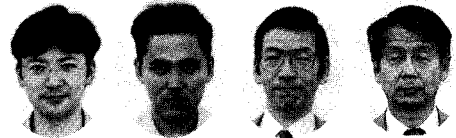


浸出水及び汚泥中のダイオキシン類処理

Treatment of Dioxins in Leachate and Sludge



(環)製品開発室
田路 明 宏
Akihiro Toji
児島 大
Dai Kojima
小林 哲 男
Tetsuo Kobayashi
牛越 健 一
Kenichi Ushikoshi

実験装置を用いて浸出水中のダイオキシン類の除去・分解処理システムの検討を行ってきた。この処理システムは逆浸透膜法(RO プロセス)による浸出水処理と加熱分解法による RO プロセスから生じる凝集沈殿汚泥と濃縮水の乾燥固化物の分解処理とからなる。RO プロセスでは、ダイオキシン類を99%除去し、加熱分解法では、汚泥中のダイオキシン類を88%、乾燥塩中のダイオキシン類を99%分解処理できることが実験結果として得られた。これらの処理結果はダイオキシン類の排出規制を十分に満足させるものであった。

A new treatment process to remove and decompose dioxins in leachate from a landfill site was developed through experiments using pilot units. This process consists of an reverse osmosis membrane process (RO process) for leachate treatment and a burning decomposition process for both sludge from pre-treatment like coagulation/sedimentation and dried salts from concentrate generated from the RO process.

Based on our experiments, the RO process removed 99% of dioxins in leachate and the burning decomposition process decomposed 88% of dioxins in sludge and 99% of that in dried salts from concentrate. These results completely complied with the latest Japanese effluent standards.

Key Words :

浸出水処理

leachate treatment

逆浸透膜

reverse osmosis membrane

加熱分解

burning decomposition

ダイオキシン類処理

dioxins treatment

まえがき

わが国における一般廃棄物最終処分場の残余年数は非常に短くなってきており、その延命策として廃棄物のリサイクル、埋立容量の減溶化を目的とした焼却処理が進められている一方、周辺環境への影響を懸念する周辺住民の意向は、大変厳しいものになってきている。浸出水処理水質に関しては、水質汚濁防止法による排水基準等が定められているものの、

実際はその基準値では満足されず、自治体、住民の要請によりさらに上乘せした水質が運用され、水道水または天然の清水に等しい水質であることを要求されることが多くなってきている。

さらに2000年1月15日からは、ダイオキシン類特別措置法の施行によりダイオキシン類が排出基準に加えられ、浸出水中のダイオキシン類(以下 DXNs と略称する)の除去が求められることとなった。

DXNs に関する排出基準値として、10 pg-TEQ/L、環境基準値として1.0 pg-TEQ/L、また、土壌に関する環境基準値は1000 pg-TEQ/g、要観察値を250 pg-TEQ/g としているが、環境保全への強い関心の高まりによりさらに厳しい処理目標が要求されつつある。

当社では、処分場浸出水中の DXNs 処理技術として、平膜タイプの逆浸透膜装置 (DT モジュールシステム) による浸出水中の DXNs 分離除去技術を数年にわたり実証試験を行い²⁾、1999年4月より本システムを採用したコマーシャルプラントの実運転を開始している¹⁾。また、RO プロセスにおいて二次的に発生する前処理凝集沈殿汚泥及び濃縮水に含まれる DXNs に関し、加熱還元分解法 (ハーゲンマイヤー法) による固形物中の DXNs 分解技術として実験的検証を行ってきた。

ここでは、DT モジュールシステムによる実証試験及び実稼働中の DXNs の除去性能ならびに加熱還元分解法による汚泥と乾燥塩中の DXNs 分解処理試験性能について報告する。

1. 浸出水中の DXNs 処理フロー

第1図に DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置による浸出水中の DXNs 処理全体フローを示す。

本プロセスでは浸出水中の DXNs は、前処理である凝集沈殿処理された後、RO 膜にて処理される。前処理から排出される凝集沈殿汚泥及び RO 膜処理から排出される濃縮水は、蒸発固化装置にて乾燥した後、加熱還元分解装置にて DXNs を分解処理され無害化される。

