



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0033260
(43) 공개일자 2008년04월16일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
C02F 1/28 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 61/04 (2006.01) C02F 1/32 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7000888</p> <p>(22) 출원일자 2008년01월11일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년01월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/313113
국제출원일자 2006년06월30일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/007569
국제공개일자 2007년01월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2005-00206109 2005년07월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이사
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1코</p> <p>(72) 발명자
무라모토 다카히사
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
모리미츠 고조
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김창세</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

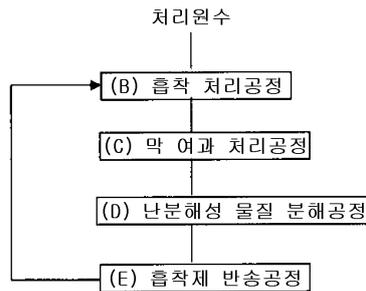
(54) 난분해성 물질 함유수의 처리방법

(57) 요약

하기 공정:

- (B) 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하여, 상기 흡착제에 난분해성 물질을 흡착시키는 공정(흡착 처리공정)
- (C) 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하는 공정(막 여과 처리 공정)
- (D) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(난분해성 물질 분해공정)
- (E) 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정(흡착제 반송공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법, 및 처리장치.

대표도 - 도1



(72) 발명자

마치다 마사시

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

요시오카 요시유키

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

특허청구의 범위

청구항 1

하기 공정:

(B) 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하여, 상기 흡착제에 난분해성 물질을 흡착시키는 공정(흡착 처리공정)

(C) 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하는 공정(막 여과 처리공정)

(D) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(난분해성 물질 분해공정)

(E) 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정(흡착제 반송공정)

을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (E)가, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 포함하는 물을 고체 액체 분리하고, 상기 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 공정 (E)가, 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를, 상기 여과막을 역세정하여 상기 여과막으로부터 유리시키고, 상기 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (D)가,

(D-1) 자외선을 조사하여 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(광분해 공정), 및/또는

(D-2) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을, 상기 흡착제로부터의 탈착 조작을 행하는 일없이 과산화물에 의해 화학분해하는 공정(화학분해 공정)인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 공정 (D-2)에 있어서, 상기 난분해성 물질에 대하여 100배물 이상의 상기 과산화물을 이용하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, (A) 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하는 공정(막 농축 처리공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, (I) 난분해성 물질 함유수 중의 휘발성 성분을 제거하는 공정(휘발성 물질 제거공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, (M) 난분해성 물질 함유수 중의 고형분을 제거하는 공정(전여과(pre-filtering) 공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

(G) 상기 공정 (C)에서 이용한 여과막을 역세정하여, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 상기 여과막으로부터 유리시키는 공정(역세정 공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (B)에서 첨가되는 흡착제가, 이산화타이타늄, 제올라이트, 산성백토, 활성백토, 규조토, 금속산화물, 금속 분말, 활성탄 및 카본블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 무기계 흡착제인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 공정 (B)에서 첨가되는 흡착제가, 이산화타이타늄인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (C)에서 이용되는 여과막이, 한외 여과막(UF막), 나노필터막(NF막), 정밀 여과막(MF막) 및 역 침투막(RO막)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 13

제 4 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (D-2)에서 이용되는 과산화물이 과황산염인 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 (A)에서 농축된 난분해성 물질 및/또는 상기 공정 (C)에서 농축된 난분해성 물질을 흡착한 흡착제의 적어도 일부를, 난분해성 물질 함유수(처리원수) 또는 공정 (A) 또는 공정 (C)보다도 상류의 공정으로 반송하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.

청구항 15

난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하기 위한 흡착제 첨가부,

여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,

상기 흡착제에 흡착된 상기 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부,

난분해성 물질 분해후의 흡착제를 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부

를 갖는 난분해성 물질 함유수의 처리장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

난분해성 물질 함유수 중에 포함되는 휘발성 물질을 제거하기 위한 휘발성 물질 제거부,
 난분해성 물질 함유수에, 상기 난분해성 물질 함유수 중의 유리염소를 중화하는 환원성 물질을 투입하기 위한 환원성 물질 투입부,
 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하기 위한 막 농축 처리부,
 상기 농축된 난분해성 물질에 흡착제를 첨가하여, 난분해성 물질을 흡착제에 흡착시키기 위한 흡착제 첨가부,
 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,
 상기 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부, 및
 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 상기 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부
 를 갖는 난분해성 물질 함유수의 처리장치.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 다이옥신류나 그 밖의 내분비 교란성 물질 등의 난분해성 물질 함유수를 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 일본에서는, 1999년에 다이옥신 대책 특별조치법이 제정되고, 이러한 다이옥신 대책 특별조치법에 있어서, 다이옥신류의 배출기준은 10pg-TEQ/L 이하로 규제되어 있다. 그 한편, 소각로 해체 공사배수나 특정 시설에서의 산업배수나 일부 토양 침출수 등은, 이러한 기준을 크게 상회하는 고농도의 다이옥신류가 포함되는 경우가 있기 때문에, 그 저감화 처리기술 내지 제거기술의 개발이 강하게 요망되어 있다.
- <3> 또한, 다이옥신류 이외의 비스페놀 등의 내분비 교란성 물질(이른바 환경호르몬, 내분비 교란 화학물질이라고도 한다)이나, 트라이클로로에테인으로 대표되는 각종 유기염소 화합물도 난분해성인 물질이며, 그들의 배출기준이 정해져 있는 한편, 상기한 다이옥신류 등과 같이, 저감화 처리기술 내지 제거기술의 개발이 강하게 요망되어 있다.
- <4> 이들 난분해성 물질을 함유하는 배수(오염수)로부터의 당해 물질의 제거방법으로서, 예컨대 다이옥신류의 제거로서, 배수를 직접, 오존, 광분해, 과산화수소에 의한 다이옥신의 화학적 분해, 미생물에 의한 분해, 흡착제나 응집제를 이용한 분리제거 등이 행해져 있다. 그러나 이러한 분리제거 기술은, 회석액을 직접처리하게 되기 때문에, 효율이 나쁜 것에 더하여, 큰 설비투자가 필요로 되어 있었다. 또한, 배수가 고농도로 오염되어 있는 경우에는, 배출기준을 만족할 수 없는 경우가 있고, 바람직한 수단이라고는 말할 수 없었다.
- <5> 이러한 난분해성 유기 화합물을 무해화 처리하는 수단으로서, 예컨대 다이옥신류의 제거방법으로서, 상기 다이옥신류에 대하여 오존, 광분해, 과산화수소에 의한 화학적 분해, 미생물에 의한 분해, 흡착제나 응집제를 이용한 분리제거 등의 수단이 알려져 있다. 이 중에서는 조작이 간편하다고 하는 점에서, 다이옥신류에 대하여 산화제를 첨가하여 화학분해하여 무해화하는 처리가 이용되어 있고, 또한, 다이옥신류를 화학분해하는 산화제로서는, 예컨대 과황산염을 이용한 기술이 제공되어 있다(예컨대, 특허문헌 1 및 특허문헌 2).
- <6> 한편, 오염수에 대하여 침강처리하는 공정, 평균 공극 직경이 10 내지 100 μ m의 네트로 여과 처리하는 공정, 그의 투과수를 광축매 분말의 존재하에, 자외선 조사하여 접촉분해하는 공정, 이어서 한외 여과막으로 처리하는 공정을 행하는 배수 처리방법에 대한 기술이 보고되어 있다(예컨대, 특허문헌 3).
- <7> 또한, 배수에 대하여, 역 침투막(RO막)으로 분리처리를 실시한 후, 농축액을 활성산소에 의해 화학분해하는 산화처리공정으로 도입하는 처리방법에 관해서도 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 4 및 특허문헌 5).
- <8> 또한, 난분해성 물질의 배출을 방지하는 기술로서는, 예컨대 물리적 방법, 화학적 방법 및 생물적 방법이 알려져 있다. 물리적 방법의 하나로서 흡착법이 있고, 수중에의 활성탄 투입에 의한 흡착법(예컨대, 비특허문헌 1 참조)나, 배기가스에의 활성탄 투입법이 개발되어 있다. 그러나 이 경우, 난분해성 물질을 흡착한 활성탄에는,

그 내부에 여전히 난분해성 물질이 유지되어 있고, 그대로 폐기할 수는 없다.

- <9> 따라서, 이 흡착에 사용된 활성탄은, 소각, 열분해처리, 또는 매립하여, 폐기처리하는 방법이 행해져 있지만, 배기가스와 함께 배출되어 2차 오염의 원인이 되거나, 매립지에서 용출하여 재오염의 원인이 되는 위험성이 있어, 안전하고 경제적인 처리방법이 요망되어 있다.
- <10> 난분해성 물질을 포함하는 배수나, 토양, 슬러지 중의 난분해성 물질의 분해방법으로서는, 열분해법이나 알칼리에 의한 화학적 분해법, 초임계 액체에 의한 방법, 오존이나 과산화수소와 같은 과산화물, 또는 차아염소산염과 자외선의 조합에 의한 방법 등이 있고, 또한, 백색 부후균이나 미생물이 산생하는 효소 등을 이용하는 생물적 방법도 연구되어 있다.
- <11> 이들 방법에는, 각각 특징이 있고, 난분해성 물질의 존재 상태에 따라 적용하기 쉬운 경우와, 적용하기 어려운 경우가 있다. 예컨대 열분해법이나 초임계수 분해법은, 고가의 설비나 에너지를 필요로 하여, 경제적으로 이용하기 어려운 경우가 많다. 또한, 오존이나 과산화수소와 자외선과의 조합의 방법은, 자외선이 투과하기 어려운 현탁물이나, 토양, 슬러지 등의 고체에는 적용할 수 없다. 그 때문에, 현탁물이나 부유물을 포함하는 배수는, 현탁물, 부유물을 일단 여과나 침강분리하여 제거한 후, 처리가 행하여지지만, 현탁물이나 부유물에 흡착되어 있는 난분해성 물질은 별도 무해화해야 한다.
- <12> 또한, 배수에 관해서는, 과산화수소와 철염을 조합시킨 화학 분해법이나, 과황산염, 과망간산염을 이용하는 화학 분해법이 여러가지 제안되어 있다.
- <13> 예컨대, 특허문헌 6에는, 간단한 장치와 조작에 의해 단시간에 내분비 교란성 물질을 저농도까지 제거할 수 있는 처리방법이 개시되어 있다. 상기 기술은, 내분비 교란성 물질 함유수를 활성탄 등에 의해 흡착시키고, 이것을 탈착함으로써 농축하여, 그 농축액에 과황산염 등의 과산화물을 접촉시켜, 분해처리하는 것이다. 일반적으로, 내분비 교란 물질 등의 유해물은 조작이 번잡하게 될수록 인체나 주변 환경을 재오염시킬 가능성도 높다고 하는 문제를 일으킨다.
- <14> 따라서, 고체에 흡착되어 있는 난분해성 물질을 용출시키는 일 없이, 그 대로의 상태로 분해할 수 있으면, 조작이 간편하며, 인체나 주변 환경을 재오염시킬 위험성을 회피할 수 있다. 난분해성 물질의 흡착분리에 이용된 흡착제의 재이용 및 피처리물의 수송이 가능하고, 더구나 토양이나 슬러지의 고체상 오염물질에 적용할 수 있는 등, 공업적인 이점이 많아, 그 기술의 개발이 요망되어 있다.
- <15> 이하, 난분해성 물질을 함유하는 배수의 처리에 대하여 더욱 상술한다.
- <16> 난분해성 물질을 포함하는 배수의 발생원으로서, 크래프트 펄프 제조 플랜트에 있어서의 염소계 표백설비, 폐 PCB(폴리클로로바이페닐) 또는 PCB 처리물의 분해설비, PCB 오염물 또는 PCB 처리물의 세정설비, 알루미늄이나 알루미늄 합금의 제조공에 기여하는 용해로 등에 따른 폐가스 세정설비, 습식 집진설비, 오수 등을 배출하는 폐 피트(waste pit) 등이 알려져 있다.
- <17> 또한, 환경청에 의해서 물 환경 오염물질의 기준이 개정되어, 그때까지 중금속 주체이던 환경기준의 대상물질에 트라이클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, PCB 등의 유기 화합물이 새롭게 가해졌다.
- <18> 종래, 난분해 유해성 물질을 포함하는 처리 대상수로부터, 여과장치, 막 분리법 등을 이용하여 가능한 한 난분해성 물질을 제거하여, 처리수 중의 난분해성 물질을 분해하는 기술이 개발되어 있다(예컨대 특허문헌 7 참조).
- <19> 상기한 바와 같이 난분해성 물질을 포함하는 배수를 처리하기 위해서는, 전처리로서 여과 처리, 생물처리 등을 실시하고, 후처리로서 오존처리, 자외선 조사처리, 촉매처리, 또는 활성탄처리 등이 실시된다. 이와 같이, 지금까지는, 막대한 노동력과 자재를 사용하여 분해, 제거해야 했다.
- <20> 또한, 자외선 조사처리를 예로 들면, 자외선이 투과되는 반응계만으로 이용할 수 있는 기술이며, 고형물을 포함하는 액체나 고형물에는 이용할 수 없다고 하는 문제가 있다. 또한, 전처리에서 제거한 난분해성 물질은 2차 오염을 방지하기 위해 별도 무해화할 필요가 있다.
- <21> 그래서, 이들 난분해성 물질을 효율적이고, 인체나 주변 환경을 재오염하는 것이 없는 클로즈드 시스템으로 분해처리하는 기술의 개발이 강하게 요망되어 있다.
- <22> 특허문헌 1: 일본 특허공개 2003-93999호 공보
- <23> 특허문헌 2: 일본 특허공개 2003-285043호 공보

