

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025668.5

[51] Int. Cl.

C02F 1/28 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01)
B01D 61/16 (2006.01)
B01D 65/02 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 101223109A

[51] Int. Cl. (续)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

[22] 申请日 2006.6.30

[21] 申请号 200680025668.5

[30] 优先权

[32] 2005.7.14 [33] JP [31] 206109/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/313113 2006.6.30

[87] 国际公布 WO2007/007569 日 2007.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.14

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 村本隆久 盛满耕造 町田雅志
吉冈好之

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬 李平英

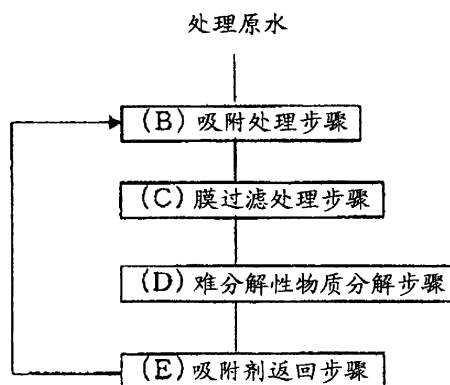
权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图 7 页

[54] 发明名称

含有难分解性物质的水的处理方法

[57] 摘要

本发明提供含有难分解性物质的水的处理方法以及处理装置,所述方法包括以下步骤:(B)向含有难分解性物质的水中添加吸附剂,使难分解性物质吸附于该吸附剂的步骤(吸附处理步骤);(C)使用滤膜,分离透过液,将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩的步骤(膜过滤处理步骤);(D)将吸附于该被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤(难分解性物质的分解步骤);(E)将难分解性物质分解后的吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤(吸附剂返回步骤)。



1. 含有难分解性物质的水的处理方法，该方法包括以下步骤：

(B) 向含有难分解性物质的水中添加吸附剂，使难分解性物质吸附于该吸附剂的步骤，即吸附处理步骤；

(C) 使用滤膜，分离透过液，将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩的步骤，即膜过滤处理步骤；

(D) 将吸附于该被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤，即难分解性物质的分解步骤；

(E) 将难分解性物质分解后的吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤，即吸附剂返回步骤。

2. 权利要求 1 的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(E)是将含有难分解性物质分解后的吸附剂的水进行固液分离，将该吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤。

3. 权利要求 2 的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(E)是使用滤膜，分离透过液，反洗该滤膜，使难分解性物质分解后的吸附剂从该滤膜上游离，并返回(B)吸附处理步骤的步骤。

4. 权利要求 1~3 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(D)是

(D-1) 照射紫外线，将吸附于上述被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤，即光分解步骤；和/或

(D-2) 无需进行从上述吸附剂上脱吸附的操作，通过过氧化物将吸附于上述被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行化学分解的步骤。

5. 权利要求 4 的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，在上述步骤(D-2)中，相对于上述难分解性物质，使用 100 倍摩尔以上的上述过氧化物。

6. 权利要求 1~5 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，该方法进一步包括以下步骤：

(A) 使用反渗透膜 RO 膜或纳米滤膜 NF 膜, 从含有难分解性物质的水中分离透过液, 使难分解性物质浓缩的步骤, 即膜浓缩处理步骤。

7. 权利要求 1~6 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 该方法进一步包括以下步骤:

(I) 除去含有难分解性物质的水中的挥发性成分的步骤, 即挥发性物质除去步骤。

8. 权利要求 1~7 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 该方法进一步包括以下步骤:

(M) 除去含有难分解性物质的水中的固体成分的步骤, 即预滤过步骤。

9. 权利要求 1~8 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 该方法包括以下步骤:

(G) 反洗在上述步骤(C)中使用的滤膜, 使吸附有难分解性物质的吸附剂从该滤膜上游离的步骤, 即反洗步骤。

10. 权利要求 1~9 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 其中, 上述步骤(B)中添加的吸附剂是选自二氧化钛、沸石、酸性白土、活性白土、硅藻土、金属氧化物、金属粉末、活性炭和碳黑的一种或两种以上的无机系吸附剂。

11. 权利要求 10 的含有难分解性物质的水的处理方法, 其中, 上述步骤(B)中添加的吸附剂是二氧化钛。

12. 权利要求 1~11 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 其中, 在上述步骤(C)中使用的滤膜选自超滤膜 UF 膜、纳米滤膜 NF 膜、微滤膜 MF 膜和反渗透膜 RO 膜。

13. 权利要求 4~12 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 其中, 在上述步骤(D-2)中使用的过氧化物是过硫酸盐。

14. 权利要求 1~13 中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法, 其中, 吸附有上述步骤(A)中被浓缩的难分解性物质和/或在上述

步骤(C)中被浓缩的难分解性物质的吸附剂的至少一部分返回至含有难分解性物质的水即处理原水、或者比步骤(A)或步骤(C)更上游的步骤。

15. 含有难分解性物质的水的处理装置，该装置具备：

吸附剂添加部，用于向含有难分解性物质的水中添加吸附剂；

膜过滤处理部，使用滤膜，分离透过液，用于将吸附有该难分解性物质的吸附剂浓缩；

难分解性物质分解部，用于将该被吸附剂吸附的难分解性物质进行分解；

吸附剂返回部，用于将难分解性物质分解后的吸附剂返回该吸附剂添加部。

16. 权利要求 15 的含有难分解性物质的水的处理装置，该装置具备：

挥发性物质除去部，用于除去含有难分解性物质的水中所含的挥发性物质；

还原性物质加入部，用于向含有难分解性物质的水中加入还原性物质，该还原性物质可中和该含有难分解性物质的水中的游离氯；

膜浓缩处理部，使用反渗透膜 RO 膜或纳米滤膜 NF 膜，从含有难分解性物质的水中分离透过液，用于使难分解性物质浓缩；

吸附剂添加部，用于向该被浓缩的难分解性物质中添加吸附剂，使难分解性物质吸附于吸附剂；

膜过滤处理部，使用滤膜，分离透过液，用于将吸附有该难分解性物质的吸附剂浓缩；

难分解性物质分解部，用于将该被吸附剂吸附的难分解性物质进行分解；以及

吸附剂返回部，使用滤膜，分离透过液，用于将难分解性物质分解后的吸附剂返回该吸附剂添加部。

含有难分解性物质的水的处理方法

技术领域

本发明涉及对含有二噁英类或其它内分泌干扰性物质等难分解性物质的水的处理方法。

背景技术

日本于1999年制定了二噁英对策特别措置法,在所述二噁英对策特别措置法中,二噁英类的排放标准规定为10 pg-TEQ/L以下。另一方面,在焚烧炉解体工程排水或来自特定设施的工业排水或部分土壤浸出水等可能含有高于上述标准的高浓度二噁英类,因此人们迫切需其浓度降低处理技术乃至除去技术的开发。

二噁英类以外的双酚等内分泌干扰性物质(也称为所谓的环境激素、内分泌干扰化学物质)或以三氯乙烷为代表的各种有机氯化物也是难分解性物质,均规定了它们的排放标准,并且与上述二噁英类同样,人们强烈希望浓度降低处理技术乃至除去技术的开发。

作为从含有这些难分解性物质的排水(污染水)中除去该物质的方法,例如二噁英类的除去是将排水进行直接、或通过臭氧、光分解、过氧化氢进行二噁英的化学分解,通过微生物进行的分解,使用吸附剂或凝聚剂进行的分离除去等。但是,上述分离除去技术是直接处理稀释液,因此效率差,并且必须大的设备投资。排水被高浓度污染时可能无法满足排放标准,难以说是适合的方法。

作为对上述难分解性有机化合物进行无害化处理的方法,例如二噁英类的除去方法已知有对该二噁英类通过臭氧、光分解、过氧化氢进行的化学分解,通过微生物进行的分解,使用吸附剂或凝聚剂的分离除去等方法。其中,从操作简便的角度考虑,可采用向二噁英类添

加氧化剂进行化学分解,进行无害化处理的方法,还有人提出了一种例如使用过硫酸盐作为化学分解二噁英类的氧化剂的技术(例如专利文献1和专利文献2)。

另一方面,还有人报告了一种排水处理方法的技术,该方法进行以下步骤:对于污染水进行沉淀处理的步骤;用平均孔径为10~100 μm 的网进行过滤处理的步骤;在光催化剂粉末的存在下将该透过水照射紫外线进行接触分解的步骤;接着用超滤膜进行处理的步骤(例如专利文献3)。

还有人提出了一种对排水的处理方法,该方法是用反渗透膜(RO膜)对排水实施分离处理,然后导入通过活性氧对浓缩液进行化学分解的氧化处理步骤的处理方法(例如专利文献4和专利文献5)。

防止难分解性物质的排放的技术例如已知有物理学方法、化学方法和生物学方法。物理学方法之一有吸附法,人们开发了向水中加入活性碳的吸附法(例如参照非专利文献1)、或向排气中加入活性碳的方法。但是,这种情况下,吸附了难分解性物质的活性碳的内部依然保持有难分解性物质,无法直接废弃。

因此,对该吸附中使用过的活性碳采用焚烧、热分解处理、或者是掩埋、废弃处理的方法,但是与排气一起排出,成为二次污染的原因,或者由掩埋地溶出,有成为再次污染的原因的危险性,人们希望更安全、经济的处理方法。

含有难分解性物质的排水、或土壤、污泥中的难分解性物质的分解方法有热分解法或碱的化学分解法、超临界液体的方法、臭氧或过氧化氢等过氧化物或者亚氯酸盐与紫外线组合的方法等,并且人们还研究了使用白色腐朽菌或微生物产生的酶等的生物学方法。

这些方法各有特征,根据难分解性物质的存在状态,有方便应用的状况,也有难以应用的状况。例如热分解法或超临界水分解法必须有昂贵的设备和能量,大多难以经济地利用。另外,臭氧或过氧化氢与紫外线组合的方法对于紫外线难以透过的悬浮物、土壤、污泥等固

体无法应用。因此，含有悬浮物或浮游物的排水是先将悬浮物、浮游物过滤或沉淀分离除去，然后进行处理，但是吸附在悬浮物或浮游物上的难分解性物质必须另外进行无害化处理。

关于排水，人们提出了将过氧化氢与铁盐组合的化学分解法，或使用过硫酸盐、高锰酸盐的化学分解法等各种方案。

例如专利文献6中公开了通过简单的装置和操作，在短时间内可以将内分泌干扰性物质除去至低浓度的处理方法。该技术是用活性炭等吸附含有内分泌干扰性物质的水，将其通过脱吸附进行浓缩，使过硫酸盐等过氧化物与该浓缩液接触，进行分解处理。通常，内分泌干扰物质等有害物质的操作越繁杂则对人体或周边环境再污染的可能性越高。

因此，如果可使吸附于固体上的难分解性物质不溶出、以该状态进行分解，则操作简便，可以避免对人体或周围环境再污染的危险性。还容易实现难分解性物质的吸附分离中使用的吸附剂的再利用和被处理物的运输，并且可应用于土壤或污泥的固体状污染物质等，工业优点多，人们希望开发出该技术。

以下，进一步对含有难分解性物质的排水的处理进行详述。

已知含有难分解性物质的排水的发生源有：牛皮纸浆制造设备中氯系漂白设备、废PCB（聚氯联苯）或PCB处理物的分解设备、PCB污染物或PCB处理物的洗涤设备、用于铝或铝合金的制造的熔解炉等中的有关废气洗涤设备、湿式集尘设备、排出污水等的废水池等。

日本环境厅修订了水环境污染物质的标准，在以往以重金属为主体的环境标准对象物质中新加入了三氯乙烯、四氯乙烯、PCB等有机化合物。

以往，有人开发了使用过滤装置、膜分离法等，从含有难分解有害性物质的处理对象水中尽可能除去难分解性物质，对处理水中的难分解性物质进行分解的技术（例如参照专利文献7）。

如上所述，为了对含有难分解性物质的排水进行处理，实施过滤

处理、生物处理等，以此作为前处理，然后实施臭氧处理、紫外线照射处理、催化剂处理或活性碳处理等作为后处理。这必须使用较大的劳力和材料进行分解、除去。

以紫外线照射处理为例，该技术只可以在可透过紫外线的反应体系中应用，有无法应用于含有固体的液体或固体的问题。并且，为了防止二次污染，前处理中除去的难分解性物质还必须另外进行无害化处理。

因此，人们强烈希望开发高效、通过不会再污染人体或周围环境的封闭系统对上述难分解性物质进行分解处理的技术。

专利文献 1：日本特开 2003-93999 号公报

专利文献 2：日本特开 2003-285043 号公报

专利文献 3：日本特开 2003-144857 号公报

专利文献 4：日本特开平 11-347591 号公报

专利文献 5：日本特开 2000-354894 号公报

专利文献 6：日本特开 2000-189945 号公报

专利文献 7：日本特开平 11-99395 号公报

非专利文献 1：平山直道监修“二噁英类的对策技术”CMC 公司发行、197~205 页(1998 年)

