

浸出水副生塩リサイクル技術の開発 (その2)

The development of recycling salts from concentrated landfill leachate.



(技)研究開発部第3研究室
中 井 寛
Hiroshi Nakai
試作センター兼(気)資源再生室
新 開 敏 雄
Toshio Shinkai

最終処分場の浸出水を逆浸透膜処理装置を用いて処理し、副生する濃縮水に含まれる塩類を精製し、リサイクル資源の一つとして工業塩を得る方法が考えられる。

この技術確立を目指し、実機規模の実証装置を製作し、前報にて模擬濃縮水による装置特性等を報告した。

本報では上記に続いて、実際の浸出水から得られた濃縮水より精製塩を製造して、この精製塩に含まれる DXNs および TOC の分解実験を行ったので紹介する。

As one of the solutions for high salinity concentrate generated from RO membrane treatment of landfill leachate, Recycling salts for industrial use is expected by society to be accomplished.

We fabricated the testing facilities and previously reported the results of pre-test with substitute liquid.

This paper reports the results of decomposing of DXNs and TOC in the refined salts with the testing facilities.

Key Words :

埋立地浸出水	Landfill leachate
逆浸透膜処理	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

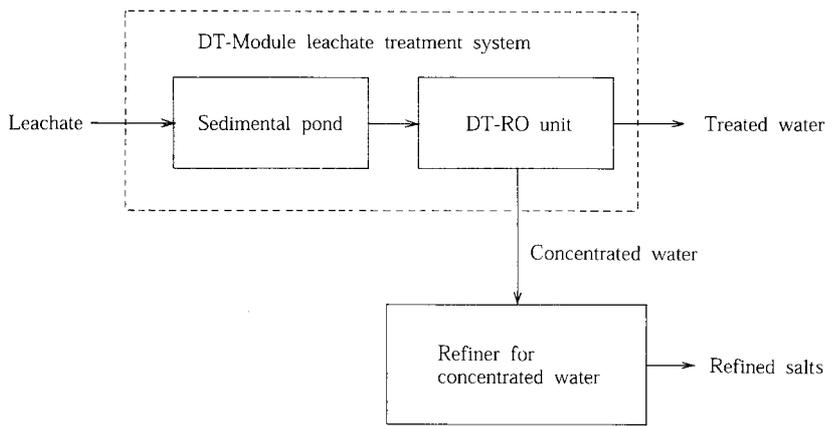
最終処分場の浸出水を逆浸透膜装置 (DT モジュールシステム) にて処理する場合、副生する濃縮水を蒸発乾燥後、更に加熱精製して工業塩としてリサイクルする処理法が考えられる。

このプロセスのフローを第1図に示す。

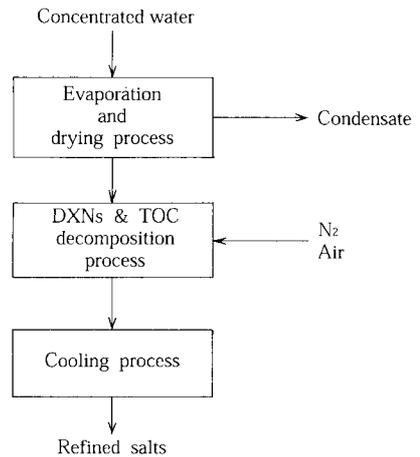
この場合、工業塩は用途により要求される品質に

違いがあるものの、DXNs 及び TOC 等の分解除去の必要性が高い。

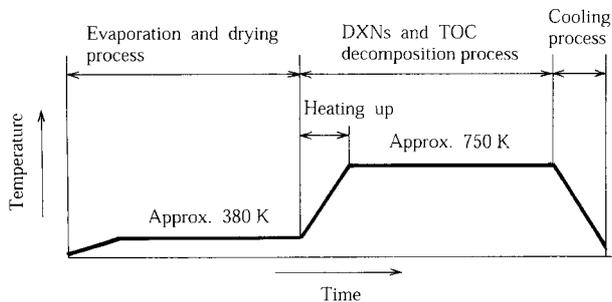
前述に対処すべく DXNs の分解に関しては、加熱還元分解法 (ハーゲンマイヤー法)、TOC の分解は高温酸化分解法にて処理し、この副生塩をリサイクルする技術の開発¹⁾を行っており、前報にて実機規模の実証装置の概要と工業塩溶液による模擬濃縮



