

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5208397号
(P5208397)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl.		F 1	
CO2F	1/72	(2006.01)	CO2F 1/72 Z
CO2F	1/78	(2006.01)	CO2F 1/78
CO2F	1/28	(2006.01)	CO2F 1/28 D

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-277908 (P2006-277908)	(73) 特許権者	000245531
(22) 出願日	平成18年10月11日 (2006. 10. 11)		野村マイクロ・サイエンス株式会社
(65) 公開番号	特開2008-93558 (P2008-93558A)		神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号
(43) 公開日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)	(74) 代理人	100077849
審査請求日	平成21年9月7日 (2009. 9. 7)		弁理士 須山 佐一
		(74) 代理人	100113871
			弁理士 川原 行雄
		(74) 代理人	100124073
			弁理士 山下 聡
		(74) 代理人	100134223
			弁理士 須山 英明
		(72) 発明者	野口 幸男
			神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
			マイクロ・サイエンス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法及び水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被処理水に、第1の過酸化水素を添加して溶解させる第1の過酸化水素添加工程と、
前記第1の過酸化水素が溶解した被処理水にオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解工程と、

前記第1の過酸化水素及び前記オゾンガスが溶解した被処理水を筒状の反応容器に導入して、紫外線を照射せずに被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる第1の有機物分解工程と、

前記第1の有機物分解工程を行っている際に、前記反応容器中へ第2の過酸化水素を添加する第2の過酸化水素添加工程と、

前記第2の過酸化水素の添加により、紫外線を照射せずに被処理水中の有機物をさらに酸化分解させる第2の有機物分解工程と、

を有することを特徴とする水処理方法。

【請求項 2】

被処理水に、第1の過酸化水素を添加して溶解させる第1の過酸化水素添加工程と、
前記第1の過酸化水素が溶解した被処理水にオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解工程と、

前記第1の過酸化水素及び前記オゾンガスが溶解した被処理水を筒状の反応容器に導入して、紫外線を照射せずに被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる第1の有機物分解工程と、

10

20

前記第 1 の有機物分解工程の後に、被処理水に第 2 の過酸化水素を添加して前記反応容器に直接循環させる第 2 の過酸化水素添加工程と、

前記第 2 の過酸化水素の添加により、紫外線を照射せずに被処理水中の有機物をさらに酸化分解させる第 2 の有機物分解工程と、

を有することを特徴とする水処理方法。

【請求項 3】

前記反応容器中での被処理水の流れを上昇流とし、

前記反応容器中への第 2 の過酸化水素の添加又は前記第 1 の有機物分解工程の後に、前記反応容器への循環による第 2 の過酸化水素を溶解した被処理水の添加を、前記反応容器内の被処理水の流れに対向させる方向に導入して行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の水処理方法。

10

【請求項 4】

前記第 1 の有機物分解工程及び / 又は第 2 の有機物分解工程後に、処理水を活性炭に通水させてオゾン及び過酸化水素を除去する酸化剤除去工程を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の水処理方法。

【請求項 5】

前記オゾン溶解工程におけるオゾン注入率を 1 としたとき、前記第 1 の過酸化水素添加工程における過酸化水素注入率が 0.04 ~ 0.12 であって、前記第 2 の過酸化水素添加工程における過酸化水素注入率が前記第 1 の過酸化水素添加工程における過酸化水素注入率の 2 ~ 6 倍であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の水処理方法。

20

【請求項 6】

被処理水に、第 1 の過酸化水素を添加して溶解させる第 1 の過酸化水素添加手段と、オゾンガスを発生させるオゾンガス発生手段と、

前記第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水に、前記オゾンガス発生手段から生じたオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解手段と、

前記第 1 の過酸化水素及び前記オゾンが溶解した被処理水を導入し、紫外線を照射せずに被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる筒状の反応容器と、

前記反応容器中に、被処理水に第 2 の過酸化水素を添加する第 2 の過酸化水素添加手段と、

30

を有することを特徴とする水処理装置。

【請求項 7】

被処理水に、第 1 の過酸化水素を添加して溶解させる第 1 の過酸化水素添加手段と、オゾンガスを発生させるオゾンガス発生手段と、

前記第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水に、前記オゾンガス発生手段から生じたオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解手段と、

前記第 1 の過酸化水素及び前記オゾンが溶解した被処理水を導入し、紫外線を照射せずに被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる筒状の反応容器と、

前記反応容器の後段において、被処理水に第 2 の過酸化水素を添加する第 2 の過酸化水素添加手段と、

40

前記第 2 の過酸化水素が添加された後、被処理水を前記反応容器に直接循環させる循環手段と、を有することを特徴とする水処理装置。

【請求項 8】

前記反応容器から排出される被処理水からオゾン及び過酸化水素を除去するための活性炭が、前記反応容器の後段に設けられていることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の水処理装置。

【請求項 9】

前記反応容器が、被処理水の流れを上昇流となるように設けられていることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項記載の水処理装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子工業や医薬品工業に用いられる水処理方法及び水処理装置に係り、特に、半導体の洗浄工程で用いられた洗浄水、市水および工業用水等の原水中に含有された有機物を酸化分解処理し、該有機物がほぼ除去された純水を製造する水処理方法及び水処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶や半導体素子（ＬＳＩ）、あるいは医薬品の製造工程においては、イオン状物質、微粒子、有機物、溶存ガスおよび生菌等の含有量の極めて少ない純水が使用されている。この中でも、電子工業においては、多量の純水が先浄水等に使用されており、ＵＬＳＩ（超高密度大規模集積回路）の集積度の増加に伴って純水の純度に対する要求は益々厳しくなっている。

