

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

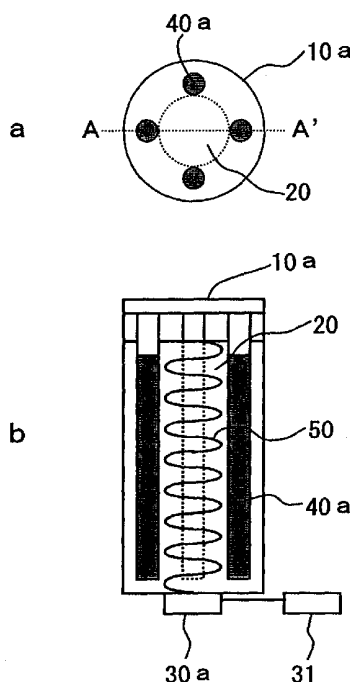
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/079096 A1

- (51) 国際特許分類: C02F 1/32, 1/36, A62D 3/00, B01J 19/10, 19/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03070
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-92353 2001 年 3 月 28 日 (28.03.2001) JP
特願 2001-324766 2001 年 10 月 23 日 (23.10.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県 川崎市川崎区 田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 幸次
- (KAWAKAMI, Kouji) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県 川崎市川崎区 田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 北出 雄二郎 (KITAIDE, Yujiro) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県 川崎市川崎区 田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 修久 (KATO, Nobuhisa) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県 川崎市川崎区 田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 松井 茂 (MATSUI, Shigeru); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座八丁目 1 番 5 号 銀座轟ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DECOMPOSING ENVIRONMENTAL POLLUTANTS

(54) 発明の名称: 環境汚染物質の分解方法及び装置



(57) Abstract: The invention provides a method and device for decomposing environmental pollutants, capable of decomposing organic halogen compounds, etc., which are environmental pollutants in a short time and in large quantities to such a low concentration degree that allows them to be discharged as drainage into a sewage pipe or the like and also capable of decomposing organic substances, nitrogen, phosphorous, etc., which are hard to oxidation-decompose. To a sample solution (20) in a reaction vessel (10a) storing an aqueous solution containing environmental pollutants, a vibrator (30a) placed on the central bottom of the reaction vessel (10a), for example, radiates ultrasonic waves (50), and at the same time, ultraviolet lamps (40a) disposed on the peripheral edge within the reaction vessel (10a) radiate ultraviolet rays. On this occasion, the ultraviolet lamps (40a) are disposed at positions where they substantially do not interfere with the path of travel of ultrasonic waves (50).

WO 02/079096 A1



(57) 要約:

本発明は、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物等について、排水として下水道等に排出可能な低濃度域まで短時間で大量に分解処理でき、更に、酸化分解が困難な有機物、窒素・リン化合物等についても分解できる方法および装置を提供する。

環境汚染物質を含有する水溶液が貯留される反応容器 10 a 内の試料溶液 20 に対し、例えば、反応容器 10 a の中央底部に設けた振動子 30 a から超音波 50 を照射すると同時に、反応容器 10 a 内の周縁に設けた紫外線ランプ 40 a からの紫外線を照射する。この際、超音波 50 の進行経路と実質的に干渉しない位置に紫外線ランプ 40 a を配置する。

明 細 書

環境汚染物質の分解方法及び装置

技術分野

本発明は、環境中の種々の汚染物質を分解、無害化する方法及び装置に関し、更に詳しくは、土壌・地下水や工場廃水等に含まれる有機ハロゲン化合物などの有機溶剤、及び河川水、湖沼等に含まれる有機物、窒素・リン化合物などを、簡便かつ効率的に分解する方法及び装置に関する。

背景技術

有機溶剤のうち特にテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンなどの有機ハロゲン化合物は、油脂等への優れた溶解力を有する洗浄剤として、各種製造業、洗濯業などで使用されてきているが、近年その発ガン性が指摘され、環境への放出が制限されてきている。しかし、大気、公共水域、土壌など環境への有機塩素化合物による汚染は依然解決されていない状況となっており、代替溶剤の使用、あるいは溶剤使用後の無害化処理が求められている。

同様に、フロン、ポリ塩化ビフェニール（PCB）など冷媒や絶縁油として使用されてきたもの、さらにゴミ焼却炉等において塩素化合物の存在下で焼却温度が低温時に生成するダイオキシンなども、有機ハロゲン化合物の一種であり、その毒性と難分解性のため環境中での残留が問題となっている。

上記の多くの有機ハロゲン化合物は揮発性であり、気体として大気中に容易に揮散する。この性質を利用し、汚染された土壌・地下水あるいは工場廃水などに含まれる有機ハロゲン化合物の除去方法としては、エア－通気等を行って曝気処理を行ない大気放散させる方法、及び曝気処理により、気相中に有機ハロゲン化合物を移行させた後、活性炭等の吸着剤で回収し、廃棄物として焼却処分する方法が、コスト、簡便性の点から現在多く実施されている。

しかし、曝気法はそのまま有害物質が大気中に拡散するので大気汚染が生じるという問題がある。また、活性炭吸着法では、単位活性炭量当り、あるいは単位

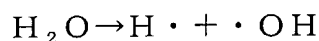
時間当りの吸着量には限界があるので、高濃度の汚染物質を含む廃水処理の場合、交換頻度が上がるためコストが高くなることや汚染物質を十分に低濃度まで吸着できず系外に漏出する可能性があるなどの課題がある。更にいずれの方法も単に汚染物質を移行させるのみであって有害物質自身は化学的には変化しておらず、特に汚染物質を吸着した活性炭を焼却処分する場合は上記猛毒のダイオキシンが生成してしまう可能性があり、上記いずれの方法も問題を生じている。

これを受け、有機ハロゲン化合物等、種々の環境汚染物質を分解して無害化する方法の研究がこれまで盛んに行われており、オゾン、紫外線、電気分解、固体触媒（光触媒が主）、超臨界水などによる単独処理、及びこれらと他方法との組合せ処理、たとえばオゾン＋紫外線、オゾン＋過酸化水素、紫外線＋過酸化水素などの酸化促進処理の方法が多く報告されている。しかしながら、これらの処理方法は、実用化に必要な条件である、(1)安全、簡便、確実であること、(2)2次的有害物質を発生しないこと、(3)低コストであることなどを満足しておらず、より簡便で効率の良い処理方法が望まれている。

一方、水中への超音波照射により上記の揮発性有機ハロゲン化合物を分解する方法が近年研究されている（J. Phys. Chem., 1991, 95, p. 3630-3638等）。この超音波による分解の反応機構は、キャビテーション気泡における熱分解と、キャビテーションにより生成するラジカルとの反応の2種類と推定されている（Environ. Sci. Technol., 1996, 30, p. 1133-1138など）。

すなわち、まず、水中への超音波照射により、音圧を受けた水が正の音圧で圧縮、次いで負圧のサイクルで減圧された際、部分的に水が引きちぎられ、キャビテーション気泡と呼ばれる真空の空洞（例えば、数10kHzの周波数では100μm以下）が形成される。このとき、キャビテーション気泡形成時に、溶液中の揮発性有害物質、例えば有機ハロゲン化合物は気泡内に気化することで入り込む。次に、この気泡は次にくる正の音圧で押しつぶされることにより圧壊し、気泡周囲の水分子が一斉に圧壊した気泡中心を目指して突進し、分子同士が激しく衝突し、瞬間的な断熱圧縮により、数千度、数千気圧レベルの高温・高压状態となる。この際に上記の有機ハロゲン化合物等は、気泡圧縮時に熱分解し、無害な炭酸ガスとハロゲンイオンなどになる。

一方、キャビテーション気泡の生成とともにその近傍で、水分子の熱分解により以下の反応が起こり、HラジカルとOHラジカルが生成する。



このうち、OHラジカルは、表1に示すようにオゾンより酸化力が強い上、反応物質の選択性が低く活性が高いので反応の主体となり、上記の揮発性物質、及びキャビテーション気泡内への気化・侵入が困難なイオン性物質など非揮発性物質を酸化分解し、無害な物質とする。

表 1

酸化剤	反 応	酸化ポテンシャル(V)
フッ素	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2. 8 7
ヒドロキシルラジカル (OHラジカル)	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}$ (酸性側) $\cdot\text{OH} + \text{e} = \text{OH}^-$ (アルカリ性側)	<u>2. 8 0</u> <u>(2. 0 2)</u>
オゾン	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	<u>2. 0 7</u>
過酸化水素	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	<u>1. 7 7</u>
過マンガン酸	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1. 6 7
塩 素	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = \text{Cl}^-$	1. 3 6

そして、この場合、分解速度は照射する超音波の周波数に依存するが、キャビテーション気泡の形成・圧壊、すなわち熱分解及びラジカルによる酸化分解が、数 μ 秒～数10 μ 秒のサイクルで繰り返され、分解が効率良く行われる。

しかしながら、上記従来技術においては、安全で簡便な超音波照射による揮発性有機ハロゲン化合物等の分解が可能であるものの、以下の問題があることから装置として実用化することは困難であった。

すなわち、超音波のみを用いた場合においては、分解対象の揮発性物質が高濃度の場合には、分解速度は大きいものの、分解が進み、残存濃度が低下していくにつれて徐々に分解速度が低下していく。よって分解の効率が下がり、分解に時間がかかるので大量の有害物質を迅速に処理することが困難である。

これは以下のように説明できる。まず、揮発性物質の高濃度域においては、超音波照射により生じるキャビテーション気泡内に、揮発性物質の分子は大量に気

化、移行して、高温、高圧の反応場により迅速に熱分解される。次に分解が進行して中濃度域になると、キャビテーション気泡内に気化・移行する分子が減少し、それを補うような形で気泡周囲の水が気化して水蒸気が気泡内に移行し、水蒸気の熱分解によりOHラジカルが生成する。この領域では、気泡内での分子自身の熱分解と、気泡界面においてOHラジカルによる酸化分解が競争的に生じる。

さらに分解が進行して低濃度域となると、揮発性物質分子は水素結合した水分子のすきまに入り込む形で（疎水性水和と呼ばれる）、液相に準安定化状態で存在するようになるため、キャビテーション気泡内に気化・移行する分子がほとんどなくなり気泡内に水蒸気が入り込む割合が増えるので、気泡界面でのOHラジカルの生成量が増加する一方、気泡界面に存在する揮発性物質分子が少ないことと、高活性ゆえOHラジカルの寿命及び拡散距離が極めて短かいという2つの理由より、以下の再結合反応が起こり液相に過酸化水素が生成し、この過酸化水素の酸化反応が分解の主体となる。



ここで表1より、過酸化水素の酸化力はOHラジカルやオゾンより弱いので、反応終期においては、分解速度が低下してしまうことになる。

以上のことから、従来技術の揮発性有機ハロゲン化合物の超音波照射単独による分解・無害化処理方法においては、排水として下水道等に排出可能な低濃度までの分解操作を行うと長時間を要することになるため、効率的な処理ができないという問題点があり、また、処理速度の低下により、一度に大量の処理をしようとする装置が大型化するという問題点もある。

また、河川水、湖沼等に含まれる有機物としてはハロゲン以外にも、窒素・リン化合物などは非揮発性物質のものが多く存在しており、これらの物質についても分解できることが望まれる。しかし、これらは非揮発性であるためベンゼン環など疎水基を多く有する分子は気泡界面に移行する割合が高く、OH基など親水基を多く有する分子は液相にとどまる割合が高くなる。よって、上記従来技術ではキャビテーション気泡内に気化・移行する分子はほとんどないので、気液界面に移行した分子についてはOHラジカルによる酸化分解が期待できるが、液相にとどまる親水性分子については、過酸化水素による分解が主体となるため、分子

構造によっては酸化力不足のため、分解ができないという問題がある。

したがって、本発明の目的は、廃水中の有機ハロゲン化合物等の揮発性物質について、排水として下水道等に排出可能な低濃度域まで、短時間で大量に処理、分解できるとともに、更に環境水中の有機物、窒素・リン化合物等のような特に酸化分解が困難な物質についても分解できる方法及び装置を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は上記のような課題を解決すべく鋭意検討したところ、超音波照射処理と紫外線照射処理とを組合せることにより、有機ハロゲン化合物等の分解速度を向上させ、しかも従来分解困難であった窒素・リン化合物等も分解可能なことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の環境汚染物質の分解方法の一つは、環境汚染物質を含有する被処理溶液を反応容器内に導入し、この反応容器に貯留された被処理溶液に超音波と紫外線とを照射して前記環境汚染物質を分解する方法において、前記反応容器に超音波照射手段を取付けて超音波を照射すると共に、この超音波の進行経路と実質的に干渉しない位置に紫外線照射手段を取付け、前記超音波の進行経路に貯留された前記被処理溶液に向けて紫外線を照射することを特徴とする。

これにより、被処理溶液中に超音波と紫外線とを同時に照射して、超音波照射と紫外線照射の併用処理を行うことで、超音波照射により生成する過酸化水素に紫外線が照射され、高活性かつ低選択性のOHラジカルが生成するので、例えば有機ハロゲン化合物など揮発性物質を含む汚染水を、高濃度レベルから環境排出基準レベルの低濃度域まで、簡便に、無試薬で、かつ効率的に分解でき、公共下水等に排水したり、再利用水として用いることが可能となる。

また、環境水中の有機物や窒素・リン化合物等の中で、通常酸化分解が困難な物質についても、OHラジカルの高酸化力により分解することが可能となる。

更に、超音波の進行経路と実質的に干渉しない位置に紫外線照射手段を取付けるので、紫外線照射手段によって超音波の進行を妨げることがなく、超音波の減衰を抑えて効率良く照射して分解処理を行うことができる。

本発明の環境汚染物質の分解方法のもう一つは、環境汚染物質を含有する被処

理溶液を反応容器内に導入し、この反応容器に貯留された被処理溶液に超音波と紫外線とを照射して前記環境汚染物質を分解する方法において、前記被処理溶液を第1の反応容器内に導入して超音波を照射した後、超音波処理した前記被処理溶液を第2の反応容器内に導入して紫外線を照射することを特徴とする。

