

残留性有機汚染物質を含んだ底質の 造粒加熱処理に関する基礎検討

FUNDAMENTAL STUDY ON CALCINATION PROCESS OF SEDIMENT CONTAINING PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS

佐藤昌宏¹・高橋祐一²・上原大摩³・車田佳範⁴・滝上英孝⁵・酒井伸一⁵
Masahiro SATO, Yu-ichi Takahashi, Taima UEHARA, Yoshinori KURUMADA,
Hidetaka TAKIGAMI and Shin-ichi SAKAI

¹正会員 五洋建設株式会社 土木部門土木本部環境事業部 (〒112-8576 東京都文京区後楽2-2-8)

²五洋建設株式会社 環境研究所 (〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町1534-1)

³工修 五洋建設株式会社 土木部門土木本部環境事業部 (〒112-8576 東京都文京区後楽2-2-8)

⁴正会員 工修 五洋建設株式会社 環境研究所 (〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町1534-1)

⁵工博 (独)国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

In this study, a calcination process was applied to destroy dioxins in sediments highly contaminated with them on a pilot scale (10 kg sediment/hr of treatment capacity). Treatment process involved apparatus of dewatering, size classification and aggregation of sediments, rotary kiln, secondary burner and bag filter. A remarkable reduction of the dioxin content (2,900 and 11,000 pg-TEQ/g for two test samples) in sediments to less than 0.033 pg-TEQ/g was achievable. In addition, from a physical point of view, the treated sediments possessed appropriate strength and water permeability comparable to those of sand, which leads to use of the treated sediments construction materials. The applied process could comply with dioxin emission limits in Japan for air and residual samples (*i.e.*, treated sediments and fly ashes). Through a treatment system, high destruction efficiency (DE) values of greater than 99.99 percent were demonstrated for dioxins and their TEQs. DEs of greater than 99.4 percent were also found for PCBs (>99.91%), chlorobenzenes (>99.97%), chlorophenols (>99.93%), polychlorinated naphthalenes (>99.96%) and polyaromatic hydrocarbons (>99.4%).

Key Words : contamination, sediments, calcination process, beneficial use, POPs, dioxin

1. はじめに

近年、ダイオキシン類をはじめとする残留性有機汚染物質 (POPs) を含んだ底質が問題となっている。このPOPsという括りの化学物質群は、残留性、生物濃縮性、揮散移動性、毒性の4点の特徴を有する有機汚染物質とされており¹⁾、魚介類を経由して人体や生態系への蓄積のおそれがあることから対策が急務となっている。

底質の処理対策には、浚渫・掘削除去処理、覆砂、原位置固化処理する方法²⁾があるが、環境リスクの面や処分場の残余年数の不足を考えると浚渫除去した後、分解無害化処理し土木資材として有効利用するのが理想的である。しかしながら、底質に適用可能な分解無害化処理技術は限られているうえに、対象の有機汚染物質やその類縁物質の分解特性や処理工程での有害物質の副生成の問題等は、十分に確認されていない。

本研究では、ダイオキシン類を高濃度に含有する底質を対象とし、パイロットスケールの造粒加熱処

理装置³⁾ (能力: 10kg/hr) を用いた分解無害化処理実験を行った。処理システムの特長は、処理土を土木資材として有効利用するために適した性状にできること、また、高濃度のダイオキシン類を環境基準値以下に無害化できることである。

ここでは、ダイオキシン類の他に、ポリ塩素化ビフェニル (PCBs)、クロロベンゼン (CBzs)、クロロフェノール (CPhs)、ポリ塩素化ナフタレン (PCNs)、多環芳香族炭化水素 (PAHs) といったPOPs並びにその類縁化合物の処理過程での挙動について調査を行い、造粒加熱処理過程での処理性について検討した。また、本システムの特徴である処理土の土木資材としての適用性を確認した。

2. 実験方法

(1) 底質試料

試料は富山県の富岩運河の底質を用いた。採取箇所は中島閘門の上流側 (淡水域、採取底質をCASE-Uとよぶ) および下流側 (海水域、採取底質をCASE-L

とよぶ)の2箇所である。採取底質の主要な性状として、CASE-Uは、ダイオキシン類濃度が8,100 pg-TEQ/g、土質分類が砂質シルト、含水比が135.3%、強熱減量が10.1%、塩化物イオン濃度が270mg/kg、CASE-Lは、ダイオキシン類濃度が1,700 pg-TEQ/g、土質分類が砂質シルト、含水比が183.3%、強熱減量が11.7%、塩化物イオン濃度が28,000mg/kgであった。図-1に底質の採取位置⁴⁾を示す。

