

ダイオキシン類汚染土の低コスト無害化技術の開発

岡田 俊也 鈴鹿 卓雄

(本社土木技術本部環境技術二部)

辻 博和

(本社土木技術本部環境技術二部)

Development of a low-cost Detoxification Technology of Dioxin Analogues-contaminated soil

Shunya Okada Takuo Suzuka

Hirokazu Tsuji

Abstract

Metal sodium was used 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 vertical type of ball mill and was dechlorinated under a stream of nitrogen. In this development we introduced "post-processing". In the process, the mill-treated sample was kept warm under oxidation conditions. The introduction of an additional process decreased the amount of metal sodium and the time required for carrying out one process. As a result, the dechlorination cost was able to be decreased compared with earlier methods..

概 要

金属ナトリウムによる脱ハロゲン化法とは、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、高速で攪拌、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する方法である。今回、タワーミル排出後の試料に対して、保温養生を行う「後処理工程」を導入し、処理後試料中に残存していた添加剤を酸化分解した。また無害化の到達度を変えることなく、金属ナトリウム添加量の低減、1工程あたりの処理時間の短縮が可能であることを明らかにし、従来の処理方法に対してより低コストでの処理を可能とした。

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」により焼却灰、飛灰は「特別管理廃棄物」に指定されるとともに、濃度が3 ng-TEQ/g を超えるものは埋め立て処分が禁止され、土壌についても1000 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は、熱分解を基本とした物理的分解法、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に分けられる。熱分解法では確実な処理が可能であるが、この方法は多大なエネルギーを消費し、また、処理過程における二次汚染の可能性を完全に排除することが難しいなど、いくつかの問題点も指摘されており、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は、現在においても重要な課題である。

我々はすでに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した。^{1)、2)} 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。本工法はすでに、焼却灰、飛灰、焼却物由来のダイオキシン類汚染土壌、農業由来のダイオキシン類汚染土壌の無害化に適用され、実証実験が行われた実績があり、本工法が種々のダイオキシン類汚染土壌の無害化に有効であることが明らかにされている。焼却灰、飛灰に対する実用規模のダイオキシン類無害化処理プラントも、鹿児島県川辺町で稼動中である。

実際のダイオキシン類汚染土の無害化においては、処理の確実性に加えて、処理コストの低いことが重要な要件である。従来の本工法では、汚染土の重量に対して1~4%の金属ナトリウムと一定の割合の触媒を添加し、2~3時間の混合、粉碎処理が必要であったが、今回、タワーミルによる粉碎、混合後に、試料を酸化状態で保温する後処理工程を導入することによって、必要薬剤量を低減し、より低コストで確実な無害化処理が可能となった。

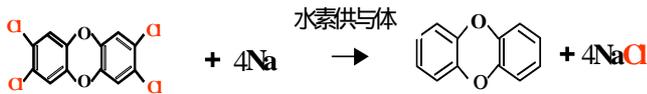


Fig. 1 金属ナトリウムを用いた2,3,7,8-ポリ塩化ベンゾダイオキシンの脱塩素反応
Dechlorination Reaction of 2,3,7,8-Polychloro Dibenzo-*p*-Dioxin by Metal Sodium

2. 技術の概要

2.1 無害化の原理

「金属ナトリウムによる脱ハロゲン化技術」におけるダイオキシン類の分解・無害化の基本原理は、旧厚生省が「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル」において示した金属ナトリウム分散体方式と同じものである。ダイオキシン類の毒性は、特定の位置にハロゲン基を持つ平面型分子に由来するものであり、このハロゲン基を除去することで無害化が達成される。

当該処理技術では、乾燥処理等で水分を除去した汚染物に金属ナトリウムと触媒を添加して、タワーミル等を用いて粉碎し、混合攪拌することで、土塊や焼却灰に含まれているダイオキシン類と金属ナトリウムとを接触させ、金属ナトリウムの持つ強い還元力によってダイオキシン類の塩素を水素に置換し無害化する。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。Fig. 1 に金属ナトリウムによる2,3,7,8-Polychlorodibenzo-*p*-Dioxinの脱塩素反応を示す。

