

| 目次 | CONTENTS |
|---|--|
| 1 <巻頭言> 生物に学ぶ —生命体アルゴリズムのデータベース— | |
| 2 SED 法による低濃度 PCB 汚染柱上トランスの処理 | Decontamination of low PCB contaminated transformers by means of SED Process |
| 8 りん除去回収プロセスの紹介 | Phosphorus Removal and Recovery Process |
| 14 ハイブリッド BCF の紹介 | Hybrid BCF |
| 20 大規模浄水処理向け浸漬型精密ろ過膜装置の紹介 | Introduction of submerged microfiltration system for large-scale drinking water treatment |
| 26 超臨界水酸化実証実験プラントによる余剰汚泥酸化分解実験 | Excess sludge decomposition test using the demonstration plant by supercritical water oxidation (SCWO) |
| 32 促進酸化法による有機塩素化合物の分解 | Decomposition of Organic Chlorine Compounds with Advanced Oxidation Process |
| 40 翼加熱型 SV ミキサーの開発 | Development of SV MIXER with the heated screw impeller |
| 46 超微細気泡散気装置 "PABIO Flex" | Fine-bubble diffuser system "PABIO Flex" |
| 50 高効率水中攪拌エアレーター "PABIO Mix" | High Efficiency Submerged Aerator "PABIO Mix" |
| 54 超臨界二酸化炭素洗浄装置 Rotowasher™ | Precision parts cleaning system "Rotowasher™" using super critical carbon dioxide |
| 58 DT モジュールシステムによる埋め立て処分場浸出水処理施設の実績紹介 —処理水の再利用型施設— | Leachate Treatment and Re-use with DT-Module System |
| 65 豊田ケミカルエンジニアリング(株)向けダイオキシン類除去設備 DMAX システムの実績紹介 | An DMAX system (removal of dioxins) for Toyota Chemical Engineering Co., Ltd. |
| 71 TECHNICAL NOTE 吸着について | Adsorption |

生物に学ぶ —生命体アルゴリズムのデータベース—



広島大学大学院先端物質科学研究科

教授 大竹 久夫

Hisao Ohtake

あらゆる工学分野において、「困ったら生物に学べ」が、いま合言葉となりつつある。21世紀はバイオと情報技術の時代とも言われ、バイオインフォマティクスという新しい研究分野も登場してきた。しかし、生物から何をどう学べばよいのか、その指針となるような工学理論はまだない。今のところ技術者たちは、試行錯誤を繰り返しながら、生物の優れた機能を模倣しているに過ぎない。筆者は、生物システム（以降生命体と呼ぶ）を機能させているルールのひとつひとつを、アルゴリズム（方法と手順）の流れ図に書き表し、そこから発想して様々な工学的問題を解く、新しい工学理論を構築したいと考えている。すなわち、生命体からアルゴリズムを抽出し、それと等価なアルゴリズムによって、人工物を設計したり難題の解決策を考えようという発想である。生命体は、35億年にわたる厳しい生存競争の中で、多数の独創的なアルゴリズムを開発してきた。もちろんそのアイデアには特許などない。したがってもし、生命体アルゴリズムのデータベースが構築されれば、きっと人類共通の知的財産となることだろう。偉大な物理学者湯川秀樹博士は、その著「私の創造論」の中で、模倣と類推こそ独創的なアイデアを生む原動力であると語っている。生命体アルゴリズムのデータベースを構築するということは、取りも直さず独創的なアイデアを生むための知的資源を整備することを意味する。技術者は、難題に直面したり新しいものづくりのアイデアが枯渇した時に、生命体アルゴリズムのデータベースを活用すればよい。ただし、生命体からヒントを得たとしても、それから先は技術者が自由にものを考えてよい。生命体からアイデアを頂戴したからと言って、いつまでも生命体にこだわる必要などどこにもない。生命体のアルゴリズムそのものは、生命体から忠実に読み取らねばならないが、ものづくりのための材料や問題解決の手段などには、技術者には無限の自由度が与えられている。生物から学ぶものづくりには、データベースを上手に利用する技術と、得られたヒントから新しいアイデアを発想できる工学的創造性が必要だろう。もちろん生命体アルゴリズムのデータベースなど、まだ世界のどこにも存在していない。生命体アルゴリズムのデータベースの構築は、独創的なアイデアを生むための知的資源の整備を意味するが、このデータベースそのものもまた、世界のどこにもない独創的な知的産物であるのだ。

SED 法による低濃度 PCB 汚染柱上トランスの処理

Decontamination of low PCB contaminated
transformers by means of SED Process



(技)第1研究開発部第2研究室
加藤 治
Osamu Kato
小西 嘉雄
Yoshio Konishi
西村 裕太
Yuta Nishimura
川井 隆夫
Takao Kawai

低濃度 PCB に汚染された20 kVA 柱上トランスを構成する部材を溶媒抽出分解法で処理基準値以下に洗浄できた。さらに、本法で絶縁紙などの油含浸部材が日本の処理基準に合った PCB レベルに処理できることを確認した。この実験には神鋼パンテック研究所に設置した実験プラントを使用し、作業環境の安全性が十分に確保されていることを確認した。

Shinko Pantec has actually confirmed by means of solvent extraction and decomposition process (SED process) that 20 kVA Pole Transformer parts contaminated with low concentration PCB have been decontaminated to lower than PCB removal criteria of Japan. We have also confirmed that the porous materials impregnated with oil such as insulating paper can be decreased the PCB level to adopt the Japanese PCB removal criteria. The test plant installed at Shinko Pantec laboratory was used for this experiment. It was clarified that the safety measurements of the atmospheric condition of the working area during the experiment has been fully maintained.

Key Words :

柱上トランス
溶媒抽出分解法
処理基準
作業環境

Pole Transformer
Solvent extraction and decomposition process
PCB removal criteria
Working environment

まえがき

1989年、約400万台もの柱上トランスが50 ppm以下の PCB に汚染されていることが判明し¹⁾、保管が義務づけられ今日に至っている。しかし、容器の腐食など保管リスクが高まりつつあり、処理技術の開発とともに処理基準の策定が行われ、1998年、処理油ならびに PCB 汚染物中の廃プラスチック類及び金属類の処理基準が告示された。

これらの進展を受け、厚生省は今後10年間で PCB の全廃を検討している²⁾が、現在のところ、低濃度 PCB 汚染油処理が端緒につこうとしたところである。だが、コンデンサは受電設備機器のため小口保有者が多く、年数の経過とともに散逸が著しく、社会的問題となっており、処理のあり方が注目されている。

当社は、1998年、溶剤抽出分解法 (SED 法) を

開発し³⁾、高濃度 PCB に汚染されたトランス、コンデンサを処理基準値以下に洗浄できることを実証した⁴⁾。

本法では洗浄剤としてパークロロエチレン (PCE) を用いるが、本剤は安価であるだけでなく、化学的安定性が高く、長期にわたり蒸留再生利用が可能であること、比熱、蒸発潜熱共に小さく加熱、蒸留等にかかるエネルギー消費が少ないこと、労働衛生面での安全性が高く、普及していること等の特徴がある。

当社では、実試料を用いた検討を行うため研究所にベンチ設備を建設し、設備概要については既に報告した⁵⁾。

今回、ベンチ設備を用いて低濃度 PCB 汚染柱上トランスの洗浄を行い、良好な結果が得られたので、報告する。

1. 実験設備ならびに試料

実験には研究所に設置の試験設備ならびに実機使用済み柱上トランスを用いた。

1.1 実験設備⁵⁾

実験設備は汚染機器を扱うためのグローブボックス及び一次洗浄装置、二次洗浄装置を備えた2階建て設備であり、設備全体として吸排気を完全制御している。

一次洗浄装置は溶剤蒸気洗浄が可能で、0.7 m³ の洗浄容積を有し、最大225 L の溶剤を加熱できる。

二次洗浄装置は銅、紙、小物部品等を浸漬洗浄する洗浄装置である。本装置は溶剤の温度及び攪拌強度を任意に設定できるだけでなく、胴部に紙回収部を備えており、比重差により紙を回収できる。

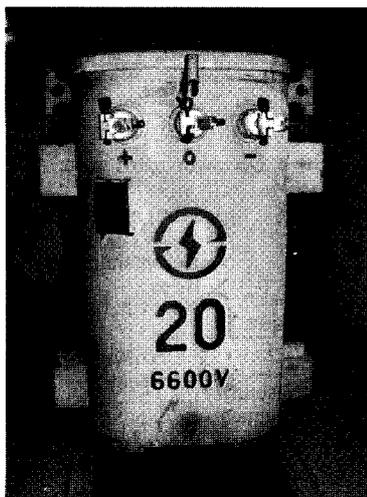


写真 1 20 kVA 柱上トランス外観
Photo.1 20 kVA Transformer

1.2 試料

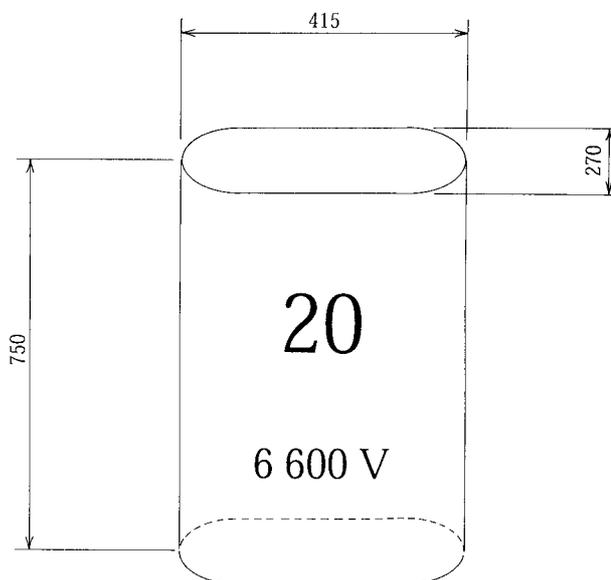
使用済みの20 kVA 柱上トランス (愛知電機株式会社製) を2台用いた。残留油中の PCB 濃度はそれぞれ8.97 ppm, 0.72 ppmであった。柱上トランスの外観及び外形寸法をそれぞれ写真1, 第1図に、構成部品及び重量, 重量比を第1表に示す。コア (写真2, 第2図) はワニス含浸タイプで、コイル (写真3) と鉄心 (写真4) から構成されている。

2. 実験方法及び分析項目

2.1 実験方法

洗浄フローを第3図に示す。

柱上トランスは解体作業における作業者の安全確保ならびに工具や手袋などへの二次汚染を極少にするため、まず、蓋を取り外し、一次洗浄装置内で溶



第1図 20 kVA 柱上トランス外形寸法 (単位: mm)
Fig. 1 Dimensions of 20 kVA Transformer

第1表 柱上トランス構成部品及び重量, 重量比
Table 1 Composition of Sample

| Parts | Weight [kg] | Rate [wt %] |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Vessel | 25.0 | 22.7 |
| Lid | 3.0 | 2.7 |
| Core | 48.0 | 43.6 |
| Copper wire | 24.0 | 21.8 |
| Insulating paper | 3.0 | 2.7 |
| Wood | 0.2 | 0.2 |
| Insulators | 2.8 | 2.6 |
| Bolts, nuts, lugs and other parts | 4.0 | 3.7 |
| Total | 110.0 | 100.0 |

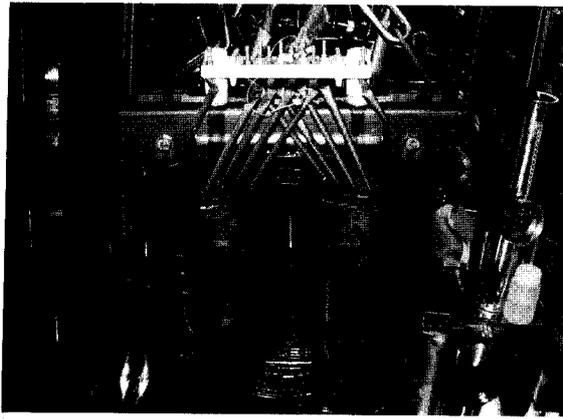
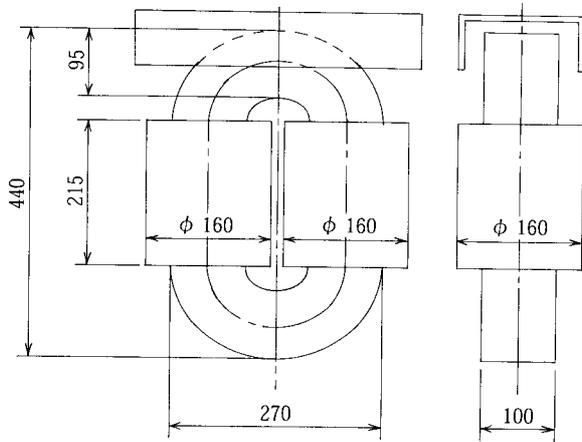


写真 2 コア外観
Photo.2 Core Coil Assembly



写真 3 コイル断面
Photo.3 Section of Coil



第 2 図 コア外形寸法 (単位 : mm)
Fig. 2 Dimensions of Core Coil Assembly

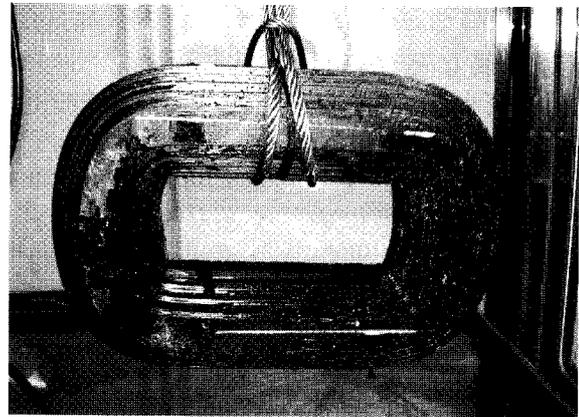
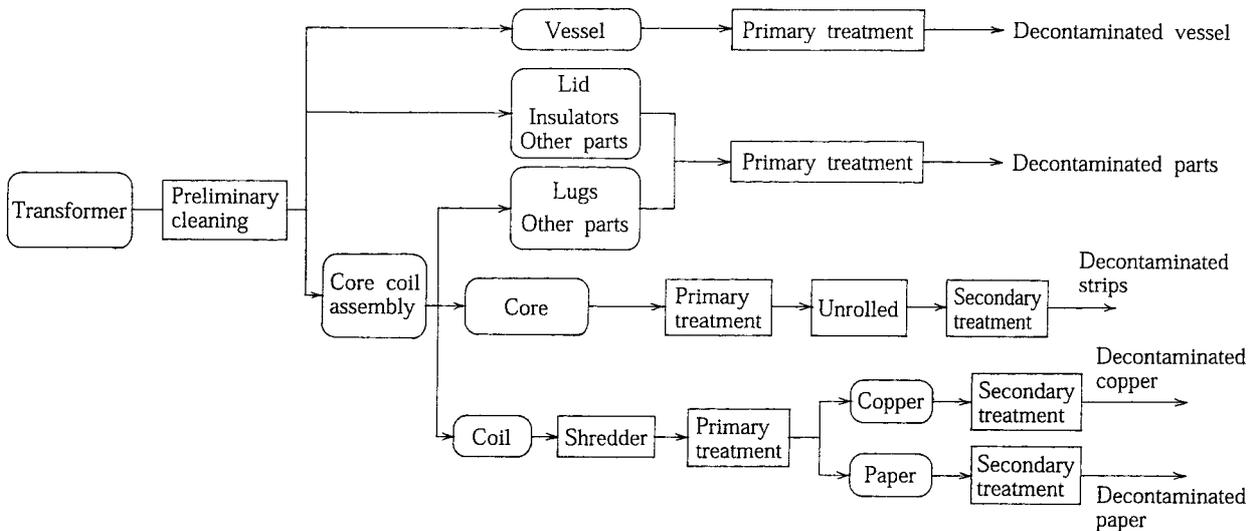


写真 4 鉄心外観
Photo.4 Core



第 3 図 洗浄フロー
Fig. 3 Flow Diagram of Treatment

剤蒸気による予備洗浄を実施した。この後、容器、碍子などの部品、コイル及び鉄心に解体分類し、それぞれ洗浄した。

洗浄溶剤は一次洗浄、二次洗浄共にパークロロエチレン（PCE）を使用し、洗浄毎に蒸留を行い再利用した。

実験中に設備内外の大気試料を採取し、PCB濃度を分析し、作業環境に及ぼす影響を調査した。

2.1.1 容器及び蓋、碍子等小物部品

容器は開口部を下に向け、一次洗浄装置内で洗浄した。

予備洗浄後、解体した蓋・碍子・小物部品は洗浄カゴに入れ一次洗浄装置内で洗浄した。

蒸気洗浄は試料が溶剤の沸点（121℃）到達時を終了とした。洗浄後は洗浄装置内を減圧し、試料を乾燥した。

2.1.2 鉄心

鉄心はワニスに覆われた積層状態（塊）で一次洗浄装置内で洗浄と乾燥を行った後、解体及び切断を行い、長さが1m程度に分割して洗浄カゴに入れ、再度洗浄と乾燥を行った。

2.1.3 コイル部材（銅及び絶縁紙）

コイル及び、絶縁紙で被覆されたリード線は破砕機で約50mm以下に破砕後、全量を二次洗浄装置に投入した。

約70Lの溶剤を用い30分間攪拌洗浄と同時に絶縁紙と銅の分離を行った。洗浄済み溶剤を蒸留再生装置へ移送し、紙回収部から絶縁紙を回収した。

洗浄装置内に残置した銅線チップに対し再度溶剤

を約70L加え、常温で30分間攪拌した。所定時間経過後洗浄装置から取り出し、ドラフト内で乾燥した。

回収した絶縁紙は、乾燥重量約300gをSUS金網製容器に入れ、約70Lの溶剤中で洗浄した。

1回の洗浄時間は30分とした。所定時間経過後、試料を採取して、溶剤の入れ替えを行い、これを計2回繰り返して絶縁紙中のPCB濃度の変化を調査した。

2.2 分析項目及び試料採取方法

第2表に、分析試料の採取工程を示す。

分析試料の採取方法及び全PCBの定量方法は「特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に従った。

容器、蓋、碍子は、拭き取り試験法を適用した。ただし、部材の面積が小さいため、拭き取り面積は100cm²とした。小物部品、銅、絶縁紙は部材採取を適用した。

作業環境大気試料の採取は実験設備の最大稼働時、つまり、一次洗浄装置と二次洗浄装置を同時に稼働させた状態で設備内外の排気ガスを捕集し、試料とした。

3. 結 果

3.1 洗浄結果

洗浄結果を第3表に示す。

容器内部側面のPCB付着量は洗浄前にもかかわらず処理基準値（0.1μg/100cm²）以下であった。予備洗浄後、コアを取り外し、容器内部の底面から試料を採取した結果、それぞれ0.68μg/100cm²、0.19μg/100cm²であったが、一次洗浄後、共に定

第2表 分析の対象及び採取工程

Table 2 Sampling Point for The Assessment of PCB Cleaning

| Sampling | Before treatment | After preliminary cleaning | After primary treatment | After secondary treatment | After tertiary treatment |
|-------------------------------------|------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| ・ Vessel | | | | | |
| Side wall | ○ | ○ | ○ | | |
| Bottom surface | | ○ | ○ | | |
| ・ Lid | ○ | | ○ | | |
| ・ Insulators | | ○ | ○ | | |
| ・ Bolts, nuts, lugs and other parts | | ○ | ○ | | |
| ・ Core | | | | | |
| Surface of core | | ○ | ○ | | |
| Surface of steel strip | | | ○ | ○ | |
| ・ Copper wire | | ○ | ○ | ○ | |
| ・ Insulating paper | | | ○ | ○ | ○ |

第 3 表 洗浄結果
Table 3 Results of Treatment

| Part | Treatment | Sampling | Sample 1 | Sample 2 |
|--|----------------------------|----------------|----------|----------|
| Vessel*1 [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | Before treatment | Side wall | 0.03 | N.D.*3 |
| | After preliminary cleaning | Side wall | N.D.*3 | N.D.*3 |
| | | Bottom surface | 0.68 | 0.19 |
| After primary treatment | Side wall | N.D.*3 | N.D.*3 | |
| | Bottom surface | N.D.*3 | N.D.*3 | |
| Lid*1 [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | Before treatment | | N.D.*3 | N.D.*3 |
| Insulators*1 [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | After preliminary cleaning | | 0.25 | 0.02 |
| | After primary treatment | | N.D.*3 | N.D.*3 |
| Bolts, nuts, lugs and other parts*2 [mg/kg] | After preliminary cleaning | | 0.020 | 0.0006 |
| | After primary treatment | | 0.0009 | N.D.*4 |
| Core*1 [$\mu\text{g}/100\text{cm}^2$] | After preliminary cleaning | Core | 0.47 | 0.04 |
| | After primary treatment | Core | N.D.*3 | N.D.*3 |
| | | Steel strip | 0.25 | N.D.*3 |
| After secondary treatment | Steel strip | N.D.*3 | N.D.*3 | |
| Copper wire*2 [mg/kg] | After preliminary cleaning | | 0.20 | 0.007 |
| | After primary treatment | | 0.0005 | N.D.*4 |
| | After secondary treatment | | N.D.*4 | N.D.*4 |
| Insulating paper [mg/kg] | After primary treatment | | 0.099 | 0.019 |
| | After secondary treatment | | 0.009 | N.D.*4 |
| | After tertiary treatment | | N.D.*4 | N.D.*4 |

The criteria of PCB removal; *1 $\leq 0.1 \mu\text{g}/100\text{cm}^2$, *2 $\leq 0.01 \text{ mg/kg}$
Detection limits; *3 $0.01 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$, *4 0.0004 mg/kg

量下限値以下となった。

蓋は洗浄前から PCB は検出されなかった。

碍子は一次洗浄で定量下限値以下になり、小物部品は、試料 1 は 0.0009 mg/kg 、試料 2 は定量下限値以下であった。

鉄心は予備洗浄後、鉄心を覆っている絶縁ワニス表面を拭き取り試験した結果、試料 1 では $0.47 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ であったが、試料 2 では $0.04 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ であり、処理基準値以下であった。これを積層（塊）状態で溶剤蒸気洗浄することにより、ワニス表面の PCB は定量下限値以下になったが、内側部分採取試料では、試料 1 は $0.25 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ と基準値を超えていた。試料 2 は定量下限値以下であった。解体後の洗浄では定量下限値以下になり、処理基準を充たした。

銅はコイルの破碎産物である銅と絶縁紙の混合物

を分析した結果では、試料 1 は 0.20 mg/kg 、試料 2 は 0.007 mg/kg であったが、銅と絶縁紙の分離を兼ねた二次洗浄で処理基準値 (0.01 mg/kg) 以下になった。

絶縁紙は二次洗浄で銅から分離された時点で既に 0.1 mg/kg 以下になり、さらに 2 回の二次洗浄では定量下限値以下であった。

3.2 洗浄溶剤の蒸留再生

蒸留再生後の洗浄溶剤中の PCB 濃度は定量下限値 (0.02 mg/kg) 以下であった。

3.3 作業環境（大気）中の PCB 測定結果

大気中の PCB 測定結果は設備内で $0.71 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 、排気口で $0.46 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ を示し、PCB 許容濃度⁶⁾ 0.1 mg/m^3 の $1/100$ 以下であり、設備の安全性が十分に確保されていることが確認できた。

む す び

実低濃度 PCB 汚染トランス試料を用いて洗浄試験を行った結果、SED 法で柱上トランスを構成する部材を処理基準値以下まで洗浄できることを確認した。

作業環境の PCB 濃度は実験設備内外共に許容濃度の 1/100 以下であり、作業環境の安全性が十分に確保されていることが確認できた。

本プロセスは、(a)大気圧以上の圧力にならないように設計されており比較的低温 (MAX. 121 °C) で処理すること、(b)洗浄溶剤が不燃性であること、(c)連続自動化ならびに密閉系での処理が可能であることから、数ある PCB 汚染機器処理法のなかでも

最も実用化が容易な方法であるといえる。

[参考文献]

- 1) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術ガイドブック、(1999)
- 2) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 容器処理事情米国・カナダ調査報告書 (2000)
- 3) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報、Vol.42, No.2 (1998), p.16
- 4) 小西嘉雄ほか：神鋼パンテック技報、Vol.43, No.1 (1999), p.2
- 5) 小西嘉雄ほか：神鋼パンテック技報、Vol.43, No.2 (1999), p.114
- 6) 日本産業衛生学会：許容濃度表 (2000年版)

連絡先

川 井 隆 夫 技術開発本部
(工学博士) 第1研究開発部
 第2研究室
 室長
 TEL 078 - 992 - 6525
 FAX 078 - 992 - 6504
 E-mail t.kawai@pantec.co.jp

りん除去回収プロセスの紹介

Phosphorus Removal and Recovery Process



(技)第2研究開発部第5研究室
糠 信 輝 領 謹
Kiminori Nukanobu

ここに紹介するりん除去回収プロセスは、嫌気好気活性汚泥法によるりん除去と、汚泥を加熱することによりりん酸のポリマーであるポリりん酸を抽出し回収する技術を組み合わせたものである。この技術の最大の特徴は、加熱という簡単な操作でポリりん酸を抽出することができ、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られることである。このプロセスの実用化に向け、100 m³/dの排水処理量を有するパイロットテスト機を製作し実証試験をおこなっている。このプロセスと実証試験について紹介する。

Described below is a phosphorus removal and recovery process, which consists of; i) removing phosphorous compounds from wastewater using the anaerobic-oxic activated sludge method and ii) extracting polyphosphate from the activated sludge by heating. The main features of this process are that polyphosphate can be extracted from the sludge simply by heating, and that the phosphorus content of the recovered material is higher than that contained in natural phosphorite deposits. In order to put this process to practical use, we have set up a pilot plant of a 100m³/d treatment capacity and are now conducting pilot tests. Hereinafter, we describe this process and report the pilot tests.

Key Words :

| | | | | | | | | | |
|---|---|------------|---|------------------------------|---|---|---|---|---|
| り | ん | Phosphorus | | | | | | | |
| り | ん | 鉱 | 石 | Natural phosphorite deposits | | | | | |
| 資 | 源 | 循 | 環 | Recyclable resources | | | | | |
| 活 | 性 | 汚 | 泥 | Activated sludge | | | | | |
| 嫌 | 気 | 好 | 気 | 活 | 性 | 汚 | 泥 | 法 | Anaerobic-oxic activated sludge process |

まえがき

りんはあらゆる生物にとって必須元素でありながらその必要量は炭素や窒素に比べわずかである。りんはこのような特徴を持つため、自然界のりんバランスが崩れるとそれは大きな影響となって現れる。現代農業は高効率で作物を収穫するため、農地のりんは不足しりんバランスは崩れる。したがって農地には大量の肥料をまかななければならない。だがこの

肥料の原料となるりん鉱石は有限であり、質の良いりん鉱石の埋蔵量は残り少ないといわれている。一方、食料、飼料などを経たりんは排水からも自然界に放出され、湖沼、港湾などの閉鎖性水域では、りんバランスが崩れ、りんの過剰がもたらす富栄養化が問題となっている。

排水処理は、りんを除去し富栄養化を防止することに貢献できるほかに、りんを回収することで有限

なりん資源の保全に貢献できる可能性がある。りん回収技術についてはMAP法、晶析法、吸着法およびイオン交換法などが知られており、最近では汚泥焼却灰からの回収が試みられている。

今回紹介するりん除去回収プロセスは広島大学と当社が開発した技術で、嫌気好気活性汚泥法（以下、嫌気好気法と述べる）によるりん除去と、汚泥を加熱することによりりん酸のポリマーであるポリりん酸を抽出し回収する技術である。この技術の最大の特徴は、加熱という簡単な操作で、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られることである。次にこのプロセスの概要と、現在おこなっている実証試験について紹介する。

1. りん除去回収プロセスの概要

第1図にりん除去回収プロセスの基本フローを示す。

本プロセスは、除去プロセスと回収プロセスに大別できる。除去プロセスは嫌気好気法による生物学的なりん除去プロセスである。回収プロセスは広島大学と当社の共同研究によって得られた加熱りん抽出プロセスである。それぞれについて次に概要を示す。

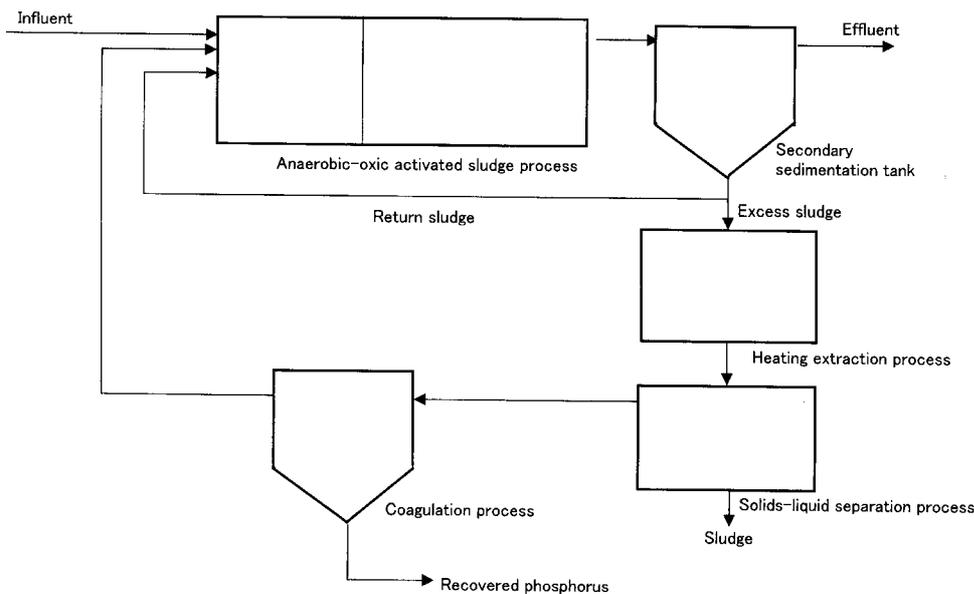
1.1 りん除去プロセス

嫌気好気法は、標準活性汚泥法の反応槽を仕切り、その前半部を嫌気槽、後半部を好気槽としたものである。嫌気好気法では、汚泥返送により汚泥が嫌気

条件と好気条件を繰り返すことにより、ポリりん酸というりん酸のポリマーを菌体内に合成・蓄積することができるりん蓄積菌が増殖する。このりん蓄積菌の増殖については次のように考えられている。嫌気条件下では、通常の活性汚泥中の微生物は、酸素がないため効率的にエネルギーを得ることができず、有機物を効率よく取り込むことができない。これに対してりん蓄積菌は嫌気条件下でも菌体内のポリりん酸をりん酸に分解・放出し、このときに得られたエネルギーを用いて有機物を取り込むことができる。その結果りん蓄積菌が優先して増殖をすることができる。

このりん蓄積菌は好気条件下で、蓄積した有機物からエネルギーを得てりん酸からポリりん酸を合成・蓄積する。その時に嫌気条件下で分解・放出した以上のりん酸をポリりん酸として蓄積する性質がある。したがって排水処理を考えた場合、排水中のりん濃度は嫌気槽で一時上昇するが、好気槽では元の排水中のりん濃度より低くなり、りんが除去される。

嫌気好気法により発生した余剰汚泥はりんを多量に含む。標準活性汚泥法の汚泥は汚泥乾重量あたり1～2%程度のりんを含むが、嫌気好気法の汚泥は3～5%のりんを含む。この余剰汚泥は余剰汚泥処理工程の嫌気性消化でりんを再放出するという問題点がある。本プロセスでは嫌気好気法の汚泥がポリりん酸というりん酸のポリマーの形でりんを多



第1図 りん除去回収プロセスの基本フロー

Fig. 1 Flow diagram for phosphorus removal and recovery process

量に蓄積していることに着目し、次に述べるりん回収プロセスを提案した。

1.2 りん回収プロセス

広島大学と当社は菌体内にポリりん酸を蓄積した嫌気好気法の汚泥からりんをポリりん酸として抽出する技術を考案した。汚泥を60~90℃で1時間程度加熱することにより、汚泥中のポリりん酸を液相に放出する技術である。この技術により液相に放出されたポリりん酸は、固液分離ののちカルシウムなどの凝集剤を添加することにより容易に凝集沈殿し、回収することができた。このときの凝集剤量はりん酸の凝集沈殿に比べ少なく済むことがわかった。この結果、回収した凝集沈殿物中のりん含有率は、りん鉱石に比べ高いものとなり、りん鉱石以上の品質の回収物を得ることができた。

人工下水を用いて培養した汚泥からのりん回収実験結果を次に示す。

1) りん抽出

加熱によるポリりん酸の放出速度は高温になるほど上昇し70℃では約60分、90℃ではわずか10分で汚泥中のほぼ全量のポリりん酸が液相に放出された。このとき汚泥中のりんの90%ほどが液相に放出された。90℃以上ではポリりん酸放出速度にほとんど変化がなかった。また高温になるほどポリりん酸の加水分解速度が上昇し、短時間でポリりん酸がりん酸に分解された。

2) ポリりん酸凝集沈殿

りん酸とカルシウムが凝集沈殿する場合、カルシウムヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ が生成し、理論上りん1モルに対してカルシウム1.67モルが必要となる。これに対してポリりん酸とカルシウムが凝集沈殿する場合、りん1モルに対してカルシウム0.5モルという割合であった。実際に70℃1時間の加熱抽出をした場合、液相の凝集沈殿ではりん1モルに対してカルシウム0.76モルという割合であった。これはりん酸のポリマーであるポリりん酸の場合、りんの原子数に対して凝集剤と結合できるりん酸残基が、少なくなるためである。

りん酸の凝集沈殿をする場合、pH10程度が必要である。実際に70℃1時間の加熱抽出をした場合、液相のpHは6.8付近でありpH調整をせず凝集沈殿をしたところりん回収率は50~60%であった。pHを7.5まで上昇させると70%を超えるりん回収が可能であった。これはポリりん酸のpKaが低いために広範囲のpH域においてカル

シウムと結合するためである。

3) りん回収物

りん回収物の化学組成を分析したところ、りん含有率は16%であった。標準的なりん鉱石のりん含有率は13%であるので、このりん回収物はりん資源としてりん鉱石以上の品質であることがわかった。またりん回収物のカルシウム含有率は18%であった。りん鉱石のカルシウム含有率は約30%であるので、この回収物のカルシウム含有率はりん鉱石に比べ低いものであった。これは前述したようにポリりん酸の場合、凝集沈殿に必要なカルシウム量が少ないためである。

りんをりん酸として回収するよりもポリりん酸として回収した方がカルシウム必要量、りん回収物のカルシウム含有率が少ないということは、本プロセスの有利な点の一つである。

