

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-104792

(P2017-104792A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-----------------|-------------|
| CO2F 1/48 (2006.01) | CO2F 1/48 B | 4D037 |
| CO2F 1/72 (2006.01) | CO2F 1/72 I O I | 4D050 |
| CO2F 1/32 (2006.01) | CO2F 1/32 | 4D061 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2015-239541 (P2015-239541)
 (22) 出願日 平成27年12月8日 (2015.12.8)

(71) 出願人 597065329
 学校法人 龍谷大学
 京都府京都市伏見区深草塚本町67番地
 (74) 代理人 100121337
 弁理士 藤河 恒生
 (72) 発明者 浅野 昌弘
 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校
 法人龍谷大学内
 Fターム(参考) 4D037 AA11 AB11 AB13 AB14 BA16
 BA18 CA04
 4D050 AA12 AB13 AB18 AB19 BC06
 BC09 BD06 CA10
 4D061 DA08 DB19 DC09 EA15 EB14
 EB16 EB19 EB31 EB33 FA13
 FA16

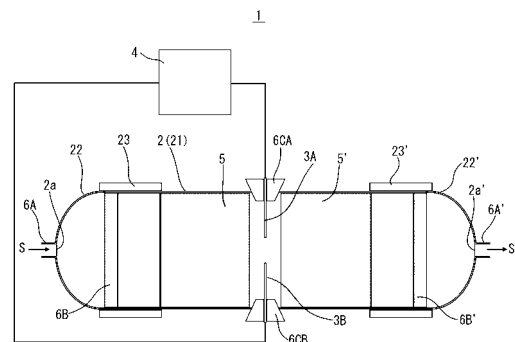
(54) 【発明の名称】 排水処理装置

(57) 【要約】

【課題】簡素な構成でありながら、排水中の有機化合物、特に水溶性有機フッ素化合物を高速で分解処理できる排水処理装置を提供する。

【解決手段】この排水処理装置1は、排水S中の有機化合物を分解処理するものであって、排水Sが流入する排水流入口2aと処理された排水Sが流出する排水流出口2a'を有する処理容器2と、処理容器2の内部で先端が互いに向き合うよう処理容器2の側面に取り付けられる2個の電極3A、3Bと、2個の電極3A、3Bに高周波数の高電圧パルスを印加し2個の電極3A、3Bの先端の間にプラズマを発生させる高電圧パルス印加器4と、処理容器2の内部であって2個の電極3A、3Bの排水流入口2a側及び排水流出口2a'側の両方に配置され、前記プラズマからの光により光触媒反応を起こす光触媒物質を担持する多孔質体5、5'と、を備えてなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

排水中の有機化合物を分解処理する排水処理装置であって、
前記排水が流入する排水流入口と前記排水中の前記有機化合物を分解処理した後の前記排水が流出する排水流出口を有する処理容器と、

該処理容器の内部で先端が互いに向き合うよう該処理容器の側面に取り付けられる 2 個の電極と、

該 2 個の電極の間に高周波数の高電圧パルスを印加し該 2 個の電極の前記先端の間にプラズマを発生させる高電圧パルス印加器と、

前記処理容器の内部であって前記 2 個の電極の前記排水流入口側及び前記排水流出口側の両方又は一方に配置され、前記プラズマからの光により光触媒反応を起こす光触媒物質を担持する多孔質体と、

を備えてなることを特徴とする排水処理装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の排水処理装置において、

前記有機化合物は、水溶性有機フッ素化合物であることを特徴とする排水処理装置。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の排水処理装置において、

前記水溶性有機フッ素化合物は、P F O S であることを特徴とする排水処理装置。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の排水処理装置において、

前記多孔質体は、セラミックスの多孔質体であることを特徴とする排水処理装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機化合物を含有する排水を処理する排水処理装置、特に P F O S などの水溶性有機フッ素化合物を含有する排水の処理に好適な排水処理装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

パーフルオロオクタンスルホン酸 (P F O S) などの水溶性有機フッ素化合物は、界面活性剤など様々な用途に用いられてきたが、これを含有する排水を処理する場合、化学的安定性が高いため分解処理が難しく、生物分解は言うまでもなく、種々の生物難分解性の処理に適用されているオゾン処理でも分解が難しい。そのため、従来の水溶性有機フッ素化合物の除去方法としては、一般に、活性炭処理や膜処理による分離での一定の除去が図られていた。

