

凝沈汚泥同族体分布図

FS1,FS2の表面積当りの溶出量

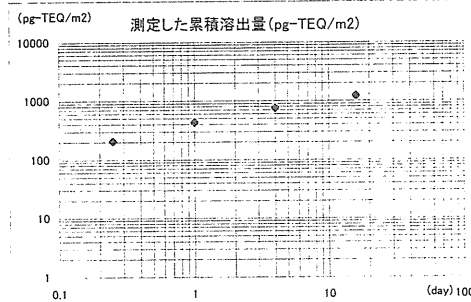
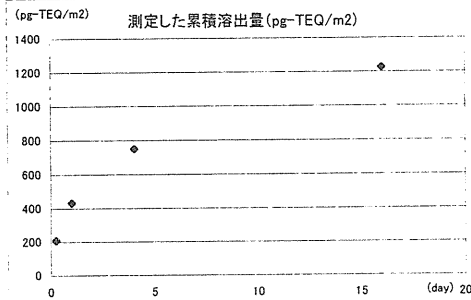
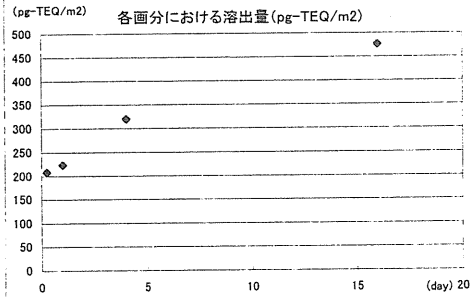
Pb,Cd

	試料片			溶媒量(ml)	溶出液分析結果	各画分における溶出量				測定した累積溶出量								
	容積(ml)	表面積(cm ²)	質量(g)			6時間	1日	4日	16日	6時間	1日	4日	16日					
FS1	930	625	1331	4650														
	930	625	1331	4650	Pb(mg/L)	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Pb(mg/m ²)	0.744	-	-	-	0.744	0.744	0.744	0.744
	930	625	1331	4650	Cd(mg/L)	0.006	<0.005	0.007	<0.005	Cd(mg/m ²)	0.4464	-	0.5208	-	0.4464	0.4464	0.9672	0.9672
FS2	900	625	1278	4500														
	900	625	1278	4500	Pb(mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	Pb(mg/m ²)	-	-	-	-	-	-	-	-
	900	625	1278	4500	Cd(mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	Cd(mg/m ²)	-	-	-	0.432	-	-	-	0.432

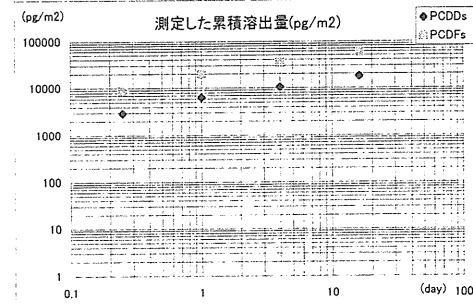
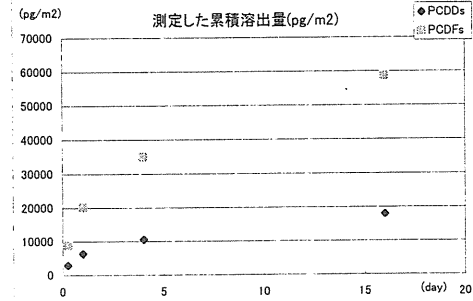
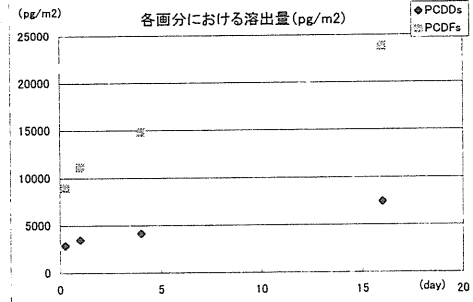
PCDD/DF

	試料片			溶媒量(ml)	溶出液分析結果	各画分における溶出量				測定した累積溶出量								
	容積(ml)	表面積(cm ²)	質量(g)			6時間	1日	4日	16日	6時間	1日	4日	16日					
FS1	930	625	1331	4650	TEQ(pg-TEQ/L)	2.8	3	4.3	6.4	TEQ(pg-TEQ/m ²)	208.32	223.2	319.92	476.16	208.32	431.52	751.44	1227.6
	930	625	1331	4650	PCDDs(pg/L)	39	47	56	100	PCDDs(pg/m ²)	2901.6	3496.8	4166.4	7440	2901.6	6398.4	10564.8	18004.8
	930	625	1331	4650	PCDFs(pg/L)	120	150	200	320	PCDFs(pg/m ²)	8928	11160	14880	23808	8928	20088	34968	58776
	930	625	1331	4650	PCDD+DFs(pg/L)	160	200	260	420	PCDD+DFs(pg/m ²)	11904	14880	19344	31248	11904	26784	46128	77376
FS2	900	625	1278	4500	TEQ(pg-TEQ/L)	0.02	0.014	0.015	0.018	TEQ(pg-TEQ/m ²)	1.44	1.008	1.08	1.296	1.44	2.448	3.528	4.824
	900	625	1278	4500	PCDDs(pg/L)	11	7.7	7.2	10	PCDDs(pg/m ²)	792	554.4	518.4	720	792	1346.4	1864.8	2584.8
	900	625	1278	4500	PCDFs(pg/L)	5.5	4	3.5	1.8	PCDFs(pg/m ²)	396	288	252	129.6	396	684	936	1065.6
	900	625	1278	4500	PCDD+DFs(pg/L)	17	12	11	12	PCDD+DFs(pg/m ²)	1224	864	792	864	1224	2088	2880	3744

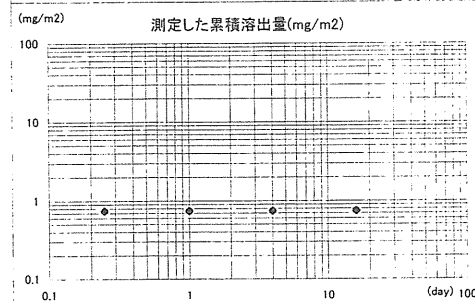
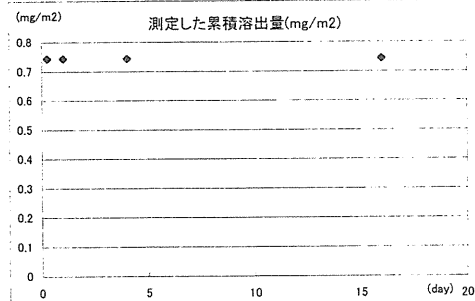
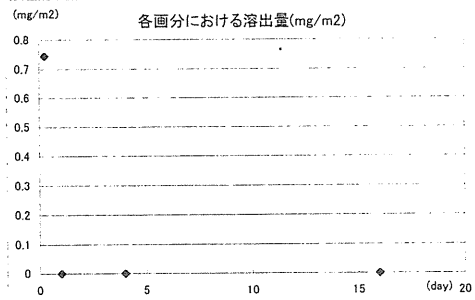
PCDD/DFs TEQ



