

特集 「土壌汚染と対策技術」

金属ナトリウムを用いたダイオキシン類無害化技術の開発

—実汚染土を用いた脱塩素無害化実証試験—



岡田 俊也



井出 一貴



辻 博和

(本社土木技術本部環境技術第二部)

Development of Detoxification Technology of Dioxin Analogues by Using Metal Sodium

— Summary of the technology and its application to contaminated soil —

Shunya Okada

Kazuki Ide

Hirokazu Tsuji

Abstract

We used metal sodium as an agent of dechlorination reaction of dioxin analogues in a contaminated soil sample. An addition of a hydrogen donor and metal sodium, the dried soil material was pulverized by a vertical type of ball mill and was dechlorinated under a stream of nitrogen. This treatment showed over 99.9% degradation rate for soil samples contaminated at a level of 21,000 pg-TEQ/g. As with the soil sample, the remediation method showed the same of detoxification rate for fly ash and landfill samples. The advantage of this method can be summarized as follows: 1) it is carried out at atmospheric pressure and ordinary temperature, producing no toxic byproducts, 2) it has low impact on the environment, and 3) agreement can be easily obtained from residents for its safety processes.

概 要

ダイオキシン類汚染土壌に、金属ナトリウムと水素供与体を添加し、攪拌、混合することにより、ダイオキシン類から塩素を脱離し、無害化を行った。21,000pg-TEQ/gの汚染土に対して適用した結果、99.9%以上の無害化を達成した。飛灰、焼却灰についても同程度の無害化が可能であった。当工法は以下の特徴を持つ。1) 常圧、非加熱処理であるため、副生成物の発生がほとんどなく、環境負荷も小さい。2) 安全な処理であるため住民の合意が得やすい。

1. はじめに

平成12年1月から施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」により、3,000 pg-TEQ/g を超える焼却灰、飛灰は「特別管理廃棄物」に指定されるとともに埋め立て処分が禁止され、土壌についても1,000 pg-TEQ/g(調査が必要となる濃度は250 pg-TEQ/g以上) の環境基準が定められた。

ダイオキシン類の無害化法には、熱分解法、脱塩素反応による化学分解法、生物機能を利用した生物分解法があり (Fig. 1) , 焼却灰、飛灰、汚染土壌のダイオキシン類無害化法としては、熔融固化法などの熱分解法があげられる。しかしこの方法は多大のエネルギーを消

費し、また、処理過程における高温燃焼ガスの放出に伴って発生する二次汚染の可能性を完全に排除することが難しいことなど、いくつかの問題点も指摘されており、そのためダイオキシン類を安価、かつ安全に処理できる技術の開発が望まれている。本報告では、金属ナトリウムを用いてダイオキシン類を脱塩素する化学分解法をダイオキシン類汚染土壌飛灰等に適用した結果を報告する。この方法は熱分解法と比べてエネルギー消費量が少なく、汎用の装置を用いた簡便なシステムで運転が可能であり、低コストで確実な無害化処理を行うことができる。

2. ダイオキシン類の構造と脱塩素無害化

一般に、 polychlorodibenzo-(p)-dioxins (PCDDs), polychlorodibenzo-furans (PCDFs) をダイオキシンと呼び、これにcoplanar-polychlorobiphenyls (co-PCBs)を加えてダイオキシン類と呼んでいる。 Fig. 2 にPCDDsの骨格である dibenzo-p-dioxinとその置換基の位置を示す。ダイオキシン類の毒性はその化学構造と密接な関係があり、特定の位置に塩素を結合した、ある定まった大きさの分子がこの毒性を示すと考えられている。したがって塩素が結合していないdibenzo-p-dioxin自体にはダイオキシンとしての毒性はなく、ダイオキシン類から塩素を除去することで無害化が達成できる。

本処理技術は、ハノーバー大学名誉教授のDr. F. Bölsingの開発した脱塩素化技術を基本としたもので¹⁾、窒素雰囲気、常圧下において、金属ナトリウムを還元剤として使用しダイオキシン類から塩素を脱離することで無害化を行うものである。(Fig. 3)

