

# 還元加熱 (RH-SP) 法による ダイオキシン類汚染土壌処理

## Reductive Heating Treatment of Dioxins-contaminated Soil



技術開発本部  
プロセス技術開発部新規プロセス室  
小 倉 正 裕  
Masahiro Ogura  
村 上 吉 明  
Yoshiaki Murakami  
泰 永 順 久  
Yoriyasa Yasunaga  
技術開発本部プロセス技術開発部  
川 井 隆 夫  
Takao Kawai  
(工学博士・技術士)

ダイオキシン類汚染土壌の処理方法として、比較的低温で無害化可能であり、オンサイト処理可能な処理技術の確立をめざし、還元加熱法によりダイオキシン類汚染土壌の処理試験をおこなった。連続式土壌処理パイロット装置による試験の結果、処理前濃度1 100~3 100 pg-TEQ/g の土壌を低酸素雰囲気下、加熱温度500~600 °C、1 時間で処理土壌のダイオキシン類は0 ~0.029 pg-TEQ/g となり、土壌からのダイオキシン類除去率は、99.9997 %以上となった。排ガス、処理水および作業環境のダイオキシン類測定をおこない、規制値・基準値を下回る十分な安全性を確認した。

A reductive heating treatment test using pilot scale equipment was carried out to establish an on-site decontamination process for Dioxins in polluted soil at relatively low temperatures. The pilot-scale test confirmed the reduction of Dioxins from the range of 1 100-3 100 pg-TEQ/g to the range of 0-0.029 pg-TEQ/g for contaminated soil, namely removal rate of 99.9997 %, at temps. from 500 °C to 600 °C within one hour under an oxygen deficient atmosphere. Samples taken from the waste gas and water, and from the working environment were analyzed and they proved adequately safe, meeting stringent Japanese regulations and standards.

### Key Words :

還元加熱法  
汚染土壌  
ダイオキシン類  
金属 Na 分散体

Reductive Heating Process  
Contaminated soil  
Dioxins  
Sodium dispersion oil

### まえがき

残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約が2004年5月に発効し、日本においてもPOPsの適正処理が推進されている。POPsの代表的な化合物であるPCBおよびダイオキシン類に汚染された土壌・底質などについても適正処理をおこなう必要があり、そのためには、安全、確実に低環境負荷および低コストな処理技術の確立が不可欠である。

当社では比較的低温でオンサイト処理可能なPOPs汚染土壌の浄化方法として還元加熱法を開発し、低濃度PCB汚染土壌処理<sup>1)</sup>のみならず、高濃度PCB汚染土壌についても短時間で安全にPCBを除去できることを確認、報告してきた。<sup>2)</sup> 今回、高濃度ダイオキシン類汚染土壌についてパイロット規模での処理試験を実施する機会をえたので、処理過程におけるダイオキシン類収支、周辺環境への影響等の実証実験結果を報告する。

## 1. プロセス概要

図1に本プロセスの概要を示す。汚染土壌は分級スクリーンなどを経て還元加熱装置（間接加熱キルン）に供給され、窒素ガス置換による低酸素雰囲気下にて約500℃～600℃、1～3時間加熱することでダイオキシン類を除染無害化する。還元加熱処理後の土壌は、ダイオキシン類の副生成を防ぐために急冷し、浄化済土壌をえる。

還元加熱装置のプロセスガスにはダイオキシン類等の揮発物が含まれるため、油をもちいた排ガス洗浄装置（オイルスクラバー）で洗浄した後、活性炭を経て排出する。土壌に含まれる水分は排ガス洗浄装置で凝縮され、油水分離槽で分離回収した後、活

性炭処理をおこない排水とする。

プロセスガス洗浄油中のダイオキシン類は金属Na分散体法（SP法）<sup>3), 4)</sup>をもちいて無害化する。SP法の模式図を図2に示す。油水分離後の洗浄油に金属Na分散体（金属ナトリウムを微粒子状にして絶縁油に分散させたもの）を添加し90℃、60分の脱塩素化反応をおこない、ダイオキシン類を無害化する。余剰の金属ナトリウムは中和槽において水を加えて水和させ、廃アルカリとして処分する。また処理油はオイルスクラバーで洗浄油として再利用する。金属Na分散体は消防法の取扱上第4類第3石油類に分類され、絶縁油や重油と同じ分類であり、通常の油と同様の取扱ができる物質である。

