

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4362007号
(P4362007)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.	F I
CO2F 1/78 (2006.01)	CO2F 1/78
BO1F 3/04 (2006.01)	BO1F 3/04 A
BO1F 5/00 (2006.01)	BO1F 5/00 F
CO2F 1/72 (2006.01)	CO2F 1/72 Z

請求項の数 11 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2000-507183 (P2000-507183)	(73) 特許権者	500065956
(86) (22) 出願日	平成10年8月6日(1998.8.6)		アブライド プロセス テクノロジー, インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2001-516633 (P2001-516633A)		アメリカ合衆国 94065 カリフォルニア州, レッドウッド シティ, トウイン ドルフィン ドライブ 555, スイート 570
(43) 公表日	平成13年10月2日(2001.10.2)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/016320	(74) 代理人	100091096
(87) 国際公開番号	W01999/007642		弁理士 平木 祐輔
(87) 国際公開日	平成11年2月18日(1999.2.18)	(74) 代理人	100096183
審査請求日	平成17年8月3日(2005.8.3)		弁理士 石井 貞次
(31) 優先権主張番号	60/055,135	(72) 発明者	マクネイリー, マイケル
(32) 優先日	平成9年8月8日(1997.8.8)		アメリカ合衆国 94065 カリフォルニア州, レッドウッド ショアズ, コンステレーション コート 819
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	60/057,821		
(32) 優先日	平成9年9月4日(1997.9.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 水質浄化法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被酸化性汚染物質を含みかつ 0 psig (101.33 kPa) を超える水流入圧を有する汚水流に、加圧した過酸化水素流を、注入する過酸化水素の圧力、速度および方向が汚水流の圧力、速度および方向に合うように注入し、

汚水流に、加圧したオゾン流を、注入するオゾンの圧力、速度および方向が汚水流の圧力、速度および方向に合うように注入し、

前記の水流入圧でオゾンを汚水流と混合して、オゾンと過酸化水素濃度が30秒未満の混合時間で1%以内の均一性になるように混合された混合物を作り、そして

オゾンの注入を繰り返し、20ppb未満の臭素酸塩しか生じないように、前記の水流入圧で混合し、

このとき前記過酸化水素の注入が前記混合および前記繰り返しの上流である、
各工程を含んでなる水質浄化法。

【請求項 2】

前記均一混合物が1秒未満で達成される、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

過酸化水素およびオゾンを、0.1 ~ 10の全モル比で汚水流に注入する、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

過酸化水素およびオゾンを、0.5 ~ 6の全モル比で汚水流に注入する、請求項1記載の方

10

20

法。

【請求項 5】

汚水流のpHが、過酸化水素注入口の上流で7.0以下である、請求項1記載の方法。

【請求項 6】

オゾンの混合後、汚水を粒状活性炭に通す工程をさらに含んでなる、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

0 psig (101.33 kPa)を超える水流入量および水流入圧を有する汚水を浄化する装置であって、

過酸化水素を、水流入量と同じ過酸化水素流入量で、かつ水流入圧と同じ過酸化水素流入圧でその水へと導入する過酸化水素注入口；

過酸化水素注入口の下流の第1の強力混合 / 反応ステージであって、オゾン源からの加圧オゾンガスを受け取る注入口の内部に突き出ており、汚水流の下流に面した少なくとも1つのオゾンオリフィスを規定し、オゾンを水流入量と同じオゾン流入量で、かつ水流入圧と同じオゾン流入圧でその水へと導入するオゾン多孔分散管を含む第1のオゾン注入口、

その水流入圧で汚水、オゾンおよび過酸化水素を受け取り、その流量を水流入量に維持しながら、水、オゾンおよび過酸化水素の均一な混合物を作り出す強力なミキサーを含む、第1のオゾン注入口の下流の第1強力混合 / 反応ゾーンを含む、上記第1の強力混合 / 反応ステージ；

第1強力混合 / 反応ゾーンの下流の少なくとも1つの強力混合 / 反応ステージ；および各強力混合 / 反応ステージの下流で残留オゾンレベルをモニターし、各強力混合 / 反応ステージの過酸化水素注入口への過酸化水素の、またオゾン注入口へのオゾンの流れのうち少なくとも1つを調整する酸化調整手段；
を含んでなる水質浄化装置。

【請求項 8】

各強力ミキサーがオゾン多孔分散管に垂直な前縁を有し、第1側面および第2側面を規定する静置混合エレメント、および第1および第2のオゾンオリフィスを規定するオゾン多孔分散管を含み、第1のオリフィスから注入されるオゾンが前縁の第1側面へ流れ、かつ第2のオリフィスから注入されるオゾンが前縁の第2側面へ流れる、請求項7記載の水質浄化装置。

【請求項 9】

9つの連続する強力混合 / 反応ステージをさらに含んでなる、請求項7記載の水質浄化装置。

【請求項 10】

汚水のpHを過酸化水素注入口の上流で7.0以下に調整するための手段をさらに含んでなる、請求項7記載の水質浄化装置。

【請求項 11】

粒状活性炭の入った酸化後処理槽をさらに含んでなる、請求項7記載の水質浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願に関するクロス・リファレンス)

これは1997年11月26日に出願された「水中の汚染物質の酸化法および装置」と題される、発明者Michael McNeilly、Terry Applebury、Reid Bowman、およびDoug Gustafsonの係属中の米国非仮出願第08/978,752号の一部継続出願である。この一部継続出願は、(1)1997年8月8日に出願された「過塩素酸アンモニウムの除去法および装置」と題される、発明者Michael McNeilly、Terry Applebury、およびDoug Gustafsonの米国仮出願第60/055,135号；(2)1997年9月4日に出願された「水からの過塩素酸塩汚染物質の除去法および装置」と題される、発明者Michael McNeilly、Terry Applebury、Reid Bowman、およびDoug Gustafsonの米国仮出願第60/057,821号；および(3)1997年10月7日に出願された「水からの臭

10

20

30

40

50

素酸塩濃縮物の除去法および装置」と題される、発明者Michael McNeilly、Terry Applebury、Reid Bowman、およびDoug Gustafsonの米国仮出願第60/061,284号の利点をもた請求する。これらの関連出願の各々の本文は参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

(技術分野)

本発明は、水質浄化(水汚染除去)、より詳しくはオゾンおよび過酸化水素を污水へ混合することにより、水中の OH^- 酸化によって有機汚染物質を除去する装置および方法に関する。

【0003】

(背景技術)

環境汚染物質により提起される人間の健康への害に関する認識が高まり、飲料水の汚染レベルに厳しい規定が課されるようになった。例えば、米国環境保護局が認可するトリクロロエチレン(TCE)の現行の最大濃度は5ppbである。TCEは揮発性有機汚染物質あるいはVOC'sとして知られる化合物の部類に属する。それらの毒性および/または発癌性のため、ほとんどの目的で、水を使用しようとする前にはVOC'sを除去しなければならない。

【0004】

污水の有害な有機汚染物の酸化制御が、どんどん浄化に採用されつつある。一例としては、水に導入されるオゾン(O_3)および過酸化水素(H_2O_2)が互いに反応して、ヒドロキシルラジカル(HO^-)、強力な酸化種を生じる、いわゆる「改良型酸化法(advanced oxidation process)」(AOP)がある。次いで過酸化水素、オゾンおよびヒドロキシルラジカルが接触して汚染物質を酸化し、それらを破壊する。GlazeおよびKang, J. Amer. Water Works Assoc., BO, 51 (1988)は、オゾン(O_3)および過酸化水素(H_2O_2)を大気圧で污水に導入する改良型酸化法を記載している。

【0005】

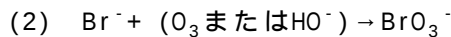
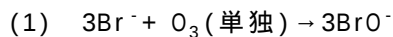
公知のAOP浄化系は多くの重大な欠点を有する。第1に、従来の系のオゾン破壊速度が、初期には非常に急速であると記載されているが、水中のオゾンおよび過酸化水素の最初の混合中に、対応するような汚染物質の急速な破壊は観察、あるいは報告されていない。このように、オゾンを使用する従来の酸化浄化法は比較的効率が悪く、わずかな量の汚染物質しか除去できないにもかかわらず、比較的高価なオゾンを大量に消費する。

【0006】

そのため、混合を強化し、従って、過酸化水素および/またはヒドロキシルラジカルが水中に存在する汚染物質に出会うのに要する時間が短縮され、それにより、酸化を最大にする、オゾン使用の酸化浄化法および装置を設計することが望ましい。

【0007】

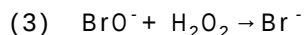
公知のAOP浄化系の第2の欠点は、望まれない殺菌副産物が生じることである。例えば、水中に天然に存在する臭化物イオン Br^- は一連の反応を受け、臭素酸塩(BrO_3^-)を生じ得る：



臭素酸塩は最近、推定発癌性物質に指定され、U.S.E.P.Aは飲料水について最大レベルを $10 \mu\text{g/L}$ とした。飲用に適した水の浄化中の臭素酸塩の形成を妨げる、あるいは最小にすることは、このように重要である。

【0008】

前記の工程(1)において、ヒドロキシルラジカル(HO^-)および過酸化水素単独とも臭化物を酸化せず、次亜臭素酸塩 BrO^- を生ずる。さらに、反応(2)は、過酸化水素の存在下で起こる次亜臭素酸塩 BrO^- の臭化物への逆変換と競合する；



このように、過酸化水素濃度が高い場合、反応(3)は有利であり、臭素酸塩の形成が妨げられる。

【0009】

従って、残留オゾン濃度を最小にし、過酸化水素濃度を最大にして臭素酸塩の形成を抑制

10

20

30

40

50

する、オゾンおよび過酸化水素を使用する浄化法および装置を開発することが望ましい。

【0010】

従来のオゾン浄化系の第3の欠点は、大気圧下ではオゾンの水への溶解度に限りがあることである。図1は、オゾンの水への溶解度が高圧により増大することを示している。しかし、従来の酸化浄化系は、大気圧でオゾンを導入しているに過ぎず、水中に溶解可能なオゾン量を制限している。

