

(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2011-161218

(P2011-161218A)

(43) 公開日 平成23年8月25日(2011.8.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A62D 3/37 (2007.01)	A62D 3/37 ZAB	4D004
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00 304G	4D059
B09C 1/02 (2006.01)	B09B 3/00 304K	
B09C 1/08 (2006.01)	B09B 3/00 304Z	
C02F 11/00 (2006.01)	C02F 11/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-279188 (P2010-279188)
 (22) 出願日 平成22年12月15日 (2010.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-6074 (P2010-6074)
 (32) 優先日 平成22年1月14日 (2010.1.14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 第19回環境化学
 討論会, 日本環境化学会, 2010年6月23日

(71) 出願人 507234438
 公立大学法人県立広島大学
 広島県広島市南区宇品東1丁目1番71号
 (74) 代理人 100128277
 弁理士 専徳院 博
 (72) 発明者 三苦 好治
 広島県東広島市西条町助実1507番地3
 7
 (72) 発明者 宮田 秀明
 大阪府枚方市東香里新町13-13
 Fターム(参考) 4D004 AA02 AA36 AA37 AA41 AA47
 AB05 AB06 AB07 CA15 CA37
 CA47 CB50 CC11 CC13 CC15
 DA09

最終頁に続く

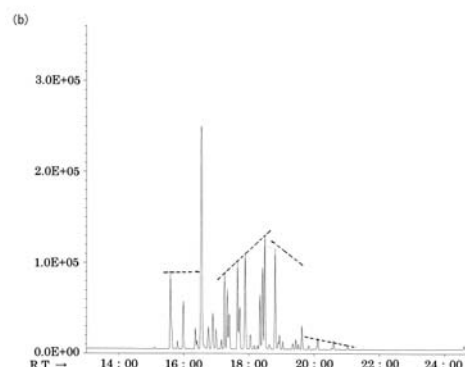
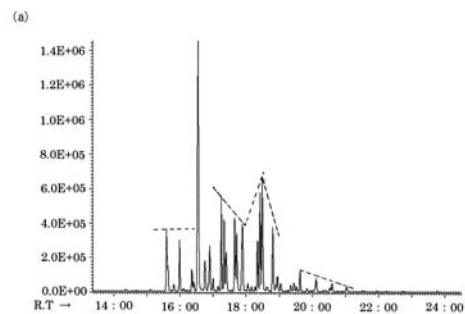
(54) 【発明の名称】 有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法

(57) 【要約】

【課題】 温和な操作条件で少ないエネルギー消費量ながら処理効率に優れる有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法を提供する。

【解決手段】 有機ハロゲン化合物を含有する固体と電子供与体である金属粒子とを接触させ前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化する。このとき前記金属粒子の少なくとも一部はナノサイズの粒子を使用する。ナノサイズの粒子を含む金属粒子は、固形状の金属と水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材との混合物を、固形状の金属の少なくとも一部がナノサイズとなるまで粉碎し得られる、金属粒子を水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材中に分散させた金属分散体とすることで高い活性を維持することができる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機ハロゲン化合物を含有する固体と電子供与体である金属粒子とを接触させ前記有機ハロゲン化合物を無害化する方法であって、

前記金属粒子の少なくとも一部はナノサイズの粒子であり、前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 2】

前記金属粒子は、固形状の金属と水分調整機能を有し水素源として作用する水を吸脱着する水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材との混合物を、固形状の金属の少なくとも一部がナノサイズとなるまで粉碎し得られる金属粒子を水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材中に分散させた金属分散体として与えられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

10

【請求項 3】

前記金属分散体は、ナノサイズの金属粒子の表面を前記水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材がコーティングし、水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材が、ナノサイズの金属粒子の大部分が酸素、二酸化炭素又は水と直接接触することを阻止することを特徴とする請求項 2 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 4】

前記金属粒子は、前記有機ハロゲン化合物を無害化する処理において、前記有機ハロゲン化合物を含有する固体と固形状の金属とを、少なくとも固形状の金属の一部がナノサイズとなるように粉碎することで与えられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

20

【請求項 5】

さらに水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材を添加し、該水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材を同時に粉碎することを特徴とする請求項 4 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 6】

外部から積極的に加熱することなく、遊星ボールミルに比較してミル内のエネルギー密度が小さいミルを使用し攪拌しながら、有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

30

【請求項 7】

さらに水素源であるアルコール及び/又は有機酸等を共存させ、前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 8】

前記有機ハロゲン化合物を含有する固体は、土壌、焼却灰、焼却飛灰、污泥又はこれらの混合物であり、

前記アルコール及び/又は有機酸等は、土壌、焼却灰、焼却飛灰、污泥又はこれらの混合物に含まれているアルコール及び/又は有機酸等であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

40

【請求項 9】

前記有機ハロゲン化合物を含有する固体に含まれる水分量が所定の値を越えるときは、前記有機ハロゲン化合物の無害化の処理に先立ち、該固体に水分調整剤を加え、該固体に含まれる水分量を所定の値以下とする水分調整を行うことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 10】

前記金属粒子は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第 3 族元素、鉄、亜鉛及びこれらを含む合金のうち少なくともいずれか 1 を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

50

【請求項 1 1】

前記有機ハロゲン化合物が、残留性有機汚染物質及び/又は揮発性有機化合物であることを特徴とする請求項 1 から 1 0 のいずれか 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

【請求項 1 2】

さらに前記有機ハロゲン化合物を無害化するときに発生する揮発性有機化合物の蒸気を吸着材に吸着させ、

該吸着材と電子供与体である金属粒子とをメカノケミカル処理し、又は該吸着材とプロトン性溶媒に少なくとも一部は溶解し電子移動による還元力を有する金属とプロトン性溶媒とを混合し、揮発性有機化合物を無害化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、ダイオキシン類に代表される有機ハロゲン化合物を含有する土壌、焼却灰、焼却飛灰、汚泥などの固体を無害化する有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

ダイオキシン類、P C B など残留性有機汚染物質 (POPs : Persistent Organic Pollutants) 及び/又は揮発性有機化合物 (VOC : Volatile Organic Compounds) に汚染された土壌を無害化する処理方法として、化学的あるいは生物学的手法による処理方法が多く研究開発されている。化学的手法による P O P s の分解については、これまでラボレベルで多くの脱塩素化法が開発されているが、残念ながらそれを直接フィールドに利用できない場合が多い。理由の 1 つは、土壌などのヘテロな固相中に吸着された P O P s と分解剤の効率的接触が困難であり、かつ共存する物質、例えば水分等の影響を受けて分解剤が失活するからである。

20

【0 0 0 3】

実用化された技術に目を向けると、間接加熱酸化分解法、ジオスチーム工法、溶剤抽出法、バイオレメディエーション法などがよく知られている。しかし間接加熱酸化分解法やジオスチーム工法は、加熱を伴うために単位処理量当たり投入するエネルギー量が莫大で高コストとなる。他方、処理温度を抑えた溶剤抽出法は、抽出効率を上げるため高沸点の炭化水素系溶剤を加えるために対象物からの溶剤の完全分離が困難となる。バイオレメディエーション法では、分解に時間が掛かること、最適分解条件の制御に手間が掛かること、さらには分解可能な対象物に制限があるために他法と組み合わせる必要がある。V O C によって汚染された土壌に水と接触し発熱する生石灰などからなるホットソイル (登録商標) を添加、混合し、発生する水和熱によって V O C を揮発、分離させて汚染土壌を浄化させるホットソイル法は、P O P s の分解を行うことはできない。