2. RO 膜による DXNs 処理

浸出水中の DXNs は RO 膜の分離特性上、分子レベルの分離が可能であり、その分画分子量は数十～数百であることから、分子量が300程度の DXNs の分離は可能となる。ここでは、実浸出水を用いた実証試験結果と実稼働を開始した茨城県における本システムによる DXNs の除去性能を報告する。第1表に DT モジュールシステムの膜モジュール仕様を示す。

2.1 実証試験装置及び実施概要

実証試験として2箇所の実浸出水を用いた。実施設の設備フローの概要を第2図に示す。

1) 試験1 実証試験装置 (Y 処分場)

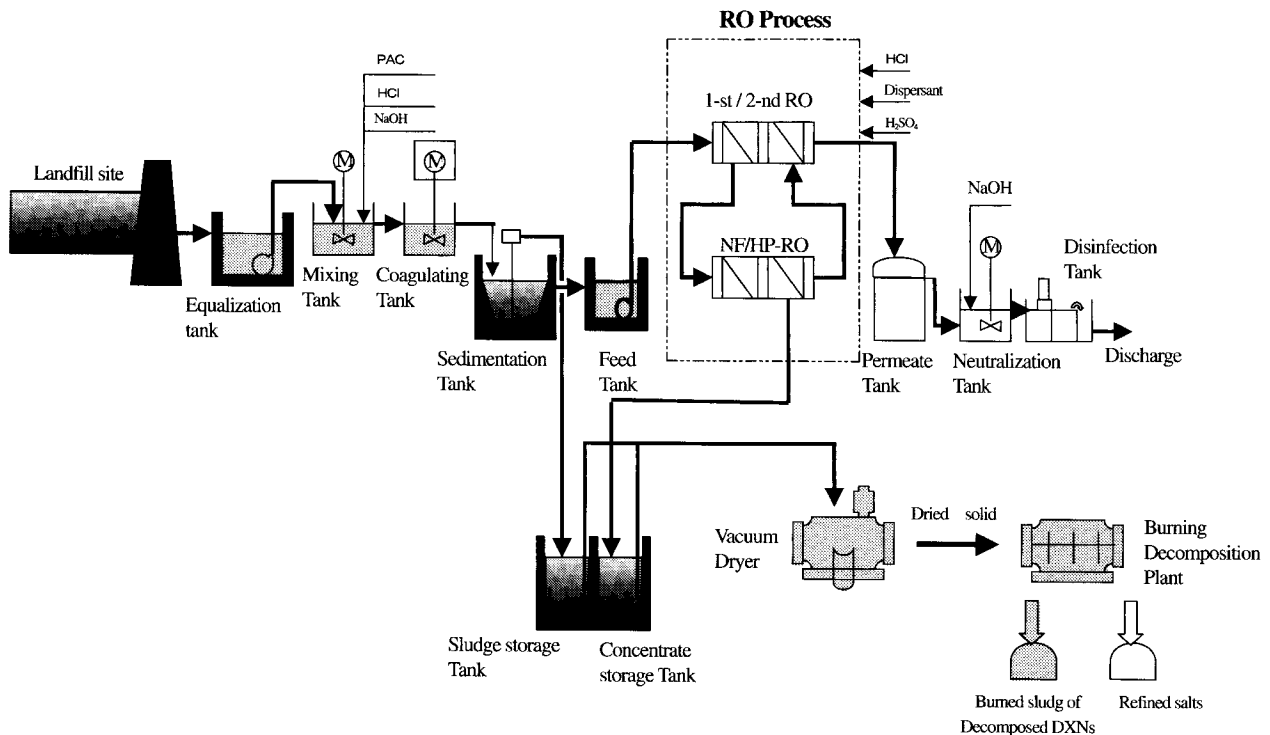
処理量：30 m³/日

回収率：90～95%

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO 装置：1 段目 RO + 2 段目 RO

濃縮 RO 装置：NF + 高圧 RO



第1図 浸出水処理プロセスフロー

Fig. 1 Flow Diagram of Leachate Treatment Process

2) 試験2 実証試験装置

(淡河環境センター：神戸市)³⁾

処理量：12 m³/日

回収率：70～90 %

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO装置：1段目RO+2段目RO

3) 実施設 (クリーンパーク・きぬ：茨城県)