2.2 後処理工程を含む無害化処理の概要

無害化処理の工程をFig. 2 に示す。無害化処理は、前処理工程、脱ハロゲン化工程、及び今回新たに導入した後処理工程からなる。前処理工程では夾雑物の除去、粒度調整、乾燥を行う。脱ハロゲン化工程では、タワーミルを用い、金属ナトリウムを添加して汚染土の粉砕・混合を行い、ダイオキシン類の脱塩素反応を行わせる。後処理工程では、タワーミルから排出した試料を後処理装置に導入し、微粉となった汚染土を攪拌しつつ、酸化雰囲気下で 300 ~ 400 に保温する。

2.3 無害化処理の各工程

2.3.1 試料調製 試料の調製はコンクリート基礎上に設置した試料調製棟内で行う。発生粉塵は環境集塵機により捕集する。夾雑物は手選別で除き、土壌は10mm目の篩いを全通させて供試土壌とし、密封容器に保管する。実際の処理では、10mm以上の礫は粉碎して無害化する。

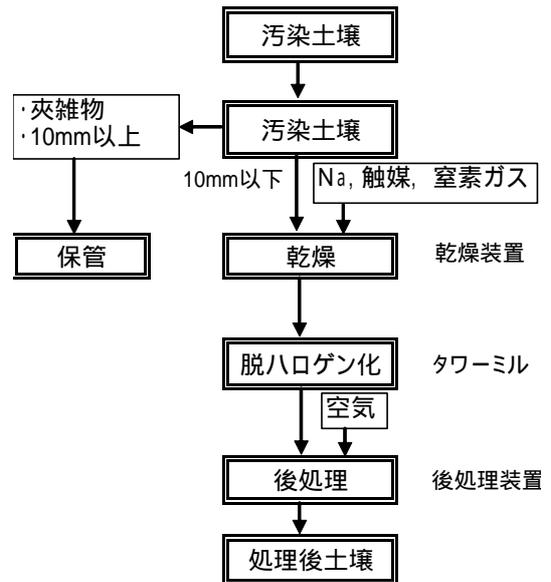
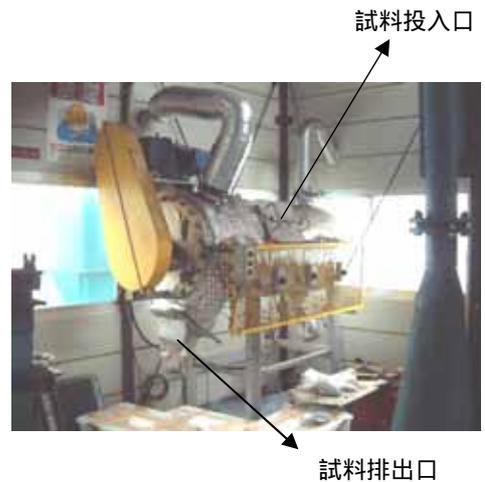


Fig. 2 無害化処理のフロー
Flow of Detoxification Process



| | |
|-------|---------------------|
| 乾燥能力 | 50wet-kg/バッチ |
| 乾燥温度 | 50 ~ 180 |
| ヒータ | 電気式 |
| 空気吸入量 | 25m ³ /h |

Photo 1 乾燥装置
Drying Equipment

2.3.2 乾燥工 乾燥装置を Photo 1に示す。金属ナトリウムを用いる脱ハロゲン化反応においては、供試土壌から水分を除去する必要がある。試料の乾燥目標値は、含水比で1.0%未満とする。乾燥装置は、60 ~ 80 に予熱しておき、密封容器から、供試土壌を直接乾燥装置内へ

投入し、ダイオキシン類の揮散を防止するために、60～80 で7時間乾燥する。吸入空気量は、約25m³/hとする。

乾燥が終了した試料は、常温まで冷却した後、密封容器に封入し保管する。投入から排出までのサイクルタイムは、投入15分、乾燥7時間、排出15分で合計7時間30分程度とする。

