(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3963529号

(P3963529)

(45)発行日　平成19年8月22日(2007.8.22)　(24)登録日　平成19年6月1日(2007.6.1)

(51)Int.Cl.			F I		
C02F	1/78	(2006.01)	C02F	1/78	ZAB
A62D	3/00	(2007.01)	A62D	3/00	ZAB
C02F	1/32	(2006.01)	C02F	1/32	ZAB
C02F	1/58	(2006.01)	C02F	1/58	A
C02F	1/72	(2006.01)	C02F	1/72	101

請求項の数 2　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-190137
(22)出願日　平成9年7月15日(1997.7.15)
(65)公開番号　特開平11-33570
(43)公開日　平成11年2月9日(1999.2.9)
審査請求日　平成14年1月30日(2002.1.30)
審判番号　不服2003-24495(P2003-24495/J1)
審判請求日　平成15年12月18日(2003.12.18)

(73)特許権者　000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町１１番１号
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100093573
弁理士　添田　全一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ダイオキシンを含有する汚水の処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

総ダイオキシン量が１００～１０，０００ｐｇ／Ｌで、２，３，７，８－ＰＣＤＤ毒性等価換算濃度（ＴＥＱ）が５．０～２００ｐｇ／Ｌのダイオキシンを含有するゴミ埋立て地浸出水を、オゾン注入量が１０～３００［ｍｇ／Ｌ］、過酸化水素注入率が１～１００［ｍｇ／Ｌ］、紫外線照射量が０．１～１０．０［Ｗ・ｈｒ／Ｌ］の条件で、オゾン、過酸化水素及び紫外線により処理し、この処理によりｐＨの低下が抑制され、ダイオキシンを減少させた処理水を得ることを特徴とするダイオキシンを含有するゴミ埋立て地浸出水の処理方法。

【請求項２】

前記処理が３０分以内であることを特徴とする請求項１記載のダイオキシンを含有するゴミ埋立て地浸出水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はゴミ埋立て地浸出水、産業廃水等の汚水のうち、ダイオキシンを含有する汚水を処理する方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

ダイオキシンは発ガン性、催奇形性があり毒性が極めて高いことで知られている。特に種

々のダイオキシン異性体の中で最も毒性が高い２，３，７，８－４塩化ＰＣＤＤ（ポリクロロダイベンゾパラダイオキシン）はモルモットに対するLD_{50}が０．０００６㎎/kg、成人の致死量は数１０μｇと推定されており、極めて危険な物質である。ダイオキシンは、焼却場から排出される焼却灰、飛灰に多く含有されており、これらは最終処分場等にそのまま埋め立て処分されている。しかし、ダイオキシンは自然環境中で分解されにくく長期間残留し、更に最終処分場への降雨によって水に溶解し、埋立土壌からしみ出てくるために、この様にして生成したいわゆる浸出水中にダイオキシンが検出される例が近年数多く報告されている。

【０００３】

前述のようにしてできた浸出水に溶存しているダイオキシンを処理する従来技術としては、紫外線によるダイオキシンの脱塩素化反応と、光化学的反応によって生成したヒドロキシラジカルによるダイオキシンの酸化分解反応を同時に行うものが知られている。代表的なものとしては、ダイオキシンを含有する汚水に対して紫外線とオゾンガスを同時に投入し、紫外線によるダイオキシンの脱塩素化反応と、紫外線とオゾンガスの反応によって生成したヒドロキシラジカルによるダイオキシンの酸化分解反応を同時に行う処理法がある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、この方法では紫外線によるダイオキシンの脱塩素化反応及び酸化分解反応が効率よく進まず、紫外線と未反応のオゾンガス即ち廃オゾンガスが増加して、オゾン注入量あたりのダイオキシン分解効率が悪化するという欠点があった。よってこの方法で確実な処理を行う場合に必要な紫外線照射量、紫外線ランプ本数及び酸化剤投入量は膨大なものとなってしまうという欠点があった。また、処理の過程でｐＨが低下する傾向があり、この様な方法で塩素イオンが含まれている原水を処理する場合には、オゾンと塩素イオンの反応で生じた次亜塩素酸がｐＨが４以下の状態で塩素ガスに変化していた。塩素ガスは（１）人体に有毒である。（２）ステンレスを腐食させる。等の特徴があるためｐＨを少なくとも４以上に保つためのｐＨ調整が必要であり、ｐＨ調整コストが高額であった。

【０００５】

従って、本発明は、従来のダイオキシンを含有する汚水の処理方法における、ヒドロキシラジカルの発生効率を向上させてダイオキシンの分解反応を促進させ、かつｐＨ調整コストを抑制しうる方法を提供しようとするものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、オゾン、過酸化水素及び紫外線を併用することにより、反応中のｐＨが安定し、更にヒドロキシラジカルの生成効率が向上することを見いだした。

