

溶媒抽出分解法によるダイオキシン類 汚染土壌のダイオキシン類除去ならび に触媒酸化法によるダイオキシン類汚 染排水中のダイオキシン類分解処理

Decomposition of contaminated dioxins by solvent
extraction of soil and catalytic oxidation of wastewater



(技)研究開発部第2研究室
西村 裕 太
Yuta Nishimura
小西 嘉 雄
Yohio Konishi
大塚 剛 樹
Yoshiki Otsuka
川井 隆 夫
Takao Kawai

当社は、土壌中のダイオキシン類を有機溶媒で抽出後、金属 Na 分散試薬で分解する溶媒抽出分解法および排水中のダイオキシン類を金属触媒と酸化剤で分解する触媒酸化法を開発した。

溶媒抽出分解法は処理前土壌中ダイオキシン類濃度22 ng-TEQ/g を0.086 ng-TEQ/g、触媒酸化法は処理前排水中濃度460 ng-TEQ/L を検出限界以下まで低減でき、環境基準（土壌：1 ng-TEQ/g、排水：0.01 ng-TEQ/L）を充たすことを確認した。

Shinko Pantec has developed the dioxins decomposition process: solvent extraction and decomposition for contaminated soil cleaning, and catalytic oxidation process for contaminated wastewater treatment.

Via solvent extraction and decomposition process, the dioxins contaminated in soil specimen are reduced from 22 ng-TEQ/g to 0.086 ng-TEQ/g. And dioxins contaminated in the wastewater samples are also decomposed from 460 ng-TEQ/L to lower than 0.0016 pg-TEQ/L. From the results, it is confirmed that these process satisfies the reduction of dioxins concentration lower than the Japanese environmental standard.

Key Words :

ダイオキシン類 (ダイオキシン, ベンゾフラン, コプラナ PCB)	PCDD, PCDF, Coplanar PCB
溶媒抽出分解法	Solvent extraction
触媒酸化法	Catalytic oxidation
S P プロセス	SP process

まえがき

ごみ焼却炉から発生するダイオキシン類による土壌や排水などの周辺環境汚染が問題となっている。特に大阪府能勢町の汚染は他に類を見ない高濃度汚染であり¹⁾ 処理法の開発が急がれている。

ダイオキシン類などの難分解性有機塩素化合物処理法としては、燃焼法、超臨界水酸化法、紫外線+

酸化剤法など²⁾の他、最近では化学処理法も検討されている。

なかでも物理化学法ならびに化学法は密閉系でも燃焼法に比べて低温で処理できるため、リスクを低減できる。従って、当社ではより温和な処理方法を開発するため、溶媒抽出法の汚染土壌への適用ならびに触媒酸化法の汚染排水への適用を検討した。

