

固形状汚染物中のダイオキシン類分解処理

The decomposition of dioxins in polluted solids



(環)廃棄物水環境室

児 島 大

Dai Kojima

小 林 哲 男

Tetsuo Kobayashi

牛 越 健 一

Kenichi Ushikoshi

当社は最終埋立処分場浸出水の逆浸透膜（RO 膜）処理で回収される濃縮水を乾燥塩とし、乾燥塩中のダイオキシン類の分解処理に加熱還元分解法を適用してきた。今回、浸出水処理における凝集沈殿汚泥、および、汚染土壌中のダイオキシン類分解処理として本方法の適用実験を行なったところ、ダイオキシン類の分解率は99 %以上の高い分解率が得られ、本法が固形状汚染物中のダイオキシン類の分解除去に適応できることを実証した。

We have proposed an application of the heating reduced decomposition process for treatment of the dioxins in dried salts recovered from landfill leachate concentrate with using an reverse osmosis membrane process (RO-process).

In this paper, the heating reduced decomposition conditions for dioxins in coagulation/sedimentation sludge from a leachate treatment process and soil polluted by like fly ash has been investigated. Based on these experiments, this process decomposed 99 % or more of dioxins in these polluted solid under the condition of decomposition temperature range from 450 to 550 °C.

Key Words :

凝 集 沈 殿 汚 泥

汚 染 土 壌

加 熱 還 元 分 解 法

ダイオキシン類分解

Coagulation/sedimentation sludge

Polluted soil

Heating reduced decomposition process

Decomposition of dioxins

ま え が き

近年、焼却煤塵や工場排水等に含まれるダイオキシン類（以下 DXNs と称する）などの微量環境汚染物質による固形状物質の汚染が社会問題として注目され削減対策が求められてきている。このような DXNs による固形状汚染物として土壌や河川、湖沼、池などの固形状物質が対象とされる。また、その他

の固形状汚染物質として、焼却灰の埋立比率が高い処分場の浸出水処理設備における凝集沈殿汚泥が挙げられる。浸出水中に DXNs が含まれる場合、凝集沈殿汚泥などが対象となる場合がある。2000年にダイオキシン類対策特別措置法により、土壤環境基準として1000 pg-TEQ/g、要観察基準値として250 pg-TEQ/g が定められた。焼却灰中の飛灰に関し溶

融法などが適用されつつあり、汚染土壌などについては実証検討が着手されはじめている。

当社は廃棄物埋立最終処分場における浸出水処理に逆浸透膜（RO 膜）処理を適用してきている¹⁾。浸出水中の溶解塩類や難分解性有機汚濁物質（DXNs、環境ホルモン類、難分解性 COD/TOC 成分など）は RO 膜により高度に分離され、透過水（処理水）は水道水質並みとなり放流もしくは場内用水として再利用されている。一方、RO 膜で分離された濃縮水中に移行した DXNs などは乾燥固化塩とし、加熱還元分解法によって 99 % 以上の高い分解率で分解処理できること²⁾、および、分解精製で得られた副生塩の工業塩等としての再利用可能性を報告してきている³⁾。

本報では、小型加熱還元分解装置によって、浸出水処理設備で発生する凝集沈殿汚泥、および、汚染土壌を対象とした固形状物中 DXNs の分解特性について検討したので報告する。

1. 加熱還元分解法の処理原理

加熱還元分解法とは、汚染対象固形物を酸素欠乏雰囲気下で加熱（350～550℃）し、対象固形物中の難分解性有機塩素化合物を還元分解（脱塩素化）する方法でハーゲンマイヤー法と呼ばれている。

2. 実験方法

2.1 実験装置

加熱分解実験装置の概要図を第 1 図に示す。実験は回分処理で行ない、排気ガスは開始から終了までの全量をガス捕集器で捕集し、活性炭吸着塔を通し

て排出した。

- 1) 装置形状：横型回転円筒型
- 2) 寸法：φ 100 mm×350 mm
- 3) 容器空間容積：3.0 L
- 4) 注入ガス量：空気／窒素ガス（3 NL/min.）
- 5) 加熱方法：電気ヒーター（1.5 kW）