但是，在如上述专利文献 1 或专利文献 2 所公开的、向难分解性有机化合物中添加过硫酸盐、使该化合物化学分解时，难分解性有机化合物的分解效率低，因此非常难应对高浓度的情况。另一方面，上述高浓度的难分解性有机化合物的处理方法可以采用向过硫酸盐中添加钨盐等金属盐，但是上述金属盐非常昂贵，在成本方面无法实际应用。

专利文献 3 所公开的技术是在分解物中的固体少的排水中，由于金属网上无法形成分解物中固体沉淀的膜层，因此含有二噁英的微粒的分解物中的固体或溶解的二噁英可以透过金属网，可能有处理不充分的情况。

专利文献4或专利文献5公开的技术中,污染水中存在游离氯时,为了中和该游离氯需要过量添加亚硫酸氢盐等还原性物质,但是该亚硫酸氢盐等阻碍化学分解,因此不能说是有效地进行难分解性物质的分离除去的方法。

因此,本发明的目的在于:在将焚烧炉解体工程排水或来自特定设施的工业排水或部分土壤浸出水等污染水(处理原水)中所含的二噁英类等难分解性物质进行浓缩、实施无害化处理时,提供无需将吸附于固体的难分解性物质进行脱吸附等操作,可以在以该状态进行有效地分解处理的封闭系统中进行的排水处理方法;以及通过难分解性物质的吸附分离中使用的吸附剂的再生利用,不会产生废弃物的、循环式的就地处理方法。

本发明的第二目的在于提供:将各种分离步骤和分解步骤组合,即使排水中难分解性物质的浓度发生变动,也可以确实地满足排放标准的可靠性高的排水处理系统。

发明内容

为实现上述目的,本发明人等进行了深入的研究,发现:通过将膜分离的浓缩技术、化学分解技术和/或光分解技术组合,可以使排水中的二噁英等难分解性物质的浓度降低至比排放标准值低的水平。

进一步深入研究,发现了吸附剂的再利用法,从而完成了采用循环系统的、不产生废弃物的或可降低废弃物的就地处理。

将可以浓缩盐的反渗透膜(RO膜)或纳米滤膜(NF膜)的处理、与盐可通过的超滤膜(UF膜)组合,可以抑制由于污水等中含有的盐在工序内浓缩导致的渗透压的增加,从而可以抑制过滤能力的降低。

又发现:通过使用吸附效率高的二氧化钛作为吸附剂,可以提高化学分解的效率,同时二氧化钛可以发挥光催化剂的功能,因此,可以用作光分解中的催化剂,通过将光分解和化学分解组合,可以提供可靠性更高的含有难分解性物质的水的处理系统,从而完成了本发

明。

即，本发明的第一方案提供下述含有难分解性物质的水的处理方法。

[1] 含有难分解性物质的水的处理方法，该方法包括以下步骤：

(B) 向含有难分解性物质的水中添加吸附剂，使难分解性物质吸附于该吸附剂的步骤(吸附处理步骤)；

(C) 使用滤膜，分离透过液，将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩的步骤(膜过滤处理步骤)；

(D) 将吸附于该被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤(难分解性物质的分解步骤)；

(E) 将难分解性物质分解后的吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤(吸附剂返回步骤)。

[2] 上述[1]的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(E)是将含有难分解性物质分解后的吸附剂的水进行固液分离，将该吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤。

[3] 上述[2]的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(E)是使用滤膜，分离透过液，反洗该滤膜，使难分解性物质分解后的吸附剂从该滤膜上游离，并返回(B)吸附处理步骤的步骤。

[4] 上述[1]~[3]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(D)是

(D-1) 照射紫外线，将吸附于上述浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤(光分解步骤)；和/或

(D-2) 无需进行从上述吸附剂上脱吸附的操作，通过过氧化物将吸附于上述被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行化学分解的步骤(化学分解步骤)。

[5] 上述[4]的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，在上述步骤(D-2)中，相对于上述难分解性物质，使用 100 倍摩尔以上的上述过氧化物。

[6] 上述[1]~[5]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，该方法进一步包括以下步骤：

(A) 使用反渗透膜(RO膜)或纳米滤膜(NF膜)，从含有难分解性物质的水中分离透过液，使难分解性物质浓缩的步骤(膜浓缩处理步骤)。

[7] 上述[1]~[6]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，该方法进一步包括以下步骤：

(I) 除去含有难分解性物质的水中的挥发性成分的步骤(挥发性物质除去步骤)。

[8] 上述[1]~[7]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，该方法进一步包括以下步骤：

(M) 除去含有难分解性物质的水中的固体成分的步骤(预滤步骤)。

[9] 上述[1]~[8]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，该方法包括以下步骤：

(G) 反洗在上述步骤(C)中使用的滤膜，使吸附有难分解性物质的吸附剂从该滤膜上游离的步骤(反洗步骤)。

[10] 上述[1]~[9]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，在上述步骤(B)中添加的吸附剂是选自二氧化钛、沸石、酸性白土、活性白土、硅藻土、金属氧化物、金属粉末、活性炭和碳黑的1种或两种以上的无机系吸附剂。

[11] 上述[10]的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，上述步骤(B)中添加的吸附剂是二氧化钛。

[12] 上述[1]~[11]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，在上述步骤(C)中使用的滤膜选自超滤膜(UF膜)、纳米滤膜(NF膜)、微滤膜(MF膜)和反渗透膜(RO膜)。

[13] 上述[4]~[12]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方法，其中，在上述步骤(D-2)中使用的过氧化物是过硫酸盐。

[14] 上述[1]~[13]中任一项的含有难分解性物质的水的处理方

法, 其中, 吸附了在上述步骤(A)中被浓缩的难分解性物质和/或在上述步骤(C)中被浓缩的难分解性物质的吸附剂的至少一部分返回至含有难分解性物质的水(处理原水)或者比步骤(A)或步骤(C)更上游的步骤。

本发明的第二方案提供用于实施上述本发明的第一方案的含有难分解性物质的水的处理装置。

[15] 含有难分解性物质的水的处理装置, 该装置具备:

吸附剂添加部, 用于向含有难分解性物质的水中添加吸附剂;

膜过滤处理部, 使用滤膜, 分离透过液, 用于将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩;

难分解性物质分解部, 用于将该被吸附剂吸附的难分解性物质进行分解;

吸附剂返回部, 用于将难分解性物质分解后的吸附剂返回该吸附剂添加部。

[16] 上述[15]的含有难分解性物质的水的处理装置, 该装置具备:

挥发性物质除去部, 用于除去含有难分解性物质的水中所含的挥发性物质;

还原性物质加入部, 用于向含有难分解性物质的水中加入还原性物质, 该还原性物质可中和该含有难分解性物质的水中的游离氯;

膜浓缩处理部, 使用反渗透膜(RO 膜)或纳米滤膜(NF 膜), 从含有难分解性物质的水中分离透过液, 用于使难分解性物质浓缩;

吸附剂添加部, 用于向该被浓缩的难分解性物质中添加吸附剂, 使难分解性物质吸附于吸附剂;

膜过滤处理部, 使用滤膜, 分离透过液, 将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩;

难分解性物质分解部, 用于将该被吸附剂吸附的难分解性物质进行分解; 以及

吸附剂返回部, 使用滤膜, 分离透过液, 用于将难分解性物质分

解后的吸附剂返回该吸附剂添加部。

根据本发明的第一和第二方案，无需被浓度左右，可有效分解水中所含的二噁英等难分解性物质，并实现无害化。

根据本发明的第一和第二方案，通过单独的氧化剂的化学分解、单独的紫外线照射的光分解、或者将化学分解和光分解组合，可以将水中所含的难分解性物质有效地降低至更低的水平，可以提供可靠性高的处理系统。

根据本发明的第一和第二方案，在将难分解性物质吸附于固体的状态下，无需实施脱吸附操作，通过上述化学处理和/或光分解处理，可以使该吸附剂再生，因此可以重复使用吸附剂，可以使处理系统形成循环式，还可以大副降低废弃物。

根据本发明的第一和第二方案，可以通过封闭系统高效且安全地处理含有难分解性物质的水，在含有难分解性物质的水所发生的场地内即可以完全处理完毕，因此不必进行作为环境污染原因的难分解性物质的搬运等(可实现就地处理)，对环境没有不良影响。

附图简述

[图 1] 是表示本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的必须构成步骤的流程图。

[图 2] 是表示本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的一个优选构成方案的流程图。

[图 3] 是表示采用光分解和化学分解的本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的一个构成方案的流程图。

[图 4] 是表示采用光分解的本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的一个构成方案的流程图。

[图 5] 是用于实施采用光分解和化学分解的本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的一个方案的处理装置模式图。

[图 6] 是用于实施采用光分解的本发明的含有难分解性物质的水

的处理方法的一个方案的处理装置模式图。

[图 7] 是表示实施例 1 的处理装置构成的模式图。

[图 8] 是表示实施例 2 的处理装置构成的模式图。

[图 9] 是表示实施例 3 的处理装置构成的模式图。

[图 10] 是表示实施例 4 的处理装置构成的模式图。

[图 11] 是表示实施例 5 的处理装置构成的模式图。

[图 12] 是表示实施例 6 的处理装置构成的模式图。

实施发明的最佳方式

以下详述本发明。

本发明的第一方案——含有难分解性物质的水的处理方法(以下称为本发明的方法)的特征在于: 包括以下步骤:

(B) 向含有难分解性物质的水中添加吸附剂, 使难分解性物质吸附于该吸附剂的步骤(吸附处理步骤);

(C) 使用滤膜, 分离透过液, 将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩的步骤(膜过滤处理步骤);

(D) 将吸附于该被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤(难分解性物质的分解步骤);

(E) 将难分解性物质分解后的吸附剂返回(B)吸附处理步骤的步骤(吸附剂返回步骤)。

本发明的方法是通过膜过滤处理, 将水中所含的难分解性物质进行浓缩并除去, 同时通过分解处理, 将浓缩的难分解性物质进行无害化处理。难分解性物质的分解优选通过化学分解和/或光分解进行无害化处理。

本发明中, 将难分解性物质或吸附有难分解性物质的吸附剂进行“浓缩”是指将含有这些的水中的难分解性物质、或吸附有难分解性物质的吸附剂的浓度提高。

本发明的方法的必须步骤如图 1 所示。

可根据本发明的方法实施无害化处理的难分解性物质的例子有：土壤或水中的有害物质——二噁英类或其它内分泌干扰性物质或致癌性物质等。

这里，二噁英类例如有卤化二苯并二噁英类或卤化二苯并呋喃类、PCB 类(特别是邻位以外置换有氯原子的共面 PCB 类)。

卤化二苯并二噁英类的例子有 2,3,7,8-四氯二苯并对二噁英、1,2,3,7,8-五氯二苯并对二噁英、1,2,3,4,7,8-六氯二苯并对二噁英、1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并对二噁英、1,2,3,4,6,7,8,9-八氯二苯并对二噁英等。

卤化二苯并呋喃类的例子有：2,3,7,8-四氯二苯并呋喃、1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃、1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃、1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃、1,2,3,4,6,7,8,9-八氯二苯并呋喃等。

PCB 类(特别是邻位以外置换有氯原子的共面 PCB 类)的例子有：3,3',4,4',5-四氯联苯、3,3',4,4',5-五氯联苯、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯等。

二噁英类以外的内分泌干扰性物质或致癌性物质有：叔丁基苯酚、壬基苯酚、辛基苯酚等烷基苯酚类，或者四氯苯酚、五氯苯酚等卤代苯酚类，或者 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)、1-双-(4-羟基苯基)环己烷等双酚类，苯并芘、蒽、苯并蒽、苯并荧蒽、脉等多环芳族烃，邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯等邻苯二甲酸酯。

除上述二噁英类、PCB 类之外，二氯丙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烯等难分解性有机卤素化合物也可以通过本发明的方法，进行光分解或化学分解除去处理。

本发明的方法包括(B)吸附处理步骤、(C)膜过滤处理步骤、(D)难分解性物质分解步骤和(E)吸附剂返回步骤作为必须步骤，还可以根据需要进一步包括选自(A)膜浓缩处理步骤、(F)游离氯中和步骤、(I)挥发性物质除去步骤、(M)预滤步骤、(N)处理前 pH 调节步骤、(G)反洗步骤、(H)固液分离步骤、(J)透过液中和步骤、(K)再生吸附剂 pH 调

节步骤和(L)二次膜过滤处理步骤的一种以上步骤。上述步骤可以只实施一次,也可以实施两次以上。通过多次实施上述步骤的一个或两个以上,则可以可靠性更高地将难分解性物质分解除去至更低浓度。以下,一边参照图2一边对各步骤进行说明。参照优选的实施方案——表示光分解与化学分解组合的情况的图3、以及表示只使用光分解的情况的图4,对根据需要设置的各任意步骤进行说明。

(I) 挥发性物质除去步骤

含有难分解性物质的水中存在挥发性物质(具有低沸点的轻质成分),则它们被吸附剂吸附,可能使吸附剂对难分解性物质的吸附效率降低,因此该步骤用于预先除去这些物质而设的步骤。其中,更优选在(B)吸附处理步骤之前除去。

