

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5836203号
(P5836203)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.	F 1
CO2F 1/32 (2006.01)	CO2F 1/32
CO2F 1/20 (2006.01)	CO2F 1/20 Z A B A
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02 J
B01J 21/06 (2006.01)	B01J 21/06 A
B01J 37/02 (2006.01)	B01J 21/06 M

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-134856 (P2012-134856)
 (22) 出願日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 (65) 公開番号 特開2013-255906 (P2013-255906A)
 (43) 公開日 平成25年12月26日 (2013.12.26)
 審査請求日 平成27年3月5日 (2015.3.5)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 593204292
 株式会社昭和
 奈良県生駒市北田原町2443番地の1
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 高安 検樹
 奈良県生駒市北田原町2443-1 株式
 会社昭和内
 (72) 発明者 新井 照男
 奈良県生駒市北田原町2443-1 株式
 会社昭和内
 (72) 発明者 小野田 金児
 奈良県生駒市北田原町2443-1 株式
 会社昭和内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光触媒材料による土壤汚染水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する土壤汚染水の処理方法であって、
 (1) 土壤汚染水を気液分離して気相を得る工程、
 (2) 工程1で得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により分解する工程、及び
 (3) 前記工程2後、気相中に残余する未分解の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法により、2次処理する工程
 を含むことを特徴とする、光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

10

【請求項 2】

土壤汚染水に含まれる重金属を除去する土壤汚染水の処理方法であって、
 (1) 土壤汚染水を気液分離して液相を得る工程、
 (2) 工程1で得られた液相中に含まれる重金属を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により除去する工程、及び
 (3) 前記工程2後、液相中に残余する未除去の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程

20

を含むことを特徴とする、光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【請求項 3】

光触媒材料による土壤汚染水の処理方法であって、

(A)

(1) 土壤汚染水を気液分離して気相を得る工程、

(2) 工程1で得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により分解する工程、及び

(3) 前記工程2後、気相中に残余する未分解の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法により、2次処理する工程

を含む土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する処理方法と、

(B)

(1) 土壤汚染水を気液分離して液相を得る工程、

(2) 工程1で得られた液相中に含まれる重金属を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により除去する工程、及び

(3) 前記工程2後、液相中に残余する未除去の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程

を含む土壤汚染水に含まれる重金属を除去する処理方法とを含む、
土壤汚染水の処理方法。

【請求項 4】

前記結晶性酸化チタンが、アナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【請求項 5】

土壤汚染水を気液分離して気相を得る気相調製室と、

気相中に含まれる揮発性有機化合物を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により分解する光触媒装置と、

気相中の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法により処理する2次処理室とを含む

ことを特徴とする、光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する土壤汚染水の処理装置。

【請求項 6】

土壤汚染水を気液分離して液相を得る液相調製室と、

液相中に含まれる重金属を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により除去する光触媒装置と、

液相中の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により処理する2次処理室とを含む

ことを特徴とする、光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる重金属を除去する土壤汚染水の処理装置。

【請求項 7】

光触媒材料を用いる土壤汚染水の処理装置であって、

(A)

土壤汚染水を気液分離して気相を得る気相調製室と、

気相中に含まれる揮発性有機化合物を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光

10

20

30

40

50

触媒材料により分解する光触媒装置と、

気相中の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法により処理する2次処理室と

を含む土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する処理装置と、

(B)

土壤汚染水を気液分離して液相を得る液相調製室と、

液相中に含まれる重金属を、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料により除去する光触媒装置と、

液相中の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により処理する2次処理室と

を含む土壤汚染水に含まれる重金属を除去する処理装置とを含む、

土壤汚染水の処理装置。

【請求項8】

前記結晶性酸化チタンが、アナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の土壤汚染水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、光触媒材料による土壤汚染水の処理方法に関する。詳しくは、土壤及び地下水に含まれる有害な揮発性有機化合物及び重金属による土壤汚染水を、光触媒材料を用いて無害化処理をする処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

近年工業用の洗浄に用いている揮発性有機化合物や工場排水の有害金属が土壤に侵入し、深刻な土壤汚染を引き起こしている。

【0003】

土壤中の侵入したジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、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、ジクロロプロパン、ベンゼン、クロロホルム、トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物の処理方法としては、様々な手法が採用されている。例えば、汚染された土壤から汲み上げた汚染地下水を揚水曝気して、気液分離させた排ガス（気相）を活性炭による吸着処理、熱分解処理等の手法にて処理する方法が知られている。しかしながら、活性炭による吸着処理では、吸着能力がすぐに飽和に達するため、吸着効果が短時間しか持たないという問題点があった。また、熱分解処理では、多大なエネルギーが必要になるという問題点があった。

