

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6616583号
(P6616583)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl.

CO2F 1/78 (2006.01)

F 1

CO2F 1/78

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2015-78978 (P2015-78978)
 (22) 出願日 平成27年4月8日 (2015.4.8)
 (65) 公開番号 特開2016-198697 (P2016-198697A)
 (43) 公開日 平成28年12月1日 (2016.12.1)
 審査請求日 平成30年1月22日 (2018.1.22)

(73) 特許権者 507250427
 日立GEニュークリア・エナジー株式会社
 茨城県日立市幸町三丁目1番1号
 (74) 代理人 110000350
 ポレール特許業務法人
 (72) 発明者 馬渕 勝美
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
 (72) 発明者 雪田 篤
 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内
 (72) 発明者 住谷 貴子
 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 日立GEニュークリア・エナジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機酸溶液分解システム及び有機酸溶液分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シュウ酸を含む有機酸溶液を収容する分解槽と、
 前記有機酸溶液にオゾンを注入するオゾン注入装置と、
 前記有機酸溶液に注入する前記オゾンの注入量を制御するオゾン注入量制御装置と、
 前記分解槽の電位、前記有機酸溶液のpH、シュウ酸濃度又は二酸化炭素濃度のうちの
 少なくとも1つのパラメータを測定する測定装置と、を備え、
 前記オゾン注入量制御装置は、あらかじめ測定された前記分解槽の腐食電位と、前記腐
 食電位と前記パラメータとの関係から算出された前記パラメータの腐食抑制臨界値を求め
 、前記パラメータが前記腐食抑制臨界値以下となるようオゾンの注入量を制御することを
 特徴とする有機酸溶液分解システム。

【請求項 2】

前記有機酸溶液は、さらにギ酸を含むことを特徴とする請求項1記載の有機酸溶液分解
 システム。

【請求項 3】

前記測定装置は、サンプリング部と分析部とを有し、
 前記サンプリング部は、前記有機酸溶液の一部を採取し、
 前記分析部は、採取された前記有機酸溶液の一部について前記測定を行うものであるこ
 とを特徴とする請求項1記載の有機酸溶液分解システム。

【請求項 4】

10

20

前記オゾン注入装置は、測定された前記パラメータの測定値が変化し始めた時点でオゾンの注入量を減らすことを特徴とする請求項1記載の有機酸溶液分解システム。

【請求項5】

シュウ酸を含む有機酸溶液を分解槽に収容し、

測定装置によって、前記分解槽の電位、前記有機酸溶液のpH、シュウ酸濃度又は二酸化炭素濃度のうちの少なくとも1つのパラメータを測定し、

あらかじめ測定された前記分解槽の腐食電位と、前記腐食電位と前記パラメータとの関係から算出された前記パラメータの腐食抑制臨界値を求め、前記パラメータが前記腐食抑制臨界値以下となるよう、オゾン注入装置によってオゾンの注入量を制御しながら前記有機酸溶液にオゾンを注入して前記シュウ酸の分解を行うことを特徴とする有機酸溶液分解方法。10

【請求項6】

前記有機酸溶液は、さらにギ酸を含むことを特徴とする請求項5記載の有機酸溶液分解方法。

【請求項7】

前記測定は、前記有機酸溶液の一部を採取して行われるものであることを特徴とする請求項5記載の有機酸溶液分解方法。

【請求項8】

前記オゾンの注入量を、測定された前記パラメータの測定値が変化し始めた時点で減らすことを特徴とする請求項5記載の有機酸溶液分解方法。20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機酸溶液分解システム及び有機酸溶液分解方法に関し、特にカルボン酸を含む有機酸溶液の分解システム及び分解方法に関する。

【背景技術】

【0002】

産業活動により公共用水域に排出される排水の水質は水質汚濁防止法等により厳しく制限されている。排水中の有機物に関しては主にBOD(生物化学的酸素要求量)やCOD(化学的酸素要求量)、場合によってはTOC(全有機炭素)が排水中に含まれる有機物の濃度指標として用いられる。排水中の有機物を除去する従来からの方法には、活性汚泥、凝集分離、生分解、高温熱分解等、多くの手段が存在する。これらの中でもオゾンの酸化力を用いた分解方式は、有機物が分解して生成する物質は二酸化炭素のため、処理後の廃棄物が少ないと、運転温度は常温付近の比較的低温のシステムであるため、安全性及び信頼性が高いこと、オゾンの原料に空気を用いることができるので経済的であること及び余剰のオゾンは容易に分解除去できること等、多くの長所があることから、オゾンを用いた有機物の分解システムの他に、脱臭、漂白、殺菌及び化学合成等のプロセス向けにも広範囲に開発及び商品化されている。30