- <24> 특허문헌 3: 일본 특허공개 2003-144857호 공보
- <25> 특허문헌 4: 일본 특허공개 1999-347591호 공보
- <26> 특허문헌 5: 일본 특허공개 2000-354894호 공보
- <27> 특허문헌 6: 일본 특허공개 2000-189945호 공보
- <28> 특허문헌 7: 일본 특허공개 1999-99395호 공보
- <29> 비특허문헌 1: 히라야마 나오미치(HIRAYAMA, Naomiichi) 감수 「다이옥신류의 대책기술」 시엠시(CMC)사 간행, 197 내지 205페이지(1998년)
- <30> 그러나, 상기한 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 개시되는 바와 같은, 난분해성 유기 화합물에 대하여 과황산염을 첨가하여 상기 화합물을 화학분해시킨 경우에 있어서는, 난분해성 유기 화합물의 분해효율이 낮기 때문에, 고농도의 것에 대응하는 것은 매우 곤란했다. 한편, 이러한 고농도의 난분해성 유기 화합물의 처리수단으로서, 과황산염에 대하여 루테늄염 등의 금속염을 첨가하여 이용하는 것도 있지만, 이러한 금속염은 매우 고가이며, 비용면에서 실용적인 것은 아니었다.
- <31> 특허문헌 3에 개시되는 바와 같은 기술은, 분해물 중의 고체가 적은 배수에서는, 금속 메쉬 상에 분해물 중의 고체 침착의 막층이 형성되지 않기 때문에, 다이옥신을 포함하는 미립자의 분해물 중의 고체나 용해된 다이옥신이 금속 메쉬를 투과하여, 처리가 불충분하게 되는 경우가 있었다.
- <32> 특허문헌 4나 특허문헌 5에 개시되는 기술에 있어서는, 오염수 중에 유리염소가 존재하는 경우에는, 이것을 중화하기 위해서 중아황산염 등의 환원성 물질을 과잉으로 가할 필요가 있지만, 이 중아황산염 등이 화학분해를 저해하여 버리기 때문에, 난분해성 물질의 분리제거를 효율적으로 행하는 수단이라고는 말할 수 없었다.
- <33> 그래서, 본 발명의 목적은, 소각로 해체 공사배수나 특정 시설에서의 산업배수나 일부 토양 침출수 등의 오염수(처리원수)에 포함되는 다이옥신류 등의 난분해성 물질을 농축하여 무해화하는데 있어서, 고체에 흡착되어 있는 난분해성 물질을, 탈착 등의 조작을 행하는 일없이, 그대로의 상태로 효과적으로 분해처리하는 클로즈드 시스템이 가능한 배수 처리방법, 및 난분해성 물질의 흡착분리에 이용된 흡착제의 재생 이용에 의해 폐기물을 발생시키는 일없이, 순환식의 온 사이트(on-site) 처리방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.
- <34> 그리고, 본 발명은, 여러가지의 분리공정 및 분해공정을 조합시켜, 배수 중의 난분해성 물질의 농도가 변동한 경우에 있어서도, 확실히 배출기준을 만족시킬 수 있는, 신뢰성이 높은 배수 처리 시스템을 제공하는 것을 제 2 목적으로 한다.
- <35> 발명의 개시
- <36> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭하여, 막 분리에 의한 농축 기술, 화학분해 기술 및/또는 광분해 기술을 조합시켜, 배수 중의 다이옥신 등의 난분해성 물질의 농도를 배출기준치보다 낮은 레벨까지 저감하는 것이 가능한 것을 발견했다.
- <37> 더욱이 연구를 거듭하여, 흡착제의 재이용법을 발견하고, 순환 시스템을 채용한 폐기물을 발생시키지 않는, 또는 폐기물을 저감가능한 온 사이트 처리를 완성시켰다.
- <38> 또한, 염을 농축할 수 있는 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)에 의한 처리와, 염이 통과하는 한외 여과막(UF막)을 조합하여, 오수 등에 포함되는 염의 프로세스내 농축에 의한 침투압의 증가를 억제하고, 여과 능력의 저하를 억제할 수 있는 것을 발견했다.
- <39> 또한, 흡착제로서, 흡착효율이 높은 이산화타이타늄을 이용함으로써 화학분해의 효율을 높일 수 있는 동시에, 이산화타이타늄은 광촉매로서 기능하기 때문에, 광분해에 있어서의 촉매로서 이용하고, 광분해와 화학분해를 조합함으로써 보다 신뢰성이 높은 난분해성 물질 함유수의 처리 시스템을 제공할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.
- <40> 즉, 본 발명의 제 1 태양은, 하기의 난분해성 물질 함유수의 처리방법을 제공한다.
- <41> [1] 하기 공정:
- <42> (B) 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하여, 상기 흡착제에 난분해성 물질을 흡착시키는 공정(흡착 처리공정)

- <43> (C) 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하는 공정(막 여과 처리 공정)
- <44> (D) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(난분해성 물질 분해공정)
- <45> (E) 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정(흡착제 반송공정)을 포함하는 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <46> [2] 상기 공정 (E)가, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 포함하는 물을 고체 액체 분리하고, 상기 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정인 상기 [1]에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <47> [3] 상기 공정 (E)가, 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를, 상기 여과막을 역세정하여 상기 여과막으로부터 유리시키고, 상기 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정인 상기 [2]에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <48> [4] 상기 공정 (D)가,
- <49> (D-1) 자외선을 조사하여 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(광분해 공정), 및/또는
- <50> (D-2) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을, 상기 흡착제로부터의 탈착 조작을 행하는 일없이 과산화물에 의해 화학분해하는 공정(화학분해 공정)인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <51> [5] 상기 공정 (D-2)에 있어서, 상기 난분해성 물질에 대하여 100배물 이상의 상기 과산화물을 이용하는 상기 [4]에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <52> [6] 또한, (A) 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하는 공정(막 농축 처리공정)을 포함하는 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <53> [7] 또한, (I) 난분해성 물질 함유수 중의 휘발성 성분을 제거하는 공정(휘발성 물질 제거공정)을 포함하는 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <54> [8] 또한, (M) 난분해성 물질 함유수 중의 고형분을 제거하는 공정(전여과(pre-filtering) 공정)을 포함하는 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <55> [9] (G) 상기 공정 (C)에서 이용한 여과막을 역세정하여, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 상기 여과막으로부터 유리시키는 공정(역세정 공정)을 포함하는 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <56> [10] 상기 공정 (B)에서 첨가되는 흡착제가, 이산화타이타늄, 제올라이트, 산성백토, 활성백토, 규조토, 금속산화물, 금속 분말, 활성탄 및 카본블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 무기계 흡착제인 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <57> [11] 상기 공정 (B)에서 첨가되는 흡착제가, 이산화타이타늄인 상기 [10]에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <58> [12] 상기 공정 (C)에서 이용되는 여과막이, 한외 여과막(UF막), 나노필터막(NF막), 정밀 여과막(MF막) 및 역침투막(RO막)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <59> [13] 상기 공정 (D-2)에서 이용되는 과산화물이, 과황산염인 상기 [4] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <60> [14] 상기 공정 (A)에서 농축된 난분해성 물질 및/또는 상기 공정 (C)에서 농축된 난분해성 물질을 흡착한 흡착제의 적어도 일부를, 난분해성 물질 함유수(처리원수) 또는 공정 (A) 또는 공정 (C)보다도 상류의 공정으로 반송하는 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리방법.
- <61> 본 발명의 제 2 태양은, 상기 본 발명의 제 1 태양을 실시하기 위한 난분해성 물질 함유수의 처리장치를 제공한다.

- <62> [15] 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하기 위한 흡착제 첨가부,
- <63> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,
- <64> 상기 흡착제에 흡착된 상기 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부,
- <65> 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부
- <66> 를 갖는 난분해성 물질 함유수의 처리장치.
- <67> [16] 난분해성 물질 함유수 중에 포함되는 휘발성 물질을 제거하기 위한 휘발성 물질 제거부,
- <68> 난분해성 물질 함유수에, 상기 난분해성 물질 함유수 중의 유리염소를 중화하는 환원성 물질을 투입하기 위한 환원성 물질 투입부,
- <69> 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하기 위한 막 농축 처리부,
- <70> 상기 농축된 난분해성 물질에 흡착제를 첨가하여, 난분해성 물질을 흡착제에 흡착시키기 위한 흡착제 첨가부,
- <71> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,
- <72> 상기 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부, 및
- <73> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 상기 난분해성 물질 분해후의 흡착제를, 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부
- <74> 를 갖는 상기 [15]에 기재된 난분해성 물질 함유수의 처리장치.
- <75> 본 발명의 제 1 및 제 2 태양에 의하면, 수중에 포함되는 다이옥신 등의 난분해성 물질을, 그 농도에 좌우되는 일없이 효율적으로 분해하여, 무해화할 수 있다.
- <76> 본 발명의 제 1 및 제 2 태양에 의하면, 산화제에 의한 화학분해 단독, 자외선 조사에 의한 광분해 단독, 또는 화학분해와 광분해를 조합하여, 수중에 포함되는 난분해성 물질을 보다 낮은 레벨까지 효율적으로 저감할 수 있어, 신뢰성이 높은 처리 시스템을 제공할 수 있다.
- <77> 또한, 본 발명의 제 1 및 제 2 태양에 의하면, 난분해성 물질을 고체에 흡착시킨 상태로, 탈착조작을 실시하는 것도 없고, 상기와 같이 하여 화학분해처리 및/또는 광분해처리함으로써 상기 흡착제를 재생할 수 있기 때문에, 흡착제를 반복 사용할 수 있어, 처리 시스템을 순환식으로 하는 것이 가능하게 되고, 또한 폐기물을 대폭 저감할 수 있다.
- <78> 또한, 본 발명의 제 1 및 제 2 태양에 의하면, 난분해성 물질을 포함하는 물을 클로즈드 시스템에 의해 효율적이고 안전하게 처리할 수 있어, 난분해성 물질 함유수가 생기는 부지내에서 모든 처리가 완료되기 때문에, 환경오염의 원인이 되는 난분해성 물질의 운반 등의 필요성도 없어져(온 사이트 처리가 가능), 환경에 악영향을 미치는 일이 없다.

발명의 상세한 설명

- <91> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <92> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- <93> 본 발명의 제 1 태양인 난분해성 물질 함유수의 처리방법(이하, 본 발명의 방법이라고 함)은, 하기 공정:
- <94> (B) 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하여, 상기 흡착제에 난분해성 물질을 흡착시키는 공정(흡착 처리공정)
- <95> (C) 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하는 공정(막 여과 처리공정)
- <96> (D) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(난분해성 물질 분해공정)
- <97> (E) 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정(흡착제 반송공정)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- <98> 본 발명의 방법은, 수중에 포함되는 난분해성 물질을 막 여과 처리에 의해 농축하여 제거함과 더불어, 농축된 난분해성 물질을 분해처리함으로써 무해화하는 것이다. 난분해성 물질의 분해는, 화학분해 및/또는 광분해에 의해 무해화처리하는 것이 바람직하다.
- <99> 본 발명에 있어서, 난분해성 물질 또는 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 「농축한다」란, 이들을 포함하는 수중의 난분해성 물질 또는 난분해성 물질을 흡착한 흡착제의 농도를 높이는 것을 의미한다.
- <100> 본 발명의 방법의 필수공정을 도 1에 나타낸다.
- <101> 본 발명의 방법에 의해 무해화처리할 수 있는 난분해성 물질의 예로서는, 토양이나 슬러지 중의 유해한 오염물질인 다이옥신류나 다른 내분비 교란성 물질이나 발암성 물질 등을 들 수 있다.
- <102> 여기서, 다이옥신류로서는, 예컨대 할로젠화다이벤조다이옥신류나 할로젠화다이벤조퓨레인류, PCB류(특히, 오쏘위치 이외에 염소 원자가 치환된 동일평면 PCB류) 등을 들 수 있다.
- <103> 할로젠화다이벤조옥신류의 예로서는, 2,3,7,8-테트라클로로다이벤조-P-다이옥신, 1,2,3,7,8-펜타클로로다이벤조-P-다이옥신, 1,2,3,4,7,8-헥사클로로다이벤조-P-다이옥신, 1,2,3,4,6,7,8-헵타클로로다이벤조-P-다이옥신, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타클로로다이벤조-P-다이옥신 등을 들 수 있다.
- <104> 할로젠화다이벤조퓨레인류의 예로서는, 2,3,7,8-테트라클로로다이벤조퓨레인, 1,2,3,7,8-펜타클로로다이벤조퓨레인, 1,2,3,4,7,8-헥사클로로다이벤조퓨레인, 1,2,3,4,6,7,8-헵타클로로다이벤조퓨레인, 1,2,3,4,6,7,8,9-옥타클로로다이벤조퓨레인 등을 들 수 있다.
- <105> PCB류(특히, 오쏘위치 이외에 염소 원자가 치환된 동일평면 PCB류)의 예로서는, 3,3',4,4',5-테트라클로로바이페닐, 3,3',4,4',5-펜타클로로바이페닐, 3,3',4,4',5,5'-헥사클로로바이페닐 등을 들 수 있다.
- <106> 다이옥신류 이외의 내분비 교란성 물질이나 발암성 물질로서는, t-뷰틸페놀, 노닐페놀, 옥틸페놀 등의 알킬페놀류나, 테트라클로로페놀, 펜타클로로페놀 등의 할로젠화페놀류나, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A), 1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인 등의 비스페놀류, 벤조피렌, 크라이센, 벤조안트라센, 벤조플루오란센, 피센 등의 다환 방향족 탄화수소, 다이뷰틸프탈레이트, 뷰틸벤질프탈레이트, 다이-2-에틸헥실프탈레이트 등의 프탈산에스터를 들 수 있다.
- <107> 또한, 상기한 다이옥신류, PCB류 외에, 다이클로로프로페인, 토리클로로에테인, 트라이클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 다이클로로에틸렌 등의 난분해성 유기할로젠 화합물도, 본 발명의 방법에 의해 광분해 또는 화학분해하여 제거처리할 수 있다.
- <108> 본 발명의 방법은, (B) 흡착 처리공정, (C) 막 여과 처리공정, (D) 난분해성 물질 분해공정, 및 (E) 흡착제 반송공정을 필수공정으로 포함하고, 또한 필요에 따라, (A) 막 농축 처리공정, (F) 유리염소 중화공정, (I) 휘발성 물질 제거공정, (M) 전여과 공정, (N) 처리전 pH 조정공정, (G) 역세정공정, (H) 고체 액체 분리공정, (J) 투과액 중화공정, (K) 재생 흡착제 pH 조정공정, 및 (L) 2단 막 여과 처리공정으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정을 포함하고 있더라도 좋다. 상기 각 공정은, 1회만 실시할 수도 있고, 2회 이상 실시할 수도 있다. 상기 공정 중 하나 또는 두개 이상을 복수회 실시함으로써 보다 신뢰성이 높고, 보다 저농도까지 난분해성 물질을 분해제거하는 것이 가능해진다. 이하, 도 2를 참조하면서 각 공정에 대하여 설명한다. 또한, 바람직한 실시태양인 광분해와 화학분해를 조합시킨 경우를 나타내는 도 3, 및 광분해만을 이용한 경우를 나타내는 도 4를 참조하면서, 필요에 따라 설치되는 각 임의공정에 관해서도 설명한다.
- <109> (I) 휘발성 물질 제거공정
- <110> 난분해성 물질 함유수 중에 휘발성 물질(저비점을 갖는 경질분)이 존재하면, 이것이 흡착제에 흡착되어 흡착제의 난분해성 물질 흡착효율을 저하시킬 가능성이 있기 때문에, 이것을 미리 제거하기 위해 설치되는 공정이다. 따라서, (B) 흡착 처리공정보다 전에 제거하는 것이 보다 바람직하다.
- <111> 제거해야 할 휘발성 물질은, 처리해야 할 난분해성 물질 함유수에 의존하고, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 일반적으로는 예컨대, 염화수소 등을 들 수 있다.
- <112> 휘발성 물질을 제거하기 위해서는, 예컨대 증류, 증발, 불활성 가스에 의해 버블링하거나, 다이옥신류 등의 난분해성 물질이 휘발하지 않는 온도로 가열(flushing)하면 좋다. 한편, 휘발분은 활성탄 등에 흡착시키고, 이것을 유해물질이 분해될 수 있는 고온에서 소각처리하는 것이 안전상 바람직하다.