1. 溶媒抽出分解法による汚染土壌のダイオキシン類処理

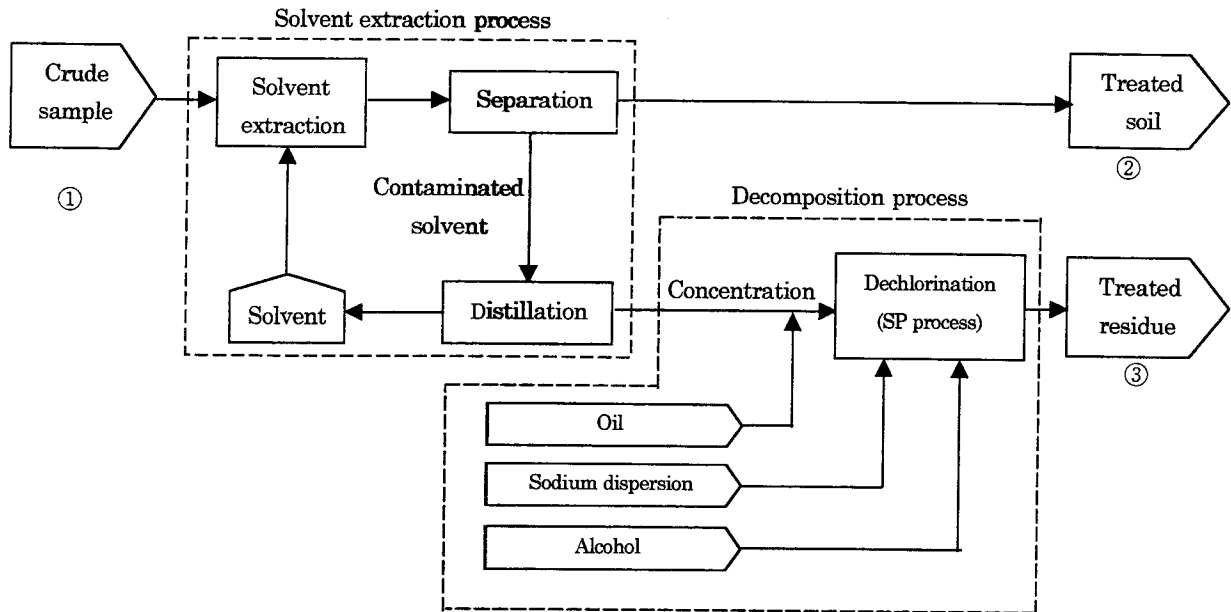
1.1 試験方法

試験はまず1 kg 容量試験により、抽出溶媒量とダイオキシン残留濃度の関係を検討し、その結果に基づいて5 kg 容量による実証試験を行った。

溶媒抽出分解法は土壌中のダイオキシン類を抽出する抽出工程と抽出されたダイオキシン類を分解する分解工程で構成される（第1図）。

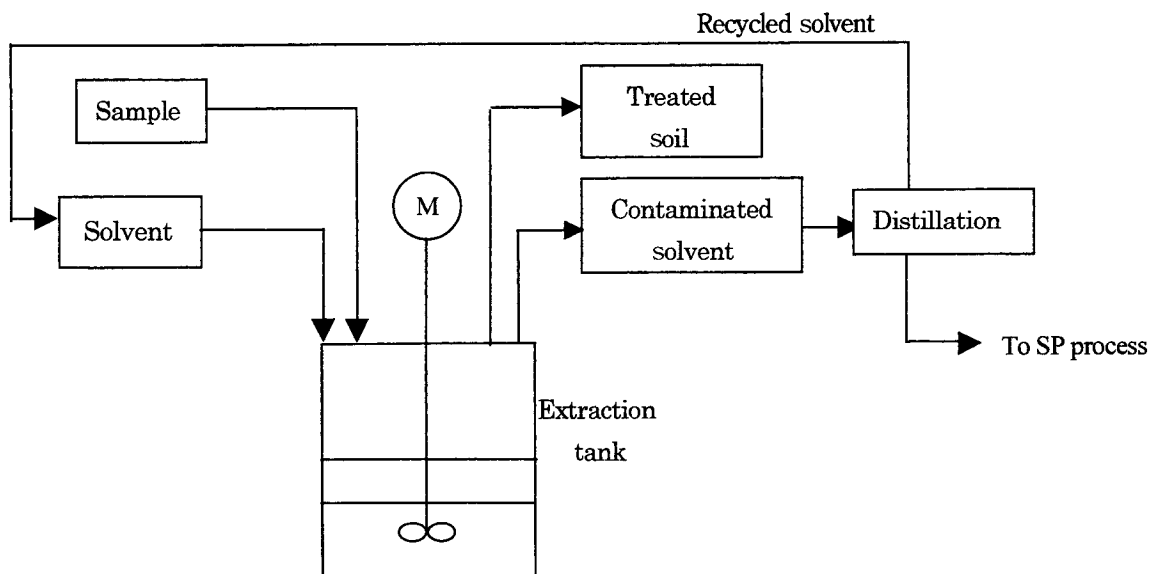
溶媒抽出工程は溶媒比1.5、抽出温度60℃で20分間攪拌してダイオキシン類の抽出を行い、静置分離により土壌と溶媒を分離した。汚染溶媒は蒸留により再生使用した（第2図）。

分解工程はPCB 処理法³⁾に準じ、蒸留濃縮物を全量1Lの炭化水素系溶媒中に分散させて90℃に加熱した。この溶液にダイオキシンの塩素：Naモル比1/1000の反応薬剤を加え、攪拌しながら促進剤としてアルコールを少量添加し、2時間保持して