【0003】

オゾンを用いた有機物分解処理装置及び処理方法として、例えば特許文献1(特開2013-188655号公報)には、オゾン生成のための原料気体が、酸素を含む第1の気体と、窒素を含む第2の気体の混合気体であり、上記酸素を含む第1の気体と上記窒素を含む第2の気体の流量は、分解槽または該分解槽につながる配管に備えたセンサ群の信号に基づき、演算制御部で定められた流量になるよう制御され、上記原料気体は、オゾン発生部に供給されてオゾンと窒素酸化物を生成した後、被処理水を含む分解槽へ供給され、上記センサ群は、腐食電位を測定する手段を備えることを特徴とするオゾンを用いた有機物分解システムが開示されている。40

【0004】

特許文献2(特開2012-185013号公報)には、有機物を含む放射性廃液の溶存オゾン濃度および酸化還元電位を測定し、上記溶存オゾン濃度および上記酸化還元電位50

の少なくとも一つの測定値に基づいて上記放射性廃液へのオゾンの注入量を制御することを特徴とする放射性廃液の処理方法が開示されている。

【0005】

特許文献3（特開2001-353492号公報）には、有機塩素化合物および有機物を含有する浸出水をpH7.0より大きくpH9.5以下に調整し、このpHを調整した前記浸出水にオゾンおよび過酸化水素を添加することを特徴とする浸出水の処理方法が開示されている。

【0006】

特許文献4（特開2000-107778号公報）には、被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理方法において、接触槽内で被処理水とオゾンガスを接触、混合する接触槽と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留槽のそれぞれの内部を流れる被処理水のpHを監視し且つ調節して槽内を流れる被処理水中の臭素酸の生成を抑制することを特徴とする水処理方法が開示されている。10

【0007】

特許文献5（特開平11-262783号公報）には、被処理水にアルカリ性条件下でオゾンを添加することにより被処理水中に含まれる有機物を分解する有機物分解手段を用いて水処理を行うに当たり、上記有機物分解手段の処理水のpHが7以上となるように被処理水へのアルカリ添加量を制御するとともに、被処理水中へのオゾン添加量が被処理水中の全有機体炭素濃度の5～50重量倍となるように被処理水へのオゾン添加量を制御することを特徴とする水中の有機物除去方法が開示されている。20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-188655号公報

【特許文献2】特開2012-185013号公報

【特許文献3】特開2001-353492号公報

【特許文献4】特開2000-107778号公報

【特許文献5】特開平11-262783号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

一般に、有機物を含む排水の分解処理槽には、経済性と耐食性を兼ね備えた汎用材料であるSUS304やSUS316L鋼等のステンレス鋼が使用されている。しかし、被処理水に塩化物イオンが含まれていたり、温度が高かったり、有機物の酸化過程で生成する中間物質が有機酸であったり、あるいは、オゾン等の酸化力の高い物質が過剰に存在していると、ステンレス鋼の腐食の特徴である孔食又はすきま腐食が発生することがある。場合によっては粒界腐食、さらに応力が加わると応力腐食割れに進行し、重大な機器損傷をもたらすこともある。特に、溶接部及びその熱影響部、法兰ジ及びスラッジの溜まり部等、すきまが形成される部位が耐食性に劣るため、注意が必要である。30

【0010】

オゾンによる分解対象となる有機酸溶液として、ギ酸及びシュウ酸等のカルボン酸を含む場合がある。このシュウ酸は金属のエッチング液として、特に粒界組織を出すためのエッチングとして一般的に使用されていることから、シュウ酸によってステンレス鋼の粒界腐食は必然的に生じる。ましてオゾンが共存する場合は、構成材の電位が上昇するために粒界腐食が促進される。粒界腐食を抑制又はその速度を低下させるためには、溶液を希釈してシュウ酸の濃度を低下させるか、注入するオゾン量（オゾン注入速度）を低下させ溶液中の実質オゾン濃度を低下させること必要がある。しかしこの操作では、前者では処理する溶液の量が増大し、また、後者では有機酸の分解速度が低下する。すなわち、有機酸の分解の高効率化と腐食抑制とはトレードオフの関係にある。40