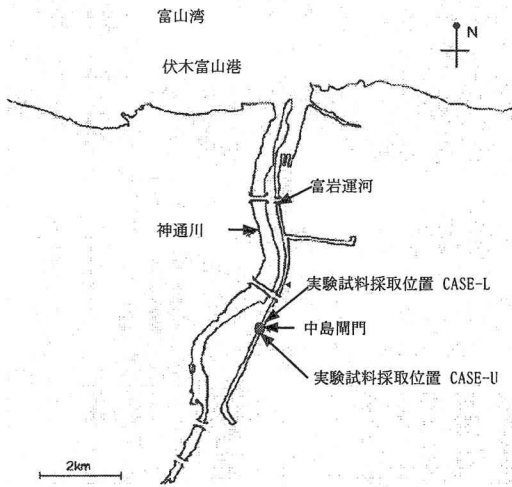


図-1 底質の採取位置⁴⁾

分解無害化处理実験は、採取した底質を分級・洗浄した後、脱水処理した脱水ケーキ(写真-1)を対象に実施した。分級のメリットは、粗粒土を洗浄し分離することで土木資材として有効利用できること、また、処理底質の量を低減することにある。また、脱水処理を行うことで底質を脱水ケーキにすることで含水比を低減し造粒加熱処理の効率を向上することができる。

図-2に実験試料(脱水ケーキ)の作成フローを示す。

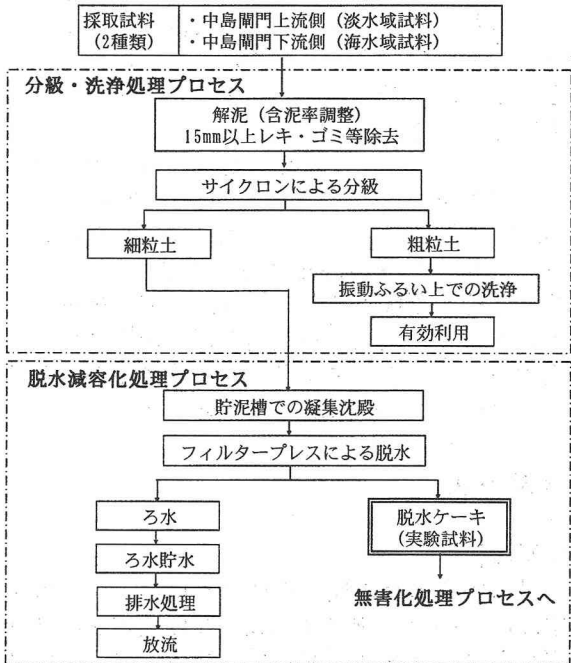


図-2 実験試料(脱水ケーキ)の作成フロー

(2) 造粒加熱処理装置(無害化実験装置)

図-3に実験装置のフローを、表-2に装置の仕様を示す。底質の造粒加熱処理は、STEP1の造粒処理工程、STEP2の加熱処理工程、STEP3の排ガス処理工程に大別される。造粒処理工程では、底質を脱水処理したケーキを造粒装置で解砕・造粒する。造粒装置で処理した脱水ケーキ(以下、加熱処理前造粒物とよぶ、写真-2)は、砂・礫と同等の粒度分布となる。加熱処理工程では、造粒した底質をロータリーキルンで加熱処理し汚染物質を分解、揮発させ無害化处理土(写真-3)とする。排ガス処理工程では、キルン出口から排出された燃焼ガスを二次燃焼室で出口温度を約850℃、滞留時間を2秒以上で加熱後、減温室で200℃以下に急冷する。冷却後、バグフィルタで除じんし系外へ排出する。

