

# POPs 汚染物処理技術としての 「RH-SP 法」

RH-SP Process: Decontamination Process  
of Earthy Materials Polluted with POPs



技術開発本部  
プロセス技術開発部新規プロセス室  
石井 豊  
Yutaka Ishii  
小倉 正裕  
Masahiro Ogura  
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)

当社が開発してきた「RH-SP 法」は、「還元加熱法 (RH)」と「金属ナトリウム分散体法 (SP 法)」を組合わせたものであり、PCB、ダイオキシン類、有機塩素系農薬に代表される POPs (残留性有機汚染物質) に汚染された土壌、汚泥、港湾や河川の底質などを対象とした無害化技術である。当プロセスは間接加熱方式を採用、処理に必要な供給熱量とは無関係にプロセスガス量を必要最小限に設定できるとともに、スクラバー排気処理方式採用により二次燃焼方式に比較して系外への排気量が非常に少なく、処理温度も 600℃以下の省エネルギー型処理技術であり、大気をはじめとする周辺環境への負荷影響が非常に小さいのが特長である。本報告は大型試験装置をもちいた試験結果を主体に報告したものであり、これまでの試験の結果、各種 POPs 物質に汚染された土壌のみならず、汚泥、河川や港湾底質にも本処理法の適用が可能であることを示した。本技術はいずれの試験でも周辺環境への影響対策の妥当性が確認され、処理の確実性に加えて安全性も確保されており、実用化レベルにある。

The "RH-SP Process" developed by Kobelco-Eco Solutions is a combined process of Reductive Heating Process (RH) and Sodium Dispersion Process (SP) to decontaminate soil, sludge, and sediments of river and bay area contaminated with "POPs (Persistent Organic Pollutants)" such as PCB, Dioxins, and Organic Chlorinate Agricultural Chemicals. Since the indirect heating process is applied, process gas volume does not depend on heat supply but is able to reduce to a minimum, and as the oil scrubbing system is also applied as exhaust gas treatment, the exhaust gas volume of this process is very small compared with a secondary combustion method. Also as contaminated materials are treated below 600℃ in oxygen deficient atmosphere, this process is also a lower energy consumption system and the detrimental impact to the environment is very small. This report mainly describes the results of our experiments using a large pilot scale plant, showing that the RH-SP Process is also applicable to sludge, sediments in river or bay area as well as POPs contaminated soil. Since we have confirmed through our experiments that the RH-SP Process has scarce detrimental impact to the environment, the RH-SP Process has already achieved a practical use level in terms of safety as well as treatment reliability.

## Key Words :

還元加熱法	Reductive heating process
金属ナトリウム分散体	Sodium dispersion oil
POPs (残留性有機汚染物質)	Persistent organic pollutants
汚染土壌	Contaminated soil
PCB	Polychlorinated biphenyl
ダイオキシン類	Dioxins
有機塩素系農薬	Organic chlorinate agricultural chemicals

## まえがき

PCB、ダイオキシン類、DDTなどの有機塩素系農薬に代表される残留性有機汚染物質（POPs）による汚染は生態系や環境への影響が懸念され、これら汚染物の処理が求められている。2004年5月には国際条約（ストックホルム条約）が発効し、日本でも処理が推進されているが、POPsそのものに限らず汚染土壌、河川底質などの適切な処理も必要となっている。

POPs汚染物の処理技術の基本としては、確実に処理できること、単純なプロセスであること、二次汚染物や有害副生成物の発生がないこと、排ガスや廃棄物の発生が少ないことなどが挙げられる。<sup>1)</sup>

これらの条件を満たす技術として、当社は「還元加熱（RH）法」と「金属ナトリウム分散体（SP）法」とを組み合わせた処理プロセス「RH-SP法」を開発し、本技術の有効性を検討してきた。