【0003】

近年、プラズマによる水溶性有機フッ素化合物の分解処理が報告されている。例えば、特許文献 1 には、液体中に気泡を供給しその気泡内にプラズマを発生させて、水溶性有機フッ素化合物の一つであるパーフルオロオクタン酸 (P F O A) を分解処理する排水処理装置が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 5 6 4 5 1 公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、特許文献 1 に開示されている排水処理装置にあつては、水溶性有機フッ素化合物を高速で分解処理するためには、酸素ガスの気泡を連続して供給する必要がある、そのために、排水処理装置が大規模なものとなる。

10

20

30

40

50

【0006】

本発明に係る事由に鑑みてなされたものであり、その目的は、簡素な構成でありながら、排水中の有機化合物、特に水溶性有機フッ素化合物を高速で分解処理できる排水処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、請求項1に記載の排水処理装置は、排水中の有機化合物を分解処理する排水処理装置であって、前記排水が流入する排水流入口と前記排水中の前記有機化合物を分解処理した後の前記排水が流出する排水流出口を有する処理容器と、該処理容器の内部で先端が互いに向き合うよう該処理容器の側面に取り付けられる2個の電極と、該2個の電極の間に高周波数の高電圧パルス印加器と、前記処理容器の内部であって前記2個の電極の前記排水流入口側及び前記排水流出口側の両方又は一方に配置され、前記プラズマからの光により光触媒反応を起こす光触媒物質を担持する多孔質体と、を備えてなることを特徴とする。

10

【0008】

請求項2に記載の排水処理装置は、請求項1に記載の排水処理装置において、前記有機化合物は、水溶性有機フッ素化合物であることを特徴とする。

【0009】

請求項3に記載の排水処理装置は、請求項2に記載の排水処理装置において、前記水溶性有機フッ素化合物は、P F O Sであることを特徴とする。

20

【0010】

請求項4に記載の排水処理装置は、請求項1～3のいずれか1項に記載の排水処理装置において、前記多孔質体は、セラミックスの多孔質体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の排水処理装置によれば、簡素な構成でありながら、排水中の有機化合物、特に水溶性有機フッ素化合物を高速で分解処理できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

30

【図1】本発明の実施形態に係る排水処理装置の概略図である。

【図2】同上の排水処理装置においてプラズマが発生したときの様子を示す概略図である。

【図3】同上の排水処理装置の実験で使用した実験装置の模式図である。

【図4】同上の排水処理装置の実験結果を示す特性グラフである。

【図5】同上の排水処理装置のもう1つの実験結果を示す特性グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態を説明する。本発明の実施形態に係る排水処理装置1は、有機化合物、特に難分解性の有機化合物として広く知られているP F O Sなどの水溶性有機フッ素化合物を含有する排水Sの処理が可能なるものである。この排水処理装置1は、図1に示すように、処理容器2と、2個の電極3 A、3 Bと、高電圧パルス印加器4と、多孔質体5、5'と、を備えてなる。

40

【0014】

処理容器2は、排水Sが流入する排水流入口2 aと、排水S中の有機化合物を分解処理した後の排水Sが流出する排水流出口2 a'を有する。処理容器2は、円筒状の処理容器本体2 1と、処理容器本体2 1の一方側に取り付けられ排水流入口2 aが設けられるキャップ体2 2と、処理容器本体2 1の他方側に取り付けられ排水流出口2 a'が設けられるキャップ体2 2'と、で構成したものとすることができる。処理容器本体2 1は、例えば、耐熱ガラス製、キャップ体2 2とキャップ体2 2'は、例えば、プラスチック製とする

50

ことができる。また、排水流入口 2 a にはチューブ 6 A を接続してそれから排水 S を流入させ、排水流出口 2 a ' にはチューブ 6 A ' を接続してそれに排水 S を流出させることができる。なお、図 1 において符号 2 3、2 3 ' で示すものは、処理容器本体 2 1 にキャップ体 2 2、2 2 ' を固定する固定用部材である。

【 0 0 1 5 】

処理容器 2 は、処理容器本体 2 1 の一方側端部近傍に、大きな固形物が流入しないようにそれを阻止するフィルター 6 B を配置し、他方側端部近傍に、多孔質体 5、5 ' などが万一削れたりしたときにそれが流出しないように阻止するフィルター 6 B ' を配置することができる。

【 0 0 1 6 】

2 個の電極 3 A、3 B は、処理容器 2 (より詳細には、処理容器本体 2 1) の内部で先端が互いに向き合うよう処理容器 2 の側面に取り付けられる。2 個の電極 3 A、3 B は、細い線材であり、例えば、タングステン製である。詳細には、2 個の電極 3 A、3 B はそれぞれ、電極固定材 6 C A、6 C B に形成された貫通孔に挿通した状態でそれに固定され、電極固定材 6 C A、6 C B は、互いに向き合うよう処理容器 2 の側面に取り付けられる。2 個の電極 3 A、3 B の先端は、その間にプラズマが発生可能なように所定の距離だけ離れている。