2.3.3 脱ハロゲン化工 脱ハロゲン化工には縦型のボールミルであるタワーミルを用いる。タワーミルの外観、及び内部構造図をPhoto 2 に示す。タワーミル内を窒素ガスで置換後、乾燥後試料をタワーミルに投入し、15分間予備粉碎する。窒素ガスは、脱ハロゲン化工が終了するまで供給する。導入量は流量計で管理し、バルブの開度調整により約1.5m³/hとする。15分後、金属ナトリウムと触媒を添加して、30分間粉碎・混合を行う。反応開始時のタワーミ内部雰囲気温度は、約60～70℃、反応終了時のタワーミル内の試料温度は約150℃となる。脱ハロゲン化工の終了後、後処理装置をタワーミル排出口に接続し、試料を移す。投入から排出までのサイクルタイムは、投入5分、予備粉碎15分、反応処理30分、排出10分とする。

2.3.4 後処理工 後処理工は、試料に残存している添加薬剤及び残存有機物の酸化分解を目的とする。後処理工に用いた装置を Photo 3 に示す。

後処理装置内部は400℃に設定し、60分間保温処理を行う。この間約10.5m³/hの空気を導入し、内部を酸化雰囲気とする。導入空気量は流量計で管理する。ヒーターは電気式を用い、設定温度によりサーモスタットが働く機構としている。保温装置から取り出した試料は、ハンドリング改善のために加水する。投入から排出までのサイクルタイムは、投入時間10分、後処理時間60分、排出時間20分、合計90分とする。

3. 無害化実証実験

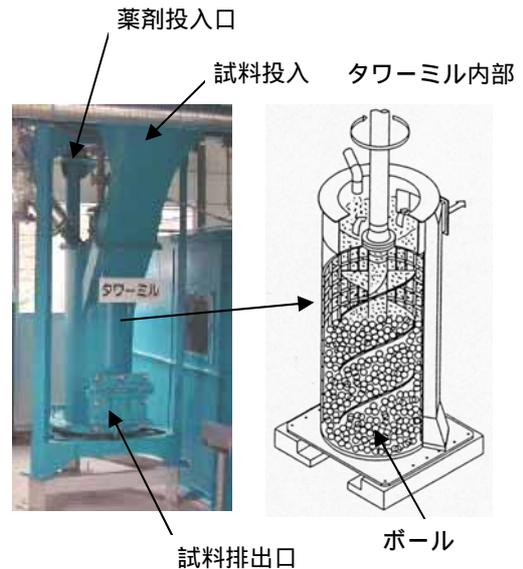
3.1 汚染土壌

供試土壌の性状をTable 1に示す。無害化処理には実際のダイオキシン類汚染土壌を用いた。汚染土壌は粒径75mm以上の石分を8.4～10.7%、砂分を53.3～54.6%含む、茶褐色礫混じりの砂質土で、油膜、油臭は認められなかった。夾雑物としてコンクリートガラ、アスファルトガラ、礫等が含まれていた。有機炭素含有量は3.64%、自然含水比は20.7%であった。強熱減量、有機炭素含有量とも比較的低い値であるということは、有機物による添加した金属ナトリウムの消費は低く抑えられることを示している。夾雑物、礫を除いた10mm以下の供試土壌のpHは7.5～7.9、ECは0.9～1.0ms/cmであった。

今回無害化処理を行った汚染土壌のダイオキシン類濃度は4,800pg-TEQ/gであった。

3.2 最適条件決定実験

同一条件による連続処理に先だて、後処理工程を導



| | |
|---------|----------------------|
| 処理能力 | 30L/バッチ |
| ボール | 20mm, 4mm混合, 350kg |
| 窒素ガス導入量 | 1.5m ³ /h |

Photo 2 タワーミル
Tower Mill



| | |
|-------|-----------------------|
| 型式 | 一軸パドル式 |
| 処理能力 | max60L/バッチ |
| 加温温度 | max400 |
| ヒータ | 電気式9kw |
| 空気導入量 | 10.5m ³ /h |