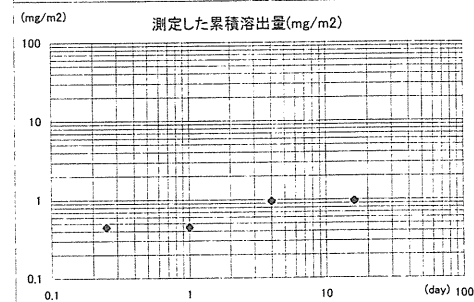
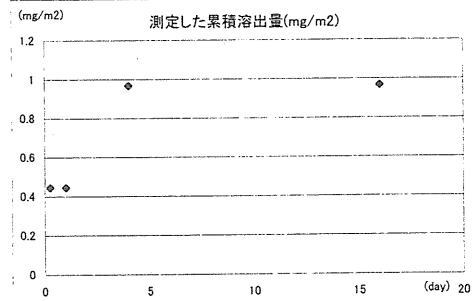
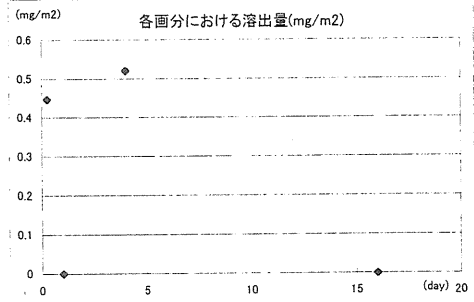
PCDD/DFs 実測濃度



Pb

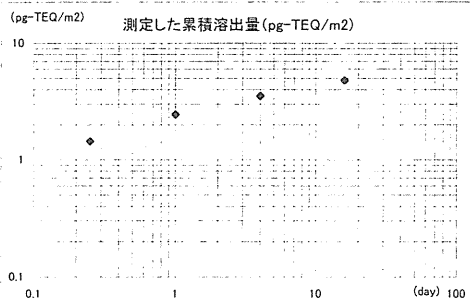
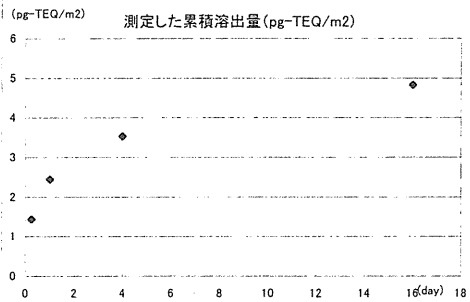
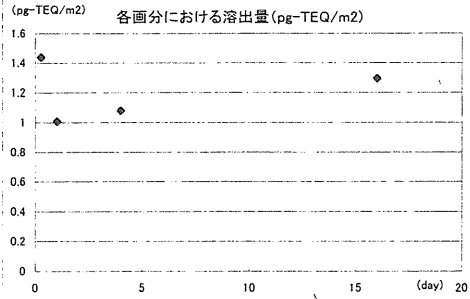


Cd

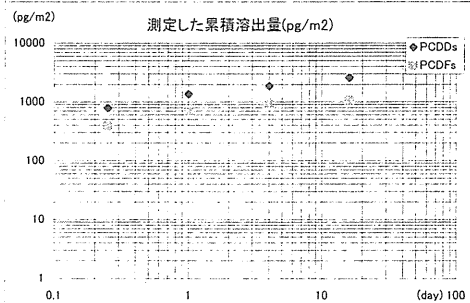
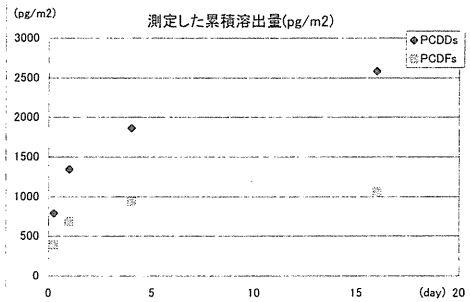
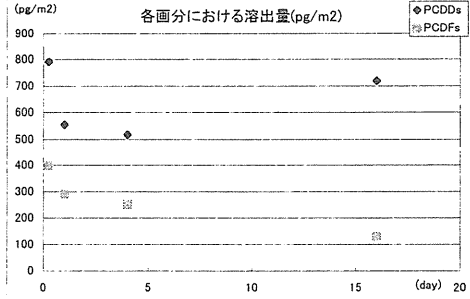


FS1の累積溶出量

PCDD/DFs TEQ

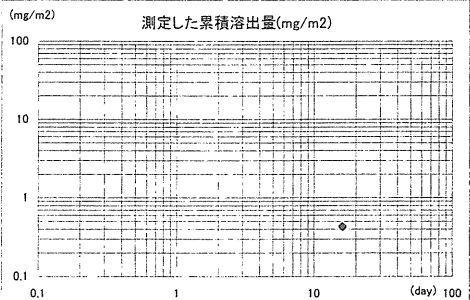
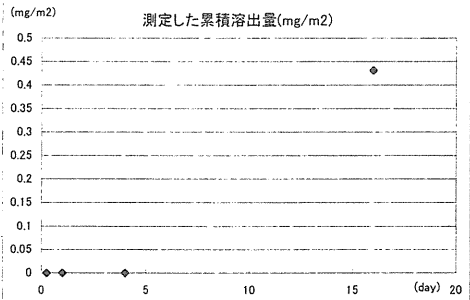
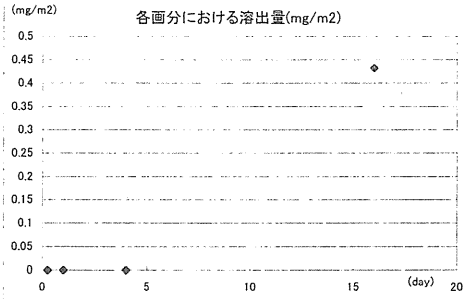


PCDD/DFs 実測濃度



Pb

Cd



FS2の累積溶出量

FS1,FS2の溶出率

Pb,Cd

		含有量 (mg/kg)	溶出液濃度(mg/L)					試料1kg当りの溶出量(mg/kg)					溶出率(溶出試験の試料1kg当りの溶出量÷含有量)						
			環告13号 タンクリーチングテスト					環告13号 タンクリーチングテスト					環告13号 タンクリーチングテスト						
			6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量	6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量	6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量		
FS1	Pb	3600	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	N.D.	0.03494	N.D.	N.D.	N.D.	0.034936	N.D.	9.7E-06	N.D.	N.D.	N.D.	9.7E-06
	Cd	69	<0.005	0.006	<0.005	0.007	<0.005	N.D.	0.02096	N.D.	0.02446	N.D.	0.045417	N.D.	0.0003	N.D.	0.00035	N.D.	0.000658
FS2	Pb	2400	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Cd	190	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02113	0.021127	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00011	0.000111