【0011】

そのため、大気圧を超える圧力でオゾンを導入し、汚水中に溶解した状態で維持される浄化法および装置を設計することが望ましい。結果として、さらに多くのオゾンとその水に溶解させ、 OH^- を生ずる過酸化水素および被酸化性汚染物質と反応させるのに有効である。

10

【0012】

第4の欠点は、その水と混合する反応ガス流に通常存在するオゾンの濃度が制限されることである。図2は、オゾンの水への溶解度が気相中のオゾンの増加とともに増大することを示している。従来の酸化系は、空気中に約1~4重量%のオゾンしか含まないガス流を使用しており、事実上、水に溶解可能なオゾン量を制限している。

【0013】

気流中のオゾンの導入に伴うさらなる問題として、VOC'sおよびオゾンの水を大気が奪い、酸化工程を妨げ、別途浄化しなければならない廃ガス流を作り出し得ることである。

【0014】

20

従って、水へ導入される反応ガスがより大きなパーセンテージをなし、酸素からオゾンを発生させる酸化浄化方法および装置を設計することが望ましい。これにより、さらに多くのオゾンがその水に溶解し、オゾンおよびVOC'sのストリッピングを妨げることとなる。

【0015】

第5の欠点は、オゾンおよび過酸化水素が通常、オゾンおよび過酸化水素を受け取るよう本流から流れを変えた汚水の副流へ導入されることである。全流に対し、結果的に上昇した副流中のオゾン濃度は、いくつかの問題を引き起こす。第1に、後の副流への導入により、オゾンの混合は全水流において一様でなくなる。第2に、少量の副流内にオゾンを導入することより、オゾンの局部濃度が必然的に増大し、臭素酸塩の形成が増加する。

【0016】

30

従って、オゾンおよび過酸化水素を全汚水流とともに「インライン」注入し、均一かつ迅速なオゾンの混合を達成し、オゾンの局部濃度を最小にする浄化法および装置を設計することが望ましい。

【0017】

(発明の開示)

本発明の水質浄化法および装置は、過酸化水素およびオゾンを加圧下で汚水流に直接注入し、次いで加圧下で強力混合および反応させることによるものである。本発明の浄化過程中、オゾンおよび過酸化水素は互いに反応して高反応性ヒドロキシルラジカルを生じ、さらに汚染物質と反応する。得られた高濃度のヒドロキシルラジカル、比較的低濃度の残留オゾン、およびオキシダントと汚染物質間の迅速な接触により、臭素酸塩の形成を最小にしながら、酸化効率および有効性を高める。本発明の浄化は特に有効であり、ここでは過酸化水素を1初期用量で注入し、次いで多段階でオゾンが注入される。

40

【0018】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明の特徴および利点については、以下の詳細な説明および添付図面によってよりよく理解されるであろう。

【0019】

1. 緒言

本出願において、"COD"とは、水に溶解し、かつ酸化され得る「化学的酸素要求」化合物、化学物質をいう。

50

【 0 0 2 0 】

本発明の酸化浄化法および装置は、1)被酸化性汚染物質の破壊を最大にし；2)高価なオキシダントの消費に関連するコストを最小にし；3)オゾンの汚水の副流への「オフライン」導入に関連するコストをなくし；および4)酸化の結果として生ずる臭素酸塩量を制御するのに特に有用である。本発明によれば酸化効率および有効性が高められることにより、これまで汚染度および要される費用のために実行できないと考えられていた浄化プロジェクトの実行が可能となる。

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、水中のCOD化合物のオゾンおよび過酸化水素との酸化は、少なくとも1つ、および好ましくは1以上の強力混合 / 反応ステージを有する反応器で達成される。各強力混合 / 反応ステージは、約30秒以内にオゾンおよび過酸化水素が汚水流と均一に混合される環境を提供し、その後最小限の残留オゾンの存在を伴うだけで酸化反応が進行する。

10

【 0 0 2 2 】

各強力混合 / 反応ステージ中、オゾンおよび過酸化水素は互いに反応してヒドロキシルラジカル($\text{HO}^\cdot$)を生じる。次いでヒドロキシルラジカル、オゾンおよび過酸化水素はCOD化合物を酸化し、それらを破壊する。

【 0 0 2 3 】

図3は本発明の第1の実施形態に従う一段階の水質浄化系2の図を示している。浄化系2は汚水源4から汚水を受け取る。浄化系2は、少なくとも1つの強力混合 / 反応ステージ6、オゾン源8、過酸化水素源10、および所望により、酸化後処理エリア12を含む。

20

【 0 0 2 4 】

本発明の第1の実施形態に従う水質浄化法および装置の段階的な記載は下記に示される。

【 0 0 2 5 】

2 . 水源

汚水は、水源4から流入圧下で浄化系2へ流れる。水源4からの水は、 $0\text{psig}(101.33\text{ kPa})$ を超える圧力で、最も典型的には初期圧は $30 \sim 50\text{psig}(308.2 \sim 446.1\text{ kPa})$ の間で、浄化系2へ入るのが典型である。水源4が水溜めであれば、その場所の水は $5\text{psig}(135.80\text{ kPa})$ を超える圧力で生ずる。水源4が貯蔵タンクであれば、その水は通常、 $5\text{psig}(135.80\text{ kPa})$ を超えるまでポンプで加圧する。

水源4から強力混合 / 反応ステージ6に入る水の流量は、典型的には1分当たり約 $1 \sim 3000$ ガロン($1\text{分当たり}3.8 \sim 11,355\text{ L}$)である。しかしながら、系2は1分当たり 3000 ガロン($1\text{分当たり}11,355\text{ L}$)の処理量に限定されるものではない。

30

【 0 0 2 6 】

3 . オゾンおよび過酸化水素源

水質浄化系2は、強力混合 / 反応ステージ6に送り込むオゾン源8および過酸化水素源10を含む。

【 0 0 2 7 】

本発明に従う方法および装置は、空気からではなく酸素から生成するオゾンを使用することが好ましい。この方法ではオゾンの生成により実質的な濃度のオゾンを含むオゾン源8からガスの供給がなされる。図2に示されるように、これらの気相オゾン濃度の高まりにより、汚水流に溶解するオゾン量が増える。

40

【 0 0 2 8 】

特に、本発明の第1の実施形態のオゾン発生器は、発生器の圧力を汚水流のものより高く維持するよう改良したASTeX Model 8200Dである。この改良により、水が発生器に入って故障することが防止される。この方法における酸素からのオゾンの発生により、酸素中 $1 \sim 14$ 重量%の間のオゾン濃度、最も典型的には約 $5 \sim 9$ 重量%の間のオゾン濃度を有するガス流を生ずる。

【 0 0 2 9 】

オゾン源8からの酸素流中のオゾンを使用するさらなる利点は、酸素がそれ自体オキシダントであることである。水溜めから直接、強力混合 / 反応ステージ6へ流れる地下水は典

50

型的には酸素を全く含まないため、オゾンとともに酸素を導入することにより、水の酸素含量を補充し、自然界で有機、無機または生物学的である汚染物質を酸化するのである。

【0030】

過酸化水素源10は一般に、商業的に供給される。70%を超える過酸化水素濃度は爆発の危険性があるので、典型的には水中約70重量%までの過酸化水素濃度が使用される。

【0031】

4. 強力混合 / 反応ステージ

図3に示されるように、水源4からの汚水を、流入圧 $> 0 \text{ psig} (101.33 \text{ kPa})$ で強力混合 / 反応ステージ6へ移動させる。図4は、注入口14、強力混合 / 反応ゾーン16、およびオゾン調整手段20を含んでなる、本発明の1つの実施形態に従う強力混合 / 反応ステージ6の詳細図を示している。

10

【0032】

強力混合 / 反応ステージの1つの重要な特徴は、水が $0 \text{ psig} (101.33 \text{ kPa})$ を超える流入圧下で入り、オゾン流入圧が水流圧より大きいことである。強力混合 / 反応ステージ間、オゾン流入圧を水流圧より大きく維持することで、水流に導入されるオゾンを最大にすることにより、汚染物質の効果的な酸化を促進し、またその溶液中に溶解しない無駄なオゾンを減じることにより、オゾン消費は最小となる。強力混合 / 反応ステージの各構成部分それぞれを下記で詳細に論ずる。

【0033】

A. 注入

20

汚水が $0 \text{ psig} (101.33 \text{ kPa})$ を超える流入圧下で強力混合 / 反応ステージ6へ流れるにつれて、オゾンおよび過酸化水素を注入する。

【0034】

本発明の浄化法および装置の1つの重要な特徴は、オゾンおよび過酸化水素を、ほぼ汚水流のものに合う圧力、速度、および方向で注入することである。酸化剤を注入する方法は、迅速かつ均一な混合、それによるオゾン、過酸化水素、ヒドロキシルラジカルおよび水中に存在する汚染物質間の反応を高めることを促進する。

【0035】

本発明の第2の重要な特徴は、過酸化水素およびオゾンを、この目的のために流れを変えた副流へではなく、全汚水流へ直接注入することである。酸化剤のこの「インライン」注入により、汚水の副流の分水に関連する一様でない混合およびオゾンの局部高濃度の問題が排除される。「インライン」注入によりまた、汚水のかかる副流の分水および再導入に要する、さらなる高価な、複合式ポンプおよび配管の必要もなくなる。

30

【0036】

図5は、本発明の第1の実施形態の注入口14を示している。注入口14は流入パイプ22、オゾン多孔分散管24、および過酸化水素多孔分散管26を有する。オゾン多孔分散管24および過酸化水素多孔分散管26は注入口14の内部に突き出ている。

【0037】

汚水は流入パイプ22を通して注入口14に入る。注入口14は、流入する汚水に約 $2.0 \text{ ft/秒} \sim 15 \text{ ft/秒}$ ($0.6 \text{ m/秒} \sim 4.6 \text{ m/秒}$) の間、 $6.5 \text{ ft/秒} (1.98 \text{ m/秒})$ であることが好ましい、最適空間的流量を与えるよう設計されている。次いで汚水は、下流で指している矢印21により示されるように、注入口14を通して、オゾン多孔分散管24および過酸化水素多孔分散管26周囲を流れる。