本報では、パイロット規模装置によるPOPs汚染土壌、底質などへの本法の適用性を中心に検討をおこなってきた結果を報告する。

### 1. RH-SP法とは

RH-SP法の処理プロセス概念を図1に示す。

RH-SPプロセスは還元加熱（RH）法による汚染物質の浄化工程、および金属ナトリウム分散体（SP）法による排ガス洗浄油の浄化工程から構成される。

POPsに汚染された土壌、汚泥、河川や港湾の底質、浚渫土などを還元加熱炉に連続的に供給し、汚染物中のPOPs物質は窒素雰囲気下、350～600℃での還元加熱処理により除去する。脱着除去された汚染物質はプロセスガス中に含まれるため、排ガス処

理装置（油スクラバー）で捕捉、清浄化する。

なお、本プロセスは間接加熱方式を採用しているため、処理に必要な供給熱量とは無関係にプロセスガス量を定めることができることから、処理ガス量を必要最小限に制御できるため、排気処理設備の小型化が可能となる。

プロセスガス洗浄油は定期的に汚染物質濃度を分析し、管理濃度を超えた時点でSP法をもちいてバッチ処理で無害化する。SP法処理では、ガス洗浄油に金属Na分散体を添加し、90℃で脱塩素化反応をおこないPOPs物質を分解する。処理済み油はプロセスガス洗浄油として再利用する。廃アルカリは、分析により無害化を確認後、産業廃棄物として適切に処分する。

汚染物から分離した水分は油スクラバーで凝縮分離回収して活性炭処理し、分析により安全性を確認後、系内で再利用する。

### 2. 試験設備

試験に使用した設備はバッチ式小型回転炉（基礎試験（トリータビリティ）用）、50 kgバッチ式処理装置、500 kg/d連続式処理装置、5 t/d連続式処理装置である。それぞれの設備外観を写真1～4に示す。

なお、5 t/d連続式処理装置は平成15、16年度、経済産業省近畿経済産業局の地域新規産業創造技術開発費補助事業で開発、設計製作したものである。

### 3. 試験方法とサンプリングおよび分析評価

試料を20 mm以下に調整し、試験試料とした。バッチ式処理装置の場合は回転炉内へ汚染物を装入し窒素雰囲気下で加熱処理した。連続式処理装置の場合はあらかじめ加熱炉を処理温度まで昇温してお