上記の方法によっても、汚染物質を含有する水溶液への超音波照射により、まず液相に過酸化水素を生成させ、これに続いて紫外線を照射することにより過酸化水素からOHラジカルを生成させることができるので、液相に存在する低濃度域の揮発性物質又は酸化分解が困難な物質の分解が可能となる。

本発明の環境汚染物質の分解方法の好ましい態様としては、前記環境汚染物質が有機ハロゲン化合物である。低分子量のテトラクロロエチレン等の有機ハロゲン化合物は揮発性であるので超音波照射によって分解されやすく、本発明の方法が特に好適に使用できる。

更に、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記被処理溶液が、ドライクリーニング廃液である。ドライクリーニング廃液中にはテトラクロロエチレン等の揮発性有機ハロゲン化合物が含まれるので超音波照射によって分解されやすく、本発明の方法が特に好適に使用できる。

また、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記超音波照射と前記紫外線照射の同時又は順次照射を繰り返して複数サイクル行う。

このように複数回行うことにより、被処理溶液を流しながら連続処理が可能となり、最終的な処理水の目標濃度に合わせた処理が可能となる。また、入手容易な小型～中型の超音波照射手段と紫外線照射手段とを用い、これらを複数組配置することにより、処理効果の高い装置を構成でき、製造も容易で低コスト化が図られる。すなわち、これらを例えばカスケード接続した構成とするか、複数組備えた大型の反応容器を用いて多段構成とすることにより、処理容量のスケールアップあるいは連続処理が容易にかつ低コストで実現できる

更に、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記被処理溶液のpHを2～6に調整した状態で、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う。この方法によれば、被処理溶液中のOHラジカルの酸化力が高まるので、分解処理を効率的に行うことができる。

また、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記被処理溶液に過酸化水素を添加した後又は添加しつつ、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う。この方法によれば、添加された過酸化水素が紫外線によって分解されてOHラジカルが生成し、分解の初期段階においてもOHラジカルが多量に存在するので、分解処理を効率的に行うことができる。

更に、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持しながら前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う。この方法によれば、被処理溶液中の揮発性の環境汚染物質の蒸気圧が高まるので、キャビテーション気泡内へ移行する環境汚染物質の分子数が増加し、しかも不要な沸騰現象が生じない。このため、分解速度が向上し、処理を効率的に行うことができる。

また、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記超音波及び／又は前記紫外線を間欠照射することにより、前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持する。この方法によれば、新たな温度調節手段を設ける必要がなく、電氣的なON/OFFのみで温度制御できるので、低コストで簡単に簡単に被処理溶液の温度を維持することができる。

更に、本発明の環境汚染物質の分解方法の別の好ましい態様としては、前記紫外線照射手段を取付ける前記反応容器の周壁に反射面を形成し、照射された紫外線が反応容器外に漏れにくくする。この方法によれば、反射面を利用して反応容器内の全体に渡って紫外線を照射できるので、被処理溶液のOHラジカルの生成が促進し、分解処理を効率的に行うことができる。

一方、本発明の環境汚染物質の分解装置の一つは、環境汚染物質を含有する被処理溶液を貯留する反応容器と、この反応容器内の前記被処理溶液に超音波を照射する手段と、前記反応容器内の前記被処理溶液に紫外線を照射する手段とを備えた環境汚染物質の分解装置において、前記超音波照射手段によって照射される前記超音波の進行経路に実質的に干渉せず、かつ、前記超音波の進行経路に貯留される前記被処理溶液に対して紫外線を照射できる位置に、前記紫外線照射手段が配置されていることを特徴とする。

この装置を用いることにより、環境汚染物質に対して超音波照射と紫外線照射

の併用処理が可能となるので、上記と同様に、例えば有機ハロゲン化合物など揮発性物質を含む汚染水を、高濃度レベルから環境排出基準レベルの低濃度域まで、簡便に、無試薬で、かつ効率的に分解でき、公共下水等に排水したり、再利用水として用いることが産業的規模で可能となる。

また、紫外線照射手段が超音波の進行経路に実質的に干渉せず、かつ、被処理溶液に対して紫外線を照射できる位置に配置されるので、超音波と紫外線とを同時照射する際、紫外線照射手段が超音波の進行を妨げず、装置の処理効率が向上し、短時間で低濃度まで分解処理を行うことができる。

上記環境汚染物質の分解装置の好ましい態様としては、前記紫外線照射手段が、前記超音波の進行経路の外周に配置されている。これにより、超音波と紫外線とを同時照射する際、紫外線照射手段が超音波の進行を妨げないので、効率良く分解処理を行うことができる。

また、別の好ましい態様としては、前記紫外線照射手段が、前記超音波の進行経路に沿って前記反応容器内に配置され、前記超音波照射手段は、前記紫外線照射手段の外周に沿って超音波を進行させるように、前記反応容器に取付けられている。これによっても上記同様に超音波と紫外線を同時照射する際、紫外線照射手段が超音波の進行を妨げないので、効率良く分解処理を行うことができる。

更に、別の好ましい態様としては、前記超音波照射手段によって照射される超音波が、前記紫外線照射手段の表面に沿って進行するように、前記超音波照射手段及び前記紫外線照射手段が配置されている。これによれば、紫外線照射手段を被処理溶液中に浸漬させて処理する場合、紫外線ランプ等に汚れが付着するのが超音波によって防止されるので、紫外線透過度の低下を防止できる。

本発明の環境汚染物質の分解装置のもう一つは、環境汚染物質を含有する被処理溶液を貯留する反応容器と、この反応容器内の前記被処理溶液に超音波を照射する手段と、前記反応容器内の前記被処理溶液に紫外線を照射する手段とを備えた環境汚染物質の分解装置において、前記被処理溶液を貯留する第1の反応容器と、この第1の反応容器から流出する前記被処理溶液を貯留する第2の反応容器とを有し、前記第1の反応容器には、前記被処理溶液に超音波を照射するための超音波照射手段が設けられ、前記第2の反応容器には、超音波処理された前記被

処理溶液に紫外線を照射するための紫外線照射手段が設けられている。

この装置によれば、第1の反応容器と第2の反応容器が別であるので、紫外線照射手段が超音波の進行経路に干渉することがない。このため、効率的な超音波の照射が可能となるので、装置の分解処理能力が向上する。

なお、本発明の環境汚染物質の分解装置においては、前記被処理溶液のpHを2～6に調整するためのpH調整剤添加手段を有することが好ましい。これによれば、前述したように、被処理溶液のpHを最適な範囲、例えばpH2～6に調整した状態で、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行うことができ、被処理溶液中のOHラジカルの酸化力が高まるので、分解処理を効率的に行うことができる。

また、前記被処理溶液に過酸化水素を添加する過酸化水素添加手段を有することが好ましい。これによれば、前述したように、被処理溶液に過酸化水素を添加した後又は添加しつつ、超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行うことができるので、添加された過酸化水素が紫外線によって分解されてOHラジカルが生成し、分解の初期段階においてもOHラジカルが多量に存在するので、分解処理を効率的に行うことができる。

更に、前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持するための温度調節手段を有することが好ましい。これによれば、前述したように、分解速度が向上し、処理を効率的に行うことができる。

また、温度調節手段の一つの態様としては、前記超音波及び／又は前記紫外線を間欠照射して、前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持する照射制御手段を有することが好ましい。これによれば、加熱又は冷却手段を設けることなく、超音波及び／又は紫外線の照射を制御するだけで温度調節できるので、装置のコストを低減することができる。

更に、前記紫外線照射手段が取付けられた前記反応容器の周壁に反射面が形成されていることが好ましい。これによれば、紫外線照射手段から照射された紫外線が上記反射面で反射して被処理溶液に効果的に照射されるので、分解効率を高めることができる。

また、前記超音波照射手段と前記紫外線照射手段との組合せを複数段備えるこ

とが好ましい。これによれば、超音波照射と紫外線照射を繰り返して複数回行うことができるので、目的とするレベルまで被処理液を処理することができる。

更に、前記環境汚染物質として有機ハロゲン化合物を含有する被処理溶液の処理に用いられることが好ましい。これによれば、有機ハロゲン化合物を効果的に分解処理することができる。

更にまた、ドライクリーニング廃液の処理に用いられることが好ましい。これによれば、有機ハロゲン化合物を多量に含有するドライクリーニング廃液を効果的に分解処理することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明による環境汚染物質の分解装置の一実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のA-A'断面図である。

図2は、本発明による環境汚染物質の分解装置の他の実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のB-B'断面図である。

図3は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のC-C'断面図である。

図4は、本発明による環境汚染物質の分解装置の他の実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のD-D'断面図である。

図5は、本発明による環境汚染物質の分解装置の他の実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のE-E'断面図である。

図6は、本発明による環境汚染物質の分解装置の他の実施形態を示す概略構成図であり、(a)は平面図、(b)は(a)のF-F'断面図である。

図7は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図8は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図9は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図10は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概

略構成図である。

図 1 1 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図であり、(a) は平面図、(b) は (a) の G-G' 断面図である。

図 1 2 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図であり、(a) は平面図、(b) は (a) の H-H' 断面図である。

図 1 3 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図であり、(a) は平面図、(b) は (a) の I-I' 断面図である。

図 1 4 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図であり、(a) は平面図、(b) は (a) の J-J' 断面図である。

図 1 5 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 6 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 7 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 8 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 9 は、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 2 0 は、図 1 9 における超音波及び紫外線の間欠照射による温度制御の一例を示す図である。

図 2 1 は、本発明の実施例 1 及び比較例 1、2 の処理時間と残存テトラクロロエチレン濃度との関係を示すグラフである。

図 2 2 は、本発明の実施例 2 及び比較例 3、4 の処理時間と窒素分解率との関係を示すグラフである。

図 2 3 は、本発明の実施例 3、4 及び比較例 5、6 の処理時間と残存テトラクロロエチレン濃度との関係を示すグラフである。

図 2 4 は、本発明の実施例 5 及び比較例 7 の処理時間と残存テトラクロロエチレン濃度との関係を示すグラフである。

図 25 は、本発明の実施例 6、7 及び比較例 8～11 処理時間と残存テトラクロエチレン濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

図 1 には本発明の環境汚染物質の分解装置の一実施形態が示されている。

図 1 に示す分解装置では、反応容器 10a 内に、環境汚染物質を含む水溶液である被処理溶液 20 が入っている。ここで、反応容器 10a の内部は被処理溶液 20 で大部分が満たされており、外気とは遮断され密閉系となっている。また、反応容器 10a の中央底部には円盤状の超音波の振動子 30a が設けられており、発振器 31 に接続されている。また、振動子 30a の周囲には棒状の紫外線ランプ 40a が振動子 30a を中心として、その周りを取り囲むように被処理溶液 20 内に複数配置されており、図 1 (a) に示されるように、本実施形態においては 4 本の紫外線ランプが配置されている。

反応容器 10 の材質としては、金属、ガラス、プラスチック等が適宜選択可能であるが、反応容器 10 の外部に紫外線が漏れない材質であることが好ましい。また、外部に紫外線が洩れないような工夫をしてもよい。また、反応容器 10 の外部より超音波を照射することから、超音波の進行を妨げないような材質、厚みとすることが好ましい。

紫外線照射手段としては従来公知の各種手段が利用可能であるが、強度、コスト、安定性等の点から紫外線ランプを用いることが好ましい。本実施の形態においては、円筒状の紫外線ランプ 40a は、寿命時に交換しやすいように鉛直方向下向きに取り付けられており、1 本の紫外線ランプにおいて容器の水面近傍から底面近傍の範囲でランプの管の径方向に紫外線が照射されるため、図 1 (a) のように超音波の有効領域が容器の中央円柱状の場合は、その円柱を囲むよう同心円状に等間隔に 2 本以上取り付けることが望ましい。また、紫外線ランプ 40a は、超音波の進行を妨げず、かつ各々の紫外線ランプ 40a から放射される紫外線の重複も考慮して超音波の有効領域に紫外線が最大限照射される位置に取り付

けられることが好ましい。

超音波照射手段としては従来公知の結晶のピエゾ電気効果を用いた超音波装置等が使用可能であり特に限定されない。また、振動子 30 a は図 1 (b) のように反応容器 10 a の底部の外部に配置されていてもよく、反応容器 10 a 内の底部に配置されていてもよい。

次に本実施形態の作用について説明する。

反応容器 10 a 内に被処理溶液 20 を満たし、紫外線ランプ 40 a の照射を開始すると同時に、超音波の発振器 31 を動作させて振動子 30 a から超音波照射が開始される。すると、紫外線ランプ 40 a からは、反応容器に対して径方向内側に向けて図示しない紫外線が照射される。一方超音波 50 は図 1 (b) の仮想線に示すように、振動子 30 a から反応容器 10 a の軸方向（垂直方向）に照射される。

この際、超音波照射によって、前述のようにキャビテーション気泡の瞬間的な断熱圧縮が起こり、数千度、数千気圧レベルの高温・高圧状態となるので、有機ハロゲン化合物等は、気泡圧縮時に熱分解し、無害な炭酸ガスとハロゲンイオンなどになる。また、キャビテーション気泡の生成とともにその近傍では、水分子の熱分解により OH ラジカルが生成し、OH ラジカルによる酸化分解も行われるが、これとは逆に、OH ラジカルの再結合による過酸化水素の生成も進行してしまう。

一方、紫外線ランプ 40 a からの紫外線照射により、被処理溶液 20 の液相において生じた前記過酸化水素は、OH ラジカルへと再度分解される。ここで、OH ラジカルはキャビテーション気泡の界面ではなく、液相で新たに生成するため、この OH ラジカルの高酸化力により、廃水中の揮発性物質については低濃度域での分解速度の向上、また環境水中の有機物、窒素・リン化合物等で酸化分解が困難な物質の分解が可能となる。