30

【0004】

特許文献1に開示される技術では、汚染された地下水を揚水曝気させて、気体状の揮発性有機化合物を得て、光触媒材料を用い、紫外線照射を行うことで、揮発性有機化合物を分解処理する手法が採用されている。特許文献1では、光触媒材料の反応面積を増加させるために、ハニカム状材料に酸化チタンを被覆させた光触媒材料が使用されている。しかしながら、特許文献1では、光触媒材料として、微粒子状の酸化チタン粉末をバインダーに含ませて使用するため、殆どの酸化チタン粒子がバインダー内部に埋没してしまうという欠点があった。また、特許文献1に開示される技術では、光触媒材料と基材との密着性が弱いという問題点もあった。

40

【0005】

また、工場排水から土壤中に侵入した鉛、カドニウム、6価クロム、ヒ素、水銀、銅等の有害重金属の処理方法として、化学的に重金属をキレート化する手法、イオン交換法によって重金属を固定する手法、焼却炉での高温処理にて重金属を分離する手法等が採用されている。しかしながら、前記処理方法では、処理コストが高くなるという問題点がある

50

だけではなく、低濃度の重金属の回収は難しいという問題点があった。

【0006】

特許文献2に開示される技術においては、酸化チタン光触媒にオキシ水酸化鉄粒子を分散担持した光触媒微粒子や、その光触媒微粒子を板状体、多孔質材料、纖維状材料上にコーティング処理した光触媒材料を用いて、重金属である鉛を除去する手法が採用されている。しかしながら、光触媒微粒子をそのまま処理すると、溶液から光触媒微粒子を分離する手間がかかるという問題点があった。また、光触媒微粒子をコーティングする手法においては、微粒子状の酸化チタン粉末をバインダーに含ませたものを使用するために、殆どの酸化チタン粒子がバインダー内部に埋没してしまうという欠点があった。また、また、特許文献2に開示される技術では、光触媒材料と基材との密着性が弱いという問題点もあった。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-105817号公報

【特許文献2】特開2010-69449号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、光照射のみで、土壤汚染を引き起こしている揮発性有機化合物及び重金属を効率的に除去できる光触媒材料を用いる、新たな土壤汚染水の処理方法を提供することを目標とするものである。20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記解題を解決すべく鋭意検討した結果、汚染された土壤から汲み上げた（揚水した）汚染された地下水、土壤に水を注入し水中に揮発性有機化合物を取り込ませた水溶液（又は混合液）（土壤汚染水）を、気液分離（好ましくは揚水爆氣）し、得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物に対して、光触媒材料を用い、光照射（好ましくは紫外線照射）を行うことにより、揮発性有機化合物は分解されて無害化されることを見出した。揮発性有機化合物を光触媒材料にて分解する反応は、揮発性有機化合物が光触媒材料表面に触れる反応であるために、分解が進み揮発性有機化合物の濃度が薄くなると、光触媒材料の揮発性有機化合物の分解効率が低下する。そのため気相中に揮発性有機化合物が残余する場合は、揮発性有機化合物を完全に除去するためには、更に、活性炭による吸着除去、熱酸化により除去する方法等の2次処理を用いればよいことも見出した。30

【0010】

また、汚染された土壤から汲み上げた（揚水した）汚染された地下水、土壤に水を注入し水中に重金属を溶解させた水溶液（又は混合液）（土壤汚染水）を、気液分離（好ましくは揚水爆氣）し、得られた液相中に含まれる重金属に対して、光触媒材料を用い、光照射（好ましくは紫外線照射）を行うことにより、重金属は除去されて無害化されることを見出した。重金属の光触媒材料による除去も、前記揮発性有機化合物の光触媒材料による分解と同様に、液相中に重金属が残余する場合は、重金属を完全に除去するためには、更に、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法、水酸化物化処理することにて重金属を分離する方法等の2次処理を用いればよいことも見出した。40

【0011】

本発明で用いる光触媒材料は、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化することにて金属チタンまたはチタン合金表面に多量の結晶性酸化チタン、特に光触媒活性の高いアナターゼ型酸化チタン形成量が多い光触媒材料を用いることが好ましいことを見出した。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明は、かかる知見に基づき完成したものである。

【0013】

即ち、本発明は、前記土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物、重金属等の有害物質を、効率的に除去し、土壤汚染水を無害化する技術である。

【0014】

項1. 土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する土壤汚染水の処理方法であって、

(1) 土壤汚染水を気液分離して気相を得る工程、及び

(2) 工程1で得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物を光触媒材料により分解する工程

10

を含むことを特徴とする、光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【0015】

項2. 土壤汚染水に含まれる重金属を除去する土壤汚染水の処理方法であって、

(1) 土壤汚染水を気液分離して液相を得る工程、及び

(2) 工程1で得られた液相中に含まれる重金属を光触媒材料により除去する工程を含むことを特徴とする、光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【0016】

