

浸出水副生塩リサイクル技術の開発 (その1)

The development of recycling salts from
concentrated landfill leachate.



(技)研究開発部第2研究室
中 井 寛
Hiroshi Nakai
新 開 敏 雄
Toshio Shinkai

埋立地浸出水の逆浸透膜処理装置から排出される濃縮水処理方法の一つとして、濃縮水に含まれる塩類を精製し工業塩として再利用する方法が考えられる。この副生塩の再利用は、資源のリサイクル、または循環型社会を指向する時代のニーズに合った処理システムの構築を可能にするものとして技術確立が望まれている。

当社では、既に副生塩回収のための基礎実験を実施しており¹⁾、その結果を基に、実証装置を製作し実験を開始しているので、本報にてその概要を紹介する。

Recycling salts for industrial use is one of the solutions for high salinity concentrate generated from RO membrane treatment of landfill leachate. The concept of recycling resources coincides with recent social demands and is expected by society to be accomplished.

Basic experimental test, previously reported, has proved to be effective for refining salts. Based on the experiments, we fabricated the demonstration facilities and we have started the test of refining the salts with it. This paper reports the outline of the demonstration facilities and the results of pre-testing.

Key Words :

埋立地浸出水	Landfill leachate
逆浸透膜	Reverse osmosis
濃縮水	Concentrate
塩類	Salts
ダイオキシン類	Dioxins
全有機炭素	Total organic carbon

まえがき

主として焼却残渣が埋立処分される最終処分場からの浸出水は、逆浸透膜による高度処理が行われるケースが多くなったが、副生する少量の濃縮水には塩類の他にダイオキシン(以下 DXNs と略称する)や全有機炭素(以下 TOC と略称する)などが含まれ、この濃縮水処理対策が重要な課題となっている。

この濃縮水処理方法として固化法、埋立地返送法、有価物回収法等が考えられており、当社では種々の処理技術について検討を行っている^{1),2)}

我々は有価物回収法の一つとして、濃縮水を蒸発乾燥して得られる副生塩を、更に加熱精製し、DXNs および TOC を分解した後、工業塩としてリサイクルするための実証装置を完成した。

この実証装置による実液運転に先立って並塩を用いた蒸発乾燥、加熱分解、冷却の各工程の運転を行い加熱精製器としての基本的な性能を有することが確認出来たので報告する。

1. 処理方法とその原理

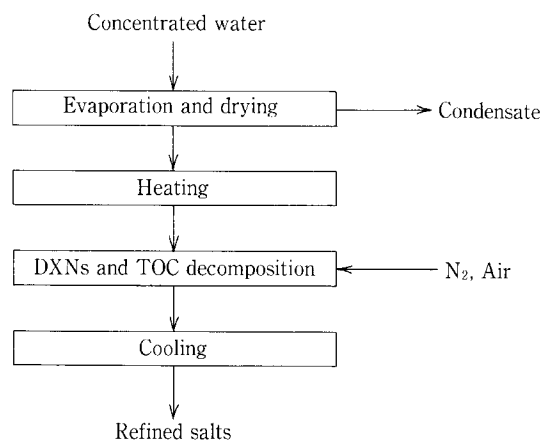
第1図は、濃縮水から精製塩を得るための工程図である。

DXNs の分解は乾燥塩を還元雰囲気を維持しながら300℃～500℃の温度域での加熱還元法(ハーゲンマイヤー法)により行われるが、この時塩類に含まれるNa, K, Mg, Caなどが触媒として働きDXNs の分解を促進する。

また、TOC の分解は空気を導入しながら高温酸化法により行う。

2. 実証装置の概要

濃縮水からの副生塩を精製塩として回収するための工程の進行は、前項で述べたように蒸発乾燥工程



第1図 工程図
Fig. 1 Process diagram

→加熱工程→分解工程→冷却工程であるが、この時の内容物の温度変化は概念的に第2図のように表される。

通常、各工程の操作条件が異なる場合それぞれ効率を重視した専用機器を組み合わせる使用することが多いが、各処理工程のデータ収集が可能な小規模実証装置として全工程の処理を一個の容器内で行えるシステムを採用した。

