

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-261637

(P2004-261637A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO2F 1/58	CO2F 1/58 A	4D006
BO1D 21/01	BO1D 21/01 1O2	4D015
CO2F 1/44	CO2F 1/44 F	4D038
CO2F 1/52	CO2F 1/52 K	4D059
CO2F 11/06	CO2F 11/06 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-29747 (P2003-29747)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年2月6日(2003.2.6)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	村本 隆久 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	町田 雅志 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	大越 信吾 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難分解性有害物質含有廃水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 難分解性有害物質を含有する廃水から難分解性有害物質を凝集分離し、分離した難分解性有害物質を固形分の状態で効率よく分解する廃水処理方法を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 (A) 難分解性有害物質含有廃水に凝集剤を添加する工程と、(B) 液分と難分解性有害物質を含む固形分を固液分離する工程と、(C) 分離された前記固形分に過酸化物を接触させて、難分解性有害物質を分解する工程を含む難分解性有害物質含有廃水の処理方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 難分解性有害物質含有廃水に凝集剤を添加する工程、(B) 液分と難分解性有害物質を含む固形分を固液分離する工程、及び(C) 分解された前記固形分に過酸化物を接触させて、難分解性有害物質を分解する工程を含むことを特徴とする難分解性有害物質含有排水の処理方法。

【請求項 2】

(A) 工程で用いる凝集剤が、鉄系凝集剤及び/又はアルミニウム系凝集剤である請求項 1 記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 3】

鉄系凝集剤が、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄及びポリ塩化第二鉄の中から選ばれる少なくとも一種である請求項 2 記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 4】

アルミニウム系凝集剤が、塩化アルミニウム及び/又はポリ塩化アルミニウムである請求項 2 記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 5】

(A) 工程において、さらに凝集促進剤を添加する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 6】

凝集促進剤が、珪藻土、活性白土及びパーライトの中から選ばれる少なくとも一種である請求項 5 記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 7】

(B) 工程において、ろ過法、遠心分離法又は膜分離法を採用する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 8】

(C) 工程で用いる過酸化物が、酸化剤である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【請求項 9】

酸化剤が、過硫酸塩及び/又は過マンガン酸塩である請求項 8 記載の難分解性有害物質含有廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難分解性有害物質含有廃水の処理方法に関する。さらに詳しくは、難分解性有害物質を含有する廃水から難分解性有害物質を凝集分離し、分離した難分解性有害物質を効率よく分解する廃水処理方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

人体に有害な物質として知られているダイオキシン類などの難分解性有害物質は、都市ごみや産業廃棄物の焼却設備やさまざまな燃焼設備、機器類などから自然界に排出される。また、化学物質の製造工程においては、非意図的に環境に悪影響をおよぼす種々の有機化合物が排出され、大きな社会問題となっている。ダイオキシン類、クロロフェノール、クロロベンゼンなどの塩素化芳香族化合物の生成メカニズムは明確ではないが、低温の廃ガス処理過程で未燃カーボン、空気、水分、無機塩素などの存在下で生成すると言われている。

これらの化合物を含む廃水の発生源としては、クラフトパルプ製造プラントにおける塩素系漂白設備、廃PCB又はPCB処理物の分解設備、PCB汚染物又はPCB処理物の洗浄設備、アルミニウムやアルミニウム合金の製造用に供する溶解炉などに係る廃ガス洗浄設備、湿式集塵設備、汚水などを排出する廃ピットなどが知られている。すなわち、含塩素化合物を用いるプロセスであれば生成する可能性がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

また、環境庁によって水環境汚染物質の基準が改定され、それまで重金属主体であった環境基準の対象物質にトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、PCBなどの有機化合物が新たに加わった。産業排水中には、油分、COD、BOD、浮遊物質(SS)の他に、微量な有害物質(有機リン化合物、PCB、トリクロロエチレン、ダイオキシン類、ビスフェノール類など)が含まれる可能性がある。

従来、難分解有害性物質を含む処理対象水から、ろ過装置、膜分離法などを用いて可能な限り難分解性有害物質を除き、処理水中の難分解性有害物質を分解する技術が開発されている。(例えば特許文献1参照)

