

図-2 塩素置換数毎のDXNs除去率
(左:Run 1、右:Run 2)

と考えられた。

図-2に塩素置換数毎のダイオキシン類除去率を示す。Run 1、2とも塩素置換数が多いほど粒子体・溶解性とも除去率は高くなっている傾向が認められるが、粒子体ではその傾向が顕著となっていた。紫外線によるダイオキシン類の処理は脱塩素反応の寄与が大きく、オゾンによるそれは低塩素化物ほど高い効果を示すことを考慮すると、粒子体では紫外線による分解の寄与が大きいと推測される。ただし、Run 1とRun 2の処理効果の違いは、粒子体における低塩素化物の処理効果の違いであると考えることができ、オゾンによる分解も低塩素化物に対して効果的に作用していると考えられる。

また、供試水および実験処理水の分析結果(当社分析結果)を表-3に示す。表から明らかなように、実験処理水は供試水と大差ない水質となっており、ダイオキシン類以外は顕著な水質浄化効果は認められなかった。

表-3 水質分析結果

	供試水	Run 1処理水	Run 2処理水
pH	7.9	7.9	8
BOD mg/L	10	6.1	12
CODMn mg/L	89	92	90
CODcr mg/L	220	220	220
TOC mg/L	70	70	70
SS mg/L	66	78	67

②B最終処分場浸出水処理テスト(Run 3)

分析結果を表-4に示す。ただし、ダイオキシン類濃度以外はすべて当社における分析結果である。

処理テストの結果、ダイオキシン類実測濃度は粒子体で77%、溶解性では63%の分解率が得られ、粒子体と溶解性を含めた総ダイオキシン類では、実測濃度で71%、毒性等価濃度で69%の除去率であった。

表-4 水質分析結果

	単位	供試水	Run 3処理水
pH		8.1	8.3
BOD	mg/L	11	7.8
CODMn	mg/L	46	45
CODcr	mg/L	90	97
TOC	mg/L	34	35
SS	mg/L	5.5	1.8
DXNs濃度	粒子体	pg/L	350
	溶解性	pg/L	350
	Total	pg/L	700
TEQ濃度	粒子体	pg-TEQ/L	5.6
	溶解性	pg-TEQ/L	5.9
	Total	pg-TEQ/L	12

塩素置換数毎のダイオキシン類除去率（図-3）は、粒子体および溶解性ともに高塩素化物ほど分解効率が高い傾向が認められた。また、A 最終処分場浸出水では溶解性の方が除去率は高かったが、B 最終処分場浸出水では粒子体の方が分解効率は高かった。これらの原因としては、以下の事項が考えられる。

- ・ Run 3 ではオゾン注入率が低かったため、溶解性のダイオキシン類分解に対するオゾンの寄与が低くなり、高塩素化物の分解効果が高くなった。
- ・ 両浸出水の粒子体ダイオキシン類を SS 濃度あたりで比較すると、A 最終処分場は 0.27 pg-TEQ/mg-SS、B 最終処分場は 4 pg-TEQ/mg-SS であり、B の方が大幅に高い濃度になっている。粒子体ダイオキシン類濃度が高いほど紫外線のダイオキシン類分解に寄与する割合が高くなり、その結果 B 最終処分場の方が粒子体ダイオキシン類の処理効果が高くなった。

また、ダイオキシン類以外の水質指標に関しては、A 最終処分場浸出水の場合と同様に減少傾向ほとんど認められなかった。

③考察

以上の結果より、本法を適用した場合の汚泥に濃縮されるダイオキシン類の低減効果は以下のように推測される。

従来の処理フローでは、ダイオキシン類の流入負荷を 100 とすると、95 が生物処理・凝集沈殿処理などで発生する汚泥へ移行するとされる。ここで、浸出水原水に UV-FF による処理を適用し、ダイオキシン類が 80% 分解除去されたとすると、流入負荷が 20 となり、汚泥へ移行するのはその 95% とすると $20 \times 0.95 = 19$ となる。すなわち、汚泥に濃縮されるダイオキシン量を $19 / 95 = 0.2$ 倍に低減することが可能である。また、処理水に関しても、同様にダイオキシン類濃度の低減が期待できる。

また、処理に必要なエネルギーは以下ようになる。オゾン発生に必要なエネルギーを 1.4 mol/kWh、オゾン注入率を 100 mg/L($g-O_3/m^3$) とすると、オゾンに関連する消費エネルギーは、 $100 / (1.4 \times 48) = 1.5 \text{ kWh}/m^3$ となる。また紫外線出力を 30% とすると、照射強度が $2 \text{ kWh}/m^3$ より、 $2 / 0.3 = 6.7 \text{ kWh}/m^3$ となる。これらを合計すると、 $8.2 \text{ kWh}/m^3$ となる。

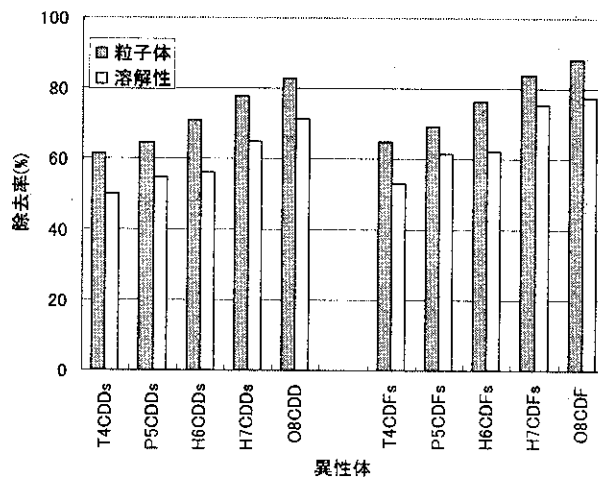


図-3 塩素置換数毎の DXNs 除去率

f まとめ

UV-FF 装置を用いた紫外線／オゾン処理法により浸出水原水のダイオキシン類分解実験を行った結果、以下の事項が明らかとなった。

- ・ 処理水の性状により処理条件も異なるが、紫外線照射強度 2.0Wh/L、オゾン注入率 100 mg/L において、ダイオキシン類濃度、毒性等価濃度ともに 83%の除去率が得られた。
- ・ 粒子体のダイオキシン類は紫外線による脱塩素化反応の寄与が大きいですが、オゾンによる分解効果も影響すると考えられた。
- ・ 前段階において UV-FF によるダイオキシン類分解を行うことにより、汚泥に残留するダイオキシン類を 80%低減できると推測された。