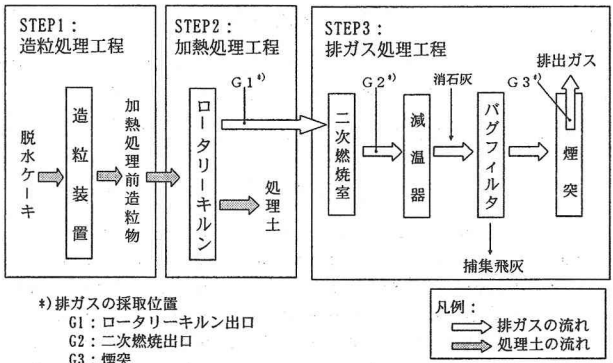


図-3 造粒加熱処理実験装置フローシート

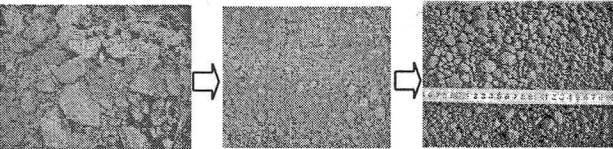


写真-1 脱水ケーキ 写真-2 加熱処理前造粒物 写真-3 処理土

表-2 造粒加熱処理装置の仕様

名称	仕様
造粒装置	形式：パッチ式、能力：30kg/hr、容量：50L
ロータリーキルン	形式：直接加熱、能力：10kg/hr、寸法：φ300×L2,000
二次燃焼室	形式：直接加熱、寸法：φ500×L2,700
減温室	形式：1塔式水噴霧冷却、能力：6L/min、寸法：φ700×H2,000
バグフィルタ	形式：パルスジェット式払い落とし、ろ過面積：6.0m ²
煙突設備	寸法：φ100A

(3) 実験方法

a) 造粒処理工程

本研究において用いた造粒処理は、処理土を土木資材として有効利用するために適した粒径にすること、また、処理時のハンドリングを容易にすることを目的とした。

造粒処理工程では、脱水ケーキを2~10mmのレキ

状の大きさに解砕し粒状化した。また、用いた造粒装置⁵⁾は、脱水ケーキにせん断力を与えてケーキを切断する機能と渦状に対流・攪拌させてさらに細かく解きほぐしながら造粒する機能をもたせた(図-4)。

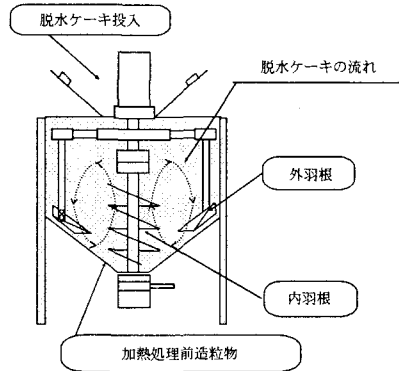


図-4 造粒装置概略図

b) 加熱処理工程、排ガス処理工程

加熱処理前造粒物のロータリーキルンへの投入量は、10kg/hrとした。投入は、昇温開始後ロータリーキルン、二次燃焼室が設定管理温度に達してから約3時間安定したことを確認した後、連続して8時間投入した。設定管理温度は、ロータリーキルン入口 700～800℃、出口 950～1,050℃、二次燃焼室中央 900℃以上、出口850℃以上とした。分析を実施するための処理土のサンプリングは、底質の投入開始後、設定管理温度や排ガス流量、処理土の排出量等が安定していることを確認した後、3時間の間に排出されたものを対象に行った。また、排ガスのサンプリングは、処理土の採取時間帯と合致するように実施した。

(4) 分析対象とした有機汚染物質とその底質基準の設定状況

表-3に分析対象物質とその底質基準の設定状況を示す。ダイオキシン類、PCBsはストックホルム条約(POPs条約)⁶⁾で採択されたPOPsであり、CBz、CPhはダイオキシン類としての前駆体と考えられていることや、それぞれ意図的／非意図的生成物としてのヘキサクロロベンゼン(HCB、上述のPOPsに含まれる)、意図的生成物(農薬)としてのペンタクロロフェノール(PCP)という重要な異性体を含む点から対象物質として選択した。PAHs、PCNsはPOPsには指定されていないが、PAHsはUNEP(国連環境計画)の地球環境ファシリティー(GEF)では残留性毒性物質(Persistent Toxic Substances, PTSs)として、リストに入れて検討が行われており⁷⁾、PCNsについてもPOPsに含めようとする動きがある⁸⁾。これらについてもPOPsに次いで底質の測定対象とする意義があると考えた。

(5) 分析方法

ダイオキシン類の分析にあたり、底質試料については「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成12年3月 環境庁)、排ガス試料については、JIS K0311(1999)、灰試料については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年 厚生省告示126号、平成12年改正 同告示634号)に基づいて分析を実施した。その他の対象有機物質については、ガスクロマトグラフ質量分析法を用いて分析を行った。PAHsについてはアメリカ環境保護庁(USEPA)指定の16物質を分析対象とした。