上記のように難分解性有害物質を含む廃水を処理するためには、前処理としてろ過処理、生物処理などを施し、後処理としてオゾン処理、紫外線照射処理、触媒処理、又は活性炭処理などが施される。このように、これまでは、多大な労力と資材を使用して分解、除去しなければならなかった。

また、紫外線照射処理を例にとると、紫外線が透過できる反応系のみで利用できる技術であり、固形物を含む液体や固形物には利用できないという問題がある。さらに、前処理で除去した難分解性有害物質は二次汚染を防止するために別途無害化する必要がある。

そこで、これら難分解性有害物質を効率よく、人体や周辺環境を再汚染することのない分解処理技術の開発が強く望まれている。

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】

特開平 1 1 - 9 9 3 9 5 号公報 (第 1 頁)

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、難分解性有害物質を含有する廃水から難分解性有害物質を凝集分離し、分離した難分解性有害物質を固形分の状態で効率よく分解する廃水処理方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、廃水中に含まれる難分解性有害物質を凝集剤を用いて凝集分離し、難分解性有害物質を含む固形分に過酸化物を接触させることで、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) (A) 難分解性有害物質含有廃水に凝集剤を添加する工程、(B) 液分と難分解性有害物質を含む固形分を固液分離する工程、及び(C) 分解された前記固形分に過酸化物を接触させて、難分解性有害物質を分解する工程を含むことを特徴とする難分解性有害物質含有排水の処理方法、

(2) (A) 工程で用いる凝集剤が、鉄系凝集剤及び/又はアルミニウム系凝集剤である上記(1)の難分解性物質含有廃水の処理方法、

(3) 鉄系凝集剤が、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄及びポリ塩化第二鉄の中から選ばれる少なくとも一種である上記(2)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、

(4) アルミニウム系凝集剤が、塩化アルミニウム及び/又はポリ塩化アルミニウムである上記(2)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、

(5) (A) 工程において、さらに凝集促進剤を添加する上記(1) ~ (4)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、

(6) 凝集促進剤が、珪藻土、活性白土及びパーライトの中から選ばれる少なくとも一種である上記(5)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、

(7) (B) 工程において、ろ過法、遠心分離法又は膜分離法を採用する上記(1) ~ (6)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、

(8) (C) 工程で用いる過酸化物が、酸化剤である上記(1) ~ (7)の難分解性有害

物質含有廃水の処理方法、及び

(9) 酸化剤が、過硫酸塩及び/又は過マンガン酸塩である上記(8)の難分解性有害物質含有廃水の処理方法、を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の難分解性有害物質含有廃水の処理方法(以下、単に廃水処理方法と称すことがある。)における難分解性有害物質としては、例えばハロゲン化ジオキシン類(ダイオキシン類)、ハロゲン化ベンゾフラン類、ポリ塩化ビフェニル類(PCB類)、ハロゲン化ベンゼン類、アルキルフェノール類、ハロゲン化フェノール類、ハロゲン化アルカン類、ハロゲン化アルケン類、フタル酸エステル類、ビスフェノール類及び多環芳香族炭化水素類などが挙げられる。

10

【0008】

前記ハロゲン化ジオキシン類としては、例えば、2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン、1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-p-ジオキシン、1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-p-ジオキシン、1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-p-ジオキシン、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシンなどの化合物が挙げられる。

【0009】

前記ハロゲン化ベンゾフラン類としては、例えば、2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン、1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン、2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン、1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン、1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン、1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン、2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン、1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾフランなどの化合物が挙げられる。

20

【0010】

前記ポリ塩化ビフェニル類としては、例えばオルト位以外に塩素原子が置換したコプラナー(Coplanar)PCB類があり、具体的には3,3',4,4'-テトラクロロビフェノール、3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェノール、3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェノールなどの化合物が挙げられる。

30

【0011】

前記ハロゲン化ベンゼン類としては、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼンなどの化合物が挙げられる。

【0012】

前記アルキルフェノール類としては、例えばt-ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ペンチルフェノールなどの化合物が挙げられ、ハロゲン化フェノール類としては、例えばクロロフェノール、ジクロロフェノール、トリクロロフェノール、テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノールなどの化合物が挙げられる。