h 参考文献

- ・ 大迫 政浩 (1999) 最終処分過程におけるダイオキシン類制御からみた廃棄物処理システムの最適化, 都市清掃, 52(230),p204-209

C 加熱処理法による汚泥中ダイオキシン類の低減・除去

a 担当メーカー名及び報告者名

担当メーカー：日立造船株式会社

報告者名：黒河 昌洋

b 研究の概要

廃棄物最終処分場の浸出水には、焼却灰由来のダイオキシン類（以下 DXNs）が微量に含まれている。その浸出水中 DXNs は、処理過程において大部分が汚泥側に移行することがわかっている。当社では、焼却灰に含まれる DXNs の除去法として、還元雰囲気下における加熱処理法が確立されており、今回はその方法による汚泥中 DXNs 処理への適用を検討した。

実験では、間接加熱+熱風通気による汚泥の乾燥、および窒素雰囲気下350℃×1hの加熱処理試験を実施し、以下の結果を得た。

*乾燥処理により飛散する DXNs は、焼却炉洗煙排水汚泥、浸出水汚泥ともに1%以下と微量であり、DXNs はほぼ乾燥汚泥内に残った。

*加熱処理により乾燥汚泥中の DXNs は除去され、その除去率はごみ焼却炉汚泥では99.2%、浸出水汚泥では82%であった。

これらの結果から、還元雰囲気下での加熱処理法が適用出来ることが確認出来た。

c キーワード

浸出水、汚泥、ダイオキシン、乾燥、加熱処理、

d 実験装置、実験方法

試料は、ごみ焼却場の洗煙排水処理から発生する汚泥(以下焼却炉汚泥)、および最終処分場の浸出水処理から発生する汚泥(以下浸出水汚泥)の2種類を使用した。尚、今回使用した浸出水汚泥に含まれる DXNs 濃度は、試料汚泥容積基準で表せば、11ng-TEQ/L と焼却炉汚泥（390ng-TEQ/L）に比べて低かったため、浸出水汚泥には DXNs 抽出液を添加して（添加後230ng-TEQ/L）、実験を行った。図1に、乾燥および加熱処理実験のフローをそれぞれ示す。

乾燥工程は、試料を蒸発器ごと恒温槽（160℃）に入れ、加熱空気を汚泥中に通気（5NL/min）する方法とし、乾燥後の試料および蒸発水中の DXNs 量を測定した。

加熱処理工程は、乾燥工程で得られた試料を含水率10%まで水分調整を行った後、石英ボートに入れ、水平型の管状炉にて、窒素雰囲気中（窒素流量0.05NL/min）350℃×1hにより処理する方法とし、処理後の試料中の DXNs 量、および排出ガス中の DXNs 量を測定した。

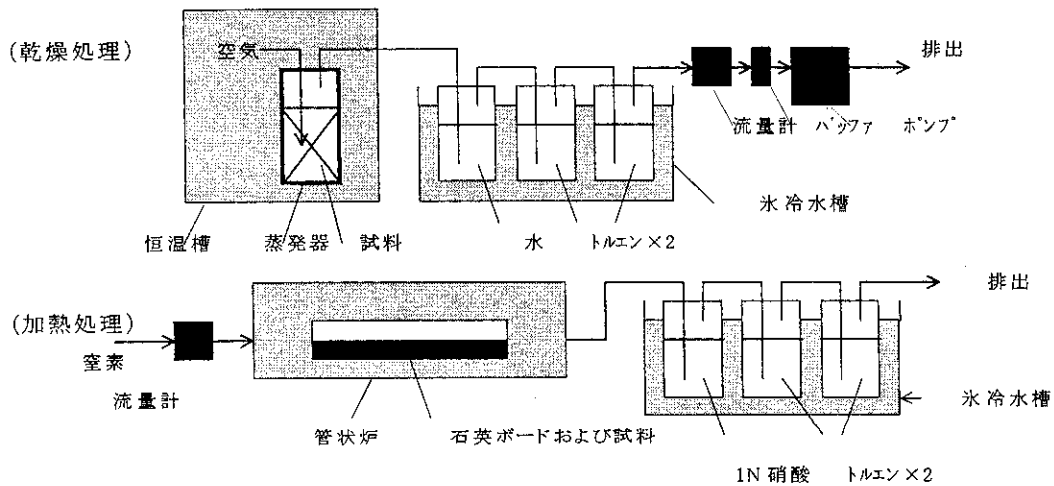


図1 実験フロー

表1 汚泥乾燥時におけるリークガス中DXNs量

		焼却炉 洗煙排水汚泥	浸出水汚泥
処理時間	h	9.0	6.4
汚泥中DXNs量	ng-TEQ/L	390	230
蒸発水側にリークしたDXNs量	ng-TEQ/L	0.40	1.7
DXNsリーク率	%	0.1	0.7

e 実験結果および考察

①汚泥の蒸発乾燥処理におけるDXNsの挙動

表1に汚泥を乾燥したときのリークガスに含まれるDXNs量を示す。両汚泥とも、乾燥処理により蒸発水側へ移行するDXNs量は、元の汚泥に含まれるDXNsの1%以下であり、ほとんどが汚泥の乾燥体へ残留した。