項3. 前記光触媒材料が、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料であることを特徴とする、前記項1又は2に記載の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

20

【0017】

項4. 前記結晶性酸化チタンが、アナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする、前記項3に記載の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【0018】

項5. 前記工程2後、気相中に未分解の揮発性有機化合物が残余する場合に、更に、(3) 気相中の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程を含むことを特徴とする、前記項1、3又は4に記載の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

30

【0019】

項6. 前記工程2後、液相中に未除去の重金属が残余する場合に、更に、

(3) 液相中の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程を含むことを特徴とする、前記項2、3又は4に記載の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法。

【0020】

項7. 土壤汚染水を気液分離して気相を得る気相調製室と、気相中に含まれる揮発性有機化合物を光触媒材料により分解する光触媒装置とからなることを特徴とする、光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する土壤汚染水の処理装置。

40

【0021】

項8. 气相中の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により処理する2次処理室を含む、前記項7に記載の土壤汚染水の処理装置。

【0022】

項9. 土壤汚染水を気液分離して液相を得る液相調製室と、液相中に含まれる重金属を光触媒材料により除去する光触媒装置とからなることを特徴とする、光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる重金属を除去する土壤汚染水の処理装置。

50

【0023】

項10. 液相中の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることで不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により処理する2次処理室を含む、前記項9に記載の土壤汚染水の処理装置。

【0024】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0025】

(1) 土壤汚染水

土壤(又は地下水)中に存在する揮発性有機化合物、重金属(又は重金属イオン)は、
地表面或いはその近くから、揮発性有機化合物、重金属(又は重金属イオン)として土壤
に浸入し、地下に浸透する。その結果、土壤や地下水が汚染される。また、汚染源から流
出した揮発性有機化合物、重金属(又は重金属イオン)は、液状の形態で地下へ浸透し、
一部は土壤の間隙中に滞留する。また、帯水層まで達した汚染源の原液は、地層の間隙が
大きければ帯水層中を降下して更に粘土層等の不透水層に達し、間隙が小さければ地下水
面付近に滞留する。

10

【0026】

本発明の土壤汚染水の処理方法及び処理装置において、処理対象となる土壤汚染水は、
前記土壤や地下水を汚染している揮発性有機化合物、重金属(又は重金属イオン)を含む
水溶液(又は混合液)である。具体的には、揮発性有機化合物や重金属(又は重金属イオ
ン)を含む汚染された土壤から汲み上げた(揚水した)汚染された地下水、土壤に水を注
入し水中に揮発性有機化合物を取り込ませた水溶液(又は混合液)、土壤に水を注入し水
中に重金属(又は重金属イオン)を溶解させた水溶液(又は混合液)等である。

20

【0027】

土壤の地下に地下水が存在しない場合は、土壤に水を注入し、その水を土壤から汲み上
げる(揚水する)ことで、水中に揮発性有機化合物や重金属(又は重金属イオン)を取り
込ませる又は溶解させることができ、土壤中から揮発性有機化合物や重金属(又は重金属
イオン)を回収することができる。

【0028】

(2) 光触媒材料

30

本発明に用いる光触媒材料としては、高い活性や安定性を有する酸化チタンが好ましい。
酸化チタンは、400nm以下の紫外線が光照射されると、価電子帯に正孔が伝導帯に
電子が生成され、酸化還元反応を起こす光触媒である。この酸化還元反応にてOHラジカル
等の活性酸素種が生成され、この活性酸素が気相中や液相中の有機物等を酸化分解され
ると共に金属イオン等を還元する。

【0029】

前記光触媒材料としては、金属チタン又はチタン合金表面にチタン窒化物を形成させた
後、陽極酸化処理することにより得られた結晶性酸化チタン皮膜を有する光触媒材料が好
ましい。

【0030】

40

前記結晶性酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタ
ンは、伝導帯のエネルギーレベルがルチル型より、貴な位置に存在するために伝導帯に励
起された電子が効率よく反応に寄与するために、アナターゼ型酸化チタンの光触媒活性は
、ルチル型より高い。

【0031】

アナターゼ型酸化チタン皮膜は、以下の工程：

- (i) チタン又はチタン合金の表面にチタン窒化物を形成する工程、及び
- (ii) チタンに対してエッチング作用を有する無機酸及び該作用を有する有機酸よりなる
群から選択される少なくとも1種の酸を含有する電解液中に、上記工程(i)で得られたチ
タン又はチタン合金を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加させることのできる電