30

【0 0 0 4】

この他、メカノケミカル法では、遊星ボールミルの衝撃波により固相中の P O P s をほぼ常温で無害化可能であるが、分解補助剤の酸化カルシウムの添加量が被処理物の数 ~ 数十倍に達し、低濃度になるほどミル処理効率が低下する (例えば非特許文献 1 参照)。また実質、酸化カルシウムを還元剤としたメカノケミカル法は、最終的な廃棄物の量が多くなり実用的とは言い難い。

40

【0 0 0 5】

これらに対して本発明者は、金属カルシウムを利用する新規な P O P s 分解技術を見出し 9 9 % 以上の高い処理効率を達成した (例えば非特許文献 2 参照)。この方法は、アルコール共存下で金属カルシウムを電子源として活用する湿式反応である (例えば特許文献 1 参照)。この処理方法は有用な方法であるが、可燃性の低級アルコールを使用するため、より安全で低コストな処理方法が求められた。このためアルコールを使用することなく

50

遊星ボールミルを用い、外部から脱塩素反応に必要なエネルギーをミルを通じて供給する方法を開発した。この方法を用い、常温下でダイオキシン含有焼却灰を処理し、3000~5000 pg TEQ/gの初期濃度を検出下限値(0.1 pg TEQ/g)まで無害化することに成功した(例えば非特許文献3参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3785556号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】“Elucidation of Degradation Mechanism of Dioxins during Mechanochemical Treatment” Y.Nomura, S.Nakai, M.Hosomi, Environ. Sci. Technol., 39, 3799-3804(2005)

【非特許文献2】“Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system,” Y.Mitoma, N.Egashira, C.Simion, Chemosphere, 74, 968-973(2009)

【非特許文献3】“Current Condition of Dioxins Emitted by Incineration and Degradation of Dioxins Using Metallic Calcium,” M.Takase, M.Kakeda, Y.Yoshino, Y.Mitoma, Bull. Hiroshima Pref. Univ. 19, 69-81(2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者が開発した遊星ボールミルを使用する方法は、ダイオキシン類で汚染された土壌を効率的に無害化することができるが、実機を想定すると装置コストが非常に高くなる。また上記のように、これまでに開発、提案されている他の汚染土壌の無害化方法も、エネルギー消費量、処理効率、処理速度、装置コスト、ランニングコスト等に課題を抱えており、さらなる改良、改善が求められている。

【0009】

本発明の目的は、温和な操作条件で少ないエネルギー消費量ながら処理効率に優れる有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に記載の本発明は、有機ハロゲン化合物を含有する固体と電子供与体である金属粒子とを接触させ前記有機ハロゲン化合物を無害化する方法であって、前記金属粒子の少なくとも一部はナノサイズの粒子であり、前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法である。

【0011】

また請求項2に記載の本発明は、請求項1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記金属粒子は、固形状の金属と水分調整機能を有し水素源として作用する水を吸脱着する水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材との混合物を、固形状の金属の少なくとも一部がナノサイズとなるまで粉碎し得られる金属粒子を水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材中に分散させた金属分散体として与えられることを特徴とする。

【0012】

また請求項3に記載の本発明は、請求項2に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記金属分散体は、ナノサイズの金属粒子の表面を前記水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材がコーティングし、水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材が、ナノサイズの金属粒子の大部分が酸素、二酸化炭素又は水と直接接触することを阻止することを特徴とする。

【0013】

また請求項4に記載の本発明は、請求項1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体

10

20

30

40

50

の無害化方法において、前記金属粒子は、前記有機ハロゲン化合物を無害化する処理において、前記有機ハロゲン化合物を含有する固体と固形状の金属とを、少なくとも固形状の金属の一部がナノサイズとなるように粉碎することで与えられることを特徴とする。

【0014】

また請求項5に記載の本発明は、請求項4に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、さらに水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材を添加し、該水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材を同時に粉碎することを特徴とする。

【0015】

また請求項6に記載の本発明は、請求項1から5のいずれか1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、外部から積極的に加熱することなく、遊星ボールミルに比較してミル内のエネルギー密度が小さいミルを使用し攪拌しながら、有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする。

10

【0016】

また請求項7に記載の本発明は、請求項1から6のいずれか1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、さらに水素源であるアルコール及び/又は有機酸等を共存させ、前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする。

【0017】

また請求項8に記載の本発明は、請求項7に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記有機ハロゲン化合物を含有する固体は、土壌、焼却灰、焼却飛灰、汚泥又はこれらの混合物であり、前記アルコール及び/又は有機酸等は、土壌、焼却灰、焼却飛灰、汚泥又はこれらの混合物に含まれているアルコール及び/又は有機酸等であることを特徴とする。

20

【0018】

また請求項9に記載の本発明は、請求項1から8のいずれか1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記有機ハロゲン化合物を含有する固体に含まれる水分量が所定の値を越えるときは、前記有機ハロゲン化合物の無害化の処理に先立ち、該固体に水分調整剤を加え、該固体に含まれる水分量を所定の値以下とする水分調整を行うことを特徴とする。

【0019】

また請求項10に記載の本発明は、請求項1から9のいずれか1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記金属粒子は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第3族元素、鉄、亜鉛及びこれらを含む合金のうち少なくともいずれか1を含むことを特徴とする。

30

【0020】

また請求項11に記載の本発明は、請求項1から10のいずれか1に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、前記有機ハロゲン化合物が、残留性有機汚染物質及び/又は揮発性有機化合物であることを特徴とする。

【0021】

また請求項12に記載の本発明は、請求項11に記載の有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、さらに前記有機ハロゲン化合物を無害化するときに発生する揮発性有機化合物の蒸気を吸着材に吸着させ、該吸着材と電子供与体である金属粒子とをメカノケミカル処理し、又は該吸着材とプロトン性溶媒に少なくとも一部は溶解し電子移動による還元力を有する金属とプロトン性溶媒とを混合し、揮発性有機化合物を無害化する工程を含むことを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法は、有機ハロゲン化合物を含有する固体とナノサイズの電子供与体である金属粒子とを接触させ有機ハロゲン化合物を還元し無害化する方法であり、温和な操作条件ながら高い無害化率を実現することができる。外部から積極的に加熱する必要もなくエネルギー消費量も少ない。

50

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例1で製造した金属カルシウムナノ分散体(1)の電子顕微鏡写真(SEM)である。

【図2】実施例2の実験前後のGC-MSクロマトグラムであり、(a)は実験前、(b)は実験後である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法は、有機ハロゲン化合物を含有する固体と電子供与体である金属粒子とを接触させ前記有機ハロゲン化合物を無害化する方法であって、前記金属粒子の少なくとも一部はナノサイズの粒子であり、前記有機ハロゲン化合物を還元し無害化することを特徴とする。

10

【0025】

本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法の被処理物としては、ダイオキシン類、PCBなどPOPs及び/又はVOCに汚染された土壌、焼却灰、焼却飛灰、汚泥又はこれら混合物などが挙げられる。