②乾燥汚泥の加熱処理によるDXNs除去

乾燥試料を窒素気流中、350°C×1hにより加熱処理した際の試料中DXNs量の変化およびそのときの除去率を表2に示す。表2によると、焼却炉汚泥の乾燥物は、加熱処理により、99.2%とかなり高い除去率を示したのに対し、浸出水汚泥の乾燥物は82%と前者に比べやや低い値を示した。表3に両汚泥の成分分析結果を示す。表3から、両汚泥に含まれる成分の内、Si、Fe、未燃炭素分などに差が見られる。しかし、この結果だけでDXNs除去に関する物質を特定するのは早計であり、さらなるデータの蓄積が必要である。今回実験は行ったが、これまでの焼却灰での知見によれば、加熱温度を上げることによりDXNs分解率を上げることが出来るので、分解性の悪い汚泥についても同様な効果が期待される。

また、加熱処理中に窒素気流中へリークするDXNs量は約2%であり、大部分のDXNsは汚泥中に固定化された状態で分解されることが判った。なお、実装置では窒素は除湿しながらクローズド系で循環され、除湿時の凝縮水は水処理原水にリターンされるので、窒素気流中にリークしたDXNsが特に問題になることはない。

表2 乾燥汚泥中DXNsの加熱処理結果

		焼却炉 洗煙排水汚泥	浸出水汚泥
乾燥汚泥中DXNs量	ng-TEQ/g	3.4	1.3
加熱処理後DXNs量	ng-TEQ/g	0.026	0.24
DXNs除去率	%	99.2	82
加熱処理時リーク DXNs量	ng-TEQ/試料g	-	0.026
DXNsリーク率	%	-	2.0

表3 汚泥の成分比較

分析項目		焼却炉 洗煙排水汚泥	浸出水汚泥
SiO ₂	wt.%(dry)	5.3	21.0
Al ₂ O ₃	wt.%(dry)	3.5	5.4
Fe ₂ O ₃	wt.%(dry)	43.0	18.3
Na ₂ O	wt.%(dry)	2.5	0.49
K ₂ O	wt.%(dry)	0.41	0.43
CaO	wt.%(dry)	13.7	17.6
MgO	wt.%(dry)	1.13	0.46
ZnO	wt.%(dry)	2.9	0.04
CuO	wt.%(dry)	0.20	<0.01
未燃炭素	wt.%(dry)	1.51	4.8
T-Cl	wt.%(dry)	3.5	0.59
灰分	wt.%(dry)	84.7	84.2
水分	wt.%	89.7	85.9

注:水分以外はすべて乾燥試料を分析した際の数値。

f まとめ

汚泥中の DXNs を除去する方法として、還元雰囲気下における加熱処理による方法を提案した。加熱処理法による DXNs 除去装置では、通常窒素雰囲気下において処理温度350~450℃で運転される。一方、浸出水処理により発生する汚泥は、脱水したものでも90%近く水分を含んでいる。これをそのまま加熱処理すると、装置側の負担が大きいため、このプロセスは汚泥の乾燥工程を必要とする。本実験では、間接加熱+熱風通気による汚泥の乾燥、および窒素雰囲気下350℃×1hの加熱処理試験を実施し、以下の結果を得た。

- * 乾燥処理により飛散する DXNs は、焼却炉洗煙排水汚泥、浸出水汚泥ともに1%以下と微量であり、DXNs はほぼ乾燥汚泥内に残った。
- * 加熱処理により乾燥汚泥中の DXNs は除去され、その除去率は焼却炉洗煙排水汚泥では99.2%、浸出水汚泥では82%であった。
- * これらの結果から、還元雰囲気下での加熱処理法が適用出来ることが確認出来た。

D 加熱還元脱塩素化法によるダイオキシン類分解除去

a 担当メーカーおよび報告者名

担当メーカー：神鋼パンテック（株）

報告者名：牛越健一、小林哲男

b 研究の概要

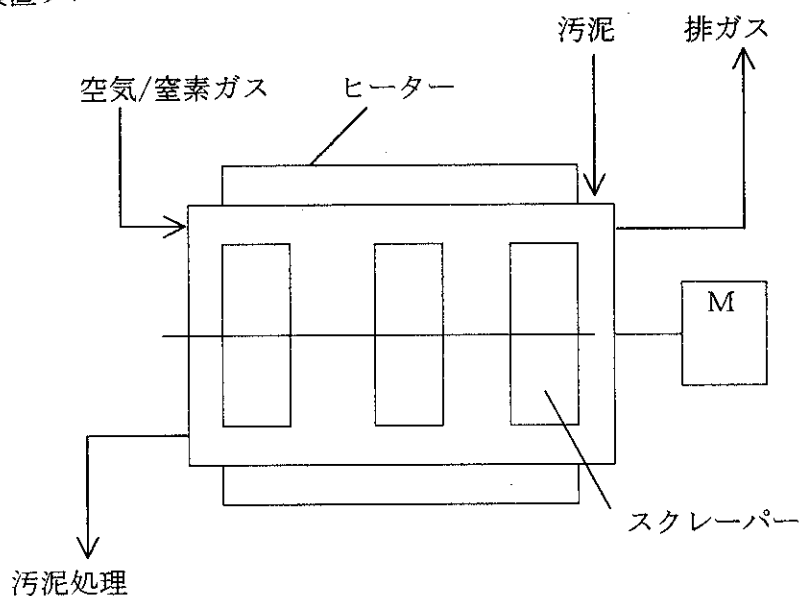
浸出水を逆浸透膜で処理する場合、処理水は逆浸透膜で処理され、ダイオキシン類は除去される。しかしプロセス全体を考慮すると、逆浸透膜によって濃縮された濃縮水、および前処理に用いられた凝集沈殿装置の凝集汚泥中のダイオキシン類は、分離、移動したのみで分解除去されていない。濃縮水中のダイオキシン類については、蒸発固化の後、加熱還元脱塩素化法により分解除去可能なことが、既に報告されている¹⁾。ここでは凝集汚泥について、加熱還元脱塩素化法（ハーゲンマイヤー法）によるダイオキシン類の分解除去につき研究結果を報告する。また、従来法による浸出水の生物処理汚泥についても、同様の実験を行った。