要除去的挥发性物质与要处理的含有难分解性物质的水相关,但并没有特别限定,通常可例举氯化氢等。

除去挥发性物质时,可以通过例如蒸馏、蒸发、惰性气体鼓泡,或者可以在使二噁英类等难分解性物质不挥发的温度下进行加热(闪蒸, flushing)。挥发性成分可以使其吸附在活性碳等上,将其用有害物质可分解的高温进行焚烧处理,这在安全方面优选。

(F) 游离氯中和步骤

该步骤是为了将含有难分解性物质的水中的残留游离氯中和而根据需要设置的步骤。残留游离氯是使反渗透膜氧化、劣化的原因,因此优选预先除去。通过氯浓度计测定游离氯浓度,适量添加还原性物质。还原性物质有亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、二氧化硫等,其中优选亚硫酸氢钠。

(N) 处理前 pH 调节步骤

该步骤是为了对含有难分解性物质的水(处理原水)或将游离氯中和后的含有难分解性物质的水的 pH 进行调节而根据需要设置的步骤。含有难分解性物质的水(处理原水)或将游离氯中和后的含难分解性物质的水的 pH 低,则会对之后的步骤中使用的滤膜上产生损伤,

为了防止该损伤,优选在进行了 pH 调节(优选调节至 pH 7 附近)之后再使用滤膜的步骤。

对本步骤中使用的 pH 调节剂没有特别限定,例如有氢氧化钠等。

(M) 预滤步骤

该步骤是为了防止含有难分解性物质的水中的杂质导致反渗透膜堵塞,例如用 10 μm 的预滤器过滤、除去吸附于吸附剂上的挥发性物质而根据需要设置的步骤。

用预滤器除去的附着有难分解性物质的固体物质可以通过反洗从过滤器上剥离,添加到后述的(B)吸附处理步骤、(D)难分解性物质分解步骤等中进行分解处理。

上述(I)挥发性物质除去步骤、(F)游离氯中和步骤、(N)处理前 pH 调节步骤和(M)预滤步骤等前处理顺序没有特别限定,可以根据含有难分解性物质的水(处理原水)适当决定。另外,为了确实地除去可能堵塞滤膜的固体,(M)预滤步骤优选设定在后述的(A)膜浓缩处理步骤紧邻之前。

(A) 膜浓缩处理步骤

该步骤是为了使用反渗透膜(RO 膜)或纳米滤膜(NF 膜)从含有难分解性物质的水中分离透过液、浓缩难分解性物质而根据需要设置的步骤。例如,二噁英的分子量为 200 以上,可通过反渗透膜或纳米滤膜以分子水平进行分离。反渗透膜和纳米滤膜不仅不透过难分解性物质,也不透过水中含有的盐等。因此,盐也同时被浓缩,浓缩的含有难分解性物质的水的渗透压增加,滤过性能降低。

这里,“盐”包含含有难分解性物质的水中所含的所有种类的盐,主要的盐是氯化钠、焦亚硫酸盐或亚硫酸氢盐、硫酸氢钠等。氯化钠是在中和残留游离氯时生成,因此在要处理的含有难分解性物质的水中较多含有。

对通过反渗透膜进行的膜浓缩处理的运转压力没有特别限定,通常运转压越高则二噁英类等难分解性物质的除去率上升,因此可设定

为比通常设定的 0.3 MPa 高、1 MPa 以上、更优选 1.5 MPa 以上，在发生上述盐浓缩导致渗透压增加的问题时，优选以 7 MPa 以上运转。并且，为了使反渗透膜长期运转并且防止循环水浓缩导致的除去率的降低，浓缩水与透过液的比例可根据排水的性状适当确定，通常为 1:99~80:20 的范围内，优选 30:70~60:40，特别优选 50:50。

反渗透膜的构成材料有：聚酰胺系(包括交联聚酰胺系或芳族聚酰胺系等)、脂族胺缩合物系、杂环聚合物系、乙酸纤维素系、聚乙烯系、聚乙烯醇系、聚醚系等树脂材料。

对反渗透膜的膜形态没有特别限定，可以是非对称膜或复合膜。

膜组件可以适当采用平膜式、中空纤维状、螺旋式、圆筒状(管状)、褶式等。

纳米滤膜(NF 膜)的构成材料有：聚酰胺系(包括交联聚酰胺系或芳族聚酰胺系等)、脂族胺缩合物系、杂环聚合物系、乙酸纤维素系、聚乙烯系、聚乙烯醇系、聚醚系等树脂材料和陶瓷等无机材料。

对纳米滤膜的膜形态没有特别限定，与上述反渗透膜同样，可以制成非对称膜或复合膜。

膜组件可以适当采用平膜式、中空纤维状、螺旋式、圆筒状(管状)、褶式等形式。

对反渗透膜的脱盐率(氯化钠排除率)没有特别限定，优选使用大约为 95%以上的选择性的膜。纳米滤膜则优选使用脱盐率大概在 40%以上的选择性的膜。含有难分解性物质的水中的盐浓度高时，可以选择盐的阻止率(脱盐率)低的滤膜。由此，可以减轻循环处理导致的盐的浓缩。

通过由该反渗透膜或纳米滤膜进行的膜浓缩处理，未通过膜的液体部分(浓缩水)可以再次返回到未处理的含有难分解性物质的水中。

本步骤中生成的透过液可以在后述的(G)反洗步骤中用作反洗水，如果难分解性物质浓度在排放值标准以下，则可以作为排放水排放。

需要除去长时间运转导致的膜面的污染或由于前处理不良而产

生的膜的污染时,可以进行膜的洗涤。对膜的洗涤时所使用的洗涤剂没有特别限定,通常例如有草酸水溶液、柠檬酸水溶液、柠檬酸铵水溶液、盐酸水溶液、硫酸水溶液、氢氧化钠溶液、氧化剂、还原剂、表面活性剂等。洗涤剂的浓度、pH 等的调节可根据膜的耐化学试剂性适当选择。

(B) 吸附处理步骤

该步骤是向含有难分解性物质的水(处理原水)或上述(A)步骤中难分解性物质被浓缩的水中添加吸附剂,使难分解性物质吸附于吸附剂的步骤。难分解性物质或通过上述膜浓缩处理被浓缩的水直接用于(C)膜过滤处理步骤时,由于滤膜的分级分子量比二噁英等难分解性物质的大小大,因此无法浓缩难分解性物质。因此,添加吸附剂,将微细的难分解性物质吸附于较大的吸附剂颗粒上,然后进行(C)膜过滤处理,由此可以浓缩难分解性物质。

本发明的方法中使用的吸附剂有无机多孔体和有机多孔体,具体来说有:沸石、硅藻土、酸性白土、活性白土、碳黑等无机多孔体,二氧化钛等金属氧化物,金属粉末等无机系吸附剂,活性炭或离子交换树脂等有机多孔体。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。吸附剂优选无机系吸附剂,其中,特别优选吸附效率高的二氧化钛。

设置后述的(D-1)光分解步骤时,优选使用可发挥光催化剂功能的吸附剂,上述吸附剂例如有二氧化钛。

吸附剂的添加量可考虑吸附剂的种类、吸附性能、要处理的污染物的种类或量、处理时间和成本等适当决定,通常可以是1~1000 ppm,优选10~100 ppm。

使用二氧化钛作为吸附剂时,其添加量越多则难分解性物质的吸附量也增加,但是成本增高,因此,二氧化钛的添加量应考虑成本等适当选择,通常优选1~100,000 ppm的范围内,更优选10~1,000 ppm的范围内。

为了提高吸附效率和分解效率, 优选使用比表面积大的吸附剂。例如如果是二氧化钛, 则可以优选 X 射线粒径为 7 nm 左右。

吸附剂与含有难分解性物质的水的接触时间越长则吸附效率越高, 考虑到处理池的大小等可以适当决定, 例如可以是 1~2 小时左右。

(C) 膜过滤处理步骤

该步骤是使用不使吸附有难分解性物质的吸附剂通过、但使盐通过的滤膜, 分离出含有盐但实质上不含有难分解性物质的透过液, 从而获得吸附有难分解性物质的吸附剂浓度提高的水的步骤。由该步骤可以进行盐的除去。

在膜过滤处理中使用的膜的种类只要具有上述分离性能即可, 没有特别限定, 从良好的分离性能、简便性等角度考虑, 例如优选使用超滤膜(UF 膜)、纳米滤膜(NF 膜)、微滤膜(MF 膜)、反渗透膜(RO 膜)等。

其中, 使用超滤膜可以充分除去吸附有二噁英类等的微细的吸附剂或不溶于水的二噁英等的微细颗粒, 同时操作性、经济性也良好。

超滤膜(UF)膜有多孔膜、非对称膜、复合膜等, 超滤膜(UF 膜)的构成材料可以是乙酸纤维素系、聚丙烯腈系、聚硫系、聚醚砜系等树脂材料以及陶瓷膜、动态膜等无机材料。

膜组件可以适当采用平膜式、中空纤维状、螺旋式、圆筒状(管状)、褶式等形式。

对超滤膜的分级分子量没有特别限定, 可以使用 3000~150000 左右的分子量。

微滤膜(MF 膜)有多孔膜、非对称膜、辐照蚀刻膜、离子交换膜, 微滤膜(MF 膜)的构成材料有纤维素酯系、聚丙烯腈系、聚硫系、聚醚砜系等树脂材料和陶瓷膜、金属膜等无机材料。形式可以根据要求选择平膜、芯型过滤器、芯型分散器、袋式过滤器等。

微滤膜的孔(微孔)的大小例如可根据吸附处理中使用的吸附剂的粒径适当决定, 可以是 0.01~1 μm 左右。

反渗透膜(RO膜)和纳米滤膜(NF膜)如上述(A)膜浓缩处理步骤中的说明。

(G) 反洗步骤

该步骤是将在上述(C)步骤中使用的滤膜进行反洗,使吸附有难分解性物质的吸附剂从滤膜上游离出来的步骤。上述(C)步骤中,在使用超滤膜时,吸附有难分解性物质的吸附剂(特别是使用二氧化钛作为吸附剂时)成为超滤膜堵塞的原因。因此,为了防止该滤膜过滤性能的降低、以及为了可以进行循环处理,优选定期进行反洗。反洗的频率可适当选择,例如可以是30~120分钟一次,优选1~10分钟左右。进行所述反洗时,进行反洗的水(反洗水)只要是不含有固体的清澈的水即可,没有特别限定,如果使用上述(A)膜浓缩处理步骤中得到的透过液、(C)膜过滤处理步骤中得到的透过液、或后述的(L)二次过滤处理步骤中得到的透过液,则较为经济。特别优选的是在盐浓度低的(A)膜浓缩处理步骤中得到的透过液。

为了洗净,优选向该反洗水中添加次氯酸钠、柠檬酸等洗涤剂,所述洗涤剂的添加量可以是使反洗后残留游离氯浓度在1~100 mg/L的范围内添加。

为了提高后阶段难分解性物质的分解效率,转运到后述的(D)难分解性物质分解步骤中的水优选只是洗脱了吸附有难分解性物质的吸附剂的反洗排水,或者,根据需要可以将(A)膜浓缩处理步骤中得到的难分解性物质浓缩水转移到(D)难分解性物质分解步骤中。

进行循环处理时不便于添加凝聚剂,但是在将吸附剂的全部或部分作为工业废弃物废弃时则可以添加凝聚剂。

可以根据需要,在含有吸附了难分解性物质的吸附剂的液体中添加凝聚剂,促进吸附有难分解性物质的吸附剂的凝聚、分离。更具体地说,通过向含有吸附剂的液体或上述(G)步骤中得到的反洗排水中添加凝聚剂,可以使吸附有难分解性物质的吸附剂进一步凝聚,可获得含有难分解性物质的凝聚物。其中,上述吸附剂在上述(C)步骤中被浓

缩的、吸附有难分解性物质。凝聚物通常是沉淀的物质(沉淀物),也可以是浮在液面上聚集的物质(浮游物)。

将含有难分解性物质的凝聚物进行分离,得到的液体(通常称为上清液)也可以返回至本发明处理方法中的任意步骤。难分解性物质浓度如果在排放标准值以下即可以排放。

由于吸附有难分解性物质的吸附剂很微细,因此凝聚剂的添加是在固液分离需要较长时间时为了缩短该时间、以及为了提高后续的(D)难分解性物质分解步骤中的难分解性物质的分解效率而进行的。但是,使用凝聚剂时会产生废弃物,排水的循环处理难以进行,因此用量应限制在最低限度。

凝聚剂可以使用单独的无机系凝聚剂、有机系凝聚剂其中一种,或者将两者组合使用。无机系凝聚剂的例子有硫酸铝、氯化铁、硫酸亚铁、聚合氯化铝、沸石等。

有机系凝聚剂的例子有:聚丙烯酸钠、丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物等各种阴离子系高分子凝聚剂或阳离子系高分子凝聚剂等,以及混合剂形式苔藓动物(bryozoa)、硅酸盐聚合物等。

凝聚剂只要不在(D)难分解性物质分解步骤中产生不良影响即可,没有特别限定,优选少量即可获得体积密度高的凝聚物的无机物为主要成分。

凝聚剂的添加量与吸附剂同样,可考虑凝聚剂的种类、吸附性能和成本等适当决定,通常为1~10,000 ppm,优选 10~1,000 ppm。考虑到尽可能减少最终排出的固体量,凝聚剂的添加量优选不过量的程度,为了降低成本,优选不使用凝聚剂。