【 0 0 1 7 】

高電圧パルス印加器 4 は、2 個の電極 3 A、3 B の間に高周波数の高電圧パルスを印加し 2 個の電極 3 A、3 B の先端の間にプラズマを発生させるものである。高電圧パルスは、例えば、周波数が 2 0 k H z ~ 3 0 k H z、電圧が 2 0 0 V ~ 2 5 0 V のパルスである。

【 0 0 1 8 】

多孔質体 5、5 ' は、処理容器 2 の内部であって 2 個の電極 3 A、3 B の一方側、すなわち排水流入口 2 a 側、及び他方側、すなわち排水流出口 2 a ' 側に配置される。多孔質体 5、5 ' は、2 個の電極 3 A、3 B の先端の間に発生するプラズマからの光により光触媒反応を起こす光触媒物質を担持している。光触媒反応は、光 (特に、紫外線) を光触媒物質に照射することによって、その表面において発生する強い酸化力を有する正孔を利用する反応である。また、多孔質体 5、5 ' は、通常、セラミックスの多孔質体である。光触媒物質は、二酸化チタンとすることができる。

【 0 0 1 9 】

このような構成の排水処理装置 1 は、2 個の電極 3 A、3 B の間に高周波数の高電圧パルスが高電圧パルス印加器 4 により印加されると、2 個の電極 3 A、3 B の先端の間に電流が流れ、ジュール熱により 2 個の電極 3 A、3 B の先端の間は局所的に高温になる。そうすると、2 個の電極 3 A、3 B の先端の間に気泡が発生し、その気泡内に、図 2 に示すように、プラズマ (図 2 において符号 P で示す。) が発生する。排水 S に含有される有機化合物は、プラズマによって起こる反応で分解される。プラズマによって起こる分解反応は、プラズマ粒子による酸化分解反応、プラズマ発生に伴う温度上昇による熱分解反応、プラズマ粒子と排水 S との接触により生成される O H ラジカルなどの各種ラジカルによる酸化分解反応、である。

【 0 0 2 0 】

2 個の電極 3 A、3 B の先端の間に発生するプラズマは、紫外線を含む強い光 (図 2 において中央の放射状の矢印付き実線で示す。) を発する。この光は、多孔質体 5、5 ' に照射される。多孔質体 5、5 ' は、その多数の空孔に光触媒物質を担持しており、光触媒物質は、2 個の電極 3 A、3 B の先端の間に近接する部分から光の到達する部分までの広い範囲で、光触媒反応で排水 S に含有される有機化合物を分解する。この光触媒反応は、正孔による酸化分解反応、正孔と排水 S との接触により生成される O H ラジカルなどの各種ラジカルによる酸化分解反応、である。

【 0 0 2 1 】

このように排水処理装置 1 は、有機化合物を、プラズマによって起こる反応で分解する

10

20

30

40

50

とともに、プラズマから発せられる強い光を利用して広い範囲で光触媒反応で分解することができる。そうすることで、排水処理装置 1 は、排水 S 中の有機化合物を高速に分解処理することができ、しかも、簡素な構成とすることができる。

【0022】

次に、本願発明者が行った実験（実験 1～3）について以下説明する。実験装置としては、図 3 に示すように、排水処理装置 1、排水 S を貯留する水槽 7、この水槽 7 から排水処理装置 1 に排水 S を送り込むポンプ 8、排水処理装置 1 から水槽 7 に排水 S を戻すときに排水 S の温度を水槽 7 の温度に戻す冷却管 9、を備えた構成である。排水処理装置 1 中の 2 個の電極 3 A、3 B は、パナソニック溶接システム株式会社製の直径 1.0 mm の溶接用タングステン電極 Y N 1 0 L 2 S を用いた。高電圧パルス印加器 4 は、株式会社栗田製作所製のパルス電源装置 M P S - 0 6 K 0 を使い、パルストランスを介して出力するようにした。