【0011】

10

20

30

40

50

上記特許文献 1 ~ 5 は、いずれもカルボン酸を含む有機酸溶液を分解対象とするものではなく、カルボン酸を含む有機酸溶液をオゾンによって分解する際の分解効率の向上と、カルボン酸を含む有機酸溶液をオゾンによって分解する環境下でのステンレス鋼の局部腐食の発生・進展を十分に抑制するものではない。

【0012】

本発明は、上記事情に鑑み、オゾンを用いてカルボン酸を含む有機酸溶液を分解する際に、高い分解効率及び反応槽の局部腐食（特に粒界腐食）の進展抑制を両立することが可能な有機物分解システム及び有機酸溶液分解方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係る有機酸溶液分解システムは、シュウ酸を含む有機酸溶液を収容する分解槽と、上記有機酸溶液にオゾンを注入するオゾン注入装置と、上記有機酸溶液に注入する上記オゾンの注入量を制御するオゾン注入量制御装置と、上記分解槽の電位、上記有機酸溶液の pH、カルボン酸濃度又は二酸化炭素濃度のうちの少なくとも 1 つのパラメータを測定する測定装置と、を備え、上記オゾン注入量制御装置は、あらかじめ測定された上記分解槽の腐食電位と、上記腐食電位と上記パラメータとの関係から算出された上記パラメータの腐食抑制臨界値を求め、上記パラメータが前記腐食抑制臨界値以下となるようオゾンの注入量を制御することを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る有機酸溶液分解処理方法は、シュウ酸を含む有機酸溶液を分解槽に収容し、測定装置によって、上記分解槽の電位、上記有機酸溶液の pH、カルボン酸濃度又は二酸化炭素濃度のうちの少なくとも 1 つのパラメータを測定し、あらかじめ測定された前記分解槽の腐食電位と、前記腐食電位と前記パラメータとの関係から算出された前記パラメータの腐食抑制臨界値を求め、前記パラメータが前記腐食抑制臨界値以下となるよう、オゾン注入装置によってオゾンの注入量を制御しながら上記有機酸溶液にオゾンを注入して上記カルボン酸の分解を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、オゾンを用いてギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液を分解する際に、高い分解効率及び反応槽の局部腐食（特に粒界腐食）の進展抑制を両立することが可能な有機物分解システム及び有機酸溶液分解方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明に係る有機酸溶液分解システムの第 1 の例を示すブロック図である。

【図 2】本発明に係る有機酸溶液分解システムの第 2 の例を示すブロック図である。

【図 3】オゾン注入時のステンレス鋼の電位の時間変化を示すグラフである。

【図 4】ステンレス鋼の電位のオゾン注入速度及びシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。

【図 5 A】シュウ酸含有溶液中で一定電位 (0.8 V) に 4 h 保持した場合のステンレス鋼の表面を光学顕微鏡で観察した写真である。

【図 5 B】シュウ酸含有溶液中で一定電位 (1.0 V) に 4 h 保持した場合のステンレス鋼の表面を光学顕微鏡で観察した写真である。

【図 5 C】シュウ酸含有溶液中で一定電位 (1.2 V) に 4 h 保持した場合のステンレス鋼の表面を光学顕微鏡で観察した写真である。

【図 6】ステンレス鋼の電位を 0.8 V としたときのオゾン注入速度のシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。

【図 7】有機酸溶液の pH のシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。

【図 8】オゾン注入速度の pH 依存性を示すグラフである。

【図 9】分解槽 9 の電位を測定するための装置構成を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【実施例】

【0017】

以下、実施例に基づいて本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で様々な改良及び変更を加えることができる。

【実施例1】

【0018】

[有機酸溶液分解システム]

図1は、本発明に係る有機酸溶液分解システムの第1の例を示すブロック図である。図1に示すように、本発明に係る有機酸溶液分解処理システム100aは、有機酸溶液1(本実施例では、シュウ酸1a及びギ酸1b)を混合する混合槽3と、有機酸溶液1に過酸化水素水を注入してギ酸1bを分解する過酸化水素水注入装置4と、ギ酸を分解した後の有機酸溶液1を収容する分解槽9と、分解槽9にオゾンを注入するオゾン注入装置6と、測定装置8aとを有する。オゾン注入装置6は、オゾン発生装置6aと、オゾン注入量制御装置6bとを有する。

