

ジオスチーム法によるPCB汚染土壌の浄化

Decontamination of PCB Contaminated Soil by GEO-STEAM Technology

中島 卓夫*1 田村 和広*1 吉岡 由郎*1 轟木 朋浩*2
Takuo Nakashima Kazuhiro Tamura Yoshirou Yoshioka Tomohiro Todoroki

佐藤 岳史*2 馬目 栄二*3 高柳 周二*3
Takeshi Sato Eiji Manome Syuji Takayanagi

要旨

本報告は、株式会社東芝、株式会社テルムと共同で実用化を図っているジオスチーム法について、その概要および特徴を述べるとともに、実用規模の装置を用いて実施したポリ塩化ビフェニール（以下、PCBと記す）汚染土壌の浄化処理の実証試験結果について報告するものである。ジオスチーム法は間接熱脱着と水蒸気分解技術を組み合わせた汚染土壌の浄化工法であり、土壌からの汚染物質の分離および脱着した汚染物質の分解までを一連のプロセスの中で行なうことが出来ること、処理に当って特殊な薬剤を必要としないこと、幅広い土質・汚染濃度に対応可能であること、有機物の影響を受けにくいこと、などの特徴があり、今後幅広い適用が期待できる技術である。

キーワード：汚染土壌 間接熱脱着 水蒸気分解 土壌浄化

1. はじめに

PCBやダイオキシン類をはじめとする残留性有機汚染物質(POPs)については、その毒性とともに残留性や長距離移動性が問題となっており、適正な処理が求められている。

著者らはこれらの物質に汚染された土壌や底質・汚泥等（以下、汚染土壌と記す）について、汚染物質を分離して浄化することを目標として、間接熱脱着法を用いた各種試験を実施し、実用化している¹⁾²⁾。

間接熱脱着法は土壌の種類や有機物の影響を比較的受けにくく、高い浄化性能が確保できる半面、脱着した汚染物を濃縮汚染物として回収し、別途処分する必要があった。

一方、ガス化した汚染物質は水蒸気分解技術で分解・無害化することが可能である³⁾ことから、両者を組み合わせた「間接熱脱着＋水蒸気分解による汚染土壌の浄化工法」（以下、ジオスチーム法と記す）の開発を行ない⁴⁾⁵⁾、各種汚染土壌や底質での実験によりその有効性を確認した。

本報告では、ジオスチーム法の概要および実用規模の設備によるPCB実汚染土壌を用いた浄化実証試験を行い、各

種規制基準に適合した浄化が可能なことを確認するとともに、PCBの除去性能や分解性能などを確認したので、その結果について述べる。

一方、このような熱を用いる装置では、スケールアップに伴い、熱効率などが変化し、処理の性能が低下する可能性がある。このため、本工法の開発に当たっては、室内規模の装置から実用規模の設備まで、順次装置をスケールアップして実証試験を実施している。

本報告では、それら各試験における装置スケールと処理性能との関係についても合わせて報告する。

2. ジオスチーム法の概要

ジオスチーム法は、汚染土壌を間接加熱処理して汚染物質を土壌等から揮発させて分離し、浄化した土壌を回収するとともに、揮発した汚染物質や水分を含むガス体を1,100℃程度まで加熱し、ガス中の有機汚染物質を無害な物質に分解するものである。

*1 大阪本店 土木技術部 *2 (株)東芝 社会システム社 *3 (株)テルム

ジオスチーム法の原理を図1に、処理プロセスの主な内容を以下に示す。

2.1 間接熱脱着プロセス

間接熱脱着プロセスでは土壌を間接加熱して、土壌中の汚染物質をガス化して分離する。

汚染土壌は、気密性を保持できる投入口より間接熱脱着装置のチャンバー内に投入される。チャンバー内ではスクリーオーガーにより投入部から中央部を経て排出口側に搬送される。チャンバー外面はバーナーにより加熱されており、チャンバー内部の汚染土壌はチャンバー壁面から伝達される熱により温度が上昇する。土壌温度の上昇に伴い、汚染土壌中の水分及び汚染物質はガス化して分離され、土壌は浄化される。浄化された土壌は、気密性を保ちながら排出され、水処理プロセスの処理水を加え湿潤状態の浄化土壌となる。