本発明においては、紫外線照射強度、超音波の周波数は対象とする被処理溶液の種類、量、初期濃度、最終目標分解濃度等により適宜選択可能であり特に限定されないが、紫外線は波長 260 nm 付近、照射強度 0.1 ~ 1000 mW/cm² が好ましく、一方、超音波の照射周波数は、キャビテーション効果による反

応性を高めるため、 $100\text{ kHz} \sim 1\text{ MHz}$ とすることが好ましい。

図2には、本発明による環境汚染物質の分解装置の他の実施形態が示されている。なお、以下の実施形態の説明においては、前記実施形態と実質的に同一部分には同符号を付して、その説明を省略することにする。

図2に示すように、この分解装置は、紫外線ランプ40aを反応容器10bの外側に配置した点が相違している。この場合、反応容器10bは、内部に紫外線が透過するような石英ガラスなどの材質のものを使用することが好ましい。

本実施の形態によれば、紫外線ランプ40aの交換等が簡単でメンテナンスも容易であり、さらに被処理溶液20中に紫外線ランプ40aが直接浸ることもないので安全性も向上する。

図3には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、紫外線ランプ40bが円筒状をなしており、超音波の有効領域である容器の円柱状の中央部を取り囲むように鉛直方向下向きに取り付けられる点が図1の第1の実施形態と異なっている。

これにより、超音波の有効領域の全面に渡って紫外線が最大限照射される構造となるため、第1の実施形態のように放射される紫外線の重複を考慮して紫外線ランプ40aの本数や位置を決める必要がないので、環境汚染物質の分解効率を更に向上させることが可能となる。

図4には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、図2と同様に紫外線ランプ40bを反応容器10bの外側に配置した点のみが図3と相違している。

図5には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、超音波照射部と紫外線照射部の位置関係が逆になっている点が第1実施の形態と相違しており、このため、超音波50の振動子30bはリング状をなしており、円筒状の反応容器10cの底部に設けられている。また円筒状の紫外線ランプ40aは反応容器10cの中心に鉛直方向下向きに取り付けられている。

ここで、本実施の形態では、振動子30bのリング内径 D_T と紫外線ランプ40の管径 D_L の関係は、 $D_T \geq D_L$ で、超音波を妨げないよう $D_T = D_L$ 、もしくは

は D_T の方が D_L よりわずかに大きいことが望ましい。これにより、超音波の有効領域に紫外線が最大限照射される構造となるため、超音波と紫外線の同時照射を行う処理において、環境汚染物質の効率的な分解が可能となる。

図6には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、被処理溶液20中に紫外線ランプ40aが直接浸ることがないように、紫外線ランプ40aを反応容器10dの内側に配置した点のみが図5と相違している。

図7には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

本実施形態においては、超音波照射の処理と紫外線照射の処理を別工程として分け、一定時間の超音波照射処理の後に紫外線照射処理を行う。すなわち、この装置においては、超音波照射用の反応容器10eとそれに続く紫外線照射用の反応容器10fの2種類の反応容器から構成されている。反応容器10eの中央底部には円盤状の振動子30aが設けられており、また反応容器10f内中央には、棒状の紫外線ランプ40aが鉛直方向下向きに取り付けられている。

本実施形態の装置によれば、まず、反応容器10f内に被処理溶液20が注入され、図示しないタイマー等により一定時間、超音波照射される。ここで、まず、被処理溶液20に含まれる有機ハロゲン化合物などの揮発性物質は、前述のキャビテーション気泡の効果により高～中濃度域までは迅速に分解する。しかし、低濃度域では分解速度が低下し、代わりに水蒸気の熱分解によるOHラジカル生成、再結合を経て過酸化水素の生成が生じる。また、被処理溶液20が環境水中の有機物や窒素・りん化合物等で、特に非揮発性でかつ酸化分解の困難な物質を含む場合は、上述のキャビテーション気泡のみでの直接分解はできず、水蒸気の熱分解による過酸化水素の生成が主体に生じる。

しかし、反応容器10eで処理され、生成した過酸化水素と未反応物質とを含んだ被処理溶液20は、続いて反応容器10fに導入され、紫外線ランプ40aによる照射処理が行われる。これにより、紫外線によって過酸化水素が分解されてOHラジカルが再生成され、反応容器10eでは分解できなかった未反応物質も反応容器10f内で酸化分解することができる。

本装置において、反応容器 10 e から反応容器 10 f への被処理溶液の導入は手動、又は送液ポンプ等を用いて自動で行うことも可能である。また、被処理溶液中の汚染物質の 1 回当りの分解率が低い場合は、図 7 に示すように反応容器 10 e と 10 f をループ状に接続して循環させることができるので、本実施の形態により、目的の分解率を達成するまで繰返し処理することも可能である。

図 8 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

本実施形態は、図 5 の実施形態の装置を複数カスケード状に接続したものである。これにより、各々の反応容器 10 c、10 c'、10 c''...で超音波照射と紫外線照射の同時処理を連続して実施することで、処理容量のスケールアップと連続処理が短時間で可能となり、最終的な処理水 20 a における目標分解率の達成も確実に実現できる。

ここで、各反応容器の装置構成としては、超音波照射と紫外線照射の併用処理ができるものであればよく特に限定されず、前記本発明の実施形態である 10 a ～ 10 c のいずれも使用可能であり特に限定されない。また、図 7 のような反応容器である 10 e と 10 f を組合せて、これをカスケード状に構成したものでもよい。

図 9 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

本実施形態は、超音波と紫外線を同時に照射する手段を複数組備え、更に被処理溶液の流れの方向を制御する手段を各組の間に備えて、押し出し流れで被処理溶液の連続処理が可能となっている。

すなわち、この分解装置は、反応容器 10 g 内に、複数の隔壁 61 で仕切られた複数の区画を有している。これらの区画のいくつかには、紫外線ランプ 40 a と、超音波振動子 30 b とが配置され、超音波・紫外線処理部 62 をなしている。そして、上記処理部 62 どうしの間は、反応容器 10 g の底壁から水面の下方まで伸びる隔壁 61 と、反応容器 10 g の上部から底壁近傍まで伸びる隔壁 61 とで挟まれた流れ調整部 60 となっている。

被処理溶液 20 を反応容器 10 g の最初の超音波・紫外線処理部 62 (図 9 で

は左下)より通水すると、被処理溶液20の液の流れは超音波・紫外線処理部62では図9の下部より上部へ、流れ調整部60では隔壁61によって上部より下部への押し出し流れとなり、これを繰返すことにより被処理溶液20の連続処理が可能となり、最終的な処理水20aにおける目標分解率が達成できる。また、隔壁61を用いた押し出し流れを利用することにより、更に分解装置をコンパクト化することができる。

図10には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

本実施形態の反応容器10hは、前記実施形態と同様に超音波と紫外線を同時に照射する手段を複数組備えているが、被処理溶液の流れの方向を制御する手段を省いていることが前記図9の実施形態と異なっている。

すなわち、この実施形態では、反応容器10h内に、紫外線ランプ40aと、超音波振動子30bとからなる超音波・紫外線処理部62が複数組配置されているが、それらの間に各壁は設けられておらず、被処理溶液20が各超音波・紫外線処理部62を横方向に通過する構成となっている。

これにより、更に装置の一体化及びコンパクト化が可能となり、大容量の被処理溶液20の超音波照射と紫外線照射の併用処理が実施できる構造となっている。ここで、前記反応容器10gと異なり、隔壁61を有していないので、各組における超音波50のうち、隣り合う超音波相互が、進行波や反射波などに干渉しないように適度に離して配置されることが望ましい。

図11～13には、本発明による環境汚染物質の分解装置の、それぞれ異なる他の実施形態が示されている。

図11の分解装置は、反応容器10aの底壁中心部に、被処理溶液20を処理するための超音波振動子30aが配置され、反応容器10a内の周囲には、4本の紫外線ランプ40aが等間隔で配置されている。そして、反応容器10aの底壁には、被処理溶液20を処理するための超音波振動子30aを囲んで、上記紫外線ランプ40aを洗浄するための、環状の洗浄用振動子30cが設けられている。

図12の分解装置は、図11の分解装置における棒状の紫外線ランプ40aの

代わりに、円筒状の紫外線ランプ 40 b を用いている点が相違する。この分解装置においても、紫外線ランプ 40 b の真下に位置して、反応容器 10 a の底壁に、環状の洗浄用振動子 30 d が設けられている。

図 13 の分解装置は、反応容器 10 a の中心部に棒状の紫外線ランプ 40 a が配置され、被処理溶液 20 を処理するための超音波振動子 30 a は、反応容器 10 a の底壁の周縁部に環状をなして配置されている。そして、反応容器 10 a の底壁の中心部には、上記紫外線ランプ 40 a を洗浄するための、円盤状の洗浄用振動子 30 e が設けられている。

図 11 ～ 図 13 の分解装置においては、水浸漬式の紫外線ランプ 40 a の管表面への被処理溶液 20 に含まれる粒子など物理的な汚れの付着あるいは着色による紫外線透過度の低下などを防止するために、反応容器 10 a の底面であって紫外線ランプ 40 の真下に別途、洗浄用振動子 30 c、30 d、30 e が設けられているので、洗浄用超音波 50 a の照射によるキャビテーションの揺動、及び過酸化水素あるいは OH ラジカルによる酸化分解、漂白の作用を利用することができ、管表面での汚れの付着などは見られず、長期間にわたり、安定した処理効果を維持することが可能となる。

ここで、超音波 50 a は周波数が高周波になるほど波長が短くなり、キャビテーション気泡増加に伴う反応領域が増加するなど利点がある一方、指向性と減衰性が高くなるという欠点を有するので、紫外線ランプ 40 a に照射する洗浄用超音波の周波数としては 20 ～ 100 kHz の低周波とすることが好ましい。周波数が 20 kHz より小さいとキャビテーション気泡増加に伴う反応領域が減少して洗浄効果が十分でなく、また 100 kHz より大きい高周波とすると、高指向性、高減衰性により、紫外線ランプ 40 a の管底部及びその近傍で有効な超音波強度が得られなくなり、十分な洗浄効果が得られない場合があるので好ましくない。

また、反应用超音波と洗浄用超音波を照射するタイミングとしては、被処理溶液 20 の汚れ、着色度、あるいは紫外線ランプ 40 a の汚れ付着度合いなどにより、反应用超音波と洗浄用超音波を処理中常時照射してもよく、また、保守時など処理が終了した後に洗浄用超音波を照射してもよく、更に反应用超音波と洗浄

用超音波を処理中に交互に照射してもよい。

図 1 4 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

本実施形態においては、振動子 3 0 f のリング内径 D_T と紫外線ランプ 4 0 の管径 D_L の関係が、 $D_L \geq D_T$ と逆になっている点が図 5 の実施形態と相違している。すなわち、紫外線ランプ 4 0 a の管表面から管径の中心方向に超音波照射領域が一部重なっている。

このように反应用超音波の一部を紫外線ランプ 4 0 a に接触させつつ超音波 5 0 を照射させて振動子 3 0 f を共用とすることで、超音波の乱れによる反応の分解効率は若干低下するものの、管表面への被処理溶液 2 0 に含まれる粒子など物理的な汚れの付着あるいは着色による紫外線透過度の低下防止が分解処理と同時に行われ、これにより装置の構造を簡略化することが可能となる。ここで、 D_L と D_T の差としては適宜設定可能であるが、超音波の乱れによる反応の分解効率を出来る限り防止する観点からは小さいほうがよく、好ましくは 0 ～ 0.1 mm の間である。

図 1 5 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

この実施形態においては、基本的な装置の構成は図 5 の実施形態と同じであり、超音波 5 0 の振動子 3 0 b はリング状をなしており、円筒状の反応容器 1 0 c の底部に設けられている。また円筒状の紫外線ランプ 4 0 a は反応容器 1 0 c の中心に鉛直方向下向きに取り付けられている。そして、試料溶液 2 0 の pH を調整するための pH 調整剤添加手段 7 0 が設けられている点が、図 5 の実施形態と異なっている。

pH 調整剤添加手段 7 0 は、pH センサ 7 1、電磁弁 7 2、溶液タンク 7 3 より構成されている。溶液タンク 7 3 内には、酸、アルカリ等やリン酸緩衝溶液等の pH 調整剤が入っている。この実施形態においては、pH センサ 7 1 からの制御信号による電磁弁 8 2 の開閉により、被処理溶液 2 0 の pH に応じて、pH 調整剤が必要量反応容器 1 0 c 試料溶液に注入され、一定の pH 調整が可能となっている。

本発明においては、図 15 に示す装置を使用することにより、被処理溶液 20 の pH を 2 ～ 6 に調整した状態で、超音波照射及び／又は紫外線照射を行うことが好ましい。超音波と紫外線の同時照射で生成する OH ラジカルの酸化力は、酸性 > アルカリ性 > 中性であるので、特に酸性領域で被処理溶液中の OH ラジカルの酸化力が高まり、分解処理を効率的に行うことができる。なお、本発明においては、図 15 に示すような pH 調整剤添加手段を使用せず、別途手作業等で pH を調整してもよい。

図 16 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

この実施形態においては、基本的な装置の構成は図 15 の実施形態と同じであるが、pH調整剤添加手段の代わりに過酸化水素添加手段 80 が設けられている点が、図 15 の実施形態と異なっている。

過酸化水素添加手段 80 は、過酸化水素センサ 81、電磁弁 82、溶液タンク 83 より構成され、溶液タンク 83 内には過酸化水素が入っている。この実施形態においては、過酸化水素センサ 81 からの制御信号による電磁弁 82 の開閉により、過酸化水素が必要量反応容器 10 c 試料溶液に注入され、一定の過酸化水素濃度に調整が可能となっている。

この図 16 に示す装置を使用することにより、被処理溶液 20 に過酸化水素を添加した後又は添加しつつ、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行うことができる。

本来、分解初期における過酸化水素の生成量は少ないので、紫外線照射により生成するOHラジカル量は少なく、分解初期は超音波分解主体となっている。しかし、この実施形態によれば、上記の添加された過酸化水素が紫外線によって分解されることによって、別途OHラジカルが生成するので、初期段階においても分解処理を効率的に行うことができる。