【0019】

本実施例では、オゾンによる分解対象物(有機酸溶液1)としてギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液を用いる。ギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液は、例えば原子力プラントの廃棄物として想定されるものである。原子力プラントを構成する構造部材の表面の放射性物質を含む鉄酸化物を取り除くために、除染剤としてギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液が使用される。除染後の放射性物質を含む有機酸溶液を減容するために、この有機酸溶液を分解する必要がある。そこで、ギ酸は主に過酸化水素水によって、シュウ酸はオゾンによって分解する。

【0020】

有機酸溶液を収容する混合槽3及び分解槽9には、耐腐食性を有するステンレス鋼を用いることが好ましい。しかしながら、上述したようにシュウ酸は金属のエッチング液として使用するものであり、さらに強酸化剤であるオゾンが共存することによって、分解槽9は激しい腐食環境にさらされる。そこで分解槽9の腐食進行を抑制すべく、本発明では有機酸溶液中の各種パラメータ(分解槽9の電位、有機酸溶液のpH、カルボン酸濃度又は二酸化炭素濃度等)の測定値に基いて、分解槽9へのオゾン注入量を制御する。以下、このオゾン注入量の制御方法について詳述する。

【0021】

[有機酸溶液分解方法]

まず始めにシュウ酸1a及びギ酸1bを混合槽3にそれぞれ注入し、混合する。そして、混合溶液を配管5を介して分解槽9に移送する。その移送過程の途中(ギ酸分解部5a)で過酸化水素水注入装置4によって過酸化水素水を注入し、ギ酸の大部分を分解する。ギ酸の大部分が分解された有機酸溶液を分解槽9に収容し、分解槽9において、オゾン発生装置6aで発生させたオゾンを有機酸溶液に注入する。分解槽9には測定装置8aが設置されており、その測定された値(信号)を基に、オゾン注入量制御装置6bにて分解槽9に注入するオゾン量(濃度)が制御されるシステムとなっている。

【0022】

上記構成では、オゾンを注入する前に、過酸化水素水を注入することによりギ酸の大部分を分解することができるために、オゾンを注入する分解槽9(腐食が最も懸念される)は、シュウ酸が大部分を占める。なお、ギ酸分解部5a(過酸化水素注入環境)は、ステンレス鋼の電位は0.6V(v.s.Ag/AgCl KC1飽和)であるため、腐食はほとんど生じない(後述する図5A~5Cに示す)。

【0023】

(1) 分解槽の電位の挙動

図3は、オゾン注入時のステンレス鋼の電位の時間変化を示すグラフである。本実験では、分解槽9として二相ステンレス鋼である32750及びSUS329J4Lの溶接部

10

20

30

40

50

を含む合金を使用した。分解槽 9 に収容される有機酸溶液を模擬して、濃度 4 0 0 0 p p m のシュウ酸溶液（ギ酸 1 0 p p m 及びヒドラジン 1 0 p p m を含む）を調整し、オゾン注入速度を 1 0 g / h (溶液量 0 . 2 L 当たり) の速度で注入した場合の、分解槽 9 の電位を測定した。温度は 6 0 である。図 3 に示すように、電位測定開始 2 0 m i n 後にオゾンを注入すると系内のオゾン濃度が増加することによって電位は急激に貴側にシフトし、その後 0 . 8 V 付近で一定値を示す。これは、オゾンがシュウ酸の分解によって消費されているためである。さらに、2 0 0 m i n 後に電位は再び貴側にシフトする。この時点での電位の増加は、系内（溶液内）のシュウ酸濃度が減少してオゾンの消費量が減少し、それに伴い系内のオゾン濃度が上昇したためである。その後、1 . 1 2 V 付近で再び一定値となる。このことから、シュウ酸分解時のステンレス鋼の電位は、オゾン注入速度及びシュウ酸濃度に依存することがわかる。