【0026】

電子供与体である金属粒子は、有機ハロゲン化合物に電子、イオンを供与する物質である。具体的には、アルカリ金属、金属カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウムなどの第3族元素、鉄、亜鉛、及びこれら元素を含む合金が例示される。これらは単独で使用してもよく、混合して使用してもよく、金属カルシウムを好適に使用することができる。

20

【0027】

電子供与体である金属粒子は、少なくとも一部がナノサイズの粒子を使用する。このような金属粒子は、固形状の金属と水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材との混合物を、粉砕機で固形状の金属の少なくとも一部がナノサイズとなるまで粉砕し得ることが好ましい。金属と水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材との混合割合は、重量比で1:2が好ましいがこの割合に限定されるものではなく、重量比で1:20~50、さらに金属の混合割合を少なくしてもよい。ここで使用可能な水吸脱着剤としては、酸化カルシウムが、多孔質無機材としては、セライト(Celiteは、セライトコーポレーションの登録商標)、シリカゲル、活性炭が例示される。セライトは、炭酸ナトリウムとともに焼成した珪藻土であり、水分を大量に保持することができる。

30

【0028】

このようにして得られる粉砕物は、ナノサイズの金属粒子を含む金属粒子が、水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材中に分散した金属分散体である。金属分散体において、ナノサイズの金属粒子の表面は水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材でコーティングされている。一般的に金属をナノサイズまで微細化すると、環境中では酸化し失活するが、金属分散体においては、ナノサイズの金属粒子の表面を覆う水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材が、該金属粒子の大部分が酸素、二酸化炭素又は水と直接接触することを阻止するので、ナノサイズの金属粒子は、大気中においても高い活性を維持することができる。実験の結果、セライト(登録商標)と共に粉砕した金属カルシウムは、電子源として90%以上の活性を有し、2ヶ月以上大気中で安定的に存在させることができた。同様に、酸化カルシウムと共に粉砕した金属カルシウムは、大気中常温下、1ヶ月以上も初期活性の80%以上を維持した。

40

【0029】

また水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材は、汚染土壌など被処理物に含まれる水分を吸着する水分調整剤として機能する。また水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材は、吸着した水を脱着させる。この水は水素源として作用する。

【0030】

次に、ダイオキシン類を含む土壌(以下汚染土壌と記す)を例にとり、これを、ナノサ

50

イズの金属粒子を含む金属粒子が水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材中に分散した前記金属分散体を用いて無害化する方法を説明する。

【0031】

汚染土壤に金属分散体を添加し、これらを必要に応じて攪拌混合し、汚染土壤とナノサイズの金属粒子とを接触させる。これにより有機ハロゲン化合物は、脱ハロゲン化、還元反応等により還元され無害化される。これら操作は室温下で行うことが可能であり、外部から積極的に加熱しなくてもよい。金属分散体の汚染土壤に対する添加割合は、汚染土壤に含まれるダイオキシン類の量により異なるけれども、重量比で1/100程度の量とすることができる。この値は、従来の酸化カルシウムを用いたメカノケミカル法で使用する酸化カルシウムの量の1/5~1/200程度であり、非常に少ない。この結果、汚染土壤を処理した後の量が、処理前の汚染土壤の量と比較しほとんど増加しない。この点は、本発明の特徴の一つである。

10

【0032】

汚染土壤に含まれるダイオキシン類の無害化速度、無害化率(分解率)を高めるには、汚染土壤中のダイオキシン類とナノサイズの電子供与体である金属粒子との接触機会を高めることが重要である。このため汚染土壤と金属分散体とを攪拌混合することが好ましく、汚染土壤及び/又は金属分散体の表面を更新しながら汚染土壤と金属分散体とを攪拌混合することがより好ましい。このため粉碎機能を備えるミルは攪拌混合機として好ましい。攪拌混合は、汚染土壤中のダイオキシン類とナノサイズの電子供与体である金属粒子との接触機会を高めるために行う操作であるから、攪拌強度は小さくてもよい。このため上記攪拌混合には、遊星ボールミルに比較してミル内のエネルギー密度が小さいミルを使用することができる。このようなミルとしてローラーミル、タワーミルが挙げられる。遊星ボールミルは、高いエネルギーを加えることが可能な一方で、所要動力が大きく、大型化も困難である。これに対してローラーミルは、石炭焚火力発電所の石炭の粉碎にも使用されていることから分かるように、大型化の実績もあり、所要動力が小さい点に特徴があり(例えば化学工学便覧、改訂六版、846頁)、汚染土壤の処理を大規模に進めて行くには好ましいミルと言える。

20

【0033】

メカノケミカル処理においては、ダイオキシン類の無害化に必要なエネルギーをミルを通じて与える必要があるが、本方法において、攪拌混合操作は、汚染土壤と金属分散体との接触機会を高めることができればよく、ダイオキシン類の無害化に必要なエネルギーを攪拌混合操作を通じて与える必要はない。本方法では、ナノサイズに微細化した電子供与体である金属を使用することで低エネルギー投入条件下でも、ダイオキシン類を無害化させることができる。一般的にナノサイズに微細化した電子供与体である金属は、高い活性、反応性が得られる一方で、その高い活性、反応性により大気中の酸素、二酸化炭素又は水と反応し失活する。このためナノサイズに微細化した電子供与体である金属をそのまま使用してもダイオキシン類を無害化できない。しかしここでは、前記金属分散体を使用することで、ナノサイズに微細化した電子供与体である金属の活性を高い状態に維持し、低エネルギー投入条件下でも、ダイオキシン類を無害化させることができる。

30

【0034】

また攪拌混合操作も以下のように行うことができる。汚染土壤に含まれるダイオキシン類は土壤表面に存在することが多いことから、汚染土壤中のダイオキシン類の含有量が少ないときは、ダイオキシン類の殆どは汚染土壤表面に存在しているものと推察される。このような場合は、一度、汚染土壤と金属分散体とを均一に混合した後は、攪拌を停止してもよい。このとき初期のみ200以下の温度で加熱することで、汚染土壤中のダイオキシン類の無害化を一気に進め、その後は、加熱、攪拌を停止して残りのダイオキシン類を徐々に無害化させてもよい。同様に、初期に反応促進剤を添加し、汚染土壤中のダイオキシン類の無害化を一気に進め、その後は、反応促進剤を添加することなく、攪拌を停止して残りのダイオキシン類を徐々に無害化させてもよい。初期にダイオキシン類の無害化を一気に進めておくことで、以降、ダイオキシン類に対する金属分散体の濃度が相対的に高

40

50

くなるので効率的に汚染土壌中のダイオキシン類を無害化することができる。加熱も初期しか行わないので、エネルギー消費量も非常に少なく、コスト的にも有利である。一方、汚染土壌中のダイオキシン類の含有量が多いときは、汚染土壌内部にもダイオキシン類が存在すると推察されることから、汚染土壌及び/又は金属分散体の表面を更新するような攪拌混合を行うことが好ましい。

【0035】

ダイオキシン類を含む汚染土壌とナノサイズの電子供与体である金属粒子とを接触させ無害化させる他の態様を説明する。前記方法では、ナノサイズの電子供与体である金属粒子は、予め調整した金属分散体として与えたが、ここでは、汚染土壌を無害化させる過程でナノサイズの電子供与体である金属粒子を与える。

