



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記工程：

(B) 難分解性物質含有水に吸着剤を添加し、該吸着剤に難分解性物質を吸着させる工程(吸着処理工程)

(C) 濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮する工程(膜濾過処理工程)

(D) 該濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程(難分解性物質分解工程)

(E) 難分解性物質分解後の吸着剤を(B)吸着処理工程に返送する工程(吸着剤返送工程) 10

を含む難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 2】**

前記工程(E)が、難分解性物質分解後の吸着剤を含む水を固液分離し、該吸着剤を(B)吸着処理工程に返送する工程である請求項1に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 3】**

前記工程(E)が、濾過膜を用いて透過液を分離し、難分解性物質分解後の吸着剤を、該濾過膜を逆洗して該濾過膜から遊離させ、前記(B)吸着処理工程に返送する工程である請求項2に記載の難分解性物質含有水の処理方法。 20

**【請求項 4】**

前記工程(D)が、

(D-1) 紫外線を照射して前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程(光分解工程)、及び/又は

(D-2) 前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を、前記吸着剤からの脱着操作を行うことなく過酸化物によって化学分解する工程(化学分解工程)

である請求項1～3のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 5】**

前記工程(D-2)において、前記難分解性物質に対して100倍モル以上の前記過酸化物を用いる請求項4に記載の難分解性物質含有水の処理方法。 30

**【請求項 6】**

さらに、(A)難分解性物質含有水から、逆浸透膜(RO膜)又はナノフィルター膜(NF膜)を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮する工程(膜濃縮処理工程)を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 7】**

さらに(I)難分解性物質含有水中の揮発性成分を除去する工程(揮発性物質除去工程)を含む請求項1～6のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 8】**

さらに(M)難分解性物質含有水中の固形分を除去する工程(プレ濾過工程)を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。 40

**【請求項 9】**

(G)前記工程(C)において用いた濾過膜を逆洗し、難分解性物質を吸着した吸着剤を該濾過膜から遊離させる工程(逆洗工程)

を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 10】**

前記工程(B)で添加される吸着剤が、二酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、金属酸化物、金属粉末、活性炭及びカーボンブラックからなる群から選ばれる1種又は2種以上の無機系吸着剤である請求項1～9のいずれか1項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

**【請求項 11】**

10

20

30

40

50

前記工程 (B) で添加される吸着剤が、二酸化チタンである請求項 10 に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【請求項 12】

前記工程 (C) で用いる濾過膜が、限外濾過膜 (UF 膜)、ナノフィルター膜 (NF 膜)、精密濾過膜 (MF 膜) 及び逆浸透膜 (RO 膜) からなる群から選択される請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【請求項 13】

前記工程 (D-2) で用いる過酸化物が、過硫酸塩である請求項 4 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【請求項 14】

前記工程 (A) で濃縮された難分解性物質及び / 又は前記工程 (C) で濃縮された難分解性物質を吸着した吸着剤の少なくとも一部を、難分解性物質含有水 (処理原水) 又は工程 (A) 又は工程 (C) よりも上流の工程に返送する請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【請求項 15】

難分解性物質含有水に吸着剤を添加するための吸着剤添加部、  
濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、  
該吸着剤に吸着された該難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、  
難分解性物質分解後の吸着剤を該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部  
を備える難分解性物質含有水の処理装置。

【請求項 16】

難分解性物質含有水中に含まれる揮発性物質を除去するための揮発性物質除去部、  
難分解性物質含有水に、該難分解性物質含有水中の遊離塩素を中和する還元性物質を投入するための還元性物質投入部、  
難分解性物質含有水から、逆浸透膜 (RO 膜) 又はナノフィルター膜 (NF 膜) を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮するための膜濃縮処理部、  
該濃縮された難分解性物質に吸着剤を添加し、難分解性物質を吸着剤に吸着させるための吸着剤添加部、  
濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、  
該吸着剤に吸着された難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、及び  
濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質分解後の吸着剤を、該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部  
を備える請求項 15 に記載の難分解性物質含有水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイオキシン類やその他の内分泌擾乱性物質等の難分解性物質含有水を処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

我が国においては、平成 11 年にダイオキシン対策特別措置法が制定され、かかるダイオキシン対策特別措置法において、ダイオキシン類の排出基準は 10 p g - T E Q / L 以下と規制されている。その一方、焼却炉解体工事排水や特定施設からの産業排水や一部土壤浸出水等は、かかる基準を大きく上回る高濃度のダイオキシン類が含まれる場合があるため、その低減化処理技術ないし除去技術の開発が強く望まれている。

【0003】

また、ダイオキシン類以外のビスフェノール等の内分泌擾乱性物質 (いわゆる環境ホル

10

20

30

40

50

モン、内分泌攪乱化学物質ともいう)や、トリクロロエタンに代表される各種有機塩素化合物も難分解性な物質であり、それらの排出基準が定められている一方、前記したダイオキシン類等と同様に、低減化処理技術ないし除去技術の開発が強く望まれている。

#### 【0004】

これらの難分解性物質を含有する排水(汚染水)からの当該物質の除去方法としては、例えばダイオキシン類の除去として、排水を直接、オゾン、光分解、過酸化水素によるダイオキシンの化学的分解、微生物による分解、吸着剤や凝集剤を用いた分離除去等が行われている。しかしながら、このような分離除去技術は、希釈液を直接処理することになるため、効率が悪いことに加え、大きな設備投資が必要となっていた。また、排水が高濃度に汚染されている場合には、排出基準を満足することができない場合があり、好ましい手段とはいえなかった。

#### 【0005】

このような難分解性有機化合物を無害化処理する手段としては、例えば、ダイオキシン類の除去方法として、当該ダイオキシン類に対してオゾン、光分解、過酸化水素による化学的分解、微生物による分解、吸着剤や凝集剤を用いた分離除去等の手段が知られている。この中では操作が簡便であるという点で、ダイオキシン類に対して酸化剤を添加して化学分解して無害化する処理が用いられており、また、ダイオキシン類を化学分解する酸化剤としては、例えば、過硫酸塩を用いた技術が提供されている(例えば、特許文献1及び特許文献2)。

#### 【0006】

一方、汚染水に対して沈降処理する工程、平均孔径が10~100μmのネットで濾過処理する工程、その透過水を光触媒粉末の存在下、紫外線照射して接触分解する工程、次いで限外濾過膜で処理する工程を行う排水処理方法についての技術が報告されている(例えば、特許文献3)。

また、排水に対して、逆浸透膜(RO膜)で分離処理を施した後、濃縮液を活性酸素により化学分解する酸化処理工程に導入する処理方法についても提案されている(例えば、特許文献4及び特許文献5)。

#### 【0007】

また、難分解性物質の排出を防止する技術としては、例えば物理的方法、化学的方法及び生物的方法が知られている。物理的方法の一つとして吸着法があり、水中への活性炭投入による吸着法(例えば、非特許文献1参照)や、排ガスへの活性炭投入法が開発されている。しかしながら、この場合、難分解性物質を吸着した活性炭には、その内部に依然として難分解性物質が保持されており、そのまま廃棄することはできない。

#### 【0008】

したがって、この吸着に使用済の活性炭は、焼却、熱分解処理、あるいは埋め立て、廃棄処理する方法が行われているが、排ガスと共に排出されて二次汚染の原因となったり、埋立地から溶出して再汚染の原因となる危険性があり、安全で経済的な処理方法が望まれている。

#### 【0009】

難分解性物質を含む排水や、土壤、スラッジ中の難分解性物質の分解方法としては、熱分解法やアルカリによる化学的分解法、超臨界液体による方法、オゾンや過酸化水素のような過酸化物、あるいは次亜塩素酸塩と紫外線との組み合わせによる方法等があり、さらに、白色腐朽菌や微生物が産生する酵素等を用いる生物的方法も研究されている。

#### 【0010】

これらの方法には、それぞれ特徴があり、難分解性物質の存在状態により適用しやすい場合と、適用しにくい場合がある。例えば熱分解法や超臨界水分解法は、高価な設備やエネルギーを必要とし、経済的に利用しにくい場合が多い。また、オゾンや過酸化水素と紫外線との組み合わせの方法は、紫外線が透過しにくい懸濁物や、土壤、スラッジ等の固体には適用できない。そのため、懸濁物や浮遊物を含む排水は、懸濁物、浮遊物を一旦濾過や沈降分離して除去したのち、処理が行われるが、懸濁物や浮遊物に吸着されている難分

解性物質は、別途無害化する必要がある。

【0011】

また、排水については、過酸化水素と鉄塩を組み合わせた化学分解法や、過硫酸塩、過マンガン酸塩を用いる化学分解法が種々提案されている。

例えば、特許文献6には、簡単な装置と操作により短時間で内分泌搅乱性物質を低濃度にまで除去することができる処理方法が開示されている。当該技術は、内分泌搅乱性物質含有水を活性炭等により吸着させ、これを脱着することにより濃縮し、その濃縮液に過硫酸塩等の過酸化物を接触させて、分解処理するものである。一般に、内分泌搅乱物質等の有害物は操作が煩雑になるほど人体や周辺環境を再汚染する可能性も高いという問題を生じる。

10

【0012】

したがって、固体に吸着されている難分解性物質を溶出させることなく、そのままの状態で分解することができれば、操作が簡便であり、人体や周辺環境を再汚染する危険性を回避できる。難分解性物質の吸着分離に用いた吸着剤の再利用及び被処理物の輸送が可能であり、しかも土壤やスラッジの固体状汚染物質に適用し得る等、工業的な利点が多く、その技術の開発が望まれている。

【0013】

以下、難分解性物質を含有する排水の処理についてさらに詳述する。

難分解性物質を含む排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P C B又はP C B処理物の分解設備、P C B汚染物又はP C B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等に係る廃ガス洗浄設備、湿式集塵設備、汚水等を排出する廃ピット等が知られている。

20

【0014】

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、P C B等の有機化合物が新たに加わった。

【0015】

従来、難分解有害性物質を含む処理対象水から、濾過装置、膜分離法等を用いて可能な限り難分解性物質を除き、処理水中の難分解性物質を分解する技術が開発されている。(例えば特許文献7参照)

30

【0016】

上記のように難分解性物質を含む排水を処理するためには、前処理として濾過処理、生物処理等を施し、後処理としてオゾン処理、紫外線照射処理、触媒処理、又は活性炭処理等が施される。このように、これまで、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。

【0017】

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、固体物を含む液体や固体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。

40

【0018】

そこで、これら難分解性物質を効率よく、人体や周辺環境を再汚染することのないクローズドシステムで分解処理する技術の開発が強く望まれている。

【0019】

【特許文献1】特開2003-93999号公報

【特許文献2】特開2003-285043号公報

【特許文献3】特開2003-144857号公報

【特許文献4】特開平11-347591号公報

【特許文献5】特開2000-354894号公報

【特許文献6】特開2000-189945号公報

【特許文献7】特開平11-99395号公報

50

【非特許文献 1】平山直道監修「ダイオキシン類の対策技術」シーエムシー社刊行、197～205ページ（1998年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

しかしながら、前記した特許文献1や特許文献2に開示されるような、難分解性有機化合物に対して過硫酸塩を添加して当該化合物を化学分解させた場合にあっては、難分解性有機化合物の分解効率が低いため、高濃度のものに対応することは極めて困難であった。一方、このような高濃度の難分解性有機化合物の処理手段としては、過硫酸塩に対してルテニウム塩等の金属塩を添加して用いることもあるが、かかる金属塩は非常に高価であり、コスト面から実用的なものではなかった。

【0021】

特許文献3に開示されるような技術は、分解物中の固体が少ない排水では、金属メッシュ上に分解物中の固体沈着の膜層が形成されないため、ダイオキシンを含む微粒子の分解物中の固体や溶解したダイオキシンが金属メッシュを透過してしまい、処理が不十分となる場合があった。