Photo 3 後処理装置
Post - Processing Equipment

入した処理工程による，最適条件決定のための実験を行った。最適条件決定実験では，金属ナトリウムの必要最小添加量を明らかにすることを目的に，添加量を0.05%，0.1%，1%，2.5%の4水準として無害化実験を行った。

触媒添加量，タワーミルでの反応時間，後処理工程の保温時間は各々0.5%，30分，60分とし，すべての金属ナトリウム添加条件で一定とした。

3.3 最適条件決定実験の結果

3.3.1 ダイオキシン類の種類と汚染土壌の性状 供試土壌に含まれるPCDD，PCDF，及びco-PCBのダイオキシン類濃度をTable 2に示す。ダイオキシン類の濃度は4,800pg-TEQ/gであったが，このうちコプラナーPCBが，約96%を占め，供試土壌のダイオキシン類は，そのほとんどがPCBに由来するものであった。

3.3.2 最適条件決定実験後の処理後土壌 実験の条件とその結果をTable 3に示す。Table 3には金属ナトリウム添加量4%，触媒添加量1%，反応時間120分条件という従来の処理条件での無害化実験結果もあわせて示した。従来法による処理後土壌のダイオキシン類濃度は170 pg-TEQ/gであった。これに対し，今回採用した後処理工程を含む無害化処理条件では，2.5%金属ナトリウム添加条件による処理後土壌で2.3pg-TEQ/g，1%金属Na添加条件による処理後土壌で6pg-TEQ/g，0.1%金属ナトリウム添加条件による処理後土壌で17pg-TEQ/g，0.05%金属ナトリウム添加条件による処理後土壌で5.8 pg-TEQ/gであった。最も低い値が得られたのは，2.5%金属ナトリウム添加条件によるものであったが，0.05%金属ナトリウム添加条件で得られた処理土も5.8pg-TEQ/gと，これに次ぐ値であった。最も高い残存量を示した処理後の汚染土は17pg-TEQ/gであったが，この値も一般的な非汚染土と同レベルであり，今回行ったすべての条件において，十分な無害化の到達度が達成出来た。この結果から金属ナトリウムの添加量として0.05%を採用した。

3.4 無害化の再現性確認実証実験

3.4.1 実験の条件 再現性確認実証実験は「金属ナトリウム添加量0.05%，触媒量0.05%，反応時間30分，後処理工程60分」の条件で行った。実証実験の結果をTable 4に示す。1バッチあたり24kgの乾燥試料を用い，同一条件で5バッチの処理を行い，無害化の到達度と再現性を評価した。

3.4.2 再現性確認実験の結果 5バッチの処理後試料のダイオキシン類濃度は各々6，11，3.4，4，4.7pg-TEQ/gであった。0.05%の金属ナトリウム添加条件においても，十分な無害化の達成度と再現性が得られた。今回の一連の処理による分解率は99.77～99.93%であった。

3.4.3 異性体分布 無害化処理によるダイオキシン類の異性体分布変化を調べた。未処理の汚染土中のダイオキシン類の異性体分布をFig.3に，従来法による無害化処理土ダイオキシン類の異性体分布をFig.4に，後処理工程を導入した無害化条件による処理土のダイオキシン類異性

Table 1 汚染土壌の性状
Properties of Contaminated Soil

| 項目 | 分析値 |
|----------------------|-----------------------------|
| 自然含水比 (%) | 20.7 |
| 強熱減量 (%) | 6.78 |
| 有機炭素 (%) | 3.64 |
| 土粒子の密度 | 2.625 |
| pH | 7.9 |
| 夾雑物 | 礫、コンクリートガラ アスファルトガラ、ビニル片 |
| 石分 (%) | 9.3 |
| 礫分 (%) | 20.4 |
| 砂分 (%) | 53.9 |
| シルト分 (%) | 13.6 |
| 粘土分 (%) | 12 |
| ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g) | 4800 |

