	13,000	1.1%
	PeCDF	5,500,000	8,200	0.15%
	HxCDF	14,000,000	5,800	0.041%
	HpCDF	17,000,000	2,900	0.017%
	OCDF	10,000,000	940	0.0094%
	Total PCDFs	48,000,000	31,000	0.065%
Total (PCDDs+PCDFs)		60,000,000	41,000	0.068%
コ ブ ラ ナ ー	Total ノンオルト	190,000	2,400	1.3%
	Total モノオルト	620,000	3,000	0.48%
Total コブラナーPCB		820,000	5,400	0.66%
Total ダイオキシン類+ コブラナーPCB		60,000,000	47,000	0.078%

表- 13 排水、排ガスの塩素数ごとの異性体分布

排水			凝縮器出口ガス		
処理量		164.5 L	初期 土壌に 対する 総量 割合	220m ³ _N	初期 土壌に 対する 総量 割合
実測濃度		1,400,000 pg/L		7,900 ng/m ³	
毒性等量濃度		24,000 pg-TEQ/L		120 ng-TEQ/m ³	
存在量		(ng)	(%)	(ng)	(%)
P C D D s	TeCDD	8,400	14%	15,000	24%
	PeCDD	10,000	2.0%	12,000	2.4%
	HxCDD	6,100	0.29%	9,000	0.43%
	HpCDD	2,300	0.050%	1,300	0.028%
	OCDD	560	0.012%	1,100	0.024%
	Total PCDDs	28,000	0.23%	37,000	0.31%
P C D F s	TeCDF	100,000	8.3%	110,000	9.2%
	PeCDF	33,000	0.60%	46,000	0.84%
	HxCDF	21,000	0.15%	26,000	0.19%
	HpCDF	8,100	0.048%	5,100	0.030%
	OCDF	1,200	0.012%	1,500	0.015%
	Total PCDFs	160,000	0.33%	190,000	0.40%
Total (PCDDs+PCDFs)		200,000	0.33%	220,000	0.37%
コ ブ ラ ナ ー	Total ノンオルト	18,000	9.5%	140,000	74%
	Total モノオルト	25,000	4.0%	150,000	24%
Total コブラナーPCB		41,000	5.0%	290,000	35%
Total ダイオキシン類+ コブラナーPCB		230,000	0.38%	1,700,000	2.8%

により、排水、排ガスへと移行した量が多くなったと考えられる。

6.3 総合評価

本研究において、小型実験、大型実験ともに、浄化率 99.9%以上を達成することができた。よって、本処理装置によりダイオキシン類汚染土壌を十分に浄化しうる能力を持つことが示された。また、小型処理装置をトリータビリティテストの位置付けとして使用することには、問題が無いと思われる。

また、排水処理において、膜処理と活性炭処理の複合処理、促進酸化処理、両方法で十分に処理しうることに ついても確認できた。実機での処理における排水処理法は、コスト面でより優位となる方法で実施することになると考えられる。

7. おわりに

本研究において、過熱水蒸気法は、高濃度のダイオキシン類汚染土壌に対して、浄化率 99.9%以上の処理能力を有することが確認できた。今後は、適正な過熱水蒸気量の設定、処理対象となる土壌の含水率をパラメータにした試験や、熱エネルギーの有効利用を目的とした事前乾燥処理システムの組み込みとその効果についても検証を行う予定である。

また、現在のダイオキシン類汚染浄化のニーズとしては、ダイオキシン類汚染底泥に代表される低濃度大量処理が必要なものと、焼却炉解体等の際に発生するダイオキシン類含有飛灰のような高濃度少量処理に分けられる。前者の場合は、高処理能力の現地設置型大型プラント、後者の場合は、低処理能力の小型可搬式装置による処理が求められると考えられる。本研究では土壌を対象としたが、今後は焼却炉解体工事に伴う焼却灰の処理への適用性、装置の小型可搬式への改良の検討を行い、両者に対応できるような工法に仕上げていく予定である。

参考文献

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法（平成十一年法律第百五号）
- 2) 野邑泰弘：過熱蒸気の熱特性と新しい利用法，食品と開発，vol.26，pp.6-9，1991.
- 3) 市川雅常，岩瀬幸男：電磁誘導過熱水蒸気乾燥による食品廃棄物の飼料化へのリサイクル技術の開発，廃棄物処理科学研究発表会，2003.
- 4) 厚生省：高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル，1999.
- 5) 西谷隆司，酒井 譲，福永 勲，野邑泰弘：過熱水蒸気による飛灰中ダイオキシン類処理に関する基礎実験，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.870-872，1999.

- 6) 西谷隆司, 福永 勲, 伊藤尚夫, 澤地 實, 浦中國夫, 村川忠夫, 長井健一, 前田信広, 野呂泰弘: 過熱水蒸気による飛灰中の有機塩素化合物の分解実験, 第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.760-762, 1998.
- 7) 国土交通省港湾局: 港湾における底泥ダイオキシン類対策技術指針, 2002.
- 8) 大迫政浩, 大川 哲, 田路 明宏, 堀内 慎一, 葛 甬生: 廃棄物埋立浸出水の高度処理, (株)エステーエヌ, pp.55-121,171-196, 2000.
- 9) 環境ホルモンの分解処理要素技術に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告, pp.3-9, 2003.
- 10) 堤 かおり, 剣持由起夫, 有川彰浩, 府中裕一: 凝集沈殿処理によるダイオキシン類の形態別除去特性, 水環境学会誌, vol.26, No.5, pp301-306, 2003.
- 11) 田路明宏, 楠田哲也: 凝集沈殿処理によるダイオキシン類の除去特性, 廃棄物学会論文誌, vol.14, No.5, pp.239-247, 2003.
- 12) 穴田健一, 春木裕人, 神尾恵一, 山田春美, 小坂浩司, 松井三郎: 廃棄物最終処分場浸出水のオゾン/過酸化水素法, オゾン/紫外線法, 過酸化水素/紫外線法による処理特性, 廃棄物学会論文誌, vol.10, No.5, pp.247-256, 1999.
- 13) 宮前博子, 一瀬正秋, 上河内郁夫: 埋立浸出水処理における膜分離技術と DXN 除去の検討, 第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.895-897, 1999.
- 14) 藤田賢二, 葛 甬生, 二見賢一, 田中敏博, 伊藤三郎, 勝倉 昇: AOP による浸出水ダイオキシン類の分解除去, 第 20 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.338-340, 1999.
- 15) 公害防止の技術と法規 編集委員会編: 公害防止の技術と法規 ダイオキシン類編, (社)産業環境管理協会, pp.14-15,156-167, 2000.
- 16) 西谷隆司, 酒井 譲, 福永 勲: 過熱水蒸気による飛灰中ダイオキシン類の処理実験, 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.821-823, 2000.