第1図 溶媒抽出分解法の処理フロー

Fig. 1 Flow diagram of solvent extraction and decomposition process



第2図 溶媒抽出装置の模式図

Fig. 2 Schematic flow of solvent extraction process

ダイオキシン類の脱塩素化反応を行った。

試料のサンプリングは第1図の丸数字で示す原試料、処理試料及び処理物について行い、分析に供した。分析方法は環境庁水質保全土壤農薬課発行のダイオキシン類に係わる土壤暫定マニュアル⁴⁾に準じた。

1.2 結果ならびに考察

1 kg 容量試験の分析結果を第1表に、試料中のPCDDs+PCDFs (以下PCDD/F) 残留濃度と使用溶媒量の関係を第3図に示す。

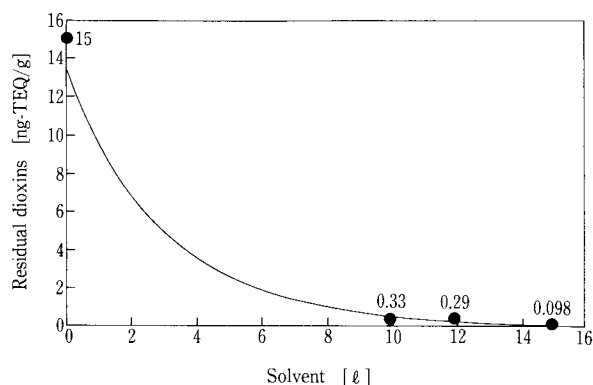
未処理試料中のPCDD/F濃度は15 ng-TEQ/gであったが、10 Lで0.33 ng-TEQ/g、15 Lで0.098 ng-TEQ/gまで除去された。

5 kg 容量試験を3バッチ行った結果を第2表に示す。残留ダイオキシン類濃度は加重平均で0.086 ng-TEQ/gとなった。

抽出、蒸留濃縮されたダイオキシン類の分解処理後の分析結果を第3表に示す。溶媒抽出されたダイオキシン類は、0.000055 ng-TEQ/gまで分解された。

ダイオキシン類の各処理での濃度変化とマスバランスを第4図と第4表に示す。未処理試料中のダイオキシン類の総量が440 000 ng-TEQであったのに対して、溶媒抽出分解処理後は土壤中、処理物中を合わせて1 400 ng-TEQまで減少しており、全体の99.7%のダイオキシン類が分解された。

本試験の結果、土壤の15倍量の溶媒を用いた繰り返し抽出操作によって、土壤中のダイオキシン類を99.7%まで除去できた。これはアメリカにおいてオンサイトの有機塩素化合物処理の実績があるRCCI社の溶媒抽出による土壤中のPCBなどの有機塩素化合物の除去実績(96~99.8%)⁵⁾とほぼ同等であり、溶媒抽出法はダイオキシン類に対しても他の有機塩素化合物と同様に99%以上除去できる



第3図 PCDD/F 残留濃度と溶媒量の関係
Fig. 3 Relationship between solvent consumption and residual dioxins (PCDD/F) in soil

第1表 抽出試験の残留ダイオキシン類濃度結果 (1 kg 容量試験)
Table 1 Result of soil treatment

Sample		PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCB _s (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Before treatment		15	6.8	22
After treatment	Test 1	0.33	—	—
	Test 2	0.29	—	—
	Test 3	0.098	0.0043	0.10

第2表 ダイオキシン類濃度抽出試験結果
Table 2 Result of extraction test

Sample		PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCB _s (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Crude sample		15	6.8	22
After treatment	Test 1	0.068	0.0027	0.071
	Test 2	0.11	0.0032	0.11
	Test 3	0.076	0.0018	0.078
	mean	0.083	0.0026	0.086

ことが確認できた。

前述のことからダイオキシン類に対して溶媒抽出分解法を PCB 等と同等に適応でき、除去率から考えると濃度100 ng-TEQ/g 以下のダイオキシン類汚染土壌に対しては環境庁の環境基準値案 1 ng-TEQ/g を十分クリアできると考えられた。