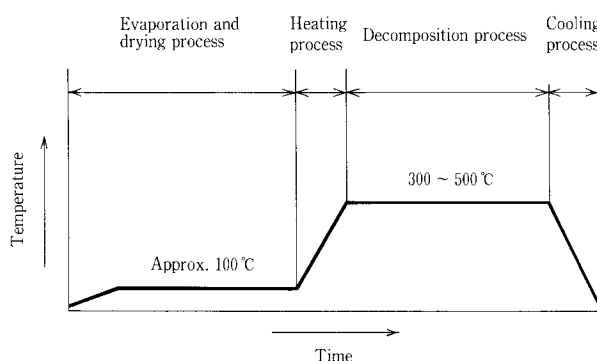
2.1 加熱精製器の仕様

次に主機器である加熱精製器の仕様を示す。

設計温度/圧力	; 500℃/大気圧
容器型式	; 横型円筒密閉式
容器寸法	; Φ700*1000 L
容器空間容積	; 385 Lt
見かけの伝熱面積	; 1.85 m ²
加熱方式	; 熱風循環間接加熱式
攪拌方式	; ドラムおよびスクレーパーのダブルモーション方式

加熱精製器は、一連の工程が処理可能な多目的処理器として、次のような特長を有している。

- 1) 貫通する回転軸は、濃縮水や雰囲気ガスの供給、または蒸発ガスの排出が可能な中空構造であり、ロータリージョイントを介して固定配管に接続している。
- 2) 回転軸が蒸発ガスの排出管を兼ねているため、運転液位は軸位置より下方になる。
液位低下による伝熱性能の低下はドラム回転により防止する。
- 3) 回転軸には正逆回転可能なスクレーパーを設け、



第2図 内容物の温度変化概念図
Fig. 2 Schematic temperature mode for the contents

析出塩の掻き取りと精製塩の払い出しを行う。

4) 回転軸には温度センサーを設け、品温の連続測定を可能にした。

5) それぞれの工程の操作温度が広範囲にわたるため、固定ジャケットと回転ドラムとの伝熱媒体として燃焼ガスまたは空気を採用している。加熱は一部高温燃焼ガスを補給しながら燃焼ガスを循環させて行い、冷却はLPGの燃焼を止め、取り入れた常温空気で冷却の後ワンパスで放出して行く。

2.2 実証装置のフロー

第3図は2.1で述べた加熱精製器に熱風発生装置や排ガス処理設備および温度調節設備などを加えた実証装置の全体フローを示す。

また、写真1は、装置外観を示す。

装置は、ユニット化し3.2 m×3.5 m×2.6 mの寸法でコンパクトにまとめた。

2.3 実証装置の処理能力

実証装置における精製塩の最大運転充填量を90 kg (≒90 Lt)と想定した。これは容器内の乾燥充填率として約23%である。

浸出水原水及び逆浸透膜の濃縮水の成分は、サイト条件により若干のばらつきが考えられる。この場合、副生塩が上述のように約90 kgになるまで濃縮水の補給を繰り返しながら蒸発操作を継続する。

その後、乾燥工程を経て加熱分解工程に移行するのを標準的な運転手順として計画した。

第4図は浸出水原水の塩分濃度を1 w%とし逆浸透膜による濃縮水の塩分濃度を15 w%とした時の物質収支を例示したものである。塩分濃度が上記と仮定すれば、濃縮水水量600 kgを1日以内で処理出来れば最終処分場の浸出水発生量9トン/日に対応した副生塩処理能力を持つ実証装置であることを意味する。