10

【0023】

多孔質体 5、5' はそれぞれ、光触媒物質を担持する円柱状の 2 個のセラミックスの多孔質体を重ね合わせたものを用いた。つまり、合計 4 個のセラミックスの多孔質体を用いた。各々のセラミックスの多孔質体は、直径 25 mm、長さ 15 mm のものである。光触媒物質は、二酸化チタンを用いた。各々のセラミックスの多孔質体は、以下のようにして作製されたものである。すなわち、ポリオールとポリイソシアネートから発泡ウレタンフォームを合成する。その発泡ウレタンフォームに対しセラミック剤を塗布し、これを約 1200℃にて焼成してセラミックの多孔質体を作製する。そのセラミックの多孔質体を二酸化チタン分散スラリーに浸漬すると共に、余剰付着分をエアブラシで取り除く。そして、約 60℃で乾燥し、その後、約 500℃にて焼成し、その後、冷却する。

20

【0024】

分解処理すべき有機化合物は P F O S とした。P F O S の濃度が 100 mg / L の排水 S を 300 mL 作製して水槽 7 に注入した。処理に要する時間は 240 分間とし、ポンプ 8 による排水 S の流速を 76 mL / min とし、排水 S を水槽 7、ポンプ 8、排水処理装置 1、冷却管 9 を通して循環させた。実験時間中 20 分毎に水槽 7 の排水 S から 100 μL をマイクロピペットを用いて採取した。採取した排水 S を超純水で 100 倍希釈し、液体クロマトグラフ質量分析装置（アジレント・テクノロジー株式会社製 1100 シリーズ LC / MS）による定量分析を行った。

30

【0025】

実験 1 では、2 個の電極 3 A、3 B の間に、電圧 250 V、周波数 20.0 kHz、パルス幅 3.00 μs の高周波数の高電圧パルス印加した。実験 1 では、1 個のセラミックスの多孔質体について二酸化チタンを 2.24 mg 担持させた。また、実験 1 との比較のために、比較実験 1～3 を行った。比較実験 1 は、実験 1 に対して、2 個の電極 3 A、3 B の間に高周波数の高電圧パルス印加せず（プラズマを発生させず）、光触媒物質を担持しないセラミックスの多孔質体を用いた実験である。比較実験 2 は、実験 1 に対して、2 個の電極 3 A、3 B の間に高周波数の高電圧パルス印加し（プラズマを発生させ）、セラミックスの多孔質体を用いない実験である。比較実験 3 は、実験 1 に対して、2 個の電極 3 A、3 B の間に高周波数の高電圧パルス印加し（プラズマを発生させ）、光触媒物質を担持しないセラミックスの多孔質体を用いた実験である。

40

【0026】

図 4 に、実験 1 の結果を曲線 a、比較実験 1 の結果を曲線 b、比較実験 2 の結果を曲線 c、比較実験 3 の結果を曲線 d、で示す。横軸は処理時間（分）、縦軸は排水 S 中の P F O S の濃度（mg / L）である。同図から、実験終了時（実験開始から 240 分後）における排水 S 中の P F O S の濃度が最も低い値を示したのは、曲線 a の場合であり、実験を通じ排水 S 中の P F O S の約 89.7% の除去が認められた。これに対し、曲線 b の場合における排水 S 中の P F O S の除去率は約 9.9%、曲線 c の場合における排水 S 中の P F O S の除去率は約 45%、曲線 d の場合における排水 S 中の P F O S の除去率は約 79.3%、であった。また、曲線 a は曲線 d に比べて、処理時間の早いうちから P F O S の

50

除去が進んでいることが認められた。このように得られた実験結果から、有機化合物を、プラズマによって起こる反応で分解するとともに、プラズマから発せられる強い光を利用して多孔質体 5、5' の中における広い範囲で光触媒反応で分解すると、排水 S 中の有機化合物を高速に分解して除去できることが分かる。

【0027】

実験 2 及び実験 3 では、2 個の電極 3 A、3 B の間に、電圧 200 V、周波数 30.0 kHz、パルス幅 5.50 μ S の高周波数の高電圧パルス印加した。実験 2 及び実験 3 は、実験 1 とは 2 個の電極 3 A、3 B の間に印加される高周波数の高電圧パルスを異ならせてプラズマのエネルギーを小さくしており、実験 1 よりも高電圧パルス印加器 4 にかかる負荷を小さくしている。そして、実験 2 では、1 個のセラミックスの多孔質体について二酸化チタンを 2.24 mg 担持させたものを用い、実験 3 では、1 個のセラミックスの多孔質体について二酸化チタンを 4.50 mg 担持させたものを用いた。