即ち本発明は、総ダイオキシン量が１００～１０，０００ｐｇ／Ｌで、２，３，７，８－ＰＣＤＤ毒性等価換算濃度（ＴＥＱ）が５．０～２００ｐｇ／Ｌのダイオキシンを含有するゴミ埋立て地浸出水を、オゾン注入量が１０～３００［ｍｇ／Ｌ］、過酸化水素注入率が１～１００［ｍｇ／Ｌ］、紫外線照射量が０．１～１０．０［Ｗ・ｈｒ／Ｌ］の条件で、オゾン、過酸化水素及び紫外線により処理し、この処理によりｐＨの低下が抑制され、ダイオキシンを減少させた処理水を得ることを特徴とするダイオキシンを含有するゴミ埋立て地浸出水の処理方法である。

【０００７】

本発明では上記の工程を行うことにより、以下に示す作用によりダイオキシンの分解が効率よく行われる。

ダイオキシンの処理においては、過酸化水素を添加しない条件においては紫外線によるダイオキシンの脱塩素化反応が行われるものの、ヒドロキシラジカルの発生反応がオゾンと紫外線の反応のみであり、ダイオキシンの酸化分解反応の効率が悪かったが、過酸化水素を添加することにより紫外線と過酸化水素、オゾンと過酸化水素の反応によってもヒドロ

キシラジカルが生成され、ヒドロキシラジカルの生成反応が著しく活発になる。またオゾンと過酸化水素の反応が生じるため、オゾンガスの液側への吸収効率が高まり、オゾン注入率あたりで見た場合のオゾンの利用効率が格段に向上する。また、これにより廃オゾン設備もより小さくすることができる。また、過酸化水素がｐＨの低下を抑える働きを示し、ｐＨの低下が殆どない。

【０００８】

以上のように、過酸化水素を添加することにより（１）ヒドロキシラジカルの生成が活発となり、ダイオキシンの分解をより促進することができる。（２）オゾンが有効利用され、廃オゾン設備も小さくすることができる。（３）ｐＨが安定しｐＨ調整が不要になる。（４）塩素イオンを含有する排水を処理する場合においても、塩素ガスの発生が皆無である。

即ち本発明によるダイオキシンを含有する汚水の処理方法を用いることにより汚水中のダイオキシンが低コストかつ安全に処理される。

【０００９】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を、その実施の形態に基づいて、詳細に説明する。

本発明の方法を行うための具体的構成の一例を図１に基づいて説明する。

図１は、本発明の方法を行うための処理槽の１例である。

活性種を生成させるためのオゾン３及び過酸化水素４が、各々、処理槽１の入口及び処理槽１内に供給され、活性種の生成及びダイオキシンの脱塩素化反応に必要な紫外線ランプ２が槽内に設置されている。

オゾン３の供給形態は特に限定されないが、オゾンガスとして、処理槽１の下部から供給すると、その気泡により処理槽１内の攪拌を行うことができる。

またこの処理槽１で、ダイオキシン含有水の処理を回分式に行っても、連続式に行っても、いずれでも良い。

【００１０】

紫外線を供給する光源としては、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザー等、１７０～３８０nmの範囲の比較的低波長の紫外線を照射可能なもの、或いは自然光、蛍光灯等を挙げることができるがこれに限るものではない。

紫外線ランプの破損防止のために保護管を使用する場合、材質は１７０～２５４nmの紫外線透過率が高い合成石英が望ましい。紫外線の設置方法としては、水の流れに対して垂直方向に並べる方法と水の流れに対して水平方向に並べる方法があるが、水と紫外線との接触効率を考慮した場合、水の流れに対して垂直方向に並べるのが望ましい。

【００１１】

オゾンの注入方法としては、ディフューザー方式、イジェクター方式、Ｕチューブ方式、オゾンガスを０．５～１０kg/cm^2の加圧状態で溶解させる方式等を挙げることができるがこれに限るものではない。また、反応槽内に注入した酸素含有気体に対して電気的なエネルギーを加えてオゾンを発生させる方法も可能である。

過酸化水素の注入方法としては、流入配管に直接注入する方法、処理槽に直接注入する方法、オゾンを注入するイジェクターの内部に注入する方法を挙げることができる。

【００１２】

反応槽内の攪拌方法としては、オゾン気泡、或いは攪拌翼による攪拌の他、反応槽の上下端または左右端または前後端を配管で結びポンプで循環させる方法も可能である。特に反応槽に紫外線ランプを複数配置し、ランプ同士の間隔が広くなる場合には、処理の安定のために強い攪拌を行うことが有効である。