50

流を制御することにより陽極酸化を行う工程を含む製造方法により調製することができる。

【0032】

なお、本明細書において、チタン及びチタン合金を、単にチタン材料と記すこともある。

【0033】

前記アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法において、前記工程(i)におけるチタン窒化物の形成は、PVD、CVD、溶射、及び窒素ガス雰囲気下での加熱、また酸素トラップ剤を併用しての窒素ガス雰囲気下での加熱処理よりなる群から選択される少なくとも1種の処理により行われる、ことが好ましい。

10

【0034】

前記アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法において、窒素ガス雰囲気下での加熱処理は、窒素ガス雰囲気下でチタン又はチタン合金を加熱することにより行われる、ことが好ましい。

【0035】

工程(i)では、チタン又はチタン合金の表面にチタン窒化物の形成を行う。

【0036】

本発明においてチタン合金を使用する場合、その種類については、特に限定されない。当該チタン合金として、例えばTi-6Al-4V、Ti-0.5Pd等が挙げられる。

20

【0037】

工程(i)において、チタン材料の表面にチタン窒化物の層を、通常0.1~100μm、好ましくは0.5~50μm、更に好ましくは1~30μm程度形成する。

【0038】

チタン材料の表面にチタン窒化物を形成する手段については、特に制限されず、例えば、チタン材料の表面にチタン窒化物を物理的又は化学的に付着させる方法や、チタン材料の表面上でチタンと窒素とを反応させてチタン窒化物を形成させる方法が挙げられる。

【0039】

かかる方法として、具体的には、PVD(物理気相蒸着)処理、CVD(化学気相蒸着)処理、溶射処理(吹きつけによる被膜形成)、及び窒素ガス雰囲気下でのチタン材料の加熱処理、等を例示できる。PVD処理としては、例えば、イオンプレーティング、スパッタリング等が挙げられる。CVD処理としては、例えば、熱CVD、プラズマCVD、レーザーCVD等が挙げられる。溶射処理としては、例えば、フレーム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、レーザー溶射等の溶射処理が挙げられる。

30

【0040】

窒素ガス雰囲気下でのチタン材料の加熱処理としては、具体的には、窒素ガス雰囲気下で、通常500以上(好ましくは750以上)にチタン材料を加熱する方法を例示できる。当該加熱処理時の窒素ガス雰囲気としては、特に制限されるものではないが、窒素ガスの気圧が、通常0.01~100MPa、好ましくは0.1~10MPa、更に好ましくは0.1~1MPaとなる程度であればよい。

40

【0041】

当該加熱処理におけるチタン材料の加熱時間は、通常1~12時間、好ましくは2~8時間、更に好ましくは3~6時間に設定することができる。

【0042】

工程(i)の方法において、チタン材料の表面に形成されるチタン窒化物の種類については、特に制限されない。当該チタン窒化物の1例として、 TiN 、 Ti_2N 、 $-TiN_{0.3}$ 、 $-Ti_3N_2-x$ 、 $-Ti_4N_3-x$ (但し、xは0以上3未満の数値を示す)、これらの混在物、及びアモルファス状チタン窒化物等が挙げられる。これらの中では好ましくは、 TiN 、 Ti_2N 、及びこれらの混在物、更に好ましくは TiN 、及び TiN と Ti_2N の混在物、特に好ましくは TiN が例示される。

【0043】

50

本発明では、上記チタン窒化物を形成する手段として、上記方法の内、1つの方法を単独で行ってもよく、また2種以上的方法を任意に組み合わせて行ってもよい。上記チタン窒化物を形成する方法の中で、簡便性、量産性、或いは製造コスト等の観点から、好ましくは、窒素ガス雰囲気下でのチタン材料の加熱処理である。

【0044】

前記アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法において、前記工程(ii)の陽極酸化において、電解液が硫酸、リン酸を含有するものである、ことが好ましい。前記アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法において、前期工程(ii)の陽極酸化において、電解液が更に過酸化水素を含有するものである、ことが好ましい。

【0045】

前記アナターゼ型酸化チタン皮膜の製造方法において、前記工程(ii)の陽極酸化において、火花放電発生電圧させることのできる電流を制御するように陽極酸化処理することが好ましい。工程(ii)では、チタンに対してエッチング作用を有する無機酸及び該作用を有する有機酸よりなる群から選択される少なくとも1種の酸を含有する電解液中に、上記工程(i)で得られたチタン又はチタン合金を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加することにより陽極酸化を行う。

【0046】

工程(ii)の陽極酸化において、電解液として、チタンに対してエッティング作用を有する無機酸及び/又は該作用を有する有機酸が含有されている水溶液を用いる。チタンに対してエッティング作用を有する無機酸としては、例えば、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、王水等が挙げられる。