40

【0038】

過酸化水素多孔分散管26は少なくとも1つの、好ましくは1以上の、下流に面した過酸化水素オリフィス26aを規定する。過酸化水素源（示されない）からの過酸化水素を加圧し、過酸化水素多孔分散管26へ向ける。過酸化水素は、過酸化水素オリフィス26aに接近するまで過酸化水素多孔分散管26を通して流れる。次いで、過酸化水素は過酸化水素オリフィス26aより過酸化水素多孔分散管26を出て、汚水流に入る。

【0039】

50

過酸化水素多孔分散管26へ流入する過酸化水素量および過酸化水素オリフィス26aの大きさは、過酸化水素がほぼ汚水流のものに合った空間的流量で確実に汚水流に導入されるよう選択される。過酸化水素オリフィス26aの方向により、過酸化水素のその水の方向での注入を確実にする。

【0040】

オゾン多孔分散管24は少なくとも1つの、好ましくは1以上の、下流に面したオゾンオリフィス24aを規定する。オゾン源（示されない）からのオゾン含有ガスを加圧し、オゾン多孔分散管24へ向ける。オゾン含有ガスは、オゾンオリフィス24aに接近するまでオゾン多孔分散管24を通して流れる。次いで、オゾン含有ガスはオゾンオリフィス24aよりオゾン多孔分散管24を出て、汚水流に入る。

10

【0041】

オゾン含有ガスのオゾン多孔分散管24への流入量およびオゾンオリフィス24aの直径は、オゾン含有ガスがほぼその水のものに合った空間的流量で汚水流に流入することを確実にするよう選択される。過酸化水素オリフィス26aのように、オゾンオリフィス24aの方向により、オゾン含有ガスの汚水流と同一方向での注入を確実にする。

【0042】

図5は過酸化水素多孔分散管26がオゾン多孔分散管24の上流にあることを示しているが、その順序は重要ではなく、過酸化水素は、オゾンの直前か、あるいは直後のいずれかに汚水流へ導入され得る。注入様式がその水流の圧力、速度、および方向に合う限り、オゾン多孔分散管および過酸化水素多孔分散管をまた、並べて配置することができる。

20

【0043】

オゾンガスおよび過酸化水素は、 $H_2O_2:O_3$ の全モル比の約0.1~10の間で、0.5~6.0の典型的な範囲で導入される。前記の比が、全浄化系に注入されるオゾンおよび過酸化水素の全量を表していることを明確に理解することが重要である。特に、過酸化水素の全量が、オゾンが注入される強力混合/反応ステージの「最前部」で注入される場合、各強力混合/反応ステージの $H_2O_2:O_3$ のモル比が非常に高くなろう。「最前部」過酸化水素注入の詳細な考察は、この発明の詳細な説明の第6節に続く。

【0044】

前記の比の過酸化水素およびオゾンの注入は、過酸化水素濃度を最大にして、次亜臭素酸塩の臭化物への逆変換（反応(3)により前記に示される）を促進するが、残留オゾン濃度を最小にして、次亜臭素酸塩形成（反応(1)により前記に示される）を抑制する。過酸化水素により選択的に酸化され、過剰な過酸化水素をオゾンと反応させてヒドロキシラジカルを生じるCODを除去するには、4より大きな $H_2O_2:O_3$ の全モル比が必要であらう。最後に水流へ導入されるオゾンおよび過酸化水素の正確な量および比率は、存在するCODの特定の種類およびそれらの濃度の関数である。

30

【0045】

本発明の1000ガロン/分(3785 L/分)容量モデル系では、注入口14は直径8"(0.2 m)を有し、水は1000GPM(3785 L/分)の速度で注入口14へ流れ込む。注入口14より得られた汚水の空間的流量は6.5ft/秒(1.98 m/秒)である。過酸化水素多孔分散管は、それぞれ直径0.004"(0.01 cm)を有する2つの過酸化水素オリフィスを規定し、そこから過酸化水素は、結果として約6ft/秒(1.83 m/秒)の空間的速度を生ずる0.0001~0.00015ft³/分(2.83および4.25 mL/分)の間で流れる。オゾン多孔分散管は、それぞれ直径0.14"(3.5 mm)を有する2つのオゾンオリフィスを規定し、そこからオゾンは、結果として約6ft/秒(1.83 m/秒)のオゾンの空間的速度を生ずる約1ft³/分(28.3 L/分)の間で流れる。

40

【0046】

本発明の第2の小容量モデル系では、注入口14は直径3/4"(1.9 cm)を有する。水は約6ガロン/分(22.7 L/分)の速度で注入口14へ流れ込む。注入口14より得られた汚水の空間的流量は6.5ft/秒(1.95 m/秒)である。過酸化水素多孔分散管は、直径0.002"(0.05 mm)を有する1つの過酸化水素オリフィスを規定し、そこから過酸化水素は、結果として約6ft/秒(1.83 m/秒)の空間的速度を生ずる約0.00005ft³/分(1.4×10^{-3} L/分)で流れる。オゾン

50

多孔分散管は、それぞれ直径0.002" (0.05 mm)を有する2つのオゾンオリフィスを規定し、そこからオゾンは、結果として約6ft / 秒 (1.83 m/秒)のオゾンの空間的速度を生ずる約0.0019ft³ / 分 (5.4×10^{-2} L/分)で流れる。小容量系では、要される少ない過酸化水素流に合わせるに十分な小さいオリフィスを形成する際の物理的制約のため、1つの過酸化水素オリフィスだけを使用する。

【 0 0 4 7 】

B . 強力混合

注入口14内でオゾンおよび過酸化水素を污水へ導入した後、O₃/H₂O₂/H₂Oの組合せを初期圧 (0psig(101.33 kPa)を超える) 近くに維持し、強力混合 / 反応ゾーン16に向ける。

【 0 0 4 8 】

強力混合により、オゾンガスの水への本来の物質移動限界を克服する。強力混合は、水中のオキシダントの均一な混合物をもまた活性化し、それによってヒドロキシルラジカルがCODに接触し、首尾よくそれを酸化する確率を最適にする。強力混合は静置ミキサーまたは可動部分を有するミキサーのいずれかにより達成され得る。

【 0 0 4 9 】

本発明の強力混合 / 反応ゾーンの設計は、1)汚水の流量；2)注入されるオゾンおよび過酸化水量；3)強力混合にわたる圧力低下；および4)強力混合および反応を完了するのに要する持続時間の関数である。

【 0 0 5 0 】

本発明の強力混合の1つの特徴は、強力混合による圧力低下が約0.1 ~ 10psig(101.02 ~ 170.28 kPa)の間であることである。さらに、オゾンおよび過酸化水素濃度は1%以内の均一性になるよう混合されるべきである。また、過酸化水素およびオゾン濃度の1%の均一性は30秒未満、好ましくは1秒以内の混合により達成されるべきである。

【 0 0 5 1 】

図6は、本発明の第1の実施形態の強力混合 / 反応ゾーン16の開始部分に対して注入口14の方向を示している。注入口14は、2つのオゾンオリフィス、24aおよび24bを規定するオゾン多孔分散管24を含む。同様に、過酸化水素多孔分散管26は2つの過酸化水素オリフィス、26aおよび26bを規定する。

【 0 0 5 2 】

強力混合 / 反応ゾーン16の開始部分は、前縁30を有する一連の静置混合エレメント28から成る。前縁30は、2つの強力混合相、前縁30の一方の側の水移動用のものと前縁30の他方の側の水移動用のものを規定する。

【 0 0 5 3 】

第1の実施形態の強力混合 / 反応ゾーン16の重要な特徴は、前縁30がオゾン多孔分散管24および過酸化水素多孔分散管26の双方に垂直に、強力混合 / 反応ゾーン16の直径の半分の高さに位置することである。オゾン多孔分散管24および過酸化水素多孔分散管26に関する前縁30のこの空間的方向が、オゾンの可溶化を最大にし、汚水流中のオゾンおよび過酸化水素双方の濃度の均一性を最大にする。これは第1のオゾンオリフィス24aより注入されるオゾンおよび第1の過酸化水素オリフィス26aより注入される過酸化水素が強力混合 / 反応ゾーン16の一方の相に入るが、第2のオゾンオリフィス24bより注入されるオゾンおよび第2の過酸化水素オリフィス26bより注入される過酸化水素が強力混合 / 反応ゾーン16の他方の相に入るためである。

【 0 0 5 4 】

1000ガロン / 分 (3785 L/分)容量モデルの典型的な強力混合 / 反応ゾーン16は、静置ミキサー、the Chemineer, Inc. Model 8KJS8を使用する。このモデルは直径8" (0.2 m)、長さ8' (2.44m)、および流量1000ガロン / 分 (3785 L/分)を有する。強力混合ゾーンにわたる圧力低下は4psig(128.9 kPa)である。この実施形態を用いれば、水流へ注入される99.5%を超えるオゾンが最終的に污水に可溶化される。

【 0 0 5 5 】

本発明の第1の実施形態の6ガロン / 分 (22.7 L/分)容量モデルの強力混合 / 反応ゾーン16

10

20

30

40

50

は、直径3/4"(1.87 cm)、長さ8"(0.2 m)、および流量6ガロン / 分(22.7 L/分)を有する静置ミキサーを使用する。この小容量モデルの注入口は、1つの過酸化水素オリフィスのみを含み、このオリフィスはほぼ高さ3/8"(0.95 cm)に位置する。

【 0 0 5 6 】

前記のように強力混合を必要とする場合、典型的には汚水は、約0.1～10ppmの重量濃度のオゾンおよび約0.1～70ppmの重量濃度の過酸化水素を含む。

【 0 0 5 7 】

C . 反応

CODのある種類は、非常に酸化を受けやすく、実質的に強力混合の終了時にはすでに酸化されていよう。しかし、CODの他のタイプはより抗酸化性であり、それゆえ水中に存在する酸化種に曝す時間をさらに必要とする。そのため、強力混合 / 反応ゾーン16の後の部分は、酸化が起こっている間、その混合物を加圧下で保持するだけの領域を含んでいよう。