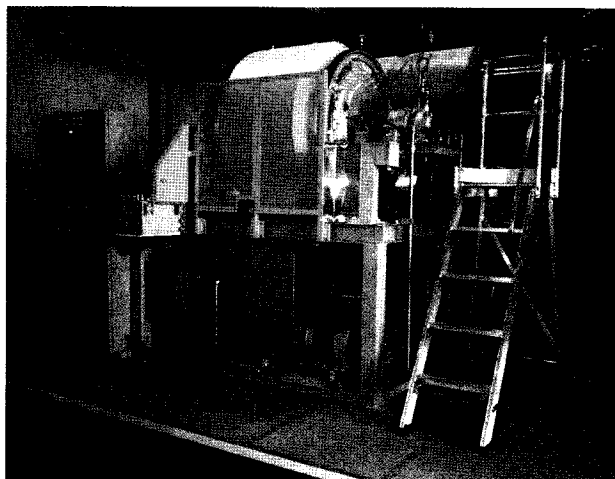
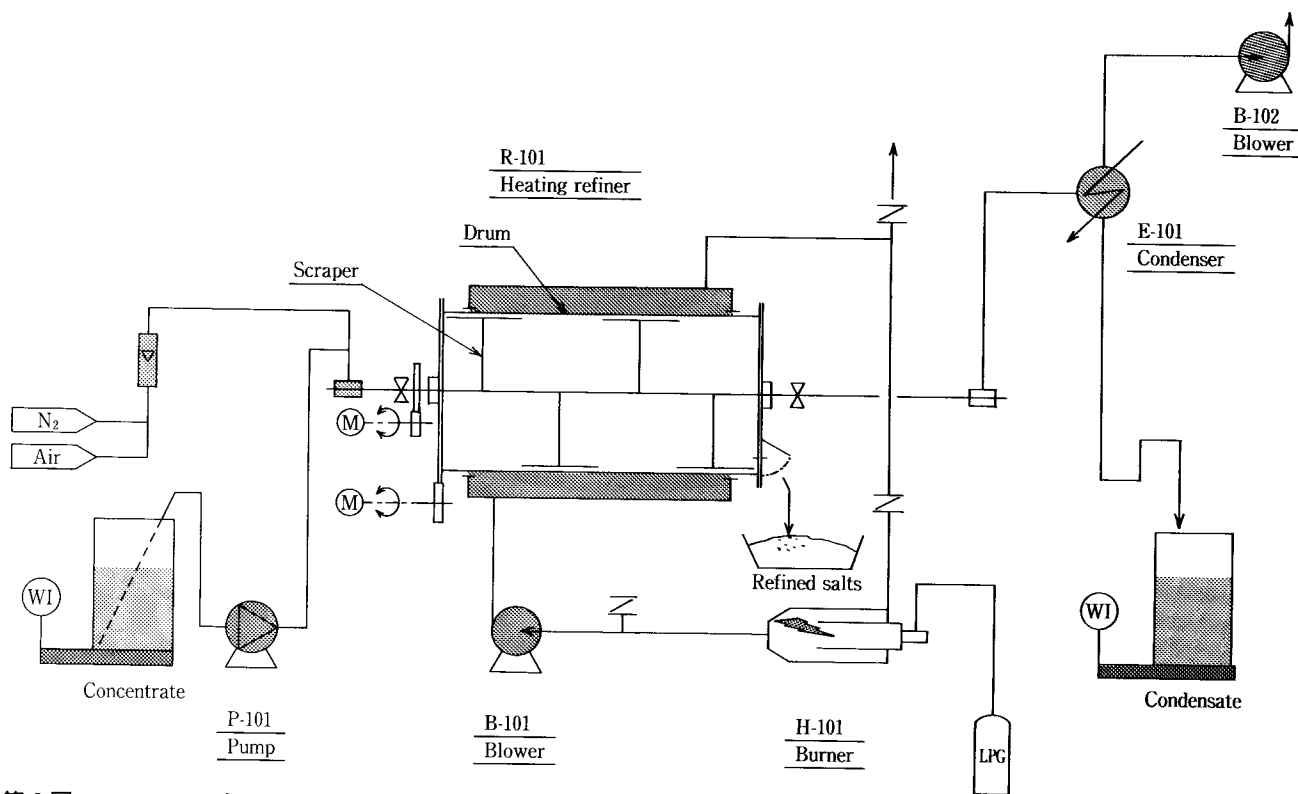