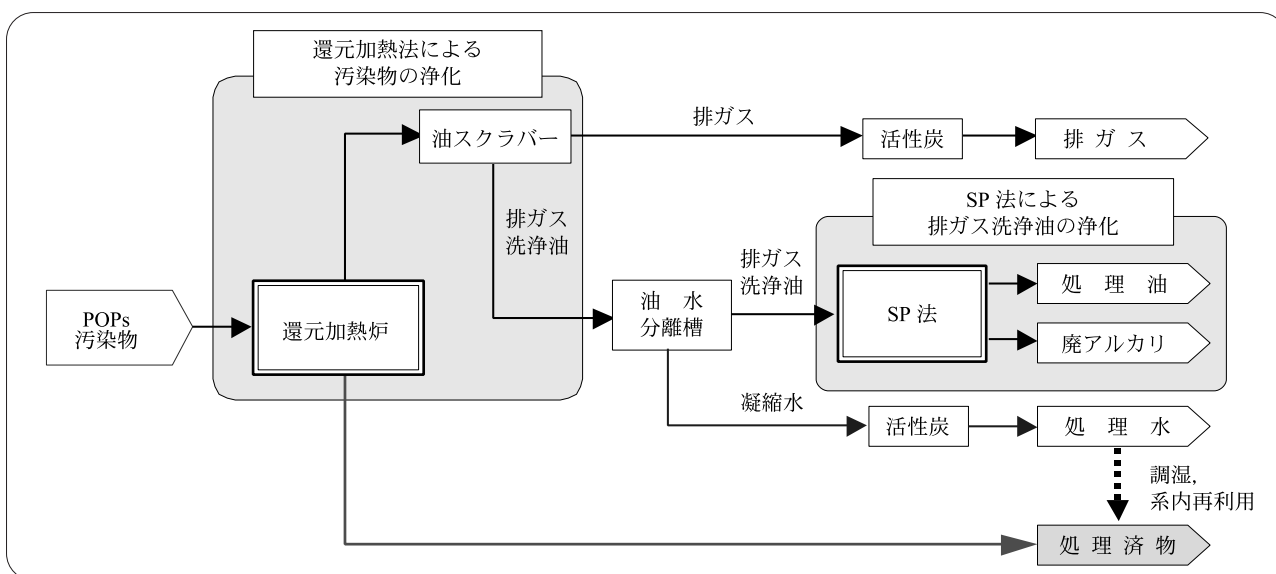


図1 RH-SP法の処理プロセスの概念

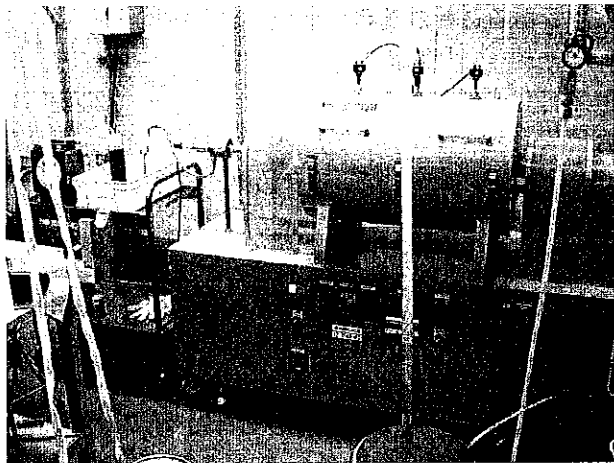


写真1 2Lバッチ式小型回転炉

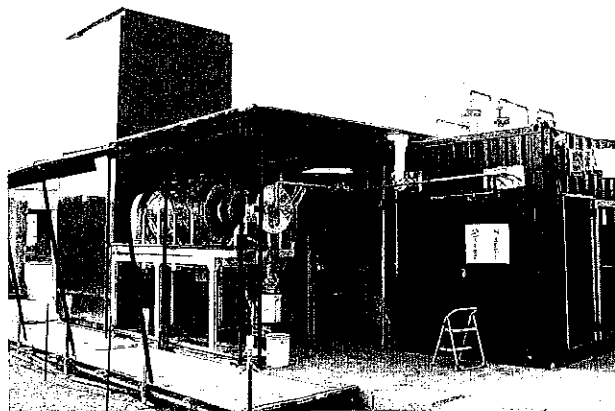


写真3 500 kg/d 連続式処理装置

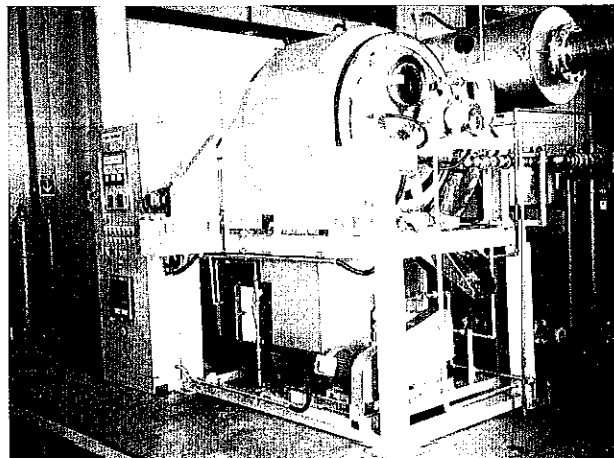


写真2 50 kg バッチ式処理装置

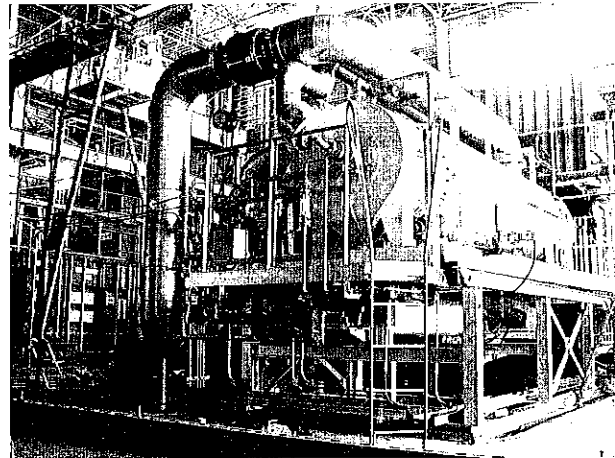


写真4 5 t/d 連続式処理装置

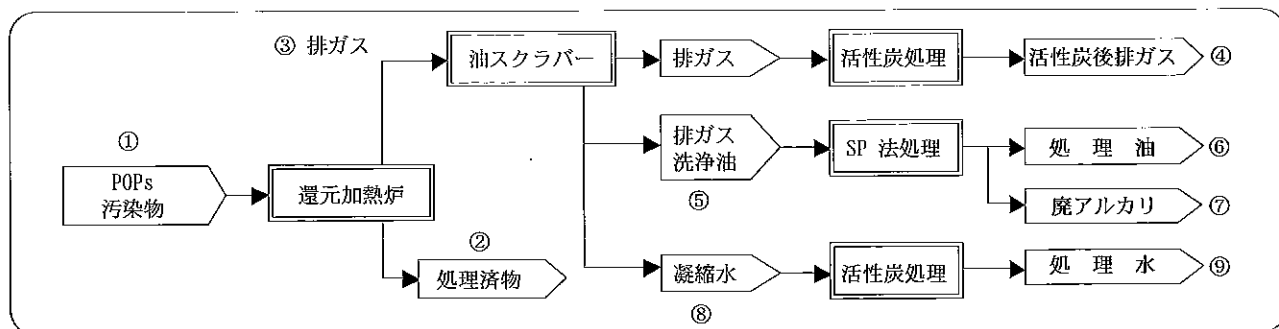


図2 処理試験における試料サンプリング箇所 (①~⑨)に示す位置)

き、汚染物を定期的に供給し、還元加熱処理をおこなった。

ダイオキシン類、PCB、有機塩素系農薬等、無害化処理を目的とする POPs については図2に示す箇所です。試料サンプリング後、分析をおこない、処理性能を評価した。

土壌、底質については処理後の処分方法を考慮し、

埋立基準ならびに土壌環境基準項目について分析をおこなった。系内で発生する排水は環境基準項目、一般水質項目について分析をおこなった。