【0022】

特許文献4や特許文献5に開示される技術にあっては、汚染水中に遊離塩素が存在する場合には、これを中和するために重亜硫酸塩等の還元性物質を過剰に加える必要があるが、この重亜硫酸塩等が化学分解を阻害してしまうため、難分解性物質の分離除去を効率的に行う手段とはいえないかった。

【0023】

そこで、本発明の目的は、焼却炉解体工事排水や特定施設からの産業排水や一部土壤浸出水等の汚染水（処理原水）に含まれるダイオキシン類等の難分解性物質を濃縮して無害化するにあたり、固体に吸着されている難分解性物質を、脱着等の操作を行うことなく、そのままの状態で効果的に分解処理するクローズドシステムが可能な排水処理方法、及び難分解性物質の吸着分離に用いた吸着剤の再生利用により廃棄物を生じることなく、循環式のオンサイト処理方法を提供することを目的とするものである。

【0024】

そして、本発明は、種々の分離工程及び分解工程を組み合わせ、排水中の難分解性物質の濃度が変動した場合においても、確実に排出基準を満たすことができる、信頼性の高い排水処理システムを提供することを第2の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0025】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、膜分離による濃縮技術、化学分解技術及び／又は光分解技術を組み合わせ、排水中のダイオキシン等の難分解性物質の濃度を排出基準値より低いレベルまで低減することができることを見出した。

さらに研究を積み重ね、吸着剤の再利用法を見出し、循環システムを採用した廃棄物を生じさせない又は廃棄物を低減可能なオンサイト処理を完成させた。

また、塩を濃縮することができる逆浸透膜（RO膜）又はナノフィルター膜（NF膜）による処理と、塩が通過する限外濾過膜（UF膜）とを組み合わせ、汚水等に含まれる塩のプロセス内濃縮による浸透圧の増加を抑えられ、濾過能力の低下を抑制できることを見出した。

さらに、吸着剤として、吸着効率の高い二酸化チタンを用いることで、化学分解の効率を高めることができると同時に、二酸化チタンは光触媒として機能するため、光分解における触媒として利用し、光分解と化学分解とを組み合わせることで、より信頼性の高い難分解性物質含有水の処理システムを提供できることを見出し、本発明を完成させた。

【0026】

即ち、本発明の第1の態様は、下記の難分解性物質含有水の処理方法を提供する。

[1] 下記工程：

10

20

30

40

50

(B) 難分解性物質含有水に吸着剤を添加し、該吸着剤に難分解性物質を吸着させる工程（吸着処理工程）

(C) 濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮する工程（膜濾過処理工程）

(D) 該濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程（難分解性物質分解工程）

(E) 難分解性物質分解後の吸着剤を(B)吸着処理工程に返送する工程（吸着剤返送工程）

を含む難分解性物質含有水の処理方法。

【0027】

[2] 前記工程(E)が、難分解性物質分解後の吸着剤を含む水を固液分離し、該吸着剤を(B)吸着処理工程に返送する工程である上記[1]に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[3] 前記工程(E)が、濾過膜を用いて透過液を分離し、難分解性物質分解後の吸着剤を、該濾過膜を逆洗して該濾過膜から遊離させ、前記(B)吸着処理工程に返送する工程である上記[2]に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[4] 前記工程(D)が、

(D-1) 紫外線を照射して前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程（光分解工程）、及び／又は

(D-2) 前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を、前記吸着剤からの脱着操作を行うことなく過酸化物によって化学分解する工程（化学分解工程）

である上記[1]～[3]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【0028】

[5] 前記工程(D-2)において、前記難分解性物質に対して100倍モル以上の前記過酸化物を用いる上記[4]に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[6] さらに、(A)難分解性物質含有水から、逆浸透膜(RO膜)又はナノフィルター膜(NF膜)を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮する工程（膜濃縮処理工程）を含む上記[1]～[5]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[7] さらに(I)難分解性物質含有水中の揮発性成分を除去する工程（揮発性物質除去工程）を含む上記[1]～[6]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[8] さらに(M)難分解性物質含有水中の固形分を除去する工程（プレ濾過工程）を含む上記[1]～[7]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【0029】

[9] (G)前記工程(C)において用いた濾過膜を逆洗し、難分解性物質を吸着した吸着剤を該濾過膜から遊離させる工程（逆洗工程）

を含む上記[1]～[8]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[10] 前記工程(B)で添加される吸着剤が、二酸化チタン、ゼオライト、酸性白土、活性白土、珪藻土、金属酸化物、金属粉末、活性炭及びカーボンブラックからなる群から選ばれる1種又は2種以上の無機系吸着剤である上記[1]～[9]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【0030】

[11] 前記工程(B)で添加される吸着剤が、二酸化チタンである上記[10]に記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[12] 前記工程(C)で用いる濾過膜が、限外濾過膜(UF膜)、ナノフィルター膜(NF膜)、精密濾過膜(MF膜)及び逆浸透膜(RO膜)からなる群から選択される上記[1]～[11]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[13] 前記工程(D-2)で用いる過酸化物が、過硫酸塩である上記[4]～[12]のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

[14] 前記工程(A)で濃縮された難分解性物質及び／又は前記工程(C)で濃縮された難分解性物質を吸着した吸着剤の少なくとも一部を、難分解性物質含有水（処理原水）

10

20

30

40

50

又は工程 (A) 又は工程 (C) よりも上流の工程に返送する上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載の難分解性物質含有水の処理方法。

【0031】

本発明の第2の態様は、上記本発明の第1の態様を実施するための難分解性物質含有水の処理装置を提供する。

[15] 難分解性物質含有水に吸着剤を添加するための吸着剤添加部、

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、

該吸着剤に吸着された該難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、

難分解性物質分解後の吸着剤を該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部を備える難分解性物質含有水の処理装置。 10

【0032】

[16] 難分解性物質含有水中に含まれる揮発性物質を除去するための揮発性物質除去部、

難分解性物質含有水に、該難分解性物質含有水中の遊離塩素を中和する還元性物質を投入するための還元性物質投入部、

難分解性物質含有水から、逆浸透膜 (RO膜) 又はナノフィルター膜 (NF膜) を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮するための膜濃縮処理部、

該濃縮された難分解性物質に吸着剤を添加し、難分解性物質を吸着剤に吸着させるための吸着剤添加部、 20

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、

該吸着剤に吸着された難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、及び

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質分解後の吸着剤を、該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部

を備える上記 [15] に記載の難分解性物質含有水の処理装置。 20

【発明の効果】

【0033】

本発明の第1及び第2の態様によれば、水中に含まれるダイオキシン等の難分解性物質を、その濃度に左右されることなく効率よく分解し、無害化することができる。 30

本発明の第1及び第2の態様によれば、酸化剤による化学分解単独、紫外線照射による光分解単独、又は化学分解と光分解とを組み合わせて、水中に含まれる難分解性物質をより低いレベルまで効率よく低減することができ、信頼性の高い処理システムを提供することができる。

【0034】

さらに、本発明の第1及び第2の態様によれば、難分解性物質を固体に吸着させた状態で、脱着操作を施すことなく、前記のようにして化学分解処理及び/又は光分解処理することにより、該吸着剤を再生し得るので、吸着剤を繰り返し使用することができ、処理システムを循環式にすることが可能になり、また、廃棄物を大幅に低減することができる。 40

【0035】

また、本発明の第1及び第2の態様によれば、難分解性物質を含む水をクローズドシステムにより効率よく安全に処理することができ、難分解性物質含有水の生じる敷地内で、全ての処理が完了するため、環境汚染の原因となる難分解性物質の運搬等の必要性もなくなり(オンサイト処理が可能)、環境に悪影響を及ぼすことがない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の態様である、難分解性物質含有水の処理方法(以下、本発明の方法といふ)は、下記工程:

10

20

30

40

50

(B) 難分解性物質含有水に吸着剤を添加し、該吸着剤に難分解性物質を吸着させる工程（吸着処理工程）

(C) 濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮する工程（膜濾過処理工程）

(D) 該濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程（難分解性物質分解工程）

(E) 難分解性物質分解後の吸着剤を(B)吸着処理工程に返送する工程（吸着剤返送工程）

を含むことを特徴とする。

【0037】

本発明の方法は、水中に含まれる難分解性物質を膜濾過処理により濃縮して除くとともに、濃縮された難分解性物質を分解処理することによって無害化するものである。難分解性物質の分解は、化学分解及び／又は光分解によって無害化処理することが好ましい。

本発明において、難分解性物質又は難分解性物質を吸着した吸着剤を「濃縮する」とは、これらを含む水中の難分解性物質又は難分解性物質を吸着した吸着剤の濃度を高めることを意味する。

本発明の方法の必須工程を図1に示す。

【0038】

本発明の方法によって無害化処理できる難分解性物質の例としては、土壤やヘドロ中の有害な汚染物質であるダイオキシン類や他の内分泌攪乱性物質や発癌性物質等が挙げられる。

【0039】

ここで、ダイオキシン類としては、例えば、ハロゲン化ジベンゾジオキシン類やハロゲン化ジベンゾフラン類、PCB類（特に、オルト位以外に塩素原子が置換したコプラナー-PCB類）等が挙げられる。

【0040】

ハロゲン化ジベンゾジオキシン類の例としては、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、1,2,3,4,6,7,8-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-ジオキシン等が挙げられる。

【0041】

ハロゲン化ジベンゾフラン類の例としては、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、1,2,3,4,7,8-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等が挙げられる。

【0042】

PCB類（特に、オルト位以外に塩素原子が置換したコプラナー-PCB類）の例としては、3,3',4,4',5-テトラクロロビフェニル、3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル、3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル等が挙げられる。

【0043】

ダイオキシン類以外の内分泌攪乱性物質や発癌性物質としては、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等のアルキルフェノール類や、テトラクロロフェノール、ペンタクロロフェノール等のハロゲン化フェノール類や、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)、1-ビス)4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビスフェノール類、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、ピセン等の多環芳香族炭化水素、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等のフタル酸エステルが挙げられる。

10

20

40

50

## 【0044】

また、前記したダイオキシン類、P C B 類のほか、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、ジクロロエチレン等の難分解性有機ハロゲン化合物も、本発明の方法により光分解又は化学分解して除去処理することができる。

## 【0045】

本発明の方法は、(B)吸着処理工程、(C)膜濾過処理工程、(D)難分解性物質分解工程、及び(E)吸着剤返送工程を必須工程として含み、さらに必要に応じて、(A)膜濃縮処理工程、(F)遊離塩素中和工程、(I)揮発性物質除去工程、(M)プレ濾過工程、(N)処理前pH調整工程、(G)逆洗工程、(H)固液分離工程、(J)透過液中和工程、(K)再生吸着剤pH調整工程、及び(L)二段膜濾過処理工程からなる群から選択される1つ以上の工程を含んでいてもよい。上記各工程は、1回のみ実施してもよいし、2回以上実施してもよい。上記工程の一つ又は二つ以上を複数回実施することにより、より信頼性が高く、より低濃度まで難分解性物質を分解除去することが可能となる。以下、図2を参照しながら各工程について説明する。また、好ましい実施態様である、光分解と化学分解を組み合わせた場合を示す図3、及び光分解のみを用いた場合を示す図4を参照しながら、必要に応じて設けられる各任意工程についても説明する。

10

## 【0046】

## (I)揮発性物質除去工程

難分解性物質含有水中に揮発性物質(低沸点を有する軽質分)が存在すると、これが吸着剤に吸着されて吸着剤の難分解性物質吸着効率を低下させる可能性があるため、これを予め除去するために設けられる工程である。そこで、(B)吸着処理工程より前に除去することがより好ましい。