過酸化水素の添加量は、被処理溶液 20 中の環境汚染物質のモル濃度に対して、10～100 倍となるように添加することが好ましい。また、本発明においては、図 16 に示すような過酸化水素添加手段を使用せず、別途手作業等で過酸化水素を添加してもよい。

図 17 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

この実施形態においては、基本的な装置の構成は図 5 の実施形態と同じであるが、反応容器 10c の外周に、ヒータ又は冷却器 91 が設けられている点が、図 5 の実施形態と異なっている。

温度調整手段 90a は、ヒータ又は冷却器 91、温度センサ 92 より構成されている。ヒータ又は冷却器 91 としては、従来公知の加熱器やペルチェ素子等の冷却器が使用できる。これにより、温度センサ 92 からの制御信号によりヒータ又は冷却器 91 を ON/OFF 制御して、あらかじめ設定した目標液温になるように被処理溶液 20 の温度を維持できる。

本発明においては、この図 17 に示すような装置を使用し、被処理溶液の温度を 40～60℃の範囲に維持することが好ましい。被処理溶液の温度が 40℃未満であると、超音波での反応機構において低水温時は液体の蒸気圧が低いため、キャビテーション気泡内への環境汚染物質分子又は水蒸気の気化・移行量が少なくなるため、結果として熱分解もしくは OH ラジカルにより酸化分解される分子数が低下するため好ましくない。また、60℃を超えると、沸騰現象を起こして反応が不均一となりやすく、またコスト的に不経済であるので好ましくない。

また、被処理溶液 20 の初期温度が低い場合には、被処理溶液 20 の温度が 40～60℃に達するまであらかじめ加温し、その後に超音波及び紫外線の照射を開始することが好ましい。

図 18 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

この実施形態においては、基本的な装置の構成は上記の図 17 の実施形態と同じであるが、温度調整手段 90b が、温度センサ 92、加熱又は冷却ジャケット 93、電磁弁 94 で構成されている点が異なっている。

この装置によれば、電磁弁 94 の開閉により、加熱又は冷却ジャケット 93 内に、外部から供給される加熱液又は冷却液を図 18 の矢印の方向に沿って流し、被処理溶液 20 との熱交換を行うことにより被処理溶液 20 の温度を 40～60℃に維持することができる。この場合、通常は 40～60℃の湯水を通水すれば

よいが、必要であれば、温度センサ 9 2 からの制御信号を利用して、加熱液あるいは冷却液の液温を調整してもよい。

図 1 9 には、本発明による環境汚染物質の分解装置の更に他の実施形態が示されている。

この実施形態においては、基本的な装置の構成は図 5 の実施形態と同じであるが、被処理溶液 2 0 の温度調整手段として、反応容器 1 0 c 内の温度センサ 9 2 と、超音波及び紫外線照射の ON/OFF の制御が可能な超音波・紫外線制御回路 9 5 が取付けられている。そして、温度センサ 9 2 の信号が超音波・紫外線制御回路 9 2 に入力され、超音波・紫外線制御回路 9 2 によって、あらかじめ設定した温度範囲となるように、発振器 3 1 への駆動電力と紫外線ランプ 4 0 a への駆動電力の供給が間欠的に ON/OFF される。

図 2 0 は、図 1 9 の装置を用いた超音波、紫外線照射の間欠駆動による温度制御例の一例を示している。図 2 0 において、 T_b は設定温度の上限、 T_a は設定温度の下限であり、 T_0 は被処理溶液 2 0 の処理前の初期温度である。

まず、処理開始とともに駆動電力 P_0 を供給すると、超音波及び紫外線が被処理溶液 2 0 に照射され、温度センサ 9 2 で検出される被処理溶液 2 0 の温度は T_0 から T_b まで上昇する。ここで、超音波・紫外線制御回路 9 2 が作動して駆動電力を OFF として超音波及び紫外線の照射を停止すると、被処理溶液 2 0 の温度は徐々に低下する。そして、温度 T_a まで低下した時点で、再び駆動電力 P_0 が供給され、超音波及び紫外線が被処理溶液に照射される。このようにして、超音波及び紫外線の間欠照射を繰返すことによって、被処理溶液 2 0 の温度を維持することができる。

この場合、駆動電力 P_0 、駆動電力が供給されている時間 Δt_{on} 、駆動電力が未供給の時間 Δt_{off} は、設定温度 T_a 、 T_b に応じて適宜設定できる。また、駆動電力 P は常に一定でなくてもよく、例えば、被処理溶液 2 0 の初期温度 T_0 が低い時には初期の分解速度が低下するので、設定温度の上限 T_b に達するまでは駆動電力 P を大きくし、時間 t_a を短縮してもよい。

このように、被処理溶液 2 0 への超音波及び紫外線の照射時のジュール熱発生による加熱効果と非照射時の放熱効果を利用することにより、特別な加熱又は冷

却装置を必要とせず、低コストで温度を制御することが可能となる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

実施例 1

図 1 の分解装置を用い、被処理溶液として揮発性有機塩素化合物の 1 種であるテトラクロロエチレン 150 mg/L の高濃度水溶液 3 L を用いて、 380 kHz 、 200 W の超音波と、波長 260 nm 付近に紫外線最大強度を有する紫外線を同時照射し、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 1 に示す。

比較例 1

超音波のみ照射して紫外線を照射しなかった以外は実施例 1 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 1 に示す。

比較例 2

紫外線のみ照射して超音波を照射しなかった以外は実施例 1 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 1 に示す。

図 2 1 より、超音波と紫外線の同時照射処理した実施例 1 においては、残存テトラクロロエチレン濃度が低下しても分解速度はほとんど低下せず、わずか 2 時間という短時間で、 150 mg/L という高濃度レベルから、下水排水基準値である 0.1 mg/L の低濃度レベルまで分解することが可能であった。

これに対して比較例 1、2 においては約 15 分までの照射初期時間における分解速度は実施例と同程度であったが、それ以降の照射時間での分解速度は、残存テトラクロロエチレン濃度が低下するにつれて分解速度も低下していく傾向を示し、4 時間後においても下水排水基準値である 0.1 mg/L の低濃度レベルまで分解することができなかった。

また、別途過酸化水素の生成を測定したところ、残存テトラクロロエチレンの低濃度域で、超音波のみ照射処理を行ったときに限り、過酸化水素の生成が認められた。これにより、実施例においては超音波照射により発生した過酸化水素が紫外線が照射されることによって OH ラジカルを生成し、液相の低濃度テトラク

クロロエチレンの酸化分解のために消費されるため、超音波と紫外線の同時照射時には過酸化水素は結果として検出されていないことが分かる。

実施例 2

図 1 の分解装置を用い、被処理溶液として窒素化合物の 1 種である硫酸アンモニウム水溶液の 1 mg 窒素 / L (1 mg N / L) 溶液 20 ml を用いて、200 kHz、200 W の超音波と、波長 260 nm 付近に紫外線最大強度を有する紫外線を同時照射し、分解生成物である硝酸イオンの生成率の経時変化を測定した。結果を図 22 に示す。

比較例 3

超音波のみ照射して紫外線を照射しなかった以外は実施例 2 と同条件で、分解生成物である硝酸イオンの生成率の経時変化を測定した。結果を図 22 に示す。

比較例 4

紫外線のみ照射して超音波を照射しなかった以外は実施例 2 と同条件で、分解生成物である硝酸イオンの生成率の経時変化を測定した。結果を図 22 に示す。

図 22 より、超音波と紫外線の同時照射処理した実施例 2 においては処理時間の経過とともに、分解率が上昇し、1 時間で約 40 % 分解した。これに対して単独処理の比較例 3、4 においては、1 時間後の分解率が 0.5 % 以下でほとんど分解できていない。したがって、本発明は非揮発性かつ難分解性物質、例えば有機物、窒素・リン化合物のうち、通常の酸化分解では困難な物質に対しても有効であることが分かる。

実施例 3

図 15 の分解装置を用い、被処理溶液として揮発性有機塩素化合物の 1 種であるテトラクロロエチレン 150 mg / L の高濃度水溶液 3 L を用い、あらかじめ被処理溶液をリン酸緩衝溶液で pH を 5 に調整した後、380 kHz、200 W の超音波と、波長 260 nm 付近に紫外線最大強度を有する紫外線を同時照射し、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 23 に示す。

実施例 4

pH を 2 に調整した以外は実施例 3 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 23 に示す。

実施例 5

pH を 7 に調整した以外は実施例 3 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 3 に示す。

実施例 6

pH を 12 に調整した以外は実施例 3 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 3 に示す。

図 2 3 より、被処理溶液を酸性または弱酸性に調整した実施例 3、4 においては、被処理溶液を中性、アルカリ性に調整した実施例 5、6 に比べて分解速度が大きく、処理が短時間で行われていることが分かる。

実施例 7

図 1 6 の分解装置を用い、被処理溶液として揮発性有機塩素化合物の 1 種であるテトラクロロエチレン 150 mg/L の高濃度水溶液 3 L を用い、あらかじめ被処理溶液に過酸化水素を、モル濃度でテトラクロロエチレンの 10 倍となるように添加した後、380 kHz、200 W の超音波と、波長 260 nm 付近に紫外線最大強度を有する紫外線を同時照射し、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 4 に示す。

実施例 8

被処理溶液に過酸化水素を加えなかった以外は、実施例 7 と同条件で、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 4 に示す。

図 2 4 より、被処理溶液に過酸化水素を添加した実施例 7 においては、過酸化水素が未添加の実施例 8 に比べて分解率、分解速度共に大きいことが分かる。

実施例 9

図 1 7 の分解装置を用い、被処理溶液として揮発性有機塩素化合物の 1 種であるテトラクロロエチレン 40 mg/L の高濃度水溶液 3 L を用い、被処理溶液の温度を 40℃ に維持しながら、200 kHz、50 W の超音波と、波長 260 nm 付近に紫外線最大強度を有する紫外線を同時照射し、残存するテトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 2 5 に示す。

実施例 10

被処理溶液の温度を 60℃ に維持した以外は実施例 9 と同条件で、残存するテ

トラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 25 に示す。

実施例 1 1

被処理溶液の温度を 10℃に維持した以外は実施例 9 と同条件で、残存するトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 25 に示す。

実施例 1 2

被処理溶液の温度を 25℃に維持した以外は実施例 9 と同条件で、残存するトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 25 に示す。

実施例 1 3

被処理溶液の温度を 80℃に維持した以外は実施例 9 と同条件で、残存するトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 25 に示す。

実施例 1 4

被処理溶液の温度を 90℃に維持した以外は実施例 9 と同条件で、残存するトラクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。結果を図 25 に示す。

図 25 より、被処理溶液を 40℃及び 60℃に維持した実施例 9、10 においては、被処理溶液を 10℃、25℃、80℃、90℃に維持した実施例 11～14 に比べて分解速度が大きく、処理が短時間で行われていることが分かる。

産業上の利用可能性

以上、本発明によれば、被処理溶液中に超音波と紫外線を同時に照射、あるいは超音波照射後、紫外線を照射といった超音波照射と紫外線照射の併用処理を行い、超音波の進行経路と実質的に干渉しない位置に紫外線照射手段を取付けることで、有機ハロゲン化合物など揮発性物質を含む汚染水を、高濃度レベルから環境排出基準レベルの低濃度域まで、簡便に、無試薬でかつ効率的に分解でき、公共下水等に排水したり、再利用水として用いることが可能となる。また、通常の酸化分解が困難な環境水中の有機物や窒素・りん化合物等の物質についても、OHラジカルの高酸化力により分解することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 環境汚染物質を含有する被処理溶液を反応容器内に導入し、この反応容器に貯留された被処理溶液に超音波と紫外線とを照射して前記環境汚染物質を分解する方法において、前記反応容器に超音波照射手段を取付けて超音波を照射すると共に、この超音波の進行経路と実質的に干渉しない位置に紫外線照射手段を取付け、前記超音波の進行経路に貯留された前記被処理溶液に向けて紫外線を照射することを特徴とする環境汚染物質の分解方法。

2. 環境汚染物質を含有する被処理溶液を反応容器内に導入し、この反応容器に貯留された被処理溶液に超音波と紫外線とを照射して前記環境汚染物質を分解する方法において、前記被処理溶液を第1の反応容器内に導入して超音波を照射した後、超音波処理した前記被処理溶液を第2の反応容器内に導入して紫外線を照射することを特徴とする環境汚染物質の分解方法。

3. 前記環境汚染物質が、有機ハロゲン化合物である請求項1又は2記載の環境汚染物質の分解方法。

4. 前記被処理溶液が、ドライクリーニング廃液である請求項3記載の環境汚染物質の分解方法。

5. 前記超音波照射と前記紫外線照射の同時又は順次照射を繰り返して複数サイクル行う請求項1～4のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解方法。

6. 前記被処理溶液のpHを2～6に調整した状態で、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う請求項1～5のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解方法。

7. 前記被処理溶液に過酸化水素を添加した後又は添加しつつ、前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う請求項1～6のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解方法。

8. 前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持しながら前記超音波照射及び／又は前記紫外線照射を行う請求項1～7のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解方法。

9. 前記超音波及び／又は前記紫外線を間欠照射することにより、前記被処理

溶液の温度を 40～60℃に維持する請求項 8 記載の環境汚染物質の分解方法。

10. 前記紫外線照射手段を取付ける前記反応容器の周壁に反射面を形成し、照射された紫外線が反応容器外に漏れにくくする請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の環境汚染物質の分解方法。

11. 環境汚染物質を含有する被処理溶液を貯留する反応容器と、この反応容器内の前記被処理溶液に超音波を照射する手段と、前記反応容器内の前記被処理溶液に紫外線を照射する手段とを備えた環境汚染物質の分解装置において、前記超音波照射手段によって照射される前記超音波の進行経路に実質的に干渉せず、かつ、前記超音波の進行経路に貯留される前記被処理溶液に対して紫外線を照射できる位置に、前記紫外線照射手段が配置されていることを特徴とする環境汚染物質の分解装置。