2. 実証試験の紹介

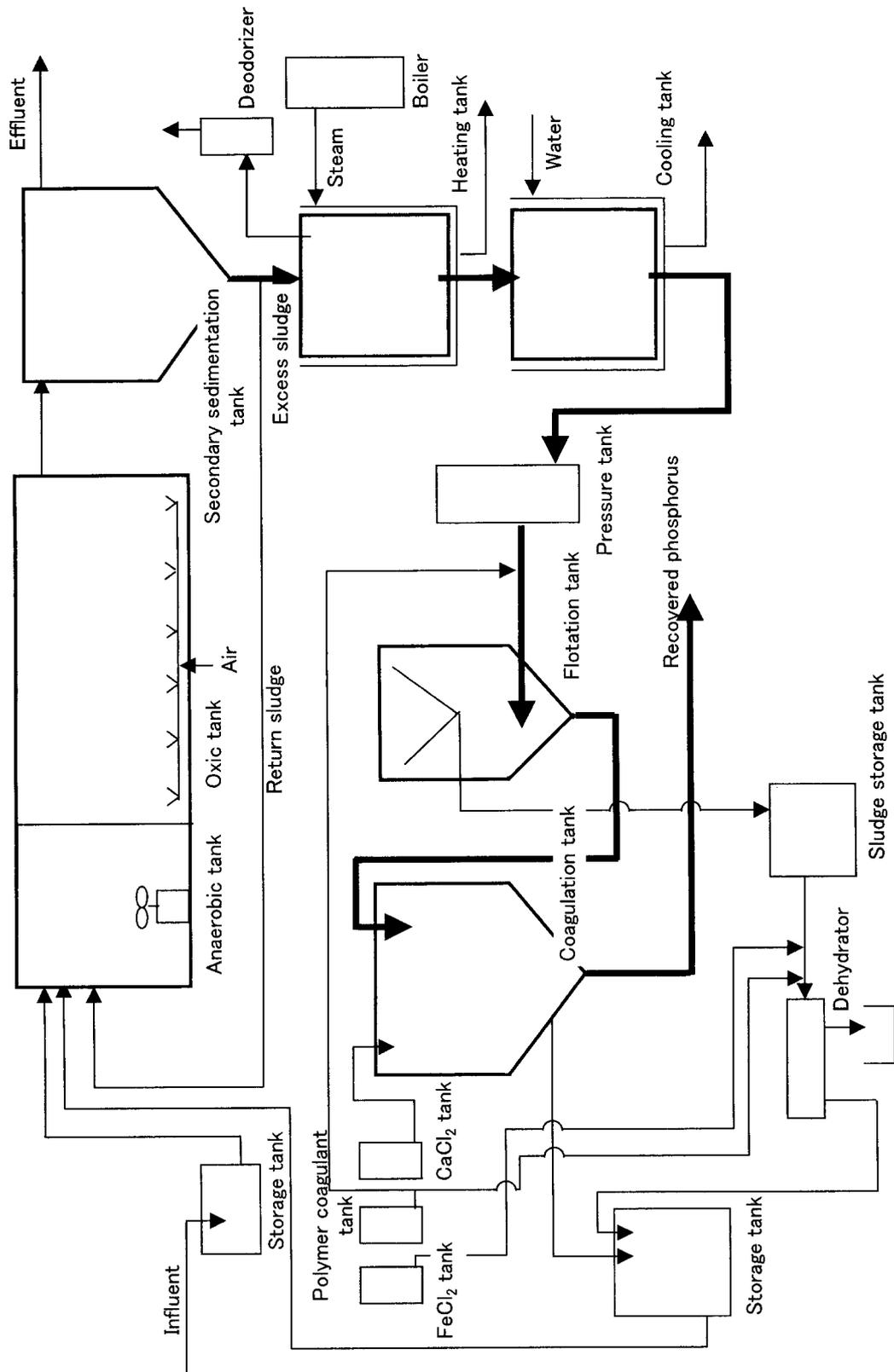
前述のりん除去回収プロセスは、人工下水を用いた培養汚泥での結果であり、実際の排水を用いた実験はおこなわれていない。そこで次に示すパイロットテスト機を製作し、実下水を用いた実証試験をおこない、本プロセスの有効性を調査することにした。

2.1 パイロットテストフロー

第2図にパイロットテストフローを、第1表に実験条件を示した。第2表にパイロットテスト機の仕様を、写真1にパイロットテスト機の外観を示した。

実証試験では、実下水でのりん除去プロセス、りん回収プロセスの調査、および返流水によるりん除去プロセスへの影響を調査するため、嫌気好気法部とりん回収部の両方を設けた。嫌気好気法部については連続処理とした。りん回収部については、連続処理をするための余剰汚泥を得るのが困難なため、1日分の余剰汚泥を6時間程度で処理する回分処理とした。凝集沈殿を除いたりん回収部の個々の工程については6時間の中で連続処理とした。

嫌気好気法部については、高度処理施設設計マニュアル(案)¹⁾に基づいたフローとして、100 m³/dの処理をおこなう。嫌気好気活性汚泥処理の早期立ち上げをはかるために、嫌気好気法を実施している下水処理場から汚泥を採取し、種汚泥として投入することとした。りん回収部については、前述1.で得られた結果を基に、次のようなフローとした。嫌気好気法部で得られた汚泥の処理については、実設備を考えた場合前濃縮を施し処理量を低減することが好ましい。しかし本実験ではりん酸の再放出を防止するため濃縮工程を設けず、直接加熱りん抽出をお



第2図 パイロットテストフロー
Fig. 2 Flow diagram for pilot test

こなうフローとした。前濃縮時のりん酸再放出については、別の実験により確認する予定である。りん抽出については、加熱槽に加えポリりん酸の過剰な加水分解を防止するための冷却槽を設けた。ポリりん酸を含んだ液相と汚泥との固液分離については、加熱による汚泥の沈降性低下を考慮し、凝集浮上分離とし、得られた液相から塩化カルシウムによる凝集沈殿によりりんを回収した。凝集沈殿時の pH 調整装置は設けず実験過程で pH 調整が必要となった場合は手動調整できるものとした。回分処理で得られた返流水は、連続して嫌気好気法部へ返流できるよう貯槽を設けた。固液分離により発生した汚泥は、実際の処理工程を再現するため脱水し、脱離液も返流できるフローとした。

2.2 実証試験項目

実証試験では次の項目について調査をおこなう。

- 1) りん除去プロセスのりん除去、ポリりん酸蓄積
実下水でのりん除去においては人工下水ではみられなかった影響が考えられる。BOD 低下によ



写真 1 パイロットテスト機外観
Photo.1 Pilot test plant

りん除去率の低下や高水温時に硝化で発生する硝酸態窒素が返送汚泥とともに嫌気槽へ流入し、りん除去率を低下させることが想定される。りん除去条件については多くの知見が得られているが、

第 1 表 実験条件

Table 1 Operation condition

| Phosphorus removal process | | |
|-----------------------------|-----------------------|--|
| Influent | | Effluent from primary sedimentation tank |
| Quantity of influent | | 100 m ³ /d |
| Seeding sludge | | Sewage treatment plant sludge of anaerobic-oxic activated sludge process |
| MLSS | reactor return sludge | 2 000 mg/L 6 000 mg/L |
| A-SRT | | 4.5 d |
| Phosphorus recovery process | | |
| heating | temperature HRT | 60~90 °C 1 h |
| Cooling | temperature HRT | <50 °C 1 h |
| Solids-liquid separation | | Flotation |
| Coagulation | Coagulant pH | CaCl ₂ no adjustment or adjustment |

第 2 表 パイロットテスト機の仕様

Table 2 Specification of pilot test plant

| Specification | | |
|------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | Dimensions | Capacity (m ³) |
| Anaerobic tank | W1 900 mm × L1 700 mm × H3 000 mm | 8.7 |
| Oxic tank | W5 800 mm × L1 700 mm × H3 000 mm | 21.3 |
| Secondary sedimentation tank | φ 2 300 mm × H2 700 mm | 9.0 |
| Heating tank | φ 1 000 mm × H1 500 mm | 1.0 |
| Cooling tank | φ 1 000 mm × H1 500 mm | 1.0 |
| Flotation tank | φ 1 000 mm × H2 600 mm | 1.2 |
| Coagulation tank | φ 1 600 mm × H3 000 mm | 3.6 |

りん除去条件の確認とともに、ポリりん酸の蓄積について検証したものは少ない。ポリりん酸の形態で抽出することを大きな目的としている本実験では、ポリりん酸蓄積の状態について調査する。

2) りん回収プロセスの加熱りん抽出条件

上記1)で述べたように、実下水ではポリりん酸の蓄積状態が人工下水のそれと異なる可能性がある。さらにパイロットテスト機の加熱工程は連続式であるため、試験管規模でおこなわれた実験と異なる可能性がある。本実験では実装置を想定した連続式での最適抽出条件を調査する。

3) りん回収プロセスのりん回収率

最適な凝集沈殿条件の調査と、そのときの回収率および、このプロセスの大きな特徴である回収物のりん含有率について調査する。回収物の再利用を考え、りん以外にも重金属分析等もおこない、最終的な回収物の品質評価までおこなう。

4) 返流水の影響

返流水には主要なものとして、汚泥由来のBOD、凝集沈殿未回収分のりん、余剰凝集剤のカルシウムが含まれると考えられる。BOD やりんは嫌気好気法部の負荷増となって影響し、またBOD とりんのバランスが崩れると、りんの放出と取り込みができなくなり、りん除去ができなくなることが考えられる。また多量のカルシウムが嫌気好気法部へ流れ込むと、嫌気槽で放出されたりん酸と結合し、続く好気槽でのりん酸の取り込み・ポリ

りん酸の蓄積が阻害される可能性がある²⁾。

このような想定のもとに、返流水の影響を調査する。

む す び

加熱という簡単な操作で、りん鉱石以上のりん含有量を誇るりん回収物が得られる本プロセスは、富栄養化の防止とともに有限なりん資源の保全に貢献できる可能性が高い技術である。この技術の実用化を目指し、前述の実証試験を進めているところである。

ここに紹介したりん除去回収プロセスは、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成10年度即効型提案公募事業の委託を受けて開発した。また実証試験については平成11年度マッチング・フェンド方式による産学連携研究開発事業の委託を受け、平成12年3月15日～平成13年3月31日の期間をもっておこなうものである。

いずれの事業も、広島大学大学院先端物質科学研究科の大竹久夫教授を総括代表者とする研究開発プロジェクトである。

[参考文献]

- 1) 高度処理施設設計マニュアル(案): 日本下水道協会, 平成6年
- 2) 味埜俊ほか: 下水道協会誌, vol.20, no.228 (1983), p.28
・大竹久夫ほか: 環境科学会誌, vol.12, no.4 (1999), p.433

連絡先

糠 信 輝領謹 技術開発本部
第2研究開発部
第5研究室
TEL 078 - 992 - 6525
FAX 078 - 992 - 6504
E-mail k.nukanobu@pantec.co.jp

ハイブリッド BCF の紹介

Hybrid BCF



(水)営業部第2グループ
杉澤政宣
Masanori Sugisawa
(水)第1技術部第2グループ
山地洋樹
Hiroki Yamaji

ハイブリッド BCF は固定床式生物処理装置 (BCF) の上部に流動床を設けた生物処理装置であり、DMSO 含有排水処理において固定床式の2倍以上の処理能力を有する。

本方式は必要な設置面積が小さいうえに、流動床式と異なり固液分離設備が不要である。

本稿ではハイブリッド BCF の特徴及び処理性能について報告する。

The Hybrid BCF is a combined biological treatment system, mounting a fluidized bed on top of a fixed bed type bio-reactor (BCF).

The pilot test proved the Hybrid BCF was twice as effective as conventional fixed-beds in treating DMSO wastewater. The system requires less installation area. Moreover, no solid/liquid separation unit is necessary compared to the fluidized bed system.

Key Words :

| | |
|-------------------|---------------------|
| 流動床 | Fluidized-bed |
| 固定床 | Fixed-bed |
| DMSO (ジメチルスルホキシド) | Dimethyl sulfoxide |
| TOC 容積負荷 | TOC volumetric load |
| TOC 除去率 | TOC removal rate |

まえがき

電子工業分野において、剥離剤やリンス剤としてジメチルスルホキシド (DMSO) の使用が増加している。当社はこの DMSO 含有排水を処理する装置として固定床式好気性生物処理装置 (以後固定床式生物処理装置と略す) である BCF (バイオ・コンタクト・フィルター) を販売しているが、処理規模の増大とともに処理の効率化や設備のコンパクト化が求められてきた。今回開発したハイブリッド

BCF は固定床式と流動床式好気性生物処理 (以後流動床式生物処理と略す) の双方の長所を有し、装置のコンパクト化、効率化を達成できた。

以下にハイブリッド BCF について報告を行う。

1. 各処理方法の特徴

1.1 固定床式生物処理

今回使用した BCF のテスト装置の概略フローを第1図に示す。

BCF は固定床式生物処理装置であり、特殊なセ

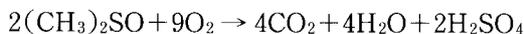
ラミック担体を充填し排水を下降流で流し処理を行う。この固定床部分の下部には散気装置を設け好気処理に必要な空気(酸素)を供給している。

固定床式生物処理の場合は菌体は固定床担体に付着した状態で存在しているため処理水中のSS(懸濁物質)は極めて少なく、後処理として沈殿池等の固液分離を行う設備の必要がない。しかし連続して処理を行うと増殖した菌体により担体間の空隙部分が閉塞をおこし、ろ過抵抗の上昇や酸素の不足が生じ、処理の悪化が起こる。このため定期的に空気と処理水(別途清澄水を用いても良い)による逆洗を実施し、逆洗排水ラインから余剰の菌体を装置外に排出する。

また、ろ過抵抗の増加を考慮し担体高さは3m程度にしている。

固定床式生物処理での流れは栓流に近い前処理としてNaOHだけでpH調整を行うと、DMSOの分解が進むに伴い硫酸が生成され生物処理に適さないpHまで低下する部分が出てしまう。このため処理水の循環を実施したり、pH調整に緩衝能力を有するNaHCO₃やNa₂CO₃などのアルカリ剤を添加している。

DMSOは次の反応式に示すとおり、分解が進むと硫酸を生成する。



1.2 流動床式生物処理

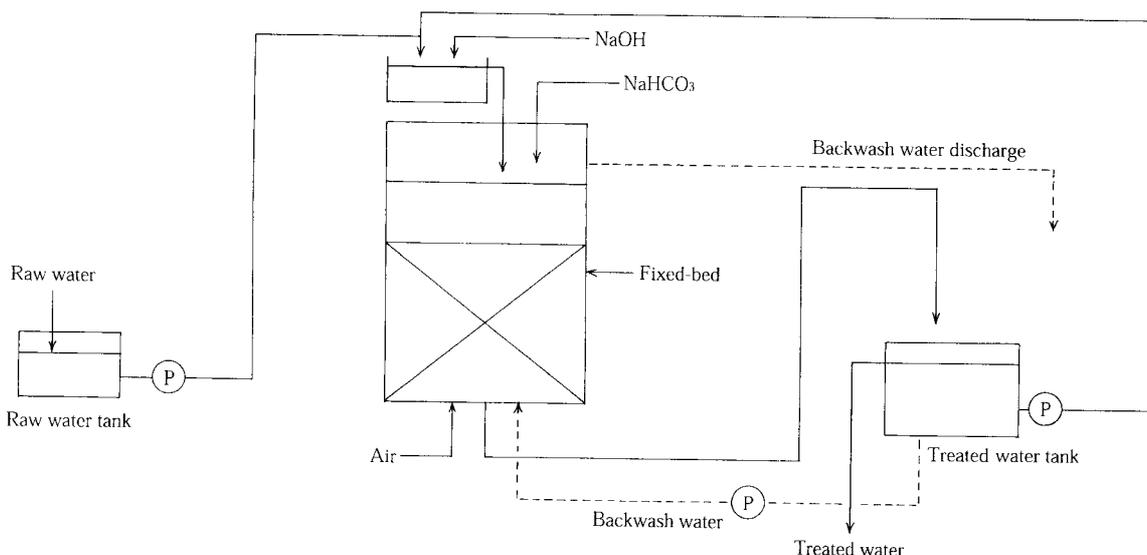
今回、使用したテスト装置の概略フローを第2図に示す。流動床式生物処理は比重が1.0前後の担体を装置内に充填し下部から散気を行うことで担体を流動させ排水や空気(酸素)との接触効率を高めて効率的に処理を行うことを特長とする処理方法である。今回は写真1に示す形状の担体を充填し、テストを実施した。流動床式生物処理では担体が流動しているため固定床式生物処理とは異なり、ろ過抵抗がつかないので装置高さを5m程度まで高くすることが可能である。

本テストで使用した担体は円筒形の内部に十字の仕切と周囲には小さなフィンを設けており、担体の内部に多くの菌体を保持できるうえに、周囲のフィンにより小さな動力で良好な流動を得ることができる。また流動床式生物処理では装置内で増殖し余剰となった菌体は処理水とともに装置外に排出されるため逆洗を行う必要がなく連続して処理を行えるうえに逆洗機構が不要となる。しかし処理水とともに余剰菌体が排出されるため後処理として沈殿池などの固液分離装置が必要になる。

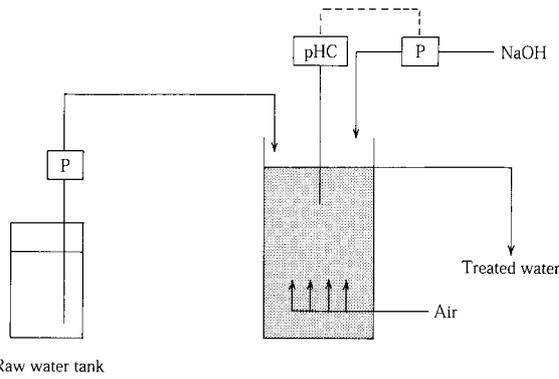
槽内は完全混合状態となっており装置内部のpHを感知して調整ができるのでNaHCO₃やNa₂CO₃より安価なNaOHのみでのpH調整が可能である。

1.3 ハイブリッドBCF

ハイブリッドBCFとは先に述べた固定床式生物処理と流動床式生物処理の長所を兼ね合わせた装置



第1図 BCFテスト装置フローシート
Fig. 1 Schematic diagram of BCF test equipment



Raw water tank

第2図 流動床式生物処理テスト装置フローシート
Fig. 2 Schematic diagram of fluidized-bed type biological treatment test equipment

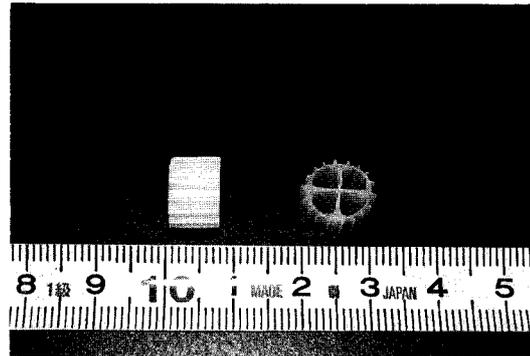
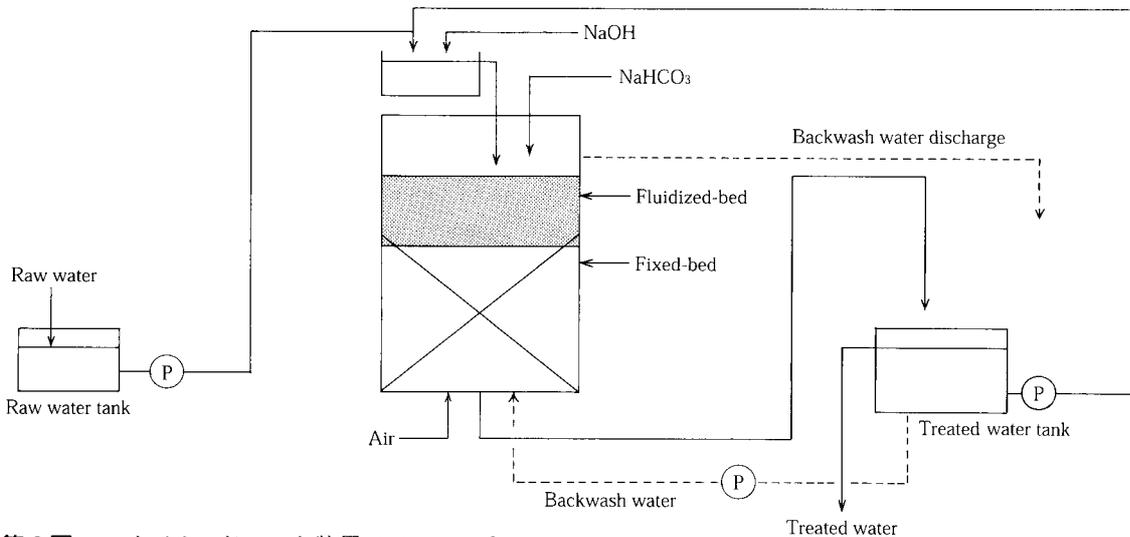


写真1 流動担体
Photo.1 Carrier elements of fluidized-bed



第3図 ハイブリッドテスト装置フローシート
Fig. 3 Schematic diagram of Hybrid BCF test equipment

として開発した生物処理装置であり下記の特長を持つ。

- 1) ろ過抵抗のつかない流動床を固定床の上部に設けることにより装置高さを高くでき装置面積を小さくできる。
- 2) 流動床の下部に固定床を設けることにより、流動床部で増殖し余剰となった菌体を固定床部で補足できるので処理水中のSSが少なくなり後処理としての沈殿池などが不要になる。

2. 各処理方法の処理能力

2.1 テスト条件

2.1.1 ハイブリッドBCF

今回使用したテスト装置の概略フローを第3図に示す。

この装置は従来型のBCFの固定床部分の上部にある余裕水深部に流動床担体を充填した構成となっており逆洗実施時に流動担体が流出しないように逆

第1表 原水組成

Table 1 Composition of raw water

| Substance | | |
|-----------|--------|---------|
| TOC | (mg/L) | 85~130 |
| DMSO | (mg/L) | 140~310 |
| T-N | (mg/L) | 10~28 |

洗排水ラインにスクリーンを設けている。

その他の装置概要は次のとおりである。

カラム寸法：300 mm^φ×3000 mm^H

固定床担体充填量：106 L

担体流動部分容積：27 L

テストに使用した原水組成を第1表に示す。

原水量を変化させることにより反応部体積当たりの全有機炭素 (Total Organic Carbon : 以後 TOC

と略す)容積負荷 ($\text{kg-TOC}/\text{担体} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}$ 以降 $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ と表記する) を変化させ TOC 除去率との関係を確認した。

2.1.2 BCF

使用装置及び原水組成, テスト方法はハイブリッド BCF と同じである。

2.1.3 流動床式生物処理

第 2 図に示したフローの装置で同様のテストを実施した。装置概要は次のとおりである。

寸法: $80 \text{ mm}^{\text{W}} \times 140 \text{ mm}^{\text{L}} \times 550 \text{ mm}^{\text{H}}$

担体流動部分容積: 5 L

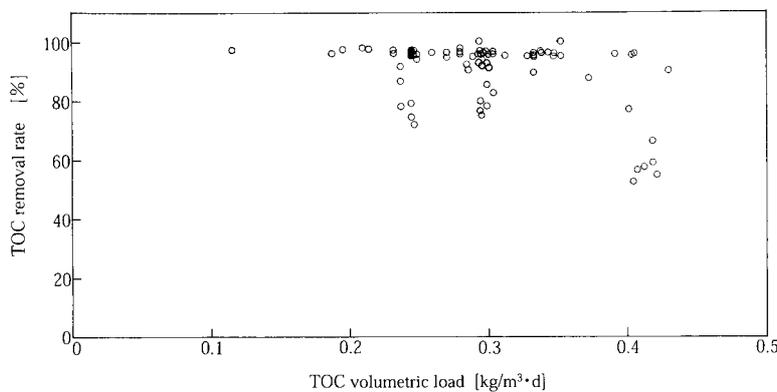
原水組成はハイブリッド BCF と同じである。

2.2 各処理方法のテスト結果 (TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係)

第 4 図に流動床式生物処理の第 5 図に BCF の TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係を示す。第 6 図にはハイブリッド BCF の TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係に加え流動床部分と固定床部分での TOC 除去量について示す。

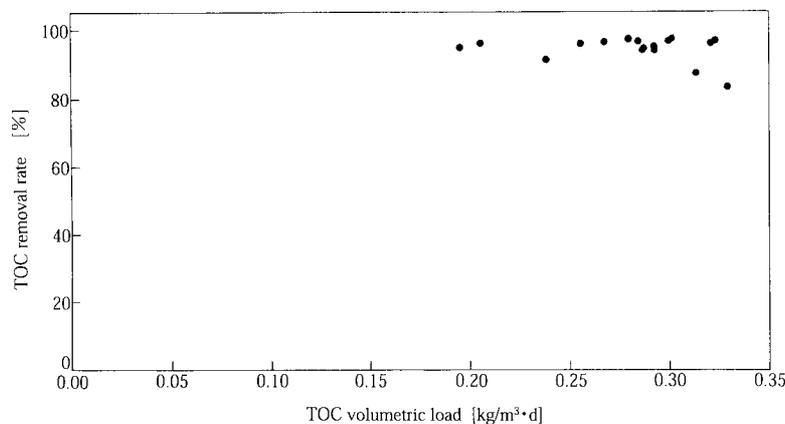
2.2.1 流動床式生物処理

第 4 図から流動床式生物処理の場合は TOC 容積負荷が $0.35 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ を越えると除去率が低下している。また TOC 容積負荷が $0.35 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 以下でも除去率が不安定であった。



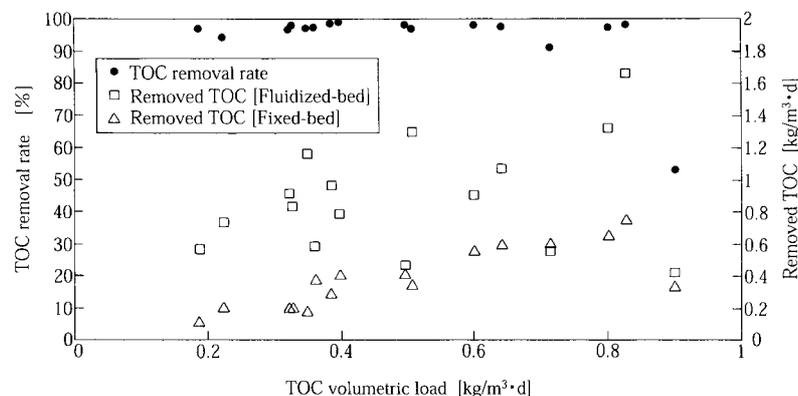
第 4 図 TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係(流動床式)

Fig. 4 Relationship between TOC volumetric load and TOC removal rate (Fluidized-bed type)



第 5 図 TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係(BCF)

Fig. 5 Relationship between TOC volumetric load and TOC removal rate (BCF)



第 6 図 TOC 容積負荷と TOC 除去率の関係(ハイブリッド BCF)

Fig. 6 Relationship between TOC volumetric load and TOC removal rate (Hybrid BCF)

2.2.2 固定床式生物処理 (BCF)

第5図からBCFではTOC容積負荷が $0.3\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ まではTOC除去率は約95%と良好であるが $0.32\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ を越えると除去率が低下した。

2.2.3 ハイブリッド BCF

ハイブリッド BCF の場合は第6図から TOC 容積負荷 $0.60\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ までは TOC 除去率は95%以上と良好であるが、 $0.65\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ を越えると除去率が低下を始め $0.90\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ では除去率は53%まで低下した。このことから余裕をみても TOC 容積負荷 $0.60\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ までは安定した運転が可能である。

今回のテストでは BCF のテスト装置の上部の余裕水深部に流動床担体を投入して行った。

TOC 除去率を95%に保っている TOC 容積負荷のもとでの最大 TOC 除去量はハイブリッド BCF で $75.8\text{g}/\text{d}$ 、BCF で $30.2\text{g}/\text{d}$ であり同一装置を使用してハイブリッド BCF の TOC 除去量は BCF の2.5倍である。

すなわちすでに稼働している BCF の上部の余裕水深部に流動床担体を充填することにより2.5倍の処理性能の向上ができる。

なお TOC 容積負荷 $0.80\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 以上でも TOC 除去率が95%維持している場合もある。

また、流動床部分の TOC 除去量は最高で $1.6\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ まで上昇しているが除去が不安定である。一方固定床部分での TOC 除去量は TOC 容積負荷の上昇に伴い $0.6\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ まで上がっており、処理性能は安定している。すなわち TOC 容積負荷 $0.8\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 以上でも TOC 除去率が95%維持している点は流動床部分での TOC 除去量が高かったためであり、安定性を考慮すると TOC 負荷 $0.60\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ までとするべきである。

なお処理水中の SS 濃度も $8\sim 14\text{mg}/\text{L}$ であり固定床生物処理と同等であることを確認した。

2.3 ハイブリッド BCF と他の処理方法の処理能力の違いについての解析

2.3.1 流動床式生物処理とハイブリッド BCF の流動床部分での処理能力の違いについて

前記結果から流動床式生物処理及びハイブリッド BCF の流動床部分での処理能力が不安定であることが判明した。これは今回処理した原水に浸透性と剥離性が強い DMSO が含まれているためであると思われる。

流動床担体は下部からの散気により装置内を絶えず流動しており、洗浄されているのと同じ状態になり、

付着している菌体が剥離し菌体付着量が保持できないため安定した処理能力を維持できないものと思われる。

ハイブリッド BCF の流動床部分の TOC 除去量が流動床式生物処理のそれより高い理由は、流動床式生物処理の場合は担体から一旦剥離した菌体は処理水と共に流失してしまうのに対し、ハイブリッド BCF の場合は下部に固定床があるため装置外へ剥離した菌体が流出し難く流動担体への再付着が容易なためであると思われる。実際に流動担体の菌体付着量を測定したところ流動床式生物処理では平均で $320\text{mg}/\text{L}$ であったのに対してハイブリッド BCF の流動担体では $875\text{mg}/\text{L}$ であり、明らかに菌体付着量がハイブリッド BCF の流動担体の方に多いことを確認した。

2.3.2 固定床式生物処理 (BCF) とハイブリッド BCF の固定床部分での処理能力の違いについて

BCF では TOC 容積負荷が $0.32\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ を越えると TOC 除去率が低下するのに対してハイブリッド BCF の固定床部分では $0.6\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ まで安定して TOC が処理できている。

この原因は次に記す2つの相乗効果によるものと思われる。

1) 固定床部分の pH の安定

DMSO は分解が進むにつれて硫酸を生成し pH を下げることは先に説明した。このため固定床上部の液部分の pH を中性近傍に調節した場合は固定床の中を処理水が栓流で流れるに伴い pH が順次低下し最終的に酸性となり菌体にとって適さない条件となり、処理が不十分になってしまう。これを防止するため BCF の場合は処理水を循環して pH の安定を行っている。このことにより固定床上部の pH を若干高めに調整することで処理水の pH を7程度にすることができる。これに対してハイブリッド BCF の場合は固定床上部には流動担体が存在しており、この部分で DMSO の分解はすでに行われている。さらに流動床部分は完全混合に近く、生成された硫酸に見合うだけのアルカリ剤を自動で注入することが容易である。従ってハイブリッド BCF の場合は処理水の循環を行わずとも BCF よりも pH の変化を抑制することが出来、固定床全体が菌体にとってより好ましい条件となり菌の活性が高くなりハイブリッド BCF の固定床部分での TOC 除去量が高くなったと考えられる。

大規模浄水処理向け 浸漬型精密ろ過膜装置の紹介

Introduction of submerged microfiltration system for
large-scale drinking water treatment



(水)第1技術部第1グループ
藤井 匡
Tadashi Fujii
(環)廃棄物水環境室
小林 哲男
Tetsuo Kobayashi
(水)営業部第2グループ
山本 和良
Kazuyoshi Yamamoto

浄水水質の高品位化、維持管理の容易化を目的として、小規模設備を中心に浄水処理への膜ろ過技術の普及が進んでいる。また、最近になって中・大規模浄水処理への適用も検討され始めている。浸漬型精密ろ過膜装置は、従来の加圧型膜ろ過装置と比較して、省スペースでの建設が可能、大型化が容易等の特長を持ち、経済性に優れた大規模処理向けの膜装置である。

The membrane filtration system for drinking water treatment has spread mainly for small-scale plants, because this system offers high quality water and easy maintenance. Recently, the application of this system has also been considered for medium- and large-scale drinking water treatment plant.

Compared with the conventional pressurised-microfiltration system, the system using submerged-microfiltration membranes is much suitable for large-scale drinking water treatment, due to its characteristics of compact structure, cost effectiveness both in initial and running cost, and easy scale-up.

Key Words :

浸 漬 膜
膜 ろ 過
浄 水 処 理
精 密 ろ 過 膜
中 空 糸 膜

Submerged-membrane
Membrane filtration
Drinking water treatment
Microfiltration membrane
Hollow fiber membrane

まえがき

浄水処理における固液分離技術として、凝集沈殿・砂ろ過から構成される急速ろ過浄水システムが従来より主流であったが、膜利用型浄水システムの有効性を実証した官・学・民の共同プロジェクト MAC 21計画「膜利用型新浄水システム開発研究」(1991年～1993年)、及び高度処理 MAC21計画「膜利用型新高度浄水技術開発研究」(1994年～1996年)以来、国内での浄水処理における膜ろ過設備の稼働実績は年々増加傾向にある。

膜利用型浄水システムは、従来技術と比較して、処理水質の向上と安全性、維持管理の容易性、設備の省スペース性などの優位性を有し、近年問題視されている病原性原虫等による取水源の水質汚染、維持管理技術者の不足、浄水場建設用地確保の困難性に対応できる技術として期待されてきた。

このような背景のもと、2000年の6月現在で全国の膜ろ過浄水設備の普及数は、工事中や通水予定を含め185件、合計給水量は日量8万2千 m^3 に達している¹⁾。また規模的にも、普及当初は日量数百

m³の簡易水道向け小規模設備が主体であったが、膜処理の優位性が普及の進む中で充分に実証され、また社会的にも認知されてきたことにより設備の大型化が進み、最近では日量1万4千 m³ 規模の設備が導入されるに至っている。

本報では、今後も進んで行くと予想される膜ろ過浄水設備の大型化に対応できる技術として、最近になって開発された大規模浄水処理向け浸漬型精密ろ過膜装置についてその概要を紹介する。

1. 大規模浄水処理への膜ろ過の適用

1.1 当社の精密ろ過膜装置²⁾³⁾

当社は浄水処理用精密ろ過膜 (MF 膜) 装置として、特長ある洗浄機構を有する SP-MEMCOR を販売しており、全国の約10ヶ所の浄水施設において本装置を納入している。SP-MEMCOR の装置概観を第1図に、膜モジュールの概観を第2図に示す。

本装置では伸縮性に優れたポリプロピレン製の中空糸膜を使用しており、その伸縮性を利用した600 kPa の高圧空気による逆圧空気洗浄で膜のファウリング進行を抑制することを特長としている。

中空糸膜はセンターチューブと呼ばれるステンレス製容器内に収納されており、モジュール内を加压することによって膜ろ過を行い処理水が得られる加压方式 (ケーシング収納方式) を採用している。

1.2 加压型膜ろ過設備の大型化の問題点

現在、国内で浄水処理用に普及している膜ろ過設備のろ過方式は、SP-MEMCOR と同様に加压方式が主流となっている。しかし、加压型膜ろ過設備により日量数万 m³ の大規模処理を行う場合には、処理水量の増加に比例してケーシングの数が増え、設備費的に不利になると共に、本来の膜ろ過設備のメリットである省スペース性、維持管理の容易性が充分に得られないものと考えられる。

1.3 浸漬型膜ろ過設備の適用

近年、膜モジュールを直接開放水槽に浸漬して膜ろ過を行う槽浸漬方式の膜ろ過設備が注目されてき

ている。本方式ではケーシングが不要であるため、大型化に伴う設備の煩雑化を招かないと同時に、既設の沈砂池や凝集沈殿池、また遊休水槽を改造しての設置が容易に可能であることから、設置面積及び設備費の大幅な削減が可能な技術として、大規模浄水処理への適用が期待される。

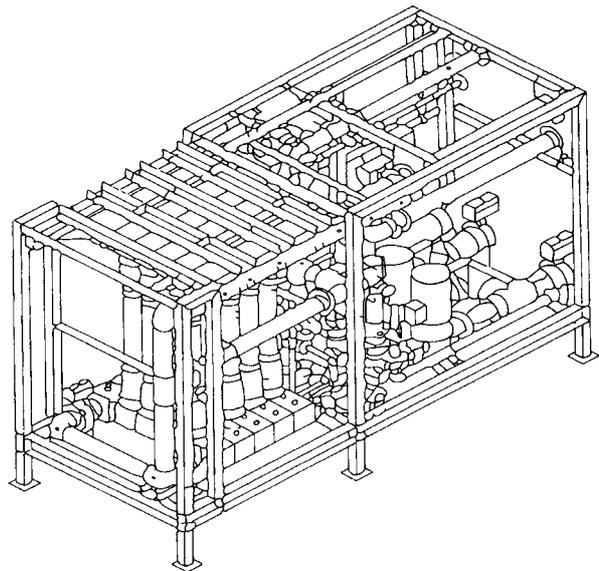
2. 浸漬型精密ろ過膜装置

大規模浄水処理向け浸漬型精密ろ過膜装置の概要について次に示す。本装置は当社と販売提携先である米国 U.S. フィルター社による開発商品で、当社にて実証研究を行っている。

2.1 概要

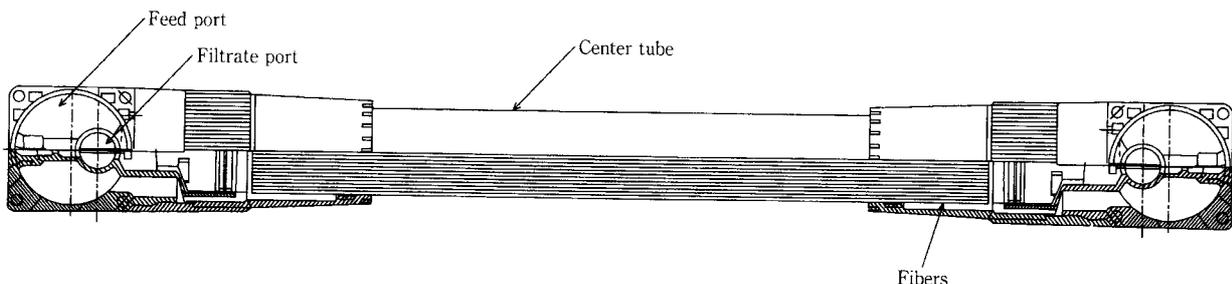
1) 処理方式

本装置は膜モジュールを直接コンクリート製または鋼製製の開放水槽に浸漬して使用される。ろ過の駆動力は膜二次側から処理水をポンプによって吸引することで得られ、ろ過差圧を吸引ラインに設置した負圧計によって監視することで自動運転管理を行



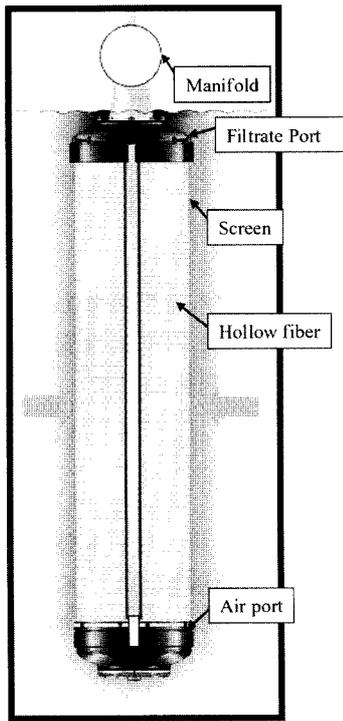
第1図 SP-MEMCOR (180~360 m³/日)

Fig. 1 SP-MEMCOR (180~360 m³/d)

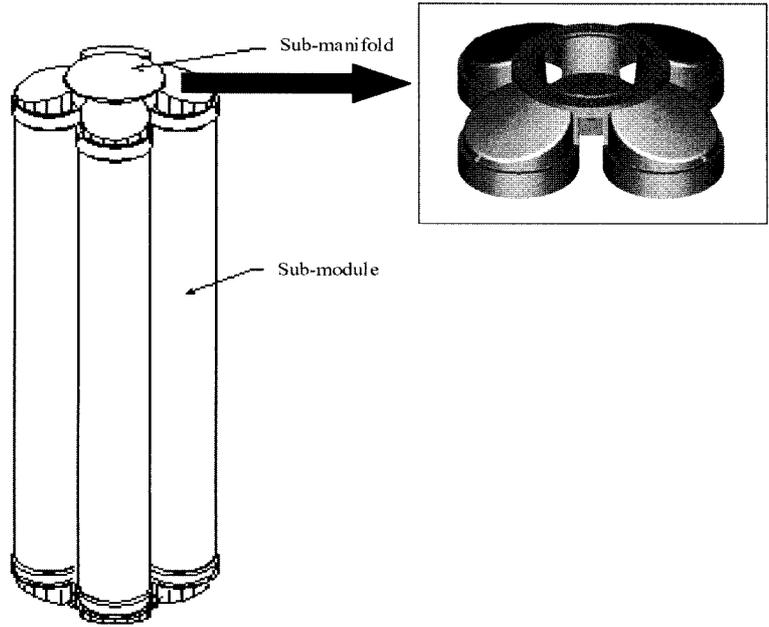


第2図 膜モジュール (M10C型, 膜面積: 15 m²)

Fig. 2 Membrane module (M10C type, membrane surface area: 15 m²).