間接熱脱着は汚染物質の種類や土質により処理温度や装置内の滞留時間を調整することで浄化性能を変えることができ、浄化目標に応じた効率的・経済的な処理が可能である。

2.2 水蒸気分解プロセス

水蒸気分解プロセスでは、間接熱脱着プロセスで分離したガス状の汚染物質を分解する。

間接熱脱着プロセスで土壌から分離した汚染物質や水分は、ガス体のまま水蒸気分解プロセスに導入される。このガスは、水蒸気分解装置内に設置された間接加熱式ヒーターにより約 1,100℃まで加熱される。この温度域では、水蒸気と有機物が反応し、PCB やダイオキシン類、POPs 農薬などの有機塩素化合物は一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、水素、塩化水素などに分解される。

2.3 排ガス処理プロセス

排ガス処理プロセスでは水蒸気分解後のガス中に含まれる微量の汚染物質を除去するとともに、低分子の可燃性ガスを処理する。

水蒸気分解プロセスを通過したガスには一酸化炭素やメタン・水素などの可燃性ガスが含まれる。これらのガスは、排ガス処理の最初の段階で、温度を約 1,100℃に保ったまま空気を添加することで酸化処理し、水蒸気および二酸化炭素とする。

酸化処理後のガスはクエンチャー内で冷却水を噴霧して急速冷却し、ガス中の水蒸気を水として回収する。また、ガス中に含まれる塩化水素などの酸性ガスも冷却水中に捕捉する。

冷却後のガスは、フィルターを過および活性炭吸着処理を行なった後、大気放出する。

これらの処理は、ガス処理フローの最上流である間接熱脱着プロセスのチャンバー内が負圧に保たれるように排ガス処理装置の終末に設置したブロアによりガスを吸引しながら行なわれる。このため、処理経路全域が負圧となっており、処理の途中でガスが外部漏洩することはない。

2.4 水処理プロセス

間接熱脱着プロセスで土壌から蒸発・分離した水分は排ガス処理プロセスのクエンチャーで冷却され冷却水の一部として回収され、余剰水として排出される。この余剰水には、間接熱脱着プロセスで発生した土壌由来のSS（懸濁性浮遊物質）分が含まれ、また、汚染土壌等に水銀などの揮発性の重金属が含まれている場合にはそれらも水中に存在する。

このため、水処理プロセスでは、水中のSSや水銀などの有害物質などを除去する。浄化方式はろ過、凝集沈殿処理、活性炭吸着処理などの技術が適用できる。これらは水中に

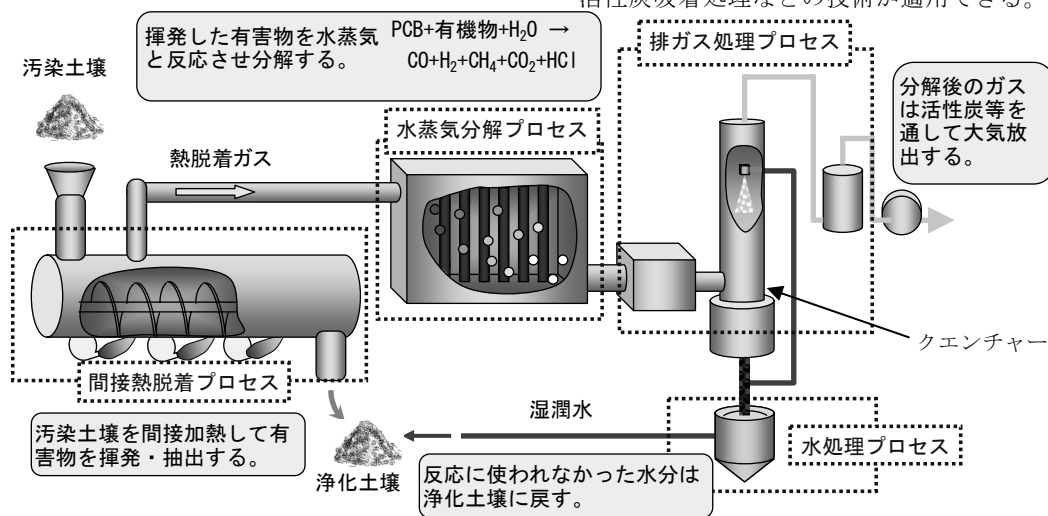


図1 ジオスチーム法の原理

に存在する有害物質の種類や濃度に応じて単独あるいは適切に組み合わせて用いる。

浄化後の処理水は浄化土壌の加湿水として再利用できる。

3. 対象汚染物質と適用範囲

ジオスチーム法は汚染土壌から間接熱脱着処理により汚染物質を分離して水蒸気で分解する技術であるため、間接熱脱着工法と同様な汚染物が浄化対象である。ジオスチーム法で浄化可能な適用対象物質を表1に示す。