2.2 実験にもちいた固形状ダイオキシン類汚染物

本実験では下記の固形状 DXNs 汚染物をもちいた。

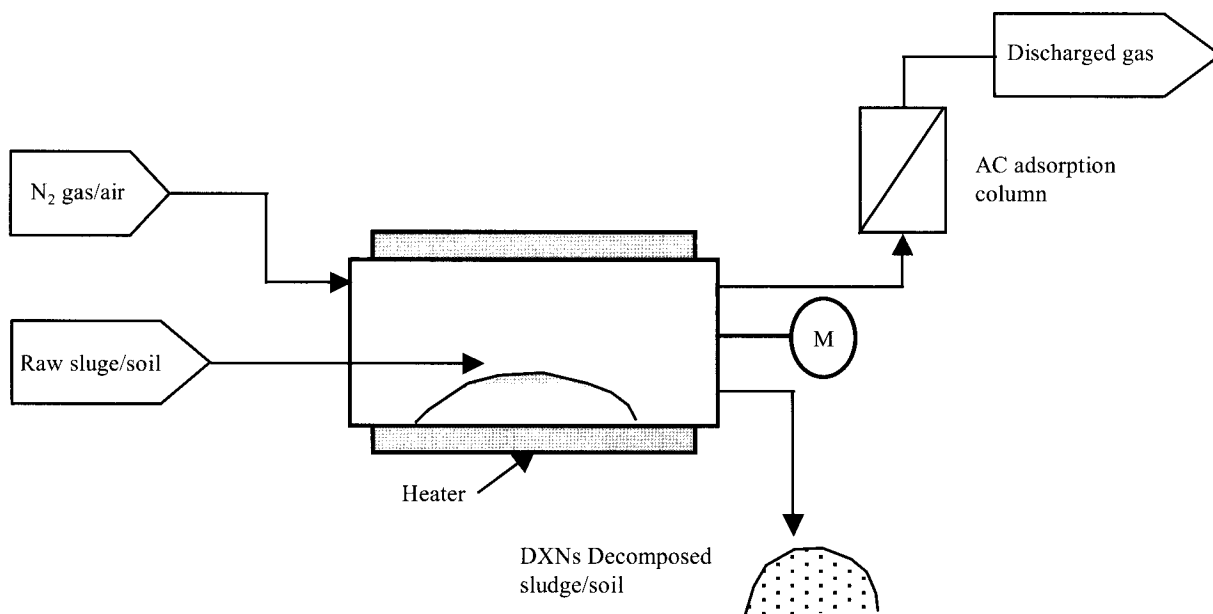
1) 某最終処分場内浸出水凝集沈殿汚泥

塩化第一鉄を添加し、凝集処理したスラリー状汚泥を真空乾燥処理し、乾燥汚泥（含水率：6.0 %）とした。浸出水中の不溶性の DXNs は凝集処理することによって 60～90 % が凝集沈殿汚泥に移行するとされる。ここでは、浸出水中の DXNs 濃度が 10～20 pg-TEQ/L 程度ある場合を想定し、乾燥汚泥に DXNs を外添して 380 pg-TEQ/g に調整した。外添 DXNs は飛灰より抽出した DXNs をもちいた。

2) 某焼却場内汚染土壌

主に焼却煤塵による汚染と判断される焼却場内の土壌を対象とした。小石等を 6 mm 振るいを通過させて取除き、通過分の粒状土壌を試料とした。煤塵の混入が多く 6 800 pg-TEQ/g であった。

第 1 表に乾燥凝集沈殿汚泥と土壌の成分組成分析結果を示す。乾燥凝集沈殿汚泥は塩類、塩素が多く、土壌は酸化アルミニウムや酸化ケイ素類の土壌成分が多く存在するのが特徴である。



第 1 図 加熱還元分解試験装置・概略図

Fig. 1 The Drawing of The Heating Reduced Decomposition Test Equipment

2.3 加熱還元分解実験条件

加熱還元分解工程の1例を第2図に示す。固形状試料を装置に約100～150 g 充填させた後、昇温させ、設定温度に到達後、酸化分解工程（エア注入）、還元分解工程（N₂ ガス注入）を所定加熱温度を保ったまま所定時間経過させ、50℃まで急冷させて分解試料を装置より取り出した。酸化工程は高温条件下で、空気を注入しながら酸化雰囲気を保ち、固形状物質中の有機物を酸化分解し、還元分解工程は窒素ガス置換による酸素欠乏雰囲気下（酸素濃度2%以下）で、固形状物中の DXNs を還元分解する工程である。