第3図 サブモジュール (膜面積 : 13 m²)
Fig. 3 Sub-module (membrane surface area:13 m²).



第4図 クローバー (膜面積 : 52 m²)
Fig. 4 Clover (membrane surface area:52 m²).

うことを標準としている。

2)モジュール構造

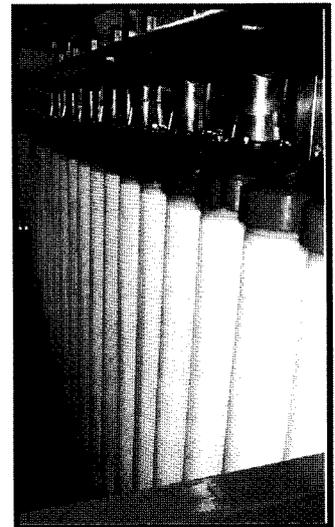
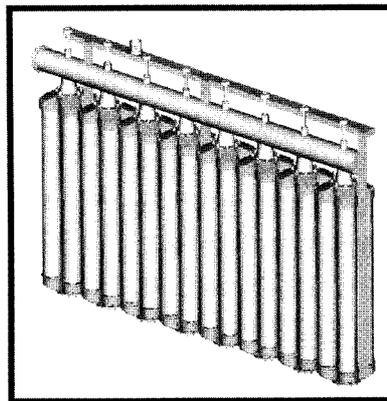
本装置では SP-MEMCOR と同じ MEMCOR 膜が使用される。円筒型の外圧中空糸膜は浸漬水槽内に縦方向に配置され設置面積の低減を図っている。膜モジュールは次に示すように標準化され、浸漬水槽 (フィルターセル) を複数並べることで容易に大規模処理への計画が可能ないように設計されている。

① サブモジュール

サブモジュールの模式図を第3図に示す。モジュールの下部には小さな穴が複数開けられており、そこから圧縮空気を均一に吹き出すことによって、上昇空気流により中空糸膜表面を洗浄するエアスクラビング洗浄方式を採用している。サブモジュールは1本当たり13 m²の膜面積 (U.S. フィルター社公称) を有する。

② クローバー

サブモジュール4本の集合体をクローバーと称する。クローバーの概観図を第4図に示す。クローバー1本当たりで52 m²の膜面積を有する。



第5図 モジュールラック (膜面積 : 416 m²)
Fig. 5 Module rack assembly (membrane surface area:416m²).

③ モジュールラック

8本のクローバーを吊り下げたモジュールラックの概観図を第5図に示す。モジュールラック1列当たりで416 m²の膜面積を有する。

④ フィルターセル

フィルターセルには設備容量に応じて複数のモジュールラックが設置される。フィルターセルの概観図を第6図に示す。1セル当たり最大

で18列のモジュールラックの設置を可能としており、1セルでの膜面積は最大7488 m²、日量1万~2万 m³の処理を可能としている。

3) 運転工程

本装置の標準運転工程を次に示す(第7図参照)。

① ろ過工程

水槽内に浸漬された膜モジュールからポンプによる吸引によって膜ろ過を行う。本工程は原水水質にも左右されるが、通常10~20分継続後、次の物理洗浄工程へと移行する。

原水は処理水排出に連動して、水槽水位が一定になるように供給される。

② 物理洗浄工程

サブモジュール下部から圧縮空気を吹き出し、膜面をエアスクラビング洗浄することによって、通水工程の間に膜面に蓄積したファウリング物質を除去する。必要により、エアスクラビング洗浄と併用して処理水による逆圧水洗浄も行い、ファウリングによるろ過差圧の上昇の軽減を図っている。

本工程終了後、通常は再びろ過工程に戻る。

③ 排水工程

ろ過工程と物理浄水工程の繰り返しが進むに従い、水槽内に懸濁成分が徐々に濃縮されていく。濃縮水の濁度または水回収率が設定値に達した時点で槽内の濃縮水を全量排出する。

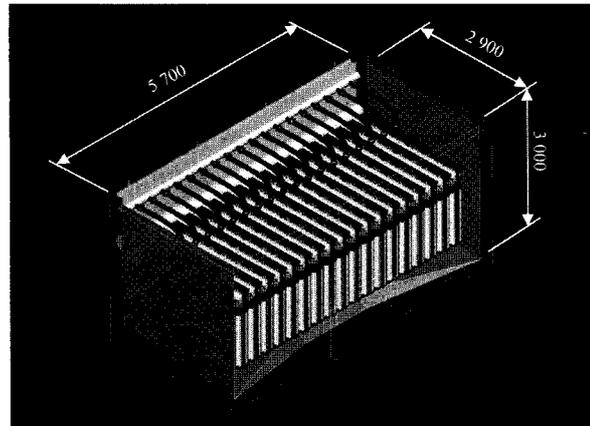
④ 水張り工程

排出工程終了後、処理原水で水槽内の水張りを行い次のろ過工程に備える。

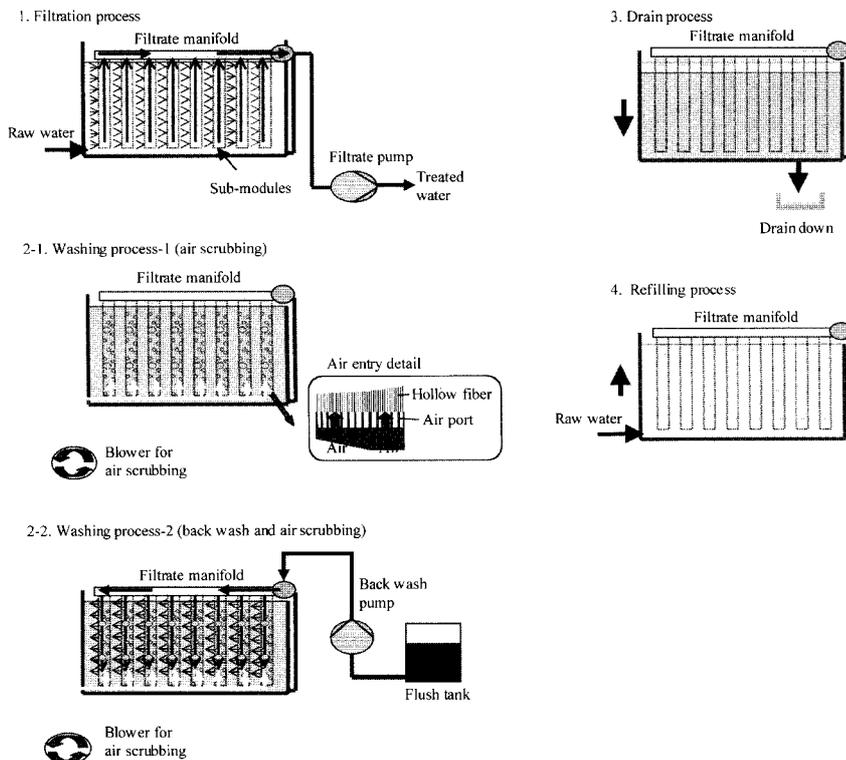
2.2 特長

1) 大規模処理での実績

本装置は、オーストラリアのヴィクトリア州において日量16万5千 m³(一期工事12万6千 m³を建設中)の世界最大規模の大型膜ろ過浄水設備に採用されている⁴⁾。本設備(一期工事)の概観図を第8図に示す。576本のサブモジュールを装着したフィルターセルが6槽で構成され、水槽と処理水ポンプ



第6図 フィルターセル(膜面積:7488 m²)
Fig. 6 Filter cell (membrane surface area:7488 m²).



第7図 標準運転工程
Fig. 7 Standard operating process.

の設置に必要な敷地面積が20 m×20 m とコンパクトな設計となっている。

2) コンパクトな設備

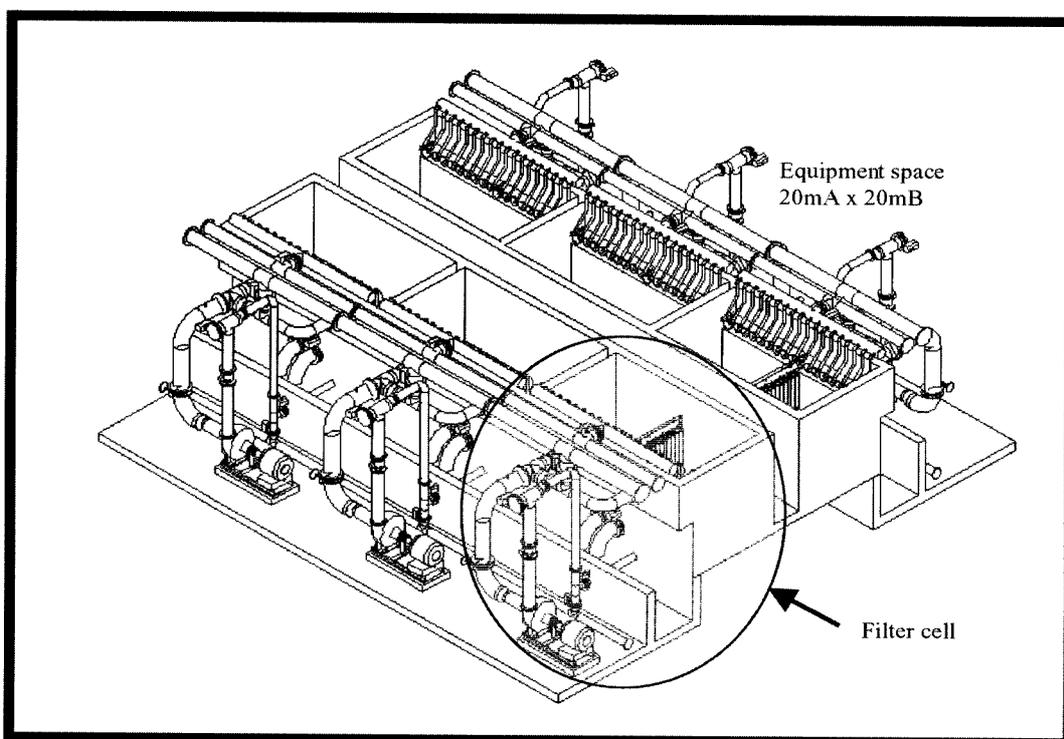
本装置では膜ケーシングが不要であるため、前述のように大規模処理の場合でも設備のコンパクト化が可能である。加圧型と浸漬型の MEMCOR 膜設備の仕様比較を第1表に示す。従来、コンパクト性を特長としていた加圧型 MEMCOR 膜設備（海外実績で単位面積処理能力59 m³/日/m²）と比較しても、浸漬型での単位面積処理能力は93 m³/日/m²と大幅な省スペース化が実現できる。尚、第1表の設備面積は前処理設備に必要な面積を含まないものとする。

3) 実績のある MF 膜

本装置では浄水分野において全世界で豊富な実績を有する MEMCOR 膜が使用される。ポリプロピレン製の本膜は延伸製法による伸縮性に富んだ膜であるため、従来の中空糸膜よりも多量の空気量によるエアスクラビング洗浄が可能である。また、膜装置前段での原水殺菌や鉄、マンガン酸化除去を目的とした前塩素が要求される場合には、耐塩素性に優れたポリフッ化ビニリデン膜の適用も可能である。

4) 標準化された装置

前述の通り、モジュールシステムが標準化されているため、処理水量に応じてフィルターセルを並べただけで容易に設備設計が可能である。



第8図 浸漬型精密ろ過膜装置の外観（6×フィルターセル，126 000 m³/日）

Fig. 8 Out side view of submerged microfiltration plant (6×filter cell, 126 000 m³/d)

第1表 加圧型と浸漬型の MEMCOR 膜設備仕様比較

Table 1 Comparison in specification of pressurised- and submerged-MEMCOR plants.

| Location of plant | Australia | England |
|--|-----------------------------|---------------------------|
| Module type | Submerged in open tank | Housed in pressure vessel |
| Capacity [m ³ /d] | 165 000 | 59 000 |
| Pre-treatment | Coagulation/sand filtration | Screen |
| Q'ty of skid (cell) | 8 cells | 19 skids |
| Total membrane area [m ²] | 59 904 | 25 650 |
| Total plant space* [m ²] | 1 770 | 1 000 |
| Capacity/plant space [m ³ /d/m ²] | 93 | 59 |

*Exclude plant space for pre-treatment.

3. ACT21実証実験概要

(財)水道技術研究センターは、1997年～2001年の5ヶ年計画で水道における浄水技術の革新と高効率化の実現を最終目的にACT21「高効率浄水技術開発研究」を実施している。本研究は、従来浄水技術と比較して、(1)より高い汚染物質除去性能を有し、(2)処理施設の小型化・簡素化及び管理の省力化が図れ、(3)信頼性がより高い「高効率浄水技術」の開発を目指し、7グループに別れて研究を行っている。当社は、そのうちの第3グループの「膜ろ過法の分野への適用技術に関する研究」に参画し、前述の浸漬型精密ろ過膜装置を使用した持ち込み研究を実施している。その内容について次に一部を紹介する。

3.1 実験場所

千葉県松戸市七右衛門新田540-5
北千葉水道企業団北千葉取水場

3.2 実験原水

江戸川表流水(取水場沈砂池より取水)

3.3 実験期間

2000年7月～2001年9月(予定)

3.4 実験目的

本実験では中・大規模浄水場への膜ろ過技術の適用開発を念頭に置いている。そのため、容易に大型化が可能な浸漬型膜ろ過装置を使用し、次の点に着目しながら、高透過流束で長期安定運転が可能な運転技術の確立を目指している。

1) 適切な薬品洗浄方法の確立

大規模膜ろ過設備で維持管理上問題になると考えられるのが、汚染膜の性能回復のために実施する薬品洗浄方法である。簡易水道等の小規模膜ろ過設備の場合では、汚染膜を取り外して場外で薬品洗浄を行うオフライン洗浄も可能であるが、莫大なモジュール数を有する大規模設備ではオフライン洗浄は管理上不可能と言え、オンラインによる洗浄が必要不可

欠と言える。本実験では、処理水に対してより高い安全性が求められる浄水設備において、安全、簡素で且つ効率良く、安価な薬品による洗浄方法を確立することを目的としている。

2) 適切な前処理法と物理洗浄法の確立

長期にわたり高い膜性能を維持するためには、膜ファウリングの原因となる懸濁成分やフミン質等の溶解性有機成分、鉄やマンガン等の金属成分を膜前段で極力除去することが望まれる。また、エアスクラビング洗浄や逆圧水洗浄等の適切な物理洗浄の併用が必要とされる。本実験では、膜ファウリングの軽減を目的とした経済的な前処理法や物理洗浄法の確立を目的としている。

むすび

海外において大規模浄水処理への適用が進んでいる浸漬型精密ろ過膜装置について紹介した。本装置は従来の膜ろ過設備の課題であった大型化の困難性を解決した技術である。

膜ろ過法はその優れた固液分離性能だけでなく、活性炭吸着や生物処理等の高度処理との組み合わせも容易に可能であることなどの優れた特性を有している。今後、国内の大規模浄水場においてもその適用が検討されると考えられ、本浸漬型精密ろ過膜装置の普及が期待される。

尚、ACT21における実証実験は前澤工業株式会社との共同実験として実施している。実験結果についてはまたの機会に紹介したいと考える。

[参考文献]

- 1) 渡辺義公：水道協会雑誌，Vol.69，No.9(2000)，p.2，(社)日本水道協会
- 2) 西尾弘伸：神鋼パンテック技報，Vol.38，No.3(1994)，p.26
- 3) 松井日出夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41，No.1(1997)，p.48
- 4) 三浦邦夫：化学装置，Vol.42，No.9(2000)，p.52

連絡先

藤井 匡 環境装置事業部
水処理本部
第1技術部第1グループ
TEL 078-232-8098
FAX 078-232-8057
E-mail td.fujii@pantec.co.jp

超臨界水酸化実証実験プラント による余剰汚泥酸化分解実験

Excess sludge decomposition test using the demonstration plant by supercritical water oxidation (SCWO)



(技)第1研究開発部第3研究室
村 岡 薫
Kaoru Muraoka 守
宮 川 守
Mamoru Miyagawa 寛
中 井 寛
Hiroshi Nakai 之
空 利 之
Toshiyuki Sora 夫
西 田 英
Hideo Nishida 丸
佐 伯 一
Kazumaru Saeki

超臨界水酸化技術 (SCWO) は、有機物を無害な無機物にまで完全分解する先進的で効果的な技術であり、今後の有機廃水処理分野への適用が期待されている。

当社は、超臨界水酸化実証実験プラントを建設し、都市下水の余剰汚泥の酸化分解処理の実証実験を行った。その結果、反応温度550℃以上、圧力23~24 MPa、過剰酸素率5%以上、反応時間約1分の条件で、有機物はCOD分析で99.99%以上、全窒素は95%以上の分解率が得られたので、その中間報告を行う。

Supercritical water oxidation (SCWO) is an innovative and effective destruction method for organic material, which is expected to be applied to organic wastewater treatment by the possibility to completely destroy the organic material and leave a non hazardous inorganic material.

Shinko Pantec has constructed the SCWO demonstration test plant and carried out the demonstration test by using municipal sewage sludge. As the test results, when the reaction temperature was more than 550℃, the pressure ranges 23—24 MPa, the excess oxygen ratio was about 5% and the reaction time was about one minute, the reduction of COD in organic material was more than 99.99%, and the reduction of total nitrogen was more than 95%. In this paper, the interim report is described.

Key Words :

超 臨 界 水 酸 化
実 証 実 験 プ ラ ン ト
汚 泥
分 解 実 験

Supercritical water oxidation
Demonstration test plant
Sludge
Decomposition test

まえがき

産業廃棄物は年間で約4億トンが排出されており、汚泥はその中の約45%を占めている。有効利用されているものもあるが、減容化のため都市部ではほぼ全量が焼却処理されている。焼却灰も有効利用されているものもあるが大部分は最終処分場で処分されている。最終処分場は新規建設が住民の反対で困難となり逼迫しているのが現状である。

焼却処理を行う場合には、ダイオキシン等の有害物を排出し、住民の健康被害が問題になる可能性がある。

焼却処理に代わる新たな有機廃水や下水汚泥の処理技術として超臨界水酸化技術がある。この技術では、高温高压の超臨界水中で有機物を酸化剤と反応させ、無害な二酸化炭素、水と無機化合物に分解することが出来る。さらに、水中で酸化処理するため

に水の蒸発に熱を奪われることはなく、エネルギー回収も比較的容易で、大気汚染や水質汚濁の問題もない。

現在、当社では実証規模の実験プラントを稼働し汚泥分解の実証実験を行っている。汚泥には窒素化合物が多く含まれ、SCWOで分解する場合有機物は比較的簡単に分解されるが、アンモニアが未分解で残る問題がある。このアンモニア分解方法として硝酸添加を試み分解に成功した。ここでは、超臨界水の特性と当社のSCWO装置概要について説明し、今までに行った汚泥の酸化分実験結果及び機械的な課題などについて紹介する。

1. 超臨界水の一般的物性

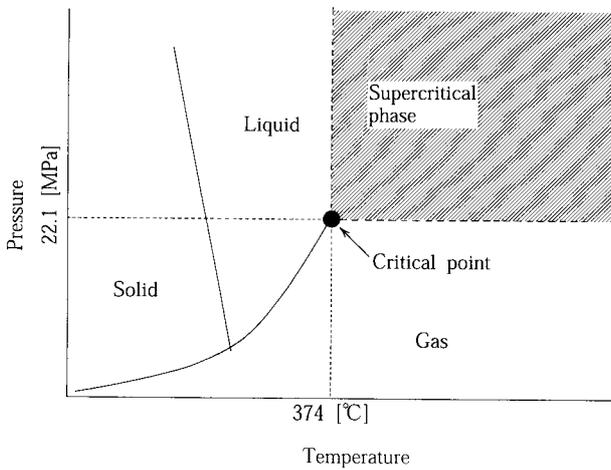
超臨界水とは水の臨界点(374℃, 22.1MPa)を越えた領域の状態の水をいい、第1図(水の状態図)

の斜線で示した領域である。この領域で水は非凝縮性の気体となる。

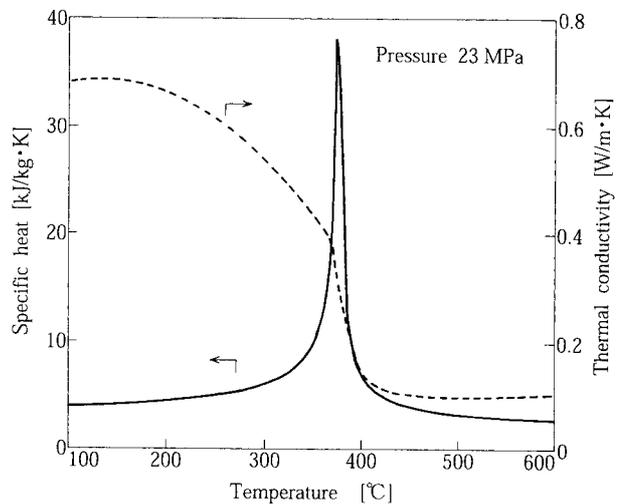
プロセス計算ソフトの計算他により水の臨界点付近での物性を第2~4図¹⁾²⁾に示す。比熱、熱伝導度、密度、粘度、誘電率の物性値は臨界温度で大きく変化する。超臨界水の場合の重要な特性として誘電率の低下がある。これにより、有機物を溶解する性質を持つようになるが、一方、無機物は溶解しなくなる。

比熱は臨界点付近で最大値となるが、密度、粘度、熱伝導度は温度が高くなるにつれて共に低下する。

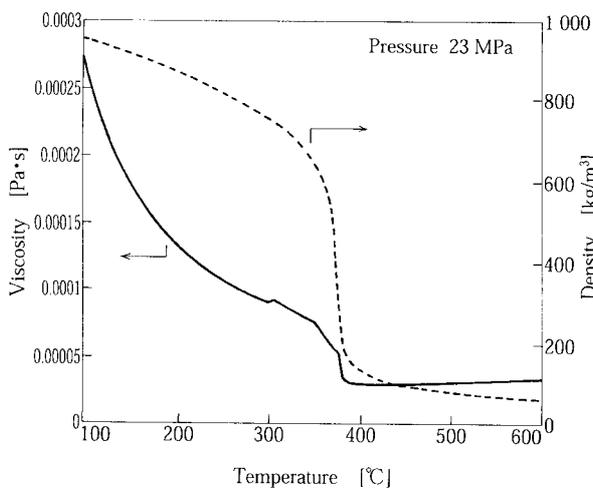
このことは、装置設計において注意を必要とする。例えば、熱交換器の設計因子である境膜伝熱係数、レイノルズ数Re、プラントル数Prが臨界点で大きく変化するため、熱交換器を多数の温度領域に細



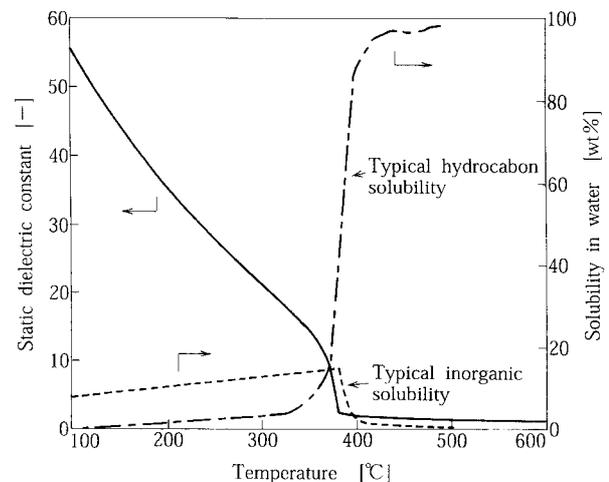
第1図 水の状態図
Fig. 1 Phase diagram of water



第3図 水の比熱と熱伝導度
Fig. 3 Specific heat and thermal conductivity of water



第2図 水の密度と粘度
Fig. 2 Density and viscosity of water



第4図 静的誘電率と溶解度
Fig. 4 Static dielectric constant of water (at 22 MPa) and solubility in water (at 22.1 MPa)

分化し伝熱面積を計算する必要がある。

2. プラント概要

当社は1997年にアメリカ ECO WASTE TECHNOLOGIES (EWT) 社から超臨界水酸化技術を導入した。そして、当社技術研究所内（神戸市）において、EWT 社が米国テキサス州の Huntsman 社に建設したプラントと同規模（1 100 L/h）の実験プラントを2000年3月に完成した（写真1）。現在、実証実験を行い、エンジニアリングデータを収集している。

超臨界水酸化装置の特徴は下記の通りである。

- ① 約1分という短時間の処理によりほとんど全ての有機物を二酸化炭素と水に酸化分解可能である。
- ② 排気ガスにはNO_x, SO_x, ダイオキシンを含まず、粉塵の発生もない。
- ③ 酸化反応熱を効率的に回収することが可能である。
- ④ クローズド系で処理が出来るため排ガスの回収が容易である。

従って、下水汚泥などの有機系廃棄物の処理、難分解性有機物質や有害有機物質の処理に有効であり、大気汚染・水質汚濁の問題がない安全で無害なプロセスである。

さらに、有機物濃度が3%以上の場合は有機物を自燃させることができるため、反応が開始すると加熱は不要になる省エネルギープロセスでもある。

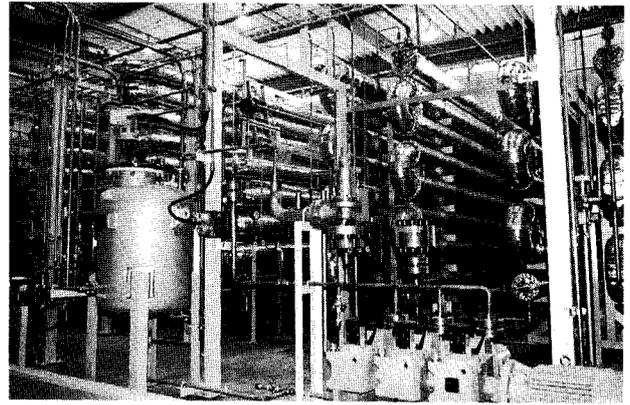
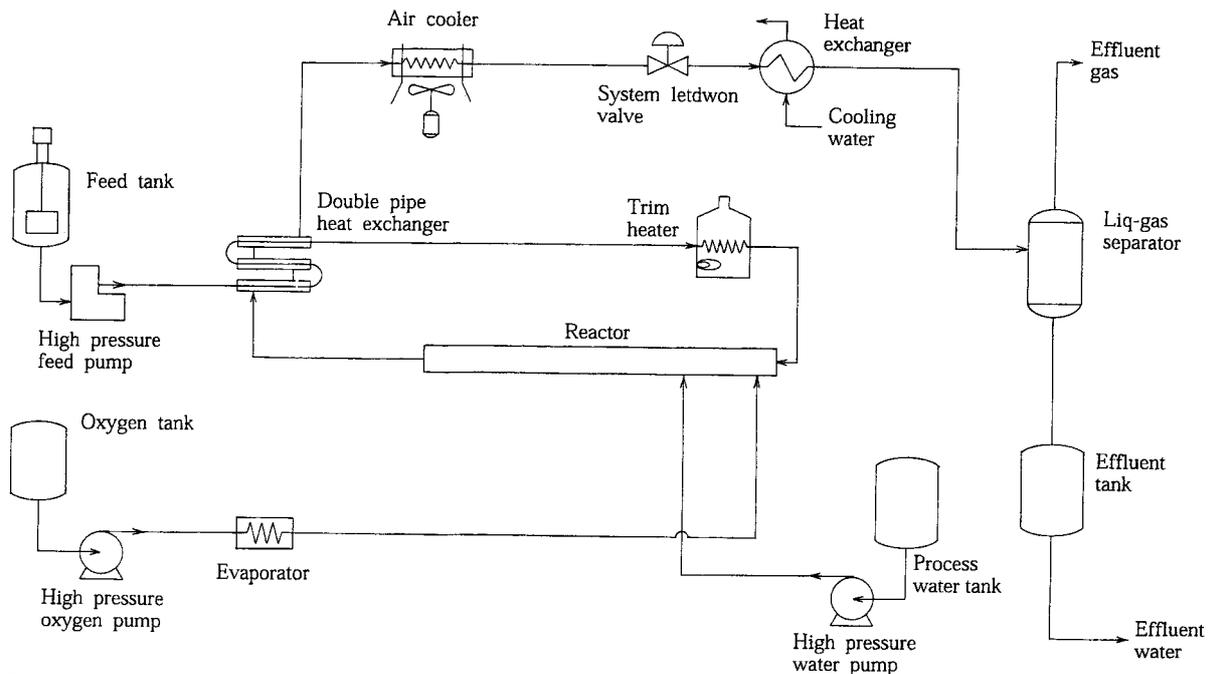


写真1 超臨界水酸化実証実験プラント
Photo.1 Supercritical water oxidation plant

当社の実験プラントの概略フローを第5図に示す。系内の圧力23~26 MPa, 反応温度500~600℃でフィード液の有機物濃度は3~10%までを処理できる。

フィード液はフィード液タンクで均一に攪拌される。このタンクは汚泥などスラリーを均一に攪拌するため、当社製品である高効率混合翼（商品名：フルゾーン翼）を設けている。フィード液は高圧フィードポンプで加圧され熱交換器へ送られる。

熱交換器でフィード液は、反応処理液の熱を回収し、トリムヒーターへ送られ、反応に必要な温度に調整される。フィード液はチューブラ式反応器へ送られて反応器入口部から吹き込まれた酸素で有機物



第5図 超臨界水酸化実験プラントフローシート
Fig. 5 Flow sheet of SCWO demonstration plant

を酸化分解される。反応熱により反応器温度は500～600℃に急激に上昇する。反応器滞留時間は約1分である。反応器を出た高温の処理液は先程の熱交換器によって熱回収され、さらにエアクーラーで冷却される。尚、反応熱の回収は汚泥の予熱以外にエアクーラー上流側に廃熱ボイラーを設けて水蒸気として回収することも出来る。

処理液はシステム圧力調節弁で大気圧近くまで減圧され、減圧された気液混合流体は気液分離槽でガスと液に分離され、ガスは二酸化炭素として大気へ放出される。処理液は全量を貯槽に留めて水質を測定し、放流基準内に入っていることを確認した後、下水に放流される。

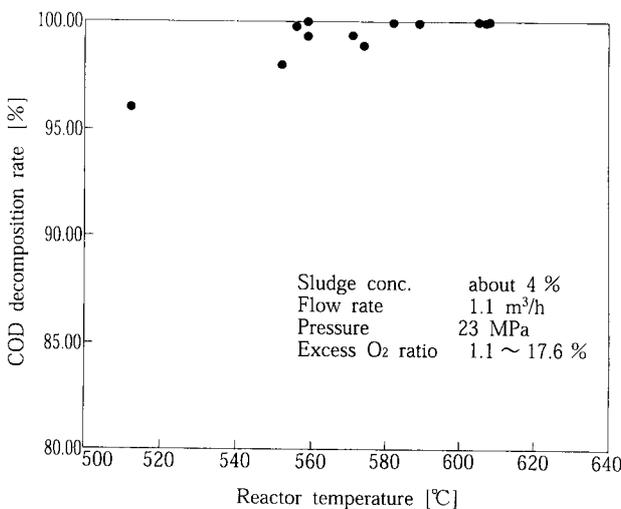
3. 汚泥の超臨界水酸化分解実験

実験は初めに分子量が小さく単純な物質であるメタノールで分解実験を行うことで、SCWOの運転操作の習熟及び装置特性の把握を行った。この後、ハンドリングが難しい汚泥の分解実験を行った。

3.1 実験方法

汚泥をSCWOで扱う場合は水溶液と異なり、固形物などを多く含むためにそのハンドリングが難しい。従って、汚泥は破碎ポンプで体毛などの固形物を十分に細断、粉碎した後に、ストレーナーを通し高圧ポンプに送られる。

トリムヒーター出口温度で反応器に入った汚泥は、そこで酸素と混合され、反応熱により急激に温度が上昇する。数秒で最高温度に達した後、放熱のため出口に向かって徐々に温度が下降する。このように反応器温度は最高温度を示した後、徐々に下降するため、この最高温度を反応器温度とした。



第6図 汚泥分解における反応器温度とCOD分解率
Fig. 6 COD decomposition rate versus reactor temperature in sludge treatment.