表-3 分析対象とした有機汚染物質とその底質基準の設定状況

物質名	国内の底質に関する規制 ²⁾	国外の底質に関する規制 ¹⁾	備考 ^{6), 7), 8), 9), 10)}
PCDD/DFs, Co-PCBs	・底質に係わる環境基準値(環境省告示第46号) 150 pg-TEQ/g ・水底土砂の判定基準値(環境省令第14号) 10 pg-TEQ/L	・カナダでは暫定カナダ底質ガイドラインが設定されている。	①分類 ・POPs条約の対象物質 ②主な用途および発生源 ・農薬の合成、紙パルプの塩素漂白に伴う副生など ・熱工程からの非意図的な生成
PCBs	・底質の暫定除去基準値(環境省第18号) 10 ppm ・水底土砂の判定基準値(環境省令第14号) 0.003 mg/L	・アメリカでは、USEPA-GLNOPの影響濃度を反映した底質判定基準、サンフランシスコ湾の堆積物の化学物質濃度評価のための底質ガイドライン、NOAAの底質影響範囲ガイドラインで設定されている。また、カナダ、オランダ、ドイツ、フランス、オーストラリア等でも数値が設定されている。	①分類 ・POPs条約の対象物質 ②主な用途および発生源 ・電気機器の絶縁材、熱媒体、感圧複写紙のインク、接着剤、塗料などで使用 ・熱工程からの非意図的な生成
CBzs	・規制されていない	・HCBについて、イギリスでは有機汚染物質に対する堆積物行動判定濃度レベル、ドイツでは廃棄物中の汚染物質に関するGWによる適用している行動レベル、オーストラリア、ニュージーランドでは海洋投棄に関する底質ガイドライン草案で数値が設定されている。	①分類 ・POPsの前駆体、異性体はPOPsのHCBを含む。 ②主な用途および発生源 ・熱工程からの非意図的な生成 ・HCBは殺虫剤、化学合成原料などで使用
CPhs	・規制されていない	・PCPについて、イギリスでは有機汚染物質に対する堆積物行動判定濃度レベルが定められている。	①分類 ・POPsの前駆体、異性体はPCPを含む。 ②主な用途および発生源 ・PCPは木材防腐剤、除草剤、殺菌剤などで使用
PCNs	・規制されていない		①分類 ・新規POPsの候補 ②主な用途および発生源 ・絶縁材油、潤滑剤、難燃剤等で使用 ・熱工程、塩素アルカリ工業、金属精錬工業などからの非意図的な生成
PAHs	・規制されていない	・アメリカでは、USEPA-GLNOPの影響濃度を反映した底質判定基準、サンフランシスコ湾の堆積物の化学物質濃度評価のためのガイドライン、NOAAの底質影響範囲ガイドラインで設定されている。また、オーストラリア、ニュージーランド、ドイツ等でも数値が設定されている。	①分類 ・新規POPsの候補 ②主な用途および発生源 ・石油や石炭などの燃焼により生じる化学物質

3. 実験結果および考察

(1) 処理土の土木資材としての適用性

a) 処理土の物理特性

処理土を埋戻材、路床材、サンドコンパクション材、サンドドレーン材など、土木資材として有効利用するために表-4に示す目標値を設定した。表-4に処理土の物理特性とその評価を示す。また、図-5に処理土の粒度分布とコンパクション材の粒径実績範囲との比較を示す¹²⁾。

評価を行った結果、処理土は砂と同程度の強度、透水性を有しており、処理土の物理特性の点から土木資材として十分適用可能であると考えられる。

表-4 処理土の物理特性とその評価

ケース名	項目	分析結果	判定	目標値	評価
CASE-U (上流側)	コーン指数	貫入不可	>	800 kN/m ² 以上	○
	内部摩擦角 (CD試験)	35.91度	>	30度以上	○
	透水係数	5.59×10^{-1} cm/s	>	10^{-3} cm/s以上	○
	粒度	砂混じり礫		細粒土、高有機質土ではないこと	○
CASE-L (下流側)	コーン指数	貫入不可	>	800 kN/m ² 以上	○
	内部摩擦角 (CD試験)	37.83度	>	30度以上	○
	透水係数	1.83×10^{-1} cm/s	>	10^{-3} cm/s以上	○
	粒度	砂混じり礫		細粒土、高有機質土ではないこと	○

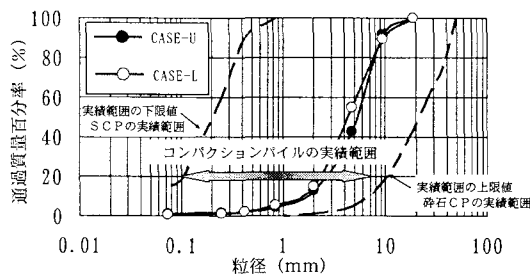


図-5 処理土の粒度とコンパクションパイルの実績範囲比較

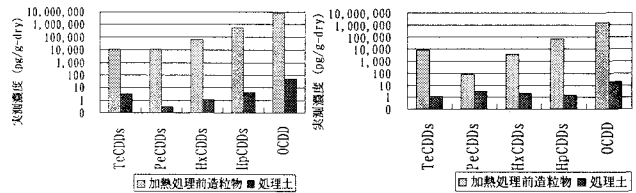
b) 有機汚染物質の除去性

ダイオキシン類濃度について、CASE-Uは加熱処理前造粒物の11,000 pg-TEQ/gに対して処理土が0.033 pg-TEQ/g (除去率 99.9997%)、CASE-Lは加熱処理前造粒物の2,900 pg-TEQ/gに対して処理土が0.0029 pg-TEQ/g (除去率 99.9999%)となった。