10

【0028】

図 5 に、実験 2 の結果を曲線 e、実験 3 の結果を曲線 f、で示す。横軸は処理時間 (分)、縦軸は排水 S 中の P F O S の濃度 (mg/L) である。同図から、実験終了時 (実験開始から 240 分後) における排水 S 中の P F O S の濃度は、曲線 e では約 73.7 mg/L であったことに對し、曲線 f では約 13.9 mg/L まで低減している。これらの結果を P F O S の除去率で換算すると、曲線 e では排水 S 中の P F O S の除去率は約 21.2% であり、曲線 f では排水 S 中の P F O S の除去率は約 86.0% となった。曲線 e と曲線 f の比較においては、光触媒物質の担持量を増やすことにより、排水 S 中の有機化合物の分解除去を促進できることが分かる。また、曲線 f と上述した曲線 a との比較においては、プラズマのエネルギーを小さくしても、光触媒反応を増強することで、排水 S 中の有機化合物を高速に分解して除去できることが分かる。

20

【0029】

以上、本発明の実施形態に係る排水処理装置について説明したが、本発明は、上述の実施形態に記載したものに限られることなく、特許請求の範囲に記載した事項の範囲内でのさまざまな設計変更が可能である。例えば、多孔質体 5、5' のうちどちらかを省略することも、場合によっては可能である。また、本発明の実施形態に係る排水処理装置は、P F O S に限らず、P F O A などの他の水溶性有機フッ素化合物を含有する排水を処理することが可能であり、更には、水溶性有機フッ素化合物に限らず、その他の有機化合物を含有する排水を処理することが可能である。

30

【符号の説明】

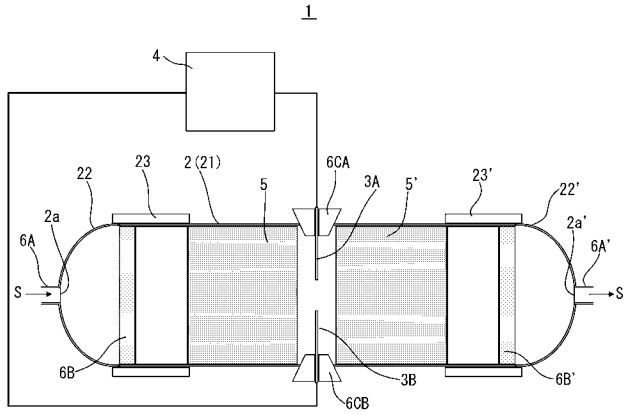
【0030】

- 1 排水処理装置
- 2 処理容器
- 2 a 処理容器の排水流入口
- 2 a' 処理容器の排水流出口
- 2 1 処理容器本体
- 2 2、2 2' キャップ体
- 2 3、2 3' 固定用部材
- 3 A、3 B 電極
- 4 高電圧パルス印加器
- 5、5' 多孔質体
- 6 A、6 A' チューブ
- 6 B、6 B' フィルター
- 6 C A、6 C B 電極固定材
- 7 水槽
- 8 ポンプ
- 9 冷却管
- S 排水

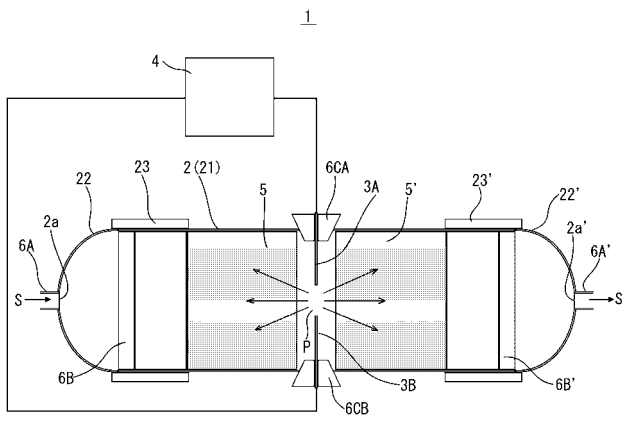
40

50

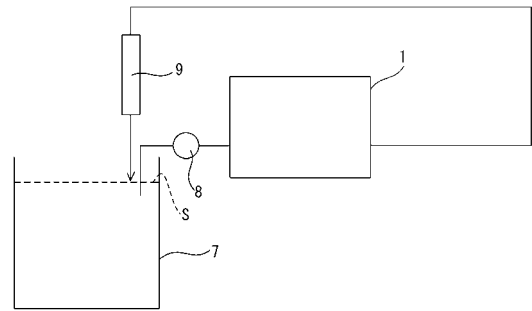
【 図 1 】



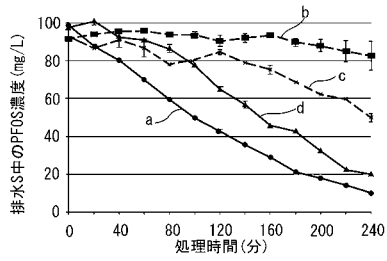
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