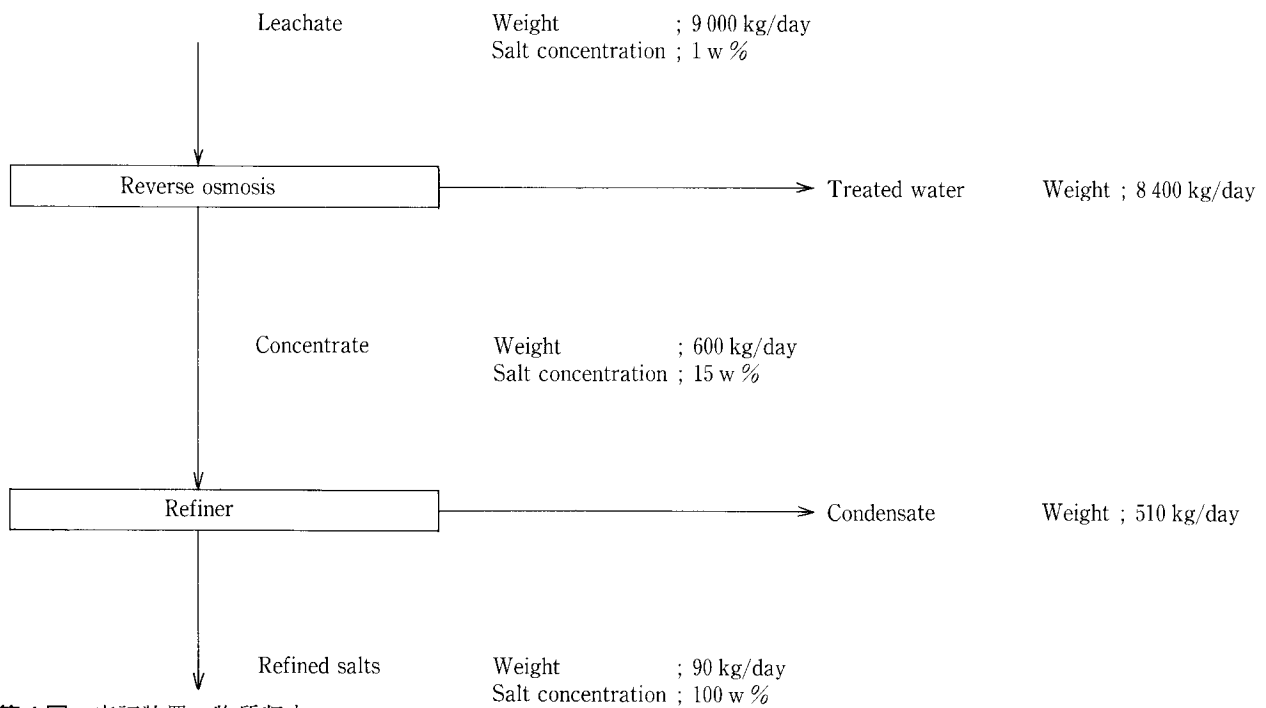
写真1 実証装置外観

Photo.1 Outside view of the demonstration facilities

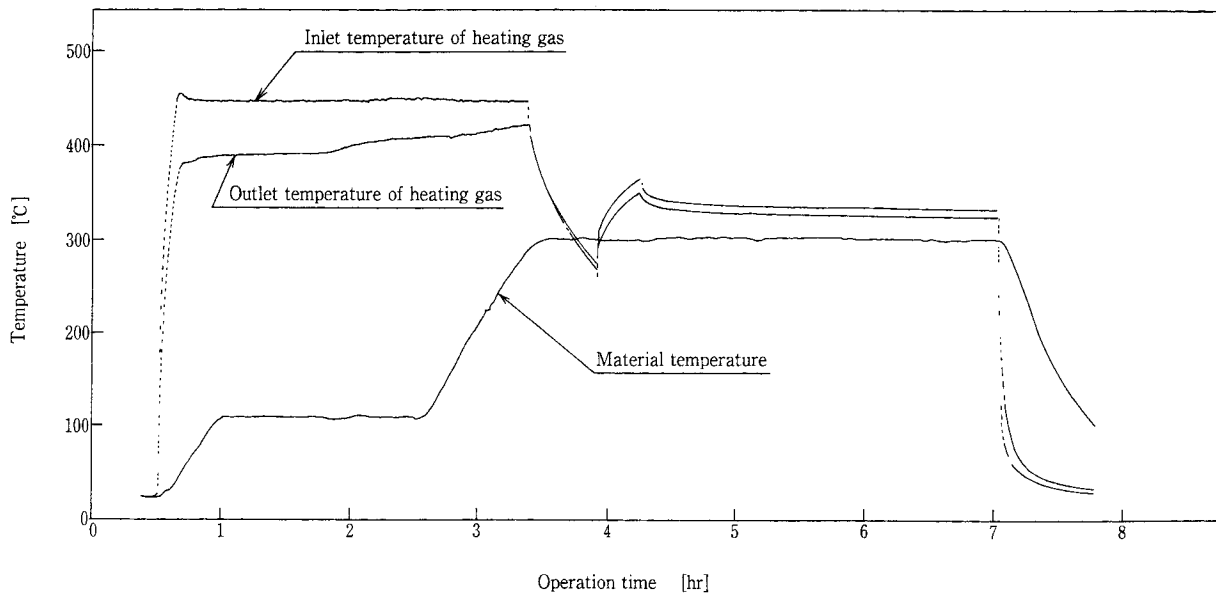


第3図 フローシート

Fig. 3 Flow diagram



第4図 実証装置の物質収支
Fig. 4 Material balance for the demonstration facilities



第5図 運転事例
Fig. 5 Operation sample

第1表 総括熱伝達係数
Table 1 Overall coefficient of heat transfer Unit ; (Kcal/ m² hr °C)

Evaporation and drying process		Heating process	Cooling process
Sensible heat for liquid	Evaporation		
54	50	57	58

3. 実験の実施

3.1 実験目的

実液運転に先立って模擬濃縮水を用いて、前述した各工程の温度パターンを模した運転を行い、伝熱性能、処理時間、還元雰囲気形成、析出塩の取り扱い等を確認し、伝熱性能や機械的特性が実際の濃縮水処理運転に適することの検証を目的とした。