10

【0003】

ところで、ＵＬＳＩ等に代表される半導体の生産工程ではフォトレジストの剥離等に有機溶剤が多用されており、半導体の生産工程に伴って排出される排水には有機溶剤等の有機物が混入しているため、該排水を再生して半導体の生産工程に再利用するには、排水中に含有している有機物を除去する必要がある。

【0004】

従来、排水中に含有した有機物を除去する方法としては、排水に過酸化水素を添加するとともにオゾン进行溶解させて難分解性の有機物を酸化分解した後、イオン交換処理を行って該排水中より有機物を除去する方法（例えば、特許文献１参照。）や、排水にオゾン进行溶解させた後、紫外線照射を行って有機物を分解・除去する方法（例えば、特許文献２参照。）がとられてきた。

20

【0005】

しかしながら、これらの従来方法では、オゾンによる有機物の酸化分解に用いられる反応タンクは、滞留時間が１時間ほどで設計されることが多く、特に、処理流量の大きい装置においては、滞留時間の大きさは、そのまま設置スペースの増大となり、また、紫外線照射を行う場合にも、紫外線照射装置がかさばるため、半導体製造工場における空きスペースの確保の関係から設置することが困難な場合も多かった。

30

【0006】

そのため、滞留時間を２～５分というように、比較的短時間で効率的に処理するコンパクトな反応装置が求められ、そのような装置の一つとして、エジェクタを利用した反応装置がある（例えば、特許文献３参照）。この装置を用いた場合には、オゾンガスと被処理水との接触にエジェクタを用いて、被処理水にオゾン进行溶解し、その後反応容器に導入して有機物を酸化分解する。この装置によれば、エジェクタによりオゾンガスと被処理水の接触が瞬時に行われ、混合を効率よくできるため、比較的短時間で酸化分解反応を行い、効率的な処理が可能となる。

【特許文献１】特開平１１－１１４５８４号公報

【特許文献２】特開２０００－８４５７４号公報

40

【特許文献３】特開２００３－９４０７６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、これら従来方法においては、節約の観点から供給する過酸化水素の量が少なかった場合、反応装置におけるＴＯＣの除去率が悪くなってしまう。これは、過酸化水素の供給量が少ないと、分解速度が十分に上がらないためだと考えられる。

【0008】

この場合、滞留時間を大きくすることで分解反応に必要な時間を大きくして十分に反応させることも考えられるが、滞留時間を大きくしようとすると反応容器を大きくする必要

50

が生じ、上記のようにスペースの問題から制限される場合が多い。

【 0 0 0 9 】

さらに、反応容器から排出される処理水中には、溶存オゾンが検出される場合もしくは観察され、これら溶存オゾンは、後段の装置に送水されるうちに、分解して消滅してしまうことになるので、いわば無駄にオゾンを消費してしまっているのである。つまり、反応に寄与できるはずのオゾンが、反応速度が遅いため、利用されないまま分解してしまうのである。言い換えると、これら溶存オゾンの存在は、過酸化水素が低濃度であるため、反応が収束していないと考えられる。

【 0 0 1 0 】

また、過酸化水素の添加量が大きい場合も反応装置におけるＴＯＣの除去率は悪くなる。これは、過酸化水素の存在により、瞬時に大量のラジカルが生成されるが、これらラジカル同士がお互いを消滅させるような格好で、目的とする有機物の分解に寄与する割合が少なくなるものと考えられる。

【 0 0 1 1 】

この場合、反応装置から排出させる処理水中の溶存オゾン濃度は、ほとんど０である。つまり、溶液中のオゾンは残っておらず、反応は収束していると考えられる。しかし、これ以上過酸化水素濃度を上げて、上げれば上げるほど分解効率が悪くなってしまい、過酸化水素が高濃度であることは、ＴＯＣの分解に関して決して効率的ではないことがわかる。

【 0 0 1 2 】

したがって、ＴＯＣの分解効率は、低濃度過酸化水素によりゆっくりと反応させる方がよいが、その分滞留時間が必要となってしまう、また、滞留時間は装置設計の段階で制約を伴うことが多いため、適当な濃度の過酸化水素添加が必要となると考えられる。

【 0 0 1 3 】

つまり、適切な過酸化水素の濃度は、その水質条件、その滞留時間など諸条件において、分解が収束するであろう最低限の過酸化水素濃度であって、かつ、それ以上のものでもなく、効率の良い反応を行うための過酸化水素の濃度は、ピークを持っている。また、効率を良くするためには、滞留時間を大きくすることが好ましいが、滞留時間を大きくできない場合、高濃度の過酸化水素の添加は逆に効率を低下させてしまうという問題があった。

【 0 0 1 4 】

本発明はかかる課題に鑑みなされたもので、半導体の洗浄工程で用いられた洗浄水、市水および工業用水等の被処理水中に含有された有機物を高効率で分解し、有機物がほぼ除去され、全有機炭素量（ＴＯＣ）が十分に低い純水を製造することができる水処理方法及び水処理装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねたところ、オゾンガスを被処理水中に溶解させ、過酸化水素の添加を２段階以上で行うことにより、反応容器の滞留時間が短い場合においても被処理水中の有機物の分解効率を向上させることができることを見出し、本発明を完成したものである。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明の水処理方法は、被処理水に、第１の過酸化水素を添加して溶解させる第１の過酸化水素添加工程と、第１の過酸化水素が溶解した被処理水に、オゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解工程と、第１の過酸化水素及びオゾンガスが溶解した被処理水を反応容器に導入して、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる第１の有機物分解工程と、第１の有機物分解工程を行っている際に、又は第１の有機物分解工程の後に、被処理水に第２の過酸化水素を添加する第２の過酸化水素添加工程と、第２の過酸化水素の添加により、被処理水中の有機物をさらに酸化分解させる第２の有機物分解工程と、を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 7 】