(H) 固液分离步骤

在设置后述的(D-2)化学分解步骤时,将在上述步骤(C)中浓缩、根据情况经由(D-1)光分解步骤的吸附有难分解性物质的吸附剂进行固液分离,使氧化剂与所得淤浆反应,由此提高化学分解效率,该步骤是根据上述需要而设置的步骤。

对固液分离的方法没有特别限定,可以采用公知的固液分离方法,例如使固体沉淀、或离心、液体旋流分级、压滤等。

(D) 难分解性物质的分解步骤

该步骤是被吸附剂吸附并浓缩的含有难分解性物质的水中游离存在的难分解性物质的无害化处理步骤。

(D)难分解性物质分解步骤优选通过(D-1)照射紫外线,使吸附于上述被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行分解的步骤(光分解步骤);和/或(D-2)无需进行从上述吸附剂上脱吸附的操作,通过过氧化物将吸附于上述被浓缩的吸附剂上的难分解性物质进行化学分解的步骤(化学分解步骤)。难分解性物质的无害化可以只是(D-1)光分解步骤或(D-2)化学分解步骤的其中之一,不过将两者组合可以更稳定地将难分解性物质分解至排放标准值以下,因此优选。

(D-1) 光分解步骤

该步骤是对含有吸附剂的水照射紫外线,分解难分解性物质的步骤。其中,该吸附剂吸附有难分解性物质。(D-1)光分解步骤可以如图4所示地单独设置,或者如图3所示地与(D-2)化学分解步骤组合设置。即,可以分解未吸附于吸附剂上的、水中的难分解性物质,以及吸附在吸附剂上的难分解性物质的一部分。通过设置该步骤,可以将处理后的排水中所含的难分解性物质降低至排放标准值以下的低浓度。

并且,该步骤中,本发明中使用的吸附剂为二氧化钛时,通过进行光照射(优选 250~380 nm),可以更有效地光分解水中的难分解性物质。光分解时间越长则分解效率高。例如添加 20 ppm 二氧化钛、照射 30 分钟紫外线(254 nm)时,可得到 60~70%左右的二噁英类的分解效率。

光分解步骤中使用的光优选紫外线,也可以使用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、受激准分子激光器、自然光、荧光灯等光源。

(D-2) 化学分解步骤

该步骤是向在上述步骤(C)中被浓缩的、吸附有难分解性物质的吸

附剂，在步骤(D-1)中处理的吸附剂、或在步骤(H)中固液分离得到的固体(沉淀物或浮游物)中添加过氧化物，化学分解难分解性物质的步骤。进行化学分解时，无需对吸附在吸附剂上的难分解性物质进行从吸附剂上的脱吸附操作，通过使过氧化物与难分解性物质反应，不会使难分解性物质飞散到外部即可进行分解处理，可实现无害化。

在步骤(D-2)中进行的化学分解是指通过常规化学方法进行分解，例如氧化分解或通过游离自由基的分解。

这里，对难分解性物质进行化学分解的过氧化物可以以该化合物的形式与难分解性物质反应，也可以以在水中发生变化的化合物、离子、自由基等形式与难分解性物质反应。

本步骤中使用的过氧化物有高锰酸盐、过硫酸盐、过氧化钠、过氧化钡、过氧化锌、过氧化镉、过氧化钾、过氧化钙、过氧化铬等各种金属盐，过氧化氢、臭氧和金属催化剂与氢供体的联合应用体系等。

其中作为优选的氧化剂使用的过氧化物是高锰酸盐和过硫酸盐。

高锰酸盐有：高锰酸锌、高锰酸镉、高锰酸钾、高锰酸钙、高锰酸银、高锰酸铈、高锰酸铈、高锰酸钠、高锰酸钡、高锰酸镁、高锰酸锂、高锰酸铷等。

过硫酸盐有：过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸氢钾、过硫酸铅、过硫酸铷等，氧化剂特别优选过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾等过硫酸盐。它们可以单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。以吸附在吸附剂上的难分解性物质的摩尔数为基准，其用量优选 100 倍摩尔以上，更优选 $10^4 \sim 10^{12}$ 倍摩尔，进一步优选 $10^7 \sim 10^{10}$ 倍摩尔的范围。过氧化物的用量如果相对于难分解性物质为 100 倍摩尔以上，则即使含有难分解性物质的水中难分解性物质浓度发生变化，也可以稳定地将吸附在吸附剂上的难分解性物质化学分解至工业废弃物排放标准值(3,000 pg-TEQ/g)以下。

添加方法可以是在反应开始时一并添加，也可以间隔一定时间分开逐次添加。

具体来说, 过氧化物的添加量可根据难分解性物质含有物中的难分解性有机化合物的种类或其浓度、以及共存物的种类及其浓度适当决定, 难分解性物质含有物为溶液状时, 优选 100~100,000 ppm, 特别优选 1000~50,000 ppm。另一方面, 难分解性物质含有物为固体时, 相对于难分解性物质含有物优选为 0.01~100%质量, 特别优选 0.1~20%质量。

过氧化物的添加量根据作为处理对象的水的 pH 而不同, 只促进反应时, 可以考虑过硫酸的氧化力来添加。

通过过氧化物促进分解中, 过氧化物优选以在水中溶解的状态与难分解性物质反应, 也可以与其它氧化剂、例如过氧化氢或臭氧共存。

并且, 为了更有效地进行该分解反应, 可以向该反应体系中适量添加有机溶剂。所述有机溶剂优选使用碳原子数 2~12 的烃类、例如正己烷、甲苯、二甲苯、甲基萘(methylphthalene)等。另外, 为了生成过硫酸等的酸并反应, 可以加入硫酸这样的酸。

过硫酸盐通过加热分解, 生成硫酸氢离子自由基、硫酸离子自由基或羟基自由基, 该自由基分解二噁英等难分解性物质, 但是该自由基在短时间内释放电子, 因此为了提高分解效率, 优选将吸附有难分解性物质的吸附剂制成浆状并搅拌。该搅拌越剧烈则越有利于提高自由基与难分解性物质接触的概率, 但是搅拌是有限度的, 优选在不会因分解容器的容量或淤浆的粘度等对经济方面显著不利的范围内剧烈搅拌。

吸附在吸附剂上的难分解性物质通过过氧化物进行化学分解时, 反应温度优选由室温至 100℃。进一步优选 40℃~100℃。低于 40℃, 则分解所需的时间延长。

化学分解处理温度越高则分解速度提高, 但是在水的沸腾温度(盐浓度大, 则温度比 100℃高)以上进行分解处理则需要压力容器, 因此优选在沸腾温度以下的大气压下进行分解处理。在沸腾温度以下的大气压下进行分解处理时, 二噁英类等难分解性物质与水分的蒸发一起,

温度越高则蒸发越大，从防止二次污染的角度考虑，必须设置废气处理设备。

本发明中，对加热时的加热方式没有特别限定，可以使用电热式、加热水供给式、蒸气吸入式、锅炉式等任何方式，采用加热水供给式时要注意水分量不要过多。水分量过多则用于反应的过硫酸盐浓度降低。化学分解处理时间受处理温度或其它条件等左右，不能一概而定，但通常为10分钟~500小时左右。

(E) 吸附剂返回步骤

该步骤是将难分解性物质分解后的吸附剂(再生吸附剂)返回至(B)吸附处理步骤的步骤。通过设置该步骤，可以使吸附剂再利用，同时不会产生废弃物，可以实现循环式处理。

返回至(B)吸附处理步骤的再生吸附剂优选在返回步骤(B)之前进行固液分离。通过进行固液分离，可以减少与再生吸附剂一起返回步骤(B)的水分量。另外，在上述(D-2)化学分解步骤之前设置上述(H)固液分离步骤时，在难分解性物质分解处理之前已经降低了水分量，因此，在步骤(E)中无需再次进行固液分离即可以返回步骤(B)。

对固液分离的方法没有特别限定，可以采用公知的固液分离方法，例如使固体自然沉淀，或者离心、液体旋流分级、压滤、膜分离等，优选膜分离。从工艺的经济性考虑，可以选择分离单元操作。

采用膜分离时，将含有对难分解性物质进行分解处理后的吸附剂的水进行膜过滤处理，分离透过液，反洗滤膜，将含有由滤膜得到的游离的吸附剂(再生吸附剂)的反洗排水返回至上述(B)吸附处理步骤。

本步骤中使用的滤膜只要可以分离目标吸附剂的颗粒即可。含有化学分解后的吸附剂的水的pH为1以下，因此优选根据该pH适当选择滤膜。本步骤中使用的滤膜例如有超滤膜(UF膜)、微滤膜(MF膜)等。

经由化学分解吸附难分解性物质的吸附剂可以在化学分解后、确认难分解性物质的含量为排出标准值(3,000 pg-TEQ/g)以下，然后与通

常的工业废弃物同样地废弃。(D)难分解性物质分解处理后的吸附剂无需将其总量返回步骤(B)，可以废弃一部分。另外，也可以在步骤(B)中只使用返回的再生吸附剂，还可以与新的吸附剂一起在步骤(B)中使用。新的吸附剂和再生吸附剂的比例可根据需要决定。

废弃的含有吸附剂的固体废弃物可以在步骤(E)中固液分离后、在将吸附剂返回至步骤(B)的过程中取出、废弃。

根据本步骤，无需将曾用于难分解性物质的吸附的吸附剂立即废弃，可以重复使用，直至吸附剂的性能降低，还可以以就地、封闭系统的形式使排水进行循环处理，安全性极高且经济。另外，在将该难分解性物质的吸附剂最终废弃时，难分解性物质的残留量充分降低，已经可以废弃处理，因此对于自然环境没有不良影响。

(J) 透过液中和处理步骤

该步骤是在上述步骤(E)中，为了中和由再生吸附剂分离出的透过液而根据需要设置的步骤。由于在上述(D-2)化学分解步骤中使用的氧化剂，上述步骤(E)中分离出的透过液 pH 为 1 以下，如果将该透过液直接排放则可能对环境产生不良影响，因此要进行中和处理。

透过液的中和中使用的中和剂只要是对于环境没有不良影响即可，没有特别限定，例如优选使用氢氧化钠水溶液等。

如果只采用(D-1)光分解步骤而不设置(D-2)化学分解步骤，则通常不需要本步骤。

(K) 再生吸附剂 pH 调节步骤

含有上述步骤(E)中得到的再生吸附剂的反洗排水与上述分离出的透过液同样，pH 降低，因此，通过本步骤将其进行 pH 调节(中和)，防止循环处理中 pH 累积性地降低，为此，根据需要设置该步骤。

对本步骤中使用的 pH 调节剂没有特别限定，例如优选氢氧化钠水溶液等。

如果只采用(D-1)光分解步骤而不设置(D-2)化学分解步骤，则通常也不需要本步骤。

(L) 二次膜过滤处理步骤

该步骤是将由上述各步骤产生的透过液中的难分解性物质再次进行膜过滤处理，由此，即使在含有难分解性物质的水中的难分解性物质浓度发生变化，也可以稳定地将难分解性物质的浓度降低至排放标准以下进行排放，该步骤是根据需要设置的步骤。

本步骤中使用的滤膜优选纳米滤膜(NF膜)。

如果本步骤中得到的透过液在排放标准值以下，则可以作为排放水直接排放，也可以作为在上述(G)反洗步骤中使用的反洗水使用。

本步骤中，优选分离出透过液后的滤集物被送至(B)吸附处理步骤，再次进行(D)难分解性物质分解步骤。

本发明的第二方案——含有难分解性物质的水的处理装置(以下称为本发明的装置)的特征在于：该装置包括

吸附剂添加部，用于向含有难分解性物质的水中添加吸附剂；

膜过滤处理部，使用滤膜，分离透过液，用于将吸附有该难分解性物质的吸附剂进行浓缩；

难分解性物质分解部，用于将吸附在该吸附剂上的难分解性物质进行分解；

吸附剂返回部，用于将难分解性物质分解后的吸附剂返回至该吸附剂添加部。

上述各部可以设置一或两个以上。上述各部的任意一个设置两个以上，则即使含有难分解性物质的水中的难分解性物质的浓度发生变化，也可以稳定地分解或除去难分解性物质。

本发明的装置的优选方案具备：

挥发性物质除去部，用于除去含有难分解性物质的水中所含的挥发性物质；

还原性物质加入部，用于向含有难分解性物质的水中加入还原性物质，该还原性物质可中和该含有难分解性物质的水中的游离氯；

膜浓缩处理部，使用反渗透膜(RO膜)或纳米滤膜(NF膜)，从含

有难分解性物质的水中分离透过液，用于使难分解性物质浓缩；

吸附剂添加部，用于向该浓缩的难分解性物质中添加吸附剂，使难分解性物质吸附于吸附剂上；

膜过滤处理部，使用滤膜，分离透过液，将吸附有该难分解性物质的吸附剂浓缩；

难分解性物质分解部，用于将该被吸附剂吸附的难分解性物质进行分解；以及

吸附剂返回部，使用滤膜，分离透过液，用于将难分解性物质分解后的吸附剂返回到该吸附剂添加部。

以下，对本发明装置的优选实施方案的一个例子，使用图5和图6说明含有难分解性物质的水的处理的全体流程图。图5表示(D-1)光分解步骤和(D-2)化学分解步骤组合的装置的一个例子，图6表示只采用(D-1)光分解步骤的装置的一个例子。