PCDD/DF

		含有量 (pg-TEQ/g, pg/g)	溶出液濃度(pg-TEQ/L,pg/L)					試料1g当りの溶出量(pg-TEQ/g,pg/g)					溶出率(溶出試験の試料1g当りの溶出量÷含有量)						
			環告13号 タンクリーチングテスト					環告13号 タンクリーチングテスト					環告13号 タンクリーチングテスト						
			6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量	6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量	6時間後	1日後	4日後	16日後	累積溶出量		
FS1	TEQ	19000	5.3	2.8	3	4.3	6.4	0.053	0.00978	0.01048	0.01502	0.02236	0.057645	2.8E-06	5.1E-07	5.5E-07	7.9E-07	1.2E-06	3.03E-06
	PCDDs	520000	71	39	47	56	100	0.71	0.13625	0.1642	0.19564	0.34936	0.845455	1.4E-06	2.6E-07	3.2E-07	3.8E-07	6.7E-07	1.63E-06
	PCDFs	760000	230	120	150	200	320	2.3	0.41923	0.52404	0.69872	1.11796	2.759955	3E-06	5.5E-07	6.9E-07	9.2E-07	1.5E-06	3.63E-06
FS2	TEQ	480	0.0028	0.02	0.014	0.015	0.018	2.8E-05	7E-05	4.9E-05	5.3E-05	6.3E-05	0.000236	5.8E-08	1.5E-07	1E-07	1.1E-07	1.3E-07	4.91E-07
	PCDDs	30000	13	11	7.7	7.2	10	0.13	0.03873	0.02711	0.02535	0.03521	0.126408	4.3E-06	1.3E-06	9E-07	8.5E-07	1.2E-06	4.21E-06
	PCDFs	15000	3.1	5.5	4	3.5	1.8	0.031	0.01937	0.01408	0.01232	0.00634	0.052113	2.1E-06	1.3E-06	9.4E-07	8.2E-07	4.2E-07	3.47E-06

FS1,FS2の浸漬時間1日当りの溶出量

Pb,Cd

	溶出液分析結果	1日当りの溶出量							
		6時間	1日	4日	16日	6時間	1日	4日	16日
FS1	Pb(mg/L)	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	-	-	-
	Cd(mg/L)	0.006	<0.005	0.007	<0.005	0.024	-	0.00233	-
FS2	Pb(mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-
	Cd(mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	0.006	-	-	-	0.0005

PCDD/DF

	溶出液分析結果	1日当りの溶出量							
		6時間	1日	4日	16日	6時間	1日	4日	16日
FS1	TEQ(pg-TEQ/L)	2.8	3	4.3	6.4	11.2	4	1.43333	0.53333
	PCDDs(pg/L)	39	47	56	100	156	62.6667	18.6667	8.33333
	PCDFs(pg/L)	120	150	200	320	480	200	66.6667	26.6667
	PCDD+DFs(pg/L)	160	200	260	420	640	266.667	86.6667	35
FS2	TEQ(pg-TEQ/L)	0.02	0.014	0.015	0.018	0.08	0.01867	0.005	0.0015
	PCDDs(pg/L)	11	7.7	7.2	10	44	10.2667	2.4	0.83333
	PCDFs(pg/L)	5.5	4	3.5	1.8	22	5.33333	1.16667	0.15
	PCDD+DFs(pg/L)	17	12	11	12	68	16	3.66667	1

注) 計算に用いた時間は前の画分までの浸漬時間を引いた時間で計算した。

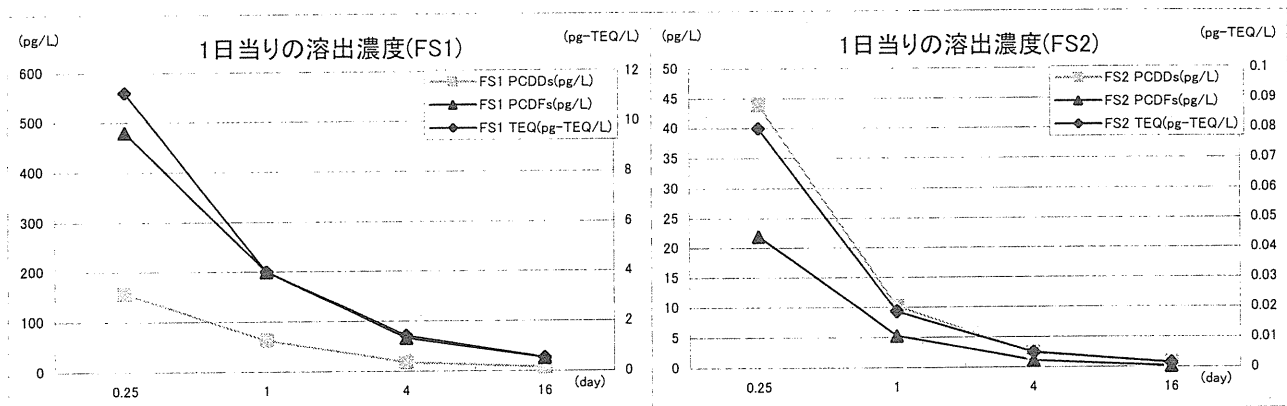


図 1日当りの溶出量

5. 3 超臨界水による飛灰処理技術

5. 3. 1 目的

近年、都市ごみ焼却によるダイオキシン類の排出が問題視され、排ガス中のダイオキシン類濃度に対して規制がかけられている。しかし、ゴミを焼却した場合には、排ガスだけではなく、燃え殻である焼却灰（焼却主灰）、集塵装置により排ガスから除去された飛灰（ばいじん）も主な排出物となる。ダイオキシン類の総排出量について考慮した場合、排ガス、焼却灰により排出されるのは、それぞれ数%にすぎず、90%以上が飛灰に含有されるという報告がある。

飛灰については、以前より特別管理一般廃棄物として規制がかかっており、熔融固化、セメント固化、薬剤処理、酸又はその他抽出法のいずれかの方法で無害化する必要があった。ただし、この規制は重金属類に対するものであり、飛灰処理方法として指定されている従来の4方法のうち、ダイオキシン類の無害化が期待できるのは熔融固化のみである。したがって、多くの場合、飛灰中ダイオキシン類は処理されることなく、そのまま埋め立てられているというのが現状であり、ダイオキシン類の排出を削減するためには、飛灰処理が大きな役目を果たすこととなる。

本研究では、新しい飛灰無害化技術として超臨界水処理を提案し、ダイオキシン類分解能力の検討を行った。

5. 3. 2 超臨界水の特性

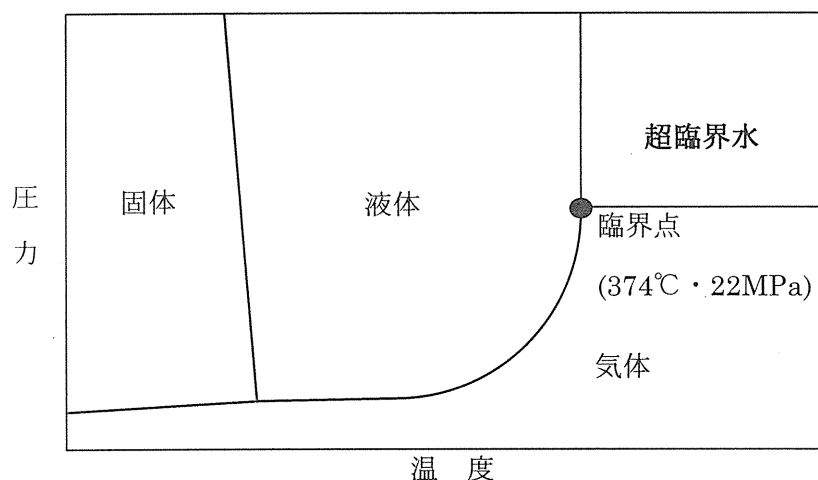


図 5-3-1 水の状態図

H₂O は、液体(水)・固体(氷)・気体(水蒸気)という3つの状態を持つことはよく知られているが、温度 374°C、圧力 22MPa を超える環境では、液体でも気体でもない状態 —超臨界状態— となる(図 5-3-1)。この状態の水を超臨界水(Supercritical Water / SCW)と呼ぶ。超臨界水の代表的な特性を図 5-3-2 から図 5-3-5 に示した。