処理の安定化のため反応槽が複数の反応槽より構成されていても良い。この場合は複数の反応槽を直列に連結する構成が水の流れがプラグフローとなり、より効果的である。

【００１３】

また、本発明の方法によって得られた処理水を脱酸化剤工程に導入し、後段の処理の安定性、処理水の安全性を高めることも可能である。

脱酸化剤工程は、曝気処理、触媒処理、活性炭処理、紫外線処理或いはこれらの組合せを挙げることができる。触媒には二酸化マンガン、貴金属含有固体、金属含有固体、金属イオン等、二酸化チタン含有固体等を使用することができる。
更に本発明による処理水を活性炭処理することで処理水質を一層向上させることも可能である。

【００１４】

本発明による処理方法の原水は、汚水より生物学的に分離可能な有機物を生物学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的に分離可能な有機物を物理化学的に除去する前或いは除去した後の水、汚水より物理化学的、生物学的に分離可能な有機物を物理化学的、生物学的に除去する前或いは除去した後の水を用いることできる。
生物学的に除去する方法としては、活性汚泥処理、接触酸化処理、生物膜ろ過処理、嫌気処理等が挙げられ、物理化学的に除去する方法としては、沈澱分離処理、浮上分離処理、膜分離処理、ろ過処理、凝集沈殿処理、活性炭処理、電気透析等が挙げられる。

【００１５】

上記の水を逆浸透膜により濃縮した水も原水として用いることができる。逆浸透膜によってダイオキシンが濃縮された水を原水として使用する場合にはヒドロキシラジカル生成量あたりのダイオキシン除去量が多くなり、ヒドロキシラジカルが有効に利用される。
汚水より生物学的、また物理化学的に分離可能な有機物が除去された水を原水とする場合には、これらの有機物によるヒドロキシラジカルとダイオキシンの反応の阻害が少なくなり、生成したヒドロキシラジカルがダイオキシンの分解に有効に利用される。

【００１６】

汚水より生物学的、また物理化学的に分離可能な有機物が除去される前の水を原水とする場合には、本発明による処理水を生物学的または物理化学的に分離する方法の原水として用いてもこれらの処理で生じる汚泥中にダイオキシンが含まれることがなく、汚泥も安全なものとなる。また、本発明による処理では、有機物の生物分解性、凝集分離性が良くなるので、生物処理、凝集沈殿処理の処理性能が向上する。
また、処理中のｐＨをｐＨ計により測定し過酸化水素注入ポンプを組合せ、ｐＨの低下が検出された場合に過酸化水素を注入するように制御することで、ｐＨの制御を過酸化水素で行うことも可能である。

【００１７】

本発明における処理条件は、処理対象原水の性状、例えば総ダイオキシン量、ＴＥＱ（２，３，７，８－ＰＣＤＤ毒性等価換算濃度）、ＣＯＤ濃度等によって種々選定することができる。
例えば、原水のCOD_{Mn}が約３０[mg/l]、総ダイオキシン量が１００～１００００[pg/l]、ＴＥＱが５．０～２００[pg/l]の場合を以下に記載する。
オゾン注入量は通常１０～３００[mg/l]、好ましくは２０～３００[mg/l]、過酸化水素注入率は１～１００、好ましくは２～１００[mg/l]の範囲から選定される。紫外線照射量は低圧水銀ランプを用いる場合は通常０．１～１０．０[W hr/l]、好ましくは０．１～５．０[W hr/l]の範囲から選定される。また、反応時間は通常１～６０[min]、好ましくは２～３０[min]である。

【００１８】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
〔実施例〕
COD_{Mn}が約３０[mg/l]のゴミ埋立て地浸出水に、総ダイオキシン量が７０００[pg/l]、ＴＥＱが１５０[pg/l]となるようにダイオキシンを添加した水を原水とし、下記条件で図１に示す装置を用いて回分処理した。
処理条件
・オゾン注入率：３００[mg/l]
・過酸化水素注入率：３０[mg/l]

・反応時間：３０[min]
・紫外線照射量：５．０[W hr/l]
なお、反応時間は３０[min] であるが、ｐＨについては、７．５[min] 、１５[min] の時点においても測定した。
以上のような条件で処理した結果を第１表に示す。
【００１９】
【表１】

第１表　実験結果

反応時間[min]	総ダイオキシン量[pg/l]	ＴＥＱ[pg/l]	ｐＨ[-]
0	7000	150	7.6
7.5	－	－	7.5
15	－	－	7.5
30	1300	32	7.5