图5是将光分解和化学分解组合、用于实施本发明的含有难分解性物质的水的处理方法的一个方案的处理装置1的模式图。图5所示的处理装置1的基本构成是膜浓缩处理部20、吸附剂添加部30、膜过滤处理部40、光分解处理部50、固液分离部70、化学分解处理部80、吸附剂返回部90。图5中还记载了根据需要设置的还原性物质加入部10、预滤器13、挥发性物质除去部130、酸中和部100、再生吸附剂pH调节部110、二次膜过滤处理部120。

[还原性物质加入部10]

含有二噁英类等难分解性物质的水加入到加料罐11中。经由未图示的泵，由还原性物质供给部12向该加料罐11中添加亚硫酸氢钠，则原水中的游离氯被中和。另外，在加料罐11内，原水和亚硫酸氢钠通过搅拌手段混合，原水的残留游离氯浓度通过未图示的氯浓度计测定。

[挥发性物质除去部130]

除去含有难分解性物质的水中的挥发性物质。对挥发性物质的除

去方法没有特别限定，例如有蒸馏、蒸发、惰性气体鼓泡等。

优选从含有难分解性物质的水中除去挥发性物质吸附于未图示的活性碳等吸附剂上，将该吸附剂在有害物质可分解的温度下进行焚烧。

[预滤器 13]

根据需要用亚硫酸氢钠中和的含有难分解性物质的水可通过预滤器除去悬浮物质等。

预滤器中使用的滤膜的材料例如有聚丙烯等。

被预滤器捕捉的固体成分中，如果难分解性物质的含量在排放标准值(3000 pg-TEQ/g)以下，则可以排放到外部。如果不是这样，则要进行预滤器的反洗，反洗排水可以导入到本工序内的适当的步骤、优选光分解罐 51 或固液分离池 71 中。

[膜浓缩处理部 20]

通过了预滤器 13 的水经由未图示的泵被送至反渗透膜 22，在该反渗透膜 22 进行膜处理。被分成通过了该反渗透膜 22 的透过液和未通过膜的液体成分(浓缩物)。

其中，通过了反渗透膜 22 的透过液中，如果难分解性物质的含量为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下，则可以排放到外部。还可以储存在后述的膜过滤处理部 40 的反洗水罐 42 中，作为用于反洗超滤膜 41 的反洗水使用。

由图 5 所示，未通过反渗透膜 22 的液体部分(浓缩物)是再次进行反渗透膜处理，使其与通过了预滤器 13 后的含有难分解性物质的水混合。

这样，浓缩物被多次再返回，由此，未通过反渗透膜 22 的浓缩物被送至附设在吸附剂添加部 30 的处理罐 31 中。

[吸附剂添加部 30]

吸附剂添加部 30 中，向被送至处理罐 31 中的液体部分(浓缩物)中添加经由未图示的喂料口由吸附剂供给部 32 送来的吸附剂。处理

罐 31 内, 通过搅拌手段将浓缩物的液体部分与吸附剂混合, 由此, 液体部分中残留的难分解性物质高效率地吸附于添加的吸附剂上。

使用二氧化钛作为吸附剂时, 在使液体部分中的难分解性物质吸附于吸附剂上的同时, 通过 UV 灯照射紫外线, 可以将难分解性物质进行光分解。此时, 吸附剂二氧化钛发挥光催化剂的功能, 促进难分解性物质的光分解。

[膜过滤处理部 40]

添加了吸附剂的液体部分(浓缩物)在膜过滤处理部 40 中经由未图示的泵, 通过超滤膜 41 实施膜过滤处理。另外, 通过超滤膜 41 进行膜过滤处理时, 如果进行该滤膜 41 的反洗, 则可以防止过滤能力的降低, 而在进行所述反洗时, 如图 5 所示, 在膜浓缩处理部 20 中通过了反渗透膜 22 的透过液可以用作进行反洗的水(反洗水)。

还可以经由反洗水罐 42 的未图示的泵, 由洗涤剂供给部 43 对该反洗水添加次氯酸钠或柠檬酸等。

通过超滤膜 41 进行膜过滤处理, 则添加了吸附剂的含有难分解性物质的水的液体部分被分为透过液和浓缩物(反洗液)。其中, 透过液中, 如果难分解性物质的含量为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下, 则可以以排放水的形式排放到外部, 也可以再利用为反洗水。

[紫外线照射部 50]

紫外线照射部 50 中, 将膜过滤处理部 40 中未通过超滤膜 41 的浓缩物(反洗排水)送到光分解罐 51 中, 通过搅拌手段搅拌, 同时通过紫外线灯 53 照射紫外线, 可以分解难分解性物质。该紫外线照射部 50 中, 为了促进紫外线的光分解, 可以经由未图示的泵, 由促进剂供给部 52 添加过氧化氢水。

本发明中, 为了进行光分解, 优选在吸附剂添加部 30 中添加的吸附剂是可发挥光催化剂功能的二氧化钛。通过使用二氧化钛, 可以实施分解能力高的光分解处理。

[固液分离部 70]

固液分离部 70 中, 吸附于吸附剂上的难分解性物质在固液分离池 71 中固液分离。对固液分离的手段没有特别限定, 可以采用公知的任何手段, 例如有沉淀、离心、液体旋流分级、压滤等。

为了促进吸附了光分解处理后的难分解性物质的吸附剂与液体部分的分离, 可以添加凝聚剂。添加凝聚剂时会产生固体的废弃物, 因此可以使凝聚剂的添加量少。

添加凝聚剂时, 向被送至未图示的凝聚池、通过超滤膜浓缩、以及含有根据需要经光分解处理的含有难分解性物质的浓缩物(反洗水), 经由未图示的喂料器添加由未图示的凝聚剂供给部送来的凝聚剂。未图示的凝聚池内, 通过搅拌手段将浓缩物(反洗水)的液体部分与凝聚剂混合, 则液体部分中残留的、被吸附剂吸附的难分解性物质被所添加的凝聚剂高效凝聚, 容易沉淀。

固液分离池 71 如果为沉淀池, 则设置未图示的搅拌手段, 使其在底部不发生凝固, 优选以 1 rpm 左右的缓慢的转速搅拌。

澄清的上清液可以返回至吸附剂添加部 30 的处理罐 31 中, 或者如果为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下则可以排放。

[化学分解部 80]

化学分解部 80 中, 由氧化剂供给部 82 向由上述固液分离部 70 的沉淀池 71 底部取出口取出并被送至分解池 81 的沉淀物(淤浆)中添加过氧化物, 通过搅拌手段搅拌, 可以化学分解沉淀物(淤浆)中的难分解性物质。

化学分解结束后, 将澄清的上清返回至吸附剂添加部 30 的处理罐 31 中, 或者如果为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下则可以排放。

[吸附剂返回部 90]

吸附剂返回部 90 是为了使难分解性物质分解后的吸附剂(再生吸附剂)回收利用, 使系统循环, 而将难分解性物质分解后的吸附剂返回到吸附剂添加部。

为了减少返回至吸附剂添加部、含有再生吸附剂的水的量, 优选

将含有再生吸附剂的水进行固液分离。

将含有难分解性物质分解后的吸附剂(再生吸附剂)中的水的液体部分除去,获取吸附剂的方法没有特别限定,有:使固体自然沉淀、离心、液体旋流分级、压滤、膜分离等,优选膜分离。优选如图5和图6所示,使用滤膜,分离透过液,反洗滤膜,使难分解性物质分解后的吸附剂从滤膜上游离出来,与反洗排水一起转移到吸附剂添加部。

这里所使用的滤膜只要是可分离目标吸附剂颗粒的即可。含有化学分解后的吸附剂的水的pH可能为1以下,因此优选根据该pH适当选择滤膜。这里所使用的滤膜有超滤膜(UF膜)、微滤膜(MF膜)等,特别优选超滤膜(UF膜)。

进行化学分解时,如果在化学分解之前进行了固液分离、含有吸附了难分解性物质的吸附剂的水的量降低,则可以不在吸附剂返回部90中进行固液分离。

如上所述,上述膜浓缩处理部20、膜过滤处理部40和吸附剂返回部90中产生的透过液可以用作反洗水,或返回至吸附池等中,除此之外,如果是排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下,则可以作为排放水排放到外部。排出到外部是指通常排放到河流等中。

[酸中和部100]

进行化学分解处理时,由于所使用的氧化剂可能使在上述吸附剂返回部90中分离的透过液的pH为1以下。因此,向酸中和池101中加入透过液,通过未图示的pH测定装置测定透过液的pH,根据需要由碱供给部102供给所需要量的碱,中和透过液,作为排放水排放。

[再生吸附剂pH调节部110]

在上述吸附剂返回部90中,含有分离了透过液后的吸附剂的反洗排水的pH也降低,因此要对其进行调节。将反洗排水加入到pH调节池111中,通过未图示的pH测定装置测定反洗排水的pH,然后根据需要将所需量的pH调节剂由pH调节剂供给部112供给,调节反洗

排水的 pH, 进行了 pH 调节的含有吸附剂的反洗排水返回至上述吸附池 31 中。

[二次膜过滤处理部 120]

原水中的难分解性物质浓度发生变动时, 实施了排水处理后的排水出口浓度也连动性变化, 以超过排放标准值的浓度含有难分解性物质的排放水可能被排放。但是, 按照规定的方法测定排放水中二噁英类等难分解性物质浓度需要约一个月, 按照简单方法也需要约 2 周, 该期间储存排放水是不现实的。

因此, 本发明中, 即使原水中的难分解性物质浓度发生变动, 为了稳定地使排放水中难分解性物质的浓度为排放标准值以下, 为了对透过液进行多次的膜过滤处理, 优选设置将由各步骤产生的透过液进行膜过滤处理的二次膜过滤处理部 120。这里所使用的滤膜优选纳米滤膜(NF 膜)。

根据本发明人等的实验确认, 通过两次以上的膜过滤处理, 透过液中难分解性物质浓度不仅可以稳定地实现排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下, 还可以达到环境标准值(1 pg-TEQ/L)以下。下表 1 中表示进行了二次膜过滤处理时透过液中二噁英的浓度变化和二噁英的除去率(%)。

[表 1]

第一 膜过滤处理	二噁英浓度 (pg-TEQ/L)	第二 膜过滤处理	二噁英浓度 (pg-TEQ/L)
反渗透膜透过水	2.13	反渗透膜透过水	≤1.0
超滤膜透过水	2.5	纳米滤膜透过水	≤1.0
超滤膜透过水+ 反渗透膜透过水	1.63	纳米滤膜透过水	≤1.0
超滤膜透过水+ 反渗透膜透过水+ 添加 20 ppm TiO ₂	1.63	超滤膜透过水	≤1.0
超滤膜透过水	5.8	超滤膜透过水	≤1.0
超滤膜透过水+ 添加 20 ppm TiO ₂	5.8	超滤膜透过水	≤1.0

搅拌 1 小时			
---------	--	--	--

二次膜过滤处理部 120 中，将上述各步骤中产生的透过液用纳米滤膜(NF 膜) 121 进行膜过滤，可以将透过液作为排放水排放。优选滤集物返回至吸附池 31 中。

表示只采用光分解的实施方案的图 6 中，不必设置上述固液分离部 70、酸中和部 100、再生吸附剂 pH 调节部 110。

[实施例]

以下，通过实施例进一步具体说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限定。

实施例 1

实施例 1 的排水处理装置的构成如图 7 所示，各步骤的详细内容如下所述。

(B) 吸附处理步骤

含有二噁英类的污染水(二噁英浓度 6500 pg-TEQ/L)加入到停留时间为 1 小时的吸附池中，添加硅藻土作为吸附剂，浓度为 1000 ppm，搅拌，使二噁英类吸附在硅藻土上。

(C) 膜过滤处理步骤

将混有该吸附剂的污染水用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 15 万)过滤，未通过超滤膜的液体部分的一部分添加到混有硅藻土的含有难分解性物质的污染水中，以 0.3 MPA 的运转压进行膜过滤。此时透过液中二噁英类的浓度为 2.5 pg-TEQ/L，为排放标准值以下(10 pg-TEQ/L)。以超滤膜透过液量 4 倍量的反洗水量对该超滤膜进行 1 分钟的反洗，以该反洗排水作为浓缩物用于以下步骤。