そして、本発明の水処理装置は、被処理水に、第 1 の過酸化水素を添加して溶解させる第 1 の過酸化水素添加手段と、オゾンガスを発生させるオゾンガス発生手段と、第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水に、オゾンガス発生手段から生じたオゾンガスを接触させ、オゾン溶解させるオゾン溶解手段と、第 1 の過酸化水素及びオゾンが溶解した被処理水を導入し、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる反応容器と、反応容器中に、又は反応容器の後段において、被処理水に第 2 の過酸化水素を添加する第 2 の過酸化水素添加手段と、を有することを特徴とするものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

10

本発明の水処理方法及び水処理装置によれば、処理に用いるオゾン及び過酸化水素量を低減しながらも、従来と同等の分解効率により被処理水中の有機物を除去し、純水を再生することができる。また、酸化分解反応も短時間で行うことができ、装置自体の大きさもコンパクトな設計とすることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

(第 1 の実施形態)

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態に係る水処理装置の構成を示したものである。この水処理装置 1 は、有機物を含有する有機系排水、例えば、半導体製造装置において半導体ウェハの洗浄に使用済の排水等、を貯留する被処理水タンク 2 と、被処理水の pH を調整するための pH 調整手段 3 と、被処理水に第 1 の過酸化水素を添加して溶解させる第 1 の過酸化水素添加手段 4 と、オゾンガスを発生させるオゾンガス発生手段 5 と、第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水にオゾンガス発生手段 5 から生じたオゾンガスを接触させ、オゾン溶解させるオゾン溶解手段 6 と、第 1 の過酸化水素及びオゾンが溶解した被処理水を導入し、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる反応容器 7 と、この反応容器 7 中において、さらに被処理水に第 2 の過酸化水素を添加して溶解させる第 2 の過酸化水素添加手段 8 と、反応容器 7 で処理された処理水を貯留する処理水タンク 9 と、反応容器 7 及び処理水タンク 9 から排出される排オゾンを処理する排オゾン処理手段 10 と、から構成されるものである。

20

30

【 0 0 2 1 】

この水処理装置 1 を使用した水処理方法は、被処理水タンク 2 に収容されている被処理水をタンクから流し始め、この被処理水に、まず pH 調整手段 3 により pH の調整を行い、ついで、第 1 の過酸化水素添加手段 4 により過酸化水素を添加する第 1 の過酸化水素添加工程を行い、被処理水中に過酸化水素を溶解させる。

【 0 0 2 2 】

ここで用いる pH 調整手段 3 は、被処理水の pH を調整して過酸化水素及びオゾンによる酸化分解反応を効率よく行うことができるようにするものであり、このとき添加する pH 調整剤は、反応容器 7 の出口における pH が中性付近となる量を添加することが好ましい。本発明における pH 調整剤としては、公知の pH 調整剤を用いることができるが、有機物の酸化分解により生じる有機酸により、反応が進むと被処理水の pH が酸性側にふられることになるため、通常、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリが好適に用いられる。

40

【 0 0 2 3 】

また、第 1 の過酸化水素添加手段 4 は、被処理水に第 1 の過酸化水素を添加して溶解させるものであればよく、例えば、被処理水への薬剤の添加に通常用いられる薬注ポンプが挙げられる。添加方式は、間欠供給方式でも連続供給方式でもよく、被処理水の移送ポンプと連動し、移送ポンプが動いている間は常時注入動作を行うようにすることが好ましい。

50

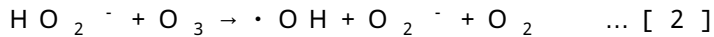
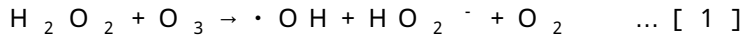
【 0 0 2 4 】

次に、第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水に、オゾン溶解手段 6 を用いてオゾンガス発生手段 5 から発生したオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾンガス溶解工程を行い、次いで、第 1 の過酸化水素及びオゾンが溶解した被処理水を反応容器 7 に導入し、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる第 1 の有機物分解工程を行う。

【 0 0 2 5 】

ここで、酸化分解の反応は、次の機構により進行すると推測される。

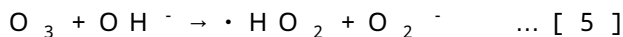
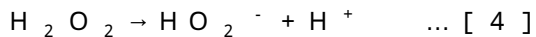
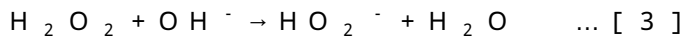
被処理水中に溶解した第 1 の過酸化水素及びオゾンは、



に示されるように相互に反応して、OH ラジカル ($\cdot\text{OH}$: ヒドロキシルラジカル) が生成する。

【 0 0 2 6 】

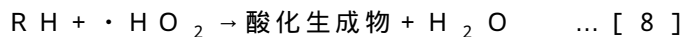
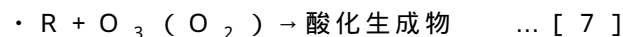
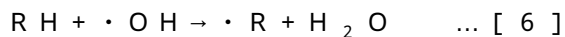
一方、アルカリ性側において、過酸化水素及びオゾンは、



に示されるように塩基と反応して、 $\text{HO}_2\cdot$ ラジカル ($\cdot\text{HO}_2$) が生成する。なお、ここで生成した $\text{HO}_2\cdot$ は、オゾンと反応することにより上記 OH ラジカルの生成にも関与する。したがって、被処理水中のオゾンの濃度が高いほど、OH ラジカル及び $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルの生成が多くなることが理解できる。

【 0 0 2 7 】

そして、上記反応により生成した OH ラジカル及び $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルにより、