しかしながら、さらに除去できることが望ましく、より効果的な除去方法を検討中である。

2. 触媒酸化法による排水処理

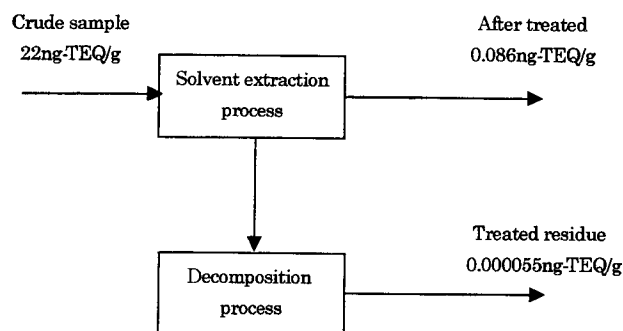
2.1 用いた試料ならびに試験方法

モデル排水で基礎試験を行った後、試料 A および試料 B の 2 種類の試料を用いて 20 L 試験を行った。

基礎試験にはダイオキシン分析用標準液を添加し、PCDD/F 濃度を 0.14 ng-TEQ/L に調整したものを 1 バッチにつき 15 L 用いた。酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムを用い、SV (通水速度) は 0.5 (1/h) とした。

処理前後の試料 10 L を分析に供し、分解率を調べた。

20 L 試験は 0.8 μm 径のメンブラン (MF) 処理を行い、原試料中の SS 成分を除去した後、逆浸透膜 (RO) 処理を行い、pH を約 9 に調整し、触媒酸化処理を行った。MF および RO 濃縮水は溶媒による抽出・置換を行い、SP プロセスにより分解した (第 5 図)。



第 4 図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化
Fig. 4 Change of residual dioxins concentration via each treatment

第 3 表 ダイオキシン類濃度分解試験結果

Table 3 Analytical result of residual dioxins in extracted residue

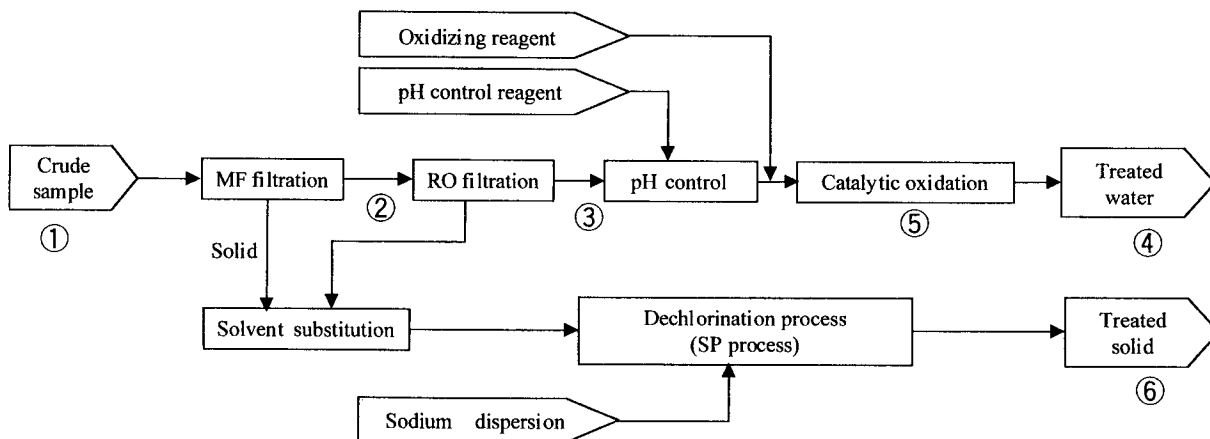
	PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Treated residue	0.000055	7.4×10^{-9}	0.000055

第 4 表 ダイオキシン類マスバランス

Table 4 Total dioxins balance sheet of soil treatment

	Crude sample	After treated	Extracts	Treated residue
Total Dioxins conc. [ng-TEQ/g]	22	0.086	—	0.000055
Sample weight [kg]	20	16.4	210	1
Total amount [ng-TEQ]	440 000	1 400	(438 600)	0.055
Residual rate [%]	100	0.32	(99.68)	0.000013
Removal rate [%]	0	99.68	—	99.99999

*Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.



