

### <酸抽出工程サンプル>

飛灰、溶融飛灰、酸抽出残渣の PCDD/DFs 含有量は 1800~6800pg-TEQ/g、コプラナー-PCBs 含有量は 67~160pg-TEQ/g と高く、上記の土壤環境基準をオーバーしていた。重金属類についてもその含有量は高かった。

### <建設廃材等サンプル>

コンクリート製品、アスファルトは、ダイオキシン類、重金属を含んでいたが、その含有率は上記基準と比較して非常に低い値であった。電気炉ダストは、ダイオキシン類、重金属類とも上記飛灰と類似した高い含有量であった。

## 2) 環境庁告示 46 号試験結果・考察

結果を表 5-2-2 に示す。

### <焼却灰物理選別工程サンプル>

PCDDs+PCDFs の溶出は、焼却灰、焼却灰物理選別灰、ボイラ灰で大差なく、0.012~0.0197 pg-TEQ/l であり、水質環境基準の 1 pg-TEQ/l を大きく下回っていた。Pb につい

表 5-2-1 含有量分析結果

No		①	②	③	④	⑤	⑥	⑧	⑨	⑩
分析項目	単位	焼却灰	焼却灰 物理選別灰	ボイラ灰	飛灰	溶融飛灰	溶融飛灰 酸抽出残渣	コンクリート 製品	マーカー入 廃アスファルト	電炉ダスト
PCDD/DFs	(pg/g)	1200	850	810	710000	170000	470000	850	140	65000
	(pg-TEQ/g)	16	14	10	6800	1800	4400	7.6	1.4	990
コプラナー-PCBs	(pg/g)	63.6	56.9	27.7	11560	3340	8960	8974	661.7	5639
	(pg-TEQ/g)	0.4	0.28	0.43	160	67	120	3.2	0.28	39
臭素化ダイオキシン類	(pg/g)	1100	1000	63	4500	100	1900	210	33	7900
HCB	(pg/g)	1600	2500	960	700000	53000	610000	540	200	11000
Pb	(mg/kg)	1100	960	690	13000	20000	3000	92	170	21000
Cd	(mg/kg)	4.1	5.4	11	440	520	9.6	<1	4.9	780
F	(mg/kg)	61	75	120	2800	2000	1000	81	88	2200
B	(mg/kg)	51	93	110	170	30	110	<1	<1	330
Ca	(w%)	11	14	16	12	0.34	5.4	6.1	3.8	1.1
Cl	(w%)	0.77	0.9	1	7.7	28	2.9	0.26	0.17	4.4
Cr6+	(mg/kg)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
As	(mg/kg)	1.1	2.5	4.1	70	84	31	16	5.9	28

PCDD/DFsのTEQは、I-TEF(International-Toxicity Equivalency Factor(WHO/IPCS, 1988))に対応。

コプラナー-PCBの実測値は、I-TEF(WHO/IPCS, 1993)が定められている物質の合計量を示す。TEQは、I-TEF(WHO/IPCS, 1993)に対応。

では、焼却灰では検出されなかったが、焼却灰物理選別灰で土壤環境基準、水質環境基準(0.01mg/l)をわずかにオーバーし、また、ボイラ灰での溶出濃度は大きくオーバーした。F、Bは、焼却灰、焼却灰物理選別灰、ボイラ灰でそれぞれ0.17~0.71mg/l、0.03~0.61mg/lであり、水質環境基準値(F 0.8mg/l、B 1mg/l)を下回っていたものの、基準値に近いレベルの試料もあった。その他、規制があるCd、Cr6+、Asについてはボイラ灰でCr6+が0.10mg/l 検出され土壤環境基準、水質環境基準(0.05mg/l)をオーバーしていたがその他については全て検出限界以下であった。

#### <酸抽出工程サンプル>

PCDD/DFs とコプラナーPCB の溶出は、飛灰、溶融飛灰、酸抽出残渣で大差なく、それぞれ0.011~0.03 pg-TEQ/l、0.0017~0.007 pg-TEQ/l であり、水質環境基準の1 pg-TEQ/l を大きく下回っていた。Pb、Cd については、飛灰、溶融飛灰、酸抽出残渣でそれぞれ3.3~120 mg/l、0.19~51.0 mg/l であり、土壤環境基準、水質環境基準(0.01mg/l) を大きくオーバーした。F、B についても、その溶出濃度は高かった。酸抽出残渣でAsはわずかに検出されたものの、その他はAs、Cr6+とも検出限界以下であった。

表 5-2-2 環境庁告示 46 号試験結果

No		①	②	③	④	⑤	⑥	⑧	⑨	⑩
分析項目	単位	焼却灰	焼却灰 物理選別灰	ボイラ灰	飛灰	溶融飛灰	溶融飛灰 酸抽出残渣	コンクリート 製品	マーカール 廃アスファルト	電炉ダスト
PCDD/DFs	(pg/l)	8.1	1.2	1.8	1.1	1.5	1.3	N.D.	1.3	33
	(pg-TEQ/l)	0.02	0.012	0.012	0.011	0.013	0.013	N.D.	0.012	0.012
コプラナー-PCBs	(pg/l)	76.5	43.3	26.6	60.8	15.7	26.5	22.0	14.8	35.2
	(pg-TEQ/l)	0.0088	0.0054	0.0032	0.007	0.0017	0.0031	0.0027	0.0017	0.0052
Pb	(mg/l)	< 0.005	0.023	1.1	8.6	120	3.3	< 0.005	< 0.005	13
Cd	(mg/l)	< 0.005	< 0.005	< 0.005	39	51	0.19	< 0.005	< 0.005	50
F	(mg/l)	0.18	0.17	0.71	73	23	1.6	0.21	0.11	16
B	(mg/l)	0.39	0.61	0.03	3.0	1.0	1.9	0.07	0.07	5.7
Ca	(mg/l)	150	270	670	1000	120	530	57	8	200
Cl	(mg/l)	350	480	640	7700	28000	2900	4.5	< 1	4400
pH	(-)	10.5	9.3	13.4	7.1	5.2	4.6	12.0	9.5	6.2
Cr6+	(mg/l)	< 0.02	< 0.02	0.1	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
As	(mg/l)	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.012	< 0.005	< 0.005	< 0.005