40

【0013】

前記ハロゲン化アルカン類やハロゲン化アルケン類としては、例えばジクロロプロパン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレンなどの化合物が挙げられ、フタル酸エステル類としては、例えばジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレートなどの化合物が挙げられる。

【0014】

前記ビスフェノール類としては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)や1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどの化合物が挙げられ、多環芳香族炭化水素類としては、例えばベンゾピレン、クリセン、ベンゾアントラセン、ベンゾフルオランセン、ピセンなどが挙げられる。

50

本発明の廃水処理法は、難分解性有害物質であるハロゲン化ジオキシン類（ダイオキシン類）、ポリ塩化ビフェニル類（PCB類）、ハロゲン化ベンゼン類、アルキルフェノール類、ハロゲン化フェノール類及びビスフェノール類に対して適用することが好ましい。

【0015】

本発明においては、(A)工程として、前記廃水に凝集剤を添加し難分解性有害物質を凝集させる前に、まず、難分解性有害物質を含有する廃水のpHを6～12の間に調整することが望ましい。pHが6未満では、処理装置の配管が腐蝕する可能性があり、また、pHが12を超えると最終廃水の中和が煩雑になる。pHを調整する塩基性物質については後述する[0025]項にて詳述する。

上記pH調整が終了後、(A)工程を施すことで、すなわちpH調整廃水に凝集剤を添加することで難分解性有害物質を凝集させる。

10

本発明に用いられる凝集剤は、鉄系及び/又はアルミニウム系の無機系凝集剤が好ましい。鉄系凝集剤としては、例えば硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ポリ塩化第二鉄などが挙げられ、アルミニウム系凝集剤としては、例えば塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムなどが挙げられる。

また、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド系ポリマーなどの有機系凝集剤も使用することができる。上記凝集剤は、一種又は二種以上を組み合わせ使用することができる。この凝集剤の添加量としては特に制限はなく、用いる凝集剤の種類や廃水中の凝集成分量などに応じて適宜選定されるが、一般的には、廃水量に対し、0.00001～10wt%、好ましくは0.0001～1wt%の範囲で選ばれる。

20

【0016】

本発明においては、必要に応じて凝集促進剤を凝集剤と併用して用いることができる。本発明に用いられる凝集促進剤として、具体的には、珪藻土、ゼオライト、パーライト、活性白土などの無機多孔質体、活性炭やイオン交換樹脂などの有機多孔質体を挙げることができる。前記凝集促進剤は、処理水に応じてその種類を使い分けることができる。これらは一種単独で用いてもよく、二種以上組み合わせ用いてもよい。この凝集促進剤の添加量としては特に制限はなく、用いる凝集促進剤の種類や廃水中の凝集成分量などに応じて適宜選定される。

凝集促進剤の添加方法としては、予めろ過膜の上にケーキ層を形成するプレコート法と、廃水に添加したのちにろ過するボディフィード法がある。プレコート法では、ろ過面積から添加量を決めればよく、ボディフィード法では、廃水の濁度を目安に添加量を決めればよい。

30

【0017】

本発明の廃水処理方法における(B)工程は、液分と難分解性有害物質を含む固形分を固液分離する工程である。

この固液分離工程においては、固液分離法として、例えば膜分離法、ろ過法、遠心分離法などを用いることができる。膜分離法では、分離膜としてMF(精密ろ過)、UF(限界ろ過)、NF(ナノフィルトレーション)、及びRO(逆浸透)膜などの種々の膜を用いることができる。その中でもMF及びUF膜は低圧で使用でき、コスト面から見ても好ましい。

40

MF膜の素材としては、セルロース系、ポリアミド系、ポリスルホン系及びポリプロピレン系などの各樹脂が用いられる。

また、UF膜の素材もMF膜同様、ポリアミド系、ポリスルホン系及びポリプロピレン系などが用いられる。さらに上記各種膜の他に、バグフィルターが好適な方法として用いられる。