3.2 実験方法

実験には模擬濃縮水として、実際の濃縮水と同様な性状を有すると推定される並塩(NaCl 95%以上)の水溶液(濃度15w%)を用いた。

この模擬濃縮水の加熱精製器への仕込みから析出塩の取り出しまでの一連の操作を行い、温度データの入手と経過現象の観察記録を行った。

4. 実験結果と考察

4.1 伝熱性能

第5図は、本実証装置による模擬濃縮水150kgの運転時間に対する加熱空気入り口温度、加熱空気出口温度、内容物温度の測定記録の一例である。

また、各工程の総括熱伝達係数の算出値を第1表に示す。

実際の濃縮水処理に於ける一連の工程の進行に伴い、伝熱性能に影響を与える可能性のある事項として、次を取り上げ実験にて確認した。

1) 液位の影響

蒸発乾燥工程においては蒸発の進行に伴って液位が低下する。

加熱空気入り口温度を450℃に保って蒸発操作を行い凝縮水水量の推移より、ドラム内の液位と蒸発速度の関係を第6図にまとめたが、液面変動による伝熱性能への影響はほとんど認められないことがわかった。

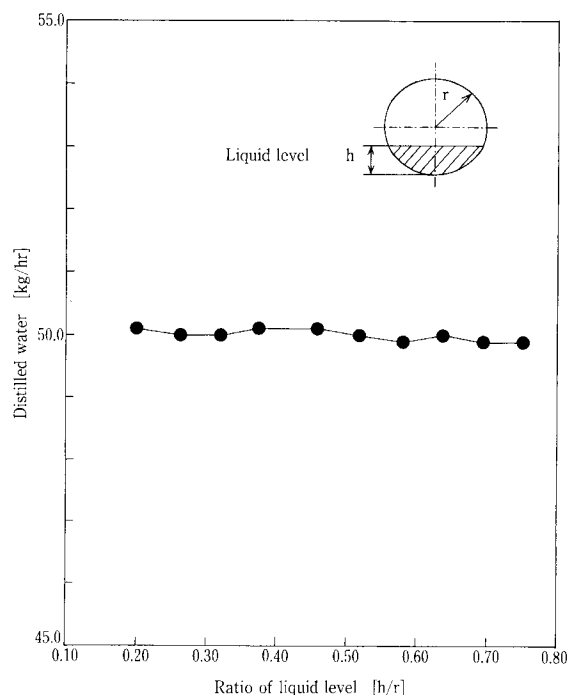
これは、ドラムが回転しているために、気相部のドラム内壁面が濡れ壁を形成しており有効伝熱面積が一定に保たれている結果と考えられる。