- <113> (F) 유리염소 중화공정
- <114> 난분해성 물질 함유수 중의 잔류 유리염소를 중화하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다. 잔류 유리염소는, 역 침투막을 산화시키고, 열화시키는 원인이 되기 때문에, 미리 제거하는 것이 바람직하다. 염소 농도계에 의해 유리염소 농도를 측정하고, 환원성 물질을 적량 첨가한다. 환원성 물질로서는, 중아황산나트륨, 메타중아황산나트륨, 이산화황 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 중아황산나트륨이 바람직하다.
- <115> (N) 처리전 pH 조정공정
- <116> 난분해성 물질 함유수(처리원수) 또는 유리염소를 중화한 후의 난분해성 물질 함유수의 pH를 조정하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다. 난분해성 물질 함유수(처리원수) 또는 유리염소를 중화한 후의 난분해성 물질 함유수의 pH가 낮으면, 후 공정에서 이용되는 여과막에 손상을 주는 경우가 있기 때문에, 이것을 방지하기 위해서, pH 조정(pH 7 부근으로 조정하는 것이 바람직하다)을 행하고 나서, 여과막을 사용하는 공정으로 진행되는 것이 바람직하다.
- <117> 본 공정에서 이용되는 pH 조정제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 수산화나트륨 등을 들 수 있다.
- <118> (M) 전여과 공정
- <119> 난분해성 물질 함유수 중의 이물질에 의한, 역 침투막의 막힘을 방지하기 위해, 예컨대 10 μ m의 프리필터로 여과하거나, 흡착제에 흡착되는 휘발성 물질을 제거하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다.
- <120> 프리필터로 제거된 난분해성 물질이 부착된 고행물은, 역세정하여 필터로부터 박리하고, 후술하는 (B) 흡착 처리공정, (D) 난분해성 물질 분해공정 등에 첨가하여 분해처리할 수 있다.
- <121> 상기의 (I) 휘발성 물질 제거공정, (F) 유리염소 중화공정, (N) 처리전 pH 조정공정 및 (M) 전여과 공정 등의 전처리의 순서는 특별히 한정되지 않고, 난분해성 물질 함유수(처리원수)에 따라 적절히 결정해야 한다. 한편, (M) 전여과 공정은, 여과막을 막히게 하는 것과 같은 고행물을 확실하게 제거하기 위해서는, 후기하는 (A) 막 농축 처리공정의 직전에 설정하는 것이 바람직하다.
- <122> (A) 막 농축 처리공정
- <123> 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다. 예컨대, 다이옥신의 분자량은 200 이상이며 역 침투막 또는 나노필터막에 의해 분자 레벨로 분리할 수 있다. 역 침투막 및 나노필터막은, 난분해성 물질 뿐만 아니라, 수중에 포함되는 염 등도 투과시키지 않는다. 그 때문에, 염도 동시에 농축되기 때문에, 농축된 난분해성 물질 함유수의 침투압이 증가하여, 여과성능이 저하된다.
- <124> 여기서, 「염」이란, 난분해성 물질 함유수 중에 포함되어 있는 모든 종류의 염을 포함하고, 주된 염으로서, 염화나트륨, 메타중아황산염 또는 중아황산염, 황산수소나트륨 등을 들 수 있다. 염화나트륨은, 잔류 유리염소를 중화할 때에 생성되기 때문에, 처리하고자 하는 난분해성 물질 함유수 중에 다량 포함된다.
- <125> 역 침투막에 의한 막 농축 처리에 있어서의 운전압력은, 특별히 한정되지 않지만, 통상은 운전압이 높을수록 다이옥신 등의 난분해성 물질의 제거율이 상승하기 때문에, 일반적인 설정인 0.3MPa보다 높은, 1MPa 이상, 보다 바람직하게는 1.5MPa 이상, 전술의 염 농축에 의한 침투압 증가가 문제가 되는 경우는 7MPa 이상으로 운전하는 것이 바람직하다. 또한, 역 침투막을 장기간 운전하기 때문에, 또한 순환수 농축에 의한 제거율의 저하를 막기 위해, 농축수와 투과액의 비율은, 배수의 성상에 따라서 적절히 결정하면 좋지만, 통상은 1:99 내지 80:20의 범위내, 바람직하게는 30:70 내지 60:40, 특히 50:50인 것이 바람직하다.
- <126> 역 침투막의 구성재료로서는, 폴리아마이드계(가교 폴리아마이드계나 방향족 폴리아마이드계 등을 포함한다), 지방족 아민 축합물계, 헤테로환 폴리머계, 아세트산셀룰로스계, 폴리에틸렌계, 폴리비닐알코올계, 폴리에터계 등의 수지재료를 들 수 있다.
- <127> 역 침투막의 막 형태로서는, 특별히 제한은 없고, 비대칭막 또는 복합막으로 할 수 있다.
- <128> 또한, 막 모듈로서, 평막형, 중공사형, 스파이럴형, 원통(관상)형, 주름형 등을 적절히 채용할 수 있다.
- <129> 나노필터막(NF막)의 구성재료로서는, 폴리아마이드계(가교 폴리아마이드계나 방향족 폴리아마이드계 등을 포함한다), 지방족 아민 축합물계, 헤테로환 폴리머계, 아세트산셀룰로스계, 폴리에틸렌계, 폴리비닐알코올계, 폴리에터계 등의 수지재료 및 세라믹 등의 무기재료를 들 수 있다.

- <130> 나노필터막의 막 형태로서는, 특별히 제한은 없고, 상기한 역 침투막과 마찬가지로, 비대칭막 또는 복합막으로 할 수 있다.
- <131> 또한, 막 모듈은 평막형, 중공사형, 스파이럴형, 원통(관상)형, 주름형 등의 형식의 것을 적절히 채용할 수 있다.
- <132> 역 침투막의 탈염율(염화나트륨 배제율)로서는, 특별히 제한은 없지만, 대략 95% 이상의 선택성의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 나노필터막이면, 탈염율이 대략 40% 이상의 선택성의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 난분해성 물질 함유수 중의 염 농도가 높은 경우에는, 염의 저지율(탈염율)이 낮은 여과막을 선택하면 좋다. 이것에 의해, 순환처리에 의한 염의 농축을 경감할 수 있다.
- <133> 또한, 이 역 침투막 또는 나노필터막에 의한 막 농축 처리에 의해 막을 통과하지 않은 액분(농축수)을 제차 미처리의 난분해성 물질 함유수로 되돌리더라도 좋다.
- <134> 본 공정에서 생긴 투과액은, 후술하는 (G) 역세정 공정에서 역세정수로서 이용하거나, 난분해성 물질 농도가 배출기준치 이하이면, 배출수로서 방류할 수 있다.
- <135> 장기간의 운전에 의한 막면의 오염이나 전처리의 불량에 의해 생기는 막의 오염을 제거하는 경우는, 막의 세정을 행한다. 막의 세정에 이용되는 세정제는, 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로는 예컨대, 옥살산 수용액, 시트르산 수용액, 시트르산암모늄 수용액, 염산 수용액, 황산 수용액, 수산화나트륨 용액, 산화제, 환원제, 계면활성제 등을 들 수 있다. 세정제의 농도, pH 등의 조정은, 막의 내약품성에 의해 적절히 선택하면 바람직하다.
- <136> (B) 흡착 처리공정
- <137> 난분해성 물질 함유수(처리원수) 또는 상기 (A)공정에서 난분해성 물질이 농축된 물에 흡착제를 첨가하여, 흡착제에 난분해성 물질을 흡착시키는 공정이다. 난분해성 물질 또는 상기 막 농축 처리에 의해서 농축된 물을 그대로 (C) 막 여과 처리공정으로 처리하더라도, 다이옥신 등의 난분해성 물질의 크기에 대하여 여과막의 분획 분자량이 크기 때문에, 난분해성 물질을 농축할 수는 없다. 그 때문에, 흡착제를 첨가하여, 미세한 난분해성 물질을 큰 흡착제 입자에 흡착시킨 후, (C) 막 여과 처리를 행함으로써 난분해성 물질을 농축한다.
- <138> 본 발명의 방법에 사용되는 흡착제로서는, 무기질 다공체 및 유기질 다공체가 있고, 구체적으로는, 제올라이트, 규조토, 산성백토, 활성백토, 카본블랙 등의 무기질 다공체, 이산화타이타늄 등의 금속 산화물, 금속 분말 등의 무기계 흡착제, 활성탄이나 이온교환 수지 등의 유기질 다공체를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다. 흡착제로서는, 무기계 흡착제가 바람직하고, 그 중에서도 흡착효율이 높은 이산화타이타늄이 특히 바람직하다.
- <139> 또한, 후술하는 (D-1) 광분해 공정을 설치하는 경우에는, 광촉매로서 기능할 수 있는 흡착제를 이용하는 것이 바람직하고, 이러한 흡착제로서는, 예컨대 이산화타이타늄을 들 수 있다.
- <140> 흡착제의 첨가량은, 흡착제의 종류, 흡착성능, 처리하는 오염수의 종류나 양, 처리시간 및 비용 등을 감안하여 적절히 결정하면 좋지만, 일반적으로, 1 내지 1000ppm으로 하면 좋고, 10 내지 100ppm으로 하는 것이 바람직하다.
- <141> 흡착제로서 이산화타이타늄을 이용하는 경우에는, 그 첨가량이 많을수록, 난분해성 물질의 흡착량도 늘지만, 비용은 높아진다. 그 때문에, 이산화타이타늄의 첨가량은, 비용 등을 감안하여 적절히 선택해야 하며, 통상 1 내지 100,000ppm의 범위내로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 1,000ppm의 범위내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <142> 또한, 흡착효율 및 분해효율을 높이기 위해서는, 비표면적이 큰 흡착제를 이용하는 것이 바람직하다. 예컨대, 이산화타이타늄이면, X선 입경이 7nm 정도의 것이 바람직하다.
- <143> 또한, 난분해성 물질 함유수에 대한 흡착제의 접촉시간은, 길면 긴 쪽이 흡착효율은 향상되지만, 처리조의 크기 등을 고려하여 적절히 결정하면 좋고, 예컨대 1 내지 2시간 정도로 하는 것이 바람직하다.
- <144> (C) 막 여과 처리공정
- <145> 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 통과시키지 않지만, 염은 통과시키는 여과막을 이용하여, 염을 포함하지만 난분해성 물질을 실질적으로 포함하지 않는 투과액을 분리하고, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제의 농도가 높아진 물을 얻는 공정이다. 이 공정에 의해 염의 제거를 행할 수 있다.