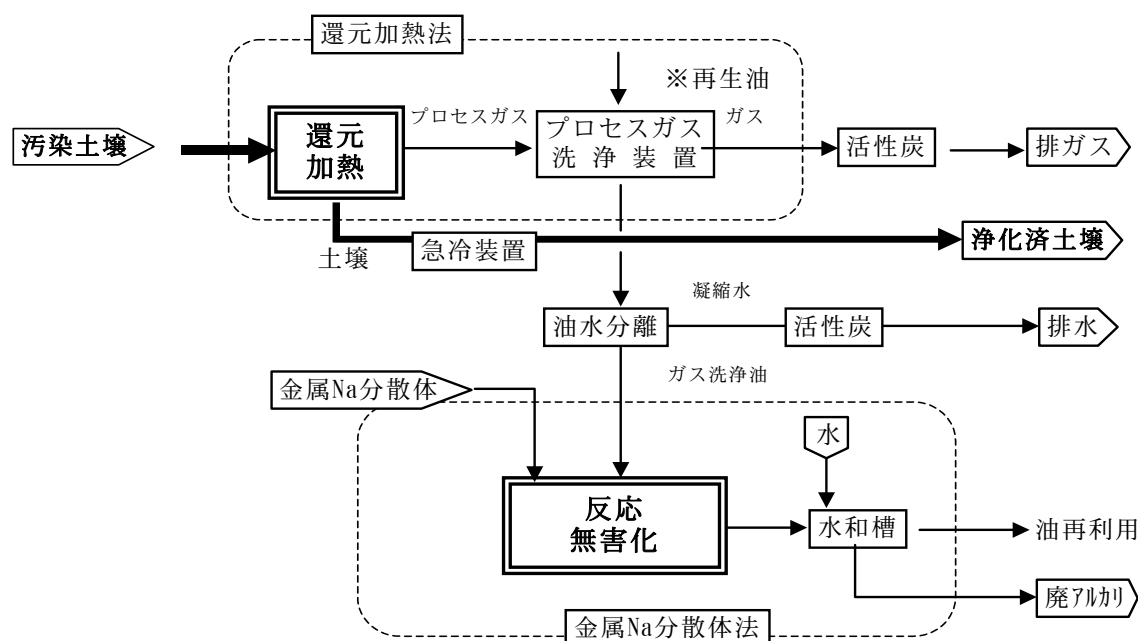


図1 還元加熱法による土壌浄化プロセスの概要

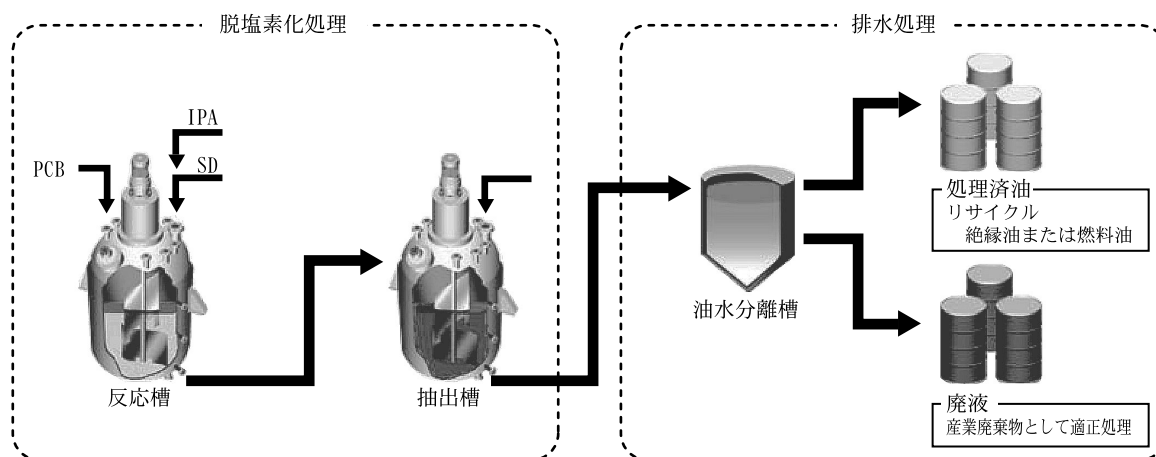


図2 SPプロセスの概要

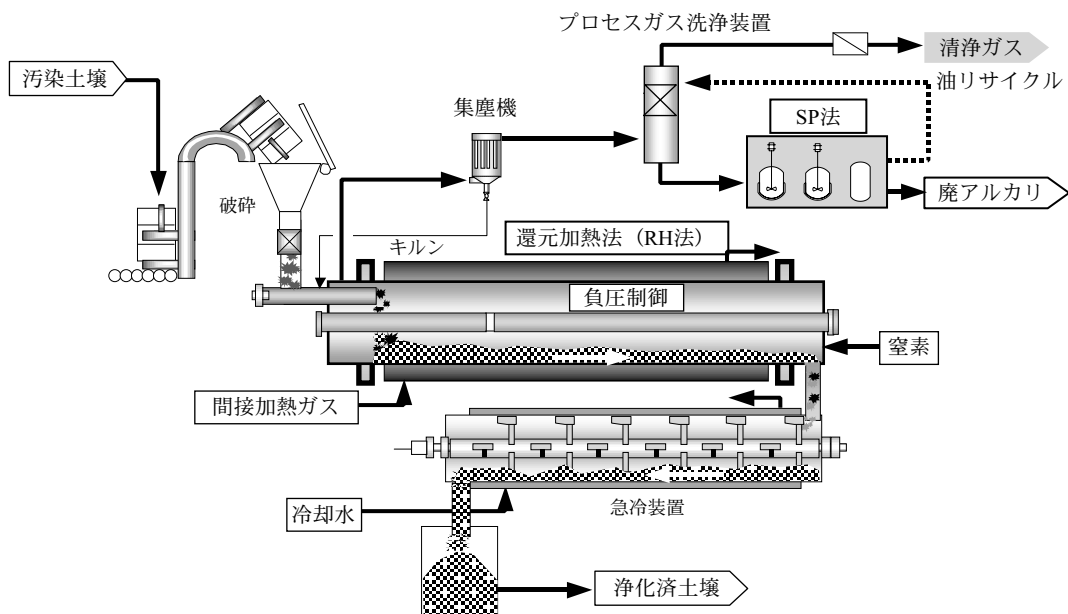


図3 パイロット設備の模式フロー



写真1 還元加熱パイロット試験設備の外観



写真2 処理前土壌の外観

表1 還元加熱の試験条件

| RUN<br>No. | 処理温度<br>(平均) | 温度保持<br>時間 | 土壌供給<br>時間 | 土壌処理<br>速度<br>(平均) | 処 理 量 |
|------------|--------------|------------|------------|--------------------|-------|
|            | ℃            | h          | h          | kg/h               | kg    |
| 1          | 567          | 1          | 4.5        | 42                 | 185   |
| 2          | 518          | 1          | 5          | 59                 | 292   |
| 3          | 564          | 1          | 5          | 99                 | 495   |
| 4          | 520          | 1          | 3.3        | 90                 | 295   |
| 5          | 580          | 1          | 12.5       | 56                 | 700   |
| 合 計        |              |            |            |                    | 1 967 |

## 2. 試験方法

### 2.1 試験設備

パイロット試験設備の模式フローを図3に、外観を写真1に示す。本装置の土壌処理能力は100 kg/hである。

### 2.2 試験方法

汚染土壌を7mm以下に調整し、試料とした。処理前土壌の外観を写真2に示す。

還元加熱装置を予め500～550℃まで升温し、窒素ガスにより炉内を低酸素状態に保持した後、65～100 kg/hで汚染土壌を供給し、還元加熱処理をおこなった。還元加熱装置は負圧制御し、装置内からのガス漏出を防止した。

実証試験は5条件実施し、処理生成物のダイオキシン類濃度、重金属類の分析および作業環境測定を実施した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 温度および炉内圧力推移