に示される反応が進行し有機物が酸化分解される。

【 0 0 2 8 】

ここで、被処理水中に過酸化水素を共存させて、被処理水の pH をアルカリ側とすることにより、被処理水における OH ラジカル及び $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルの生成量を増大させることができ、有機物の分解を促進させることができる。

【 0 0 2 9 】

オゾンガス発生手段 5 は、オゾンガスを発生できるものであれば特に限定されずに用いることができ、通常、空気又は酸素から無声放電、電解、光などの作用を利用するオゾン発生器 (オゾナイザー) を用いることができる。本発明において、被処理水中の有機物の分解を促進するためには、水へのオゾンの溶解速度を高め、水中におけるオゾン濃度も高めることが好ましい。供給するオゾンガスの濃度は、通常、 $50 \sim 250 \text{ g / Nm}^3$ であり、好ましくは、 $100 \sim 150 \text{ g / Nm}^3$ である。

【 0 0 3 0 】

また、オゾン溶解手段 6 は、第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水と、オゾンガス発生手段 5 から生じたオゾンガスと、を気液接触させ、オゾンを被処理水中へ溶解させるものである。このオゾン溶解手段 6 としては、散気管、ディフューザー、エジェクタ、ベンチュリー管等が挙げられ、オゾンを被処理水へ効率よく溶解させることができる点でエジェクタであることが好ましい。例えば、エジェクタの口径は通常、 $15 \text{ A} \sim 80 \text{ A}$ ($1/2$ " ~ 3 インチ)、ノズル部の断面積は $5 \sim 500 \text{ mm}^2$ である。そこを通過する水量及び吸引されるガス量は、ノズル部を通過する水の流速と関係するが、水量は $0.5 \sim 50 \text{ m}^3 / \text{h}$ 、吸引されるガス量は、 $0.3 \sim 30 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ である。このオゾン溶解手段 6 は、酸化分解反応を効率良く行うために、反応容器 7 の直前に設置されていることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

そして、反応容器 7 は、第 1 の過酸化水素とオゾンガスとを溶解した被処理水を導入して、被処理水中に含有する有機物の酸化分解反応を行わせるものである。ここで、反応容器 7 は、酸化分解反応を十分に行うことができる時間だけ、例えば、2 ～ 5 分程度、被処理液を滞留することができればよく、タンク形式でも配管形式でもその形式は問わない。しかし、タンク形式とすると装置自体が大きくなってスペースが必要となり、また、被処理水中での反応を十分行わせるためには攪拌手段を設ける必要が生じるため、設置スペースもコンパクトとすることができ、攪拌手段が不要な配管形式であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

配管形式の場合、反応容器 7 は筒状の反応管からなり、この反応容器内での被処理水の流れを下降流や横向きとすると気液分離を招きやすく反応効率が下がり易くなるため、上昇流とすることが好ましい。そして、例えば、上昇流とした場合、反応管の高さは特に制限されずに設けることができるが、実際の屋内における設置場所を考慮すれば 4 ～ 6 m 程度が限界となることが多いと思われる。また、オゾンガスは気体であるため、被処理水に比べ、早い上昇速度で反応管を抜け出てしまうため、なるべく高さ方向を長くして被処理水との接触時間を確保することが好ましい。

10

また、反応管の太さについても、酸化分解反応を十分に行うことができる時間だけ、例えば、2 ～ 5 分程度、被処理液を滞留することができるよう設定すればよく、例えば、口径が 80 ～ 800 A 程度、長さが 2000 ～ 6000 mm 程度とすることが好ましく、他の流路となる配管と同じかそれよりも太くすることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

20

また、このように反応容器 7 を配管形式とした場合、配管のみでも十分に酸化分解反応を行うことができ、かつ、水処理装置をコンパクトとし、設置スペースの省スペース化を図ることができる。そして、被処理水の流量が大きい場合には、この反応容器 7 を並列に複数個設けて処理を効率的に行うこともできる。

【 0 0 3 4 】

次に、このように有機物の酸化分解を行った第 1 の有機物分解工程を行っている際に、被処理水にさらに第 2 の過酸化水素を第 2 の過酸化水素添加手段 8 を用いて添加する第 2 の過酸化水素添加工程を行い、この第 2 の過酸化水素の添加により第 2 の有機物分解工程を行わせ、有機物の酸化分解をさらに促進させる。第 2 の過酸化水素添加手段 8 は、第 1 の過酸化水素添加手段と同様に、被処理水に第 2 の過酸化水素を添加して溶解させるものであればよい。

30

【 0 0 3 5 】

ここで、第 2 の過酸化水素添加工程は、第 1 の有機物分解工程において、酸化分解反応がある程度進行し、反応効率が低下したところで追加の過酸化水素を添加することが好ましく、かつ、第 2 の過酸化水素が被処理水中に十分に拡散、混合して、反応が行えるように反応容器 7 内での被処理水の滞留時間を確保する必要がある。ここで滞留時間が短時間となり、十分に混合されないまま被処理水が反応容器 7 から排出されてしまうと、第 2 の有機物分解工程における酸化分解反応が不十分となってしまう好ましくない。

【 0 0 3 6 】

そこで、この第 2 の過酸化水素添加手段 8 による第 2 の過酸化水素を添加する位置は、第 2 の有機物分解反応を十分に行うことができれば、特に限定されるものではなく、そのまま配管の外側に循環手段を接続してもよいが、反応容器 7 の径方向の断面における中央付近（筒状の反応管においては反応管の軸の近辺）で導入させることが好ましく、また、反応容器の軸方向においては、反応容器の 1 / 2 分割点、すなわち反応容器 7 の入口から出口の中間点、で導入させることが好ましい。さらに、循環水を、反応容器内の被処理水の流れに対向させる方向に導入させることが、被処理水と循環水とがクロスするようになり、オゾン及び過酸化水素を十分に混合して反応を効率的に行わせることができる点で好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