反応溶媒として重要な特性である溶解度は、誘電率に大きく影響される。常温常圧下の水は誘電率が 80 と高い極性溶媒であり、多くの電解質はイオンに解離して溶解する。しかし、油で代表されるように、誘電率の低い非極性物質である有機物(ベンゼンや PCB 等の炭化水素)を溶かし込むことはできない。それに対し、超臨界水は誘電率の低い非極性溶媒として振る舞い、通常の水には溶けない有機物も溶解可能である。さらに、液体に近い密度を持つにも関わらず、気体に近い粘度や拡散性を持つため、混合性が良く有機物に対する反応溶媒として最適な特性を持つ。ただし、無機物の溶解度については逆に減少し、500°C・25MPa の超臨界水では、NaCl、KCl は約 100mg/L、CaSO₄ に至っては数 μg/L しか溶解できない。

また、加水分解能力の指標となるイオン積は、飽和水蒸気圧下では 250°C 付近で極大となり、それ以降で温度上昇にともなって減少するが、超臨界領域では圧力をあげることでイオン積も増大する。400°C・50MPa では、イオン積が 10⁻¹² となり常温常圧下での値より 2 オーダー大きく、かつ温度も高いため加水分解能力が著しく大きくなる。したがって、超臨界水は加水分解を行なう上でも優れた反応溶媒となるのである。