ダイオキシン類は異性体によって毒性の強さが異なっており、PCDDsのうち2, 3, 7, 8の位置に塩素を結合した4塩化物(2, 3, 7, 8-tetrahalorodibenzo-(p)-dioxin)は最も毒性が高い。ダイオキシン類の毒性は上述の4塩化物の毒性を1とし、他のダイオキシン類の毒性もすべてこの4塩化物の毒性に換算して、これらを足し合わせた値(毒性等量: Toxic Equivalent)で表す。

3. 無害化実証試験

3.1 汚染試料と処理剤

供試試料として、飛灰A (910pg-TEQ/g), 飛灰B (8, 800pg-TEQ/g), 土壌A (480pg-TEQ/g), 土壌B (21, 000pg-TEQ/g)の4種を使用した。括弧内は各試料のダイオキシン濃度を示す。処理剤には金属ナトリウム、水素供与体(炭化水素系化合物)、生石灰資材を使用した。取り扱い時の安全性向上のため、金属ナトリウムは表面を疎水性化合物でコーティングしたものをを用いた。

3.2 試験装置

無害化試験には以下の装置を用いた。

- 1) 脱水混合装置 高速攪拌ミキサーを用い、供試試料と生石灰資材を混合して、水分除去を行った。
- 2) 夾雑物除去装置 脱塩素反応装置の負荷を低減させることを目的として、振動ふるいを用いて対象試料に含まれる礫、金属片等を除去した。
- 3) 脱塩素反応装置 縦型のボールミル粉砕装置を使用した。本装置は装置の内部に充填された鉄製ボールの自重圧と回転するスクリューの加圧力によって試料を粉砕する装置である。脱塩素反応は内部に一定流量の窒素ガスを流しながら行った。

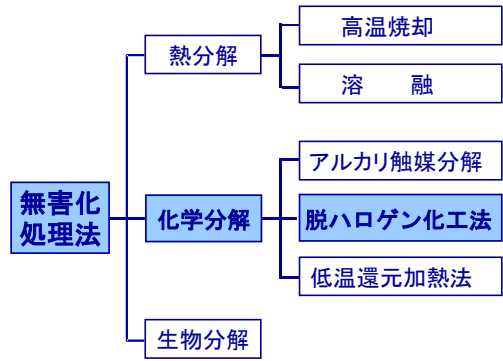


Fig. 1 ダイオキシン類の無害化法
Detoxification Techniques of
Dioxin Analogues

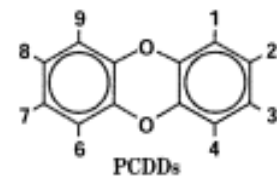


Fig. 2 polychlorodibenzo-(p)-dioxinsの骨格
(数字は置換基の位置を示す。)
Carbon Skelton of Dibenzo-(p)-Dioxin

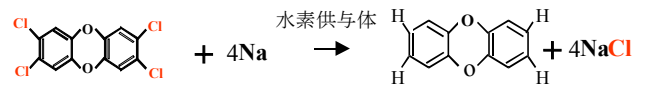


Fig. 3 金属ナトリウムを用いた2, 3, 7, 8-ポリ塩化ベンゾダイオキシンの脱塩素反応
Dechlorination Reaction of 2, 3, 7, 8-Polychloro
dibenzo-p-Dioxin by Metal Sodium

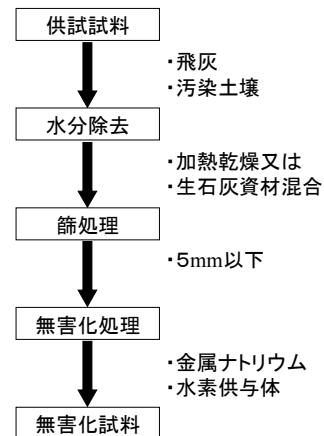


Fig. 4 無害化処理の工程
Processes of the Detoxification of
Dioxin Analogues

4) 集塵装置 実験中に発生する粉塵は環境集塵機で吸引した。各無害化処理装置の試料投入口及び排出口に吸引ダクトを設置し、吸引した粉塵は環境集塵機内のバグフィルタで除去した。