この反応器温度の制御は供給温度の制御と酸素量の制御で行った。酸素量は酸化反応に必要な酸素量に対して過剰に加えた酸素量の率（以後、過剰酸素率とする。）を確認し、制御した。

反応器温度と排ガス中酸素濃度が安定したことを確認し気液分離器から処理液及び排ガスを採取し分析を行った。汚泥は窒素成分を含むため、窒素成分（アンモニア）分解の目的で反応器中段から硝酸を注入した。

3.2 汚泥分解実験

3.2.1 実験条件

汚泥の固形物濃度は約4%であった。流量は1.1 m³/hr、系内圧力は23 MPa、滞留時間約1分とし、反応器温度、過剰酸素率を変化させ、各条件での処理水を採取しCODと全窒素の分析を行った。

3.2.2 実験結果

汚泥分解結果を第6図に示す。反応器温度が550℃以上、過剰酸素率が1.1～17.6%の条件で、CODは99%以上の分解率であり、温度が610℃以上では99.99%の分解率が得られた。しかし、窒素成分の分解率は約14～20%程度で、分解されずに残った窒素成分の殆どはアンモニアであった。第7図に超臨界水酸化法で有機物を分解する場合の反応式を示す。窒素成分の一部は一度アンモニアになった後に窒素ガスにまで酸化分解される³⁾。しかし、この実験結果では窒素成分は殆どがアンモニアを経る反応となり、アンモニアから先に反応が進行しなかったことになる。その理由は反応温度を580℃以上で1分以上保持出来なかったことと推定された。

反応器の温度プロフィールを第8図に示す。反応器入口で酸素が注入されて反応が開始し、反応器温度は612℃まで上昇するが反応器の出口へ向かうに従い放熱によって温度が下がり出口では約530℃となった。アンモニア分解には反応器全体の温度を580℃以上にするのが好ましいとされている⁴⁾。

3.2.3 窒素成分の分解

比較的低い温度でアンモニアを分解させる方法として、酸素よりも強力な酸化力を持つ硝酸を添加する方法を試みた。硝酸はアンモニアと有機物が存在する場合には有機物を優先的に分解するため、アンモニアを分解するためには、有機物が分解された後に硝酸を添加する必要がある。

1) 実験条件

硝酸は反応器中段から注入した。硝酸添加量は窒素成分が分解するのに必要十分な量を入れることが重要である。過剰量の硝酸の添加は処

理液を強酸性にし反応器等を腐食する可能性があるため注意が必要である。流量 $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、圧力 23 MPa 、反応器温度は $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、滞留時間約 1 分 、過剰酸素率は約 4% 、硝酸添加量は汚泥中全窒素対硝酸重量比 $0 \sim 2$ として、各硝酸量での処理水を採取し分析を行った。

2) 実験結果

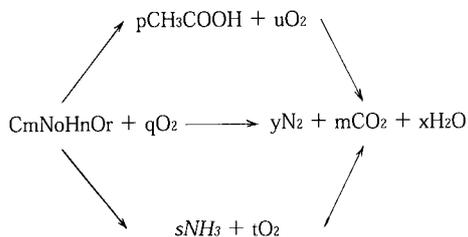
硝酸添加による汚泥分解実験の結果を第9図に示す。また、写真2に汚泥とその処理水を示す。硝酸対汚泥全窒素比2で処理液中の全窒素成分の分解率は約 95% となり、硝酸添加による窒素成分（アンモニア）分解の効果が確認された。

3.3 メタノール分解実験

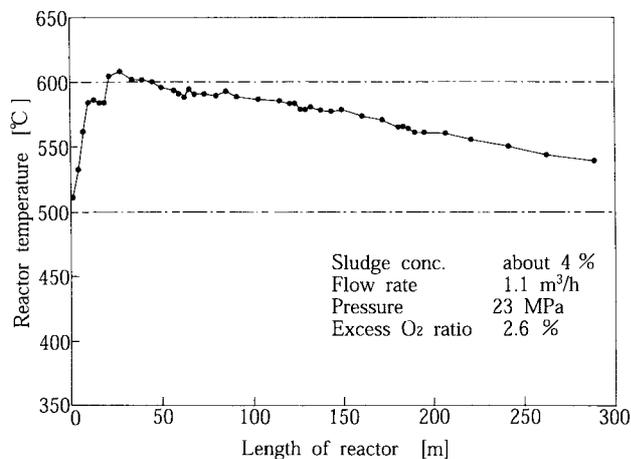
模擬液としてメタノールの分解実験も行ったので参考に紹介する。

3.3.1 実験条件

流量 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、圧力 24 MPa 、滞留時間約 1 分 として、 $3 \sim 7.8 \text{ wt} \%$ の各メタノール濃度における反応温度、過剰酸素率を変化させ、各条件での処理水を採取しCODの分析を行った。



第7図 SCWOにおける反応経路
Fig. 7 Simplified reaction pathways in SCWO



第8図 汚泥分解における反応器温度プロフィール
Fig. 8 Reactor temp. profile in sludge decomposition

3.3.2 実験結果

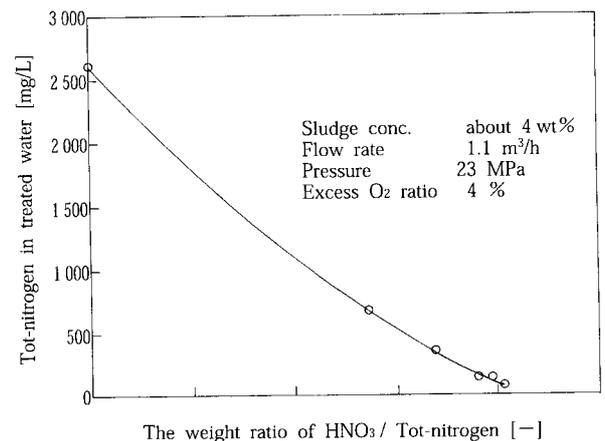
メタノール反応時の温度プロフィールを第10図に示す。反応器入口から $40 \sim 50 \text{ m}$ の位置から温度が急激に上昇しているが、これはメタノール酸化反応の活性化エネルギーが大きく、反応が開始するのに時間を要したためである⁵⁾。

メタノール分解実験の結果として第11図に反応器最高温度とCOD分解率の関係を示す。反応器温度が $420 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合、CODの分解率は 99% 以上であり、さらに、 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上では 99.99% 以上となった。

排ガス中の一酸化炭素濃度は過剰酸素率に依存し、過剰酸素率が 5% 以上で一酸化炭素濃度は 10 ppm 以下となった。超臨界水酸化ではメタノールは酸素過剰で温度が高ければ、水と二酸化炭素へ完全分解した。しかし、酸素が不足した場合は通常の燃焼同様にCOなどの反応中間生成物が形成されるため常に酸素は過剰率で $5 \sim 10 \%$ 程度必要であった。

4. スケールと機器差圧

汚泥の酸化分解処理では機器内面でスケーリング



第9図 硝酸添加による窒素成分分解結果
Fig. 9 Results of nitrogen compound decomposition with injected HNO_3 .

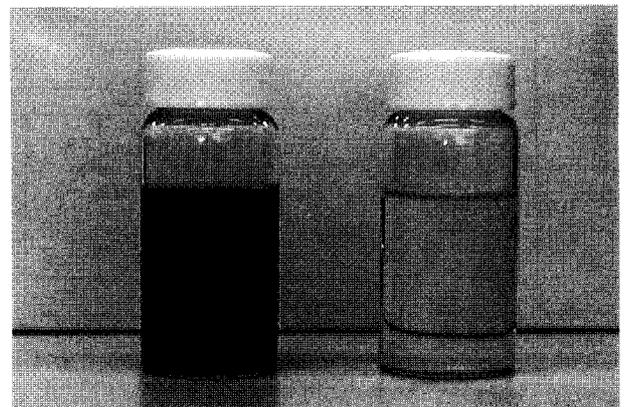
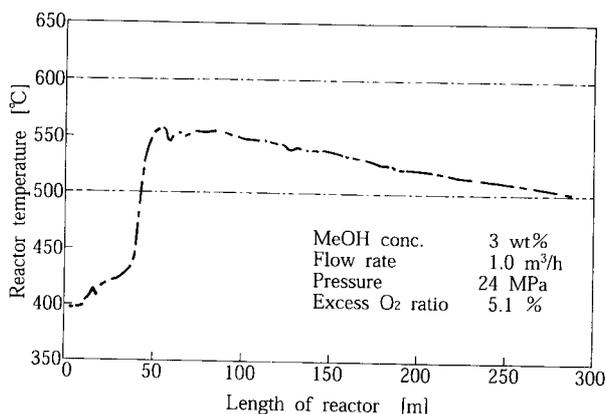


写真2 汚泥と処理水
Photo. 2 Untreated sludge and effluent



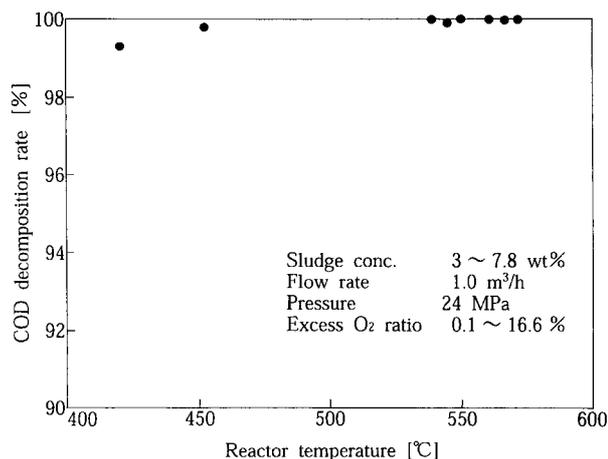
第10図 メタノール分解における反応器温度プロフィール
Fig.10 Reactor temp. profile in MeOH decomposition

の恐れがある。付着量が多ければ酸洗浄でスケールを除去する必要がある。汚泥酸化分解の結果、熱交換器内管、トリムヒーター、反応器で差圧の増加が見られたが、一方、熱交換器外管、エアクーラーでは顕著な増加は見られなかった。機器を開放し、付着の状態を確認したところ、熱交換器から反応器にかけてスケリングが見られた。特に熱交換器に多くの付着物が見られ、トリムヒーター、反応器と付着物は減少した。付着物の殆どが無機物であり、反応器へ向うほど無機物の割合が高かった。付着物が反応器で少ないのは反応器内は気固二相流状態であり内面に付着され難くなっているためと思われる。今後の実験でスケールの洗浄時期や洗浄方法を確立していく。

5. 機械的課題

SCWO 実証実験の大きな目的の一つに機械の耐久性を確認することがある。高温高压の過酷な環境下で連続運転をするため、特に高压フィードポンプとシステム減圧バルブの耐久性が問題になる。反応圧力を制御するシステム圧力調節弁で弁体及びシートにエロージョンが起きた。

そのため、細いチューブ（キャピラリー）に処理液を通して減圧する方法を採用した。圧力の制御は、殆どの圧力をキャピラリーで減圧した後にシステム圧力調節弁で圧力を調節する方法、又は、高压水を



第11図 メタノール分解実験における反応器温度 COD 分解率

Fig.11 COD decomposition rate versus reactor temperature in MeOH treatment.

流路へ通して、この水量を調節する方法によって行う。後者の方法だとシステム圧力調節弁を使用する場合と比較し高压水の調節弁の摩耗が少なく、又、チューブが安価であるために消耗品として使用でき経済的でもある。

む す び

汚泥の超臨界水酸化分解処理法において COD は分解率99.99%で分解できることと、同時に硝酸を添加することで窒素成分は95%以上分解されることが確認された。今後、窒素成分の分解方法として反応器温度を上げることや他の方法を検討する。また、スケリングや機器と弁の摩耗などに対して連続運転可能な対策を検証していく。

[参考文献]

- 1) 日本機械学会 1999 日本機械学会蒸気表, 丸善, (1999)
- 2) Stenmark et, al IBC'a 6th Annual Conference on Sewage Sludge, Feb. 2000, England
- 3) Stenmark et, al 6th Meeting on Supercritical fluids, (1999) England
- 4) Li, Gloyna et, al Supercritical fluid engineering science, American Chemical Society, (1993), p.305
- 5) Gloyna et, al WASTE MANAGEMENT, vol.13, (1993), p.373

連絡先

佐伯 一丸 技術開発本部
第1研究開発部
第3研究室
室長
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail k.saeki@pantec.co.jp

促進酸化法による有機塩素化合物の分解

Decomposition of Organic Chlorine Compounds with Advanced Oxidation Process



(環)技術部第4グループ
熊野 晋

Susumu Kumano

(環)廃棄物水環境室
小林 哲男

Tetsuo Kobayashi

促進酸化法はオゾンよりも酸化力の強いラジカルを生成させ、有機塩素化合物や難分解性物質等の酸化分解を行う方法である。最終処分場浸出水及びその模擬原水を対象としてオゾン、紫外線併用による促進酸化法でパラメーターをpH及び塩濃度とし、ダイオキシン類及びクロロベンゼン類の分解実験を行った。その結果、クロロベンゼン類は塩濃度が高いと分解速度の低下が見られ、pHが高いほど分解速度がやや高くなる傾向を示した。さらにダイオキシン類については高塩素化合物の分解によって低塩素化合物へシフトする傾向が確認され、実排水で70%以上の分解率を得ることが確認された。

Advanced oxidation process is the method of doing oxidative decomposition of organic chlorine compounds and refractory materials by producing radicals which have stronger oxidizing force than ozone. We conducted decomposition tests of Dioxines and Chlorobenzenes in leachate from a landfill site and artificial leachate, with the advanced oxidation parameters setting pH and salt-concentration process using both ozone and ultra violet. As a result, chlorobenzenes showed a tendency that the decomposing rate was slow when salt-concentration was high and a little higher when pH was high. As for Dioxines, high chlorides which were decomposed tended to shift to low chlorides, and Dioxines decomposition ratio was more than 70% in the leachate case.

Key Words :

促進酸化法
有機塩素化合物
ダイオキシン類
クロロベンゼン類
オゾン
紫外線
浸出水処理

Advanced Oxidation Process
Organic Chlorine Compounds
Dioxines
Chlorobenzenes
Ozone
Ultra Violet
Leachate treatment

まえがき

家庭から出た生ゴミ等は中間処分場で可燃物と不燃物に分別され、可燃物は焼却されて焼却灰となり、不燃物と共に最終処分場に埋め立てられる。

しかし最近では廃棄物、特にゴミの増加や多様化が起こり、現在の最終処分場のみでは処理しきれない状態になりつつある。廃棄物の減容化を行うために、日本ではゴミ焼却率を上昇することで対応し、

その焼却率は現在では約76%にまで上昇している。そのため、塩素、カルシウム、ナトリウム等の塩類濃度の上昇、有機物の減少、さらにはダイオキシン類のような有機塩素化合物が増加し、これらは土壌微生物処理等による自然浄化が困難であり、汚物の分解が進まない等の問題を抱えており、廃棄物の性状が変化してきている。

これに伴って、浸出水も塩類濃度の上昇、難分解

性物質、あるいはダイオキシン類等の有機塩素化合物の増加、さらには有機物濃度の減少によって従来の生物処理だけでは処理が不可能で、放流先の塩害を防ぐための脱塩処理、またダイオキシン類等の有機塩素化合物や難分解性物質を分解するさらに高度な処理法が必要となってきている。

当社はRO膜処理技術としてDTモジュールシステムを適用した脱塩処理とダイオキシン類の高度分離除去を行う技術を保有し、脱塩濃縮水中のダイオキシン類についてはハーゲンマイヤー法による加熱分解法の適用を展開している。一方では既設処理場における浸出水中のダイオキシン類を直接分解する要求も出てきている。それら処理方法の一つとしてオゾンや紫外線等を組合わせて分解処理する促進酸化法が注目されつつある。

ここでは、最終処分場浸出水原水、及び浸出水を想定した模擬原水を対象とし、有機塩素化合物としてダイオキシン類の前駆物質とされるクロロベンゼン類を用い、促進酸化法による有機塩素化合物の分解処理特性について、特にpH及び塩類濃度の影響について検討を行ったので次に報告する。

1. 促進酸化法の原理と特徴

1.1 促進酸化法

促進酸化法はAOP法(Advanced Oxidation Process)と呼ばれている。この方法はオゾン(以下O₃と称す)、紫外線(以下UVと称す)、過酸化水素(以下H₂O₂と称す)、触媒等から少なくとも2つ以上を組み合わせることにより、オゾンよりも強い酸化力を持つヒドロキシラジカル(以下HO・と称す)と呼ばれる酸化物質を多く発生させ、効率よく酸化分解を促進させる処理技術の総称である。

第1表に代表的な酸化物質の酸化還元電位を示す。この表に示されるようにHO・はフッ素に次ぐ強力な酸化剤であり、生物では分解しきれない有機化合物の酸化分解や、ダイオキシン類(以下DXNsと称す)等の有機塩素化合物の分解に有効であると言われている。

さらに、促進酸化法の特徴として以下の長所、短所が挙げられる。

長 所

- ① 生物のみでは分解しきれなかった難分解性物質や微量有機塩素化合物の分解除去が可能。
- ② 有機物は水と二酸化炭素まで完全分解が可能で有害副産物の発生が少ない。
- ③ HO・は酸化力が強く、反応速度が速いことから反応時間が短縮され、O₃単独処理、UV単独

処理より装置はコンパクトになる。

短 所

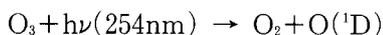
- ① 無機塩類の除去効果が無く、スケールや懸濁物質に弱い。
- ② UV、オゾンナイザー等のコストが高い。
- ③ 高濃度でTOCの適用に当たってはO₃の消費量が膨大であり、ランニングコストが高くなる。

1.2 各処理法におけるHO・の生成

O₃やUV、H₂O₂を併用することによるHO・の生成過程について簡単に示す。

1.2.1 O₃とUV併用によるHO・の生成

O₃とUVを併用した場合、まず最初にO₃がUVからのエネルギー(hν)を与えられることにより、酸素と励起状態の酸素原子に分解される。



ここで発生した励起状態の酸素原子と水が反応してHO・が生成する。



1.2.2 O₃とH₂O₂併用によるHO・の生成

O₃とH₂O₂を併用した場合、まずH₂O₂が水中でヒドロペルオキシイオンと水素イオンに解離される。そして可逆反応によって再びH₂O₂や水に変化する。

第1表 酸化剤の標準酸化還元電位(25℃)

Table 1 Normal oxidation reduction potential of oxidants at 25 °C

| acid solution | Volt |
|--|------|
| F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ | 2.87 |
| OH· + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O | 2.85 |
| O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O | 2.07 |
| H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O | 1.78 |
| MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O | 1.70 |
| 2HClO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ₂ + 2H ₂ O | 1.63 |
| HO ₂ · + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O ₂ | 1.50 |
| Cl ₂ (aq) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ | 1.40 |
| O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O | 1.23 |
| Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻ | 1.07 |
| I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻ | 0.53 |
| 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ | 0.00 |
| alkaline solution | Volt |
| OH· + e ⁻ → OH ⁻ | 2.02 |
| O ₃ + H ₂ O + 2e ⁻ → O ₂ + 2OH ⁻ | 1.24 |
| ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2OH ⁻ | 0.89 |
| HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → 3OH ⁻ | 0.88 |
| MnO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → MnO ₂ + 4OH ⁻ | 0.60 |
| O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ | 0.40 |

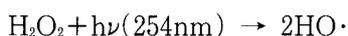


ここで発生したヒドロペルオキシオンと O_3 が反応することにより $\text{HO}\cdot$ が生成する。



1.2.3 UV と H_2O_2 による $\text{HO}\cdot$ の生成

UV と H_2O_2 を併用した場合、 H_2O_2 自身が UV のエネルギーを受けることにより $\text{HO}\cdot$ を生成する。



1.2.4 O_3 と UV, H_2O_2 による $\text{HO}\cdot$ の生成

O_3 , UV, H_2O_2 を併用した場合は、上記3項の反応が複合的に起こり、 $\text{HO}\cdot$ を生成する。

実際には上記以外の反応も起こり、 $\text{HO}\cdot$ を生成すると考えられている。

2. 有機塩素化合物の分解経路

これまで示したように、促進酸化法は難分解性有機物や有機塩素化合物の分解に有効である。ここでは、促進酸化法による有機塩素化合物の分解について DXNs を例にあげて示す。

DXNs はベンゼン環構造がパーオキサイド結合で繋がれ、ベンゼン環の周りに塩素が結合した化合物である。

DXNs の分解の場合、 $\text{HO}\cdot$ による酸化分解反応と UV による脱塩素化反応が考えられている。

2.1 $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解経路

第1図に $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解のイメージ図を示す。

水中で O_3 や UV 等の反応によって生成された $\text{HO}\cdot$ は、DXNs の二重結合を切断すると言われている。また、塩素との置換反応を起こし、最終的には二酸化炭素と塩素イオンにまで分解すると考えられている。

2.2 UV による分解経路

第2図に UV による DXNs 分解のイメージ図を示す。

UV の波長エネルギーにより、DXNs の C—C1 結合が切断され、塩素イオンが遊離するいわゆる脱塩素化反応が起こると考えられている。

3. O_3 , UV 併用による有機塩素化合物の分解

一般的に DXNs は水には溶解しにくい性質を持っているため、浸出水処理においては凝集沈殿処理を

行うことで原水中の DXNs の大部分は汚泥と共に排出される。

そこで、浸出水原水中の DXNs を予め分解することが望ましいと考え、浸出水原水を想定した模擬原水及び実排水について実験を行った。

3.1 実験の目的

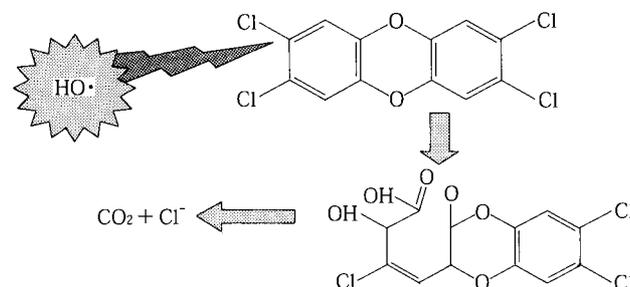
浸出水中の有機塩素化合物の促進酸化法による分解について、対象とする有機塩素化合物を DXNs の前駆物質と言われるクロロベンゼン類(以下CBZs と称す)及び DXNs として実験を行った。そして影響因子は様々あるが、その中でも塩類濃度、pH の2点に絞り、これらが有機塩素化合物の分解にどのように影響を及ぼすかを確かめることを目的とした。

3.2 実験装置

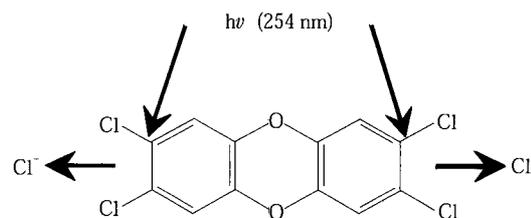
実験装置のフロー図を第3図に示す。

装置はオゾン反応塔、紫外線反応塔、オゾナイザ、オゾンモニタ、溶存オゾン計で構成され、循環ポンプで循環させることによる回分反応実験を行った。

オゾン反応塔及び循環ポンプ出口には pH センサーを設け、循環ポンプ入口で pH 調整剤を注入することにより系内の pH を制御した。また、オゾナイザ



第1図 $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解のイメージ
Fig. 1 Image of DXNs decomposition by $\text{HO}\cdot$



第2図 紫外線による DXNs 分解のイメージ
Fig. 2 Image of DXNs decomposition by ultra violet.

で生成された O₃ はオゾン反応塔下部よりセラミック製散気筒より注入した。

ここで、オゾン反応塔は材質が透明 PVC で形状が φ300×1400 H、有効容積が100 L であり、UV 反応塔は材質が SUS 304、形状 φ200×1700 H、有効容積が60 L (照射部40 L) である。

UV ランプは低圧水銀ランプを 1 本用い、ランプ電力は110 W である。オゾンナイザは無声放電式のものをを用い、O₃ 最大生成量は10 g/h、O₃ ガス最大発生濃度は84 g/Nm³ である。

さらに、pH、排 O₃ 濃度、溶存 O₃ 濃度を連続的にオンラインでモニタリングできる記録計を設置した。

3.3 実験条件

浸出水中の塩類濃度は平均的に10 000 mg/L のデータを得ているため、実験条件として塩類濃度を 5 000、10 000、20 000 mg/L とした。ここで、塩調整に用いた試薬は、浸出水の性状を踏まえ、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウムとした。

反応 pH は浸出水の pH が 8 程度であるため、7、8、9 の 3 条件とした。

対象物質となる有機塩素化合物として、1～5 塩素化の CBZ。原水量に対して 1 mg/L となるように

予めメタノールに溶解させたもので調整した。また、DXN_s については原水量に対し、20～50 pg-TEQ/L となるように調整した。

ここで、模擬原水の有機物はメタノールに由来し、TOC で150 mg/L である。

O₃ 注入量は O₃ ガス濃度が55 g/Nm³ として4NL/min の流量で連続的に注入し、このため注入量としては 1 時間あたり82.5 mg/L となる。

UV は O₃ 注入直後に照射し、実験中は連続で照射して運転時間は 4 時間とした。

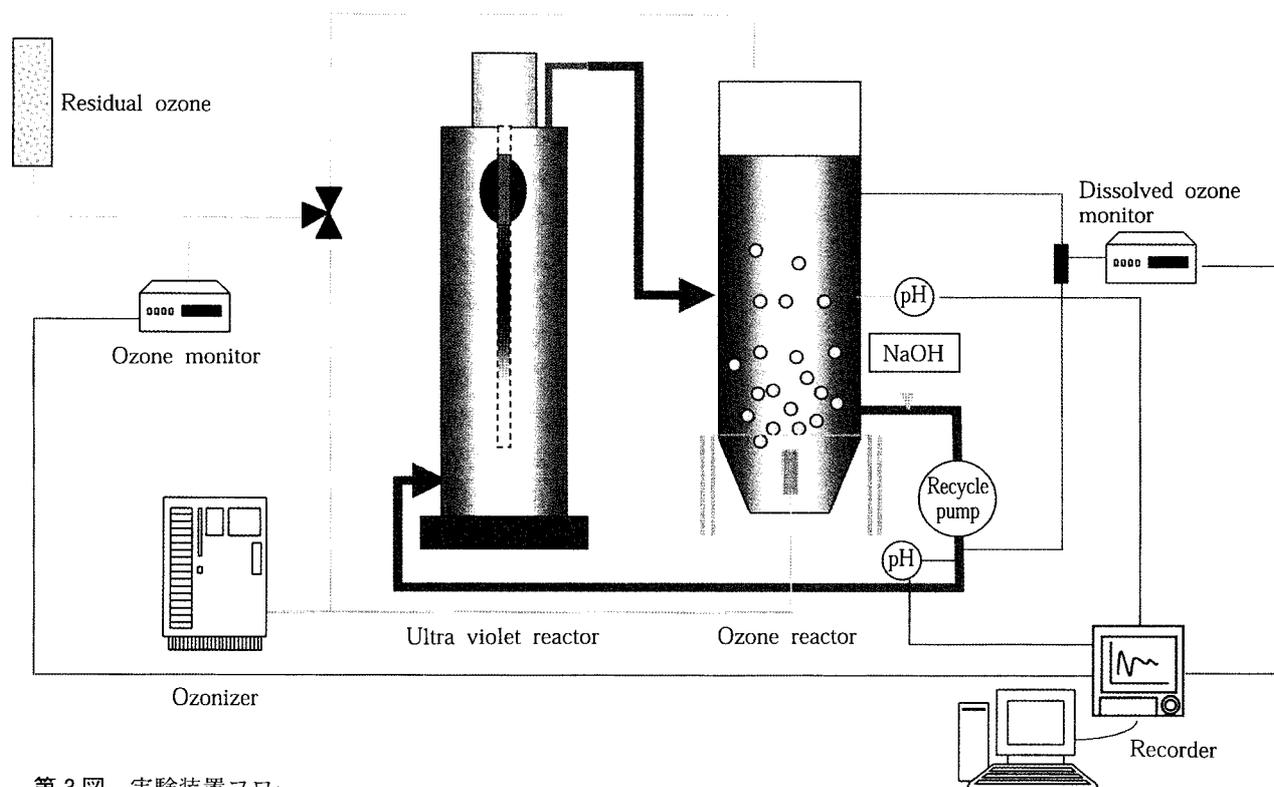
3.4 実験結果

3.4.1 有機物の分解

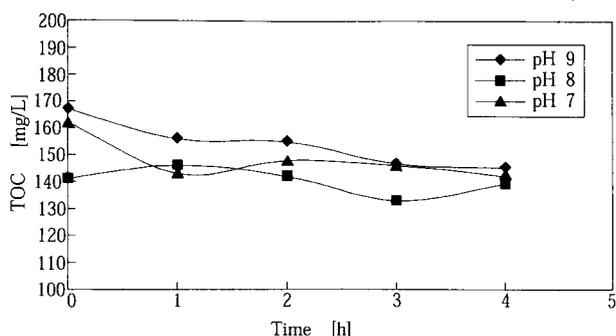
まず、塩濃度が一定のときに pH によって有機物、ここでは TOC の分解にどのような影響を及ぼすかを検討した。第 4～6 図に塩濃度がそれぞれ5 000、10 000、20 000 mg/L のときの TOC の分解について示す。これらの図において、縦軸は TOC 濃度、横軸は経過時間を示している。

これらの図においてどの塩濃度であっても TOC は pH の影響をほとんど受けず、また TOC 分解が低いことが確認された。

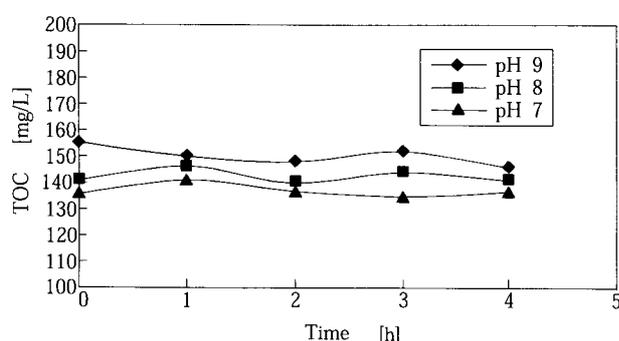
本実験での TOC はメタノールに由来するものであるため、メタノール及びメタノールが酸化分解されることで生成されると考えられる物質について測



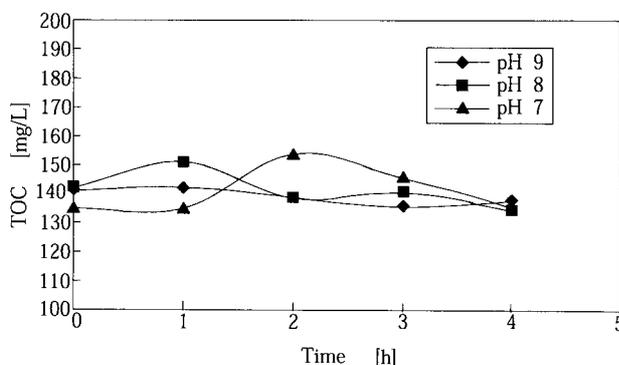
第 3 図 実験装置フロー
Fig. 3 Flow diagram of test plant



第4図 塩濃度5000 mg/Lにおける TOC 分解
Fig. 4 TOC decomposition at 5000 mg/L - salts concentration



第5図 塩濃度10000 mg/Lにおける TOC の分解
Fig. 5 TOC decomposition at 10000 mg/L-salts concentration

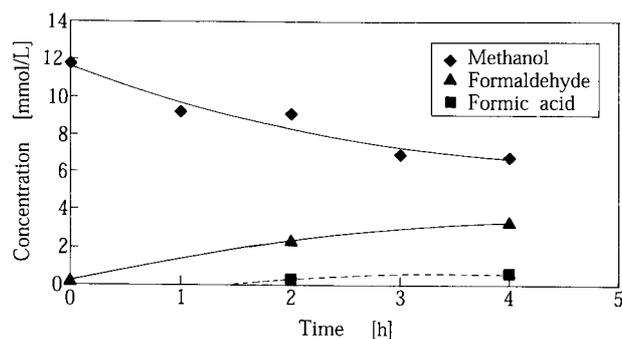


第6図 塩濃度20000 mg/Lにおける TOC の分解
Fig. 6 TOC decomposition at 20000 mg/L-salts concentration

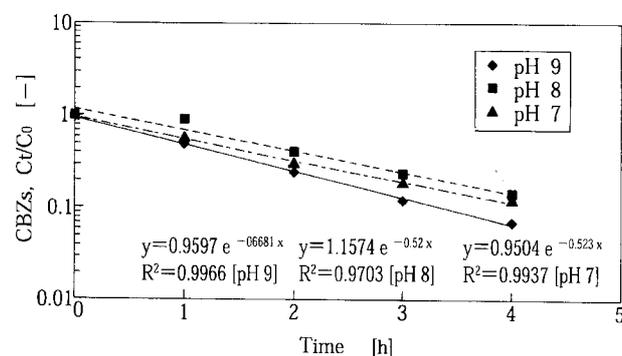
定を行った。

メタノールは酸化されると逐次酸化反応を起こし、ホルムアルデヒド、蟻酸へと低分子化されていき、最終的に二酸化炭素と水にまで分解されると言われている。

第7図に塩濃度10000 mg/L, pH 8 の条件におけるメタノールの逐次酸化分解について示す。



第7図 メタノールの逐次酸化分解：塩10000 mg/L, pH8 [CH₃OH→HCHO→HCOOH→CO₂+H₂O]
Fig. 7 Consecutive oxidative degradation at 10000 mg/L-salts and pH8



第8図 CBZs 分解に及ぼす pH の影響 (塩濃度5000mg/L)
Fig. 8 Effect of pH on CBZs decomposition at 5000 mg/L-salts concentration

この図に示されるように、メタノールが酸化分解されるにつれ、ホルムアルデヒド、蟻酸の生成が確認されており、有機物の分解が起きていることが確認された。モル比から見て、蟻酸の一部が二酸化炭素、水に分解されていると考えられた。

このように、TOC は見かけ上分解されなかっただけであり、実際には有機物の酸化分解が起きていることを確認した。次にこのような反応過程における CBZs や DXNs の分解挙動を示す。

3.4.2 CBZs の分解

第8図は塩濃度5000 mg/LにおけるpHによる影響を調べたもので、縦軸にCBZsの残存率 (Ct/C₀)、横軸は経過時間を表す。

この図から、CBZsの分解は本 pH 条件ではすべて一次反応に従って分解されていることが確認された。そして、pH が7, 8の4 h後の分解率は約85%であった。また、pH 9の場合はさらに分解率が大きくなり、4 h後で94%程度と高くなった。

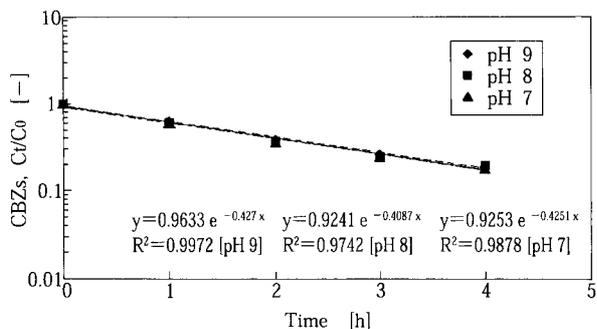
これらから、pHが高いときほどO₃とUVの作

用によりHO・が多く生成し、有機塩素化合物の分解に寄与したと考えられる。

次に塩濃度が20 000 mg/Lのときの結果を第9図に示す。この図より、塩濃度が20 000 mg/Lと高い場合、pHにあまり影響されずにCBZsの分解が行われたことが確認できた。このときの4 h後のCBZsの分解率は約80%と塩濃度が低い場合に比べて低くなった。これらから塩濃度が高いと有機塩素化合物の分解が阻害される傾向にあると言える。

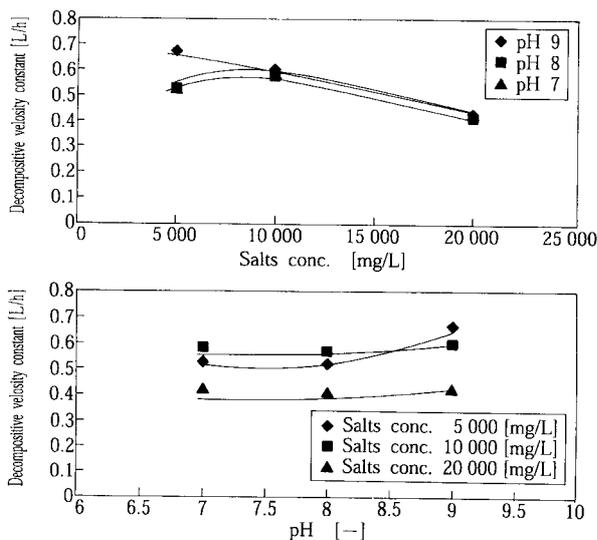
ここで、CBZsの分解速度定数に着目して、pH、塩濃度の影響について第10図に示す。この図においては、縦軸は第9図より得られた分解速度定数、横軸は塩濃度及びpHを示す。