c キーワード

浸出水、ダイオキシン類、凝集汚泥、生物処理汚泥、脱塩素化法、ハーゲンマイヤー法、最終処分場

d 実験装置、実験方法

①実験装置フロー



②実験装置

装置名称	加熱還元脱塩素化実験装置
装置型式	横型回転円筒型
寸法	内径 100mmx 長さ 350mm
加熱方式	電気ヒーター方式

③実験条件

Case 1

供試汚泥 浸出水凝集沈殿汚泥を乾燥し、飛灰抽出ダイオキシン類を添加したもの
(目標濃度 1.0ng-TEQ/g-drySS)

実験条件

Run	パージガス	通風量 (Nl/min)	加熱温度 (°C)	加熱通風時間 (hrs)
Run 1	空気	1.0	400	1.0
Run 2	窒素	1.0	400	1.0

Case 2

供試汚泥 従来法浸出水処理装置生物処理汚泥を乾燥し、飛灰抽出ダイオキシン類を添加したもの (目標濃度 1.0ng-TEQ/g-drySS)

実験条件

Run	パージガス	通風量 (Nl/min)	加熱温度 (°C)	加熱通風時間 (hrs)
Run 1	空気	1.0	400	1.0
Run 2	空気後窒素	各 1.0	各 400	各 1.0

e 実験結果及び考察

①実験結果

毒性等量 1997-TEQ:WHO/IPCS 1997 TEF を使用

Case 1 凝集沈殿汚泥処理ダイオキシン類分析結果

単位: pg-TEQ/g

Run	項目	供試汚泥	処理汚泥	除去率 (%)
Run 1	PCDDs+PCDFs	1,300	920	
	コブライナ-PCBs	16	47	
	合計	1,316	967	26.5
Run 2	PCDDs+PCDFs	1,300	150	
	コブライナ-PCBs	16	9.8	
	合計	1,316	159.8	87.9

Case 2 生物処理汚泥処理ダイオキシン類分析結果

単位：pg-TEQ/g

Run	項目	供試汚泥	処理汚泥	除去率(%)
Run 1	PCDDs+PCDFs	813	276	
	コブラー-PCBs	11	20	
	合計	824	296	64.1
Run 2	PCDDs+PCDFs	1,672	211	
	コブラー-PCBs	19	7	
	合計	1,691	218	87.1

②考察

加熱還元法によりダイオキシン類が分解されている。

f まとめ

- ①凝集沈殿汚泥の加熱還元法によるダイオキシン類分解率は 87.9%であった。一方窒素パーズをしない場合の分解率は 26.5%と低かった。
- ②生物処理汚泥を空気雰囲気下で焼成し、窒素パーズを行う加熱還元法でのダイオキシン類分解率は 87.1%であった。窒素パーズを行わない場合の分解率は 64.1%であった。生物処理汚泥の場合、凝集汚泥に比べて分解率が高かった理由として、有機燃焼物が多く、部分的に酸素不足の雰囲気があったとも考えられる。

g 参考文献

- 1)花嶋正孝、島岡隆行、牛越健一、水上俊一、桂健治：第 20 回全国都市清掃研究 発表会 講演論文集、pp332-334, 1999/2

3)技術調査

E 検索結果

a 担当メーカー及び報告者

担当メーカー:日本鋼管(株)

報告者:水野健一郎

b 調査の概要

ダイオキシン類等の微量有害物質を含有する汚泥に関する処理技術の文献調査を実施した。

第1回目の検索式は、(物質群) × (分野群) × (処理方法群) とし、以下にその検索条件を記す。

- a) 物質群; ダイオキシン類+PCB+ポリ塩化ビフェニル+ポリクロロビフェニル
- b) 分野群; スラッジ+土壌+水処理+上水道+用水+下水道+廃水+浸出水+埋立地
- c) 処理方法群; 分解+除去+処理+酸化+還元+吸着+無害化+安定化
- d) 言語; 日本語+英語
- e) 対象期間; 1994年~1999年6月3日

上記条件で検索した結果の内、キーワードとして「焼却炉」もしくは「排ガス」が含まれるものを除いたヒット件数は655件であった。(スラッジ、浸出水、土壌関連で479件)

第2回目の検索式は、(物質群) × (分野群) × (処理方法群) とし、以下にその検索条件を記す。

- a) 物質群; 芳香族塩素化合物
- b) 分野群; スラッジ~+土壌~
- c) 処理方法群; 分解+除去+処理+酸化+還元+吸着+無害化+安定化
- d) 言語; 日本語、英語
- e) 対象期間; 1998年~1999年8月20日

上記条件で検索した結果、ヒット件数は235件であり、第1回検索結果と重複するものを省くと161件であった。

第1回および第2回の検索結果 816 件の内、処理方法で「バイオレメディエーション」を除くと共に関係が有りそうな 19 件の文献を表 1 に示し、その抄録の一例を次に示し、全体をデータ集に添付した。