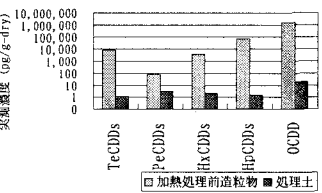
処理土は、底質に係る環境基準値の150 pg-TEQ/gを大きく下回る濃度に除去できることを確認した。また、PCBs, CBzs, CPhs, PCNs, PAHsの除去率はそれぞれ、CASE-Uが99.9771%, 99.9765%, 99.9918%, 99.9950%, 99.9764%, CASE-Lが99.9630%, 99.3846%, 99.9922%, 99.9826%, 99.5000%となり全てにおいて99%以上の除去効果を確認できた。

同族体ベースでの処理前後の有機汚染物質の除去性についても確認した。図-6にPCDDs、図-7にPCDFs、図-8にPCBsの結果を示す。なお、濃度が定量下限未満の場合はその数値とともに図中に示した。

PCDD/DFsについては、処理前には7, 8塩素化物が卓越するプロフィールであったものが、処理後には5桁濃度低減した。また、脱塩素化により低塩素化のPCDD/DFs濃度が増加することもなく、どの同族体も一様に減少することが分かった。PCBsについては、処理前には3~6塩素化物の割合が高いプロフィールであったものが、処理後にはいずれの同族体も3桁あるいはそれ以上低減した。また、処理前濃度として、CBzは2塩素化物、CPhは5塩素化物、PCNsについては3塩素化物の割合が高かったが、処理土の同族体濃度はいずれも低減した。

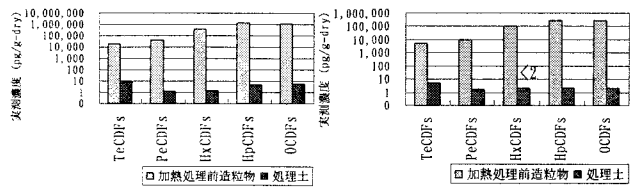


CASE-U

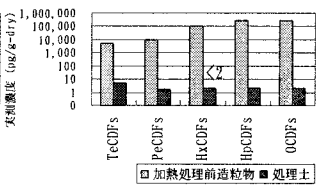


CASE-L

図-6 処理前後底質におけるPCDDs同族体パターンの比較

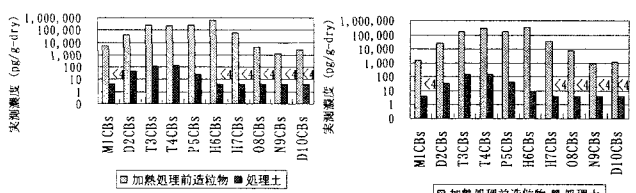


CASE-U

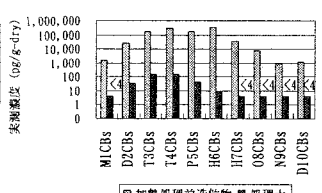


CASE-L

図-7 処理前後底質におけるPCDFs同族体パターンの比較



CASE-U



CASE-L

図-8 処理前後底質におけるPCBs同族体パターンの比較

(2) 造粒加熱処理の有機汚染物質処理システムとしての適用性検討・評価

a) 排出ガス、灰試料の各種排出規制値の遵守状況

排出ガス (G3) のダイオキシン類濃度は、CASE-Uが0.00021 ng-TEQ/Nm³、CASE-Lが0.0000083 ng-TEQ/m³となり、排出基準値の0.1 ng-TEQ/Nm³ (焼却能力4t/hr以上の新設焼却施設のケース) を大幅にクリアできる数値まで低減することができた。また、その他規制値であるばいじん濃度、窒素酸化物濃度、全硫黄酸化物濃度、塩化水素濃度についても十分に基準値を満足することができた。