【 0 0 2 4 】

次に、分解槽 9 の電位と、オゾン注入速度及びシュウ酸濃度との関係についてより詳細に調べた。図 4 は、ステンレス鋼 (S U S 3 2 9 J 4 L) の電位のオゾン注入速度及びシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。オゾン注入速度（オゾン注入量）は溶液量 0 . 2 L 当たりの値であり、温度は 6 0 である。シュウ酸濃度が増加するとともに電位は低下しているが、これは前述したようにシュウ酸濃度が高い場合は、オゾンがシュウ酸の分解に消費され、系内に残存するオゾン量が少なくなるためである。したがって、同じシュウ酸濃度では、注入するオゾン速度が速くなるほど（注入量が多くなるほど）、シュウ酸の分解に消費されない余剰オゾンが多くなり、電位は高くなる。

【 0 0 2 5 】

(2) ステンレス鋼の腐食電位

ステンレス鋼の腐食状況は電位によって左右される。図 5 A ~ 図 5 C は、シュウ酸含有溶液中で一定電位に 4 h 保持した場合のステンレス鋼の表面を光学顕微鏡で観察した写真である。図 5 A は 0 . 8 V で保持した場合、図 5 B は 1 . 0 V で保持した場合及び図 5 C は 1 . 2 V で保持した場合である。図 5 A に示すように、0 . 8 V で保持した場合はステンレス鋼の表面に腐食は確認されなかった。図 5 B の 1 . 0 V で保持した場合はステンレス鋼の表面に軽微な粒界腐食が確認された。さらに、図 5 C の 1 . 2 V で保持した場合は顕著な粒界腐食が確認された。従って、ステンレス鋼の電位を常に 0 . 8 V 以下に保てば、腐食を回避することが可能となるがわかる。この 0 . 8 V を、本発明において腐食抑制臨界値とする。

【 0 0 2 6 】

(3) オゾン注入速度の決定

ステンレス鋼の電位は先に示した図 3 及び図 4 のとおり、オゾン注入速度及びシュウ酸濃度によって決定される。図 6 はステンレス鋼の電位を 0 . 8 V としたときのオゾン注入速度のシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。図 6 から、分解槽 9 のシュウ酸濃度に応じてオゾン注入量を制御すれば、ステンレス鋼の電位を腐食抑制臨界値（0 . 8 V）以下に保ち、腐食を軽減させることが可能となる。なお、図 6 は温度を 6 0 で一定に保ったときのグラフである。図 6 のグラフは当然温度に依存するものであるが、ここで温度を 6 0 としているのは、シュウ酸をオゾンで分解する際に最も効率良く分解できるのが 6 0

であり、分解槽は基本的に 6 0 に制御されているためである。したがって、一般的には温度変化でオゾン流量を変化させる制御は必要では無いが、分解槽 9 に測定装置として温度センサーを追加し、その信号を元にオゾン注入量制御装置 6 b でオゾン注入量を制御することも可能である。

【 0 0 2 7 】

図 3 に示したように、シュウ酸溶液にオゾンを注入すると、オゾン注入後の 2 0 - 2 0 0 m i n の間は電位が一定であり、2 0 0 m i n 以降で急激に電位が貴側にシフトする。これは、オゾン注入後、シュウ酸が分解するまでにある程度のタイムラグがあるためである。したがって、電位やシュウ酸濃度をモニタし、これらの値が変化し始めた時点をトリガとしてオゾン注入量を減らしていくことにより、装置の腐食を防止することができる。

10

20

30

40

50

具体的なオゾンの注入量は、図6を検量線とし、分解槽9内の有機酸溶液のシュウ酸濃度を測定し、この値に基いてオゾン注入量を制御すればよい。

【0028】

分解槽9の電位及び有機酸溶液のシュウ酸濃度の測定方法について、特に限定はなく、従来の技術を用いることができる。図9は分解槽9の電位を測定するための構成を示す模式図である。分解槽9の電位測定装置としては、例えば後述する図9に示す構成を用いることができる（詳細は後述する）。また、シュウ酸の定量法としては、一般的にはイオンクロマトグラフィー（Ion Chromatography, IC）があるが、市販されている簡易の測定キットを使用することも可能である。この場合、有機酸溶液の一部をサンプリングし、サンプリングした溶液を有機酸溶液分解装置外で分析してシュウ酸濃度を決定することができる。10