【0047】

また、チタンに対してエッティング作用を有する有機酸としては、例えば、シュウ酸、ギ酸、クエン酸、トリクロル酢酸等が挙げられる。これらの酸は、1種単独で使用してもよく、また有機酸、無機酸の別を問わず、これらの酸を2種以上任意に組み合わせて使用してもよい。2種以上の酸を含有する電解液の好ましい態様の一例として、硫酸及びリン酸を含有する水溶液が挙げられる。当該電解液における上記酸の配合割合については、使用する酸の種類、陽極酸化条件等によって異なるが、通常、上記酸の総量で0.01~1.0M、好ましくは0.1~1.0M、更に好ましくは1~1.0Mとなる割合を挙げができる。例えば、硫酸及びリン酸を含有する電解液の場合であれば、硫酸1~8M及びリン酸0.1~2Mの割合で含有する電解液を例示できる。

【0048】

当該電解液は、上記有機酸及び/又は無機酸に加えて、過酸化水素を含有しているものが望ましい。電解液中に過酸化水素が含まれていることによって、一層効率的にアナターゼ型酸化チタン皮膜を調製することが可能になる。電解液に過酸化水素を配合する場合、その配合割合については、特に制限されないが、例えば0.01~5M、好ましくは0.01~1M、更に好ましくは0.1~1Mとなる割合が例示される。

【0049】

工程(ii)の陽極酸化で使用される電解液の好ましい態様の一例として、硫酸1~8M、リン酸0.1~2M及び過酸化水素0.1~1Mの割合で含有する水溶液が挙げられる。

【0050】

上記電解液中に上記工程(i)で得られたチタン又はチタン合金を浸漬し、火花放電発生電圧以上の電圧を印加できるよう一定電流印加し陽極酸化を行うことにより、アナターゼ型の酸化チタンの皮膜が得られる。

【0051】

また、当該陽極酸化において、電流密度は、0.1A/dm²以上であればよいが、経済性、簡便性、性能面の観点から1A/dm²から10A/dm²がこの好ましい。

【0052】

上記製造方法によれば、光触媒活性が高いアナターゼ型酸化チタンの量が多い皮膜を形成することができる。

【0053】

上記製造方法を採用することにより、金属チタン又はチタン合金表面に活性の高いアナターゼ型酸化チタンが多量に形成された光触媒材料を調製することができるので、酸化チタン微粒子を基材に被覆している従来の光触媒材料と比較し、極めて高性能な光触媒機能を発揮することが可能である。前記製造方法により得られる光触媒材料を用いて、効率的に揮発性有機化合物の分解や重金属の除去が可能である。

【0054】**(3) 挥発性有機化合物の分解方法**

本発明の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法は、土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化するものであり、

10

- (1) 土壤汚染水を気液分離して気相を得る工程、及び
(2) 工程1で得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物を光触媒材料により分解する工程
を含むことを特徴とする。

【0055】

前記工程2後、気相中に未分解の揮発性有機化合物が残余する場合に、更に、
(3) 気相中の揮発性有機化合物を、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程
を含むことが好ましい。

【0056】

20

工程1では、汚染された土壤から汲み上げた汚染水（土壤汚染水）を、気液分離して、
気相を得る。気液分離方法として、爆氣塔内にてノズルから噴出させる共に加圧された空
気を供給するという等の爆氣処理にて汚染水（土壤汚染水）から気体状の揮発性有機化合物
(気相)と土壤汚染水(液相)に分離することが好ましい。気相中の揮発性有機化合物
には、水分が含まれるためにミストセパレータを用いて気体中の水分をさらに減少させ
ることが好ましい。

【0057】

次に、工程1で得られた気相中に含まれる揮発性有機化合物を光触媒材料により分解す
る。水分を取り除いた気体状の揮発性有機化合物を光触媒材料と紫外線ランプとで構成され
る光触媒装置にプロアにて送り、光触媒材料を用いた酸化反応に基づき揮発性有機化合物
を分解除去し、無害化を図る。光触媒材料としては、前述の光触媒材料を用いることが好
ましい。

30

【0058】

気相中の揮発性有機化合物を分解除去する手法として、揮発性有機化合物ガスのフロー
システム等を構築し、金属チタン表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化を行うこ
とにて作成した高活性を有する光触媒材料を入れ、400nm以下の光(紫外線ランプ)
を照射することにて分解処理を行う。

【0059】

光触媒反応は、表面反応であるために光触媒材料と揮発性有機化合物の接触機会が多い
程、分解効果は向上するために、光触媒材料を蛇腹状に配置することや光触媒化する金属
チタンやチタン合金自体を多孔質なものを使用し、窒化処理や陽極酸化処理を行うことが
好ましい。