12. 前記紫外線照射手段が、前記超音波の進行経路の外周に配置されている請求項 11 記載の環境汚染物質の分解装置。

13. 前記紫外線照射手段が、前記超音波の進行経路に沿って前記反応容器内に配置され、前記超音波照射手段は、前記紫外線照射手段の外周に沿って超音波を進行させるように、前記反応容器に取付けられている請求項 11 記載の環境汚染物質の分解装置。

14. 前記超音波照射手段によって照射される超音波が、前記紫外線照射手段の表面に沿って進行するように、前記超音波照射手段及び前記紫外線照射手段が配置されている請求項 11～13 のいずれか 1 つに記載の環境汚染物質の分解装置。

15. 環境汚染物質を含有する被処理溶液を貯留する反応容器と、この反応容器内の前記被処理溶液に超音波を照射する手段と、前記反応容器内の前記被処理溶液に紫外線を照射する手段とを備えた環境汚染物質の分解装置において、前記被処理溶液を貯留する第 1 の反応容器と、この第 1 の反応容器から流出する前記被処理溶液を貯留する第 2 の反応容器とを有し、前記第 1 の反応容器には、前記被処理溶液に超音波を照射するための超音波照射手段が設けられ、前記第 2 の反応容器には、超音波処理された前記被処理溶液に紫外線を照射するための紫外線照射手段が設けられていることを特徴とする環境汚染物質の分解装置。

16. 前記被処理溶液のpHを2～6に調整するためのpH調整剤添加手段を有する請求項11～15のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

17. 前記被処理溶液に過酸化水素を添加する過酸化水素添加手段を有する請求項11～16のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

18. 前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持するための温度調節手段を有する請求項11～17のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

19. 前記超音波及び／又は前記紫外線を間欠照射して、前記被処理溶液の温度を40～60℃に維持する照射制御手段を有する請求項18記載の環境汚染物質の分解装置。

20. 前記紫外線照射手段が取付けられた前記反応容器の周壁に反射面が形成されている請求項11～19のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

21. 前記超音波照射手段と前記紫外線照射手段との組合せを複数段備える請求項11～20のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

22. 前記環境汚染物質として有機ハロゲン化合物を含有する被処理溶液の処理に用いられる請求項11～21のいずれか1つに記載の環境汚染物質の分解装置。

23. ドライクリーニング廃液の処理に用いられる請求項22記載の環境汚染物質の分解装置。

図 1

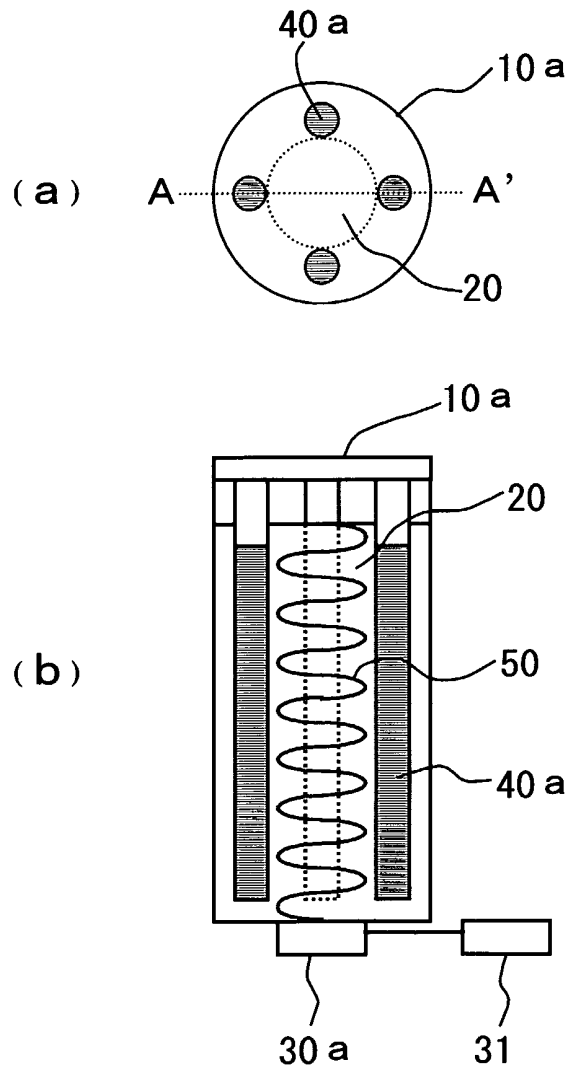


図 2

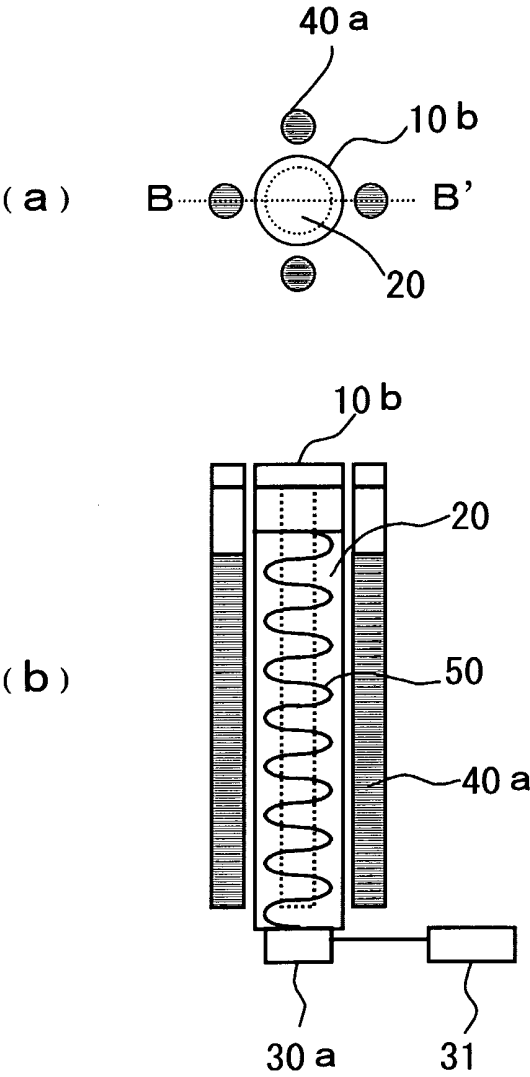


図 3

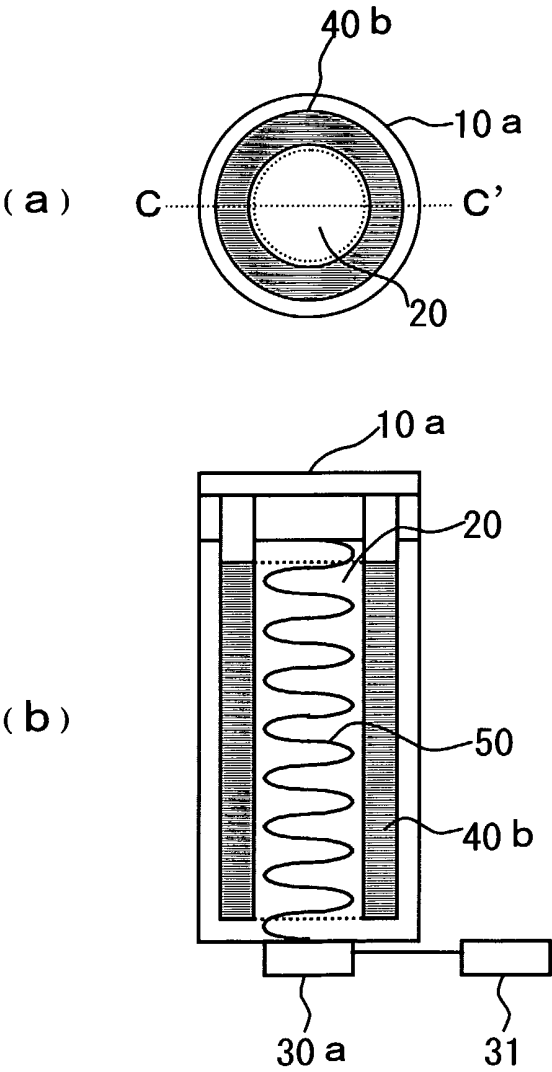


図 4

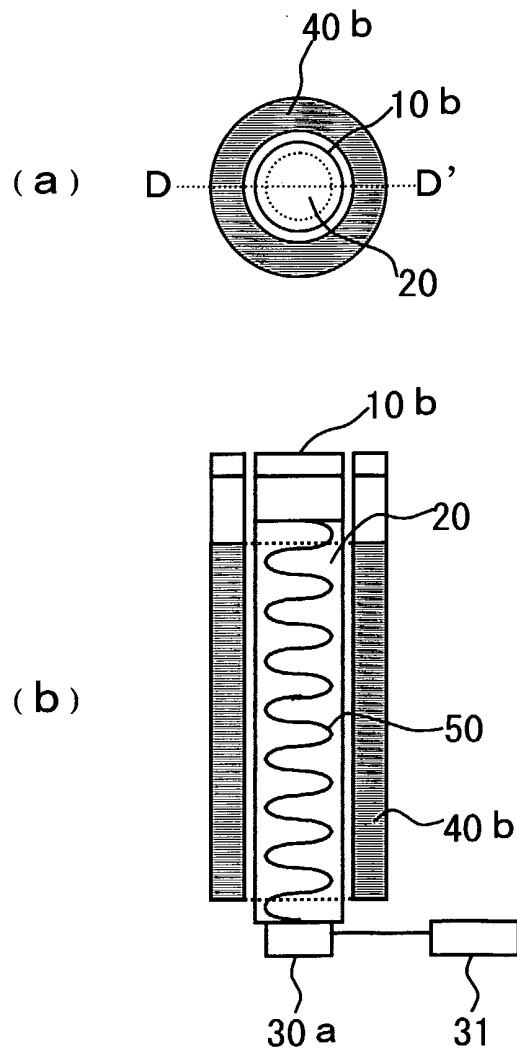
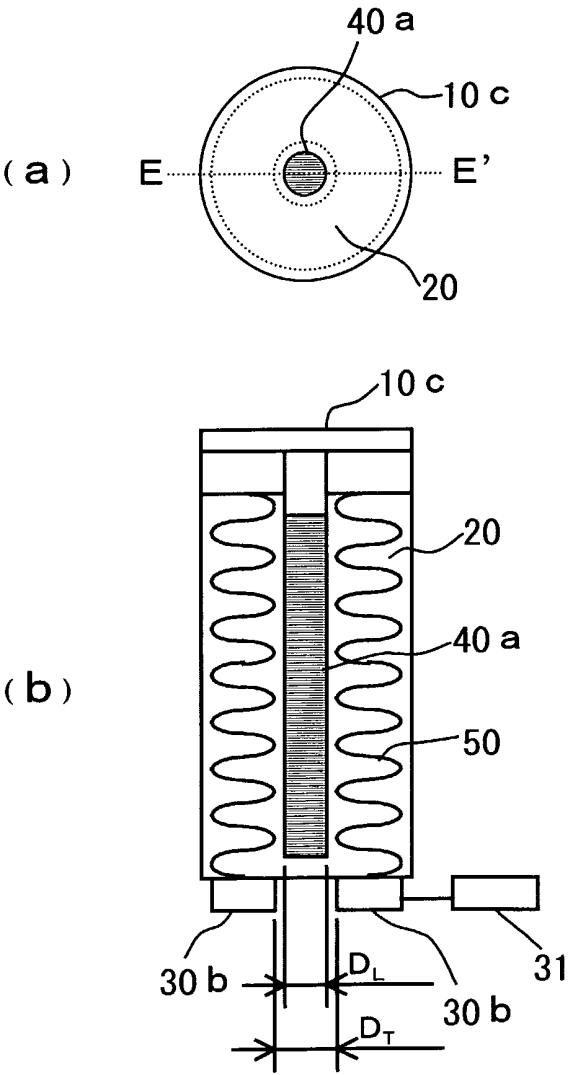