PCDD/DFsのTEQは、I-TEF(International-Toxicity Equivalency Factor(WHO/IPCS, 1988))に対応。

コプラナー-PCBの実測濃度は、I-TEF(WHO/IPCS, 1993)が定められている物質の合計量を示す。TEQは、I-TEF(WHO/IPCS, 1993)に対応。

### <建設廃材等サンプル>

コンクリート製品、アスファルトともダイオキシン類、重金属類の溶出濃度は非常に低かった。電炉ダストは、ダイオキシン類、重金属の溶出は飛灰に類似しており、同様に Pb、Cd、F、B の溶出濃度が高かった。

### 3) pH 依存性試験結果・考察

結果を図 5-2-1 に示す。

焼却灰および焼却灰物理選別灰は、酸性サイドで Pb、Cd、F、B、Ca の溶出濃度が増加し、また、Pb、F については pH12 以上のアルカリ性で溶出濃度が増加するという溶出挙動を示した。Cl はどの pH でも同等の溶出濃度であり、pH に依存した挙動は示さなかった。飛灰、電炉ダストでは、焼却灰、物理選別灰と同様の溶出挙動を示すが、その溶出レベルは焼却灰等にくらべ非常に高かった。

## 2. 4 まとめ

土木材料への利用が検討されている焼却灰について、今回調査した焼却灰および焼却灰物理選別灰は、ダイオキシン類についてはその含有、溶出とも一般の建設廃材（コンクリート片、アスファルト片）と大差ないレベルで低く、環境基準も下回るレベルであった。

重金属については、その含有、溶出とも一般の建設廃材と比較した場合には高かった。焼却ごみ中に破碎ごみが入っていること、焼却灰に粒度の細かいボイラ灰が混入していること等が、重金属の含有・溶出レベルを上げた可能性がある。焼却灰を土木材料等で利用していく際には、焼却灰の履歴、および使用場所の pH 等の環境条件によっては、Pb の不溶化処理等も施す必要があることが示唆された。

重金属を抽出し、これを回収・利用することが検討されている飛灰や熔融飛灰、電炉ダストについては、ダイオキシン類および重金属とも含有量レベルが非常に高く、また、重金属類については溶出レベルも高いので、現状特別管理廃棄物に指定されているこれらの残渣を原料とする酸抽出施設では、これらの管理・取り扱いには十分な注意が必要であることが示唆された。

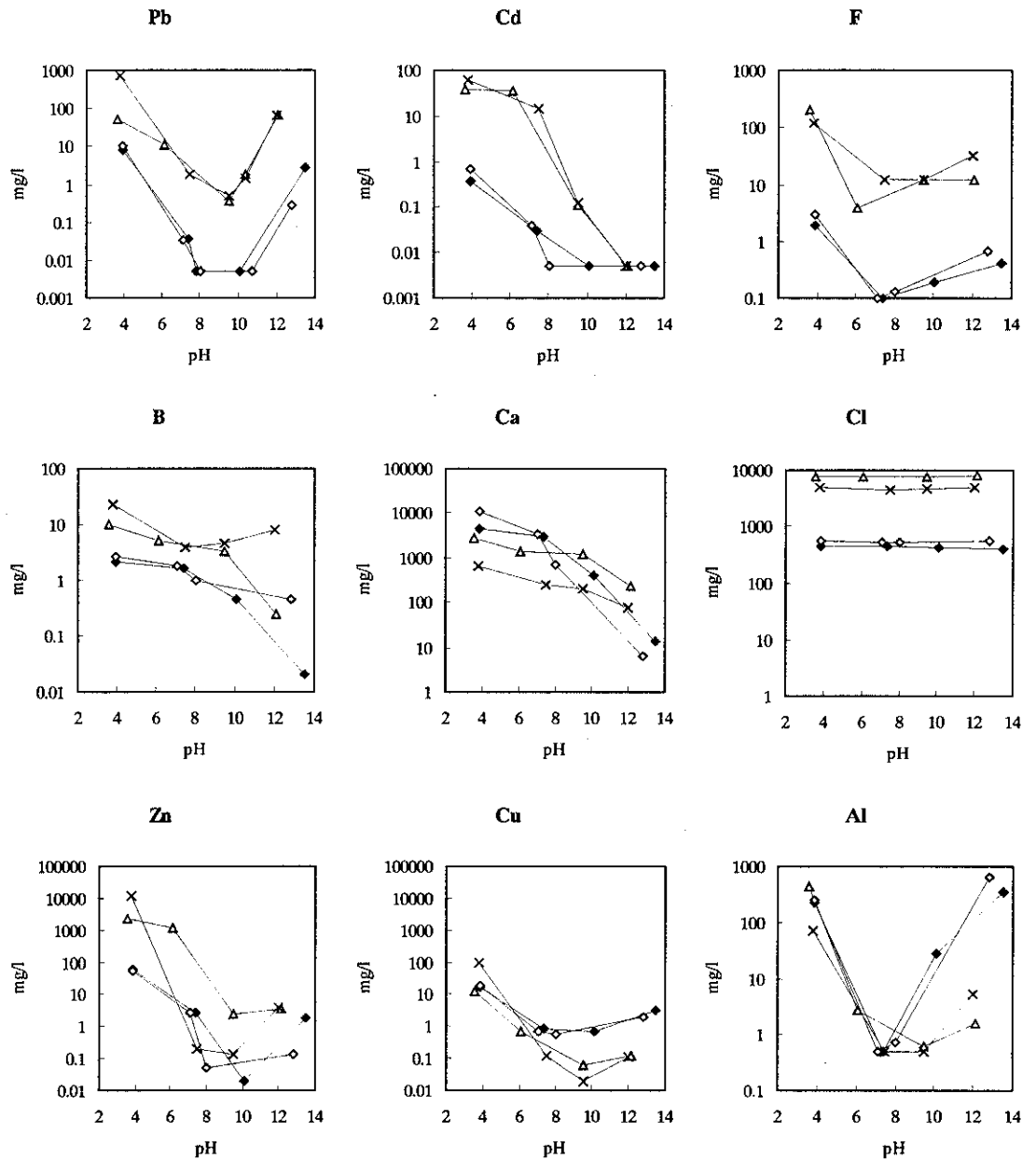
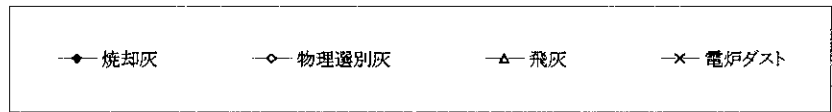