バグフィルターで採取した捕集飛灰のダイオキシン類濃度は、CASE-Uが0.0073 ng-TEQ/g、CASE-Lが0.0011 ng-TEQ/gとなり処分基準値の3 ng-TEQ/gを満足することができた。すなわち、排出ガス、捕集飛灰ともに各種規制値を遵守することができた。

b) 物質収支からみた有機汚染物質の破壊効率

表-5にCASE-Uの有機汚染物質の挙動、物質収支を示す。POPs等の有害化学物質の無害化処理の効果は、単に処理土や排ガスの濃度低減のみを考えるのではなく、処理プラント全体で物質収支を解析し評価する必要がある。破壊効率（DE=destruction efficiency）¹³⁾は処理システム全体での分解率を示す指標であり、今回の実験では、有機汚染物質のDE値は、ダイオキシン類（実測値）で99.9987%、毒性等量で99.9931%、PCBsで99.9126%、CBz（HCB）で99.9718%（99.8522%）、CPhs（PCP）で、99.9332%（99.9841%）、PCNsで99.9598%、PAHsで99.4400%と算出された。

バーゼル条約事務局から出ているPOPsの処理技術ガイドラインでは、有害廃棄物の焼却処理技術ついて、例えばPCBsのDE値は83.15～99.88%（USEPA, 1990年）と報告されている¹³⁾。本実験のPCBsのDE値は、CASE-Uが99.9126%、CASE-Lが99.9406%となったことより、焼却技術としては高分解率を示していると考えられた。また、系外排出量を媒体別にみると、ダイオキシン類は、処理土（毒性等量としては飛灰）、PCBsは排出ガス、CBz（HCB）は処理土、CPhは排出ガス（PCPは処理土）、PCNsは飛灰に多く排出される傾向にあった。PAHsは、処理土、排出ガス、飛灰に同量程度含まれた。