- <146> 막 여과 처리에 있어서 사용되는 막의 종류로서는, 상기 분리성능을 갖는 것이면 특별히 제한은 없지만, 양호한 분리성능, 간편성 등의 점에서, 예컨대 한외 여과막(UF막), 나노필터막(NF막), 정밀 여과막(MF막), 역 침투막(RO막) 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- <147> 그 중에서도, 한외 여과막을 사용하는 것이, 다이옥신류 등을 흡착하고 있는 미세한 흡착제나 물에 불용인 다이옥신 등의 미세입자를 충분히 제거할 수 있는 것과 더불어 조작성, 경제성도 양호하다.
- <148> 한외 여과막(UF막)으로서는, 다공막, 비대칭막, 복합막 등을 들 수 있고, 한외 여과막(UF막)의 구성재료로서는, 아세트산셀룰로오스계, 폴리아크릴로나이트릴계, 폴리설펜계, 폴리에터설펜계 등의 수지재료 및 세라믹막, 다이아믹막 등의 무기재료를 들 수 있다.
- <149> 또한, 막 모듈은, 평막형, 중공사형, 스파이럴형, 원통형, 주름형 등의 형식의 것을 적절히 채용할 수 있다.
- <150> 그리고, 한외 여과막의 분획 분자량으로서는, 특별히 제한은 없지만, 3000 내지 150000 정도의 것을 사용하면 바람직하다.
- <151> 정밀 여과막(MF막)으로서는, 다공막, 비대칭막, 조사 예칭막, 이온 교환막을 들 수 있고, 정밀 여과막(MF막)의 구성재료로서는, 셀룰로오스에스터계, 폴리아크릴로나이트릴계, 폴리설펜계, 폴리에터설펜계 등의 수지재료 및 세라믹막, 금속막 등의 무기재료를 들 수 있다. 또한, 형식으로서는, 평막, 필터 카트리지, 처리 카트리지, 버그 필터 등을 요구에 따라 선택하면 바람직하다.
- <152> 정밀 여과막의 구멍(세공)의 크기는, 예컨대 흡착 처리에 의해 사용되는 흡착제의 입경에 의해 적절히 결정하면 바람직하지만, 0.01 내지 1 μ m 정도로 하면 바람직하다.
- <153> 한편, 역 침투막(RO막) 및 나노필터막(NF막)에 관해서는 전술의 (A) 막 농축 처리공정에서 설명한 바와 같다.
- <154> (G) 역세정 공정
- <155> 상기 (C)공정에서 이용한 여과막을 역세정하고, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 여과막으로부터 유리시키는 공정이다. 상기 (C)공정에서, 한외 여과막을 이용하는 경우에 있어서, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제(특히 흡착제로서 이산화타이타늄을 이용한 경우)가 한외 여과막의 막힘의 원인이 된다. 그 때문에, 상기 여과막의 여과능력의 저하를 방지하기 위해, 및 순환처리를 가능하게 하기 위해, 정기적으로 역세정을 행하는 것이 바람직하다. 역세정의 빈도는 적절히 선택하면 좋지만, 예컨대 30 내지 120분에 1회, 1 내지 10분간 정도가 바람직하다. 또한, 이러한 역세정을 행하는데 있어서, 역세정을 행하는 물(역세정수)로서는, 고형물을 포함하지 않는 청정한 물이면 특별히 제한되지 않고, 상기 (A) 막 농축 처리공정에서 얻은 투과액, (C) 막 여과 처리공정에서 수득된 투과액, 또는 후술하는 (L) 2단 여과 처리공정에서 수득된 투과액을 이용하면 경제적이어서 좋다. 특히 바람직한 것은 염 농도가 낮은 (A) 막 농축 처리공정에서 얻은 투과액이다.
- <156> 그리고, 이 역세정수에 대해서는, 세정을 위해 차아염소산나트륨, 시트르산 등의 세정제를 첨가하는 것이 바람직하고, 이러한 세정제의 첨가량으로서는, 역세정후의 잔류 유효염소 농도가 1 내지 100mg/L의 범위내가 되도록 첨가하면 좋다.
- <157> 한편, 후단에 있어서의 난분해성 물질의 분해효율을 향상시키기 위해, 후술하는 (D) 난분해성 물질 분해공정으로 이송하는 물은, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 선별한 역세정 배수만으로 하는 것이 바람직하고, 또는 필요에 따라 (A) 막 농축 처리공정에서 수득된 난분해성 물질 농축물을 (D) 난분해성 물질 분해공정으로 이송할 수도 있다.
- <158> 순환처리를 행하는 경우에는 응집제를 첨가하는 것은 부적당하지만, 흡착제의 전부 또는 일부를 산업 폐기물로서 폐기하는 경우에는, 응집제를 첨가할 수도 있다.
- <159> 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 포함하는 액에, 필요에 따라 응집제를 첨가하여, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제의 응집·분리를 촉진할 수도 있다. 보다 구체적으로는, 상기 (C)공정에서 농축된 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 포함하는 액 또는 상기 (G)공정에서 수득된 역세정 배수에 응집제를 첨가함으로써 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 더욱 응집시켜 난분해성 물질을 포함하는 응집물을 얻을 수 있다. 응집물은, 일반적으로 침강하는 것(침강물)이지만, 액면에 부상하여 모이는 것(부유물)이더라도 좋다.
- <160> 한편, 난분해성 물질을 포함하는 응집물을 분리하여 얻어지는 액체(통상은 상청액)은, 본 발명의 처리방법에 있어서의 어느 쪽의 공정으로도 반송할 수 있다. 또한, 난분해성 물질 농도가 배출기준치 이하이면, 방류할 수도

있다.

- <161> 응집제의 첨가는, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제가 미세하며, 고체 액체 분리에 시간이 필요한 경우에, 이것을 단축하기 위해, 및 이것에 이어서 (D) 난분해성 물질 분해공정에서의 난분해성 물질의 분해효율을 높이기 위해 행한다. 단, 응집제를 이용하는 경우에는, 폐기물이 생기게 되어, 배수의 순환처리를 행하기 어렵게 되기 때문에, 사용량은 최소한으로 하여야 한다.
- <162> 응집제로서는, 무기계 응집제, 유기계 응집제 중 어느 하나를 단독으로, 또는 양자를 조합시켜 사용할 수 있다. 무기계 응집제의 예로서는, 황산알루미늄, 염화제2철, 황산제1철, 폴리염화알루미늄, 제올라이트계 등을 들 수 있다.
- <163> 유기계 응집제의 예로서는, 폴리아크릴산나트륨, 아크릴산나트륨과 아크릴아마이드의 공중합체 등의 각종 음이온계 고분자 응집제나 양이온계 고분자 응집제 등 및 혼합제로서 브리오조아(bryozoa), 규산염 중합체 등을 들 수 있다.
- <164> 응집제는, (D) 난분해성 물질 분해공정에서 악영향을 미치지 않는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 소량이며, 부피밀도가 높은 응집물이 얻어지는 무기물이 주성분인 것이 바람직하다.
- <165> 응집제의 첨가량은, 흡착제와 마찬가지로 응집제의 종류, 흡착성능 및 비용 등을 감안하여 적절히 결정하면 바람직하지만, 일반적으로 1 내지 10,000ppm으로 하면 좋고, 10 내지 1,000ppm으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 응집제의 첨가량은, 최종적인 배출고체의 양을 될 수 있는 한 적게 하는 것을 고려하면, 과잉으로 되지 않는 정도인 것이 바람직하고, 비용 삭감을 위해서는, 응집제는 이용하지 않는 것이 바람직하다.
- <166> (H) 고체 액체 분리공정
- <167> 후술하는 (D-2) 화학분해 공정을 설치하는 경우에, 상기 공정 (C)에서 농축되고, 경우에 따라서는 (D-1) 광분해 공정을 거친 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 고체 액체 분리하고, 얻어지는 슬러리에 산화제를 반응시킴으로써, 화학분해효율을 높이기 위해 필요에 따라 설치되는 공정이다.
- <168> 고체 액체 분리의 수단으로서, 특별히 제한은 없고, 공지된 고체 액체 분리수단을 이용할 수 있고, 예컨대 고풍물을 침강시키거나, 원심분리, 액체 사이클론, 필터 프레스 등을 들 수 있다.
- <169> (D) 난분해성 물질 분해공정
- <170> 흡착제에 흡착되거나, 농축된 난분해성 물질 함유수 중에 유리하여 존재하는 난분해성 물질을 무해화하기 위한 공정이다.
- <171> (D) 난분해성 물질 분해공정은, (D-1) 자외선을 조사하여 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하는 공정(광분해 공정), 및/또는 (D-2) 상기 농축된 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을, 상기 흡착제로부터의 탈착조작을 행하는 일없이 과산화물에 의해 화학분해하는 공정(화학분해 공정)에 의해서 행하는 것이 바람직하다. 난분해성 물질의 무해화는, (D-1) 광분해 공정 또는 (D-2) 화학분해의 어느 한 쪽만이라도 좋지만, 양자를 조합시키는 것이, 보다 안정하게 배출기준치 이하까지 난분해성 물질을 분해할 수 있음으로 바람직하다.
- <172> (D-1) 광분해 공정
- <173> 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 함유하는 물에, 자외선을 조사하여 난분해성 물질을 분해하는 공정이다. (D-1) 광분해 공정은, 도 4에 나타낸 바와 같이 단독으로, 또는 도 3에 나타낸 바와 같이, (D-2) 화학분해 공정과 조합하여 설치할 수 있다. 즉, 흡착제에 흡착되어 있지 않은, 수중의 난분해성 물질 및 흡착제에 흡착되어 있는 난분해성 물질의 일부를 분해한다. 이 공정을 설치함으로써, 처리후의 배출수 중에 포함되는 난분해성 물질을 배출기준치 이하의 저농도까지 저감할 수 있다.
- <174> 더욱이 이 공정에서는, 본 발명에서 이용되는 흡착제가, 이산화타이타늄인 경우, 광조사(바람직하게는 250 내지 380nm)를 행함으로써, 수중의 난분해성 물질이 보다 효율적으로 광분해된다. 광분해는 장시간 행할수록 분해효율은 높아진다. 예컨대, 이산화타이타늄 20ppm 첨가, 30분간 자외선(254nm) 조사한 경우, 60 내지 70% 정도의 다이옥신류의 분해효율이 얻어진다.
- <175> 광분해 공정에서 이용되는 광으로서, 자외선이 바람직하지만, 저압 수은램프, 중압 수은램프, 고압 수은램프, 엑시머 레이저, 자연광, 형광등 등의 광원을 이용할 수도 있다.
- <176> (D-2) 화학분해 공정

- <177> 상기 공정 (C)에서 농축된 난분해성 물질을 흡착한 흡착제, 공정 (D-1)에서 처리된 흡착제, 또는 공정 (H)에서 고체 액체 분리하여 수득된 고체(침강물 또는 부유물)에 과산화물을 첨가하여 난분해성 물질을 화학분해하는 공정이다. 그리고, 화학분해를 행할 때, 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을, 흡착제로부터 탈착조작을 행하는 일 없이, 난분해성 물질에 대하여 과산화물을 반응시킴으로써, 난분해성 물질을 외부로 비산시키는 일 없이 분해처리하여, 무해화할 수 있다.
- <178> 공정 (D-2)에서 행하는 화학분해란, 일반의 화학적 수법에 의해 분해하는 것을 말하고, 예컨대 산화 분해 또는 유리 라디칼에 의한 분해를 들 수 있다.
- <179> 여기서, 난분해성 물질을 화학분해하는 과산화물은, 그대로의 화합물의 형태로 난분해성 물질과 반응할 수도 있고, 수중에서 변화된 화합물, 이온, 라디칼 등 의 형태로 난분해성 물질과 반응할 수도 있다.
- <180> 본 공정에서 사용되는 과산화물로서는, 과망간산염, 과황산염, 과산화나트륨, 과산화바륨, 과산화아연, 과산화카드뮴, 과산화칼륨, 과산화칼슘, 과산화크로뮴 등의 각종 금속염, 과산화수소, 오존 및 금속촉매와 수소 공급체의 병용계 등을 들 수 있다.
- <181> 그 중에서도 바람직한 산화제로서 사용되는 과산화물은, 과망간산염 및 과황산염이다.
- <182> 과망간산염으로서, 과망간산아연, 과망간산카드뮴, 과망간산칼륨, 과망간산칼슘, 과망간산은, 과망간산스트론튬, 과망간산세슘, 과망간산나트륨, 과망간산바륨, 과망간산마그네슘, 과망간산리튬, 과망간산루비듐 등을 들 수 있다.
- <183> 또한, 과황산염으로서, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산수소칼륨, 과황산납 및 과황산루비듐 등을 들 수 있지만, 산화제로서는, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨 등의 과황산염이 특히 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다. 또한, 그 사용량은, 흡착제에 흡착된 난분해성 물질의 물수를 기준으로 하여, 100배물 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10^4 내지 10^{12} 배물, 더욱 바람직하게는 10^7 내지 10^{10} 배물의 범위로 선정된다. 과산화물의 사용량이 난분해성 물질에 대하여 100배물 이상이면, 난분해성 물질 함유수 중의 난분해성 물질 농도가 변동한 경우에 있어서도, 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 산업 폐기물의 배출기준치(3,000pg-TEQ/g) 이하까지 안정하게 화학분해할 수 있다.
- <184> 첨가방법은 반응개시때에 일괄해서 첨가할 수도 있고, 일정시간 간격마다 분할하여 차차 첨가할 수도 있다.
- <185> 구체적으로는, 과산화물의 첨가량은, 난분해성 물질 함유수 중의 난분해성 유기 화합물의 종류나 그 농도, 및 공존물질의 종류나 그 농도에 의해 적절히 결정하면 좋지만, 난분해성 물질 함유수가 용액상인 경우에는, 100 내지 100,000ppm인 것이 바람직하고, 1000 내지 50,000ppm인 것이 특히 바람직하다. 한편, 난분해성 물질 함유수가 고형물인 경우에는, 난분해성 물질 함유물에 대하여 0.01 내지 100질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 20질량%로 하는 것이 특히 바람직하다.
- <186> 과산화물의 첨가량은, 처리대상인 물의 pH에 따라서 다르지만, 반응만을 촉진하는 경우는, 과황산의 산화력을 고려하여 첨가하면 좋다.
- <187> 또한, 과산화물에 의한 분해를 촉진시키기 위해 과산화물은, 수중에서 용해되어 있는 상태로 난분해성 물질과 반응시키는 것이 바람직하고, 또한 다른 산화제, 예컨대 과산화수소나 오존을 공존시키더라도 좋다.
- <188> 또한, 이 분해반응을 보다 효과적으로 하기 위해서, 이 반응계에 유기용제를 적절량 첨가할 수 있다. 이러한 유기용매로서는, 탄소수 2 내지 12의 탄화수소류, 예컨대, n-헥세인, 톨루엔, 자일렌, 메틸프탈렌 등이 적합하게 사용된다. 또한, 퍼옥소황산과 같은 산을 생성시켜 반응시키기 위해 황산과 같은 산을 가하더라도 좋다.
- <189> 과황산염은 가열에 의해 분해되어, 중황산이온 라디칼, 황산이온 라디칼이나 하이드록시 라디칼이 발생하여, 이 라디칼이 다이옥신 등의 난분해성 물질을 분해하지만, 상기 라디칼은 단시간에 전자를 방출하기 때문에, 분해효율을 높이기 위해, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 슬러리 형상으로 하여, 교반하는 것이 바람직하다. 이 교반은 격렬할수록 라디칼과 난분해성 물질이 접촉하는 확률이 높아지기 때문에 유리하지만, 교반에는 한도가 있고, 분해용기의 용량이나 슬러리의 점도 등에 의해 경제적으로 현저하고 불리하지 않는 범위에서 격하게 행하는 것이 바람직하다.
- <190> 또한, 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 과산화물에 의해 화학분해하는 반응온도는, 실온으로부터 100℃까지가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 40℃ 내지 100℃이다. 40℃ 미만에서는 분해에 요하는 시간이 길게 걸리는 경

우가 있다.