図 5-2-1 pH 依存性試験結果

### 3. 超臨界水による飛灰処理技術

#### 3. 1 目的

都市ごみ焼却によるダイオキシン類の生成が問題視されているが、排ガス・焼却灰により排出されるダイオキシン類は全体の数%にすぎず、大部分が飛灰に含有されると言われている。したがって、ダイオキシン類の総排出量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。

本研究は、ダイオキシン類を分解する新技術の一つである超臨界水処理を、飛灰処理に適用することを検討したものである。

#### 3. 2 超臨界水の特性

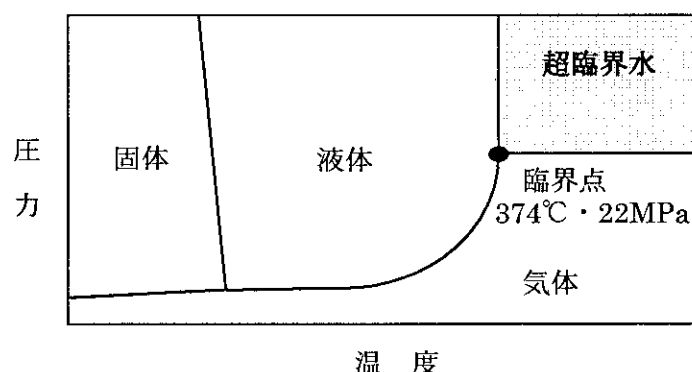


図 5-3-1 水の状態図

水 (H<sub>2</sub>O) は、液体・固体・気体という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 — となり、この状態の水を超臨界水 (Supercritical Water / SCW) と呼ぶ。

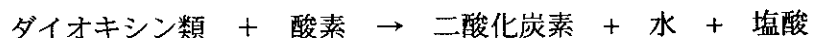
超臨界水は以下のような特性を持つ。

- ・誘電率が低いため、有機物を溶解しやすく、電解質を溶解しにくい。
- ・空気や酸素等のガスの溶解度が高い。
- ・イオン積が高く、加水分解能力が大きい。

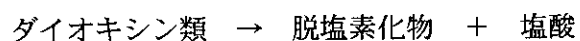
これらの特性を利用したさまざまな研究が行われており、特に、超臨界水中で酸化分解を行う超臨界水酸化 (Supercritical Water Oxidation / SCWO) 技術は、「有機物質の種類によらない高い分解能力」と、有害物質処理に対して必要不可欠な「装置のクローズド性」という特徴をもあわせ持つため、難分解性有害廃棄物の無害化処理方法として注目を浴びている。

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確認されている。

- ・酸化雰囲気の場合（酸化分解による無害化：SCWO 処理）



- ・還元雰囲気の場合（加水分解による無害化：SCW 処理）



### 3. 3 処理対象物

実証試験に用いた処理対象物は、高濃度のダイオキシン類を含む飛灰含有排水である。なお、サンプル量不足及び腐食防止のため、分解試験には2倍希釈後、pH 調整をした液を使用した。

表 5-3-1 実証試験用排水の性状

項目		原液性状	被処理液 (2倍希釈&中和)
pH		3.6	9
懸濁物質濃度		1,800 mg/L	900 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	250 pg-TEQ/L
	懸濁物質中	280 ng-TEQ/g	280 ng-TEQ/g
	total	500 ng-TEQ/L	250ng-TEQ/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)

### 3. 4 連続処理による実証試験

#### 1) 連続式実証プラントの概要

前述のダイオキシン類含有排水を用いて、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。

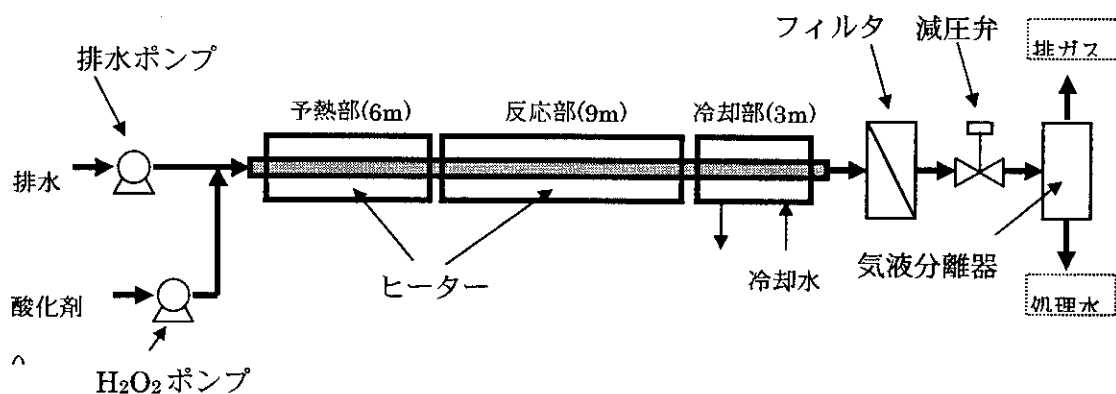


図 5-3-2 連続式実証プラント概略フロー図

#### 2) 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。なお反応時間は、長さ 9m の反応部を通過するのにかかる時間である。

表 5-3-2 連続処理条件

Run No.	処理法	反応温度 [°C]	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

### 3. 5 実証試験結果

水中ダイオキシン類濃度は、処理前 250pg-TEQ/L に対し、超臨界水酸化 (SCWO) 処理では定量下限値 4.1pg-TEQ/L 以下 (分解率 98.4%以上) となり、超臨界水 (SCW) 処理では 8.3~11pg-TEQ/L (分解率 95.6~96.7%) となった。また、懸濁物質 (飛灰) 中ダイオキシン類濃度は、処理前 280ng-TEQ/g に対し、処理後すべての条件で定量下限値 0.026ng-TEQ/g 以下 (分解率 99.99%以上) となった。