【0029】

図2は、本発明に係る有機酸溶液分解システムの第2の例を示すプロック図である。図2に示す有機酸溶液分解システム100bにおいて、図1に示す有機酸溶液分解処理装置100aと異なる部分は、配管5の途中に触媒層5bを設けている点と、分解槽9の測定装置8bをサンプリング部（サンプリングユニット）10と分析部11とで構成した点にある。

【0030】

図2に示す態様では、シュウ酸1aと、ギ酸とヒドラジンを含む混合物1cが含有されている態様であり、この場合、触媒層5bにおいてギ酸及びヒドラジンを分解する。ヒドラジンは、除染剤として含まれるものである。このとき、触媒層5bとしては、Ru（ルテニウム）担持活性炭触媒を用いることができる。このように、有機酸溶液としてギ酸及びシュウ酸以外のものを含む場合であっても、分解槽9の前段の構成を適宜変えることによって、本発明に係る有機酸溶液分解処理方法を適用することができる。その他の部分については有機酸溶液分解処理装置100aと同様である。20

【0031】

以上説明したように、本発明によれば、被処理液である有機酸溶液中にカルボン酸が含まれている環境において、オゾンや過酸化水素を添加した時の強酸化性環境によって引き起こされる腐食、特に局部腐食を防止することができる。本システムにより、金属材料にとって厳しい腐食環境においても耐食性を維持することができるため、分解槽9として汎用金属の使用を可能にし、信頼性が高く、長寿命な有機物分解システムを提供することができる。30

【0032】

また、本発明によれば、過度にオゾン注入速度を低下させることなく分解槽9の腐食を抑制することができる。言い換えると、分解槽9の腐食を抑制させない限度において、オゾン注入速度を最大限に維持することができる。この結果、高い分解効率及び反応槽の局部腐食（特に粒界腐食）の進展抑制を両立することが可能な有機物分解システム及び有機酸溶液分解方法を提供することができる。

【0033】

カルボン酸を含む有機酸溶液を分解対象とし、カルボン酸とオゾンが共存する環境下におけるステンレス鋼の腐食抑制について検討された例は従来には無く、本発明は新規な課題に基いてなされたものである。40

【実施例2】

【0034】

本実施例は、測定装置としてpH測定電極を使用した場合について記述する。実施例1ではシュウ酸濃度の測定値を基にオゾン注入量を制御しているが、シュウ酸濃度は酸であるためにその濃度変化に応じてpH（水素イオン）が変化する。そのため、pHセンサーを使用して腐食が生じないようにオゾン注入量を決定することができる。この場合、図6に示す図の横軸がシュウ酸濃度ではなくpHになる。前述したように、分解槽9では、そのほとんどの成分がシュウ酸であるため（ギ酸は前段の過酸化水素水でほとんどが分解さ50

れている)、pHはシュウ酸濃度で決定される。

【0035】

図7は有機酸溶液のpHのシュウ酸濃度依存性を示すグラフである。また、図8はオゾン注入速度のpH依存性を示すグラフである。図8は、図6と図7とから作製したグラフである。この図8に基づき、pH測定電極で測定したpHの値から、分解槽9の腐食を生じさせない電位領域(腐食抑制臨界値)にするためのオゾン注入速度を決定させることができる。pHセンサーとしては特に限定は無いが、ガラス電極及びイオン応答電界効果トランジスタを使用した半導体pHセンサー等を使用することが可能である。

【実施例3】

【0036】

本実施例は、測定装置として電位測定装置8cを使用した場合に関して記述する。上述した図5A～5Cで示したように、シュウ酸環境下ではステンレス鋼の電位が0.8V(Ag/AgCl KCl飽和)以下では顕著な腐食は生じない。電位が常に0.8V以下になるようにオゾン注入量を制御することにより腐食を抑制することができる。

10

【0037】

図9は分解槽9の電位を測定するための構成を示す断面模式図である。分解槽9壁面には、ボルト25を使用して金属電極20と参照電極21が設置され、それぞれの電極のリード線26は、電位差計22に接続されている。電位差計22内では、二つのボルテージフロオア型の差動アンプにつながっており、両差動アンプ間の電位差が腐食電位信号としてオゾン流量制御機へ送られる。金属電極は、分解槽の容器壁9'とは絶縁されている。参照電極21と金属電極20は可能な限り接近させたほうがより正確な電位差を規定することができる。