表-5 有機汚染物質の挙動、物質収支（CASE-U）

物質名\処理プロセス		加熱処理工程		排ガス処理工程					注3 破壊効率
		加熱処理前造粒物 (乾燥固体投入量; 6.14kg/h)	処理土 (乾燥固体排出量; 5.49kg/h)	キルン出口(G1)	二次燃焼室出口(G2)	排出ガス(G3)	捕集飛灰		
				(排ガス量(乾き); 51Nm ³ /h)	(排ガス量(乾き); 130Nm ³ /h)	(排ガス量(乾き); 150Nm ³ /h)	(捕集飛灰量; 0.61kg/h)		
注1) 濃度	PCDD/DFs	12,000,000 pg/g-dry	82 pg/g-dry	120,000 ng/m ³	0.15 ng/m ³	0.15 ng/m ³	590 pg/g-dry		
		11,000 pg-TEQ/g-dry	0.032 pg-TEQ/g-dry	1,900 ng-TEQ/m ³	0.000044 ng-TEQ/m ³	0.00016 ng-TEQ/m ³	6.3 pg-TEQ/g-dry		
	Co-PCBs	38,000 pg/g-dry	10 pg/g-dry	830 ng/m ³	0.17 ng/m ³	0.45 ng/m ³	55 pg/g-dry		
		17 pg-TEQ/g-dry	0.00091 pg-TEQ/g-dry	0.76 ng-TEQ/m ³	0.000026 ng-TEQ/m ³	0.000054 ng-TEQ/m ³	0.95 pg-TEQ/g-dry		
	PCDD/DFs	12,000,000 pg/g-dry	92 pg/g-dry	120,000 ng/m ³	0.32 ng/m ³	0.61 ng/m ³	640 pg/g-dry		
	+ Co-PCBs	11,000 pg-TEQ/g-dry	0.033 pg-TEQ/g-dry	1,900 ng-TEQ/m ³	0.000030 ng-TEQ/m ³	0.00021 ng-TEQ/m ³	7.3 pg-TEQ/g-dry		
	PCBs	1,400,000 pg/g-dry	320 pg/g-dry	34,000 ng/m ³	6.8 ng/m ³	32 ng/m ³	1,500 pg/g-dry		
	CBzs	40,000,000 pg/g-dry	9,400 pg/g-dry	200,000 ng/m ³	71 ng/m ³	89 ng/m ³	9,100 pg/g-dry		
	HCB	150,000 pg/g-dry	130 pg/g-dry	4,400 ng/m ³	0.76 ng/m ³	1.7 ng/m ³	640 pg/g-dry		
	CPhs	3,800,000 pg/g-dry	310 pg/g-dry	140,000 ng/m ³	6.3 ng/m ³	88 ng/m ³	1,100 pg/g-dry		
	PCP	2,500,000 pg/g-dry	310 pg/g-dry	4,600 ng/m ³	2.2 ng/m ³	0.71 ng/m ³	930 pg/g-dry		
	PCNs	80,000 pg/g-dry	<4 pg/g-dry	5,800 ng/m ³	<0.08 ng/m ³	0.034 ng/m ³	280 pg/g-dry		
	PAHs	8,900,000 pg/g-dry	21,000 pg/g-dry	4,000,000 ng/m ³	620 ng/m ³	600 ng/m ³	160 pg/g-dry		
総量	PCDD/DFs	74,000,000 ng/h (1.0) 注2)	450 ng/h (6.1E-06)	6,100,000 ng/h (8.2E-02)	20 ng/h (2.7E-07)	23 ng/h (3.1E-07)	360 ng/h (4.9E-06)	99.9989%	
		68,000 ng-TEQ/h (1.0)	0.18 ng-TEQ/h (2.6E-06)	97,000 ng-TEQ/h (1.4E+00)	0.00057 ng-TEQ/h (8.4E-09)	0.024 ng-TEQ/h (3.5E-07)	3.8 ng-TEQ/h (5.6E-05)	99.9941%	
	Co-PCBs	230,000 ng/h (1.0)	55 ng/h (2.4E-04)	42,000 ng/h (1.8E-01)	22 ng/h (9.6E-05)	68 ng/h (3.0E-04)	34 ng/h (1.5E-04)	99.9317%	
		100 ng-TEQ/h (1.0)	0.0050 ng-TEQ/h (5.0E-05)	39 ng-TEQ/h (3.9E-01)	0.0034 ng-TEQ/h (3.4E-05)	0.0081 ng-TEQ/h (8.1E-05)	0.58 ng-TEQ/h (5.8E-03)	99.4069%	
	PCDD/DFs	74,000,000 ng/h (1.0)	510 ng/h (6.9E-06)	6,100,000 ng/h (8.2E-02)	42 ng/h (5.7E-07)	92 ng/h (1.2E-06)	390 ng/h (5.3E-06)	99.9987%	
	+ Co-PCBs	68,000 ng-TEQ/h (1.0)	0.18 ng-TEQ/h (2.6E-06)	97,000 ng-TEQ/h (1.4E+00)	0.0039 ng-TEQ/h (5.7E-08)	0.032 ng-TEQ/h (4.7E-07)	4.5 ng-TEQ/h (6.6E-05)	99.9931%	
	PCBs	8,600,000 ng/h (1.0)	1,800 ng/h (2.1E-04)	1,700,000 ng/h (2.0E-01)	880 ng/h (1.0E-04)	4,800 ng/h (5.6E-04)	920 ng/h (1.1E-04)	99.9126%	
	CBzs	250,000,000 ng/h (1.0)	52,000 ng/h (2.1E-04)	10,000,000 ng/h (4.0E-02)	9,200 ng/h (3.7E-05)	13,000 ng/h (5.2E-05)	5,600 ng/h (2.2E-05)	99.9718%	
	HCB	920,000 ng/h (1.0)	710 ng/h (7.7E-04)	220,000 ng/h (2.4E-01)	99 ng/h (1.1E-04)	260 ng/h (2.8E-04)	390 ng/h (4.2E-04)	99.8522%	
	CPhs	23,000,000 ng/h (1.0)	1,700 ng/h (7.4E-05)	7,100,000 ng/h (3.1E-01)	820 ng/h (3.6E-05)	13,000 ng/h (5.7E-04)	670 ng/h (2.9E-05)	99.9332%	
	PCP	15,000,000 ng/h (1.0)	1,700 ng/h (1.1E-04)	230,000 ng/h (1.5E-02)	290 ng/h (1.9E-05)	110 ng/h (7.3E-06)	570 ng/h (3.8E-05)	99.9841%	
	PCNs	490,000 ng/h (1.0)	<22 ng/h (4.5E-05)	300,000 ng/h (6.1E-01)	<10 ng/h (2.0E-05)	5.1 ng/h (1.0E-05)	170 ng/h (3.5E-04)	99.9598%	
	PAHs	55,000,000 ng/h (1.0)	20,000 ng/h (2.2E-03)	200,000,000 ng/h (3.6E+00)	81,000 ng/h (1.5E-03)	90,000 ng/h (1.6E-03)	98,000 ng/h (1.8E-03)	99.4400%	

注1) ガス濃度は、酸素12%濃度換算値とした。

注2) 表中の（ ）は、加熱処理前造粒物の濃度を1とした場合の濃度比を示した。

注3) 破壊効率（DE=destruction efficiency）は、以下の式で算出した。

$$DE = 1 - (\text{処理土の総量} + \text{排出ガスの総量} + \text{捕集飛灰の総量}) / \text{加熱処理前造粒物の総量}$$