なお、ろ過方法としては、砂ろ過法を採用することができ、また全量ろ過方式でもクロスフロー方式を用いてもよい。

【0018】

本発明の廃水処理方法における(C)工程は、分離した難分解性有害物質を含む固形分に過酸化物を接触させて難分解性有害物質を分解する工程である。本発明の廃水処理方法に

50

おいては、前述の固形分中に凝集された難分解性有害物質は、脱着操作を行うことなく過酸化物によって固形分の状態で酸化分解することができるため、操作が簡便であり、人体や周辺環境再汚染する危険性を回避することができる。

【0019】

本発明で用いられる過酸化物としては、過マンガン酸塩、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、過酸化亜鉛、過酸化カドミウム、過酸化カリウム、過酸化カルシウム、過酸化クロムなどの各種金属塩、過硫酸塩、過酸化水素、及びオゾンなどが挙げられる。

中でも好ましい酸化剤として用いられる過酸化物は、過マンガン酸塩及び過硫酸塩である。

過マンガン酸塩としては、過マンガン酸亜鉛、過マンガン酸カドミウム、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸銀、過マンガン酸ストロンチウム、過マンガン酸セシウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸バリウム、過マンガン酸マグネシウム、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ルビジウムなどが挙げられる。 10

【0020】

また、過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸水素カリウム、過硫酸鉛、及び過硫酸ルビジウムなどが挙げられるが、酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウムなどの過硫酸塩が特に好ましい。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、固形分に吸着された難分解性物質のモル数を基準にして、好ましくは100倍モル以上、より好ましくは $10^4 \sim 10^9$ 倍モル、さらに好ましくは $10^5 \sim 10^8$ 倍モルの範囲で選定される。 20

過酸化物の添加量は、処理水のpHによって異なるが、反応のみを促進する場合は、過硫酸の酸化力を考慮して添加すればよい。

また、過酸化物による分解を促進させるために過酸化物は、廃水中で溶解している状態で接触させることが好ましく、更に他の酸化剤、例えば過酸化水素やオゾンを共存させてもよい。

【0021】

さらに、この分解反応をより効果的に行うために、この反応系に有機溶剤を適宜量添加することができる。このような有機溶媒としては、炭素数3～6のケトン類、炭素数1～4のアルコール類、炭素数2～6のカルボン酸エステル類の群から選択される有機溶媒が好適に用いられる。このうち、炭素数3～6のケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。また、炭素数1～4のアルコール類としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、各種ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどが挙げられる。さらに、炭素数2～6のカルボン酸エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどが挙げられる。これら有機溶媒は、水との親和性が高く、難分解性物質を固形分内部から固形分表層部に溶出させることができる。 30

【0022】

過硫酸塩は加熱により分解して、重硫酸イオンラジカル、硫酸イオンラジカルやヒドロキシラジカルが発生して、このラジカルがダイオキシンなどの難分解性物質を分解するが、該ラジカルは短時間で電子を放出することから、分解効率を高めるために、難分解性物質を凝集した固形分をスラリー状にして、攪拌することが好ましい。この攪拌は激しいほどラジカルと難分解性物質が接触する確率が高まるために有利であるが、攪拌には限度があり、分解容器の容量やスラリーの粘度などにより、経済的に著しく不利にならない範囲で激しく行うことが好ましい。 40

【0023】

また、前記固形分中に凝集された難分解性有害物質を過酸化物によって酸化分解する反応温度は、室温から100℃までが好ましい。さらに好ましくは40℃～100℃である。 50

40 未満では分解に要する時間が長くかかる場合がある。

酸化分解処理温度は高いほど分解速度が高まるが、水の沸騰温度（塩濃度が高くなると100より高くなる）以上で分解処理すると圧力容器を必要とするため、沸騰温度以下の大気圧下で分解処理することが好ましい。なお、沸騰温度以上の大気圧下で分解処理を行う場合、水分の蒸発と共に、ダイオキシンなどの難分解性物質も温度が高くなるほど蒸発するため、二次汚染防止の観点から、廃ガス処理設備を設けることが必要となる。