2) ドラム回転数の影響

第2表に、顕熱変化として、加熱空気入り口温度を450℃に保って蒸発操作を行い模擬濃縮水を50℃から100℃まで昇温した場合のドラムの回転数と所要時間の関係を示す。また、第3表に、上記と同じ条件の加熱空気を用い模擬濃縮水の蒸発段階におけるドラムの回転数と蒸発速度の関係を示す。

両者ともドラム回転数の伝熱性能への影響はみられなかった。

特に顕熱変化に於いて、回転数や加熱温度の条



第6図 液位変化と凝縮水量

Fig. 6 Relationship between ratio of liquid level and distilled water

件によっては、気相部内壁面におけるドライスポット発生による伝熱性能低下を予想したが、少なくとも本器の回転数の範囲では伝熱性能の低下はなく、濡れ壁状態が健全に保たれていると推定する。

3) ドラムとスクレーパーの回転数の組み合わせの影響

回転軸を固定し、ドラム回転のみにて運転することを通常の運転状態としているが、回転軸の回転を付加することにより、ドラム壁面近くを周回するスクレーパーによる伝熱性能の向上を期待したが第2表および第3表に見られるように差異はなかった。

燃焼ガスによる外面境界熱伝達係数が、全体の伝熱性能を支配していることが要因になっていると思われる。

4) 蒸発工程後期の物性変化

第7図は、蒸発乾燥工程から加熱工程へ移行する過程における含水率と凝縮水水量の時間的变化を示す。

模擬濃縮水の含水率が30%近傍にて、グラフが屈曲し、蒸発速度の減少が認められる。この点は模擬濃縮水が液状からウェットケーキ状に変化し始める時点と考えられ、伝熱特性的には不安定さを有する過度的な段階と言える。

第 2 表 顕熱変化におけるドラム回転数またはスクレーパー回転数と昇温時間の関係

Table 2 Heat-up time with combination of drum and scraper rotation

Unit ; Time

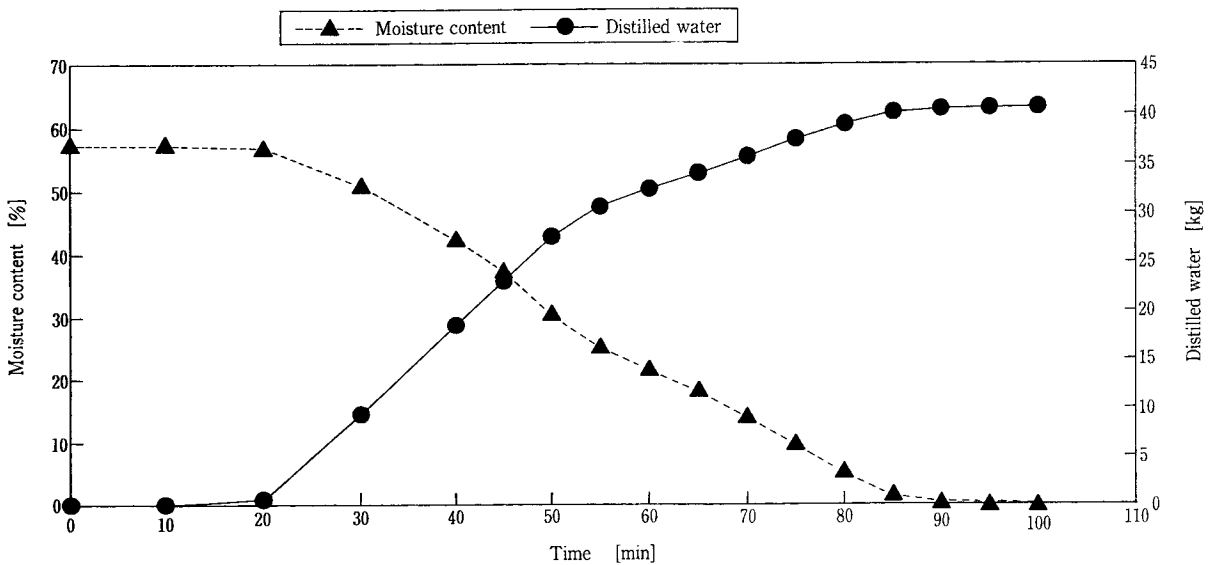
		Scraper				
		None	0.9 rpm	1.7 rpm	2.6 rpm	3.4 rpm
Drum	1.2 rpm	15' 10"	15' 20"	15' 10"	15' 10"	15' 10"
	2.3 rpm	15' 10"	15' 0"	15' 10"	15' 10"	15' 10"
	3.5 rpm	15' 20"	15' 10"	15' 0"	14' 50"	14' 50"
	4.6 rpm	15' 10"	15' 0"	15' 0"	14' 50"	14' 50"