また、処理試験前後、および試験中の周辺環境への影響調査のため、作業環境、環境大気 (POPs、粉じん等) を測定した。

## 4. 実施例と結果

試験実施結果を表1に示す。

### 4.1 高濃度ダイオキシン類汚染土壌<sup>2)</sup>

平成15年度、環境省はダイオキシン類汚染土壌の浄化技術について、より実用に即した技術の普及促進を図ることを目的として、処理技術の選定、実証調査を実施し、その結果と併せて当該技術の総合評価をおこなった。

本試験はその一環として実施されたもので、5 t/d 連続式処理装置をもちいた高濃度ダイオキシン類汚染土壌の処理試験を実施した。試験にもちいた総試料量は1 967 kgであった。ダイオキシン類の除去率は99.9997%以上がえられ、出口排ガス中のダイオキシン類濃度は0.00014~0.017ng-TEQ/m<sup>3</sup>で環境基準値以下であった。

### 4.2 ダイオキシン類汚染港湾底質<sup>3)</sup>

平成15年度、国土交通省北陸地方整備局新潟港湾空港技術調査事務所が実用可能なダイオキシン類汚染底質処理技術調査として、富岩運河のダイオキシン類汚染港湾底質をもちいて実証試験をおこなった。

試料360 kgをもちいて処理した結果、処理底質中のダイオキシン濃度は1.6 pg-TEQ/gと非常に低い値を示し、ダイオキシン類の除去率も99.96~99.998%を示したことから、処理効率を上げる余地