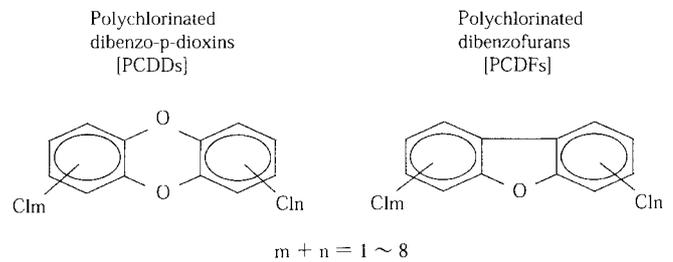
第1図 工業塩回収フロー
Fig. 1 Flow diagram of salt-recovery system



第2図 工程図
Fig. 2 Process flow



第3図 温度変化
Fig. 3 Schematic temperature mode for the contents



第4図 DXNs (ダイオキシン類)
Fig. 4 Dioxins

水運転結果を報告した。²⁾

本報はこの実証装置にて、実濃縮水を用いて蒸発乾燥、加熱分解、冷却の各工程の運転を行い精製塩を製造した結果を報告する。

1. 処理方法

第2図は、濃縮水から精製塩を得るための工程図である。

また、一連の工程に於ける概念的な内容物の温度変化を第3図に示す。

2. 処理原理

DXNsを分解するハーゲンマイヤー法とは、DXNs等のポリハロゲン化合物で汚染された対象物を触媒の存在下でかつ酸素欠乏条件下で加熱し、そのポリハロゲン化合物を分解するものである。

本報では、毒性の異性体を持つポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)をDXNsと呼び、これらを対象として取り扱った。

第4図にこのDXNsの化学構造を示す。

一般にDXNs等は873 K以下では熱的に安定しており、熱的に分解を確実にし無毒化を図るためには、1473 Kないし1673 Kの高温が必要であると言われているが、ハーゲンマイヤー法では、触媒の存在下で還元性雰囲気のもと、これらの汚染物を比較的低温の加熱温度(473 K~823 K)で分解を図ることを特長としている。

ハーゲンマイヤー法の実装置への適用例としては、焼却場の飛灰処理が一般に知られている。

今回の実証実験ではこのハーゲンマイヤー法を浸出水の副生塩処理に適用するもので塩成分に含まれるNa, K, Mg, Caなどが触媒として作用しDXNsの分解を促進すると考えられる。

3. 実証装置

実証装置は、横型円筒密閉式の加熱精製器を主機器とし、熱風発生器・排ガス処理設備・温度調節設備等を備えたものである。

4. 実験

4.1 実験目的

本実験は実濃縮水より精製塩を製造し、この精製

塩中に含まれる DXNs 及び TOC の分解性能を検証した。

4.2 実験方法

実験には次の濃縮水を用い、加熱精製器への仕込みから精製塩の取り出しまでの一連の操作を行い、この精製塩中の DXNs 及び TOC の分析を行った。

1) 濃縮水

実際の最終処分場の DT モジュールシステム浸出水処理設備より採取した濃縮水を用いた。

現状の濃縮水の塩分濃度は10%以下であるが、DT モジュールシステム装置の今後の展開を考慮し、塩分濃度を15%に調整して使用した。

第1表に実験に使用した濃縮水の主要成分を示す。

なお、Ca 及び Mg 等の特定成分を除去しユーザーニーズに合った工業塩を得るには既存技術を附加することで可能であるため、本実験は特定成分未除去の濃縮水を使用し、DXNs 及び TOC の分解性能の確認に重点を置いた。

2) DXNs 濃度

実濃縮水中の DXNs 含有量は比較的 low、かつ、サイトによってはばらつきがあると考えられるが、今回の実験においては1) 項の濃縮水濃度における DXNs 初期濃度を1650 pg-TEQ/L に外添して用いた。