Table 2 汚染土のダイオキシン類濃度
Concentrations of Dioxins Derivatives
in Polluted Soil

| | pg/g | pg-TEQ/g |
|--------|------------|----------|
| PCDD | 1,500 | 95 |
| PCDF | 690 | 100 |
| co-PCB | 12,000,000 | 4,600 |
| 合計 | | 4,800 |

Table 3 最適条件決定実験の条件と結果
Conditions and Results of Preliminary Experiments

| | 未処理土 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| 試料量 (kg) | - | 24 | | | | |
| Na (%) | - | 4 | 2.5 | 1 | 0.1 | 0.05 |
| 触媒 (%) | - | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| タワーミル反応時間 (hr) | - | 120 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 後処理時間 (hr) | - | - | 60 | 60 | 60 | 60 |
| ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g) | 4800 | 170 | 2.3 | 6 | 17 | 5.8 |

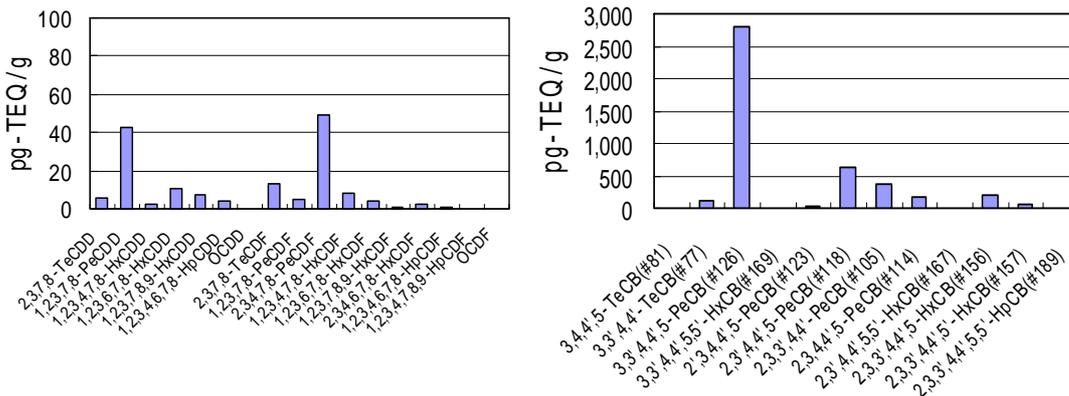


Fig.3 未処理土PCDD,PCDF, co-PCBの異性体分布
Distribution of Isomer of PCDDs , PCDFs and co-PCBs (Non-Treated Soil)

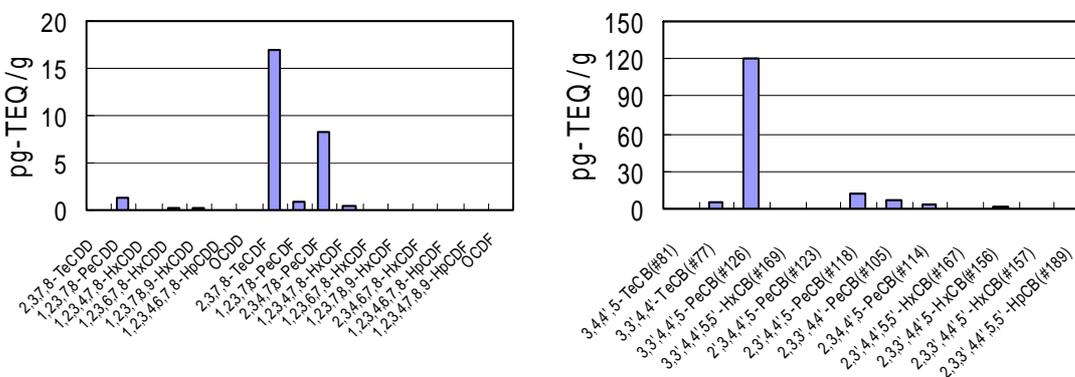


Fig.4 従来法による無害化処理土のPCDDs, PCDFs, co-PCBsの異性体分布
Distribution of Isomer of PCDDs , PCDFs and co-PCBs
(Treated Soil by Earlier Method)