40

【0060】

分解対象となる揮発性有機化合物(VOC)としては、ジクロロメタン、四塩化炭素、
ジクロロエタン、ジクロロエチレン、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、
ジクロロプロパン、ベンゼン、クロロホルム、トルエン、キシレン等である。
土壤汚染水中には、土壤汚染の度合いや揮発性有機化合物の種類にても異なるが、
揮発性有機化合物が0.1~1000ppm程度含まれる。土壤汚染水を気液分離することで得られる
気相中には、揮発性有機化合物が0.1~1000ppm程度含まれる。

【0061】

50

工程 2 の反応後に、気相中に未分解の揮発性有機化合物が残る場合には、更に、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法等の 2 次処理を行い、完全に揮発性有機化合物を除去することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

具体的には光触媒材料の分解処理に残余した揮発性有機化合物ガスを、活性炭充填カラムを通過させることにて吸着除去を行うことや熱分解処理することにて残余した揮発性有機化合物を完全に除去することは可能である。前記 2 次処理は、各処理を単独で行うことが可能であり、各処理を組み合わせて行うことも可能である。

【 0 0 6 3 】

本発明の光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物を無害化する土壤汚染水の処理装置は、土壤汚染水を気液分離して気相を得る気相調製室と、気相中に含まれる揮発性有機化合物を光触媒材料により分解する光触媒装置とからなることを特徴とする。10

【 0 0 6 4 】

本発明の土壤汚染水の処理装置は、気相中の揮発性有機化合物を、更に、活性炭による吸着除去及び熱酸化により除去する方法からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの方法により処理する 2 次処理室を備えることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

気相調製室は、土壤汚染水と空気とを攪拌・混合するための噴流を形成するための爆氣塔を有し、前記爆氣塔内に、土壤汚染水を噴出させるノズルと、加圧された空気を供給する空気供給管とを有し、前記爆氣塔には前記攪拌・混合された前記土壤汚染水及び前記汚染水から分離された揮発性有機化合物を含む空気を排出するための吐出口とを有することが好ましい。気相調製室は、水分を更に減少させるためのミストセパレータ有することが好ましい。20

【 0 0 6 6 】

気相調製室は、空気供給管に加圧された空気を供給するプロワを有することが好ましい。。

【 0 0 6 7 】

気相調製室は、土壤汚染水を加圧噴出させるためのポンプを有することが好ましい。

【 0 0 6 8 】

爆氣塔内では、ノズルから噴出される土壤汚染水と、空気供給管から加圧された空気が供給される。爆氣塔内では、土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物が気相に移行する。従って、土壤汚染水に含まれている揮発性有機化合物等は、爆氣塔内で空気と共に汚染水から除去されて揮発性有機化合物の少ないものに変わる。30

【 0 0 6 9 】

光触媒装置は、光触媒材料と紫外線ランプとを有することが好ましい。また、光触媒装置は、ダクト構造をなしていることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

本発明の土壤汚染水の処理装置は、前記光触媒装置から吐出される無害化された土壤汚染水の気相部分を外部に排出するための管路を有することが好ましい。また、無害化された土壤汚染水の気相部分（光触媒反応後の無害化されたガス）を前記爆氣塔へ導くための管路を有することが好ましい。無害化された土壤汚染水からの気相部分を外部に放散せることなく有効に利用できる。40

【 0 0 7 1 】

(4) 重金属の除去方法

本発明の光触媒材料による土壤汚染水の処理方法は、土壤汚染水に含まれる重金属を除去するものであり、

(1) 土壤汚染水を気液分離して液相を得る工程、及び

(2) 工程 1 で得られた液相中に含まれる重金属を光触媒材料により除去する工程を含むことを特徴とする。50

【0072】

前記工程2後、液相中に未除去の重金属が残余する場合に、更に、(3)液相中の重金属を、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により、2次処理する工程含むことが好ましい。

【0073】

本発明の光触媒材料によれば、土壤汚染水に存在する水銀、鉛、カドミウム、ヒ素、銅、6価クロム等の重金属イオンを、光照射により酸化或いは還元し、金属或いは酸化物として析出させることによって効率よく、土壤汚染水から除去することができる。 10

【0074】

工程1では、汚染された土壤から汲み上げた汚染水(土壤汚染水)を、気液分離して、液相を得る。気液分離方法として、曝気塔内にてノズルから噴出させる共に加圧された空気を供給するという曝気処理にて汚染水(土壤汚染水)から重金属イオンを含む溶液(液相)を分離させる。