第5図 触媒酸化法のフローと分析試料
Fig. 5 Flow diagram of catalytic oxidation process

第5表 触媒酸化法の試験条件
Table 5 Experimental condition of basic experiment for catalytic oxidation

Sample	Treated volume (L)	Space velocity (1/h)	Oxidizing reagent	Catalyst volume (L)
A	10	0.5	H ₂ O ₂	0.5
B	5	1		

第6表 PCDD/F 分析結果
Table 6 Analytical result of dioxins concentration

Sample	Crude sample (ng-TEQ/L)	After treatment (ng-TEQ/L)	Decomposition rate (%)
1	0.14	0.0036	97.4
		0.0032	97.7
2	0.095	0.013	86.3
3	0.14	ND (<0.001)	>99.9

触媒酸化処理は第5表に示す条件で酸化処理を行った。

試料のサンプリング及び分析は第5図の丸文字で示す工程ごとに行った。

2.2 試験結果

基礎試験のPCDD/F分析結果を第6表に示す。

PCDD/F濃度はいずれの試験においても0.013 ng-TEQ/Lから検出限界以下(最大見積濃度: 0.001 ng-TEQ/L)となり、分解率は86.3から99.9%以上を示した。

20 L試験の試料Aの分析結果を第7表に示す。

原試料のダイオキシン類濃度は460 ng-TEQ/Lと非常に高濃度であるが、最終処理水は0.0023 ng-TEQ/L以下、SP処理後のRO濃縮残渣中濃度は0.00096 ng-TEQ/gとなった。酸化触媒へのダイオキシン類吸着は認められなかった。

pH, COD_{Mn}, BOD, SSは触媒酸化処理後には排出基準を充たした。

ダイオキシン類の各処理工程における濃度変化およびマスバランスを第6図および第8表に示す。原

試料中のダイオキシン類はMF処理により約70%，RO処理で99.9994%が除去された。濃縮残渣はSPプロセスにより99.997%が分解され、実験に供したダイオキシン類はほぼ完全に分解された。

試料Bの結果を第9表に示す。

原試料のダイオキシン類濃度92 ng-TEQ/LがRO処理後には0.016 ng-TEQ/L以下となった。触媒酸化処理による分解はRO処理による除去率が非常に高かったために確認できなかった。

SP処理後のRO濃縮残渣中濃度は0.00005 ng-TEQ/gとなった。酸化触媒中のダイオキシン類濃

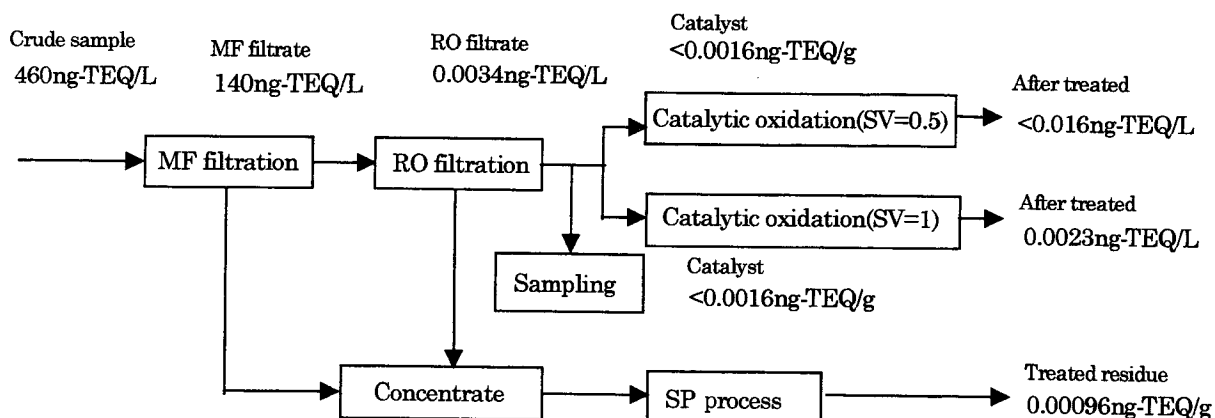
度は0.00056以下を示し、吸着が生じていないことが確認された。

pH, COD_{Mn}, BOD, SSは触媒酸化処理後には排出基準を充たした。

ダイオキシン類の各処理における濃度変化およびマスバランスを第7図および第10表に示す。試料Aと比較してMF処理によるダイオキシン類除去率が21%となったが、RO処理後には99.994%以上が除去され、触媒酸化処理水のダイオキシン残存率は0.00057%であった。濃縮残渣はSPプロセスにより99.9994%が分解された。