処理量：70 m³/日

回収率：80～95 %

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO装置：1段目RO+2段目RO

濃縮RO装置：NF+高圧RO

濃縮水処理装置：蒸発固化装置

2.2 DXNs 除去性能結果

第2～第4表に試験1, 2及び実施設におけるDXNsの処理結果を示す。試験1では、原水中のDXNsが2.3～1.4 pg-TEQ/Lに対して、処理水では0.052～0.0052 pg-TEQ/Lと99.6～99.8%の除去率が得られた。試験2では、原水中のDXNsが

2.08 pg-TEQ/L, 内溶解性DXNsが0.24 pg-TEQ/Lであったが、処理水では0.00027 pg-TEQ/Lと溶解性のDXNsについてもRO膜にて除去できた。実施設での結果についても、原水のDXNsが2.35 pg-TEQ/Lに対して処理水で0.00049 pg-TEQ/Lと99.9%以上の除去率が得られた。

3. 凝集沈殿汚泥中および濃縮水中のDXNs 処理

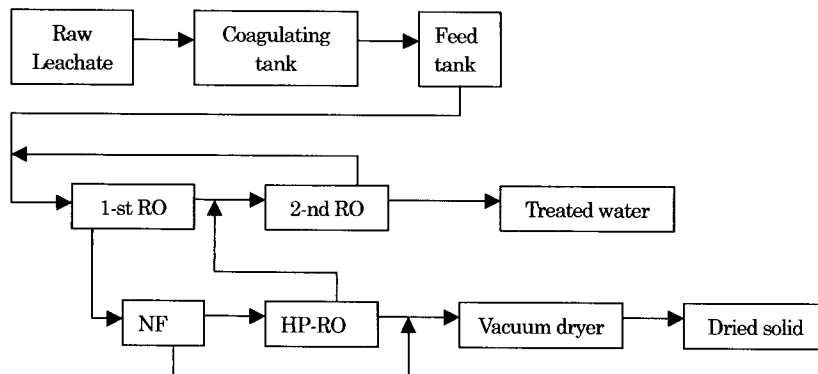
一般的にDXNsは水に溶けにくい性質をもっており、浸出水処理の場合、凝集沈殿処理を行うことにより原水中のDXNsの大部分は汚泥とともに排出される。DTモジュールシステムを用いた浸出水処理設備においても、前処理として凝集沈殿処理装置を設置する場合、これら汚泥中にDXNsは取り込まれることが予想される。

また、RO膜にて浸出水を処理した場合、処理水は水道水基準を満たすほどの環境を汚染することのない清水となって放流されるが、処理水とは別に一部濃縮水が出される。この濃縮水中には浸出水中の

第1表 ROモジュールとNFモジュールの仕様

Table 1 Specification of the RO modules and NF module

	RO modules (3 types)			NF module
Type of module	Reverse osmosis			Nanofilter
Configuration	Plate and frame			Plate and frame
Maximum rated operating Pressure	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	4.0 MPa
Dimensions (3 types)	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	
Diameter (mm)	226	222	250	123
Length (mm)	1 200	1 200	1 150	2 250
Membrane area	7.6 m ²	7.6 m ²	9.1 m ²	5.0 m ²
Operating Temperature	5-35 degree			5-35 degree
Material	Membrane: Polyamide			Membrane: Polyamide
	Disk : ABS			Disk : ABS
	Casing :			Casing : SUS
	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	
	FRP	SUS	SUS	



第2図 実設備フロー(クリーンパーク きぬ)

Fig. 2 Flow Diagram of Commercialized Plant

第2表 試験1のDXNs分析結果

Table 2 Analytical data of dioxins for examination-1

Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/L)	(pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	2.3~14	0.052~0.0052	99.6~99.8

第3表 試験2のDXNs分析結果

Table 3 Analytical data of dioxins for examination-2

Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/L)	(pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	1.73	0.00013	99.9
Coplanar PCBs	0.45	0.00014	
Total	2.08	0.00027	

第4表 実設備のDXNs分析結果

Table 4 Analytical data of dioxins for Commercializer Plant

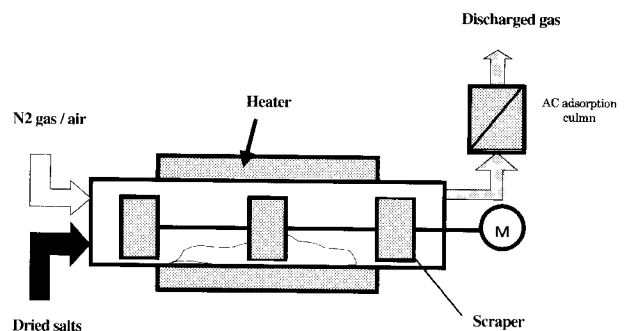
Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/L)	(pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	2.2	0.00030	99.9
Coplanar PCBs	0.15	0.00019	
Total	2.35	0.00049	