PROPERTIES OF WATER AT 200 TO 300 ATM

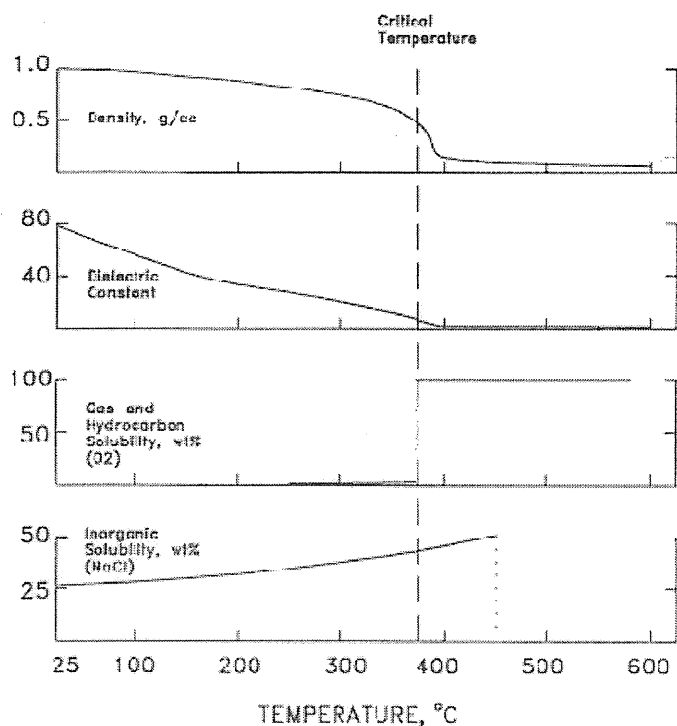


図 5-3-2 代表的な超臨界水の特性

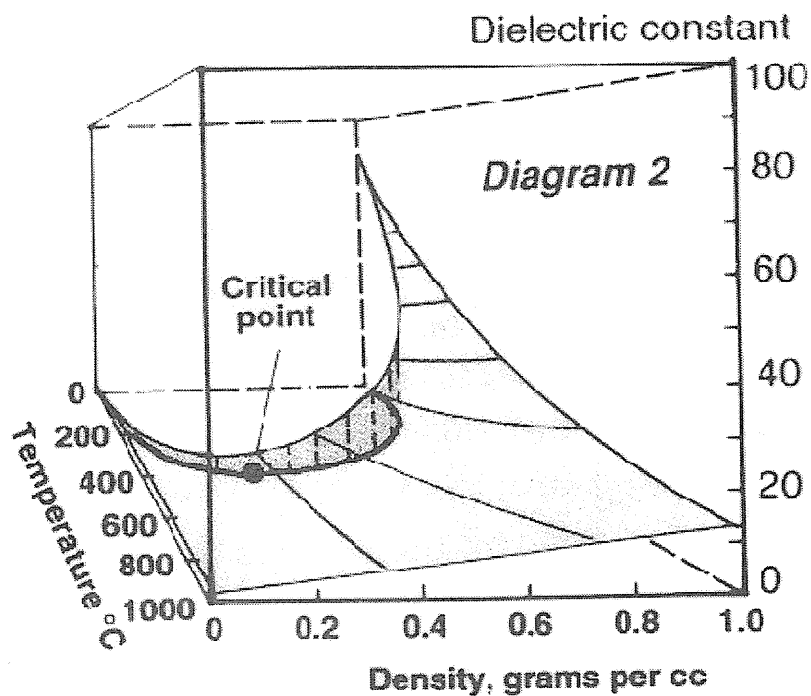


図 5-3-3 温度、密度と誘電率の関係¹⁾

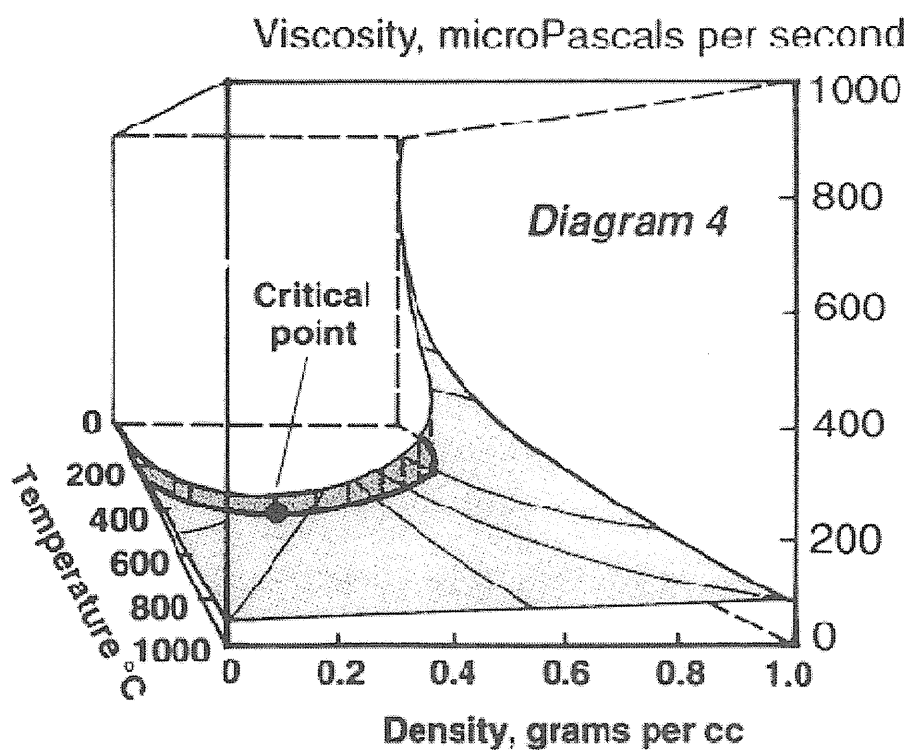


図 5-3-4 温度、密度と粘度の関係¹⁾

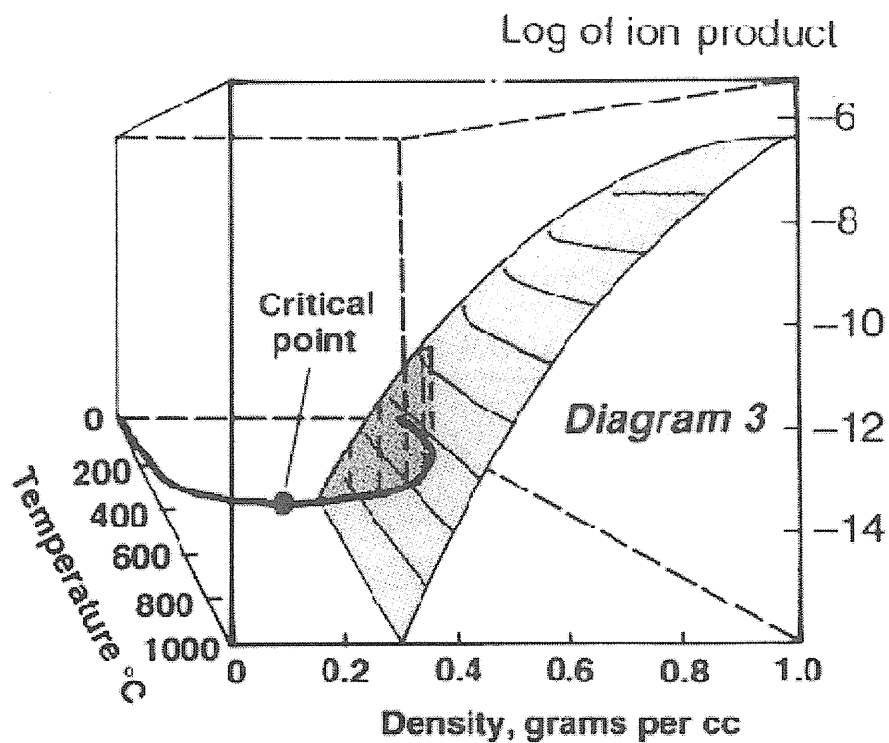


図 5-3-5 温度、密度とイオン積の関係¹⁾

これらの特性を利用し、有価物の回収技術（化学原料回収、ポリマーのモノマー化）、新規材料の合成、有害廃棄物処理などさまざまな研究が行われている。特に、超臨界水中で酸化分解を行う超臨界水酸化（Supercritical Water Oxidation / SCWO）技術は、「有機物質の種類によらない高い分解能力」と、有害物質処理に対して必要不可欠な「装置のクローズド性」という特徴をもあわせ持つため、難分解性有害廃棄物の無害化処理方法として注目を浴びている。

超臨界水酸化では、有機物の主な構成物質である炭素は二酸化炭素に、水素は水となり、完全無害化が可能である。

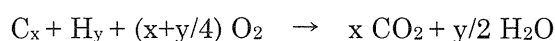


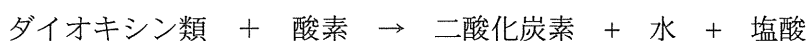
表 5-3-1 SCWO による有機塩素化合物の分解例^{3)~7)}

物質名	分解率 [%]
ダイオキシン	> 99.9999
クロロトルエン	> 99.998
クロロフェノール	> 99.99
DDT	> 99.997
PCBs	> 99.99999
1,1,1-トリクロロエタン	> 99.9999

※反応条件：600℃、25MPa、数分

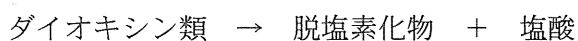
超臨界水によるダイオキシン類の分解に関してもさまざまな研究がなされており、以下のような機構で無害化されることが知られている。

- ・酸化雰囲気の場合（酸化分解による無害化：SCWO 処理）



[酸化分解により水、二酸化炭素、塩酸になる]

- ・還元雰囲気の場合（加水分解による無害化：SCW 処理）



[加水分解により、ダイオキシン類から塩素を取り除き無害化（脱塩素化）]

5. 3. 3 処理対象物

実証試験に用いる処理対象物は、高濃度のダイオキシン類を含む飛灰含有排水とした。表 5-3-2 に使用した試料の性状を示した。イオン濃度から、無機塩類を多く含む排水であることが分かった。

表 5-3-2 実証試験用排水の性状

項目		性状
色		黒色
pH		3.6
懸濁物質濃度		1,800 mg/L
蒸発残留物		1.2 %
強熱残留物		0.25 %
排水中 ダイオキシン類 濃度	液中	500 pg-TEQ/L
	懸濁物質中	280 ng-TEQ/g
	total	505 ng-TEQ/L
排水中 イオン濃度	Cl ⁻	5,900 mg/L
	NO ₃ ⁻	< 100 mg/L
	SO ₄ ²⁻	600 mg/L
	Na ⁺	800 mg/L
	K ⁺	300 mg/L
	Ca ²⁺	1,600 mg/L

※ダイオキシン類濃度 total = 液中濃度 + 懸濁物質中濃度 × 懸濁物質濃度

表 5-3-3 処理前排水中ダイオキシン類濃度 (液中)

	実測濃度 [pg/L]	毒性等価係数 (TEF)	毒性等量 (TEQ) [pg-TEQ/L]
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.5	1	3.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	41	0.5	21
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	52	0.1	5.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	110	0.1	11
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	99	0.1	9.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	<5	0.01	0
O ₈ CDD	14	0.001	0.014
PCDDs TEQ	—	—	51
2,3,7,8-T ₄ CDF	14	0.1	1.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	140	0.05	7.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	200	0.5	100
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	625	0.1	63
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	650	0.1	65
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	130	0.1	13
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2000	0.1	200
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	<5	0.01	0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	<5	0.01	0
O ₈ CDF	10	0.001	0.059
PCDFs TEQ	—	—	450
Total TEQ	—	—	500
T ₄ CDDs	160		
P ₅ CDDs	600		
H ₆ CDDs	1300		
H ₇ CDDs	<5		
O ₈ CDDs	14		
Total PCDDs	2100		
T ₄ CDFs	2400		
P ₅ CDFs	4100		
H ₆ CDFs	10000		
H ₇ CDFs	10		
O ₈ CDFs	59		
Total PCDFs	17000		
PCDDs・PCDFs Total	19000		