なお、水中及び懸濁物質中ダイオキシン類の定量下限値が通常より高いのは、分析に供した実験試料がそれぞれ 4L、1.5g と少なかったためである。

表 5-3-3 処理水中のダイオキシン類濃度と分解率

Run No.	処理法	反応温度 [°C]	実測濃度		毒性等価濃度	
			濃度 [pg/L]	分解率 [%]	濃度 [pg-TEQ/L]	分解率 [%]
処理前			9,500	—	250	—
1	SCWO	500	980	89.7	< 4.1	> 98.4
2	SCWO	600	240	97.5	< 4.1	> 98.4
3	SCW	500	1,100	88.4	11	95.6
4	SCW	600	780	91.8	8.3	96.7

(反応圧力：24MPa、反応時間：1min、分析試料：4L)

表 5-3-4 処理後の懸濁物質中のダイオキシン類濃度と分解率

Run No.	処理法	反応温度 [°C]	実測濃度		毒性等価濃度	
			濃度 [ng/g]	分解率 [%]	濃度 [ng-TEQ/g]	分解率 [%]
処理前			13,000	—	280	—
1	SCWO	500	0.16	> 99.99	< 0.026	> 99.99
2	SCWO	600	0.61	> 99.99	< 0.026	> 99.99
3	SCW	500	0.99	>99.99	< 0.026	> 99.99
4	SCW	600	0.71	>99.99	< 0.026	> 99.99

(反応圧力：24MPa、反応時間：1min、分析試料 1.5g)



### 3. 6 まとめ

飛灰含有排水を用いた、反応温度 500~600℃、反応圧力 24MPa、反応時間 1min における超臨界水酸化/超臨界水 (SCWO/SCW) 処理の結果、懸濁物質 (飛灰) 中ダイオキシン類濃度については、すべての条件で定量下限値 0.026ng-TEQ/g 以下 (分解率 99.99%以上) となることが確認できた。また、水中 (溶解性) ダイオキシン類については、超臨界水酸化では定量下限値 4.1pg-TEQ/L 以下 (分解率 98.4%以上) となったのに対し、超臨界水分解では、500℃で 11pg-TEQ/L (分解率 95.6%)、600℃で 8.3pg-TEQ/L (分解率 96.7%) となった。ただし、処理水中に残留しているダイオキシン類が低塩素化合物であることから、脱塩素化が進行中であることが推測でき、反応時間を長くすることでダイオキシン類分解率の向上が可能であると考えられる。なお、水中及び懸濁物質中ダイオキシン類の定量下限値が通常より高いのは、分析に供した実験試料がそれぞれ 4L、1.5g と少なかったためである。

今回の結果より、超臨界水処理がダイオキシン類に対して十分な分解能力を持つことが確認できた。ただし、実装置化については以下の項目を検討する必要がある。

#### ①ダイオキシン類を完全に分解するための最適な反応条件

反応温度、反応時間、処理方法 (SCWO or SCW) について、ダイオキシン類分解及び処理コストの面から最適な条件を検討する必要がある。

#### ②無機塩類による閉そくの防止

十数時間の運転はチューブ型反応器でも可能であったが、無機塩類による閉そくの兆候が見られ長時間の運転は不可能である。実装置においては、無機塩類除去対策が可能なベッセル型反応器等を採用する必要がある。

#### 4. 溶融脱塩素化に関する研究

##### 4. 1 調査目的

近年、焼却残渣のダイオキシン類の低減を図れる溶融設備の設置が進められており、更には溶融処理で発生する溶融飛灰中の有用金属類を、山元還元可能な品質で回収する技術が注目されている。

このリサイクルフローを適用した際のダイオキシン類の挙動を把握することが本調査の目的である。

##### 4. 2 調査方法

###### 1) 試験灰

分離回収試験に用いた溶融飛灰は3種であり、溶融方式と灰中の回収対象とする金属類の濃度を表5-4-1に示す。

表 5-4-1 処理対象溶融飛灰

サンプル名	溶融原料灰	溶融方式	溶融飛灰中の含有率 (%)		
			Z n	P b	C u
A	ストーカ炉混合灰	アーク	4.41	1.55	0.76
B	ストーカ炉混合灰	表面	2.89	0.99	0.29
C	流動床炉飛灰	プラズマ	1.50	0.91	1.88

###### 2) 適用プロセス

図5-4-1に示すフローにより溶融飛灰から重金属を分離回収した。

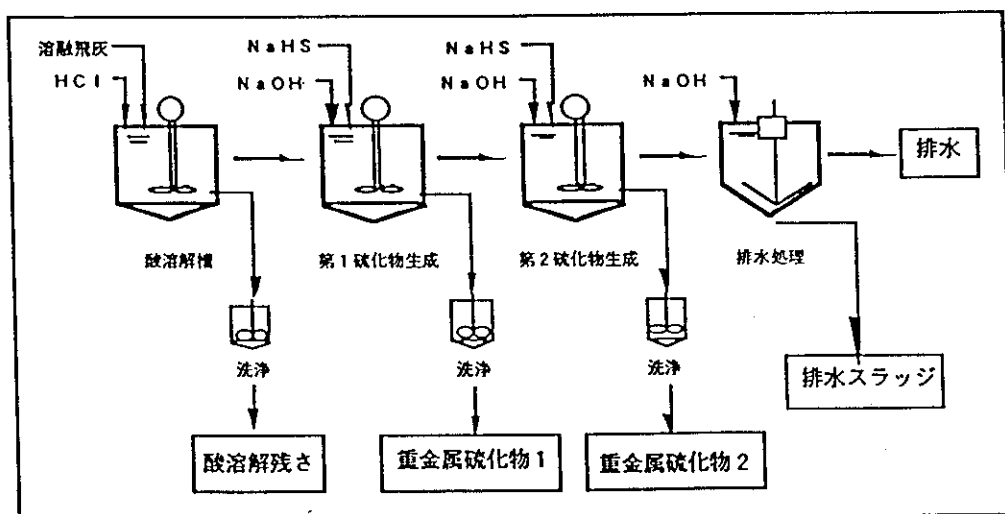


図5-4-1 重金属分離回収フロー図

重金属回収工程における回収対象金属は灰種により以下とした。

A、B灰 第一硫化物生成：Cu + Pb、第二硫化物生成：Zn

C灰 第一硫化物生成：Cu、第二硫化物生成：Pb + Zn

#### 4.3 調査結果

##### 1) 重金属類分配率

重金属類の回収物中濃度と分配率を表5-4-2に示す。A、B灰は、Pbが酸溶解残渣に移行する割合が高く、目標とした第一硫化物での濃縮度合いが低かった。第二硫化物には回収対象としたZnが濃縮された。