【0075】

次に、工程1で得られた液相中に含まれる重金属を光触媒材料により除去する。重金属イオンを含む溶液(液相)を、送液ポンプにて光触媒材料と紫外線ランプにて構成される光触媒装置に送り、光触媒の還元反応や酸化反応に基づき重金属を除去し、無害化を図る。 20

【0076】

具体的な除去手法としては、光触媒材料を用いて、400nm以下の光(紫外線ランプ)を照射することにて除去処理を行う。光触媒材料としては、前述の光触媒材料を用いることが好ましい。

【0077】

光触媒反応は、表面反応であるために光触媒材料と重金属の接触機会が多い程、分解効果は向上するために、光触媒材料を蛇腹状に配置することや光触媒化する金属チタンやチタン合金自身を多孔質なものを使用し、窒化処理や陽極酸化処理を行うことが好ましい。

【0078】

除去対象となる重金属としては、鉛、カドニウム、6価クロム、ヒ素、水銀、銅等の有害重金属である。土壤汚染水中には、土壤汚染度合いや重金属の種類にても異なるが、重金属が0.01~1000ppm程度含まれる。 30

【0079】

工程2の反応後に、液相中に未除去の重金属が残る場合には、更に、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化させることにて不溶化する方法、水酸化物化処理にて重金属を分離する方法等の2次処理を行い、完全に重金属を除去することが好ましい。

【0080】

具体的には、電解処理に重金属を除去する方法としては、光触媒材料の分解処理に残余した重金属イオンを含む液を電解槽内にて、電解還元することにて液から重金属イオンを除去する手法がある。キレート化させて不溶化する手法としては、重金属イオンを含む液に重金属イオンをキレート化させる薬剤であるクエン酸とEDTA(エチレンジアミン四酢酸)等を添加することにて重金属イオンを除去する手法である。水酸化物化処理にて重金属を分離する方法としては、重金属イオンを含む液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性物質を添加することにて重金属を水酸化物化させることにて不溶化させることにて除去する手法である。前記2次処理は、各処理を単独で行うことが可能であり、各処理を組み合わせて行うことも可能である。 40

【0081】

本発明の光触媒材料を用いて土壤汚染水に含まれる重金属を除去する土壤汚染水の処理装置は、土壤汚染水を気液分離して液相を得る液相調製室と、液相中に含まれる重金属を 50

光触媒材料により除去する光触媒装置とからなることを特徴とする。

【0082】

本発明の土壤汚染水の処理装置は、液相中の重金属を、更に、電解処理により重金属を除去する方法、重金属を化学的にキレート化することにて不溶化する方法及び水酸化物化処理にて重金属を分離する方法からなる群から選ばれる少なくとも1つの方法により処理する2次処理室を備えることが好ましい。

【0083】

液相調製室は、土壤汚染水と空気とを攪拌・混合するための噴流を形成するための爆氣塔を有し、前記爆氣塔内に、土壤汚染水を噴出させるノズルと、加圧された空気を供給する空気供給管とを有し、前記爆氣塔には前記攪拌・混合された前記土壤汚染水及び前記汚染水から分離された重金属を含む液体を排出するための吐出口とを有することが好ましい。
。

10

【0084】

液相調製室は、空気供給管に加圧された空気を供給するプロワを有することが好ましい。
。

【0085】

液相調製室は、土壤汚染水を加圧噴出させるためのポンプを有することが好ましい。

【0086】

爆氣塔内では、ノズルから噴出される土壤汚染水と、空気供給管から加圧された空気が供給される。爆氣塔内では、土壤汚染水に含まれる揮発性有機化合物が気相に移行するので、重金属を含む液体は液相に留まる。

20

【0087】

光触媒装置は、光触媒材料と紫外線ランプとを有することが好ましい。光触媒装置は、ダクト構造をなしていることが好ましい。

【0088】

本発明の土壤汚染水の処理装置は、前記光触媒装置から吐出される無害化された土壤汚染水の液相部分を外部に排出するための管路を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0089】

本発明による手法を採用することにおいて、高活性を有する光触媒材料（例えば、金属チタン表面にチタン窒化物を形成させた後、陽極酸化を行うことにより得られた光触媒材料）を使用することにて、気相中や液相中の有害な揮発性有機化合物や重金属を極めて効率よく速やかに分解除去や分離除去するこが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】実施例1のトリクロロエチレンガスの分解を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0091】

実施例1

窒素ガス通気下950にて3時間保持し、金属チタン表面にチタン窒化物を形成させた後、電解液として1.5M硫酸、0.1M磷酸、0.3M過酸化水素を用いて電流密度4A/dm²、電解時間30分にて陽極酸化を行うことにて光触媒材料を得た。