10

【0036】

汚染土壌と固形状の電子供与体である金属とを、少なくとも固形状の金属の一部がナノサイズとなるように粉砕機を用いて粉砕する。この方法は、汚染土壌の無害化処理を行う過程で、同時に電子供与体である金属をナノサイズにし、ダイオキシン類を還元し無害化させるものである。このとき同時にセライト（登録商標）などの多孔質無機材及び/又は酸化カルシウムなどの水吸脱着剤を添加してこれらを同時に粉砕することが好ましい。多孔質無機材及び/又は水吸脱着剤が汚染土壌中に含まれる場合は、別途、多孔質無機材及び/又は水吸脱着剤を添加しなくてもよい。これにより前記方法と同様に、ナノサイズの電子供与体である金属粒子の活性を失わせることなく維持することができる。ここでも粉砕機は、固形状の金属の少なくとも一部がナノサイズとなるように粉砕できればよく、遊星ボールミルを使用する必要はない。この方法においても外部から積極的に加熱しなくてもよい。

20

【0037】

汚染土壌、汚泥は水分を含有していることが多く、焼却灰、焼却飛灰なども放置されることで空気中の水分を吸水し、又は飛散防止のために散水を行った結果、水分を含有する場合も多い。水分を含む汚染土壌等に含まれるダイオキシン類等を上記方法で無害化するとき、水分濃度が5重量%程度以下であれば、そのまま上記方法で無害化させればよい。汚染土壌等に含まれる水、有機酸、アミン類、金属ヒドリド、及び/又はアルコール性ヒドロキシル基などは、上記無害化方法の処理過程で水素源として機能するので、これを除去しなくてもよい。

30

【0038】

しかしながら汚染土壌等に多くの水分を含む場合は、次の要領で無害化することが好ましい。汚染土壌等に多くの水分を含む場合、上記方法で無害化することは問題ないが、水分量が多い場合、電子供与体である金属粒子の添加量が増加する。このため上記無害化方法において、同時に酸化カルシウムを添加し処理することが好ましい。酸化カルシウムは、水分を吸収する水分調整剤として機能すると共に分解助剤として機能し、さらに酸化カルシウムが水と反応して水酸化カルシウムとなる際に発する熱は、無害化率を高めるように作用する。ここで添加する酸化カルシウムは、上記水吸脱着剤として添加する酸化カルシウムを利用することができるので、多くの水分を含む汚染土壌等を無害化させるとき、汚染土壌と酸化カルシウムと固形状の電子供与体である金属とを、少なくとも固形状の金属の一部がナノサイズとなるように粉砕機で粉砕しながら無害化させることもできる。

40

【0039】

さらに水分量が多く、水分濃度が40重量%を越えるような汚染土壌などを無害化させるときは、2ステップ方式で行なうことが好ましい。2ステップ方式とは、第1ステップとして、必要に応じて過操作等で脱水された後の水分を含む汚染土壌などに酸化カルシウムを添加して水分調整を行なった後、第2ステップとしてナノサイズの電子供与源である金属を加え、前記方法で無害化させる方式である。第1ステップでの水分調整も、ローラーミルを用いかつ外部から強制的に加熱することなく行うことが可能で、第2ステップでの無害化処理も、第1ステップの水分調整処理に引続き、ローラーミル内にナノサイズの電子供与体である金属を含む金属分散体を加え行えばよい。酸化カルシウムを添加し水

50

分調整を行う工程と、ナノサイズの電子供与体である金属を加え、無害化する工程を分離することで、電子供与体である金属の添加量をより低減させることができる。

【0040】

次にダイオキシン類などの他にVOCが同時に含まれている汚染土壌などの無害化要領について説明する。汚染土壌の無害化は、水分量に応じて上記の無害化方法を適宜選択して行う。土壌にダイオキシン類の他にVOCが含まれていても、基本的にダイオキシン類を含む汚染土壌を無害化させるときの要領と変わるところはない。しかしながら無害化処理の工程で、VOCが一部蒸気となってミルから排出される可能性があるため、ミルから排出される排ガスを排ガス処理装置に導き、VOCをここでトラップする。活性炭など吸着材からなる排ガス処理装置を使用することで、VOCを簡単にトラップすることができる。VOCを吸着した吸着材は、別途、電子供与体である金属を添加しメカノケミカル処理するか、又は該吸着材とプロトン性溶媒に少なくとも一部は溶解し電子移動による還元力を有する金属とプロトン性溶媒とを混合し、VOCを無害化すればよい。このような処理方法は、特開2008-207044号公報、特許第3785556号公報に詳細に記載されている。なお、VOCを含まないダイオキシン類などを含有する汚染土壌などを無害化するときも、必要に応じて排出される排ガスを排ガス処理装置に導き、同じように排ガスを浄化してもよいことは当然である。

10

【0041】

上記実施形態で示すように本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法は、外部から強制的に加熱する必要がなく、また攪拌混合に使用する装置も、ローラーミルなど消費動力の少ないミルを使用することができるので、ダイオキシン類で汚染された土壌等を少ないエネルギーで無害化することができる。消費動力が少なく、温和な操作条件ながら、電子供与体である金属にナノサイズの金属を使用することで高い無害化率、早い無害化速度を達成することができる。また、汎用装置を使用して本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法を実施することができるので、大型化、大容量化も容易であり、実機での処理コストも安価となる。また本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法は、無害化処理に先立ち汚染土壌等を洗浄する必要がない。これも本無害化方法の特徴の一つと言える。

20

【0042】

さらにナノサイズの電子供与体である金属を水吸脱着剤及び/又は多孔質無機材に分散させることで、取扱いが容易となる。本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法では、ローラーミル等による摩擦力、せん断力による発熱、還元力を有する金属の水和熱さらには、酸化カルシウムの水和熱により温度は上昇するけれども、外部から強制的に加熱して熱を加える方法と異なり、ミル内の温度を200以下にすることが可能であり、350~500で夾雑物と塩素分などが反応してダイオキシン類が生成する可能性を排除することができる。

30

【0043】

また本発明に係る有機ハロゲン化合物を含有する固体の無害化方法において、電子供与体である金属に金属カルシウムを使用する場合、カルシウムは、汚染土壌のセメント材料化などの障害とならない。仮に高塩素含有物の処理を行った場合、処理土壌の洗浄により塩化カルシウムを除去した後、キルンによるセメント材料化とすればよい。一般的に汚染土壌の処理後、処理土壌の処分場確保を難しくなっている現状においては、本方法は好ましい方法と言える。さらにVOC処理後の土壌は、一般的にオイルで汚染されているが、上記キルン処理においては、助燃剤入りの土壌と位置付けることができる。このとき、塩素はカルシウム添加によりダイオキシンとして発生し難い燃焼環境にある。

40

【実施例】

【0044】

実施例1

金属カルシウムナノ分散体(1)の製造

金属カルシウム1gとセライト5gとを遊星ボールミルを用いて、窒素ガス雰囲気下、

50

400rpmで60分間、常温粉碎処理を行った。ミル粉碎物を窒素ガス雰囲気下、分級し、2mm篩下の粉碎物を得た。これを金属カルシウムナノ分散体(1)とした。電子顕微鏡写真(SEM)を図1に示した。電子顕微鏡写真から少なくとも金属カルシウムの一部は、50~100nmであることを確認した。得られた金属カルシウムナノ分散体(1)中の金属カルシウム含有量は、水上置換法により水との接触時に発生する水素量から算出した。実験の結果、金属カルシウムナノ分散体(1)0.5gに対して、水素ガス発生量は5~15mlであり、この結果から、金属カルシウムナノ分散体(1)1g当りの金属カルシウム含有量は、0.018~0.054gであった。