【0024】

本発明において、前記の好ましい過硫酸塩により酸化分解処理する際に、発生する硫酸を中和して、pH6以上、好ましくは7以上に保持するために、また分解反応を調節するために、塩基性物質の存在下に、酸化分解処理を行うのが有利である。前記塩基性物質として、過硫酸塩により酸化されない化合物であって、処理後のスラリーを埋め立て場などの最終処分地に移送、処分する際、二次汚染をもたらさない化合物を選択することが肝要である。

10

【0025】

このような塩基性物質としては、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物及び弱酸塩、さらにはアンモニアや有機塩基性化合物の中から、適宜一種又は二種以上選択して用いることができる。

前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物の例としては、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどの水酸化物が好ましく挙げられ、また、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物の例としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、超酸化ナトリウム、超酸化カリウム、超酸化カルシウム、超酸化バリウムなどが好ましく挙げられる。前記化合物の中で超酸化物は、酸化剤としての作用も有しており、好ましい。さらに、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の弱酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムなどが好ましく挙げられ、有機塩基性化合物としては、各種アミンを挙げることができる。

20

これらの塩基性物質は、予め固形分中に添加しておいてもよいし、反応中に逐次添加してもよい。このようにして、分解反応液のpHを6以上、好ましくは7以上に保持することにより、高価な耐食性の反応容器を使用する必要がなく、安価な鉄製反応容器を使用することができる。

30

【0026】

本発明においては、加熱する場合、加熱方式としては特に制限はなく、電熱式、加熱水供給式、蒸気吸込み式、ボイラー式など、いずれも用いることができるが、加熱水供給式の場合には、水分量が多くならないように注意を要する。水分量が多くなりすぎると、反応のための過硫酸塩濃度が低下する。酸化分解処理時間については、処理温度やその他の条件などにより左右され、一概に定めることはできないが、通常10分ないし50時間程度である。

なお、難分解性有害物質が無機物などの固形分で強く凝集している場合には、過硫酸塩を予め固形分に十分接触させ、固形分内部に浸透させたのち加熱などを行い難分解性物質を酸化分解することが望ましい。

40

このような酸化分解処理条件を採用することにより、(1)過硫酸塩の使用量を低減させることができる、(2)反応時間を短縮することができる、(3)反応温度を低下させることができる、(4)反応容器の腐食を防止することができる、(5)安価な鉄製反応容器で酸化分解処理を行うことができる、(6)固形分の状態で難分解性有害物質を酸化分解することができるため、操作が簡便であり、人体や周辺環境再汚染する危険性を回避することができる、などの効果を奏する。

【0027】

なお、固液分離された液層中には微量のダイオキシンが含まれることがある。このような場合には、当該液層をオゾン処理、紫外線照射処理、触媒処理、又は活性炭処理することができ、残存する微量のダイオキシンを分解又は吸着する。

50

【 0 0 2 8 】

【 実施例 】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

比較例 1、実施例 1

ダイオキシンを含む流速 $1 \text{ m}^3 / \text{hr}$ の廃水に、凝集剤であるポリ塩化アルミニウム水溶液を廃水に対して、ポリ塩化アルミニウムとして 1 ppm になるように連続的に注入添加し、これを膜面積 0.25 m^2 のバグフィルターを備えた内容積 10 L の固液分離機に通し 1 時間ろ過した。ろ過後フィルターに付着した凝集物の一部をスパチュラで採取し充分混合し乾燥後ダイオキシン量を測定しブランクとした（比較例 1）。

10

さらに、凝集物がバグフィルターに付着した状態のろ過装置に過硫酸ナトリウム 1 kg 、水酸化ナトリウム 600 g を水に入れて 10 L とし温度 $80 \sim 95$ の範囲に保ちながら 6 時間反応を行った。反応終了後、フィルターに付着した凝集物の一部をスパチュラで採取し充分混合し乾燥後、残存ダイオキシン量を測定した（実施例 1）。測定結果を第 1 表に示す。凝集物に対して高い分解率がえられたことを示している。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

第 1 表

サンプル条件	測定値(ng/gdry)	分解率 (%)
比較例 1	50	—
実施例 1	5	90

20

【 0 0 3 0 】

また、バグフィルターを用いた固液分離装置は次のように操作を行った。図 1 に従って説明する。図 1 は、本発明における実施例及び比較例で使用したバグフィルター装着固液分離装置の概要図である。