20

除去すべき揮発性物質は、処理すべき難分解性物質含有水に依存し、特に限定されるものではないが、一般的には例えば、塩化水素等が挙げられる。

揮発性物質を除去するには、例えば、蒸留、蒸発、不活性ガスによるバブリングしたり、ダイオキシン類等の難分解性物質が揮発しない温度で加熱(フラッシュ)すればよい。尚、揮発分は、活性炭等に吸着させて、これを有害物質が分解できる高温で焼却処理することが安全上好ましい。

30

## 【0047】

## (F)遊離塩素中和工程

難分解性物質含有水中の残留遊離塩素を中和するために、必要に応じて設けられる工程である。残留遊離塩素は、逆浸透膜を酸化し、劣化させる原因となるため、予め除去することが望ましい。塩素濃度計により遊離塩素濃度を測定し、還元性物質を適量添加する。

還元性物質としては、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、二酸化硫黄等が挙げられ、なかでも、重亜硫酸ナトリウムが好ましい。

30

## 【0048】

## (N)処理前pH調整工程

難分解性物質含有水(処理原水)又は遊離塩素を中和した後の難分解性物質含有水のpHを調整するために、必要に応じて設けられる工程である。難分解性物質含有水(処理原水)又は遊離塩素を中和した後の難分解性物質含有水のpHが低いと、後の工程で用いる濾過膜にダメージを与えることがあるため、これを防止するために、pH調整(pH7附近に調整することが好ましい)を行ってから、濾過膜を使用する工程に進むことが好ましい。

40

本工程で用いるpH調整剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

## 【0049】

## (M)プレ濾過工程

難分解性物質含有水中のゴミによる、逆浸透膜の目詰まりを防止するため、例えば、10μmのプレフィルターで濾過したり、吸着剤に吸着される揮発性物質を除去するために

50

、必要に応じて設けられる工程である。

プレフィルターで除去された難分解性物質が付着した固形物は、逆洗してフィルターから剥離し、後述する（B）吸着処理工程、（D）難分解性物質分解工程等に添加して分解処理することができる。

#### 【0050】

上記の（I）揮発性物質除去工程、（F）遊離塩素中和工程、（N）処理前pH調整工程及び（M）プレ濾過工程等の前処理の順序は特に限定されず、難分解性物質含有水（処理原水）に応じて適宜決定すべきである。尚、（M）プレ濾過工程は、濾過膜を目詰まりさせるような固形物を確実に除去するためには、後記する（A）膜濃縮処理工程の直前に設定することが好ましい。

#### 【0051】

##### （A）膜濃縮処理工程

難分解性物質含有水から、逆浸透膜（RO膜）又はナノフィルター膜（NF膜）を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮するために、必要に応じて設けられる工程である。例えば、ダイオキシンの分子量は200以上であり逆浸透膜又はナノフィルター膜により分子レベルで分離することができる。逆浸透膜及びナノフィルター膜は、難分解性物質のみならず、水中に含まれる塩等をも透過させない。そのため、塩も同時に濃縮されるため、濃縮された難分解性物質含有水の浸透圧が増加し、濾過性能が低下する。

ここで、「塩」とは、難分解性物質含有水中に含まれている全ての種類の塩を含み、主な塩としては、塩化ナトリウム、メタ重亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。塩化ナトリウムは、残留遊離塩素を中和する際に生成するため、処理しようとする難分解性物質含有水中に多く含まれる。

#### 【0052】

逆浸透膜による膜濃縮処理における運転圧力は、特に限定されないが、通常は運転圧が高いほどダイオキシン等の難分解性物質の除去率が上昇するので、一般的な設定である0.3MPaより高い、1MPa以上、より好ましくは1.5MPa以上、前述の塩濃縮による浸透圧増加が問題になる場合は7MPa以上で運転するのが好ましい。さらに、逆浸透膜を長期間運転するため、かつ、循環水濃縮による除去率の低下を防ぐため、濃縮水と透過液との比率は、排水の性状に応じて適宜決定すればよいが、通常は1:99~80:20の範囲内、好ましくは30:70~60:40、特に50:50であることが好ましい。

#### 【0053】

逆浸透膜（以下、RO膜ということもある）の構成材料としては、ポリアミド系（架橋ポリアミド系や芳香族ポリアミド系等を含む）、脂肪族アミン縮合物系、複素環ポリマー系、酢酸セルロース系、ポリエチレン系、ポリビニルアルコール系、ポリエーテル系等の樹脂材料が挙げられる。

#### 【0054】

逆浸透膜の膜形態としては、特に制限はなく、非対称膜、あるいは複合膜とすることができます。

また、膜モジュールとして、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒（管状）型、ブリーツ型等を適宜採用することができる。

#### 【0055】

ナノフィルター膜（NF膜）の構成材料としては、ポリアミド系（架橋ポリアミド系や芳香族ポリアミド系等を含む）、脂肪族アミン縮合物系、複素環ポリマー系、酢酸セルロース系、ポリエチレン系、ポリビニルアルコール系、ポリエーテル系等の樹脂材料及びセラミック等の無機材料が挙げられる。

#### 【0056】

ナノフィルター膜の膜形態としては、特に制限はなく、前記した逆浸透膜と同様に、非対称膜、あるいは複合膜とすることができます。

また、膜モジュールは、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒（管状）型、ブリーツ

10

20

30

40

50

型等の形式のものを適宜採用することができる。

【0057】

逆浸透膜の脱塩率（塩化ナトリウム排除率）としては、特に制限はないが、概ね95%以上の選択性のものを使用することが好ましい。また、ナノフィルター膜であれば、脱塩率が概ね40%以上の選択性のものを使用することが好ましい。難分解性物質含有水中の塩濃度が高い場合には、塩の阻止率（脱塩率）が低い濾過膜を選択すればよい。これにより、循環処理による塩の濃縮を軽減することができる。

【0058】

また、この逆浸透膜又はナノフィルター膜による膜濃縮処理により膜を通過しなかった液分（濃縮水）を再度未処理の難分解性物質含有水に戻してもよい。

本工程で生じた透過液は、後述する（G）逆洗工程で逆洗水として利用したり、難分解性物質濃度が排出基準値以下であれば、排出水として放流することができる。

【0059】

長期間の運転による膜面への汚染や前処理の不良によって生じる膜の汚染を除去する場合は、膜の洗浄を行なう。膜の洗浄に用いる洗浄剤は、特に制限されないが、一般的には例えば、シュウ酸水溶液、クエン酸水溶液、クエン酸アンモニウム水溶液、塩酸水溶液、硫酸水溶液、水酸化ナトリウム溶液、酸化剤、還元剤、界面活性剤等が挙げられる。洗浄剤の濃度、pH等の調整は、膜の耐薬品性によって適宜選択すればよい。

【0060】

（B）吸着処理工程

難分解性物質含有水（処理原水）又は前記（A）工程において難分解性物質が濃縮された水に吸着剤を添加し、吸着剤に難分解性物質を吸着させる工程である。難分解性物質又は上記膜濃縮処理によって濃縮された水をそのまま（C）膜濾過処理工程に付しても、ダイオキシン等の難分解性物質のサイズに対して濾過膜の分画分子量が大きいため、難分解性物質を濃縮することはできない。そのため、吸着剤を添加して、微細な難分解性物質を大きな吸着剤粒子に吸着させた後、（C）膜濾過処理を行うことで、難分解性物質を濃縮する。

【0061】

本発明の方法に用いられる吸着剤としては、無機質多孔体及び有機質多孔体があり、具体的には、ゼオライト、珪藻土、酸性白土、活性白土、カーボンブラック等の無機質多孔体、二酸化チタン等の金属酸化物、金属粉末等の無機系吸着剤、活性炭やイオン交換樹脂等の有機質多孔体を挙げることができる。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て用いてもよい。吸着剤としては、無機系吸着剤が好ましく、中でも吸着効率の高い二酸化チタンが特に好ましい。

また、後述する（D-1）光分解工程を設ける場合には、光触媒として機能しうる吸着剤を用いることが好ましく、このような吸着剤としては、例えば、二酸化チタンが挙げられる。

【0062】

吸着剤の添加量は、吸着剤の種類、吸着性能、処理する汚染物の種類や量、処理時間及びコスト等を勘案して適宜決定すればよいが、一般に、1~1000ppmとすればよく、10~100ppmとすることが好ましい。

吸着剤として二酸化チタンを用いる場合には、その添加量が多い程、難分解性物質の吸着量も増すが、コストは高くなる。それ故、二酸化チタンの添加量は、コスト等を勘案して適宜選択すべきであり、通常1~100,000ppmの範囲内とすることが好ましく、10~1,000ppmの範囲内とすることがより好ましい。

また、吸着効率及び分解効率を高めるためには、比表面積の大きな吸着剤を用いることが好ましい。例えば、二酸化チタンであれば、X線粒径が7nm程度のものが好ましい。

【0063】

また、難分解性物質含有水に対する吸着剤の接触時間は、長ければ長い方が吸着効率は向上するが、処理槽の大きさ等を考慮して適宜決定すればよく、例えば、1~2時間程度

10

20

30

40

50

とすることが好ましい。

【0064】

(C) 膜濾過処理工程

難分解性物質を吸着した吸着剤を通過させないが、塩は通過させる濾過膜を用いて、塩を含むが難分解性物質を実質的に含まない透過液を分離し、難分解性物質を吸着した吸着剤の濃度が高められた水を得る工程である。この工程により、塩の除去を行うことができる。

【0065】

膜濾過処理において使用される膜の種類としては、上記分離性能を有するものであれば特に制限はないが、良好な分離性能、簡便性等の点で、例えば、限外濾過膜(UF膜)、ナノフィルター膜(NF膜)、精密濾過膜(MF膜)、逆浸透膜(RO膜)等を使用することが好ましい。

【0066】

この中でも、限外濾過膜(以下、UF膜ということもある)を使用することが、ダイオキシン類等を吸着している微細な吸着剤や水に不溶のダイオキシン等の微細粒子を十分に除去することができるとともに、操作性、経済性も良好である。

【0067】

限外濾過膜(UF膜)としては、多孔膜、非対称膜、複合膜等が挙げられ、限外濾過膜(UF膜)の構成材料としては、酢酸セルロース系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルフィン系、ポリエーテルサルホン系等の樹脂材料及びセラミック膜、ダイナミック膜等の無機材料が挙げられる。

また、膜モジュールは、平膜型、中空糸型、スパイラル型、円筒型、ブリーツ型等の形式のものを適宜採用することができる。

そして、限外濾過膜の分画分子量としては、特に制限はないが、3000~15000程度のものを使用すればよい。

【0068】

精密濾過膜(MF膜)としては、多孔膜、非対称膜、照射エッティング膜、イオン交換膜が挙げられ、精密濾過膜(MF膜)の構成材料としては、セルロースエスチル系、ポリアクリロニトリル系、ポリスルフィン系、ポリエーテルサルホン系等の樹脂材料及びセラミック膜、金属膜等の無機材料が挙げられる。また、形式としては、平膜、フィルターカートリッジ、ディスポーラルカートリッジ、バグフィルター等を要求に応じて選択すればよい。

精密濾過膜の孔(細孔)の大きさは、例えば、吸着処理により使用される吸着剤の粒径により適宜決定すればよいが、0.01~1μm程度とすればよい。

【0069】

なお、逆浸透膜(RO膜)及びナノフィルター膜(NF膜)については、前述の(A)膜濃縮処理工程で説明した通りである。

【0070】

(G) 逆洗工程

上記(C)工程において用いた濾過膜を逆洗し、難分解性物質を吸着した吸着剤を濾過膜から遊離させる工程である。上記(C)工程において、限外濾過膜を用いる場合にあっては、難分解性物質を吸着した吸着剤(特に吸着剤として二酸化チタンを用いた場合)が限外濾過膜の目詰まりの原因となる。それ故、当該濾過膜の濾過能力の低下を防止するため、及び循環処理を可能にするために、定期的に逆洗を行う必要がある。逆洗の頻度は適宜選択すればよいが、例えば、30~120分に1回、1~10分間程度が好ましい。また、かかる逆洗を行うにあっては、逆洗を行う水(逆洗水)としては、固形物を含まない清澄な水であれば特に制限されず、前記(A)膜濃縮処理工程で得た透過液、(C)膜濾過工程で得られた透過液、又は後述する(L)二段濾過処理工程で得られた透過液を用いると経済的でよい。特に好ましいのは塩濃度が低い(A)膜濃縮処理工程で得た透過液である。