表1 浄化性能確認済みの適用対象物質

対象物質	略号
ダイオキシン類	DXNs
ポリ塩化ジベンゾフラン	PCDF
ポリ塩化ジベンゾジオキシン	PCDD
コプラナPCB	Co-PCB
ポリ塩化ビフェニール	PCBs
POPs農薬	
アルドリノ	
ディルドリン	
エンドリン	
ジクロルジフェニルトリクロロエタン	DDT
ベンゼンヘキサクロリド	BHC,HCH
その他DXNs含有農薬	
ペンタクロロフェノール	PCP
ペンタクロロニトロベンゼン	PCNB

※一部、間接熱脱着技術での実績を含む

通常の間接熱脱着工法では分離した汚染物質をクエンチャーにより回収するが、高濃度の汚染物を処理した場合や、草木根、廃棄物などを多く含む場合、クエンチャーだけでは熱脱着ガスからの汚染物質の除去が不十分になる可能性があり、クエンチャー後段のガス処理設備（フィルターおよび活性炭）に負荷がかかる。一方、ジオスチーム法では汚染物質や有機物を水蒸気分解プロセスで分解・無害化するため、ガス処理プロセスへの負荷が小さく、より高濃度の汚染および有機物含有量の高い汚染土壌への対応が可能である。

4. 実証試験設備

ジオスチーム法の設備としては、ラボスケール設備(1 kg/hr)、ベンチスケール設備(12 kg/hr)、パイロットスケール設備(50 kg/hr)および商業スケール設備(300 kg/hr)があり、技術の実用化にあたっては、これらの設備を用いた各種汚染土壌の浄化実証試験を行い、処理量や温度、滞留時間などの処理条件の浄化性能に与える影響等を確認するとともに⁴⁾、設備のスケールアップに伴う機械的なトラブルの有無や浄化性能への影響などを確認した。

これらの設備の主な諸元を表2に、パイロットスケール設備及び商業スケール設備の写真を写真1,2に示す。

表2 各実証試験設備

	ラボスケール	ベンチスケール	パイロットスケール	商業スケール
処理能力	1kg/hr	12kg/hr	50kg/hr	300kg/hr
間接熱脱着装置				
本体寸法(幅×長×高)	0.2m×0.2m×0.5m	0.3m×0.3m×1.5m	1.7m×5.1m×3.5m	2.2m×9.4m×2.6m
熱源	電気ヒータ	電気ヒータ	LPGバーナー	LPGバーナー
水蒸気分解装置				
本体寸法(幅×長×高)	0.2m×0.2m×2.6m	0.6m×1.2m×1.8m	0.7m×1.6m×1.3m	1.5m×6.6m×1.5m
熱源	電気ヒータ	電気ヒータ	電気ヒータ	電気ヒータ
水処理装置				
本体寸法(幅×長×高)	-	1.0m×2.0m×2.0m	同左	2.0m×4.0m×1.0m
処理方式	-	ろ過+活性炭吸着処理(バッチ式)	同左	ろ過+活性炭吸着処理(連続式)

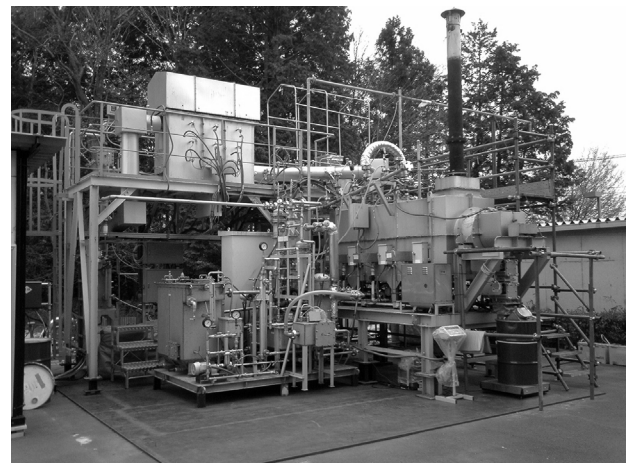


写真1 パイロットスケール (50 kg/hr)



写真2 商業スケール (300 kg/hr)