20

【0038】

金属電極20は、対象とする分解槽9の容器と同じ材料である必要がある。特に溶接部およびHAZ(Heat affected Zone)部において顕著な腐食が生じるために、溶接部を有するものを金属電極20として使用することが望ましい。参照電極としては一般的に市販の銀塩化銀電極が使用できる。内部液としては飽和塩化カリウム溶液を使用している。

【0039】

以上説明したように、本発明によれば、オゾンを用いてギ酸及びシュウ酸を含む有機酸溶液を分解する際に、高い分解効率及び反応槽の局部腐食(特に粒界腐食)の進展抑制を両立することが可能な有機物分解システム及び有機酸溶液分解処理方法を提供できることが実証された。

30

【0040】

なお、上記した実施例は、本発明の理解を助けるために具体的に説明したものであり、本発明は、説明した全ての構成を備えることに限定されるものではない。例えば、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。さらに、各実施例の構成の一部について、削除・他の構成に置換・他の構成の追加をすることが可能である。例えば、オゾン注入速度を決定するためのパラメータとしては、上述したシュウ酸濃度、pH及び分解槽の電位に限らず、シュウ酸の分解時に生成するCO₂濃度であってもよい。また、本発明は除染剤の分解に限らず、オゾンを用いてカルボン酸を含む有機酸溶液を分解する各種プロセス(漂泊、汚泥処理、殺菌、防汚、脱臭及び医薬品合成等)にも適用することができる。

40

【符号の説明】

【0041】

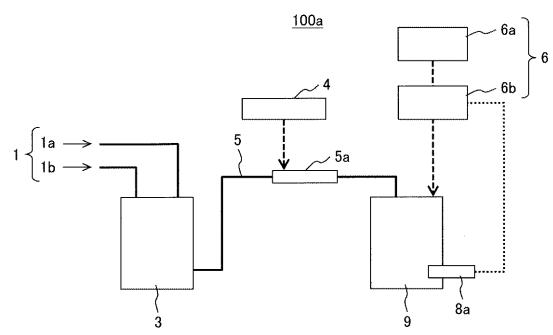
1…有機酸溶液、1a…シュウ酸、1b…ギ酸、1c…ギ酸とヒドラジンの混合物、3…混合槽、4…過酸化水素水注入装置、5a…ギ酸分解部、5b…触媒層、6…オゾン注入装置、6a…オゾン発生装置、6b…オゾン注入速度制御装置、8a, 8b…測定装置、9…分解槽、10…サンプリング部、11…分析部、100a, 100b…有機酸溶液