(D-2) 化学分解步骤

向含有该硅藻土的浓缩物的淤浆中添加过硫酸钠作为氧化剂，浓度为 10%质量，在 70℃下反应 7 小时，此时测定的二噁英类浓度为 1000

pg-TEQ/g, 为排放标准值(3000 pg-TEQ/g)以下。

(E) 吸附剂返回步骤

将该分解物用超滤膜(整体型、分级分子量 15 万)过滤。此时的透过液中的二噁英类浓度为 8 pg-TEQ/L, 为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。将该超滤膜用(C)膜过滤处理步骤中的透过液反洗, 使附着于超滤膜上的硅藻土游离。将该反洗排水与含有二噁英类的污染水(处理原水、二噁英浓度 6500 pg-TEQ/L)一起加入到停留时间为 1 小时的吸附池中, 重复实施与 (B)吸附处理步骤和(C)膜过滤处理步骤同样的操作。将该混杂有吸附剂的污染水通过超滤膜(中空纤维状、分级分子量 15 万)过滤, 将未通过超滤膜的液体部分的一部分添加到混有硅藻土的含有难分解性物质的污染水中, 通过 0.3 MPA 的运转压进行膜过滤。此时透过液中的二噁英类浓度为 3.0 pg-TEQ/L, 可以确认再现了与最初几乎同等的二噁英类除去性能。

实施例 2

实施例 2 的排水处理装置的构成如图 8 所示, 各步骤的详细内容如下所示。

(B) 吸附处理步骤

将含有二噁英类的污染水(二噁英浓度 6500 pg-TEQ/L)加入到停留时间为 1 小时的吸附池中, 添加 15 ppm 二氧化钛作为吸附剂, 搅拌吸附。

(C) 膜过滤处理步骤

将混有该吸附剂的污染水用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 15 万)过滤, 将未通过超滤膜的液体部分的一部分添加到混杂二氧化钛的含有难分解性物质的污染水中, 以 0.2 MPA 的运转压进行膜过滤。此时透过液中的二噁英类浓度为 8 pg-TEQ/L, 为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。以超滤膜透过液量 4 倍量的反洗水量对超滤膜进行 1 分钟的反洗, 将该反洗排水作为浓缩物。

(D-1) 光分解步骤

将该浓缩物转移至停留时间为 24 小时的光分解池(D-1)，进行紫外线照射(254 nm)。照射后的水和二氧化钛混合物中二噁英浓度为 500 pg-TEQ/L。

(E) 吸附剂返回步骤

将光分解后的水和二氧化钛的混合物用超滤膜(中空纤维状、1 万分级分子量)过滤。透过液为 4 pg-TEQ/L，为排放标准值以下(10 pg-TEQ/L)。用(C)膜过滤处理步骤中的透过液对超滤膜进行反洗，使附着于超滤膜上的二氧化钛游离，转移至(B)吸附处理步骤。将该反洗排水与含有二噁英类的污染水(处理原水、二噁英浓度 6500 pg-TEQ/L)一起加入到停留时间为 1 小时的吸附池中，重复与(B)吸附处理步骤和(C)膜过滤处理步骤同样的操作。混有该吸附剂的污染水用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 15 万)过滤，未通过超滤膜的液体部分的一部分添加到混杂有二氧化钛的含有难分解性物质的污染水中，以 0.2 MPA 的运转压进行膜过滤处理。此时透过液为 7.0 pg-TEQ/L，可以再现与最初几乎同等的二噁英类除去性能。

实施例 3

实施例 3 的排水处理装置的构成如图 9 所示，各步骤的详细内容如下所示。

(A) 膜浓缩处理步骤

将含有二噁英类的污染水(二噁英浓度 6500 pg-TEQ/L)用反渗透膜(螺旋式、NaCl 阻止率为 95%质量)过滤。未通过该反渗透膜的液体部分的一部分添加到含有难分解性物质的污染水中，用 1 MPa 以上的运转压过滤，以原水量的 2/3 作为透过液。此时透过液中的二噁英浓度为 1 pg-TEQ/L，为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。该透过液与(C)膜过滤处理步骤中的透过液合并，作为(E)吸附剂返回步骤中的反洗水、或(C)膜过滤处理步骤中的反洗水使用。

(B) 吸附处理步骤

与实施例 1 相同, 将(A)的为膜浓缩处理原水量的 1/3 的浓缩液加入到停留时间为 1 小时的吸附池中, 添加 2000 ppm 活性白土作为吸附剂, 搅拌吸附。

(C) 膜过滤处理步骤

将加入了该吸附剂的污染水用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 1 万)过滤, 将未通过超滤膜的液体部分的一部分加入到混杂有活性白土的含有难分解性物质的污染水中, 用 0.3 MPa 的运转压进行膜过滤处理。通过了超滤膜的透过液中的二噁英浓度为 1.8 pg-TEQ/L, 为排放标准值以下(10 pg-TEQ/L)。将反渗透膜透过液和超滤膜透过液合并, 作为排放水(二噁英浓度为 1.3 pg-TEQ/L)。将附着于超滤膜上的固体成分用超滤膜透过液量 4 倍量的反洗水量反洗 1 分钟, 将该反洗排水作为浓缩物, 转移至以下的步骤。

(D-2) 化学分解处理步骤

与实施例 1 同样, 向含有该活性白土的浓缩物的淤浆中添加过硫酸钠作为氧化剂, 使其浓度为 10%质量, 在 70℃下反应 7 小时, 标度的二噁英浓度为 950 pg-TEQ/L, 为排放标准值 (3000 pg-TEQ/L)以下。

(E) 吸附剂返回步骤

该分解物的液体部分的二噁英类浓度为 15 pg-TEQ/L, 将其用超滤膜(整体式, 分级分子量 15 万)过滤时, 透过液中的二噁英类浓度为 3 pg-TEQ/L, 为排放标准值 (10 pg-TEQ/L)以下。使用(C)膜过滤处理步骤中得到的透过液作为反洗水, 使附着于超滤膜上的活性白土游离, 转移至(B)吸附处理步骤。再重新使用返回的活性白土时, 可以再现与最初几乎同等的二噁英类除去性能。

实施例 4

实施例 4 的排水处理装置的构成如图 10 所示, 各步骤的详细如下所示。

(I) 挥发性物质除去步骤、(F) 游离氯中和步骤、(M) 预滤处理步骤

含有二噁英类的污染水(处理原水、二噁英浓度 7000 pg-TEQ/L、挥发性物质(HCl 300 ppm)、SS (浮游固体)100 mg/L)中,以 3vvm 鼓泡惰性气体氮气,除去 HCl(步骤(I)),搅拌添加作为试剂的亚硫酸氢钠,使其浓度为游离氯 3 倍量的 150 mg/L(步骤(F))。将其过预滤器(管状,孔径 1 μ m)(M)(步骤(M))。(预滤器产生压差时,将反渗透膜透过液与超滤膜透过液适当合并,用该液体清洗,直至压差恢复。清洗水转移至化学分解池,作为浓缩物化学分解。)

(A) 膜浓缩处理步骤

将前处理后的含二噁英类的水用反渗透膜(中空纤维状、NaCl 阻止率 95%质量)过滤。未通过该反渗透膜的液体部分的一部分添加到含有难分解性物质的污染水中,以 1 MPa 以上的运转压进行过滤处理。以原水量的 2/3 作为透过液。此时透过液中的二噁英类浓度为 1.3 pg-TEQ/L,为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。

(B) 吸附处理步骤

与实施例 1 相同,为原水量 1/3 的浓缩物加入到停留时间为 1 小时的吸附池中,添加 2000 ppm 活性白土作为吸附剂,搅拌吸附。

(C) 膜过滤处理步骤

将该加入了活性白土的污染水的浓缩物用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 1 万)过滤,将未通过超滤膜的液体部分的一部分添加到混杂有活性白土的含有难分解性物质的污染水中,以 0.1 MPa 的运转压进行膜过滤处理。超滤膜透过液的二噁英浓度为 1.8 pg-TEQ/L,为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。将反渗透膜透过液与超滤膜透过液合并(二噁英浓度为 1.4 pg-TEQ/L),将其作为超滤膜的反洗水使用,将附着于超滤膜上的固体成分用超滤膜透过液量 4 倍量的反洗水量反洗 1 分钟,将该反洗排水作为浓缩物。

(D-2) 化学分解步骤

与实施例 1 同样,向该含有活性白土的浓缩物的淤浆中添加过硫

酸钠作为氧化剂,使浓度为3%质量(为难分解性物质的100摩尔以上),在70℃下反应24小时,然后再添加3%质量过硫酸钠,反应24小时,标度的二噁英浓度为350 pg-TEQ/L,为排放标准值(3000 pg-TEQ/L)以下。

(E) 吸附剂返回步骤

该分解物液体部分的二噁英类浓度为8 pg-TEQ/L,为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。将化学分解处理后的含有活性白土的水用超滤膜(整体式,分级分子量15万)过滤。将(A)膜浓缩处理步骤的透过液与(C)膜过滤处理步骤的透过液合并,作为排放水。将反渗透膜透过液和超滤膜透过液合并,用该液体反洗超滤膜,使附着于超滤膜上的活性白土游离,转移至(B)吸附处理步骤。重新使用返回的活性白土,可再现与最初几乎同等的二噁英类除去性能。

实施例5

实施例5的排水处理装置的构成如图11所示,各步骤的详细内容如下所示。

(I) 挥发性物质除去步骤、(F) 氯中和步骤、(N) 处理前pH调节步骤和(M) 预滤步骤

对于含有二噁英类的污染水(二噁英浓度6500 pg-TEQ/L、挥发性物质(HCl 150 ppm)、SS 100 mg/L),以3vvm鼓泡惰性气体氮气,除去HCl(步骤(I)),搅拌添加作为试剂的亚硫酸氢钠,浓度为游离氯3倍量的150 mg/L(步骤(F))。pH为4.5,因此加入pH池(N) 20%质量氢氧化钠溶液,使pH为7(步骤(N))。将其过预滤膜(管状,孔径1 μm)(M)(步骤(M))。

(A) 膜浓缩处理步骤

将通过了预滤器的含有二噁英类的污染水用反渗透膜(中空纤维状、NaCl阻止率95%质量)过滤。未通过该反渗透膜的液体部分的一部分添加到含有二噁英类的污染水中,通过1.2 MPa以上的运转压进

行过滤处理。以原水量的 2/3 作为透过液。此时，透过液中的二噁英浓度为 1.2 pg-TEQ/L，为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。

(B) 吸附处理步骤

与实施例 1 相同，为原水量 1/3 的浓缩物加入到停留时间为 1 小时的吸附池中，添加硅藻土作为吸附剂，浓度为 100 ppm，搅拌吸附。

(C) 膜过滤处理步骤

将该含有硅藻土的浓缩物用超滤膜(中空纤维状、分级分子量 1 万)过滤，未通过该超滤膜的液体部分的一部分加入到混有硅藻土的含有二噁英类的污染水中，以 0.2 MPa 的运转压进行过滤处理。超滤膜透过液中的二噁英浓度为 1.5 pg-TEQ/L，为排放标准值(10 pg-TEQ/L)以下。将反渗透膜透过液与超滤膜透过液合并作为排放水(二噁英浓度为 1.3 pg-TEQ/L)。使用排放水的一部分作为反洗水，用超滤膜透过液量 4 倍量的反洗水量对附着于超滤膜上的固体成分反洗 1 分钟，将该反洗排水作为浓缩物。

(H) 固液分离步骤和(D-2)化学分解处理步骤

将浓缩物转移到停留时间为 12 小时的沉淀池(H)中，将由底部获得的沉淀层转移至化学分解池。与未经沉淀而化学分解时相比，容积为 1/10 以下。向该含有硅藻土的淤浆中加入过硫酸钠作为氧化剂，使浓度为 5%质量(为难分解性物质的 100 摩尔以上)，在 70℃下反应 12 小时。淤浆中二噁英浓度按照固体计算为 30 pg-TEQ/L。

(E) 吸附剂返回步骤

化学分解的淤浆的 pH 为 1.5，因此，在中和池(J)中，用 20%质量氢氧化钠溶液中和至 pH 7。将其转移至(B)的吸附处理步骤中重新使用。重新使用返回的硅藻土时，可以再现与最初几乎同等的二噁英类除去性能。

实施例 6 (二次膜过滤)

实施例 6 的排水处理装置的构成如图 12 所示，各步骤详细内容

如下所示。

实施例 3 中, 将(A)膜浓缩处理步骤的透过液与(C)膜过滤处理步骤的透过液合并(二噁英浓度为 1.3 pg-TEQ/L), 用纳米滤膜(中空纤维状、NaCl 阻止率 30%质量) (L)过滤。未透过纳米滤膜的液体部分(浓缩物)的一部分与在步骤(A)膜浓缩处理和(C)膜过滤处理中得到的透过液合并, 以 0.5 MPa 运转。此时透过液中二噁英浓度为 1 pg-TEQ/L 以下。所得浓缩物转移至步骤(B)的吸附池中, 但排放水和化学分解物的二噁英浓度没有变化。

产业实用性

本发明的方法作为可以以就地、封闭系统将例如工业排水、土壤浸出水、焚烧炉解体工程等中产生的洗涤排水等或其浓缩物等中含有的二噁英类、PCB 等难分解性有机化合物进行化学分解, 无害化处理, 并且可以稳定地使排放水中的难分解性物质的浓度达到排放标准值以下的方法, 可以广泛应用。