10

【 0 0 5 8 】

強力混合 / 反応ゾーン16の $O_3/H_2O_2/H_2O$ 混合物の全滞留時間は、その混合物に存在するほとんどすべてオゾンを消費するに必要な時間である。滞留時間は1～30秒の間であることが適当であり、好ましくは2～10秒の間である。

【 0 0 5 9 】

図7は、強力混合 / 反応ゾーン16の滞留時間に対する本発明の第1の実施形態の一段階浄化装置で処理される水中のオゾンおよびトリクロロエチレン双方のモル濃度のlogを示す。

図7は、 $H_2O_2:O_3$ 初期モル比0.5を用いて、90%を超えるトリクロロエチレン(TCE) (1800ppb～98ppb) が30秒の間に酸化されることを示す。

20

【 0 0 6 0 】

比較として、GlazeおよびKangは、彼らの従来の酸化系において、この同じ時間内でTCEの10～20%のみの酸化を報告している。

【 0 0 6 1 】

強力混合間および直後にオゾンは過酸化水素と反応し、汚水流に存在するオゾン濃度が急速に低下する。しかし、反応(1)に関して前記に記載されるように、汚水流に存在する過剰な残留オゾンはまた臭化物と反応して、次亜臭素酸塩を生じ得る。このように、臭素酸塩の形成を確実に最小にするため、強力混合 / 反応ゾーン16に存在する残留オゾン量をモニターし、酸化調整手段20により調整する。

30

【 0 0 6 2 】

特に、酸化調整手段20は、強力混合の後、強力混合 / 反応ゾーン16に存在するオゾン濃度を分析し、オゾン源8および過酸化水素源10より注入口14に供給されるオゾンおよび / または過酸化水素量を調整することにより、1.0ppmあるいはそれより低い残留オゾン濃度を維持する。1.0ppmあるいはそれより低い残留オゾン濃度を維持することにより、臭素酸塩濃度が20ppb未満、好ましくは10ppb未満に維持される。

【 0 0 6 3 】

5 . 多段階酸化

強力混合 / 反応ゾーン16の時間の滞留後、その水は流出パイプ32より、強力混合 / 反応ステージ6を出る。浄化系2の特殊な利用により、流出パイプ32は浄化系2から、あるいは粒状活性炭カラムなどの酸化後処理、またはさらなる強力混合 / 反応ステージのいずれかへと導いてよい。

40

【 0 0 6 4 】

一連の強力混合 / 反応ステージの汚水を処理することにより、多くの重要な利点を提供される。第1に、多段階酸化は一段階法と比較すると、浄化の各工程でより少量のオゾンしか導入されない。各工程で導入されるオゾン濃度を少なくできれば、オゾンの廃棄量が少なくなり、本発明の多段階浄化法および装置はより効率的かつ経済的に運転できるようになる。

【 0 0 6 5 】

第二の利点は、臭素酸塩の低レベルの産生にある。多段階浄化法の各工程では少量のオゾ

50

ンしか導入されないので、少量の残留オゾンしか残らず、各工程で臭化物と反応して望ましくない次亜臭素酸塩を生ずる残留オゾンは少ししか残らない。このように、残留オゾンレベルの低下は、臭素酸塩の形成を抑制する働きをする。

【 0 0 6 6 】

第3の利点は、本発明の多段階処理で破壊される汚染物質は、同一量のオキシダントを汚水流に導入する一段階法によるものよりも多いことである。このことは図8に最もよく例示されている。

【 0 0 6 7 】

図8は本発明の第1の実施形態の1000GPM容量モデルに従う一段階および二段階浄化系のVOC破壊率%と臭素酸塩の形成を比較している。一段階法では、オゾン0.875ppmを1つのインジェクターにより注入した。二段階法では、オゾン0.375ppmを各々のインジェクターにより注入した。

10

【 0 0 6 8 】

図8は、二段階法が一段階法のもの(約19%)より有意に高いVOC破壊率%(約34%)に達したことを示している。さらに、二段階法は一段階法(約20ppb)より有意に少ない臭素酸塩(約5ppb)しか生じなかった。そのうえ、二段階法は一段階系(0.875ppm)より少ない全オゾン(0.75ppm)しか消費しなかった。

【 0 0 6 9 】

前記のように、本発明の多段階法はほとんどすべての点で一段階酸化より優れている。しかし、使用される強力混合 / 反応ステージの総数は、水中に存在する特定のCODおよび要

20

【 0 0 7 0 】

6 . 過酸化水素の「最前部」注入

図9は、本発明の第2の実施形態に従う、多段階水質浄化系の装置の図を示している。浄化系200は汚水源204からの汚水を受け取る。浄化系200は、過酸化水素源210、1つの過酸化水素注入口211、少なくとも2つの強力混合 / 反応ステージ206、オゾン源208、および所望により酸化後処理エリア212を含む。

【 0 0 7 1 】

図9に示される本発明の第2の実施形態は、オゾンが注入される第1の強力混合 / 反応ステージ206の上流の1つの「最前部」注入で過酸化水素が過酸化水素源204から汚水に導入されることを除き、第1の実施形態と同じである。すなわち、強力混合 / 反応ステージ206で、いずれのオゾンもその水に注入される前に、過酸化水素すべてが注入される。

30

【 0 0 7 2 】

下記表1では、「最前部」浄化とともに強力混合 / 反応ステージを使用する、VOC汚染物質1,4ジオキサンおよびメチルt-ブチルエーテル(MTBE)レベルへの効果を示すデータを挙げている。表1のデータは、本発明の小容量系を使用する、流量10GPMの9段階「最前部」浄化系で得られた。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

「最前部」、9段階系を使用する 1,4 ジオキサンと MTBE レベルの低下

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ;

示される他のすべての濃度は ppb ;

1*(pH=7.70)を除き、すべて pH=7.75 で実施する。)

試験	汚染物質	H_2O_2 注入		O_3 注入		汚染物質濃度				
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ モル比	注入した 全 H_2O_2	ステージ 当たり の O_3 注入	注入し た全 O_3	初期	ステージ 1 後	ステージ 3 後	ステージ 6 後	最終
1*	1,4 ジオキサン	4.01	7.82	0.30	2.76	38	32	19	8.2	4.7
2	1,4 ジオキサン	4.23	8.13	0.30	2.71	80	59	33	10	5.6
3	MTBE	4.24	8.05	0.30	2.68	311.9	275.9	194.8	94.8	42
4	MTBE	3.24	8.05	0.40	3.51	311.9	N/A	N/A	N/A	30.3
5	MTBE	4.22	8.42	0.30	2.82	175	N/A	N/A	N/A	17.1

【 0 0 7 4 】

表1は、「最前部」系により達成される重要な浄化効果を示している。特に、前期試験のいくつかは、初期レベルの90%を超えて低下した浄化を示している。

【 0 0 7 5 】

表2および3は、9段階「最前部」浄化系を使用する、VOC汚染物質、PCE、TCE、 C_6H_6 、 C_7H_8 、 C_8H_{10} 、キシレン、およびMTBEレベルへの効果を示す。表2は、小容量強力混合 / 反応ステージを流量3GPM(11.36 L/分)で使用する、浄化のデータを示している。表3は、小容量強力混合 / 反応ステージを流量10GPM(37.85 L/分)で使用する、浄化のデータを示している。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

VOC 汚染レベルの低下

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 特に断りのない限り、示される他のすべての濃度は ppb ; pH=7.40 ; 流量=3GPM ; 全初期[VOC]=17.2ppm ; 全

$[\text{O}_3]=88.8\text{ppm}$; $[\text{O}_3]=7.00\%\text{v/v}$)

汚染物質濃度																		
				ステージ 4 後														
試験 #	時間	H ₂ O ₂ ppm	H ₂ O ₂ :O ₃ モル比	開始														
				PCE	TCE	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	xylene	MTBE	Br	PCE	TCE	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	xylene	MTBE
1	17:15	188.7	3	321	268	394	870	2330	3020	6460	159	26.5	7.7	<0.5	1.3	<0.5	<0.5	1500
2	19:15	188.7	3	316	271	<10	6370	Not Added	Not Added	5630	NA	28.3	6.1	<0.5	4.7	<0.5	<0.5	1140
3	19:40	125.8	2	321	278	<10	6970	Not Added	Not Added	5580	NA	27	6.5	<0.5	70.6	<0.5	<0.5	636
4	20:15	62.9	1	373	294	<10	6140	Not Added	Not Added	4480	NA	13.4	2.2	<0.5	26.7	<0.5	<0.5	372

		汚染物質濃度									
試験 #	時間	H_2O_2 ppm	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ モル比	最終							
				PCE	TCE	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	キシレン	MTBE	
1	17:15	188.7	3	2.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	69.9	
2	19:15	188.7	3	3	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	58.3	
3	19:40	125.8	2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	61.2	
4	20:15	62.9	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	66.4	

【 0 0 7 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

50

VOC 汚染レベルの低下

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 示される汚染濃度は ppb ; "NP"は不在を示し ; "NS"はサンプルなしを示す ; 流量=10GPM)

汚染物質濃度																						
試験 #	時間	pH	全 [VOC]	H ₂ O ₂ :O ₃ モル比	全 H ₂ O ₂	[O3] %	Total O ₃	初期							スージン 4 後							
								PCE	TCE	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	キシ レン	MTBE	PCE	TCE	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	キシ レン	MTBE	
1	16:55	7.49	8.1	2	52.9	6.00	44.4	178	174	< 5	1640	NP	NP	2350	30.6	40	<2.5	16	NP	NP	NP	383
2	17:20	7.43	8.1	1.95	31.5	3.04	22.2	166	174	< 5	1470	NP	NP	2190	58	75.6	<2.5	31.8	NP	NP	NP	951
3	18:15	7.40	4.05	2	31.5	3.03	22.2	181	180	113	942	NP	NP	723	37	5.1	<0.5	<0.5	NP	NP	NP	277
4	18:30	7.42	4.84	1.25	32.1	4.84	36.3	186	191	85.8	872	NP	NP	966	10.7	<0.5	<0.5	<0.5	NP	NP	NP	81.9