3) 運転方案

この濃縮水を処理容器に適時注入し、常圧にて蒸発乾燥して固相の副生塩(乾燥塩)を製造後、更に所定の内容物温度まで昇温し、同時に N₂ を注入して還元性雰囲気(酸素濃度1%以下)を維持して DXNs 分解を行った。

一般的なハーゲンマイヤー法の適用例やハードの熱的または機械的性能より見て3種類の分解温度(623 K, 673 K 及び723 K)を選択し、各々の処理時間を90分として実験を行った。

引き続き、これらの温度を維持しながら、N₂ ガスに替わり空気を注入して酸素を供給し高温酸化分解法等にて TOC の分解を行った。

この処理を90分行った後、加熱バーナーを停止し、急冷する冷却工程を30分を行い、精製塩の品温が473 K 以下になったことを確認して精製塩の製造完了とした。

4) サンプルング

精製塩中の DXNs 及び TOC の分解性能を確認のため、DXNs 分解工程から冷却工程までの加熱精製器内の下記の精製塩等のサンプルを採取し分析を行った。

乾燥工程終了時点の塩; 1点/1 RUN 当たり
分解工程の精製塩; 7点/1 RUN 当たり
最終の精製塩; 1点/1 RUN 当たり

第1表 濃縮水の水質分析
Table 1 Water analysis of concentrate

Parameter	Units	Concentrate
pH		9.3
Electric conductivity	μS/cm, 25°C	185 000
Ca hardness	mg/L as CaCO ₃	35 900
Mg hardness	mg/L as CaCO ₃	5 500
COD Mn	mg/L	325
Chloride	mg/L	91 800
SO ₄ ²⁻	mg/L	428
PO ₄ ³⁻	mg/L	< 100
SiO ₂	mg/L	0.890
Mn	mg/L	20.0
Fe	mg/L	30.4
Al	mg/L	36.3
Na	mg/L	37 700
K	mg/L	20 000
Evaporation residue	mg/L	186 000
Suspended matter	mg/L	2 550

5. 実験結果と考察

5.1 実濃縮水運転

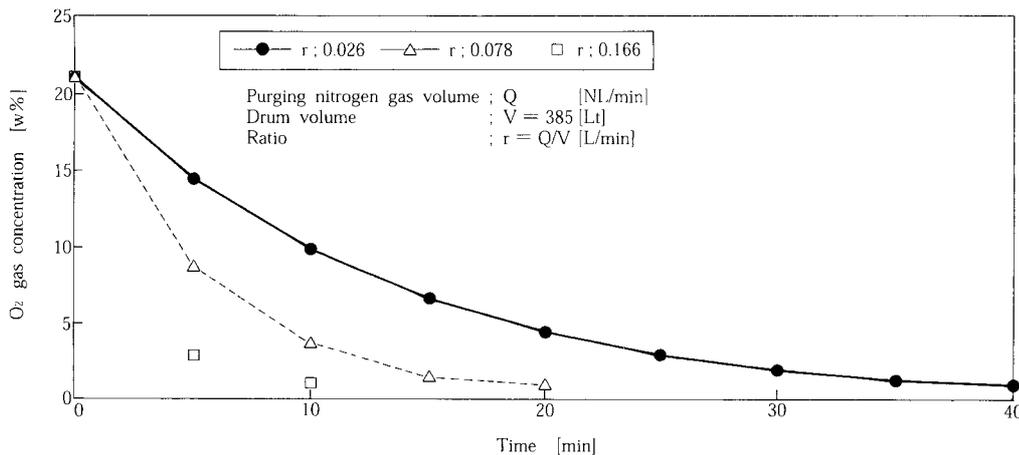
前報にて、工業塩より調合した模擬濃縮水を使った当実証装置の運転特性等を報告した。