これらの図から、塩濃度が高いほどCBZsの分解速度定数が小さく、また塩濃度が異なっても分解速度定数はpHが高くなるほど大きくなる傾向にある



第9図 CBZs分解に及ぼすpHの影響
(塩濃度20 000mg/L)

Fig. 9 Effect of pH on CBZs decomposition at 20 000 mg/L-salts concentration



第10図 CBZsの分解速度定数に及ぼす塩濃度・pHの影響

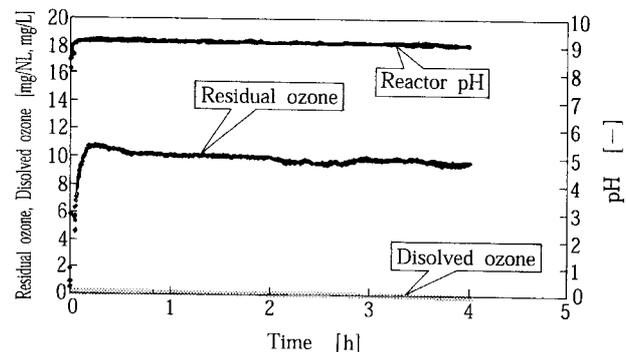
Fig. 10 Effect of salts concentration and pH on decomposive velocity constant

ことが確認できた。また、pHが9の場合、微少ではあるが白濁現象が確認され、蟻酸の酸化分解によって生成した炭酸ガスがカルシウム炭酸塩として生成したことを確認した。このことから、高pH域ではこのような懸濁物質がUVの照射強度の低下による分解速度の低下を引き起こす可能性が高いと考えられた。

次に、塩濃度10 000 mg/L、pH 9の場合の排O₃ガス濃度、溶存O₃濃度の運転データを第11図に示す。

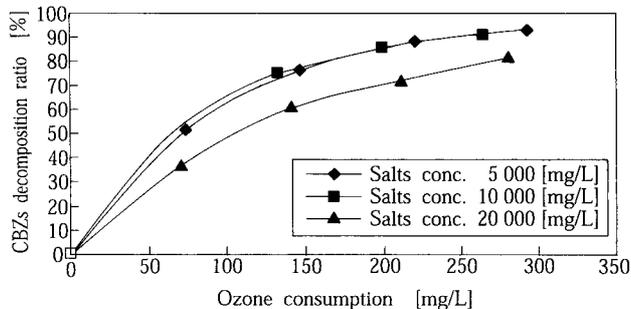
この図において溶存O₃濃度はほぼ0であることが確認され、注入O₃濃度とO₃ガス濃度との差が酸化分解反応に全て消費されたO₃量と考えることができる。このようにして求めた消費O₃量とCBZs分解率の関係を第12図に示す。

この図からO₃消費量が同じであっても塩濃度が高い場合には分解率が低く、塩が分解反応の阻害物質として作用していることが確認された。また、分解率はO₃消費量に対してもほぼ一次反応的に分解していることから、必要O₃量と反応時間よりオゾンナイザの規模、反応器容積を算出することが可能と



第11図 pH9におけるUV-オゾン酸化分解実験データ

Fig. 11 Experimental data of UV-ozone oxidative decomposition at pH9



第12図 オゾン消費量とCBZs分解率の関係

Fig. 12 Relationship between ozone consumption and CBZs decomposive ratio

なる。

3.4.3 DXNsの分解

これまでCBZsについて述べてきたが、塩濃度10 000 mg/L時にDXNsを同時に添加して実験を行ったので、以下DXNsの分解について示す。

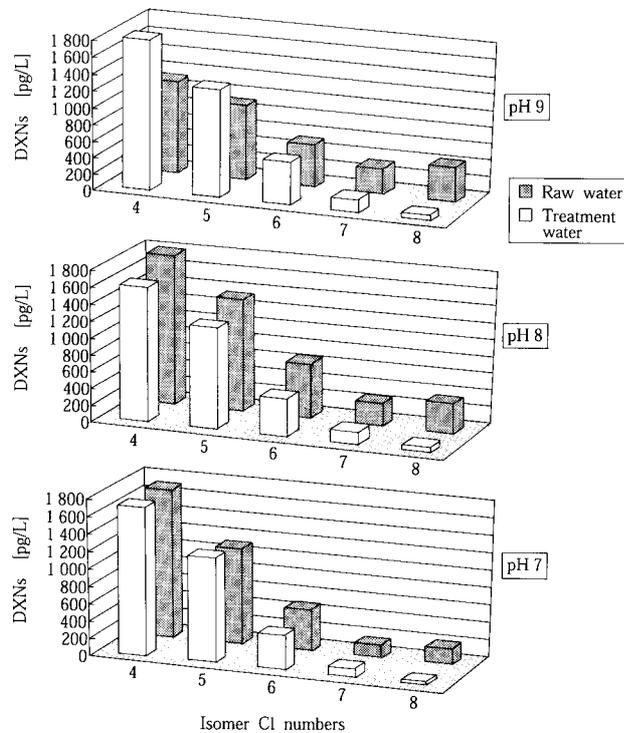
第13図に原水及び4 h後の処理水についてのDXNs濃度を各塩素数ごとに棒グラフに示したもので、縦軸にはジオキシン類、フラン類を含めたDXNsの測定総量、横軸には各塩素化物を示す。

この図よりどのpH条件においても処理水の低塩素化物、特に4塩素化物が高く残存していることが確認された。この理由について各異性体に関して次に検討した。

第14図に反応pH 8におけるPCDDとPCDFを塩素数ごとに表したものを棒グラフに示す。

この図においてPCDDは高塩素化物から低塩素化物まで分解されていることが確認されたが、PCDFは高塩素化物は分解されているが低塩素化物が高く残存していることが確認された。

このように特にPCDFの低塩素化物が高くなった理由は、脱塩素化反応による高塩素化物の低塩素化物へのシフトによることと低塩素化物の分解が複合して起こり、見かけ上分解できなかったと考えら



第13図 DXNsの分解に及ぼすpHの影響(塩濃度10 000 mg/l)

Fig. 13 Effect of pH on DXNs decomposition at 10 000 mg/L-salts conc.

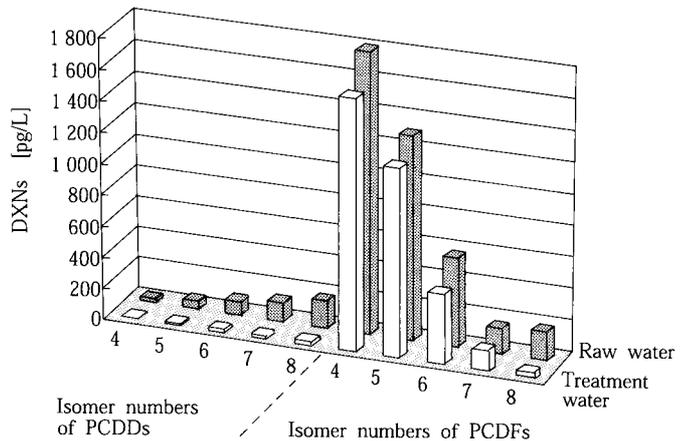
れた。そしてpHの高いときほど分解が起こりやすくなる傾向が見られた。

3.4.4 DXNsとCBZsとの相関

DXNsの分析には時間やコストがかかる等の問題がある。そのため評価にはCBZsを用いることで代用することが望ましい。それにはDXNsとCBZsの相関を見出すことが必要となる。

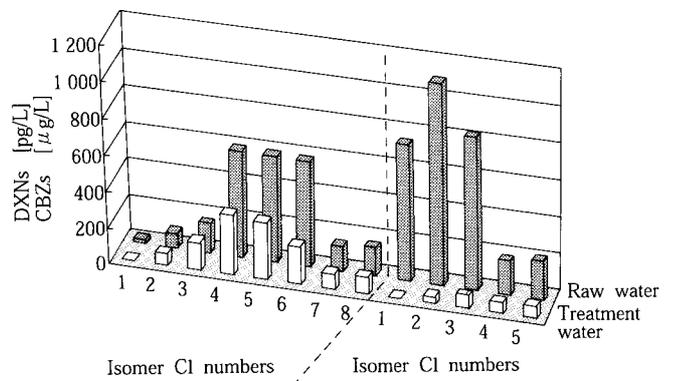
第15図に実験条件は異なるが、塩濃度0, pH無調整, 処理時間6 hとした実験におけるDXNsとCBZsの総量を示し、左側がDXNs, 右側がCBZsを示す。

この図においてCBZsは良好に分解が行われていることが確認される。しかし、DXNsは分解は行われているもののCBZsほど分解が良好ではない。さらにDXNsは4~8塩素化物について分解が確認されたが、2~3塩素化物については高い割合で残



第14図 pH 8におけるDXNs分解

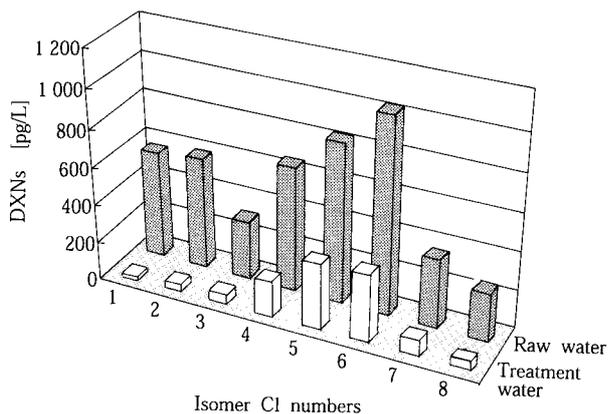
Fig. 14 DXNs decomposition at pH8



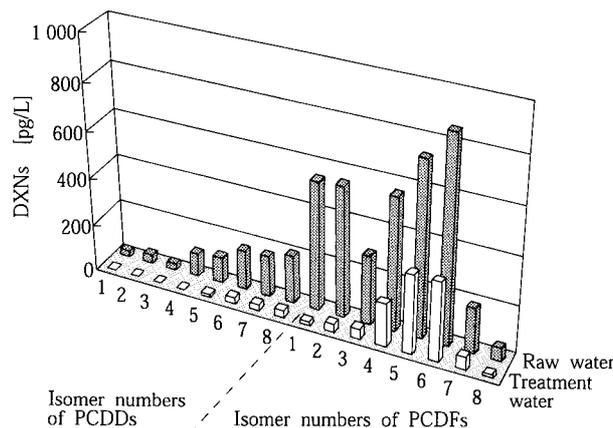
第15図 DXNsとCBZsとの相関

O₃注入率79.5 mg/L, UV110W連続照射, 塩濃度0 mg/L, pH=4~5(無調整)

Fig. 15 Correlation between DXNs and CBZs decomposition



第16図 実排水中のDXNs分解 (1)
 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV110W 連続照射,
 pH≒6.5~7 (無調整), 処理時間6 h
 Fig. 16 DXNs decomposition in leachate from a
 landfill site (1)



第17図 実排水中のDXNs分解 (2)
 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV110W 連続照射,
 pH≒6.5~7 (無調整), 処理時間6 h
 Fig. 17 DXNs decomposition in leachate from a
 landfill site (2)

存していることが確認され、CBZs との定量的な相関を見出すに至らなかった。しかしながら、CBZs の1, 2 塩素化合物が分解されやすいことを考慮して考察すると、CBZs の脱塩素化反応による分解が可能であれば、DXNs の分解も可能であるということの定性的な判断は可能である。

今後はさらにデータを積み重ねることにより定量的な評価を行っていく。

3.4.5 実排水中のDXNs の分解

これまでは模擬原水について述べてきたが、実際の浸出原水についてのDXNs の傾向について、 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV 照射条件を110 W 連続照射とし、pH 無調整、処理時間6 h の実験を行った。第16図に原水、処理水中の各塩素化合物の総量濃度を示す。また、このときの塩濃度は10 000 mg/Lであり、実験中のpHは6.5~7の間にあった。

この図から各塩素化合物において比較的分解が進行していることが確認できる。これを詳細に見たものを第17図に示す。この図において中央から左側がPCDDs, 右側がPCDFsを示す。

この図から、PCDDs, PCDFs 共に分解が進行していることが確認される。また、PCDDs は高塩素化合物から低塩素化合物まで十分に分解ができており、分解率として88%, PCDFs も4, 5, 6 塩素化合物

が残存しているものの分解率で73.5% が得られ、さらに全体では76.1% の分解率が得られた。

むすび

本稿ではDXNs 及びCBZs のAOP 法による分解についてゴミ焼却場浸出原水を対象とした実験を行った結果について述べ、有機塩素化合物の分解が可能であることを確認した。

DXNs はこれまで焼却施設等で問題となっていたが、最近では他方面においてDXNs 対策が必要となりつつある。

また、DXNs のみならず、生物難分解性物質や環境ホルモン等の処理が必要となると予想され、これには促進酸化法の適用が注目されつつあることから、当社においても今後データ等を蓄積していき、分解性能の確認を行い、装置化へと結びつけていく。

[参考文献]

- 1) 杉光英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳 (1996)
- 2) 宗宮功ほか, 新版オゾン利用の新技術, 三秀書房 (1993)
- 3) 山田春美, 促進酸化法の処理特性とその評価, 技術情報センター (1999)
- 4) 廃棄物研究財団, 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究報告書 (1999)

連絡先

熊野 晋 環境装置事業部
 環境本部
 技術部第4グループ
 TEL 078-232-8103
 FAX 078-232-8056
 E-mail s.kumano@pantec.co.jp

翼加熱型 SV ミキサーの開発

Development of SV MIXER with the heated screw impeller
[実用新案登録第2001073号]



(化)技術部装置グループ
戸嶋大輔
Daisuke Tojima
山崎忠成
Tadashige Yamasaki

SV ミキサーは現在、化学薬品・合成樹脂などの化学工業をはじめ、医薬品・食品・ファインケミカルなど幅広い分野で粉体の混合乾燥機として使用されている。特に、乾燥機として使用されるSV ミキサーは、缶内を減圧することによって低温乾燥機として使用されており、その乾燥時間の短縮は重要な課題の一つである。スクリュウ翼軸部を温水で加熱できる翼加熱型 SV ミキサーを開発した結果、乾燥時間を約30%短縮することができた。

SV MIXER is used as the equipment for powder mixing or powder drying in a wide range of fields such as chemical, pharmaceutical, food, fine-chemical industry, etc.

In particular, in case that SV MIXER is used as the drying equipment, products can be dried at low temperature by reducing the internal pressure of vessel. And in this drying process, the reduction of drying time becomes one of the most important subject.

So, we have developed a new SV MIXER with a screw impeller that can be heated by circulating hot water. As the results of some drying tests, the impeller heating was confirmed to shorten the drying time by 30%.

Key Words

SV ミキサー
翼加熱型
低温乾燥

SV MIXER
Screw heating type
Low temperature drying

まえがき

当社の粉体混合乾燥機の主力製品としてSV ミキサーがある。SV ミキサーは、逆円錐型容器内に自公転するスクリュウを有し、粉粒体に三次元的な対流運動を与えて混合する構造であり、現在では、混合機及び乾燥機として幅広い分野で使用されている。

特に、SV ミキサーの特長である自公転の緩やかな混合は粒子破壊等の問題を生じにくく、柔らかい結晶物の混合、乾燥を可能としている。

また、SV ミキサーは、マイルドに粉粒体を混合するため消費動力も小さく攪拌熱が発生しにくい。従って、融点が低く熱影響の受け易い粉体において、

減圧乾燥することにより比較的低温で乾燥することが可能である。

しかし、攪拌熱の生じにくいマイルドな混合と温水などの低温の熱媒によって緩やかに乾燥をするため、乾燥時間が比較的長くなる傾向がある。

したがって、比較的低い温度で乾燥時間を短縮することは、重要な課題の一つである。

乾燥時間を短縮するためには、外套温度の上昇、伝熱面積の増大、伝熱面における粉体の更新が有効な方法の一つである。

そこで、常に表面が更新されている自転スクリュウ翼及び軸部を加熱して伝熱面積を増加させ、乾燥時

間の短縮を試みた。

1. テスト装置

翼加熱型 SV ミキサーの概略を第1図に示す。

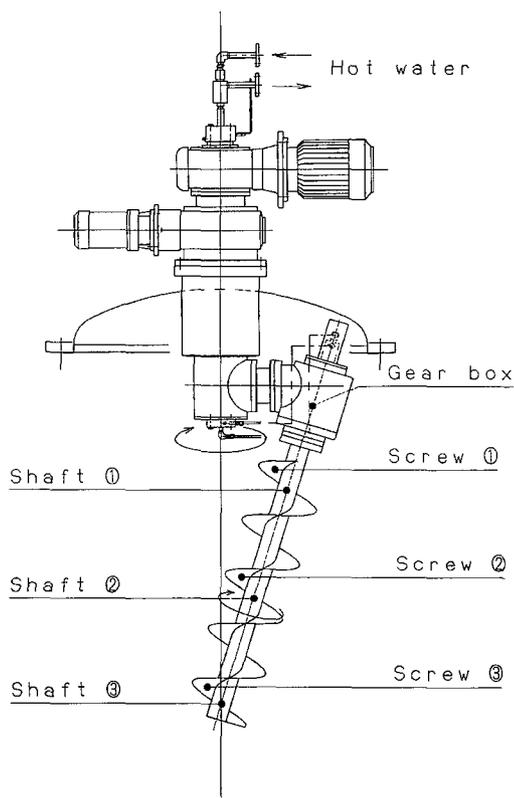
翼加熱型スクリーに流入する温水は、ドライブユニット上部中央よりロータリージョイントを通して90°ギアボックス下部に達する。その後、73°ギアボックス上部に連結されたロータリージョイントを通して自転軸内に入り、スクリー軸部および翼部に温水が流れ込む。なお、各回転軸駆動部内、スクリー軸内部及びドライブユニット内の配管は何れも二重管構造になっており、内管側から翼及び軸部に温水が入り、外管側から缶外にでる構造である。

2. 翼軸部昇温テスト

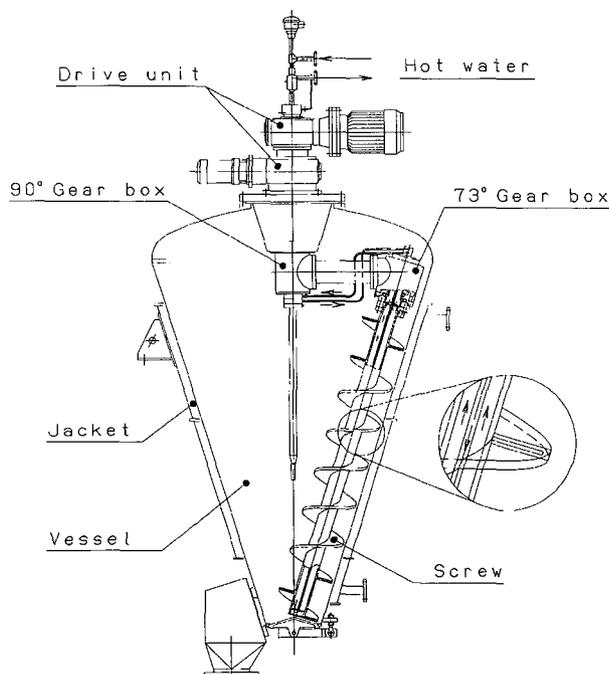
スクリー翼内に温水を通して翼加熱テストを実施し、スクリー各部での温度分布及び昇温時間を測定した。

温度測定位置を第2図に示し、測定結果を第3図に示す。翼加熱温度は40℃、80℃の二条件で行った。

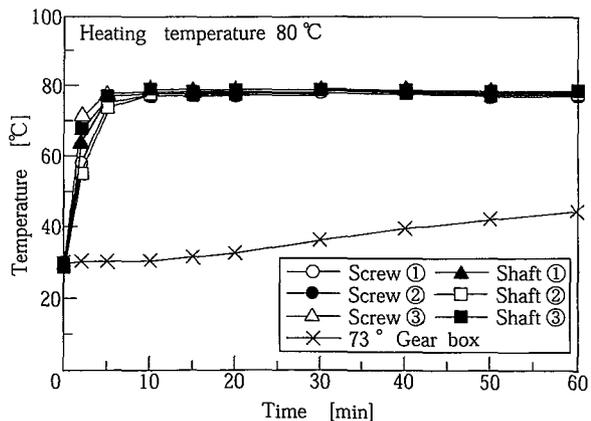
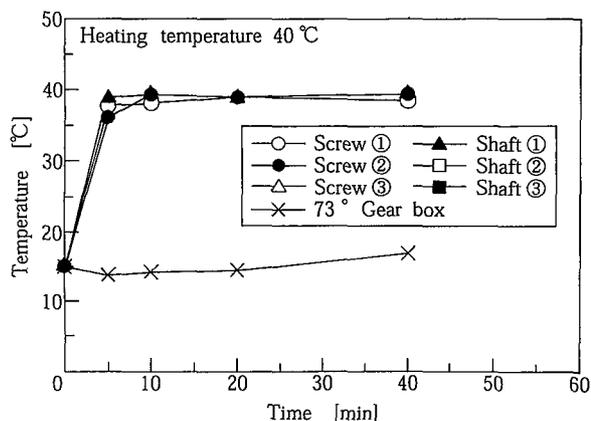
第3図より、温水温度が何れの場合であっても温水を通水後約5分間でスクリー部及び軸部全体の温度がほぼ均一になった。したがって、スクリー内に温水が滞留することなく循環し、伝熱面の一つとして有効であることが確認できた。



第2図 温度測定位置
Fig. 2 Points of measuring temperature



第1図 翼加熱型 SV ミキサー
Fig. 1 SV MIXER with the heated screw impeller



第3図 温度曲線
Fig. 3 Temperature curve

3. 乾燥テスト

翼加熱型 SV ミキサーの翼部に温水を通水し缶壁面と翼部の両方から粉体を加熱し乾燥した場合と缶壁面のみから加熱し乾燥した場合のテストを行い、翼加熱が乾燥に及ぼす影響について検討した。また、回転数、加熱温度を種々に変えて乾燥テストを実施した。

3.1 テスト方法

200 L 翼加熱型 SV ミキサーを用いて乾燥テストを行った。第4図にテスト装置の概略を示す。

テスト試料である炭酸カルシウムと水を缶内に所

定量投入し、湿分を15 wt% に調整した。その後、湿粉体を5分間混合して湿分濃度を均一にし、恒温槽にて加熱した温水を本体外套及び翼部に通水し缶内を減圧して乾燥テストを実施した。操作条件は、第1表に示す。

乾燥中は所定時間毎にサンプリングを行い、粉体の含水率及び品温を測定した。なお、含水率の測定にはケット水分計及びカールフィッシャ水分計を用いた。

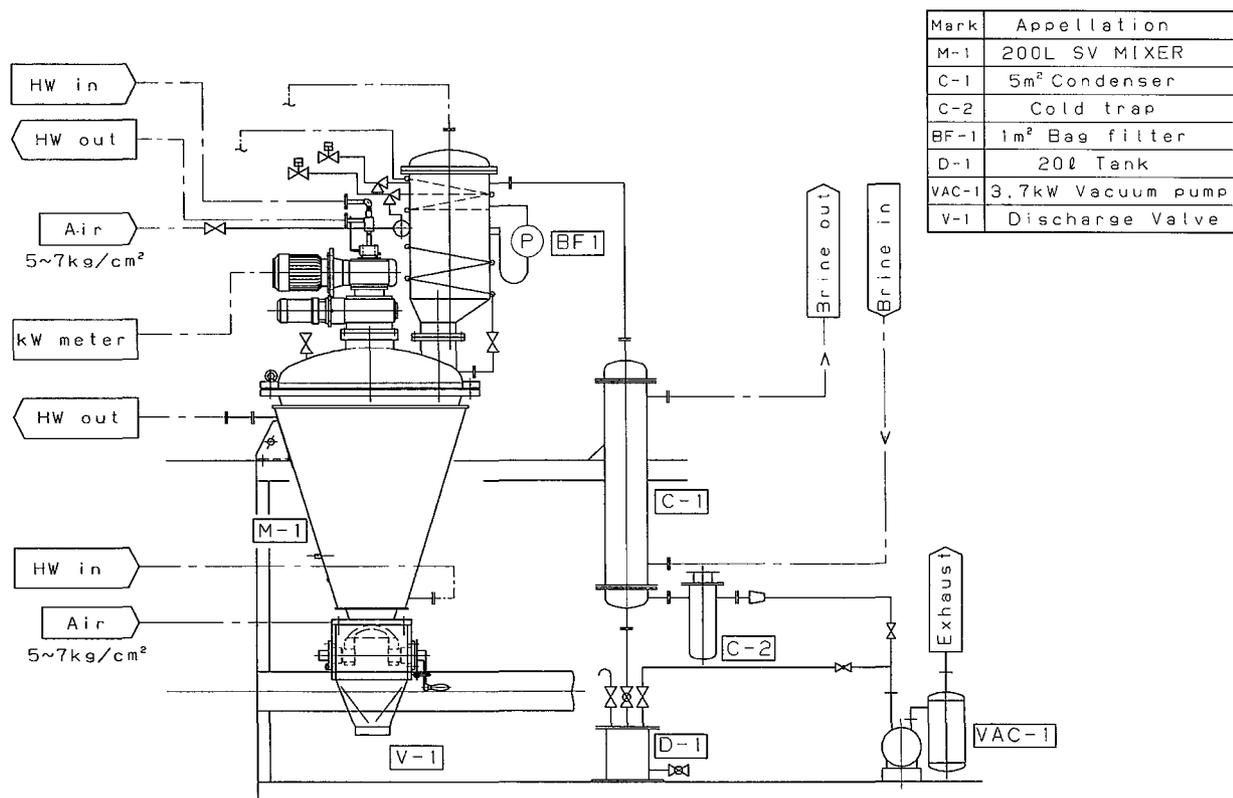
3.2 テスト結果及び考察

第5図に乾燥テスト結果を示す。

第1表 操作条件

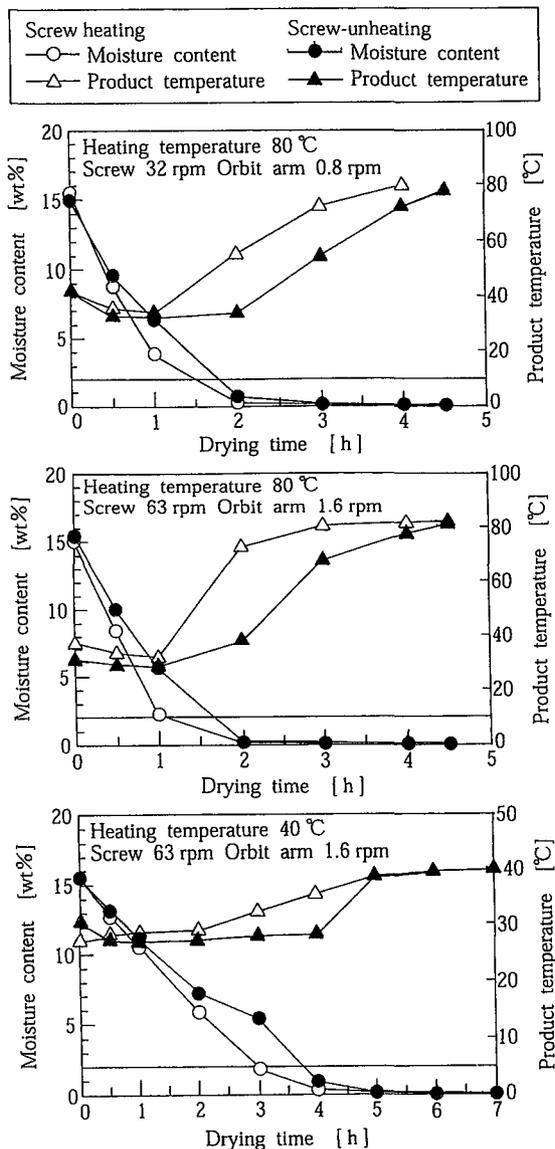
Table 1 Operating condition

| Screw heating | Yes | No | Yes | No | Yes | No |
|---------------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Jacket temperature °C | 40 | 40 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Rotational speed, screw rpm | 63 | 63 | 32 | 32 | 63 | 63 |
| Rotational speed, orbit arm rpm | 1.6 | 1.6 | 0.8 | 0.8 | 1.6 | 1.6 |
| Operating Pressure kPa abs | 2.7 - 8.0 | | | | | |
| Condenser temp. °C | 0 - 4 | | | | | |



第4図 200 L テスト装置

Fig. 4 200 L SV MIXER test unit



第5図 乾燥テスト結果
Fig. 5 Results of drying tests

第2表 総括伝熱係数
Table 2 Overall coefficients of heat transfer
200L SV MIXER

| Jacket temp. °C | Impeller speed rpm | Drying criteria | Overall coefficients of heat transfer W/(m ² ·°C) | |
|-----------------|----------------------------|----------------------|--|-------|
| | | | Jacket | Screw |
| 40 | Screw 63 Orbit arm 1.6 | Constant rate period | 169 | 257 |
| | | Falling rate period | 41 | 84 |
| 80 | Screw 32 Orbit arm 0.8 | Constant rate period | 109 | 184 |
| | | Falling rate period | 43 | 64 |
| 80 | Screw 63 Orbit arm 1.6 | Constant rate period | 130 | 203 |
| | | Falling rate period | 49 | 91 |
| 100L SV MIXER | | | | |
| 80 | Screw 100 Orbit arm 3.0 | Constant rate period | 108 | — |
| | | Falling rate period | 31 | — |

同図より、何れの外套温度、回転数においても翼加熱型の方が従来型より含水率の高い乾燥初期では水分の乾燥速度が速く、また、含水率の低い乾燥終期では品温の上昇速度が速くなることが確認できた。

ここで、翼加熱が乾燥に及ぼす影響を検討するため、その伝熱性能を表す指標である総括伝熱係数(U値)で乾燥性能の比較を行った。

恒率乾燥域と減率乾燥域の境界は含水率2.0 wt%とし、含水率0.1 wt%で乾燥終了として、それぞれの乾燥域における壁面及び翼部のU値を求めその比較を行った。

第2表に各操作条件における恒率乾燥域、減率乾燥域での壁面及び翼部のU値を示す。なお、U値の算出は、湿粉体の水分を蒸発するために要した熱エネルギーから攪拌による熱量を差し引いた値より求め、攪拌動力が及ぼす影響を除外して求めた。攪拌動力は各操作条件で測定した値の平均値を採用した。

また、壁面の伝熱係数は翼加熱無しの値を採用し、翼の伝熱係数は翼加熱有りの熱量から無しの場合の熱量を差し引いて算出した。

同表より、壁面と翼部のU値を比較した場合、恒率乾燥域、減率乾燥域ともに、翼部のU値の方が大きくなっている。

これは、スクリーアの回転運動によってスクリーアで搬送される粉体に有効に熱を与えることができ、常に伝熱面が更新されているため、スクリーアの近傍のみ伝熱面を更新している壁面に比べ、乾燥性能が良好になったと考えられる。

ここで、通常テストをおこなっている100 LSV ミキサーの壁面のU値と200 L 翼加熱型SV ミキサーテスト機のU値を比較すると、200 L 機の壁面のU

値の方が100 L 機より大きい値となっている。これは、缶内径とスクリー径の比率の違いによるものと考えられる。第3表に示すとおり200 L 機の方が100 L 機より缶内径に対するスクリー径が大きく翼の占有面積が大きいため、缶内の粉体の流動状態が良好となり、伝熱面の粉体の更新が促進されるので、200 L 機のU値が大きくなっていると考えられる。

4. スケールアップ

テストの結果をもとに実機（500～5000 L）の乾燥時間の推定を試み、翼加熱型が及ぼす乾燥時間の影響を検討した。乾燥時間の推定では、缶内径に対するスクリー径が実機にはほぼ等しい100 L 機の壁面のU値を用い、スクリー翼のスパンと周速が実機に近い200 L 機のスクリーのU値を用いて計算をおこなった。乾燥時間の推定は次式による熱量計算をもとにおこなった。

$$\text{恒率乾燥域} : \theta = \frac{\lambda \cdot W}{U \cdot A \cdot \Delta t + q}$$

$$\text{減率乾燥域} : \theta = \frac{M \cdot C_p \cdot \Delta t_m + \lambda \cdot W}{U \cdot A \cdot \Delta t_m + q}$$

- θ : 乾燥時間 (h)
- λ : 水の蒸発潜熱 (kJ/kg)
- A : 伝熱面積 (m²)
- C_p : 内容物比熱 (kJ/kg・°C)
- M : 内容物乾燥物 (kg)
- q : 攪拌熱 (kJ/h)
- Δt : 温度差 (°C)
- Δt_m : 対数平均温度差 (°C)
- Δt_m : 内容物温度上昇 (°C)
- U : 総括伝熱係数 (W/m²・°C)
- W : 蒸発物質重量 (kg)

実機運転では、粉体の乾燥後にその粉体を冷却して排出する。この冷却工程における冷却時間の推定では、乾燥における減率乾燥域でのU値を採用して計算を行った。なお、冷却は、外套に30°Cの冷水を通水することとし、品温を80°Cから60°Cまで冷却するものとした。上記の計算に基づき実機における乾

第3表 スクリュー径と缶径の比率
Table 3 The ratio of screw diameter to tank diameter

| | |
|--|------|
| 100L SV MIXER (test unit) | 0.19 |
| 200L SV MIXER (Heating type test unit) | 0.34 |
| 2000L SV MIXER (actual machine) | 0.18 |

燥時間と冷却時間の推定結果を第6図に示す。

その結果、乾燥時間は翼加熱型の方が実機500 Lでは約32%、5000 Lでは約29%短縮できると推定できる。また、冷却時間は40%程度短縮可能であると推定できる。したがって、総運転時間は、実機でスクリー翼加熱型を使用することによって25～36%程度短縮可能になると推定できる。

大容量の方が小容量より時間の短縮割合が小さくなるのは、壁面の伝熱面積に対するスクリー翼の伝熱面積の割合が小さくなるためである。

5. 翼加熱型 SV ミキサーの用途

翼加熱型 SV ミキサーが粉体の乾燥時間および冷却時間の短縮に大きく寄与できることから、その用途について検討する。

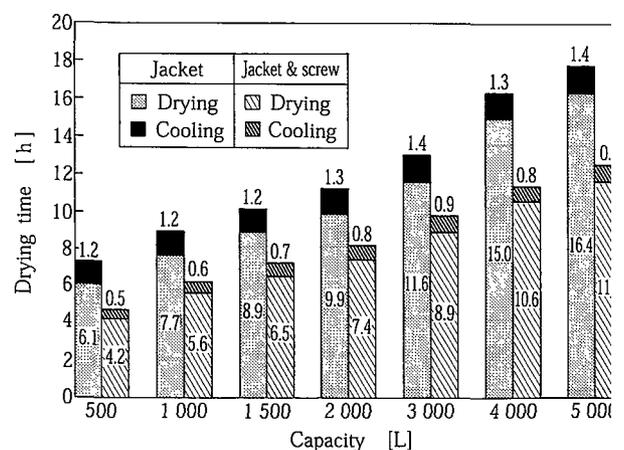
1) 低温乾燥の乾燥時間短縮

低融点の粉体など熱の影響を受けやすい粉体に低温で乾燥する必要がある。低温乾燥では、比熱的外套温度が低く、蒸発物の回収等の設備コストの問題から高真空にできないような場合、乾燥に必要な温度差を大きくとれず、乾燥時間が長くなることがある。

翼加熱型を使用した場合、伝熱面積が大きくなりスクリー翼軸面より効率よく熱伝達をおこなうことができるため低温乾燥の乾燥時間短縮に有効である。

2) 付着しやすい粉体の乾燥

本テストでは、壁面に粉体が付着しなかったが、実機では粉体が壁面に付着する場合がある。付着しやすい粉体は、スクリーと缶壁のクリアランス部に付着し、壁面からの伝熱が悪くなり乾燥時



第6図 実機の乾燥冷却時間予測
Fig. 6 Drying- and cooling-time prediction of actual machines

間が長くなる場合がある。

缶壁に付着しやすい粉体であっても、自転軸は常に回転運動しているためスクリー部には粉体は付着しにくい。そのため翼加熱型では、スクリー面から粉体に熱を有効に加えることができる。したがって、翼加熱型スクリーは、付着しやすい粉体に対して有効に熱量を加えることができ、乾燥時間の短縮に寄与する。

3) 粉化、破碎しやすい粉体の乾燥

SV ミキサーは攪拌動力が小さくスクリーのせん断力も比較的小さいため、粉粒体を破損することがほとんど無いが皆無ではない。翼加熱型は乾燥時間を短縮することにより粉粒体に与えるせん断時間を軽減することができるので、粉粒体の破損がより少なくなる。

4) 粉体の冷却

通常、粉体排出時には、粉体温度を60℃以下にする必要がある。乾燥過程で60℃以上に昇温された品温を下げる際、翼軸内に冷却水を通水することにより効率良く冷却することができる。

6. 実機の製作範囲

翼加熱型スクリーを実機に適用するにあたっての製作範囲を次に示す。

- ① ラジアルローケータ（スクリー下部軸振れ防止装置）無しの場合にのみ使用することができる。
- ② 品温測定は、従来型と同様にドライブユニット中央から粉体内に温度計を差し込む構造とした。
- ③ 従来型のSV ミキサーを交換して翼加熱型に改造できる構造とした。ドライブユニット、公転軸部の大部分は従来型と互換性をもたせ、新規取付部分以外ではスクリー翼及び73°ギアボックス内の軸等の交換のみとした。

むすび

翼加熱型SV ミキサーを製作し、従来型SV ミキサーと乾燥時間の比較をおこなった。その結果、加熱型は従来型と比べ乾燥時間が30%程度短縮できる。

今回のテストでは、乾燥時間の短縮を主としておこなったが、翼加熱型SV ミキサーは、付着しやすい粉体、熱劣化を懸念する粉体、粉化、破碎の軽減など多くの可能性を有している。今後は、客先テストを通じて数多くのデータを蓄積し、技術の向上を目指し客先要望に答えていきたい。

連絡先

山崎 忠成 化工機事業部
 技術部装置グループ
 装置グループ長
 TEL 0794 - 36 - 2517
 FAX 0794 - 36 - 2578
 E-mail t.yamasaki@pantec.co.jp

超微細気泡散気装置 “PABIO Flex”

Fine-bubble diffuser system “PABIO Flex”



(水)第1技術部第2グループ
松田年博
Toshihiro Matsuda
(水)第2技術部第5グループ
知福博行
Hiroyuki Chifuku

ドイツの INVENT 社より特殊な散気チューブを使用したユニット式の超微細気泡散気装置 “PABIO Flex” を技術導入した。

本装置は従来型の表面曝気装置や水中攪拌エアレーター、粗大気泡式散気装置と比較して高い酸素移動効率を有している。このため曝気に必要な電力を従来型の曝気装置と比較して30～50%に削減することが可能となる。

また、本装置は曝気槽底部に固定する必要がないため、曝気槽内の液を抜かずに設置およびメンテナンスを行うことが可能である。

A fine-bubble diffuser system, “PABIO Flex”, licensed from a Germany company, INVENT, is a unit type diffuser, composed of special membrane tubes for aeration. It has a high oxygen transfer efficiency compared to conventional aerators, including surface and submerged ones or coarse bubble diffusers. As a result, power cost is significantly reduced to 30% to 50%. It needs not to be fixed on the bottom of the tank. So it can be installed and lifted up without draining water from the tank.