表1に試験条件を示す。処理温度および炉内圧力

表2 土壌の還元加熱処理結果

|               |    |                 | RUN 1          | RUN 2              | RUN 3          | RUN 4             | RUN 5             |
|---------------|----|-----------------|----------------|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| 処理前土 DXNs     |    | pg-TEQ/g (pg/g) | 1 300 (90 000) | 1 300 (88 000)     | 1 100 (75 000) | 3 100 (220 000)   | 2 700 (190 000)   |
| 処理後土 DXNs     | 初期 | pg-TEQ/g (pg/g) | 0 (0.6)        | 0.00033 (3.6)      | 0 (N.D.)       | 0.022 (7.2)       | 0.029 (12)        |
|               | 中期 |                 | 0 (1.1)        | 0 (1.1)            | 0 (0.3)        | 0 (7.9)           | 0 (2.2)           |
|               | 終期 |                 | 0 (0.5)        | 0 (0.5)            | 0 (0.5)        | 0.021 (8.5)       | 0 (N.D.)          |
| 土壌からの DXNs除去率 |    | %-TEQ (%-実測濃度)  | 100 (99.9994)  | 99.99999 (99.9987) | 100 (99.9997)  | 99.9998 (99.9979) | 99.9997 (99.9979) |

表3 プロセスガスの分析結果

|      |                                                                      | RUN 1       |             | RUN 2       |               | RUN 3     |              | RUN 4      |             | RUN 5       |                |
|------|----------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-----------|--------------|------------|-------------|-------------|----------------|
|      |                                                                      | プロセスガス      | 排ガス         | プロセスガス      | 排ガス           | プロセスガス    | 排ガス          | プロセスガス     | 排ガス         | プロセスガス      | 排ガス            |
| DXNs | ng-TEQ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> (ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ) | 0.031 (5.3) | 0.014 (1.1) | 0.045 (6.2) | 0.0091 (0.68) | 0.12 (22) | 0.010 (0.83) | 0.083 (20) | 0.017 (1.4) | 0.032 (6.8) | 0.00014 (0.43) |

表4 排水のダイオキシン類

| 項 目     |                 | スクラバー凝縮水 (平均) | 活性炭処理水      |
|---------|-----------------|---------------|-------------|
| ダイオキシン類 | pg-TEQ/L (pg/L) | 1.6 (2 100)   | 0.0015 (12) |

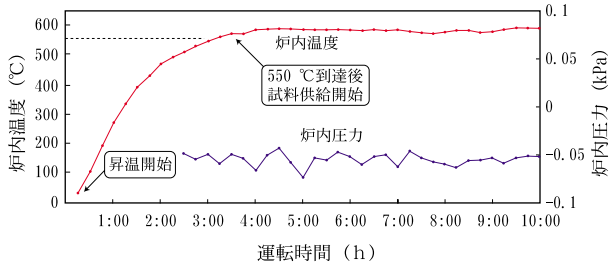


図4 実証試験時の炉内温度および炉内圧力 (RUN 5)

の一例を図4に示すように、炉内温度は550℃以上に安定保持し、炉内圧力は負圧に維持された。

### 3.2 ダイオキシン類濃度

土壌中ダイオキシン類分析結果を表2に、処理後土壌の外観を写真3に示す。連続処理時の処理安定性を確認するため、処理土の採取を各RUNの初期、中期、終期の3回にわけて実施した。処理前1100～3100 pg-TEQ/gに対し、処理後は0～0.029 pg-TEQ/gとなり、環境基準値1000 pg-TEQ/gに対して十分に低い濃度に浄化できることを確認した。

排ガス中のダイオキシン類濃度を表3に示す。還



写真3 処理後土壌の外観

元加熱装置排ガスについては最大0.12 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>であったが、オイルスクラバーおよび活性炭処理後では、最大0.017 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>となり目標基準値0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup><sub>N</sub>を満足した。

処理前土壌中の水分は還元加熱装置で蒸発しオイルスクラバーにおいて凝縮回収し、活性炭処理をおこなった。凝縮水および活性炭処理水のダイオキシン類濃度を表4に示す。凝縮水中では1.6 pg-TEQ/Lであったが、活性炭処理後は0.0015 pg-TEQ/Lとなり、目標基準値10 pg-TEQ/Lを満たした。表5に示すように他の排水基準項目についても基準値を満た