【0045】

無害化実験

初期濃度2850mg/kgのPCBを含有する汚染土壌1gに、上記金属カルシウムナノ分散体(1)1g(金属カルシウム含有量0.054g)を加え、ローラーミル形式の粉碎機を用いて、24時間常温で攪拌した。その後、塩酸を加えて反応を完全にクエンチし、有機物全量をジエチルエーテルで回収後に濃縮し、全量を公定法に従ってGC-ECD法で分析した。分析値は、34mg/kgであった。

【0046】

実施例2

実施例1と全く同一の条件で、無害化実験を行った。初期濃度2850mg/kgのPCBが120mg/kgとなった。このときのGC-MSクロマトグラムを図2に示した。図2(a)は、実験前の初期濃度2850mg/kgのPCBを含有する汚染土壌のGC-MSクロマトグラムであり、図2(b)は、実験後の120mg/kgのPCBを含有する汚染土壌のGC-MSクロマトグラムである。無害化実験後は、各成分の濃度が大幅に低下したことが分かる。さらに図中破線で示したように、無害化実験前後で、各成分の割合が大きく変化した。

【0047】

実施例3~実施例6

金属カルシウムナノ分散体(2)の製造

セライトに代え酸化カルシウムを用いて、金属カルシウムナノ分散体(1)と同一の方法で金属カルシウムナノ分散体(2)を製造した。得られた金属カルシウムナノ分散体(2)中の金属カルシウム含有量は、水上置換法により水との接触時に発生する水素量から算出した。実験の結果、金属カルシウムナノ分散体(2)1.0gに対して、水素ガス発生量は100mlであり、この結果から、金属カルシウムナノ分散体(2)1g当りの金属カルシウム含有量は、0.357gであった。

【0048】

無害化実験

表1に示すように2-chlorobiphenyl 1mmolを500 μ m篩下のまさ土10gに添加し、これを供試体した。各供試体は、水分含有量が異なり、実施例3の供試体は水分を全く含んでいない。実験は、実施例1と同様の要領で行った。実験結果を表1に示した。実験の結果、供試体中の水分が多いほど無害化は進んだ。但し、供試体中に全く水分を含まない場合であっても、2-chlorobiphenylは還元された。供試体中の水分が少ない場合、脱塩素化反応が進行し、供試体中の水分が多い場合、環還元反応が進行した。

【0049】

実施例7

実施例3~6と同様に2-chlorobiphenyl 1mmolを500 μ m篩下のまさ土10gに添加し、これを供試体した。このときのまさ土の水分量は、1.28重量%であった。金属カルシウムナノ分散体(2)1.0gと水分を10重量%含む活性炭1.0gを供試体に添加し、実施例1と同様の要領で実験を行った。実験の結果、2-chlorobiphenylは無害化され、2量体などが生成した。

【0050】

10

20

30

40

50

実施例 8

実施例 7 の活性炭に代え、水分を 3 重量 % 含むシリカゲル 1.0 g を供試体に添加した実験を行った。実験の結果、環還元反応が進行し 2 - c h l o r o b i p h e n y l は無害化された。

【 0 0 5 1 】

比較例 1

金属カルシウムナノ分散体 (2) に代え、ナノサイズの粒子を全く含まない金属カルシウムを用いて、実施例 4 と同一条件で無害化実験を行った。但し、金属カルシウムの添加量 (仕込量) は、0.05 g とした。実施例 4 に比較して無害化が進まなかった。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 2 】

比較例 2

金属カルシウムナノ分散体 (2) に代え、金属カルシウムを全く含まずナノサイズの粒子を含む酸化カルシウムを用いて、実施例 4 と同一条件で無害化実験を行った。但し、酸化カルシウムの添加量 (仕込量) は、0.95 g とした。実施例 4 に比較して無害化が進まなかった。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

実施例 / 比較例	実験条件						回収物 (%)						
	還元剤	2-chlorobiphenyl	添加物1		添加物2					水酸化物	2量体など		
			仕込量 (g)	仕込量 (g)	仕込量 (g)	仕込量 (g)						仕込量 (g)	仕込量 (g)
実施例 3	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:0%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:5%	まさ土500μm篩下 水分:10%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	原料	Mw=154	Mw=190	—	—
実施例 4	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:5%	まさ土500μm篩下 水分:10%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	64.7	10.3	0.0	25.0	—
実施例 5	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:5%	まさ土500μm篩下 水分:10%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	75.1	0.0	21.0	3.9	—	—
実施例 6	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:10%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	75.4	0.0	23.4	1.2	—	—
実施例 7	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	75.1	0.0	0.0	3.5	21.4	—
実施例 8	Ca・CaO 1.00g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	82.9	0.0	17.1	0.0	—	—
比較例 1	Ca 0.05g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	—	—	—	88.3	0.0	11.7	0.0	—	—
比較例 2	CaO 0.95g	1mmol	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	まさ土500μm篩下 水分:1.28%	—	—	—	89.7	0.0	10.3	0.0	—	—

Ca・CaO:PCA-25(水素発生量100mg/g-Ca・CaO) 温度:室温, 時間:24h

比較例1で使用したCaは、ナノサイズのCaを含まない。

比較例2で使用したCaOは、ナノサイズのCaOを含むが、Caを全く含んでいない。

実施例 9 ~ 17

以下のように、金属カルシウムナノ分散体を用いて、POPs 汚染土壌の無害化処理を行った。市販の金属Ca (2.0 - 2.5 mm, 0.43 - 0.48 m² / g) と CaO (850 、 2 時間乾燥) を Ca / CaO = 2 / 5 の混合比とし、Ar 雰囲気下、遊星ボールミル (F r i t s c h 製 : 型式 P - 7) を用いて 600 rpm で 1 時間粉碎処理を行った。得られた粉碎混合物を走査型電子顕微鏡 (J E O L 製、6510 A S E M - E D S) にて観察した。粉碎混合物中の金属Ca量は、水上置換法により水素ガス量から求めた。土壌の水分測定は J I S - Z 7 3 0 2 - 3 に準じ、組成分析は J I S - M 8 8 5 3 及び M 8 8 5 5 によって行った。代表的な分解試験は次の通りである。ナノサイズに調製した金属Ca / CaO 粉碎混合物とPOPs 汚染土壌とを所定の混合比 (汚染土壌に対する金属Caの混合比率 = 0.5 ~ 1.12 wt %) で乳鉢式分解装置に加え、開放系常温下、所定時間攪拌混合を行った。処理後、溶剤を用いて全量を回収し、残存POPsの全量分析を行った。POPs分析は目的に応じてGC - E C D、GC / Q M S、あるいはH R G C / H R M S により行った。いずれも前処理は公定法に準拠した。また処理前後におけるPOPs全量の比較から分解効率 (分解率) を求めた。

10

【 0 0 5 5 】

粉碎混合物中の金属Ca量は、およそ 2.8 mmol / g - m i x t u r e (11.2 wt % Ca / g - m i x t u r e) であった。電子顕微鏡観察から粒子径が 50 nm 以下の凝集物であることが明らかとなり、大気中常温下、1カ月以上も初期活性の80%以上を維持した。次に粉碎混合物の脱塩素活性を検討した。例えば、1 mmol の 2 - クロロピフェニル及び 2.8 mmol 相当の金属Caを含む粉碎混合物を乳鉢式分解装置で 24 時間混合すると、ピフェニルが得られることを確認した。そこで、本法をPOPs 汚染土壌の処理に応用した。