が十分あることが確認された。

本結果は、「港湾における底質ダイオキシン類分解無害化処理技術データブック」<sup>4)</sup>として2005年3月に公表されている。

### 4.3 ダイオキシン類、PCB汚染土壌、コンクリート、瓦礫<sup>5)</sup>

2 Lの小型回転炉を使用して、コンクリート、瓦礫などを含む、ダイオキシン類、および高濃度PCBの複合汚染土壌をもちいて還元加熱処理を実施した。

ダイオキシン類濃度57 000 pg-TEQ/g、PCB含有量3 400 mg/kg、PCB溶出量0.0024 mg/Lの汚染土壌を還元加熱処理した結果、ダイオキシン類濃度は70 pg-TEQ/gとなり基準値を満たした。PCBについては含有量10 mg/kg、溶出量は不検出(0.0005 mg/L未満)となり、PCB除去率も99.7%であった。

### 4.4 PCB汚染汚泥<sup>6), 7)</sup>

2 L小型回転炉によりPCB汚染汚泥(濃度19~26 mg/kg)を処理した結果、処理済汚泥中のPCB濃度は0.0066 mg/kg以下、ダイオキシン類濃度は処理後14 pg-TEQ/g以下となった。また、処理済汚泥のPCB溶出試験ではいずれも0.0001 mg/L-検液未満となった。

50 kgパッチ設備によりPCB汚染汚泥を40 kg処理した結果、処理済汚泥の残留PCBは0.0038 mg/kg、

表1 試験実施結果一覧

項目	試料	高濃度ダイオキシン類汚染土壌	ダイオキシン類汚染港湾底質	ダイオキシン類、PCB汚染土壌、コンクリート、瓦礫		PCB汚染汚泥		BHC汚染土壌	PCB汚染土壌	農薬汚染土壌
				2 L	50 kg	2 L	50 kg			
設備規模		5 t/d 連続式	5 t/d 連続式	2 L バッチ式	50 kg バッチ式	2 L バッチ式	50 kg バッチ式	500kg/d 連続式		5 t/d 連続式
総試料量		1 967 kg	360 kg	0.75 kg	40 kg	0.4 kg	40 kg	600 kg	80 kg	1 519 kg
処理速度		65~100 kg/h	40 kg/h	0.25 kg	40 kg	0.1 kg	40 kg	20 kg/h	10 kg/h	50~100 kg/h
処理前	PCB含有量 (mg/kg)	—	—	3 400	—	1.8~24	26	—	53	—
	ダイオキシン類含有量 (pg-TEQ/g)	1 100~3 100	4 400~9 500	57 000	—	—	130	0.02~2.2	1 200	—
	その他のPOPs含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—	—	4.3~8.5	—	BHC : 0.4~2 354 エンドリン : 0.18 DDT : 0.067
処理後	PCB含有量 (mg/kg)	—	—	10	—	0.0014~0.0066	0.0038	—	0.0004	—
	ダイオキシン類含有量 (pg-TEQ/g)	0~0.029	0.13~1.6	70	—	0.39~14	0.93	<10	0.24	—
	その他のPOPs含有量 (mg/kg)	—	—	—	—	—	—	不検出	—	BHC : <3.1×10 <sup>-4</sup> エンドリン : 不検出 DDT : <4×10 <sup>-5</sup>

残留ダイオキシン類は 0.93 pg-TEQ/g となった。溶出試験では、PCB の溶出は 0.0001mg/L-検液未満を示す結果がえられた。

排ガス中の PCB 濃度は、活性炭充填槽後で 0.53  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ダイオキシン類は活性炭充填槽後 0.038ng-TEQ/ $\text{m}^3$  を示し、PCB の排出基準値、およびダイオキシン類の排出基準値以下であることを確認した。

この試験は PCB 含有汚泥処理技術評価を受けるために実施したもので、平成17年に技術評価を終了した。本結果は「PCB 処理技術ガイドブック（改訂版）」<sup>6)</sup> に掲載されている。

#### 4.5 BHC および PCB 汚染土壌<sup>7)</sup>

平成17年度、沖縄県産業振興公社の沖縄産学官共同研究推進事業として、沖縄特有の土壌をもちいて BHC および PCB 模擬汚染土壌を調製し、還元加熱処理により汚染物を除去した後の土壌の有効利用法の検討をおこなった。