表5 排水基準項目

| 排 水 基 準                        |        | 処 理 水   | 排 水 基 準                                          |
|--------------------------------|--------|---------|--------------------------------------------------|
| カドミウムおよびその化合物                  | [mg/L] | <0.01   | 0.1                                              |
| シアン化合物                         | [mg/L] | <0.005  | 1                                                |
| 有機燐化合物                         | [mg/L] | <0.1    | 1                                                |
| 鉛およびその化合物                      | [mg/L] | <0.1    | 0.1                                              |
| 六価クロム化合物                       | [mg/L] | <0.04   | 0.5                                              |
| 砒素およびその化合物                     | [mg/L] | <0.001  | 0.1                                              |
| 水銀およびアルキル水銀およびその他の水銀化合物        | [mg/L] | <0.0005 | 0.005                                            |
| アルキル水銀化合物                      | [mg/L] | 不 検 出   | 検出されないこと                                         |
| ポリ塩化ビフェニル                      | [mg/L] | <0.0005 | 0.003                                            |
| トリクロロエチレン                      | [mg/L] | <0.03   | 0.3                                              |
| テトラクロロエチレン                     | [mg/L] | <0.01   | 0.1                                              |
| ジクロロメタン                        | [mg/L] | <0.02   | 0.2                                              |
| 四塩化炭素                          | [mg/L] | <0.002  | 0.02                                             |
| 1, 2-ジクロロエタン                   | [mg/L] | <0.004  | 0.04                                             |
| 1, 1-ジクロロエチレン                  | [mg/L] | <0.02   | 0.2                                              |
| シス-1, 2-ジクロロチレン                | [mg/L] | <0.04   | 0.4                                              |
| 1, 1, 1-トリクロロエタン               | [mg/L] | <0.3    | 3                                                |
| 1, 1, 2-トリクロロエタン               | [mg/L] | <0.006  | 0.06                                             |
| 1, 3-ジクロロプロペン                  | [mg/L] | <0.002  | 0.02                                             |
| チウラム                           | [mg/L] | <0.006  | 0.06                                             |
| シマジン                           | [mg/L] | <0.003  | 0.03                                             |
| チオベンカルブ                        | [mg/L] | <0.02   | 0.2                                              |
| ベンゼン                           | [mg/L] | <0.01   | 0.1                                              |
| セレンおよびその化合物                    | [mg/L] | 0.001   | 0.1                                              |
| ほう素およびその化合物                    | [mg/L] | 0.13    | 10 (海域以外)                                        |
| ふっ素およびその化合物                    | [mg/L] | 0.33    | 8 (海域以外)                                         |
| アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物および硝酸化合物 | [mg/L] | 20      | アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素および硝酸性窒素の合計<br>100 mg/L |
| 水素イオン濃度 [pH]                   | —      | 7.5     | 5.8～8.6                                          |
| 生物学的酸素要求量 [BOD]                | [mg/L] | <5      | 排水基準 160 (1日平均120)                               |
| 化学的酸素要求量 [COD Mn]              | [mg/L] | 1.1     | 排水基準 160 (1日平均120)                               |
| ノルマルヘキサン抽出物質含有量 [鉱物油]          | [mg/L] | <1      | 5                                                |