本发明的方法中, 再利用(回收利用)吸附剂, 因此可以进行循环式排水处理, 可以使产生的废弃物(排出固体)的量为最少限度。

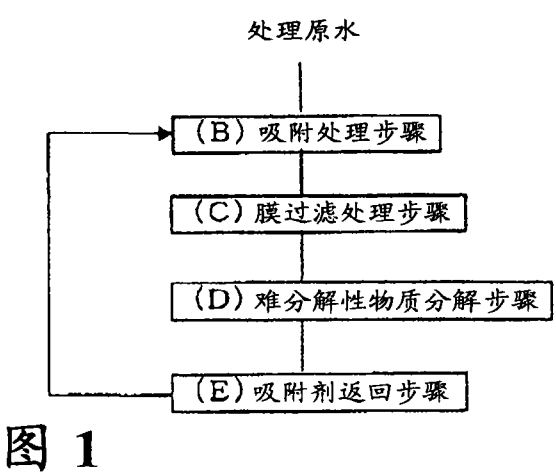


图 1

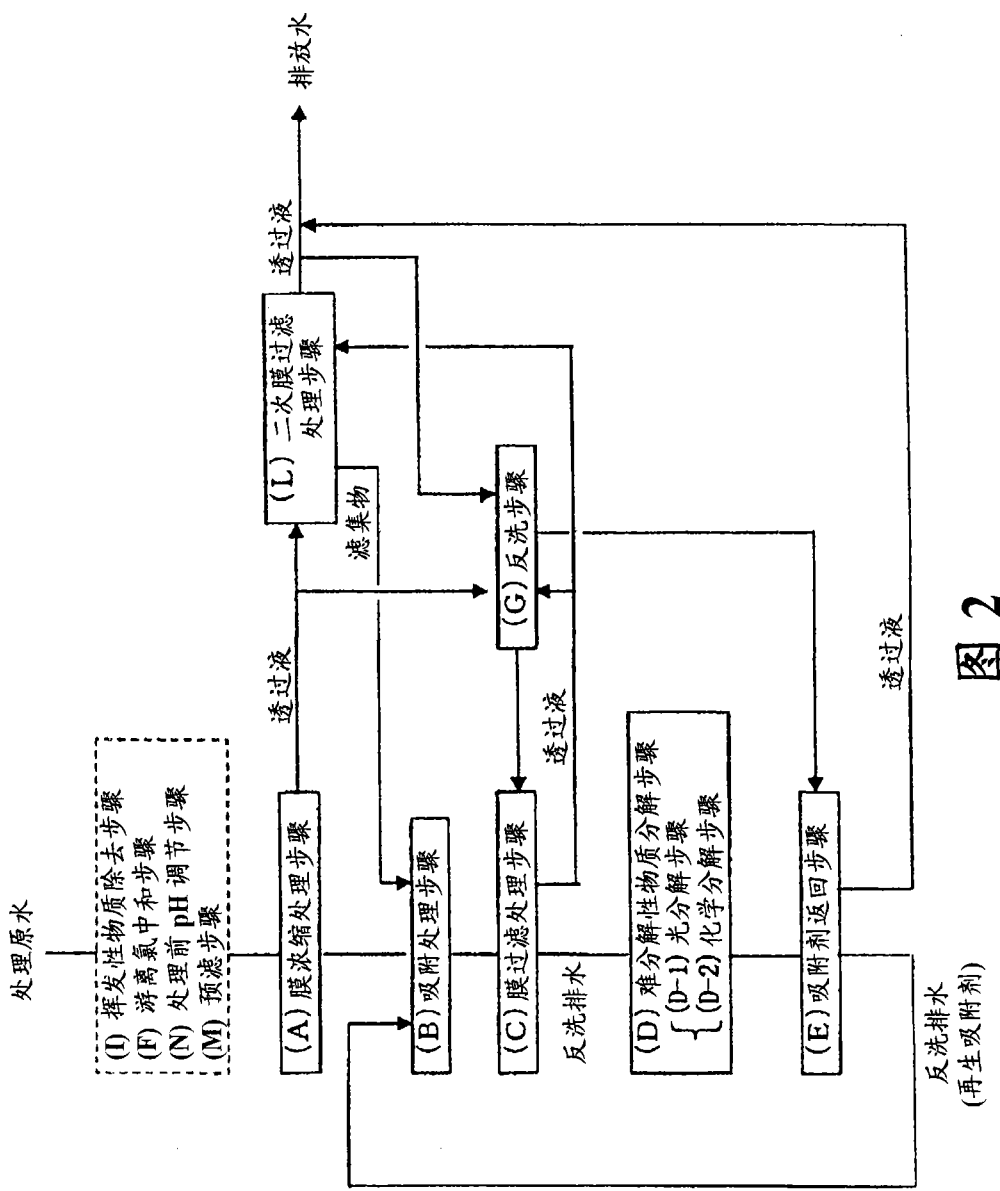


图 2

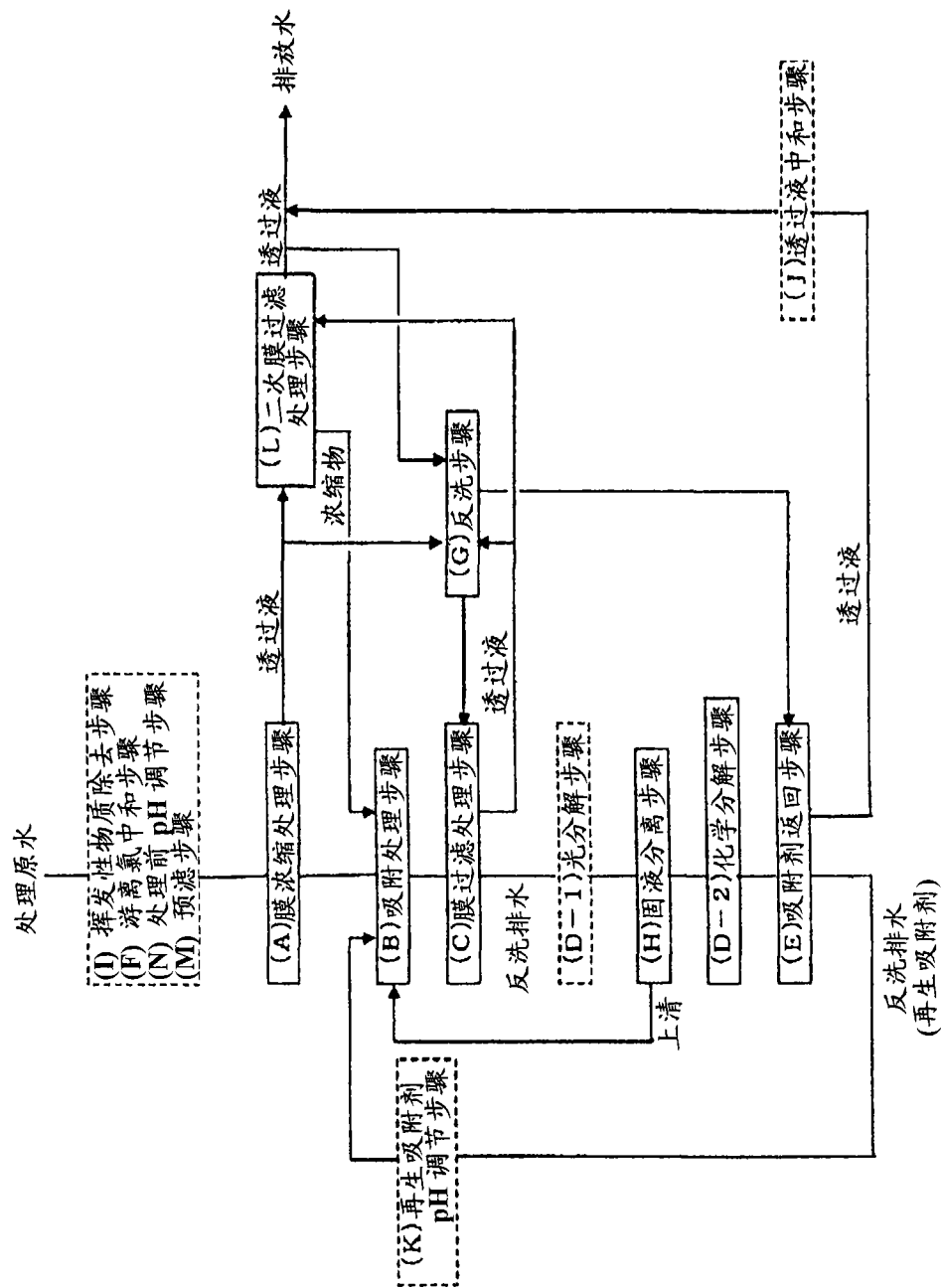


图 3

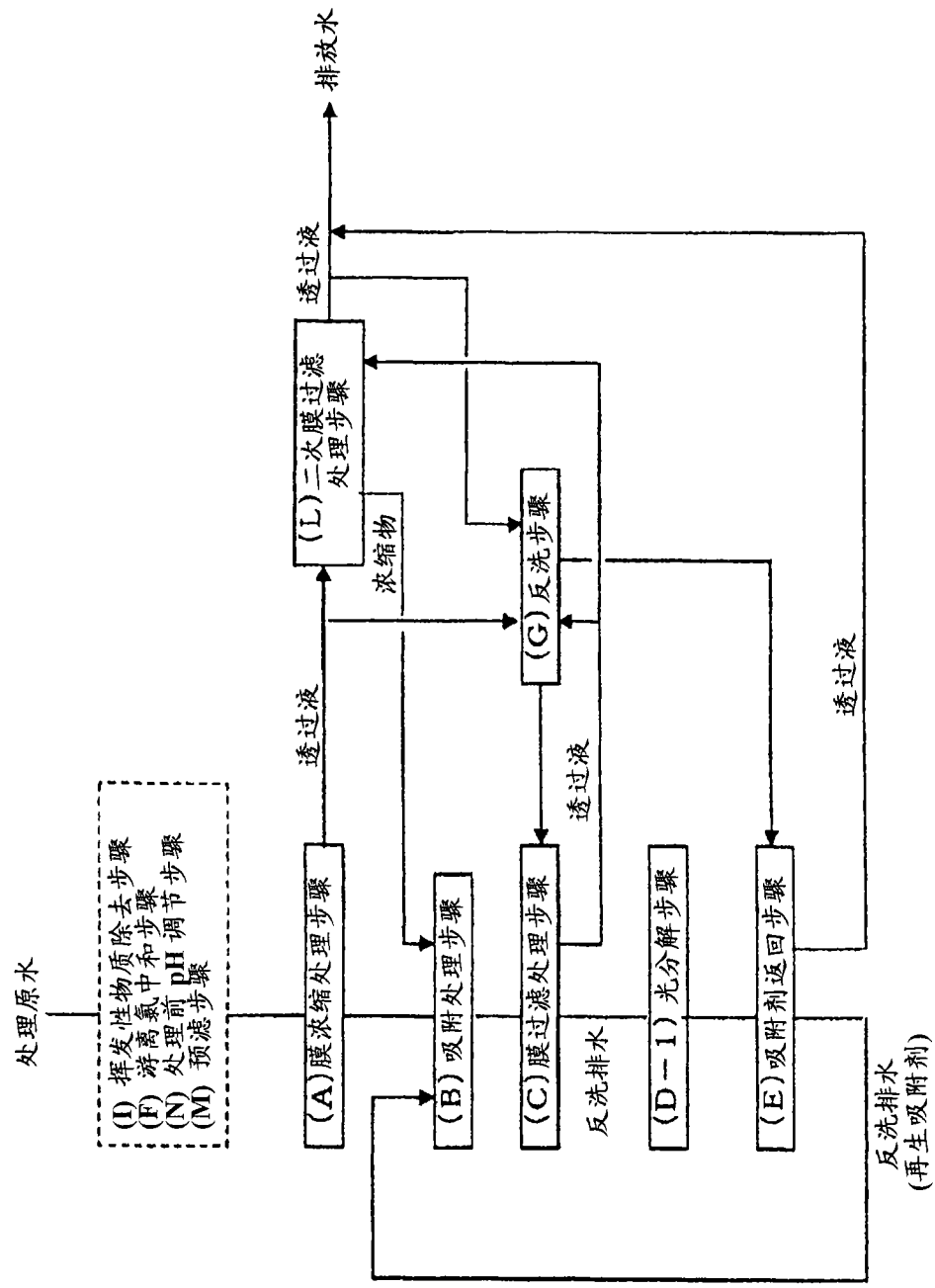


图 4

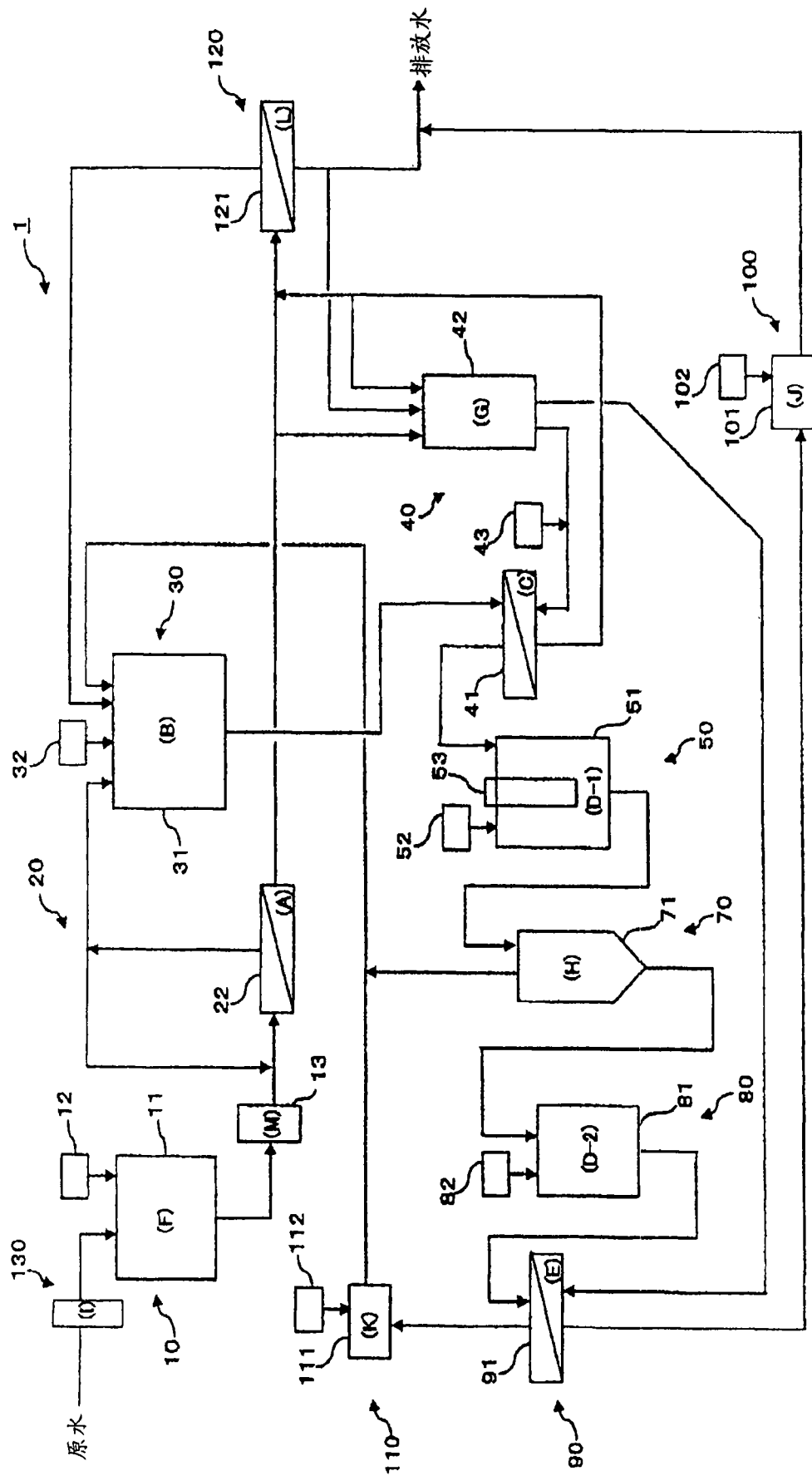


图 5