超臨界水を用いた酸化処理や熱分解による処理のパイロットスケールでの実例が示されている他、二酸化チタンなどの新しい触媒による処理や、マイクロ波による分解、溶媒抽

出・放射線分解など新しい方法の例が紹介されている。新しい方法については分解除去性能は確認されているものの、実地での適用に課題を残している技術が多い。

文献 10 については PCB の処理に関する総説であり、適用可能な各種技術について解説されている。

整理No.	TITLE	著者(筆頭)		発表誌			対象分野	対象物質	対象技術	担当	
		名前	所属	名称	Vol.	No.					発行年
1	超臨界水酸化処理技術を利用した有機廃棄物処理	大江太郎	オルガノ	紙バ技協誌	52	8	1998	スラッジ	DXN, PCB, DDT	超臨界水酸化	神戸製鋼
2	APEG-PLUSTM:dechlorination of dioxins,PCBs,and pentachlorophenols in soils and	Peterson P.L.	Galsion Remediation Corp.	Proc conf Hazard Waste Res	1	-	1990	土壌、スラッジ	芳香族塩素化合物	脱塩素	神戸製鋼
3	Evaluation of Base-Catalyzed Decompositon(BCD) process for New York/New Jersey harbor sediment decontamination	Tinberlake D.L.	EPA	PB Rep.	-	-	1993	土壌	DXN, PCB	触媒熱分解	神鋼パンテック
4	石灰による汚泥等の安定化に関する基礎研究(その2)	永瀬 久光	岐阜薬大	石灰	-	453	1993	土壌	PCB	分解(石灰添加)	神鋼パンテック
5	The ECO LOGIC process. A gas phase chemical reduction process for PCB destruction	Hallett D.J.	ELI Eco Logic International Inc.	Proc. Superfund	1	14	1994	土壌、スラッジ	PCB, PHA, HCB	還元分解	タクマ
6	BCD法による汚染土壌の浄化処理	宮村 彰	荏原総研	エバラ時報		166	1995	土壌	PCB	触媒熱分解	タクマ
7	Phototransformations of Polychlorobiphenyls in Brij 58 Miceller Solutions.	Chu W.	Purdue Univ..	Environ. Sci. Technol.	32	13	1998	土壌	PCB	光分解	日立造船
8	土壌汚染物質の熱脱着挙動	上田 浩三	日立造船	日立造船技報	59	1	1998	土壌	農薬,DXN?	熱脱離	日立造船
9	Dechlorination of dioxins, PCBs, and pentachlorophenol in soils and sludges.	Pendergrass S.	Galsion Remediation Corp.	TAPPI Proc. Environ. conf.	1991	1	1991	土壌、スラッジ	DXN, PCB, 他	脱塩素	三菱化工機
10	Remediation approaches and technologies for potentioa application to PCB contaminated sludge sites	Turchan G.	Coestoga-Rovers & Assoc.Ltd.	Proc. Superfund	2	14	1993	スラッジ	PCB	安定化他	三菱化工機
11	SACRED-A novel catalytic process for the environmental remediation of polychlorinated biphenyls(PCBs)	Jackman S.A.	(Univ. Kent at Canterbury)	Chemosphere Chem.Biol.Toxicol.Relat. Environ. Probl.	38	8	1999	土壌	PCB	還元脱塩素	三菱化工機
12	Phytochemical degradation of dioxins in soil.	Isosaari P.	National Public Health Inst.	Des Appl. Treat Technol. Rem. Chlorinated Recalcitrant Compd.	-	6	1998	土壌	DXN	光分解	三菱化工機
13	Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy.	Abramovitch R.A.	Clemson Univ.	Chemosphere Chem.Biol.Toxicol.Relat. Environ. Probl.	37	8	1998	土壌	HCB, ヘンクロナール, PCB	マイクロ波分解	三菱化工機
14	地下水・土壌汚染対策技術の最前	村岡 元司	アイエスアイ・ジャパン	資源環境対策	33	10	1997	土壌	PCB	ガラス固化	NKK
15	Innovative Treatment of Soil Contamination : Radiolytic Destruction of Dioxin and Co-Contaminants by Cobalt-60.	Hilarides R.J.	Univ. Notre Dame	Crit Issues Water Wastewater Treat	-	-	1994	土壌	DXN	放射線分解	NKK
16	Supercritical CO2 extraction of polychlorinated biphenyls from soils.	Tavlarides L.L.	Syracuse Univ.	Proc.Superfund	1	14	1993	土壌	PCB	超臨界CO2抽出、超臨界水酸化	NKK
17	Catalytic Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls.	Liu y.	Princeton Univ.	Environ. Sci. Technol.	29	3	1995	土壌	PCB	触媒脱塩素	NKK
18	Assessment of Radiolysis and Chemical Dehalogenation for Demontamination of PCBs and PCDDs in soil	Paul Nam	Univ. of Missouri-Rolla	19th Int. Symp.on Halogenated Environ. Organic Pollutants and POPs	-	-	1999	土壌	PCB, PCDD	放射線分解	NKK
19	Pressurised hot water extraction(PHWE) of PCDFs from industrial soil.	Bert van Bavel	Umea Univ.	19th Int. Symp.on Halogenated Environ. Organic Pollutants and POPs	-	-	1999	土壌?	PCDF	亜臨界水	NKK