10

20

30

40

50

## 【0071】

そして、この逆洗水に対しては、洗浄のために次亜塩素酸ナトリウム、クエン酸等の洗浄剤を添加することが好ましく、かかる洗浄剤の添加量としては、逆洗後の残留遊離塩素濃度が1~100mg/Lの範囲内になるように添加すればよい。

## 【0072】

尚、後段における難分解性物質の分解効率を向上させるため、後述する(D)難分解性物質分解工程へ移送する水は、難分解性物質を吸着した吸着剤を洗い出した逆洗排水のみとするのが好ましく、又は、必要に応じて(A)膜濃縮処理工程で得られた難分解性物質濃縮水を(D)難分解性物質分解工程に移送してもよい。

## 【0073】

循環処理を行なう場合には凝集剤を添加するのは不都合であるが、吸着剤の全部又は一部を産業廃棄物として廃棄する場合には、凝集剤を添加してもよい。

難分解性物質を吸着した吸着剤を含む液に、必要に応じて凝集剤を添加し、難分解性物質を吸着した吸着剤の凝集・分離を促進してもよい。より詳細には、前記(C)工程で濃縮された難分解性物質を吸着した吸着剤を含む液又は前記(G)工程で得られた逆洗排水に、凝集剤を添加することにより、難分解性物質を吸着した吸着剤をさらに凝集させて難分解性物質を含む凝集物を得ることができる。凝集物は、一般に沈降するもの(沈降物)であるが、液面に浮上して集まるもの(浮遊物)であってもよい。

尚、難分解性物質を含む凝集物を分離して得られる液体(通常は上澄み液)は、本発明の処理方法におけるいずれの工程にも返送することができる。また、難分解性物質濃度が排出基準以下であれば、放流してもよい。

## 【0074】

凝集剤の添加は、難分解性物質を吸着した吸着剤が微細であり、固液分離に時間を要する場合に、これを短縮するため、及びこれに続く(D)難分解性物質分解工程における難分解性物質の分解効率を高めるために行う。但し、凝集剤を用いる場合には、廃棄物が生じることとなり、排水の循環処理が行い難くなるため、使用量は最小限とすべきである。

## 【0075】

凝集剤としては、無機系凝集剤、有機系凝集剤のいずれかを単独で、あるいは両者を組み合わせて使用することができる。無機系凝集剤の例としては、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、ポリ塩化アルミニウム、ゼオライト系等が挙げられる。

## 【0076】

有機系凝集剤の例としては、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドとの共重合体等の各種アニオン系高分子凝集剤やカチオン系高分子凝集剤等及び混合剤としてブライオゾー、珪酸塩重合体等が挙げられる。

## 【0077】

凝集剤は、(D)難分解性物質分解工程において悪影響を及ぼさないものであれば特に制限されないが、少量で、嵩密度の高い凝集物が得られる無機物が主成分のものが好ましい。

## 【0078】

凝集剤の添加量は、吸着剤と同様、凝集剤の種類、吸着性能及びコスト等を勘案して適宜決定すればよいが、一般に、1~10,000ppmとすればよく、10~1,000ppmとすることが好ましい。尚、凝集剤の添加量は、最終的な排出固体の量をできるだけ少なくすることを考慮すると、過剰にならない程度であることが好ましく、コスト削減のためには、凝集剤は用いないのが望ましい。

## 【0079】

## (H) 固液分離工程

後述する(D-2)化学分解工程を設ける場合に、前記工程(C)で濃縮され、場合によつては(D-1)光分解工程を経た難分解性物質を吸着した吸着剤を固液分離し、得られるスラリーに酸化剤を反応させることにより、化学分解効率を高めるために、必要に応じて設けられる工程である。

固液分離の手段としては、特に制限はなく、公知の固液分離手段を用いることができ、例えば、固体物を沈降させたり、遠心分離、液体サイクロン、フィルタープレス等が挙げられる。

#### 【0080】

##### (D) 難分解性物質分解工程

吸着剤に吸着されたり、濃縮された難分解性物質含有水中に遊離して存在する難分解性物質を無害化するための工程である。

(D) 難分解性物質分解工程は、(D-1) 紫外線を照射して前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を分解する工程(光分解工程)、及び/又は(D-2) 前記濃縮された吸着剤に吸着された難分解性物質を、前記吸着剤からの脱着操作を行うことなく過酸化物によって化学分解する工程(化学分解工程)によって行うのが好ましい。難分解性物質の無害化は、(D-1) 光分解工程又は(D-2) 化学分解のいずれか一方のみでもよいが、両者を組み合わせることが、より安定して排出基準値以下まで難分解性物質を分解することができることから好ましい。

#### 【0081】

##### (D-1) 光分解工程

難分解性物質を吸着した吸着剤を含有する水に、紫外線を照射して難分解性物質を分解する工程である。(D-1) 光分解工程は、図4に示すように単独で、又は図3に示すように、(D-2) 化学分解工程と組み合わせて設けることができる。即ち、吸着剤に吸着されていない、水中の難分解性物質並びに吸着剤に吸着されている難分解性物質の一部を分解する。この工程を設けることにより、処理後の排出水中に含まれる難分解性物質を排出基準値以下の低濃度まで低減することができる。

さらにこの工程では、本発明で用いる吸着剤が、二酸化チタンである場合、光照射(好ましくは250~380nm)を行うことにより、水中の難分解性物質がより効率よく光分解される。光分解は長時間行うほど分解効率は高くなる。例えば、二酸化チタン20ppm添加、30分間紫外線(254nm)照射した場合、60~70%程度のダイオキシン類の分解効率が得られる。

光分解工程で用いる光としては、紫外線が好ましいが、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、自然光、蛍光灯等の光源を用いることもできる。

#### 【0082】

##### (D-2) 化学分解工程

前記工程(C)で濃縮された難分解性物質を吸着した吸着剤、又は工程(H)で固液分離して得られた固体(沈降物又は浮遊物)に、過酸化物を添加して難分解性物質を化学分解する工程である。そして、化学分解を行う際、吸着剤に吸着された難分解性物質を、吸着剤から脱着操作を行うことなく、難分解性物質に対して過酸化物を反応させることにより、難分解性物質を外部に飛散させることなく分解処理し、無害化することができる。

工程(D-2)で行う化学分解とは、一般的の化学的手法によって分解することをいい、例えば、酸化分解若しくは遊離ラジカルによる分解が挙げられる。

ここで、難分解性物質を化学分解する過酸化物は、そのままの化合物の形態で難分解性物質と反応してもよいし、水中において変化した化合物、イオン、ラジカル等の形態で難分解性物質と反応してもよい。

#### 【0083】

本工程で用いられる過酸化物としては、過マンガン酸塩、過硫酸塩、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、過酸化クロム等の各種金属塩、過酸化水素、オゾン及び金属触媒と水素供給体の併用系等が挙げられる。

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。

#### 【0084】

10

20

30

40

50

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等が挙げられる。

【0085】

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等が挙げられるが、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等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て用いてもよい。また、その使用量は、吸着剤に吸着された難分解性物質のモル数を基準にして、100倍モル以上であることが好ましく、より好ましくは $10^4 \sim 10^{12}$ 倍モル、さらに好ましくは $10^7 \sim 10^{10}$ 倍モルの範囲で選定される。過酸化物の使用量が難分解性物質に対して100倍モル以上であれば、難分解性物質含有水中の難分解性物質濃度が変動した場合であっても、吸着剤に吸着された難分解性物質を産業廃棄物の排出基準値(3,000 pg-T EQ/g)以下まで安定して化学分解することができる。

添加方法は反応開始時に一括して添加してもよく、一定時間間隔毎に分割して逐次添加してもよい。

【0086】

具体的には、過酸化物の添加量は、難分解性物質含有物中の難分解性有機化合物の種類やその濃度、及び共存物質の種類やその濃度により適宜決定すればよいが、難分解性物質含有物が溶液状である場合には、100~100,000 ppmであることが好ましく、1000~50,000 ppmであることが特に好ましい。一方、難分解性物質含有物が固体物である場合には、難分解性物質含有物に対して0.01~100質量%とすることが好ましく、0.1~20質量%とすることが特に好ましい。

【0087】

過酸化物の添加量は、処理対象である水の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、水中で溶解している状態で難分解性物質と反応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。

【0088】

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2~12の炭化水素類、例えば、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、メチルフタレン等が好適に用いられる。また、過ローラー酸のような酸を生成させて反応させる為に硫酸のような酸を加えてよい。

【0089】

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等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、難分解性物質を吸着した吸着剤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等により、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。

【0090】

また、吸着剤に吸着された難分解性物質を過酸化物によって化学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。40未満では分解に要する時間が長くかかる場合がある。

【0091】

化学分解処理温度は高いほど分解速度は高まるが、水の沸騰温度(塩濃度が高くなると100より高くなる)以上で分解処理しようとすると圧力容器を必要とするため、沸騰

10

20

30

40

50

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、ダイオキシン等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。

#### 【0092】

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、ボイラー式等、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。化学分解処理時間については、処理温度やその他の条件等により左右され、一概に定めることはできないが、通常10分ないし500時間程度である。

#### 【0093】

##### (E) 吸着剤返送工程

難分解性物質分解後の吸着剤（再生吸着剤）を（B）吸着処理工程に返送する工程である。本工程を設けることによって、吸着剤を再利用することが可能となり、同時に、廃棄物を生じることなく循環式処理が実現できる。

（B）吸着処理工程に返送する再生吸着剤は、工程（B）に返送する前に固液分離を行うことが好ましい。固液分離を行うことによって、再生吸着剤と共に工程（B）に送られる水分量を減らすことができる。尚、前記（D-2）化学分解工程の前に前記（H）固液分離工程を設ける場合には、難分解性物質分解処理前に既に水分量を低減してあるため、工程（E）において再度固液分離を行うことなく工程（B）に返送してもよい。

固液分離の手段としては、特に制限はなく、公知の固液分離手段を用いることができ、例えば、固形物を自然沈降させたり、遠心分離、液体サイクロン、フィルタープレス、膜分離等が挙げられ、好ましくは膜分離である。プロセス経済性に鑑みて分離単位操作を選定すればよい。

膜分離を用いる場合には、難分解性物質を分解処理した後の吸着剤を含む水を膜濾過処理して透過液を分離し、濾過膜を逆洗して濾過膜から得た遊離した吸着剤（再生吸着剤）を含有する逆洗排水を、前記（B）吸着処理工程に返送する。

本工程で用いる濾過膜は、目的とする吸着剤の粒子を分離できるものであればよい。尚、化学分解後の吸着剤を含有する水は、pHが1以下になることもあるため、そのpHに応じて濾過膜を適宜選択するのが好ましい。本工程で用いる濾過膜としては、例えば、限外濾過膜（UF膜）、精密濾過膜（MF膜）等が挙げられる。

#### 【0094】

また、化学分解を経た難分解性物質を吸着していた吸着剤は、化学分解後、難分解性物質の含有量が排出基準値（3,000 pg-TEQ/g）以下であることを確認して、通常の産業廃棄物と同様に廃棄することもできる。（D）難分解性物質分解処理後の吸着剤は、その全量を工程（B）に返送せずに、一部を廃棄してもよい。また、返送された再生吸着剤のみを工程（B）で用いてもよいが、新たな吸着剤と共に工程（B）で用いてもよい。新たな吸着剤と再生吸着剤との比率は、必要に応じて決定すればよい。