20

【 0 0 5 6 】

上記ナノサイズに調製した金属Ca / CaO 粉碎混合物 (11.2 wt % Ca / g - m i x t u r e) を用いて、大気中常温下、POPs 汚染土壌を処理した。ナノサイズに調製した金属Ca / CaO 粉碎混合物 (11.2 wt % Ca / g - m i x t u r e) と P O P s 汚染土壌との割合は、1 g : 9 g とした。処理条件及び結果を表2に示した。表2中、水分量は、金属Ca / CaO 粉碎混合物を加えたPOPs 汚染土壌に対する値である。表2に示したようにポリ塩化ジベンゾ - P - ジオキシン類 (P C D D s) の分解は常温下であっても 91.5% の高効率で進行した (実施例 9) 。さらに 4.36 wt % ~ 9.61 wt % の含水土壌中のポリ塩化ジベンゾフラン類 (P C D F s) についても脱塩素反応が進行し、61.4% の分解率を維持した (実施例 10 ~ 12) 。P C D D s 及び P C D F s のいずれにおいても多塩素体側で脱塩素反応による分解が促進される傾向が見られた。

30

【 0 0 5 7 】

次に、10 g の土壌中に 1060 μ g ~ 2850 μ g の P C B s を含む汚染土壌を同様に処理し、96.2 ~ 99.9% の分解率を達した (実施例 13 ~ 15) 。またコプラナー P C B s の各成分においても高い分解率を達成した (実施例 16) 。単に、円筒式回転装置で 24 時間攪拌するのみで 61.3% の脱塩素化効率を達成した (実施例 17) 。参考までに常温下、酸化カルシウムのみを分解剤とした場合や未粉碎の金属Caを用いた脱塩素化反応は殆ど進行しないことも確認した。

40

【 0 0 5 8 】

さらに、10 wt % 含水率土壌の全水分量は、使用した金属Ca量のおよそ 10 倍モル、また、CaO の 3 倍モル程度存在するにもかかわらず、ナノ粒子化した金属Caは高い脱塩素活性を維持した。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

実施例	汚染物	攪拌装置／ 攪拌条件	水分量	土壌10gに含まれる汚染物量		分解率
			wt%	初期	24時間分解後	%
実施例9	PCDDs	乳鉢式攪拌 装置 100rpm 24h	0	19600pg	1660pg ^{*)}	91.5
実施例10	PCDFs		0	23100pg	227pg ^{*)}	99.0
実施例11			4.36		5930pg	74.3
実施例12			9.61		8920pg	61.4
実施例13			PCBs		1.0	2850 μg
実施例14	5.0			1060 μg	38.0 μg	96.4
実施例15	1.0			2100 μg	1.6 μg	99.9
実施例16	Co-PCBs		0	9000pg	252pg ^{*)}	97.2
実施例17	PCBs	回転式攪拌 装置 60rpm 24h	1.0	1060 μg	391 μg	63.1

*) 汚染土壌：Ca/CaO=1g:1g

【0060】

実施例18～24、比較例3

市販の金属Ca(2.0-2.5mm, 0.43-0.48m²/g)とCaO(825、2時間乾燥)をCa/CaO=1/5の混合比とし、Ar雰囲気下、遊星ボールミル(Fritsch製:型式P-7)を用いて600rpmで1時間粉碎処理を行った。得られた粉碎混合物を走査型電子顕微鏡(JEOL製、6510ASEM-EDS)にて観察した。粉碎混合物中の金属Ca量は、水上置換法により水素ガス量から求めた。土壌の水分測定はJIS-Z7302-3に準じ、組成分析はJIS-M8853及びM8855によって行った。粉碎混合物中の金属Ca量は、およそ2.8mmol/g-mixture(11.2wt%Ca/g-mixture)であった。電子顕微鏡観察から粒子径が50nm以下の凝集物であることが明らかとなり、大気中常温下、1カ月以上も初期活性の80%以上を維持した。

【0061】

上記ナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物(11.2wt%Ca/g-mixture)を用いて、大気中常温下、PCBs汚染土壌を処理した。ナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物(11.2wt%Ca/g-mixture)とPCBs汚染土壌との割合は、1g:9gとした。処理条件及び結果を表3に示した。表3中、水分量は、金属Ca/CaO粉碎混合物を加えたPCBs汚染土壌に対する値である。比較例3として、大気中常温下、酸化カルシウムのみを分解剤とした実験も行った。分析要領は、実施例9と同様である。ナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物を使用することで、常温下でも90%以上の高い分解率を達成した。攪拌混合操作も乳鉢式攪拌装置で1時間攪拌しただけで、後は10日放置しても97%の分解率を達成した(実施例23)。一方、分解剤に酸化カルシウムを使用した場合には、PCBsは全く分解されなかった。

【0062】

10

20

30

40

50

【表 3】

実施例 ／比較例	分解剤	攪拌装置 ／攪拌条件	水分量	濃度		分解率
			wt%	初期(mg)	分解後(mg)	%
実施例18	Ca/CaO	乳鉢式攪拌装置 100rpm 24h	1.0	1.06	0.099	91
実施例19			10.0		0.766	27
実施例20			5.0	2.1	0.029	99
実施例21			10.0		0.083	96
実施例22			1.0	0.21	0.0042	98
実施例23		乳鉢式攪拌装置 100rpm 1h +10日放置	1.0	2.1	0.128	94
実施例24		乳鉢式攪拌装置 100rpm 6h	1.0	2.1	0.054	97
比較例3		CaO	乳鉢式攪拌装置 100rpm 24h	1.0	2.1	2.1

10

20

【0063】

実施例25～40

実施例18と同じ要領で製造したナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物(11.9wt%Ca/g-mixture、2.8mmol)を用いて、大気中常温下、PCBs、PCDDs、PCDFs汚染土壌を処理した。ナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物と汚染土壌との割合は、1g:9gとした。処理条件及び結果を表4～7に示した。表4～7中、水分量は、金属Ca/CaO粉碎混合物を加えたPCBs汚染土壌に対する値である。攪拌装置には、乳鉢式攪拌装置を使用し、常温下、24時間攪拌混合した。分析要領は、実施例9と同様である。ナノサイズに調製した金属Ca/CaO粉碎混合物を使用することで、常温下でも高い分解率を達成した。

30

【0064】

【表 4】

実施例	Congener	水分量	濃度		分解率
		wt%	初期(pg/g)	分解後(pg/g)	%
実施例25	3,4,4',5-TeCB (#81)	0.00	780	9.8	98.7
	3,3',4,4'-TeCB (#77)		1400	43.4	96.9
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)		1200	16.8	98.6
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)		440	5.6	98.7
	Total Non-ortho Congeners		3900	77	98.0
実施例26	3,4,4',5-TeCB (#81)	1.00	780	137.8	82.3
	3,3',4,4'-TeCB (#77)		1400	381.6	72.7
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)		1200	296.8	75.3
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)		440	106	75.9
	Total Non-ortho Congeners		3900	922.2	76.4
実施例27	3,4,4',5-TeCB (#81)	4.36	780	185.6	76.2
	3,3',4,4'-TeCB (#77)		1400	429.2	69.3
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)		1200	301.6	74.9
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)		440	104.4	76.3
	Total Non-ortho Congeners		3900	1032.4	73.5
実施例28	3,4,4',5-TeCB (#81)	9.61	780	442.8	43.2
	3,3',4,4'-TeCB (#77)		1400	1026	26.7
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)		1200	702	41.5
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)		440	226.8	48.5
	Total Non-ortho Congeners		3900	2376	39.1