Key Words :

超微細気泡散気装置
メンブレンチューブ
エアレーションモジュール
省エネルギー

Fine-bubble diffuser system
Membrane tube
Aeration module
Saving energy

まえがき

当社ではこれまで数多くの活性汚泥処理設備を納入しており、さらに高効率の生物処理装置として、流動床方式の生物処理装置である PABIO MOVER や、浸漬膜装置を組み込んだ活性汚泥処理装置である PABIO MEM など発売している。これらの好気性生物処理装置においては攪拌や曝気に要する

エネルギーが大半を占めており、これらの効率を高めることにより処理に要するエネルギーを大幅に削減することが可能となる。

そこで当社はこのたびドイツの INVENT 社より、超微細気泡散気装置である “PABIO Flex” の技術導入を行った。本装置の採用により曝気電力量は、従来の粗大気泡型の散気装置と比較すると30%以

下に、表面曝気装置や水中攪拌エアレーターと比較して約50%程度に削減される。

また曝気槽底部に固定する必要が無いため、槽内に液がある状態でも装置やメンテナンスが可能であり、新規設備はもちろん、運転中の既存設備においても容易に設置が可能となった。

次に本装置の概要を紹介する。

1. 製品の概要

1.1 構造

PABIO Flexは微細な気泡が発生できるように、表面を特殊加工したチューブ型メンブレンを使用している。材質はEPDMを標準とし、液質によってはシリコンのものも提供することができる。

PABIO Flexの外形は第1図に示したように格子状をしている。本体は非常に軽量であるため、安定化を計る目的で下部にはベース兼用のウエイトを設置している。また散気チューブはそれぞれが独立してエアーヘッダーに取り付けられているため、交換の際は必要なチューブのみの交換ですみ、メンテナンス費用が低減できる。

散気装置のメンテナンスでは散気装置を槽外に取り出すか、曝気槽を空にする必要が生じる。しかし予備系列を持つ場合は別として、通常は曝気槽を空にすることは難しいと考えられる。PABIO Flexでは散気ユニットを槽底に固定しない構造としており、吊り上げ金具により槽内の液を抜かずに槽外部へ引き上げることが可能である。再設置の場合でも容易に設置することができる。

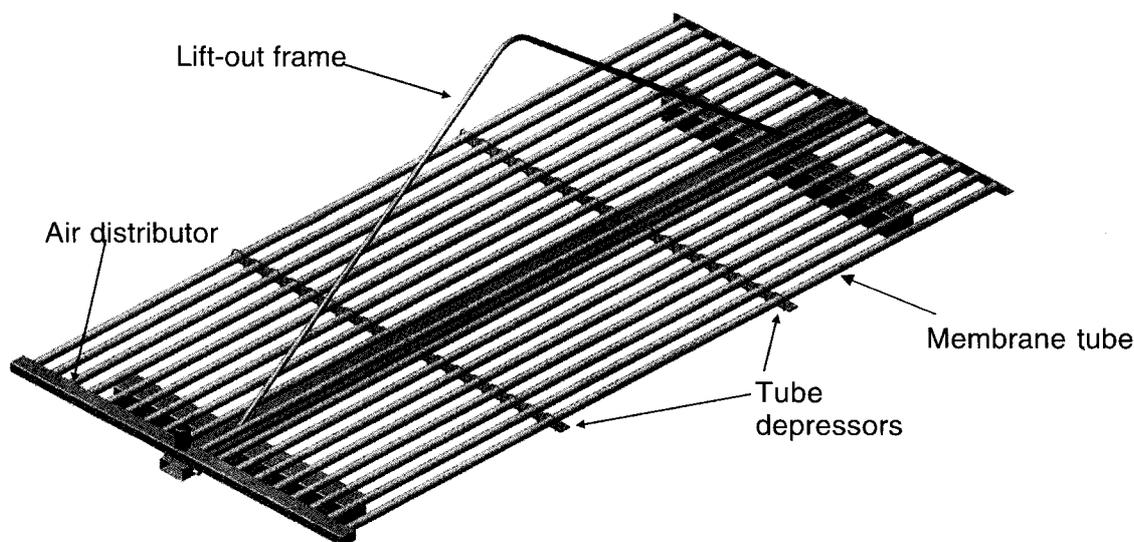
1.2 特長

- ①高い酸素移動効率により従来の曝気装置と比較して曝気用電力を30~50%に削減できる。
- ②設置、メンテナンスは曝気槽内の液を抜かずに実施することができる。
- ③チューブの交換が生じた場合でも必要箇所のみでの交換が可能である。
- ④通気を停止する際には強制排気を行い、チューブが素早く収縮し散気孔を閉じるため、目詰まりや液の侵入を防ぐ。またチューブの収縮により表面の付着物の剥離効果がある。
- ⑤散気チューブはゆとりを持たせて取り付けられているため、散気空気圧により微細振動を生じ、微細気泡の散気範囲が広がり微細気泡が維持されやすくなる。
- ⑥散気チューブの間には間隙があり、また槽底部と散気チューブ間にも間隙を設けているため、曝気槽混合液がスムーズに上昇循環でき、酸素の溶解と槽内の攪拌を良好に行うことができる。

1.3 仕様

PABIO Flexには30A型、10F型の2機種がある。30A型は曝気槽底部に設置し、10F型は30A型より小型軽量でフロートに吊り下げて使用する。10F型はラグーンなどでフローティングタイプの散気装置として実績があり、湖沼の水質改善用にも使用することができる。

30A型、10F型の標準仕様を第1表に示した。フレームの標準材質はSUSを使用している。30A型



第1図 PABIO Flexの外形
Fig. 1 Appearance of PABIO Flex

第1表 標準仕様
Table 1 Standard Sizes

| Type | 30 A | 10 F |
|--|---------------|-----------|
| Dimensions (mm) | 3 000×1 450 | 1 180×950 |
| Weight (kg) | 200 | 30 |
| Operating range (Nm ³ /h) | 25~125 | 6~30 |
| Oxygen transfer efficiency (%) (20 °C, clean water) | 25~50 | 25~50 |
| Membrane tube material | EPDM/SILICONE | EPDM |
| Available water depth (m) | ~ 8 | ~ 8 |

第2表 従来製品との比較 (20°C, 清水)
Table 2 Comparison between PABIO Flex and conventional aerator (20°C, clean water)

| Type | Aeration efficiency (kgO ₂ /kWh) |
|--------------------------------------|---|
| PABIO Flex | 4.0 |
| Surface aerator (our company) | 2.0 |
| Submerged aerator (A company) | 1.7 |
| Coarse bubble diffuser (our company) | 1.1 |

の散気チューブは EPDM またはシリコン製であり、廃水の性状に応じて選定する。10F 型では EPDM を標準としている。

なお酸素移動効率は散気水深と散気密度により変化する。散気水深が深くなるほどまた散気密度が小さくなるほど大きくなる。

2. 従来製品との比較

当社の表面曝気装置、粗大気泡散気装置、および他社の水中攪拌エアレータとの比較を第2表に示した。表面曝気装置は当社のシグマエアレーター、粗大気泡散気装置は当社のリーフスプリングディフューザーである。

電力消費の面では、表面曝気装置と比較して約50%に、リーフスプリングディフューザーと比較すると30%以下に削減することが可能となる。また BOD 1 000 kg を処理するケースを想定すると1年間でそれぞれ2 600千円、7 300千円削減することが出来る。

3. 適用例

本装置の適用例を写真1~3に示した。写真1は

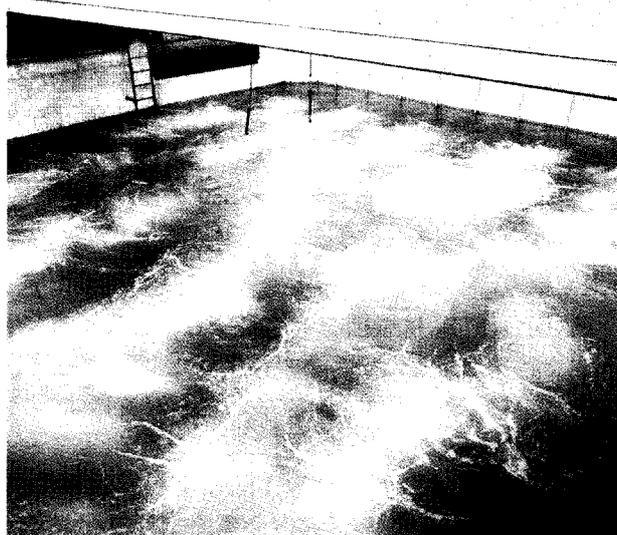


写真1 PABIO Flex 設置例 (1)
Photo.1 Example of installation of PABIO Flex (1)

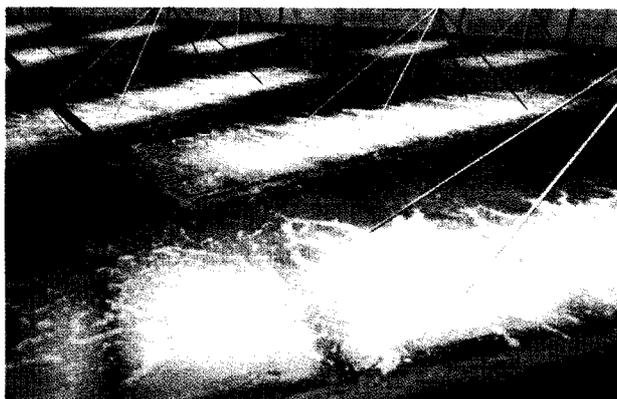


写真2 低水位時での散気状況
Photo.2 Appearance of aeration at low water level



写真3 PABIO Flex 設置例 (2)
Photo.3 Example of installation of PABIO Flex (2)

通常の曝気槽に設置した例である。写真2は水位を下げて散気した状況を示しており、均等な散気がなされていることが分かる。写真3は円形水槽への設置例である。エアーの供給はフレキシブルチューブにて行っている。

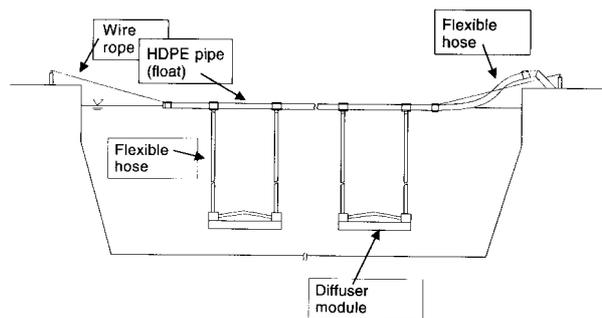
第2図は10F型によるフロート式エアレーターの設置例である。池の底部に設置する必要がないため底部の状況に制限されない。

納入実績では酸素消費量の多いアンモニア硝化槽での使用が多く、その他BOD、COD除去の生物処理設備に使用されている。

むすび

このたび発売を開始したPABIO Flexは散気チューブ式超微細気泡散気装置である。ユニット式にしているため取り扱い易く、従来の曝気装置と比較して30～50%の電力消費量となり、水処理設備の省エネルギー化に貢献できるものと確信している。

また、既設曝気設備の更新や酸素供給の増強にも対応し易いように、槽外からの設置が可能な構造としており容易に既設設備に適用して頂けるものと考



第2図 フローティングタイプPABIO Flexの設置例
Fig. 2 Example of installation of floating type PABIO Flex

える。なお、標準寸法以外にも製作可能であるので特殊な槽形状の場合には、当社までお問い合わせ願いたい。

[参考文献]

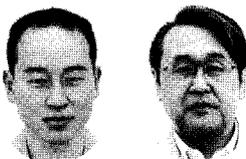
- 1) Marcus W.A. Höfken et al.: Wat.Sci.Tech. Vol.34, No.3-4 (1996), p.329

連絡先

知 福 博 行 環境装置事業部
技術士(水道部門) 水処理本部
環境計量士 第2技術部第5グループ
グループ長
T E L 078 - 992 - 6532
F A X 078 - 992 - 6503
E-mail h.chifuku@pantec.co.jp

高効率水中攪拌エアレーター “PABIO Mix”

High Efficiency Submerged Aerator “PABIO Mix”



(水)第1技術部第2グループ
松田年博

Toshihiro Matsuda

(水)第2技術部第5グループ
知福博行

Hiroyuki Chifuku

ドイツのINVENT社より高効率の水中攪拌エアレーター“PABIO Mix”を技術導入した。本装置は双曲面状の特徴的な攪拌翼を有し槽底部付近で攪拌を行うため、少ない動力で効率よく攪拌することができる。リングスパージャーと組み合わせて曝気装置として用いた場合でも、気泡を攪拌翼の細かい突起によって細分化するため、酸素移動動力効率が高く、曝気に必要な電力を削減することができる。

また、本装置は曝気槽底部に固定する必要がないため、曝気槽内の液を抜かずに設置及びメンテナンスを行うことが可能である。

“PABIO Mix” is a submerged aerator licenced from a Germany company, INVENT. This aerator has a special hyperboloid shape stirrer and creates vortices near the bottom of the tank for mixing. Having high mixing efficiency, it needs little power. And when it is used as aerator by attaching ring sparger, high aeration efficiency is obtained and we can cut electric charges for aeration because it cut bubbles into smaller ones with the shear ribs of the stirrer. It needs not to be fixed on the bottom of the tank. So it can be installed and lifted up without draining water from the tank.

Key Words :

| | |
|------------|-------------------|
| 水中攪拌エアレーター | Submerged aerator |
| 攪拌 | Mixing |
| 曝気 | Aeration |
| 省エネルギー | Saving energy |

まえがき

廃水処理の分野において攪拌・曝気に要するエネルギーは大きな割合を占めている。この攪拌・曝気の効率を高めることができるならば廃水処理に使用するエネルギーを大きく削減することができる。

そこで当社ではこの度ドイツのINVENT社より高効率の水中攪拌エアレーターを技術導入した。この装置は双曲面状の特徴的な形状の攪拌翼を有し、少ない動力で効率よく攪拌することができる。また、

曝気装置として使用した場合、酸素移動動力効率が高いといった特徴を持ち、曝気用の電力を削減することができる。

本報ではこの水中攪拌エアレーターについて紹介する。

1. 製品概要

1.1 構造

PABIO Mixは写真1に示すように双曲面状の特徴ある形状の攪拌翼により攪拌を行う。この攪拌

翼は流体力学的に攪拌を行うのに適した形状をしており、少ない動力で効果的に攪拌することができる。

PABIO Mixにはモーターを外付けするC-タイプと(写真1)水中モーターを使用するD-タイプ(写真2)があり槽の条件に合わせて設置することができる。それぞれ、槽底部付近で攪拌を行う。また、槽が大きい場合には写真1のように複数のPABIO Mixによって攪拌を行う。

PABIO Mixには攪拌のみに用いるタイプと曝気に用いるタイプがある。曝気に用いるタイプの攪拌翼は底面に細かい突起を備えている。(写真2)この攪拌翼の下側にリングスパージャーを配置し、そこから供給される気泡をこの突起により細分化するため、効率よく酸素を溶解させることができる。そのため高い酸素移動動力効率を得られる。曝気用のタイプは曝気を停止すると攪拌のみにも使用することができ、回分式活性汚泥法や硝化脱窒における

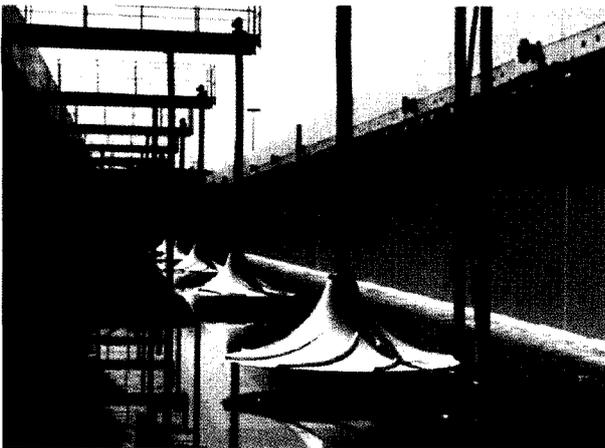


写真1 PABIO Mix (C-タイプ)
Photo.1 PABIO Mix (C-type)



写真2 PABIO Mix (D-タイプ)
Photo.2 PABIO Mix (D-type)

攪拌・曝気を1台で行うことができる。攪拌と曝気では回転数が異なるために、切り替えて使用する場合には、通常はインバーターや極数変換によってモーターの回転数の制御を行う。(曝気時は回転数を上げる必要がある)

1.2 特徴

- ① PABIO Mixは双曲面状の攪拌翼により槽底部付近で攪拌を行うため、高い攪拌性能を有し、小さい動力で効果的に攪拌を行うことができる。このため攪拌用の電力を削減することができる。
- ② 曝気用のタイプは高い酸素移動動力効率を有する。そのため曝気用の電力を削減することができる。
- ③ 1台で攪拌・曝気の切り替えが可能であり、間欠運転や硝化脱窒、回分式活性汚泥法等に使用することができる。
- ④ 槽底部への固定が必要でないため、水を抜くことなく設置・メンテナンスが可能である。
- ⑤ 槽底部付近で攪拌を行うため、飛沫が飛ぶことがなく、臭気も発生しない。また、非常に音は静かである。更に、嫌気性処理を行う場合においては表面を乱さずに攪拌を行うことができるため、大気中の酸素を水中に取り込むことができ、効率よく嫌気処理を行うことができる。

1.3 PABIO Mix 適用範囲

第1表にPABIO Mixの適用範囲を示す。攪拌翼の直径は500 mmから2500 mmまでである。酸素供給速度は1基あたり0(攪拌のみを行う場合)から70 kgO₂/hまでである。また、適用できる1基あたりの槽体積は最大で5000m³である。

尚、攪拌・曝気性能は槽の大きさ、形状、水質等に大きく左右されるため、各々の場合において最適設計を行う。

第1表 PABIO Mix 適用範囲

Table 1 Range of application of PABIO Mix

| | |
|---|----------|
| Mixer diameter (mm) | 500~2500 |
| Moter power installed (kW) | |
| Mixing | 0.2~22 |
| aeration | 1.1~22 |
| Available volume per one mixer (m ³) | max 5000 |
| Oxigen transfer rate (kgO ₂ /h) (clean water) | 0 ~70 |
| Available water depth (m) | ~14 |

2. 従来製品との比較

第2表に従来の水中攪拌エアレーターと所用攪拌動力密度を比較した結果を示す。所用攪拌動力密度とは活性汚泥の浮遊混合状態を維持するために必要な槽1m³当たりの動力である。第2表はエアレーションを行わない場合(汚水)での比較結果である。従来品は5~7W/m³程度必要であるが、PABIO Mixでは2~5W/m³と少ない動力で効率的に攪拌できる。

次に酸素移動動力効率を比較した結果を第3表に示す。酸素移動動力効率とは単位動力(モータ軸動

力)あたり酸素をどれだけ溶解させることができるかを示す値である。第3表よりPABIO Mixは従来の水中攪拌エアレーターと比べて、酸素移動動力効率が高いことがわかる。また、表面曝気装置よりも酸素移動動力効率が高い。このため、PABIO Mixを使用することにより、曝気に必要な電力を削減することが可能となる。

3. 適用分野

PABIO Mixは様々な分野に適用することができる。BOD・COD成分除去や硝化脱窒はもちろん、1台で攪拌・曝気を切り替えることが可能であることから間欠運転や回分式活性汚泥法にも用いることができる。次に実施例について紹介する。

3.1 実施例1

最初に、ドイツのIsnyでの下水処理場で用いられているC-タイプのPABIO Mixについて紹介する。第4表に設備仕様を示す。ここでは、硝化脱窒処理を行っており、硝化と脱窒間における回転数の変更を、極数変換によって行っている。写真3、4

第2表 所用攪拌動力密度の比較*1

Table 2 Comparison of power density*1

| | Power density (W/m ³) |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| PABIO Mix | 2~5*2 |
| Conventional submerged aerator | 5~7 |

*1 mixing wastewater without aeration
*2 values from actual results of delivery

第3表 酸素移動動力効率の比較(20℃, 清水)

Table 3 Comparison of aeration efficiency (20℃, clean water)

| | Aeration efficiency (kgO ₂ /kWh) |
|--|---|
| PABIO Mix | 2.2 |
| Surface aerator (our company) | 2.0 |
| Conventional submerged aerator (A company) | 1.7 |

第4表 設備仕様(実施例1)

Table 4 Specification of equipment (example of operation 1)

| Type | C-type |
|-----------------------|-----------------------|
| Tank dimentions | 12 mL×8.3 mW×3.9 mWD |
| Number of mixers | 4 |
| Number of mixers/tank | 1 |
| Mixer diameter | 2 300 mm |
| Motor power installed | 11 kW |
| Denitrification | |
| Power consumption | 0.8 kW |
| Rotational speed | 14 rpm |
| Power density | 2.1 W/m ³ |
| Nitrification | |
| Power consumption | 9.7 kW |
| Rotational speed | 41 rpm |
| Power density | 25.0 W/m ³ |

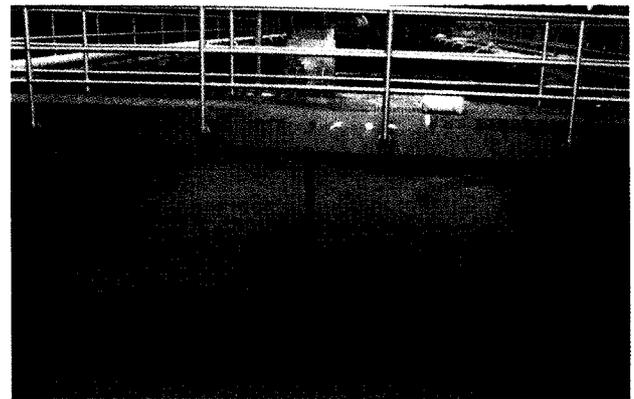


写真3 脱窒時の攪拌状況

Photo. 3 Mixing appearance during denitrification

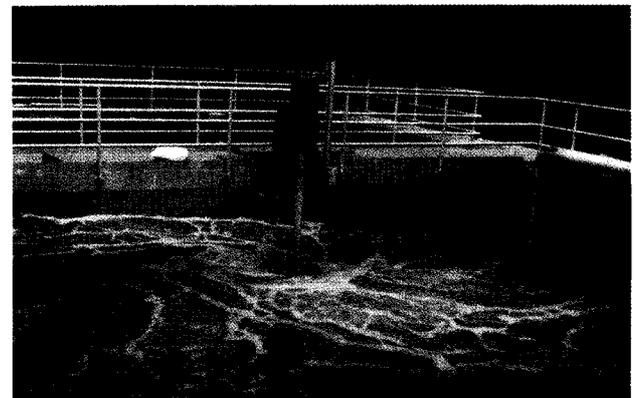


写真4 硝化時の攪拌状況

Photo. 4 Mixing appearance during nitrification

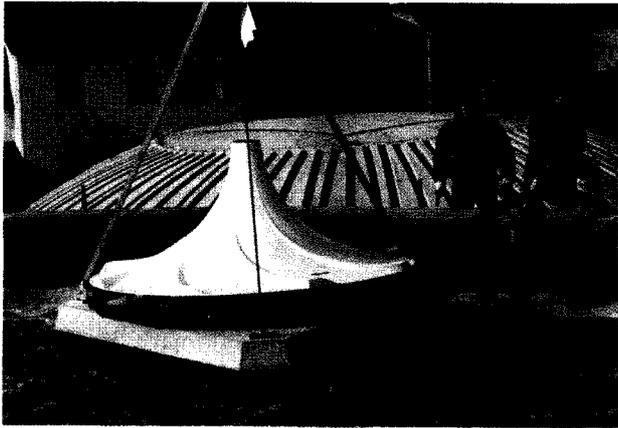


写真 5 PABIO Mix (D-タイプ) 設置の様子
Photo.5 Installation appearance of PABIO Mix (D-type)

第 5 表 設備仕様 (実施例 2)
Table 5 Specification of equipment (example of operation 2)

| Type | D-type |
|-----------------------|--|
| Tank dimensions | $\phi 20 \text{ m} \times 6.5 \text{ mWD}$ |
| Number of mixers | 6 |
| Number of mixers/tank | 6 |
| Mixer diameter | 2 500 mm |
| Motor power installed | 7.5 kW |
| Power consumption | 7.3 kW |
| Rotational speed | 32 rpm |
| Power density | 21.5 W/m^3 |
| Oxygen transfer rate | 350 kgO ₂ /h (total, clean water) |

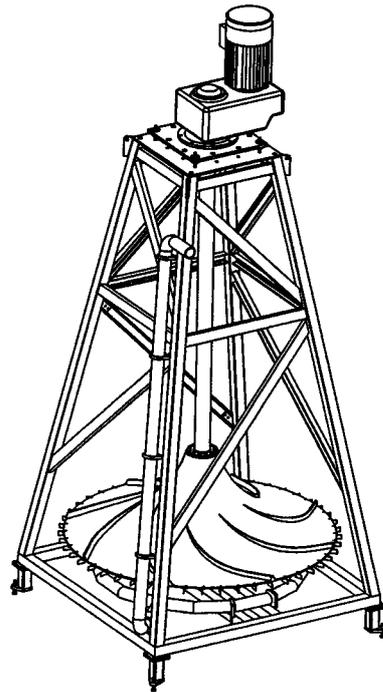
に脱窒時、硝化時の攪拌の状況を示す。脱窒時では水面が乱れずに攪拌できており、硝化時では気泡が均一に分散され効率よく曝気できていることがわかる。

3.2 実施例 2

次にドイツの産業廃水処理設備に使用されている例を紹介する。第 5 表に設備仕様を示す。ここでは曝気ができる D-タイプが使用されている。写真 5 はクレーンで吊り下ろし曝気槽に設置しているところを示すものである。ここでは、COD 成分の除去を行っている。

3.3 応用例

最後に PABIO Mix の応用例を示す。C タイプ



第 1 図 PABIO Mix 応用例
Fig. 1 Example of application of PABIO Mix

では通常曝気槽の上にブリッジを設け、そこにモーターを固定する。しかし、第 1 図に示すように^{ヤグラ}櫓を組み、そこに C タイプを組み込むことで、クレーンにより曝気槽に直接設置することができる。これにより水を抜くことなしに容易に設置、除去、メンテナンスが可能となる。

むすび

攪拌及び曝気は廃水処理において非常に重要である。このため、高性能な攪拌、曝気装置が求められていた。

当社がこの度導入した PABIO Mix は特徴ある形状の水中攪拌エアレーターであり、効率良く攪拌・曝気をすることができる。

この装置を使用することで、廃水処理が効果的に行えるものと期待される。

[参考文献]

- 1) Marcus W. A. Höfken et al.: Wat. Sci. Tech. Vol.34, No. 3-4 (1996), p. 329

連絡先

知 福 博 行 環境装置事業部
技術士(水道部門) 水処理本部
環境計量士 第 2 技術部第 5 グループ
T E L 078 - 992 - 6532
F A X 078 - 992 - 6503
E-mail h.chifuku@pantec.co.jp

超臨界二酸化炭素洗浄装置 Rotowasher™

Precision parts cleaning system "Rotowasher™"
using super critical carbon dioxide



(技)第1研究開発部第3研究室
西田英夫
Hideo Nishida
中井寛
Hiroshi Nakai
佐伯一丸
Kazumaru Saeki

当社は超臨界水酸化技術で提携している Chematur 社（スウェーデン）が開発・販売している超臨界二酸化炭素洗浄装置 Rotowasher™ の国内独占販売実施契約を締結した。同装置は、電子、機械部品精密洗浄分野で、従来のフロンや水に代替して洗浄溶媒に超臨界二酸化炭素を使用しその特性を活かすと共に、洗浄チャンバーを高速回転させることで洗浄度を向上させることができる点に大きな特長がある。本稿では Rotowasher™ の特長と仕様を解説する。

Shinko Pantec has contracted the Distribution agreement regarding exclusive distribution right for the precision parts cleaning system with Chematur Engineering in Sweden. The Rotowasher™ uses environmentally benign carbon dioxide as solvent compared to conventional organic solvents or water, and the revolutionary rotation systems allows to be treated efficiently for enhancing the level of cleaning. This paper describes the characteristic on Rotowasher™.