40

【0092】

50mm角の前記光触媒材料を用いて、100ppmVのトリクロロエチレンガス100mlをガラス容器に採取し、上部から400nm以下の近紫外線を放射する蛍光灯（ブラックライト、東芝ライテック製）にて光照射を実施した。この際の光強度は、1.1mW/cm²になるように調整した。

【0093】

経時的なトリクロロエチレン濃度を測定した結果を図1に示す。

【0094】

50

金属チタンをガス窒化処理した後に陽極酸化処理を行うことによって金属チタン表面に多量のアナターゼ型酸化チタンを形成させた光触媒材料を用いることにより、高効率にてトリクロロエチレンガスが分解されることが分かった。

【0095】

実施例2

窒素ガス通気下950にて1時間保持し、金属チタン表面にチタン窒化物を形成させた後、電解液として1.5M硫酸、0.1M磷酸、0.3M過酸化水素を用いて電流密度4A/dm²、電解時間30分にて陽極酸化を行うことによって光触媒材料を得た（総表面積52m²）。

【0096】

また、汚染された地下水（土壤汚染水）を揚水曝気（気液分離）して、トリクロロエチレンが含まれる気相を得た。

【0097】

前記光触媒材料と出力40Wの紫外線ランプ32本とで構成される光触媒装置に、前記土壤汚染水から得たトリクロロエチレンガスを通気させ、紫外線（254nm）を放射する蛍光灯にて光照射を実施させ、光触媒装置の入口及び出口の夫々のトリクロロエチレンの濃度をガスクロマトグラフで測定した。地下水を揚水曝気して得られたトリクロロエチレンを含むガスの流量を、5~9m³/min程度に設定した。

【0098】

結果を表1に示した。

【0099】

本結果からも金属チタンをガス窒化処理した後に陽極酸化処理を行うことによって金属チタン表面に多量のアナターゼ型酸化チタンを形成させた光触媒材料を用いることにより、高効率にて汚染された地下水を揚水曝気して得られたガス中のトリクロロエチレンガスが分解されることが分かった。

【0100】

【表1】

トリクロロエチレン濃度 (ppmV)		分解率 (%)	流量 (m ³ /min)
入口濃度	出口濃度		
78	12	84.4	5.5
136	42	68.9	6.7
196	65	67.0	8.0

【0101】

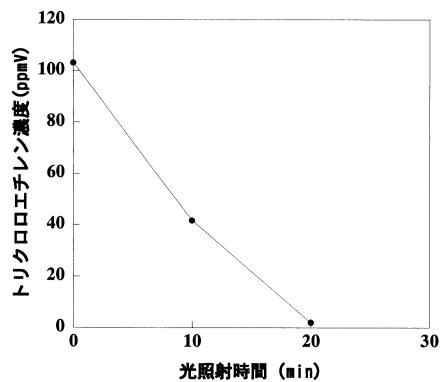
光触媒材料を用いた分解処理の反応後に、気相中に未分解のトリクロロエチレンが残ったので、更に、活性炭による吸着除去の2次処理を行い、完全にトリクロロエチレンを除去することができる。

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

<i>B 0 1 D</i>	<i>53/86</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>37/02</i>	<i>3 0 1 K</i>
<i>B 0 1 D</i>	<i>53/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/86</i>	<i>1 5 0</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/72</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/44</i>	<i>1 4 0</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/70</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/72</i>	<i>1 0 1</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/461</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/70</i>	<i>A</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/62</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/46</i>	<i>1 0 1 B</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/62</i>	<i>Z</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 2 Z</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 2 R</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 2 N</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 2 M</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 3 A</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>9/00</i>	<i>5 0 4 B</i>
			<i>B 0 1 D</i>	<i>53/44</i>	<i>1 1 0</i>

審査官 金 公彦

(56)参考文献 特開2003-047952(JP,A)

特開2005-240139(JP,A)

特開2007-029915(JP,A)

特開2004-190892(JP,A)

特開平07-144136(JP,A)

特開2010-069449(JP,A)

特開2009-090180(JP,A)

特開平10-244130(JP,A)

特開平11-057392(JP,A)

特開2002-096058(JP,A)

特開2001-124323(JP,A)

特開平05-329330(JP,A)

特開2002-273173(JP,A)

特開2003-181448(JP,A)

特開平07-308660(JP,A)

特開2000-005562(JP,A)

米国特許出願公開第2005/0109710(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 2 0 - 1 / 3 8

B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0

C 0 2 F 1 / 7 0 - 1 / 7 8

C 0 2 F 1 / 5 8 - 1 / 6 4

B 0 9 C 1 / 0 0 - 1 / 1 0

D W P I (T h o m s o n I n n o v a t i o n)