10

20

30

【 0 0 6 5 】

【表 5】

実施例	Congener	水分量	濃度		分解率
		wt%	初期(pg/g)	分解後(pg/g)	%
実施例29	2,3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00	150	N.D.	100
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)		1400	103.6	92.6
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		1000	51.8	94.8
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)		420	N.D.	100
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)		310	N.D.	100
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		830	14	98.3
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		390	N.D.	100
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		650	N.D.	100
	Total Mono-ortho Congeners		5100	168	96.7
	Total Coplanar PCBs		9000	252	97.2
実施例30	2,3,4,4',5-PeCB (#123)	1.00	150	N.D.	100
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)		1400	1272	9.1
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		1000	816.2	18.4
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)		420	127.2	69.7
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)		310	116.6	62.4
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		830	254.4	69.3
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		390	95.4	75.5
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		650	137.8	78.8
	Total Mono-ortho Congeners		5100	2862	43.9
	Total Coplanar PCBs		9000	3710	58.8
実施例31	2,3,4,4',5-PeCB (#123)	4.36	150	N.D.	100
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)		1400	1125.2	19.6
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		1000	719.2	28.1
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)		420	116	72.4
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)		310	92.8	70.1
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		830	243.6	70.7
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		390	92.8	76.2
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		650	127.6	80.4
	Total Mono-ortho Congeners		5100	2552	50.0
	Total Coplanar PCBs		9000	3596	60.0
実施例32	2,3,4,4',5-PeCB (#123)	9.61	150	86.4	42.4
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)		1400	1404	△0.3
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		1000	1015.2	△1.5
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)		420	237.6	43.4
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)		310	183.6	40.8
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)		830	540	34.9
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)		390	226.8	41.8
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		650	302.4	53.5
	Total Mono-ortho Congeners		5100	3996	21.6
	Total Coplanar PCBs		9000	6372	29.2

N.D. 検出されず △ 増加率

【表 6】

実施例	Congener	水分量	濃度		分解率
		wt%	初期(pg/g)	分解後(pg/g)	%
実施例33	2,3,7,8-TeCDD	0.00	97	110.6	△14
	1,2,3,7,8-PeCDD		530	137.2	74.1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		600	35	94.2
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		1200	95.2	92.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		790	120.4	84.8
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		6400	322	95.0
	OCDD		10000	840	91.6
実施例34	2,3,7,8-TeCDD	1.00	97	63.6	34.4
	1,2,3,7,8-PeCDD		530	243.8	54.0
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		600	210.4	66.4
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		1200	381.6	68.2
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		790	328.6	58.4
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		6400	2120	66.9
	OCDD		10000	6360	36.4
実施例35	2,3,7,8-TeCDD	4.36	97	34.8	64.1
	1,2,3,7,8-PeCDD		530	197.2	62.8
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		600	174	71.0
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		1200	324.8	72.9
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		790	266.8	66.2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		6400	1740	72.8
	OCDD		10000	7076	29.2
実施例36	2,3,7,8-TeCDD	9.61	97	54	44.3
	1,2,3,7,8-PeCDD		530	270	49.1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		600	237.6	60.4
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		1200	464.4	61.3
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		790	378	52.2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		6400	2592	59.5
	OCDD		10000	7776	22.2

△ 増加率

【 0 0 6 7 】

10

20

30

【表 7】

実施例	Congener	水分量	濃度		分解率
		wt%	初期(μg/g)	分解後(μg/g)	%
実施例37	2,3,7,8-TeCDF	0.00	580	15.4	97.3
	1,2,3,7,8-PeCDF		1800	26.6	98.5
	2,3,4,7,8-PeCDF		1600	28.0	98.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		2300	29.4	98.7
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		1900	30.8	98.4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		150	N.D.	100
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		2000	29.4	98.5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		8000	67.2	99.2
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		900	N.D.	100
	OCDF		3900	N.D.	100
実施例38	2,3,7,8-TeCDF	1.00	580	190.8	67.1
	1,2,3,7,8-PeCDF		1800	498.2	72.3
	2,3,4,7,8-PeCDF		1600	402.8	74.8
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		2300	593.6	74.2
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		1900	519.4	72.7
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		150	42.4	71.7
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		2000	477	76.2
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		8000	2014	74.8
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		900	265	70.6
	OCDF		3900	954	75.5
実施例39	2,3,7,8-TeCDF	4.36	580	174	70.0
	1,2,3,7,8-PeCDF		1800	545.2	69.7
	2,3,4,7,8-PeCDF		1600	429.2	73.2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		2300	649.6	71.8
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		1900	556.8	70.7
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		150	46.4	69.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		2000	510.4	74.5
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		8000	1856	76.8
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		900	232	74.2
	OCDF		3900	928	76.2
実施例40	2,3,7,8-TeCDF	9.61	580	280.8	51.6
	1,2,3,7,8-PeCDF		1800	831.6	53.8
	2,3,4,7,8-PeCDF		1600	669.6	58.2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		2300	961.2	58.2
	1,2,3,6,7,8-HxCDF		1900	799.2	57.9
	1,2,3,7,8,9-HxCDF		150	75.6	49.6
	2,3,4,6,7,8-HxCDF		2000	745.2	62.7
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		8000	2916	63.6
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		900	345.6	61.6
	OCDF		3900	1296	66.8