C灰は、Cuを第一硫化物、PbとZnを第二硫化物にほぼ回収できた。

各金属の分配率が高い割に含有率が低い原因の一つは、生成物中に4~13%のC1が残留したため、相対的にこれらの元素の濃度が低下したことによる。

表5-4-2 重金属類濃度と分配率

上段：濃度 下段：分配率

	酸溶解残渣 (%)			第一硫化物 (%)		
	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu
A灰	6.47	17.9	0.12	1.12	15.6	16.4
	5.88	44.3	0.60	1.23	46.8	98.8
B灰	6.85	40.1	0.20	1.18	29.1	18.1
	2.28	39.5	0.93	0.45	33.1	97.2
C灰	0.40	0.85	0.26	0.16	4.88	53.9
	5.18	19.5	2.62	0.37	19.9	96.3
	酸溶解残渣 (%)			第一硫化物 (%)		
	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu
A灰	51.1	1.39	0.01	0.78	0.034	<0.001
	81.5	7.51	0.11	6.54	0.78	0.00
B灰	45.5	4.54	0.023	0.71	0.008	0.006
	92.2	27.3	0.65	4.64	0.15	0.55
C灰	21.8	7.85	0.24	<0.001	0.005	0.008
	94.5	60.4	0.81	0.00	0.12	0.09

2) ダイオキシン類

(1) 回収物中濃度

3種灰と回収物中のダイオキシン類濃度を表5-4-3に示す。各灰ともに酸溶解残渣中のダイオキシン類濃度が最も高く、この工程での濃縮が顕著であった。以後の回収物である第一、第二硫化物、排水スラッジの順にその濃度は低下した。B灰は最も酸溶解残渣の回収量が低く、一方で原灰中のダイオキシン類濃度が他灰より高いため、高濃度となった。

表 5-4-3 回収物中のダイオキシン類濃度

単位：ng-TEQ/g、排水は ng-TEQ/L

	A	B	C
熔融飛灰	0.0041	0.074	0.011
酸溶解残渣	0.37	10	0.066
第一硫化物	0.11	0.27	0.0011
第二硫化物	0.0012	0.0018	0.000035
排水スラッジ	ND	0.00016	ND
排水	0.00038	0.027	ND

(2) 回収物への分配

各回収物への分配(%:TEQ-base)を表5-4-4に示す。分配率は、各回収物中のダイオキシン類の総和を100%として算出した。

(酸溶解残渣+第一硫化物)にほぼ99%以上ダイオキシン類が移行した。異性体別では、塩素置換度の高いもの(分子量)ほど酸溶解残渣への分配率が高い傾向が各灰ともにみられた。

表 5-4-4 回収物へのダイオキシン類分配率

単位：% (TEQ-base)

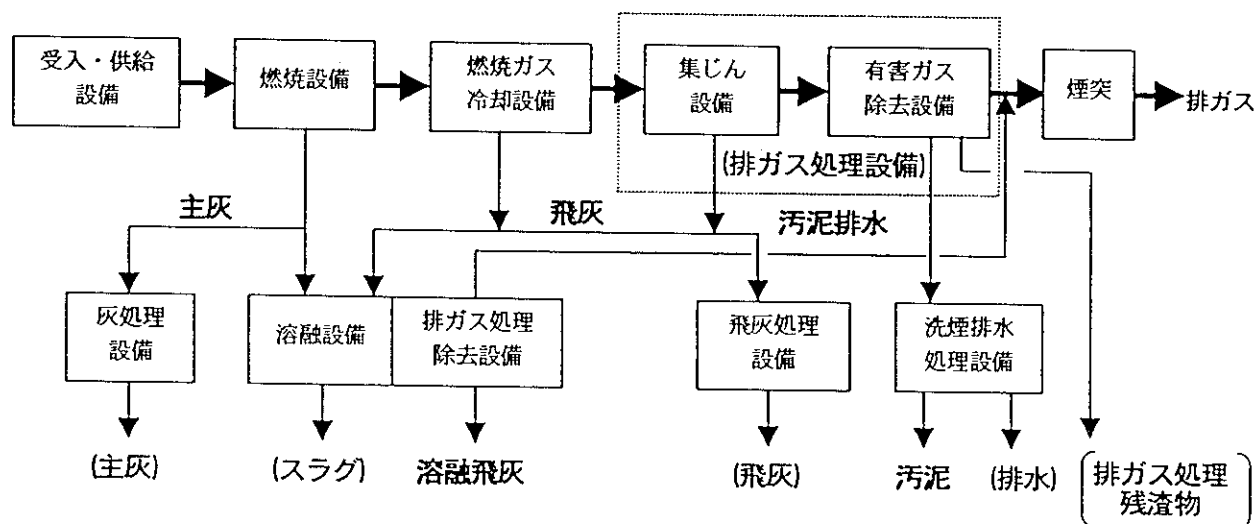
	A	B	C
酸溶解残渣	73.3	96.8	99.7
第一硫化物	26.2	2.9	0.29
第二硫化物	0.52	0.10	0.02
排水スラッジ	0	0.029	0
排水	0.013	0.17	0

## 5. 廃棄物処理残渣物のダイオキシン類対策に関する研究

### 調査研究の目的と内容

本研究は廃棄物処理過程で発生する残渣物に含まれて環境中に放出されるダイオキシン類の実態を把握し、環境汚染防止の観点から残渣物に含まれるダイオキシン類に対する対策技術の調査と、処理した残渣物のリサイクルに関する調査を合わせて実施した。