第 3 表 潜熱変化におけるドラム回転数またはスクレーパー回転数と蒸発速度の関係

Table 3 Distilled water with combination of drum and scraper rotation

Unit ; kg/hr

		Scraper				
		None	0.9 rpm	1.7 rpm	2.6 rpm	3.4 rpm
Drum	1.2 rpm	54.1	54.0	54.0	54.1	54.1
	2.3 rpm	54.0	54.0	54.0	54.1	54.0
	3.5 rpm	54.1	54.0	54.1	54.1	54.1
	4.6 rpm	54.1	54.1	54.0	54.1	54.1



第 7 図 蒸発工程後期の含水率と蒸発量の関係

Fig. 7 Relationship between time and Moisture content, distilled water on evaporation process

5) 加熱工程に於ける塩の充填量の影響

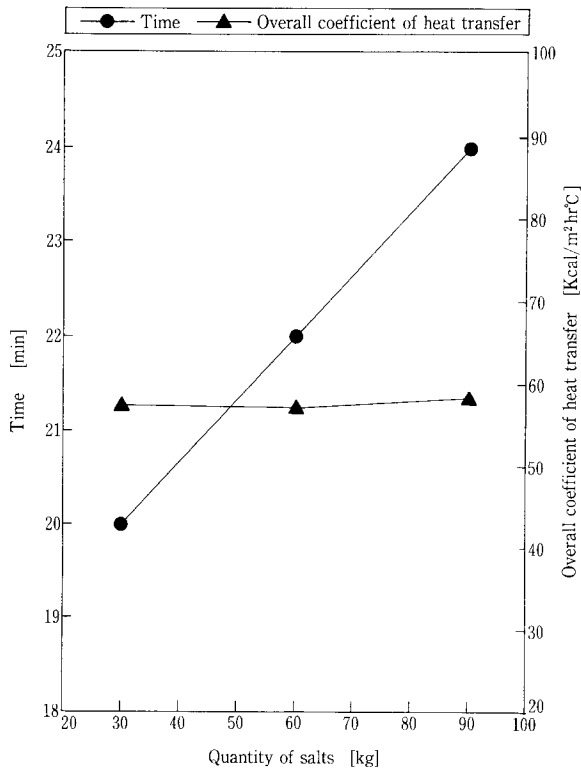
第 8 図は、加熱空気入り口温度を 450 °C に保って加熱操作を行い乾燥塩を 150 °C から 250 °C まで昇温したときの充填量と所要時間および総括熱伝達係数を示す。