図 5



6/20

図 6

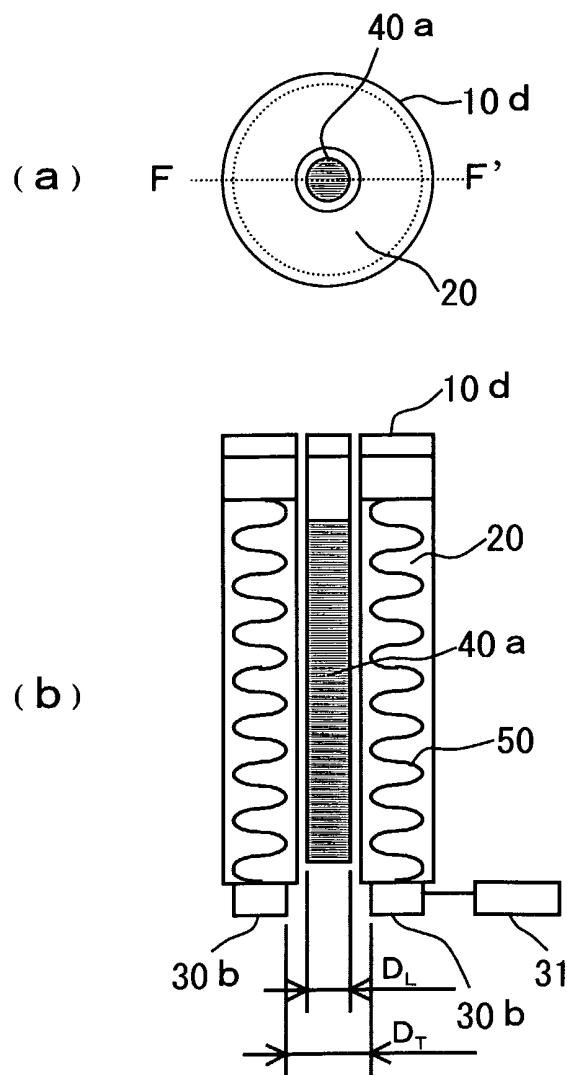


図 7

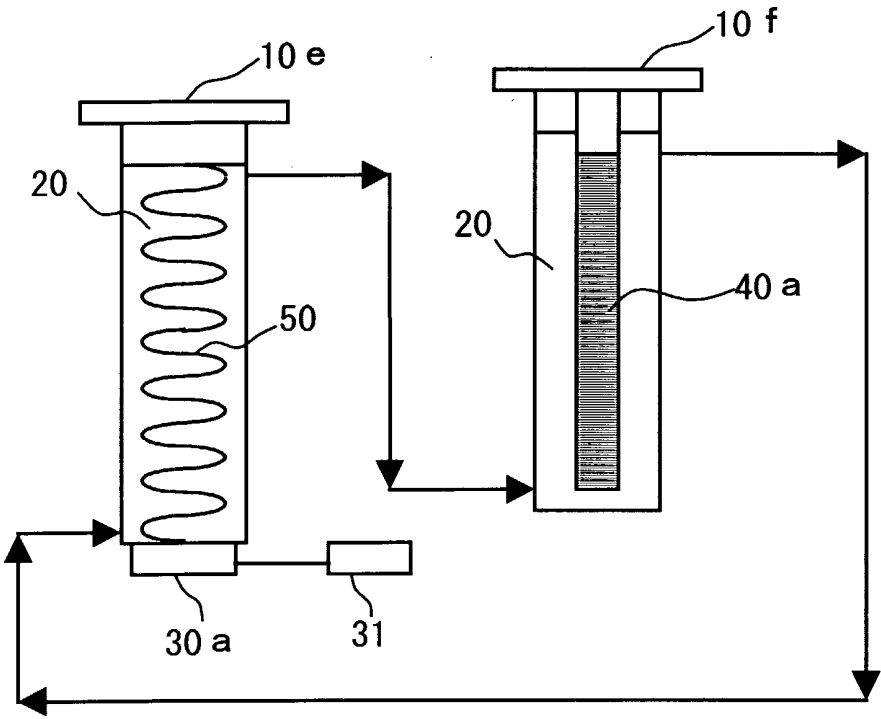


図 8

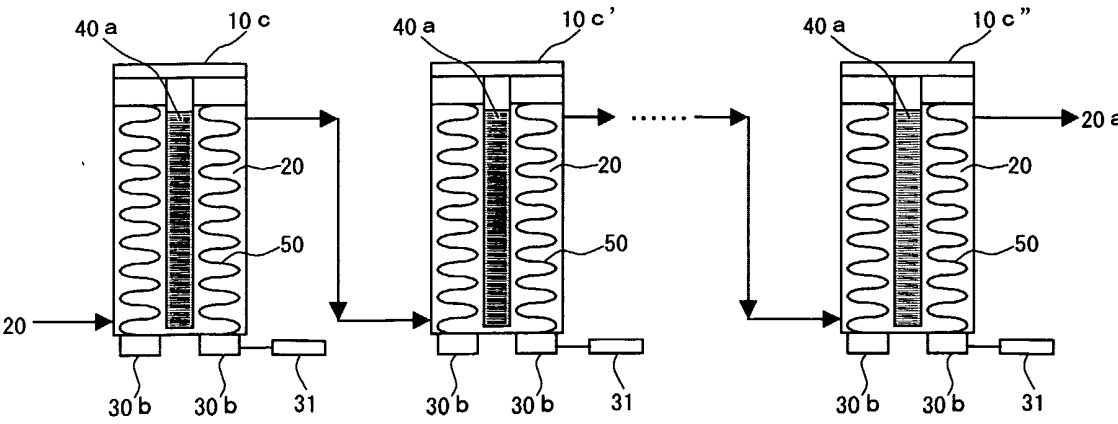


図 9

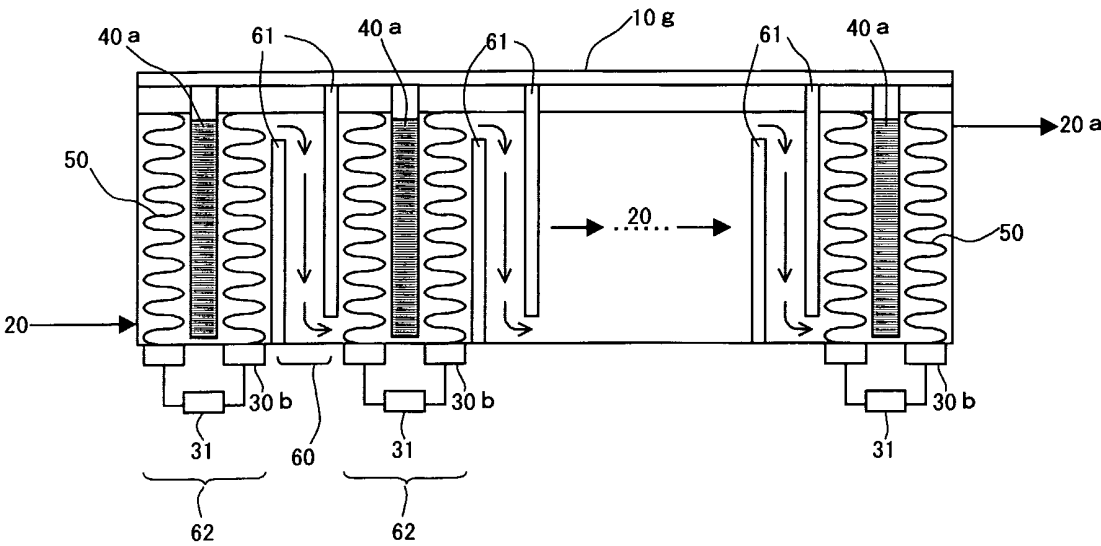


図 10

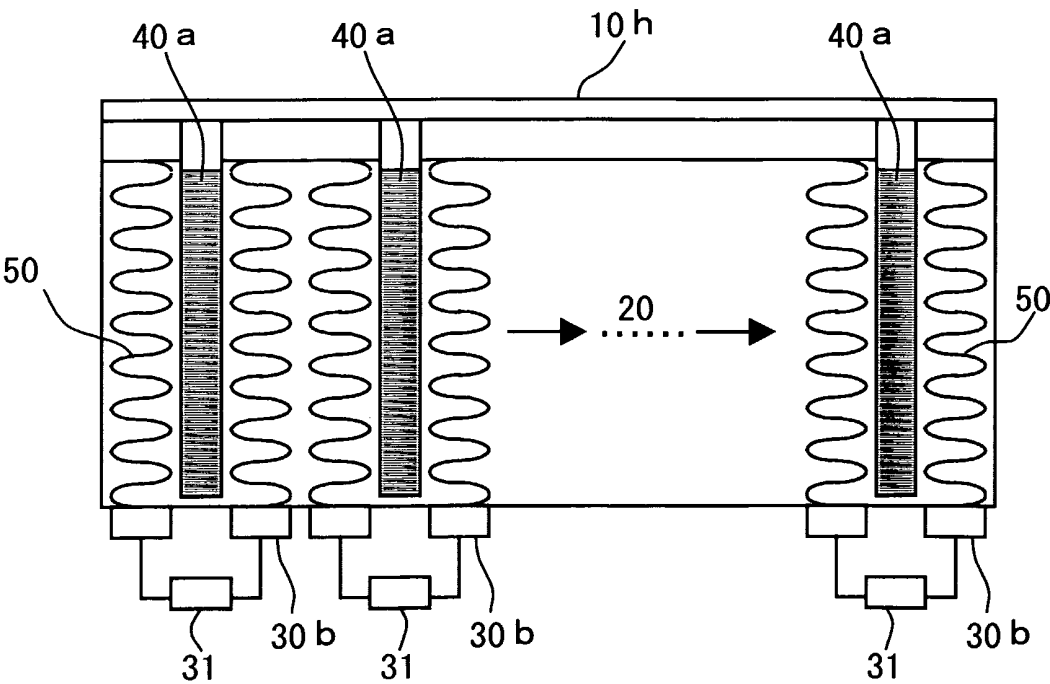


図 1 1

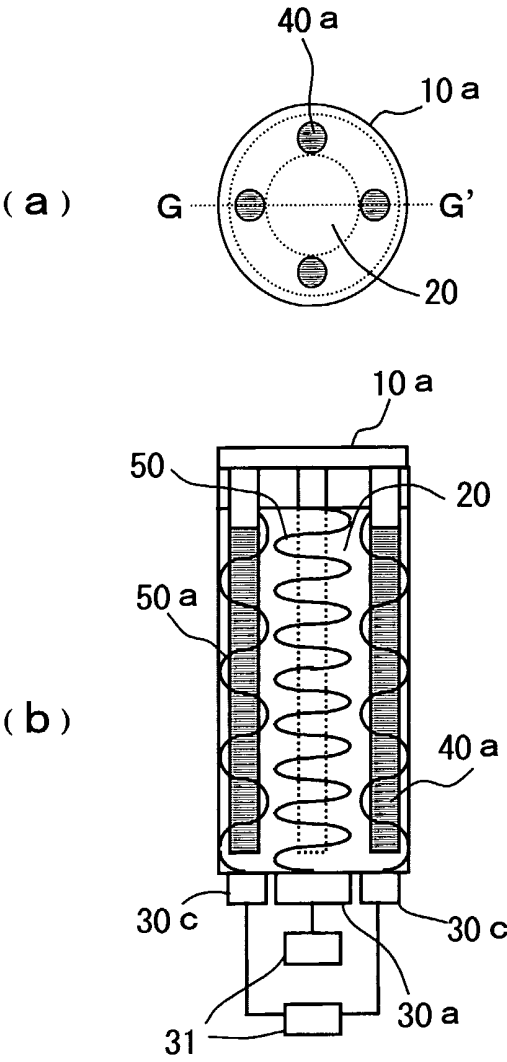


図 1 2

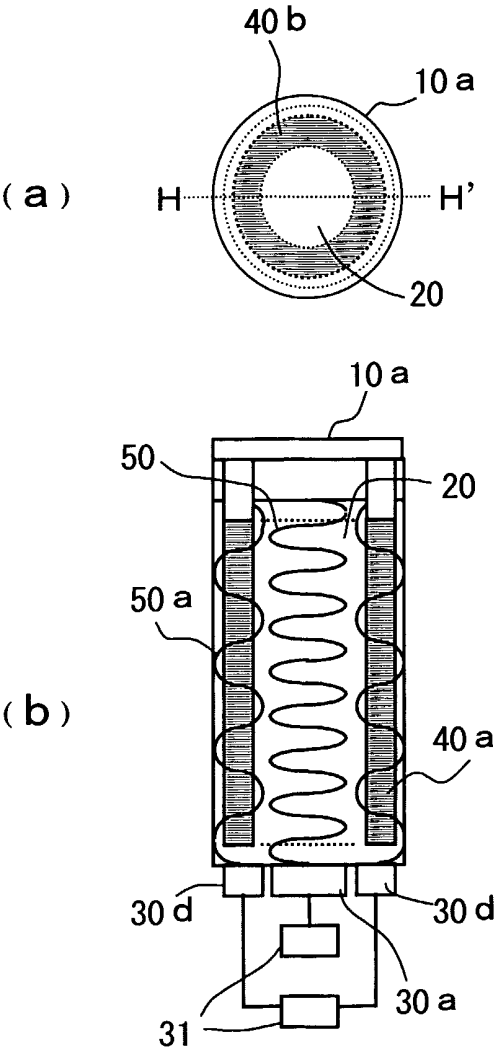


図 1 3

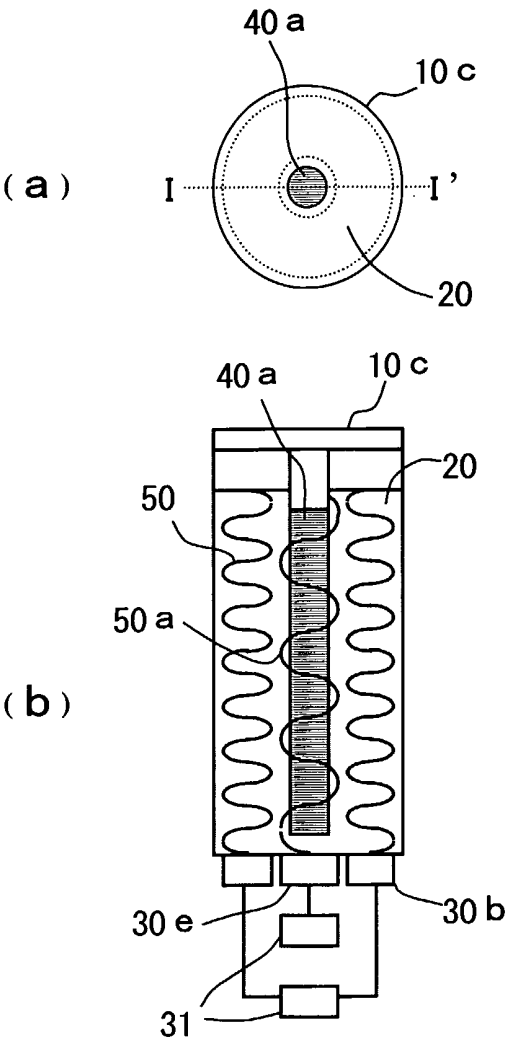
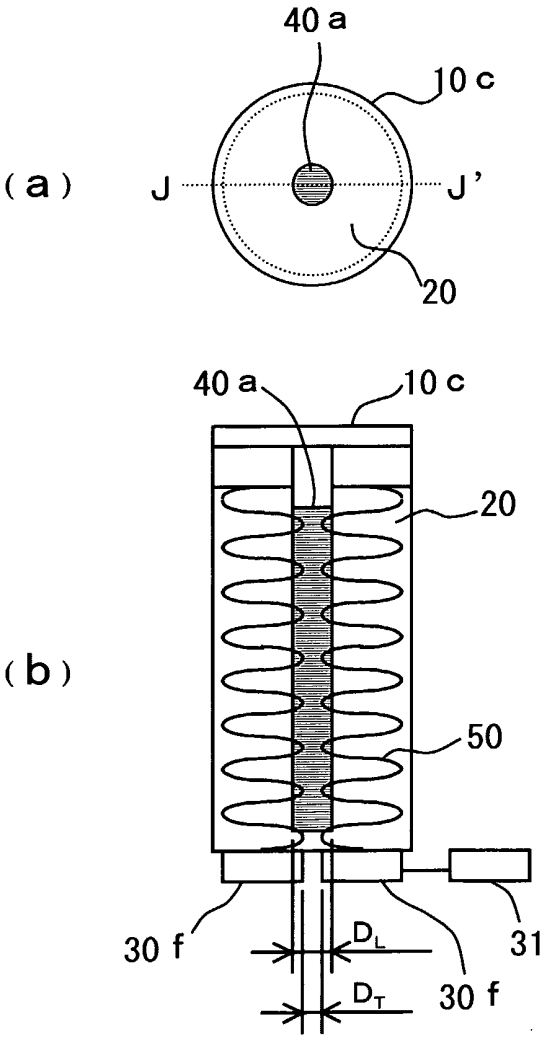