第7表 試料Aの試験結果
Table 7 Analytical result of sample A

Sample	PCDD/F (ng-TEQ/L)	Co-PCBs (ng-TEQ/L)	Total Dxn (ng-TEQ/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)
① Crude sample	460	3.9	460	8.2	14.5	1.6	<0.5
② MF filtrate	140	0.33	140	8.3	11.2	0.9	—
③ RO filtrate	0.0034	ND (<0.00061)	0.0034	7.3	<0.5	—	—
④ Catalytic oxidation (SV=0.5)	ND (<0.016)	ND (<0.0016)	<0.016	8.3	—	—	—
④ Catalytic oxidation (SV=1)	0.0023	ND (<0.00056)	0.0023	8.3	—	—	—
⑤ Catalyst (SV=0.5) (ng-TEQ/g)	ND (<0.0016)	ND (<0.00056)	<0.0016	—	—	—	—
⑤ Catalyst (SV=1) (ng-TEQ/g)	ND (<0.0016)	ND (<0.00056)	<0.0016	—	—	—	—
⑥ Treated residue (ng-TEQ/g)	0.00096	4×10 ⁻¹⁰	0.00096	—	—	—	—



第6図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化 (試料A)
Fig. 6 Change of residual dioxins concentration via each treatment (sample A)

第 8 表 試料 A のダイオキシン類収支

Table 8 Total dioxins balance for waste water treatment of sample A

	Crude sample	MF filtrate	RO filtrate	Catalyst (SV=0.5)	After treated (SV=0.5)
Total Dxns [ng-TEQ/L]	460	140	0.0034	<0.0016 [ng-TEQ/g]	<0.016
Sample volume [L]	20	20	15	483 [g]	5
Total volume [ng-TEQ]	9 200	2 800	0.051	(<0.017)	(<0.017)
Residual rate [%]	100	30.4	0.00055	<0.00018	<0.00018
Removal rate [%]	0	69.6	99.9994	—	—
	MF residue	RO concentrate	Treated residue	Catalyst (SV=1)	After treated (SV=1)
Total Dxns [ng-TEQ/L]	—	(560)	0.00096 [ng-TEQ/g]	<0.0016 [ng-TEQ/g]	0.0023
Sample volume [L]	—	5	240 [g]	483 [g]	5
Total volume [ng-TEQ]	(6 400)	(2 800)	0.24	(<0.017)	0.012
Residual rate [%]	(69.6)	(30.4)	0.0026	<0.00018	0.00012
Removal rate [%]	—	—	99.997	—	—

※Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

第 9 表 試料 B の試験結果

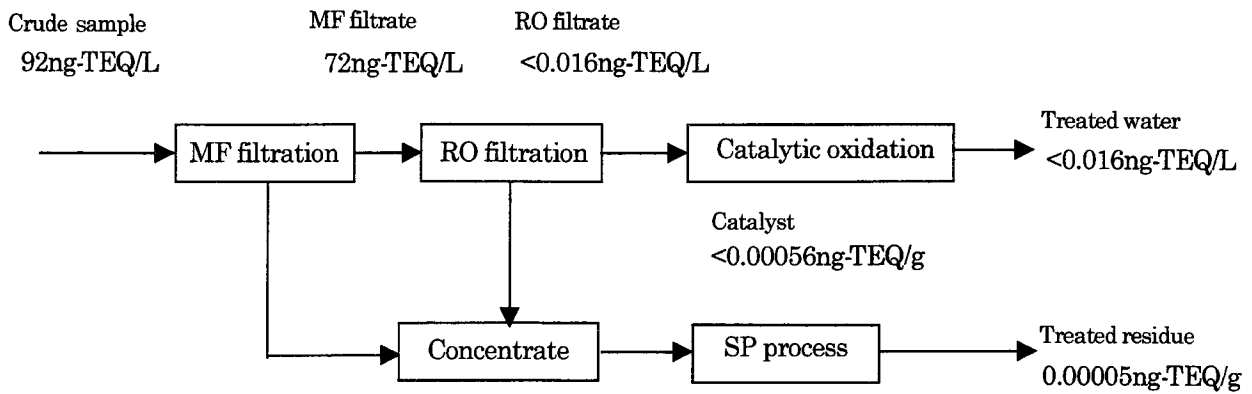
Table 9 Analytical result of sample B

	Sample	PCDD/F (ng-TEQ/L)	Co-PCBs (ng-TEQ/L)	Total Dxns (ng-TEQ/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)
①	Crude sample	91	1.0	92	8.8	64	0.8	2
②	MF filtrate	71	0.58	72	8.7	53	<0.5	—
③	RO filtrate	ND (<0.016)	<0.00001	<0.016	9.0	1.4	—	—
④	Catalytic oxidation (SV=1)	ND (<0.016)	<0.00001	<0.016	8.6	—	—	—
⑤	Catalyst (SV=1) (ng-TEQ/g)	0.0000047	ND (<0.00056)	<0.00056	—	—	—	—
⑥	Treated residue (ng-TEQ/g)	0.00005	5×10 ⁻¹⁰	0.00005	—	—	—	—

試料 A についてはダイオキシン類濃度0.0034 ng-TEQ/L の RO 処理水が SV=1 では分解率32% に対し, SV=0.5では検出限界以下を示した。

金属触媒と酸化剤による分解方法としてはダイオ

キシン類濃度12 pg-TEQ/L の低濃度ダイオキシン類汚染水で分解率99%以上のダイオキシン類分解が認められている。⁶⁾ 今回直接高濃度排水を処理した結果, 110 ng-TEQ/L が4.2 ng-TEQ/L となった



第7図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化 (試料B)
 Fig. 7 Change of residual dioxins concentration via each treatment (sample B)

第10表 試料Bのダイオキシン類収支
 Table 10 Total dioxins balance for waste water treatment of Sample B

	Crude sample	MF filtrate	RO filtrate	Catalyst (SV=0.5)	After treated (SV=0.5)
Total Dxn [ng-TEQ/L]	92	72	< 0.016	< 0.00056 [ng-TEQ/g]	< 0.016
Sample volume [L]	23	23	7.6	483 [g]	7.6
Total volume [ng-TEQ]	2 100	1 660	< 0.12	(< 0.12)	< 0.12
Residual rate [%]	100	79.0	< 0.0057	< 0.0057	< 0.0057
Removal rate [%]	0	21.0	> 99.994	> 99.994	> 99.994
	MF residue	RO concentrate	Treated residue		
Total Dxn [ng-TEQ/L]	—	(108)	0.00005 [ng-TEQ/g]		
Sample volume [L]	—	15.4	240 [g]		
Total volume [ng-TEQ]	(440)	(1 660)	0.012		
Residual rate [%]	(21.0)	(79.0)	0.00057		
Removal rate [%]	—	—	99.9994		

*Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

ことから、二段処理を行うことにより十分低減可能であると考えられた。

濃縮残渣についてはSPプロセスの有効性が確認された。

むすび

溶媒抽出分解法により土壤中のダイオキシン類濃度を0.086 ng-TEQ/gまで低減でき、土壌から抽出分離されたダイオキシン類は0.000055 ng-TEQ/gまで分解できることが示された。

また、本試験結果により、排水はRO処理によってもダイオキシン類が低減でき、触媒酸化処理でも、ダイオキシン類を分解低減できることが明らかとなり、濃縮物もSPプロセスで分解できることが確認できた。

以上から、溶媒抽出分解法および触媒酸化法がダイオキシン類汚染土壌および汚染排水中のダイオキシン類処理に有効であることが確認できた。

本報告は平成10年度厚生省委託試験「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理実証試験」として当社が分担した試験結果⁷⁾に若干の考察を加えたものであり、本結果の公表を承諾頂いた(財)廃棄物研究財団に感謝いたします。

[参考文献]

- 1) 厚生省・生活審・廃棄物処理部会：都市と廃棄物，vol.29, No.1 (1999), p49-57.
- 2) 川本克也：エネルギー・資源，vol.20, No.1 (1999), p.78-86.
- 3) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41, No.2 (1998), p.90-97.
- 4) 環境庁水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル (1998)
- 5) RCCI社カタログ
- 6) 鈴木重浩ほか：産業機械，No.589 (1999), p.50-51.
- 7) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：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)

連絡先

西村 裕太
技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail y.nishimura@pantec.co.jp

川井 隆夫
(工学博士)
技術開発本部
研究開発部
第2研究室
主任研究員

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.kawai@pantec.co.jp

小西 嘉雄
技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail y.konishi@pantec.co.jp

大塚 剛樹
技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail y.otsuka@pantec.co.jp