- <191> 화학분해 처리온도는 높을수록 분해속도는 높아지지만, 물의 비등온도(염 농도가 높아지면 100℃보다 높아진다) 이상으로 분해처리하고자 하면 압력용기를 필요로 하기 때문에, 비등온도 이하의 대기압하에서 분해처리하는 것이 바람직하다. 한편, 비등온도 이상의 대기압하에서 분해처리를 행하는 경우, 수분의 증발과 함께, 다이옥신 등의 난분해성 물질도 온도가 높아질수록 증발하기 때문에, 2차 오염 방지의 관점에서, 폐가스 처리설비를 설치하는 것이 필요하게 된다.
- <192> 본 발명에 있어서는, 가열하는 경우, 가열방식으로서는 특별히 제한은 없고, 전열식, 가열수 공급식, 증기 흡입식, 보일러식 등 어느 것이나 이용할 수 있지만, 가열수 공급식의 경우에는, 수분량이 많아지지 않도록 주의가 필요하다. 수분량이 많아지면, 반응을 위한 과황산염 농도가 저하된다. 화학분해 처리시간에 관해서는, 처리 온도나 그 밖의 조건 등에 따라 좌우되고, 일률적으로 정할 수는 없지만, 통상 10분 내지 500시간 정도이다.
- <193> (E) 흡착제 반송공정
- <194> 난분해성 물질 분해후의 흡착제(재생 흡착제)를 (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 공정이다. 본 공정을 설치함으로써, 흡착제를 재이용하는 것이 가능해지고, 동시에 폐기물을 발생시키는 일없이 순환식 처리가 실현된다.
- <195> (B) 흡착 처리공정으로 반송하는 재생 흡착제는, 공정 (B)로 반송하기 전에 고체 액체 분리를 행하는 것이 바람직하다. 고체 액체 분리를 행함으로써, 재생 흡착제와 함께 공정 (B)로 보내지는 수분량을 저감할 수 있다. 한편, 상기 (D-2) 화학분해 공정 전에 상기 (H) 고체 액체 분리공정을 설치하는 경우에는, 난분해성 물질 분해 처리 전에 이미 수분량을 저감하여 놓기 때문에, 공정 (E)에 있어서 재차 고체 액체 분리를 행하는 일없이 공정 (B)로 반송하여도 좋다.
- <196> 고체 액체 분리의 수단으로서, 특별히 제한은 없고, 공지된 고체 액체 분리수단을 이용할 수 있고, 예컨대 고품물을 자연 침강시키거나, 원심분리, 액체 사이클론, 필터 프레스, 막 분리 등을 들 수 있고, 바람직하게는 막 분리이다. 프로세스 경제성에 비추어 분리 단위조작을 선정하면 좋다.
- <197> 막 분리를 이용하는 경우에는, 난분해성 물질을 분해처리한 후의 흡착제를 포함하는 물을 막 여과 처리하여 투과액을 분리하고, 여과막을 역세정하여 여과막으로부터 얻은 유리된 흡착제(재생 흡착제)를 함유하는 역세정 배수를 상기 (B) 흡착 처리공정으로 반송한다.
- <198> 본 공정에 이용되는 여과막은, 목적으로 하는 흡착제의 입자를 분리할 수 있는 것이면 좋다. 한편, 화학분해후의 흡착제를 함유하는 물은, pH가 1 이하가 되는 것도 있기 때문에, 그 pH에 따라서 여과막을 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 본 공정에 이용되는 여과막으로서, 예컨대 한외 여과막(UF막), 정밀 여과막(MF막) 등을 들 수 있다.
- <199> 또한, 화학분해를 거친 난분해성 물질을 흡착하고 있던 흡착제는, 화학분해 후, 난분해성 물질의 함유량이 배출기준치(3,000pg-TEQ/g) 이하인 것을 확인하여, 통상의 산업 폐기물과 마찬가지로 폐기할 수도 있다. (D) 난분해성 물질 분해처리후의 흡착제는, 그 전량을 공정 (B)에 반송하지 않고서 일부를 폐기할 수도 있다. 또한, 반송된 재생 흡착제만을 공정 (B)에서 사용하여도 좋지만, 새로운 흡착제와 함께 공정 (B)에서 사용하여도 좋다. 새로운 흡착제와 재생 흡착제의 비율은, 필요에 따라 결정하면 좋다.
- <200> 폐기하는 흡착제를 포함하는 고품 폐기물은, 공정 (E)에서의 고체 액체 분리 후, 흡착제를 공정 (B)로 이송하는 과정에서 취출하고, 폐기하면 바람직하다.
- <201> 본 공정에 따라, 난분해성 물질의 흡착에 한번 사용한 흡착제를, 즉시 폐기하는 일없이, 흡착제로서의 성능의 저하를 초래할 때까지 반복하여 사용하는 것도 가능하고, 온 사이트, 클로즈드 시스템으로서 배수를 순환처리하는 것이 가능하고, 매우 안전성이 높고, 또한 경제적이다. 또한, 이 난분해성 물질의 흡착제를 최종적으로 폐기하는 경우에 있어서도, 난분해성 물질의 잔존량을 충분히 저감하여 폐기처분할 수 있기 때문에, 자연 환경에 악영향을 미치는 일이 없다.
- <202> (J) 투과액 중화처리공정
- <203> 상기 공정 (E)에 있어서 재생 흡착제로부터 분리된 투과액을 중화하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다. 상기 공정 (E)에서 분리된 투과액은, 상기 (D-2) 화학분해 공정에서 이용된 산화제 때문에, pH가 1 이하가 되는 경우가 있고, 이 투과액을 그대로 배출하면, 환경에 악영향을 줄 가능성이 있기 때문에, 중화처리를 행하는 것이다.

- <204> 투과액의 중화에 이용되는 중화제로서는, 환경에 악영향을 주지 않는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예컨대 수산화나트륨 수용액 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- <205> 한편, 본 공정은, (D-1) 광분해 공정만으로, (D-2) 화학분해 공정을 설치하지 않은 경우에는 통상 필요없다.
- <206> (K) 재생 흡착제 pH 조정공정
- <207> 상기 공정 (E)에서 얻어지는 재생 흡착제를 함유하는 역세정 배수는, 상기 분리되는 투과액과 마찬가지로, pH가 낮게 되는 경우가 있기 때문에, 이것을 본 공정에 의해 pH 조정(중화)하고, 순환처리에 있어서 pH가 누적적으로 저하되는 것을 방지하기 위해 필요에 따라 설치되는 공정이다.
- <208> 본 공정에서 이용되는 pH 조정제는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 수산화나트륨 수용액 등이 바람직하다.
- <209> 한편, 본 공정도, (D-1) 광분해 공정만으로, (D-2) 화학분해 공정을 설치하지 않은 경우에는 통상 필요없다.
- <210> (L) 2단 막 여과 처리공정
- <211> 상기 각 공정에서 생긴 투과액 중의 난분해성 물질을 재차 막 여과 처리함으로써 난분해성 물질 함유수 중의 난분해성 물질 농도가 변동한 경우에도, 안정하게 배출기준치 이하까지 난분해성 물질 농도를 저감하여 배출(방류)하기 위해서, 필요에 따라 설치되는 공정이다.
- <212> 본 공정에 이용되는 여과막으로서는, 나노필터막(NF막)이 바람직하다.
- <213> 본 공정에서 수득된 투과액은, 배출기준치 이하이면, 배출수로서 방류할 수도 있고, 상기 (G) 역세정 공정에서 이용되는 역세정수로서 이용할 수도 있다.
- <214> 본 공정에서 투과액을 분리한 후의 여집물은 상기 (B) 흡착 처리공정으로 보내고, 재차 (D) 난분해성 물질 분해 공정에서 처리되는 것이 바람직하다.
- <215> 다음으로, 본 발명의 제 2 태양인 난분해성 물질 함유수의 처리장치(이하, 본 발명의 장치라고 함)는,
- <216> 난분해성 물질 함유수에 흡착제를 첨가하기 위한 흡착제 첨가부,
- <217> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,
- <218> 상기 흡착제에 흡착된 상기 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부를 갖는 것을 특징으로 한다.
- <219> 상기 각 부는, 1 또는 2 이상 설치되어 있더라도 좋다. 상기 각 부의 어느 하나가 2 이상 설치되어 있음으로써, 난분해성 물질 함유수 중의 난분해성 물질의 농도가 변동한 경우에도 안정하게 난분해성 물질을 분해 또는 제거할 수 있다.
- <220> 본 발명의 장치의 바람직한 실시태양은,
- <221> 난분해성 물질 함유수 중에 포함되는 휘발성 물질을 제거하기 위한 휘발성 물질 제거부,
- <222> 난분해성 물질 함유수에, 상기 난분해성 물질 함유수 중의 유리염소를 중화하는 환원성 물질을 투입하기 위한 환원성 물질 투입부,
- <223> 난분해성 물질 함유수로부터, 역 침투막(RO막) 또는 나노필터막(NF막)을 이용하여 투과액을 분리하여, 난분해성 물질을 농축하기 위한 막 농축 처리부,
- <224> 상기 농축된 난분해성 물질에 흡착제를 첨가하여, 난분해성 물질을 흡착제에 흡착시키기 위한 흡착제 첨가부,
- <225> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하여, 상기 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 농축하기 위한 막 여과 처리부,
- <226> 상기 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 분해하기 위한 난분해성 물질 분해부, 및
- <227> 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 상기 난분해성 물질 분해후의 흡착제를, 상기 흡착제 첨가부로 반송하기 위한 흡착제 반송부를 갖춘다.
- <228> 이하, 본 발명의 장치의 바람직한 실시 형태의 일례에 관하여, 난분해성 물질 함유수의 처리의 전체 흐름을 도 5 및 도 6을 이용하여 설명한다. 도 5는, (D-1) 광분해 공정과 (D-2) 화학분해 공정을 조합한 장치의 일례를 나타내고, 도 6은, (D-1) 광분해 공정만을 채용한 장치의 일례를 나타낸다.

- <229> 도 5는, 광분해와 화학분해를 조합시킨 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 1태양을 실시하기 위한 처리장치(1)의 모식도이다. 도 5에 나타내어지는 처리장치(1)는, 막 농축 처리부(20), 흡착제 첨가부(30), 막 여과 처리부(40), 광분해 처리부(50), 고체 액체 분리부(70), 화학분해 처리부(80), 흡착제 반송부(90)를 기본 구성으로 한다. 도 5에는, 또한 필요에 따라 설치하는 환원성 물질 투입부(10), 프리필터(13), 휘발성 물질 제거부(130), 산 중화부(100), 재생 흡착제 pH 조정부(110), 2단 막 여과 처리부(120)가 기재되어 있다.
- <230> [환원성 물질 투입부(10)]
- <231> 다이옥신류 등의 난분해성 물질 함유수는 투입탱크(11)로 투입된다. 이 투입탱크(11)에는, 도시하지 않은 펌프를 통해서 환원성 물질 공급부(12)에 의해 중아황산나트륨이 첨가됨으로써, 원수 중의 유리염소가 중화된다. 또한, 투입탱크(11)내에서 원수와 중아황산나트륨은 교반수단에 의해 혼합되고, 또한 원수의 잔류 유리염소 농도는 도시하지 않은 염소 농도계에 의해 측정된다.
- <232> [휘발성 물질 제거부(130)]
- <233> 난분해성 물질 함유수 중의 휘발성 물질을 제거한다. 휘발성 물질의 제거수단으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 증류, 증발, 불활성 가스에 의한 버블링 등을 들 수 있다.
- <234> 난분해성 물질 함유수로부터 제거되는 휘발성 물질은, 도시하지 않은 활성탄 등의 흡착제에 흡착시켜, 상기 흡착제를 유해물질이 분해되는 온도로 소각하는 것이 바람직하다.
- <235> [프리필터(13)]
- <236> 필요에 따라 중아황산나트륨에 의해 중화된 난분해성 물질 함유수는 프리필터(13)를 통과함으로써 현탁 물질을 제거할 수 있다.
- <237> 프리필터에 이용되는 여과막의 재료로서는, 예컨대 폴리프로필렌 등을 들 수 있다.
- <238> 프리필터에 포착된 고형분은 난분해성 물질의 함유량이 배출기준치(3000pg-TEQ/g) 이하이면 외부로 배출할 수 있다. 그렇지 않은 경우에는, 프리필터의 역세정을 행하고, 역세정 배수를 본 프로세스내의 적당한 공정, 바람직하게는 광분해 탱크(51), 또는 고체 액체 분해조(71)에 도입하면 좋다.
- <239> [막 농축 처리부(20)]
- <240> 프리필터(13)를 통과한 물은, 도시하지 않은 펌프를 통해서 역 침투막(22)으로 보내어지고, 상기 역 침투막(22)에서 막처리된다. 그리고, 상기 역 침투막(22)을 통과한 투과액과 막을 통과하지 않은 액분(농축물)으로 나누어지게 된다.
- <241> 이 중, 역 침투막(22)을 통과한 투과액은, 난분해성 물질의 함유량이 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하이면, 외부로 배출할 수 있다. 또한, 후술하는 막 여과 처리부(40)의 역세정수 탱크(42)에 축적하여, 한외 여과막(41)을 세정하기 위한 역세정수로서 사용할 수 있다.
- <242> 또한, 도 5에 나타내어지는 바와 같이, 역 침투막(22)을 통과하지 않은 액분(농축물)에 관해서는, 프리필터(13)를 통과한 후의 난분해성 물질 함유수에 혼합하도록 하여, 제차 역 침투막 처리를 행하더라도 좋다.
- <243> 이렇게 하여, 농축물은 수회 재송되지만, 이것에 의해서도 역 침투막(22)을 통과하지 않은 농축물은 흡착제 첨가부(30)에 설치되는 처리 탱크(31)로 보내어지게 된다.
- <244> [흡착제 첨가부(30)]
- <245> 흡착제 첨가부(30)에 있어서는, 처리 탱크(31)로 보내어진 액분(농축물)에 대하여, 흡착제 공급부(32)로부터 도시하지 않은 피더를 통해서 보내져오는 흡착제가 첨가된다. 처리 탱크(31)내에서는, 농축물의 액분과 흡착제는 교반수단에 의해서 혼합됨으로써, 액분 중에 잔존하고 있는 난분해성 물질이, 첨가된 흡착제에 효율적으로 흡착되게 된다.
- <246> 또한, 흡착제로서 이산화타이타늄을 이용한 경우, 액분 중의 난분해성 물질을 흡착제에 흡착시키는 것과 동시에, UV 램프에 의해 자외선 조사하여, 난분해성 물질을 광분해할 수도 있다. 이 때, 흡착제인 이산화타이타늄이 광촉매로서 기능하여, 난분해성 물질의 광분해를 촉진한다.
- <247> [막 여과 처리부(40)]
- <248> 흡착제가 첨가된 액분(농축물)은, 막 여과 처리부(40)에서, 도시하지 않은 펌프를 통해서 한외 여과막(41)에 의

해 막 여과 처리가 실시된다. 또한, 한외 여과막(41)에 의한 막 여과 처리를 행하는 경우에는, 상기 여과막(41)의 역세정을 행하도록 하면, 여과능력의 저하를 방지할 수 있는 한편, 이러한 역세정을 행함에 있어서는, 도 5에 나타난 바와 같이, 막 농축 처리부(20)에서 역 침투막(22)을 통과한 투과액을, 역세정을 행하는 물(역세정수)로서 사용할 수 있다.