【００２０】
〔比較例〕
また比較例として、過酸化水素を注入しなかった以外は、上記実施例と同様の条件で回分処理した場合の結果を第２表に示す。
【００２１】
【表２】

第２表　実験結果（比較例その１）

反応時間[min]	総ダイオキシン量[pg/l]	ＴＥＱ[pg/l]	ｐＨ[-]
0	7000	150	7.6
7.5	－	－	6.2
15	－	－	4.0
30	2200	45	3.2

【００２２】
第１表および第２表より、本発明による処理法ではｐＨの低下が殆どなく、かつダイオキシン及びＴＥＱの除去量も大きくなる結果であった。特に比較例におけるｐＨは反応時間が１５[min] の時点で４．０を下回ったが、本発明では反応時間が３０[min] の時点においても７．５であり、中性に維持された。これより、本発明においては、ｐＨが酸性側に移行する現象が殆ど見られないのでｐＨ調整に関わるコストが無くなり、かつダイオキシンの除去が効率的に行われることが認められた。
【００２３】
【発明の効果】
本発明によるダイオキシンを含有する汚水の処理方法を用いることにより、総ダイオキシン量が１００～１０，０００ｐｇ／Ｌで、２，３，７，８－ＰＣＤＤ毒性等価換算濃度（ＴＥＱ）が５．０～２００ｐｇ／Ｌのダイオキシンを含有する汚水中のダイオキシンが低コストかつ高度に処理される。

つまり、ダイオキシンの処理においては、総ダイオキシン量等に対し特定量のオゾン及び過酸化水素を添加することにより紫外線と過酸化水素、オゾンと過酸化水素の反応によってもヒドロキシラジカルが生成され、ヒドロキシラジカルの生成反応の効率が飛躍的に向上する。また、オゾンと過酸化水素の反応が生じるため、オゾンガスの液側への吸収効率が高まり、オゾン注入率あたりで見た場合のオゾンの利用効率は更に向上する。また、これにより廃オゾン設備もより小さくすることができる。

【００２４】

また、過酸化水素がｐＨの低下を抑える働きを示し、過酸化水素を添加しない条件と比較するとｐＨの低下は殆ど皆無である。よって、塩素イオンを含有する排水を処理する場合においても、塩素ガスの発生を皆無とすることができる。

即ち本発明によるダイオキシンを含有する汚水の処理方法を用いることにより総ダイオキシン量が１００～１０，０００ｐｇ／Ｌで、２，３，７，８－ＰＣＤＤ毒性等価換算濃度（ＴＥＱ）が５．０～２００ｐｇ／Ｌのダイオキシンを含有する汚水中のダイオキシンを安全かつ高度に処理することができる。

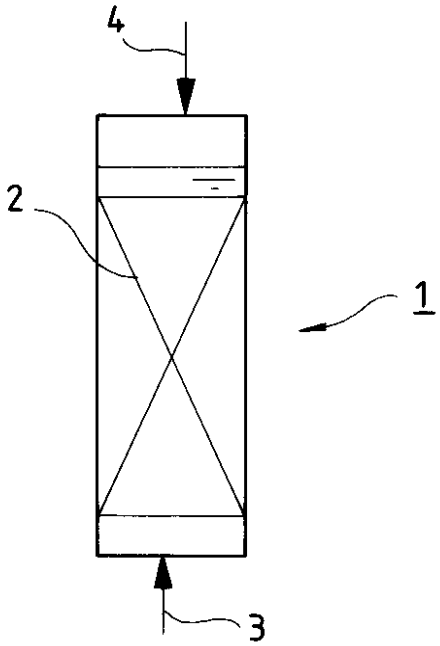
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の方法を行うための処理槽の１例を示す図。

【符号の説明】

１　処理槽
２　紫外線ランプ
３　オゾン
４　過酸化水素

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　FI
　　C02F　1/72　　ZABZ

(72)発明者　中川　創太
　　神奈川県藤沢市本藤沢４丁目２番１号　株式会社荏原総合研究所内
(72)発明者　田中　俊博
　　東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　葛　甬生
　　東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　佐久間　博司
　　東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　伊藤　三郎
　　東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　池口　学
　　東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内

合議体
審判長　大黒　浩之
審判官　宮澤　尚之
審判官　斉藤　信人

(56)参考文献　特開平２－１８４３９３（ＪＰ，Ａ）
　　特開平７－１０８２８５（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭６２－１７６５９５（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭６０－２８８８３（ＪＰ，Ａ）
　　川本克也，「ダイオキシン類の分解技術の現状と展望」，公害と対策，１９９１年，Ｖｏｌ．２７，Ｎｏ．７，ｐ．６１７－６２７