5. 実証試験

著者らは、ジオスチーム法の商業スケール設備を用い、各種汚染土壌の浄化実証試験を実施し、実用規模での浄化性能を確認するとともに、土質や処理速度などの影響について確認した。

ここでは PCB 汚染土壌を用いた試験の状況及び主な結果について示す。

5.1 試験条件

実証調査の試験条件を表 3 に示す。

表 3 試験条件

試験No	RUN1	RUN2	RUN3
試料土壌			
土質	砂質土	砂質土	粘性土
PCB濃度 (mg/kg)	9.3	11,000	3,200
ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)	820	350,000	99,000
運転条件			
処理速度	~300 kg/hr		
処理時間	各RUN約8時間	約24時間	
間接熱脱着処理条件	装置内滞留時間:約60分 チャンバー外壁温度:約700度		
水蒸気分解条件	滞留時間:約5秒 ガス温度:約1,100°C		

各RUNにおいてシステム内のPCBおよびダイオキシン類の挙動を把握するため、汚染土壌・処理後土壌・システム内ガス等について分析を実施した。分析試料のサンプリングポイントを図 2 に示す。

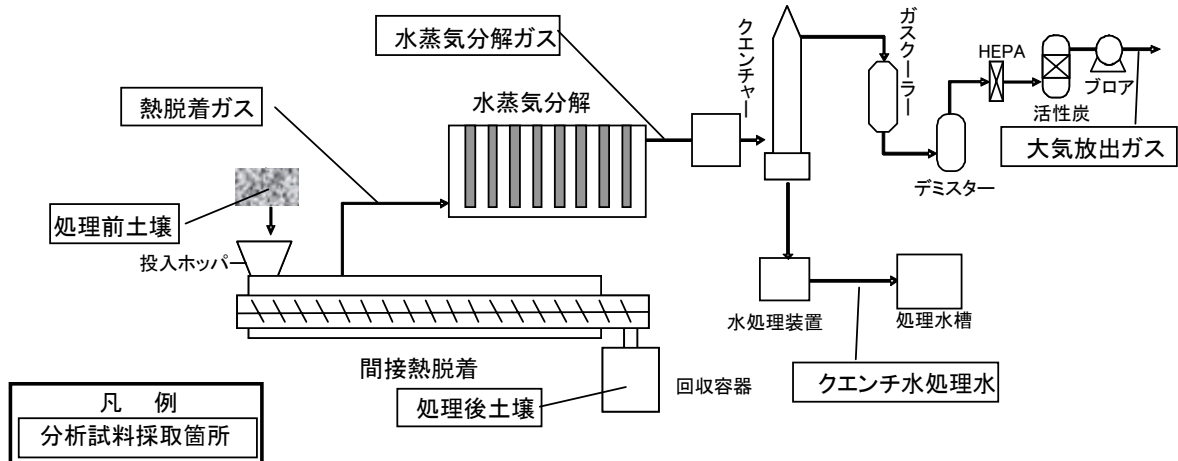


図 2 ジオスチーム法のサンプリングポイント

5.2 試験結果

ダイオキシン類・PCB の分析結果を表 4 に示す。

5.2.1 間接熱脱着プロセスの性能

間接熱脱着プロセスでの PCB の除去率を表 5 に示す。ここで、除去率は次式に従って計算した。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{\text{処理前濃度} - \text{処理後濃度}}{\text{処理前濃度}} \times 100$$

試験の結果、すべてのケースにおいて 99.8%以上の除去率が確保されている。特に、PCB 濃度が高い RUN2, RUN3 では PCB 除去率で 99.999%以上の高い除去性能が確保できた。

表 4 分析結果

試験No	RUN1	RUN2	RUN3	基準
処理後土壌				
PCB濃度 (mg/kg)	0.01	0.03	<0.01	-
PCB溶出量 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005 ^{※1}
ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)	0.00021	190	4	1000 ^{※1}
熱脱着ガス				
PCB濃度 (mg/m ³ ^{※2})	500	24,000	3,900	-
水蒸気分解ガス				
PCB濃度 (mg/m ³ ^{※2})	0.000054	0.0021	0.0010	-
大気放出ガス				
PCB濃度 (mg/m ³ ^{※2})	0.00004	0.00017	0.00035	0.15 ^{※3}
ダイオキシン類濃度 (ng-TEQ/m ³ ^{※2})	0.000020	0.0000078	0.0014	0.1 ^{※4}
クエンチ水処理水				
PCB濃度 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005 ^{※5}
ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/L)	0.0058	0.026	0.030	1 ^{※5}