充填量が 3 倍になっても加熱時間が約 20 % 程度の増加に止まっているのは、加熱系を構成する金属重量が約 800 kg と塩重量に比して多く、金

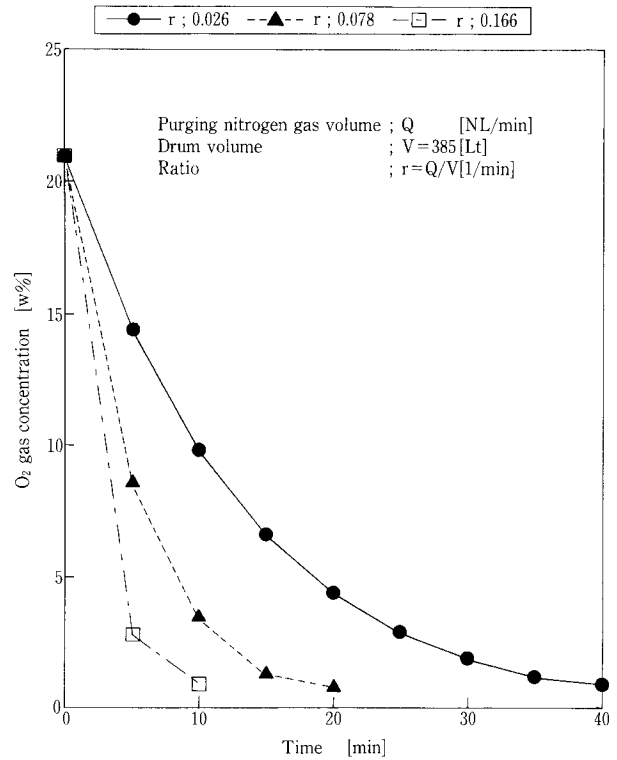
属加熱時間が運転時間の大部分を占めているためと思われる。

対象部位の金属使用量を減少させるのは伝熱性能改善に有効な方法の一つであると言える。

前述の結果により、模擬濃縮水から析出塩を精製する一連の工程での実験結果より、最も効率的な運転方法や伝熱性能に関わる周辺の情報を把握することが出来た。



第 8 図 加熱性能
Fig. 8 Relationship between quantity of salts and time, overall coefficient of heat transfer



第 9 図 酸素濃度の推移
Fig. 9 Relationship between purging time of N₂ gas and O₂ gas concentration

第 4 表 処理時間推定

Table 4 Estimated time of operation

Unit ; hr

		Evaporation and drying process	Heating process	Decomposition process	Cooling process	Total time
Concentrated water	150 kg	3.4	1.1	2.0	1.2	7.7
	600 kg	11.7	1.9	2.0	1.7	17.3

4.2 還元雰囲気形成

DXNs を分解するために還元雰囲気を保つ必要がある。

第 9 図は、本実証装置にて、内部温度が 450 °C で運転中のドラム内に室温の窒素ガスを供給した時の排気ガス出口における酸素濃度の推移を示す。当データは、ドラム内を所定の還元性雰囲気を保つための、窒素ガスの供給量と所要時間の関係について本装置固有の傾向を示すものである。

4.3 析出塩の取り出し

本実証装置により模擬濃縮水から析出した塩は、顆粒状の良好なものが得られた。

この析出塩の取り出しは、加熱精製器のドラム内に設置したスクレーパーの回転により行う。

排出量は析出塩 90 kg を約 10 分で排出でき、全体の約 95 % が排出できた。

器内に残存する析出塩は、次のバッチの濃縮水注入により溶解するため実運転の支障にならない。

4.4 濃縮水処理能力の推定

前述の模擬濃縮水を用いた実験から伝熱性能や機械的特性が把握できた。

これを基に、実際の濃縮水の処理時間を推定する。

第 4 表は、加熱精製器の最大濃縮水水量 150 kg を受け入れて加熱精製し精製塩 22.5 kg の取り出しまで行うケースと、濃縮水水量 600 kg を一定の凝縮水が留出する都度数回に分けて補充し精製塩の取り出しまでを行うケースについて所用時間を表したものである。

両ケースとも分解工程の保持温度は450℃と仮定した。

本表に見られるように濃縮水水量が150kgから4倍の600kgとなっても処理時間は約2倍程度であり、後者が効率的な処理方法といえる。

また、前述の2, 3項で述べたように1日の処理能力として、浸出水発生量で9トンに対応する設備であることが推定出来る。

む す び

我々は浸出水濃縮水の処理技術確立のため、実証装置を製作し、模擬濃縮水による実験を行い一連の工程における伝熱性能、機械的特性などのハンドリ

ング面等の基本的な情報を入手し、実際の濃縮水処理のための準備を終えた。

実際の濃縮水には多くの微量成分の含有が考えられ、処理操作において模擬濃縮水の知見がそのまま活用出来ないケースも考えられるが、今回の試験の結果を活用し、さらに発展させ実際の濃縮水の処理技術確立と実証を早期に実施したい。

[参考文献]

- 1) 田路明宏ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2（1998），p.50.
- 2) 小林俊幸ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2（1998），p.61.

連絡先

中 井 寛
技術開発本部
研究開発部
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail hr.nakai@pantec.co.jp

新 開 敏 雄

技術開発本部
研究開発部
第2研究室
室長

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail t.shinkai@pantec.co.jp