上記のように、添加する過酸化水素を異なる時点で 2 段階で添加することが本発明の特

50

徴であり、ここで添加する過酸化水素は、第 1 の過酸化水素よりも第 2 の過酸化水素を添加したときの注入率が高くなるようにすることが好ましく、第 1 の過酸化水素の注入率に対して第 2 の過酸化水素の注入率が 2 ～ 6 倍となるようにすることが特に好ましい。ここで、過酸化水素の注入率 (ppm) は、過酸化水素添加量 ($\text{g} - \text{H}_2\text{O}_2 / \text{hr}$) $\div$ 処理流量 (m^3 / hr) で求められ、実際の濃度とほぼ同じである。

【0038】

また、オゾンと過酸化水素との関係においては、反応を効率よく行うことができるようにするために、オゾン溶解工程におけるオゾン注入率を 1 としたとき、第 1 の過酸化水素添加工程における過酸化水素注入率を 0.04 ～ 0.12 とすることが好ましい。ここで、オゾン注入率 (ppm) は、オゾンガス濃度 ($\text{g} - \text{O}_3 / \text{Nm}^3$) $\times$ オゾンガス流量 (Nm^3 / hr) $\div$ 処理流量 (m^3 / hr) で求められ、過酸化水素注入率 (ppm) は、過酸化水素添加量 ($\text{g} - \text{H}_2\text{O}_2 / \text{hr}$) $\div$ 処理流量 (m^3 / hr) で濃度換算して求められる。

10

【0039】

そして、第 2 の有機物分解工程まで処理された処理水は、反応容器 7 から排出され、処理水タンク 9 に収容される。このとき、反応容器 7 及び処理水タンク 9 には被処理水に溶解されなかったオゾンが気体として存在し、この排オゾンは無害化されて大気中に放出できるように排オゾン処理装置 10 により処理される。

【0040】

さらに、反応容器 7 から排出される処理水を、残存するオゾン及び過酸化水素を除去するために活性炭を充填したいカラムに通水して処理することが好ましく、このとき酸化分解により生じた有機酸及び分解されなかった有機物等の TOC も同時に除去することができる。活性炭による処理は処理水タンク 9 の後に行うことが好ましい。

20

【0041】

また、ここでは、一つの反応容器で第 1 の有機物分解反応と第 2 の有機物分解反応を行う場合について示したが、別々の反応容器で順次行うように構成しても良く、同一の反応容器を用いる場合又は異なる反応容器を用いる場合のいずれの場合でも、3 段階以上の分解反応を行うようにしてもよい。

【0042】

(第 2 の実施形態)

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る水処理装置の構成を示したものである。ここで、第 1 の実施形態と共通する構成については、同一の符号を付し、説明を省略する。その他の説明においても同様である。

30

【0043】

この水処理装置 11 は、有機系排水を貯留する被処理水タンク 2 と、被処理水の pH を調整するための pH 調整手段 3 と、被処理水に第 1 の過酸化水素を添加して溶解させる第 1 の過酸化水素添加手段 4 と、オゾンガスを発生するオゾンガス発生手段 5 と、第 1 の過酸化水素が溶解した被処理水にオゾンガス発生手段 5 から生じたオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解手段 6 と、第 1 の過酸化水素及びオゾンが溶解した被処理水を導入し、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる反応容器 7 と、この反応容器 7 から排出された被処理水を反応容器 7 に循環させる循環手段 12 と、反応容器 7 の後段 (循環手段 12 の途中) で、循環する被処理水 (以下、循環水と称する。) にさらに第 2 の過酸化水素を添加する第 2 の過酸化水素添加手段 13 と、第 2 の過酸化水素が添加された反応容器 7 で処理された処理水を貯留する処理水タンク 9 と、反応容器 7 及び処理水タンク 9 から排出される排オゾンガスを処理する排オゾン処理手段 10 と、から構成されるものである。

40

【0044】

この実施形態において、その装置の基本構成は第 1 の実施形態と共通するものであり、以下、相違点のみを説明する。

【0045】

50

この第2の実施形態では、反応容器7で有機物の酸化分解反応を行うが、第1の実施形態のように反応容器7中に第2の過酸化水素を添加するものではなく、一旦反応容器7から排出された被処理水（循環水）に、第2の過酸化水素添加手段13により過酸化水素を添加するようにしたものであって、さらに、この第2の過酸化水素を添加された循環水を、再度反応容器7に導入し、第2の有機物分解反応を反応容器7中で行わせるようにしたものである。

【0046】

このとき、循環導入させる位置は、第2の有機物分解反応を十分に行うことができれば、特に限定されるものではなく、そのまま配管の外側に循環手段を接続してもよいが、反応容器7の径方向の断面における中央付近（筒状の反応管においては反応管の軸の近辺）で導入させることが好ましく、また、反応容器の軸方向においては、容器の1/2分割点、すなわち反応容器7の入口から出口の中間点、で導入させることが好ましい。さらに、循環水を、反応容器内の被処理水の流れに対向させる方向に導入させることが、被処理水と循環水とがクロスするようになり、オゾン及び過酸化水素を十分に混合して反応を効率的に行わせることができる点で好ましい。このように循環させた場合には、第1の実施形態における2段階の添加方法よりも有機物の酸化分解効率を向上させることができ好ましい。

10

【0047】

また、活性炭に通水する場合には、第2の有機物分解工程を終えた後に、活性炭によりオゾン、過酸化水素及び有機酸の除去を行うものであり、これは第1の有機物分解工程の直後に設けてはならない。なぜなら、第1の有機物分解工程を経た被処理水には過酸化水素が残存し、これが第2の有機物分解工程で利用されるものであるためである。