廃棄する吸着剤を含む固形廃棄物は、工程（E）における固液分離後、吸着剤を工程（B）に移送する過程で抜き出し、廃棄すればよい。

#### 【0095】

本工程により、難分解性物質の吸着に一度使用した吸着剤を、直ちに廃棄することなく、吸着剤としての性能の低下をきたすまで繰返し使用することもでき、オンサイト、クローズドシステムとして排水を循環処理することが可能であり、極めて安全性が高く、かつ経済的である。また、この難分解性物質の吸着剤を最終的に廃棄する場合においても、難分解性物質の残存量を充分に低減して廃棄処分することができるので、自然環境に悪影響を及ぼすことがない。

#### 【0096】

##### (J) 透過液中和処理工程

10

20

30

40

50

前記工程( E )において再生吸着剤から分離された透過液を中和するために、必要に応じて設けられる工程である。前記工程( E )で分離された透過液は、前記( D - 2 )化学分解工程で用いた酸化剤のために、pHが1以下になる場合があり、この透過液をそのまま排出すると、環境に悪影響を与える可能性があるため、中和処理を行うものである。

透過液の中和に用いる中和剤としては、環境に悪影響を与えないものであれば特に制限はないが、例えば、水酸化ナトリウム水溶液等を用いるのが好ましい。

尚、本工程は、( D - 1 )光分解工程のみで、( D - 2 )化学分解工程を設けていない場合には通常必要ない。

#### 【 0 0 9 7 】

##### ( K ) 再生吸着剤 pH 調整工程

前記工程( E )で得られる再生吸着剤を含有する逆洗排水は、前記分離される透過液と同様に、pHが低くなることがあるため、これを本工程によってpH調整(中和)し、循環処理においてpHが累積的に低下していくことを防止するために、必要に応じて設けられる工程である。

本工程で用いるpH調整剤は特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム水溶液等が好ましい。

尚、本工程も、( D - 1 )光分解工程のみで、( D - 2 )化学分解工程を設けていない場合には通常必要ない。

#### 【 0 0 9 8 】

##### ( L ) 二段膜濾過処理工程

前記各工程から生じた透過液中の難分解性物質を再度膜濾過処理することにより、難分解性物質含有水中の難分解性物質濃度が変動した場合であっても、安定して排出基準値以下まで難分解性物質濃度を低減して排出(放流)するために、必要に応じて設けられる工程である。

本工程で用いる濾過膜としては、ナノフィルター膜( NF 膜)が好ましい。

本工程で得られた透過液は、排出基準値以下であれば、排出水として放流してもよいし、前記( G )逆洗工程で用いる逆洗水として用いることもできる。

本工程で透過液を分離した後の濾集物は、前記( B )吸着処理工程に送り、再度( D )難分解性物質分解工程に付されることが好ましい。

#### 【 0 0 9 9 】

次に、本発明の第2の態様である、難分解性物質含有水の処理装置(以下、本発明の装置という)は、

難分解性物質含有水に吸着剤を添加するための吸着剤添加部、

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、

該吸着剤に吸着された該難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、

難分解性物質分解後の吸着剤を該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部を備えることを特徴とする。

#### 【 0 1 0 0 】

上記各部は、1又は2以上設けられていてもよい。上記各部のいずれかが2以上設けられていることにより、難分解性物質含有水中の難分解性物質の濃度が変動した場合であっても安定して難分解性物質を分解又は除去することができる。

#### 【 0 1 0 1 】

本発明の装置の好ましい実施態様は、

難分解性物質含有水中に含まれる揮発性物質を除去するための揮発性物質除去部、

難分解性物質含有水に、該難分解性物質含有水中の遊離塩素を中和する還元性物質を投入するための還元性物質投入部、

難分解性物質含有水から、逆浸透膜( RO 膜)又はナノフィルター膜( NF 膜)を用いて透過液を分離し、難分解性物質を濃縮するための膜濃縮処理部、

該濃縮された難分解性物質に吸着剤を添加し、難分解性物質を吸着剤に吸着させるため

10

20

30

40

50

の吸着剤添加部、

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質を吸着した吸着剤を濃縮するための膜濾過処理部、

該吸着剤に吸着された難分解性物質を分解するための難分解性物質分解部、及び

濾過膜を用いて透過液を分離し、該難分解性物質分解後の吸着剤を、該吸着剤添加部に返送するための吸着剤返送部

を備える。

#### 【0102】

以下、本発明の装置の好ましい実施形態の一例について、難分解性物質含有水の処理の全体の流れを図5及び図6を用いて説明する。図5は、(D-1)光分解工程と(D-2)化学分解工程とを組み合わせた装置の一例を示し、図6は、(D-1)光分解工程のみを採用した装置の一例を示す。

図5は、光分解と化学分解を組み合わせた、本発明の難分解性物質含有水の処理方法の一様を実施するための処理装置1の模式図である。図5に示される処理装置1は、膜濃縮処理部20、吸着剤添加部30、膜濾過処理部40、光分解処理部50、固液分離部70、化学分解処理部80、吸着剤返送部90を基本構成とする。図5には、さらに、必要に応じて設ける還元性物質投入部10、プレフィルター13、揮発性物質除去部130、酸中和部100、再生吸着剤pH調整部110、二段膜濾過処理部120が記載されている。

#### 【0103】

##### [還元性物質投入部10]

ダイオキシン類等の難分解性物質含有水は、まず、投入タンク11に入れられる。この投入タンク11には、図示しないポンプを介して還元性物質供給部12より重亜硫酸ナトリウムが添加されることにより、原水中の遊離塩素が中和される。また、投入タンク11内で原水と重亜硫酸ナトリウムは攪拌手段により混合され、また、原水の残留遊離塩素濃度は、図示しない塩素濃度計により測定される。

#### 【0104】

##### [揮発性物質除去部130]

難分解性物質含有水中の揮発性物質を除去する。揮発性物質の除去手段としては、特に限定されないが、例えば、蒸留、蒸発、不活性ガスによるバブリング等が挙げられる。

難分解性物質含有水から除去される揮発性物質は、図示しない活性炭等の吸着剤に吸着させ、当該吸着剤を、有害物質が分解する温度で焼却することが好ましい。

#### 【0105】

##### [プレフィルター13]

必要に応じて重亜硫酸ナトリウムにより中和された難分解性物質含有水は、プレフィルター13を通過することにより懸濁物質等を除去することができる。

プレフィルターに用いる濾過膜の材料としては、例えば、ポリプロピレン等が挙げられる。

プレフィルターに捕捉された固形分は難分解性物質の含有量が排出基準値(3000pg-T EQ/g)以下であれば、外部に排出することができる。そうでない場合は、プレフィルターの逆洗を行ない、逆洗排水を本プロセス内の適当な工程、好ましくは光分解タンク51、又は固液分離槽71に導入すればよい。

#### 【0106】

##### [膜濃縮処理部20]

プレフィルター13を通過した水は、図示しないポンプを介して逆浸透膜22に送られ、当該逆浸透膜22で膜処理される。そして、当該逆浸透膜22を通過した透過液と膜を通過しなかった液分(濃縮物)に分けられることになる。

このうち、逆浸透膜22を通過した透過液は、難分解性物質の含有量が排出基準値(10pg-T EQ/L)以下であれば、外部に排出することができる。また、後述する膜濾過処理部40の逆洗水タンク42に蓄え、限外濾過膜41を逆洗するための逆洗水として

10

20

30

40

50

使用することができる。

【0107】

また、図5に示されるように、逆浸透膜22を通過しなかった液分(濃縮物)については、プレフィルター13を通過した後の難分解性物質含有水に混合するようにして、再度逆浸透膜処理を行ってもよい。

このようにして、濃縮物は数回再送されるが、これによっても逆浸透膜22を通過しなかった濃縮物は、吸着剤添加部30に配設される処理タンク31に送られていくことになる。

【0108】

[吸着剤添加部30]

吸着剤添加部30においては、処理タンク31に送られた液分(濃縮物)に対して、吸着剤供給部32から図示しないフィーダーを介して送られてくる吸着剤が添加される。処理タンク31内では、濃縮物の液分と吸着剤は攪拌手段によって混合されることにより、液分中に残存している難分解性物質が、添加された吸着剤に効率よく吸着されることになる。

【0109】

また、吸着剤として二酸化チタンを用いた場合、液分中の難分解性物質を吸着させるのと同時に、UVランプ33により紫外線照射して、難分解性物質を光分解することもできる。この際、吸着剤である二酸化チタンが光触媒として機能し、難分解性物質の光分解を促進する。

【0110】

[膜濾過処理部40]

吸着剤が添加された液分(濃縮物)は、膜濾過処理部40で、図示しないポンプを介して限外濾過膜41により膜濾過処理が施される。また、限外濾過膜41による膜濾過処理を行う場合には、当該濾過膜41の逆洗を行うようにすれば、濾過能力の低下を防止することができる一方、かかる逆洗を行うにあっては、図5に示すように、膜濃縮処理部20で逆浸透膜22を通過した透過液を、逆洗を行う水(逆洗水)として用いてもよい。

そして、この逆洗水に対しては、逆洗水タンク42から図示しないポンプを介して、洗浄剤供給部43から次亜塩素酸ナトリウムやクエン酸等を添加してもよい。

【0111】

限外濾過膜41による膜濾過処理により、吸着剤が添加された難分解性物質含有水の液分は透過液と濃縮物(逆洗液)とに分けられる。このうち、透過液は難分解性物質の含有量が排出基準値(10pg-TEQ/L)以下であれば、排出水として外部に排出してもよいし、逆洗水として再利用してもよい。

【0112】

[紫外線照射部50]

紫外線照射部50では、膜濾過処理部40における限外濾過膜41を通過しなかった濃縮物(逆洗排水)を光分解タンク51に送り出し、攪拌手段により攪拌しながら、紫外線ランプ53により紫外線照射して、難分解性物質を分解してもよい。この紫外線照射部50においては、紫外線による光分解の促進のために、促進剤供給部52から図示しないポンプを介して過酸化水素水を添加するようにしてもよい。

尚、本発明において、光分解を行うためには、吸着剤添加部30において添加される吸着剤が光触媒として機能する二酸化チタンであることが必要である。二酸化チタンを用いることによって、分解能の高い光分解処理が施されることになる。

【0113】

[固液分離部70]

固液分離部70では、吸着剤に吸着された難分解性物質を固液分離槽71中で固液分離する。固液分離する手段としては、特に制限されず、公知の如何なる手段を用いてもよい。例えば、沈降、延伸分離、液体サイクロン、フィルタープレス等が挙げられる。

光分解処理後の難分解性物質を吸着した吸着剤と液分との分離を促進するために、凝集

10

20

30

40

50

剤を添加することもできる。但し、凝集剤を添加した場合には、固形の廃棄物を生じることとなるため、凝集剤の添加量は少ない方がよい。

凝集剤を添加する場合には、図示しない凝集槽に送られた、限外濾過膜により濃縮され、必要に応じて光分解処理された難分解性物質を含有する濃縮物（逆洗水）に対し、図示しない凝集剤供給部から図示しないフィーダーを介して送られてくる凝集剤が添加される。凝集槽 61 内では、濃縮物（逆洗水）の液分と凝集剤は攪拌手段により混合されることにより、液分中に残存している、吸着剤に吸着されている難分解性物質が、添加された凝集剤によって効率よく凝集され、沈降しやすくする。

固液分離槽 71 が沈降槽の場合は底部で固まらないように図示しない攪拌手段を設け、1 rpm 程度の緩やかな回転速度で攪拌することが好ましい。

清澄な上澄みは、吸着剤添加部 30 の処理タンク 31 に返送されるか、排出基準値（10 pg - TEQ / L）以下であれば排出することができる。

#### 【0114】

##### 【化学分解部 80】

化学分解部 80 では、分解槽 81 に送られた、前記固液分離部 70 の沈降槽 71 の底部抜き出し口から抜き出した沈降物（スラリー）に、酸化剤供給部 82 から過酸化物を添加し、攪拌手段により攪拌し、沈降物（スラリー）中の難分解性物質を化学分解する。