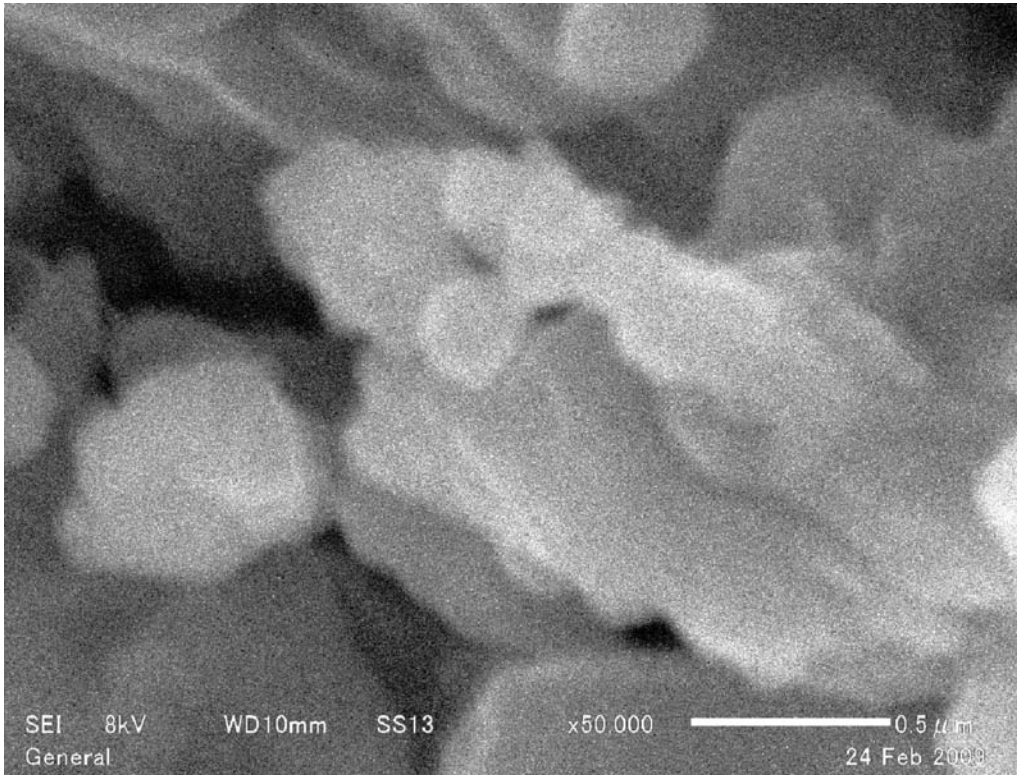
10

20

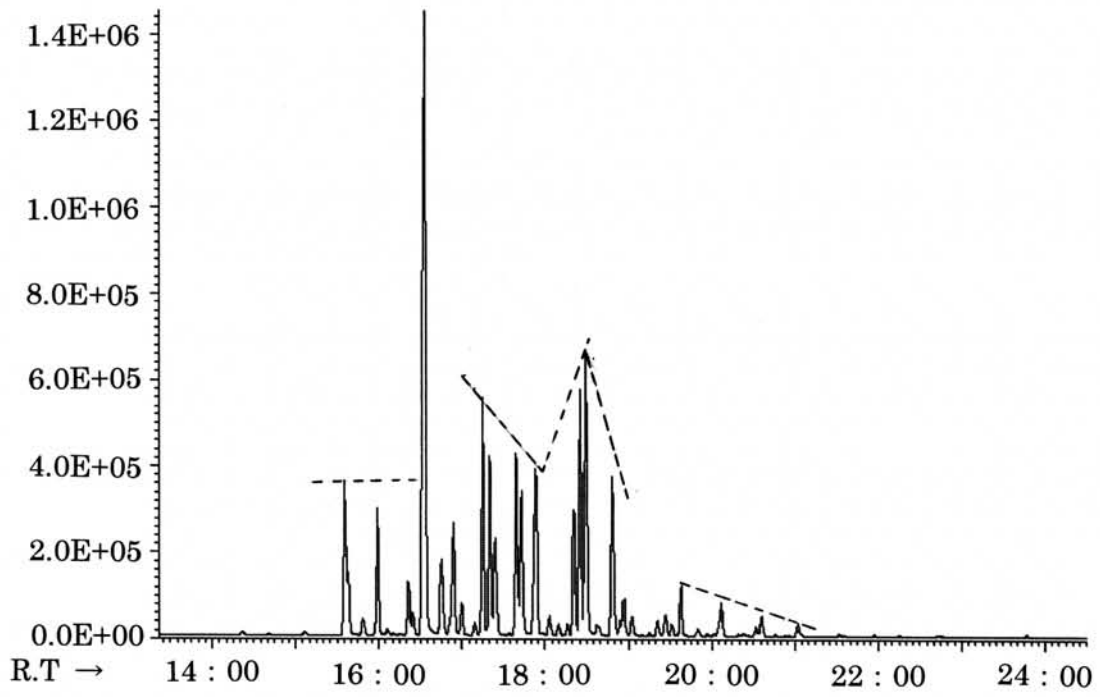
30

40

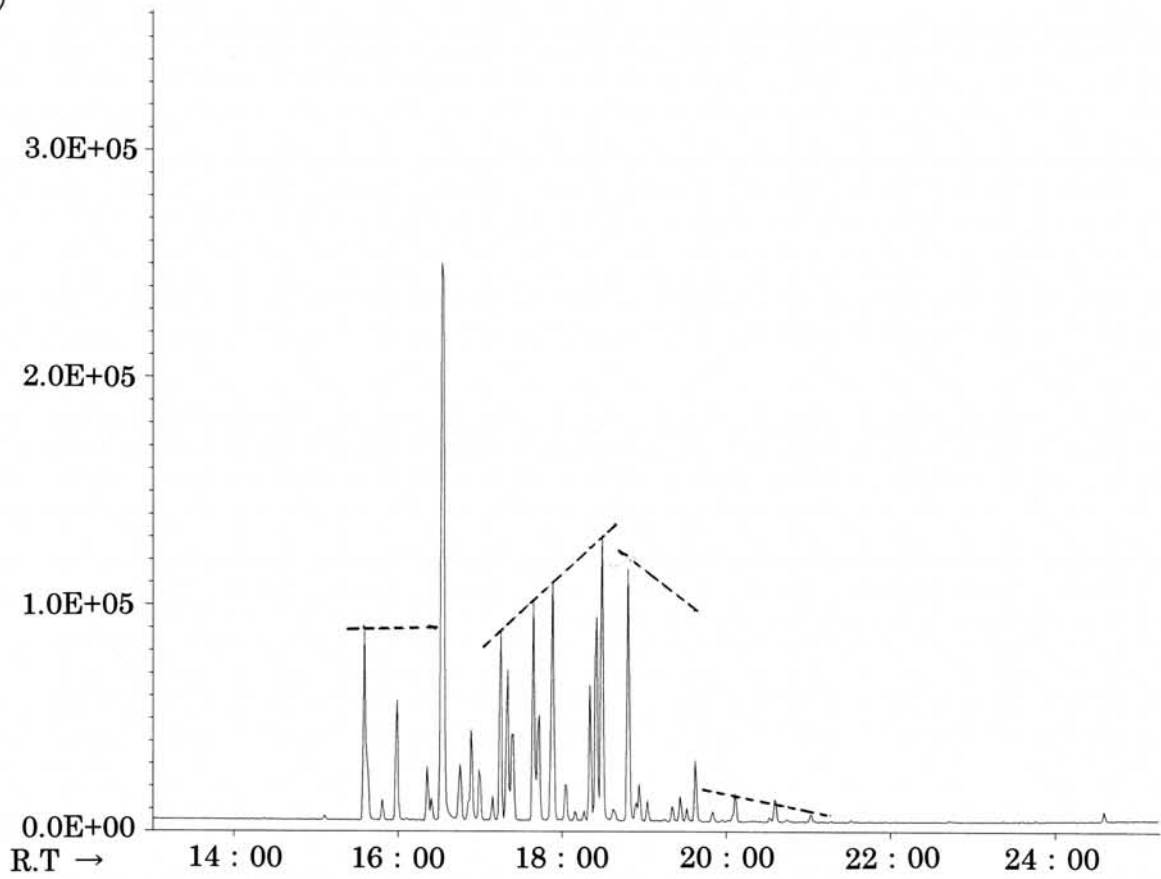
【 図 1 】



【 図 2 】
(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
A 6 2 D 101/08	(2007.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 L	
A 6 2 D 101/22	(2007.01)	A 6 2 D	101:08		
A 6 2 D 101/28	(2007.01)	A 6 2 D	101:22		
		A 6 2 D	101:28		

Fターム(参考) 4D059 AA18 BF15 BF20 BK30 DA01 DA02 DA15 DA21 DA22 DA54
DA61 DB02 DB08 EB01