20

【0048】

（第3の実施形態）

図3は、本発明の第3の実施形態に係る水処理装置の構成を示したものである。ここで、第1及び第2の実施形態と共通する構成については、同一の符号を付し、説明を省略する。その他の説明においても同様である。

【0049】

この水処理装置21は、有機系排水を貯留する被処理水タンク2と、被処理水のpHを調整するためのpH調整手段3と、被処理水に第1の過酸化水素を添加して溶解させる第1の過酸化水素添加手段4と、オゾンガスを発生するオゾンガス発生手段5と、第1の過酸化水素が溶解した被処理水にオゾンガス発生手段5から生じたオゾンガスを接触させ、オゾンを溶解させるオゾン溶解手段6と、第1の過酸化水素及びオゾンが溶解した被処理水を導入し、被処理水中に含まれる有機物を酸化分解させる反応容器7と、この反応容器7から排出された被処理水を反応容器7に循環させる循環手段22と、反応容器7の後段（循環手段22の途中）で、循環水にさらに第2の過酸化水素を添加する第2の過酸化水素添加手段23と、第2の過酸化水素が添加された反応容器7で処理された処理水を貯留する処理水タンク9と、反応容器7及び処理水タンク9から排出される排オゾンガスを処理する排オゾン処理手段10と、から構成されるものである。

30

【0050】

この実施形態において、循環手段22は途中で分岐ライン22aと分岐ライン22bとに分岐して構成されており、分岐したそれぞれの配管はすべて被処理水を反応容器7へ循環させるように構成されている。このとき、分岐ライン22aは、反応容器の出口より、分岐ライン22bは、反応容器の入口より循環させるようにして、異なる位置で循環させることが好ましい。例えば、反応容器の1/3分割点、すなわち反応容器7の入口から出口までの長さを3等分した時の分割位置（22bは入口から出口側に向かって容器長さの1/3の位置、22aは出口から入口側に向かって容器長さの1/3の位置）でそれぞれ循環水を供給する場合が考えられる。

40

【0051】

そして、第2の過酸化水素添加手段23は、循環手段22aのみに過酸化水素を添加す

50

るようになっているが、これは、反応容器 7 の流路において、後段への循環水をより過酸化水素濃度の高いものとするのが反応を促進する点で好ましいためである。そして、このように反応容器 7 の後段で過酸化水素濃度を高めるようにすると、反応容器 7 を出て循環手段 2 2 に入った被処理水（循環水）には、比較的高濃度の過酸化水素が残存しているため、そのまま循環水を供給しても十分に反応が起こっており、また、その後段の循環手段 2 2 a の供給位置において、さらに高濃度の過酸化水素を供給することが反応容器 7 の全体で反応を行わせ、処理を効率よく行うことができるためである。

【 0 0 5 2 】

しかしながら、ここで、第 2 の過酸化水素添加手段 2 3 は、循環手段 2 2 a 及び 2 2 b の両方に過酸化水素を添加するようにしても良いし、図 4 に示したように、循環手段 3 2 が分岐する前に過酸化水素を添加するようにして、第 2 の過酸化水素を添加した被処理水を反応容器 7 の異なる場所で導入させるようにしても良い。なお、図 4 の水処理装置 3 1 は、図 3 の水処理装置 2 1 と第 2 の過酸化水素添加手段 3 3 による過酸化水素の添加位置が異なるだけであり、その他の構成は同一である（循環手段 3 2 も循環手段 2 2 に対応する。）。 10

【 0 0 5 3 】

このような構成とした場合、過酸化水素の添加は 2 段階で行っていながら、実質的には 3 段階で行っているような状態とすることができる。また、例えば、反応容器 7 を並列に複数個設けた場合に、第 1 の実施形態では薬注ポンプを反応容器の数だけ設けなければならないが、そのような必要がなく薬注ポンプは一つだけでよく、過酸化水素が実際にどのような濃度となっているかの確認も一箇所だけで行うことができ、操作が簡便である。 20

本実施形態において、反応容器への循環水の注入位置が 2 箇所の場合を説明したが、この注入位置を 3 箇所以上にすることもできる。そして、このように注入位置を n 箇所として設定とした場合（ n は 1 以上の整数）、その反応容器における注入位置は反応容器の長さを $1 / (n + 1)$ ずつ均等に分割したときの分割点に設定することが好ましい。

【実施例】

【 0 0 5 4 】

以下、本発明を参考例、実施例及び比較例により説明する。なお、これらの記載により本発明は何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

（実施例 1）

図 1 に示した水処理装置において、反応容器の後段に混床式イオン交換樹脂を設けた装置を用いて処理を行った。

【 0 0 5 6 】

まず、純水に界面活性剤（和光純薬工業株式会社製、商品名：NCW - 1001）を添加し炭素濃度を 20 ppm に調整し、これを被処理水とした。

【 0 0 5 7 】

この被処理水を $0.35 \text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で配管（口径：80 A）に流しながら、薬注ポンプを用いて第 1 の過酸化水素の注入率が 20 ppm となるように注入し、次いで、オゾン発生手段により得られたオゾンガスをエジェクタ（口径：15 A，材質：SUS316、ノズル径：3.5 mm，スロート径：6.8 mm）により被処理水と接触させ、オゾンを溶解させた。このとき、オゾン注入率が 250 ppm となるようにした。 40

【 0 0 5 8 】

第 1 の過酸化水素とオゾンガスを溶解した被処理水を $\phi 80 \times 3400 \text{ mm}$ の反応容器に上昇流で導入し、被処理水中の有機物の酸化分解反応を行わせ、次いで、反応容器中に第 2 の過酸化水素の注入率が 20 ppm となるように注入し、さらに有機物の酸化分解反応を促進させた。このとき、第 2 の過酸化水素の注入は、反応容器入口から 1700 mm の位置で行った。このとき、被処理水の滞留時間は、およそ 3 分であった。