本実験では、上記に替わり実濃縮水を使用した場合の運転状況等の確認を行った。

ハーゲンマイヤー法による DXNs の分解は加熱精製器内部を還元性雰囲気を保つ必要がある。

第 5 図は、当実験運転中の加熱精製器内に室温の N_2 ガスを供給した時の排ガス出口における酸素濃度を示す。

処理操作上では、実濃縮水は蒸発乾燥工程で気泡の発生及び突沸等による内容液または飛沫の排ガスライン等への混入や、蒸発乾燥工程終期の乾燥塩の処理容器内面及びスクレーパーへの固着現象があったが、何れも運転操作にて回避出来ることを確認した。



第 5 図 酸素濃度変化

Fig. 5 Relationship between purging time of N_2 gas and O_2 gas concentration

第 2 表 総括熱伝達係数

Table 2 Overall coefficient of heat transfer

Unit; $W/m^2 \cdot K$			
Evaporation and drying process		Heating up section in DXNs decomposition process	Cooling process
Sensible heat for liquid	Evaporation		
74	67	74	74

5.2 伝熱性能

第 2 表に本実証装置の実濃縮水による熱的性能を示す。

本実験条件時の測定値から算定した各処理工程の総括熱伝達係数 U は、 $67 W/m^2 \cdot K \sim 74 W/m^2 \cdot K$ となった。

5.3 DXNs の分解

第 6 図及び第 3 表は、乾燥塩中に含まれる DXNs 量 (TEQ ベース) を基準に、3 種類の分解温度における処理時間毎の精製塩中の DXNs 分解率を示す。

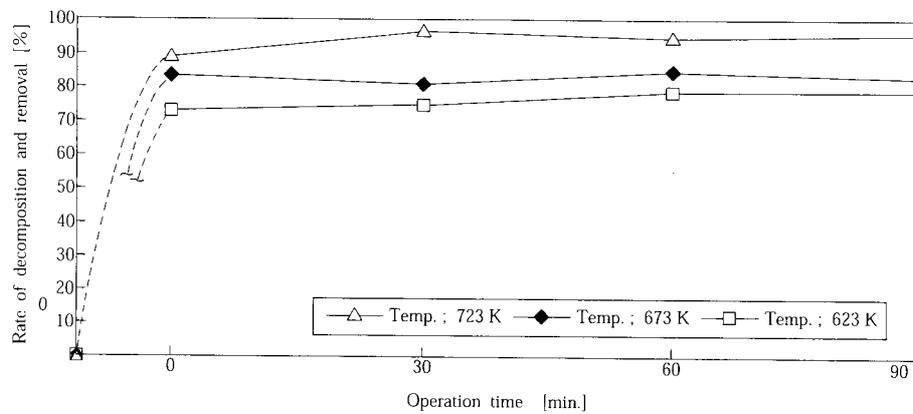
この乾燥塩とは、大気圧下で品種が $473 K$ まで加熱された固相の副生塩を意味する。