表 5-3-4 処理前排水中ダイオキシン類濃度（懸濁物質中）

※ 排水中懸濁物質濃度 1,800mg/L

	実測濃度 〔ng/g〕	毒性等価係数 (TEF)	毒性等量 (TEQ) 〔ng-TEQ/g〕
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.3	1	1.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	12	0.5	6.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	42	0.1	4.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	75	0.1	7.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	53	0.1	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	680	0.01	6.8
O ₈ CDD	890	0.001	0.89
PCDDs TEQ	—	—	32
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.0	0.1	0.70
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	95	0.05	4.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	150	0.5	75
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	330	0.1	33
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	370	0.1	37
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	55	0.1	5.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	850	0.1	85
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	510	0.01	5.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	410	0.01	4.1
O ₈ CDF	1300	0.001	1.3
PCDFs TEQ	—	—	250
Total TEQ	—	—	280
T ₄ CDDs	34		
P ₅ CDDs	122		
H ₆ CDDs	710		
H ₇ CDDs	1300		
O ₈ CDDs	890		
Total PCDDs	3100		
T ₄ CDFs	500		
P ₅ CDFs	2400		
H ₆ CDFs	3600		
H ₇ CDFs	1900		
O ₈ CDFs	1300		
Total PCDFs	9700		
PCDDs・PCDFs Total	13000		

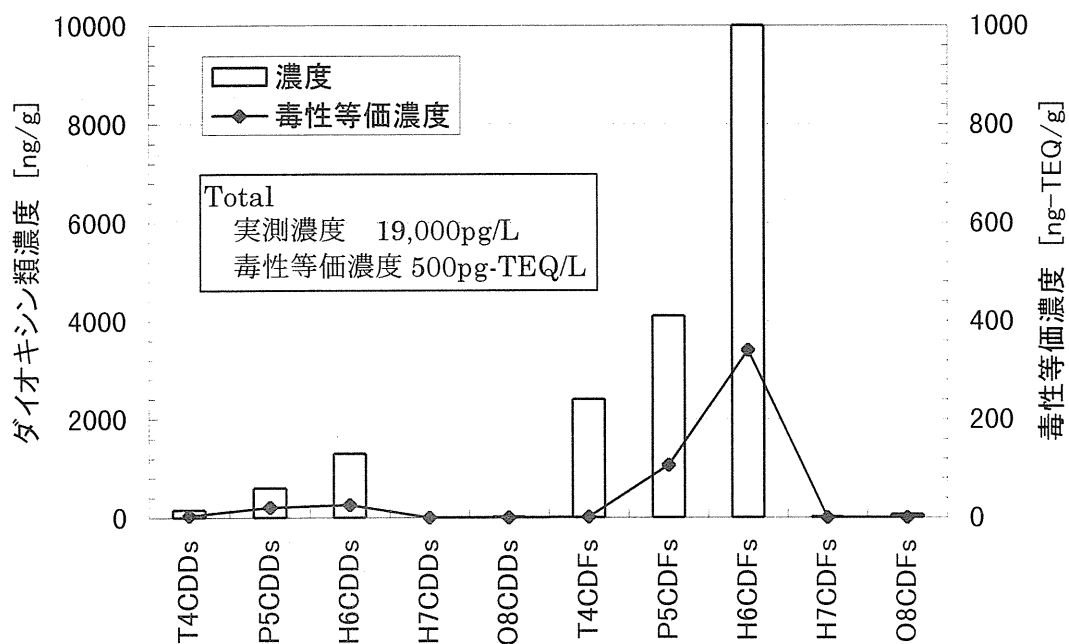


図 5-3-6 排水中ダイオキシン同族体分布 (液中)

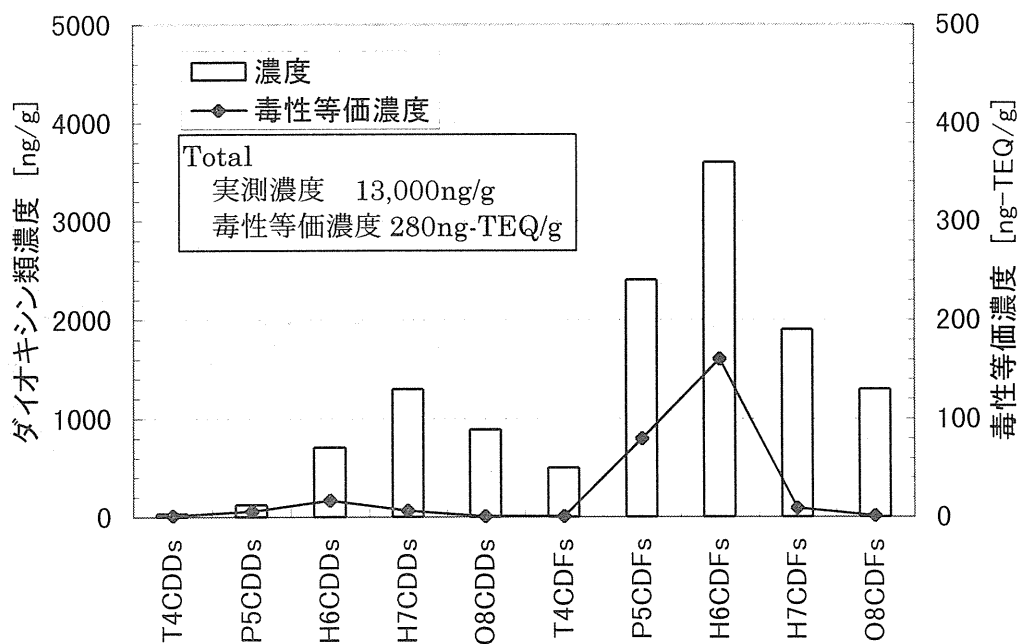


図 5-3-7 排水中ダイオキシン類同族体分布 (懸濁物質中)

(※懸濁物質濃度は、1,800mg/L)

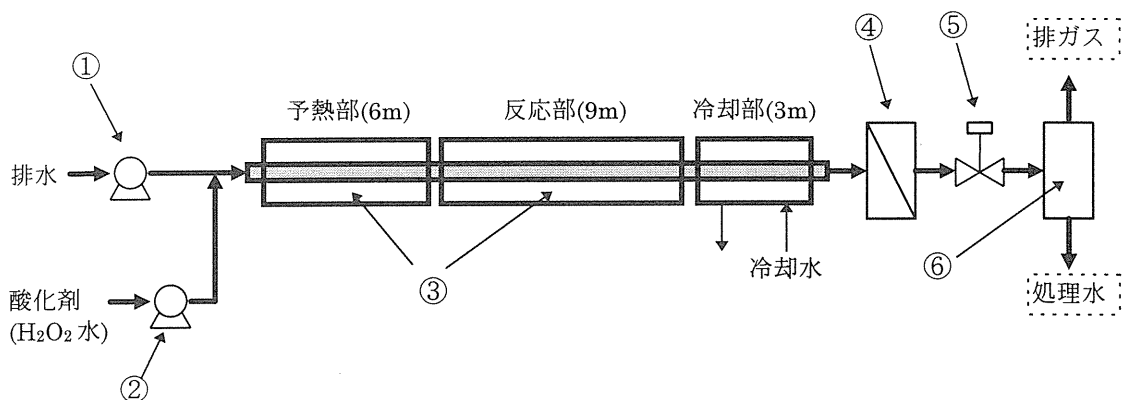
5. 3. 4 連続処理による実証試験

1. 連続式実証プラント

表 5-3-2 に示したダイオキシン類を含む排水を用いて、超臨界水酸化処理（SCWO：酸化分解によるダイオキシン類の完全分解）及び超臨界水処理（SCW：脱塩素化による無害化）による、ダイオキシン類分解試験を行った。表 5-3-5 に、実証試験に使用した連続式プラントの概略を、図 5-3-8 に概略フロー示した。