30

(1) 固液分離工程 (ろ過濃縮工程)

バルブ 1、5、6 を開に、バルブ 2、4、7、8、9 を閉にした。バルブ 6 は液を満した後閉にした。凝集剤はバグフィルター 10 に入る前の排水ライン 16 にポンプ 12 を用いてバルブ 7 を通して注入した。廃水は排水ライン 16 の落差を利用して固液分離装置に流入するようなシステムに設計した。

(2) 難分解性物質を分解する工程 (反応工程)

試薬の注入はバルブ 6、7 を開にし他のバルブは閉にして、試薬タンクからポンプ 12 を作動させて注入した。試薬の注入後、バルブ 6、7 を閉にし、バルブ 2、3、4 を開にしてポンプ 13 を作動し液を循環させ熱交換機 14 により加熱し反応を行った。

40

なお、符号 11 はプレッシャーゲージ、15 は温調トラップである。

【 0 0 3 1 】

比較例 2、実施例 2

膜面積 0.25 m^2 のバグフィルターを備えた内容積 10 L の固液分離装置に珪藻土 250 g/L を含む懸濁液をバルブ 6 から 1 L 注入し、フィルターでろ過することにより珪藻土でバグフィルター面をプレコートした。次いで、ダイオキシンを含む流速 $1 \text{ m}^3 / \text{hr}$ の廃水にポリ塩化アルミニウム水溶液を廃水に対してポリ塩化アルミニウムとして 1 ppm になるように連続的に注入添加し、3 時間流し、ろ過を行った。その後、バグフィルターの容器を開放し、フィルターの表面からケーキの一部を採取し、乾燥後ダイオキシン量

50

を測定しブランクとした（比較例 2）。

さらに、凝集物がバグフィルターに付着した状態のろ過装置に過硫酸ナトリウム、1.5 kg / 5 L、水酸化ナトリウム 1 kg / 5 L の水溶液を、過硫酸ナトリウム水溶液 5 L、水酸化ナトリウム水溶液 5 L の順で注入した。その後、70 ~ 80 の範囲に温度を制御し、7 時間分解反応を行った。反応終了後、反応物の一部を採取し、乾燥後、残存しているダイオキシン量を測定した（実施例 2）。

【0032】

比較例 3、実施例 3

凝集剤としてポリ塩化アルミニウム水溶液を廃水に対して、ポリ塩化アルミニウムとして 1 ppm になるように及びポリ硫酸第二鉄水溶液を廃水に対して、ポリ硫酸第二鉄として 10 ppm になるように連続的に注入添加した以外は比較例 2 と同様に行った（比較例 3）。

さらに、比較例 3 で得られたサンプルを実施例 2 と同様な方法で分解反応を行った（実施例 3）。比較例 2、3 及び実施例 2、3 それぞれのダイオキシン量の測定結果を第 2 表に示す。

【0033】

【表 2】

第 2 表

サンプル条件	測定値(ng/gdry)	分解率
比較例 2	58.6	—
実施例 2	1.8	96.9
比較例 3	60.7	—
実施例 3	1.2	98.0

【0034】

比較例 4、実施例 4

300 ml 容のポリテトラフルオロエチレン製の遠心管 2 本にダイオキシンを含む水 100 ml を入れ、これに凝集剤としてポリ塩化アルミニウム、硫酸第二鉄をそれぞれ 2 ppm、10 ppm になるように添加し、16 時間放置した。次いで 8000 G の加速度で 10 分間遠心分離した。1 本を比較例 4 として上澄みと沈殿物に分け、それぞれについてダイオキシン濃度を測定した。他の 1 本の沈殿物には脱イオン水 100 ml、過硫酸アンモニウム 10 g、水酸化ナトリウム 6 g を添加して 85 ~ 95 に温度を維持して 7 時間反応を行った。これを実施例 4 としてダイオキシン濃度を測定した。結果を第 3 表に示す。

【0035】

【表 3】

10

20

30

40

第3表

サンプル条件	画分	測定値(ng/gdry)	分解率 (%)
比較例 4	上澄み	分析感度以下	—
	沈殿物	1.4	—
実施例 4	分解後の沈殿物	0.11	99.2