図 1 4



13/20

図 15

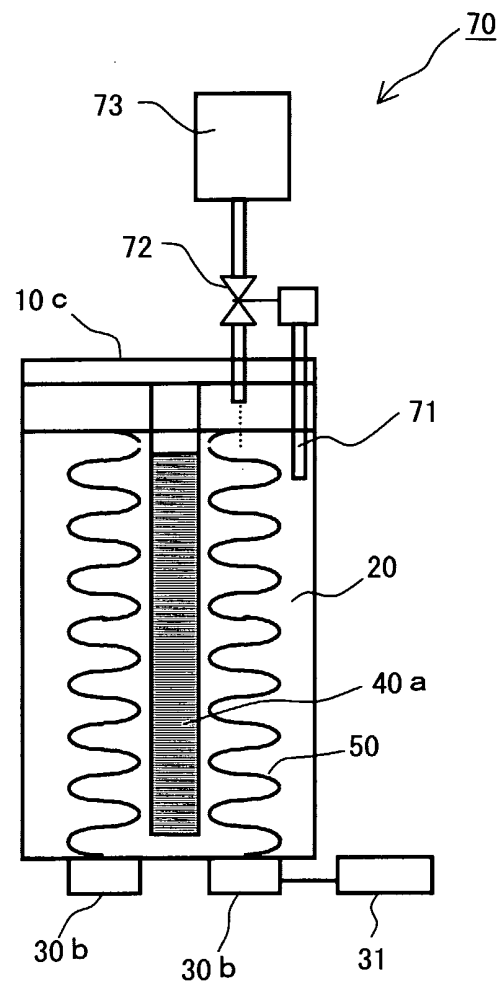


図 1 6

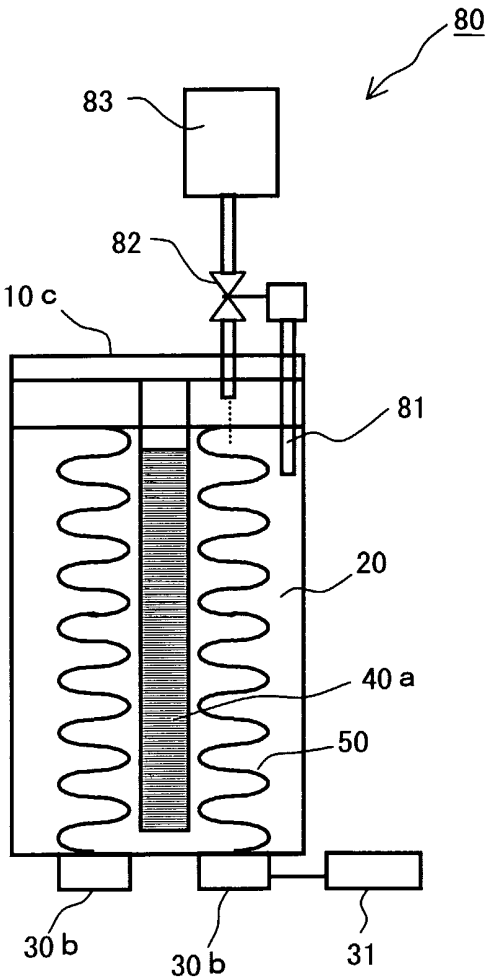


図 17

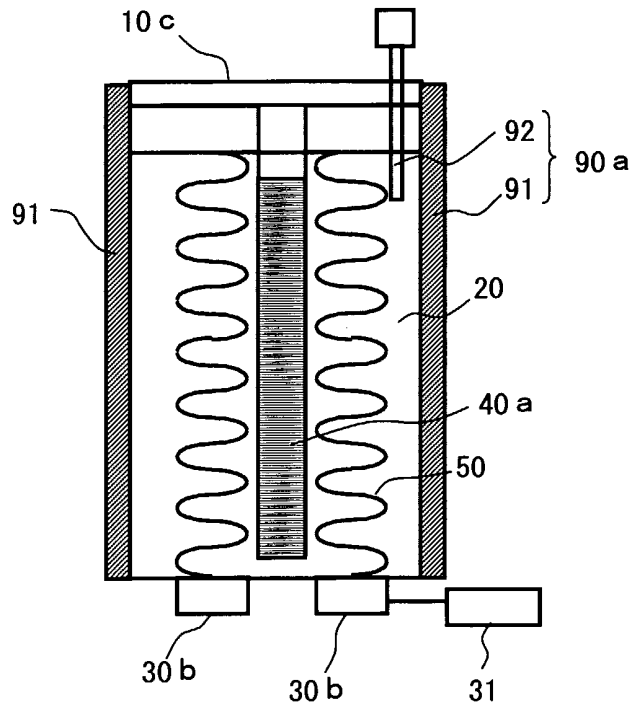


図 18

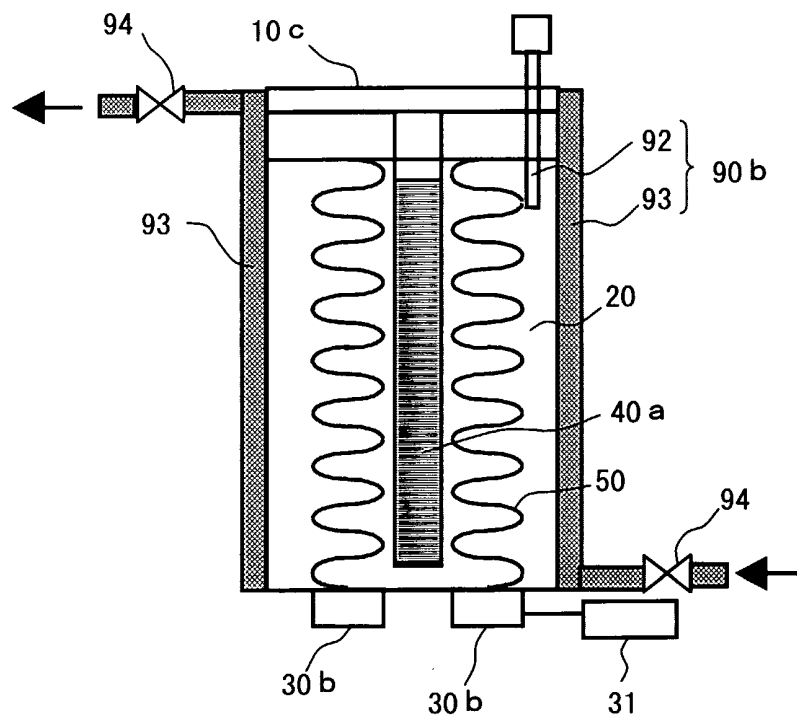


図 19

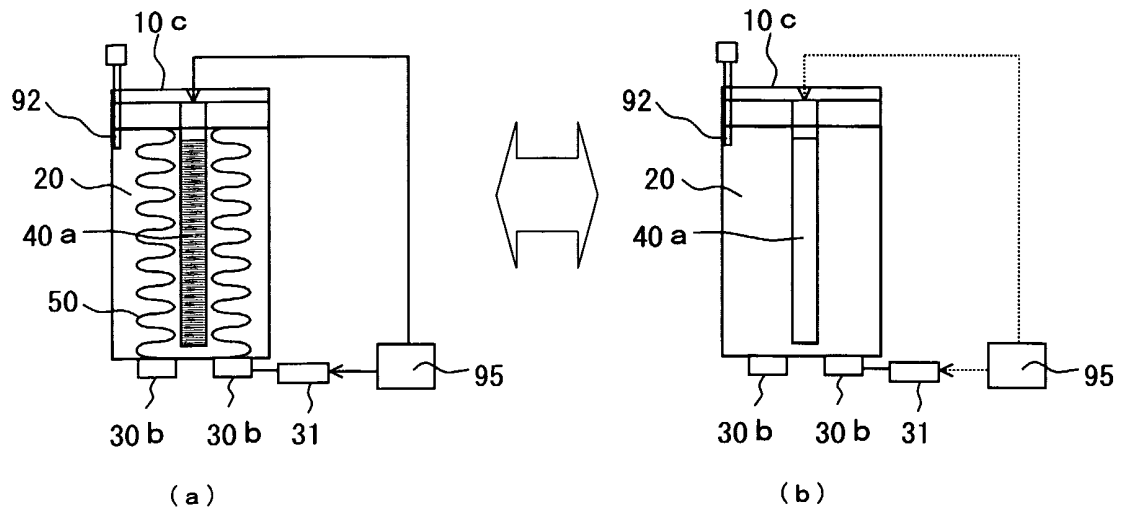


図 20

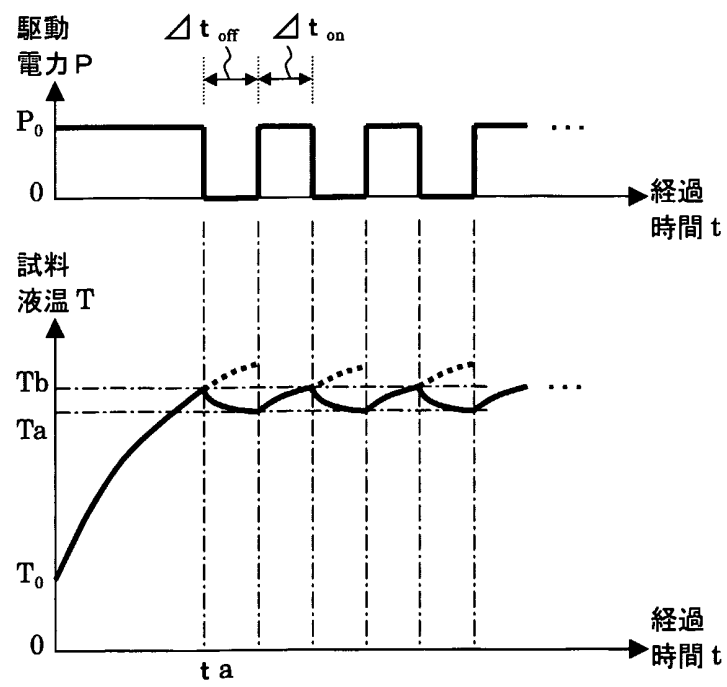


図 2 1

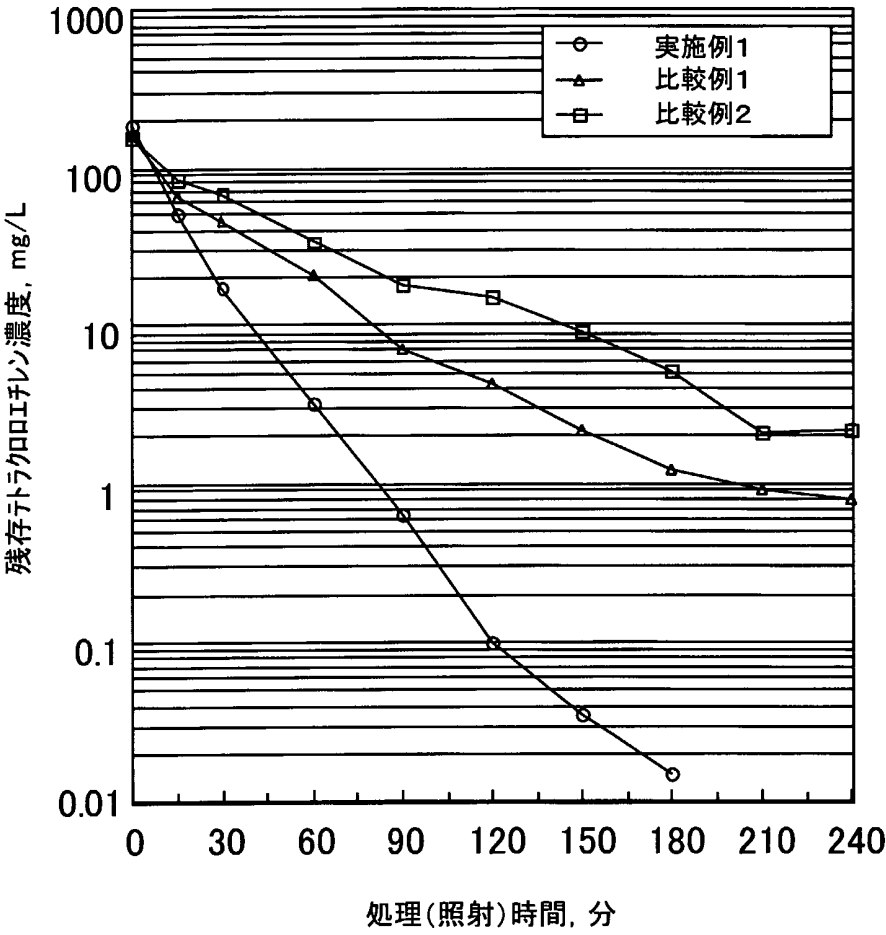


图 2 2

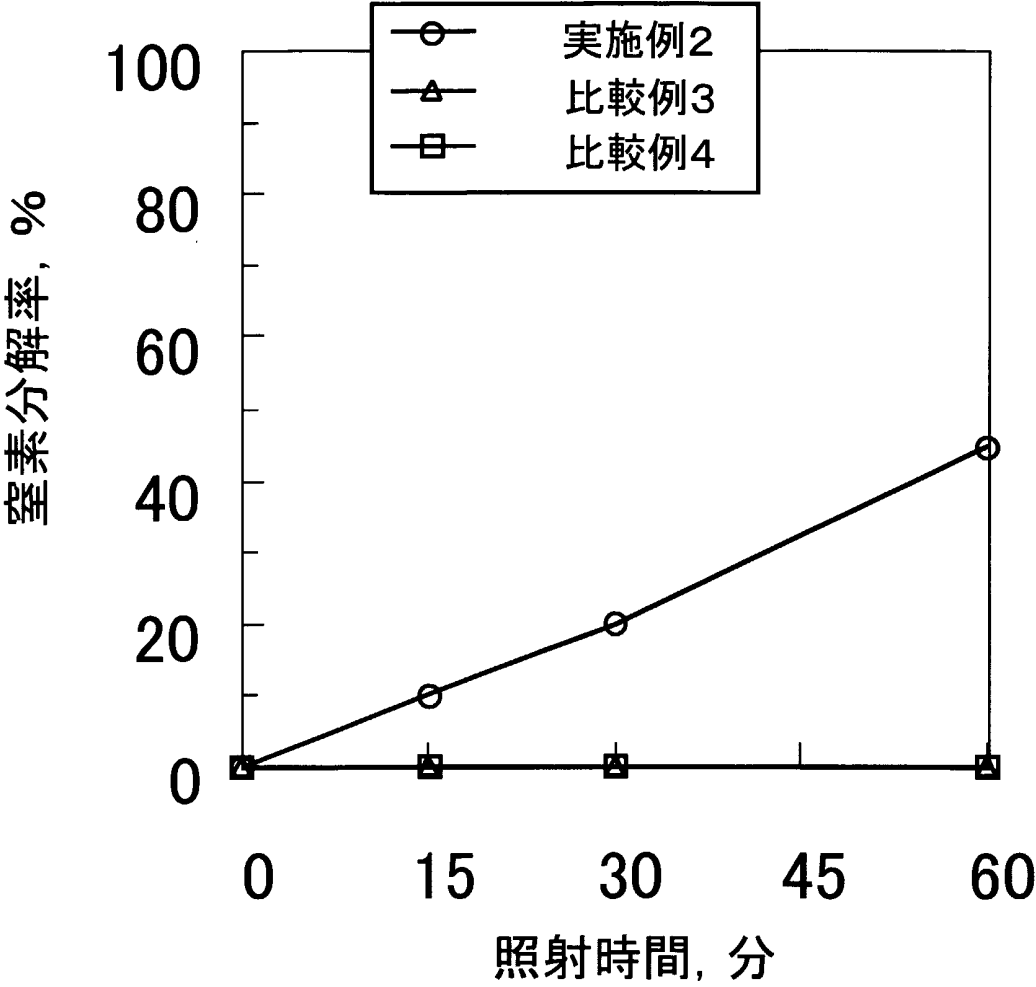


図 2 3

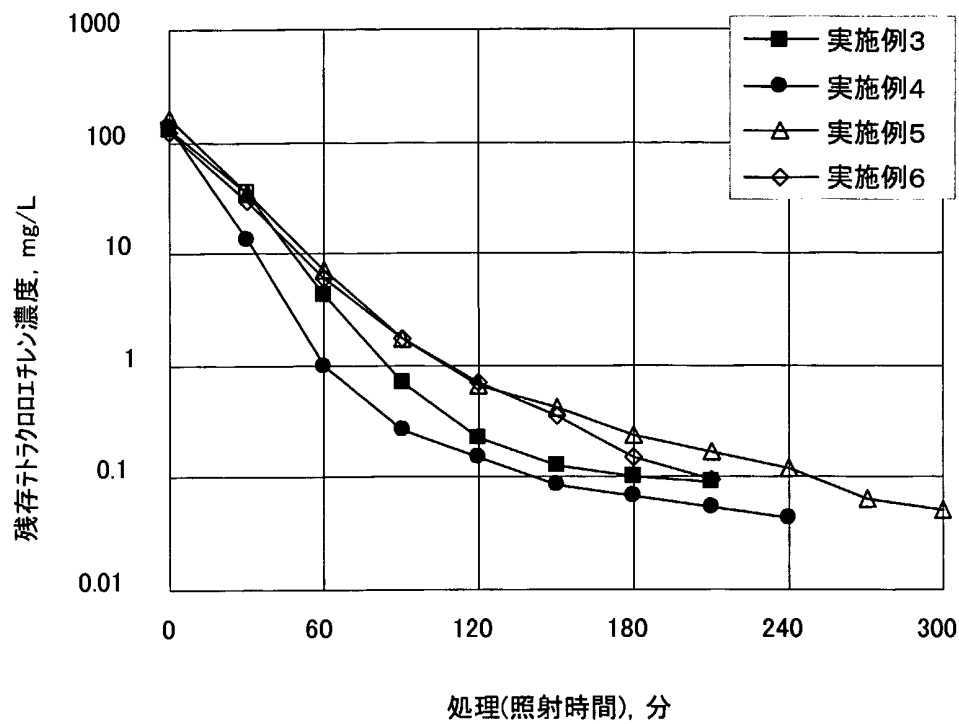


図 2 4

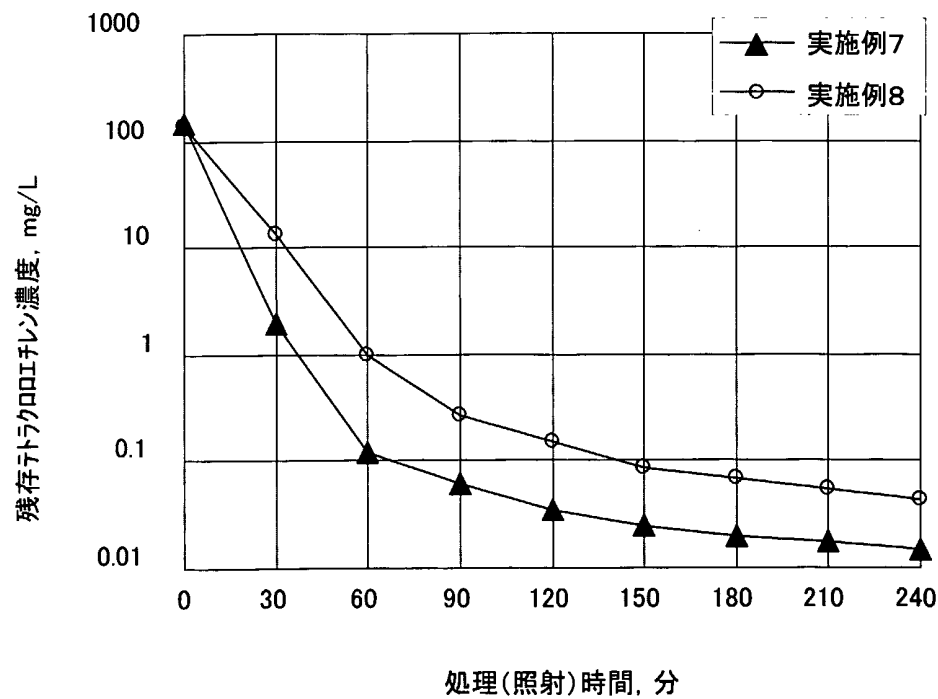
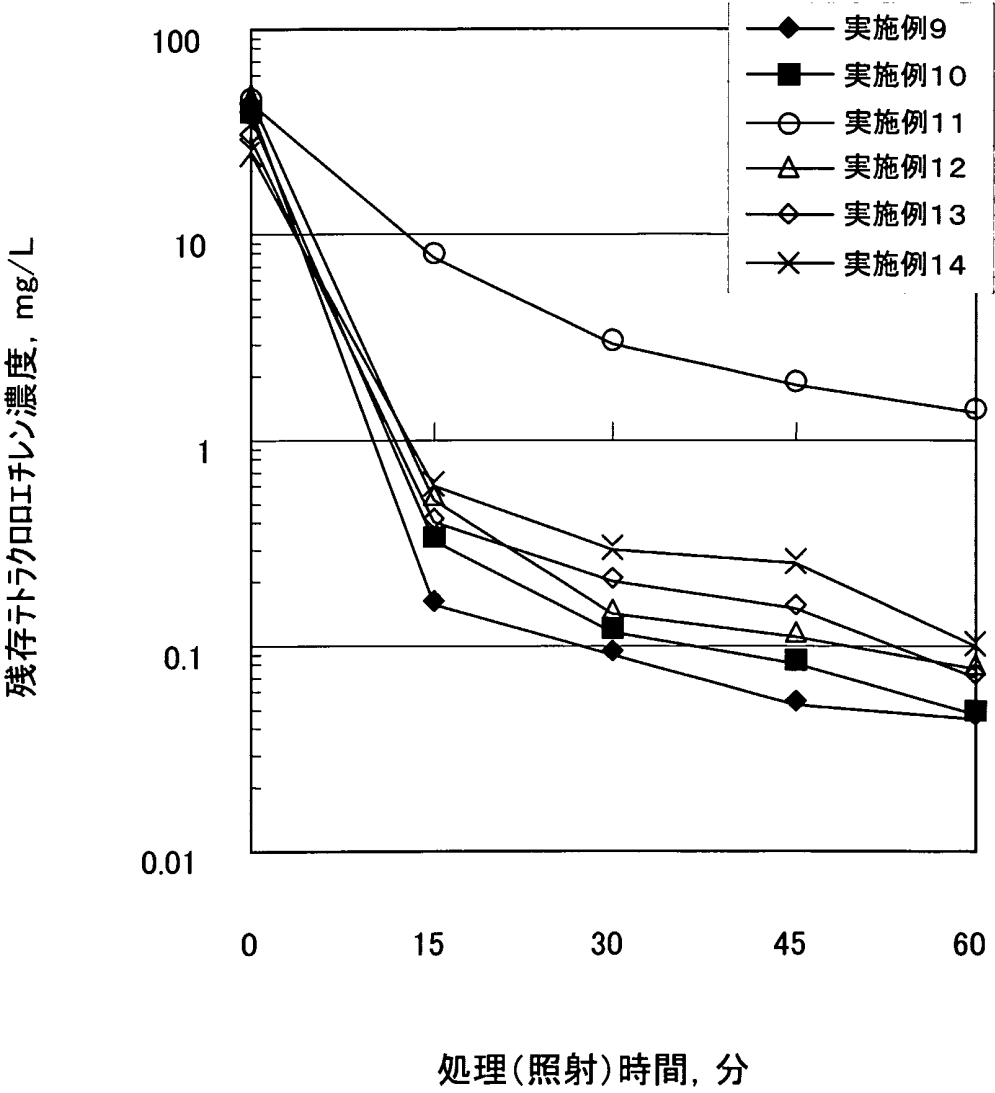


図 2 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C02F1/32, C02F1/36, A62D3/00, B01J19/10, B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C02F1/30-36, B01D19/08-19/12, A62D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-300345 A (Kubota Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Par. Nos. [0034], [0035]; Fig. 1 (Family: none)	1-23
Y	US 3672823 A (Raymond Marcel Gut Boucher), 27 June, 1972 (27.06.72), Column 9, lines 26 to 52; column 12, line 54 to column 13, line 23; Figs. 10, 25, 26 & CA 930924 A	1, 3-14, 16-23
Y	JP 04-166283 A (Kabushiki Kaisha Furuno Akuatoredo), 12 June, 1992 (12.06.92), Fig. 1 (Family: none)	2, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June, 2002 (25.06.02)

Date of mailing of the international search report

09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-055196 A (Kabushiki Kaisha F Tex), 01 March, 1994 (01.03.94), Fig. 1 (Family: none)	5,21