表 5-3-5 連続式実証プラントの概要

処理能力	4L/h
酸化剤	過酸化水素水 (Max30%)
反応器	形状 : チューブ型反応器
	設計条件 : 680℃/28MPa
	最高使用条件 : 650℃/25MPa



- ①排水ポンプ（高圧2連シリンジポンプ）
- ②過酸化水素水ポンプ（高圧プランジャーポンプ）
- ③電熱ヒーター ④フィルタ ⑤減圧弁 ⑥気液分離器

図 5-3-8 連続式実証プラント概略フロー図

2. 実験方法

まず、清水を高圧ポンプで圧入することにより、反応器内部を所定圧力にした。反応器圧力の調整は、減圧弁の開度により行った。その後、電熱ヒーターにより加熱し所定温度まで昇温した。温度・圧力が定常になった後、清水を酸化剤及び排水に切り替えた。処理水のサンプリングは、超臨界水処理された排水が安定して排出されるのを待ってから行った。排水中の懸濁物質については、装置停止後、出口フィルタで捕捉されたものをサンプリングした。

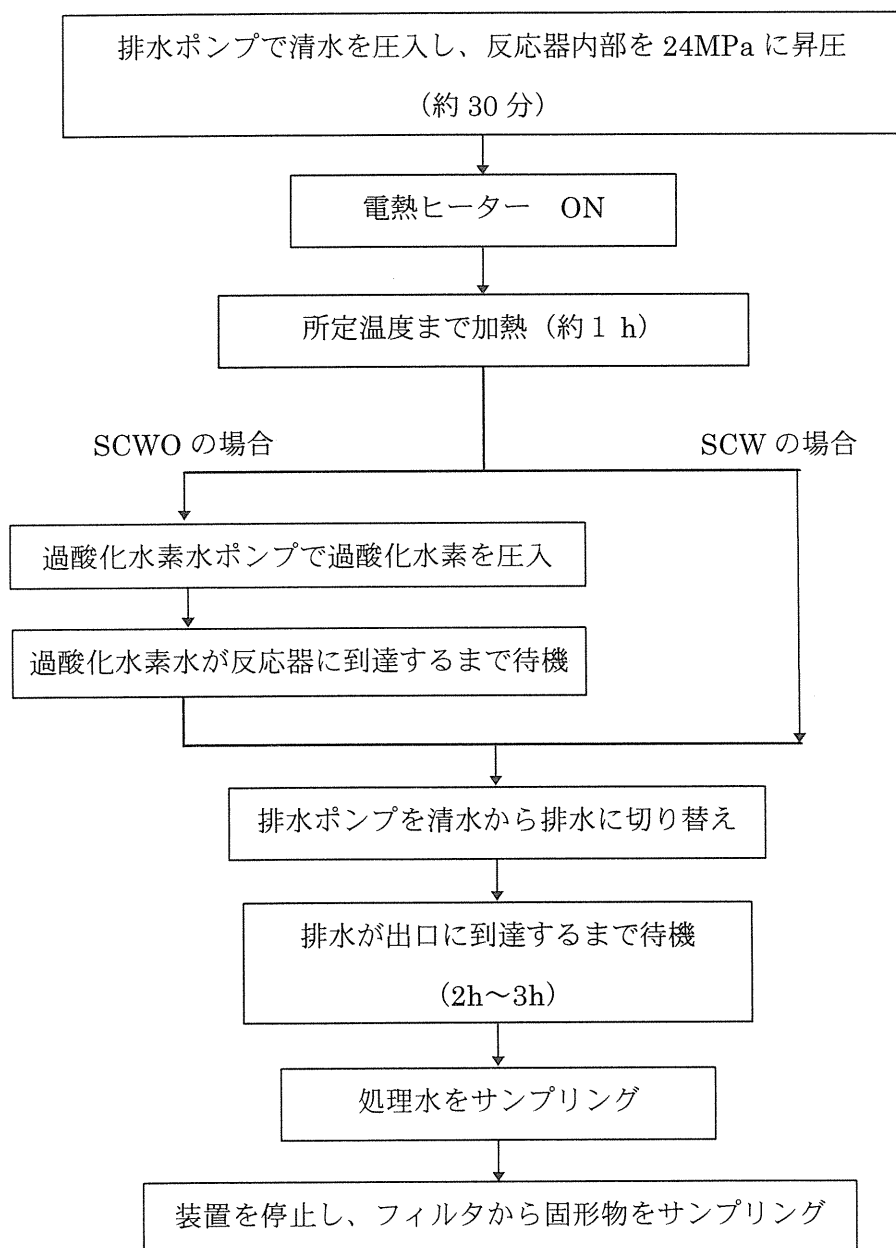


図 5-3-9 連続式装置を用いた実験方法

3. 実験条件

本研究では、温度 500、600℃における、超臨界水酸化（SCWO）処理及び酸化剤を用いない超臨界水（SCW）処理を行い、SCWO/SCW によるダイオキシン類分解特性の把握を行った。圧力は 24MPa、反応時間は 1min に設定した。各反応条件を表 5-3-6 にまとめた。反応時間は、反応部 9m を通過するのにかかる時間である。

なお、サンプリングした排水原液が不足したため、2 倍希釈して供給した。また、排水原液は pH3.6 と酸性であり、腐食防止のため中和して供給した。希釈、中和後の排水性状を表 5-3-7 に示した。

表 5-3-6 連続処理条件

Run No.	処理法	反応温度 [℃]	反応圧力 [MPa]	反応時間 [min]	排水流量 [kg/h]	酸化剤流量 [kg/h]
1	SCWO	500	24	1	1.0	0.6
2	SCWO	600			0.8	0.5
3	SCW	500			1.6	No use
4	SCW	600			1.3	No use

※酸化剤：10%過酸化水素水

表 5-3-7 希釈、中和後の排水性状

項目		性状
pH		9
懸濁物質濃度		900 mg/L
ダイオキシン類 濃度	液中	250 pg-TEQ/L
	懸濁物質中	280 ng-TEQ/g
排水中 イオン濃度	Cl ⁻	2,900 mg/L
	NO ₃ ⁻	< 100 mg/L
	SO ₄ ²⁻	300 mg/L
	Na ⁺	400 mg/L
	K ⁺	900 mg/L
	Ca ²⁺	800 mg/L

4. 実験結果

1) 運転データ

定常運転時の反応器温度分布を図 5-3-10 に示した。これより、反応部（9m）の温度は、設定温度に対し $\pm 15^{\circ}\text{C}$ で一定に保たれているのが確認できた。