処理時間の起点 (0 分) は、乾燥塩が所定の分解温度に到達した時点を示す。

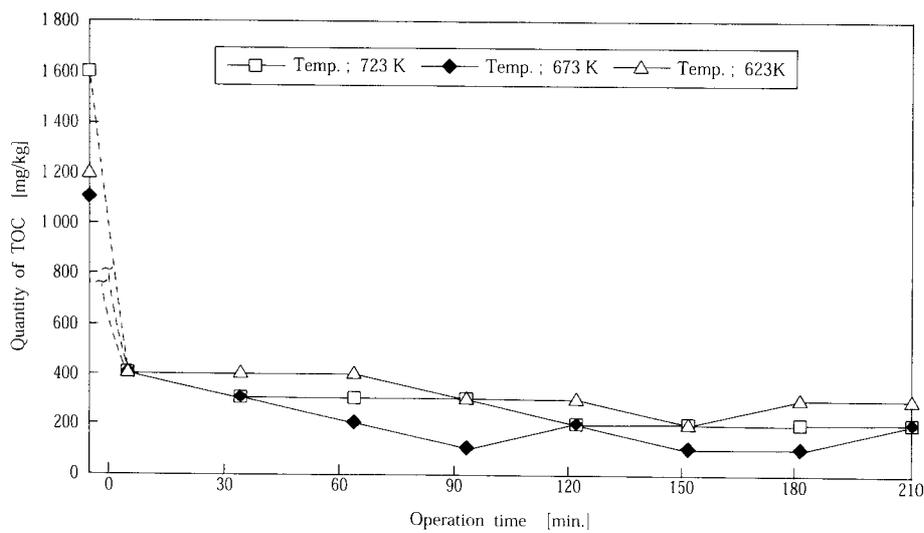
以後、経過時間が 30 分、60 分、90 分の値を示す。分解率を下記に示す。

第3表 精製塩のDXNs
Table 3 DXNs in refined salts

Decomposition Temperature	Dried salts (pg-TEQ/g)	Operation time			
		0 min.	30 min.	60 min.	90 min.
		(pg-TEQ/g / Decomposition rate (%))			
623K	16	4.4 / 73	4.1 / 74	3.5 / 78	3.4 / 79
673K	12	2.0 / 83	2.4 / 80	1.9 / 84	2.1 / 83
723K	16	1.8 / 89	0.6 / 96	0.9 / 94	0.7 / 96



第6図 DXNs分解率
Fig. 6 Relationship between rate of decomposition and removal for DXNs and operation time



第7図 精製塩中のTOC分解
Fig. 7 Relationship between quantity of TOC and operation time

分解率 (%)

$$= \frac{(\text{乾燥塩の DXNs 量} - \text{精製塩の DXNs 量})}{\text{乾燥塩の DXNs 量}}$$

×100

第6図によれば分解温度到達時点で分解率は高いレベルに達しており、時間経過に伴う変化は少ない結果になっている。

これより、DXNsの分解は初期段階で短時間のうちに進行し、かつ、処理時間への依存性があまり強くないといえる。

また、処理温度が高温ほど高い分解率を示している。

分解温度到達後、処理時間としては、30分程度で分解工程は終了すると言える。

5.4 TOCの分解

前項に引き続き同一の温度を維持しN₂の代わりに空気を注入してTOCの分解を行った。

第7図は、乾燥塩からの一連の工程をへて最終の精製塩までのTOC分解状況を示す。

処理時間とは、DXNs分解温度到達時点からの経過時間を示し、処理時間が90分までをDXNs分解工程、180分までをTOC分解工程を意味し、最後の30分は冷却工程を示す。

還元性雰囲気下であるDXNs分解工程で、精製塩に含まれるTOC成分の減少が見られるが、精製塩が黒灰色となった。

これは、低沸点TOC成分の揮散や残存する処理容器内の微量酸素又はTOC成分に包含する分子内酸素によって酸化が進行し、一部炭化したものと考えられる。

DXNs分解工程と同じ分解温度を維持し、空気

第4表 精製塩の組成

Table 4 The composition of the refined salts

Component	Unit; mg/kg
	Refined salts
Na	230 000
Cl	563 000
Ca	79 000
Mn	120
K	111 000
Al	100
Fe	250
Mg	2 900
SO ₄	9 800
NO ₃	600
PO ₄	400
SiO ₂	2 300
TOC	200

を注入するTOC分解処理で灰白色の精製塩が得られるが、この処理時間は第7図より60分程度で充分と思われる。

なお、濃縮水中のFe、Mn等をあらかじめ既存技術である水処理装置にて除去することにより、白色の精製塩を得ることが可能である。

5.5 精製塩の組成

DXNs及びTOCの分解温度を723Kにて処理した精製塩の主要成分を第4表に示す。

むすび

本実証実験にて、精製塩に含まれるDXNs及びTOCに関して工業塩レベルの精製が可能であることが確認できたが、今後、更に種々の濃縮水及び運転条件によるデーターの集積を行っていきたい。

[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) 中井寛ほか：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.1 (1999)，p.23

連絡先

中井 寛
技術開発本部
研究開発部
第3研究室
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail hr.nakai@pantec.co.jp

新開 敏雄
試作センター兼
気熱装置事業部
資源再生室
次長
TEL 078-232-8128
FAX 078-232-8067
E-mail t.shinkai@pantec.co.jp