【 0 0 5 9 】

反応容器から排出された処理水を、さらに混床式イオン交換樹脂（ローム・アンド・ハ 50

ース社製、型式：MBGP)に通水して、有機物を除去して純水を得た。このときの処理条件及び処理水のTOC濃度をそれぞれ表1に示した。

【0060】

(実施例2～4)

実施例1と同一の水処理装置を用い、同一の操作により処理を行った。ここで、実施例2～4における処理条件及び処理水のTOC濃度を、それぞれ表1に示した。

【0061】

(実施例5)

図2に示した水処理装置において、反応容器の後段に混床式イオン交換樹脂を設けた装置を用いて処理を行った。

【0062】

まず、純水に界面活性剤(和光純薬工業株式会社製、商品名：NCW-1001)を添加し炭素濃度を20ppmに調整し、これを被処理水とした。

【0063】

この被処理水を0.35m³/hrの流量で配管(口径：80A)に流しながら、薬注ポンプを用いて第1の過酸化水素の注入率が10ppmとなるように注入し、次いで、オゾン発生手段により得られたオゾンガスをエジェクタ(口径：15A、材質：SUS316、ノズル径：3.5mm、スロート径：6.8mm)により被処理水と接触させ、オゾンを溶解させた。このとき、オゾンの注入率が175ppmとなるように注入した。

【0064】

第1の過酸化水素とオゾンガスを溶解した被処理水をφ80×3400mmの反応容器に上昇流で導入し、被処理水中の有機物の酸化分解反応を行わせた。このとき、被処理水の滞留時間は、およそ3分であった。

【0065】

反応容器から排出された被処理水に、第2の過酸化水素の注入率が30ppmとなるように注入し、これを反応容器入口からおよそ1700mmの位置で反応容器に導入し、被処理水を循環させて、さらに有機物の酸化分解反応を促進させた(第2の有機物分解反応)。このときの循環させた被処理水の流量は、0.11m³/hrとした。

【0066】

第2の有機物分解反応まで行った処理水を、さらに混床式イオン交換樹脂(ローム・アンド・ハース社製、型式：MBGP)に通水して、有機物を除去して純水を得た。このときの処理条件及び処理水のTOC濃度をそれぞれ表1に示した。

【0067】

(実施例6)

図3に示した水処理装置において、反応容器の後段に混床式イオン交換樹脂を設けた装置を用い、実施例5と同様の操作により処理を行った。

【0068】

なお、被処理水の循環は、分岐ライン22bによる循環水の供給が反応容器7の入口からおよそ1100mm、分岐ライン23aによる循環水の供給が反応容器7の入口からおよそ2200mm、の位置でそれぞれ供給するようにして行った。ここで、このときの循環させた被処理水の流量は、分岐ライン22a及び22bのそれぞれにおいて0.11m³/hrとした。このときの処理条件及び処理水のTOC濃度をそれぞれ表1に示した。

【0069】

(実施例7)

図4に示した水処理装置において、反応容器の後段に混床式イオン交換樹脂を設けた装置を用い、実施例6と同様の操作により処理を行った。ここで、このときの循環させた被処理水の流量は、分岐ライン32a及び32bのそれぞれにおいて0.11m³/hrとした。このときの処理条件及び処理水のTOC濃度をそれぞれ表1に示した。

【0070】

(比較例1～4)

図5に示した水処理装置において、反応容器の後段に混床式イオン交換樹脂を設けた装置を用い、第2の過酸化水素を添加しないこと以外は実施例1と同様の操作により処理を行った。なお、添加する過酸化水素の注入率は、それぞれ20ppm(比較例1)、40ppm(比較例2)、80ppm(比較例3)とした。また、図5の水処理装置は、第2の過酸化水素添加手段8が設けられていないこと以外は図1の水処理装置と同一の構成のものである。

【0071】

また、オゾンの注入率を175ppmとした以外は比較例2と同一の操作を行った例を比較例4とした。このときの処理条件及び処理水のTOC濃度をそれぞれ表2に示した。

【0072】

【表1】

	オゾン注入率 (ppm)*1	第1の過酸化 水素注入率 (ppm)*2	第2の過酸化 水素注入率 (ppm)*2	入口TOC濃度 (ppm)*3	出口TOC濃度 (ppm)*3	反応容器出口 オゾン濃度 (ppm)*4
実施例1	250	20	20	20.0	0.32	<0.025
実施例2	175	10	30	20.2	0.80	<0.025
実施例3	175	20	20	20.2	1.2	<0.025
実施例4	175	30	10	20.2	1.5	<0.025
実施例5	175	10	30	20.0	0.75	<0.025
実施例6	175	10	30	20.1	0.63	<0.025
実施例7	175	10	30	20.1	0.67	<0.025

【0073】

【表2】

	オゾン注入率 (ppm)*1	第1の過酸化 水素注入率 (ppm)*2	第2の過酸化 水素注入率 (ppm)*2	入口TOC濃度 (ppm)*3	出口TOC濃度 (ppm)*3	反応容器出口 オゾン濃度 (ppm)*4
比較例1	250	20	—	20.4	1.8	1.0~1.2
比較例2	250	40	—	20.4	0.64	<0.025
比較例3	250	80	—	20.1	0.82	<0.025
比較例4	175	40	—	20.0	1.9	<0.025

【0074】

*1：オゾン注入率(ppm)は、オゾンガス濃度($\text{g-O}_3/\text{Nm}^3$)×オゾンガス流量(Nm^3/hr)÷処理流量(m^3/hr)で求めた。ここで、オゾンガス濃度は、オゾン濃度計(荏原実業株式会社製、型式：EG-600)により測定した。