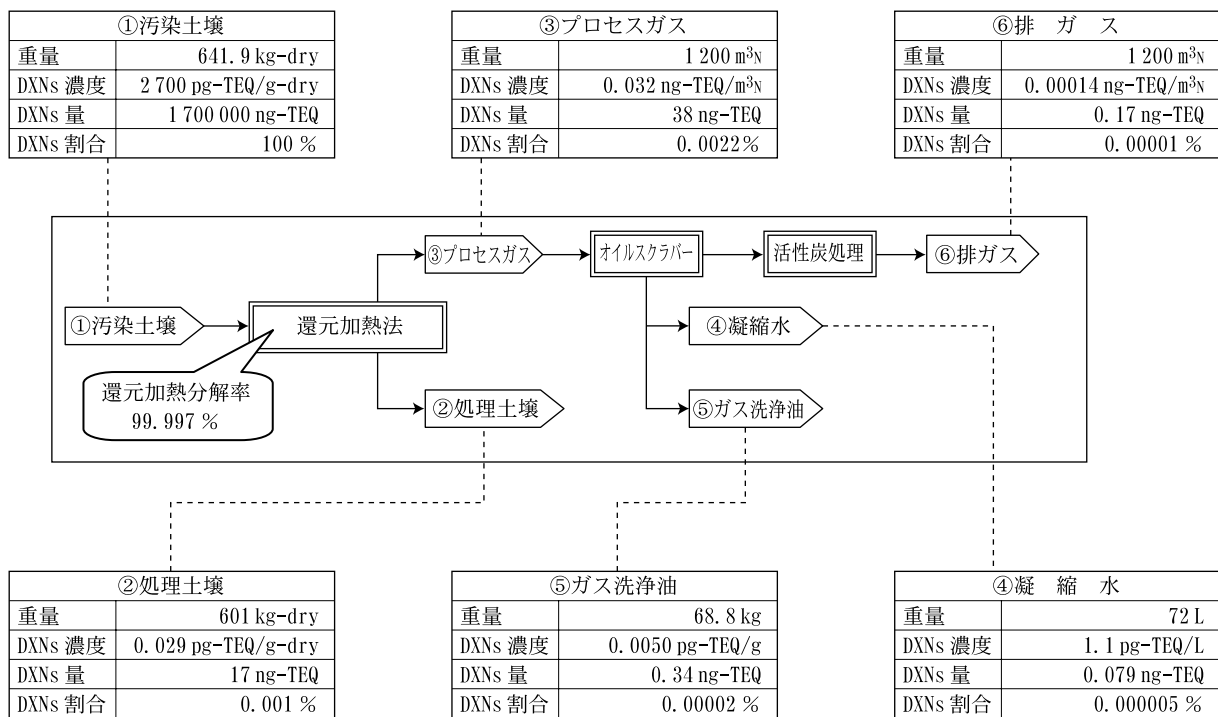


図5 還元加熱処理時のダイオキシン類収支 (RUN 5)

表6 重金属溶出量および含有量

| 項 目           | 溶出試験 (mg/L) |                |        | 含有試験 (mg/kg) |                |
|---------------|-------------|----------------|--------|--------------|----------------|
|               | 処理前         | RUN 1～5<br>処理後 | 溶出基準   | 処理前          | RUN 1～5<br>処理後 |
| カドミウムおよびその化合物 | <0.001      | <0.001         | 0.01   | <0.5         | <0.5           |
| 六価クロムおよびその化合物 | <0.01       | <0.01          | 0.05   | <7.2         | <6.7           |
| 水銀およびその化合物    | <0.0005     | <0.0005        | 0.0005 | <0.05～0.29   | <0.05          |
| セレンおよびその化合物   | <0.01       | <0.01          | 0.01   | <0.05        | <0.05          |
| 鉛およびその化合物     | <0.01       | <0.01          | 0.01   | <10          | <10            |
| 砒素およびその化合物    | <0.01       | <0.01          | 0.01   | 0.12～0.14    | 0.24～0.35      |

し、放流可能な水質であることを確認した。

### 3.3 還元加熱処理時のダイオキシン類収支

RUN 5 におけるダイオキシン類収支を図5に示す。処理前土壌のダイオキシン類量に対し、処理土では0.001 %となり、土壌からのダイオキシン類除去率は99.9997 %となった。還元加熱装置のプロセスガスには0.0022 %が含まれ、還元加熱法によるダイオキシン類分解率は99.997 %であった。

### 3.4 副生成物

HRGC/HRMS 法による定性分析の結果、処理後土壌、凝縮水およびプロセスガス洗浄油においてクロロベンゼン類などの有害成分は検出されなかった。

### 3.5 重金属類

処理土壌中の H 15環境省告示第18号溶出試験お

表7 SP 法処理結果

| 項 目     |                    | プロセス<br>ガス洗浄油   | SP 法処理後         |                           |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
|         |                    |                 | 処理油             | 廃アルカリ                     |
| ダイオキシン類 | pg-TEQ/g<br>(ng/g) | 0.019<br>(0.25) | 0.012<br>(0.12) | 30 pg-TEQ/L<br>(2.2 ng/L) |