汚染物質濃度															
最終															
試験 #	時間	pH	全 [VOC]	H ₂ O ₂ /O ₃ モル比	全 H ₂ O ₂	[O3] v/v %	Total O ₃	PCE	TCE	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	キシ レン	MTBE	H ₂ O ₂
1	16:55	7.49	8.1	2	52.9	6.00	44.4	0.75	<0.5	<0.5	<0.5	NP	NP	15.1	40
2	17:20	7.43	8.1	1.95	31.5	3.04	22.2	8.75	<0.5	<0.5	<0.5	NP	NP	164	18.8
3	18:15	7.40	4.05	2	31.5	3.03	22.2	1.6	<0.5	<0.5	0.8	NP	NP	10.7	19.3
4	18:30	7.42	4.84	1.25	32.1	4.84	36.3	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	NP	NP	<5	NS

【 0 0 7 8 】

7. 「同時」および「最前部」 H_2O_2 注入の比較

表4Aおよび4Bは、図3と関連して考察される本発明の第1の実施形態の「同時」過酸化水素注入、および図9と関連して考察される本発明の第2の実施形態の「最前部」過酸化水素注入についての水中のPCE破壊を比較している。「同時」系は、多段階についてのオゾンと同じ回数で過酸化水素の全量を注入した。「最前部」系は、オゾンが注入される強力混合/反応ステージの最初の上流の単一位置で等量の過酸化水素を注入した。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

表4Aは、大容量強力混合 / 反応ステージを使用する、3段階系についての「同時」および「最前部」注入を使用するPCE破壊を比較している。表4Bは、小容量強力混合 / 反応ステージを使用する、9段階系についての「同時」および「最前部」注入を使用するPCE破壊を比較している。

【 0 0 8 0 】

【 表 4 A 】

PCE の「同時」対「最前部」浄化

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 示される他のすべての濃度は ppb ; 水流量=1000GPM)

試験	H_2O_2 注入モード	H_2O_2 注入		O_3 注入		濃度				
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ モル比	添加 した全 H_2O_2	各ステー ジの O_3 注入	添加し た全 O_3	初期 [PCE]	最終 [PCE]	初期 [Br]	最終 [Br]	最終 [BrO ₃]
1	同時	3.85	6.97	0.85	2.56	770	350	148	140	25
2	同時	1.93	1.97	0.90	2.69	680	180	210	128	70
3	最前部	4.13	7.88	0.90	2.69	697	174	229	210	12
4	最前部	4.03	7.99	0.93	2.82	661	129	216	207	13

【 0 0 8 1 】

【 表 4 B 】

PCE の「同時」対「最前部」浄化

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 示される他のすべての濃度は ppb ; 水流量=5.0GPM)

試験	H_2O_2 注入モード	pH	H_2O_2 注入		O_3 注入		濃度				
			$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ モル比	添加 した全 H_2O_2	各ステー ジの O_3 注入	添加し た全 O_3	初期 [PCE]	最終 [PCE]	初期 [Br]	最終 [Br]	最終 [BrO ₃]
1	同時	7.75	2.48	10.27	0.40	5.85	209	7.2	152	137	24
2	同時	7.40	2.2	7.81	0.25	8.54	194	16	155	128	42
3	最前部	7.40	2.55	7.91	0.25	4.38	209	13	152	143	12
4	最前部	7.76	2.25	10.57	0.40*	6.25	192	9.2	155	143	13

*工程 1~6 は 0.40ppm O_3 注入 ; 工程 6~9 は 0.25ppm O_3 注入

【 0 0 8 2 】

表4Aおよび表4Bは、過酸化水素の「最前部」注入では、実質的に少量の臭素酸塩しか生じないことを示している。表4Aにおいて、試験2および3は、同じ全 O_3 量(2.69ppm)を注入したが、「最前部」過酸化水素注入を使用した最終臭素酸塩濃度は、「同時」配置(12ppb対70ppb)により生ずる臭素酸塩濃度の20%未満であった。さらに、試験1および4では、オゾン2.82ppmの「最前部」注入により生じる臭素酸塩は、全オゾン2.56ppm(13ppb対25ppb)の「同時」注入により生じる臭素酸塩の約50%であった。

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

表4Bのデータは、この結論を支持するものである。特に、比較あるいは試験1および4は、少量の O_3 (5.85ppm)の「同時」注入から、多量の O_3 (6.25ppm)の「最前部」注入からより多くの臭素酸塩が生じたことを示している。

【0084】

8. $H_2O_2:O_3$ モル比の変化

他の研究では $H_2O_2:O_3$ モル比と汚染物質の破壊および臭素酸塩の形成の相互関係を示している。例えば、最近の研究では、Karimi、ら、AWWA Journal, Vol.89, No.7, 41-53(1997)は、 $H_2O_2:O_3$ モル比と0.5~0.6間に $H_2O_2:O_3$ 最大を有する曲線で表される汚染物質の破壊率%の関係を報告している。Karimiらは、比率の0.38までの低下により臭素酸塩の形成が増加する場合、 $H_2O_2:O_3$ モル比0.6で臭素酸塩の形成レベルが最も低いことをもまた報告している。

10

【0085】

図10は、大容量強力混合/反応ステージを使用する、3段階「同時」浄化法における、 $H_2O_2:O_3$ の全モル比に対する揮発性有機汚染物質の破壊率%をプロットしたものである。図10では、オゾンを経過強力混合/反応ステージにおいて、0.57ppm~0.86ppmの間の濃度で導入した。Karimi、らとの対比において著しくは、図10は、 $H_2O_2:O_3$ の全モル比を少なくとも2.5まで高める場合の汚染物質の破壊の増大を示している。

【0086】

図11は、小容量強力混合/反応ステージを使用する、「同時」浄化法における、過酸化水素：オゾンの全モル比に対する揮発性有機汚染物質の破壊率%を示している。この実施形態では、オゾンを経過強力混合/反応ステージにおいて、1.70ppm~1.88ppmの間の濃度で導入する。図11の考察により、 $H_2O_2:O_3$ の全モル比を約2.5まで高めることで、実質的に揮発性有機汚染物質の破壊が増大することが確認される。

20

【0087】

図12は、大容量強力混合/反応ステージを使用する、3段階「同時」浄化法における、オゾンの注入が1.75~2.6ppmの間の初期オゾン濃度となる場合の $H_2O_2:O_3$ の全モル比に対する臭素酸塩濃度を示している。図12は、 $H_2O_2:O_3$ の全モル比を3.5まで高めることで、臭素酸塩の形成をKarimiらにより報告されるものより、低いレベルまで減少させることを示している。

【0088】

30

9. pHの変化

汚水のpHは、VOC'sの酸化および臭素酸塩の形成の双方に重大な影響を及ぼす。表5は、6段階「同時」浄化系における、pHの変化によるPCEの酸化への影響を示している。

【0089】

【表5】

「同時」6段階系における、pHの変化によるPCE酸化への影響

(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 示される他のすべての濃度は ppb ; 添加した全 $H_2O_2=6ppm$; $H_2O_2:O_3$ モル比=2)

40

試験	pH	初期 [PCE]	ステージ1後の [PCE]	ステージ3後の [PCE]	ステージ6後の [PCE]
1	6.5	162	115	56	<0.5
2	7.4	159	145	35	3.4
3	8.5	159	157	67	16

50

【 0 0 9 0 】

表5に示されるデータは、汚水のpHを、過酸化水素注入口の上流で、硫酸あるいは水酸化ナトリウムのいずれかで調整することにより集めた。表5を再考すると、低いpHでは多くの臭素酸塩が生ずるが、PCEはまた検出可能なレベル以下まで酸化されることを認識することが重要である。このことは、低いpHにおいては、PCEの酸化を完了するに必要なオゾンが少なく、その結果、各工程で導入され得るオゾンが少なく、臭素酸塩の形成を最小にしていることを意味している。

【 0 0 9 1 】

表6はまた、pHの変化によるPCEの酸化への影響を考察している。

過酸化水素の「最前部」注入を使用する浄化系、次いで18の強力混合 / 反応ステージにおける酸化の結果を示している。装置は、第2の実施形態の小容量強力混合 / 反応ステージを流量5.5GPM(20.82 L/分)で使用した。表6の結果では、低pHにおいてPCE汚染物質の酸化に必要なオゾンが少ないことが確認される。

【 0 0 9 2 】

【表 6】

「最前部」18段階系における、pHの変化によるPCE酸化への影響
(示される H_2O_2 および O_3 濃度は ppm ; 示される他のすべての濃度は ppb)

試験	pH	H ₂ O ₂ 注入		オゾン注入		濃度				
		添加した全 H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃ モル比	工程当たりのオゾン注入	添加した全 H ₂ O ₂	初期 [PCE]	最終 [PCE]	初期 [Br]	最終 [Br]	最終 [BrO ₃]
1	6.53	8.5	2.11	0.18	5.69	212	26.3	149	144	<5.0
2	7.03	10.5	2.27	0.2	6.53	212	29.6	149	146	6.6
3	7.38	11.9	2.14	0.24	7.84	212	30.3	149	146	<5.0

【 0 0 9 3 】

表6を再考する際に、記載された各pHで生ずる臭素酸塩量は、表4に示される3段階「同時」配置により生ずる臭素酸塩量より実質的に少ないことに注目することが重要である。この結果は、同じオゾンの全量でも3段階よりも18段階にわたって添加した方が、各工程に存在する過剰なオゾン量が実質的に少なくなるという事実によるものである。

【 0 0 9 4 】

図13はpHに対するPCE汚染物質を初期濃度200ppbから3ppbまで減ずるのに要したオゾン量を示している。図13のデータポイントは、小容量強力混合 / 反応ステージを流量5.5GPMで使用する、9段階「最前部」浄化系より得られた。

【 0 0 9 5 】

図13は、PCEの所与の初期濃度を排除するのに要するオゾン全量はpHの低下により減少することを示している。さらに、かかる低pHで浄化を達成するのに要するオゾンが少ないため、これらの条件下での臭素酸塩の形成は少ないと考えられる。