10

【0036】

比較例 5 ~ 8 及び実施例 5 ~ 8

凝集剤を各種鉄系の凝集剤に代えた以外は実施例 4 及び比較例 4 と同様な方法で実験を行った。結果を第 4 表に示す。

【0037】

【表 4】

20

第4表

	凝集剤 (主成分) 添加量(ppm)	上澄み	凝集物 ng	分解物 ng
比較例 5	硫酸第二鉄 60	分析感度以下	20.5	—
実施例 5		—	—	1.0
比較例 6	ポリ硫酸第二鉄 60	分析感度以下	10.5	—
実施例 6		—	—	0.6
比較例 7	塩化第二鉄 60	分析感度以下	19.0	—
実施例 7		—	—	1.0
比較例 8	ポリ塩化第二鉄 60	分析感度以下	14.5	—
実施例 8		—	—	0.7

30

【0038】

比較例 9 ~ 12 及び実施例 9 ~ 12

凝集剤を各種組み合わせで使用した以外は実施例 4 及び比較例 4 と同様な方法で実験を行った。結果を第 5 表に示す。

【0039】

【表 5】

第5表

	凝集剤の組み合わせと添加量	上澄み	凝集物 ng	分解物 ng
比較例 9	硫酸第二鉄 30 ppm ポリアクリル酸 3 ppm	分析感度以下	17.5	—
実施例 9		—	—	0.06
比較例 10	ポリ硫酸第二鉄 20 ppm ポリ塩化アルミニウム 5 ppm ポリアクリル酸 1 ppm	分析感度以下	15.5	—
実施例 10		—	—	0.03
比較例 11	塩化第二鉄 40 ppm ポリ塩化アルミニウム 4 ppm ポリアクリル酸 3 ppm	分析感度以下	13.5	—
実施例 11		—	—	0.7
比較例 12	ポリ塩化第二鉄 30 ppm ポリ塩化アルミニウム 3 ppm	分析感度以下	9.9	—
実施例 12		—	—	0.3

10

【0040】

【発明の効果】

20

本発明の難分解性有害物質含有廃水の処理方法によれば、難分解性有害物質を含む廃水を効率よく安全に安価な設備で処理することができる。

【図面の簡単な説明】

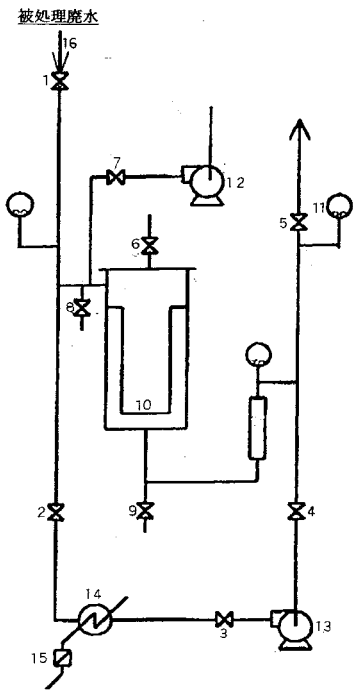
【図1】実施例及び比較例で使用したバグフィルター装着固液分離装置の概要図である。

【符号の説明】

30

- 1～9：バルブ
- 10：バグフィルター
- 11：プレッシャーゲージ（フィルター差圧測定用）
- 12：ポンプ
- 13：ポンプ
- 14：熱交換機
- 15：温調トラップ
- 16：廃水ライン

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 KA03 KA32 KB13 KD08 KD30 MC11 MC23
MC54 MC62 PB08 PC25
4D015 BA23 BB05 BB08 BB13 CA01 CA05 DA04 DA13 DA16 DA31
DA32 DB02 DB12 DC02 DC03 DC06 DC08 EA16 EA36 EA37
EA39 FA02 FA03 FA11 FA22 FA24
4D038 AA08 AB07 AB09 AB11 AB14 BB09 BB17 BB18
4D059 AA06 BC05 BF13 BK12 CA28 DA01 DA02 DA03 DA04 DA05
DA08 DA25 DA31 DA35 DA38 DA39 DA41 DA43 DA44 DB01
DB02 DB03 DB04