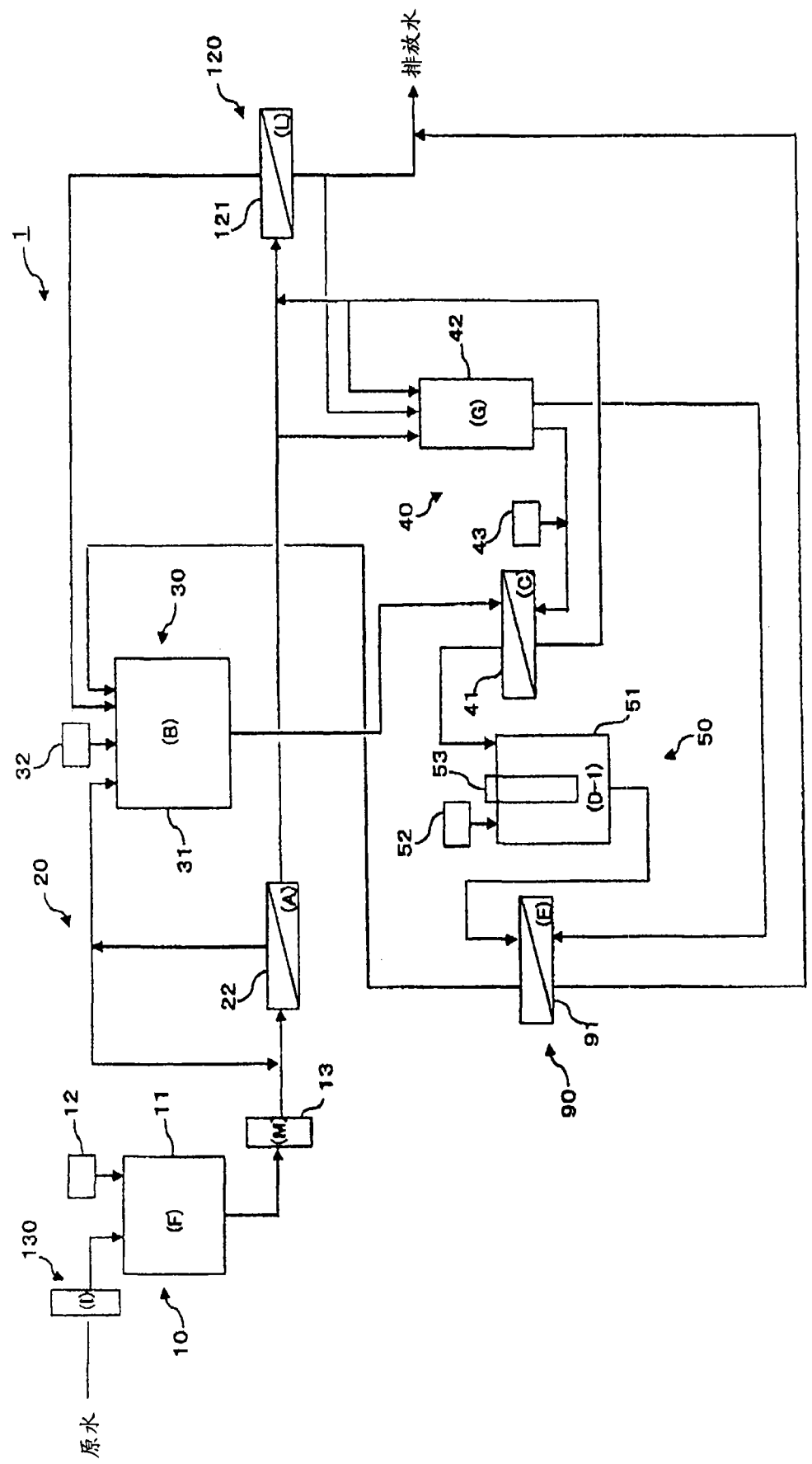


图 6

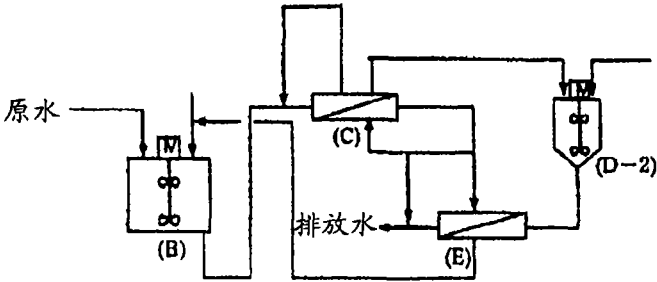


图 7

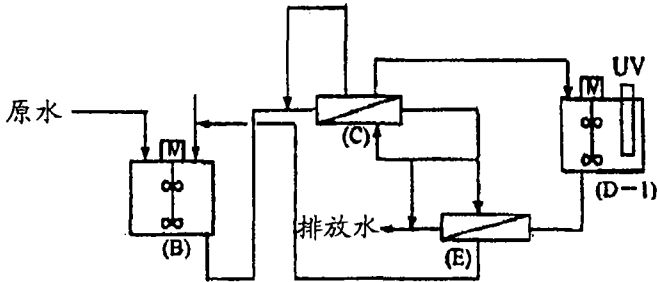


图 8

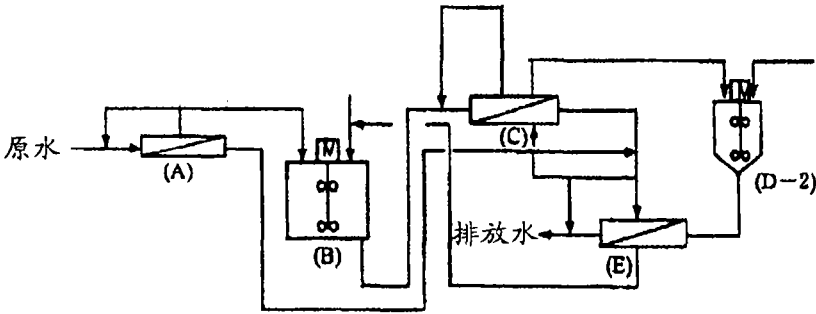


图 9

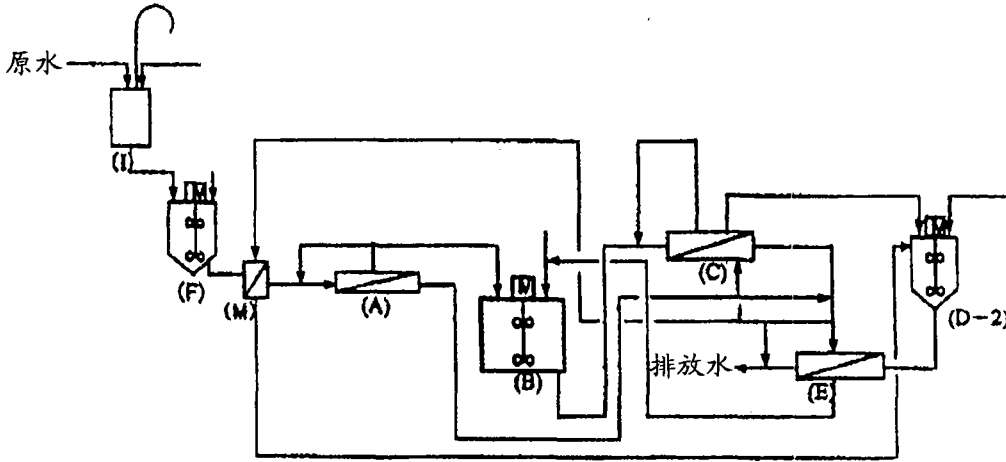


图 10

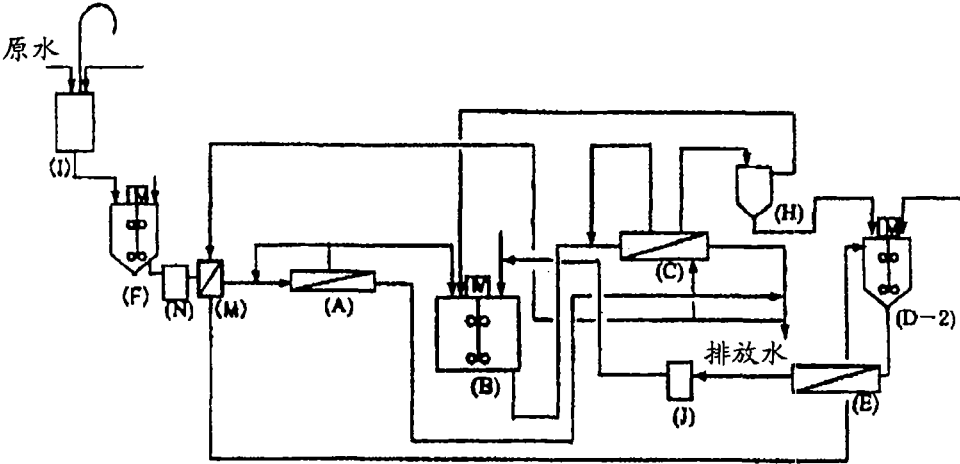


图 11

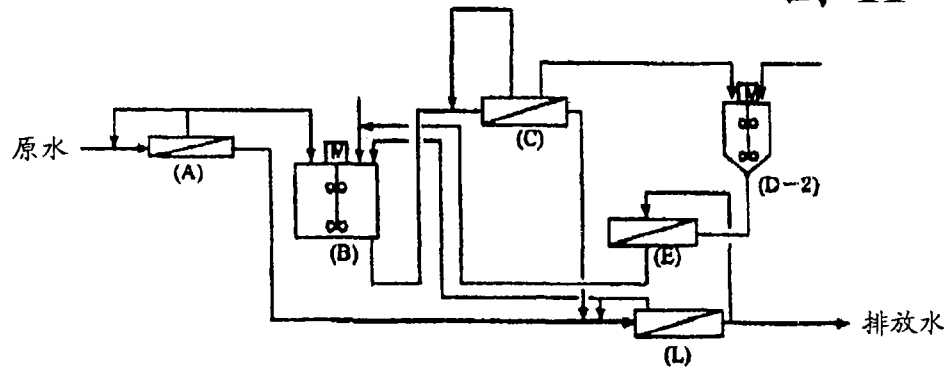


图 12