#### 【0115】

化学分解終了後、清澄な上澄みは吸着剤添加部 30 の処理タンク 31 に返送されるか、排出基準値（10 pg - TEQ / L）以下であれば排出することができる。

#### 【0116】

##### 【吸着剤返送部 90】

吸着剤返送部 90 は、難分解性物質分解後の吸着剤（再生吸着剤）をリサイクルし、システムを循環させるため、難分解性物質分解後の吸着剤を吸着剤添加部に返送する。

吸着剤添加部に返送する再生吸着剤を含む水の量を少なくするために再生吸着剤を含む水を固液分離することが好ましい。

難分解性物質分解後の吸着剤（再生吸着剤）を含む水の液分を除去して吸着剤を取り出す手段は、特に限定されず、固形物を自然沈降させたり、遠心分離、液体サイクロン、フィルタープレス、膜分離等が挙げられ、好ましくは膜分離である。好ましくは、図 5 及び図 6 に示すように濾過膜を用いて透過液を分離し、難分解性物質分解後の吸着剤を、濾過膜を逆洗して濾過膜から遊離させ、吸着剤添加部に移送する。

ここで用いる濾過膜としては、目的とする吸着剤の粒子を分離できるものであればよい。尚、化学分解後の吸着剤を含有する水は、pH が 1 以下になることもあるため、その pH に応じて濾過膜を適宜選択するのが好ましい。ここで用いる濾過膜としては、例えば、限外濾過膜（UF 膜）、精密濾過膜（MF 膜）等が挙げられ、限外濾過膜（UF 膜）が特に好ましい。

尚、化学分解を行う場合に、化学分解の前に固液分離を行って、難分解性物質を吸着した吸着剤を含む水の量が低減されているときは、吸着剤返送部 90 において固液分離を行わなくてもよい。

#### 【0117】

上記の膜濃縮処理部 20、膜濾過処理部 40、及び吸着剤返送部 90 で生じる透過液については、上述したように、逆洗水として利用したり、吸着槽等に返送する他、排出基準値（10 pg - TEQ / L）以下であれば排出水として外部へ排出することができる。外部への排出とは、通常、河川等に放流することを意味する。

#### 【0118】

##### 【酸中和部 100】

化学分解処理を行う場合には、用いる酸化剤により、前記吸着剤返送部 90 において分離される透過液の pH が 1 以下になる場合がある。そのため、酸中和槽 101 に透過液を入れ、図示しない pH 測定装置により透過液の pH を測定し、必要に応じて、アルカリ供給部 102 から、必要量のアルカリを供給し、透過液を中和し、排出水として放流する。

10

20

30

40

50

## 【0119】

## [再生吸着剤pH調整部110]

前記吸着剤返送部90で、透過液を分離した後の吸着剤を含む逆洗排水もpHが低くなることがあるため、これを調整する。逆洗排水を、pH調整槽111に入れ、図示しないpH測定装置により、逆洗排水のpHを測定し、必要に応じて、必要量のpH調整剤をpH調整剤供給部112から供給し、逆洗排水のpHを調整し、pH調整された吸着剤を含む逆洗排水を、前記吸着槽31へ返送する。

## 【0120】

## [二段膜濾過処理部120]

原水中の難分解性物質濃度が変動した場合、排水処理を施した後の排出水の出口濃度もこれに連動して変動し、排出基準値を超える濃度で難分解性物質を含有する排出水が放流されてしまう可能性がある。しかしながら、排出水中のダイオキシン等の難分解性物質濃度を測定するには、公定法で約1ヶ月、簡易法で約2週間を要し、その間、排出水を貯留しておくことは現実的に不可能である。

## 【0121】

そこで、本発明においては、原水中の難分解性物質濃度が変動した場合においても、排出水中の難分解性物質濃度を安定して排出基準値以下とするため、透過液について、複数回の膜濾過処理を行うために、各工程から生じた透過液を膜濾過処理する二段膜濾過処理部120を設けることが好ましい。ここで用いる濾過膜としては、ナノフィルター膜(NF膜)が好ましい。

本発明者らの実験によれば、2回以上の膜濾過処理によって、透過液中の難分解性物質濃度が、安定して排出基準値(10pg-TEQ/L)以下になるだけでなく、環境基準値(1pg-TEQ/L)以下となることをも確認した。下記表1に2回の膜濾過処理を行った場合の、透過液中のダイオキシンの濃度変化及びダイオキシンの除去率(%)を示す。

## 【0122】

## 【表1】

表1

第1 膜濾過処理	ダイオキシン 濃度 (pg-TEQ/L)	第2 膜濾過処理	ダイオキシン 濃度 (pg-TEQ/L)
逆浸透膜透過水	2.13	逆浸透膜透過水	≤1.0
限外濾過膜透過水	2.5	ナノフィルター透過水	≤1.0
限外濾過膜透過水 + 逆浸透膜透過水	1.63	ナノフィルター透過水	≤1.0
限外濾過膜透過水 + 逆浸透膜透過水 + TiO <sub>2</sub> 20ppm 添加	1.63	限外濾過膜 透過水	≤1.0
限外濾過膜透過水	5.8	限外濾過膜 透過水	≤1.0
限外濾過膜透過水 + TiO <sub>2</sub> 20ppm 添加 1時間攪拌	5.8	限外濾過膜 透過水	≤1.0

10

20

30

40

## 【0123】

二段膜濾過処理部120では、前記各工程で生じた透過液を、ナノフィルター膜(NF膜)121で膜濾過し、透過液は排出水として放流することができる。濾集物は、吸着槽31へ返送することが好ましい。

## 【0124】

尚、光分解のみを用いる実施態様を示す図6では、前記固液分離部70、酸中和部10

50

0、再生吸着剤 pH調整部 110 を設ける必要はない。

【実施例】

【0125】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0126】

実施例 1

実施例 1 に係る排水処理装置の構成を図 7 に示し、各工程の詳細を下記に示す。

(B) 吸着処理工程

ダイオキシン類を含有する汚染水(ダイオキシン濃度 6500 pg - TEQ / L)を滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、吸着剤として珪藻土を 1000 ppm となるように添加し、攪拌してダイオキシン類を珪藻土に吸着させた。 10

【0127】

(C) 膜濾過処理工程

この吸着剤の混じった汚染水を限外濾過膜(中空糸型、分画分子量 15 万)で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を珪藻土の混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して、0.3 MPa の運転圧で膜濾過した。このときの透過液中のダイオキシン類の濃度は 2.5 pg - TEQ / L であり排出基準値以下(10 pg - TEQ / L)であった。限外濾過膜透過液量の 4 倍量の逆洗水量で、当該限外濾過膜を 1 分間逆洗し、この逆洗排水を濃縮物とし、次の工程に付した。 20

【0128】

(D-2) 化学分解工程

この珪藻土を含んだ濃縮物のスラリーに、10 質量 % になるように過硫酸ナトリウムを添加し、70 度で 7 時間反応させたところ、スケールのダイオキシン類濃度は、1000 pg - TEQ / g であり排出基準値(3000 pg - TEQ / g)以下であった。

【0129】

(E) 吸着剤返送工程

この分解物を限外濾過膜(モノリス型、分画分子量 15 万)で濾過した。このときの透過液のダイオキシン類濃度は 8 pg - TEQ / L で排出基準値(10 pg - TEQ / L)以下であった。当該限外濾過膜を (C) 膜濾過処理工程の透過液で逆洗し限外濾過膜に付着した珪藻土を遊離させた。この逆洗排水を、ダイオキシン類を含有する汚染水(処理原水、ダイオキシン濃度 6500 pg - TEQ / L)と共に滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、(B) 吸着処理工程及び (C) 膜濾過処理工程と同様の操作を繰り返し実施した。この吸着剤の混じった汚染水を限外濾過膜(中空糸型、分画分子量 15 万)で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を珪藻土の混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して、0.3 MPa の運転圧で膜濾過処理を行った。このときの透過液中のダイオキシン類濃度は 3.0 pg - TEQ / L であり、当初とほぼ同等のダイオキシン類除去性能が再現できることを確認した。 30

【0130】

実施例 2

実施例 2 に係る排水処理装置の構成を図 8 に示し、各工程の詳細を下記に示す。 40

(B) 吸着処理工程

ダイオキシン類を含有する汚染水(ダイオキシン濃度 6500 pg - TEQ / L)を滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、吸着剤として二酸化チタンを 15 ppm 添加し攪拌吸着させた。

【0131】

(C) 膜濾過処理工程

この吸着剤の混じった汚染水を限外濾過膜(中空糸型、分画分子量 15 万)で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を二酸化チタンの混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して、0.2 MPa の運転圧で膜濾過処理した。このときの透過液中のダイオ 50

キシン類濃度は 8 p g - T E Q / L であり排出基準値以下 ( 1 0 p g - T E Q / L ) であった。限外濾過透過液量の 4 倍量の逆洗水量で、限外濾過膜を 1 分間逆洗し、この逆洗排水を濃縮物とした。

【 0 1 3 2 】

( D - 1 ) 光分解工程

この濃縮物を滞留時間 2 4 時間の光分解槽 ( D - 1 ) に移送し、紫外線照射 ( 2 5 4 n m ) を行なった。照射後の水と二酸化チタン混合物中のダイオキシン濃度は 5 0 0 p g - T E Q / L であった。

【 0 1 3 3 】

( E ) 吸着剤返送工程

光分解後の水と二酸化チタンの混合物を限外濾過膜 ( 中空糸型、一万分画 ) で濾過した。透過液は、 4 p g - T E Q / L であり排出基準値以下 ( 1 0 p g - T E Q / L ) であった。 ( C ) 膜濾過処理工程の透過液で限外濾過膜を逆洗して、限外濾過膜に付着した二酸化チタンを遊離し ( B ) 吸着処理工程に移送した。この逆洗排水を、ダイオキシン類を含有する汚染水 ( 処理原水、ダイオキシン濃度 6 5 0 0 p g - T E Q / L ) と共に滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、 ( B ) 吸着処理工程及び ( C ) 膜濾過処理工程と同様の操作を繰り返した。この吸着剤の混じった汚染水を限外濾過膜 ( 中空糸型、分画分子量 1 5 万 ) で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を二酸化チタンの混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して、 0 . 2 M P A の運転圧で膜濾過処理した。このときの透過液は 7 . 0 p g - T E Q / L であり、当初とほぼ同等のダイオキシン類除去効性能が再現できることを確認した。

【 0 1 3 4 】

実施例 3

実施例 3 に係る排水処理装置の構成を図 9 に示し、各工程の詳細を下記に示す。

( A ) 膜濃縮処理工程

ダイオキシン類を含有する汚染水 ( ダイオキシン濃度 6 5 0 0 p g - T E Q / L ) を逆浸透膜 ( スパイラル型、 N a C l 阻止率 9 5 質量 % ) で濾過した。この逆浸透膜を通過しなかった液分の一部を、難分解性物質を含む汚染水に添加して 1 M P a 以上の運転圧で濾過し、原水量の 2 / 3 を透過液とした。このときの透過液中のダイオキシン濃度は、 1 p g - T E Q / L であり排出基準値 ( 1 0 p g - T E Q / L ) 以下であった。この透過液は、 ( C ) 膜濾過処理工程の透過液と合わせ、 ( E ) 吸着剤返送工程の逆洗水として、また、 ( C ) 膜濾過処理工程の逆洗水として使用した。

【 0 1 3 5 】

( B ) 吸着処理工程

( A ) の膜濃縮処理原水量の 1 / 3 となった濃縮液を、実施例 1 と同じく、滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、吸着剤として活性白土を 2 0 0 0 p p m 添加し攪拌吸着させた。