Key Words :

超臨界二酸化炭素

Super critical carbon dioxide

精密洗浄装置

Precision cleaning system

高速回転洗浄チャンバー

High speed rotating washing chamber

まえがき

当社は、超臨界水酸化（Super Critical Water Oxidation:SCWO）で提携している Chematur 社（スウェーデン）が開発、販売している超臨界二酸化炭素洗浄装置 Rotowasher™（写真1）の日本国内での独占販売契約を締結した。本 Rotowasher™ 装置は、精密洗浄が求められる電子、機械部品にこれまでの有機溶媒に代わって超臨界二酸化炭素を

用いることで、環境に優しい無公害なシステムである。この二酸化炭素の超臨界流体が有する高浸透性などの特性が付加されるとともに、さらに洗浄チャンバーを高速回転することで、機械的な洗浄効果を大幅に促進したところに大きな特長がある。また、装置は、コンパクトにスキッド化されており、電気、計装用空気、液化炭酸の供給で容易に操作、運転できる。

当社技術研究所に試験機を設置し、洗浄部品の洗浄効果を評価するとともに、必要な洗浄度に対する操作条件の探索試験を行う。

1. 超臨界二酸化炭素の特性

第1図に二酸化炭素の状態図を、第1表に超臨界二酸化炭素の物性比較を示す。

二酸化炭素を洗浄剤とするメリットは、次の点が挙げられる。

- ・ 自然環境に存在し安価で入手が容易
- ・ 従来の有機系洗浄剤の代替となる溶解特性を有する
- ・ 粘性や表面張力が小さく微小な間隙への浸透力が大きい
- ・ 乾燥工程が不要
- ・ 除去した汚れ成分の回収が容易
- ・ 溶媒が不燃性及び無毒で安全

一方、超臨界二酸化炭素を洗浄剤として用いるデメリットは、臨界温度が31.2℃と常温近辺にあるが臨界圧力が7.4MPaと高圧になることである。設備が高圧設備になることで、従来の常圧の洗浄装置と比べ、運転、保守の取扱が異なる。しかし、最近の高圧ユニット技術及び計電装技術の進展により、安全性、操作の簡便性は増しており、さらに、装置のシンプル化、コンパクト化が実現している。

2. 洗浄プロセス概要

第2図に、Rotowasher™装置のシステムフロー図を示す。

洗浄原理は、二酸化炭素を昇圧、昇温して超臨界二酸化炭素状態（温度=31.2℃、圧力=7.4MPa以上）の洗浄溶媒として、有機物の汚（オイル分等）を溶解除去し洗浄するものである。

洗浄プロセスは、被洗浄物を洗浄チャンバーにセットして、超臨界二酸化炭素を連続的に流す、次のバッチステップからなる。

- 1) 被洗浄部品の洗浄チャンバー内へのセット
- 2) 洗浄工程（洗浄サイクルは、自動制御運転）
- 3) 洗浄部品の取り出し

汚れた被洗浄部品は、洗浄チャンバー内のバスケット内に固定される。第3図に洗浄チャンバーの概要図を示す。

洗浄工程は、操作員が開始ボタンを押すことで開始され、以降、自動的に洗浄サイクルが実施される。最初に、コンデンサータンクからの二酸化炭素

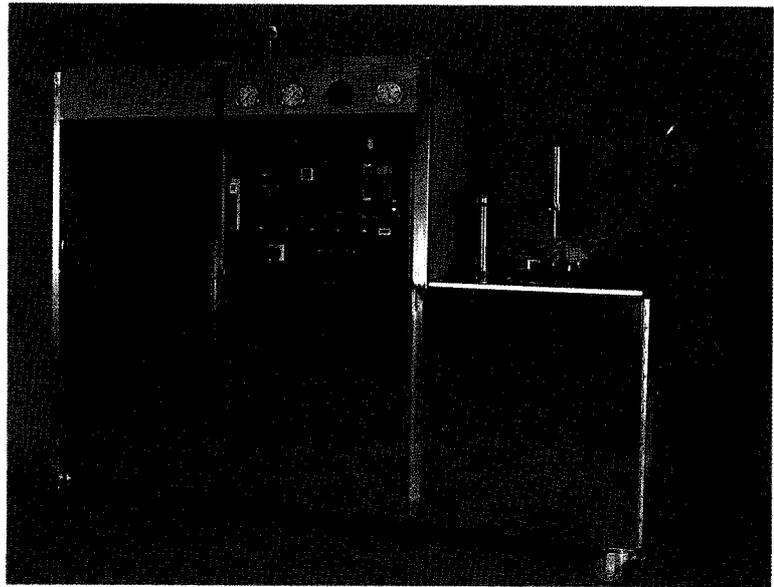
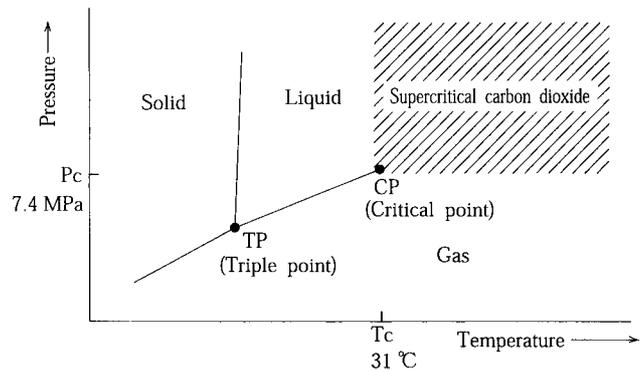


写真1 Rotowasher™の装置外観（2600×800×1800H）
Photo.1 General view of Rotowasher™（2600×800×1800H）

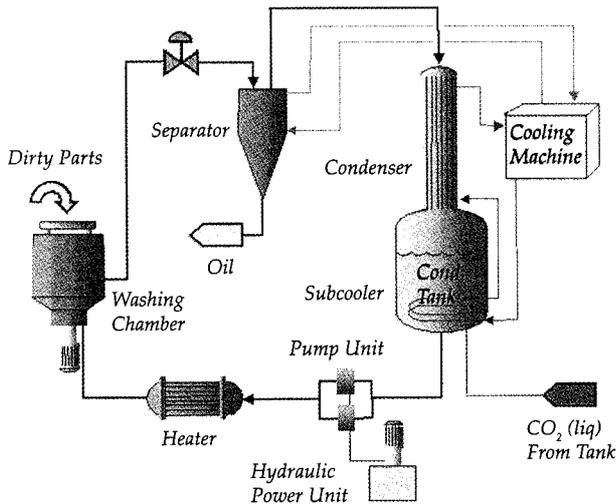


第1図 二酸化炭素相平衡状態図
Fig.1 Phase diagram of carbon dioxide

第1表 二酸化炭素の物性比較
Table1 Physical properties of carbon dioxide

| | Gas | T _c =31.1℃ P _c =7.38MPa | Liquid |
|------------------------------------|--------------|--|--------------------------|
| Density (g/cm ³) | 0.0006~0.002 | 0.2~0.5 | 0.6~1.6 |
| Viscosity (μPa·s) | 10~30 | 10~30 | 200~3000 |
| Diffusivity (cm ² /sec) | 0.1~0.4 | 0.7×10 ⁻³ | (0.2~2)×10 ⁻⁵ |

で系内が充填され、その後、昇圧ダイアフラムポンプと加熱器が作動し、所定の超臨界の温度、圧力条件が達成される。洗浄は、バスケットが高速回転する中に、溶媒の二酸化炭素が連続供給される中で行



第2図 装置システムフロー
Fig. 2 System flow sheet

われる。

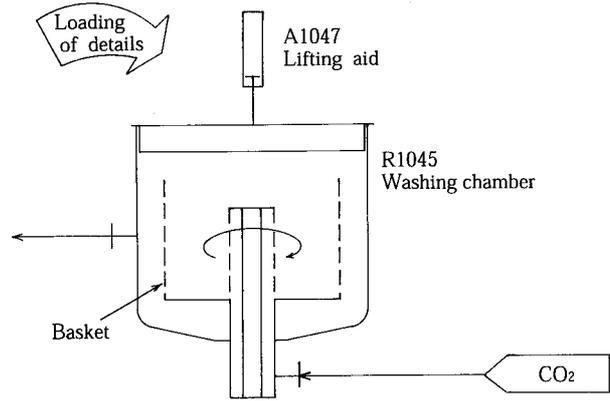
汚れの有機物は、超臨界相の二酸化炭素に溶解し、飽和に達した二酸化炭素は、洗浄チャンバーから流出していく。バスケットの回転作動は、被洗浄物から溶媒への有機物の物質移動を促進させる。

洗浄チャンバーを出た二酸化炭素は減圧バルブで減圧されて分離器に送られ、圧力は、コンデンサに通じた二酸化炭素の貯蔵圧力となる。減圧膨脹により二酸化炭素の一部が液化するので、これを気化蒸発させるために分離器では加熱される。溶解していた有機物は液体で分離器のボトムに収集され定期的に抜き出し除去される。

一方、大部分の気相の二酸化炭素は、活性炭フィルタで精製されてコンデンサに循環される。活性炭フィルタでは、二酸化炭素に同伴する有機廃液のミストが除去される。精製された気相の二酸化炭素は、コンデンサの上部で冷却凝縮されて下部タンクに収集貯蔵される。

洗浄工程が終了すると系内は、コンデンサの貯蔵圧力まで減圧された後、洗浄チャンバーは前後のバルブで遮断される。次に、チャンバー内の残存する二酸化炭素は大気に放散され、これが溶媒二酸化炭素の消費量となる。

洗浄チャンバーの圧力が大気になった時、チャンバーの蓋が開けられ、洗浄された部品がセットされたバスケットが取り出される。これで一連の工程は完了し、装置は、次のバッチ洗浄工程への待機工程となる。



第3図 洗浄チャンバーの概略図
Fig. 3 Outline drawing of washing chamber

3. Rotowasher™ 超臨界二酸化炭素洗浄の特長

超臨界二酸化炭素洗浄の特長は、従来のフロン系洗浄法および水洗浄法と比較して次のとおりである。

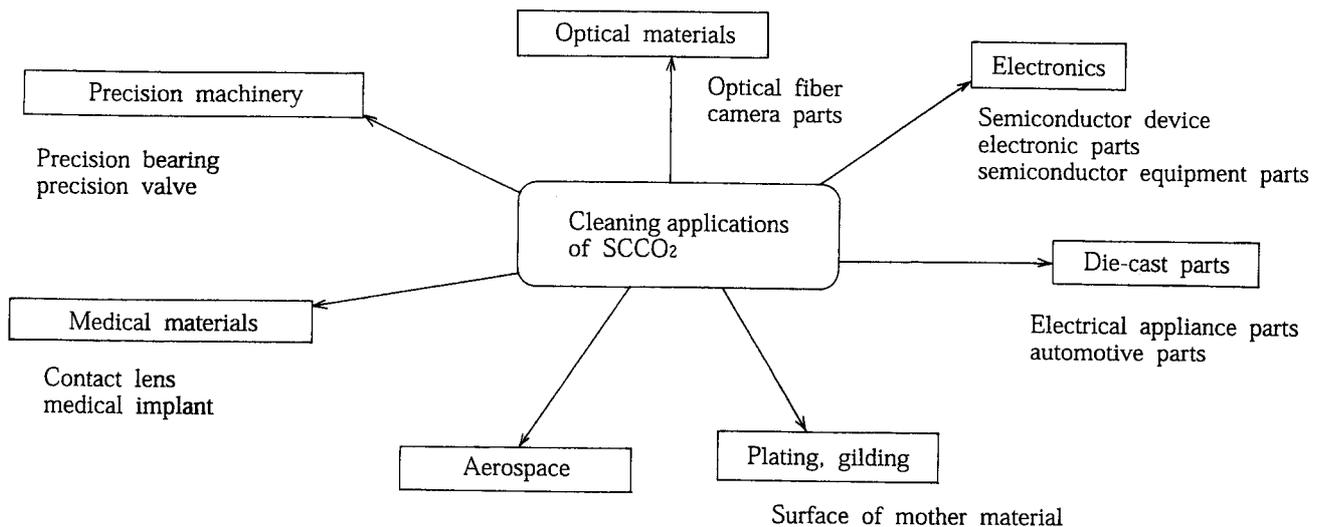
- ① 洗浄溶媒が環境に対して安全
- ② 複雑な形状をもつ細孔や微細などから汚れを容易に除去
- ③ 水による腐食、熱による変質を回避
- ④ 洗浄後の乾燥工程が不要
- ⑤ 処理時間が短く、処理コストが安価
- ⑥ 高い汚れ除去性能
- ⑦ 二酸化炭素は、精製、循環連続使用が可能
- ⑧ ユーティリティ消費量が小さい。

さらに、Rotowasher™ 超臨界二酸化炭素洗浄の最大の特長は、洗浄チャンバーを高速（～1200 rpm）で回転させることで、汚れの溶媒への物質移動溶解を促進させることによる洗浄効果の増大である。また、洗浄度は、回転速度、洗浄時間、溶媒二酸化炭素の温度、圧力条件により調節される。

4. Rotowasher™ 装置仕様

4.1 装置仕様

- ・ 最小サイクル時間：20 min
- ・ 洗浄対象物標準径：100 mm
- ・ 洗浄チャンバー標準容積：15L
- ・ 洗浄操作圧力：～40 MPa
- ・ 洗浄操作温度：～100℃
- ・ 洗浄チャンバー回転速度：～1200 rpm
- ・ 装置ユニットサイズ：2600×800×1800
(写真1)
- ・ 装置ユニット重量：800 kg



第4図 Rotowasher™ の対象洗浄物
 Fig. 4 Cleanable products by Rotowasher™

4.2 ユーティリティ消費量

- ・消費電力：2.5 kW 以下
- ・計装空気消費量：10 L/h 以下
 (圧力：0.6~0.7 MPa)
- ・二酸化炭素消費量：1.5 kg/バッチ
- ・ユーティリティ消費量の比較

| | TCE (トリクロロエチレン洗浄) | 超臨界二酸化炭素洗浄 |
|------------|----------------------|------------|
| ユーティリティ消費量 | 33 kW/ サイクル | 7 kW/ サイクル |

5. 対象洗浄物

Rotowasher™ 超臨界二酸化炭素洗浄装置の適用

対象洗浄物を第4図に示す。対象洗浄物は、今後の探索試験によりさらに広がりが見込まれるものである。

実際の適用例としては、マシン組立工場の粉末成型部品の切削油除去に用いられている。

むすび

超臨界二酸化炭素の特性を活かした精密洗浄装置 Rotowasher™ は、高速回転洗浄による洗浄効果の促進を大きな特長として、フロン、水洗浄の代替適用だけでなく、新たな精密洗浄分野への適用が期待される。

連絡先

西田 英夫 第1研究開発部
 第3研究室
 主任研究員
 TEL 078-992-6525
 FAX 078-992-6504
 E-mail h.nishida@pantec.co.jp

DT モジュールシステムによる埋め立て処分場 浸出水処理施設の実績紹介 —処理水の再利用型施設—



(環)技術部第4グループ
荻野行洋
Yukihiro Ogino

Leachate Treatment and Re-use with DT-Module System

埋立処分場の浸出水を直接逆浸透法にて処理することのできる、DT モジュールシステムが宍粟郡広域行政事務組合宍粟環境美化センター（兵庫県宍粟郡千種町）へ2000年7月に納入され、稼働を開始している。浸出水の再利用型システムへの適用としては第1号機となる。

施設は、10 m³/d の能力を持ち、安定した処理水質を実現している。また、原水ダイオキシン類濃度0.45 pg-TEQ/L に対して処理水0.00014 pg-TEQ/L（除去率99.9%）であり、脱塩のみならず、ダイオキシン類等有害物質もほぼ完全な除去がおこなえている。

処理水はセンター内の RDF（ゴミ固形燃料化）施設のプラント用水として全量再利用されており、DT モジュールシステムは浸出水のリサイクルプラントとしての役目を十二分に果たし、クローズドシステムにおける DT モジュールシステムの優位性を実証している。

A DT-Module system has been delivered for direct treatment of leachate with reverse osmosis to the Shisou Environmental Clean-Up Center (an integrated final disposal center) in Hyogo Pref. The system having capacity of 10 m³/d has achieved dioxins removal ratio of over 99.9% or a reduction to 0.00014 pg-TEQ/L from 0.45 pg-TEQ/L in the raw water. Treated water of the system is fully re-used as process water at RDF (Refuse Derived Fuel) plant in the center. The system has been in operation since July 2000 and have proven the advantages as re-use process.

Key Words :

| | |
|----------|--------------------|
| 浸出水処理 | leachate treatment |
| 逆浸透 | reverse osmosis |
| DT モジュール | DT-Module |
| 再利用 | re-use |

まえがき

近年、日本においてはゴミ問題が非常に注目を集め、最終処分場の浸出水処理施設における処理水質は、排水基準値のみならず、環境基準値を下回ることを望まれるケースがある。あるいは、処分場内に焼却炉やその他の施設を持つ場合、処理水を場内のプラント用水として使用し、浸出水そのものを一切外に排出しない、クローズド（無放流）システムとすることを要求されることも少なくない。

日本においては、最終処分場の浸出水の性状は、埋立物が焼却灰と不燃物等を主成分とすることにより、BOD/COD 比率が低く、塩類濃度が非常に高いものとなっており、場内での再利用を前提とするクローズドシステムを構築するには脱塩プロセスが必須となる。クローズドシステムにおいては再利用水の多くは冷却水として使用され、ダイオキシン類等の飛散防止といった観点からもこれらの微量有害物質の除去も必要とされる。

脱塩・微量有害物質の除去を含めた水処理を単一のプロセスでなしうる DT モジュールシステムは放流水域への環境影響を最小限に押しとどめられることができるばかりでなく、その処理水の再利用適性も非常に高いことから、浸出水処理という分野において非常に適したシステムといえる。

今回紹介する宍粟郡広域行政事務組合「宍粟環境美化センター」では、既設浸出水処理施設へ増設された DT モジュールシステムの処理水を RDF (Refuse Derived Fuel: ゴミ固形燃料化) 施設用水として全量再利用をおこなっており、既設設備への増設、およびクロードシステムへの納入実績としては第 1 号機となる。

1. 浸出水処理施設の概要

1.1 宍粟郡広域行政事務組合宍粟環境美化センター

宍粟郡広域行政事務組合は、兵庫県西部に位置する、山崎町・安富町・一宮町・波賀町・千種町の 5 町によって構成される、広域行政組織である。

今回 DT モジュールシステムが採用された、宍粟環境美化センターは、これら 5 町の一般廃棄物処理施設であり、ダイオキシン類対策および、リサイクルを推進するため焼却炉を廃止し、1999年に RDF 設備を建設するなど、循環型社会構築のモデル施設として、全国から注目されている施設である (写真 1)。

従来法 (接触ばっ気+凝集沈殿+砂ろ過設備) にて浸出水をゴミ焼却炉の噴射水として利用するクロードシステムをすでに構築していたが、焼却炉廃止・RDF 施設への更新にともない処理水中の塩類濃度が高く再利用が困難なこと、場内再利用の際にダイオキシン類の拡散を防止する目的から、脱塩および

ダイオキシン類除去設備として、DT モジュールシステムを既設浸出水処理施設へ増設という形で納入したものである。2000年 7 月 1 日より供用を開始している。

増設された DT モジュールシステムの処理能力は $10 \text{ m}^3/\text{d}$ であり、切換バッチ方式を採用したシステム (OLB-4 型) を使用している (写真 2, 3)。

また、DT モジュールシステムより発生する濃縮水は、真空蒸発方式の蒸発固化装置 (写真 4) により、固形物として保管する方式をとっている。

1.2 フロワー

第 1 図に浸出水処理施設のフローを示す。既設設備は浸出水の腐敗防止のためばっ気はおこなっているが、薬品注入および脱水設備は全て休止している。DT モジュールシステムは既設砂ろ過器以降に増設された形になっており、DT モジュールの処理水は既設処理水槽へ送られ、RDF 施設へ送水されている。

処理水は、浸出水処理施設内の蒸発乾燥装置のポ



写真 1 宍粟環境美化センター
Photo. 1 Clean-up Center

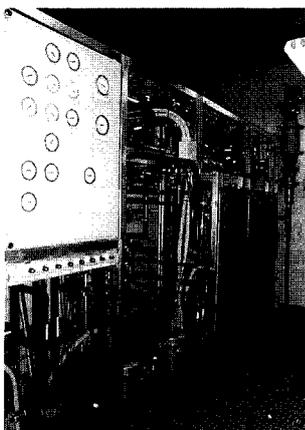


写真 2 DT モジュールシステム (補機類)
Photo. 2 DT-Module system (sub instruments)

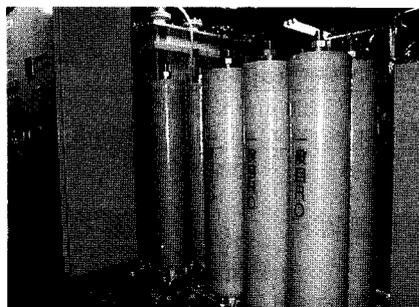


写真 3 DT モジュールシステム (DT モジュール)
Photo. 3 DT-Module system (DT-Modules)

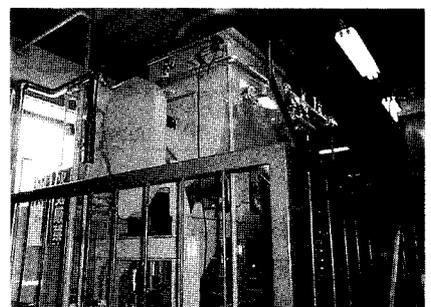
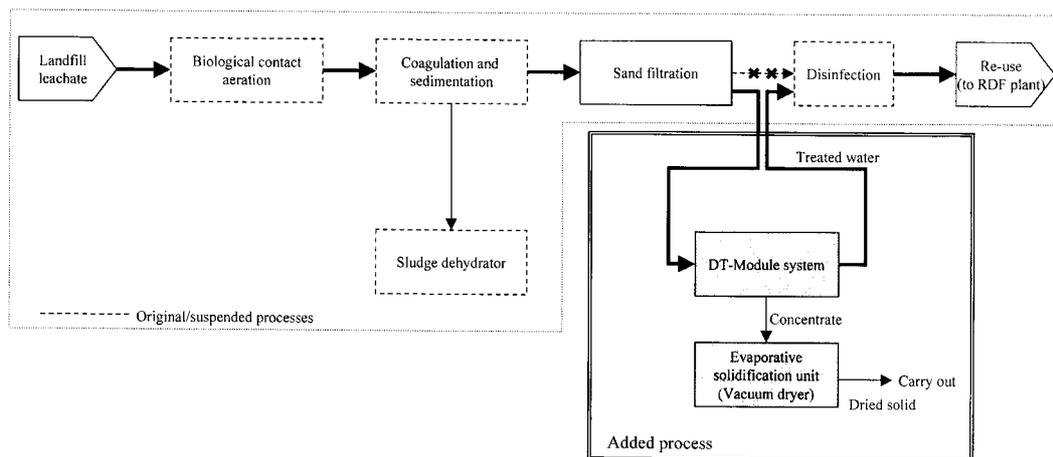


写真 4 蒸発固化装置 (真空乾燥機)
Photo. 4 Evaporative solidification unit (Vacuum dryer)



第1図 実栗環境美化センター フローシート (破線部は今回増設により休止)
 Fig. 1 Process flow diagram of leachate treatment plant

第1表 計画条件
 Table 1 Design conditions

| Parameter | Units | Raw water | Treated water | reject % |
|------------------|----------|-----------|---------------|----------|
| pH | — | 5~9 | 5.8~8.6 | — |
| BOD | mg/L | 250 | 10 | 96 |
| COD | mg/L | 100 | 10 | 90 |
| SS | mg/L | 300 | 10 | 96.6 |
| Dioxins | pg-TEQ/L | 10 | 0.1 | 99 |
| Cl ⁻ | mg/L | 3 000 | 200 | 93.3 |
| Ca ²⁺ | mg/L | 2 000 | 10 | 99.5 |

第2表 DTモジュールシステム仕様
 Table 2 System specification

| DT-Module system (type:OLB-4) | | |
|---|---|--|
| 1st Stage RO | Module type Number of modules | 65 DTS 6 |
| 2nd Stage RO | Module type Number of modules | 65 DTS 2 |
| System performance | Feed Product (concentrate) Recovery rate | 11.65 m ³ /d 10.0 m ³ /d 1.65 m ³ /d 85% |
| Evaporative solidification unit (Vacuum dryer) | | |
| Unit performance | Feed concentrate (feed water content) Product water content Evaporating capacity | 4% (96%) 10% 2.5 m ³ /22 hrs |
| Total installation (DT-Module system+Vacuum dryer) | *5 000 mm×*9 900 mm×*7 600 mm (2 floors) Maintenance area and addition installation space included | |

イラ用水, および RDF 施設の用水として全量再利用されている。

蒸発乾燥装置においては, スチームドレンを回収し, ボイラ用水として水と熱の双方を回収する設備となっており, 蒸発乾燥における省エネルギー化を図っている。

1.3 設備仕様

第1表に計画条件を, 第2表に本設備の仕様を示す。

2. システムの特長

第2図に DT モジュールシステムのフローを示す。今回導入された DT モジュールシステムは, 2槽

の循環槽を持ち、受入→ろ過・濃縮→排出を2槽交互でおこなう。

2槽の循環槽により、バッチ工程を切替・連続しておこない、バッチ運転でありながら連続的に処理水を得るシステムである。また、単純なプロセスにより膜処理の効率を上げ、高い回収率をとることが可能である。

原水は既設設備の砂ろ過器を通して循環槽へ供給される。循環槽に規定量蓄えられた原水は、供給ポンプによりミクロンフィルターを通して加圧ポンプに供給される。加圧ポンプはモジュール内を浸透圧以上に加圧する役目と、膜面を流れるクロスフロー流速を確保する機能を兼ねている。膜を透過しなかった原水は、濃縮水として循環槽へ戻るシステムである。こうして、循環槽内の水位は、透過水として出ていく分、次第に下がり、循環槽内の濃度も上昇していく。規定の回収率の水位に達した時点で濃縮水貯槽へ濃縮水を排出すると同時に、もう一方の循環槽へ切替る。排出の終わった循環槽は、次の切替に備え、原水の受入をおこない、満水状態にて待機する。

第3図に設備の平面配置図を示す。設備は将来用スペースも含めて5m×10m×2階建ての建屋内にコンパクトに納められている。

3. 運転状況

第4図に浸出水中の塩類濃度の指標となる、電気伝導度の変化を示す(2000年8月23日)。バッチ運転をおこなうため、このような鋸形の経時変化を示す。

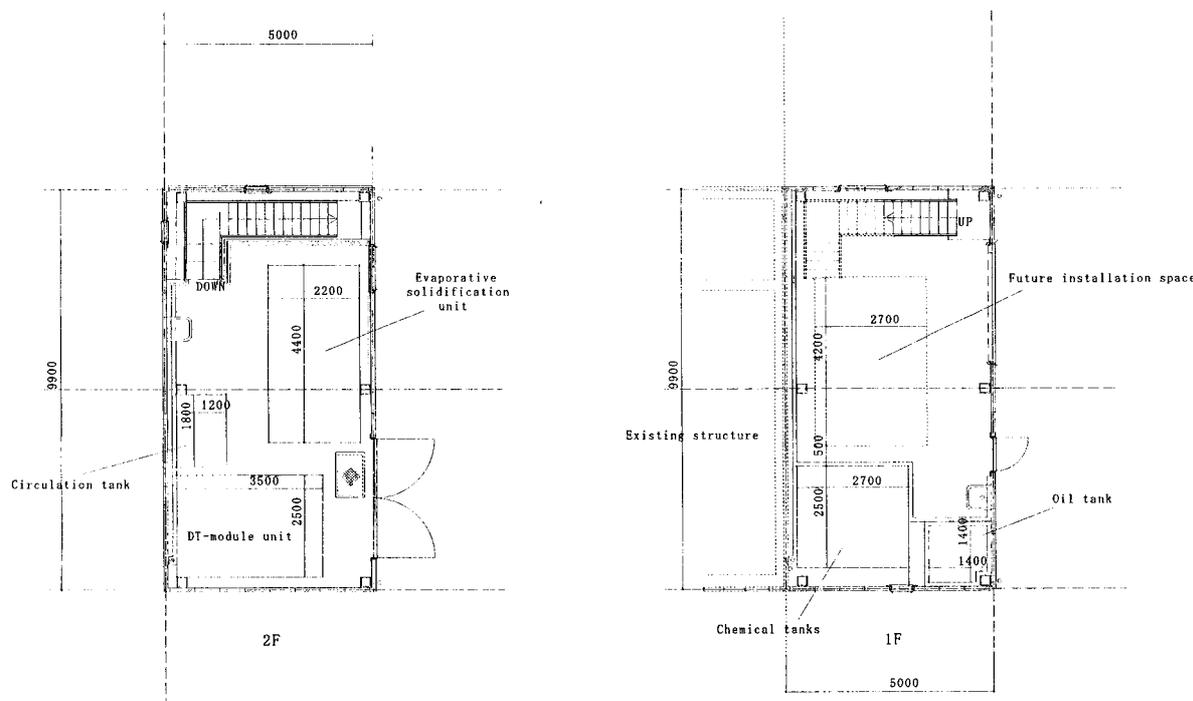
第5図に透過水量を示す。濃縮水側の電気伝導度の変化に対しても、透過水量は一定した安定運転がおこなえている。第6図に運転圧力の変化を示す。循環水中の塩類濃度の上昇に伴う浸透圧の上昇により運転圧力が上昇していく様子を見て取ることができる。電気伝導度の継続的な変化を第7図に示す。供用開始より4ヶ月が経過しているが、安定した運転がおこなえている。

第3表に運転データを示す。供用開始から11月現在までの処理水電気伝導度は平均で6.18 mS/mと、上水レベル(数十mS/m)以上の水質を実現しており、再利用に適した処理水を送水している。

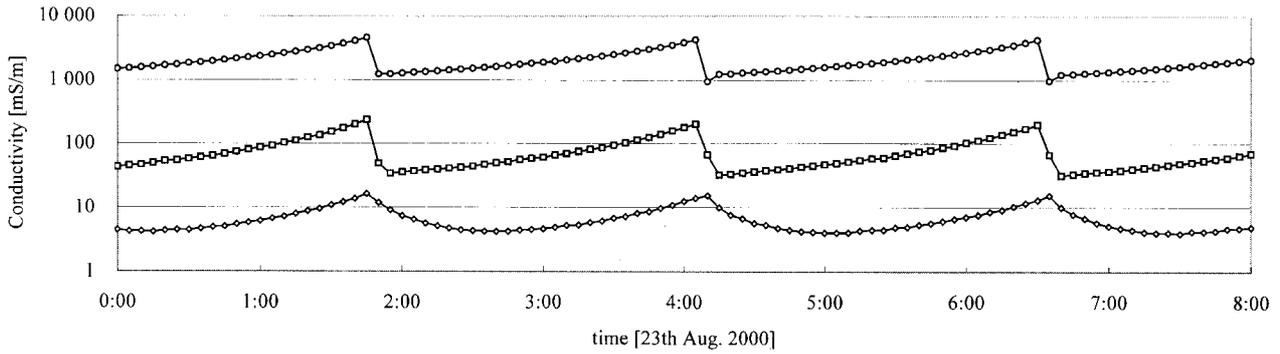
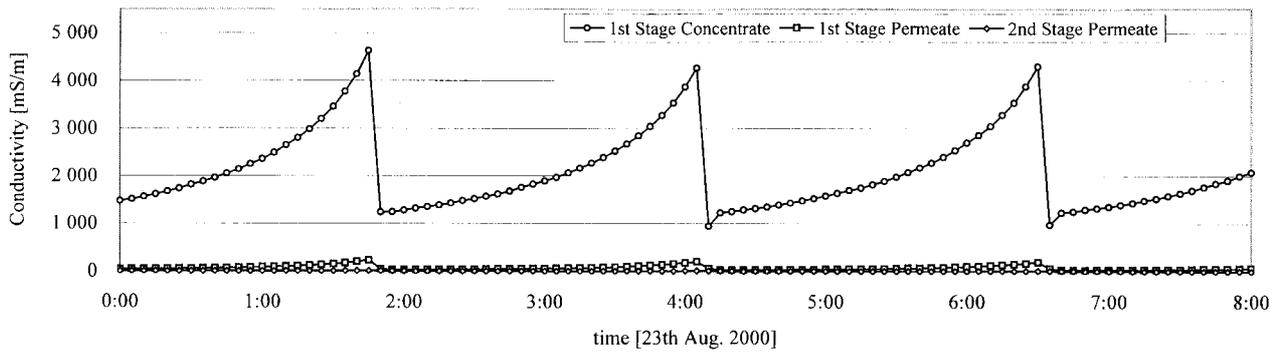
4. 処理水質

宍粟環境美化センター向けDTモジュールシステムの性能試験時の水質分析結果を第4表に示す。いずれも99%以上の高い除去率を示すか、あるいは検出限界以下の値を示しており、高い処理性能を実証している。

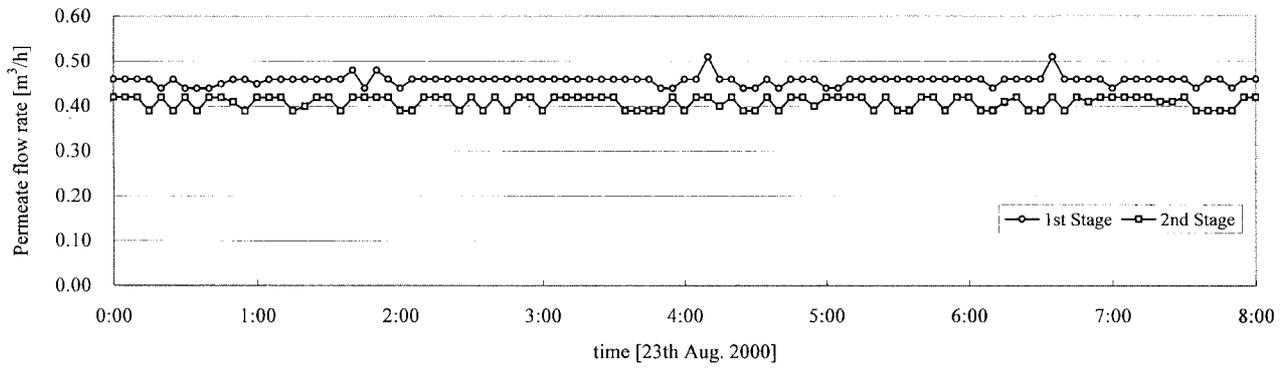
ダイオキシン類についても、原水0.45 pg-TEQ/L



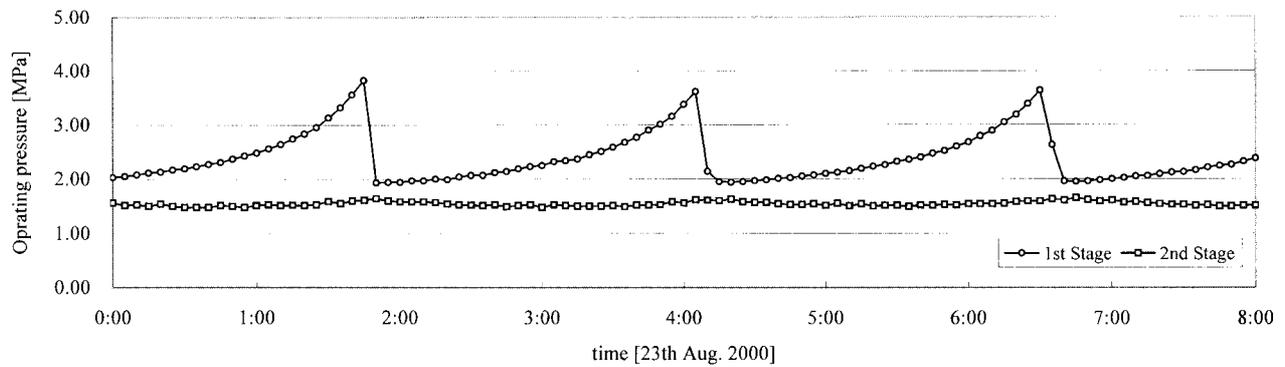
第3図 DTモジュールシステム配置図
Fig. 3 Plan view of DT-Module system



第4図 電気伝導度の経時変化 (2000年8月23日) 下図は対数軸
 Fig. 4 Change of conductivity (23th Aug. 2000)



第5図 透過水量の経時変化 (2000年8月23日)
 Fig. 5 Change of permeate flow rate (23th Aug. 2000)



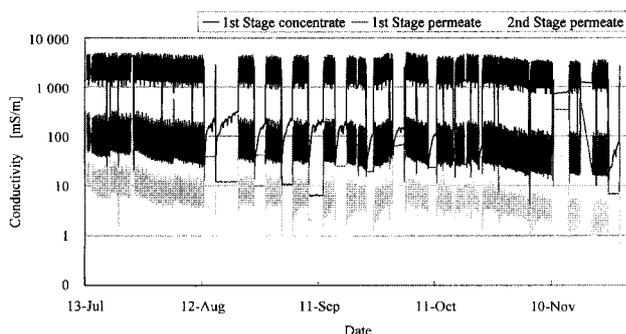
第6図 運転圧力の経時変化 (2000年8月23日)
 Fig. 6 Change of operating pressure (23th Aug. 2000)

第3表 運転状況 (7/1~11/26の平均値)

Table 3 Operating Data (Mean values from June to November, 2000)

| Parameter | Unit | 1st Stage concentrate | 1st Stage permeate | 2nd Stage permeate |
|--------------|-------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| Conductivity | mS/m | 2028 | 70.9 | 6.18 |
| flow rate | m ³ /h | — | 0.46 | 0.41 |
| pH | — | 5.98 | — | — |

| Parameter | Unit | 1st Stage | 2nd Stage |
|--------------------|------|-----------|-----------|
| Operating pressure | MPa | 2.53 | 1.63 |



第7図 電気伝導度の経日変化

Fig. 7 Change of Conductivity

に対して処理水0.00014 pg-TEQ/L (コプラナー PCBs 含む) とほぼ検出限界値に近い、きわめて高い除去性能を示し、処理水の再利用時にも周囲環境への飛散を防止している。

むすび

本施設において、DT モジュールシステムは、環境への負荷を極限まで抑える事のできる浸出水処理装置であることのみならず、処理水の再利用においても非常に優位性の高いシステムであることが実証された。

また、既存の設備へ非常にコンパクトなスペースで増設することが可能であり、設備の改造を最小限

第4表 水質分析結果

Table 4 Water quality Analysis

| Parameter | Units | Raw water | Treated water |
|------------------|----------|-----------|---------------|
| pH | — | 7.8 | 6.9 |
| BOD | mg/L | 2.7 | 0.8 |
| COD | mg/L | 5.5 | <0.5 |
| SS | mg/L | <2.5 | <2.5 |
| Dioxins* | pg-TEQ/L | 0.45 | 0.00014 |
| Cl ⁻ | mg/L | 2700 | 20 |
| Ca ²⁺ | mg/L | 260 | 0.12 |

*sum of PCDDs/PCDFs and Coplanar PCBs

に抑えることができる。

DT モジュールシステムは分離プロセスであり、有機物やダイオキシン等有害物質は濃縮水側に移行することになる。この濃縮水を乾燥させた副生塩中に含まれるダイオキシン類を分解するための装置、「加熱還元分解装置」の実証機を第3図に示す将来用スペースに設置を完了し、実証運転をまもなく開始する予定である。

最後に、本稿執筆に当たりご協力頂いた、宍粟郡広域行政事務組合・宍粟環境美化センター永峰所長・村上所長補佐、(株)環境工学コンサルタントの関係各位に紙面を借りて感謝の意を表します。

連絡先

荻野 行洋 環境装置事業部
 環境本部
 技術部第4グループ
 TEL 078-232-8103
 FAX 078-232-8056
 E-mail y.ogino@pantec.co.jp

豊田ケミカルエンジニアリング(株)向け ダイオキシン類除去設備 DMAX システムの実績紹介

An DMAX system (removal of dioxins) for Toyota
Chemical Engineering Co., Ltd.



㈱大気環境部
エンジニアリンググループ
松 本 忠 雄
Tadao Matsumoto

当社は、焼却炉排ガス中のダイオキシン類の除去を目的としたダイオキシン類除去設備 DMAX システムを、2000年6月に豊田ケミカルエンジニアリング(株)に納入した。

豊田ケミカルエンジニアリング(株)は産業廃棄物の焼却処理を主業務としており、これは、同処理場内3号焼却施設の2002年のダイオキシン類排出規制対策として、排ガス中のダイオキシン類除去を目的とした設備である。

運転後の排ガス中のダイオキシン類の濃度は、当初の目的であった出口濃度 $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ 以下を十分に満足するものであった。

本稿では、DMAX システムの納入概要及びその特徴について紹介する。

Shinko Pantec Co. delivered DMAX system to Toyota Chemical Engineering Co., one of the largest industrial waste treating companies in Japan in June 2000.

Our DMAX system is a treatment system against dioxins, by which dioxins in exhaust gas of incinerator can be eliminated. This DMAX system has been installed at one of incinerators in the disposal facilities for the purpose of elimination regulations of the year 2002.

Our DMAX system brought them satisfactory result and it was enough to clear the target of $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3\text{N}$ of dioxins concentration level in exhaust gas at outlet of the facility. Described in this paper is an outline of the DMAX system of the above mentioned, and features of the system.