有機成分 (TOC, BOD など), 塩類, 汚染物質である有機塩素化合物などが濃縮されることとなり, DXNs についても濃縮水中に分離除去され移行することが予想される。濃縮水の処理に関しては, 埋立地返送法, 固化法, 焼却法, 有価物回収法等考えられるが⁵⁴⁾, クローズド化したシステムを構築するといった観点から, 濃縮水を乾燥固化及び無害化した後, 副生塩を工業塩等として再利用することがもっとも望ましいといえる⁵⁵⁾。

これら汚泥中の DXNs および RO 膜濃縮水乾燥塩中の DXNs の処理として加熱還元分解法 (ハーゲンマイヤー法) による調査・実証試験を行ってきた。

3.1 加熱分解試験装置

第3図に加熱分解試験装置の概略図を示す。本装置は, 汚泥及び乾燥塩中の有機成分を加熱分解した後, 窒素ガスを吹き込みながら所定の温度まで加熱し, その後還元雰囲気を保持しながら有機塩素化合物を還元分解し, 所定の温度まで冷却することによって DXNs を分解処理する方法である。本技術は汚



第3図 加熱分解試験装置概略図

Fig. 3 The Drawing of The Burning Decomposition Test Equipment

泥及び乾燥塩中の金属塩の触媒作用で比較的低温で DXNs が分解できることを特長とする。

1) 試験装置仕様

装置名称: 加熱分解試験装置

装置形式: 横型回転円筒型

寸法: 内径100 mm×長さ350 mm

加熱方式: 電気ヒーター方式

2) 試験条件

凝集汚泥の加熱分解試験では、高濃度 DXNs 含有汚泥を想定し外添 DXNs 濃度を高くして、空気雰囲気での加熱酸化分解と窒素雰囲気での加熱還元分解の2方式を比較検討した。濃縮水乾燥塩の加熱分解試験では、有機物の加熱酸化分解後に加熱還元分解を行った。

試験1 (凝集汚泥の分解)

①RUN 1

加熱温度: 400℃
 通風量: 1.0 NL/分
 通風ガス: 空気
 加熱通風時間: 1時間
 DXNs外添濃度: 1.0 ng-TEQ/g

②RUN 2

加熱温度: 400℃
 通風量: 1.0 NL/分
 通風ガス: 窒素
 加熱通風時間: 1時間
 DXNs外添濃度: 1.0 ng-TEQ/g

試験2 (濃縮水乾燥塩の分解)

酸化分解加熱温度: 600℃
 還元分解加熱温度: 450℃
 通風量: 3.0 NL/分
 酸化分解通風ガス: 空気
 還元分解通風ガス: 窒素

加熱通風時間: 各1時間

DXNs 外添濃度: 26 pg-TEQ/g

3.2 DXNs 分解性能結果

1) 凝集汚泥中の DXNs 分解

第5表に汚泥中の DXNs 分解試験の結果を示す。RUN1では、加熱時に空気を通風し酸化条件下での DXNs の挙動を調査した。この結果、原汚泥中の DXNs 濃度が 1316 pg-TEQ/g に対して、分解処理汚泥では 967 pg-TEQ/g、分解除去率で 26.7%とほとんど分解ができなかった。一方、加熱時に窒素ガスを通風した RUN2 では、原汚泥 1316 pg-TEQ/g に対して、分解処理汚泥で 159.8 pg-TEQ/g と 87.9%の分解除去率が得られた。この結果から、加熱時に窒素ガスなどにて還元雰囲気とすることが、DXNs の加熱分解法における基本条件であること、及び、400℃といった比較的低温においても還元雰囲気とすることにより、汚泥中の DXNs 分解が可能であることが確認でき、DXNs の分解除去技術として、加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)が有効であることが確認できた。

2) 乾燥塩中の DXNs 分解

第6表に乾燥塩中の DXNs 分解試験の結果を示す。乾燥塩中の DXNs 濃度 26 pg-TEQ/g に対して、精製塩では 0.01 pg-TEQ/g と 99.9%以上の分解除去率を得ることができた。乾燥塩中の DXNs についても加熱還元分解法にて分解が可能であるこ