よび H 15環境省告示第19号含有試験結果を表6に示す。重金属類は、すべて溶出基準以下であった。

### 3.6 ガス洗浄油の SP 法処理

RUN 1 から 5 を通してオイルスクラバー循環油の交換はおこなわず、RUN 1 から 5 終了後にプロセスガス洗浄油の SP 法処理を 1 回実施した。SP 法処理結果を表7に示す。処理前排ガス洗浄油のダイ

表8 作業環境測定結果

|      |       |                       | 破碎・分級室     | プロセス<br>ガス処理室 | 還元加熱<br>装置近傍 | 制 御 室 |
|------|-------|-----------------------|------------|---------------|--------------|-------|
| DXNs | 作 業 前 | pg-TEQ/m <sup>3</sup> | 0.13       | 0.11          | 0.067        | —     |
|      | 作 業 中 | pg-TEQ/m <sup>3</sup> | 7.3～16     | 0.1           | 0.086        | 0.066 |
|      | 作 業 後 | pg-TEQ/m <sup>3</sup> | 0.096～0.12 | 0.065         | 0.066        | 0.066 |

オキシシン類濃度は0.019 pg-TEQ/g、処理油は0.012 pg-TEQ/gであり特別管理産業廃棄物の基準値 3 ng-TEQ/g 以下であった。廃アルカリは30 pg-TEQ/L であり特別管理産業廃棄物の基準値100 pg-TEQ/L 以下であった。

今回の実証試験では、土壌の総処理量は2t程度であったため排ガス洗浄油のダイオキシシン類濃度は低かったが、実作業時には連続処理時により濃度が増加するため、SP 法によるダイオキシシン類分解率は高くなる。

### 3. 7 作業環境測定結果

作業環境測定結果を表8に示す。汚染土壌の破碎・分級作業では、7.3～16 pg-TEQ/m<sup>3</sup>であり管理区分はレベル3であった。プロセスガス処理室は、作業中でも0.1 pg-TEQ/m<sup>3</sup>であり大気環境基準以下であった。還元加熱装置近傍においても0.086 pg-TEQ/m<sup>3</sup>を示し、大気環境基準以下であった。

## む す び

還元加熱法によるパイロット規模のダイオキシシン類汚染土壌処理試験を実施し、以下の結果をえた。

- ① 1100～3100 pg-TEQ/g のダイオキシシン類汚染土壌を供給速度65～100 kg/h、処理温度500～600℃、処理時間1時間の還元加熱処理により、処理後土壌のダイオキシシン類濃度0～0.029 pg-TEQ/g、

除去率99.9997 %以上がえられた。

- ② 活性炭処理後排ガスは0.00014～0.017 ng-TEQ/m<sup>3</sup> となり目標基準値0.1 ng-TEQ/m<sup>3</sup> 以下であった。

- ③ 処理後土壌の溶出試験結果から、重金属類の溶出基準を満たすことを確認した。

なお本報告は、環境省より受託実施した「平成15年度土壌中ダイオキシシン類浄化技術確立調査」の成果の一部をまとめたものである。また、本内容は環境省の取りまとめ又は見解ではなく、当社の責任において取りまとめたものである。

### 【参考文献】

- 1) 小倉正裕，加賀城直哉，井出昇明，川井隆夫：還元加熱脱塩素法＋金属 Na 分散体法による PCB 汚染土壌処理技術，土壌環境センター技術ニュース，No.6，p.25-28 (2003)
- 2) 小倉正裕，川井隆夫：還元加熱法による高濃度 PCB 汚染土壌処理，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集，E1-8，p.1328-1330 (2004)
- 3) (財)産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術ガイドブック p.321，p.340-343 (1999)
- 4) 川井隆夫，大塚剛樹，小西嘉雄，西村裕太：金属 Na 微粒子による絶縁油，土壌，排水汚染ダイオキシシン類の分解無害化，粉体工学会誌，Vol.37，No.6 (2000)