本実験では、DXNs の還元分解特性の確認として分解温度の影響、および、分解時間の影響をそれぞれ検討した。すなわち、凝集沈殿汚泥については、分解温度を350℃、450℃、550℃について酸化・還元工程を各1時間、また、土壌については400℃、550℃について還元分解工程のみとし分解時間をそれぞれ1時間、4時間とした。装置より排出される排ガスについては、全量をガス捕集器（インピンジャー：氷槽内に5本配置、純水とn-ヘキサンに接触）に通過させ、ガス成分を捕集した。終了後捕集器をアセトン洗浄し、全液を回収して分析に供した。

3. 実験結果

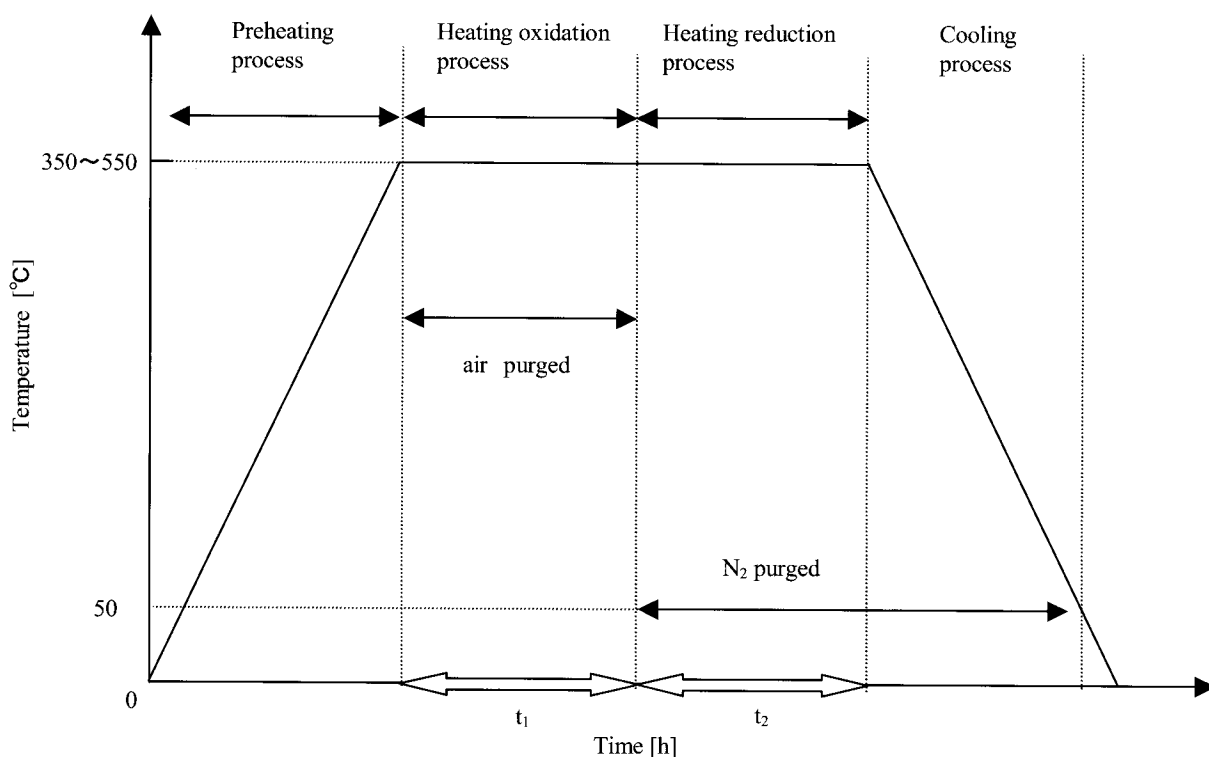
3.1 凝集沈殿汚泥の分解結果

凝集沈殿汚泥の分解結果について第2表に分解条件と分解後の DXNs 濃度と排ガス（全捕集）濃度

第1表 固形状物の分析値

Table 1 Analytical data of components in sludge and soil

Items		coagulation sludge	soil
Ca	[mg/kg]	431 000	1 400
Mg	[mg/kg]	12 200	14 300
Na	[mg/kg]	257 000	1 700
K	[mg/kg]	55 500	19 400
Mn	[mg/kg]	806	7 000
Fe	[mg/kg]	31 700	52 100
Al	[mg/kg]	333	94 800
T-P	[mg/kg]	54	400
T-S	[mg/kg]	9 110	300
Cl	[mg/kg]	204 000	170
T-N	[mg/kg]	1 070	500
SiO ₂	[mg/kg]	10 100	269 000 (as Si)
TOC	[mg/kg]	314	9 000
Ignition loss	[%]	4.37	6.0
Moisture content	[%]	6.0	17.4



第2図 分解工程

Fig. 2 Decomposition Process

を示す。DXNs 濃度はダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) とコプラナー PCBs の合計濃度で示した。酸化・還元分解工程を各 1 時間とし、分解温度を変化させた結果、分解温度の上昇と共に DXNs 分解率は上昇し、350℃で80.3%、450℃で97.8%の分解率となり、550℃では99.999%の高い分解率(0.003pg-TEQ/g)を得られた。排ガス中の DXNs がわずかであるが排出されることを確認したが、試料全量の0.5%以内で排出ガス濃度も0.04~0.4 ng-TEQ/Nm³と低かった。

3.2 汚染土壌の分解結果

第3表に汚染土壌の分解結果について、分解条件と分解後の DXNs 濃度と排ガス(全捕集)濃度を示す。土壌分解では還元分解工程のみとして分解温度と分解時間を変化させた結果、400℃の分解温度で1時間の分解時間では分解率94%、分解時間を4時間とすると分解率は上昇し、98.7%が得られた。550℃の場合、分解時間にかかわらずほぼ等しく