第5表 汚泥中の DXNs 分析結果

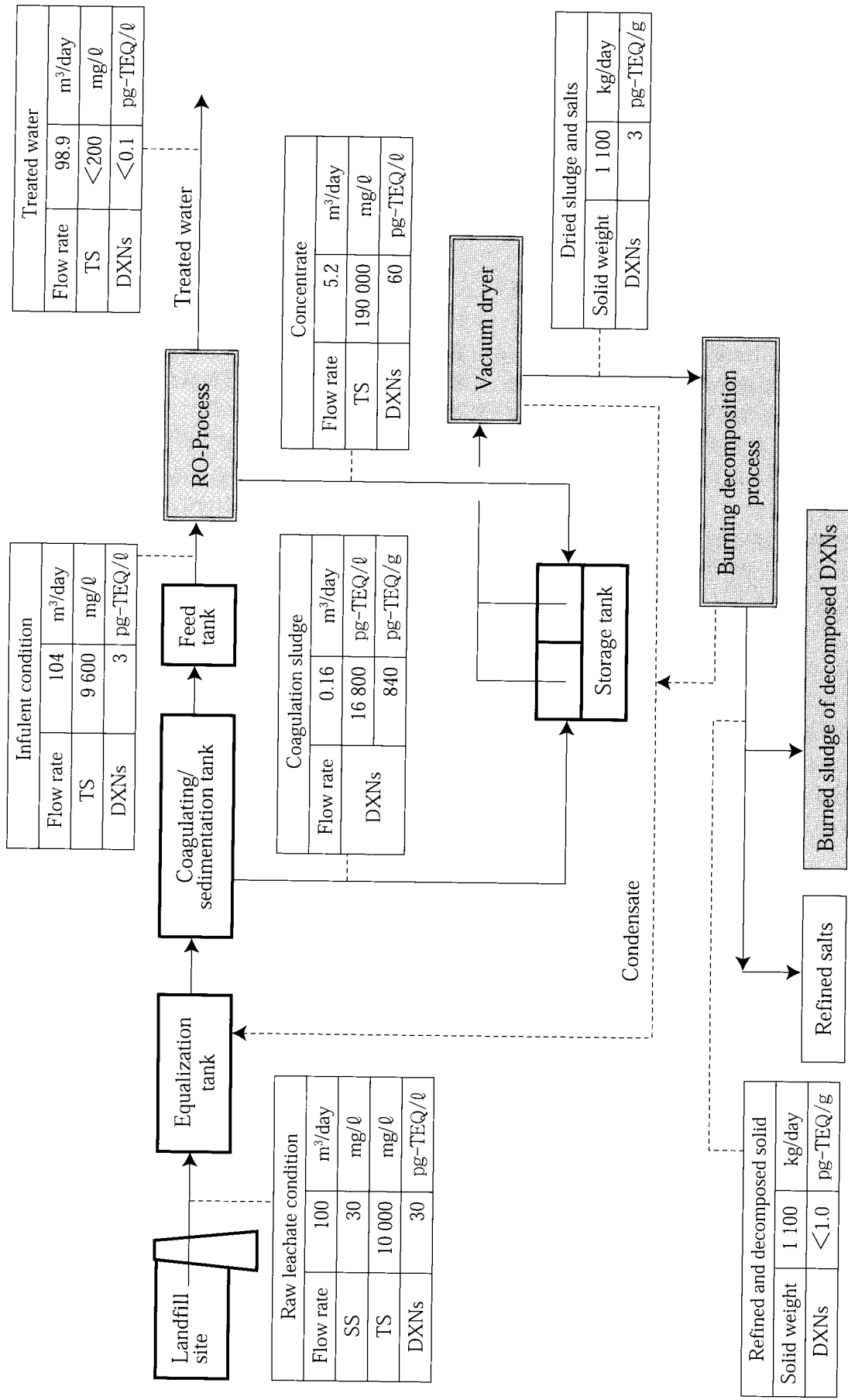
Table 5 Analytical data of dioxins in sludge