但し、ここでいう残渣物とは図5-5-1に示す廃棄物の焼却施設から発生する主灰（焼却灰）、飛灰（熔融飛灰を含む）、洗煙排水及び排水処理汚泥に限るものとした。



## 5. 1 残渣物の安定化・高度処理に関する研究（実験研究）

### 1) 排水処理汚泥の安定化処理に関する研究

都市ごみ焼却施設から排出される排水処理汚泥を含む残渣物中のダイオキシン類対策に関する熔融処理の適用性を評価することを目的として、回転式表面熔融炉によって排水処理汚泥と焼却残渣（焼却灰、飛灰）の混合物を被熔融物として熔融実験を行った。その結果、下記のことが明らかになった。

① 焼却残渣と排水処理汚泥の混合熔融実験では、実験中の主燃焼室温度は約1340℃で推移し、各部の温度とも変動なく安定した熔融処理運転が得られた。また処理量についても大きな変動もなく、安定した熔融性能が確認できた。

② 各成分の挙動については、熔融処理によって高沸点物質であるSi、Al、Ca、Feは熔融スラグへ移行し、低沸点重金属であるPbは熔融飛灰へ濃縮された。また熔融スラグについては溶出試験の結果、土壤環境基準を満足しその安全性が確認できた。

③ 排ガス性状については、炉出口のHCl+Cl<sub>2</sub>は776mg/ m<sup>3</sup>N、HBr+Br<sub>2</sub>は6.0 mg/ m<sup>3</sup>N、SO<sub>x</sub>は291ppm（実測値）、NO<sub>x</sub>は31ppmであり、排ガス処理の結果バグフィルタ出口ではそれぞれ45 mg/ m<sup>3</sup>N、1.2 mg/ m<sup>3</sup>N、76ppm（実測値）、27ppmとなった。HBr+Br<sub>2</sub>濃度が低かったのは実験試料中のBr濃度が低かったためと考えられる。

④ ダイオキシン類については熔融処理の結果、高い効率で分解され熔融スラグ中のPCDDs/DFsは0.00079ng-TEQ/g、熔融飛灰についても0.022ng-TEQ/gという低い結果が得られた。PBDDs/DFsについては熔融スラグ、熔融飛灰とも検出限界値以下となった。またPCDDs/DFsの分解率は炉本体で99.77%、システム全体で98.56%であった。

### 2) 洗煙排水処理の高度化に関する研究

湿式洗煙塔が設置されている都市ごみ焼却施設において試験1として、湿式洗煙塔へ粉末活性炭を適用し、排ガス中ダイオキシン類の低減効果を確認する実験、及び洗煙塔への粉末活性炭を適用した際の洗煙排水を膜分離装置で処理することによるダイオキシン類や重金属類等の有害物質除去効果を確認する実験を実施した。その結果、粉末活性炭を湿式洗煙塔に適用することにより、排ガス中のダイオキシン類濃度を洗煙塔入口2.2pg-TEQ/Lから洗煙塔出口1.5 pg-TEQ/Lに低減することが確認できた。

また、洗煙排水を膜分離装置で処理することにより、表5-5-1のとおりダイオキシン類を除去することができた。

表5-5-1 水のダイオキシン類濃度

	排水原水		膜処理水	膜濃縮液
	SS	ろ液		
PCDD+PCDF+コブナ-PCB (pg/L)	4,300,000	360	1,100	87,000,000
(pg-TEQ/L)	79,000	3.0	4.5	1,100,000

試験2として、粉末活性炭を湿式洗煙塔外の反応槽で適用した後、膜分離することによるダイオキシン類や重金属類等の有害物質除去効果を確認する実験を行った。その結果を表5-5-2に示す。

表5-5-2 水のダイオキシン類濃度

		排水原水		膜処理水		膜濃縮液	
		SS	ろ液	SS	ろ液	SS	ろ液
1回目試験	PC+PCDF+コブナ-PCB (pg/L)	8,900	310	230	160	2,100	170
	(pg-TEQ/L)	71	0.38	0.026	0.016	17	0.021
2回目試験	PC+PCDF+コブナ-PCB (pg/L)	770		450		3,500	
	(pg-TEQ/L)	8.9		2.6		45	

表5-5-1及び5-5-2で示すとおり、粉末活性炭を湿式洗煙塔に添加している施設における処理試験、及び粉末活性炭を湿式洗煙塔外の反応槽で適用する処理試験のどちらの処理においても、ダイオキシン類を、高度に除去できることが確認できた。

また、本試験結果より、膜分離装置で得られた膜濃縮液はダイオキシン類、重金属類濃度が高いことがわかった。従って、膜濃縮液をどのように処理するかを検討する必要がある、今後の課題といえる。

## 5. 2 処理過程でのダイオキシン類の挙動に関する研究(実験研究)

### 1) 水系へのダイオキシン類溶存因子に関する研究

ごみ焼却炉の排ガス洗煙排水等、水系統に含まれてダイオキシン類が環境中に排出され

る可能性があることから、水中に有機系物質が存在するとき、その有機系物質がダイオキシン類の水への溶解度を高める因子になるかについて検討することを目的として、5種類の有機系物質を用いて、ラボ実験を行い、水にフェノール、*o*-メチルフェノール、ベンゼンメタノール、2,4-ジクロロフェノールが存在すると1,2,3,4- $T_4$ CDDの溶解性は増加し、特に2,4-ジクロロフェノールの場合はこの傾向は顕著であることがわかった。今後これらダイオキシン類の水への溶解度を高める有機性物質が、実際の洗煙排水等にどの程度存在し、これらが洗煙装置や洗煙排水処理装置内でのダイオキシン類の処理性能にどのような影響を及ぼすか等について調査する必要があると考えられる。