運転中の反応器温度及び反応器出口圧力の変化を、図 5-3-11 から図 5-3-14 に示した。これより、処理水のサンプリングを実施している間、安定して運転が行われていたことが確認できた。

処理中の反応器差圧（入口圧力と出口圧力の差）を図 5-3-15 から図 5-3-18 に示した。反応器差圧は上昇傾向を示しており、反応器内で徐々に閉そくが進行していたことが分かった。これは、排水に高濃度の塩類が含まれており、無機塩類は超臨界水への溶解度が低く、また付着性も強いため析出してきたためと考える。反応器温度や圧力等の運転データから、10 時間程度の連続運転では安定に処理可能であることが確認できたが、それ以上の長時間処理では完全な閉そくを引き起こす可能性があり、高濃度の無機塩類を含む排水に対しては対策が必要である。

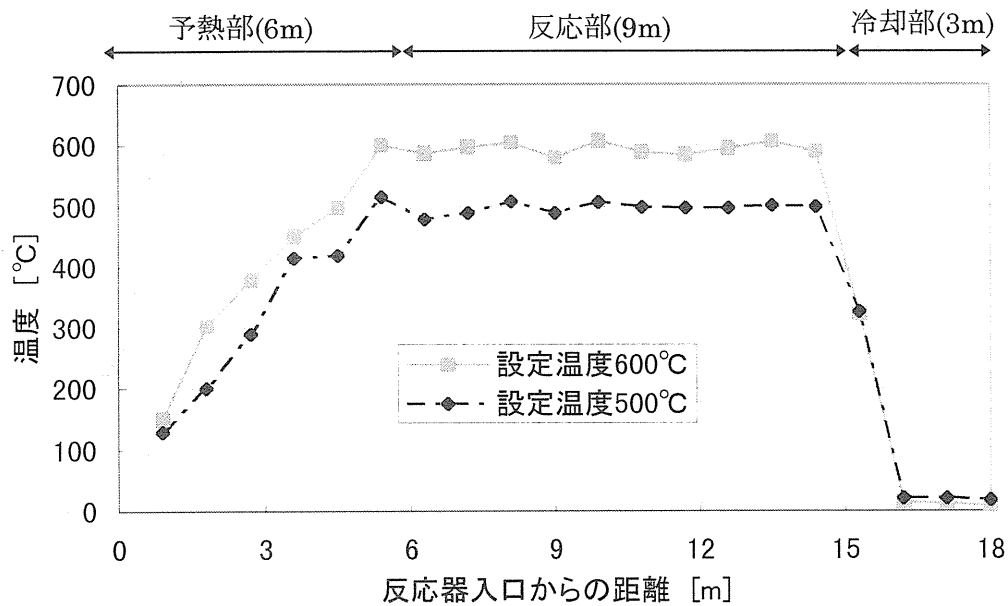


図 5-3-10 反応器内の温度分布

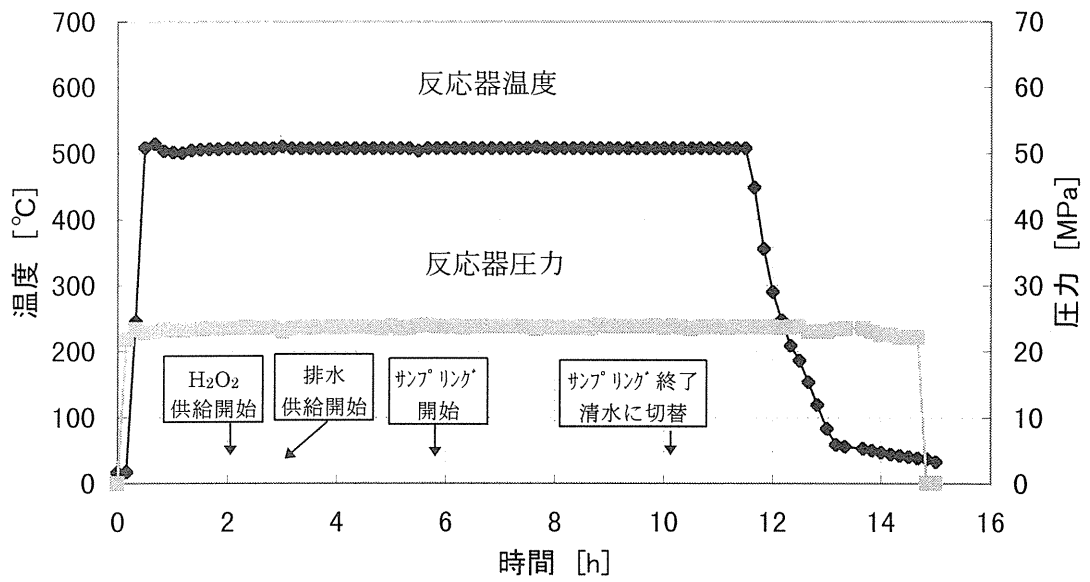


図 5-3-11 反応器温度及び圧力の変化 (Run No.1 SCWO 500°C)

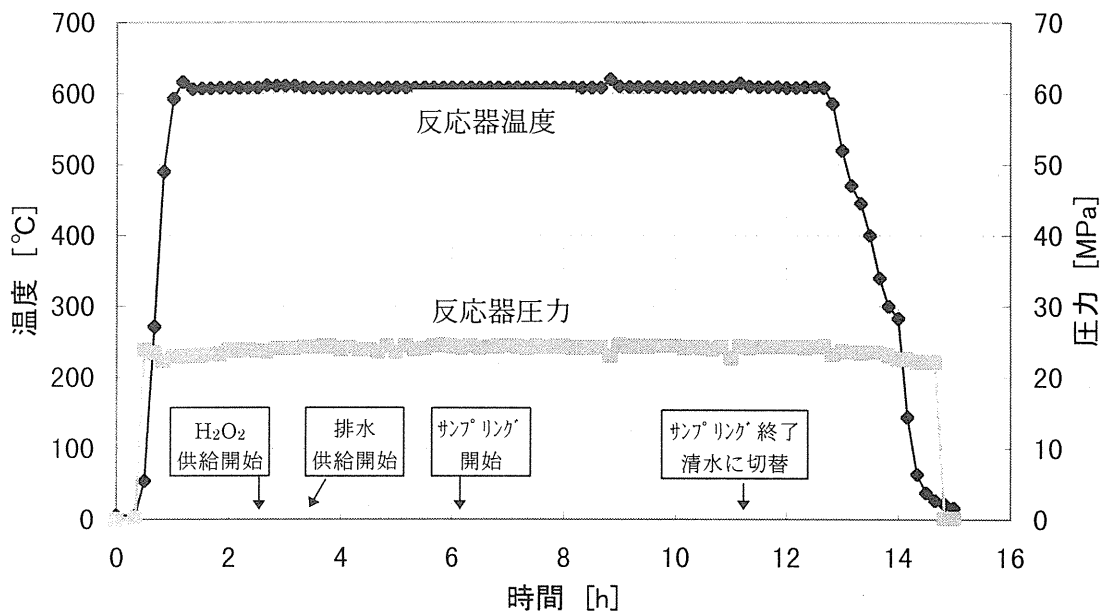


図 5-3-12 反応器温度及び圧力の変化 (Run No.2 SCWO 600°C)