BHC 汚染土壌処理については、沖縄特有の土壌 3 種類について BHC 模擬汚染土壌を 4.3~8.5 mg/kg に調製し、合計 600 kg の試料に対して RH-SP 処理を実施した結果、いずれの処理済み土壌からも BHC は検出されず、土壌の種類にかかわらず適切に処理できることを実証した。

PCB 汚染土壌 80 kg をもちいて処理試験をおこなった結果、処理済み土壌からの PCB 溶出量は 0.0005 mg/L（検出限界）以下で土壌環境基準を満たした。

試験設備の周辺環境測定の結果、BHC および PCB 処理試験実施前後ともに BHC 濃度、PCB 濃度、ダイオキシン類濃度は管理指針値あるいは基準値以下を示し、本試験による周辺環境への影響は認められなかった。

BHC および PCB 処理済み土壌と堆肥とを混合して植栽試験をおこなった結果、いずれの場合も植物の生育に問題は見られず、処理済み土壌が緑化基盤材として有効利用できることを実証した。

#### 4.6 農薬汚染土壌<sup>8)</sup>

環境省平成16年度「POPs 汚染土壌浄化技術基礎調査」の一環として、過去に埋設された有機塩素系農薬汚染土壌の RH-SP プロセスによる無害化試験をおこなった。

1519 kg の試料をもちいて処理した結果、処理済み土壌からの溶出量は BHC が 0.0006 mg/L 未満、DDT 類が 0.0004 mg/L となり、農薬環境管理指針値（BHC : 0.0025 mg/L, DDT 類 : 0.0125 mg/L）を満たした。

## むすび

POPs 汚染物の処理技術としての還元加熱 + 金属 Na 分散体処理法（RH-SP 法）について大型試験装置をもちいた試験結果を主体に報告した。

これまでの試験の結果、各種 POPs 物質に汚染された土壌のみならず、汚泥、河川や港湾の底質にも本処理法の適用が可能であることを示した。

本プロセスは間接加熱方式を採用し、処理に必要な供給熱量とは無関係にプロセスガス量を設定できることから処理ガス量を必要最小限に制御できること、また排気処理はスクラバー方式を採用することにより二次燃焼炉が不要となることから、系外への排気量が非常に少なく、周辺環境大気への負荷も非常に小さいのが特長である。したがって、排気処理設備も小型で済む。また、処理温度 600 °C 以下の省エネルギー処理技術であり、環境に優しい処理システムとなっており、本報に述べたように各種汚染土壌や底質の無害化に有効な処理技術として技術評価をえてきた。

本技術はいずれの試験でも周辺環境への影響対策の妥当性が確認され、処理の確実性に加えて安全性も確保されており、実用化レベルにあるといえる。

さらに技術に磨きをかけ、皆様のご要望にお応えできるようにしていく所存である。

#### [参考文献]

- 1) 川井隆夫：PCB、ダイオキシン類汚染土壌等処理技術と試験事例、環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」第9回「土壌汚染の現状と土壌浄化への分離技術の適用」資料集（2004）、p.42-49
- 2) 小倉正裕、村上吉明、泰永順久、川井隆夫：還元加熱（RH-SP）法によるダイオキシン類汚染土壌処理、神鋼環境ソリューション技報、Vol.2, No.1（2005）、p.36-42
- 3) 小倉正裕、川井隆夫、峯松麻成、川西龍一：総合還元加熱法による底質中ダイオキシン類の無害化処理、ヘド口、No.96（2006）、p.58-62
- 4) 国土交通省北陸地方整備局新潟港湾空港技術調査事務所：港湾における底質ダイオキシン類分解無害化処理技術データブック（2005）
- 5) 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（2004）、p.1328-1330
- 6) 財団法人産業廃棄物処理事業振興財団：廃棄物処理法新処理基準に基づく PCB 処理技術ガイドブック（改訂版）（2005）、p.584-585
- 7) 琉球新報（2006年7月25日）
- 8) 環境省：報道発表資料（2005年11月4日）：「平成16年度 POPs 汚染土壌浄化技術基礎調査」対象技術の評価結果等について