- <249> 그리고, 이 역세정수에 대해서는, 역세정수 탱크(42)로부터 도시하지 않은 펌프를 통해서, 세정제 공급부(43)로부터 차아염소산나트륨이나 시트르산 등을 첨가할 수도 있다.
- <250> 한외 여과막(41)에 의한 막 여과 처리에 의해, 흡착제가 첨가된 난분해성 물질 함유수의 액분은 투과액과 농축물(역세정액)로 나누어진다. 이 중, 투과액은 난분해성 물질의 함유량이 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하이면, 배출수로서 외부로 배출할 수도 있고, 역세정수로서 재이용할 수도 있다.
- <251> [자외선 조사부(50)]
- <252> 자외선 조사부(50)에서는, 막 여과 처리부(40)에 있어서의 한외 여과막(41)을 통과하지 않은 농축물(역세정 배수)을 광분해 탱크(51)로 송출하고, 교반수단에 의해 교반하면서, 자외선 램프(53)에 의해 자외선 조사하고, 난분해성 물질을 분해할 수도 있다. 이 자외선 조사부(50)에 있어서는, 자외선에 의한 광분해의 촉진을 위해, 촉진제 공급부(52)로부터 도시하지 않은 펌프를 통해서 과산화수소수를 첨가하도록 할 수도 있다.
- <253> 한편, 본 발명에 있어서, 광분해를 행하기 위해서는, 흡착제 첨가부(30)에 있어서 첨가되는 흡착제가 광촉매로서 기능하는 이산화타이타늄인 것이 바람직하다. 이산화타이타늄을 이용함으로써, 분해능이 높은 광분해 처리가 실시되게 된다.
- <254> [고체 액체 분리부(70)]
- <255> 고체 액체 분리부(70)에서는, 흡착제에 흡착된 난분해성 물질을 고체 액체 분리조(71) 중에서 고체 액체 분리한다. 고체 액체 분리하는 수단으로서, 특별히 제한되지 않고, 공지된 어떠한 수단을 사용할 수도 있다. 예컨대, 침강, 연신분리, 액체 사이클론, 필터 프레스 등을 들 수 있다.
- <256> 광분해 처리후의 난분해성 물질을 흡착한 흡착제와 액분의 분리를 촉진하기 위해 응집제를 첨가할 수도 있다. 단, 응집제를 첨가한 경우에는, 고형의 폐기물을 발생시키기 때문에, 응집제의 첨가량은 적은 편이 좋다.
- <257> 응집제를 첨가하는 경우에는, 도시하지 않은 응집조에 보내어진 한외 여과막에 의해 농축되고, 필요에 따라 광분해 처리된 난분해성 물질을 함유하는 농축물(역세정수)에 대하여, 도시하지 않은 응집제 공급부로부터 도시하지 않은 피더를 통해서 보내져오는 응집제가 첨가된다. 도시하지 않은 응집조내에서는, 농축물(역세정수)의 액분과 응집제는 교반수단에 의해 혼합됨으로써, 액분 중에 잔존하고 있는, 흡착제에 흡착되어 있는 난분해성 물질이, 첨가된 응집제에 의해서 효율적으로 응집되어, 침강하기 쉽게 된다.
- <258> 고체 액체 분리조(71)가 침강조인 경우는 저부에서 굳어지지 않도록 도시하지 않은 교반수단을 설치하여, 1rpm 정도의 완만한 회전속도로 교반하는 것이 바람직하다.
- <259> 청정한 상청액은 흡착제 첨가부(30)의 처리 탱크(31)로 반송되거나, 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하이면 배출할 수 있다.
- <260> [화학 분해부(80)]
- <261> 화학 분해부(80)에서는, 분해조(81)로 보내어진, 상기 고체 액체 분리부(70)의 침강조(71)의 저부 취출구로부터 취출된 침강물(슬러리)에, 산화제 공급부(82)로부터 과산화물을 첨가하고, 교반수단에 의해 교반하여, 침강물(슬러리) 중의 난분해성 물질을 화학분해한다.
- <262> 화학분해 종료 후, 청정한 상청액은 흡착제 첨가부(30)의 처리 탱크(31)로 반송되거나, 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하이면 배출할 수 있다.
- <263> [흡착제 반송부(90)]
- <264> 흡착제 반송부(90)는, 난분해성 물질 분해후의 흡착제(재생 흡착제)를 리사이클하고, 시스템을 순환시키기 위해, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를 흡착제 첨가부로 반송한다.
- <265> 흡착제 첨가부로 반송하는 재생 흡착제를 포함하는 물의 양을 적게하기 위해 재생 흡착제를 포함하는 물을 고체 액체 분리하는 것이 바람직하다.

- <266> 난분해성 물질 분해후의 흡착제(재생 흡착제)를 포함하는 물의 액분을 제거하여 흡착제를 취출하는 수단은, 특별히 한정되지 않고, 고품물을 자연 침강시키거나, 원심분리, 액체 사이클론, 필터 프레스, 막 분리 등을 들 수 있고, 바람직하게는 막 분리이다. 바람직하게는, 도 5 및 도 6에 나타낸 바와 같이 여과막을 이용하여 투과액을 분리하고, 난분해성 물질 분해후의 흡착제를, 여과막을 역세정하여 여과막으로부터 유리시켜, 역세정 배수와 함께 흡착제 첨가부로 이송한다.
- <267> 여기서 이용되는 여과막으로서, 목적으로 하는 흡착제의 입자를 분리할 수 있는 것이면 좋다. 한편, 화학분해후의 흡착제를 함유하는 물은, pH가 1 이하가 되는 것도 있기 때문에, 그 pH에 따라 여과막을 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 여기서 이용되는 여과막으로서, 예컨대 한외 여과막(UF막), 정밀 여과막(MF막) 등을 들 수 있고, 한외 여과막(UF막)이 특히 바람직하다.
- <268> 한편, 화학분해를 행하는 경우에, 화학분해 전에 고체 액체 분리를 행하여, 난분해성 물질을 흡착한 흡착제를 포함하는 물의 양이 저감되어 있을 때는, 흡착제 반송부(90)에 있어서 고체 액체 분리를 행하지 않더라도 좋다.
- <269> 상기의 막 농축 처리부(20), 막 여과 처리부(40), 및 흡착제 반송부(90)에서 생기는 투과액에 관해서는, 상술한 바와 같이, 역세정수로서 이용하거나, 흡착조 등에 반송하는 외에, 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하이면 배출수로서 외부로 배출할 수 있다. 외부로의 배출이란, 통상 하천 등에 방류하는 것을 의미한다.
- <270> [산 중화부(100)]
- <271> 화학분해처리를 행하는 경우에는, 이용하는 산화제에 의해, 상기 흡착제 반송부(90)에 있어서 분리되는 투과액의 pH가 1 이하가 되는 경우가 있다. 그 때문에, 산 중화조(101)에 투과액을 넣고, 도시하지 않은 pH 측정장치에 의해 투과액의 pH를 측정하고, 필요에 따라, 알칼리 공급부(102)로부터 필요량의 알칼리를 공급하여, 투과액을 중화하고, 배출수로서 방류한다.
- <272> [재생 흡착제 pH 조정부(110)]
- <273> 상기 흡착제 반송부(90)에서, 투과액을 분리한 후의 흡착제를 포함하는 역세정 배수도 pH가 낮게 되는 경우가 있기 때문에, 이것을 조정한다. 역세정 배수를, pH 조정조(111)에 넣고, 도시하지 않은 pH 측정장치에 의해, 역세정 배수의 pH를 측정하고, 필요에 따라, 필요량의 pH 조정제를 pH 조정제 공급부(112)로부터 공급하여, 역세정 배수의 pH를 조정하고, pH 조정된 흡착제를 포함하는 역세정 배수를 상기 흡착조(31)로 반송한다.
- <274> [2단 막 여과 처리부(120)]
- <275> 원수 중의 난분해성 물질 농도가 변동한 경우, 배수 처리를 실시한 후의 배출수의 출구 농도도 이것에 연동하여 변동하고, 배출기준치를 넘는 농도로 난분해성 물질을 함유하는 배출수가 방류되어 버릴 가능성이 있다. 그러나, 배출수 중의 다이옥신 등의 난분해성 물질 농도를 측정하기 위해서는, 공정법으로 약 1개월, 간이법으로 약 2주간이 필요하고, 그동안, 배출수를 저류해 두는 것은 현실적으로 불가능하다.
- <276> 그래서, 본 발명에 있어서는, 원수 중의 난분해성 물질 농도가 변동한 경우에 있어서도, 배출수 중의 난분해성 물질 농도를 안정하게 배출기준치 이하로 하기 위해, 투과액에 대하여, 복수회의 막 여과 처리를 행하기 위해서, 각 공정에서 생긴 투과액을 막 여과 처리하는 2단 막 여과 처리부(120)를 설치하는 것이 바람직하다. 여기서 이용하는 여과막으로서, 나노필터막(NF막)이 바람직하다.
- <277> 본 발명자들의 실험에 의하면, 2회 이상의 막 여과 처리에 의해서, 투과액 중의 난분해성 물질 농도가, 안정하게 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하가 되는 것뿐만 아니라, 환경기준치(1pg-TEQ/L) 이하가 되는 것도 확인했다. 하기 표 1에 2회의 막 여과 처리를 행한 경우의, 투과액 중의 다이옥신의 농도 변화 및 다이옥신의 제거율(%)을 나타낸다.

표 1

제 1 막 여과 처리	다이옥신 농도 (pg-TEQ/L)	제 2 막 여과 처리	다이옥신 농도 (pg-TEQ/L)
역 침투막 투과수	2.13	역 침투막 투과수	≤1.0
한외 여과막 투과수	2.5	나노필터 투과수	≤1.0
한외 여과막 투과수+ 역 침투막 투과수	1.63	나노필터 투과수	≤1.0
한외 여과막 투과수+ 역 침투막 투과수+ TiO ₂ 20ppm 첨가	1.63	한외 여과막 투과수	≤1.0
한외 여과막 투과수	5.8	한외 여과막 투과수	≤1.0
한외 여과막 투과수+ TiO ₂ 20ppm 첨가 1시간 교반	5.8	한외 여과막 투과수	≤1.0

<278>

<279>

2단 막 여과 처리부(120)에서는, 상기 각 공정에서 생긴 투과액을, 나노필터막(NF막)(121)에서 막 여과하고, 투과액은 배출물로서 방류할 수 있다. 여집물은 흡착조(31)로 반송하는 것이 바람직하다.

<280>

한편, 광분해만을 이용하는 실시태양을 나타내는 도 6에서는, 상기 고체 액체 분리부(70), 산 중화부(100), 재생 흡착제 pH 조정부(110)를 설치할 필요는 없다.

실시예

<281>

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

<282>

실시예 1

<283>

실시예 1에 따른 배수 처리장치의 구성을 도 7에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.

<284>

(B) 흡착 처리공정

<285>

다이옥신류를 함유하는 오염수(다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L)를 체류시간 1시간의 흡착조에 넣고, 흡착제로서 규조토를 1000ppm이 되도록 첨가하고, 교반하여 다이옥신류를 규조토에 흡착시켰다.

<286>

(C) 막 여과 처리공정

<287>

이 흡착제가 섞인 오염수를 한외 여과막(중공사형, 분획 분자량 15만)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 규조토가 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여, 0.3MPa의 운전압으로 막 여과했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신류의 농도는 2.5pg-TEQ/L이며 배출기준치 이하(10pg-TEQ/L)였다. 한외 여과막 투과액량의 4배량의 역세정수량으로, 상기 한외 여과막을 1분간 역세정하고, 이 역세정 배수를 농축물로 하여, 다음 공정으로 처리했다.

<288>

(D-2) 화학분해 공정

<289>

이 규조토를 포함한 농축물의 슬러리에, 10질량%가 되도록 산화제로서 과황산나트륨을 첨가하고, 70℃에서 7시간 반응시킨 바, 스케일의 다이옥신류 농도는, 1000pg-TEQ/g이며 배출기준치(3000pg-TEQ/g) 이하였다.