【 0 0 9 6 】

10 . 酸化後処理

前記の浄化系は、単独で用いてもよいし、あるいは様々な酸化後処理と併用してもよい。

【 0 0 9 7 】

本発明によるCODの迅速かつ完全な酸化で、いずれの酸化後処理の必要も完全に排除し得る使用方法がある。対応する材料を節約すれば本発明の方法および装置のさらなる利点となる。しかし、酸化後処理を完全になくしてよいかどうかは、最終的に水流に存在する個々のCODの性質および望まれる最終的な水質による。

【 0 0 9 8 】

さらなる酸化後処理を用いて汚染物質を改善し得る他の使用法がある。図3は、かかる酸化後処理エリア12とともに浄化系6の使用を示している。

【 0 0 9 9 】

汚水の酸化後処理の一例としては、その水を粒状活性炭に通すことがある。粒状活性炭(GAC)は、そのサイズに対して巨大な表面積を有する固体材料である。GACが示す大きな表面積により、この材料が、水流からそれらを除去する様々な物質と結合する。異なる種類のGACは、有効表面積のような要因、およびGACを生成する原料により互いに異なる。

【 0 1 0 0 】

オゾンおよび過酸化水素の注入および強力混合、次いでGACに通すことにより、特に抗酸化性のある汚染物質を除去し得ることがわかってきた。この方法で、特に臭素酸塩および過塩素酸塩が除去されよう。

10

【 0 1 0 1 】

図14は、汚水流に存在する過塩素酸塩および臭素酸塩がAOP処理により、次いで粒状活性炭に通すことにより除去される、パイロットプラント設計処理装置の配置を示している。水は、水溜め1411から導管1412を通して混合および反応系1413へポンプで汲み出した。オゾンおよび過酸化水素の両方を、酸化混合および反応系1413内の水流へ導入した。

【 0 1 0 2 】

次いで、混合および反応系1413を出る水は、2つの流れに分けた。各流れは、分離したリードGACベッド1414および1415ならびにラグGACベッド1416および1417に通した。GACベッド1414、1415、1416、および1417は、Northwest Carbon of Red Bluff, California製のSP18 GACを含んだ。酸化後処理の後、水流を再び合流させ2,000,000ガロン(7570.8 m³)の水溜め1418に蓄えた。

20

【 0 1 0 3 】

パイロットプラント設計処理装置1410は次のサンプルポイントを含んだ：
サンプル

ポイント	位置
1419	水溜め1411
1420	反応系1413の後
1421	リードGACベッド1414の中間地点
1422	リードGACベッド1415の中間地点
1423	リードGACベッド1414の流出水
1424	リードGACベッド1415の流出水
1425	ラグGACベッド1416および1417の流出水

30

本発明を使用する過塩素酸塩および臭素酸塩の除去は、下記で詳細に論じる。

【 0 1 0 4 】

A．過塩素酸塩の除去

過塩素酸アンモニウム(NH₄⁺ClO₄⁻)の形の過塩素酸塩(ClO₄⁻)は、ロケット燃料の製造に広く使用されている。地下水供給源の過塩素酸塩汚染は、航空宇宙産業の製造現場で貯蔵される過塩素酸アンモニウムの漏出と関連する。希釈溶液では、過塩素酸塩は不活性イオンであり、発火または爆発の危険はない。しかし残念ながら、この不活性特性により、地下水帯水層に入り込んだ希釈過塩素酸塩が周辺環境で完全に分解されずに残留してしまう。

40

【 0 1 0 5 】

最近では過塩素酸塩の摂取に関する健康への悪影響が報告されている。過塩素酸塩の摂取に伴う第1の健康への害としては、甲状腺機能低下症がある。過塩素酸塩は十分な濃度において周囲のヨウ素を吸収し、甲状腺ホルモンを生ずる甲状腺の能力を妨げる可能性があることが観察された。ヨウ素の摂取を阻害する能力のため、過塩素酸塩は実際に甲状腺機能低下症の治療に用いられる。

【 0 1 0 6 】

50

過塩素酸塩暴露により引き起こされる人間の健康への害に基づいて、California Department of Health Servicesは、過塩素酸塩の18ppbにおける暫定的な限界水準を設けた。(California Department of Health Services Division of Drinking Water Program Perchlorate in Drinking Water Basis of DHS' Provisional Action Level May 1997, DHS Publ., 1997)。飲料水を汚染する過塩素酸塩に関連する健康危険はごく最近認識されてきたため、この汚染物質の水からの有効な大量除去についての既存の方法はない。

【0107】

過塩素酸塩により汚染される地下水は、本発明の1つの実施形態の装置により処理された。表7は、この処理の結果を示している。

【0108】

【表7】

試験設計装置の様々なサンプルポイントにおける過塩素酸塩濃度(ppb)

(“N/A”は有効でないデータを意味し;“ND”は検出可能なレベル以下を意味する)

系を通る H ₂ O ₂ 容量 (M ガロン)	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425
80	64	64	16	N/A	45	10	17
120	66	66	12	N/A	39	9	17
158	68	68	11	N/A	36	9	16
235	65	N/A	16	19	42	13	24
392	73	ND	12	12	33	13	20
761	N/A	N/A	14	9.9	25	7.8	10
1654	72	N/A	12	8.2	23	8.2	9.5

【0109】

表7は、パイロットプラント配置1410の1425を通る、サンプルポイント1419における過塩素酸塩濃度の有意な低下を示している。全体的な過塩素酸塩の減少が、水溜め供給サンプルポイント1419および合流ラグGACベッド押出しサンプルポイント1425の間で観察された。

【0110】

表7はまた、中間地点サンプルポイント1421および1422、とリードGACベッド1414および1415の流出サンプルポイント1423および1424における過塩素酸塩濃度の興味深い差異を示している。これにより、過塩素酸塩の除去はおそらくリードGACベッドの初めに迅速に起こっており、リードGACベッドの底半分でカーボンで過塩素酸塩が飽和しているのが示された。このような飽和は、顕著な過塩素酸塩汚染を有することが十分に知られている別のものからの水の処理のためのベッド1414、1415、1416、および1417でカーボンが先立って使用されたことによるものであろう。リードGACベッド14および15双方の流出における過塩素酸塩濃度が、他の汚染された水溜めによる試験の間に、過塩素酸塩で飽和されたカーボンの再生を示す時間を短縮させるという事実が、この結論を裏付けている。GACベッド1414、1415、1416、および1417による過塩素酸塩が除去されたのは予期しない結果である。60 ppbの過塩素酸塩を含み、850gpmで流れる水溜め、および6ppbの過塩素酸塩を有する水溜めの6日間の運転に基づくと、過塩素酸塩3.31ポンドは、カーボン40,000ポンドにより除

去され、カーボンベッドにおいて過塩素酸塩濃度83ppmとなる。

【0111】

B．臭素酸塩の除去

臭化物イオン(Br^-)は偏在している。飲料水源の臭化物イオン濃度は、約 $250\mu\text{g/L}$ である。水源の臭化物イオンの存在により、ある条件下で臭素酸イオン(BrO_3^-)により汚染された水流が生じる可能性がある。

【0112】

臭素酸塩は最近、米国環境保護局により発癌性物質と認められ、最大許容レベルを10ppbとした。前記に詳細に考察されるように、臭化物からの臭素酸塩の形成は、臭化物イオンを含む水をAOP法に見られるような高い酸化条件へ暴露することによる副産物であろう。そのため、臭素酸塩を除去する酸化後処理は非常に望ましい。

10

【0113】

表8は、臭素酸塩で汚染された水流を図14で示されるGACベッドに通すことによる結果を示している。

【0114】

【表8】

パイロット設計装置の様々なサンプルポイントにおける Br および BrO_3 濃度 (ppb)

20

(“ND”は検出可能限界以下を意味する)

データ	1419 における [Br]	1419 における [BrO ₃]	1420 における [Br]	1420 における [BrO ₃]	1425 における [Br]	1425 における [BrO ₃]
7/21/97	169	ND	127	63	164	ND
7/28/97	185	ND	127	70	184	ND
8/7/97	220	ND	127	65	211	ND
8/18/97	203	ND	162	88	245	ND

30

【0115】

推測されるように、水溜め1411から酸化混合および反応系1413に入る水は、検出可能な量の臭素酸塩はないが、測定可能な濃度(約200ppb)の臭化物イオンを含んでいた。酸化混合および反応系1413内で、高い酸化条件に暴露した後、その水は実濃度の臭素酸塩を含み、臭化物イオンのレベルを低下させ、臭化物の臭素酸塩への変化を示していた。

【0116】

しかし、この水をGACベッドに通した後、臭素酸塩濃度は、再び検出可能レベル以下まで下がったが、臭化物イオン濃度はほぼ最初のレベルに回復した。これは、酸化処理中に生じた臭素酸塩は、その後GACベッドにより後戻り変換された、あるいは最初の臭化物イオン濃度近くにあった。

40

【0117】

表7および8で前記に示されるGACベッドにより、過塩素酸塩および臭素酸塩が除去されることは予期しない結果である。この除去のメカニズムは、現時点では知られていないが、GACベッドのカーボンの活性化に関連すると考えられよう。

【0118】

11．結論

前記の方法および装置が、本発明にの水質浄化装置および系の特殊な実施形態を示しているにすぎないことを認識することが重要である。例えば：1)強力混合/反応ステージの総数；2)その系内で保持される圧力；3)各工程内の強力混合/反応ゾーンの容量；4)酸化剤

50

の導入順序；5)使用する強力ミキサーのタイプ；および6)導入する酸化剤の濃度はそれぞれ、汚染物質の破壊が最適であり、かつ本発明の範囲内にあるよう、前記に開示されるように様々であってよい。

【0119】

前記の浄化法および装置が有用であるのは、汚水流中のVOC'sを排除するからというだけでなく、本発明は他の汚染物質の形成を除去するためにもまた有用であることを認識することが重要である。例えば、本発明の浄化は、微生物の形態である生物学的汚染を排除し得る。

従って、請求の範囲が本発明の範囲を定義し、それによってこれらの請求の範囲内の方法および構造、ならびにそれらと同等のものを含めようと意図するものである。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の酸化浄化法に関して気相中10%(v)濃度のオゾンに基づき、全圧に対し、水に溶解したオゾン濃度をプロットしたものである。