99.3% (47~49 pg-TEQ/g) と高い分解率が得られた。排ガス中の DXNs も試料全量の2%以下で濃度は共に1.8 ng-TEQ/Nm³と小型焼却炉の排ガス基準以下と低い値であった。この値は活性炭吸着塔による排ガス処理前の値で、活性炭吸着処理後の排ガス濃度は更に低い値となる。

以上より、加熱還元分解法が凝集沈殿汚泥や土壌などの固形物中 DXNs の分解技術として有効であることが検証できた。

3.3 ダイオキシン類同族体分布について

第4表に凝集沈殿汚泥と分解後の凝集沈殿汚泥中の DXNs 同族体の実測濃度分布の1例(分解温度450℃)を示す。分解凝集沈殿汚泥中の DXNs は PCDDs, PCDFs とともに一様の分解率ではなく高塩素化物ほど高い分解率が得られていることより、高塩素化物が低塩素化物へ脱塩素化反応による逐次分解が生じていることが示唆された。この傾向はコプラナー PCBs でも同様であり、また、土壌の分解結果

第2表 凝集沈殿汚泥中のダイオキシン類分析結果
Table 2 Analytical data of dioxins in sludge

	Decomposition condition			Dioxins in solid		Decomposition ratio [%]	Dioxins in gas
	Temperature [℃]	Heating oxidation process (t ₁) [h]	Heating reduction process (t ₂) [h]	Raw sludge [pg-TEQ/g]	Decomposed sludge [pg-TEQ/g]		Discharged gas [ng-TEQ/Nm ³]
case1	350	1	1	380	74	80.5	0.04
case2	450	1	1	380	8.5	97.8	0.33
case3	550	1	1	380	0.0031	99.999	0.38

第3表 汚染土壌中のダイオキシン類分析結果
Table 3 Analytical data of dioxins in soil

	Decomposition condition			Dioxins in solid		Decomposition ratio [%]	Dioxins in gas
	Temperature [℃]	Heating oxidation process (t ₁) [h]	Heating reduction process (t ₂) [h]	Raw soil [pg-TEQ/g]	Decomposed soil [pg-TEQ/g]		Discharged gas [ng-TEQ/Nm ³]
case1	400	—	1	6 800	410	94.0	—
case2	400	—	4	6 800	88	98.7	1.83
case3	550	—	1	6 800	49	99.3	—
case4	550	—	4	6 800	47	99.3	1.81