<290>

(E) 흡착제 반송공정

<291>

이 분해물을 한외 여과막(모놀리스형, 분획 분자량 15만)으로 여과했다. 이 때의 투과액의 다이옥신류 농도는 8pg-TEQ/L이고 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다. 상기 한외 여과막을 (C) 막 여과 처리공정의 투과액으로 역세정하여 한외 여과막에 부착한 규조토를 유리시켰다. 이 역세정 배수를, 다이옥신류를 함유하는 오염수(처리원수, 다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L)와 함께 체류시간 1시간의 흡착조에 넣고, (B) 흡착 처리공정 및 (C) 막 여과 처리공정과 같은 조작을 반복 실시했다. 이 흡착제가 섞인 오염수를 한외 여과막(중공사형, 분획 분자량 15만)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 규조토가 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여, 0.3MPa의 운전압으로 막 여과 처리를 행했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신류 농도는 3.0pg-

TEQ/L이며, 당초와 거의 동등한 다이옥신류 제거성능이 재현될 수 있는 것을 확인했다.

<292> 실시예 2

<293> 실시예 2에 따른 배수 처리장치의 구성을 도 8에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.

<294> (B) 흡착 처리공정

<295> 다이옥신류를 함유하는 오염수(다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L)를 체류시간 1시간의 흡착조에 넣고, 흡착제로서 이산화타이타늄을 15ppm 첨가하여 교반 흡착시켰다.

<296> (C) 막 여과 처리공정

<297> 이 흡착제가 섞인 오염수를 한외 여과막(중공사형, 분획 분자량 15만)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 이산화타이타늄이 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여, 0.2MPa의 운전압으로 막 여과 처리했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신류 농도는 8pg-TEQ/L이며 배출기준치 이하(10pg-TEQ/L)였다. 한외 여과 투과액량의 4배량의 역세정수량으로, 한외 여과막을 1분간 역세정하고, 이 역세정 배수를 농축물로 했다.

<298> (D-1) 광분해 공정

<299> 이 농축물을 체류시간 24시간의 광분해조(D-1)로 이송하고, 자외선 조사(254nm)를 행했다. 조사후의 물과 이산화타이타늄 혼합물 중의 다이옥신 농도는 500pg-TEQ/L였다.

<300> (E) 흡착제 반송공정

<301> 광분해후의 물과 이산화타이타늄의 혼합물을 한외 여과막(중공사형, 1만 분획)으로 여과했다. 투과액은 4pg-TEQ/L이며 배출기준치 이하(10pg-TEQ/L)였다. (C) 막 여과 처리공정의 투과액으로 한외 여과막을 역세정하여, 한외 여과막에 부착한 이산화타이타늄을 유리하여 (B) 흡착 처리공정으로 이송했다. 이 역세정 배수를, 다이옥신류를 함유하는 오염수(처리원수, 다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L)와 함께 체류시간 1시간의 흡착조에 넣어, (B) 흡착 처리공정 및 (C) 막 여과 처리공정과 같은 조작을 반복했다. 이 흡착제가 섞인 오염수를 한외 여과막(중공사형, 분획 분자량 15만)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 이산화타이타늄이 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여, 0.2MPa의 운전압으로 막 여과 처리했다. 이 때의 투과액은 7.0pg-TEQ/L이며, 당초와 거의 동등한 다이옥신류 제거성능이 재현될 수 있는 것을 확인했다.

<302> 실시예 3

<303> 실시예 3에 따른 배수 처리장치의 구성을 도 9에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.

<304> (A) 막 농축 처리공정

<305> 다이옥신류를 함유하는 오염수(다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L)를 역 침투막(스파이럴형, NaCl 저지율 95질량%)로 여과했다. 이 역 침투막을 통과하지 않은 액분의 일부를, 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여 1MPa 이상의 운전압으로 여과하고, 원수량의 2/3를 투과액으로 했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신 농도는 1pg-TEQ/L이며 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다. 이 투과액은, (C) 막 여과 처리공정의 투과액과 합쳐, (E) 흡착제 반송공정의 역세정수로서, 또한 (C) 막 여과 처리공정의 역세정수로서 사용했다.

<306> (B) 흡착 처리공정

<307> (A)의 막 농축 처리 원수량의 1/3이 된 농축액을, 실시예 1과 같이, 체류시간 1시간의 흡착조에 넣고, 흡착제로서 활성백토를 2000ppm 첨가하여 교반 흡착시켰다.

<308> (C) 막 여과 처리공정

<309> 이 흡착제가 들어 간 오염수를, 한외 여과막(중공사형, 1만 분획)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 활성백토가 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여 0.3MPa의 운전압으로 막 여과 처리했다. 한외 여과막을 통과한 투과액 중의 다이옥신 농도는 1.8pg-TEQ/L이며 배출기준치 이하(10pg-TEQ/L)였다. 역 침투막 투과액과 한외 여과막 투과액을 합쳐서 배출수로 했다(다이옥신 농도는 1.3pg-TEQ/L). 한외 여과막에 부착한 고형분을 한외 여과막 투과액량의 4배량의 역세정수량으로 1분간 역세정하고, 이 역세정 배수를 농축물로 하여, 다음 공정으로 이송했다.

<310> (D-2) 화학분해 처리공정

- <311> 실시예 1과 마찬가지로, 이 활성백토를 포함한 농축물의 슬러리에 10질량%가 되도록 산화제로서 과황산나트륨을 첨가하고, 70℃에서 7시간 반응한 바, 스케일의 다이옥신 농도는 950pg-TEQ/g이며 배출기준치 이하(3000pg-TEQ/g)였다.
- <312> (E) 흡착제 반송공정
- <313> 이 분해물의 액부의 다이옥신류 농도는 15pg-TEQ/L이며, 이것을 한외 여과막(모노리스형, 분획 분자량 15만)으로 여과한 바, 투과액 중의 다이옥신류 농도는 3pg-TEQ/L이고 배출기준치 이하(10pg-TEQ/L)였다. (C) 막 여과 처리공정에서 수득된 투과액을 역세정수로 이용하여, 한외 여과막에 부착된 활성백토를 유리하여 (B) 흡착 처리 공정으로 이송했다. 반송된 활성백토를 재사용한 바, 당초와 거의 동등한 다이옥신류 제거성능이 재현될 수 있는 것을 확인했다.
- <314> 실시예 4
- <315> 실시예 4에 따른 배수 처리장치의 구성을 도 10에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.
- <316> (I) 휘발성 물질 제거공정, (F) 유리염소 중화공정, (M) 전여과 처리공정
- <317> 다이옥신류를 함유하는 오염수(처리원수, 다이옥신 농도 7000pg-TEQ/L, 휘발성 물질(HCl 300ppm), SS(부유 고형물) 100mg/L)에 대하여, 불활성 가스로서 질소가스를 3vvm 버블링하여 HCl을 제외하고(공정 (I)), 약제로서 중아황산나트륨을 유리염소의 3배량인 150mg/L이 되도록 교반 첨가했다(공정 (F)). 이것을 프리필터(관형 공극 직경 1μm)(M)에 통과시켰다(공정 (M)). (프리필터는, 차압이 생겼을 때에 적절히 역 침투막 투과액과 한외 여과막 투과액을 합친 액으로 차압이 되돌아갈 때까지 세정했다. 세정물은 화학 분해조로 이송하여 농축물로서 화학분해했다.)
- <318> (A) 막 농축 처리공정
- <319> 전처리후의 다이옥신류 함유수를, 역 침투막(중공사형, NaCl 저지율 95질량%)으로 여과했다. 이 역 침투막을 통과하지 않은 액분의 일부를, 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여 1MPa 이상의 운전압으로 여과 처리했다. 원수량의 2/3를 투과액으로 했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신류 농도는 1.3pg-TEQ/L이고 배출기준치 (10pg-TEQ/L) 이하였다.
- <320> (B) 흡착 처리공정
- <321> 원수량의 1/3이 된 농축물은, 실시예 1과 같이, 체류시간 1시간의 흡착조에 넣고, 흡착제로서 활성백토를 2000ppm 첨가하여 교반 흡착시켰다.
- <322> (C) 막 여과 처리공정
- <323> 이 활성백토가 들어 간 오염수의 농축물을, 한외 여과막(중공사형, 1만 분획)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 활성백토가 섞인 난분해성 물질을 포함하는 오염수에 첨가하여 0.1MPa의 운전압으로 막 여과 처리했다. 한외 여과막 투과액의 다이옥신 농도는 1.8pg-TEQ/L이며 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다. 역 침투막 투과액과 한외 여과막 투과액을 합친 것(다이옥신 농도는 1.4pg-TEQ/L)을, 한외 여과막의 역세정수로 이용하고, 한외 여과막에 부착된 고형분을 한외 여과막 투과액량의 4배량의 역세정수량으로 1분간 역세정하여, 이 역세정 배수를 농축물로 했다.
- <324> (D-2) 화학분해 공정
- <325> 실시예 1과 마찬가지로, 이 활성백토를 포함한 농축물의 슬러리에 3질량%(난분해성 물질의 100몰 이상)이 되도록 산화제로서 과황산나트륨을 첨가하고, 70℃에서 24시간, 그 후 또한 3질량%의 과황산나트륨을 첨가하여 24시간 반응시킨 바, 스케일의 다이옥신 농도는 350pg-TEQ/g이며 배출기준치(3000pg-TEQ/g) 이하였다.
- <326> (E) 흡착제 반송공정
- <327> 이 분해물의 액부의 다이옥신류 농도는 8pg-TEQ/L이며 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다. 화학분해처리후의 활성백토를 포함하는 물을 한외 여과막(모노리스형, 분획 분자량 15만)으로 여과했다. (A) 막 농축 처리공정으로부터의 투과액과 (C) 막 여과 처리공정에서의 투과액을 합쳐서 배출물로 했다. 역 침투막 투과액과 한외 여과막 투과액을 합친 액으로 한외 여과막을 역세정하고, 한외 여과막에 부착된 활성백토를 유리시켜 (B) 흡착 처리 공정으로 이송했다. 반송된 활성백토를 재사용한 바, 당초와 거의 동등한 다이옥신류 제거성능이 재현될 수 있는 것을 확인했다.

- <328> 실시예 5
- <329> 실시예 5에 따른 배수 처리장치의 구성을 도 11에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.
- <330> (I) 휘발성 물질 제거공정, (F) 염소 중화공정, (N) 처리전 pH 조정공정 및 (M) 전여과 공정
- <331> 다이옥신류를 함유하는 오염수(다이옥신 농도 6500pg-TEQ/L, 휘발성 물질(HCl 150ppm), SS 100mg/L)에 대하여, 불활성 가스로서 질소가스를 3vvm 버블링하여 HCl을 제거하고(공정 (I)), 약제로서 중아황산나트륨을 유리염소의 3배량인 150mg/L이 되도록 교반첨가했다(공정 (F)). pH가 4.5이기 때문에, pH조(N) 20질량% 수산화나트륨 용액을 가하여 pH 7로 했다(공정 (N)). 이것을 프리필터(관형 공극 직경 1 μ m)에 통과시켰다(공정 (M)).
- <332> (A) 막 농축 처리공정
- <333> 프리필터를 통과한 다이옥신류를 함유하는 오염수를, 역 침투막(중공사형, NaCl 저지율 95질량%)으로 여과했다. 이 역 침투막을 통과하지 않은 액분의 일부를, 다이옥신류를 함유하는 오염수에 첨가하여 1.2MPa 이상의 운전압으로 여과 처리했다. 원수량의 2/3를 투과액으로 했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신 농도는 1.2pg-TEQ/L이며 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다.
- <334> (B) 흡착 처리공정
- <335> 원수량의 1/3이 된 농축물은, 실시예 1과 같이, 체류시간 1시간의 흡착조에 넣어, 흡착제로서 규조토를 100ppm이 되도록 첨가하여 교반 흡착시켰다.
- <336> (C) 막 여과 처리공정
- <337> 이 규조토를 포함하는 농축물을, 한외 여과막(중공사형, 1만 분획)으로 여과하고, 한외 여과막을 통과하지 않은 액분의 일부를 규조상이 섞인 다이옥신류를 포함하는 오염수에 첨가하고 0.2MPa의 운전압으로 여과 처리했다. 한외 여과막 투과액 중의 다이옥신 농도는 1.5pg-TEQ/L이며 배출기준치(10pg-TEQ/L) 이하였다. 역 침투막 투과액과 한외 여과막 투과액을 합쳐서 배출수로 했다(다이옥신 농도는 1.3pg-TEQ/L). 배출수의 일부를 역세정수로 이용하고, 한외 여과막에 부착된 고형분을 한외 여과막 투과액량의 4배량의 역세정수량으로 1분간 역세정하여, 이 역세정 배수를 농축물로 했다.
- <338> (H) 고체 액체 분리공정 및 (D-2) 화학분해 처리공정
- <339> 농축물을 체류시간 12시간의 침강조(H)로 이송하고, 저부로부터 얻어지는 침전층을 화학 분해조로 이송했다. 침강시키지 않고 화학분해하는 경우에 비해 용적은 1/10 이하가 되었다. 이 규조토를 포함한 슬러리에, 5질량%(난분해성 물질의 100몰 이상)이 되도록 산화제로서 과황산나트륨을 첨가하고, 70 $^{\circ}$ C에서 12시간 반응시켰다. 슬러리 중의 다이옥신 농도는 고체 포함하여 30pg-TEQ/L였다.
- <340> (E) 흡착제 반송공정
- <341> 화학분해한 슬러리의 pH가 1.5이기 때문에, 중화조(J)에서, 20질량% 수산화나트륨 용액으로 pH 7로 중화했다. 이것을 (B)의 흡착 처리공정으로 이송하여 재사용했다. 반송된 규조토를 재사용한 바, 당초와 거의 동등한 다이옥신류 제거성능이 재현될 수 있는 것을 확인했다.
- <342> 실시예 6(2단 막 여과)
- <343> 실시예 6에 따르는 배수 처리장치의 구성을 도 12에 나타내고, 각 공정의 상세를 하기에 나타낸다.
- <344> 실시예 3에 있어서, (A) 막 농축 처리공정의 투과액과 (C) 막 여과 처리공정의 투과액을 합쳐서(다이옥신 농도는 1.3pg-TEQ/L), 나노필터막(중공사형, 염화나트륨 저지율 30질량%)(L)으로 여과했다. 나노필터막을 통과하지 않은 액분(농축물)의 일부를, 공정 (A) 막 농축 처리 및 (C) 막 여과 처리로 수득된 투과액과 합쳐서 0.5MPa에서 운전했다. 이 때의 투과액 중의 다이옥신 농도는 1pg-TEQ/L 이하였다. 수득된 농축물은, 공정 (B)의 흡착조로 이송했지만, 배출물 및 화학분해물의 다이옥신 농도에 변화는 없었다.