【 0 1 3 6 】

( C ) 膜濾過処理工程

この吸着剤の入った汚染水を、限外濾過膜 ( 中空糸型、 1 万分画 ) で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を活性白土の混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して 0 . 3 M P a の運転圧で、膜濾過処理した。限外濾過膜を通過した透過液中のダイオキシン濃度は 1 . 8 p g - T E Q / L で排出基準値以下 ( 1 0 p g - T E Q / L ) であった。逆浸透膜透過液と限外濾過膜透過液とを合わせて排出水とした ( ダイオキシン濃度は 1 . 3 p g - T E Q / L ) 。限外濾過膜に付着した固形分を限外濾過膜透過液量の 4 倍量の逆洗水量で 1 分間逆洗し、この逆洗排水を濃縮物とし、次の工程に移送した。

【 0 1 3 7 】

( D - 2 ) 化学分解処理工程

実施例 1 と同様に、この活性白土を含んだ濃縮物のスラリーに 1 0 質量 % になるように過硫酸ナトリウムを添加し、 7 0 ℃ で 7 時間反応したところ、スケールのダイオキシン濃度は、 9 5 0 p g - T E Q / g であり排出基準値以下 ( 3 0 0 0 p g - T E Q / g ) であ

10

20

30

40

50

った。

【0138】

(E) 吸着剤返送工程

この分解物の液部のダイオキシン類濃度は 15 pg - TEQ / L であり、これを限外濾過膜（モノリス型、分画分子量 15 万）で濾過したところ、透過液中のダイオキシン類濃度は 3 pg - TEQ / L で排出基準値以下 (10 pg - TEQ / L) であった。（C）膜濾過処理工程で得られた透過液を逆洗水として用い、限外濾過膜に付着した活性白土を遊離し（B）吸着処理工程に移送した。返送された活性白土を再使用したところ、当初とほぼ同等のダイオキシン類除去性能が再現できることを確認した。

【0139】

実施例 4

実施例 4 に係る排水処理装置の構成を図 10 に示し、各工程の詳細を下記に示す。

(I) 振発性物質除去工程、(F) 遊離塩素中和工程、(M) プレ濾過処理工程

ダイオキシン類を含有する汚染水（処理原水、ダイオキシン濃度 7000 pg - TEQ / L、揮発性物質 (HCl 300 ppm)、SS（浮遊固体物）100 mg / L）に対して、不活性ガスとして窒素ガスを 3 vvm バブリングして HCl を除き（工程（I））、重亜硫酸ナトリウムを遊離塩素の 3 倍量である 150 mg / L になるように攪拌添加した（工程（F））。これをプレフィルター（チューブラー型 孔径 1 μm）（M）に通過させた（工程（M））。（プレフィルターは、差圧が生じた際に、適宜逆浸透膜透過液と限外濾過膜透過液とを合わせた液で差圧が戻るまで洗浄した。洗浄水は、化学分解槽へ移送し濃縮物として化学分解した。）

【0140】

(A) 膜濃縮処理工程

前処理後のダイオキシン類含有水を、逆浸透膜（中空糸型、NaCl 阻止率 95 質量 %）で濾過した。この逆浸透膜を通過しなかった液分の一部を、難分解性物質を含む汚染水に添加して 1 MPa 以上の運転圧で濾過処理した。原水量の 2 / 3 を透過液とした。このときの透過液中のダイオキシン類濃度は、1.3 pg - TEQ / L で排出基準値 (10 pg - TEQ / L) 以下であった。

【0141】

(B) 吸着処理工程

原水量の 1 / 3 となった濃縮物は、実施例 1 と同じく、滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、吸着剤として活性白土を 2000 ppm 添加し攪拌吸着させた。

【0142】

(C) 膜濾過処理工程

この活性白土の入った汚染水の濃縮物を、限外濾過膜（中空糸型、1 万分画）で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を活性白土の混じった難分解性物質を含む汚染水に添加して 0.1 MPa の運転圧で膜濾過処理した。限外濾過膜透過液のダイオキシン濃度は 1.8 pg - TEQ / L で排出基準値 (10 pg - TEQ / L) 以下であった。逆浸透膜透過液と限外濾過膜透過液を合わせたもの（ダイオキシン濃度は 1.4 pg - TEQ / L）を、限外濾過膜の逆洗水として用い、限外濾過膜に付着した固形分を限外濾過膜透過液量の 4 倍量の逆洗水量で 1 分間逆洗し、この逆洗排水を濃縮物とした。

【0143】

(D - 2) 化学分解工程

実施例 1 と同様に、この活性白土を含んだ濃縮物のスラリーに 3 質量 %（難分解性物質の 100 モル以上）になるように過硫酸ナトリウムを添加し、70 で 24 時間、その後更に 3 質量 % の過硫酸ナトリウムを添加し 24 時間反応させたところ、スケールのダイオキシン濃度は、350 pg - TEQ / g であり排出基準値 (3000 pg - TEQ / g) 以下であった。

【0144】

(E) 吸着剤返送工程

10

20

30

40

50

この分解物の液部のダイオキシン類濃度は 8 p g - T E Q / L で排出基準値 ( 1 0 p g - T E Q / L ) 以下であった。化学分解処理後の活性白土を含む水を限外濾過膜 ( モノリス型、分画分子量 1 5 万 ) で濾過した。 ( A ) 膜濃縮処理工程からの透過液と ( C ) 膜濾過処理工程からの透過液とを合わせて排出水とした。逆浸透膜透過液と限外濾過膜透過液とを合わせた液で限外濾過膜を逆洗し、限外濾過膜に付着した活性白土を遊離させ ( B ) 吸着処理工程に移送した。返送された活性白土を再使用したところ、当初とほぼ同等のダイオキシン類除去性能が再現できることを確認した。

#### 【 0 1 4 5 】

##### 実施例 5

実施例 5 に係る排水処理装置の構成を図 1 1 に示し、各工程の詳細を下記に示す。 10

( I ) 振発性物質除去工程、 ( F ) 塩素中和工程、 ( N ) 処理前 pH 調整工程及び ( M ) プレ濾過工程

ダイオキシン類を含有する汚染水 ( ダイオキシン濃度 6 5 0 0 p g - T E Q / L 、揮発性物質 ( H C l 1 5 0 p p m ) 、 S S 1 0 0 m g / L ) に対して、不活性ガスとして窒素ガスを 3 v v m バブリングして H C l を除き ( 工程 ( I ) ) 、重亜硫酸ナトリウムを遊離塩素の 3 倍量である 1 5 0 m g / L になるように攪拌添加した ( 工程 ( F ) ) 。 pH が 4 . 5 であったので、 pH 槽 ( N ) 2 0 質量 % 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 7 にした ( 工程 ( N ) ) 。これをプレフィルター ( チューブラー型 孔径 1  $\mu$  m ) に通過させた ( 工程 ( M ) ) 。

#### 【 0 1 4 6 】

##### ( A ) 膜濃縮処理工程

プレフィルターを通過したダイオキシン類を含有する汚染水を、逆浸透膜 ( 中空糸型、 N a C l 阻止率 9 5 質量 % ) で濾過した。この逆浸透膜を通過しなかった液分の一部を、ダイオキシン類を含有する汚染水に添加して 1 . 2 M P a 以上の運転圧で濾過処理した。原水量の 2 / 3 を透過液とした。このときの透過液中のダイオキシン濃度は、 1 . 2 p g - T E Q / L で排出基準値 ( 1 0 p g - T E Q / L ) 以下であった。

#### 【 0 1 4 7 】

##### ( B ) 吸着処理工程

原水量の 1 / 3 となった濃縮物は、実施例 1 と同じく、滞留時間 1 時間の吸着槽に入れ、吸着剤として珪藻土を 1 0 0 p p m となるように添加し攪拌吸着させた。 30

#### 【 0 1 4 8 】

##### ( C ) 膜濾過処理工程

この珪藻土を含む濃縮物を、限外濾過膜 ( 中空糸型、 1 万分子量 ) で濾過し、限外濾過膜を通過しなかった液分の一部を珪藻土の混じったダイオキシン類を含む汚染水に添加して 0 . 2 M P a の運転圧で濾過処理した。限外濾過膜透過液中のダイオキシン濃度は 1 . 5 p g - T E Q / L で排出基準値 ( 1 0 p g - T E Q / L ) 以下であった。逆浸透膜透過液と限外濾過膜透過液とを合わせて排出水とした ( ダイオキシン濃度は 1 . 3 p g - T E Q / L ) 。排出水の一部を逆洗水として用い、限外濾過膜に付着した固形分を限外濾過膜透過液量の 4 倍量の逆洗水量で 1 分間逆洗し、この逆洗排水を濃縮物とした。

#### 【 0 1 4 9 】

##### ( H ) 固液分離工程及び ( D - 2 ) 化学分解処理工程

濃縮物を滞留時間 1 2 時間の沈降槽 ( H ) に移送し、底部から得られる沈殿層を化学分解槽に移送した。沈降せずに化学分解する場合に比表面積は 1 / 1 0 以下になった。この珪藻土を含んだスラリーに、 5 質量 % ( 難分解性物質の 1 0 0 モル以上 ) になるように過硫酸ナトリウムを添加し、 7 0 度で 1 2 時間反応させた。スラリー中のダイオキシン濃度は、固体込みで 3 0 p g - T E Q / L であった。

#### 【 0 1 5 0 】

##### ( E ) 吸着剤返送工程

化学分解したスラリーの pH が、 1 . 5 であったので、中和槽 ( J ) にて、 2 0 質量 % 水酸化ナトリウム溶液で pH 7 に中和した。これを ( B ) の吸着処理工程に移送し再使用

40

50

した。返送された珪藻土を再使用したところ、当初とほぼ同等のダイオキシン類除去性能が再現できることを確認した。

【0151】

実施例6(2段膜濾過)

実施例6に係る排水処理装置の構成を図12に示し、各工程の詳細を下記に示す。

実施例3において、(A)膜濃縮処理工程の透過液と(C)膜濾過処理工程の透過液とを合わせて(ダイオキシン濃度は1.3pg-TEQ/L)、ナノフィルター膜(中空糸型、塩化ナトリウム阻止率30質量%)で濾過した。ナノフィルター膜を透過しなかった液分(濃縮物)の一部を、工程(A)膜濃縮処理及び(C)膜濾過処理で得られた透過液と合わせて、0.5MPAで運転した。このときの透過液中のダイオキシン濃度は1pg-TEQ/L以下であった。得られた濃縮物は、工程(B)の吸着槽へ移送したが、排出水及び化学分解物のダイオキシン濃度に変化はなかった。

10

【産業上の利用可能性】

【0152】

本発明の方法は、例えば、工業排水、土壤浸出水、焼却炉解体工事等で発生する洗浄排水等やその濃縮物等に含まれるダイオキシン類、PCB類等の難分解性有機化合物を、オクサイト・クローズドシステムで化学分解して無害化することができ、かつ、排出水中の難分解性物質の濃度を安定して排出基準値以下とすることができる処理方法として広く利用することができる。

20

さらに、本発明の方法では、吸着剤を再利用(リサイクル)するので、循環式の排水処理が可能となり、生じる廃棄物(排出固体)の量を最小限にすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図1】本発明の難分解性物質含有水の処理方法の必須工程の構成を示すフロー図である。