Y	JP 07-108285 A (Kubota Corp.), 25 April, 1995 (25.04.95), Par. No. [0009] (Family: none)	6,16
Y	JP 05-228480 A (Kubota Corp.), 07 September, 1993 (07.09.93), Par. Nos. [0013], [0016] (Family: none)	7,17
Y	JP 2000-334447 A (Hitachi Metals, Ltd., Tao Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Par. No. [0021] (Family: none)	10,20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C02F1/32, C02F1/36, A62D3/00, B01J19/10, B01J19/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C02F1/30-36, B01D19/08-19/12, A62D3/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPIL		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-300345 A (株式会社クボタ) 1999. 11. 02 [0034], [0035], 図1 (ファミリーなし)	1-23
Y	US 3672823 A (Raymond Marcel Gut Boucher) 1972. 06. 27 第9欄26行目-52行目, 第12欄5 4行目-第13欄23行目 Fig. 10, 25, 26 & CA 930924 A	1, 3- 14, 16 -23
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
25. 06. 02	09.07.02	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	豊永茂弘	
郵便番号100-8915	4D 3030	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3419	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-166283 A (株式会社フルノ・アクアトレード) 1992. 06. 12 第1図 (ファミリーなし)	2, 15
Y	JP 06-055196 A (株式会社エフ・テックス) 1994. 03. 01 図1 (ファミリーなし)	5, 21
Y	JP 07-108285 A (株式会社クボタ) 1995. 04. 25 [0009] (ファミリーなし)	6, 16
Y	JP 05-228480 A (株式会社クボタ) 1993. 09. 07 [0013], [0016] (ファミリーなし)	7, 17
Y	JP 2000-334447 A (日立金属株式会社, 株式会社 タオ) 2000. 12. 05 [0021] (ファミリーなし)	10, 20