Key Words :

| | |
|-------------|---|
| ダイオキシン類 | Poly chlorinated dibenzo-p-dioxins (DXNs) |
| コ プ ラ ナ PCB | Coplanar PCB |
| 焼 却 炉 | Incinerator |
| 排 ガ ス | Exhaust gas |
| 吸 着 剤 | Adsorbent |

ま え が き

工場などから排出される産業廃棄物は年々増大し、環境への脅威となっている。しかし、それを処理するシステム、設備はまだまだ十分とは言えない状況である。

また、廃棄物焼却炉やごみ焼却炉から排出されるガス中のダイオキシン類（以下 DXNs と略記、コ

プラナ PCB を含む）は、その毒性および排出の実態が明らかになるにつれ、いまや大きな環境問題となっている。

DXNs 排出問題に関しては、欧州では既に10年以上も前から問題となり、現在では厳しい法的規制も整備され対策も強化されており大きな成果をあげている。

日本でもようやく無視できない重要な社会問題として認識され始め、1997年8月に環境庁および厚生省は、DXNs 排出規制の強化を図るため、有害大気汚染物質の指定物質として DXNs を新たに指定し、排出基準値が制定された。この DXNs 排出規制値（抜粋）を第1表に示す。

このような状況のもとで、当社は優れた除去性能、シンプルな構造、既設設備への増設可能な DMAX システムを構築し、2000年6月に豊田ケミカルエンジニアリング(株)に、処理量98700 m³N/h・wet の固定床式 DXNs 吸着除去設備 DMAX システムを納入した。

豊田ケミカルエンジニアリング(株)は、愛知県を中心に東海地区の産業廃棄物（汚泥、廃油、プラスチック、スラッジ、廃液他）を焼却処分し、埋め立ての最終処分地に送っている。

今回の設備は、年間9万トンの処理能力を持つ3

号焼却炉の排ガス処理設備の後段に設置した。なお、3号焼却炉排ガス処理設備には、1992年3月に当社が高効率の集塵、除ガス処理装置であるイオンスクラバー（IWS）を納入している。

本稿では、今回納入した「DMAX システム」の産業廃棄物焼却プラントへの適用例とその特徴について紹介する。

1. 3号焼却炉設備フロー

第1図に3号焼却炉設備の概略フローシートを示す。汚泥、固形物などを処理する焼却炉（ロータリーキルン）、廃液、油泥、廃油などを処理する濃縮液焼却炉があり、排ガス浄化設備として電気集塵機（ESP）及び当社の納入した IWS が既設設備としてある。IWS は、電気集塵機で除去できなかった微粒子ダストおよび有害ガス（HCL, SO_x）を同時に除去している。この後段に今回の固定床式 DXNs 除去装置 DMAX システムを設置した。

第1表 ダイオキシン類排出規制値（抜粋）
Table1 Dioxins Emission Regulatory Figures (Abstract)

| Emission Standard (Air) | | Unit : ng-TEQ/m ³ N | | | | |
|---|---|--------------------------------|---------------------|----------------------|------------|----|
| Facilities | Requirements & Conditions per Size | New Construction | Existing Facilities | | | |
| | | | 2000.1.15~2001.1.14 | 2001.1.15~2002.11.30 | 2002.12.1~ | |
| Waste Incinerator | Total Size of Fire Bed ≥ 0.5m ² | ≥ 4 t/h | 0.1 | Grace Period | 1 | |
| | or | 2~4 t/h | 1 | | 80 | 5 |
| | Incineration Capacity ≥ 50 kg/hr | < 2 t/h | 5 | | 10 | |
| Sintering Furnace for Pig-Iron Production | Disposal Capacity of Materials ≥ 1 t/h | | 0.1 | | 2 | 1 |
| Electric Furnace for Steel Production | Rated Capacity of Transformer ≥ 1000 kVA | | 0.5 | | 20 | 5 |
| Facilities for Zinc Recovery | Disposal Capacity of calcinator or smelting furnace or dry kiln, which reclaims zinc from ash dust collected by dust catcher of electric furnace for steel production ≥ 0.5 t/h | | 1 | | 40 | 10 |
| Facilities for Aluminium Alloy Production | Under usage of aluminium scrap as materials, Disposal Capacity of calcinator or dry kiln ≥ 0.5 t/h, and the Capacity of smelting furnace ≥ 1 t | | 1 | | 20 | 5 |

2. 設備の特長及び構成機器

2.1 設備の特長

固定床式 DXNs 除去装置 DMAX システムは、DXNs 吸着専用の吸着剤を使用することにより優れた除去性能を確保し、バグフィルターへの活性炭噴霧方法に比べて吸着剤の使用量が少なく済み、かつランニングコストが節約できる特長がある。

また、前段排ガス処理装置が湿式もしくは乾式の

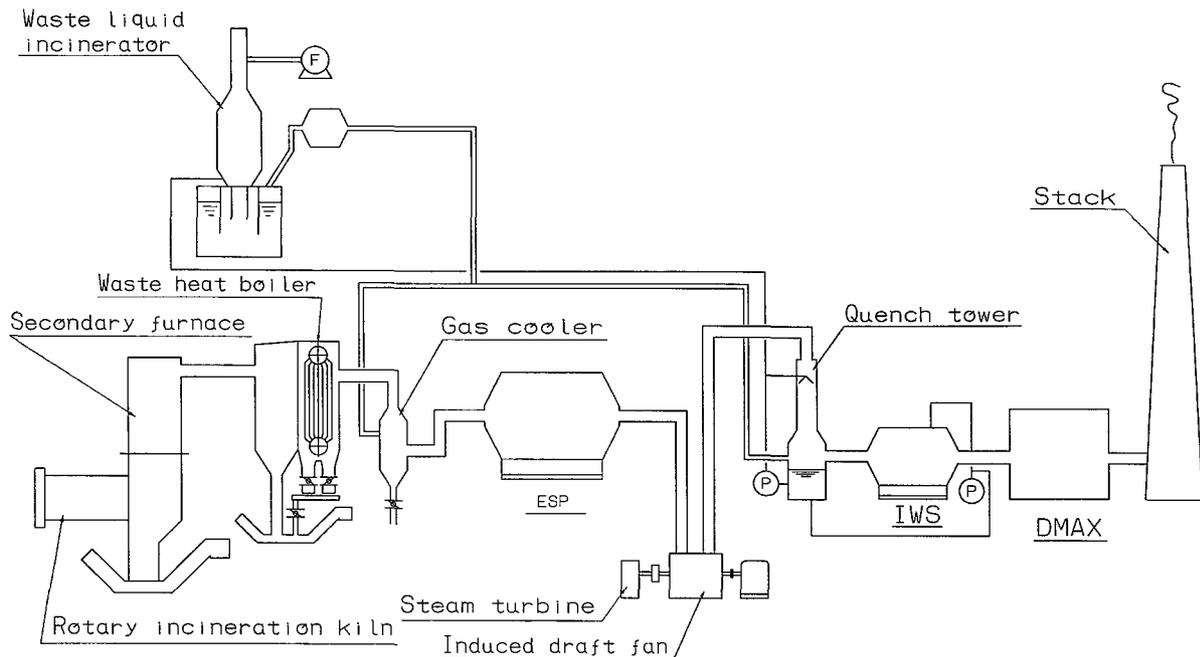
何れのシステムでも対応が可能であり、設備の増設が容易である。

設備は、ミストセパレータ、ダクトヒータ、昇圧ブローワ、吸着塔より構成される。第2図に設備のフローを示し、各機器の概要を次に示す。

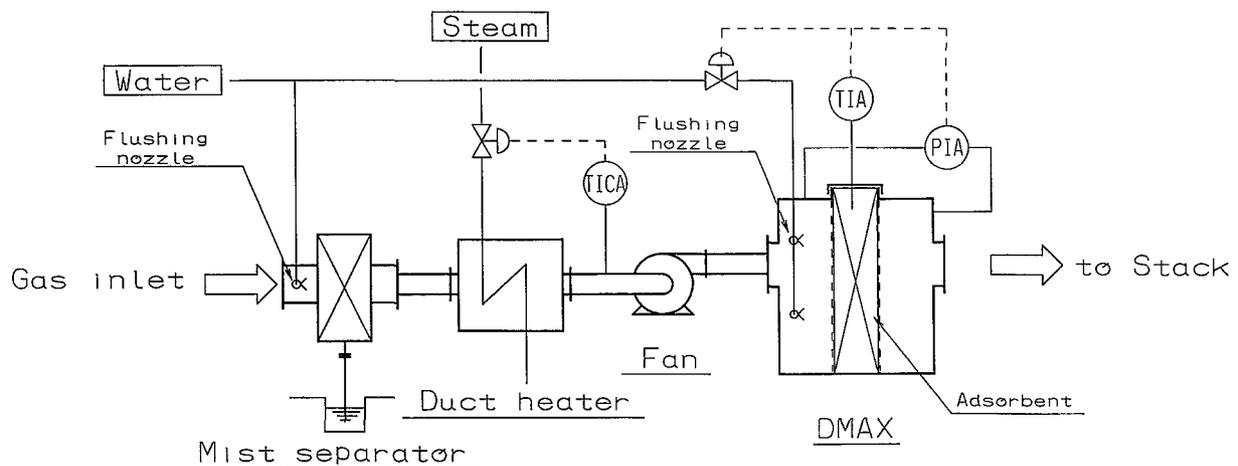
2.2 構成機器

2.2.1 ミストセパレータ

DXNs を含む原ガスは、既設の湿式洗浄塔（今



第1図 産業廃棄物焼却設備（3号焼却炉）フローシート
Fig. 1 Flowsheet of industrial waste incineration system (No.3 Incinerator)



第2図 DXNs 除去設備（DMAX）フローシート
Fig. 2 Flowsheet of DMAX system

回はIWS)で処理されるため飽和状態となっており、なおかつミストを同伴してくる。

吸着法では、ミストが後段設備の吸着剤に付着すると吸着性能が極端に低下するため、これを防止するためあらかじめミストの除去を行う必要がある。

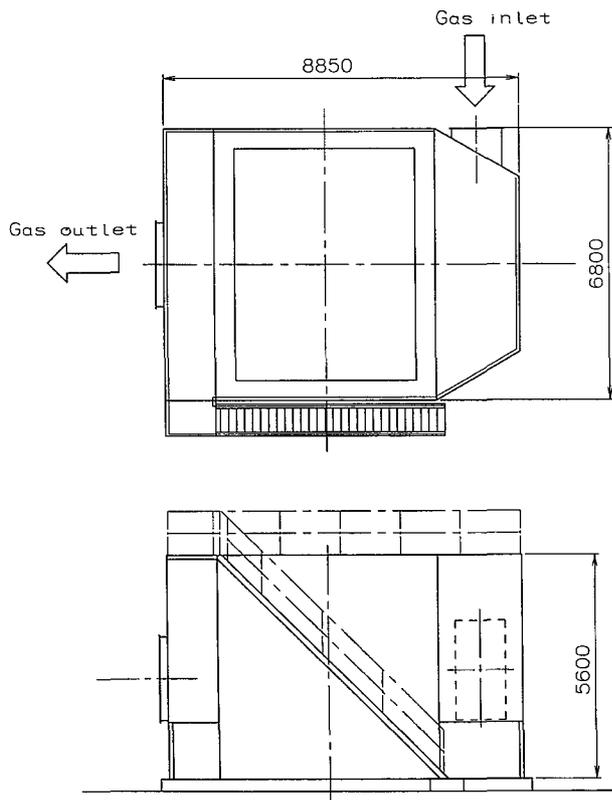
ミストセパレータには、高効率、低圧力損失、耐腐食に優れた樹脂性のエレメントを採用し慣性衝突にてミストを除去する。

また、ガス上流側にエレメント洗浄用の散水装置を設けダスト等の影響で目詰まりした場合に水洗洗浄ができる構造としている。

2.2.2 ダクトヒーター

原ガスは、ミストセパレータにてミスト除去されても飽和状態で流れてくる。後段の吸着塔に充填される吸着剤が飽和状態のガス进行处理する場合、その能力を十分に発揮できなくなるため、ダクトヒーターにより原ガスの温度を昇温し相対湿度を下げて吸着塔に導入する。

また、ダクトヒーターはダストなどによる目詰まりの発生しにくい構造を採用し、ガスの温度上昇の管理はダクトヒーター出口に設置した温度(調節)計によりスチーム供給弁の開度を調節して行う。



第3図 DAC-0215-1 吸着塔外形図
Fig. 3 Outside view of DMAX

2.2.3 昇圧ブロワー

今回設備のDMAXは、既設設備への増設であるため、システムを構成する各機器の圧力損失分に見合う昇圧ブロワーとした。

2.2.4 吸着塔

吸着塔には、吸着剤としてDXNs専用の特殊吸着剤を充填し、排ガス中のDXNsを吸着除去する。この吸着剤は、分子量の大きなDXNsの吸着を目的とした細孔分布を持たせている。

付帯設備として、吸着剤充填層のガス上流側に散水装置を設けダストによる目詰まりなどが発生した場合、吸着剤を洗浄できる機構を付帯している。

目詰まりの管理は、吸着塔に取り付けた差圧計により吸着層の圧力損失の管理により行う。

また、安全対策として吸着剤充填層内温度を計測し散水設備を連動させるシステムを採用している。

3. 納入装置の仕様

納入設備の外形図を第3図、外観を写真1に示す。また、設計条件および仕様を次に示す。

3.1 設計条件

処理ガス量 98 700 m³N/h·wet

処理ガス温度 81 °C飽和

処理ガス組成 CO₂ : 7.8 %

O₂ : 10.6 %

N₂ : 81.6 %

ダスト : 0.006 g/m³N·dry

処理物質 (DXNs : O₂-12 %換算値)

出口0.1 ng-TEQ/m³N以下

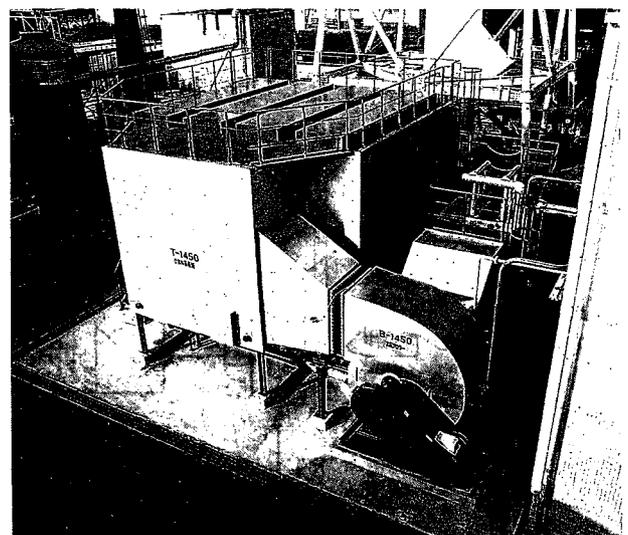


写真1 吸着塔実装置外観(3号焼却炉用)
Photo.1 Outside view of DMAX actual equipment (for No.3 Incinerator)

3.2 吸着塔仕様

| | |
|-------|---|
| 型式 | DAC-0215-1 |
| 基数 | 1基 |
| 諸元 | 寸法 (mm) 6 800 W×5 500 L×5 500 H 圧力損失 500 Pa |
| 構造材質 | |
| ケーシング | SS400/内面 FRP ライニング (外面：グラスウール保温) |
| 吸着剤 | DXNs 専用吸着剤 予想寿命 1年 |
| 階段・手摺 | SS400 (塗装) |

| | |
|-------|------------|
| エレメント | SUS316 L |
| 階段・手摺 | SS400 (塗装) |

3.3.3 昇圧ブロワー

| | |
|----|---|
| 基数 | 1基 |
| 諸元 | 風量 2 165 m ³ /min 全静圧 1.65 kPa 動力 90 kW-4P |

| | |
|-------|----------------------|
| 構造材質 | |
| ケーシング | FRP (外面：グラスウール保温) |

3.3 付帯設備仕様

3.3.1 ミストセパレーター

| | |
|----|---|
| 型式 | HMS-250 (慣性衝突式) |
| 基数 | 1基 |
| 諸元 | 寸法 (mm) 2 550 W×2 000 L×2 900 H 圧力損失 200 Pa |

| | |
|-------|------------|
| 構造材質 | |
| ケーシング | FRP |
| エレメント | PP 製 |
| 階段・手摺 | SS400 (塗装) |

3.3.2 ダクトヒーター

| | |
|----|--|
| 型式 | チューブ式 |
| 基数 | 1基 |
| 諸元 | 寸法 (mm) 1 790 W×1 395 L×1 950 H 圧力損失 300 Pa スチーム 加圧蒸気 |

| | |
|-------|---------------------------|
| 構造材質 | |
| ケーシング | SUS316 L (外面：グラスウール保温) |

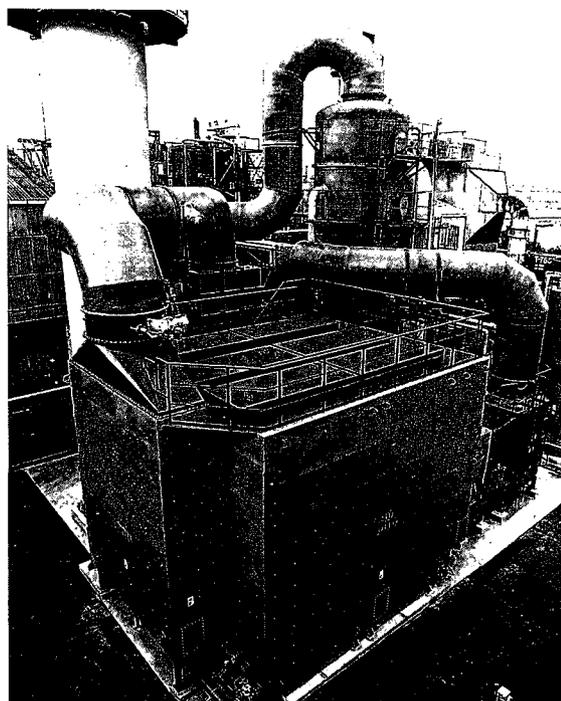


写真 2 吸着塔実装置外観 (2号焼却炉用)
Photo.2 Outside view of DMAX acutual equipment
(for No.2 Incinerator)

第2表 テスト結果

Table 2 Performance test results

| Item | | Measured value (DMAX outlet) |
|------------------------|----------------|---|
| Gas quantity | actual | 125 000 m ³ /h·wet |
| | wet | 95 200 m ³ N/h·wet |
| | dry | 49 700 m ³ N/h·dry |
| Gas temperature | | 83 °C |
| Composition of dry gas | O ₂ | 10 % (JISK0301) |
| Dust content | | 0.0081 g/m ³ N (JISK8808) |
| DXNs | | 0.02 ng-TEQ/m ³ N (JISK0311) |

(): Measuring method

4. 運転結果

2000年6月より運転を開始、現在順調に稼働している。その性能テスト結果を第2表に示す。

なお、サンプリングは既設排突にて行った。

第2表に示すようにガス量他は設計条件とほぼ同一であった。

特に、DXNsの測定結果(出口)は、設計条件である0.1 ng-TEQ/m³N以下となっており、設備設置の目的を果たしている。

また、吸着剤の目詰まりについては、運転開始から6ヶ月経過時点で吸着剤充填層の圧力損失の上昇もなく良好な運転を行っている。

むすび

本稿において、産業廃棄物焼却処理設備向けDXNs除去設備DMAXシステムの納入例およびその有効性について紹介した。

今後、DXNs対策においては、法規制の強化や国民一人一人がさらなる関心を寄せることにより、今以上の環境保全に対するニーズが増すものと予想

されるが、今回の納入実績の結果よりこれらのニーズに十分対応できるものと確信している。

本稿が、DXNs除去設備を選定される際のご参考になれば幸いである。

なお、当社ではパイロットテスト機を準備しておりますのでご利用下さい。

また、本設備納入後に同処理場内の2号焼却設備に同様のシステム(処理ガス量80 000 m³N/h·wet)を2000年9月に納入させていただいた。その外観写真を写真2に示す。

最後に、本稿の執筆に当たりご協力をいただいた豊田ケミカルエンジニアリング(株)の関係各位に深く感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法(平成11年7月16日法律第105号)
- 2) 小出鉄一: 神鋼パンテック技報 Vol.37, No.1 (1993), p.43

連絡先

松本 忠雄 気熱装置事業部
大気環境部
エンジニアリンググループ
TEL 078-232-8134
FAX 078-232-8067
E-mail t.matsumoto@pantec.co.jp



吸着について

Adsorption

檜山 和成 気熱装置事業部
大気環境部
工学博士

まえがき

着色した水に木炭を入れ、振り混ぜながら見ると、水の色が次第に薄くなっていくのが分かる。これは色が木炭に取り去られていくためである。菓子缶の中にシリカゲルが入った小さな袋が入れていることがある。これは缶内の湿気を取り去る役目をする。取り去られた色素や水蒸気は、木炭やシリカゲルの表面に付着している。このように、液相や気相から溶質や気体分子が固体の表面に取り去られる現象を吸着という。

本稿では、吸着の特性および各種吸着法について述べる。

1. 吸着の特性

吸着は発熱現象であり、吸着に伴う発熱量を吸着熱と呼ぶ。吸着熱は、吸着量1モル当りの発熱量で表す。

時間が経てばそれ以上吸着しなくなり、一定の気相分圧に一定量の吸着量が存在する平衡状態に達する。温度を上げると脱離が起こって、時間が経てばまたその温度での平衡状態に達する。このような平衡状態を吸着平衡という。

吸着量を q 、温度を t 、分圧（濃度）を p とおけば、

$$q = f(p, t) \tag{1}$$

である。すなわち、吸着量は分圧と温度の関数である。

吸着熱が正であるから、温度が低いときほど吸着量が多く、温度が高いときほど吸着量が少ない。すなわち、低温側の吸着はガス分子と固体表面との物理的引力が原因、高温側の吸着は化学的引力が原因で起こるとされている。前者を物理吸着、後者を化学吸着という。

より多孔質の固体ほどよく気体を吸い、凝縮しやすい気体ほどよく吸われる。そして吸うという現象は、固体表面に気体が凝縮する現象であると考えられている。

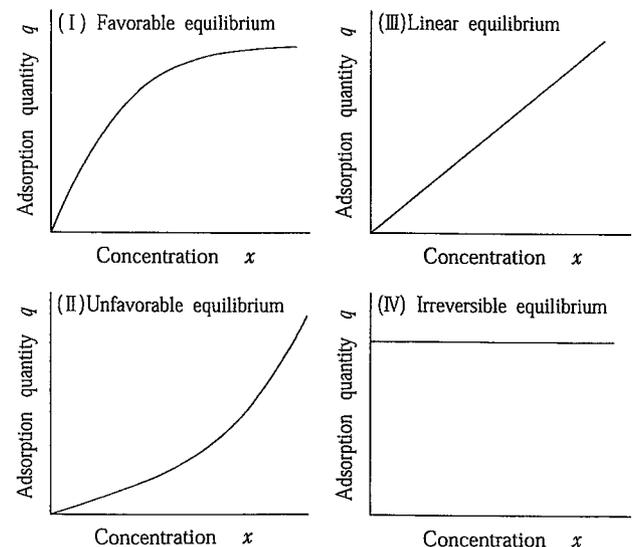
吸着法の計画時、基本的に必要なことは、吸着等温線、破過曲線および混合系における相互影響を知ることである。

1.1 吸着等温線

吸着等温線は、吸着塔の充填層長を算出するための基礎となる平衡吸着量を表し、気体の圧力が変化し、温度が一定に保たれるとき、吸着量を圧力に対してプロットしたもので、(2)式で表される。

$$q = f(p) \tag{2}$$

吸着等温線は、第1図のように分類される。(I)



第1図 吸着等温線の分類

Fig. 1 Classification of adsorption isotherm

のように上向きに凸な場合には、favorable な平衡といわれ、充分長い充填層に対し、定形の破過曲線が得られる。(II) のように下向きに凸な場合は unfavorable な平衡といわれ、破過曲線が充填層の長さにつれて長くなる。(III) の直線平衡は両者の中間に位置するが、破過曲線は (II) と同様の形を示すことが知られている。(IV) の平衡は直角平衡ともいわれ、(I) の平衡の限界と見なすことができる。実際の吸着の多くは (I) 型の平衡を示すことが多く、Langmuir 式あるいは Freundlich 式として知られている。次に代表的な吸着等温式の概要を述べる。

(1) Henry 式

直線平衡は気体の液体への溶解に対する Henry 則と同じであるので、Henry 型の吸着という。

$$q = H \cdot x$$

H : 係数 (-) (3)

x : 被吸着質の濃度 (ppm)

モレキュラーシーブによるエタンの吸着、活性炭による希薄な Kr ガスの吸着などがこれに該当する。

(2) Langmuir 式

吸着速度は、被吸着質の濃度 (x) に比例し、吸着剤表面のまだ吸着されていない点の数に比例すると考えた。それゆえ、すでに吸着されている点の割合を θ とすれば、 $k \cdot x (1 - \theta)$ で表される。一方、吸着速度はすでに吸着されている点の数に比例すると考えられるので、 $k' - \theta$ で表される。平衡では両者が等しいから、 $k \cdot x (1 - \theta) = k' - \theta$ が成立する。したがって、 $b = k/k'$ とおけば、

$$\theta = b \cdot x / (1 + b \cdot x) \quad (4)$$

濃度 x における吸着量を q 、すべての点が被吸着質で満たされたときの飽和吸着量を q_m とすれば、 $\theta = q/q_m$ であるから、(4)式は次のようになる。

$$q = b \cdot q_m \cdot x / (1 + b \cdot x) \quad (5)$$

活性炭による炭化水素の吸着、モレキュラーシーブによる水蒸気や CO₂ の吸着などが知られている。

(3) Freundlich 式

表面が不均一で、位置によって異なる吸着エネルギーをもつ場合には、Langmuir 式は不適切であ

るため、Freundlich は、吸着点の指数分布を考え次式を提案した。

$$q = A \cdot x^{1/n}$$

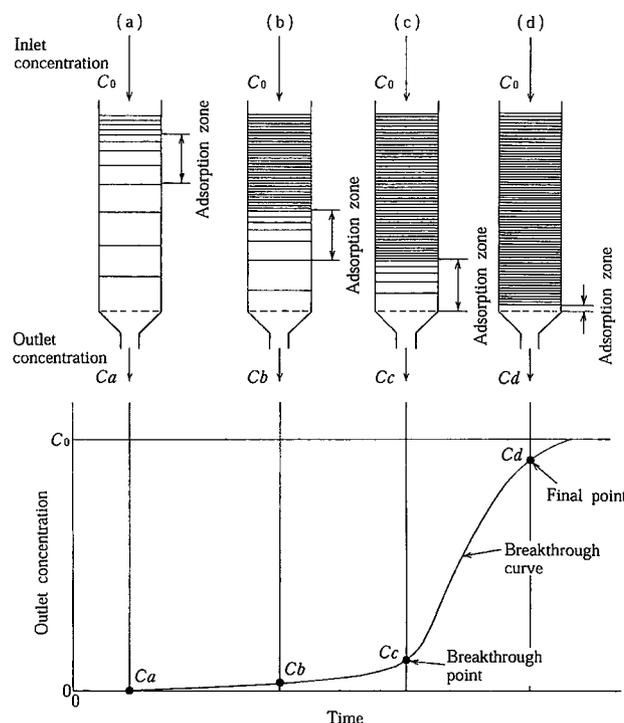
A, n : 係数 (-) (6)

活性炭による硫黄系の吸着、液相における p-ニトロフェノールや DBS の吸着など幅広い物質の吸着に適合できることが知られている。

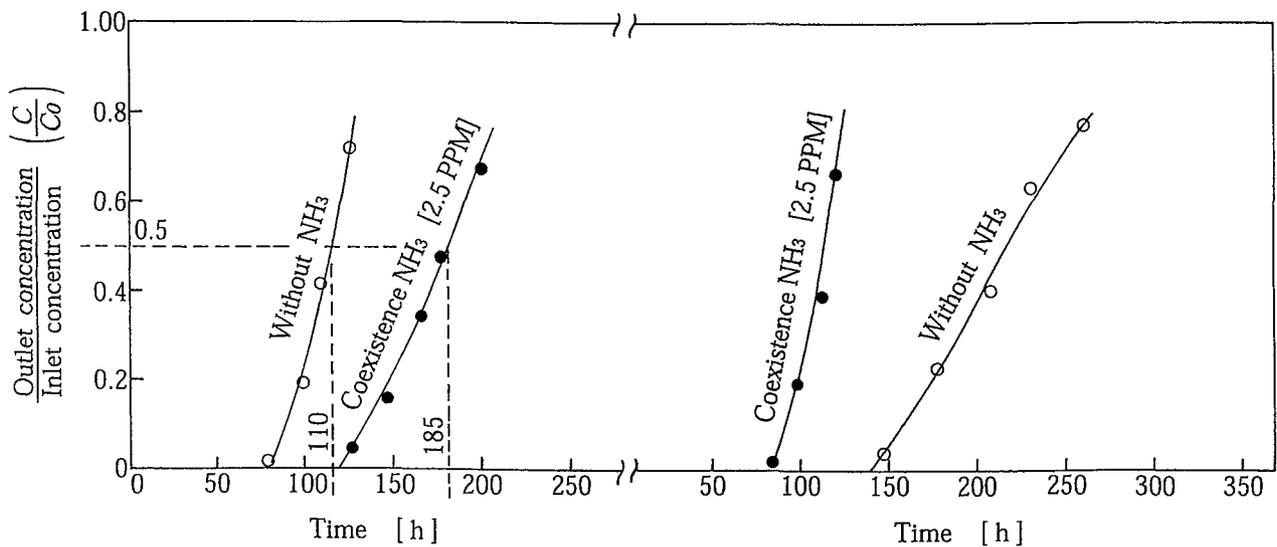
1.2 破過曲線

吸着質を含む流体を吸着層に流すと、ある流量に達すると、吸着質が流出してくる。一定時間後における層出口の吸着量に対して、図示して得られる曲線を破過曲線という。吸着装置の計画時に必要な平衡吸着量および吸着帯は、この破過曲線から算出する。

固定層吸着装置の吸着機構を第 2 図に示す。入口濃度 C_0 の吸着質を通すと、吸着剤は上部から飽和し、一定期間後は飽和帯、吸着帯および未吸着帯で構成される。吸着帯が固定層底部に達し、ガス濃度が急激に上昇し始める位置が破過点である。破過曲線は物質収支式、吸着速度式および吸着等温式から数値計算により求め得る。吸着速度式が直線で破過曲線が定形であるとの近似ができれば、比較的簡単



第 2 図 固定層吸着機構
Fig. 2 Mechanism of fixed bed adsorption



第3図 吸着剤に及ぼす共存物質の影響
Fig. 3 Influence on coexistence gas

第1表 吸着剤の種類

Table 1 Kind of adsorbent

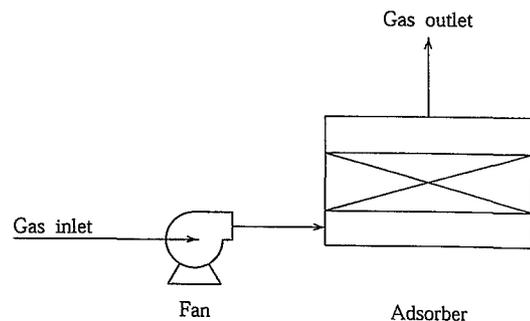
| Adsorbent | |
|--------------------|-----------------------------|
| Physical adsorbent | Activated carbon |
| | Silica gel |
| | Alumina gel |
| | Molecular sieve |
| | Activated clay |
| | Zeolite |
| Chemical adsorbent | Ion exchange resin |
| | Acid material adsorbent |
| | Alkaline material adsorbent |
| | Neutral material adsorbent |

に求めることができる。破過曲線を求める式としては、Bohart-Adams式、Eagleton式およびKyte式などが知られているがここでは割愛する。

1.3 混合系における相互影響

各種発生源から排出される物質は酸性、塩基性および中性に分類される。

単一系と混合系の破過曲線例を第3図に示す。酸性物質吸着剤の場合、入口濃度30 ppmでアンモニア共存下および単一系での硫化水素の破過曲線を、中性物質吸着剤の場合、入口濃度2.3 ppmでアンモニア共存下および単一系での硫化メチルの破過曲線を示す。第3図から、硫化水素はアンモニアの共存により破過時間がのびること、硫化メチルはアンモニア共存下では破過時間が短くなることから、このようなことから、吸着装置の計画にあたり、共存物質の影響を考慮することが重要となる。

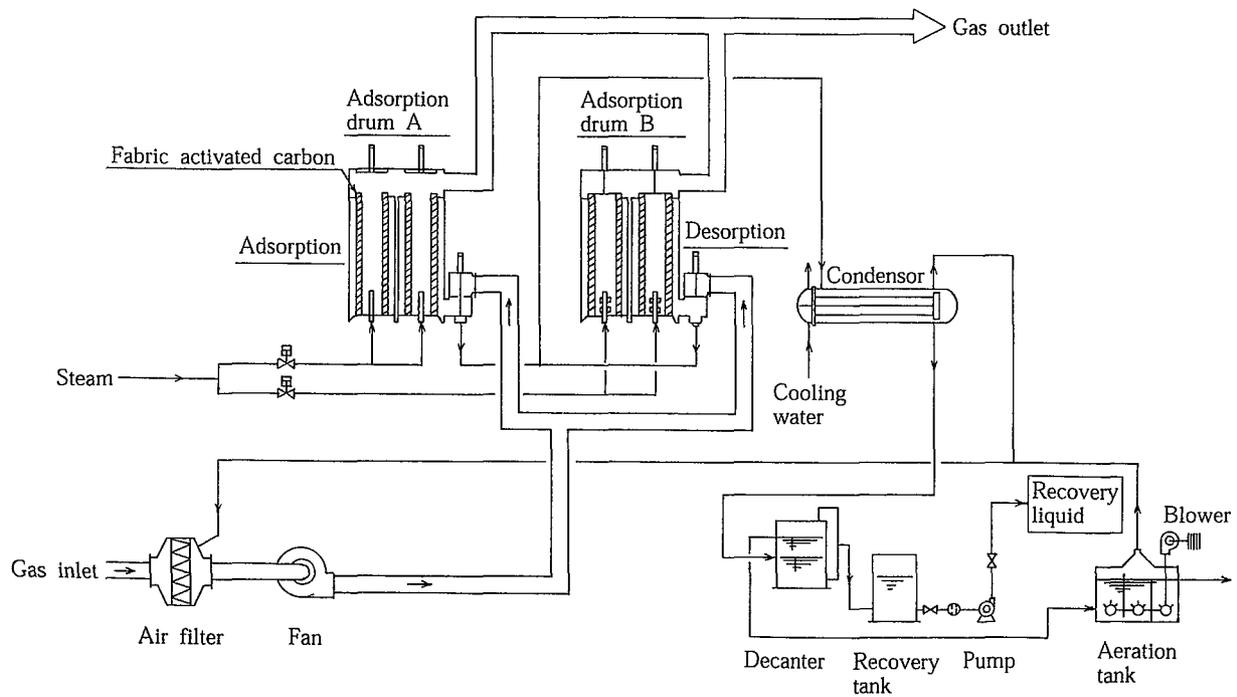


第4図 一般的な吸着装置
Fig. 4 General adsorption apparatus

2. 各種吸着法

吸着法には、物理的吸着と化学的吸着があり、使用される吸着剤は第1表に示すとおりである。

各種の吸着装置があるが、代表的なものとして、吸着寿命に達したら吸着剤を取り出して交換する形式を第4図に示す。この形式は比較的低濃度ガスに適している。



第5図 吸・脱着型装置
Fig. 5 Adsorption/desorption type apparatus

再生を吸着塔内で蒸気または熱風で行う形式のものを第5図に示す。この形式は比較的高濃度ガスに適している。

むすび

吸着現象と装置計画の基礎的要素となる吸着等温線および破過曲線等に触れ、最後にガスに対する代表的な吸着法を紹介した。

吸着技術は、気体および液体から吸着質の分離に簡便さと維持管理の容易なことから数多く採用され

ており、今後においては飛躍的に吸着容量の高い吸着剤の開発が切望されている。

【参考文献】

- 1) 北川浩ほか, 吸着の基礎と設計, 槇書店 (1977)
- 2) 慶伊富表, 吸着, 共立出版(株) (1972)
- 3) 柳井弘, 吸着工学概論, 共立出版(株) (1977)
- 4) 檜山和成, 实例にみる脱臭技術, (株)工業調査会 (1999)