*2：過酸化水素注入率(ppm)は、過酸化水素添加量($\text{g-H}_2\text{O}_2/\text{hr}$)÷処理流量(m^3/hr)で求めた。

*3：TOC濃度(ppm)は、ピーカーにサンプリング後、Sievers社製、型式：TOC-810を用いて測定した。

*4：オゾン濃度(ppm)は、水処理装置にオゾン濃度計(ハック・ウルトラ・アナリティクス社製、型式：orbisphere MOCA3600)を設置し、溶存オゾン濃度をオンラインで測定した。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の第1の実施形態における水処理装置の構成を示した図である。

【図2】本発明の第2の実施形態における水処理装置の構成を示した図である。

【図 3】本発明の第 3 の実施形態における水処理装置の構成を示した図である。

【図 4】本発明の第 3 の実施形態における水処理装置の変形例の構成を示した図である。

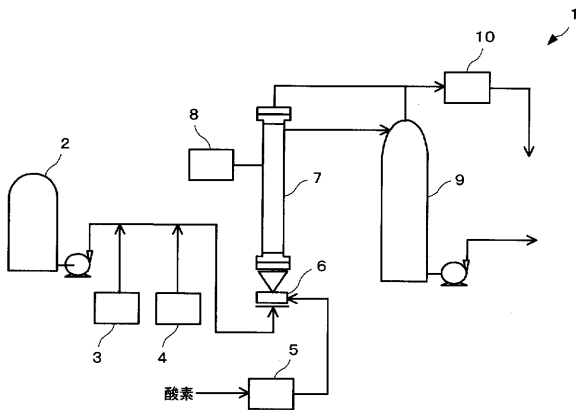
【図 5】比較例で使用した水処理装置の構成を示した図である。

【符号の説明】

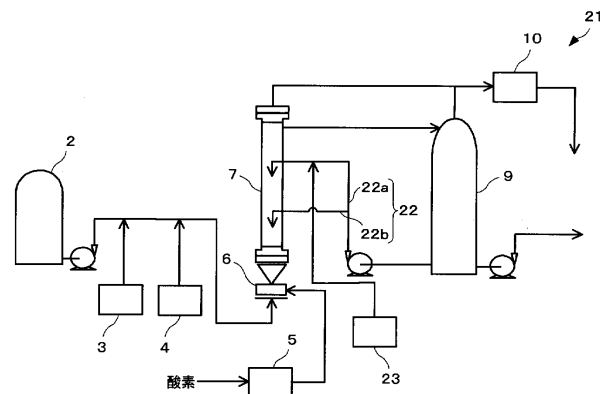
【 0 0 7 6 】

1 ... 水処理装置、2 ... 被処理水タンク、3 ... pH調整手段、4 ... 第 1 の過酸化水素添加手段、5 ... オゾン発生手段、6 ... オゾン溶解手段、7 ... 反応容器、8 ... 第 2 の過酸化水素添加手段、9 ... 処理水タンク、10 ... 排オゾン処理手段、11, 21, 31 ... 水処理装置、12, 22, 32 ... 循環手段、13, 23, 33 ... 第 2 の過酸化水素添加手段

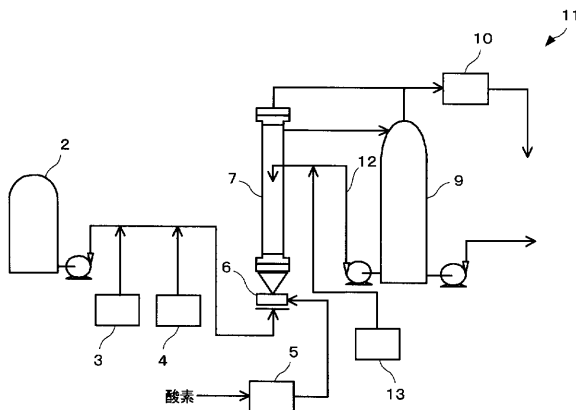
【図 1】



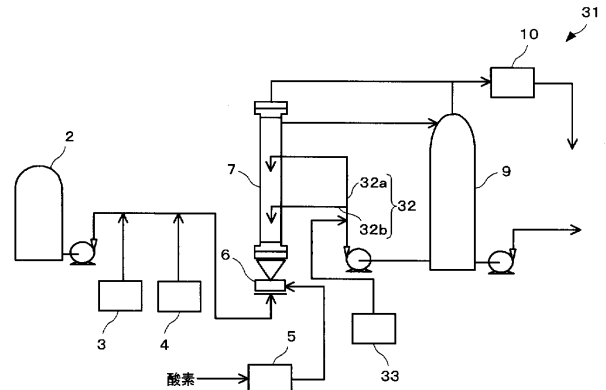
【図 3】



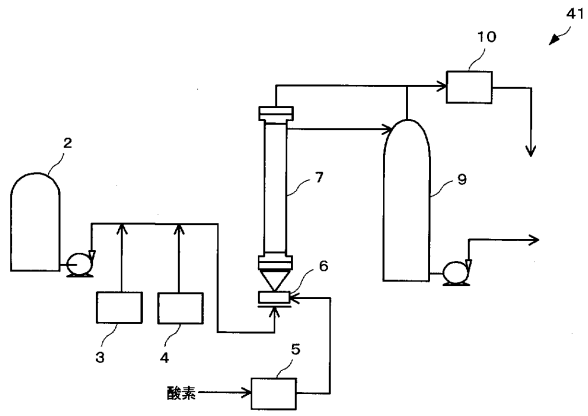
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 柴田 信勝
神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内
- (72)発明者 松井 恭則
神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内

審査官 片山 真紀

- (56)参考文献 特開2001-029966(JP,A)
特開平11-057753(JP,A)
特開2001-170663(JP,A)
特開2005-161138(JP,A)
特開2001-149957(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F 1/72-78