※1.土壌環境基準

※2.ガス濃度は0°C、101.325 kPaの値である。

※3.PCB排出許容限界(平均値):S47環境庁大気保全局長通知 環大企第141

※4.ダイオキシン類特別措置法で規定された排出基準のうちもっとも厳しい値

※5.水質環境基準

表5 間接熱脱着での除去率

試験No	RUN1	RUN2	RUN3
PCB 除去率(%)	99.89	99.9997	>99.9997
DXNs 除去率(%)	99.99997	99.95	99.996

5.2.2 水蒸気分解プロセスの性能

熱脱着ガスには汚染土壌から分離した PCB が含まれる。本実証試験でも熱脱着ガス中の PCB 濃度は 500~24,000 mg/m³ と非常に高濃度であった。しかしながら、これらのガス状 PCB は水蒸気分解プロセスを通過した段階で、既に PCB 焼却施設暫定排出許容限界 (0.15 mg/m³) 未満まで分解・処理されており、排ガス処理プロセスにおいて浄化処理を行った後の大気放出ガスでは、環境大気中 PCB 濃度許容値 (0.0005 mg/m³, S47.12.22 環境庁大気保全局長通知環大企第 141 号の留意事項) を下回った。

大気放出ガス中のダイオキシン類濃度も、最大で 0.0014 ng-TEQ/m³ と焼却施設のもっとも厳しい排出基準 (0.1 ng-TEQ/m³, ダイオキシン類対策特別措置法施行規則) を大幅に下回っていた。

水蒸気分解プロセスにおける PCB の分解率および排ガス処理装置を含めた PCB の除去率を表 6 に示す。ここで、分解率・除去率は次式に従って計算した。

$$\text{分解率(\%)} = \frac{\text{熱脱着ガス濃度} - \text{水蒸気分解後ガス濃度}}{\text{熱脱着ガス濃度}} \times 100$$

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{熱脱着ガス濃度} - \text{大気放出ガス濃度}}{\text{熱脱着ガス濃度}} \times 100$$

PCB の分解率、除去率はすべてのケースで 99.9999 %以上であり、PCB 廃棄物処理技術に匹敵する浄化性能を有している。これらの点より、水蒸気分解プロセスの高い浄化性能および安全性が確認できたと考えている。

表6 水蒸気分解での分解率・除去率

試験No	RUN1	RUN2	RUN3
熱脱着ガス			
PCB濃度(mg/m ³)	500	24,000	3,900
水蒸気分解ガス			
PCB濃度(mg/m ³)	0.0001	0.0021	0.0010
大気放出ガス			
PCB濃度(mg/m ³)	0.00004	0.00017	0.00035
PCB分解率(%)	99.999989	99.999991	99.99997
PCB除去率(%)	99.999992	99.999993	99.999991

※ガス濃度は0℃、101.325 kPaの値である。

6. 設備規模の浄化性能に与える影響

各種のプラントではスケールアップに伴い想定外の影響が現れる場合がある。本工法も熱を用いる設備であり、スケールアップに伴い、土壌や脱着ガスの熱効率の変化に伴う処理性能の低下や、装置の熱膨張に伴うひずみによる不具合、粉塵の堆積による不具合などが発生することが有る。

このため、本工法では処理設備の実用化に当たって、1 kg/hr のラボスケール設備から 300 kg/hr のコマースケール設備まで順次スケールアップを行い、各設備において PCB 汚染土壌等を対象とした浄化試験を実施し、スケールアップに伴う影響を検討した。

各設備を用いた試験結果の一部を表 7 に示す。

表7 各種設備における主な試験結果 (抜粋)