3.3 無害化の方法

無害化処理は以下の工程で行った。概要をFig. 4に示す。

1) 夾雑物及び水分除去 汚染土壌の無害化処理では、手選別によって大型夾雑物を除去した後、110℃、20時間の加熱乾燥処理、又は生石灰資材混合処理、又は両者の併用によって水分を除去した。

2) 篩処理 乾燥した試料を5mmの篩に通し、さらに礫等の夾雑物を除去した。

3) 脱塩素工程 脱塩素反応装置の内部が窒素で置換されたことを確認したのち、水分を除去した試料をタワーミル内に投入した。残留水分を除去するため、試料のみの状態でタワーミルを一定時間運転した後、金属ナトリウム及び触媒を添加し、所定の時間タワーミルによる処理を行った。

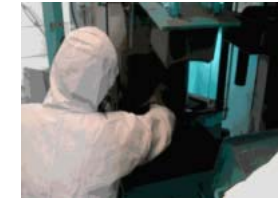
4) 試料採取と分析 排出した試料は静置により室温まで温度を低下させ、ここから分析用試料を採取した。ダイオキシン類の分析は高磁場型質量分析装置を用い、公定法に準じた条件で行った。

3.4 結果

3.4.1 無害化実証試験の結果 結果をTable 1に示す。

一連の無害化実証試験において、飛灰又は汚染土に含まれるダイオキシン類の99.55~99.96%が無害化された。480pg-TEQ/gであった焼却物混入汚染土は0.25~0.3pg-TEQ/gとなった。飛灰についても99.55~99.96%のダイオキシンが無害化され、910pg-TEQ/gであったものが0.33~0.41pg-TEQ/gに、8,800pg-TEQ/gであったものが28~40pg-TEQ/gまで低下した。さらに、21,000pg-TEQ/gの高濃度ダイオキシン汚染土においても99.76~99.96%の分解率が得られ、処理後は各々51pg-TEQ/g、9.2pg-TEQ/gとなった。土壌のダイオキシン類環境基準は「1,000pg-TEQ/g以下」、底質が「150pg-TEQ/g以下」となっており、今回の無害化試験結果は、本方法によってこれらの基準が問題なく達成できることを示している。

3.4.2 ダイオキシン類の同族体構成の変化 今回の無害化試験においては、実際に脱塩素反応が生じていることを示唆する結果が得られた。Fig.6に、21,000pg-TEQ/gの汚染土壌が無害化処理によって9.2pg-TEQ/gに無害化されたときの同族体構成の変化を示す。図の上段は処理前、下段には処理後の結果を示した。横軸にはPCDDの4~8塩化物、およびPCDFの4~8塩化物を、縦軸には各同族体のダイオキシン濃度を示した。



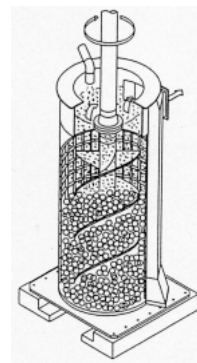
1. 夾雑物の除去

2. 乾燥・篩別

3. タワーミルによる脱ハロゲン化

4. 処理土の取り出し

Photo 1 無害化試験の工程
Processes of the Detoxification Treatments



装置：
タワーミルNEO024型
容量：
30L (φ460mm×1200mm)
処理量：
1バッチあたり20kg

Fig. 5 脱塩素反応装置 (タワーミル)
Illustration of the apparatus for dechlorination treatment (Tower mill)

Table 1 ダイオキシン類の無害化試験結果
Results of the Detoxification Treatments of Dioxin Analogues

実験試料	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)		分解率 (%)
	処理前	処理後	
焼却場埋立て土壌	480	0.25	99.95
		0.30	99.94
集じん機捕集灰 (飛灰)	910	0.33	99.96
		0.41	99.95
	8,800	28	99.68
		40	99.55
高濃度汚染土壌	21,000	9.2	99.96
		51	99.76

処理前の試料と比較して、処理後の試料では、PCDDs, PCDFsとも、塩素数の少ない同族体へ移行していく傾向が認められた。これは本処理によって脱塩素反応が生じていることを示している。