【図2】 従来の酸化浄化についての気相のオゾン濃度に対し、結果として水に溶解したオゾン濃度をプロットしたものである。

【図3】 本発明の第1の実施形態に従う一段階浄化系を示す。

【図4】 本発明の第1の実施形態に従う強力混合／反応ステージを示す。

【図5】 本発明の第1の実施形態に従う注入口を示す。

【図6】 本発明の第1の実施形態に従う強力混合／反応ゾーンの開始部分に対する注入口の方向を示す。

20

【図7】 本発明の第1の実施形態に従う一段階強力混合／反応ステージにおいて、強力混合／反応持続時間に対し、処理される水中のオゾンおよびトリクロロエチレン双方のモル濃度のlogをプロットしたものである。

【図8】 本発明の第1の実施形態に従う一段階および二段階浄化系のVOC破壊率%と臭素酸塩の形成を比較するものである。

【図9】 本発明の第2の実施形態に従う多段階浄化系を示す。

【図10】 初期オゾン濃度が0.57～0.86ppmの間である場合の $H_2O_2:O_3$ のモル比に対する揮発性有機汚染物質の破壊率%を示す図である。

【図11】 初期オゾン濃度が1.70～1.88ppmの間である場合の $H_2O_2:O_3$ のモル比に対し、揮発性有機汚染物質の破壊率%をプロットしたものである。

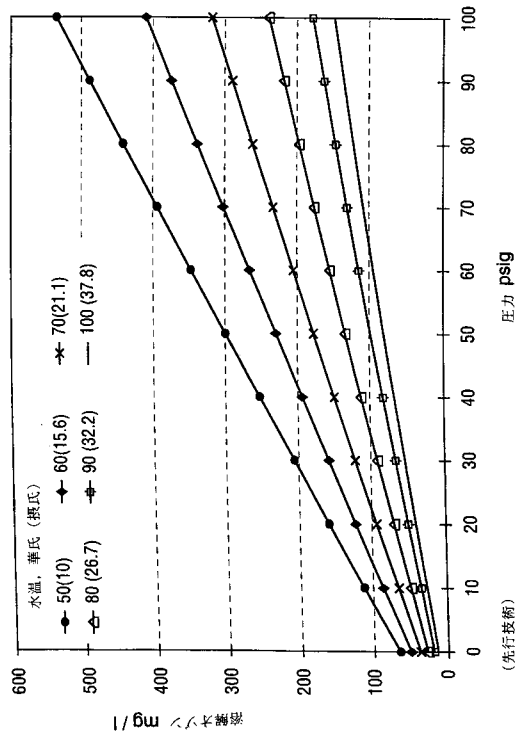
30

【図12】 初期オゾン濃度が1.75～2.6ppmの間である場合の $H_2O_2:O_3$ のモル比に対し、臭素酸塩濃度をプロットしたものである。

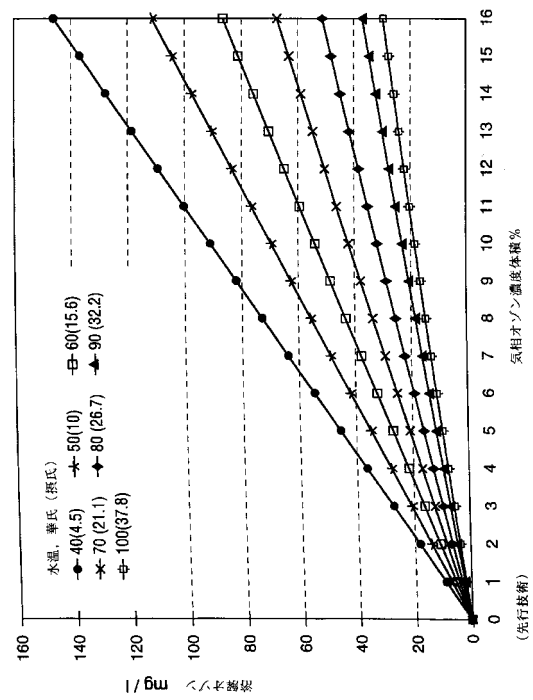
【図13】 pHに対し、ポリクロロエチレン(PCE)汚染物を初期濃度200ppbから3ppbまで減ずるのに要したオゾン量をプロットしたものである。