C) 他の処理工法との比較およびスケールアップの課題

土壌や廃棄物中のダイオキシン類を分解無害化処理する技術は、熱による分解、化学反応による分解、生物作用による分解の3種類に大別される。港湾における底質ダイオキシン類分解処理技術 データブック⁴⁾では、処理技術を7分類（焼却（焼成）法、熔融法、低温還元熱分解法、酸化雰囲気低温加熱法、化学分解法、溶媒抽出法、バイオレメディエーション）としている。造粒加熱処理工法は、焼却（焼成）法に分類される。データブックには富岩運河の底質を使用したダイオキシン類の分解無害化処理結果が記されているが、造粒加熱処理工法は、少なくとも他工法と比肩できる除去率であった。

今後のスケールアップ時の課題として、パイロットスケールの装置と同様な炉内雰囲気再現、底質の均一加熱処理の検討が挙げられる。また、実施工では、造粒加熱処理の前に分級・洗浄処理プロセス、脱水減容化処理プロセスが追加されることにより、浚渫土や脱水ケーキの仮置場の設置管理、脱水処理時の排水処理等が課題となる。

4. おわりに

本研究では、造粒加熱処理によるダイオキシン類の無害化処理、土木資材への利用、残留性有機化学物質の処理過程での挙動、物質収支を確認した。

得られた結果を以下にまとめる。

- ①処理土は、砂と同程度の強度（内部摩擦角が30度以上、コーン指数が800 kN/m²以上）、透水性（透水係数が10⁻³cm/s以上）、粒度を有しており、埋戻土や舗装道路の路床材、サンドコンパクション等の軟弱地盤の改良材として、十分適用可能であると考えられる。
- ②ダイオキシン類の濃度について、CASE-Uは加熱処理前造粒物の11,000 pg-TEQ/gに対して処理土が0.033 pg-TEQ/g（除去率 99.9997%）、CASE-Lは加熱処理前造粒物の2,900 pg-TEQ/gに対して処理土が0.0029 pg-TEQ/g（除去率 99.9999%）となり、底質に係る環境基準値の150 pg-TEQ/g以下に低減することができた。また、同族体ベースでの処理前後の有機汚染物質（PCDD/DFs, PCBs, CBzs, CPhs, PCNs, PAHs）の除去性について確認したところ、一様な減少が確認できた。
- ③排出ガス（G3）のダイオキシン類濃度は、CASE-Uが0.00021 ng-TEQ/Nm³、CASE-Lが0.0000083 ng-TEQ/m³となり、排出基準値である0.1 ng-TEQ/Nm³を大幅にクリアできる数値まで低減することができた。また、その他規制値であるばいじん濃度、窒素酸化物濃度、全硫黄酸化物濃度、塩化水素濃度についても十分に基準値を満足することができた。
- ④有機汚染物質のDE値は、99.4069～99.9989%の範囲にあることが確認できた。ダイオキシン類については、本工法は、同じ底質を処理した他の処理方法

と比肩できる除去率を示した。今後のスケールアップに向けた検討が必要である。

謝辞：本実験は、H15年に実施され富岩運河をモデルケースとした底質のダイオキシン類無害化処理技術の公募にともない行ったものである。実験の場を提供して頂いた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の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) United Nations Environment Programme: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, UNEP/POPS/CONF/2, 2001.
- 2) 国土交通省港湾局：港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針（改訂版），pp.3.2-3.5, 2004.
- 3) 佐藤昌宏，車田佳範，上原大摩：底質ダイオキシン類対策システムの開発，北陸の建設技術，VOL.152, pp.39-42, 2004.
- 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) 川添栄治，佐藤昌宏，塩田耕司，齋藤到：製紙灰の路盤材への適用に関する検討，土木学会第58回年次学術講演会，pp869-870, 2003.
- 6) POPs対策検討会 配布資料：残留性有機汚染物質（POPs）対策検討会設置要綱，2002.
- 7) UNEP：Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances, Global Report, 2003.
- 8) Governmental commission, National Chemicals Inspectorate/Sedish EPA：PRIORITISATION OF POP-CANDIDATES, 2002.
- 9) 酒井伸一：ダイオキシン類のはなし，日刊工業新聞社，pp11-13, 1998.
- 10) 黄瑛，峯戸松勝秀，能勢和聡，野馬幸生，酒井伸一：都市ごみ焼却過程におけるPCNsの生成と異性体分布に関する検討，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集，VOL.15, pp.928-930, 2004.
- 11) 日本海洋株式会社：平成13年度底質環境基準海外事例調査報告書，2002.
- 12) 土質工学会：軟弱地盤対策工法－調査・設計から施工まで，pp121, 1989.
- 13) General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs), <http://www.basel.int/techmatters/>.