Units	Raw sludge	Decomposed sludge	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/g)	(pg-TEQ/g)	(%)
[RUN 1]			
PCCDs+PCDFs	1300	920	26.5
Coplanar PCBs	16	42	
Total	1316	967	
[RUN 2]			
PCCDs+PCDFs	1300	150	87.9
Coplanar PCBs	16	9.8	
Total	1316	159.8	

第6表 乾燥塩中の DXNs 分析結果

Table 6 Analytical data of dioxins in dried salts

Units	Raw salts	Decomposed salts	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/g)	(pg-TEQ/g)	(%)
PCCDs+PCDFs	26	0.01	>99.9



第4図 浸出水処理におけるDXNs物質収支
 Fig. 4 A material balance sheet of Dioxins in The Reachate treatment

とが確認できた。

4. 浸出水処理における DXNs 物質収支

これまでの実験結果から浸出水中の DXNs を前処理である凝集沈殿処理及び RO 膜処理にて分離除去し、これら処理の過程で発生する汚泥及び濃縮水中の DXNs を乾燥後、加熱還元分解法にて分解することにより、浸出水中の DXNs 処理が可能であることが確認できた。実際の処分場における浸出水に含まれる DXNs 除去・分解処理方式として、DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置を適用した場合の DXNs の物質収支モデルを検討した。

第 4 図に浸出水の DXNs 物質収支モデルを示す。ここでは、一般の管理型最終処分場における平均的浸出水を想定し、また、DXNs 濃度を 30 pg-TEQ/L と仮定した。モデル収支において、DT モジュールシステムにより処理水は 0.1 pg-TEQ/L 以下となり、汚泥及び濃縮水として分離除去された DXNs は加熱還元分解装置にて 1.0 pg-TEQ/g 程度まで処理されることが予想でき、浸出水中の DXNs 処理が可能となることが示された。

収支モデルからわかるように、浸出水中の DXNs 濃度が低い場合、濃縮乾燥塩及び乾燥汚泥の合計固化物中の DXNs 濃度は数 pg-TEQ/g 程度となり、土壌の環境基準値よりかなり低い値となることが予想できる。しかしながら、負の遺産というべき DXNs を残すことを避け、環境保全の立場から分解処理まで行うことが望ましいといえる。

む す び

実証試験装置及び実施設での DXNs 除去・分解性能結果から次のことを確認することができた。

- 1) 浸出水中の DXNs は、DT モジュールシステムを適用することにより、処理水では 0.1 pg-TE

Q/L 以下と高い除去率が得られる。

- 2) 前処理である凝集沈殿汚泥及び RO 膜濃縮水中に含まれる DXNs は、加熱還元分解法（ハーゲンマイヤー法）により分解処理が可能である。
- 3) DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置を組み合わせることにより、放流水はもちろん汚泥等についても DXNs を系外に排出することなく、処理場内にて分解処理が可能である。

当社では、濃縮水の乾燥塩類を加熱分解精製することにより、工業副生塩としての再資源化の実用化試験を試みてきている。DXNs などの環境汚染物質の処理システムと併せて、環境保全の立場から循環型社会への廃棄物処理技術へと発展すべく研究開発に取り組んでいく。

なお、当社はチュービンゲン大学の Hagenmaier 教授より、水処理系から排出される汚泥及び塩類、廃棄物、土壌における DXNs の加熱還元分解法による分解技術の特許使用権の許諾を受けており、今後とも実用化技術として社会貢献できるように努力を重ねていく所存である。

[参考文献]

- 1) 植松一也：神鋼パンテック技報，Vol.43. No.1 (1999) p.82
- 2) 田路明宏ほか：逆浸透膜を用いた浸出水処理，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.329
- 3) 中道民広ほか：山間処分地の水質変化とその対策，第21回全国都市清掃研究発表会論文集，(2000)，p.304
- 4) 花嶋正孝ほか：埋立地浸出水の膜処理に伴う濃縮水処理対策について，第18回全国都市清掃研究発表会論文集，(1997)，p.233
- 5) 花嶋正孝ほか：浸出水膜濃縮水からの工業塩回収技術の開発，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.332

連絡先

田路明宏 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail a.toji@pantec.co.jp

児島大 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail d.kojima@pantec.co.jp

小林哲男 環境装置事業部
(工学博士) 製品開発室
担当次長
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail tt.kobayashi@pantec.co.jp

牛越健一 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 製品開発室
担当部長
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail k.ushikoshi@pantec.co.jp