산업상 이용 가능성

- <345> 본 발명의 방법은, 예컨대 공업배수, 토양 침출수, 소각로 해체공사 등에서 발생하는 세정 배수 등이나 그 농축물 등에 포함되는 다이옥신류, PCB류 등의 난분해성 유기 화합물을, 온 사이트·클로즈드 시스템으로 화학분해하여 무해화할 수 있고, 또한 배출수 중의 난분해성 물질의 농도를 안정하게 배출기준치 이하로 할 수 있는 처

리방법으로서 널리 이용할 수 있다.

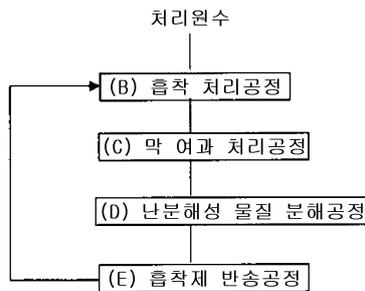
<346> 또한, 본 발명의 방법에서는, 흡착제를 재이용(리사이클)하기 때문에, 순환식의 배수 처리가 가능해져, 발생되는 폐기물(배출고체)의 양을 최소한으로 하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

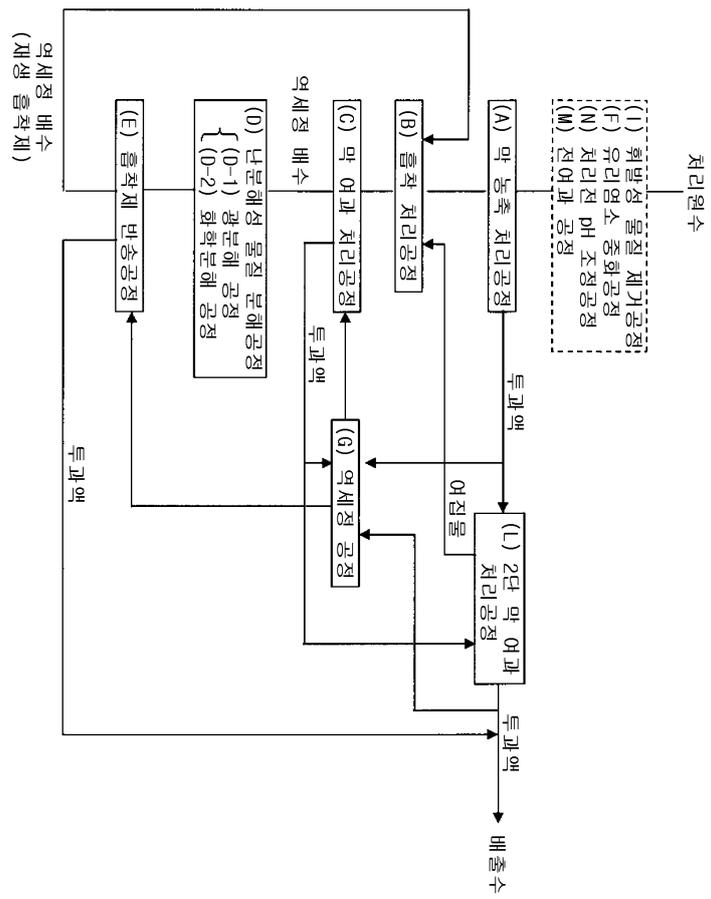
- <79> 도 1은 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 필수공정의 구성을 나타내는 흐름도이다.
- <80> 도 2는 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 바람직한 1태양의 구성을 나타내는 흐름도이다.
- <81> 도 3은 광분해 및 화학분해를 채용하는 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 1태양의 구성을 나타내는 흐름도이다.
- <82> 도 4는 광분해를 채용하는 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 1태양의 구성을 나타내는 흐름도이다.
- <83> 도 5는 광분해 및 화학분해를 채용하는 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 1태양을 실시하기 위한 처리장치의 모식도이다.
- <84> 도 6은 광분해를 채용하는 본 발명의 난분해성 물질 함유수의 처리방법의 1태양을 실시하기 위한 처리장치의 모식도이다.
- <85> 도 7은 실시예 1에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
- <86> 도 8은 실시예 2에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
- <87> 도 9는 실시예 3에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
- <88> 도 10은 실시예 4에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
- <89> 도 11은 실시예 5에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.
- <90> 도 12는 실시예 6에 따른 처리장치의 구성을 나타내는 모식도이다.

도면

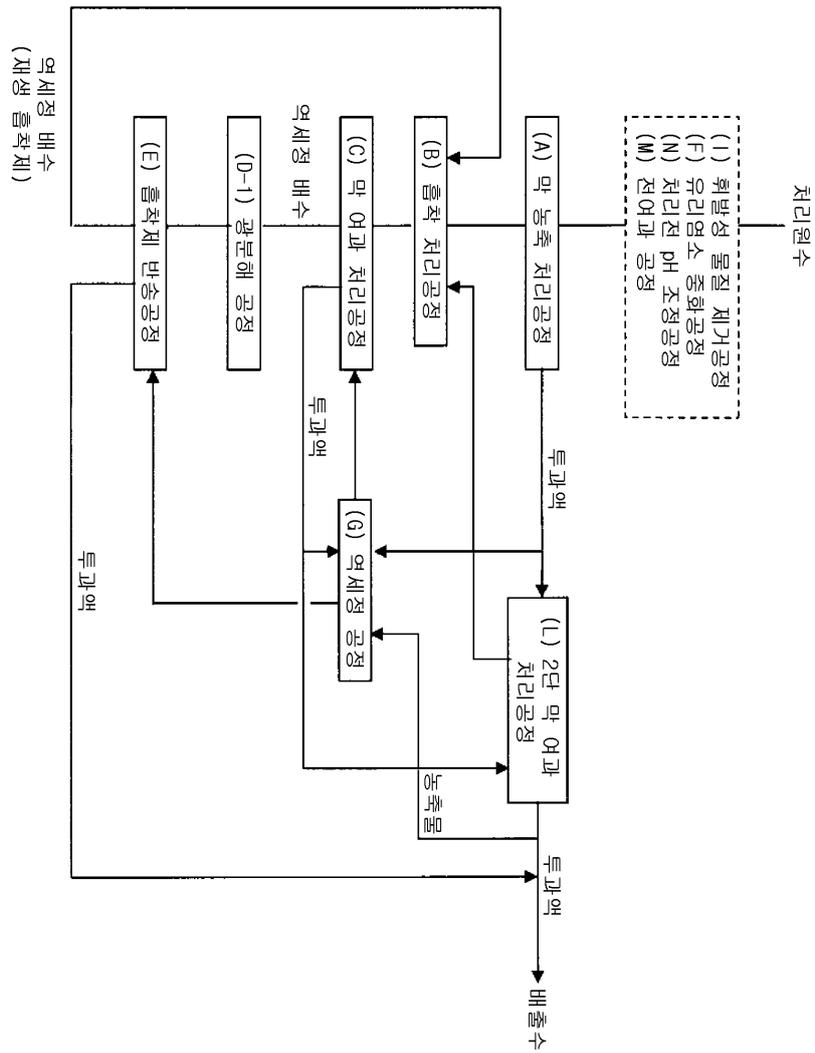
도면1



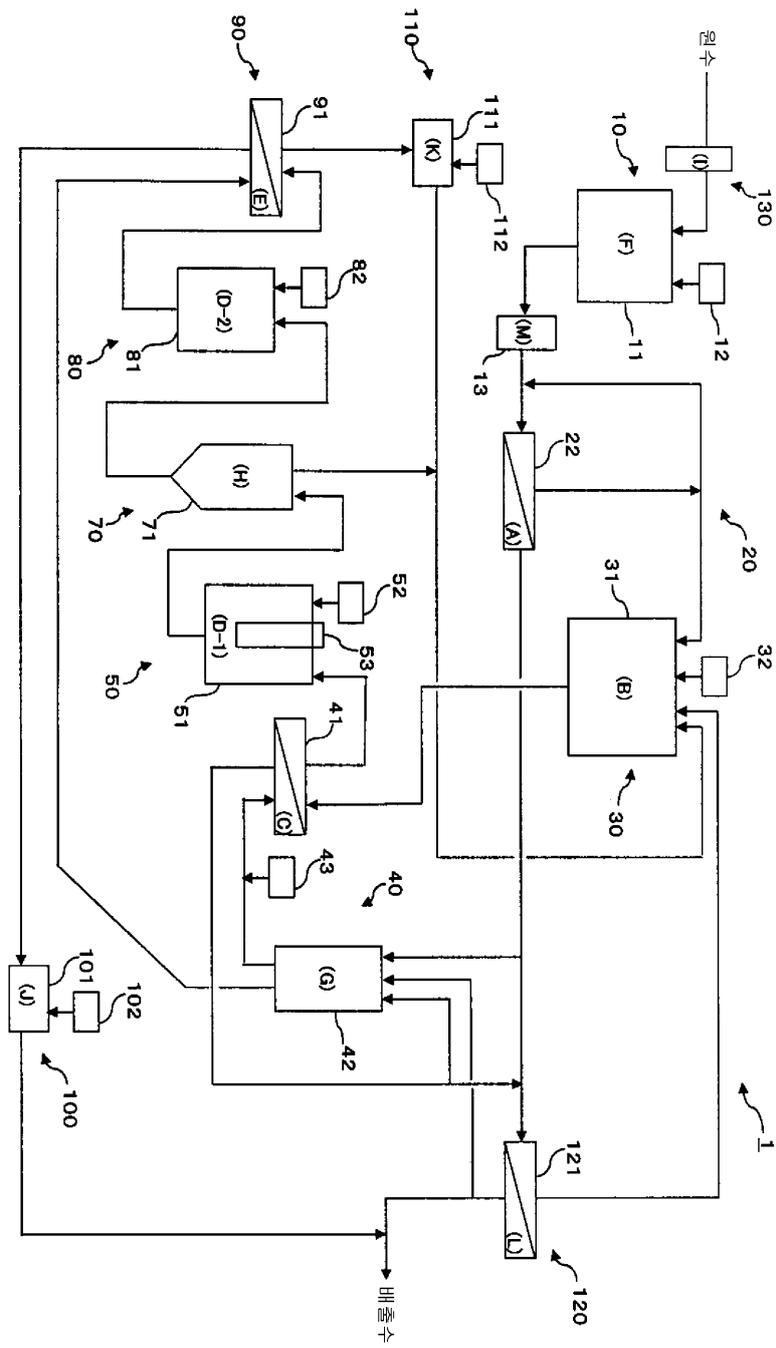
도면2



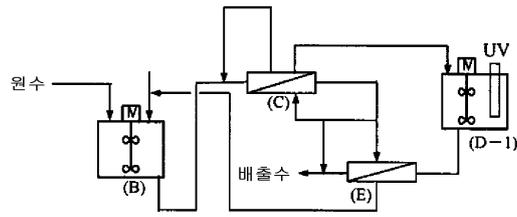
도면4



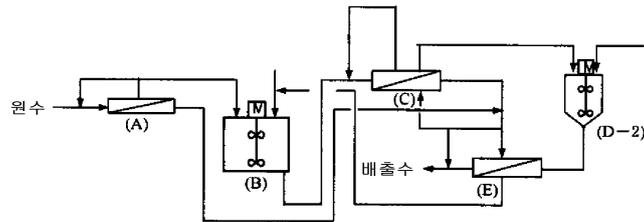
도면5



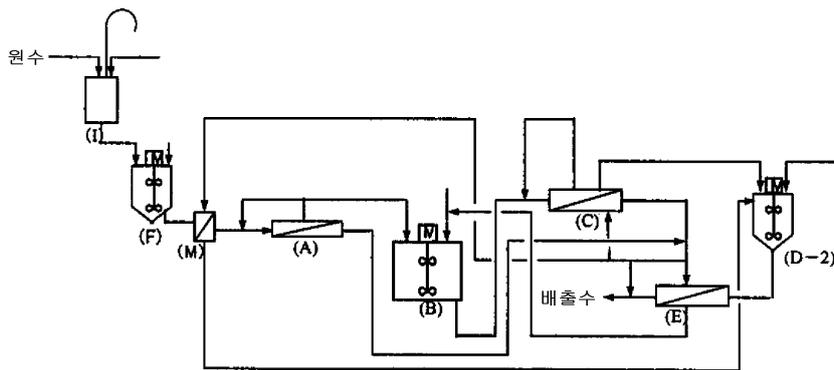
도면8



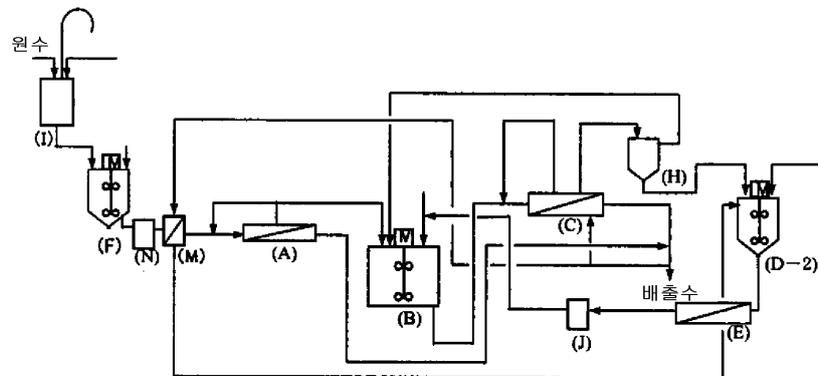
도면9



도면10



도면11



도면12