項目		単位	ラボ	ベンチ	パイロットスケール			コマースケール		
			スケール	スケール						
装置規模	処理能力	kg/hr	1	12	50			300		
間接熱脱着 処理条件	処理温度	℃	400	400	661	665	652	695	697	681
	処理速度	kg/hr	1	12	19.3	39.2	9.6	150	200	300
水蒸気分解 処理条件	処理温度	℃	1100	1000 ~1100	1096	1095	1095	1098	1098	1098
試料の条件	土質		砂質土	砂質土	砂質土	砂質土	砂質土	砂質土	砂質土	粘性土
	含水率	%	21.3	5.0	11.4	7.3	9.3	7.1	4.6	14.6
	処理前 PCB含有量	mg/kg	100	60	1200	6300	11000	9.3	11000	3200
間接熱脱着 処理結果	処理後 PCB含有量	mg/kg	1.1	0.18	0.006	0.002	0.0026	0.01	0.03	<0.01
	除去率	%	98.9	99.7	99.9995	99.9997	99.99998	99.89	99.9997	>99.9997
水蒸気分解 処理結果	熱脱着ガス中 PCB濃度	mg/m ³	19	165	79	330	3000	500	24000	3900
	水蒸気分解処理後 PCB濃度	mg/m ³	0.00011	0.0011	0.0016	0.0051	0.002	0.000054	0.0021	0.0010
	大気放出ガス中 PCB濃度	mg/m ³	-	0.0004	0.00018	0.00074	0.0021	0.00004	0.00017	0.00035
	PCB分解率	%	99.9994	99.9993	99.998	99.998	99.99993	99.99999	99.999991	99.99997
	PCB除去率	%	-	99.9998	99.9998	99.9998	99.99993	99.999992	99.999993	99.999991

6.1 装置規模による処理効率

6.1.1 間接熱脱着プロセスの浄化効率

土壌からの PCB の除去率は、ラボスケールの設備を除き 99 % 以上であり、処理温度を高く設定したパイロットスケール設備およびコマースケール設備での試験では、処理前 PCB 濃度にかかわらず、処理後の PCB 濃度が 0.1 mg/kg 以下に抑えられており、高い浄化能力を確認した。

6.1.2 水蒸気分解プロセスの分解率

PCB やダイオキシン類の分解性能は、水蒸気分解部の温度の均一性と滞留時間の確保が重要な要因である。そこで、スケールアップの各段階で熱流動解析を行い、それらの要因の影響について検討し、温度と滞留時間の均一性が確保できるよう装置設計に反映した。この結果、コマースケール装置の PCB の分解率は、99.9999 % (シックスナイン) 以上とそれまでの設備以上の性能を発揮することができた。このことは、装置規模を大きくしても、適切なシミュレーション等に基づいて設計することで、所定の能力を有する水蒸気分解装置を製作することが可能なことを示していると考えている。

6.2 熱膨張の影響

装置規模が大きくなるに伴い、加熱部分の熱膨張量は増加した。特に、熱脱着装置のチャンバーの伸びは顕著であり、コマースケールの設備では約 7cm の伸びを生じた。装置の製作にあたっては、これらの伸びを許容できる支承構造や配管のフレキシブルジョイントなどが必要となったが、これらの部分の運転時の挙動は設計時の想定どおりであり、不具合は生じていない。

これらの点より、より大規模な設備についても、技術的には支障は無く対応可能であり、処理規模に応じた設備の製作が可能と考えている。

7. まとめ

今回の実用規模の設備での浄化性能の実証やこれまでの各種汚染土壌を用いた実証試験結果より、本技術は汚染土壌中のダイオキシン類や PCB を確実に除去・分解することが可能であり、実用上非常に有効な技術であることが確認できた。

また、設備のスケールアップに伴う技術的な支障は認められず、処理の規模に応じて適切な設備の設計・製作が可能であることを確認した。

以上の結果より、抽出から分解まで閉じられた系内で処理できる本技術が、ダイオキシン類や PCB に汚染された土壌の浄化技術として有効であることを確認した。

参考文献

- 1) 中島卓夫, 大山将, 松生隆司, 田野龍海, 本浩一郎, 直井彰秀: 間接加熱式熱脱着工法による汚染土壌の浄化, 土壌環境センター技術ニュース, No.7, pp.22-27, 2003.9
- 2) 鴻池組・宇部興産共同企業体: 平成 15 年度環境省請負業務 平成 15 年度ダイオキシン類汚染土壌浄化技術実証調査報告書, 2004.3
- 3) 平成 10 年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 先進的家電リサイクル技術開発成果報告書、第 5 編 pp.24-43, 平成 12 年 3 月
- 4) 轟木朋浩, 佐藤岳史, 馬目栄二, 五反田武志, 吉川智子: 間接熱脱着+水蒸気分解法によるダイオキシン類汚染土壌浄化技術, 土壌環境センター技術ニュース, No.9, pp.24-29, 2004.11
- 5) 株式会社テルム: 平成 16 年度環境省請負業務 平成 16 年度ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査 間接熱脱着+水蒸気分解法 (ジオスチーム法) 実証調査報告書, 2005.3