【図2】本発明の難分解性物質含有水の処理方法の好ましい一態様の構成を示すフロー図である。

【図3】光分解及び化学分解を採用する、本発明の難分解性物質含有水の処理方法の一態様の構成を示すフロー図である。

30

【図4】光分解を採用する、本発明の難分解性物質含有水の処理方法の一態様の構成を示すフロー図である。

30

【図5】光分解及び化学分解を採用する、本発明の難分解性物質含有水の処理方法の一態様を実施するための処理装置の模式図である。

30

【図6】光分解を採用する、本発明の難分解性物質含有水の処理方法の一態様を実施するための処理装置の模式図である。

30

【図7】実施例1に係る処理装置の構成を示す模式図である。

【図8】実施例2に係る処理装置の構成を示す模式図である。

【図9】実施例3に係る処理装置の構成を示す模式図である。

【図10】実施例4に係る処理装置の構成を示す模式図である。

【図11】実施例5に係る処理装置の構成を示す模式図である。

40

【図12】実施例6に係る処理装置の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

【0154】

1 処理装置

10 還元性物質投入部

11 投入タンク

12 還元性物質供給部

13 プレフィルター

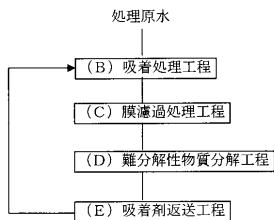
20 膜濃縮処理部

22 逆浸透膜

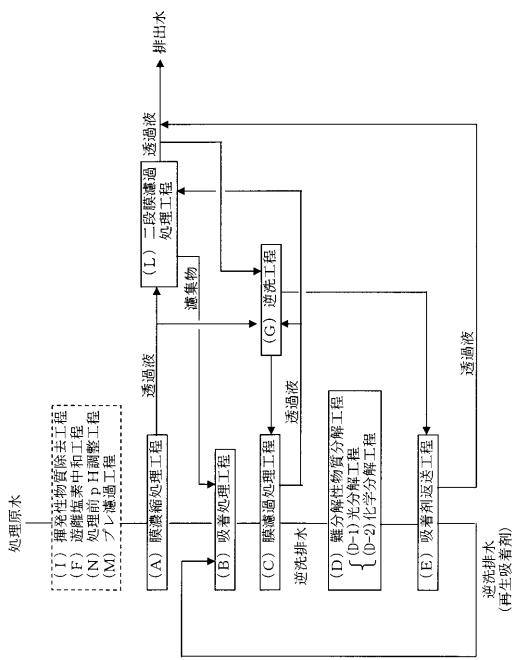
50

3 0	吸着剤添加部	
3 1	吸着槽	
3 2	吸着剤供給部	
4 0	膜濾過処理部	
4 1	限外濾過膜	
4 2	逆洗水タンク	
4 3	洗浄剤供給部	
5 0	光分解処理部	
5 1	光分解タンク	
5 2	促進剤供給部	10
5 3	紫外線ランプ	
7 0	固液分離部	
7 1	固液分離槽	
8 0	化学分解処理部	
8 1	化学分解槽	
8 2	酸化剤供給部	
9 0	吸着剤返送部	
9 1	限外濾過膜	
1 0 0	酸中和部	
1 0 1	酸中和槽	20
1 0 2	アルカリ供給部	
1 1 0	吸着剤pH調整部	
1 1 1	pH調整槽	
1 1 2	pH調整剤供給部	
1 2 0	二段膜濾過処理部	
1 2 1	ナノフィルター	
1 3 0	揮発性物質除去部	
( A )	膜濃縮処理工程	
( B )	吸着処理工程	
( C )	膜濾過処理工程	30
( D - 1 )	光分解工程	
( D - 2 )	化学分解工程	
( E )	吸着剤返送工程	
( F )	遊離塩素中和工程	
( G )	逆洗工程	
( H )	固液分離工程	
( I )	揮発性物質除去工程	
( J )	透過液中和工程	
( K )	再生吸着剤pH調整工程	
( L )	二段膜濾過処理工程	
( M )	プレ濾過工程	40

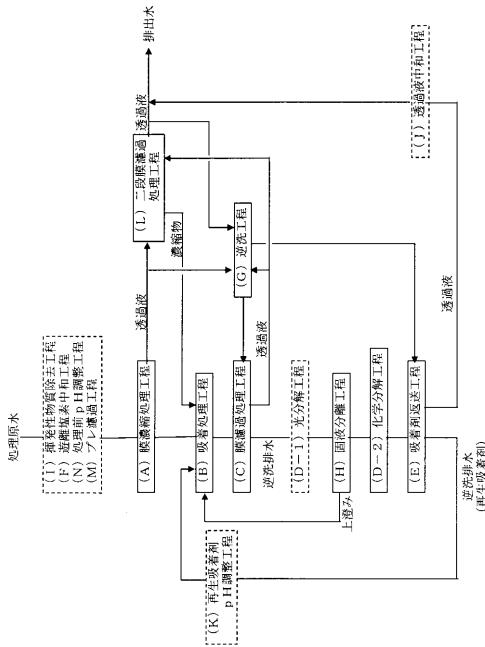
【図1】



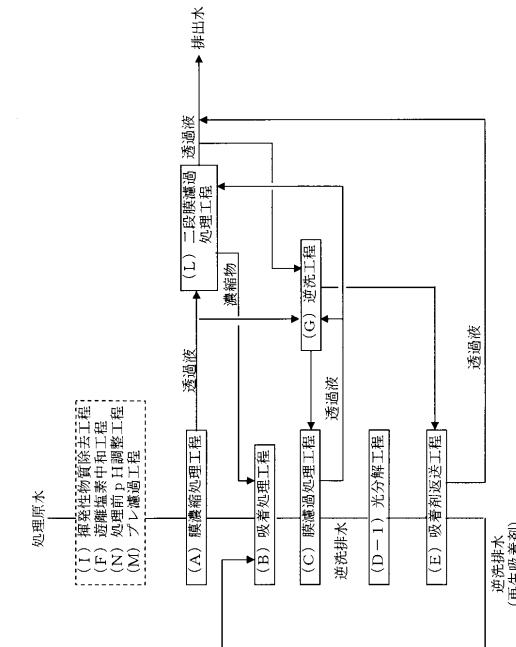
【図2】



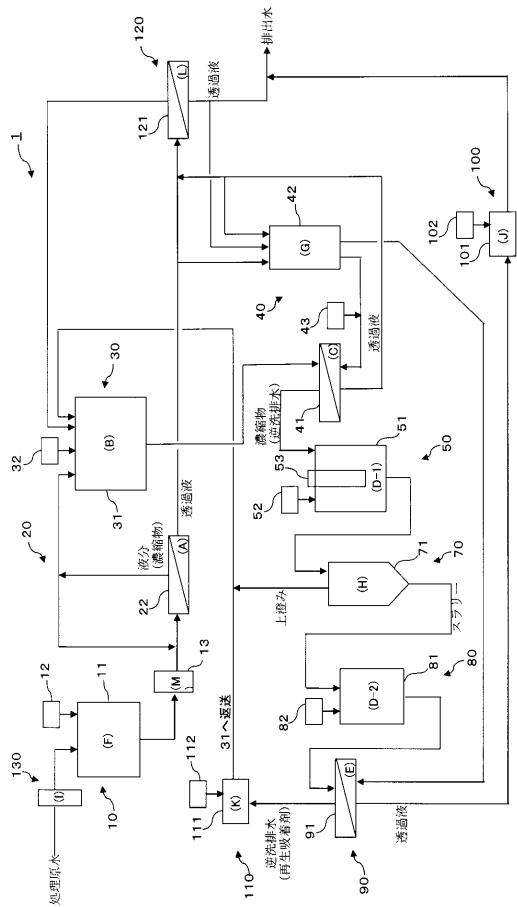
【図3】



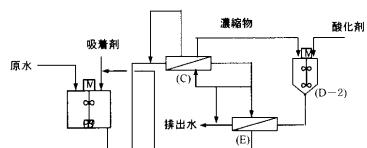
【図4】



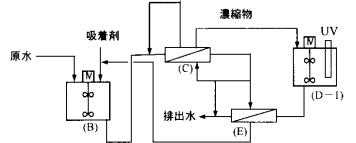
【 四 5 】



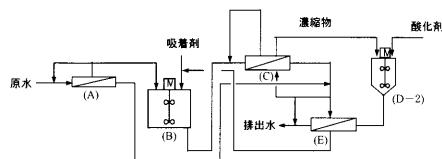
【図7】



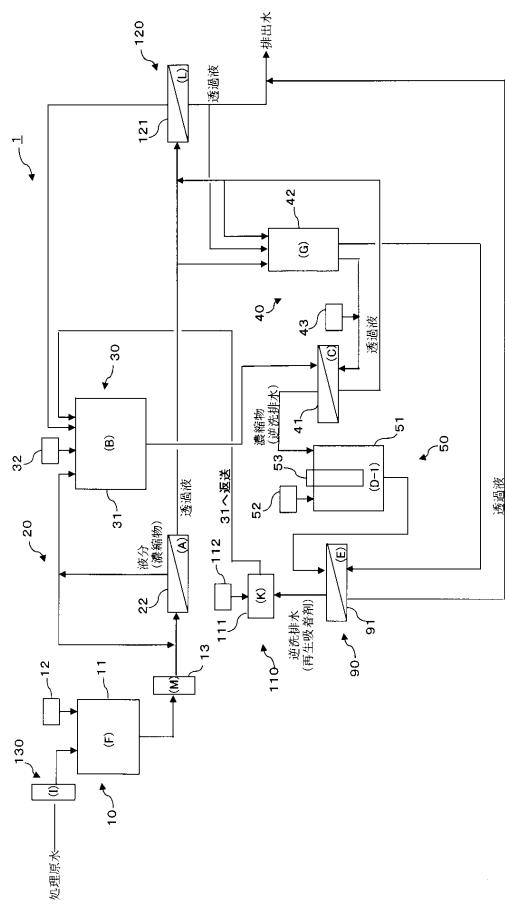
【図8】



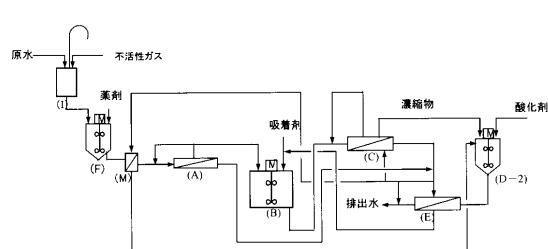
【 図 9 】



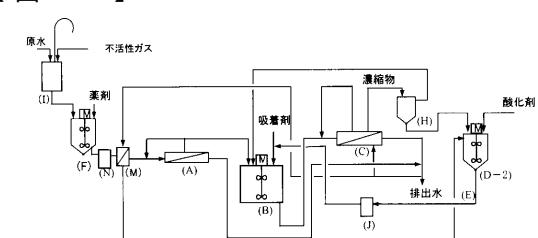
【 四 6 】



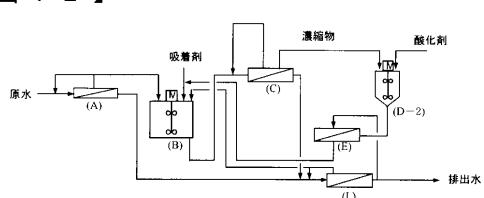
【 図 1 0 】



【 111 】



【图 12】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**B 0 1 D 65/02 (2006.01)** B 0 1 D 65/02  
**C 0 2 F 1/44 (2006.01)** C 0 2 F 1/44 F

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA04 GA06 GA07 HA01 HA21 HA41 HA61 HA71 JA71  
KA01 KA03 KA51 KA56 KA57 KB12 KB14 KB30 KC03 KC16  
KD01 KD02 KD09 KD11 KD12 KD15 KD16 KD17 KE15Q MA01  
MA02 MA03 MC18 MC22 MC33 MC45 MC54 MC60 PA01 PB08  
4D024 AA04 AB11 BA02 BA03 BA05 BA07 BA14 BB01 BC04 CA01  
DA03 DA07 DA08 DB02 DB05 DB10 DB23  
4D624 AA04 AB11 BA02 BA03 BA05 BA07 BA14 BB01 BC04 CA01  
DA03 DA07 DA08 DB02 DB05 DB10 DB23