第 4 表 凝集沈殿汚泥中のダイオキシン類同族体分析値
Table 4 Analytical data of Dioxins homologous series in sludge

	Items	Raw sludge [pg/g]	Decomposed sludge [pg/g]	Decomposition ratio [%]
PCDDs	T4CDDs	2 900	47	98.3
	P5CDDs	3 200	28	99.1
	H6CDDs	4 200	20	99.5
	H7CDDs	2 400	9.5	99.6
	O8CDD	2 400	5.7	99.8
	Total PCDDs	15 000 (175 pg-TEQ/g)	110 (2.98 pg-TEQ/g)	99.3 (98.3)
PCDFs	T4CDFs	2 800	160	94.3
	P5CDFs	2 700	86	96.8
	H6CDFs	2 200	30	98.6
	H7CDFs	2 100	7.1	99.6
	O8CDFs	1 400	1.4	99.9
	Total PCDFs	11 000 (190 pg-TEQ/g)	290 (4.40 pg-TEQ/g)	98.5 (97.7)
Total PCDDs+PCDFs		26 000 (365 pg-TEQ/g)	400 (7.38 pg-TEQ/g)	98.5 (98.0)
Coplanar PCBs	TeCBs	153	30.4	80.1
	PeCBs	99	11	88.9
	HxCBs	38	2.4	93.7
	Total non-ortho	290 (10.3 pg-TEQ/g)	43.8 (1.12 pg-TEQ/g)	84.9 (90.0)
	PeCBs	186	43.2	76.8
	HxCBs	119	8.2	93.1
	HpCBs	52	1	98.1
	Total mono-ortho	357 (0.1 pg-TEQ/g)	52.4 (0.023 pg-TEQ/g)	85.3 (99.999)
Total Coplanar PCBs		647 (10.4 pg-TEQ/g)	96.2 (1.14 pg-TEQ/g)	85.1 (89.0)
Total dioxins		26 600 (375 pg-TEQ/g)	496 (8.52 pg-TEQ/g)	98.1 (97.8)

Decomposition temperature : 450 °C

Heating oxidated process : 1 hour

Heating reduced process : 1 hour

も同様であった。

む す び

小型加熱還元分解装置による凝集沈殿汚泥と土壌の固形状物中 DXNs の分解特性実験から次のことを確認することができた。

- 1) 凝集沈殿汚泥および土壌中 DXNs の加熱還元分解特性に及ぼす分解温度と分解時間の影響を検討した結果、初期 DXNs と組成成分の違いにより幾分の違いが認められたが、酸素欠乏雰囲気下、450～550 °C で 97.8～99.999 % (毒性等量) の高い

分解率が得られ、分解処理が可能であることが示された。

- 2) 分解工程における DXNs の排ガスへの移行は 0.5～2 % 以下と低く、排ガス濃度は排ガス規制値以下となることが確認された。
 - 3) 加熱還元分解による DXNs の分解は PCDDs と PCDFs、コプラナー PCBs とともに、高塩素化物ほど高い分解率が得られ、脱塩素化反応が分解に寄与していることが示唆された。
- 当社では、実用加熱還元分解装置による実証試験

を試みており、RO 膜分離処理技術と併せ、DXNs などの環境汚染物質対策として、トータル処理システムの提供を目指し研究開発に取り組んでいる⁴⁾。

なお、当社はチュービンゲン大学の Hagenmaier 教授より、水処理系から排出される汚泥や塩類、および、廃棄物、土壌中の DXNs の加熱還元分解法（ハーゲンマイヤー法）による分解技術の特許使用権の許諾を受けている。今後とも実用化技術として確立させ社会貢献できるよう努力を重ねていく所存である。

[参考文献]

- 1) 植松一也：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.1 (1999)，p.82
- 2) 田路明宏ほか：逆浸透膜を用いた浸出水処理，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.329
- 3) 花嶋正孝ほか：浸出水膜濃縮水からの工業塩回収技術の開発，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.332
- 4) 田路明宏ほか：神鋼パンテック技報，Vol.44，No.1 (2000)，p.46

連絡先

児 島 大 環境装置事業部
環境本部
廃棄物水環境室
T E L 078 - 992 - 6532
F A X 078 - 992 - 6503
E-mail d.kojima@pantec.co.jp