1. タイトル

英文：

和文：超臨界水酸化処理技術を利用した有機廃棄物処理

出典：紙パ技協誌 Vol. 52, No. 8, 1998

2. 執筆者

氏 名：大江 太郎

国 籍：日 本

所属機関：オルガノ

3. キーワード

超臨界水酸化、廃棄物、DMSO、PCB、下水汚泥、ダイオキシン

4. アブストラクト

1. MODAR社の技術をベースにベッセルリアクターを使用した能力2トン/日のパイロットプラントを1995年から運転し、種々物質の分解実験を実施している。
2. 硫黄系化合物であるジメチルスルホキシド(DMSO)は47.5wt%IPAに混合した条件で分解率は99.999%以上を達成。また、高濃度PCB(7wt%)も、DXN類、コプラナPCBなどの副生成物を生成せずに分解できた。
3. 下水汚泥の分解については、日本下水道事業団との共同研究としてH8~10年度に実施。炭素およびリンは、圧力25MPa、反応時間10分、反応温度400℃以上の条件で良好な分解能を示した。ただし、窒素が5wt%近く含有しているため反応温度を600℃以上にする必要があった。
4. Kimberly-Clark社が、固形状廃棄物ペーパーミルスラッジ中のDXN類の超臨界分解をH3年に特許出願。反応温度520℃、圧力26MPaの条件で、全TCDDが99.5-99.9%、全TCDFが92.0-94.3%の分解が可能であるとしている。
5. ハロゲンを含む有機物を処理する場合は、生成する酸による反応器の腐食を抑制するため中和が必要である。生成する無機塩等、極性物質の超臨界水への溶解度は著しく低いので、反応生成物として析出する。反応器からの連続的な排出が実装置化へ向けた課題である。

担当企業名：(株)神戸製鋼所

担当者名：谷岡 隆

資料番号：1

F 特許調査

a 調査メーカーと報告者

メーカー：三菱化工機株式会社

報告者：中沢俊明

b 調査概要

特許庁公報テキスト検索システムを利用して特許を調査した。

検索条件を下記に示す。

公報種別：公開特許公報(平成5年1月～)

検索項目選択：要約+請求の範囲

検索キーワード：1)ダイオキシン+汚泥

2)ダイオキシン+土壌

上記条件で検索した結果、1)のキーワードでのヒット件数は63件であり、2)のキーワードでは21件であった。この中から汚泥中のダイオキシン分解に関係のある15件について一覧を表に、抄録を資料編に添付した。

表 汚泥中(又は土壌)ダイオキシンの分解に関する特許一覧

No	公開番号	発 明 名 称	出 願 人
1	特開平11-319793	有機塩素化合物の分解方法	株式会社クボタ
2	特開平11-319786	有機塩素化合物の分解処理方法及び分解処理装置	株式会社大林組
3	特開平11-309499	汚泥中のダイオキシン類の除去方法	株式会社クボタ
4	特開平11-309497	汚泥中のダイオキシン類の除去方法	株式会社クボタ
5	特開平11-309486	汚水中のダイオキシン類の分解除去方法および分解除去設備	株式会社クボタ
6	特開平11-300390	汚泥中のダイオキシン類等の有機塩素化合物の分解除去方法	株式会社クボタ
7	特開平11-300334	土壌中のダイオキシン類等の有機塩素化合物の分解除去方法	株式会社クボタ
8	特開平10-296299	汚泥中のダイオキシン類除去方法	株式会社クボタ
9	特開平10-257895	微生物由来の酸化酵素遺伝子及びそれを用いるダイオキシン除去方法	旭化成工業株式会社
10	特開平9-192641	汚染土壌の処理方法	三菱重工業株式会社
11	特開平9-187645	有害有機塩素化合物を脱塩素反応によって無害化する方法	日本原子力研究所
12	特開平8-215658	汚泥及び焼却灰の特殊固化	㈱新日本環境対策研究所
13	特開平7-265461	芳香族ハロゲン化合物の分解方法	株式会社荏原製作所
14	特開平6-296710	有害有機塩素化合物から塩素を除去することによって無害化する方法	日本原子力研究所
15	特開平6-39242	有機塩素化合物の無害化処理法	日本原子力研究所

No.1

公開番号	特開平11-319793
発明名称	有機塩素化合物の分解方法
出願日	平成10年(1998)5月21日
出願人	株式会社クボタ
要約	埋立浸出水の水処理工程において、汚泥処理、凝集沈殿処理、砂濾過・活性炭吸着処理の何れかの処理後の処理水に対して電子線(電子波)を照射するものである。

No.2

公開番号	特開平11-319786
発明名称	有機塩素化合物の分解処理方法及び分解処理装置
出願日	平成10年(1998)5月20日
出願人	株式会社大林組
要約	本発明に係る有機塩素化合物の分解処理方法は、白色腐朽菌の増殖過程で発生する酵素のうち、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を分解可能な活性酵素を、きのこ生育用菌床の粉碎物1に含有させた形で有機塩素化合物に汚染された汚染土壌2に混合攪拌によって接触させる。

No.3

公開番号	特開平11-309499
発明名称	汚泥中のダイオキシン類の除去方法
出願日	平成10年(1998)4月30日
出願人	株式会社クボタ
要約	ダイオキシン類を含んだ脱水汚泥を有機溶媒と混合し、この汚泥混合液に超音波を照射して汚泥中に含まれているダイオキシン類を有機溶媒中に抽出し、ダイオキシン類を抽出した有機溶媒を汚泥より分離する。

No.5

公開番号	特開平11-309497
発明名称	汚泥中のダイオキシン類の除去方法
出願日	平成10年(1998)4月30日
出願人	株式会社クボタ
要約	ダイオキシン類を含んだ脱水汚泥を有機溶媒と混合し、この汚泥混合液に超音波を照射して汚泥中のダイオキシン類を有機溶媒中に抽出する抽出工程と、前記抽出工程を終えた汚泥混合液をダイオキシン類が除去された濃縮汚泥と濃縮分離液とに分離する分離回収工程とを行い、分離回収工程で分離した濃縮分離液は超音波抽出工程に返送して抽出に再使用する。これにより、有機溶媒の使用量を低減することができ、有機溶媒のコストやその処理に要する時間およびコストを削減できる。