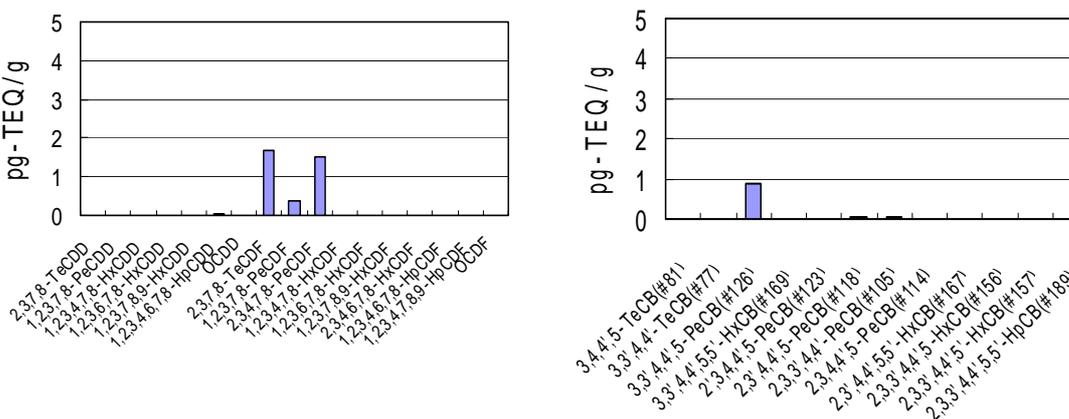


Fig. 5 無害化処理土PCDDs, PCDFs, co-PCBsの異性体分布
Distribution of Isomer of PCDDs, PCDFs and co-PCBs (Treated Soil)

分布をTable 4における 4の処理結果を用いて, Fig. 5 に示す。Fig.3に示すように未処理汚染土では co-PCBの3,3',4,4',5'-PeCBがダイオキシン類の大部分を占め,

本汚染土壌がPCBの5塩化物を主体とする汚染土壌であることを示している。Fig.4に示すように, 従来法による処理では, PCDD(polychlorodibenzo-(p)-dioxins)はほぼ分

解されているが、co-PCBの3,3',4,4',5-PeCB が120pg-TEQ/g残存している他、PCDF(polychlorodibenzo-furans)に属する2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,7,8-PeCDFの残存率が高く、これが処理後土壌のTEQ値が比較的高い値となっている要因となっていた。

Fig.5に後処理工程を導入した無害化工程による処理後土壌の異性体分布を示す。後処理工程を持つ無害化工程では3,3',4,4',5-PeCBが大幅に減少しているだけでなく、PCDF(polychlorodibenzo-furans)の2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,7,8-PeCDも従来法による処理と比べて明確に低下しており、これが高度の無害化が達成された要因となっていた。

4. まとめ

1) 後処理工程を導入することによって「金属ナトリウム添加量0.05%、反応時間30分」の処理条件で、co-PCBを主体とするダイオキシン類汚染土壌を無害化することが出来た。

2) 後処理工程を導入した無害化処理工程によって、連続した5バッチの無害化処理においても、安定した高い無害化達成度を得ることが出来た。

3) 無害化処理に用いる金属ナトリウム量及び触媒量の低減と、処理時間の短縮により、処理コストの低下が可能となった。

Table 4 無害化処理の再現性
Reproducibility of Detoxification Treatments

| 実証実験 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|-----|----|-----|-----|-----|
| ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g) | 6.0 | 11 | 3.4 | 4.0 | 4.7 |

謝辞

本実験は、株式会社クボタ建設、飛鳥建設株式会社、株式会社エクセルシアのご協力のもとに実施したものです。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 岡田俊也, 井出一貴, 辻博和: 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, 大林組技術研究所報 67 (2003)
- 2) 岡田俊也, 井出一貴, 福田智之, 辻博和: 金属ナトリウムを用いたダイオキシン汚染土壌の無害化, 第9回地下水・土壌汚染とその対策に関する研究集会, pp338-339(2003)