【図14】 汚水流に存在する過塩素酸塩および臭素酸塩がAOP処理により、次いで粒状活性炭に通すことにより除去される、パイロットプラント設計処理装置の配置を示す。

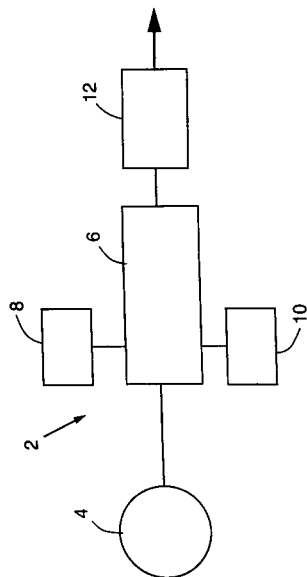
【図 1】



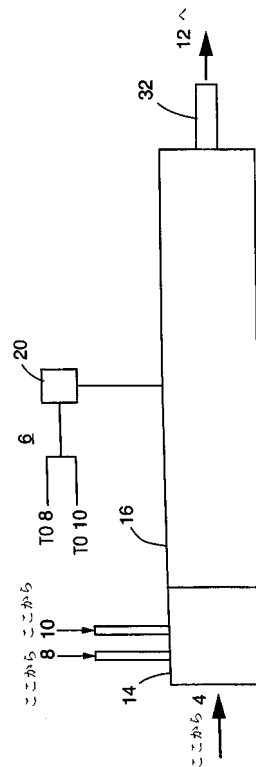
【図 2】



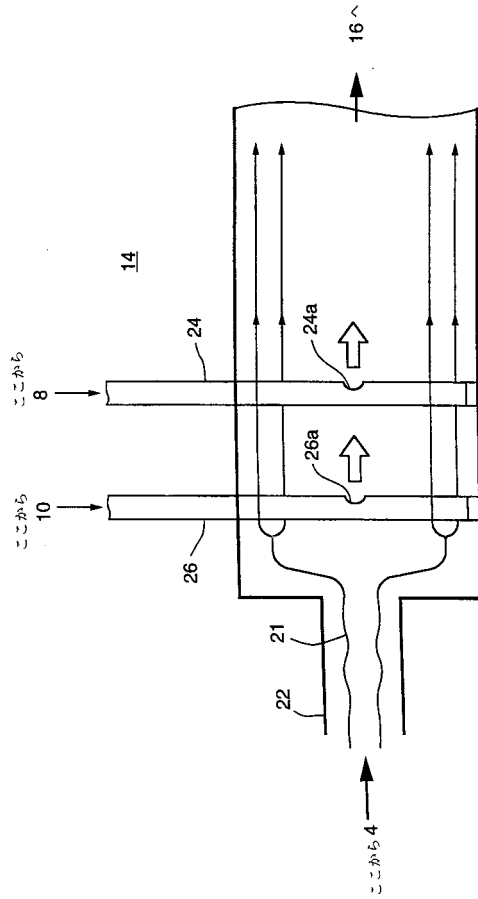
【図 3】



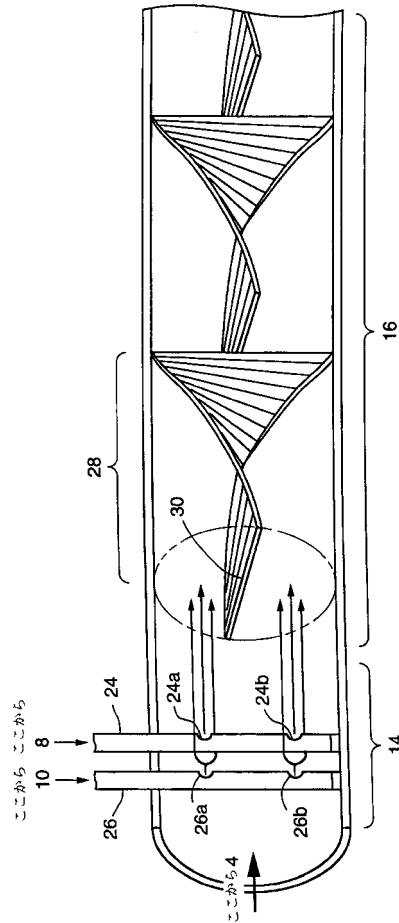
【図 4】



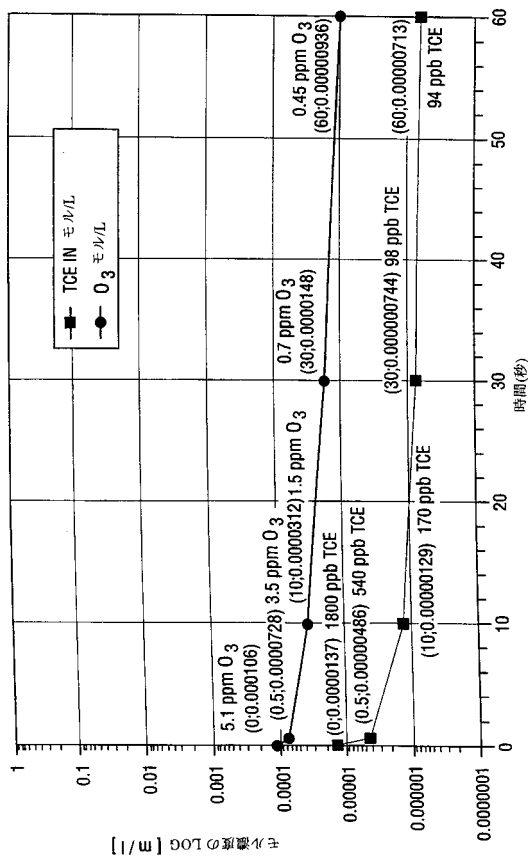
【図 5】



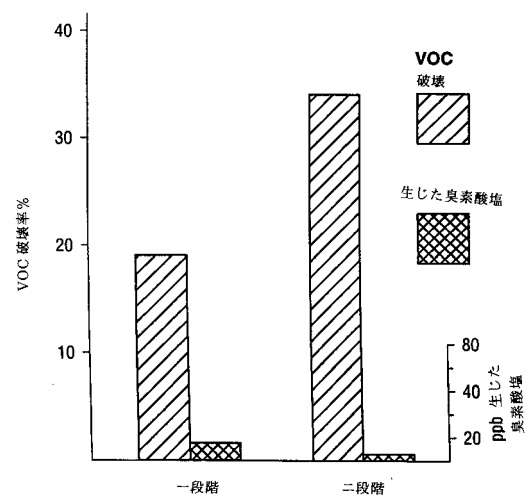
【図 6】



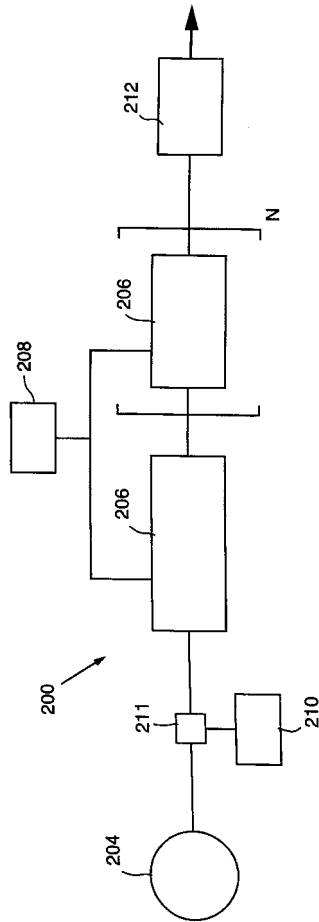
【図 7】



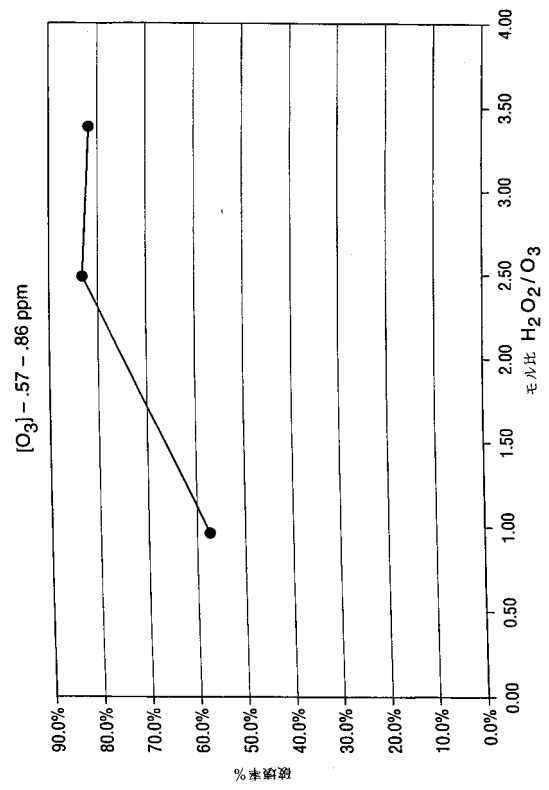
【図 8】



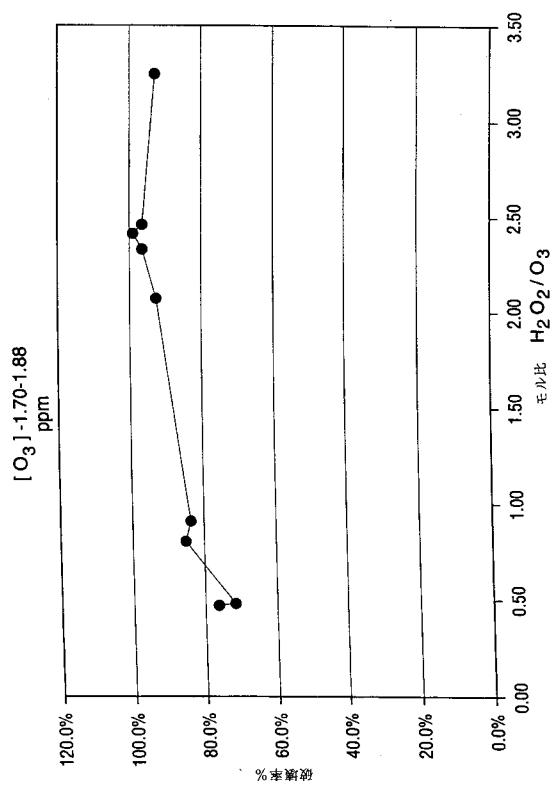
【図 9】



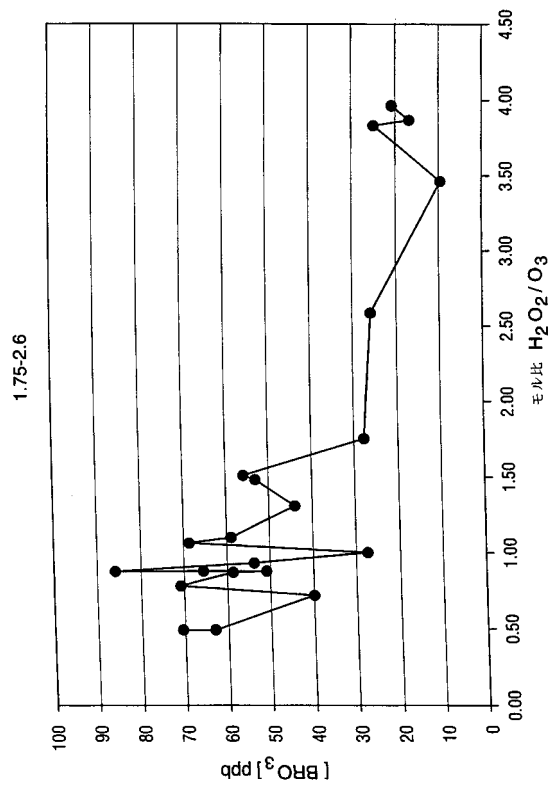
【図 10】



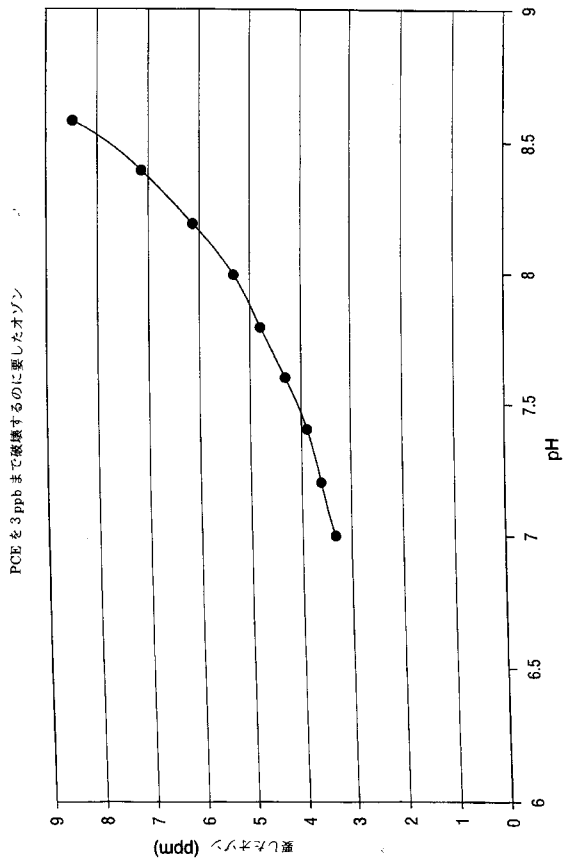
【図 11】



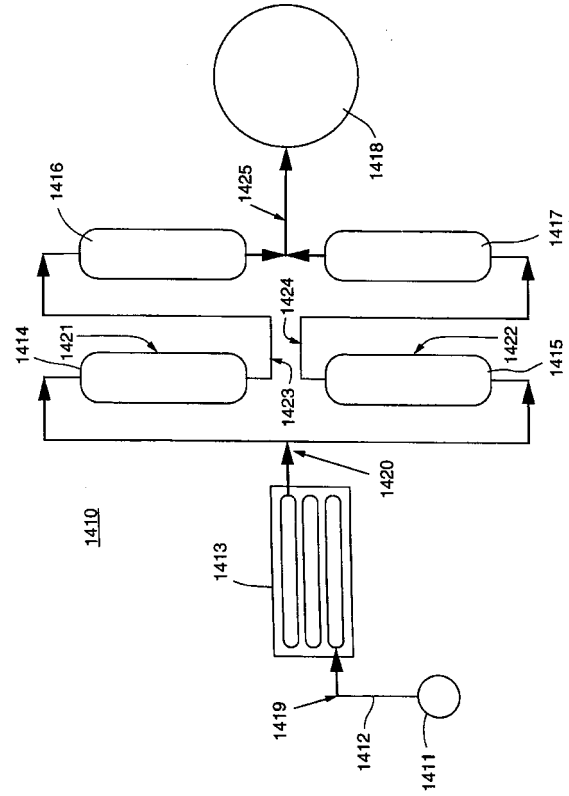
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/061,284

(32)優先日 平成9年10月7日(1997.10.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 08/978,752

(32)優先日 平成9年11月26日(1997.11.26)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 09/129,371

(32)優先日 平成10年8月5日(1998.8.5)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ボーマン, ライド

アメリカ合衆国 9 3 0 2 3 カリフォルニア州, オハイ, クリーク ロード 1 0 9 0 1

(72)発明者 アップルバリー, テリー

アメリカ合衆国 9 4 5 4 9 カリフォルニア州, ラファイアット, ケリー コート 9 8 9

(72)発明者 ガスタフソン, ダグ

アメリカ合衆国 9 4 5 0 9 カリフォルニア州, アンタイオック, ネイミノ コート 1 3 0

審査官 馳平 裕美

(56)参考文献 特表2002-514134(JP, A)

特開平10-076296(JP, A)

特開平04-016221(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/78

B01F 3/04

B01F 5/00

C02F 1/72