3.5 考察

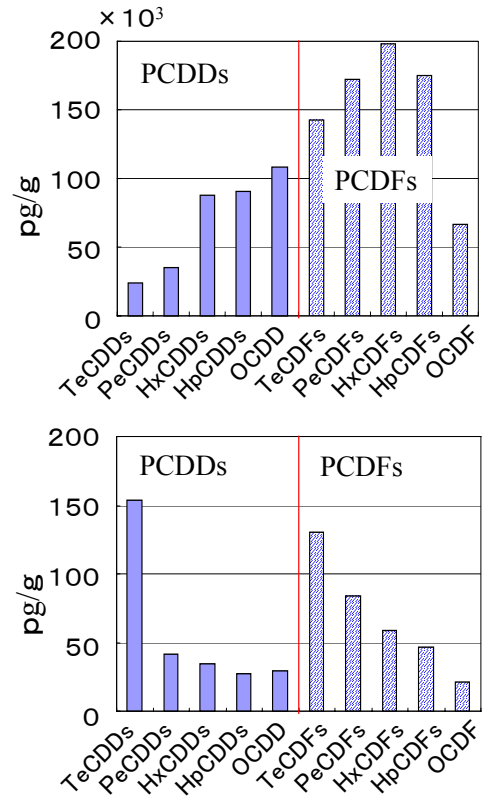
本無害化処理での脱塩素反応は、汚染土と金属ナトリウムを、タワミルを用いて混合、粉砕することによって起こさせたものである。反応系外からの機械的なエネルギーによって、主に無機物の粉砕、混合、あるいはポリマーのラジカル開裂などを引き起こす手法としてメカノケミストリーと呼ばれる方法があり、金属製反応容器中に多数の粉砕用の剛球を目的物質とともに入れ、反応容器の回転によって粉砕を行う方法が知られている²⁾。この手法を有機塩素系化合物に適用してDDT, PCB, クロロベンゼンなどの有機塩素系化合物をMg, CaOなどとともにボールミルで処理を行い脱塩素反応を生じさせた例が報告されている³⁾。本方法も原理的には、金属ナトリウム存在下でのメカノケミストリーによる脱塩素反応を適用したものといえることができる。メカノケミストリーは、常温、常圧、非加熱条件での乾式粉砕処理という他の方法にない特徴をもち、また本無害化法はその原理からみて、ダイオキシン類だけでなく、PCBや有機塩素系農薬などPOPsと呼ばれる化合物の無害化にも適用可能と考えられる。

4. まとめ

金属ナトリウムを用いるダイオキシン類の無害化法を、飛灰、ダイオキシン汚染土の無害化に適用した。480 pg-TEQ/gの焼却場埋め立て土壌、910 pg-TEQ/g、又は8,800 pg-TEQ/gの飛灰、21,000pg-TEQ/gの汚染土壌とも99%以上の無害化を達成した。

本工法は以下の特徴を持つ。

- 1) 常圧・非加熱で化学的に処理し、有害な副生成物が発生しにくい。
- 2) 燃焼の排ガスによる大気経由の汚染がない。
- 3) 加圧や燃焼のエネルギーを必要としないため、環境負荷が小さい。
- 4) 特定地域での小規模処理が可能である。
- 5) 熔融固化法等の熱分解法に比べて、低コストで処理できる可能性がある。
- 6) 表面を疎水性化合物でコーティングした金属ナトリウムを使用することで、安全な処理が可能である。



上：処理前 (1099000pg/g, 21000pg-TEQ/g)
下：処理後 (626pg/g, 9.2pg-TEQ/g)

Fig. 6 無害化処理によるダイオキシン類同族体構成の変化

Changes of the constituents of Dioxin Homologues by Detoxification Treatment

謝辞

本実験は鹿児島県川辺町清掃センター内のダイオキシン無害化実証試験施設において、(株)クボタ建設、(株)エクセルシアと共同で行ったものです。実験の遂行にご尽力いただいた関係者の方々に謝意を表します。

参考文献

- 1) Bolsing, F. : In Remediation Engineering of Contaminated Soil (Wise, D.L. et al. Ed.), Marcel Dekker Inc., (2000)
- 2) Toda, F. : Acc. Chem. Res., vol. 28, p. 480, (1995)
- 3) Roeland, S.A. et al. : Nature, vol. 367, p. 223 (1994)