50

分解システム。

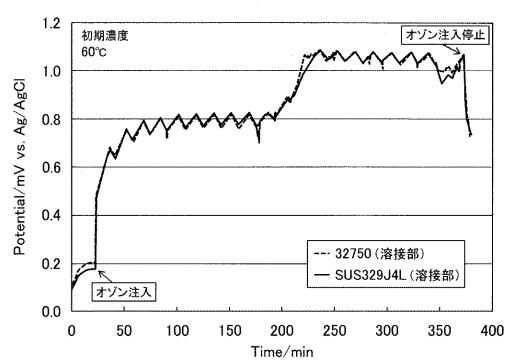
【図1】

図1



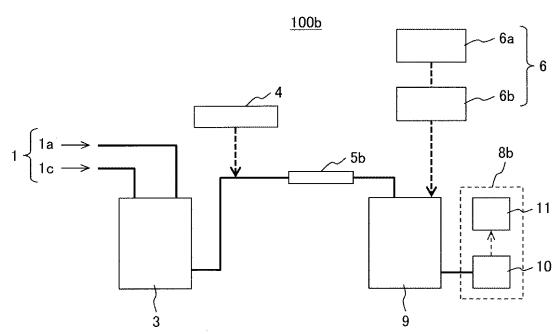
【図3】

図3



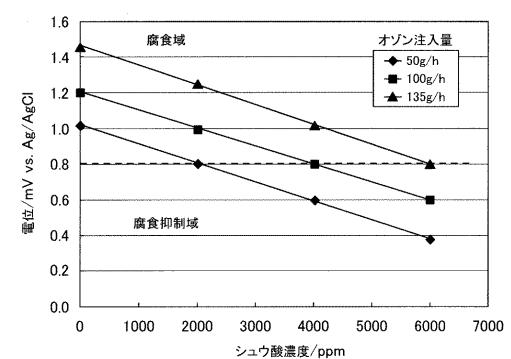
【図2】

図2



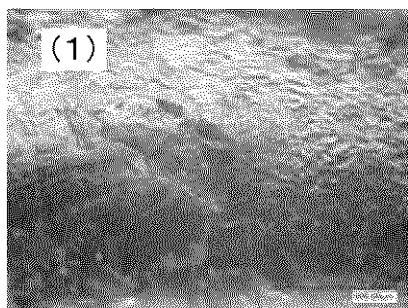
【図4】

図4



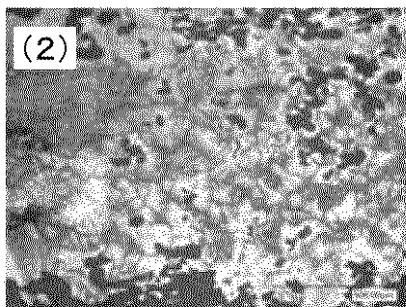
【図 5 A】

図 5A



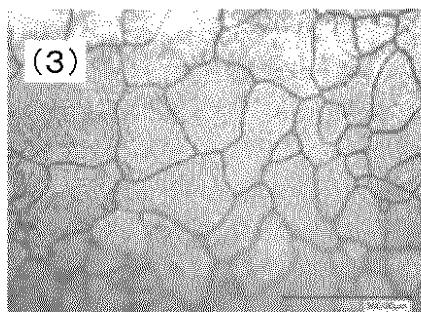
【図 5 B】

図 5B



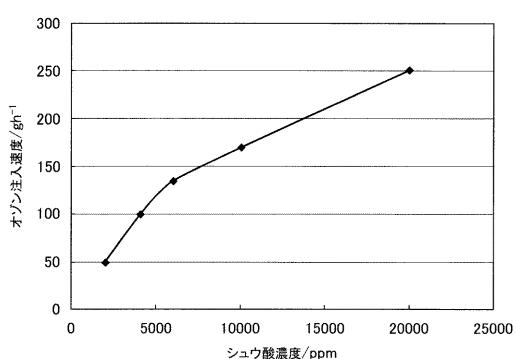
【図 5 C】

図 5C



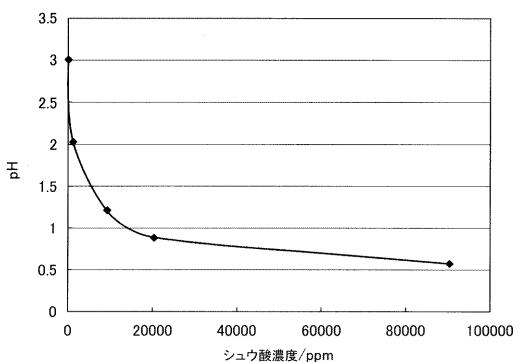
【図 6】

図 6



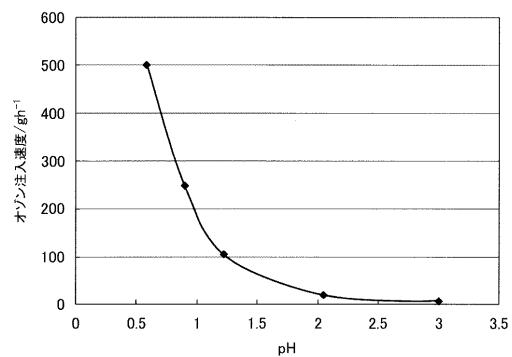
【図 7】

図 7



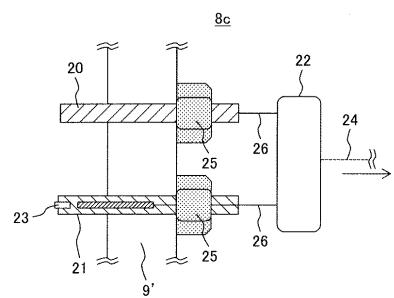
【図8】

図8



【図9】

図9



フロントページの続き

(72)発明者 橋野 亜由美
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
(72)発明者 石田 一成
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

審査官 岡田 三恵

(56)参考文献 特開昭53-094446(JP,A)
特開2012-185013(JP,A)
特開2005-049298(JP,A)
特開2004-286471(JP,A)
特開2005-315641(JP,A)
特開2013-188655(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/78