## 2) 未燃炭素のダイオキシン類吸着挙動に関する研究

ごみ焼却炉の排ガス中の未燃炭素分が存在するとき、これが集じん機や洗煙装置内でガス中のダイオキシン類を吸着除去する機能があるかを調べることを目的として、ラボ実験を実施した。未燃炭素の代表試料として、木質炭化物、塩ビ炭化物、活性コークス、活性炭を比較試料として、珪藻土をそれぞれ選定し、これら5種類の1,2,3,4- $T_4$ CDD吸着実験をおこなった。その結果、1,2,3,4- $T_4$ CDD除去率はBET表面積に依存することが分かった。今後、実際の焼却炉で排ガス中の未燃炭素がどのようにダイオキシン類の吸着除去に関わっているか、市販活性炭以外の未燃炭素系物質についてのダイオキシン類吸着性能はどうか等について調査する必要があるものと考えられる。

## 5. 3 ダイオキシン類を含む残渣物の実態、低減化技術に関する文献調査

### 1) 残渣物の実態に関する調査

生活環境審議会廃棄物処理部会ダイオキシン対策技術専門委員会におけるワーキンググループによってまとめられたデータベース(検体数約6000件)から一般廃棄物焼却施設での排ガスをのぞく残渣物(主灰、飛灰、混合灰、排水、排水処理汚泥)及びそれに関連するもの(処理飛灰、水処理原水)をピックアップし、集計して調査することとした。

なお、全国を一括とした解析は、既に上記委員会で行われているので、より実態に近いダイオキシン類の排出濃度を推定するため、本調査では全国の約3割の一般廃棄物を焼却処理している政令指定都市の施設とその他の施設に分けて集計して調査した。

主灰、飛灰のダイオキシン類濃度についての政令指定都市の施設とその他の施設における平均値、中央値、最大値、最小値の状況は図5-5-2、図5-5-3のとおりである。



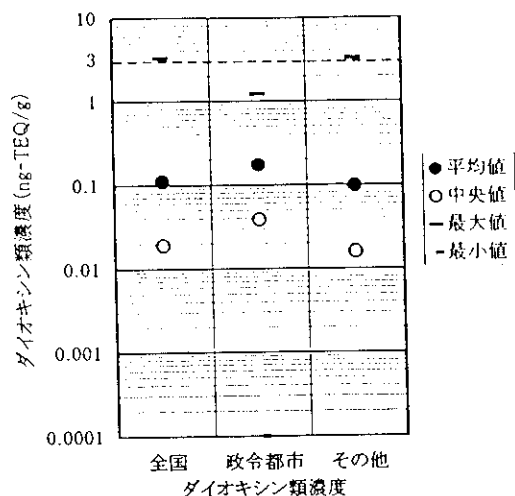


図5-5-2 ダイオキシン類濃度(主灰)

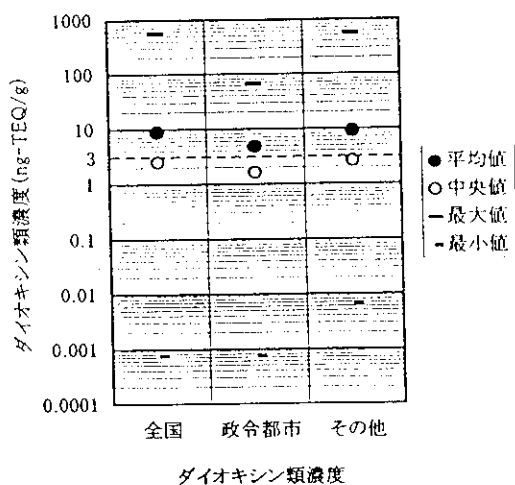


図5-5-3 ダイオキシン類濃度(飛灰)

また、政令指定都市の施設とその他の施設に分けて集計した結果を、実際のごみ焼却量で加重平均した結果と、前記ワーキンググループの集計結果（単純平均）と比較したものを図5-5-4に示す。

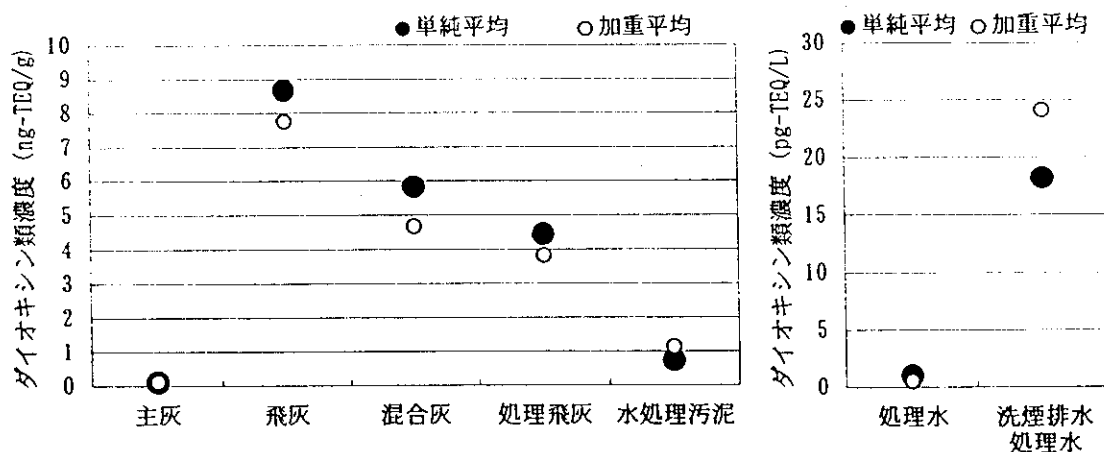


図5-5-4 集計結果の比較

主灰はほぼ同様の結果となったが、飛灰・混合灰・処理飛灰・処理水では加重平均した結果のほうが低い値となり、逆に水処理汚泥・洗煙排水処理水では加重平均した結果の方が高い値となった。

## 2) 残渣物のダイオキシン類低減化技術に関する調査

最近の文献で発表されている廃棄物処理残渣物のダイオキシン類低減化技術には次のような方式がある。

- ・ 溶融方式（固定床炉, 回転炉, キルン）

- ・ 高温焼却方式
- ・ 還元性熱分解方式
- ・ 化学分解方式
- ・ 超臨界水酸化分解方式
- ・ 光分解方式
- ・ 金属触媒酸化方式
- ・ 生物分解方式
- ・ 分離方式      など