No.6

公開番号	特開平11-309486
発明名称	汚水中のダイオキシン類の分解除去方法および分解除去設備
出願日	平成10年(1998)4月30日
出願人	株式会社クボタ
要約	生物処理や凝沈処理で発生したダイオキシン類を含んだ汚泥25を清水で洗浄し、洗浄汚泥26にダイオキシン抽出液を混合して汚泥中のダイオキシン類をダイオキシン抽出液中に抽出し、このダイオキシン抽出液27を汚泥より分離し、濾過した後にダイオキシン分解装置21、22でオゾン・紫外線処理する。この方法によれば、オゾン・紫外線処理の阻害要因となるSS、フミン質等のCOD、Caイオン、NH ₄ -N、Clイオンなどのスカベンジャーの濃度が低下するので、ダイオキシン類を効率よく分解除去できる。

8-3 まとめ

以上結果をまとめると、以下の通りである。

1) 浸出水中のダイオキシン類分解除去実験について

実験結果を平成10年度の結果も併せて整理すると、表1の通りである。

この結果、浸出水中ダイキシン類は、33～99.99%の除去率で、0.00027～4.9pg-TEQ/Lまで処理されることがわかる。しかし、昨年度報告でも述べているように、それぞれの方法には添加オゾン量の相違、BODなどに代表される有機物量等の関連水質等の実験条件の相違、目的と適応性、コストの違いなどがあり、処理効率だけで単純な優劣の比較は出来ない。特に、オゾン処理法では、有機物含有量と関係は深いものと考えられる。すでに述べたように、排水基準は10pg-TEQ/Lとなっており、すべての処理方法で達成できることがわかる。さらに、地域によっては、全国一律の排水基準よりも厳しい基準を遵守しなければならない場合もあり得るが、これも可能性があることを示している。

表1 平成11年度及び10年度の浸出水中ダイオキシン類分解除去実験

	分解除去方法	原水	供試水濃度	処理水濃度	処理効率
平成十一年度	オゾン・紫外線併用法	浸出水処理水	70	4.9	93
			51	2.4	95
			10.4	1.4	87
			2.5	0.16	94
			0.36	86	
		浸出水原水	8.1	2.2	73
				1.3	84
	オゾン・過酸化水素水	浸出水+DXN	0.52	0.025	95
	触媒酸化法	浸出水処理水	0.56	0.073	87
	逆浸透膜法	浸出水原水	2.35(0.064*)	0.00049	99.98(99.92*)
2.08(1.98*)			0.00027	99.99(99.99*)	
平成十年 年度	チューブラータイプによる凝集膜分離法	浸出水生物処理水+DXN	2.01	0.38	81.1
			22.4	0.3	98.6
			54.5	0.03	99.96
	UV・オゾン促進酸化法	浸出水原水+DXN	20.3	2.0	90.2
		生物処理水+DXN	14.8	0.44	97
	膜分離型活性汚泥	浸出水+DXN	35	0.06	99.8
	UV/オゾン併用法	浸出処理水+DXN	36	23	36
				9.4	74
	逆浸透膜法	浸出水原水+DXN	14	0.062	99.6
			2.3	0.0052	99.98
	触媒酸化法	浸出水原水+DXN	塩素無 140	3.4	97.6
			塩素有 95	13	86.8
	オゾン・過酸化水素	浸出原水+DXN	51	2.2	96
				3.3	93
	触媒酸化法	浸出水原水+DXN	塩素無 37.4	0.21	99.4
			H2O2有 35.9	24.1	32.9
	中空糸膜処理	浸出処理水	1.05	0.0064	99.4
	膜処理+UV30分	〃	1.05	0.016	98.5
	UV30分処理	〃	1.05	0.098	90.6
	UV60分処理	〃	1.05	0.10	90.5
UV+O3-30分処理	〃	1.05	0.01	99.0	
UV+O3-60分処理	〃	1.05	0.00064	99.94	
UV60分処理	浸出水原水	3.09	1.54	50.2	
UV+O3-60分処理	〃	3.09	1.42	54.0	
UV30分処理	EP抽出液	6.15	0.93	84.9	
UV+O3-30分処理	〃	(加圧)6.15	0.34	94.5	
UV+O3-60分処理	〃	6.15	0.18	97.1	
UV+O3-30分処理	〃	(加圧無)6.15	1.84	70.1	
触媒酸化法	浸出処理水+DXN	27	2.7	90.0	
			3.7	86.3	

単位：pg-TEQ/L

*はRO入口を供試水とした場合の濃度と処理効率を表す。

+DXNは飛灰から抽出した高濃度のダイオキシン類を含む溶液を添加したものである。

2) 水処理汚泥中ダイオキシン類分解調査実験について

同様に、水処理汚泥の実験結果について、整理をすると表2のようになる。次項で述べるように、文献的にはダイオキシン含有汚泥の分解除去に関する方法は、未だ未開発である。しかし、本調査において加熱分解あるいは加熱脱塩素化法では90%前後の分解除去が可能であることがわかる。その他汚泥の元である浮遊物質を含む浸出原水での実験で、80%以上の分解効率を得た。高電圧パルス法は、今後の検討を待たなければならないとはいえ、可能性を持っている。

表2 汚泥中ダイオキシン類分解実験結果

分解方法	対象汚泥	原汚泥濃度	処理汚泥濃度	処理効率
高電圧パルス法	沈殿池汚泥		0.042pg-TEQ/g	
オゾン-UV法	浸出原水+DXN	72 pg-TEQ/L	12 pg-TEQ/L	83%
		37 pg-TEQ/L	12 pg-TEQ/L	68%
加熱分解法	焼却炉汚泥	3.4 pg-TEQ/g	0.028 pg-TEQ/g	99.2%
	浸出水処理汚泥	1.3 pg-TEQ/g	0.24 pg-TEQ/g	82%
加熱脱塩素化法	浸出水処理汚泥+DXN	1316 pg-TEQ/g	967 pg-TEQ/g	27%
		1316 pg-TEQ/g	160 pg-TEQ/g	88%