しかし、これらの技術は、その成熟度において必ずしも一率ではなく、実用プラントとしての実績をもつものもあれば、未だ実証プラントの段階のもの、研究段階のものもある。また、汚染土壌について、その修復に有効であることが実証されたため、焼却残渣物についても有効であろうとされているものもある。したがって、それぞれ技術方式の評価については、十分な検討が必要である。

### 3) 排ガス処理に伴う残渣物に関する調査

排ガス処理に伴う残渣物に関する文献を調査した結果、次のようなことがわかった。

① 飛灰中のダイオキシン類濃度が3ng-TEQ/gを超えるかどうかの条件を推定する目的で、ダイオキシン類濃度データが揃っている最近の発表事例について検討を試みた。排ガス温度で比較すると、160℃未満の場合は入口排ガス中のダイオキシン類濃度が低く同時に飛灰中の濃度も低い。180℃を超える場合は入口濃度が低い場合でも飛灰中の濃度がかなり高くなっているデータもある。(バグフィルタ内でのダイオキシン類の再合成がおこっている可能性が推定される。)

② 活性炭吸着の廃活性炭及び再生活性炭についての調査では、系内に設けた再生塔により活性炭を繰り返し再生しながら循環使用して、ダイオキシン類を吸着除去する移動層式活性炭吸着塔システムにおいて、循環している活性炭中のダイオキシン類濃度の分析結果が示された。固定層式の活性炭吸着塔の場合の廃活性炭中のダイオキシン類濃度の推定も行われた。

③ 排ガス処理に伴う残渣物としての使用済みバグフィルタろ布については焼却処理された事例が紹介されたが、処理過程でのダイオキシン類を調査した事例は見あたらない。また、使用済み脱硝触媒はセメント材料に利用された事例が紹介されている。

## 5. 4 処理した残渣物のリサイクルに関する文献調査

### 1) 溶融処理によるリサイクルについての調査

溶融処理によるリサイクルについて、文献では、溶融スラグのダイオキシン類濃度は極めて低く、調査した範囲では多くは定量下限以下であり、重金属類の溶出試験結果も土壌環境基準を満足しており、溶融スラグが有効利用できる可能性を示唆している。スラグのリサイクルについての論文は、試験使用(多くは路盤材、アスファルト骨材への利用)の報告が主で、実用例(処分場の覆土としての利用、インターロッキングブロックとしての利用例)の報告は少ない。

今後の課題として、溶融スラグの安全性に係る基準化、規格化や積極的に有効利用できる流通機構の構築が望まれる。

### 2) 焼成処理によるリサイクルについての調査

焼成処理によるリサイクルについての文献では、焼成固形物のダイオキシン類の濃度は極めて低レベル(ND~0.0001ng-TEQ/g)である。

リサイクルとして、焼成固形物を骨材にした透水性ブロックの試験をした結果、市販透水ブロックと差がなかったことが紹介されている。

また、焼成温度1,220℃で、吸水率3%以下とした焼成固化物は、大理石なみの圧縮強度(120N/mm<sub>2</sub>)をもち、修正CBR値は57~62%であるため、下層路盤材として充分使用可能であるとの報告もある。

今後の課題としては、排ガス中のダイオキシン類のさらなる低減化、二次飛灰の性状把握と山元還元の検討があげられる。

### 3) セメント化(エコセメント)によるリサイクルについての調査

セメント化(エコセメント)によるリサイクルについて、文献では、エコセメントには無筋分野に用途が限られている速硬型エコセメントと、普通ポルトランドセメントに近い製造が可能となった普通型エコセメントがあり、原料の焼却残渣に含まれるダイオキシン類は、1350℃から1400℃の高温酸化状態で殆ど分解(0.00028 ng-TEQ/g)され、排ガス中のダイオキシン類も急冷却などの再合成防止策をとることで、0.00 [ng-TEQ/m<sup>3</sup>N] を達成していると紹介している。

また、エコセメントダストは、非鉄金属製錬の原料として山元還元できるようにしている。

#### 4) 物理選別処理によるリサイクルについての調査

物理選別処理技術は、残渣物の表面に付着している未燃分、塩分、微粒体などを破碎、分級、研磨などの乾式処理あるいは、洗浄などの湿式処理によって分離除去することにより、処理物の重金属類含有量、溶出量の低減およびダイオキシン類の除去を行うものである。処理対象物は、主として焼却灰である。

処理物の利用用途としては、下層路盤材、コンクリート二次製品用骨材、敷砂などが考えられるが、実用例としては、雨水樹充填用砂石やコンクリートブロック骨材などの例が報告されている。

しかし、今後物理選別処理の適用を推進していくためには、処理物のみならず、副成物を含めたプロセス全体の物質収支（ダイオキシン類、重金属類を含む）とともに、重金属類含有量、溶出値の低減およびダイオキシン類の除去が安定的に達成できることを、客観的データを蓄積して説明することが必要と考えられる。

#### 5) 重金属類回収によるリサイクルについての調査

残渣物のリサイクルに関して、溶融飛灰から有用重金属類の回収についてのリサイクル技術として、山元還元可能な品位で分離・回収しようとする6社のシステムが紹介されており、それぞれの研究レベルは、「基礎調査」の段階から、「基礎試験」、「バッチスケールテスト実施」、「小規模連続試験装置」段階のものまで種々である。

どのシステムも重金属の生産・回収をする非鉄製錬にとっては、飛灰中に含有する塩類を大巾に低減しなければ、製錬でのリサイクルが難しいと考えられるところから、湿式処理によって塩類を除去する事をプロセスの基本においており、その上に各社の特徴を付加した、銅、鉛、亜鉛等の濃縮回収方式となっている。

今後の課題としては、当然のことながら、回収した重金属類が鉛や亜鉛の製錬の原料とすることができるものであり、新たな廃棄物を発生しないことが重要であり、また排水の循環使用の実現、ランニングコストの低減化が課題となろう。

### 5. 5 ダイオキシン類対策特別措置法への対応現状技術の検討

ダイオキシン類対策特別措置法に対応する技術としては、既に実機が稼働しているか、比較的実用化の目処がたっていると評価できる技術をあげるにとどめた。

#### 1) 主灰（焼却灰）、飛灰及び汚泥等のダイオキシン類対策技術

##### (1) ダイオキシン類低減化等の技術