3) 文献調査結果について

文献検索による方法では、水処理汚泥中のダイオキシン分解除去に関する文献はほとんど見られず、土壌ないし下水汚泥のダイオキシン分解除去、あるいは水処理汚泥中のPCB分解技術であった。特許権検索では、若干のダイオキシン分解除去の公開公報が見られた。いずれも本編では一覧表及び一例のみ掲載し、資料編に抄録全文を掲載することにする。

第9章 ダイオキシン類等の環境リスクに関する情報分析調査(動向評価部会)

9-1 調査概要

1) 調査目的

ダイオキシン類など、ごみ処理に伴い環境に拡散される環境微量汚染物質の環境中での挙動については、調査・研究が緒についたところである。本研究委員会においても、各部会で積極的な調査が行われてきたが、最終処分場が周辺環境へ与える影響と環境微量汚染物質の関連を評価するためには、さらに多様な側面からの知見の集積が必要と考えられる。

本部会では、ダイオキシン類をはじめ、コプラナPCB、外因性内分泌攪乱化学物質(以下、「環境ホルモン」という。)といった、環境微量汚染物質全般を対象に、最終処分場の環境リスク評価や対策の立案に際して、他部会で参考となると考えられる知見や情報を集積するとともに、本研究委員会の目的に即した最新情報の所在状況の把握を行った。

2) 調査対象

調査は、① ダイオキシン類、②コプラナPCB、③ 環境ホルモンを対象に、物質の特性、毒性、物質の拡散に関係する知見や情報を収集・整理した。また、近年、毒性と体内濃縮が議論されている臭素化ダイオキシン類についても可能な範囲で情報を収集した。検索対象資料は以下のとおりとし、検索期間は原則として平成9年4月から平成11年10月とした。なお、学術的な知見においては、検索期間以外のものも一部収集した。

以上とは別に、ダイオキシン類の存在量、濃度および物理・化学特性について、資料から抽出・整理を行った。

a. 学術的な知見に関するもの

- (1) 国内学会等(廃棄物学会, 日本環境化学会, 水環境学会等)
- (2) 国際会議(SARDINIA99, DIOXIN97~99等)
- (3) 環境庁等公表資料(1998一斉調査結果など)
- (4) 廃棄物研究財団の調査研究等報告
- (5) 海外政府機関公文章情報(USEPAなど)
- (6) 臭素系ダイオキシン類に関する海外情報

b. マスメディアを通じた最新情報の所在に関するもの

- (1) 環境・廃棄物関連ビジネス調査レポート
- (2) グリーン・レポート
- (3) 各種専門紙
- (4) 各種関連雑誌

9-2 調査結果

1) 収集した知見, 情報の整理方法

収集した知見, 情報は、以下のキーワードにより整理した。これらをコンピュータに入力し、電子情報(データベース)化した。

データベースには、「a. 学術的な知見に関するもの」に関しては、文献名(出典), 種類, 記事名(タイトル), 著者名, キーワードを入力した。また、重要な文献はレビューを行なった。「b. マスメディアを通じた最新情報の所在に関するもの」に関しては、文献名(出典), 記事名(記事のトピックス), キーワードを入力した。

なお、収集した知見, 情報の一つに対して、キーワードは一つとした。

－ キーワード －

[リスクの特徴]

- ① 分解性(生物分解, 物理・化学分解)
- ② 水・大気・土壌(底質)分配比
- ③ 拡散性
- ④ 生物蓄積性

[物質の毒性]

- ① 毒性の種類(致死性, 発がん性, 生殖毒性, 内分泌攪乱性等)
- ② 毒性の対象(人間, 野生動物)
- ③ 毒性発現期間(短期暴露, 長期暴露)
- ④ リスクの及ぶ範囲(地域, 国家, 地球)

[物質の拡散]

- ① 排出源(定常(排ガスなど), 非定常(事故・火災など))
- ② 生産量, 使用量
- ③ 環境への放出量
- ④ 環境での存在量

データベースはEXCEL上に一元化し、カスタマイズした簡易検索エンジンによる検索システムを作成した。システムはCD-ROMに保存し、廃棄物研究財団大阪研究センターに保管するものとした。要請に応じてシステムごと、インターネット等を通じて提供するものとする。データベースの更新, システムのメンテナンスは原則的には行わないこととした。

2) 情報の収集結果

キーワードごとの情報収集結果を表9-1に示す。学術的な知見に関する情報は合計で387報の文献が収集できた。環境への排出量および存在量に関する知見が多く、生産量・使用量、毒性発現期間に関する知見は少なかった。

新聞や雑誌などのメディアを通じて、紹介された最新情報は、合計で454報の情報が収集できた。排出源および毒性の対象に関する情報が多く、分配比、拡散性、毒性発現期間に関する情報は少ない。

表9-2(1)～(12)に学術的な知見に関する情報、表9-3(1)～(12)にマスメディアによる情報の文献リストを示す。

表9-1 情報の収集結果

キーワード	学術的な知見に関する件数	マスメディア情報の件数
[物質の特性]		
① 分解性	35	36
② 水・大気・土壌(底質)分配比	20	2
③ 拡散性	38	8
④ 生物蓄積性	20	11
	113	57
[物質の毒性]		
① 毒性の種類	41	27
② 毒性の対象	30	98
③ 毒性発現期間	13	1
④ リスクの及ぶ範囲	21	73
	105	199
[物質の拡散]		
① 排出源	75	116
② 生産量, 使用量	3	10
③ 環境への放出量	41	27
④ 環境への存在量	50	45
	169	198
計	387	454
合計		841